

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กรดไขมัน

กรดไขมัน (บริษัท แพลน เอ็นเนอร์จี (ไทยแลนด์) จำกัด, บริษัท น้ำมันบริโภคไทย จำกัด) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีกลุ่มคาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) เป็นองค์ประกอบหลักแตกต่างกันที่จำนวนของคาร์บอนในโมเลกุล ซึ่งกรดไขมันจะต้องมีจำนวนคาร์บอนมากกว่า 12 อะตอม กรดไขมันสามารถแบ่งเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ 2 ประเภท คือ

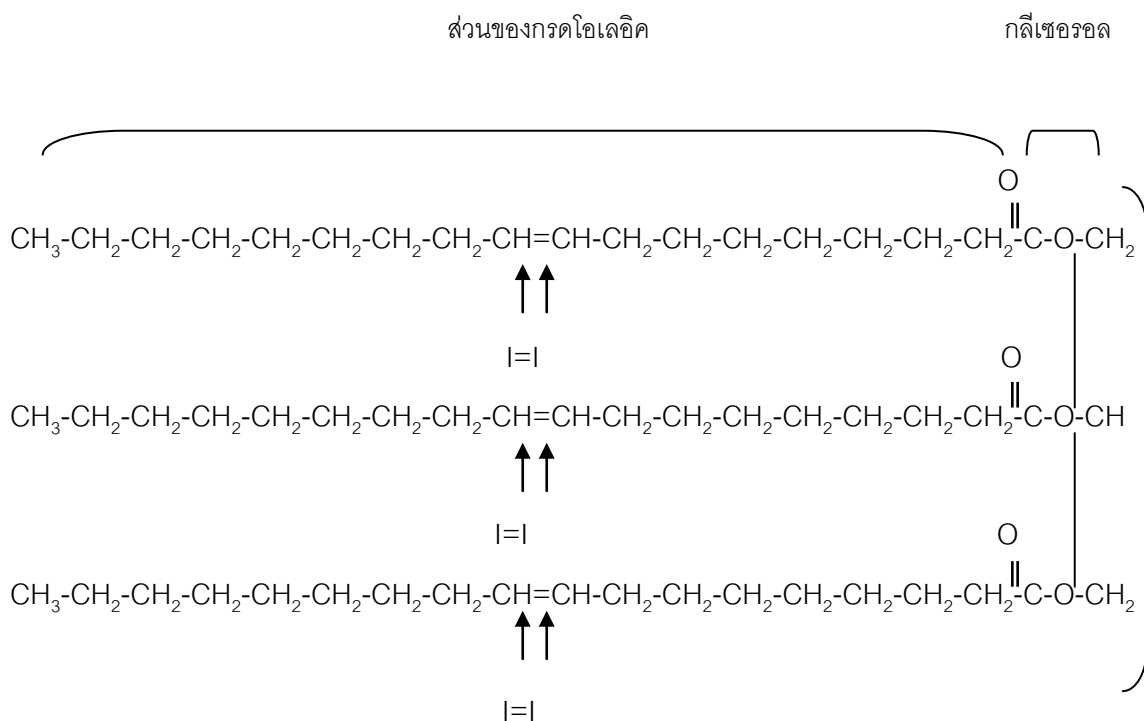
1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated Fatty Acid : SFA) เป็นกรดไขมันที่คาร์บอนในโมเลกุลไม่สามารถมีไฮโดรเจนเข้าไปจับในโมเลกุลได้อีก พันธะของคาร์บอนเป็นพันธะเดี่ยว ไขมันชนิดนี้จะจับตัวแข็ง เมื่อถูกความเย็นเพียงเล็กน้อย ตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัว เช่น กรดลอริก (lauric acid), กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid), กรดสเตียริก (Stearic acid) หรือพบได้ในน้ำมันจากสัตว์ น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม เป็นต้น

2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated Fatty Acid : UFA) เป็นกรดไขมันที่คาร์บอนในโมเลกุลมีไฮโดรเจนจับเกาะไม่เต็มที่ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน และปฏิกิริยาการเติมโดยทำปฏิกิริยากับสารละลาย Br_2 หรือ I_2 แสดงดังภาพที่ 2 เนื่องจากพันธะของคาร์บอนในกรดไขมันไม่อิ่มตัวประกอบด้วยพันธะเดี่ยว และพันธะคู่ จากจำนวนพันธะคู่ที่มีในโมเลกุล สามารถแบ่งประเภทของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็น 2 ประเภท

2.1 กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Monounsaturated Fatty Acid : MUFA) เป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่เพียง 1 ตำแหน่ง ไขมันชนิดนี้จะเป็นของเหลวไม่จับตัวแข็ง แม้อุณหภูมิจะเย็นลง ตัวอย่างของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ประเภทนี้ได้แก่ กรดโอเลอิก (oleic acid) และ กรดปาล์มมิตอเลอิก (Palmitoleic acid) หรือพบได้ในน้ำมันมะกอก น้ำมันรำข้าว และน้ำมันคาโนลา เป็นต้น

2.2 กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated Fatty Acid : PUFA) เป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 ตำแหน่ง ตัวอย่างของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เช่น กรดไลโนเลอิก (linoleic acid) และกรดอะราชิโดนิก (arachidonic acid) หรือพบได้ในน้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันข้าวโพด เป็นต้น

น้ำมันเป็นสารประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมันมีสถานะเป็นของเหลว เป็นสารที่ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เฮกเซน คลอโรฟอร์ม และไดเอทิลอีเทอร์ พบได้ทั้งในสัตว์และพืช โดยที่น้ำมันแต่ละประเภทต่างกันที่ปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ ซึ่งในน้ำมันแต่ละชนิดจะมีทั้งกรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัวในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ภาพที่ 2 แสดงโมเลกุลของน้ำมันซึ่งเป็นสารประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมัน



ภาพที่ 2 การเติมไอโอดีน (I) ลงในโมเลกุลของน้ำมันที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัว โดยใน

หนึ่งโมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมัน 3 สาย ที่เกาะกับโมเลกุลของกลีเซอรอล

ที่มา : บริษัท แพลน เอ็นเนอร์จี (ไทยแลนด์) จำกัด, 2552

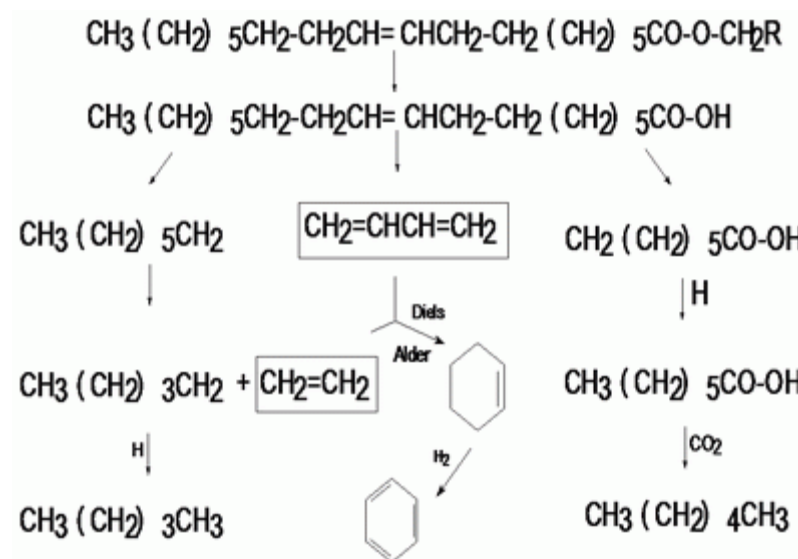
ไบโอดีเซล

สารประกอบคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่ประเภทไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืช เมื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์ก่อให้เกิดผลเสีย ได้แก่ การอุดตันของหัวฉีดที่เกิดจากความหนืดตามธรรมชาติของน้ำมันพืช และการเกิดเขม่าควันดำที่ได้จากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำการปรับปรุงโครงสร้างของน้ำมันพืช เพื่อลดผลเสียดังกล่าว วิธีที่นำมาใช้ในการปรับปรุงจึงมี

หลายวิธี เช่น ปฏิริยาไฟโรไลซิส ปฏิริยาไมโครอิมัลซิฟิเคชัน การใช้เมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต และการใช้เอนไซม์ (Fukuda และคณะ, 2001)

1. ปฏิริยาไฟโรไลซิส

เป็นกระบวนการสลายโมเลกุลสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก โดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิริยาทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วย เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอยู่ในช่วง 450 ถึง 600 องศาเซลเซียส สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฟโรไลซิส จะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ เนื่องจากความหลากหลายทางปฏิริยา และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไฟโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Ma และ Hanna, 1999) กลไกของกระบวนการแตกสลายทางความร้อนแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 กระบวนการแตกสลายทางความร้อน

ที่มา: Srivasyava and Prasad, 1999

2. ปฏิกริยาไมโครอิมัลซิฟิเคชัน

ไมโครอิมัลชัน คือ คอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุลโดยอนุภาคในคอลลอยด์ ส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1 ถึง 150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่ง เพื่อแก้ปัญหาความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้น้ำมันพืชมีความหนืดลดลง โดยใช้ร่วมกับตัวทำละลาย เช่น เมทานอล เอทานอล และบิวทานอล (Srivasyava และ Prasad, 1999) ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืชจะได้น้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่า มีการสะสมของคราบ (ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอน) บริเวณหัวฉีด และวาล์วของเครื่องยนต์ ซึ่งเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ผลิตโดยวิธีนี้ (Ma และ Hanna, 1999)

3. การใช้เมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีนี้เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งวิธีการนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่มีของเสียจากกระบวนการ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงประมาณ 512.2 เคลวิน และ 8.1 เมกะปาสคาลตามลำดับเพื่อต้องทำให้เมทานอลอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤต (Demirbas และคณะ, 2002)

4. การใช้เอนไซม์

ชนิดของเอนไซม์ที่นำมาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพและลดความหนืดของน้ำมันพืช คือ เอนไซม์ไลเปส ซึ่งนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่างๆ เช่น ไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) และแอซิดไลซิส (Acidolysis) ข้อดีของการใช้เอนไซม์ คือสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ไม่มีของเสียออกมาจากกระบวนการ ข้อเสียของเอนไซม์ คือ มีราคาค่อนข้างแพง ดังตารางที่ 2 (Fukuda และคณะ, 2001) และ ตารางที่ 3 (Meher และคณะ, 2006a และ ผกาวัดี และคณะ, 2550)

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยการใช้เบสและเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

รายละเอียด	การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	60-70°C	30-40°C
กรดไขมันอิสระในวัตถุดิบ	ผลิตภัณฑ์ประเภทสบอนนิฟิเคชัน(saponified products)	เมทิลเอสเทอร์
ปริมาณน้ำในวัตถุดิบ	รบกวนปฏิกิริยา	ไม่รบกวน
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้	ปกติ (normal)	สูงกว่า
การเก็บเกี่ยวกลีเซอรอล	ยาก	ง่าย
การทำให้เมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์	ล้างซ้ำ	ไม่ต้อง
ต้นทุนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	ค่อนข้างแพง

ที่มา : Fukuda และคณะ, 2001

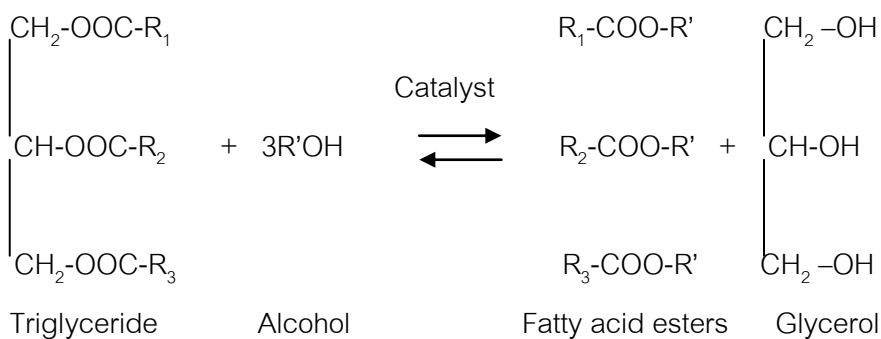
ตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดในการผลิตไบโอดีเซล

ตัวแปรที่เปรียบเทียบ	ตัวเร่งชนิดต่าง	เอนไซม์ไลเปส	ตัวเร่งชนิดกรด
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	60-70°C	30-40°C	55-80°C
กรดไขมันอิสระในวัตถุดิบ	กรดไขมันอิ่มตัว	เมทิลเอสเทอร์	เอสเทอร์
ปริมาณน้ำในวัตถุดิบ	รบกวนปฏิกิริยา	ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา	รบกวนปฏิกิริยา
ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์	85-91%	95-97%	~50%
การเก็บเกี่ยวกลีเซอรอล	ยาก	ง่าย	ยาก
ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	ต่ำ ต้องล้างน้ำหลายครั้ง	ร้อยละ 99	ต่ำ ต้องล้างน้ำหลายครั้ง
ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	ค่อนข้างแพง	ถูก
ความเร็วของการเกิดปฏิกิริยา	เร็วที่สุด	ช้าที่สุด	ปานกลาง

ที่มา : Meher และคณะ, 2006a และ ผกาหวดี และคณะ, 2550

5. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

แต่วิธีที่นิยมใช้ในการปรับปรุงคุณภาพโครงสร้างของน้ำมันพืชคือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ของแอลกอฮอล์ทำให้เอสเทอร์ชนิดหนึ่งเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์อีกชนิดหนึ่ง มีสมการทั่วไปแสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ที่มา : Fukuda และคณะ, 2001

จากสมการจะพบว่าขั้นตอนของปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ ดังนั้นในการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะต้องใช้แอลกอฮอล์ให้มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

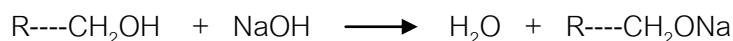
การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเร็วขึ้น โดยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ดังนี้ (Marchetti และคณะ, 2005)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid Catalyst)

กรดที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะทำให้ได้ผลผลิตคือน้ำมันไบโอดีเซลในปริมาณมาก แต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้าโดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 1 วัน ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดเหมาะสมกับน้ำมันที่มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวและน้ำในปริมาณสูง เช่น ในน้ำมันที่ใช้แล้วเป็นต้น (Fukuda และคณะ, 2001)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Base Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ทำปฏิกิริยากับเมทานอล หรือเอทานอล และน้ำมันพืช ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เริ่มต้นจากเบสทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ไปเป็นในรูปของสารประกอบอัลคอกไซด์ (alkoxide) ก่อนโดยการเตรียมสารประกอบอัลคอกไซด์เป็นไปดังปฏิกิริยาเคมีในแสดงดังภาพที่ 5

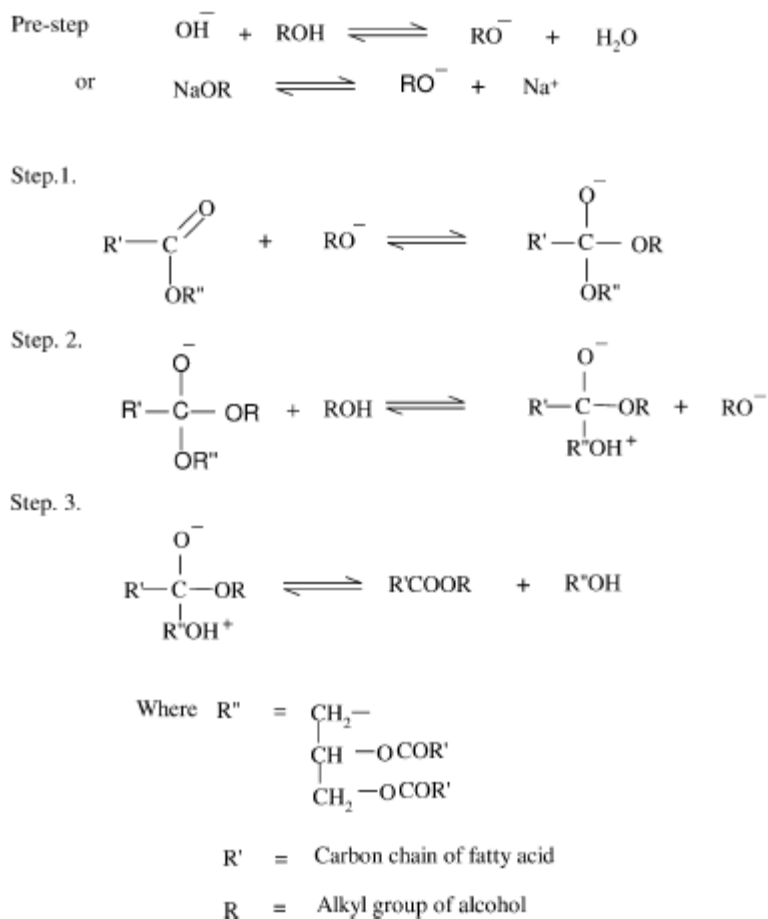


ภาพที่ 5 ปฏิกิริยาเคมีในการเตรียมสารอัลคอกไซด์

ที่มา: Marchetti และคณะ, 2005

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ในขั้นตอนแรกไฮดรอกซิลของอัลคอกไซด์ จะเข้าไปแอทแทคที่หมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้เกิดเป็น สารมัธยันต์แบบเตตระอีตรอล ขั้นตอนต่อมาสารมัธยันต์จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้เป็น อัลคอกไซด์ไฮดรอกซิล และเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้เป็นเอสเทอร์กับไตรกลีเซอไรด์ในขั้นตอนสุดท้าย ดังภาพที่ 6 (Meher, 2006a) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสนี้จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่า เมื่อเทียบกับการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังได้ไบโอดีเซลในปริมาณที่สูงด้วย (Ma and Hanna, 1999) ส่วนข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส คือ น้ำ และปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid) ในน้ำมัน ถ้ามีน้ำและปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่จำนวนมากในระบบของการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้มีสบู่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Agarwal, 2006)

ในการปรับปรุงคุณภาพโครงสร้างของน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง โดยการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Edgar และคณะ, 2005) การใช้เมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต (Demirbas, 2006; Minami และ Saka, 2006) การใช้เอนไซม์ (Shimada และคณะ, 2002; Nie และคณะ, 2006; Akoh และคณะ, 2007) รวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชีววิธีที่เป็นทั้งกรดและ



ภาพที่ 6 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส
 ที่มา : Meher และคณะ, 2006a

เบส ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด คือ เหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ และน้ำมาก เช่น rapeseed oil (Hou และคณะ, 2007; Kawashima และคณะ, 2009) แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส (Fukuda และคณะ, 2001) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์แบบกรด ได้แก่ การใช้ซัลเฟตออกไซด์ (Furuta และคณะ, 2004; Jitputti และคณะ, 2006) heteropoly acid (Narasimharao และคณะ, 2007) sulfonated amorphous carbon (Toda และคณะ, 2005) และ acid ion exchange resin (Lopez และคณะ, 2007; Kiss และคณะ, 2006) นอกจากการทำปฏิกิริยาแบบกรดมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ การเร่งปฏิกิริยาแบบกรดต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง และใช้เวลานาน ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาแบบเบสมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง มีการศึกษา และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้อย่างกว้างขวาง เช่น การใช้

โลหะออกไซด์ (Hak-Joo และคณะ, 2004; Xie และคณะ, 2006; Meher และคณะ, 2006b; Xie และคณะ, 2006; Yang และคณะ, 2007; Veljkovic และคณะ, 2009) ซีโอไลต์ (Suppes และคณะ, 2004) ไฮโดรทาลไซต์ (Cantrell และคณะ, 2005) และ anion exchange resins (Shibasaki-Kitakawa และคณะ, 2007) เป็นต้น

วิธีการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน มีกระบวนการผลิตที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน แต่ในขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลนั้น ต้องใช้น้ำในปริมาณมาก เสียเวลานาน และเกิดสบู่อีก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก นอกจากนี้ยังมีปัญหาในการกำจัดของเสียที่เกิดขึ้นในระหว่างการผลิตปฏิกิริยา เป็นต้น ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เพื่อนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล และลดปัญหาต่าง ๆ เหล่านั้น

นอกจากเพื่อการปรับปรุงโครงสร้างของน้ำมันแล้ว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ยังจำเป็นเพื่อให้ได้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่สะดวกขึ้น และเพื่อให้กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ทำได้ง่ายขึ้น นอกจากนั้นยังเป็นการลดปริมาณน้ำเสียจำนวนมากในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบปกติ และลดขนาดอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการได้ด้วย ซึ่งมีผลต่อการลดปริมาณมลพิษในสิ่งแวดล้อม ทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการปรับปรุงคุณภาพของสิ่งแวดล้อมตามไปด้วย โดยมีงานวิจัยศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดต่าง ๆ ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล ดังนี้

Yang และคณะ (2007) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองด้วยซิงค์ออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วย $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่ 65 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 ค่าการเกิดไบโอดีเซล เท่ากับ 94.7 เปอร์เซ็นต์

Ngamcharussrivichai และคณะ (2008) ใช้แคลเซียมผสมกับซิงค์ออกไซด์เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30:1 ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 94 เปอร์เซ็นต์

Kouzu และคณะ (2008) ใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแรงแบบที่เตรียมได้จากการแคลไซน์ร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ด้วยฮีเลียมแก๊สนาน 1.5 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ภายใต้สภาวะที่มีไนโตรเจนแก๊ส อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันประมาณ 12:1 ภายในเวลา 1 ชั่วโมง CaO ให้ผลผลิตเท่ากับ 93 เปอร์เซ็นต์ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เท่ากับ 12 เปอร์เซ็นต์ และ CaCO_3 เท่ากับ 0 เปอร์เซ็นต์

Liu และคณะ (2008) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองเพื่อผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสชนิดของแข็ง ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 ได้ผลผลิต 95 เปอร์เซ็นต์

Georgogianni และคณะ (2009) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้วโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ โดยใช้แมกนีเซียมไนเตรตตกตะกอนร่วมกับอะลูมิเนียมไนเตรต อัตราส่วนแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 3:1 แล้วนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้ว 5 กรัม เมทานอล 65 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ค่าการเกิดไปเป็นไบโอดีเซลเท่ากับ 97 เปอร์เซ็นต์

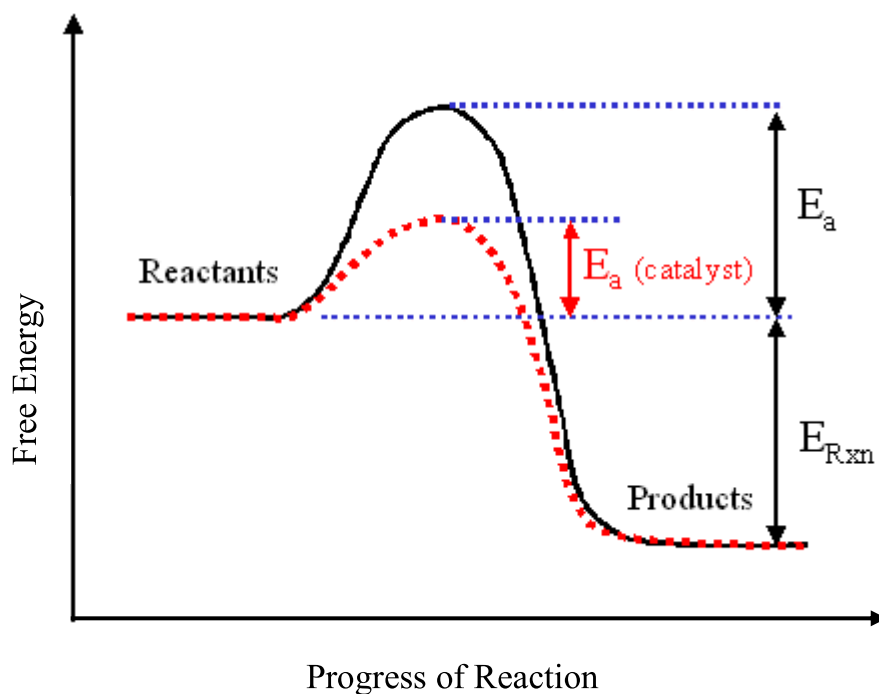
Kawashima และคณะ (2009) ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ในการผลิตไบโอดีเซลทำปฏิกิริยากับน้ำมันเรพซีด และกลีเซอริน โดยทำการพริทท์เม้นท์แคลเซียมออกไซด์ด้วยเมทานอลที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ได้ผลผลิตประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์

Yan และคณะ (2009) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ด้วยแคลเซียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที โดยใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 24:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ผลผลิต 94.3 เปอร์เซ็นต์

2.1.2. ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) (จตุพร และนุรักษ์, 2547) หมายถึง สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ถูกใช้ในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เข้าไปทำปฏิกิริยาหรือรบกวนสารตั้งต้น (Reactant) หรือสารผลิตภัณฑ์ (Product) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยลดพลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับพลังงานของปฏิกิริยาจึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดเร็วขึ้น

จากภาพที่ 7 พบว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แต่พลังงานของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา



เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_a = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_a (catalyst) = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_{Rxn} = พลังงานของปฏิกิริยา

ภาพที่ 7 แผนภูมิผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพลังงานก่อกัมมันต์

ที่มา : Zampbioworld, 2553

เพียงแค่ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลงเท่านั้น โดยช่วยปรับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาให้เหมาะสม เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยากลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้



แต่เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยากลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้



เมื่อ C คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา

ด้วยเหตุนี้เองตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลง ปฏิกิริยาจึงเกิดได้เร็ว มีความรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ไปในขั้นแรกจะได้กลับคืนมา เพื่อใช้ในขั้นที่สองจึงไม่มีความจำเป็นจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มาก

ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ตามวิธภาคหรือสถานะ เมื่อเทียบวิธภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับวิธภาคของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ สามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวิธภาคเดียวกับสารตั้งต้นที่นำมาทำปฏิกิริยาและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ วิธภาคที่เป็นของไหล เช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาในรูปของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวิธภาคเดียวกับสารตั้งต้นจึงมีข้อดี คือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายอีกทั้งสามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่าย และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อเสียคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก และอายุการใช้งานสั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิธภาคต่างจากสารตั้งต้นที่นำมาทำปฏิกิริยา และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยามักอยู่ในวิธภาคของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซหรือของเหลว ในอุตสาหกรรมเคมีแล้วการเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์นับว่ามีความสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการสังเคราะห์สารเคมีสำคัญ ๆ หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรม เช่น ปูน ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์มีข้อดีคือ สามารถแยกสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ อายุการใช้งานยาวนาน และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (จตุพรและนุรักษ์, 2547) ตัวอย่างการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ไปใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ในการกำจัดไอเสียที่อุณหภูมิสูงในเครื่องยนต์ของรถยนต์ ก๊าซไนโตรเจนกับออกซิเจนทำปฏิกิริยากันเป็นไนตริกออกไซด์ (NO) ดังสมการ



โดยทั่วไปส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนของตัวรองรับ (Support หรือ Carrier) และส่วนของบริเวณเร่งปฏิกิริยา และสารโปรโมต (Active Site and Promoter)

โดยปกติตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นฐานของบริเวณเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นโครงร่างที่ให้กลุ่มอะตอมของโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะ ทั้งนี้เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นเกิดการกระจายตัวที่ดี (High Dispersion) ซึ่งตัวรองรับมักจะมีคุณสมบัติที่เป็นเกณฑ์ในการเลือกใช้คือ เป็นสารเฉื่อย มีคุณสมบัติทางกลศาสตร์ดี เช่น ด้านทานการสึกกร่อน มีความแข็งแรง และทนทานต่อการกัดกร่อน ความเสถียรภาพสูง ความเป็นรูพรุนสูง องค์ประกอบภายในของตัวรองรับต้องมีความสม่ำเสมอ และตัวรองรับที่เลือกใช้ควรมีราคาถูก เช่น อะลูมินา (Alumina) ซิลิกา (Silica) ซีโอไลต์ (Zeolites) ไททาเนีย (Titania) และถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon or Activated Charcoal)

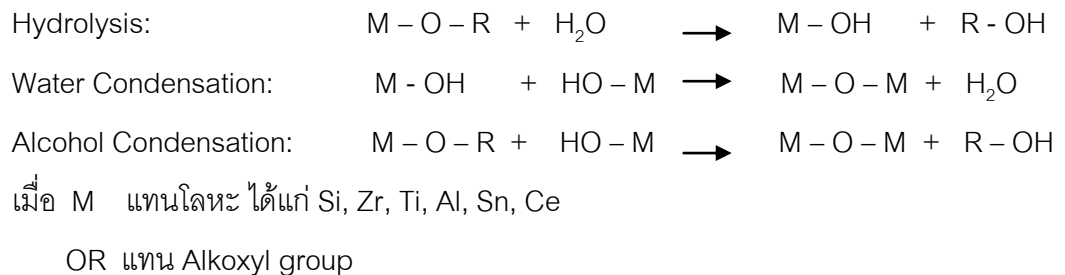
ส่วนของบริเวณเร่งปฏิกิริยา และสารโปรโมตคือ ส่วนที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนหนึ่งของโลหะที่ถูกเติมเข้าไปในระหว่างกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ให้โลหะเหล่านั้นเกาะอยู่บนบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับ เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะที่มักนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ โลหะทรานซิชัน (Transition Metal) ซึ่งมีความสามารถสูงในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 30 - 50 องศาเซลเซียส) แต่จะมีเสถียรภาพต่ำ หลังจากมีการใช้งานไประยะเวลาหนึ่ง ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะลดลง (Deactivation) โดยที่ไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพสูงดังเดิมได้ เช่น ทองแดง (copper) โคโรเนียม และเซอร์โคเนียม เป็นต้น ส่วนโลหะอีกชนิด คือ โลหะมีตระกูล (Nobel Metal) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง และไม่มีปัญหาเรื่องการนำกลับมาใช้ใหม่ เช่น ทอง แพลเลเดียม และแพลทินัม เป็นต้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการต่าง ๆ ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายวิธี ได้แก่ กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) กระบวนการอิมเพรเกนชัน (Impregnation) และกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) เป็นต้น

1. กระบวนการโซลเจล (กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2543) เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่าโซล ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอนให้เป็นของแข็งที่เรียกว่าเจล ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซลเจล มี 3

ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) วอเตอร์คอนเดนเซชัน (water condensation) และ แอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน (alcohol condensation) ดังสมการในภาพที่ 8 ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของโมลของน้ำและโลหะ และ อุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติ และ โครงสร้างต่างกัน



ภาพที่ 8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซลเจล

ที่มา : กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2543

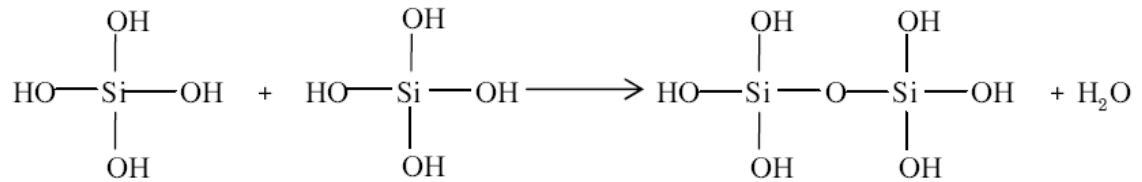
ขั้นตอนแรกของการทำโซลเจล คือ การผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซลเจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal Alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วน alkoxide ชนิดอื่น เช่น Aluminate, Titanate และ Borate มีใช้กันแพร่หลายโดยมักจะใช้ร่วมกับ TEOS เช่น $\text{Si}(\text{OR})_4$ ซึ่ง R คือ CH_3 (TMOS), C_2H_5 (TEOS) หรือ C_3H_7 จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส น้ำ ดังสมการในภาพที่ 9



ภาพที่ 9 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส น้ำ

ที่มา: กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2543

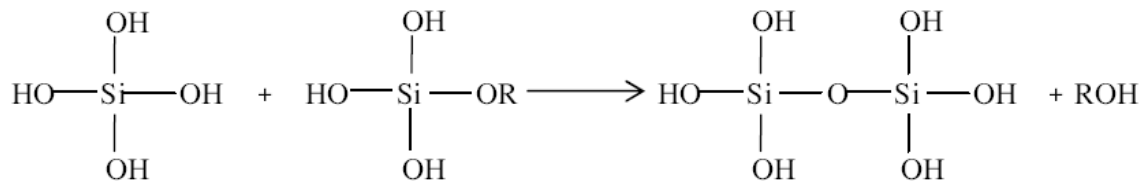
และในขณะเดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน: Water Condensation Reaction



ภาพที่ 10 ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน

ที่มา: กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2543

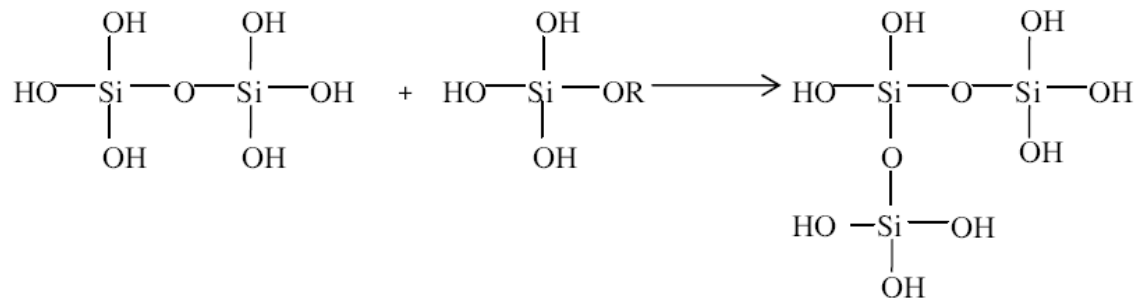
หรือ Alcohol Condensation Reaction



ภาพที่ 11 ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ คอนเดนเซชัน

ที่มา: กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2543

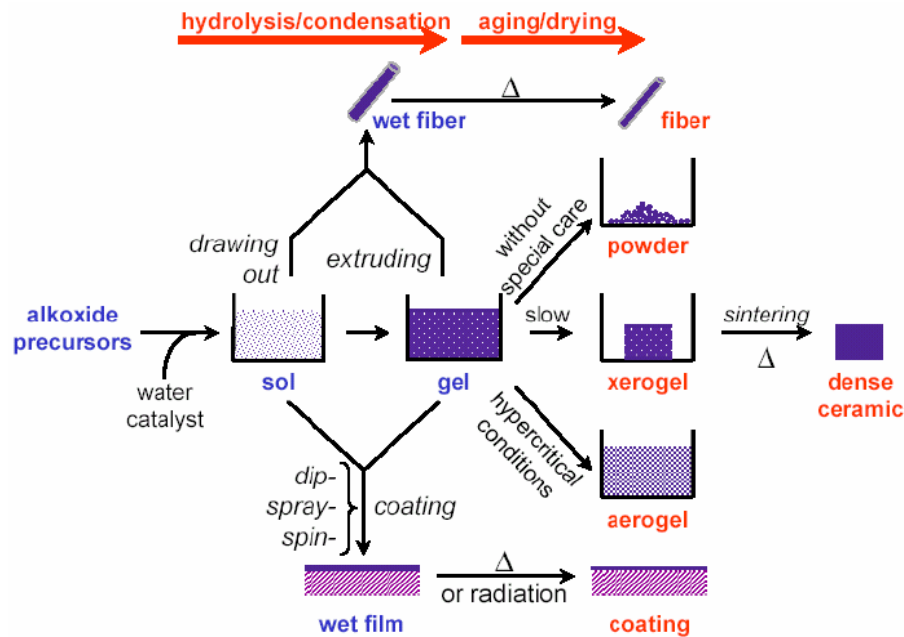
สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันต่อไปจนกลายเป็น Silica Network อยู่ในสภาวะที่เรียกว่า Gel จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน ดังสมการในภาพที่ 12



ภาพที่ 12 ปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน

ที่มา: กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2543

ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็น Sol และ Gel เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น ไฟเบอร์ (fiber) แอโรเจล (aerogel) วัสดุก้อน (xerogel) ผงละเอียด (powder) และ ฟิล์มบาง (coating film) เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่น ๆ ต่อไป ดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 กระบวนการโซลเจลและผลิตภัณฑ์

ที่มา: Korea Institute of Science and Technology Information, 2553

2. กระบวนการอิมเพกเนชันหรือการทำให้เปียกชุ่ม (จตุพร และนุรักษ์, 2547) เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรงจุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดขึ้นได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรของรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อน โดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้ว ทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามที่ต้องการ

3. กระบวนการตกตะกอนร่วม (จตุพร และนุรักษ์, 2547) คือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างผิวนอกของตัวรองรับกับเกลือของสารละลาย ซึ่งอาจจะเป็นออกซาเลต ไนเตรต ซัลเฟต หรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่นโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต หรือโซเดียมไบคาร์บอเนต ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำ สารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน การเตรียมทำได้โดยการคละเคล้ากันของผงของตัวรองรับกับสารละลายเกลือตามปริมาณที่เหมาะสมกับความต้องการ ก่อนการทำปฏิกิริยา แต่ในบางกรณีตัวรองรับอาจจะต้องดูดไล่อากาศในตัวรองรับเพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีอากาศในรูพรุน หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายเบสเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอน ขั้นตอนต่อมาคือการกรองหรือการแยกแล้วล้างกำจัดสารต่าง ๆ ได้แก่ สารละลายเบส ซึ่งเป็นไอออนของสารตั้งต้น และสารที่จับอยู่บนผิวหน้าที่มากเกินไปออก

งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นด้วยกระบวนการอิมเพกเนชัน เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมาก และเป็นวิธีที่ค่อนข้างง่ายไม่มีขั้นตอนหรือกระบวนการที่ซับซ้อน แต่มีข้อจำกัดในการเตรียมแบบอิมเพกเนชัน คือความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำ หรือ ตัวทำละลายอื่น ๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีคุณสมบัติเปียก (Wet, Contact angle = 0) ในสารละลายนั้นด้วย โดยตัวรองรับที่นิยม ได้แก่ อะลูมินา และซิลิกา เป็นต้น ถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียก ระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศ หรือทำการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายเป็นสารที่มีคุณสมบัติเปียกกับตัวรองรับที่นำมาใช้งาน โดยทั่วไปแล้วโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงบนตัวรองรับจะต้องมีปริมาณอยู่ในช่วง 20 - 40 เปอร์เซ็นต์ของตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้ง และเผาเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาออก และยังเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลศาสตร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อนมาก ซึ่งสามารถบอกความซับซ้อนต่างๆ ออกมาเป็นค่ามาตรฐานที่ใช้ในการบ่งชี้ถึงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ปริมาตรของรูพรุน (pore volume) สัดส่วนช่องว่าง (void fraction) และขนาดผลึก (crystallite size) ค่ามาตรฐานเหล่านี้สามารถหาได้จากเครื่องมือหลายชนิด แต่ในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffraction Spectrophotometer, XRD) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีของบรูเนอร์ เอม

เมตต์ และเทลเลอร์ (Brunauer -Emmett-Teller Method, BET) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) สำหรับการบ่งชี้ถึงคุณสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำการทดสอบความแรงของเบส (Basicity) ด้วยวิธีHammett method (Shuli และคณะ, 2009)

สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโฟแทสเซียมสำหรับผลิตไบโอดีเซลมีดังนี้

Ebiura และคณะ (2005) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรโกลีนกับเมทานอลให้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลโอเลอเอท และกลีเซอรอล โดยใช้อะลูมินาที่วางด้วยเกลือของโลหะเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบส ด้วยการพรีทรีทเม้นท์ภายใต้สุญญากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 823 เคลวิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นองค์ประกอบร่วม ได้แก่ สารประกอบ K_2CO_3 ให้ผลผลิตในช่วง 92-94 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบ KF ให้ผลผลิตเท่ากับ 91 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบ NaOH ให้ผลผลิตเท่ากับ 80-91 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบ KOH ให้ผลผลิตเท่ากับ 78 เปอร์เซ็นต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบ KNO_3 ให้ผลผลิตเท่ากับ 11 เปอร์เซ็นต์

Xie และคณะ (2005) สังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ของโลหะโฟแทสเซียมฟลูออไรด์บนตัวรองรับซิงค์ออกไซด์ โดยมีปริมาณโลหะ 15 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก แคลไซน์ที่ 873 เคลวิน เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลเท่ากับ 87 เปอร์เซ็นต์

Xie และคณะ (2006) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยโฟแทสเซียมที่วางบนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีปริมาณโฟแทสเซียม 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อบแห้งที่ 393 เคลวิน เป็นเวลา 16 ชั่วโมง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15:1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลสูงสุดเท่ากับ 87 เปอร์เซ็นต์

Xie และคณะ (2006) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ของโลหะโฟแทสเซียมไอโอไดด์ที่วางบนตัวรองรับอะลูมินาเพื่อการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง โดยมีปริมาณโลหะ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15:1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลสูงสุดเท่ากับ 96 เปอร์เซ็นต์

Jitputti และคณะ (2008) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันมะพร้าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ คือ $\text{KNO}_3/\text{KL zeolite}$ และ $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ โดยทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ได้ผลผลิตประมาณ 65.5 – 82.3 เปอร์เซ็นต์

Lukie และคณะ (2009) สังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันดอกทานตะวันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับอะลูมินาซิลิกา โดยปริมาณโลหะ 45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15:1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลเท่ากับ 93 เปอร์เซ็นต์

Guan และคณะ (2009) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งของไตรโพแทสเซียมฟอสเฟตในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้ว อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ผลผลิตประมาณ 97.3 เปอร์เซ็นต์

Samart และคณะ (2009) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้โพแทสเซียมไฮไดรด์บนตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล โดยมีสภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ปริมาณโพแทสเซียมไฮไดรด์ 15% โดยน้ำหนัก เวลา 8 ชั่วโมง และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน ได้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลเท่ากับ 90.09 เปอร์เซ็นต์

Gao และคณะ (2010) ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไฮโดรทัลไซต์ของโพแทสเซียมฟลูออไรด์บนตัวรองรับผสมแคลเซียมอะลูมินา โดยมีปริมาณโลหะ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 338 เคลวิน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12:1 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลเท่ากับ 97.98 เปอร์เซ็นต์

ในงานวิจัยนี้เป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ของโลหะโพแทสเซียมบนตัวรองรับซิลิกาอะลูมินาในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง และเมทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจำเป็นต้องใช้น้ำในการทำละลายสารประกอบโลหะ จึงเลือกใช้โพแทสเซียมซึ่งเป็นโลหะหมู่ 1 ที่มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี อีกทั้งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโลหะโพแทสเซียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่สูง

สำหรับซิลิกาอะลูมินาที่ใช้เป็นตัวรองรับนั้นเป็นเกรดการค้า (commercial grade) ที่มีการผสมแบบกายภาพ (physical mixing) เพื่อลดขั้นตอนในการเตรียมตัวรองรับ นอกจากนั้นพบได้ว่างานวิจัยที่ผ่านมา มีการใช้โลหะโพแทสเซียมบนตัวรองรับอะลูมินาซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่สูง และเพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับซิลิกาอะลูมินาที่เหลือทิ้ง (spent silica alumina) จากปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking)