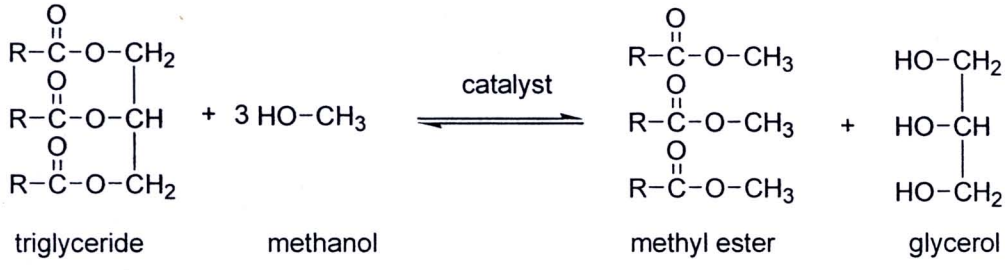
บทที่ 2
เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไบโอดีเซล

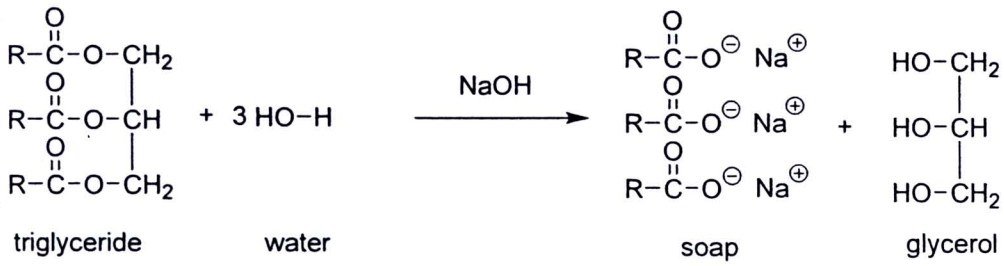
ไบโอดีเซล **คือน้ำมันที่ผลิตได้จากการนำน้ำมันพืชชนิดต่างๆ** มาแปรสภาพด้วยขบวนการทางเคมีกับแอลกอฮอล์ **ได้น้ำมันชนิดใหม่อยู่ในรูป** เมทิลเอสเทอร์ หรือ เอทิลเอสเทอร์ โดยขบวนการทางเคมีนี้เรียกว่า **ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน** (transesterification) โดยเริ่มจากสารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบหลักเป็น ไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) **ที่เป็น เอสเทอร์ของกรดไขมัน** (fatty acid) กับ กลีเซอรอล (glycerol) หรือ กลีเซอรีน แล้วเติม เมทานอล **หรือ** เอทานอลลงไป ทำปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น กรด หรือ เบส ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น เอสเทอร์ชนิดใหม่ ดังสมการ



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) โดยอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไบโอดีเซล 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล แต่ในการทำปฏิกิริยาจริงต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินพอเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า ถ้ามีปริมาณแอลกอฮอล์น้อยไปอาจจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ได้

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะในเบส จะได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นกรดไขมันอิสระ หรือ เกลือของกรดไขมัน หรือ สบู่ ด้วยเนื่องจากมีน้ำอยู่ในปฏิกิริยา หรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาหลัก ซึ่งสาเหตุทำให้คุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลมีคุณภาพต่ำลง



