

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันพืช

โดยทั่วไป แหล่งน้ำมันพืชของประเทศไทยมาจากพืชน้ำมันหลักที่ทำกรเพาะปลูกอยู่ในประเทศทั้งหมด 7 ชนิด คือ ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว ถั่วเหลือง ถั่วลิสง ทานตะวัน ละหุ่ง และงา ในจำนวนพืช 7 ชนิดนี้ ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีรายงานปริมาณผลผลิตในแต่ละปีสูงที่สุด โดยในปี พ.ศ. 2549 ประเทศไทยมีการผลิตปาล์มน้ำมันกว่า 6 ล้านตัน รองลงมา ได้แก่ มะพร้าว ซึ่งมีการผลิตประมาณ 1.5 ล้านตัน สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ได้รายงานปริมาณผลผลิตของพืชน้ำมัน 7 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณผลผลิตพืชน้ำมันของประเทศไทย (พันตัน)

ปี พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ทานตะวัน	ละหุ่ง	งา
2540	2,578	1,864	338	126	*	6	35
2541	2,523	1,853	321	135	*	7	36
2542	3,413	1,986	319	138	*	7	37
2543	3,343	1,795	312	132	*	9	39
2544	4,097	1,935	261	107	32	9	39
2545	4,001	2,037	260	112	29	10	40
2546	4,903	2,117	231	76	32	10	40
2547	5,182	2,126	218	65	49	10	41
2548	5,003	1,871	226	67	38	10	42
2549	6,241	1,561	225	68	24	11	41

* ไม่มีข้อมูล

ที่มา: กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, 2550

ปาล์มจึงมีศักยภาพสูงที่จะเป็นแหล่งน้ำมันพืชหลัก เพื่อการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย โดยสามารถใช้น้ำมันทุกส่วนที่ได้จากปาล์มน้ำมันมาเป็นวัตถุดิบ เช่น น้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันปาล์มโอสลิน ไซสเตียรีน กรดไขมันปาล์มกลั่น และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2549)

2.2 ไบโอดีเซล

การใช้น้ำมันพืชเพื่อเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์มีมานานตั้งแต่ปี ค.ศ. 1911 เมื่อ Rudolph Diesel ผู้คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซล ได้ทดลองใช้น้ำมันถั่วลิสงกับเครื่องยนต์ดีเซลที่เพิ่งคิดค้นนี้ โดยให้ความเห็นไว้ว่าเครื่องยนต์ดีเซลสามารถใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงได้ (SaFilho และคณะ, 1979 อ้างถึงใน Pinto และคณะ, 2005)

เนื่องจากน้ำมันดีเซลและน้ำมันพืชมีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน น้ำมันดีเซลมีธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างโมเลกุล ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ส่วนน้ำมันพืชเป็นสารประกอบตระกูลไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) มีโครงสร้างเป็น C_3H_5 เชื่อมต่อกับกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 30 ตัว มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ 10-12 เปอร์เซ็นต์ จึงประกอบไปด้วยกรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัวซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่ (double bond) ทำให้น้ำมันทั้งสองประเภทมีคุณสมบัติทางกายภาพ และเคมีที่แตกต่างอย่างมาก กล่าวคือ น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล 6-7 เท่า การระเหยเป็นไอได้น้อยกว่าน้ำมันดีเซล รวมถึงคุณสมบัติที่น้ำมันพืชเกิดการพอลิเมอไรส์ได้ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งน้ำมันดีเซลไม่มีคุณสมบัติดังกล่าว น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้ฉีดน้ำมันเป็นฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิง และเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ในเครื่องยนต์ นอกจากนั้นแล้ว จากการที่ระเหยเป็นไอได้น้อยกว่าน้ำมันดีเซลมาก ทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยาก เครื่องยนต์ติดยาก และหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด แหวน และวาล์ว ซึ่งคุณสมบัติที่แตกต่างกันนี้ทำให้ไม่สามารถใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลที่ไม่มีการดัดแปลงส่วนของเครื่องยนต์ อย่างไรก็ตาม จากการที่น้ำมันพืชมีค่าความร้อนสูงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ จึงได้มีความพยายามนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซล โดยการทำน้ำมันพืชเป็นไบโอดีเซล (Srivastava และ Prasad, 2000)

ไบโอดีเซล หมายถึงเชื้อเพลิงที่ผลิตจากน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ โดยผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างไขมันให้เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติ

ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์ (Barnwal และ Sharma, 2005)

ไบโอดีเซล จึงเป็นคำรวมที่ใช้เรียกสารเอสเทอร์เหล่านี้ ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนจากพืช ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงล้วนๆ หรือให้ผสมกับน้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลก็ได้ โดยที่อัตราการผสมสามารถใช้ผสมได้ตั้งแต่อัตราส่วน 5 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป โดยทั่วไปแล้ว ไบโอดีเซลล้วนๆ ที่ไม่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซล มีชื่อเรียกว่า B100 สำหรับไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันดีเซล จะเรียกชื่อตามอัตราส่วนโดยปริมาตรของการผสม เช่น เชื้อเพลิงที่มีไบโอดีเซล 20 เปอร์เซ็นต์ผสมกับน้ำมันดีเซล 80 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร เรียกว่า B20 เป็นต้น (Pinto และคณะ, 2005)

2.2.1 การผลิตไบโอดีเซล (Ma และ Hanna, 1999)

กระบวนการหลักที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชและสัตว์ให้มีความเหมาะสมที่จะใช้กับเครื่องยนต์มีอยู่หลายวิธี ได้แก่

2.2.1.1 การใช้โดยตรงหรือการผสมกับน้ำมันดีเซล (direct use and blending)

วิธีการนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซล หรือนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลนี้ เป็นวิธีทดลองใช้ในระบะแรกของความพยายามที่จะนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นพลังงานหมุนเวียนแทนน้ำมันเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมฟอสซิล พบว่า ไม่เป็นที่ยอมรับในการนำไบโอดีเซลจากวิธีนี้มาใช้ในเครื่องยนต์ เพราะความหนืดที่ยังสูง มีส่วนประกอบจำพวกกรดไขมันอิสระมาก และเมื่อใช้ในเครื่องยนต์ พบว่า มีปัญหาด้านการเผาไหม้ และทำให้เครื่องยนต์ติดขัดเนื่องจากความหนืดที่สูงนั้น

2.2.1.2 ไพโรไลซิส (pyrolysis)

ไพโรไลซิส เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารโดยใช้พลังงานความร้อนในสภาวะที่มีอากาศหรือแก๊สไนโตรเจน โดยการใช้อุณหภูมิสูงสลายไฮโดรคาร์บอนเหล่านั้น จะทำให้เกิดสารประกอบขึ้นหลายชนิด ได้แก่ อัลเคน (alkane) อัลคีน (alkene) อัลคาไดอิน (alkadiene) รวมไปถึงสารประกอบอะโรมาติก (aromatic) และ กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้วิธีไพโรไลซิสกับน้ำมันพืช พบว่า ปริมาณซัลเฟอร์ ปริมาณน้ำ และปริมาณตะกอน เป็นที่ยอมรับได้ แต่ในส่วนของปริมาณขี้เถ้า และกากถ่าน รวมไปถึงจุด

ไหลเท ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีไพโรไลซิสนี้ ยังไม่เป็นที่ยอมรับ แม้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เหล่านี้จะมีโครงสร้างคล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมก็ตาม อีกทั้งการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีไพโรไลซิสนี้ จะทำให้สูญเสียออกซิเจนไปกับการใช้อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ และอาจก่อให้เกิดปัญหาด้านการเผาไหม้ต่อสิ่งแวดล้อมได้มาก

2.2.1.3 ไมโครอิมัลชัน (micro-emulsification)

ไมโครอิมัลชัน คือ การกระจายตัวของคอลลอยด์ที่มีอนุภาคเล็กกว่า 1/4 ของความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้ ซึ่งเกิดจากการนำของเหลวสองชนิดที่ไม่สามารถรวมตัวกันได้ตามธรรมชาติมาทำให้รวมตัวกันได้โดยอาศัยแรงกล และสารลดแรงตึงผิว ในการผลิตไบโอดีเซลจะนำน้ำมันที่สกัดจากพืชหรือสัตว์มาผสมกับตัวทำละลายบางชนิด เช่น เมทานอล (methanol) เอทานอล (ethanol) และ 1-บิวทานอล (1-butanol) การผสมดังกล่าวช่วยทำให้ความหนืดของน้ำมันสกัดจากพืชหรือสัตว์ตามธรรมชาติลดลง แต่ยังคงก่อให้เกิดปัญหาด้านการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์

2.2.1.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน นับเป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน สามารถลดความหนืดของไตรกลีเซอไรด์ได้ และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพดีเมื่อทดลองใช้ในเครื่องยนต์ โดยรายละเอียดของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะอธิบายในหัวข้อ 2.3

2.2.2 คุณภาพของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลที่ได้มาตรฐานการผลิต เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล จะมีลักษณะหรือสมบัติต่างๆ ตามมาตรฐานที่ได้รับการยอมรับ คือ มาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรป (BS EN 14214: 2003) และมาตรฐานไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกา (ASTM D 6751-03) (Meher และคณะ, 2006) ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 มาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรป (BS EN 14214: 2003) และมาตรฐานไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกา (ASTM D 6751-03)

คุณสมบัติ	BS EN 14214: 2003		ASTM D 6751-03	
	หน่วย	ข้อกำหนด	หน่วย	ข้อกำหนด
1. ปริมาณเอสเทอร์	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า 96.5	-	-
2. ความหนาแน่น ที่ 15 °ซ	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	860-900	-	-
3. ความหนืด ที่ 40 °ซ	เซนติสโตรก	3.50-5.00	เซนติสโตรก	1.9-6.0
4. จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า 120	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า 130
5. ปริมาณกำมะถัน	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 10.0	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.05
6. กากถ่าน (10 เปอร์เซ็นต์ของกากที่เหลือจากการกลั่น)	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.30	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.050
7. ค่าซีเทน		ไม่ต่ำกว่า 51.0		
8. ปริมาณเถ้าซิลเฟต	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.02	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.020
9. ปริมาณน้ำ	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 500	เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของน้ำต่อตะกอน	ไม่สูงกว่า 0.050
10. สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 24	-	-
11. การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (3 ชั่วโมง ที่ 50 °ซ)	อัตราการเกิด	ไม่สูงกว่าหมายเลข 1		ไม่สูงกว่าหมายเลข 3
12. จุดขุ่น	-	-	องศาเซลเซียส	ตามที่รายงาน

ตารางที่ 2 (ต่อ)

คุณสมบัติ	BS EN 14214: 2003		ASTM D 6751-03	
	หน่วย	ข้อกำหนด	หน่วย	ข้อกำหนด
13. เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่ 110 °ซ	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า 6.0	-	-
14. ค่าของกรด	มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน	ไม่สูงกว่า 0.50	มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน	ไม่สูงกว่า 0.80
15. ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัม	ไม่สูงกว่า 120	-	-
16. ลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 12.0	-	-
17. เมทิลเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (พันธะคู่ ≥ 4)	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 1	-	-
18. ปริมาณเมทานอล	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	-	-
19. ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.80	-	-
20. ปริมาณไดกลีเซอไรด์	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	-	-
21. ปริมาณไตรกลีเซอไรด์	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	-	-
22. กลีเซอรอลอิสระ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.020
23. กลีเซอรอลทั้งหมด	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.25	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.240

ตารางที่ 2 (ต่อ)

คุณสมบัติ	BS EN 14214: 2003	ASTM D 6751-03	คุณสมบัติ	BS EN 14214: 2003
24. โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียม และโพแทสเซียม)	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 5.0	-	-
25. โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียม และแมกนีเซียม)	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 5.0	-	-
26. ปริมาณฟอสฟอรัส	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 10.0	เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.001
27. อุณหภูมิของส่วนที่กลั่น ได้โดยปริมาตรในอัตรา 90 เปอร์เซ็นต์	-	-	องศาเซลเซียส	ไม่สูงกว่า 360

ที่มา: คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545

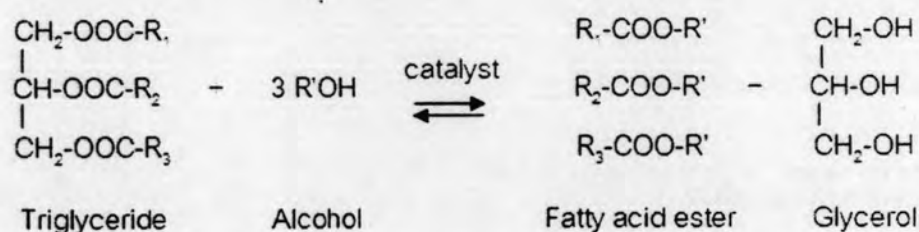
2.2.3 ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลปราศจากสารพิษ เก็บรักษาได้อย่างปลอดภัย สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และที่สำคัญ ไบโอดีเซลผลิตจากน้ำมันพืชทำให้องค์ประกอบของไบโอดีเซลไม่มีธาตุกำมะถัน แต่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงช่วยการเผาไหม้ได้ดีขึ้น และลดมลพิษจากแก๊สพิษต่างๆ เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะช่วยให้ปรากฏการณ์เรือนกระจกลดลง อีกทั้งยังช่วยลดเขม่า และฝุ่นละอองด้วย นอกจากนี้ การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว ช่วยลดการนำน้ำมันที่ใช้แล้วไปประกอบอาหารซ้ำ และยังช่วยป้องกันมิให้น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว (ซึ่งมีสารไดออกซินที่เป็นสารก่อมะเร็ง) ไปผลิตเป็นอาหารสัตว์ (Martin และ Otero, 2008)

การใช้ไบโอดีเซลสามารถช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้บางส่วน ซึ่งในแต่ละปีประเทศไทยสูญเสียเงินตราต่างประเทศเพื่อการนำเข้าน้ำมันดิบกว่า 300,000 ล้านบาท และการใช้น้ำมันไบโอดีเซลที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศ ถือเป็นการเสริมสร้างความมั่นคงและเสถียรภาพทางด้านพลังงานของประเทศ (คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545)

2.3 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (รูปที่ 1) หรือแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เป็นการแลกเปลี่ยนของแอลกอฮอล์ในเอสเทอร์โดยใช้วิธีคล้ายกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่ต่างกันตรงที่ใช้แอลกอฮอล์แทนน้ำ เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เพื่อลดความหนืดของไตรกลีเซอไรด์ แอลกอฮอล์ที่เหมาะสมนำมาใช้แทนที่ ได้แก่ เมทานอล (methanol), เอทานอล (ethanol), โพรพานอล (propanol), บิวทานอล (butanol) และ เอมีลแอลกอฮอล์ (amyl alcohol) และเรียกชื่อตามแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในปฏิกิริยา เช่น ถ้าใช้เมทานอล จะเรียกกระบวนการนี้ว่า เมทาโนไลซิส (methanolysis) ถ้าใช้เอทานอล จะเรียกกระบวนการนี้ว่า เอทานอลิซิส (ethanolysis) จากการทดลองพบว่า เมทานอล และเอทานอล เป็นแอลกอฮอล์ที่มีความเหมาะสมในการนำมาผลิตไบโอดีเซล โดยเฉพาะเมทานอลซึ่งมีราคาถูก และมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ดี (Schuchardt, Sercheli และ Vargas, 1998)



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ (Fukuda และคณะ, 2001)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ แต่เร่งปฏิกิริยาให้ไปข้างหน้าได้เร็วขึ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายอย่าง และทำได้หลายวิธี (Marchetti และ Errazu, 2007) คือ

2.3.1. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนดเนต

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนดเนต จะทำให้เกิดแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และกลีเซอรอล โดยชั้นของกลีเซอรอลจะแยกชั้นอยู่ที่บริเวณด้านล่าง กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิด โมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์

เป็นสารตัวกลาง (intermediate) โดยกรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นในระบบจะทำให้เกิดสบู่นเป็นชั้นในระบบได้

2.3.2. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยกรด เช่น กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid), กรดซัลฟูริก (sulfuric acid) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ค่อนข้างสูง แต่เกิดปฏิกิริยาข้างมาก โดยต้องทำในสภาวะที่อุณหภูมิมากกว่า 100 องศาเซลเซียส และใช้เวลามากกว่า 3 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

2.3.3. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะ

โลหะสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และในการใช้โลหะเป็นตัวเร่งทางชีวภาพกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีข้อดีว่าการใช้กรดหรือเบส คือ การใช้โลหะมีความจำเพาะมากกว่า ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์ที่จำเพาะ และสามารถแยกผลิตภัณฑ์ร่วมที่เป็นกลีเซอรอลออกได้ง่าย นอกจากนี้ การใช้โลหะยังมีความบริสุทธิ์สูงกว่าการใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาได้แม้ว่ามีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ซึ่งโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีทั้งที่ปล่อยออกมานอกเซลล์และที่อยู่ภายในเซลล์ สามารถนำมาใช้ในปฏิกิริยาได้ทั้งในระบบที่มีน้ำและไม่มีน้ำ

2.3.4. การทำเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid)

การทำเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤต เป็นการผลิตไบโอดีเซล โดยทำให้แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต เกิดเป็นของไหลที่ภาวะดังกล่าว เรียกว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งจะมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว และสภาพขั้วลดลง ทำให้ปฏิกิริยาระหว่างสารที่มีสภาพขั้วต่างกัน เช่น ไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ เกิดได้ง่ายขึ้น แต่การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้ ต้องใช้ความร้อนประมาณ 350 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 45 เมกะปาสคาล ซึ่งถือว่าสูงมากในการทำปฏิกิริยา จะทำให้สิ้นเปลืองพลังงานอย่างมาก และใช้ต้นทุนสูงมากในการลงทุนระดับอุตสาหกรรม

ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารเคมี คือ กรดและเบส จะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์ที่สูง โดยใช้เวลาน้อย แต่มี

ข้อเสีย คือ สิ้นเปลืองพลังงานในการเกิดปฏิกิริยามาก การนำกลีเซอรอลกลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก ต้องกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารเคมี คือ กรดและเบส ออกจากผลิตภัณฑ์ น้ำเสียที่มีเบสต้องผ่านการบำบัดก่อนปล่อยทิ้ง และกรดไขมันกับน้ำจะรบกวนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชัน (Fukuda และคณะ, 2001) ดังนั้น การนำไลเพสมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชัน นับว่ามีข้อดีมากกว่าการใช้กรดหรือเบสเร่งปฏิกิริยาอยู่มาก ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ

	การใช้เบส เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา	การใช้ไลเพส เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา	การทำเป็นของ ไหลภาวะเหนือ วิกฤต	การใช้กรด เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา
อุณหภูมิ ที่ใช้ทำปฏิกิริยา	60-70	30-40	239-385	55-80
กรดไขมันอิสระ ที่อยู่ในวัตถุดิบ	ผลิตภัณฑ์สูง	เมทิลเอสเทอร์	เอสเทอร์	เอสเทอร์
น้ำที่อยู่ในวัตถุดิบ	รบกวนปฏิกิริยา	ไม่รบกวนต่อ ปฏิกิริยา	-	รบกวนปฏิกิริยา
ปริมาณของ เมทิลเอสเทอร์	ปกติ	สูง	สูง	ปกติ
การเก็บกลีเซอรอล	ยาก	ง่าย	-	ยาก
การทำให้ เมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์	ล้างซ้ำ	ไม่มี	-	ล้างซ้ำ
ต้นทุนการผลิต	ถูก	ค่อนข้างแพง	ปานกลาง	ถูก

ที่มา: Marchetti, Miguel และ Errazu, 2001

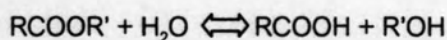
อย่างไรก็ตาม การใช้ไลเพสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่นิยมสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม เพราะราคาของไลเพสค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาการผลิตไลเพสจากจุลินทรีย์เพื่อนำไปใช้ในการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยการตรึงรูปไลเพสให้สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซ้ำได้ เหมาะสมกับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม เพราะจะช่วยลดต้นทุนการผลิตลง (Fukuda และคณะ, 2001) การตรึงเอนไซม์ลงบนวัสดุตรึงที่เป็นของแข็งนั้น ไม่เพียงแต่เพิ่มระยะเวลาการทำปฏิกิริยาและความเสถียรของเอนไซม์ แต่ยังเป็นการง่ายต่อการนำเอนไซม์

กลับมาใช้ใหม่ และง่ายต่อการผลิตแบบต่อเนื่องในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้เอนไซม์ในรูปตรึงยังไม่ปนเปื้อนกับผลิตภัณฑ์ที่เกิดในปฏิกิริยาอีกด้วย (Ayesta, Carelli และ Ferreira, 2007)

2.4 ไลเพส

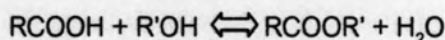
ไลเพส (E.C. 3.1.1.3) เป็นเอนไซม์ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของเอซิลกลีเซอไรด์ (acylglyceride) อย่างไรก็ตาม เอสเทอร์ (ester) สามารถเป็นสารตั้งต้นของเอนไซม์นี้ได้ นั่นคือ ไลเพสสามารถเป็นเอนไซม์ที่เร่งปฏิกิริยากลับของไฮโดรไลซิส ซึ่งถือเป็นการสังเคราะห์ (synthesis) (Gandhi, 1997) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการสังเคราะห์ สามารถแสดงได้ดังในรูปที่ 2

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

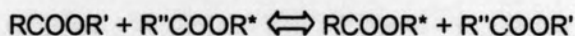


ปฏิกิริยาการสังเคราะห์

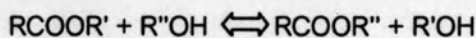
- เอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification)



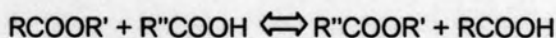
- อินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน (interesterification)



- ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน หรือ แอลกอฮอล์ไลซิส (transesterification หรือ alcoholysis)



- แอซิโดไลซิส (acidolysis)



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาที่สามารถเร่งได้โดยไลเพส (Gandhi, 1997)

โนโวไซม์ 435

โนโวไซม์ 435 เป็นไลเพสจากจุลินทรีย์ *Candida antarctica* ที่ถูกตรึงรูปบนวัสดุประเภท อะคริลิกเรซินซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous acrylic resin) โนวไซม์ 435 เป็นไลเพสที่ใช้ในการสังเคราะห์เอสเทอร์และไขมันสายสั้นๆ ในการสังเคราะห์เอสเทอร์ ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีเมื่อ

ผลิตภัณฑ์ร่วมในปฏิกิริยานั้นๆ เกิดในปริมาณน้อย โดยผลิตภัณฑ์ร่วมเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา และยังส่งผลต่อการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์อีกด้วย นอกจากนี้ โนวาไซม์ 435 ยังจัดเป็นเอนไซม์ในกลุ่มเอสเทอเรส (esterase) ที่ผลิตเอสเทอร์เฉพาะ ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางในกระบวนการผลิตที่ใช้อุณหภูมิต่ำ และโนวาไซม์ 435 สามารถใช้ซ้ำในการสังเคราะห์ไขมันจากปฏิกิริยาที่มีกลีเซอรอลร่วมกับกรดไขมันอิสระ เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในระดับต่ำประมาณ 60-70 องศาเซลเซียส ผลพลอยได้จากปฏิกิริยาจะเกิดในระดับต่ำ ซึ่งจะทำให้การทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสังเคราะห์ให้บริสุทธิ์เป็นไปได้ง่ายขึ้น และลดราคาต้นทุน (Novozymes, 2008) นอกจากนี้ โนวาไซม์ 435 เป็นไลเพสจากจุลินทรีย์ *Candida antarctica* ที่มีบริเวณแอคทีฟของเอนไซม์ (active site) เสมือนเป็นรูปรวยที่มีฝาปิดเล็กๆ (Pleiss, Fischer และ Schmid, 1998) ซึ่งมีความสามารถที่จะเร่งทุกตำแหน่งของไตรกลีเซอไรด์ได้ (Villeneuve และคณะ, 2000)

2.5 ระบบการผลิตไบโอคิซัล (Levenspiel, 1999; Fogler, 2006)

2.5.1 การผลิตแบบกะ (batch production)

การผลิตแบบกะ เป็นการผลิตแบบครั้งเดียวเสร็จสิ้น (one-off production) ลักษณะเด่นซึ่งเป็นจุดสำคัญของการผลิตแบบกะนี้ คือ สารตั้งต้นทั้งหมดของการผลิต ถูกผสมเพื่อทำปฏิกิริยาไปในครั้งเดียว ณ บริเวณที่ทำปฏิกิริยาการผลิต ซึ่งอาจเป็นถังปฏิกรณ์ เป็นต้น หลังจากนั้น จึงจะเคลื่อนย้ายผลิตภัณฑ์และส่วนประกอบอื่นๆ ที่ได้จากการผลิตนี้ ไปสู่ขั้นตอนถัดไป การผลิตแบบกะมีความไม่สะดวกหลายประการ คือ การผลิตจะไม่ต่อเนื่อง ถูกรบกวน เนื่องจากผลิตได้เป็นครั้งคราวไป หลังการผลิตแต่ละครั้ง เครื่องมือหรืออุปกรณ์การผลิตต่างๆ จะต้องมีการติดตั้งใหม่หมด และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตแต่ละครั้งอาจมีคุณภาพแตกต่างกันได้ การผลิตแบบนี้เหมาะกับการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ

2.5.2 การผลิตแบบต่อเนื่อง (continuous production)

การผลิตแบบต่อเนื่อง เป็นการผลิตที่มีการผ่านสารตั้งต้นของการผลิตเข้าไปอย่างต่อเนื่อง ณ บริเวณที่ทำปฏิกิริยาการผลิต ซึ่งอาจเป็นคอลัมน์ปฏิกรณ์, ท่อปฏิกรณ์ เป็นต้น การผลิตแบบต่อเนื่องมีความได้เปรียบกว่าการผลิตแบบกะหลายประการ คือ การผลิตแบบต่อเนื่องไม่ถูกรบกวน จึงได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเรื่อยๆ ในการผลิตติดตั้งเครื่องมือหรืออุปกรณ์การผลิตตั้งแต่

เริ่มแรกเพียงครั้งเดียว สามารถผลิตต่อไปได้อีกนาน ซึ่งเป็นการประหยัดเวลา และแรงงานในการผลิต และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตมีคุณภาพเท่าเทียมกันอย่างคงที่ อีกทั้งสามารถใช้ระบบการควบคุมแบบอิเล็กทรอนิกส์มาควบคุมการผลิตแบบต่อเนื่องนี้ได้ ทำให้สะดวก รวดเร็ว แม่นยำ และเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายด้านแรงงาน การผลิตแบบนี้เหมาะกับเมื่อต้องการผลิตในปริมาณมาก หรือต้องการผลิตเป็นระยะเวลายาวนานในระดับอุตสาหกรรม

2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการบรรจุวัสดุที่ใช้เป็นเบดให้ยึดติดอยู่กับบริเวณซึ่งใช้ทำปฏิกิริยา อาจเป็นคอลัมน์, ท่อ หรือหอคอดลง เป็นต้น แล้วผ่านสารตั้งต้นของการผลิต เข้าไปทำปฏิกิริยาการผลิตในบริเวณเบดบรรจุนั้นๆ หากเป็นการผลิตอย่างต่อเนื่องจะมีการผ่านส่วนผสม หรือส่วนประกอบของการผลิตเข้าไป เพื่อทำการผลิตเรื่อยๆ การผลิตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ มีวิธีการผ่านสารตั้งต้นของการผลิต เข้าไปทำปฏิกิริยาการผลิตในบริเวณเบดบรรจุ 3 วิธี คือ ผ่านสารตั้งต้นเข้าทางด้านล่างของเบด (ผ่านขึ้น), ผ่านสารตั้งต้นเข้าทางด้านบนของเบด (ผ่านลง) และผ่านสารตั้งต้นวนเข้า-ออกจากเบด วิธีการผ่านสารตั้งต้นวนเข้า-ออกจากเบดนี้ จะทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากับเบดได้อย่างทั่วถึง แต่ในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้วิธีผ่านสารตั้งต้นเข้าทางด้านล่างของเบด (ผ่านขึ้น) เนื่องจากป้องกันการเกิดแรงกดเบดจากแรงโน้มถ่วงของโลก (Balcao, Paiva และ Malcata, 1996)

การผลิตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุโดยใช้ตัวเร่งชีวภาพ เช่น เอนไซม์ตรึงรูปหรือเซลล์ตรึงรูปของจุลินทรีย์ที่ผลิตเอนไซม์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการผลิต มีความน่าสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุทำได้ง่ายกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบอื่นๆ (Ni และ Meunier, 2007) อีกทั้ง ระบบการผลิตของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ มุ่งเน้นการผลิตปริมาณมาก และต่อเนื่องยาวนาน เหมาะสมสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม (Watanabe และคณะ, 2001) นอกจากนี้ ระบบการผลิตของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ เป็นระบบที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตอย่างต่อเนื่อง ซึ่งนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะประหยัดแรงงาน, ค่าใช้จ่าย และใช้พลังงานในการผลิตต่ำ (Kang, Lee และ Kim, 2000; Chang และคณะ, 2007)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1 การผลิตไบโอดีเซล

ในปี 1996 Nelson, Foglia และ Marmer ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ไลเพสเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์หลายชนิด ได้แก่ ไซส์ตว์, น้ำมันเมล็ดเรพ, น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันมะกอก กับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ พบว่า ไลเพสจาก *Mucor miehei* สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ อันได้แก่ เมทานอล, เอทานอล, โพรพานอล, บิวทานอล และไอโซบิวทานอล ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ในขณะที่ไลเพสจาก *Candida antarctica* สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ อันได้แก่ ไอโซโพรพานอล และ 2-บิวทานอล ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุด โดยทั้งสองปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์

ปี 1999 Shimada และคณะ ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ไลเพสจาก *Candida antarctica* เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชที่เป็นส่วนผสมของน้ำมันถั่วเหลืองกับน้ำมันเมล็ดเรพ กับเมทานอล พบว่า การใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลที่มากกว่า 1 : 1.5 ส่งผลให้ไลเพสถูกยับยั้งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น เพื่อให้การผลิตไบโอดีเซลเป็นไปอย่างได้ผลดี จึงได้ใช้วิธีการเติมเมทานอลแบบเป็นขั้น (stepwise addition) โดยในขั้นแรกเติมเมทานอลตอนเริ่มทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พร้อมเขย่า 130 รอบต่อนาที โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 หลังจากนั้นอีก 10 ชั่วโมง จึงเติมเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 อีกครั้ง นับเป็นขั้นที่ 2 และอีก 14 ชั่วโมงต่อมา เติมเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 เป็นครั้งสุดท้าย ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนครบ 48 ชั่วโมง สามารถวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ได้ 98.4 เปอร์เซ็นต์ และทำการศึกษาเสถียรภาพของไลเพสที่ใช้ในปฏิกิริยา พบว่า ไลเพสจาก *Candida antarctica* สามารถใช้ซ้ำในปฏิกิริยาได้มากกว่า 50 รอบ ในระยะเวลา 100 วัน และได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์

ปี 2002 Kose, Tuter และ Aksoy ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ไลเพสจาก *Candida antarctica* เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดฝ้าย กับแอลกอฮอล์ลักษณะต่างๆ ในระบบปราศจากตัวทำละลาย พบว่า ปัจจัยที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา คือ ใช้ปริมาณ

ไลเพส 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 4, ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 7 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด 91.5 เปอร์เซ็นต์ ในปีเดียวกันนี้ Watanabe และคณะ ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ไลเพสจาก *Candida antarctica* เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการขจัดขางอก กับเมทานอล โดยใช้วิธีการเติมเมทานอลแบบเป็นขั้น จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูงสุดประมาณ 93.8 เปอร์เซ็นต์ และสามารถใช้เวลาทำปฏิกิริยาซ้ำได้ถึง 25 รอบ จึงสูญเสียประสิทธิภาพไป

ปี 2004 Du และคณะ ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ไลเพสจาก *Candida antarctica* เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง กับเมทิลอะซิเตต ซึ่งใช้เป็นตัวรับหมู่เอซิลแทนแอลกอฮอล์ พบว่า สามารถใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทิลอะซิเตตได้ถึง 1 : 12 โดยที่เมทิลอะซิเตตไม่ส่งผลยับยั้งประสิทธิภาพของไลเพส และให้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูง 92 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ สามารถใช้เวลาทำปฏิกิริยาซ้ำได้ถึง 100 รอบ

ปี 2005 Lai และคณะ ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase) และ Lipozyme IM 60 (*Rhizomucor miehei* lipase) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันรำข้าวกับเมทานอล พบว่า Novozym 435 สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า Lipozyme IM 60 เมื่อใช้ Novozym 435 ปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 98 เปอร์เซ็นต์

ปี 2006 Wang และคณะ ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase) และ Lipozyme TL IM (*Thermomyces lanuginosa* lipase) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของส่วนที่เหลือจากการกลั่นน้ำมันถั่วเหลืองให้บริสุทธิ์ กับเมทานอล พบว่า ไลเพสถูกยับยั้งประสิทธิภาพโดยเมทานอล ดังนั้น จึงแก้ไขด้วยการเติมตัวทำละลาย *tert-butanol* ในปฏิกิริยา พบว่า ช่วยทำให้ไลเพสสามารถเร่งปฏิกิริยาไปได้ 120 รอบโดยไม่ถูกยับยั้งประสิทธิภาพ

2.7.2 การผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

ปี 1999 Dossat, Combes และ Marty ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยใช้ Lipozyme RM IM (*Rhizomucor miehei* lipase) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดทานตะวันที่มีโอเลอิกสูง กับบิวทานอล โดยใช้ *n*-hexane เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยา พบว่า กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่มีผลต่อปฏิกิริยา โดยกลีเซอรอลที่เกิดหลังไลเพสเร่งปฏิกิริยาแล้ว ถูกดูดซับให้ติดกับวัสดุตั้งไลเพส ส่งผลให้ไลเพสสูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น จึงแก้ไขโดยเพิ่มขั้นตอนการล้างเบดด้วย *tert*-butanol หลังการทำปฏิกิริยา เพื่อให้กลีเซอรอลหลุดออกจากไลเพส จึงทำให้ไลเพสไม่สูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง

ปี 2000 Watanabe และคณะ ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยใช้ Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช (ส่วนผสมระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันเมล็ดเรพ) กับเมทานอล โดยในการผลิต มีการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ 3 คอลัมน์ (15 x 80 มิลลิเมตร) แต่ละคอลัมน์บรรจุโนโวไซม์ 435 ปริมาณ 3 กรัม เมื่อเริ่มผลิตจะใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาในคอลัมน์แรก เมื่อได้ผลผลิตออกจากคอลัมน์ ปล่อยให้พักไว้ให้กลีเซอรอลตกลงข้างล่าง แล้วจึงผ่านผลผลิต (ส่วนบน) ที่ได้จากคอลัมน์แรก เข้าสู่คอลัมน์ที่สอง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 เช่นเดิม จากนั้นทำเช่นเดียวกับขั้นที่แล้ว คือ เมื่อผลผลิตออกจากคอลัมน์ ปล่อยให้กลีเซอรอลตกลงข้างล่าง แล้วจึงผ่านผลผลิต (ส่วนบน) ที่ได้จากคอลัมน์ที่สอง เข้าสู่คอลัมน์ที่สาม โดยใช้อัตราส่วนโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 เช่นเดียวกัน โดยผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จาก 3 คอลัมน์ อยู่ที่ประมาณ 30, 60 และ 90 กว่าเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และสามารถผลิตได้อย่างต่อเนื่องถึง 100 วัน

ในปี 2001 ซึ่งเป็นปีถัดมา คณะผู้วิจัยชุดเดียวกันนี้ ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ 3 คอลัมน์ และใช้ Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเช่นเดิม แต่ได้ทดลองใช้น้ำมันพืชใช้แล้วจากการบริโภคที่จัดเป็นของเสีย กับเมทานอล พบว่าให้ผลดีเช่นเดียวกัน คือ ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์จาก 3 คอลัมน์ ประมาณ 30, 60 และ 90 กว่าเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ในปี 2006 Nie และคณะ ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยใช้โนโวไซม์ 435 (*Candida antarctica* lipase) ที่ตรึงบนแผ่นเยื่อสิ่งทอ (textile membrane) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันสลัดและน้ำมันที่เป็นของเสีย กับเมทานอล โดยในการผลิต มีการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุทำปฏิกิริยาพร้อมๆ กันทั้ง 3 คอลัมน์ ต่อ 1 รอบของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอล เท่ากับ 1 : 1 แต่ละคอลัมน์มีขนาด 18 เซนติเมตร x 1 เมตร บรรจุโนโวไซม์ปริมาณ 500 กรัม ใช้อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย ในอัตราส่วนโดยปริมาตรของปิโตรเลียมอีเทอร์ต่อน้ำมัน เป็น 1 : 1 และเติมน้ำในการผลิต 10 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตรของน้ำมัน ในการผลิตใช้วิธีการผลิตคล้ายคลึงกับ Watanabe และคณะ ในปี 2000 และ 2001 โดยในงานวิจัยของ Nie และคณะนี้ ใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 ผ่านเข้าทำปฏิกิริยาใน 3 คอลัมน์แรก เมื่อได้ผลผลิตออกจากคอลัมน์ แยกกลีเซอรอลออกโดยใช้เครื่อง hydrocyclone แล้วจึงผ่านผลผลิต (ส่วนบน) ที่ได้จากคอลัมน์แรก เข้าสู่ 3 คอลัมน์ที่สอง โดยใช้อัตราส่วนโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 เช่นเดิม จากนั้นทำเช่นเดียวกับขั้นที่แล้ว คือ เมื่อผลผลิตออกจากคอลัมน์ แยกกลีเซอรอลออกโดยใช้เครื่อง hydrocyclone แล้วจึงผ่านผลผลิต (ส่วนบน) ที่ได้จาก 3 คอลัมน์ที่สอง เข้าสู่ 3 คอลัมน์ที่สาม โดยใช้อัตราส่วนโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1 : 1 เช่นเดียวกัน โดยผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้สูงสุดจากน้ำมันสลัด อยู่ที่ 93 เปอร์เซ็นต์ จากน้ำมันที่เป็นของเสีย อยู่ที่ 92 เปอร์เซ็นต์ และสามารถผลิตได้อย่างต่อเนื่องกว่า 20 วัน

ในปี 2007 Hama และคณะ ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยใช้ทั้งเซลล์ของ *Rhizopus oryzae* ที่ตรึงบนวัสดุ Biomass Support Particles (BSPs) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง กับเมทานอล ในการผลิตใช้วิธีการเติมเมทานอลแบบเป็นขั้น ทั้งหมด 3 ขั้น โดยเริ่มแรก เติมเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอล เท่ากับ 1 : 1 แล้วผ่านสารละลายของสารตั้งต้นที่เป็นส่วนผสมของน้ำมันและเมทานอล เข้าไปทำปฏิกิริยากับไลเปสในเครื่องปฏิกรณ์ โดยผ่านสารละลายในลักษณะวนเข้า-ออกไปเรื่อยๆ จากนั้นอีก 10 ชั่วโมงต่อมา เติมเมทานอลเป็นครั้งที่ 2 ในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอล เท่ากับ 1 : 1 แล้วผ่านสารละลายของสารตั้งต้นนี้เข้าไปทำปฏิกิริยากับไลเปสในเครื่องปฏิกรณ์ โดยผ่านสารละลายในลักษณะวนเข้า-ออกไปเรื่อยๆ เช่นเดิม จากนั้นอีก 14 ชั่วโมงต่อมา เติมเมทานอลเป็นครั้งที่ 3 ในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอล เท่ากับ 1 : 1 แล้วผ่านสารละลายของสารตั้งต้นนี้เข้าไปทำปฏิกิริยากับไลเปสในเครื่องปฏิกรณ์ โดยผ่านสารละลายในลักษณะวนเข้า-ออกไป

เรื่อยๆ อีกเช่นกัน การผ่านสารละลายของสารตั้งต้นแบบวนซ้ำๆ ในลักษณะนี้ จะทำให้สารละลายของสารตั้งต้นได้ทำปฏิกิริยากับไลเปสในเวลาที่มากขึ้น เมื่อเติมเมทานอลครบ 3 ครั้ง จะถือเป็นรอบการผลิต 1 รอบ โดยผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้ในรอบแรกของการผลิต อยู่ที่ประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ และอยู่ที่ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ ในรอบที่ 10 ของการผลิต

ในปี 2007 เช่นเดียวกัน Royon และคณะ ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (ขนาดคอลัมน์ 18 x 0.6 เซนติเมตร) โดยใช้ Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase) เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดฝ้ายกับเมทานอล โดยใช้ *t*-butanol เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยา พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์สูง 95 เปอร์เซ็นต์ ในการผลิตอย่างต่อเนื่องกว่า 500 ชั่วโมง