

การตรวจเอกสาร

ผลสืบเนื่องจากราคาน้ำมันเชื้อเพลิงที่เพิ่มขึ้นในปีคริสต์ศักราช 2004 ทำให้เกิดกระแสการใช้น้ำมันชีวภาพ หรือไบโอดีเซล เนื่องจากโลกไม่สามารถดำเนินไปได้ด้วยกลไกการตลาดของน้ำมันจากซากฟอสซิลได้อีกต่อไป คาดการณ์ว่าพลังงานจากพืชผลทางการเกษตรหรือ Agro-energy จะเป็นพลังงานสำคัญของศตวรรษที่ 21 และเนื่องจากต้นทุนส่วนใหญ่ในการผลิตไบโอดีเซลมาจากวัตถุดิบ ดังนั้นเพื่อเป็นการลดต้นทุนในการผลิตจึงเลือกใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเป็นวัตถุดิบเนื่องจากราคาถูก และหาได้ง่าย นอกจากนี้ยังเป็นการช่วยรักษาสีแวดล้อมจากการนำของเหลือทิ้งกลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์ได้อีกด้วย เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นพลังงานที่น่าสนใจดังที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาหาข้อมูลและรายละเอียดเอกสารที่เกี่ยวข้องกับไบโอดีเซล โดยจะแบ่งเป็นหัวข้อตามลำดับดังนี้ หัวข้อแรกจะอธิบายถึงประวัติความเป็นมา ความสำคัญ ความหมาย และประโยชน์ของไบโอดีเซล การนำน้ำมันพืชมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วในการผลิตไบโอดีเซล หัวข้อถัดมาคือ การอธิบายกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่างๆ ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล ส่วนหัวข้อสุดท้ายคือ การวางแผนการตลาด และการวิเคราะห์ผลทางสถิติ โดยนำข้อมูลที่ได้จากเอกสารเหล่านี้ไปพัฒนาหาสถานะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลต่อไป

ไบโอดีเซล

พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงมีพระราชดำรินำพืชผลทางการเกษตรมาผลิตเป็นพลังงานทดแทนเพื่อให้คนไทยพึ่งพาตัวเองได้ในด้านพลังงาน รวมทั้งรองรับปัญหาราคาพืชผลการเกษตรตกต่ำที่อาจจะเกิดขึ้น ทั้งนี้ได้มีการพัฒนาพลังงานทดแทนทั้งแก๊สโซฮอลล์ และไบโอดีเซล รวมถึงพลังงานทดแทนอื่นๆ ตามแนวพระราชดำรินโยบายส่วนพระองค์สวนจิตรลดา ความเดือดร้อนจากวิกฤตด้านพลังงานเชื้อเพลิงที่เราประสบอยู่นี้ พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวได้ทรงเล็งเห็นและมีพระราชดำริให้เตรียมรับมือกับปัญหานี้มากกว่า 40 ปี โครงการไบโอดีเซลเพื่อน้ำมันพืชมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลก็เริ่มพร้อมๆ กับการพัฒนาแก๊สโซฮอลล์ โดยในปีพุทธศักราช 2528 พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงมีพระราชดำริให้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์สร้างโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มขนาดเล็กที่สหกรณ์นิคมอ่าวลึก จ.กระบี่ และทรงพระกรุณาโปรดเกล้าฯ ให้สร้างโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ขนาดเล็กที่ศูนย์การศึกษาพัฒนา

พิกุลทอง อันเนื่องมาจากพระราชดำริใน จ.นราธิวาส พระปรีชาสามารถในการประดิษฐ์คิดค้น โครงการพัฒนาน้ำมันปาล์มเพื่อใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลนี้ จึงทรงได้รับการทูลเกล้าฯ ถวายรางวัล เหรียญทองในโครงการไบโอดีเซลสูตรสกัดจากน้ำมันปาล์ม ได้นำไปจัดแสดงในงาน Brussels Eureka 2001 ซึ่งเป็นนิทรรศการสิ่งประดิษฐ์นานาชาติประจำปีพุทธศักราช 2544 ณ กรุงบรัสเซลส์ ประเทศเบลเยียม อีกทั้งโครงการดังกล่าวยังได้รับสิทธิบัตรในพระปรมาภิไธยจากกระทรวงพาณิชย์ในปีเดียวกันด้วย (นิรนาม, 2550ข) แสดงให้เห็นสายพระเนตรอันยาวไกลเพื่อรองรับ ปัญหาที่จะเกิดขึ้นจากการพึ่งพาพลังงานนำเข้า เราทุกคนควรน้อมรำลึกถึงพระเมตตาและน้อม นำไปสู่การปฏิบัติที่ได้ผลจริง ดังที่ทรงแสดงให้เห็นเป็นที่ประจักษ์ ทั้งนี้เพื่อการพัฒนาให้พึ่งพาตัวเอง ได้ตามแนวพระราชดำริเรื่องความพอเพียง นอกจากนี้ กระทรวงพลังงาน (2550ข) ได้กำหนด เป้าหมายการใช้ไบโอดีเซลร้อยละ 3 ของการใช้น้ำมันดีเซลในปีพุทธศักราช 2554 หรือประมาณวัน ละ 2.4 ล้านลิตร รวมถึงการกำหนดแผนการผลิตวัตถุดิบให้เพียงพอต่อการนำมาผลิตไบโอดีเซล โดยแบ่งกลุ่มเป้าหมายออกเป็น 2 กลุ่ม คือ ผสมร้อยละ 2 ในน้ำมันดีเซล (วันละ 1.6 ล้านลิตร) และ อีกร้อยละ 1 (วันละ 0.8 ล้านลิตร) ใช้ผสมในสัดส่วนอื่นๆ เพื่อใช้ในวัตถุประสงค์เฉพาะ เช่นการ ผลิตเพื่อใช้ในเครื่องจักรกลสำหรับไบโอดีเซลชุมชน และได้กำหนดแผนการพัฒนาและ ส่งเสริมไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 ระยะ คือ ระยะที่ 1 บังคับใช้เฉพาะพื้นที่เป้าหมายภายในปี พุทธศักราช 2549 ถึง 2553 และ ระยะที่ 2 บังคับใช้ทั่วประเทศตั้งแต่ปี 2553 เป็นต้นไป

ส่วนประวัติความเป็นมาของน้ำมันดีเซลสืบเนื่องมาจาก ดร.รูดอล์ฟ ดีเซล ชาวเยอรมันเป็น ผู้คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จในปีพุทธศักราช 2425 ซึ่งในตอนแรกใช้น้ำมันจากถั่วลิสงเป็น น้ำมันเชื้อเพลิงในการทดสอบเครื่องยนต์ของเขาจนประสบความสำเร็จ และเป็นต้นแบบของ เครื่องยนต์ดีเซลจนถึงปัจจุบัน เครื่องยนต์ดีเซลทำงานโดยการอัดอากาศให้เกิดความร้อนสูง เมื่ อฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าไปก็จะเกิดการลุกไหม้ขึ้น ทำให้แก๊สร้อนมีการขยายตัวดันลูกสูบให้เคลื่อนที่ ส่งกำลังงานออกมา

น้ำมันดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ในเครื่องยนต์ดีเซล ประเมินการณ์ว่าน้ำมันดิบกำลังจะเริ่มหมดลงในอีก 50 ปีข้างหน้า ดังนั้น ประเทศต่างๆ ทั่วโลกจึงได้ทำการศึกษาหาแนวทางรองรับกับปัญหาที่จะเกิดขึ้นในอนาคตอันใกล้ และประเทศไทยก็เป็นประเทศหนึ่งที่ได้ศึกษาหาแนวทางเพื่อรองรับปัญหาดังกล่าว

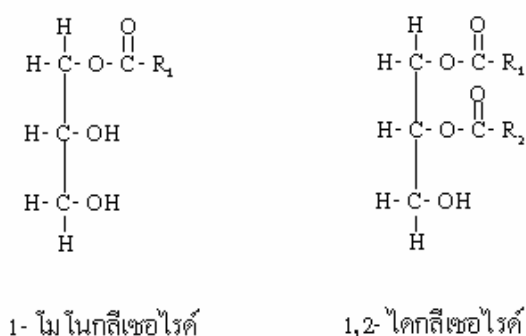
สำหรับหัวข้อต่อไป จะเป็นการรวบรวมข้อมูลทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซล ทั้งในด้านของวัตถุดิบ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่างๆ รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อนำมาประกอบกับการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ไขมันและน้ำมัน

ไขมันและน้ำมันที่พบทั่วไปในพืชและสัตว์เป็นสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) 90 - 98 เปอร์เซ็นต์ ที่เหลือจะเป็นไดกลีเซอไรด์ (Diglycerides) โมโนกลีเซอไรด์ (Monoglycerides) กรดไขมันอิสระ (Free fatty acids) ฟอสโฟลิปิด (Phospholipids) ซัลเฟอร์ (Sulphur) โทคอฟีรอล (Tocopherols) ฟอสฟาไทด์ (Phosphatides) คาร์โรทีน (Carotenes) และน้ำอีกเล็กน้อย (Srivastava and Prasad, 2000)

1.1. โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์

โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ของกลีเซอรอลกับกรดไขมันหนึ่ง และสองโมเลกุล ตามลำดับ และมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระเหลืออยู่ แสดงดังภาพที่ 1 โดยโมโนกลีเซอไรด์จะมีหมู่ไฮดรอกซิลเหลืออยู่ 2 หมู่ กลีเซอไรด์ทั้งสองชนิดนี้ไม่ค่อยพบในธรรมชาติแต่จะพบในไขมันที่เกิดการไฮโดรไลซิสที่ไม่สมบูรณ์

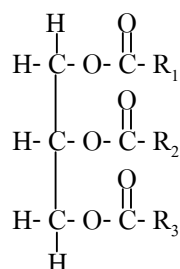


ภาพที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์

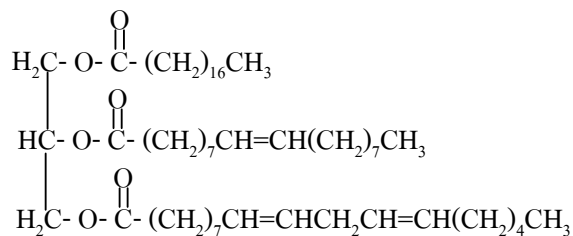
ที่มา: อากัสตรา (2537)

1.2. ไตรกลีเซอไรด์

ไตรกลีเซอไรด์หรือไตรเอซิลกลีเซอรอลเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล โครงสร้างทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์ และตัวอย่างโครงสร้างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ แสดงดังภาพที่ 2 ในน้ำมันพืชจะมีไตรกลีเซอไรด์ตามธรรมชาติที่ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ส่วนไขมันจากสัตว์จะประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวสูงจะมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง (Ma and Hanna, 1999)



ไตรกลีเซอไรด์



ตัวอย่างโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์

ภาพที่ 2 โครงสร้างตัวอย่างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์

ที่มา: Srivastava and Prasad (2000)

1.3. กรดไขมัน (Fatty Acid)

กรดไขมันเป็นกรดอินทรีย์ปลายข้างหนึ่งของโมเลกุลเป็นหมู่คาร์บอกซิล ปลายอีกข้างหนึ่งมีลักษณะเป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ทำให้กรดไขมันไม่ละลายในน้ำ ในธรรมชาติกรดไขมันมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่และเป็นสายโซ่ยาวที่อิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว กรดไขมันที่พบในพืชและสัตว์จะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่อยู่ระหว่าง 14 - 22 อะตอม โดยเฉพาะจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 16 และ 18 อะตอม สามารถพบได้มากที่สุด (อภัสสร, 2537) โครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันทั่วไปแสดงดังตารางที่ 1 และองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันทั่วไป

กรดไขมัน	ชื่อทางเคมีของกรดไขมัน	โครงสร้าง	สูตรโครงสร้าง
Lauric	Dodecanoic	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristic	Tetradecanoic	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearic	Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachidic	Elcosanoic	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenic	Docosanoic	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleic	<i>cis</i> -9-Octadecenoic	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleic	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienoic	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenic	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienoic	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erueic	<i>cis</i> -13-Docosenoic	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

ที่มา: Srivastava and Prasad (2000)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช

น้ำมันพืช	ส่วนประกอบของกรดไขมัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)								
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Corn	12	2	Tr	0	0	25	0	6	Tr
Cottonseed	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Crambe	2	1	2	1	1	19	59	9	7
Linseed	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Peanut	11	2	1	2	1	48	0	32	1
Rapeseed	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Safflower	9	2	0	0	0	12	0	78	0
H.O.Safflower	5	2	Tr	0	0	79	0	13	0
Sesame	13	4	0	0	0	53	0	30	0
Soya bean	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Sunflower	6	3	0	0	0	17	0	74	0

หมายเหตุ: Tr = traces

ที่มา: Srivastava and Prasad (2000)

2. การนำน้ำมันพืชมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล

มนุษย์ได้มีการนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลมานานแล้ว โดยสามารถแบ่งการใช้งานได้เป็น 3 ลักษณะคือ ใช้น้ำมันพืชโดยตรง (Direct Use) หรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล (Blending) น้ำมันพืชผสมน้ำมันก๊าด (Veggie / Kero Mix) และไบโอดีเซล (Biodiesel)

2.1. ใช้น้ำมันพืชโดยตรงหรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล (Direct Use or Blending)

เป็นวิธีการนำน้ำมันพืชบริสุทธิ์หรือน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้แล้วมาเดินเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งจำเป็นต้องมีถังน้ำมันดีเซลเพื่อใช้ในการสตาร์ทเครื่องยนต์ และใช้ก่อนหยุดเครื่องยนต์ สิ่งสำคัญของการใช้น้ำมันพืชโดยตรงคือ ต้องมีการอุ่นน้ำมันในทุกจุดที่มีน้ำมันผ่านได้แก่ ถึง

น้ำมัน ท่อทางเดินน้ำมัน ชุดกรองน้ำมัน ควรทำการอุ่นน้ำมันที่อุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส การนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรงเป็นวิธีการที่ใช้น้ำมันในราคาที่ถูกลง โดยเฉพาะการนำน้ำมันพืชซึ่งยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่นมาใช้ การที่จะนำมาใช้ได้อย่างเหมาะสมจำเป็นต้องอาศัยความร้อนในการหลอมเหลวไขที่แข็ง และลดความหนืดของน้ำมัน แต่วิธีการนี้อาจส่งผลเสียต่อสภาพเครื่องยนต์เมื่อใช้เป็นเวลานาน