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่

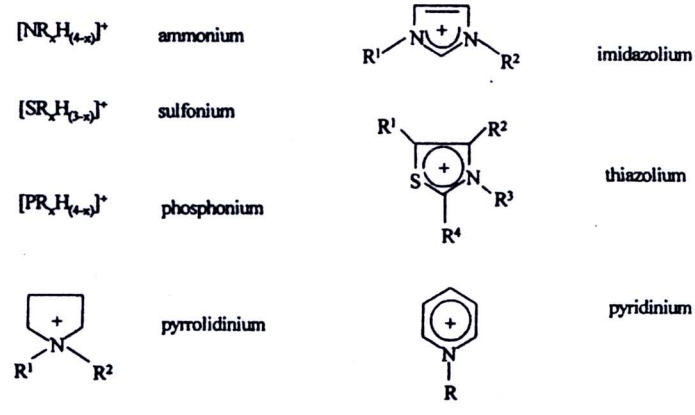
มีข้อดีของน้ำมันไบโอดีเซล คือ การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดมลพิษในอากาศอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์ กรมอู่ทหารเรือได้ทำการทดลองใช้น้ำมันดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซล พบว่า รถยนต์ที่ใช้น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 50 และสามารถลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ได้ร้อยละ 20 ลดฝุ่นละออง ได้ร้อยละ 39 ลดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ร้อยละ 99 นอกจากนี้สารใช้ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลนั้นสามารถลดวงจรชีวิตของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ได้ร้อยละ 78 ซึ่งเป็นผลให้ลดสภาวะโลกร้อนอีกด้วย การใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์จะเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ เนื่องจากไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่ร้อยละ 10 ทำให้การผสมระหว่างอากาศกับน้ำมันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และเป็นการเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันเป็นอย่างดี จึงทำให้เผาไหม้ในกระบอกสูบเป็นไปอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 7.5 และได้กำลังเพิ่มขึ้นร้อยละ 12 เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล

ไบโอเซลเป็นอีกทางเลือกที่ใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลมีใช้กันมานานแล้วในทวีป ยุโรป และอเมริกา มีทำการวิจัยและพัฒนาคุณภาพจนกระทั่งสามารถผลิตได้ในเชิงพาณิชย์ ด้วยสาเหตุที่ราคาน้ำมันที่สูงขึ้นอย่างมาก และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทำให้น้ำมันไบโอดีเซลเป็นการใช้ทั่วโลกในปัจจุบัน และอนาคต โดยใช้เป็นไบโอดีเซลบริสุทธ์ 100% (B100) หรือนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลอัตราส่วนต่างๆ เช่น 5% (B5) 10% (B10) หรือ 20% (B20) ตามความเหมาะสมและความพร้อมของประเทศนั้นๆ การใช้ไบโอดีเซลในประเทศไทยนั้นขณะนี้ใช้เป็นแบบ B5 ที่บริษัทผู้จำหน่ายรถยนต์ในประเทศไทยให้การยอมรับว่าสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลเดิมได้โดยไม่ต้องผ่านการปรับแต่งรถยนต์ โดยรัฐบาลมีนโยบายให้การสนับสนุนอย่างเต็มที่โดยนำน้ำมันปาล์มหรือน้ำมันจากต้นสบู่ดำมาผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลผสมกับน้ำมันดีเซล เนื่องจากประทเศไทยมีสภาพอากาศและภูมิประเทศเหมาะต่อการทำเกษตรกรรม มีความสามารถปลูกพืชน้ำมันเหล่านี้ได้เป็นอย่างดี การส่งเสริมให้ใช้ไบโอดีเซลนั้นทำให้ลดการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ และเกษตรกรมีอาชีพที่มั่นคงและมีรายได้มากขึ้น รวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอีกอย่างหนึ่งคือ กลีเซอรอลซึ่งกำลังเป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมเคมีและเครื่องสำอางอีกด้วย นอกจากนี้การปรับปรุงคุณภาพการผลิตให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยลง เป็นสิ่งที่จำเป็นในการพัฒนาอย่างเร่งด่วน เทคโนโลยีใหม่ๆที่ใช้ทดแทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์แบบเดิมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้นจะเป็นทางเลือกใหม่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

