

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2. แนวคิดและทฤษฎี

ไบโอดีเซลคือคือพลังงานที่มีได้เกิดจากปิโตรเลียม มีส่วนประกอบเป็นอัลคิลเอสเทอร์ ซึ่งผลิตได้จากทั้งกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ (TGs) หรือกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ (FFAs) กับแอลกอฮอล์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [8] ไบโอดีเซลประกอบไปด้วยผลิตภัณฑ์ที่มีปิโตรเลียม แต่มักจะนิยมนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลเป็น B5 (5%ไบโอดีเซล และ95%ดีเซลปิโตรเลียม) หรือ B10 เป็นต้น เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกิดจากการใช้น้ำมันไบโอดีเซลเพียงอย่างเดียว เช่น ปัญหาซึ่งเกิดจากการกัดกร่อน หรือความหนืดซึ่งอาจส่งผลทำให้หัวฉีดอุดตันได้ เป็นต้น ตารางที่ 1 แสดงมาตรฐาน ASTM (The American Society for Testing and Materials) ของดีเซลปิโตรเลียม และไบโอดีเซล

ตารางที่ 1 แสดงมาตรฐาน ASTM (The American Society for Testing and Materials) ของดีเซลปิโตรเลียม และไบโอดีเซล [8]

คุณสมบัติ	ดีเซล	ไบโอดีเซล
มาตรฐาน	ASTM D975	ASTM D6751
ส่วนประกอบ	HC ^a (C10-C21)	FAME ^b (C12-C22)
ค่าความหนืด (mm ² /s) ที่ 40 °C	1.9-4.1	1.9-6.0
ความถ่วงจำเพาะ (g/mL)	0.85	0.88
จุดวาบไฟ (°C)	60-80	100-170
จุดขุ่นมัว (°C)	-15 to 5	-3 to 12
จุดไหลริน (°C)	-35 to -15	-15 to 16
ปริมาณน้ำ (vol %)	0.05	0.05
คาร์บอน (wt %)	87	77
ไฮโดรเจน (wt %)	13	12
ออกซิเจน (wt %)	0	11
ซัลเฟอร์ (wt %)	0.05	0.05
ค่าซีเทน	40-55	48-60
HFRR ^c (μm)	685	314
BOCLE ^d scuff (g)	3600	>7000

a Hydrocarbons. b Fatty acid methyl esters. c High-frequency reciprocating rig. d Ball-on-cylinder lubricity evaluator.

2.1 เทคโนโลยีในการผลิตไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นมีหลายกระบวนการ สามารถสรุปได้ทั้งหมด 7 เทคโนโลยีหลักๆ คือ

1. การใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลปิโตรเลียม (Direct Use)
2. การผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Blending)
3. กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)
4. กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis)
5. กระบวนการแลกเปลี่ยนด้วยหมู่เอสเตอร์ (Transesterification) โดยเรียกผลิตภัณฑ์

จากกระบวนการนี้ว่าไบโอดีเซล ซึ่งยังแบ่งย่อยออกเป็นหลายเทคโนโลยี คือ

- กระบวนการผลิตแบบพื้นฐาน (Base-catalyzed Transesterification)
 - กระบวนการผลิตแบบ CD Process (Continuous deglycerolization process)
 - การผลิตแอลคิลเอสเตอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส
 - กระบวนการภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical methanol)
 - กระบวนการผลิตเมทิลเอสเตอร์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟ
6. กระบวนการทรานส์เอสเตอร์ิฟิเคชันด้วยกรด (Acid-catalyzed Transesterification)
 7. กระบวนการ 2 ปฏิกริยา (2-stage process)

2.1.1 การใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลปิโตรเลียม (Direct Use)

การใช้ไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์เป็นแหล่งทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง มักจะใช้น้ำมันพืชเท่านั้น เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สัมพันธ์กับการเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่ดีและเหมาะสมกว่าไขมันสัตว์ มีประสิทธิภาพการใช้งานทดแทนสูงกว่า นอกจากนี้แล้วไขมันสัตว์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าและมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นอุปสรรคในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล เพราะจะทำให้เกิดความยุ่งยากในการเตรียมไขมันสัตว์สำหรับการทำงานโดยตรง

ตารางที่ 2 แสดงปัญหา สาเหตุที่อาจเป็นไปได้ และสารละลายในสภาวะที่เหมาะสม สำหรับการนำน้ำมันพืชไปใช้โดยตรงทดแทนไบโอดีเซล

ปัญหา	สาเหตุที่อาจเป็นไปได้	วิธีแก้ที่เหมาะสม
ระยะสั้น		
1. เมื่ออากาศเริ่มหนาว	ความหนืดสูง ค่าซีเทนต่ำ และจุดวาบไฟของน้ำมันพืชต่ำ	ให้ความร้อนพลังงานก่อนฉีด เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
2. เกิดการเกาะติดของยางเหนียวในตัวกรอง สายท่อ และหัวฉีด	ยางเหนียวตามธรรมชาติ (phosphatide) ในน้ำมันพืชหรือเกาอื่น ๆ	ควรปรับปรุงคุณภาพโดยการกำจัดยางเหนียว กรองด้วยตะแกรง 4 ไมครอน
3. เครื่องน็อค	ค่าซีเทนต่ำมากในน้ำมันบางชนิด ไม่เหมาะสำหรับเวลาฉีด	เวลาจะฉีด ควรใช้เครื่องยนต์ที่มีแรงอัดสูง ให้ความร้อนแก่เชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
ระยะยาว		
4. การเกิดโคกของหัวฉีด บนลูกสูบ และที่หัว (head)ของเครื่องยนต์	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการเผาไหม้ที่เย็นในส่วนที่ไหลด้วยน้ำมันพืช	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหล เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
5. คาร์บอนจับตัวเป็นตะกอนบนลูกสูบ และที่หัว (head) ของเครื่องยนต์	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการเผาไหม้ที่เย็นในส่วนที่ไหลด้วยน้ำมันพืช	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหล เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
6. เกิดการ Excessive engine wear	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการเผาไหม้ที่เย็นในส่วนที่ไหลด้วยน้ำมันพืช ซึ่งอาจเกิดจากกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช เกิดการเจือจางของน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์เนื่องจากถูกพาโดยน้ำมันพืช	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหลเปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์ เพิ่มการเปลี่ยนน้ำมันเครื่อง สารเติมแต่งน้ำมันเครื่องช่วยเพิ่มค่าออกซิเดชันได้
7. น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ล้นเหลวเนื่องจากพอลิเมอร์เซชัน	เกิดการสะสมตัวของน้ำมันพืชไม่อิมตัวในข้อเหวี่ยงในตำแหน่งที่เกิดพอลิเมอร์เซชัน	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหล เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์ เพิ่มการเปลี่ยนน้ำมันเครื่อง สารเติมแต่งน้ำมันเครื่องช่วยเพิ่มค่าออกซิเดชันได้

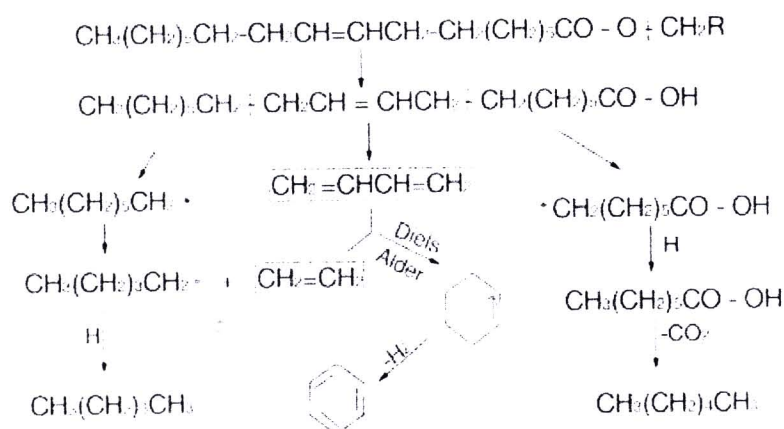
2.1.2 การผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Blending)

การเจือจางหรือการผสมตามส่วนของน้ำมันพืชสามารถนำมาละลายเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ในของเหลวบางชนิดเท่านั้น เช่น น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน และ แอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้นๆ ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเจือจางของน้ำมันเมล็ดทานตะวัน โดยใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1: 3 โดยปริมาตร และผ่านการทดสอบ โดยใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จ แต่สารผสมนี้ไม่เหมาะในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลประเภท Direct Injection ในช่วงระยะเวลายาวเพราะว่าเกิดปัญหาเกี่ยวกับการเกิดโค้กที่ปลายกระบอกของระบบหัวฉีดอย่างรุนแรง

2.1.3 กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เป็นวิธีการแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้มีค่าลดลง โดยใช้คู่กับตัวทำละลาย เช่น เมทานอล เอทานอล และ 1-บิวทานอล ไมโครอิมัลชันคือคอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุล โดยมีอนุภาคในคอลลอยด์ส่วนมากอยู่ในช่วง 1-150 นาโนเมตร [11] เพื่อนำไปฉีดเป็นฝอยได้ และมีคุณภาพใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล

2.1.4 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) [9]



รูปที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ [9]

เป็นกระบวนการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่นๆมากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ใน

กระบวนการประมาณ 450 - 600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เฟสของสารอินทรีย์ที่ถูกควบแน่นจะถูกแยกส่วนเพื่อนำไปผลิตพลังงานไบโอแก๊สซิลินและไบโอดีเซล ส่วนประกอบทางเคมี (ไฮโดรคาร์บอนหนัก) ของอัตราส่วน (fraction) ของดีเซลมีความคล้ายคลึงกับพลังงานจากฟอสซิล

ตารางที่ 3 ข้อมูลส่วนประกอบน้ำมันจากการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) [9]

	Percent by weight			
	High oleic safflower		Soybean	
	N ₂ sparge	Air	N ₂ sparge	Air
Alkanes	37.5	40.9	31.1	29.9
Alkenes	22.2	22.0	28.3	24.9
Alkadienes	8.1	13.0	9.4	10.9
Aromatics	2.3	2.2	2.3	1.9
Unresolved unsaturated	9.7	10.1	5.5	5.1
Carboxylic acids	11.5	16.1	12.2	9.6
Unidentified	8.7	12.7	10.9	12.6

2.1.5 การผลิตแอลคิลเอสเตอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส

ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพได้รับความสนใจในปัจจุบัน และมีความเหมาะสมทางเคมีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในอนาคต แนวทางใหม่ของไบโอเคมีคอลสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลคือการใช้เอนไซม์ซึ่งกลายเป็นสิ่งที่มีความน่าสนใจอย่างมาก งานวิจัยส่วนมากจะเน้นการแปรชนิดของสารตั้งต้น เช่น ใช้น้ำมันรำข้าว น้ำมันทานตะวัน น้ำมันมะกอก และน้ำมันหล่อลื่น ไลเปสหลายตัวมาจากการตรึงจุลชีพ(microbial strains) ประกอบไปด้วย Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas cepacia, Rhizomucor miehei, Rhizopus oryzae, Candida rugosa,

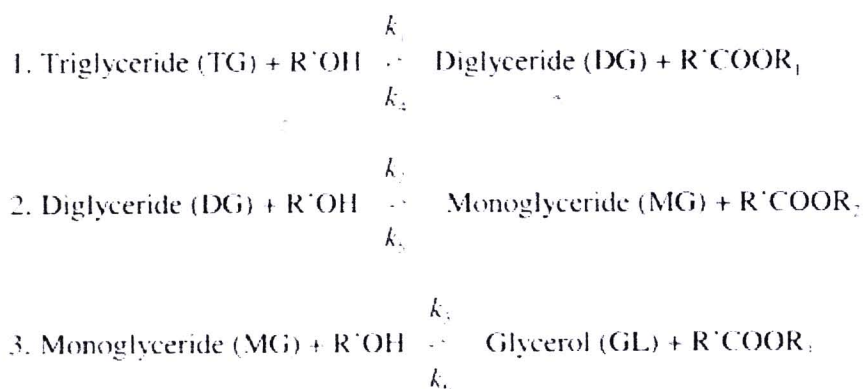
Thermomyces lanuginosus, และ *Candida Antarctica* ซึ่งถูกรายงานว่ามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [10]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเอนไซม์ ใช้คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาไม่สูงนักกับได้ค่าอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์สูง แต่วิธีนี้ยังไม่สามารถนำมาใช้ได้ในเชิงอุตสาหกรรมในปัจจุบันเนื่องจากเอนไซม์มีราคาแพงและมีปัญหาเรื่องสารปนเปื้อนที่ไม่บริสุทธิ์จะไปกีดกันความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา เอนไซม์ถูกตรึงบนตัวรองรับเพื่อให้เป็นตัวเร่งชนิดวิวิธพันธ์ แต่วิธีนี้สามารถเป็นไปได้ถ้าราคาเอนไซม์ถูกลง เช่น เอนไซม์นี้ถูกใช้ในชีวิตประจำวัน ใช้ในกระบวนการผลิตสิ่งทอหรือเครื่องหนัง เป็นต้น [11]

2.1.6 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อฟอร์มตัวเป็นอัลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอล ชนิดของอัลคิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ และชนิดของกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมัน [12]

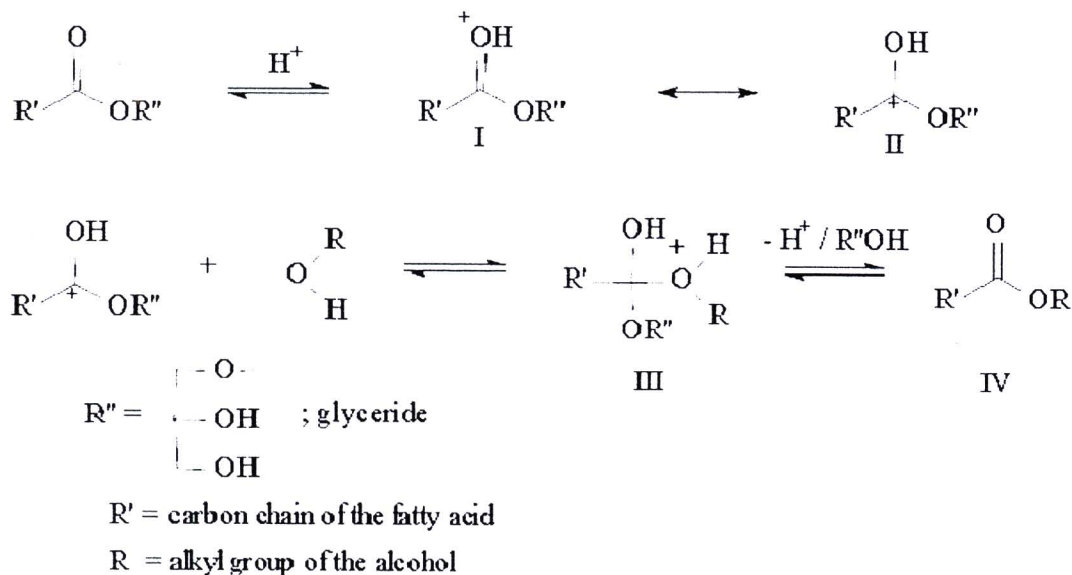
ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่มีกิ่งก้านสาขานาใหญ่ไปเป็นกรดไขมันเอสเทอร์ที่มีโมเลกุลเป็นสายโซ่เส้นตรงที่มีขนาดเล็กกลงโดยใช้ด่างหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน กับการฟอร์มตัวของสารมัธยันต์ของไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์จะได้ผลิตภัณฑ์คือกรดไขมันเอสเทอร์ 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล [13] ปฏิกิริยาสามารถย้อนกลับได้เมื่อเข้าสู่สมดุล และการใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นอันดับหนึ่งและปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นอันดับสอง



รูปที่ 2 แสดงกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ไปเป็นเอสเทอร์กับกลีเซอรอล [9]

2.1.6.1 กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยกรด [14]

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งถูกเร่งด้วยกรดบรอนสเตดพบมากในกรดไขมันและกรดไขมันอิสระ ตัวเร่งตัวนี้จะให้อัตราการเกิดอัลคิลเอสเทอร์สูง แต่ปฏิกิริยาเกิดช้า และอุณหภูมิโดยทั่วไปสูงถึง 100 องศาเซลเซียส และใช้เวลามากกว่า 3 ชั่วโมงเพื่อค่าการเปลี่ยนแปลงเข้าสู่จุดสิ้นสุด



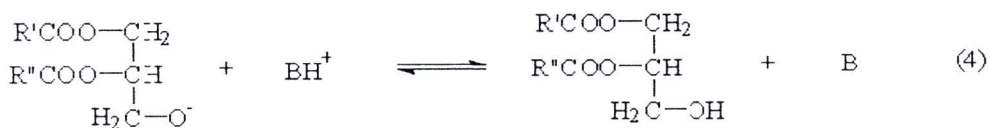
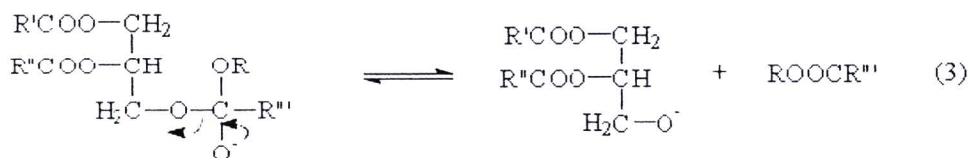
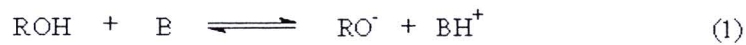
รูปที่ 3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยกรดของน้ำมันพืช [14]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยกรดของน้ำมันพืช แสดงดังรูปที่ 3 สำหรับโมโนกลีเซอไรด์ อย่างไรก็ตาม มันสามารถอธิบายเพิ่มในส่วนของ ได- และไตรกลีเซอไรด์ได้ ด้วยการเกิดโปรตอนเนชันของกลุ่มคาร์บอนิลของเอสเทอร์นำไปสู่ carbocation II ซึ่งหลังจากเกิดการกระแทกด้วยนิวเคลียสของแอลกอฮอล์ (nucleophilic attack) ทำให้เกิดสารมัธยันต์ III ที่มีโครงสร้างเตตระฮีดรอล ซึ่งกำจัดกลีเซอรอลไปฟอร์มตัวเป็นเอสเทอร์ IV ใหม่และทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยา H^+ ขึ้นมาใหม่

ตามกลไกนี้กรดคาร์บอกซิลิกสามารถฟอร์มตัวโดยปฏิกิริยาของ carbocation II ซึ่งจะมีน้ำเกิดขึ้นในส่วนผสมจากการทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยกรดควรจะทำ ณ สภาพที่ไม่มีน้ำ เพื่อหลีกเลี่ยงการฟอร์มตัวของกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของอัตราการเกิดอัลคิลเอสเทอร์

2.1.6.2 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง [14]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่างของน้ำมันพืช เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าเมื่อใช้กรดในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องด้วยเหตุผลนี้ รวมถึงความจริงที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง มีการกีดกร่อนน้อยกว่าเมื่อใช้กรดเป็นส่วนประกอบ อย่างเช่น อัลคอกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะที่เป็นต่าง ที่นิยมใช้มากคือ โซเดียม หรือโพแทสเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่างของน้ำมันพืช [14]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วยต่างของน้ำมันพืช แสดงดังรูปที่ 4 ลำดับแรก (Eq.1) คือปฏิกิริยาของต่างกับแอลกอฮอล์ เกิดเป็นอัลคอกไซด์และตัวเร่งที่เป็น protonated catalyst การกระแทกของนิวเคลียสของอัลคอกไซด์ที่กลุ่มคาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารมัธยันต์ที่มีโครงสร้างเตตระอีตรอล (Eq.2) จากที่อัลคิลเอสเทอร์และแอนไฮออนที่สอดคล้องกันของไตรกลีเซอไรด์ที่ฟอร์มตัวขึ้นพบว่า (Eq.3) การดีโปรตอนเต (deprotonate) ครึ่งล่าสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดบริเวณส่วนที่ว่องไว (Eq.4) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลลำดับที่สองของแอลกอฮอล์ เริ่มต้นวงจรการเร่งปฏิกิริยาอื่นอีกรอบ ไตรกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนแปลงโดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันไปเป็นสารผลผลิตอัลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล

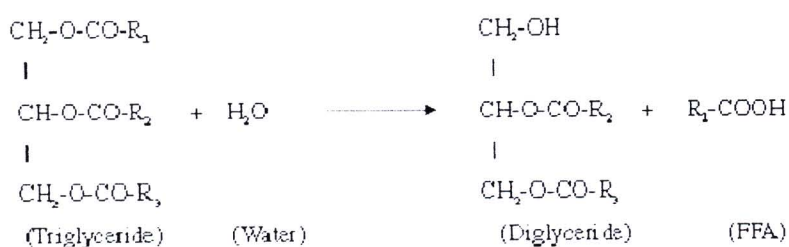
2.1.7 กระบวนการ 2 ปฏิกริยา [15]

น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ควรมีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระปนอยู่ในปริมาณน้อย สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง ตัวเร่งที่เป็นต่างจะเข้าทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระเกิดการฟอร์มตัวของสบู่ รูปที่ 5 แสดงปฏิกิริยาสaponification ของตัวเร่งปฏิกิริยา (โซเดียมไฮดรอกไซด์) และกรดไขมันอิสระเกิดการฟอร์มตัวเป็นสบู่และน้ำ



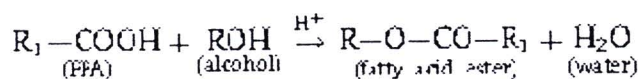
รูปที่ 5 ปฏิกิริยาสaponification [15]

ปฏิกิริยานี้ไม่เป็นที่ต้องการ เนื่องจากสบู่ทำให้อัตราการเกิดเป็นไบโอดีเซลลดลง และยับยั้งการแยกชั้นของเอสเทอร์จากกลีเซอรอล นอกจากนี้ ยังหมายถึงต้องใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งทำให้ระบบมีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นด้วย น้ำโดยทั่วไปจะมาจากน้ำมันและไขมันสัตว์ หรือเกิดจากการฟอร์มตัวของปฏิกิริยาสaponification ซึ่งจะไปหน่วงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส มันสามารถไฮโดรไลซ์ไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นไดกลีเซอไรด์และฟอร์มตัวเป็นกรดไขมันอิสระมากขึ้น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแสดงดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [15]

อย่างไรก็ตาม กรดไขมันอิสระสามารถฟอร์มตัวเป็นเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีประโยชน์อย่างมากในการจัดการน้ำมันหรือไขมันที่ค่ากรดไขมันอิสระสูง ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [15]

โดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยกรดซัลฟิวริก มีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำและต้องใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง ดังนั้นจึงไม่ได้รับความสนใจมากเท่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยด่าง

2.2 วัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซล

2.2.1 น้ำมันเหลือทิ้ง

มีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเหลือทิ้งไม่ว่ามาจากการทำอาหาร หรือน้ำมันจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เพื่ออธิบายข้อดีจากการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันตั้งต้นชนิดนี้ ไม่ว่าจะเป็นการช่วยลดปัญหาเรื่องการนำน้ำมันที่ผ่านการทอดอาหารแล้วมาบริโภคซ้ำ ซึ่งจะส่งผลต่อปัญหาสุขภาพ หรือการเทน้ำมันทิ้งลงสู่แม่น้ำหรือสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ซึ่งจะกลายเป็นปัญหาสังแวดล้อมต่อไป แต่การใช้วัตถุดิบชนิดนี้ยังคงมีปัญหาเรื่องกรดไขมันอิสระปรากฏอยู่ ซึ่งกรดไขมันอิสระและน้ำของสารตั้งต้นจะส่งผลให้เกิดสบู่ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยกรด ตารางที่ 4 แสดงตัวอย่างกรดไขมันที่ปนอยู่ในน้ำมันพืชใช้แล้วจากการทำอาหาร

ตารางที่ 4 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันและน้ำหนักโมเลกุล (MW) ของน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการทอดอาหารแล้ว [16]

กรดไขมัน	MW	ปริมาณในน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการทอดอาหารแล้ว, %
Palmitic (16:0)	256	11.5
Stearic (18:0)	284	4.0
Oleic (18:1)	282	24.5
Linoleic (18:2)	280	53.0
Linolenic (18:3)	278	7.0

2.2.2 ไช้สัตว์ [9]

ไช้สัตว์เป็นพวกไม่ละลายน้ำ ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของ 1 โมลกลีเซอรอล และ 3 โมลของกรดไขมัน ไช้สัตว์มักมีกรดไขมันที่มีสายโซ่คาร์บอนที่ยาว และมีจำนวนพันธะที่ไม่อิ่มตัวมาก (พันธะคู่) ยกตัวอย่างเช่น ไช้ว มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวมากถึง 50% ของกรดไขมันทั้งหมด ไช้วที่มีส่วนประกอบของกรดสเตียริกและปาล์มมิติกที่สูงขึ้น จะทำให้มีคุณสมบัติในการหลอมเหลวและความหนืดสูง

ตารางที่ 5 คุณสมบัติและส่วนประกอบของไช้วดิบ [9]

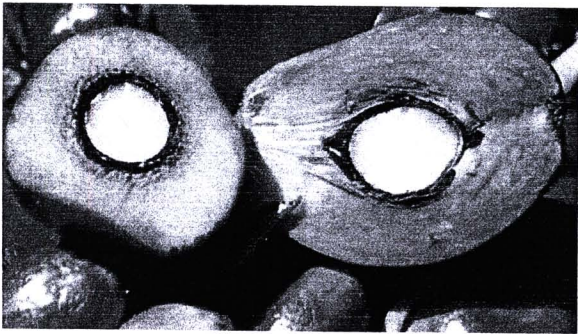
คุณสมบัติ	
Iodine number	35-48
Saponification number	193-202
Titer, C	40-46
Wiley melting point, C	47-50
ส่วนประกอบของกรดไขมัน, wt. %	
Myristic	2-8
Palmitic	24-37
Stearic	14-29
Oleic	40-50
Linoleic	1-5
ส่วนประกอบของกลีเซอไรด์, mole %	
Total GS3	15-28
Total GS2U	46-52
Total GSU2	20-37
Total GU3	0-2

2.2.3 น้ำมันปาล์ม [17]

น้ำมันปาล์มสามารถหามาได้ในหลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็น น้ำมันปาล์มดิบ ปาล์มโอเลอิน ปาล์มสเตียริน เป็นต้น

ส่วนเนื้อปาล์มมีส่วนประกอบประมาณ 70-80% ของน้ำหนักของผล และ45-50% ของเปลือกปาล์มนี้คือน้ำมัน ส่วนที่เหลือของผลประกอบไปด้วย เปลือก เมล็ด น้ำ และเส้นใยอื่นๆ น้ำมันที่สกัดออกมาแล้วเรียกว่าน้ำมันปาล์มดิบ (CPO)

น้ำมันปาล์มมีส่วนประกอบเหมือนไขและน้ำมันตามธรรมชาติโดยทั่วไป นั่นคือมีส่วนประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ ได และโมโนกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ ความชื้น ฟอสฟอรัส และส่วนประกอบรองลงมาก็คือเป็นพวกอื่นๆที่ไม่ใช่พวกน้ำมันหลักที่ไม่มีคุณสมบัติในการเกิดสaponification