2.2. น้ำมันพืชผสมน้ำมันก๊าด (Veggie / Kero Mix)

เป็นการผสมระหว่างน้ำมันพืชกับน้ำมันก๊าด น้ำมันที่ได้จากวิธีการนี้เหมาะกับกรณีจำเป็นต้องการใช้น้ำมันอย่างเร่งด่วนในภูมิภาคอากาศเขตร้อน อัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันก๊าดและน้ำมันพืชจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของพื้นที่ใช้งาน เริ่มที่อัตราส่วนผสมตั้งแต่น้ำมันพืชร้อยละ 10 น้ำมันก๊าดร้อยละ 90 จนถึงน้ำมันพืชร้อยละ 40 น้ำมันก๊าดร้อยละ 60 สำหรับอัตราส่วนผสมที่เหมาะสมคือ ที่น้ำมันพืชร้อยละ 20 น้ำมันก๊าดร้อยละ 80 (กระทรวงพลังงาน, 2550ค) ปัจจุบันมีการนำวิธีดังกล่าวไปใช้งานน้อยลง เนื่องจากราคาของน้ำมันก๊าดค่อนข้างสูง และหากผสมกับปริมาณของน้ำมันก๊าดที่น้อยเกินไป จะส่งผลกระทบต่อเครื่องยนต์จากปัญหาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันผสม

2.3. ไบโอดีเซล (Biodiesel)

วิธีการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปคือ การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดหรือเบส จะได้ไบโอดีเซลซึ่งอยู่ในรูปของอัลคิลเอสเทอร์และผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล ไบโอดีเซลที่ได้จะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก สามารถนำไปเติมในเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกชนิดทั้งเดิมโดยตรงและผสมตามสัดส่วน

3. การควบคุมคุณภาพไบโอดีเซล

ในปีคริสต์ศักราช 1994 ประเทศเยอรมันได้มีการร่างมาตรฐานไบโอดีเซลเป็นครั้งแรก (DIN V 51606) สำหรับพืชน้ำมัน เพื่อให้ผู้ผลิตรถยนต์ยอมรับการใช้ไบโอดีเซล และในปีคริสต์ศักราช 1997 เยอรมันได้ปรับปรุงร่างมาตรฐานไบโอดีเซลใหม่เป็น DIN E 51606 สำหรับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) เพื่อให้ผู้ผลิตรถยนต์ยอมรับและ

ผู้ใช้เกิดความมั่นใจมากขึ้น ต่อมาเมื่อผู้ร้องเรียนเกี่ยวกับการใช้ไบโอดีเซลแล้วทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ เนื่องจากสถานีบริการบางแห่งจำหน่ายไบโอดีเซลคุณภาพต่ำ ทำให้ผู้ใช้ไบโอดีเซลขาดความเชื่อถือ ต่อมาปีคริสต์ศักราช 1999 ผู้ผลิตและผู้จำหน่ายไบโอดีเซลจึงได้ก่อตั้งกลุ่มปฏิบัติการควบคุมคุณภาพไบโอดีเซล (Working Group on Quality Management Biodiesel) "Arbeitsgemeinschaft Qualitats Management Biodiesel e.V." (AGQM) เพื่อตรวจติดตามผู้ผลิตและผู้จำหน่ายไบโอดีเซลให้มีคุณภาพดีสม่ำเสมอ โดยมีเป้าหมายหลักขยับตามสถานีบริการ เพื่อแสดงให้ผู้ใช้เกิดความมั่นใจในคุณภาพไบโอดีเซล และสำหรับการค้าในกลุ่มประชาคมยุโรปมีมาตรฐานไบโอดีเซล (DIN EN 14214) ขึ้นในปีคริสต์ศักราช 2002 (กรมธุรกิจพลังงาน, 2547) โดยข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแสดงดังตารางที่ 3 และข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร (ไบโอดีเซลชุมชน) แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 3 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

รายการ	ข้อกำหนด		อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ ¹
1	เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
2	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 °C	กิโลกรัมต่อ ลูกบาศก์เมตร	ไม่ต่ำกว่า	860	ASTM D 1298
			และ ไม่สูงกว่า	900	
3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °C	เซนติสโตกส์	ไม่ต่ำกว่า	3.5	ASTM D 445
			และ ไม่สูงกว่า	5.0	
4	จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
5	กำมะถัน กากถ่าน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
6	(ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือ จากการกลั่น)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.3	ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน		ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
8	เถ้าซิลิเกต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
9	น้ำ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.05	ASTM D 2709

ตารางที่ 3 (ต่อ)

รายการ	ข้อกำหนด		อัตราสูงต่ำ		วิธีทดสอบ ^ก
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง		ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130
12	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 ° C	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด	mg KOH/g	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
14	ค่าไอโอดีน	g Iodine/100g	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16	เมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17	โมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
19	ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม)	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14105 และ EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม)	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14538
23	ฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน			

หมายเหตุ: ^ก วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายประกาศนี้

ที่มา: กรมธุรกิจพลังงาน (2550)

ตารางที่ 4 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร
(ไบโอดีเซลชุมชน)

รายการ	ข้อกำหนด		อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ ¹
1	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 °C	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	ไม่ต่ำกว่าและ ไม่สูงกว่า	860 900 ASTM D 1298
2	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °C	เซนติสโตกส์	ไม่ต่ำกว่าและ ไม่สูงกว่า	1.9 8.0 ASTM D 445
3	จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า	120 ASTM D 93
4	กำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0015 ASTM D 2622
5	จำนวนซีเทน	-	ไม่ต่ำกว่า	47 ASTM D 613
6	น้ำและตะกอน	ร้อยละโดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	0.02 ASTM D 2709
7	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	-	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 3 ASTM D 130
8	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 °C	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า	6 EN 14112
9	ค่าความเป็นกรด	mg KOH/g	ไม่สูงกว่า	0.80 ASTM D 664
10	กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02 EN 6584
11	กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	1.5 EN 6584
12	สี	-	ม่วง ²	ตรวจพิจารณาด้วยสายตา
13	สารเติมแต่ง (ถ้ามี)	-	ให้เป็นไปตามที่ได้รับเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน	

หมายเหตุ ¹ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายประกาศนี้

² ใช้สารประกอบประเภท 1,4-dialkylamino anthraquinone และ alkyl derivatives of azobenzene-4-azo-2-naphthol

ที่มา: กรมธุรกิจพลังงาน (2549)

สารตั้งต้นและไบโอดีเซลที่ผลิตได้เป็นสารจากธรรมชาติและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยไม่เป็นพิษ ส่วนการใช้สารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลที่ต่างกันจะส่งผลถึงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีต่างกันด้วย โดยคุณสมบัติของน้ำมันต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 คุณสมบัติของน้ำมันต่างๆ

น้ำมันพืช	ความหนืด (mm ² /s)	ดัชนี ซีเทน	จุด หมอก ควัน (°C)	จุด ไหล เท (°C)	จุดวาบไฟ (°C)	ความ หนาแน่น (kg/l)	ค่าความ ร้อน (MJ/kg)
เมล็ดถั่วลิสง	4.9 (37.8 °C)	54	5	-	176	0.883	33.6
เมล็ดถั่วเหลือง	4.5 (37.8 °C)	45	1	-	178	0.885	33.5
เมล็ดบาบาสสุ (Babassu)	3.6 (37.8 °C)	63	4	-	127	0.875	31.8
ปาล์ม	5.7 (40 °C)	62	13	-	164	0.880	33.5
เมล็ดทานตะวัน	4.6 (37.8 °C)	49	1	-	183	0.860	33.5
ไข่วัว	-	-	12	9	96	-	-
ดีเซล	3.06 (40 °C)	50	-	16	76	0.855	43.8
ไบโอดีเซลผสม ร้อยละ 20	3.2 (40 °C)	51	-	16	128	0.859	43.2

ที่มา: Fukuda *et al.* (2001)

น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว (Waste Frying Oil)

เนื่องจากต้นทุนการผลิตจะขึ้นอยู่กับราคาของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต ซึ่งที่ผ่านมานิยมใช้น้ำมันพืชใหม่ (Fresh Vegetable Oil) มาผลิตเป็นไบโอดีเซล ในแง่ของร้อยละของผลได้ (Yield) นั้นค่อนข้างดี แต่ราคาของน้ำมันพืชก็ยังคงสูงอยู่ ดังนั้นเพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล การนำน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วมาเป็นวัตถุดิบจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีราคาถูกมากเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชใหม่ นอกจากนี้ยังมีปริมาณมาก หาได้จากร้านอาหาร หรือตามบ้านเรือนต่างๆ ทั้งยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม ที่เกิดขึ้นจากการทิ้งน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วลงในแหล่งน้ำอีกด้วย ซึ่งที่ผ่านมามีเพียงการนำน้ำมันเหล่านี้ไปผสม

กับอาหารสัตว์เท่านั้น ทำให้เหลือทิ้งอีกเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการนำน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลจะทำให้เกิดประโยชน์คุ้มค่าทั้งในแง่ของ เศรษฐศาสตร์และ สิ่งแวดล้อม

1. คำนิยาม

น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว หมายถึงน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมอาหาร เป็นน้ำมันพืชรวมไม่แยกชนิดของน้ำมัน โดยส่วนใหญ่เป็นน้ำมันปาล์ม และส่วนมาก กระบวนการผลิตอาหารที่มีน้ำมันเหลือเป็นจำนวนมากจะเป็นการทอด (พุททชาด และคณะ, 2546)

2. ปริมาณน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว

จากการสำรวจปริมาณการใช้น้ำมันพืชในอุตสาหกรรมอาหารในประเทศไทย ซึ่งเป็น งานวิจัยของ พุททชาด และคณะ (2546) แสดงดังตารางที่ 6 พบว่าจากกระบวนการผลิตจากโรงงาน อุตสาหกรรม และฟาสต์ฟูดทั้งประเทศมีการใช้น้ำมัน 83.15 ล้านลิตรต่อปี และมีน้ำมันเหลือใช้ถึง 16.49 ล้านลิตร คิดเป็นร้อยละ 67 ของปริมาณที่เหลือทิ้งประเทศ

Supple *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยแบ่ง น้ำมันที่ ผ่านการใช้ทอดแล้วเป็น 2 ลักษณะคือ ถ้ามีปริมาณของกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 15 จะ เรียกว่า เกลโล่กรีต (Yellow Grease) และถ้ามีปริมาณของกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 15 จะ เรียกว่า บราวน์กรีต (Brown Grease) สำหรับลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำมันที่ผ่านการ ใช้ทอดแล้วจะแตกต่างกับน้ำมันที่ยังไม่ผ่านความร้อน ดังนั้นจึงต้องศึกษาเกี่ยวกับคุณลักษณะเหล่านี้ และวิธีการปรับปรุงคุณภาพก่อนที่จะนำไปผลิตเป็นไบโอดีเซล

ตารางที่ 6 ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้และปริมาณน้ำมันพืชที่เหลือจากกระบวนการผลิต

ภาค/จังหวัด	จำนวน โรงงาน	น้ำมันพืชที่ใช้		น้ำมันพืชที่เหลือ	
		ลิตร/ปี	ร้อยละ	ลิตร/ปี	ร้อยละ
กรุงเทพมหานคร	464	16,558,267	20	5,310,276	32
ปริมณฑล	137	29,404,612	35	5,778,219	35
ภาคกลาง	47	4,923,024.7	6	1,349,320	8
ภาคตะวันออก	49	22,588,212	27	2,090,434	13
ตะวันออกเฉียงเหนือ	78	1,671,611	2	576,257	3
ภาคใต้	75	3,737,029	5	876,120	5
ภาคเหนือ	55	4,265,067	5	510,050	8
รวม	905	83,147,825	100	16,490,676	100

ที่มา: พุทธชาด และคณะ (2546)

3. ลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว

เนื่องจากการใช้น้ำมันพืชมาประกอบอาหารและใช้ความร้อนที่ต่างกันย่อมส่งผลถึงลักษณะทั้งทางกายภาพและเคมีของน้ำมัน ซึ่งส่วนใหญ่กรรมวิธีในการประกอบอาหารด้วยน้ำมันก็คือ การทอด โดยใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 160 ถึง 200 องศาเซลเซียส และใช้เวลาการทอดช่วงหนึ่ง จากการศึกษาพบว่าลักษณะทางกายภาพของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเปลี่ยนไปคือ ความหนืดเพิ่มขึ้น ความจุความร้อนจำเพาะเพิ่มขึ้น และมีการเปลี่ยนสีของน้ำมันที่เข้มขึ้น น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วจะมีลักษณะทางเคมีที่เปลี่ยนไปเนื่องจากความร้อน ซึ่งก่อให้เกิด Degraded Compound ได้แก่ Fixed Oxidation Compound กรดไขมันอิสระ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ Non-polar Oligomer และ Cyclic Monomers เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการปนเปื้อนของอาหาร และเครื่องปรุงรสอีกด้วย ซึ่งการที่น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วมีคุณสมบัติแตกต่างจากน้ำมันใหม่นี้เอง ทำให้กระบวนการสังเคราะห์เป็นสารเอสเทอร์ จึงมีความแตกต่างจากการผลิตเอสเทอร์ด้วยน้ำมันพืชใหม่ไปบ้าง (สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2547)

จากการศึกษาของ Mittelbach and Enzelsberger (1999) ทำการทดลองโดยให้ความร้อนกับน้ำมันงุ่นที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วจึงนำน้ำมันงุ่นที่ผ่านความร้อนนี้มาทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง เมื่อวิเคราะห์เอสเทอร์ที่ผลิตได้ด้วยวิธี HPSEC Analysis พบว่ามี Dimeric Fatty Acid Methyl Ester และมีสารประกอบโพลิโกเมอร์ (Oligomeric) เกิดขึ้นทำให้น้ำมันมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น และค่าการละลายลดลง นอกจากนี้เอสเทอร์ที่ผลิตได้จากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วจะมีคุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงต่างไป เช่น ความหนืดเพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการเผาไหม้ลดลง ทำให้เกิด Conradson Carbon Residue (CCR) ซึ่งจากผลดังกล่าวจะทำให้เพิ่มปริมาณของกลีเซอรอลและสบู่

4. การบำบัดน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว (Pre-treatment)