2.2 ของเหลวไอออนิก

ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid) (Sanghi and Srivastava, 2003). เป็นของเหลวที่มีองค์ประกอบเป็นไอออน (ion) โดยทั่วไปเกลือของโลหะ เช่น sodium chloride (NaCl) จะอยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิห้อง และสามารถเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิสูงมากที่ องศาเซลเซียส แต่ต่อมาในปี 1914 พบว่า ethylammonium nitrate ($CH_3CH_2NH_3^+NO_3^-$) ซึ่งเป็นเกลือมีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง มีจุดเดือดที่ 12 องศาเซลเซียส นับว่าเป็นของเหลวไอออนิกที่อุณหภูมิต่ำเป็นตัวแรก หลังจากนั้นคำว่า ของเหลวไอออนิกจะใช้สำหรับ ของเหลวไอออนิกที่มีจุดเดือดต่ำใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง

ในปัจจุบันมีของเหลวไอออนิกเป็นจำนวนมาก เกิดจากการจับคู่ระหว่างแคทไอออน (cation) และแอนไอออน (anion) ที่แตกต่างกัน ตัวอย่างแอนไอออนได้แก่ Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, chloroaluminate $[AlCl_4]^-$, acetate $[AcO]^-$, trifluoroacetate $[TA]^-$, trifluoromethanesulfonate or triflate $[OTf]^-$, bis[(trifluoromethyl) sulphonyl]amide or bis(triflyl)amide $[NTf_2]^-$ เป็นต้น ส่วนแคทไอออนมีตัวอย่างดังรูป



ของเหลวไอออนิกนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์สารหลายปฏิกิริยา เช่น Diels-Alder reaction, alkylation, dealkylation, nucleophilic substitution, transition-metal-mediated catalytic reaction, hydroxylation เป็นต้น (Wasserscheid, 2000). โดยเฉพาะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ให้ได้น้ำมันดีเซล เช่น acidic chloroaluminate ionic liquids (Deng, 2001) SO_3H-funtionalized ionic liquids (Davis, 2004; Xing, 2005) ด้วยคุณสมบัติที่ดีของของเหลวไอออนิกนี้ได้มีผู้นำของเหลวไอออนิกไปยึดเกาะบนเม็ดพอลิเมอร์ในการประยุกต์ใช้เร่งปฏิกิริยา nucleophilic fluorination (Kim, 2004) ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์มากกว่า 98 และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ไม่น้อยกว่า 10 ครั้ง

Zang และคณะ (2009) ได้ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลจากกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ โดยใช้ Bronsted acidic ionic liquid *N*-methyl-2-pyrrolidonium methyl sufonate ([NMP][CH_3SO_3])

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ 95 หลังจากทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

Chloroaluminate ionic liquid ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองได้อย่างมีประสิทธิภาพ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมี $[Et_3NH]Cl\text{-}AlCl_3$ เป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C ใช้เวลา 9 ชั่วโมง ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 98.5 โดยไม่เกิด saponification (Liang, 2009)

Rezende และคณะได้สังเคราะห์ ion exchange resin สองชนิดคือจาก poly(styrene-divinylbenzene) และ poly(divinylbenzene) และศึกษาสมบัติภายนอก เช่น พื้นผิว ขนาดของรูพรุนต่างๆ เปรียบเทียบกัน หลังจากนั้นนำไปพอลีเมอร์ทั้งสองมาใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชเปรียบเทียบกับเรซินที่ใช้ในเชิงพาณิชย์อยู่แล้ว พบว่า เรซินสังเคราะห์โดยเฉพาะ poly(divinylbenzene) ที่มีพื้นที่ผิวมากกว่า (442 m^2/g) มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าในการผลิตไบโอดีเซล

ในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำส่วนหมู่ฟังก์ชันของของเหลวไอออนิกมายึดเกาะบนเรซินซึ่งเป็นพอลิเมอร์ด้วยพันธะเคมีให้ได้เรซินชนิดใหม่ ที่ได้สมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของของเหลวไอออนิก กับการเป็นวัฏภาคของแข็งของเรซิน ให้กลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในการผลิตไบโอดีเซลที่มีประสิทธิภาพ