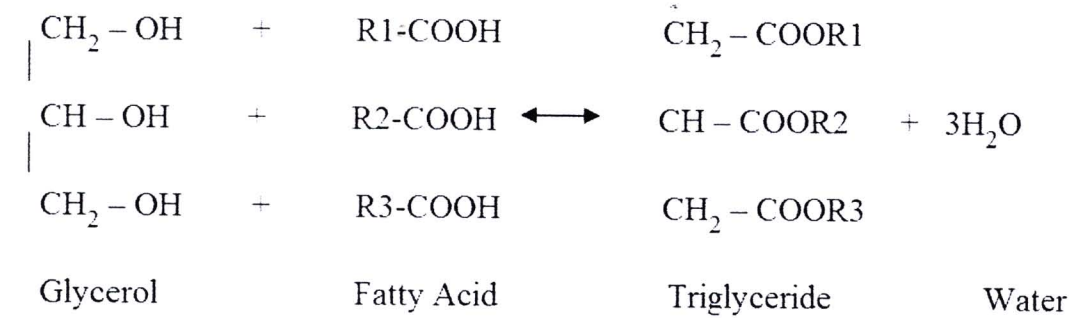


รูปที่ 8 ผลปาล์ม [18]

ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์ม

1. ไตรกลีเซอไรด์

มีส่วนประกอบทางเคมีคือ 1 โมเลกุลของกลีเซอรอลสร้างพันธะกับ 3 โมเลกุลของกรดไขมัน



รูปที่ 9 แสดงการฟอร์มตัวของไตรกลีเซอไรด์ [17]

กรดไขมันสามารถมีชนิดเดียวกันหรือแตกต่างกันก็ได้ คุณสมบัติของไตรกลีเซอไรด์ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของกรดไขมันที่ประกอบกันจนฟอร์มตัวเป็นไตรกลีเซอไรด์

กรดไขมันโดยส่วนตัวของมันเองมีความแตกต่างกันอันเนื่องมาจากความยาวของสายโซ่และระดับความอิ่มตัว กรดไขมันสายสั้นจะมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำกว่าและมีความสามารถละลายน้ำได้มากกว่า ในขณะที่กรดไขมันสายยาวจะมีจุดหลอมเหลวที่สูงขึ้น จุดหลอมเหลวจะขึ้นอยู่กับระดับความไม่อิ่มตัว กรดที่ไม่อิ่มตัวจะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรดที่อิ่มตัว เมื่อมีความยาวของสายโซ่ใกล้เคียงกัน

กรดไขมันหลักๆที่มีมากในน้ำมันปาล์มคือ C16:0(อิ่มตัว) กรดปาล์มมิติก และC18:1(ไม่อิ่มตัว) กรดโอเลอิก กรดไขมันโดยทั่วไปที่ประกอบในน้ำมันปาล์ม แสดงดังตารางที่ 6

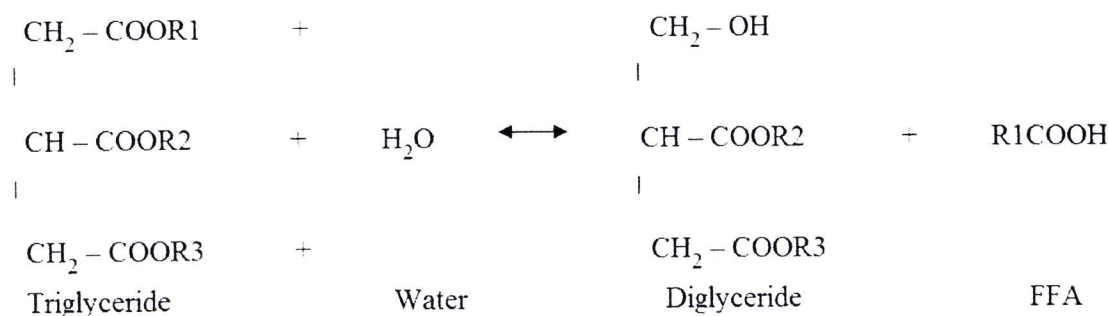
ตารางที่ 6 ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [17]

กรดไขมัน	ปริมาณ (%)
Palmitic C16:0	44%
Stearic C18:0	4.5%
Oleic C18:1	39.2%
Linoleic C18:2	10.1%
Myrstic C14:0	1.1
Lauric C12:0	0.2%
Others	0.9%

2. โมโน และไดกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ

เมื่อมีความร้อนและน้ำเกิดขึ้น ไตรกลีเซอไรด์จะแตกออกโดยกระบวนการไฮโดรไลซิส เพื่อฟอร์มตัวเป็นกรดไขมันอิสระ ดังนั้นอัตราการเกิด โมโน และไดกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ จะมีผลอย่างมากต่อการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันปาล์ม

กระบวนการไฮโดรไลซิสแสดงดังรูปข้างล่าง :



รูปที่ 10 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส [17]

โมโน และไดกลีเซอไรด์ มีปริมาณประมาณ 3 ถึง 6% โดยน้ำหนักของกลีเซอไรด์ในน้ำมัน น้ำมันที่ดีจะมีปริมาณของโมโนและไดกลีเซอไรด์ที่ต่ำกว่า ซึ่งพูดได้ว่ามีความสำคัญมากที่สุดในกระบวนการแยกส่วน (Fractionation process) เนื่องจากมันมีพฤติกรรมที่ทำให้เกิดอิมัลชัน ยับยั้งการฟอร์มตัวของผลึก และทำการกรองได้ยาก

3. ความชื้นและฝุ่น

สิ่งนี้เป็นผลมาจากการะบวนการบด (Milling practice) การบดที่ดีจะช่วยลดความชื้นและฝุ่นในน้ำมันปาล์ม แต่โดยทั่วไปนั้นจะมีช่วงอยู่ใน 0.25%

4. สิ่งเจือปนรอง

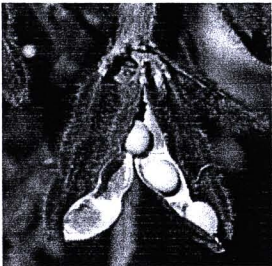
สิ่งเจือปนนี้ถูกจัดแบ่งเป็นอีกหมวดหมู่หนึ่ง เนื่องจากสิ่งเจือปนเหล่านี้เป็นไปตามธรรมชาติ แต่ไม่ใช่ไขมันจริง อ้างอิงจากไม่สามารถสaponนิไฟเคชันได้ ซึ่งประกอบไปด้วย Caroteneoids, Tocopherols, Sterols, Polar Lipids และสิ่งเจือปน สิ่งเจือปนซึ่งประกอบอยู่ในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) ดังแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สิ่งเจือปนในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) [17]

Substances	Content
กรดไขมันอิสระ ,FFA	3 - 5%
ยางเหนียว (phospholipids, phosphotides)	300 ppm
ฝุ่นต่างๆ	0.01%
เปลือกปาล์ม	Trace
ความชื้น และสิ่งเจือปนต่างๆ	0.15%
โลหะที่อยู่ในสิ่งมีชีวิต	0.50%
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดออกซิเดชัน	Trace
คาร์โบทีนอยด์ทั้งหมด	500 - 1000 mg/ke

2.2.4 น้ำมันถั่วเหลือง [10]

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองเป็นที่นิยมมาก นักวิจัยหลายท่านพยายามเจาะจงหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา เช่น ระบบการเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวทำละลาย และตัวรองรับ น้ำมันถั่วเหลืองมีกรดไขมันหลักๆ 5 ตัวด้วยกันคือ กรดปาล์มมิติก (palmitic acid) และกรดโอเลอิก (oleic acid) ซึ่งมีปริมาณพอๆกัน กรดไลโนลินิก (linolenic acid) ประมาณ 13% กรดไลโนลียิก (linoleic acid) ประมาณ 55% และกรดสเตียริก (stearic acid) ประมาณ 4% ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองจะมีความสามารถในการสลายตัวเพิ่มขึ้น จุดวาบไฟเพิ่มขึ้น มี ความเป็นพิษลดลง และมีค่าหล่อลื่นเพิ่มขึ้น น้ำมันถั่วเหลืองมีค่าไอโอดีนสูง เมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลชนิดอื่นๆ (สังเกตว่ามีค่าระดับความอึดตัวต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชนิดอื่น เช่นน้ำมันเมล็ดเรพ และคาโนลา) แต่ก็ยังไม่มียานวิจัยที่ยืนยันชัดเจนว่าความเสถียรในการออกซิเดทีฟของไบโอดีเซลมีผลมาจากค่าไอโอดีนซึ่งจะส่งผลต่อค่าความเสถียรของมัน ค่าไอโอดีนเป็นตัววัดระดับความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันในน้ำมัน ซึ่งเมื่อมีกรดไขมันอิ่มตัวมากขึ้นจะทำให้ความว่องไวในการเกิดออกซิไดซ์ลดลง



รูปที่ 11 ถั่วเหลือง [19]

2.2.5 น้ำมันมะพร้าว [20]

น้ำมันมะพร้าวประกอบไปด้วยน้ำมันที่อิ่มตัว จากตารางที่ 8 แสดงให้เห็นว่าน้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันอิ่มตัวประมาณ 92% มาจากกรดคาโปรอิก (caproic) จนถึง สเตียริก (stearic) และมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเพียงราวๆ 8% ซึ่งประกอบไปด้วยโอเลอิก (oleic acid) และไลโนเลอิก (linoleic acid)



รูปที่ 12 มะพร้าว [21]

น้ำมันมะพร้าวเป็นที่รู้จักกันว่ามีประโยชน์เนื่องจากมีส่วนประกอบของกรดไขมันที่เป็นที่ต้องการในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีคอล (oleochemical industry) ซึ่งกรดไขมัน C12 และ C14 เป็นที่ต้องการ ตารางที่ 8 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันน้ำมันมะพร้าว

กรดไขมัน คาโปรอิก (caproic) จนถึง คาพริก (capric) (C6-C10) เมื่อแยกส่วนมีส่วนประกอบประมาณ 15% ที่เป็นวัตถุดิบที่ดีต่อการนำไปใช้เป็น plasticizer range alcohol และสำหรับ polyol esters นอกจากนี้ยังเป็นน้ำมันคุณภาพสูงสำหรับเครื่องยนต์เจ็ท และสำหรับสารหล่อลื่นรุ่นใหม่ อัตราส่วนของกรดชนิดนี้ถือเป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมของไตรกลีเซอไรด์ที่มีสายโซ่ยาวปานกลาง

กรดไขมัน C12-C18 มีอัตราส่วนประมาณ 85% ของกรดไขมันที่ปรากฏอยู่ในน้ำมันมะพร้าว ซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีคอล

ตารางที่ 8 ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันมะพร้าว [20]

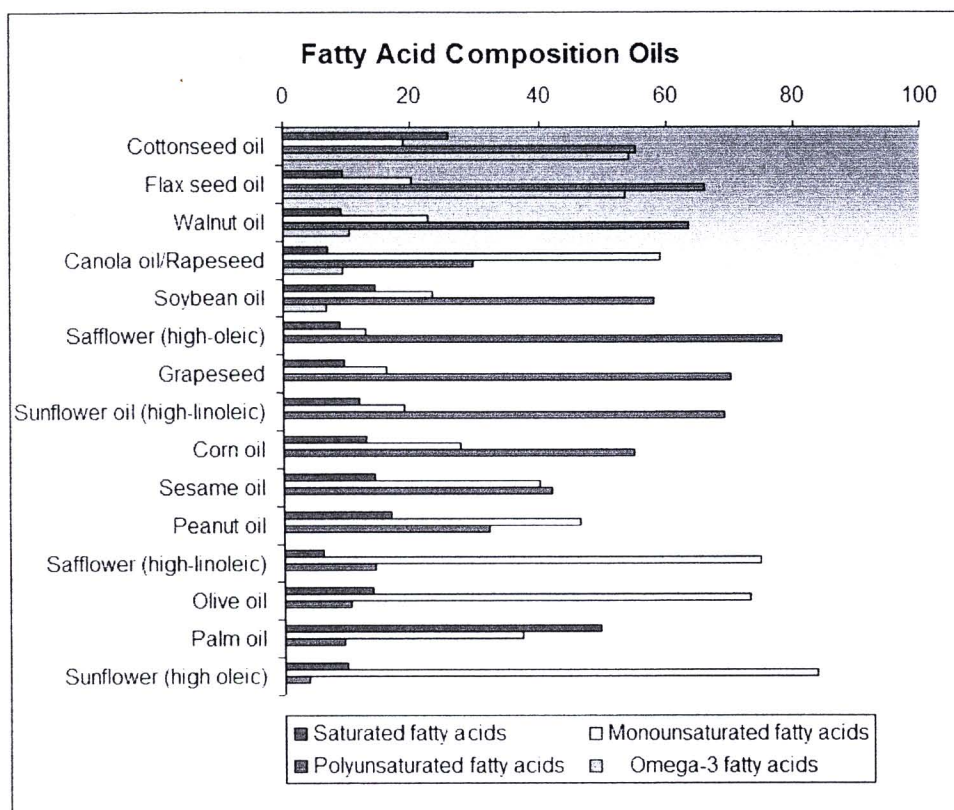
กรดไขมัน	สูตรโมเลกุล	สัดส่วนในน้ำมันมะพร้าว (%)
Caproic	$C_6H_{12}O_2$	0.2–0.8
Caprylic	$C_8H_{16}O_2$	6–9
Capric	$C_{10}H_{20}O_2$	6–10
Lauric	$C_{12}H_{24}O_2$	46–50
Myristic	$C_{14}H_{28}O_2$	17–19
Palmitic	$C_{16}H_{32}O_2$	8–10
Stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	2–3
Oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	5–7
Linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	1–2.5

ตารางที่ 9 คุณสมบัติทางฟิสิกส์บางตัวของน้ำมันมะพร้าวดิบ [22]

คุณสมบัติ	น้ำมันมะพร้าวดิบ (CCO)
ความหนาแน่นที่ 27 °C (g/ml)	0.909
ความหนืดเชิงจลนพลศาสตร์ (mm ² /s)	24.85
กรดไขมันอิสระ (%)	2.25 (as lauric acid)
ความชื้น (%)	0.17

2.3 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันและไขสัตว์

น้ำมันพืชหรือไขสัตว์โดยทั่วไปคือเอสเทอร์ของกรดโมโนคาร์บอกซีลิก (monocarboxylic acids) ที่อิ่มตัว และไม่อิ่มตัว กับ trihydric alcohol glyceride เอสเทอร์ชนิดนี้มักถูกเรียกว่าไตรกลีเซอไรด์ รูปที่ 13 แสดงส่วนประกอบแสดงกรดไขมันที่อิ่มตัว และไม่อิ่มของน้ำมันแต่ละชนิด ตารางที่ 10 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ ตารางที่ 11 คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงไบโอดีเซลที่องค์ประกอบกรดไขมันแตกต่างกัน



รูปที่ 13 แสดงส่วนประกอบแสดงกรดไขมันที่อิ่มตัวและ ไม่อิ่มของน้ำมันแต่ละชนิด [23]

ตารางที่ 10 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ [8]

fatty acid	fatty acid composition, wt %							
	myristic	palmitic	palmitoleic	stearic	oleic	linoleic	linolenic	sat.
	14:0 ^a	16:00	16:01	18:00	18:01	18:02	18:03	(%)
rapeseed oil		3.5		0.9	64.4	22.3	8.2	4.4
virgin olive oil		9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6	12.6
sunflower oil		6		4.2	18.7	69.3		10.2
safflower oil		5.2		2.2	76.3	16.2		7.4
soybean	0.1	10.6		4.8	22.5	52.3	8.2	15.5
palm oil	1.2	47.9		4.2	37	9.1	0.3	53.3
choice white grease		23.3	3.5	11	47.1	11	1	37.8
poultry fat		22.2	8.4	5.1	42.3	19.3	1	35.7
lard	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4	34.6
edible tallow	4.8	28.4		14.8	44.6	2.7		52
yellow grease	2.4	23.2	3.8	13	44.3	7	0.7	38.6
brown grease	1.7	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8	37
^a 14:00, the alkyl chain contains 14 carbons and zero double bonds.								

ตารางที่ 11 คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงไบโอดีเซลที่องค์ประกอบกรดไขมันแตกต่างกัน [24]

ชนิดของกรดไขมัน	อิ่มตัว (12:0, 14:0, 16:0, 18:0, 20:0, 22:0)	ไม่อิ่มตัว 1 พันธะ (16:1, 18:1, 20:1, 22:1)	ไม่อิ่มตัวหลายตัว หลายพันธะ (18:2, 18:3)
ค่าซีเทน	สูง	ปานกลาง	ต่ำ
จุดขุ่น	สูง	ปานกลาง	ต่ำ
เสถียรภาพต่อการ เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน	สูง	ปานกลาง	ต่ำ
NOX Emission	ลดลง	เพิ่มขึ้นเล็กน้อย	เพิ่มขึ้นอย่างมาก

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะแบ่งเป็น 3 ส่วนด้วยกันคือ ส่วนแรกเป็นงานวิจัยที่ใช้กรดซัลฟิวริกในการทำปฏิกิริยา ส่วนที่สองเป็นงานวิจัยที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับ และส่วนสุดท้ายเป็นงานวิจัยเรื่องผลกระทบจากน้ำต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

2.4.1 งานวิจัยที่ใช้กรดซัลฟิวริกในการทำปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2008 Marchetti และคณะ ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยาแทนเมทานอลเนื่องจากความเป็นพิษน้อยกว่า และปลอดภัยกว่าในการใช้งาน สารตั้งต้นที่ใช้คือ กรดโอเลอิคผสมกับน้ำมันทานตะวันที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว เพื่อศึกษาผลกระทบของ อุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เมื่อ ทดลองที่ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส ณ สภาวะการทดลองเดียวกัน (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.261% อัตราส่วนเชิงโมลาร์ 6.125:1 กรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10.684% ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เวลาในการทำปฏิกิริยา 240 นาที) โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า conversion FFA เพิ่มขึ้นด้วย และมีพฤติกรรมเป็นระบบดูดความร้อน เมื่อเปลี่ยนมาแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (1.026 2.261 และ 5.139%w/w) ณ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นเท่านั้น แต่ไม่ได้ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้าย เนื่องจากได้ค่าเดียวกัน ส่วนเมื่อทดลองการแปรค่าของอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน (10.052:1, 6.126:1 และ 4.212:1) ณ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.261% พบว่าที่อัตราส่วนต่ำปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วกว่าแต่มีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อัตราส่วนที่มีค่าสูงกว่า ซึ่งถึงแม้จะได้ค่าเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสูงกว่าแต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า ซึ่งไม่ตรงตามหลักที่ว่า การเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น อาจจะเนื่องมาจากเวลาในการทำปฏิกิริยายังไม่พอเพียง [3]

2.4.2 งานวิจัยที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับ

ในปี ค.ศ. 2009 GAN Mengyu ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเหลือง ที่จากการทอดอาหาร (Acid value 40.06 mg KOH/g หรือประมาณ 20% โดยน้ำหนัก) กับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe_2(SO_4)_3/C$ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติเริ่มต้นดังตารางที่ 12 วัดโดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

ตารางที่ 12 แสดงคุณสมบัติเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองของ GAN Mengyu [7]

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนสูงสุด (nm)	ปริมาตรรูพรุน(ml/g)
ถ่านกัมมันต์ (AC)	1410	5.4	0.54
$Fe_2(SO_4)_3/C$	736	4.2	0.26

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาของ $Fe_2(SO_4)_3/C$ กับ H_2SO_4 (liq.) ณ อุณหภูมิ 368.15 K ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 5.5% อัตราส่วนเชิงโมล เมทานอล/FFA 15:1 พบว่าในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา H_2SO_4 (liq.) ทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าจนกระทั่งเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมง หลังจากนั้น $Fe_2(SO_4)_3/C$ จึงจะได้ค่า conversion FFA สูงกว่า นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีความสะดวกในการใช้ซ้ำมากกว่าเนื่องจากสามารถแยกจากผลิตภัณฑ์และนำกลับใช้ใหม่ได้ เมื่อทดลองแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0-7.5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ณ สภาวะ อุณหภูมิ 368.15K อัตราส่วนเชิงโมล เมทานอล/FFA 18:1 พบว่าค่า conversion FFA เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งจนถึง 3% หลังจากนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งไม่มีผลต่อการเพิ่ม conversion FFA เมื่อทดลองแปรค่าอัตราส่วนเชิงโมล เมทานอล/FFA (9:1, 12:1, 15:1, 18:1 และ 21:1) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3.5% พบว่าการเพิ่มปริมาณเมทานอลมีผลทำให้การทำปฏิกิริยาเร็วขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้ทดลองโดยแปรค่าในช่วง 338.15K จนถึง 368.15K อัตราการการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดลองการใช้ซ้ำจำนวน 4 รอบ พบว่าหลังจากหลังจากทำปฏิกิริยารอบแรกความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาลดลงมากแต่หลังจากนั้นในรอบ 2-4 จะมีค่าค่อยๆลดลง [7]

2.4.3 งานวิจัยเรื่องผลกระทบจากน้ำต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ใน ค.ศ. 2010 Ji-Yeon Park ได้ศึกษาผลของน้ำที่มีต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกและน้ำมันที่มีความเป็นกรดสูงกับเมทานอล โดยใช้ Amberlyst-15 และ H_2SO_4 (liq.) ณ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาคืออัตราส่วนเชิงโมลาร์ของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ 1:3 และ 1:6 ส่วน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีค่าลดลง เมื่อปริมาณน้ำเริ่มต้นมีค่า 20% ของน้ำมัน โดยอัตราการเข้าทำปฏิกิริยาของ Amberlyst-15 ลดลงเร็วกว่าใช้กรดซัลฟิวริกเนื่องการเกิด poisoning ของด้านที่เป็นกรดอันเกิดจากน้ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดซัลฟิวริกไม่พบผลกระทบจากน้ำเมื่อมีน้ำเพิ่มขึ้นมา 5% ณ สภาวะ อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอล 1:6 [25]

ในปี ค.ศ. 2010 Pisarello ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาลำดับที่สองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน หรือก็คือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งอาจเกิดผลกระทบต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทำการทดลอง ณ สภาวะ ความเป็นกรดของน้ำมันพืช 18% อัตราส่วนเชิงโมลาร์ของเอทานอล:FFA 15:1 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 0.2 vol% อุณหภูมิในการทดลอง 70°C โดยเริ่มต้นน้ำมันวัตถุดิบไม่มีโมโนและไดกลีเซอไรด์ ลิบนาที่หลังจากเริ่มปฏิกิริยาพบไดกลีเซอไรด์ 2.1 wt.% ในขณะที่โมโนกลีเซอไรด์ยังไม่พบ ณ เวลานี้ หลังจากทำปฏิกิริยาไปสองชั่วโมงระบบประกอบไปด้วยโมโนกลีเซอไรด์ 1.02 wt.% และ ไดกลีเซอไรด์ 7.4 wt.% นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของน้ำและกรดไขมันอิสระอีกด้วยเมื่อเวลาผ่านไป ในขณะที่ค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ยังคงสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง แสดงให้เห็นว่าในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นด้วย และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้เกิดการฟอร์มตัวของไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทำให้เกิดการฟอร์มตัวของเอสเทอร์และสารมัธยันต์อื่นๆ (ได-โมโนกลีเซอไรด์ และ กลีเซอรอล) ปริมาณของเอสเทอร์จำนวนมากเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดเมื่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ไม่ส่งผลต่อไตรกลีเซอไรด์ [1]

ตารางที่ 13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการบวนการเอสเทอร์ที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Sunflower oil, coconut oil 2. Methanol and ethanol 96% 3. Sulfuric acid	Conventional (homogeneous catalyst)	70	4	alcohol/ FFA 15:1, 8:1 and 7:1	Reduce acid value from 18% in the beginner to 1.32%	[1]
1. Sunflower oil 2. Methanol 3. Sulfuric acid	Conventional (homogeneous catalyst)	60	2	methanol/olei c acid 60:1	Reduce acid value from 7 mg KOH/g oil in the beginner to <1 mg KOH/g	[26]
1. Refined sunflower oil with pure oleic acid 2. Anhydrous ethanol 3. Sulfuric acid (98%)	Conventional (homogeneous catalyst)	35, 45 and 55	4	alcohol/ oil 10.052, 6.126, 4.212.	Reduce FFAs content 10.684%. in the beginner to 0.54%	[27]
1. Soybean oil (SBO) and waste cooking oil (WCO) 2. Refluxing methanol 3. Amberlyst-15	Conventional (heterogeneous catalyst)	60	4	methanol: oleic acid 25:1	Reduce acid value from 5.1 mg KOH/g oil in the beginner to 0.5 mg KOH/g	[28]

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Tung oil 2. Methanol 3. Ion-exchange resins	Conventional (heterogeneous catalyst)	65	4	alcohol/ oil 8:1	Reduce acid value from 7 g KOH/kg oil in the beginner to 0.70 mg KOH/g	[29]
1. 10% of oleic acid and 90% of refines sunflower oil in order to obtain acid oil. 2. Ethanol anhydrous 3. Dowex monosphere 550 A resin	Conventional (heterogeneous catalyst)	55	4	alcohol/ oil 6.128:1	Reduce amount of FFAs 10.684%. in the beginner to 0.8 %	[3]
1. Zanthoxylum bungeanum seed oil (ZSO) with high FFA 2. Methanol 3. Ferric sulfate	Conventional (heterogeneous catalyst)	95	2	methanol-to- FFA 40.91:1	Reduce acid value from 41.02 mg KOH/g oil in the beginner to 1.59 mg KOH/g	[30]
1. Zanthoxylum bungeanum seed oil (ZSO) with high FFA 2. Methanol 3. H ₂ SO ₄	Conventional (homogeneous catalyst)	60	1.34	methanol-to- oil 24:1	Reduce acid value from 45.51 mg KOH/g oil in the beginner to 1.16 mg KOH/g	[31]

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Acid oil containing about 60 wt.% free fatty acids 2. Methanol 3. $\text{SO}^{2-}_4/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$	Conventional (heterogeneous catalyst)	200	2	alcohol/oil 15:1	Reduce acid value from 119.58 mg KOH/g oil in the until the content of FAMES reached 96.24%.	[32]
1. Tricaprylin and caprylic acid 2. Ethanol 3. WZ, SZ, and TiZ as catalysts	Conventional (heterogeneous catalyst)	120	8	alcohol/oil 6.9:1	The conversion of caprylic acid decreased to 22%	[4]
1. Palmitic acid +sunflower oil 2. Methanol 3. A silica-supported SAC-13, SZ, WZ, silica-alumina	Conventional (heterogeneous catalyst)	400-600	7	0.792	Get PA conversion 80%	[33]
1. Oleic acid (pure and added to soybean oil) 2. Ethanol 3. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Conventional (heterogeneous catalyst)	75	12	ethanol: oleic acid 120:1	Get ester conversion 70%	[2]

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Refined sunflower oil (initial amount of FFA of 9.9% w/w.) 2. Ethanol 3. Solid resin, Dowex monosphere 550 A	Conventional (heterogeneous catalyst)	30 -55	4	4.2:1, 5.0:1:1, 6.1:1	A final conversion over 90%.	[34]
1. Ricinoleic acid 2. Methanol 3. Carbon supported C/PANI-S	Conventional (heterogeneous catalyst)	60	7	methanol/ ricinoleic acid 29:1	The activity is found to be 82.5%	[6]
1. Oleic acid 2. Methanol 3. (WO) _x /ZrO ₂ nanoparticles on the surface of MCM-41 support	Conventional (heterogeneous catalyst)	65	24	methanol/ oleic acid 67:1	Conversion values close to 100%.	[35]