เนื่องจากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วมักจะมีสารปนเปื้อนหลายชนิดซึ่งอาจส่งผลถึงคุณภาพของไบโอดีเซล ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพหรือการบำบัดน้ำมันก่อนนำมาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การฉีดด้วยไอน้ำ (Steam Injection) การทำให้เป็นกลางโดยใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟี (Column Chromatography Neutralization) และการระเหยภายใต้สุญญากาศ (Film Vacuum Evaporation) ซึ่งวิธีการเหล่านี้จะช่วยให้น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วมีความบริสุทธิ์มากขึ้น เพื่อนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่อไป โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Supple *et al.* (2002) ได้ศึกษาการบำบัดน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วด้วยการฉีดด้วยไอน้ำ การทำให้ตกตะกอน และการกลั่น ตามด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยเรียกว่าบำบัดครั้งที่ 1 และทำซ้ำตามวิธีการเดิมในการบำบัดครั้งที่ 2 ซึ่งผลจากการบำบัดปรากฏว่าลักษณะทางกายภาพและเคมีที่ต่างไปจากก่อนการบำบัดให้ผลดังตารางที่ 7

ลักษณะสำคัญที่เปลี่ยนไปของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วหลังการปรับปรุงคุณภาพคือ ปริมาณความชื้นลดลง ปริมาณกรดไขมันอิสระลดลง ความหนืดลดลง และมีค่าพลังงานความร้อน (Energy Value) มากขึ้น และเมื่อนำน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วที่ผ่านการบำบัดมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ

6:1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละของผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันที่ยังไม่ผ่านกระบวนการบำบัดจากร้อยละ 67.5 ไปเป็นร้อยละ 83.5

ตารางที่ 7 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วก่อนและหลังการบำบัด

คุณสมบัติ	ตัวอย่างที่ 1			ตัวอย่างที่ 2		
	ไม่ได้ บำบัด	บำบัด ครั้งที่ 1	บำบัด ครั้งที่ 2	ไม่ได้ บำบัด	บำบัด ครั้งที่ 1	บำบัด ครั้งที่ 2
ปริมาณน้ำ (ร้อยละ)	1.1	0.5	0.4	1.4	0.6	0.4
ความหนาแน่น (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	0.937	0.925	0.921	0.39	0.929	0.922
ความหนืดแบบคินแมติก (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)	190.2	130.1	85.3	201.3	110.2	70.1
ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	5.3	4.4	3.9	6.3	4.9	4.3
ค่าไอโอดีน	104.3	103.7	105.2	115.3	117.2	116.2
Peroxide Value (meq/kg)	5.6	5.3	4.6	6.3	5.7	4.4
ค่าสaponification	204.3	194.2	184.2	195.1	194.3	193.9
Unsaponifiable Matter (ร้อยละน้ำหนักต่อน้ำหนัก)	3.9	2.7	1.9	4.9	3.0	2.1
ค่าพลังงานความร้อน (กิโลจูลต่อกรัม)	37.2	38.8	38.6	37.9	38.3	39.1

ที่มา: Supple *et al.* (2002)

Ki-Teak *et al.* (2002) ได้ทดลองใช้วิธีการบำบัดน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วด้วยวิธีการแยกสารโดยใช้คอลัมน์ (Column Chromatography) จากการทดลองพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการนี้จะทำให้น้ำมันมีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยทำการทดลองกับไขมันที่ได้จากร้านอาหารที่มีปริมาณ

กรดไขมันร้อยละ 10.6 และมีปริมาณน้ำร้อยละ 0.2 ไหลผ่านคอลัมน์ที่บรรจุร้อยละ 50 ของแมกนีเซียมซิลิเกต (Magnesium Silicate) กับร้อยละ 50 ของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) หลังจากผ่านกระบวนการแล้ว สามารถลดกรดไขมันอิสระจากร้อยละ 10.6 เป็นร้อยละ 0.23 และลดปริมาณน้ำจากร้อยละ 0.2 เป็นร้อยละ 0.02 ซึ่งก่อนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน มีค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 25 แต่หลังการปรับปรุงจะมีค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 96

Cvengros and Cvengrosova (2004) ได้ทำการทดลองนำน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วซึ่งผ่านการบำบัดมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอล โดยทำการทดลองแบบสองขั้นตอน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที โดยขั้นตอนแรกจะทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันถูกทำให้เป็นกลางกับเบสก่อนและถูกแยกออกไปในรูปของสบู่ เนื่องจากน้ำมันจะมีปริมาณพอลิเมอร์ (Polymer) ผสมอยู่จึงต้องใช้ถ่านกัมมันต์ (Activated Charcoal) กำจัดพอลิเมอร์ออกโดยวิธีการดูดซับ (Adsorption) นอกจากนี้วิธีการระเหยภายใต้สุญญากาศ (Film Vacuum Evaporation) ก็มีความเหมาะสมต่อการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยทำการระเหยนํ้าที่อุณหภูมิ 159 องศาเซลเซียส และความดัน 20 มิลลิบาร์ (mbar) ส่วนการทำให้ความเป็นกรดของน้ำมันลดลง (Deacidification) นั้นต้องทำที่อุณหภูมิ 200 - 280 องศาเซลเซียส และความดัน 0.1 - 8 มิลลิบาร์ ภายหลังการบำบัดน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว พบว่าเกิดร้อยละของผลได้เป็นไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 96

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

วิธีการต่างๆไปที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีอยู่ด้วยกันหลายวิธีได้แก่ การใช้โดยตรงและผสมตามสัดส่วน (Direct Use and Blending) ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal Cracking or Pyrolysis) และทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยรายละเอียดในการผลิตไบโอดีเซลของแต่ละวิธีมีดังต่อไปนี้

1. การใช้โดยตรงและผสมตามสัดส่วน (Direct Use and Blending)

มนุษย์เริ่มมีความสนใจในการใช้น้ำมันจากพืชมาทดแทนน้ำมันจากฟอสซิลประมาณหนึ่งร้อยปีมาแล้ว มีการประชุมนานาชาติเกี่ยวกับพืชและน้ำมันพืชครั้งแรก (The International Conference on Plant and Vegetable Oils) เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงจัดขึ้นที่ Fargo, North Dakota ในปี 1982 สำหรับงานวิจัยที่ทำการศึกษเกี่ยวกับวิธีการนี้ได้แก่

Anon (1982) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วร้อยละ 95 กับน้ำมันดีเซล ร้อยละ 5 ผสมกัน โดยให้ความร้อนกับน้ำมันผสมแล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง พบว่าไม่มีปัญหาการเกิดคราบแข็งและตะกอนคาร์บอนกับเครื่องยนต์

Adams *et al.* (1983) ได้ทำการทดลองผสมน้ำมันถั่วเหลืองกับน้ำมันดีเซลหมายเลข 2 ในอัตราส่วนหนึ่งต่อสองและหนึ่งต่อหนึ่ง แล้วทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เป็นเวลา 600 ชั่วโมง พบว่าที่อัตราส่วนหนึ่งต่อหนึ่ง ทำให้น้ำมันหล่อลื่นหนืดและเกิดเจลขึ้น แต่ไม่พบปัญหากับการผสมที่อัตราส่วนหนึ่งต่อสองจึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ทางการเกษตรได้

Strayer *et al.* (1983) พบว่าเมื่อผสมน้ำมันคาโนลา (Canola Oil) เข้ากับเอทานอลร้อยละ 10 ความหนืดของน้ำมันที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส จะลดลงเหลือ 21.15 เซ็นติพอยส์ จากเดิมน้ำมันคาโนลาที่มีความหนืดเท่ากับ 37.82 เซ็นติพอยส์ นอกจากนี้ได้ทำการผสมน้ำมันดีเซลเข้ากับน้ำมันคาโนลาในสัดส่วนต่างๆ กัน ซึ่งผลปรากฏว่าความหนืดของน้ำมันคาโนลาลดลงจากเดิมคือ 100 เซ็นติพอยส์ ที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส เป็น 40 และ 19 เซ็นติพอยส์ เมื่อผสมเข้ากับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนที่น้ำมันคาโนลาต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 75 ต่อ 25 และ 50 ต่อ 50 ตามลำดับ

Ziejewski *et al.* (1986) ผสมน้ำมันเมล็ดทานตะวันร้อยละ 25 กับน้ำมันดีเซล พบว่ามีความหนืดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เท่ากับ 4.88 เซ็นติพอยส์ ซึ่งตามมาตรฐาน ASTM กำหนดไว้ว่าความหนืดจะต้องไม่เกิน 4 เซ็นติพอยส์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์จึงมีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงไม่เหมาะสมสำหรับการใช้เป็นเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ดีเซล ตัวอย่างเช่น มีความหนืดสูง มีองค์ประกอบของอนุภาคที่เป็นกรด ในขณะที่เดียวกันก็เกิดปัญหาในการก่อตัวสะสมของยางเหนียวจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและได้รับความร้อนสูงในระหว่างการกักเก็บ ขนส่ง และกระบวนการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์เป็นสาเหตุ

ต่อเนื่องทำให้เกิดคราบแข็ง และตะกรันคาร์บอน ดังนั้นถึงแม้ว่าจะมีการทดลองแล้วว่าสามารถใช้กับเครื่องยนต์ได้ แต่ว่าก็ไม่ได้ได้รับความนิยมและสนใจมากในขณะนั้น น้ำมันที่ได้จากพืชจะถูกนำมาใช้ก็ต่อเมื่อมีเหตุจำเป็นหรือสถานการณ์ฉุกเฉินเท่านั้น (Ma and Hanna, 1999)

2. ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูง ดังนั้นจะใช้วิธีการไมโครอิมัลชันเพื่อลดความหนืดของน้ำมัน โดยทำให้ของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ ของเหลวไมโครอิมัลชันหมายถึง การที่คอลลอยด์กระจายตัวอยู่ในสภาวะสมดุลของระบบสองวัฏภาคระหว่างน้ำและน้ำมัน (Schwab *et al.*, 1987) ซึ่งอิมัลชันที่เกิดขึ้นนี้จะมีขนาดทั่วไปเท่ากับ 1 - 150 นาโนเมตร สามารถเตรียมได้จากการผสมน้ำมันพืชกับเอสเทอร์ โดยมีการใช้ตัวทำละลายร่วม หรือเตรียมจากน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์โดยมีการใช้สารลดแรงตึงผิวในสัดส่วนที่เหมาะสม ซึ่งทำให้ระบบมีเสถียรภาพ อาจจะผสมหรือไม่ผสมน้ำมันดีเซลลงไปในของเหลวไมโครอิมัลชันก็ได้ โดยปริมาณแอลกอฮอล์ที่ผสมในของเหลวไมโครอิมัลชันทำให้ค่าความร้อนจำเพาะในของเหลวนี้มีค่าน้อยกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้ระบบการเผาไหม้ของเครื่องยนต์มีอุณหภูมิต่ำลง จึงพบปัญหาเกี่ยวกับการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์

3. กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal Cracking or Pyrolysis)

กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน หรือ ไพโรไลซิส หมายถึงการแปลงสภาพจากสารชนิดหนึ่งไปเป็นสารอื่น โดยการใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ SiO_2 หรือ Al_2O_3 และไม่ใช้ออกซิเจนหรือออกซิเจนในช่วงอุณหภูมิ 450–850 องศาเซลเซียส สารที่สามารถนำมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันตามธรรมชาติ (Sonntag, 1979) เมื่อไขมันถูกไพโรไลซิสจะกลายเป็นสารประกอบที่มีขนาดเล็กลงส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น อัลเคน อัลคีน กรดคาร์บอกซิลิก อะโรมาติกและผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (Weisz *et al.*, 1979) มีการทำไพโรไลซิสครั้งแรกเพื่อสังเคราะห์ปิโตรเลียมจากน้ำมันพืช ตั้งแต่สงครามโลกครั้งที่ 1 โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Schwab *et al.* (1988) ทำการศึกษาโดยใช้ไขมันถั่วเหลืองและน้ำมันดอกคำฝอยซึ่งมีปริมาณกรดไขมันสูงมาทำการไพโรไลซิส เมื่อใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นสารตั้งต้นพบว่าได้

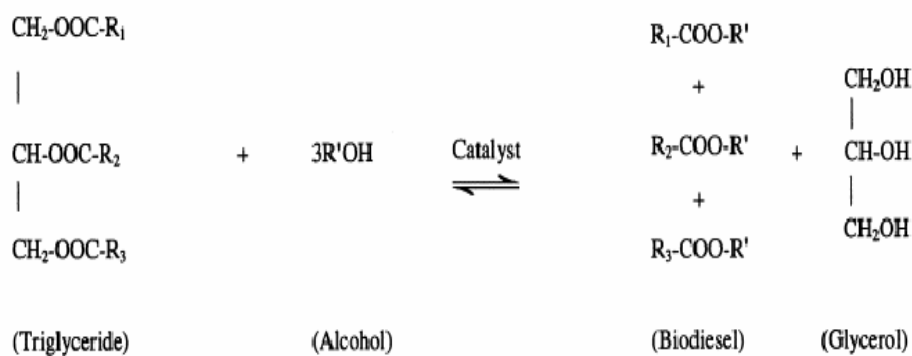
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 73 - 77 และเมื่อนำน้ำมันดอกคำฝอยเป็นสารตั้งต้นได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 80 - 88 โดยสารหลักที่ได้คือ อัลเคน และอัลคีน ซึ่งมีปริมาณเป็น 60 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักสารทั้งหมด ส่วนกรดคาร์บอกซิลิกมีปริมาณ 9.6 - 16.1 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักสารทั้งหมด

นอกจากนี้ Pioch *et al.* (1993) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เพื่อผลิตสารที่เป็น แก๊สของเหลว และของแข็งที่มีโมเลกุลเล็กลง

ข้อเสียของกระบวนการไพโรไลซิสคือ ต้องใช้ความร้อนสูงทำให้เกิดผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมได้ นอกจากนี้กระบวนการนี้มักจะเป็นการผลิตเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติเหมือนแก๊สโซลีนมากกว่าดีเซล

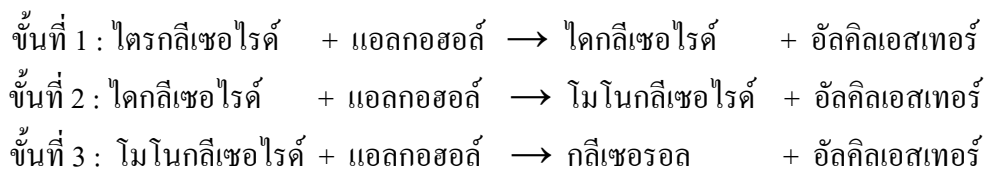
4. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน หรือแอลกอฮอล์ไลซิส หมายถึงปฏิกิริยาที่ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) และมีผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแสดงได้ดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีด้วยกัน 3 ขั้นตอนเกิดขึ้นต่อเนื่องกัน แสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

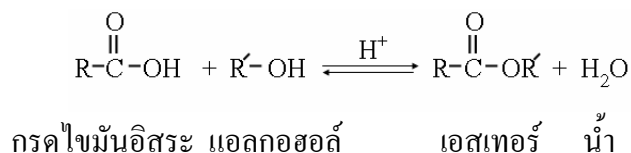
ที่มา: Fukuda *et al.* (2001)

เริ่มจากไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ จากนั้นไดกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนต่อเป็นโมนอกลิเซอไรด์ และโมนอกลิเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนเป็นกลีเซอรอล ซึ่งในแต่ละขั้นตอนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์หนึ่งโมเลกุล (Fukuda *et al.*, 2001) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าจนผลิตภัณฑ์เกิดมากขึ้น จึงจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปในการทำปฏิกิริยา แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และเอมิลแอลกอฮอล์ โดยที่เมทานอล และเอทานอลจะนิยมใช้มากที่สุด ข้อดีของการใช้เอทานอล คือ เอทานอลสามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ส่วนเหตุผลที่นิยมใช้เมทานอลเป็นเพราะว่า เมทานอลมีราคาถูก และมีข้อได้เปรียบทางโครงสร้างโมเลกุล เนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้นที่สุดและมีขั้วส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เอทานอล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด เพราะเบสมีราคาถูก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น และให้ปริมาณอัลคิลเอสเทอร์ที่สูง แต่การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีข้อจำกัดสำหรับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง เช่นน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว หรือน้ำมันพืชที่ยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่น เนื่องจากกรดไขมันอิสระในน้ำมันจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสบู่โดยปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการและไบโอดีเซลที่ผลิตได้ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้ (Kusdiana and Saka, 2004)

ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันก่อน ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสมกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วนี้คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน โดยขั้นตอน

แรกจะเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่มากในน้ำมันจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน แสดงดังภาพที่ 5 ส่วนในขั้นตอนที่ 2 จะเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสเพื่อให้เกิดเมทิลเอสเทอร์ หรือไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน



ภาพที่ 5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้โดยวิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งชนิดที่เป็น กรด เบส ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์ และเอนไซม์ไลเปส ส่วนวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1. วิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1. การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

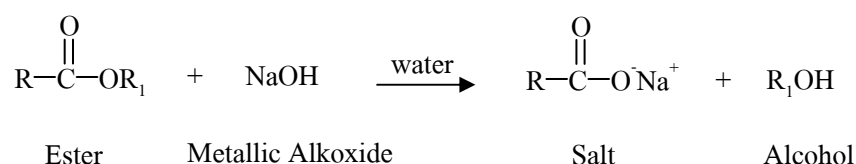
การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นที่นิยมมากในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีราคาถูกและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูง แต่ข้อจำกัดที่สำคัญในการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ปฏิกิริยาจะมีความไวต่อน้ำและกรดไขมันอิสระ โดยน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ขณะที่กรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสโดยให้ความร้อนในปฏิกิริยา หรือเกิดจากเอสเทอร์กับสารละลายเบสโดยมีน้ำร่วมในปฏิกิริยา จะเกิดเป็นสบู่จากปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification) แสดงดังภาพที่ 6 และ 7 การเกิดสบู่ไม่เพียงแต่ทำให้สิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่สบู่จะทำให้เกิดคอลลอยด์ (ของผสมสองชนิดที่ไม่ละลายผสมกัน) ซึ่งเป็นผลทำให้ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์ลดลง ดังนั้นก่อนที่จะนำน้ำมันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมาใช้ ต้องทำการไล่น้ำออกจากวัตถุดิบก่อน และควรที่จะกำจัดกรดไขมันอิสระออกด้วย กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 8 โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากแอลกอฮอล์สูญเสียโปรตอนให้กับตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเบสดังสมการ (ก) หลังจากนั้นแอลกอฮอล์ที่สูญเสียโปรตอนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ (ข) ได้อัลคิลเอสเทอร์และแอนไอออน (Anion) ของไตรกลีเซอไรด์ดังสมการ (ค) ต่อจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับโปรตอนจากสมการ (ก) จะให้โปรตอนกับแอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ (ง) ซึ่งจะทำให้เกิดไตรกลีเซอไรด์ขึ้น หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะกลับเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์อีกครั้งตามสมการ (ก) จนสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลและอัลคิลเอสเทอร์ เบสที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบสสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดถึง 4,000 เท่า เมื่อใช้ในปริมาณที่เท่ากัน (Fukuda *et al.*, 2001) โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

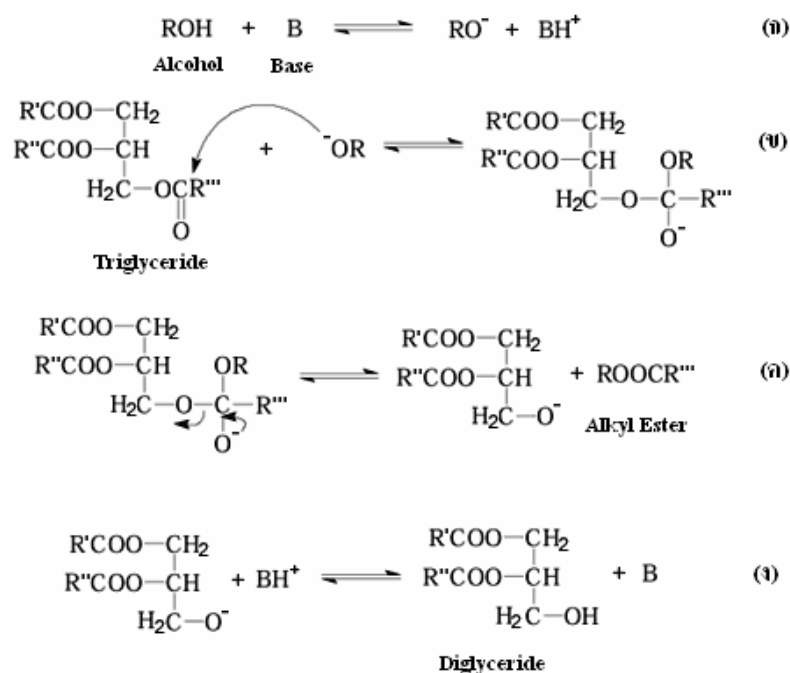
Turck (2002) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะเกิดผลิตภัณฑ์คือสบู่เป็นจำนวนมาก นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยามะทาโนไลซิส (Methanolysis) ของไขวัวเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเกลือ ซึ่งยุ่งยากต่อการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอีกด้วย ดังนั้นวิธีการนี้จึงเหมาะสมกับการใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันคุณภาพดีเท่านั้น ส่วนความเข้มข้นของเบสควรใช้ประมาณ 0.4 - 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน



ภาพที่ 6 ปฏิกิริยาสaponification ของกรดไขมันอิสระ



ภาพที่ 7 ปฏิกิริยาสaponification จากเอสเทอร์



ภาพที่ 8 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

Gryglewicz (1999) พบว่าเมื่อใช้สารประกอบเบสพื้นฐาน (Basic Alkaline-earth Metal Compounds) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำมันงูจะทำให้เกิดเมทอกไซด์ไอออน ในชั้นกลางซึ่งสารพวกนี้ได้แก่ Alkaline-earth Metal Hydroxide Alkoxides และ ออกไซด์ (Oxide) ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้ามาก จึงเกิดการแยกออกเป็น 3 เฟส คือ น้ำมัน เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการแพร่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อทำการศึกษากับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium Oxide) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium Hydroxide) แคลเซียมออกไซด์ (Calcium Oxide) แคลเซียมเมทอกไซด์ (Calcium Methoxide) แบเรียมไฮดรอกไซด์ (Barium Hydroxide) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide) พบว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยมีร้อยละการแปลงผันเป็นเมทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 85 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และร้อยละ 95 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที

ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่ดีในการทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วนั้น นิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และ โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยต่างๆระบุไว้ว่าอาจเร็วกว่าถึง 4,000 เท่า แต่เมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับวัตถุดิบเป็นน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว จะมีปัญหาเกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณของกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับเบสเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเป็นสบู่ ทำให้ยุ่งยากในขั้นตอนการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกลีเซอรอล ทำให้ปริมาณของเอสเทอร์ลดลง นอกจากนี้น้ำก็จะเป็นตัวทำให้เกิดปัญหาที่คล้ายคลึงกัน ดังนั้นควรพิจารณาถึงปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับการนำน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วมาเป็นวัตถุดิบ โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Tomasevic and Siler-Marinkovic (2003) ได้ทำการทดลองนำน้ำมันเมล็ดทานตะวันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วซึ่งมีค่าความเป็นกรดประมาณ 4 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 4.5:1 6:1 และ 9:1 ทำการศึกษาปัจจัย (Parameter) ต่างๆ ประกอบด้วย คุณภาพของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ต่างกัน เมื่อนำเมทิลเอสเทอร์ไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดทานตะวันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว ให้ได้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่มากที่สุดคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จากการศึกษาพบว่าคุณภาพของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วไม่มีผลต่อคุณภาพของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ สำหรับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีประสิทธิภาพดีต่อการทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะมีประสิทธิภาพดีกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Felizardo *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาศักยภาพปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยน้ำมันมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 0.42 - 2.07 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 3.6 - 5.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง

โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อน้ำมันเท่ากับ 0.2 - 1.0 ผลการศึกษาพบว่า เมื่อทำการทดลองกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วซึ่งมีค่าความเป็นกรด 0.42 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม จะได้ปริมาณเอสเทอร์สูงสุด เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 4.8 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันเท่ากับ 0.6

Cetinkaya and Karaosmanoglu (2004) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วกับเมทานอล โดยการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยน้ำมันมีค่าความเป็นกรด 1.24 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเท่ากับ 1:5 - 1:6 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1-2 โดยน้ำหนักน้ำมัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 - 120 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 55 องศาเซลเซียส ผลปรากฏว่า โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีทั้งคู่ สืบเนื่องจากน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบมีปริมาณของกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid) ไม่สูงมาก ดังนั้นจึงไม่เกิดสบู่ขึ้น

Lowe *et al.* (1998) ได้ทำการทดลองผลิตเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการไฮโดรจีเนต (Hydrogenated Soybean) และน้ำมันทอดมันฝรั่ง โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1.43 น้ำมันทอดมันฝรั่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระเท่ากับ 0.1971 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดอิมัลชัน (Emulsion) ในขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์จึงต้องเติมออกทานอล (1-Octanol) และ กรดแทนนิก (Tannic Acid) ลงไปในน้ำที่ใช้ล้างไบโอดีเซลด้วย ผลการทดลองพบว่ามีค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 92

Alcantara *et al.* (2000) พบว่านอกจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้ว การใช้โซเดียมเมทอกไซด์ก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอีกด้วย โดยทำการทดลองกับน้ำมันถั่วเหลืองที่มีค่าดัชนีความเป็นกรด (Acid Index) ร้อยละ 0.47 และไขมันสัตว์ที่มีค่าดัชนีความเป็นกรดร้อยละ 6.8 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 7.5:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 อัตราเร็วการกววน 600 รอบต่อนาที ผลการทดลองพบว่ามีค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซล

เท่ากับร้อยละ 95 ซึ่งตามปกติแล้วไม่ควรใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่น้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 1 แต่เมื่อใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับพบว่าประสิทธิภาพดีกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระเกินร้อยละ 1 นอกจากนี้ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลงมากในช่วงแรกของการทำงานปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ (Fresh Catalyst) แต่เมื่อทำปฏิกิริยาเกิน 1 ชั่วโมงกลับให้ผลที่ใกล้เคียงกัน

Encinar *et al.* (2005) ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมเมทอกไซด์ กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วกับเมทานอล ซึ่งน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.15 โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 3:1 - 9:1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาความเข้มข้นร้อยละ 0.1 - 1.5 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 25 - 65 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่ดีที่สุด คือที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 95

Cerccc *et al.* (2005) ได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอมีนเหลว (Liquid Amine-based) กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วกับเมทานอล พบว่าเอมีนเหลวนอกจากจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่ดีอีกด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีนเหลวที่ใช้ทำการทดลองเปรียบเทียบกันคือ ไดเอทิลามีน (Diethylamine, DEA) ไดเมทิลเอทานอลเอมีน (Dimethylethanol Amine, DMAE) เตตระเมทิลไดอะมิโนอีเทน (Tetramethyl Diaminoethane, TEMED) และเตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetramethylammonium Hydroxide, TMAH) ในปริมาณร้อยละ 25 ผสมกับเมทานอล พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น TMAH ได้ค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซลมากที่สุด เท่ากับร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที

Foidl *et al.* (1996) ศึกษาการนำน้ำมันสบู่ดำมาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้เมทานอลและเอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเตอร์และเอทิลเอสเตอร์

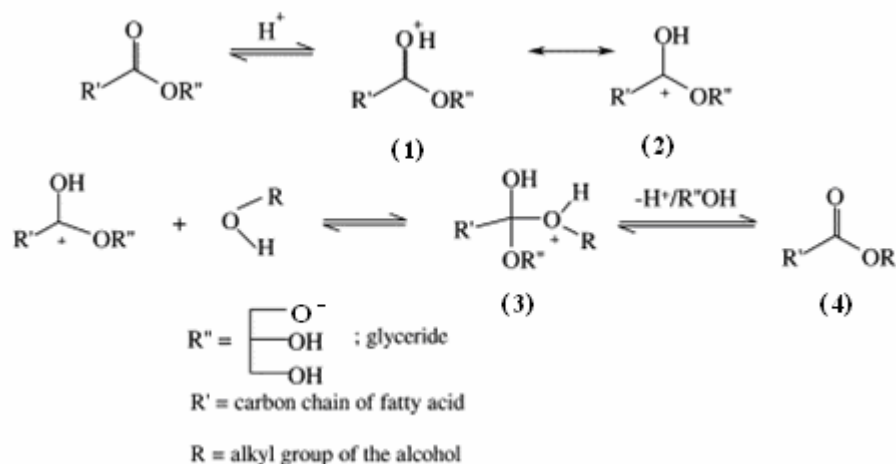
ตามลำดับ โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลได้ดีกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับข้อดีของการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น และเกิดการก่อก้อนน้อยกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนข้อจำกัดของวิธีการนี้คือ กระบวนการต้องการความบริสุทธิ์ของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ทั้งในด้านปริมาณของกรดไขมัน และปริมาณน้ำ ดังนั้นถ้าใช้น้ำมันตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันและมีปริมาณน้ำมากกว่าร้อยละ 0.3 ของน้ำหนักน้ำมัน ควรทำให้เกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดก่อน แล้วจึงใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อมา (Freedman *et al.*, 1984)

4.1.2. การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลมีข้อดีคือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก และสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีมากในน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วให้เป็นเอสเทอร์ได้ นอกจากนี้สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย แสดงดังภาพที่ 9

โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาคือ เริ่มจากหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Group) ของโมโนกลีเซอไรด์รับโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดตามภาพในขั้นที่ (1) หลังจากเสร็จสิ้นขั้นที่ (1) แล้วจะทำให้โมเลกุลเกิดการจัดตัว ดังขั้นที่ (2) ส่วนในขั้นที่ (3) แอลกอฮอล์จะเข้ามาทำปฏิกิริยากับโมเลกุลแล้วจะกำจัดกลีเซอรอลและโปรตอนออก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ในขั้นที่ (4) ส่วนกรดที่นิยมใช้ ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก และกรดซัลโฟนิก



ภาพที่ 9 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

จากการศึกษาของ Freedman *et al.* (1986) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืช เท่ากับ 30:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 99 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แต่เมื่อใช้บิวทานอลเป็นแอลกอฮอล์ เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 117 องศาเซลเซียส จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 3 ชั่วโมง และเมื่อใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 78 องศาเซลเซียส จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง

Mohamad *et al.* (2002) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟิวริก พบว่ากรดซัลฟิวริกมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า

ธีรศักดิ์ และเอกรัตน์ (2549) ได้ทำการศึกษานิตของกรดได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก กรดอะซิติก กรดไนตริก และ กรดฟอสฟอริก เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ พบว่ากรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่ดีสุดในการทำปฏิกิริยา

การเลือกใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเหมาะสมกับการใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเป็นวัตถุดิบ ซึ่งมีงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

Canakci and Gerpen (1999) ทำการทดลองโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของการใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเท่ากับ 1:3.3 – 1:30 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 25 - 60 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเท่ากับร้อยละ 1 - 5 โดยน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระเท่ากับร้อยละ 0 - 33 ได้ร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซล แสดงในตารางที่ 8 จากข้อมูลในตารางพบว่าการทดลองโดยใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 5 และมีปริมาณน้ำมากกว่าร้อยละ 0.5 จะมีค่าร้อยละการแปลงผันของไบโอดีเซลน้อยกว่าร้อยละ 90 ซึ่งปริมาณน้ำที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลจะเป็นตัวขัดขวางการทำปฏิกิริยา และพบว่าปริมาณของแอลกอฮอล์ที่สูงขึ้นจะช่วยเพิ่มค่าร้อยละการแปลงผันของไบโอดีเซลมากขึ้น และเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 48 ชั่วโมง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 25 องศาเซลเซียส มีการแยกเอาของแข็งออกโดยวิธีการทำให้ตกตะกอนและกรองออกจากผลการทดลองพบว่า ถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ปริมาณเอสเทอร์สูงกว่าการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นเมื่อใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ แต่การใช้กรดจะต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าการใช้เบสมาก และเมื่อมีการนำไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากวิธีนี้มาทดสอบใช้กับเครื่องยนต์พบว่าไม่มีปัญหาเกิดขึ้นระหว่างการสตาร์ท การเดินเครื่อง และไม่มีการเกิดควัน

Nye *et al.* (1983) ทำการทดลองกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วซึ่งได้จากร้านอาหารในมหาวิทยาลัย Guelph ในประเทศแคนาดา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดซัลฟิวริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กับน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการไฮโดรจีเนตเป็นบางส่วน (Partially Hydrogenated Soybean Oil) และเนยเทียม ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์คือ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 2-เอทอกซีเอทานอล พบว่าได้ปริมาณเอสเทอร์แสดงดังตารางที่ 9

ตารางที่ 8 ผลจากการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
ของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวแปร ที่ศึกษา	อัตราส่วน โดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)	ความเข้มข้น ของ กรด ซัลฟิวริก (ร้อยละ)	กรดไขมัน อิสระ (ร้อยละ)	อุณหภูมิ (° C)	เวลาใน การทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาณ น้ำ (ร้อยละ)	ร้อยละ การ แปลง ผัน
อุณหภูมิ	6:1	3	0	25			10
				45	48	0	55
				60			85
เวลาในการทำ ปฏิกิริยา	6:1	3	0	60	48	0	88
					96		95
	3.3:1						77
อัตราส่วนโดย โมล	3.9:1						80
	6:1	3	0	60	48	0	87
	20:1						95
	30:1						98
ความเข้มข้น ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา		1					72
	6:1	3	0	60	48	0	88
		5					95
			5				90
			10				88
กรดไขมัน อิสระ	6:1	3	15	60	96	0	80
			20				73
			33				60
						0.1	92
						0.5	90
ปริมาณน้ำ	6:1	3	0	60	96	1	82
						3	32
						5	5

ที่มา: Canakci and Gerpen (1999)

ตารางที่ 9 ปริมาณเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วที่
สภาวะการทดลองต่างๆ

ชนิดของแอลกอฮอล์	อัตราส่วนโดย โมล (แอลกอฮอล์: น้ำมัน)	อุณหภูมิ (°C)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ปริมาณเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
					2 วัน ที่ 25 °C	7 วัน ที่ 25 °C
เมทานอล	3.6:1	65	40	0.1% H ₂ SO ₄	79.3	64.0
		50	24	0.4% KOH	91.9	85.3
เอทานอล	3.6:1	73	40	0.1% H ₂ SO ₄	66.9	54.8
		50	24	0.4% KOH	28.9	-
1-โพรพานอล	3.5:1	90	40	0.1% H ₂ SO ₄	92.2	76.2
		50	24	0.4% KOH	42.7	-
2-โพรพานอล	3.5:1	80	40	0.1% H ₂ SO ₄	78.7	54.4
		50	24	0.4% KOH	51.2	-
1-บิวทานอล	3.6:1	105	40	0.1% H ₂ SO ₄	78.1	61.9
		50	24	0.4% KOH	59.5	-
2-เอทอกซีเอทานอล	4.2:1	125	40	0.1% H ₂ SO ₄	53.5	39.2
		50	24	0.4% KOH	37.0	-

ที่มา: Nye *et al.* (1983)

ข้อเสียของการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำมาก ดังนั้นจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน

4.1.3. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst)

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เบสและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีข้อยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ และเกิดมลพิษจากน้ำเสียจากการล้างตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์จึงถูกพัฒนาขึ้นมา โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

Dossin *et al.* (2006) พบว่าข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือ ประหยัดต้นทุน ง่ายต่อการแยกออกจากของผสมโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีการกักกร่อนน้อยและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

Al-Widyan and Al-Shyokh (2002) ศึกษาเปรียบเทียบแอคติวิตี (Activity) ของกรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริก เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ น้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว พบว่ากรดทั้ง 2 ชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ส่วนการใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะช่วยให้ลดระยะเวลาที่ต้องการใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการใช้กรดลิวอิส (Lewis Acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแคลเซียมผสมแบเรียมอะซิเตต จากผลการทดลองพบว่าไม่ทำให้เกิดสบู่ และอัตราส่วนที่เหมาะสมของ แคลเซียมต่อแบเรียมอะซิเตตคือ 3:1 ถ้าใช้อัตราส่วนที่มากกว่านี้จะทำให้เกิดเกลือ โดยใช้อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 200 - 250 องศาเซลเซียส และใช้ความดัน 400 - 600 ปิเอสไอ (psi) อย่างไรก็ดี ตามข้อเสียของวิธีนี้ก็คือ แบเรียมอะซิเตตจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

Rose and Norris (2002) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมผสมแบเรียมอะซิเตต ได้ผลการทดลองตามตารางที่ 10 พบว่าจากสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง ได้ปริมาณไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 87 ถึง 94

Di Serio *et al.* (2005) ได้ศึกษาในเรื่องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ แคลเมียม แมงกานีส ตะกั่ว และสังกะสี ในรูปของสเตียเรต และอะซิเตต โดยใช้อัตราส่วนของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1:12 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 200 นาที และทำการศึกษาผลจากปริมาณ กรดไขมันอิสระ และปริมาณน้ำในน้ำมันต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลอง พบว่า สเตียเรตจะมีประสิทธิภาพมากกว่าอะซิเตต เนื่องจากสามารถละลายได้ดีในน้ำมัน เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ Bronsted Acid ที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนของน้ำมันต่อ แอลกอฮอล์ที่ต่ำกว่าจะเห็นได้ว่า Homogeneous Acid จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต่อปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง แต่มีข้อเสียคือ ปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้า ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นสูง อุณหภูมิที่สูง และมีความยุ่งยากใน การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์อีกด้วย

ตารางที่ 10 ปริมาณเอสเทอร์จากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้
ทอดแล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

อัตราส่วนโดยโมล เมทานอล: น้ำมัน	ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	สภาวะ	ปริมาณเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
0.2 - 0.28	0.01% - 2% KOH	1 - 2	ไม่ให้ความร้อน	83 - 92
	0.12%		อุณหภูมิ	
0.38	Barium Acetate	2 - 3	200 - 250 °C	87 - 94
	0.34%		ความดัน	
	Calcium Acetate		400 - 600 psi	

ที่มา: Rose and Norris (2002)

ปัจจุบันนักวิจัยได้หันมาสนใจศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็งกับน้ำมันที่มีคุณภาพต่ำ เนื่องจากมีข้อดีคือ เหมาะกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งได้ดีทั้งกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนี้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายอีกด้วย

4.1.4. การใช้เอนไซม์ไลเปส

จากความต้องการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด หรือการเกิดสบู่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกับน้ำมันที่คุณภาพไม่ดี ยุ่งยากต่อการแยกกลีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบ นอกจากนี้ยังสิ้นเปลืองพลังงานในส่วนของการกวน การใช้อุณหภูมิที่สูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพหรือเอนไซม์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความเหมาะสมต่อการนำวัสดุคายเป็นน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว

เอนไซม์ไลเปสจัดเป็นเอนไซม์ประเภท Triacylglycerol Acylhydrolases ตาม The International Union of Biochemistry (IUB) System ไลเปสที่แท้จริง (True Lipase) จะทำหน้าที่เร่งการย่อยสลายของโมเลกุลน้ำมันและไขมัน (Triacylglycerol) ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรด

ไขมันอิสระ กลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล ไลเปสสามารถพบได้ทั่วไปทั้งใน พืช สัตว์ และจุลินทรีย์ โดยจุลินทรีย์เป็นแหล่งเอนไซม์ไลเปสที่สำคัญ เนื่องจากผลิตได้ง่าย การที่ ไลเปสมีคุณสมบัติที่มีความคงทนต่อความเป็นกรด เบส อุณหภูมิสูง และมีความจำเพาะต่อ สับสเตรท (Substrate) หลายชนิด จึงมีการนำเอนไซม์ชนิดนี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมหลายชนิด ได้แก่ อุตสาหกรรมยาฆ่าแมลง น้ำยาซักล้าง เชื้อเพลิงชีวภาพ อาหาร เครื่องสำอาง และยา (Betigeri and Neau, 2002) ไลเปสได้รับความสนใจในการศึกษาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ใน เทคโนโลยีชีวภาพ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิตตาม ธรรมชาติ มีความสามารถในการย่อยสลายไขมันโดยมีน้ำเข้าร่วมทำปฏิกิริยา (Hydrolysis) นอกจากเอนไซม์ไลเปสจะช่วยย่อยสลายไขมันที่มีโครงสร้างทางเคมีจำเพาะเจาะจงแล้ว เอนไซม์ ไลเปสยังสามารถสังเคราะห์เอสเทอร์ได้หลายชนิดขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ (คุชฎี, 2549) จากรายงานการวิจัยในหลายๆ ฉบับ พบว่าเอนไซม์ไลเปสสามารถให้ร้อยละการ แปลงผันเป็นไบโอดีเซลได้สูง โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

Nelson *et al.* (1996) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมัน กับแอลกอฮอล์สายโซ่สั้นโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีประสิทธิภาพที่ดี โดย พบว่ามีร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงสุดเท่ากับร้อยละ 94.8 ถึง 98.5

Sei Selmi and Thomas (1998) ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ของน้ำมันเมล็ดทานตะวันกับเอทานอล โดยใช้เอนไซม์ไลเปสจาก *Rhizomucor miehei* (Lipozyme) พบว่าได้ร้อยละของผลได้เท่ากับร้อยละ 83

Dossat *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของ น้ำมันเมล็ดทานตะวันโดยใช้เอนไซม์ตรึงรูปในสารละลายอินทรีย์ n-Hexane พบว่าเมื่อใช้สารตั้ง ต้นในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเท่ากับ 1:3 จะให้ปริมาณเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ ร้อยละ 65

เนื่องจากไลเปสยังมีราคาสูงอยู่ จึงยังไม่เป็นที่นิยมมากนัก ในปัจจุบันได้มีการ ประยุกต์ใช้คือ ขั้นตอนแรกจะใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะให้ผลผลิตไม่สูงมากนัก หลังจากนั้น จึงใช้เอนไซม์ไลเปสเข้าทำปฏิกิริยาต่อเพื่อให้ร้อยละการแปลงผันสูงขึ้น ซึ่งวิธีนี้ทำให้สามารถลด ต้นทุนในส่วน of เอนไซม์ไลเปสได้

4.1.5. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน (Two-step Catalyzed Process)

เนื่องจากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วจะมีปริมาณของกรดไขมันอิสระสูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเบสหรือกรด อย่างใดอย่างหนึ่งจะไม่ให้ผลดีเท่าที่ควร ดังนั้นวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนจึงถูกพัฒนามาจากวิธีดั้งเดิม เนื่องจากจะมีประสิทธิภาพต่อน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วมากกว่า โดยขั้นตอนแรกจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน จนปริมาณของกรดไขมันอิสระน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 1 ต่อมาในขั้นตอนที่ 2 จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเบสสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้คือ

Dorado *et al.* (2003) ซึ่งทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วหลายชนิด เช่น น้ำมันปาล์ม และน้ำมันที่ผ่านการไฮโดรจิเนตแล้ว (Hydrogenated Oil) ของประเทศบราซิล ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 5.12 น้ำมันมะกอกของประเทศสเปน มีกรดไขมันอิสระร้อยละ 2.24 และน้ำมันผสมจากประเทศเยอรมัน มีกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.28 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน ซึ่งขั้นตอนแรกต้องทำให้น้ำมันที่มีค่าความเป็นกรดสูงให้เป็นกลางก่อนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่อ โดยน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 3 จะมีร้อยละการแปลงผันเป็นไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 88 – 95

Canakci and Gerpen (2001) ได้พัฒนาวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจนปริมาณของกรดไขมันอิสระน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 1 ต่อมาจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่อ โดยทำการศึกษาที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยากรดเท่ากับร้อยละ 0 5 15 และ 25 โดยน้ำหนักน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 15 30 และ 60 นาที สำหรับวัตถุดิบ 4 ชนิดคือ น้ำมันถั่วเหลืองผสมกับกรดปาล์มมิติก (Palmitic) ร้อยละ 20 น้ำมันถั่วเหลืองผสมกับกรดปาล์มมิติก ร้อยละ 40 เกล็ดโลกรีสที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 12 และ บรอนน์กรีสที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 33 เพื่อใช้แทนน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว ทำปฏิกิริยากับเมทานอลและเอทานอล ผลการศึกษาพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนจะช่วยเพิ่มปริมาณเอสเทอร์ โดยความเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นจะสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้เร็วกว่าการใช้เมทานอล ซึ่งสามารถลดปริมาณ

กรดไขมันอิสระในเฮลโลกรีต และ บรอนกรีตได้ จนเหลือน้อยกว่า 2 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม (mg KOH/g) โดยต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันหรือไขมันมากกว่า 40:1 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 1 ชั่วโมง

นอกจากนี้ Titipong *et al.* (2005) ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน และทำการทดลองเพิ่มเติมในส่วนของการผสมแอลกอฮอล์ 2 ชนิด คือ เมทานอลและเอทานอลเข้าด้วยกัน พบว่าละลายในน้ำมันได้ดีขึ้น ส่งผลให้ปริมาณเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 90

Lepper and Friesenhagen (1986) ได้ทำการทดลองกับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค (*p*-Toluene Sulfonic Acid) และ กรดอัลคิลเบนซีนซัลโฟนิค (Alkyl Benzene Sulfonic Acid) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 50 - 100 องศาเซลเซียส ความดันไม่เกิน 5 บาร์ ต่อมาจึงใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทิลเลต (Sodium Methylate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ ซึ่งวิธีการนี้สามารถแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ง่าย

Wang *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วซึ่งมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 75.92 ± 0.036 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม โดยขั้นตอนแรก นำน้ำมันดังกล่าวมาทำปฏิกิริยากับเฟอริกซัลเฟตร้อยละ 2 โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:10 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 95 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง จากนั้นในขั้นตอนที่สอง จะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนแรกไปทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไตรกลีเซอไรด์ต่อเมทานอลเป็น 1:6 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ได้ปริมาณเอสเทอร์ร้อยละ 97.02 วิธีนี้พบว่าการใช้เฟอริกซัลเฟตแทนกรดซัลฟิวริกเป็นสิ่งที่ดีต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจากเฟอริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายน้ำ

Ghadge and Raheman (2005) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมัน Mahua (*Madhuca Indica*) ซึ่งน้ำมันชนิดนี้มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงถึง 19 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้วิธีการผลิตแบบสองขั้นตอน เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน Mahua ให้เหลือน้อยกว่า

1 เปอร์เซ็นต์ โดยขั้นตอนที่ 1 เป็นการทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันกับเมทานอล เพื่อลดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันให้มีปริมาณลดลง โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35 และ 0.40 และใช้กรดซัลฟิวริก 1 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส จากการทดลองในขั้นตอนที่ 1 พบว่า สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน Mahua คือ ใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 0.35 ส่วนในขั้นตอนที่ 2 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้เมทานอลในอัตราส่วนโดยปริมาตร 0.25 และใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส จากการทดลองในขั้นตอนที่ 2 พบว่า ได้ร้อยละของผลได้เป็นไบโอดีเซลถึง 98 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้พบว่าไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมัน Mahua มีคุณสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงอยู่ในมาตรฐาน ASTM 6751-02 และ DIN EN 14214

Ramadhass *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมัน Rubber Seed ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงถึง 17 เปอร์เซ็นต์ จึงเหมาะกับการกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และกำหนดเวลาในการทำปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอน เท่ากับ 30 นาที เริ่มต้นในขั้นตอนที่ 1 เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกลงในน้ำมัน เพื่อให้ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันลดลงน้อยกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์สูงสุด และสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันให้น้อยกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ คือ ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 0.5 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 - 50 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 - 30 นาที ส่วนขั้นตอนที่ 2 เป็นการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่ได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์สูงสุด สำหรับขั้นตอนที่ 2 คือ ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 เท่ากับ 9:1 โซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40-50 องศาเซลเซียส และ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับมาตรฐาน ASTM 6751-02

Tiwari *et al.* (2007) ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนจากน้ำมันสบู่ดำ ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงถึง 14 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถ้าน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำน้ำมันนั้นมาผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดสบู่ขึ้น สบู่จะไปทำให้การแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอลทำได้ยากขึ้น ดังนั้นขั้นตอนแรกควรทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน จากนั้นจึงนำน้ำมันที่ผ่านกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันไปผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งต่อไป ในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน จะใช้การออกแบบการทดลองแบบ Central Composite Rotatable Design (CCRD) ต้องทำการทดลองทั้งหมด 34 การทดลอง ตัวแปร (Factor) ที่ศึกษามี 3 ตัวแปรได้แก่ อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลมี 5 ระดับ คือ 0.20 0.24 0.30 0.36 และ 0.40 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามี 5 ระดับ คือ 1.30 1.36 1.45 1.54 และ 1.6 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเวลาในการทำปฏิกิริยามี 5 ระดับ คือ 30 42.2 60 77.8 และ 90 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำน้ำมันสบู่ดามาทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันตามแผนการทดลองข้างต้น และนำผลการทดลองมาวิเคราะห์ทางสถิติ พร้อมทั้งวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology) โดยใช้รูปแบบ (Model) กำลังสอง (Quadratic Polynomial Equation) มาวิเคราะห์ข้อมูล ผลการวิเคราะห์ได้รูปแบบของสมการกำลังสองดังนี้

$$AV = 265.688 - 236.000M - 307.965C + 0.060T + 136.485M^2 + 98.39C^2 + 3.943E - 004T^2 + 85.908MC - 0.146CT + 0.264MT$$

โดยที่	AV	คือ ค่าความเป็นกรด (Acid Value)
	M	คือ อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล
	C	คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
	T	คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์เชิงถดถอยพบว่า มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination: R^2) เท่ากับ 0.9 ดังนั้นรูปแบบที่ได้จึงมีความเหมาะสมสำหรับการใช้ทำนายค่าความเป็นกรด ผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน เพื่อลดค่าความเป็นกรดของน้ำมัน คืออัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 0.28 ปริมาณ

กรดซัลฟิวริก 1.43 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเวลาในการทำปฏิกิริยา 88 นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 60 องศาเซลเซียส ขั้นตอนสุดท้ายคือ การนำน้ำมันสบู่ดำที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้สภาวะที่เหมาะสม มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ เมื่อใช้เมทานอลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ในอัตราส่วน 0.16 โดยปริมาตร เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.55 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส พบว่าได้ร้อยละของผลได้มากถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ผลการวิเคราะห์ได้รูปแบบของสมการกำลังสองดังนี้

$$\% \text{ Conversion} = 98.309 + 2.513M' - 1.44T' - 0.103M'^2 + 0.012T'^2 + 0.040M'T'$$

โดยที่	% Conversion	คือ เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์
	M'	คือ ปริมาณเมทานอลในขั้นตอนที่ 2
	T'	คือ เวลาในการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2

นอกจากนี้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีคุณสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM 6751-02 และ DIN EN 14214

สำหรับงานวิจัยนี้มีความแตกต่างจากงานวิจัยอื่นๆ คือ จะทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วโดยกระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกจะใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจนปริมาณกรดไขมันอิสระมีค่าประมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์ และขั้นตอนที่สองจะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่หนึ่งมาทำปฏิกิริยาต่อโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้โปรแกรมทางสถิติ MINITAB ในการออกแบบการทดลอง และวิเคราะห์ผลด้วยวิธีการศึกษาลักษณะพื้นผิวตอบสนองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซล

4.2. วิธีการผลิตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical Fluid)

เนื่องจากปัญหาและข้อจำกัดหลายอย่างที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนั้นจึงมีการคิดค้นวิธีการใหม่ที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมา วิธีการนี้คือ การใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต คือ ของไหลที่ ณ ขณะนั้นมีอุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าจุดวิกฤต (Critical Point) ของของไหลนั้น ในกรณีของกระบวนการที่ใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะต้องใช้ความดันและอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สูง โดยมีค่าขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเทอร์โมฟิสิกอล (Thermophysical) ของของไหลนั้น เช่น อุณหภูมิและความดันวิกฤต ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric) ความหนืด ความถ่วงจำเพาะ และความเป็นขั้ว ดังนั้นของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่จะนำมาใช้ควรมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจากจะมีผลต่อจุดวิกฤตของของไหล ถ้าจุดวิกฤตของของไหลมีค่าต่ำจะสามารถถูกนำไปใช้ในกระบวนการที่มีอุณหภูมิและความดันไม่สูงมากนัก เพื่อประหยัดต้นทุนในการผลิต โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Warabi *et al.* (2004) ได้นำน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วซึ่งมีสารปนเปื้อนอื่นๆเป็นจำนวนมากโดยเฉพาะปริมาณของกรดไขมันอิสระและน้ำ โดยทำการผลิตเอสเทอร์โดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล บิวทานอล และออกทานอล ผลการทดลองพบว่าจะให้ปริมาณเอสเทอร์ที่สูงเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1:42 แต่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิ่มตัวจะเกิดช้ากว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัว

นอกจากนี้ Kusdiana and Saka (2004) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบปริมาณเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชนิดต่างๆ โดยวิธีที่ใช้และวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระส่งผลกระทบอย่างมากต่อผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากปฏิกิริยาสaponification ซึ่งเกิดจากกรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับเบสแล้วเกิดเป็นสบู่ ซึ่งปริมาณน้ำก็จะส่งผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์เช่นกัน เมื่อใช้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่กลับพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระ และปริมาณน้ำที่มีอยู่ในน้ำมันไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งผลการทดลองได้แสดงดังตารางที่ 11

Han *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เมทานอลที่สถานะเหนือจุดวิกฤตเป็นสารตั้งต้น และใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1:24 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเมทานอลเท่ากับ 0.1 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 14.3 เมกะปาสกาล และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที ให้ผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 11 เปรียบเทียบปริมาณเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชนิดต่างๆ โดยวิธีที่ใช้และวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

น้ำมันพืช	กรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์		
			ตัวเร่ง ปฏิกิริยาเบส	ตัวเร่ง ปฏิกิริยากรด	ของไหลที่ สถานะเหนือ จุดวิกฤต
Rapeseed Oil	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Palm Oil	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Used Frying Oil	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Waste Palm Oil	> 20.0	> 61.0	No reaction	No reaction	95.8

ที่มา: Kusdiana and Saka (2004)

Demirbas (2002) ระบุว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ใช้เมทานอลที่สถานะเหนือจุดวิกฤตแทน โดยเชื่อว่าสามารถแก้ปัญหาเกี่ยวกับการไม่ผสมกันของเมทานอลกับน้ำมัน ให้เกิดการผสมเป็นเฟสเดียวกัน เนื่องจากความมีขี้ของเมทานอลลดต่ำลงในสถานะเหนือจุดวิกฤต เป็นผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ในเวลาสั้นมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์สามารถทำได้ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิ 350 - 400 องศาเซลเซียส และความดัน 45 - 65 เมกะปาสกาล ซึ่งเป็นสถานะที่ปฏิบัติได้ยากในอุตสาหกรรม นอกจากนี้อุณหภูมิและความดันที่สูงส่งผลให้ต้นทุนผลิตภัณฑ์และการใช้พลังงานสูงขึ้นไปด้วย

สรุปได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องการอุณหภูมิและความดันที่สูงในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยการใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตจะมี 2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นควบคู่กัน คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ โดยวิธีนี้มีข้อดีกว่าวิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่า ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์มากกว่า กระบวนการแยกและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซลทำได้ง่าย และไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของน้ำและกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน นอกจากนี้พบว่าการณ์น้ำในระบบกลับช่วยให้ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลแยกออกจากกันได้ง่ายขึ้น จากการที่ของไหลเหล่านี้มีคุณสมบัติในการแพร่และการถ่ายเทมวลดีกว่าของเหลว ส่วนคุณสมบัติในการทำละลายเทียบกับของเหลวทำให้มีปริมาณผลิตภัณฑ์สูง แต่เนื่องจากความต้องการใช้สถานะในการทำปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิที่สูง จึงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและต้นทุนในการผลิต

จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในข้างต้น พบว่าในแต่ละวิธีจะมีข้อดีและข้อเสียต่างๆ กันและสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ

	กระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา แบบเบส	กระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา แบบกรด	กระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ไลเปส	กระบวนการของไหลที่ สถานะเหนือจุดวิกฤต
อุณหภูมิที่ใช้ ในการ เกิดปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	60 ถึง 70	60 ถึง 90	30 ถึง 40	ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ ที่ใช้ สำหรับเมทานอล คือ 350 องศาเซลเซียส
กรดไขมัน อิสระใน วัตถุดิบ	ทำให้เกิดสบู่และ จะทำให้ร้อยละ การแปลงผัน ลดลง	สามารถ เปลี่ยนเป็นไบโอ ดีเซลได้	สามารถ เปลี่ยนเป็นไบโอ ดีเซลได้	สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอ ดีเซลได้
น้ำในวัตถุดิบ	รบกวนการ เกิดปฏิกิริยา	รบกวนการ เกิดปฏิกิริยา	ไม่มีผลต่อการ ผลิตไบโอดีเซล	ไม่มีผลต่อการผลิตไบโอ ดีเซล

ตารางที่ 12 (ต่อ)

	กระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา แบบเบส	กระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา แบบกรด	กระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ไลเปส	กระบวนการของไหลที่ สถานะเหนือจุดวิกฤต
ปริมาณไบโอ ดีเซล	ปานกลาง	ปานกลาง	สูง	สูง
การแยก กลีเซอรอล	ยาก	ยาก	ง่าย	ง่าย
การเพิ่มความ บริสุทธิ์ให้ไบ โอดีเซล	ใช้กระบวนการชะ ล้างด้วยน้ำร้อนหรือ ใช้กระบวนการล้าง ด้วยน้ำรีเวิร์สออสโม ซิส (น้ำ RO) ซ้ำ ๆ	ใช้กระบวนการชะล้าง ด้วยน้ำร้อนหรือใช้ กระบวนการล้างด้วย น้ำรีเวิร์สออสโมซิส (น้ำ RO) ซ้ำ ๆ	ไม่ต้องมี	ไม่จำเป็น แต่อาจต้องกลั่น เอทานอลที่หลงเหลือ ออก
ต้นทุนในการ ผลิต	ถูก	ถูก	แพงเนื่องจากไลเปส มีราคาสูง	แพงเนื่องจากต้องควบคุม กระบวนการที่ความดันและ อุณหภูมิที่สูง

ที่มา : Fukuda *et al.* (2001)

5. ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน จะมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ ปริมาณน้ำและปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา และผลของอัตราเร็วการกวน ปัจจัยเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ ดังนั้นควรคำนึงถึงความสำคัญของปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

5.1. ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ

ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทั้งที่ใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Canakci and Gerven (1999) ได้

ทำการศึกษาเปรียบเทียบปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีการผลิตต่างๆ กับปริมาณน้ำในน้ำมัน พบว่าปริมาณน้ำในน้ำมันจะมีผลอย่างมากเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณน้ำเพียง 0.1 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมัน ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ลดลง และปริมาณน้ำ 5 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมันจะส่งผลให้เกิดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดเหลือ 6 เปอร์เซ็นต์ เท่านั้น

Ma *et al.* (1998) ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไขมันวัวโดยใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณน้ำในไขมันวัวควรต่ำกว่า 0.06 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และเมื่อไขมันวัวปราศจากน้ำจะทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุด

5.2. ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ (Free Fatty Acid)

ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบเป็นปัจจัยสำคัญ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันทำให้เกิดสบู่ในระบบ จึงทำให้ปริมาณเอสเทอร์ลดลง โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

จากการศึกษาของ Kusdiana and Saka (2004) พบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระส่งผลกระทบอย่างมากต่อผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพกับเมทานอล เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันซึ่งเกิดจากกรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับเบสแล้วเกิดเป็นสบู่ ส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลง

Ma *et al.* (1998) ศึกษาผลกระทบของกรดไขมันอิสระต่อการทำปฏิกิริยาของไขมันวัวกับเมทานอล โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลปรากฏว่าปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมันวัวควรมีค่าต่ำกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์สูงที่สุด

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดตามรายงานการวิจัยของ Zullaikah *et al.* (2005) ซึ่งศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวเท่ากับ 10:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน โดยน้ำมันรำข้าวมีปริมาณกรดไขมันอิสระเท่ากับ 6 - 76 เปอร์เซ็นต์ พบว่าจะได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง กับ

น้ำมันรำข้าวที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นซึ่งเป็นปริมาณสูงสุดเท่ากับ 76 เปอร์เซ็นต์ จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามะทาโนไลซิส และปริมาณเมทิลเอสเทอร์สุดท้ายในผลิตภัณฑ์จะขึ้นกับปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันรำข้าวเริ่มต้น

5.3. ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีอยู่หลายประเภท ซึ่งแต่ละประเภทก็มีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป โดยปกติแล้วปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วมาก ทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่สั้น โดยเบสที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมเมทอกไซด์ โซเดียมเอไมด์ โซเดียมไฮไดรด์ โพแทสเซียมเอไมด์ โพแทสเซียมไฮไดรด์ เป็นต้น แต่ถ้าน้ำมันที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบนั้นมีการดัดแปลงไขมันอิสระในปริมาณที่สูง ก็ควรเปลี่ยนมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด เพราะถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะทำให้เกิดสบู่ขึ้น แต่ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดคือ จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ากว่าแบบเบสมาก ทำให้ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าหลายเท่า โดยกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลโฟนิก เป็นต้น ในปัจจุบันมีการนำข้อดีของตัวเร่งทั้ง 2 แบบนี้มาประกอบเข้าด้วยกัน กล่าวคือ จะนำมาทำปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกจะทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดเพื่อลดกรดไขมันอิสระที่ทำให้เกิดสบู่ ส่วนขั้นตอนที่สองจึงใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ วิธีนี้จึงเป็นทางเลือกที่ดี สำหรับน้ำมันที่มีการดัดแปลงไขมันอิสระในปริมาณมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ก็มีการนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายมากขึ้น เนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วและไม่ทำให้เกิดสบู่ แต่จะมีข้อเสียก็คือ เอนไซม์ที่ใช้จะมีราคาแพง เอนไซม์ที่นิยมใช้คือ เอนไซม์ไลเปส โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

Wang *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ต่อเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์ ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเท่ากับ 16:1 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 95 องศาเซลเซียส เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์ของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วจะเพิ่มขึ้นถึงค่าสูงสุด เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน

และเมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกมากกว่า 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน จะทำให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์มีค่าคงที่

จากรายงานของ Dube *et al.* (2007) ได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่างๆ กัน โดยน้ำมันที่ใช้เป็นน้ำมันคาโนลา โดยใช้ถึงปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (Membrane Reactor) ส่วนแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นเมทานอล พบว่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกส่งผลกระทบต่อเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกจะทำให้การแปลงผันเป็นเอสเทอร์มีค่ามากขึ้น โดยพบว่าที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเท่ากับ 0.5 - 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน จะมีการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์ที่สูงมากเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูง

Mohamad *et al.* (2002) ได้ศึกษาเกี่ยวกับความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว กับปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป และนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับสถานะเดียวกัน ผลปรากฏว่าการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งมีประสิทธิภาพมากกว่ากรดไฮโดรคลอริก ที่ความเข้มข้นในช่วง 1.5 - 2.25 โมลาร์

ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส ก็มีการศึกษาถึงผลของปริมาณของเบส โดย Tomasevic and Siler-Marinkovic (2003) ได้ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งเบสในปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส โดยใช้ความเข้มข้นในช่วง 0.4 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน ผลปรากฏว่าถ้าใช้น้ำมันกลั่นบริสุทธิ์และน้ำมันดิบเป็นสารตั้งต้น ค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ จะให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์มากที่สุด และถ้าใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าการใช้ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน จะให้ปริมาณเอสเทอร์ที่มากที่สุด

Ramadhas *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของตัวเร่งเบส โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วง 0.3 - 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดยางที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกับแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป

พอ และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 40 ถึง 50 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน จะมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยจะมีค่าการแปลงผันเป็นเอสเทอร์ประมาณ 98 เปอร์เซ็นต์ และถ้าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์มากเกินไปจะทำให้ของเหลวมีลักษณะเป็นอิมัลชัน (Emulsion) โดยความหนืดจะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ถ้าใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่เพียงพอ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะไม่เกิดขึ้น

จากรายงานการวิจัยของ Leung and Guo (2006) ได้มีการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันคาโนลา และน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 7.5:1 ที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.5 ถึง 1.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่เพียงพอจะทำให้ปริมาณเอสเทอร์ที่ได้มีค่าต่ำลง สำหรับน้ำมันคาโนลาเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์ จะมีการแปลงผันของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่สมบูรณ์ และถ้าเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อไปจะไม่ทำให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันและปริมาณเอสเทอร์เพิ่มขึ้น

5.4. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญที่สุดต่อปริมาณของเอสเทอร์ ตามปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งต้องการ 3 โมลของแอลกอฮอล์ต่อ 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 3 โมลของอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และ 1 โมลของกลีเซอรอล อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นจึงนิยมใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวา แต่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่มากเกินไปจะส่งผลต่อการแยกกลีเซอรอลออกจากเอสเทอร์ เพราะว่าแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป จะทำให้ความสามารถในการละลายระหว่างกลีเซอรอลกับเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งกลีเซอรอลที่ผสมอยู่จะเป็นตัวช่วยให้สมดุลย้อนกลับไปทางซ้ายเป็นผลให้ได้เอสเทอร์น้อยลง โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Canakci and Van Gerpen (1999) พบว่าเมื่อใช้เมทานอลในปริมาณที่มากเกินไป โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์มากที่สุดเมื่อ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 และหากเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลต่อไปอีก ก็จะทำให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

Zheng *et al.* (2006) พบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน 50:1 เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์สูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์ และไม่เพิ่มขึ้นมากไปกว่านี้เมื่อ อัตราส่วนโดยโมลเพิ่มขึ้น

Leung (2006) ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันคาโนลา ในช่วง 3:1 - 11:1 พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นจาก 3:1 เป็น 6:1 ปริมาณเอสเทอร์เพิ่มจาก 80.3 เปอร์เซ็นต์ เป็น 98.0 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 6:1 พบว่าปริมาณเอสเทอร์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก และที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่สูงจะทำให้เสียเวลาในขั้นตอนการแยกมาก เพราะการแยกชั้นของเอสเทอร์ออกจากชั้นของกลีเซอรอลทำได้ยาก เนื่องจากเมทานอลมีหมู่ไฮดรอกซี ซึ่งมีขั้วจึงสามารถเป็นอิมัลซิฟายเออร์ทำให้เกิดเป็นอิมัลชันมากขึ้น ดังนั้นที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 จะเหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันคาโนลา คือได้ปริมาณเอสเทอร์สูงที่สุด 98 เปอร์เซ็นต์ สำหรับน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว จะทำให้ปริมาณเอสเทอร์สูงสุดเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 7:1 ซึ่งมากกว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมของน้ำมันคาโนลา เนื่องจากน้ำมันผ่านการใช้ทอดแล้วมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันคาโนลามาก ปริมาณเมทานอลที่มากขึ้นจะเพิ่มความสามารถในการละลายของน้ำมันในเมทานอล และทำให้การสัมผัสกันระหว่างน้ำมันและเมทานอลดีขึ้น ดังนั้นจึงได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์สูงสุด แต่ปริมาณเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วเท่ากับ 94 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งต่ำกว่าปริมาณเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันคาโนลาเล็กน้อย

สำหรับผลกระทบจากชนิดของแอลกอฮอล์นั้น พบว่าความหนืดของเอทิลเอสเทอร์จะสูงกว่าเมทิลเอสเทอร์เล็กน้อย แต่จุดหมอกควันและจุดไหลเท (Cloud and Pour Points) ของเอทิลเอสเทอร์จะต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์เล็กน้อย จากการทดลองใช้กับเครื่องยนต์ พบว่าเมทิลเอสเทอร์จะให้กำลังและทอร์ก (Torque) ที่สูงกว่า และทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์น้อย

กว่าการใช้เอทิลเอสเทอร์ อย่างไรก็ตามก็ดี เอทิลเอสเทอร์จะมีคุณสมบัติหลายประการที่ดีกว่า เมทิลเอสเทอร์ คือ การเผาไหม้ทำให้เกิดควันน้อย มี Exhaust Temperature และจุดไหลเทที่ต่ำกว่า (Demirbas, 2002)

5.5. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จะขึ้นอยู่กับประเภทของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Ramadhass *et al.* (2005) พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง จะทำให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์มีค่าต่ำมาก (ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์จะเกิดขึ้นในอัตราที่เร็วกว่า โดยพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 45 ± 5 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิที่สูงกว่านี้จะมีโอกาสทำให้สูญเสียเมทานอลและผลิตภัณฑ์จะมีสีเข้มขึ้น รวมทั้งเพิ่มต้นทุนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้มากขึ้นด้วย

Freedman *et al.* (1984) พบว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ โดยการทดลองนำน้ำมันถั่วเหลืองมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 6:1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่อุณหภูมิต่างกันสามค่า พบว่าหลังจาก 6 นาทีที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 45 และ 32 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณเอสเทอร์เท่ากับ 94 87 และ 64 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ หลังจาก 1 ชั่วโมง ได้ปริมาณเอสเทอร์เท่ากันที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 และ 45 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 32 องศาเซลเซียส จะได้ปริมาณเอสเทอร์ต่ำกว่าเล็กน้อย จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิจะมีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณของเอสเทอร์

งานวิจัยส่วนมากพบว่าปริมาณของเอสเทอร์ที่มากที่สุด เกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 45 ± 5 องศาเซลเซียส และพบว่าปริมาณของเอสเทอร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามากกว่า 50 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นงานวิจัยของ Agarwal and Das (2001) ระบุว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากกว่า 60 องศาเซลเซียส ไม่เหมาะสมในกรณีของน้ำมันเมล็ด

ยาง นอกจากนี้พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสสำหรับน้ำมันเมล็ดยางจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาสaponificationของกลีเซอไรด์ ก่อนที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดอย่างสมบูรณ์

5.6. เวลาในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์มากขึ้น จนกว่าปฏิกิริยาจะเข้าสู่ภาวะสมดุลและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จะต่ำลง โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

จากงานวิจัยของ Wang *et al.* (2006) ได้ศึกษาถึงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์จากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 16:1 พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเป็นเอสเทอร์จากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วแบ่งออกเป็น 3 ช่วง โดยช่วงแรกใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ 26.8 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากกรดไขมันอิสระส่วนใหญ่ ซึ่งลักษณะโมเลกุลไม่ซับซ้อนสามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ง่ายกว่าไตรกลีเซอไรด์ ส่วนช่วงที่ 2 ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 - 6 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์กับกรดไขมันอิสระที่เหลือจะทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงนี้จะต่ำกว่าช่วงแรกเพราะไตรกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ยากกว่ากรดไขมันอิสระ และช่วงสุดท้าย คือ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 6 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ และสูงที่สุด 90 เปอร์เซ็นต์เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 11 ชั่วโมง เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์ส่วนใหญ่และกรดไขมันอิสระทั้งหมดจะแปลงสภาพเป็นไบโอดีเซล และปฏิกิริยาจะเข้าสู่ภาวะสมดุลและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จะต่ำลง

Ma *et al.* (1998) ได้ศึกษาถึงผลของระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไขมันวัวกับเมทานอล พบว่าผลที่ได้จะตรงข้ามกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้น้ำมันพืชเป็นวัตถุดิบ กล่าวคือ ปฏิกิริยาจะช้ามากในช่วงนาที่แรก เนื่องจากการผสมกันที่ไม่ดี ทำให้การแพร่กระจายของเมทานอลในไขมันวัวมีน้อย แต่ในช่วงนาที่ที่ 1 ถึง นาที่ที่ 5 อัตรา

การเกิดปฏิกิริยาจะเร็วมาก และเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากไขมันวัวจะเกิดมากที่สุดเมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที

Leung and Guo (2006) ได้ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้ว ผลการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นรวดเร็วมากในนาทีแรก โดยผลิตภัณฑ์จะมีปริมาณเอสเทอร์มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ภายใน 5 นาที หลังจากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต่ำลงจนกระทั่งจะเข้าสู่ภาวะสมดุลที่เวลา 15 นาที ซึ่งมีปริมาณเอสเทอร์เท่ากับ 95 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ที่เวลา 15 และ 20 นาที พบว่าปริมาณเอสเทอร์จะมีค่าลดลงจาก 87.5 เปอร์เซ็นต์ เหลือ 85.3 เปอร์เซ็นต์ โดยลดลงประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการลดลงของปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้เป็นเพราะการใช้เวลาทำปฏิกิริยาที่นานจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ขึ้น (ปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน) ส่งผลให้ปริมาณเอสเทอร์ที่ได้มีค่าลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุให้กรดไขมันอิสระเปลี่ยนเป็นสบู่ สบู่ที่เกิดขึ้นนี้สามารถสังเกตเห็นได้ และจะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น ดังนั้นจากการทดลองจึงสรุปว่า เวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นตัวควบคุมปัจจัยของปริมาณเอสเทอร์ และเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากเกินไปก็จะส่งผลกระทบต่อปริมาณเอสเทอร์ นั่นคือจะทำให้ปริมาณเอสเทอร์มีค่าลดลง โดยเวลาที่ใช้ในการทดลองที่จะให้ผลดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วใช้แล้วคือ 15 นาที ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส

5.7. ผลของอัตราเร็วการกวน

อัตราเร็วการกวนเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเมื่อเริ่มทำการผสมน้ำมันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น และถ้าระบบสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันการกวนก็จะมีผลกระทบต่อระบบมากนัก แต่ในความเป็นจริงระบบไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์ อัตราเร็วการกวนจึงส่งผลต่อความเร็วของปฏิกิริยา

Zheng *et al.* (2006) ได้ทำการทดลองหาผลของอัตราเร็วการกวนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ไขมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 70 และ 80 องศาเซลเซียส และได้กำหนดให้อัตราเร็วการกวนเนื่องจากใบพัด (Impeller) ซึ่งสามารถคำนวณจากค่าตัวเลขเรย์โนลด์ (Reynolds Number) ดังนี้

$$N_{Re} = \frac{\eta D^2 \rho}{\mu}$$

โดยที่ N_{Re}	คือ ค่าตัวเลขเรย์โนลด์
η	คือ ความเร็วรอบในการหมุนของใบพัด
D	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของใบพัด
ρ	คือ ความหนาแน่นของของไหล
μ	คือ ความหนืดของของไหล

จากการทดลองได้กำหนดอัตราเร็วการกววนของใบพัด 3 ค่า คือ 100 400 และ 600 รอบต่อนาที โดยเมื่อนำมาทำการคำนวณหาค่าตัวเลขเรย์โนลด์ ปรากฏว่าได้ค่าอยู่ในช่วง 6,000 - 12,000 ซึ่งจากค่าตัวเลขเรย์โนลด์ สามารถบอกได้ว่าการไหลของของไหลภายในถังปฏิกรณ์เป็นแบบปั่นป่วน (Turbulent) ตลอดช่วงค่าความเร็วรอบในการหมุนของใบพัด ผลการทดลองพบว่า ถ้าการไหลของของเหลวภายในถังปฏิกรณ์เป็นแบบปั่นป่วนจะไม่มี ความแตกต่างกันเกิดขึ้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันและปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้

การวางแผนการทดลอง

การออกแบบหรือวางแผนการทดลอง หมายถึงโครงสร้างทั่วไปของการทดลอง ซึ่งประกอบด้วยจำนวนตัวแปรอิสระ จำนวนสภาพการณ์การทดลอง และพิจารณาว่าจะใช้กลุ่มตัวอย่างเดียวกันในทุกสภาวะการทดลองหรือไม่ โดยแบบแผนการทดลองจะทำหน้าที่ 2 อย่าง หน้าที่อย่างแรกคือ สร้างสภาวะการทดลองต่างๆ สำหรับเปรียบเทียบกันตามที่ระบุไว้ในสมมุติฐานทางการวิจัยหรือสมมุติฐานทางการทดลอง หน้าที่อย่างที่สองคือ ทำให้สามารถใช้การวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อทำให้แปลผลการทดลองได้อย่างมีความหมาย (ชูศรี, 2528) หรือหมายถึงวิธีการจัดหน่วยทดลองให้แก่ทรีทเมนต์ โดยอาศัยวิธีการสุ่ม (Randomization) ควรเลือกแผนการทดลองให้เหมาะสมกับเรื่องที่กำลังศึกษา กล่าวคือต้องพิจารณาว่าในการทดลองสามารถหาหน่วยทดลอง (Experimental Unit) ให้มีความสม่ำเสมอหรือไม่ การใช้แผนการทดลองแบบสุ่มตลอด (Completely Randomization Design) ก็เพียงพอแต่ถ้าหาหน่วยทดลองที่มีความสม่ำเสมอไม่ได้ ก็จะต้องพิจารณาต่อไปว่าลักษณะของหน่วยทดลองที่แตกต่างกันนั้นมีกี่ลักษณะ เช่นมีเพียงหนึ่งลักษณะ ก็ใช้ลักษณะนั้นเป็นบล็อก โดยใช้แผนการทดลองแบบสุ่มในบล็อกสมบูรณ์

(Randomized Complete Block Design) ดังนั้นการวางแผนการทดลองจึงไม่จำเป็นที่จะต้องเลือกใช้แผนการทดลองที่มีความยากมากกว่าเสมอไป เพราะนอกจากจะไม่เกิดผลในแง่ของการเพิ่มความเชื่อถือได้ในการทดสอบแล้ว ยังจะทำให้เสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการวางแผนการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูลเกินความจำเป็นด้วย แผนการทดลองแต่ละชนิดอาจจะถือได้ว่ามีประสิทธิภาพไม่แตกต่างกัน ถ้าเลือกใช้แผนการทดลองนั้นๆ ให้เหมาะสมกับเรื่องที่ต้องการศึกษา (รังสรรค์, 2541)

แบบแผนการทดลองแบบแฟคทอเรียล (Factorial Designs)

แบบแผนการทดลองแบบแฟคทอเรียล เป็นแบบแผนการทดลองที่ใช้ศึกษาตัวแปรอิสระแต่ละตัวที่มีผลต่อตัวแปรตาม และศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระหลายๆ ตัว ซึ่งฟิชเชอร์ (Fisher) เป็นผู้พัฒนาแบบแผนนี้ขึ้นมาใช้ในการวิจัยทางการศึกษา

สำหรับแบบแผนการทดลองแบบแฟคทอเรียล $K \times L \times M$ ซึ่งรูปแบบทั่วไปของแบบแผนการทดลองจะมีตัวแปรอิสระสามตัว เมื่อ K แทนตัวแปรอิสระตัวที่หนึ่ง L แทนตัวแปรอิสระตัวที่สอง และ M แทนตัวแปรอิสระตัวที่สาม โดยที่ K, L, M แต่ละตัวจะมีค่าเป็นอะไรก็ได้ (อย่างน้อย 2 ค่า) แต่จากข้อสังเกตเกี่ยวกับตัวแปรอิสระ พบว่ายังมีมากจะทำให้แปลผลของปฏิสัมพันธ์ยาก

การวิเคราะห์ผลทางสถิติ

1. การวิเคราะห์การถดถอยแบบพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Regression Analysis)

ในการวิเคราะห์การถดถอย จะเรียกตัวแปรที่สนใจจะวิเคราะห์ว่า ตัวแปรตาม (Dependent Variable: นิยมใช้สัญลักษณ์ Y) ส่วนตัวแปรที่แทนปัจจัยต่างๆ ที่ทำให้ค่าของตัวแปรตามมีการเปลี่ยนแปลง หรือค่าของตัวแปรตามขึ้นอยู่กับค่าของตัวแปรที่แทนปัจจัยต่างๆ จะเรียกตัวแปรที่แทนปัจจัยต่างๆ ว่า ตัวแปรอิสระ (Independent Variable: นิยมใช้สัญลักษณ์ X) ตัวแปรอิสระอาจจะมีลักษณะต่างๆ กันตามชื่อที่กำหนดเช่น ตัวแปรปัจจัย ตัวแปรคัมมี ตัวแปรเวลา ตัวแปรตรีโกณมิติ เป็นต้น (ทรงศิริ, 2542) โดยมุ่งเน้นที่จะพยากรณ์ตัวแปรตามด้วยค่าความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามและตัวแปรอิสระ ซึ่งเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Regression Coefficient) การหาค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยจะได้หลังจากที่ได้สร้างหรือกำหนดรูปแบบของ

ความสัมพันธ์ (Model) (ศิริชัย, 2548) ซึ่งในการออกแบบการทดลองแบบ Response Surface Methodology นั้นมีรูปแบบของแบบจำลองอยู่ 4 แบบจำลองคือ Linear model, Linear + interaction model, Linear + square model และ Full quadratic model

2. คำวัดลักษณะของข้อมูล

การสรุปลักษณะของข้อมูลชุดหนึ่งจะใช้ค่าสถิติที่สำคัญที่แบ่งได้เป็นกลุ่ม ดังนี้

2.1. คำวัดแนวโน้มสู่ส่วนกลาง (Measure of Central Tendency) เช่น ค่าเฉลี่ย (Mean) ค่ามัธยฐาน (Median) ค่าฐานนิยม (Mode)

2.2. คำวัดการกระจาย (Measure of Dispersion) เช่น ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation) ค่าความแปรปรวน (Variance) ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Coefficient of Variation) ค่าพิสัย (Range)

2.3. คำวัดความเบ้และความโด่ง (Measure of Skewness and Kurtosis)

2.4. คำวัดตำแหน่ง (Measure of Relative Standing) เช่น ค่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ (Percentile) ค่าควอนไทล์ (Quantile) ค่าควาไทล์ (Quartile)

3. วิธีการพิจารณาความเหมาะสมของแบบจำลอง

เนื่องจากแบบจำลองสำหรับการออกแบบ Response Surface Methodology ซึ่งใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามและตัวแปรอิสระมีอยู่ 4 รูปแบบ ดังนั้นการที่จะนำรูปแบบใดมาใช้อธิบายความสัมพันธ์ ควรจะต้องมีหลักการในการเลือกตัวแบบจำลองที่มีความเหมาะสม โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination: R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error: SE) โดยมีหลักการดังต่อไปนี้

3.1. พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination: R^2)

ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจมีค่าอยู่ระหว่าง 0 - 1 ตัวแบบจำลองที่ดีควรจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจสูงๆ นั่นคือ ใกล้เคียง 1 หรือ เท่ากับ 1 ซึ่งแสดงว่าตัวแปรอิสระที่อยู่ในตัวแบบจำลองสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรตามได้ดี

3.2. พิจารณาค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error: SE)

ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานควรมีค่าน้อย แสดงว่าตัวแบบจำลองที่นำมาใช้มีความเหมาะสมค่อนข้างมาก และถ้าในกรณีที่ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานมีค่าเท่ากับศูนย์ แสดงว่าตัวแบบจำลองมีความเหมาะสมที่สุด

4. วิธีการทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย

เป็นการตรวจสอบว่าตัวแปรอิสระแต่ละตัว ที่นำมาใช้ในตัวแบบจำลองสามารถนำมาใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้หรือไม่ โดยการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (β_i) มีการทดสอบ 2 กรณีดังนี้

4.1. การทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (β_i) ของตัวแปรอิสระแต่ละตัวโดยกำหนดสมมติฐานดังนี้

$$H_0 : \beta_i = 0 \quad \text{หรือตัวแปรอิสระที่ } i \text{ ไม่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม}$$

$$H_1 : \beta_i \neq 0 \quad \text{หรือตัวแปรอิสระที่ } i \text{ มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม}$$

ค่าสถิติที่ใช้ทดสอบคือ t - test หรือสามารถพิจารณาค่า p - value ก็ได้ โดยผู้ทดสอบกำหนดระดับนัยสำคัญ (α) ถ้า p - value ของตัวแปรที่ i มีค่าสูงกว่าระดับนัยสำคัญ ดังนั้นตัดสินใจยอมรับสมมติฐาน H_0 แสดงว่าตัวแปรอิสระที่ i ไม่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม แต่ถ้า p - value ของตัวแปรที่ i มีค่าต่ำกว่าระดับนัยสำคัญ ดังนั้นตัดสินใจปฏิเสธสมมติฐาน H_0 นั่นแสดงว่าตัวแปรอิสระที่ i มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

4.2 การทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (β_i) ของตัวแปรอิสระทุกตัวพร้อมๆกันโดยกำหนดสมมติฐานทางสถิติดังนี้

$H_0 : \beta_i = \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ หรือตัวแปรอิสระทุกตัวไม่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

$H_1 : \beta_i \neq 0$ อย่างน้อย 1 ตัวแปรอิสระที่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

ค่าสถิติที่ใช้ทดสอบคือ F- test หรือ p -value โดยผู้ทดสอบจะต้องกำหนดระดับนัยสำคัญ (α) ก่อน ถ้า p -value มีค่าสูงกว่าระดับนัยสำคัญ (α) จะตัดสินใจยอมรับสมมติฐาน H_0 นั่นคือตัวแปรอิสระทุกตัวในแบบจำลองไม่สามารถใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้ แต่ถ้า p -value มีค่าต่ำกว่าระดับนัยสำคัญ (α) จะตัดสินใจปฏิเสธสมมติฐาน H_0 (หรือยอมรับสมมติฐาน H_1) นั่นคือ ตัวแปรอิสระในแบบจำลองอย่างน้อย 1 ตัว สามารถใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้ (ทศนีย์, 2550)

ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการทดลองผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วแบบสองขั้นตอน (ขั้นตอนแรกใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนที่ 2 ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรอิสระต่างๆ (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา) ที่ส่งผลต่อตัวแปรตาม คือเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยการใช้วิธีการทางสถิติด้วยโปรแกรม MINITAB มาช่วยในการออกแบบการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยการศึกษาลักษณะพื้นผิวตอบสนอง เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซล