

บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

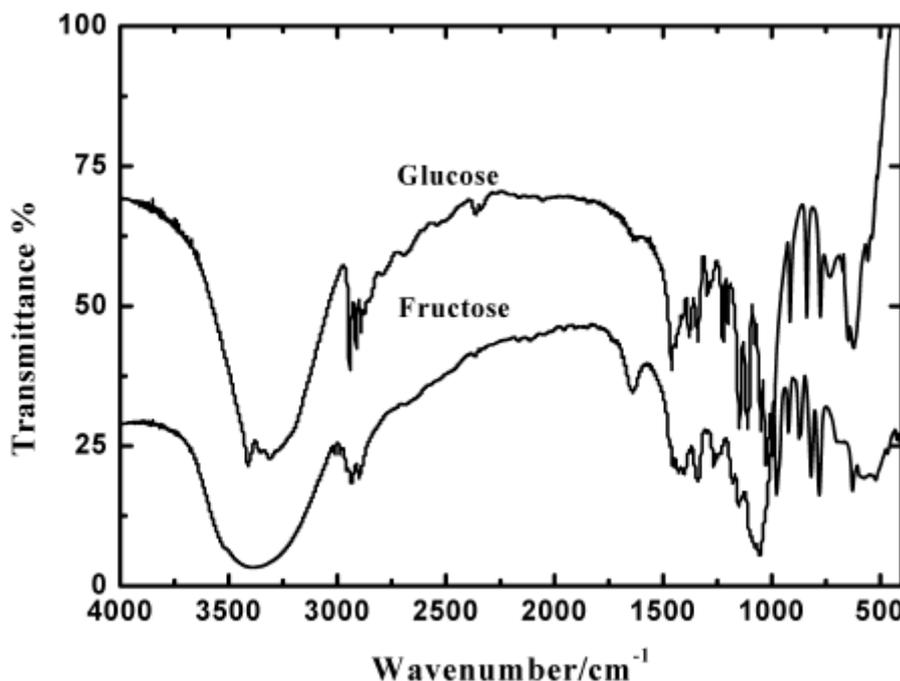
ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) คือการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในไขมันหรือน้ำมันที่มาจากน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซล หรือที่เรียกว่า น้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอรอล โดยสารไบโอดีเซลที่เกิดจากปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดแอลกอฮอล์ที่นำมาทำปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันมีหลาย ชนิด ได้แก่ เบส กรด และเอนไซม์ เป็นต้น ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดได้ดีเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อย เนื่องจากปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาค้างเคียงคือ ปฏิกิริยาการเกิดสบู่หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันทำให้ได้ผลผลิตลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ นิยมใช้มากที่สุดคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดอัตราเร็วของปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์นั้นใช้เวลานานกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ กรด เบส และเอนไซม์นั้น ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมนิยม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากเร่งปฏิกิริยาได้เร็ว และมีราคาถูก อย่างไรก็ตาม การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกทำได้ยาก เพราะ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะละลายเป็นเนื้อเดียวกับสาร ตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ ต้องใช้น้ำปริมาณมาก และทำการล้างผลิตภัณฑ์หลายขั้นตอนในการแยก และทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ ก่อให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมาก และสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสีย เพื่อเป็นการลดปัญหา ดังกล่าวจึงมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่ละลายในสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ จึงแยกออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้นำจะเป็นการลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่งด้วย

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะสามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อเติมกรดลงไปในแอลกอฮอล์ในขั้นตอนแรกโปรตอนของ กรดจะเข้าไปทำให้ไอออนของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์เกิดการเคลื่อนที่ และจัดเรียงตัวใหม่ กลายเป็นคาร์โบแคตไอออน จากนั้นแอลกอฮอล์จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับคาร์โบแคตไอออนเกิดเป็น สารมัธยันตร์

ก่อนที่จะแตกตัวอีกครั้งให้เป็นผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของกรดไขมัน และโปรตอนของกรด หลังจากนั้น ไดกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็น กลีเซอรอล

อึบบราฮิม และคณะ ได้ทำการศึกษาโครงสร้างของกลูโคส และฟรุคโตส โดยศึกษาในด้านลักษณะเฉพาะของสเปกตรัมของสาร จากการวิเคราะห์ทางด้านอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ดังรูปที่ 3 พบว่าหมู่ไฮดรอกซี (OH) จะเกิดไวเบรชันของการสแตชิง ซึ่งจะเห็นพีคที่ $3476-3005\text{ cm}^{-1}$ และ CH ไวเบรชัน จะเห็นที่ 2061 cm^{-1} และพบหมู่คาร์บอนิลกรุป (C=O) เกิดการสแตชิงขึ้นที่ $1849-1634\text{ cm}^{-1}$ กลุ่มสเปกตรัมของพีค OCH และ COH จะปรากฏที่ $1526-1347\text{ cm}^{-1}$ เมื่อระนาบของ CH และ OH เกิดการเปลี่ยนแปลงจาก $1362-1191\text{ cm}^{-1}$ ส่วนพีคของ CO และ CC จะพบว่าเกิดสแตชิง โดยดูจากช่วงของพีคที่ $1191-995\text{ cm}^{-1}$ พีคของ CH จะเกิดเบนดิงนอกระบบ การเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการสั่นของ CH_2 กลุ่มของ CO และ CC ไวเบรชันจะเกิดพีคขึ้นที่ $600-1500\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคของกลุ่มคาร์โบไฮเดรท ส่วน CH และ OH ไวเบรชัน จะขึ้นที่ $2900-3450\text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 3 เป็นการเปรียบเทียบพีคของฟรุคโตส และกลูโคส ด้วยเทคนิค FT-IR spectra

เปรมวิทย์ และสิทธิกร ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจาก ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล โดยใช้หินธรรมชาติชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แคลไซต์ โดโลไมต์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ฟอสเฟต รวมถึงวัสดุธรรมชาติ ได้แก่ กระจก-ปลาหมึก ภายหลังการเผาหินธรรมชาติเหล่านี้ที่อุณหภูมิ 1073 เคลวิน พบว่าโดโลไมต์ สามารถ

เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30 ต่อ 1 ปริมาณโดโลไมต์เป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 333 เคลวิน ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 98 %

ชวลิต และคณะ ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้หินโดโลไมต์ที่โหลดด้วยโลหะ ประจุบวกสอง และสามชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดเบส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากหิน โดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน และโหลดด้วยแคลเซียมไนเตรตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เหมาะสมที่สุดให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 99.9 โดยสภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15 ต่อ 1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน

ศิตา เบ็ญจพรกุลพงศ์ (2548:บทคัดย่อ) ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันแบบวิวิธพันธ์ของน้ำมันมะพร้าว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันเมล็ดปาล์ม ได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 93.73 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 (โดยน้ำหนักของน้ำมัน) สามารถเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันมะพร้าวได้เมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 91.23 โดยใช้อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเวลา 3 ชั่วโมง

ทิตธิพงศ์ และคณะ (2550:429 - 436) ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันใช้แล้ว โดยใช้ส่วนผสมของเมทานอล และเอทานอลในการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยงานวิจัยได้ใช้แอลกอฮอล์เป็น เมทานอล, เอทานอล และส่วนผสมของเมทานอล และเอทานอล ใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์คือ 1:6 โดยใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซล และกลีเซอรอล และยังพบว่าส่วนผสมระหว่างเมทานอล และเอทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีที่สุด และเมื่อใช้เมทานอลปฏิกิริยาจะเกิดเร็ว และสมบูรณ์

เอคเคย์ (Eckey. 1956:575 - 579) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส และสารตั้งต้นเป็นไตรกลีเซอไรด์ของไขมัน และน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำ พบว่าเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตที่ได้มีปริมาณสูง แต่ถ้าหากว่าสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ของไขมัน และน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสในปฏิกิริยานั้นจะทำให้กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยา กับตัวเร่งเบสทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตลดลง ดังนั้นควรใช้ตัวเร่งเป็นกรดจะเหมาะสมกว่าในการ ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน แต่โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาดังกล่าว

ต้องใช้ในสภาวะที่แรง อย่างไรก็ตามสามารถหลีกเลี่ยงกระบวนการปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งชนิดกรดได้ โดยการเตรียมสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณต่ำก่อนด้วยปฏิกิริยาสaponification แล้วจึงค่อยนำมาผ่านกระบวนการปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งชนิดเบส

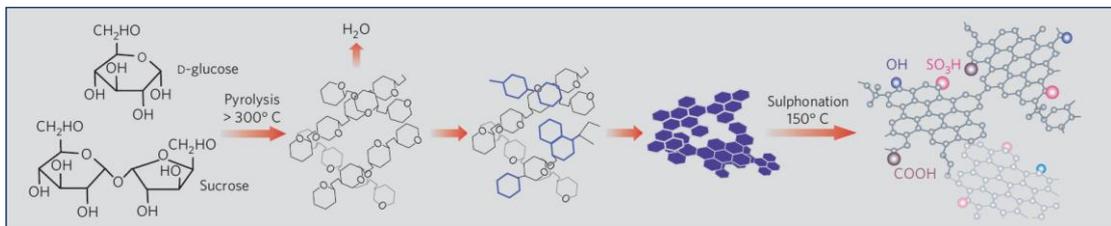
ชูชาร์ด และคณะ (Schuchardt; et al. 1998:199 - 210) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เพื่อแสดงถึงข้อดี และข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

กลีเกลวิทซ์ (Gryglewicz. 1999:249 - 253) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท พบว่า สามารถทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพซิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่เมกนีเซียมออกไซด์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะไม่เกิดปฏิกิริยา และพบว่าโลหะแคลเซียมมีราคาถูกเมื่อเทียบกับโลหะอื่นๆ ในการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพดีได้ โดยการใช้เทคนิคคลื่นเหนือเสียง (ultrasound) เพื่อให้ไขมัน และเมทานอลสามารถละลายกันได้ดี และการเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราน (THF) เพื่อช่วยในการแพร่ สารตั้งต้นไปสู่ตัวเร่งปฏิกิริยา และเพิ่มการละลายในวัฏภาคที่ต่างกันได้ดีขึ้น

จิตพุตติ และคนอื่นๆ (Jitputti; et al. 2006:61 - 66) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด และเบส คือ ZrO_2 , ZnO , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/KL zeolite และ KNO_3/ZrO_2 โดยเตรียม และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว จากผลการทดลองพบว่า ZnO_2 และ SO_4^{2-}/SnO_2 มีความสามารถสูงสุด ในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อใช้ SO_4^{2-}/SnO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเวลา 1 ชั่วโมง สามารถให้เมทิลเอสเทอร์ปริมาณสูงสุด และยังพบว่าการทดลองใช้ SO_4^{2-}/SnO_2 เพียง 1% ก็เพียงพอต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน และให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณที่สูงกว่าร้อยละ 90 นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการนำ SO_4^{2-}/SnO_2 ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ พบว่าการนำ SO_4^{2-}/SnO_2 ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่โดยไม่ได้ผ่านกระบวนการใดๆ ไม่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มได้อีก แต่อย่างไรก็ตาม SO_4^{2-}/SnO_2 ที่ใช้แล้ว และผ่านการบำบัดสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้

เอ็ดวาร์ด ที ลู และสแตนเลย์ จี เลิฟ (NATURE|Vol 438|10 November 2005) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำจากน้ำตาลดี-กลูโคส และน้ำตาลซูโคส ผ่านการทำเป็นถ่านที่อุณหภูมิ 200-

250 องศาเซลเซียส จะเกิดเป็นโพลีไซคลิก อะโรมาติก คาร์บอนริง จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันร่วมกับกรดซัลฟูริก เพื่อเติมหมู่ซัลโฟเนตที่รูป แสดงดังรูปที่ 4 ในสารยังมีหมู่ไฮดรอกซี และคาร์บอกซิลิกกรุปอยู่ด้วย สารที่ได้ไม่ละลายใน น้ำ เมทานอล เบนซีน เฮกเซน, N,N-dimethylformamide และกรดโอเลอิก และสามารถนำไปทำปฏิกิริยากับไขมันจากพืชที่มีกรดไขมันโอเลอิก และสเตียริกได้ด้วย โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง



รูปที่ 4 : แสดงการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนน้ำตาลที่ผ่านการทำให้เป็นถ่านแล้ว

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากรดตัวภาคของแข็งสำหรับนำมาทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งมีราคาถูก และสามารถเตรียมได้ง่ายจากวัตถุดิบที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร ซึ่งสามารถหาได้ง่ายในหลายพื้นที่ของประเทศไทย นำมาปรับโครงสร้างทางเคมีให้มีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อนไหว สำหรับนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล โดยศึกษาหาชนิด และสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยากรดตัวภาคของแข็งที่เหมาะสม