

STJ

RMUTK
SCIENCE AND
TECHNOLOGY
JOURNAL

วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มทร.กรุงเทพ



ISSN 2392-5647

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ
SCIENCE AND TECHNOLOGY
RAJAMANGALA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY KRUNGTHAP

NEW NORMAL
KEEP DISTANCING



SciTech⁺
Positive Thinking
Lifelong Learning
Unity
Scientific

2021

JANUARY-DECEMBER
ปีที่ 2 ฉบับที่ 1 เดือน มกราคม - ธันวาคม 2564

การใช้น้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ด้วยกระบวนการแบบ 3 ขั้นตอน

Acid oil obtained from soybean oil production process as feedstock for biodiesel production using three-step process

ปิยะณัฐ จงดี¹, รัชสสา เกษแก้ว¹, ณัชชาอร ชูเมือง¹, สมพร ตียะศรี² และ ปิยนุช นาคพงศ์^{1*}

¹ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

เลขที่ 2 ถนนนางลิ้นจี่ เขตสาทร แขวงทุ่งมหาเมฆ กรุงเทพมหานคร 10120

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (ประสานมิตร)

114 สุขุมวิท 23 แขวงคลองเตยเหนือ เขตวัฒนา กรุงเทพฯ 10110

*ติดต่อ: E-mail : piyanuch.n@mail.rmutk.ac.th

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่สำคัญสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล โดยในการผลิตไบโอดีเซลนั้นการใช้สารตั้งต้นที่มีราคาถูกอย่างเช่นน้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้ว น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระสูงและน้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันพืชอาจช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากการผลิไบโอดีเซลจากน้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งน้ำมันกรดมีปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 72 % โดยน้ำหนัก โดยกระบวนการประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ซึ่งขั้นตอนที่ 1 และ 2 เป็นการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนขั้นตอนที่ 3 เป็นขั้นตอนของการกำจัดกรดไขมันอิสระที่เหลือโดยการทำปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของพารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อกระบวนการรวมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งพารามิเตอร์ที่ทำการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 และ 2 ได้แก่ ปริมาณเมทานอล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยในทั้งสองขั้นตอนจะกำหนดให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาคงที่ที่ 60 °C ส่วนพารามิเตอร์ที่ศึกษาในขั้นตอนที่ 3 คือ ปริมาณของสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งผลจากการวิจัยแสดงให้เห็นว่าปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดลดลงเหลือ 0.46 % โดยน้ำหนักภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยในขั้นตอนที่ 1 และ 2 พารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะให้ผลในเชิงบวกต่อปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ในขณะที่ปริมาณเมทานอลจะให้ผลในเชิงลบเมื่อใช้ปริมาณมากกว่าปริมาณที่เหมาะสม ส่วนในขั้นตอนที่ 3 ปริมาณของสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ผลในเชิงบวกต่อการเกิดปฏิกิริยาการสะเทิน ยกเว้นเมื่อใช้ในปริมาณที่มากเกินไป โดยไบโอดีเซลที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี

คำหลัก: ไบโอดีเซล; น้ำมันกรด; เอสเทอริฟิเคชัน; กรดไขมันอิสระ, Purolite CT275DR

Abstract

In the present day, biodiesel is the important alternative fuel for diesel engine. In biodiesel production, the use of low cost feedstocks such as used cooking oil, high free fatty acid vegetable oils and acid oil from vegetable oil production process may reduce the production cost. In this research, the production of biodiesel from acid oil obtained from the soybean oil production process was studied. The initial value of free fatty acid content in acid oil was 72 % by weight. The process was composed of three steps. In the first and second steps, the free fatty acid in acid oil was converted to methyl ester via esterification with methanol by using Purolite CT275DR as catalyst. In the third step, the residual free fatty acid was removed via the neutralization reaction between free fatty acid and 0.5 M sodium hydroxide solution. The effects of parameters related to this process were studied and optimized. In the first and second steps, the studied parameters were methanol content, catalyst content and reaction time while the reaction temperature was fixed constant at 60 °C. In the third step, the studied parameter was the 0.5 M sodium hydroxide solution content. The results showed that the free fatty acid content in acid oil was reduced to 0.46 % by weight under the optimum conditions. In the first and second steps, parameters such as catalyst content and reaction time gave the positive effect on the esterification reaction of free fatty acid. The methanol content gave the negative effect when the methanol was used beyond the optimum point. In the third step, 0.5 M sodium hydroxide solution content gave the positive effect on the neutralization reaction, except when the excess of sodium hydroxide was used. The obtained biodiesel was analyzed by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.

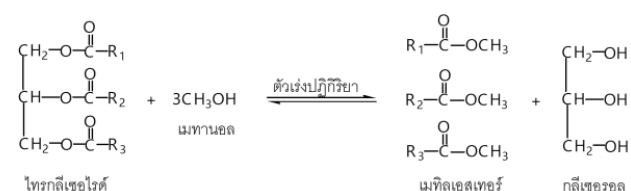
Keywords: Biodiesel; Acid oil; Esterification, Free fatty acid; Purolite CT275DR

1. บทนำ

ในปัจจุบันปิโตรเลียมเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญของโลก โดยผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมถูกนำมาใช้ในการคมนาคมขนส่ง การผลิตกระแสไฟฟ้าและใช้ในอุตสาหกรรม แต่ปิโตรเลียมมีปริมาณจำกัดและเป็นแหล่งพลังงานไม่หมุนเวียน อีกทั้งในปัจจุบันความต้องการในการใช้เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมสูงขึ้นและถ้าอัตราการใช้ผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมยังคงสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง การขาดแคลนปิโตรเลียมอาจมีโอกาสดังขึ้นได้ในอนาคต นอกจากนี้การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมยังก่อให้เกิดปัญหามลพิษในด้านต่างๆ ต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้ในปัจจุบันจึงได้มีความพยายามในการหาแหล่งพลังงานอื่นเพื่อใช้ทดแทนปิโตรเลียมมากขึ้น โดยไบโอดีเซลเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจและ

สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

ไบโอดีเซลเป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ (Monoalkyl ester) ของกรดไขมันโซ่ยาวซึ่งได้มาจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยไบโอดีเซลผลิตได้จากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้เบสแก่ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ [1,2,3] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



สำหรับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ใช้ในกระบวนการนี้ควรมีกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1% โดยน้ำหนัก [4,5,6] เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเบสเกิดสบูขึ้นในสารผสมของปฏิกิริยา โดยสบูจะก่อให้เกิดผลเสียหลายประการต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [7,8] ซึ่งไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีความหนืดลดลงจากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นอย่างมาก โดยจะมีค่าใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ดังนั้นไบโอดีเซลจึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องมีการดัดแปลง

ไบโอดีเซลผลิตได้จากน้ำมันพืชหลายชนิด แต่โดยส่วนใหญ่จะผลิตจากน้ำมันประกอบอาหาร เช่น น้ำมันทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันปาล์ม [4,9] แต่เนื่องจากน้ำมันพืชที่ใช้ในการประกอบอาหารมีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นวัตถุดิบที่มีราคาถูกกว่าซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ โดยวัตถุดิบเหล่านี้ได้แก่ ไขมันสัตว์ น้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้ว น้ำมันพืชที่ไม่ได้นำมาประกอบอาหารและผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันพืช [5,10]

สำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงสามารถทำได้โดยการใช้กระบวนการแบบ 2 ขั้นตอน โดยขั้นที่ 1 เป็นขั้นตอนของการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันให้เหลือต่ำกว่า 1% โดยน้ำหนักด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมันจะเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อในขั้นตอนที่ 2 โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นนี้ไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันจะเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ นอกจากนี้ในกรณีที่วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงมากจะสามารถใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิลเอสเทอร์และในขณะเดียวกันไตรกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมทิลเอสเทอร์

ในประเทศไทยไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหลายชนิดเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าวและน้ำมันสบู่ดำ อย่างไรก็ตามยังมีวัตถุดิบอีกหลายชนิดที่สามารถใช้ในการผลิตไบโอดีเซลได้ซึ่งวัตถุดิบชนิดหนึ่งที่น่าสนใจคือ น้ำมันกรดซึ่ง

เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันพืช โดยน้ำมันกรดได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันพืชด้วยวิธีทางเคมีในขั้นตอนการทำน้ำมันให้เป็นกลาง (Neutralization) ซึ่งน้ำมันกรดมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงและมีความหนืด (ไตรกลีเซอไรด์) ปะปน โดยน้ำมันกรดสามารถหาได้ง่ายเป็นจำนวนมากจากโรงงานผลิตน้ำมันพืช อีกทั้งยังมีราคาไม่แพงและสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลจะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับน้ำมันกรดอีกด้วย ซึ่งที่ผ่านมามีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่มีการใช้น้ำมันกรดซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล [11-13]

ตามปกติปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ จึงมีข้อเสียในเรื่องต่างๆ เช่น การกัดกร่อน การใช้น้ำจำนวนมากในการล้างกรดออกจากผลิตภัณฑ์ การบำบัดน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากการล้างผลิตภัณฑ์ กระบวนการมีหลายขั้นตอนรวมทั้งต้องใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายจำนวนมากในกระบวนการ ด้วยเหตุนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจะสามารถช่วยลดปัญหาในเรื่องดังกล่าวได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่มีศักยภาพสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือ Purolite CT275DR ซึ่ง Purolite CT275DR เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดแคตไอออน (Cation exchange resin) มีโครงสร้างเป็น Macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene มีความเป็นกรดสูงและมีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดซัลโฟนิก (Sulfonic Acid) [14]

ในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยมีวัตถุประสงค์ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองด้วยกระบวนการแบบ 3 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนที่ 1 และ 2 เป็นขั้นตอนของการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนในขั้นตอนที่ 3 เป็นขั้นตอนของการกำจัดกรดไขมันอิสระที่เหลือในผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้คณะผู้วิจัยยังได้ทำการศึกษาผลของพารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อกระบวนการในแต่ละขั้นรวมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองอีกด้วย

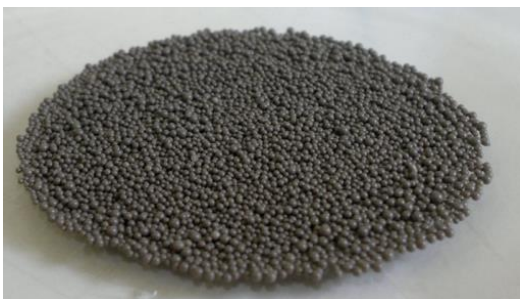
2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

น้ำมันกรดจากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทธนาคารผลิตภัณฑ์น้ำมันพืช จำกัด โฟแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต โซเดียมไฮดรอกไซด์ เมทานอล และเอทานอลที่ใช้ในการทำการวิจัยเป็นเกรดวิเคราะห์ (AR grade) ส่วน Purolite CT275DR ได้รับความอนุเคราะห์จากตัวแทนจำหน่าย Purolite CT275DR ประเทศไทย โดยน้ำมันกรดและ Purolite CT275DR แสดงอยู่ในรูปที่ 1 และ 2



รูปที่ 1 น้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลือง



รูปที่ 2 Purolite CT275DR

2.2 การวิเคราะห์สมบัติของน้ำมันกรด

น้ำมันกรดจากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองจะถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ที่สำคัญได้แก่ ปริมาณกรดไขมันอิสระ (AOAC (2000), 940.28) ความหนืด (ASTM D 445-04) และปริมาณน้ำ (ASTM D 6304)

2.3 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

2.3.1 การจัดตั้งเครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้ในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดประกอบด้วยขวดกันแบน 3 คอ ขนาด 250 มิลลิลิตรและเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน โดยคอขวดด้านหนึ่งต่อกับรีฟลักซ์คอนเดนเซอร์ เพื่อทำหน้าที่ในการควบแน่นไอระเหยของเมทานอลให้กลับลงสู่สารผสมของปฏิกริยาดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 การจัดตั้งเครื่องมือในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

2.3.2 ภาวะในการทดลอง

ในงานวิจัยนี้กรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดจะเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล โดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกริยา โดยปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นใน 2 ขั้นตอนภายใต้บรรยากาศปกติ และอุณหภูมิ 60 °ซ สำหรับการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในแต่ละขั้นจะมีการศึกษาผลของพารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ต่อปฏิกริยารวมทั้งมีการหาภาวะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกริยาในแต่ละขั้น

ในขั้นตอนแรกพารามิเตอร์ที่ทำการศึกษาได้แก่ ปริมาณเมทานอล (40, 50, 60 และ 70 % โดยปริมาตร) ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา (5, 10, 20 และ 30 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน) และเวลาในการเกิดปฏิกริยา (2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง) ส่วนในขั้นตอนที่ 2 พารามิเตอร์ที่ทำการศึกษาได้แก่ ปริมาณ

เมทานอล (40, 50 และ 60 % โดยปริมาตร) ปริมาณตัวเร่ง-ปฏิกิริยา (5, 10, 15 และ 20 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง)

2.3.3 วิธีการทดลอง

ในแต่ละภาวะของการศึกษาปริมาณน้ำมันกรด เมทานอล และ Purolite CT275DR จะถูกใช้ในปริมาณที่กำหนด โดยในลำดับแรกใส่น้ำมันกรดลงไปในขวดกันแบน จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °ซ เติมเมทานอลและ Purolite CT275DR ลงไปตามลำดับ รักษาอุณหภูมิของสารผสมไว้ที่ 60 °ซ พร้อมทั้งกวนสารผสมตลอดเวลาด้วยอัตราเร็วคงที่ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนครบตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นลงกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยกระดาษกรอง นำชั้นน้ำมันที่ได้ไประเหยแยกเมทานอลที่เหลือและน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110 °ซ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ในแต่ละภาวะไปหาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีการมาตรฐาน AOAC (2000), 940.28

สำหรับสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่ 2 จะเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการสังเคราะห์ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมของขั้นตอนที่ 1

2.4 ปฏิกิริยาการสะเทินของกรดไขมันอิสระ

2.4.1 ภาวะในการทดลอง

ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ภายหลังจากการนำน้ำมันกรดมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 จะยังคงมีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในปริมาณไม่มากนัก ซึ่งต้องมีการกำจัดออกโดยใช้ปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยในการวิจัยนี้ได้มีการศึกษาเพื่อหาปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการกำจัดกรดไขมันอิสระ โดยปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำการศึกษาได้แก่ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 % โดยปริมาตร

2.4.2 วิธีการทดลอง

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่ 2 มาทำปฏิกิริยากับสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ตามปริมาณที่กำหนดที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเทใส่กรวยแยก ล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำอุ่นที่อุณหภูมิ 60 °ซ ตั้งทิ้งไว้ให้สารผสมแยกชั้น ไขส่วนล่างซึ่งเป็นชั้นน้ำและสบู่ที่

เกิดจากปฏิกิริยาออก แล้วล้างชั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำอุ่นที่อุณหภูมิ 60 °ซ ล้างจนกระทั่งน้ำที่ได้จากการล้างมี pH เท่ากับน้ำอุ่นที่นำมาล้าง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาระเหยแยกน้ำออกที่อุณหภูมิ 110 °ซ แล้วจึงนำไปหาค่ากรดไขมันอิสระ

2.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเทคนิค ¹H NMR

ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Nuclear Magnetic Resonance ของบริษัท Avance Bruker Switzerland AG, Switzerland รุ่น 300 MHz, Xwin NMR 2.1 โดยใช้ CDCl₃ เป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์

3. ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

3.1 สมบัติของน้ำมันกรด

น้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองเป็นของเหลวหนืด สีดำและมีกลิ่นเฉพาะตัว โดยสมบัติที่สำคัญบางประการของน้ำมันกรดแสดงอยู่ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติบางประการของน้ำมันกรด

สมบัติ	ผล	วิธีการทดสอบ
ปริมาณกรดไขมันอิสระ (% โดยน้ำหนักในรูปของกรดลิโนเลอิก)	72.0	AOAC (2000), 940.28
ความหนืดที่ 40 °ซ (มม ² /วินาที)	27.92	ASTM D 445-04
ปริมาณน้ำ (% โดยปริมาตร)	0.91	ASTM D 6304

น้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองมีน้ำมันถั่วเหลืองซึ่งเป็นไตรกลีเซอไรด์ติดปนมา โดยน้ำมันกรดมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงถึง 72 % โดยน้ำหนักในรูปของกรดลิโนเลอิก ซึ่งกรดลิโนเลอิกเป็นกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันถั่วเหลือง โดยมีเป็นจำนวนมากที่สุดในไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันถั่วเหลือง โดยเป็นจำนวนมากที่สุดในไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันถั่วเหลืองแสดงอยู่ในตารางที่ 2

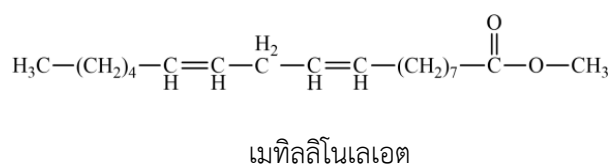
จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าปริมาณน้ำที่มีในน้ำมันกรดมีปริมาณไม่มากนัก ดังนั้นจึงไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ตารางที่ 2 ชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันถั่วเหลือง [15]

กรดไขมัน	ปริมาณ (%)
กรดปาล์มติก {Palmitic acid (C16:0)}	14.04
กรดสเตียริก {Stearic acid (C18:0)}	4.07
กรดโอเลอิก {Oleic acid (C18:1)}	23.27
กรดลิโนเลอิก {Linoleic acid (C18:2)}	52.18
กรดลิโนเลนิก {Linolenic acid (C18:3)}	5.63

3.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นที่ 1

ในงานวิจัยนี้ได้เปลี่ยนกรดไขมันอิสระชนิดต่างๆ ที่มีในน้ำมันกรดไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นได้แก่ เมทิลปาล์มไมเตต (Methyl palmitate) เมทิลสเตียเรต (Methyl stearate) เมทิลโอเลเอต (Methyl oleate) เมทิลลิโนเลเอต (Methyl linoleate) และเมทิลลิโนเลนเอต (Methyl linolenate) โดยสูตรโครงสร้างของเมทิลลิโนเลเอตเป็นดังนี้



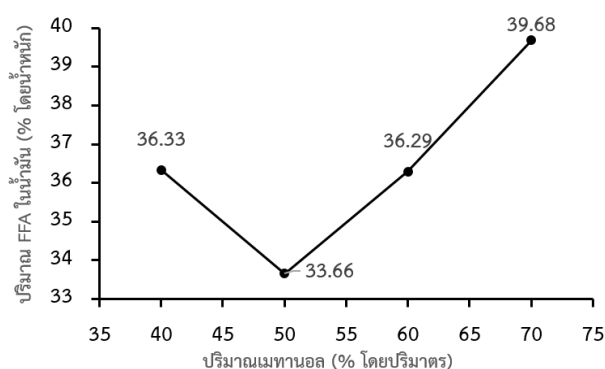
สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลแสดงได้ดังสมการ



3.2.1 ผลของปริมาณเมทานอล

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดขึ้นได้ดีได้เมทิลเอสเทอร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์เป็นจำนวนมาก จึงต้องใช้ปริมาณเมทานอลมากเกินไป ดังนั้นพารามิเตอร์ชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ ปริมาณเมทานอล ซึ่งในขั้นตอนที่ 1 ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณเมทานอลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่ 40, 50, 60

และ 70 % โดยปริมาตร โดยในการศึกษาจะกำหนดให้พารามิเตอร์ชนิดอื่นๆ มีค่าคงที่ คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมันและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ส่วนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจะกำหนดให้คงที่ที่ 60 °ซ โดยผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 4



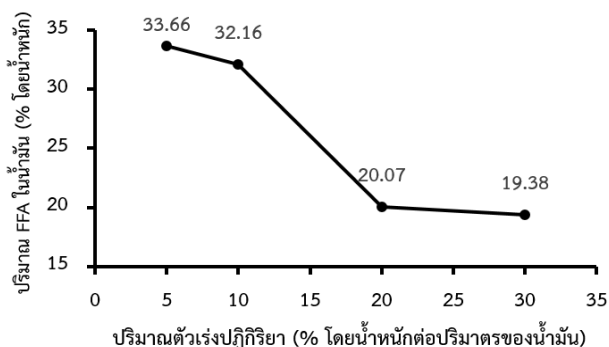
รูปที่ 4 ผลของปริมาณเมทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 1

รูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดได้ดีมากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากการที่ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในน้ำมันกรดมีค่าลดลงเมื่อปริมาณเมทานอลที่ใช้เพิ่มขึ้นเป็น 50 % โดยปริมาตร อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้นเป็น 60 และ 70 % โดยปริมาตรจะพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระไม่ลดต่ำลง แต่จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากการใช้ปริมาณเมทานอลที่สูงกว่า 50 % โดยปริมาตร ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นได้ดีทำให้มีน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่งของปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้ปฏิกิริยาผันกลับเกิดขึ้นได้เพิ่มมากขึ้น โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับมากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า จึงทำให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในสารผสมของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยการเกิดผันกลับของปฏิกิริยานี้สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Berchmans, H.J. and Hirata, S. [5] ที่ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณเมทานอลต่อการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันจากเมล็ด *Jatropha curcas* L. ที่มีกรดไขมันอิสระสูงด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณเมทานอลจะทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระลดลงอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งถึง

อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน 40 % โดยน้ำหนัก โดยการใช้ปริมาณเมทานอลมากกว่าอัตราส่วนนี้จะไม่ส่งผลต่อการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระอย่างมีนัยสำคัญ ที่เป็นเช่นนี้ Berchmans, H.J. and Hirata, S. ได้อธิบายว่าอาจเนื่องมาจากผลของน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน สำหรับในการวิจัยนี้ปริมาณเมทานอลที่ 50 % โดยปริมาตรจึงเป็นปริมาณที่เหมาะสม

3.2.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ต้องมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด โดยในงานวิจัยนี้ใช้ Purolite CT275DR ซึ่งเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดแคตไอออนที่มีฤทธิ์เป็นกรดแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวบรวมกัน โดยในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ 5, 10, 20 และ 30 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน โดยในการศึกษาจะกำหนดให้พารามิเตอร์ชนิดต่างๆ คงที่คือปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตรและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ส่วนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนดให้คงที่ที่ 60 °ซ ซึ่งผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 5



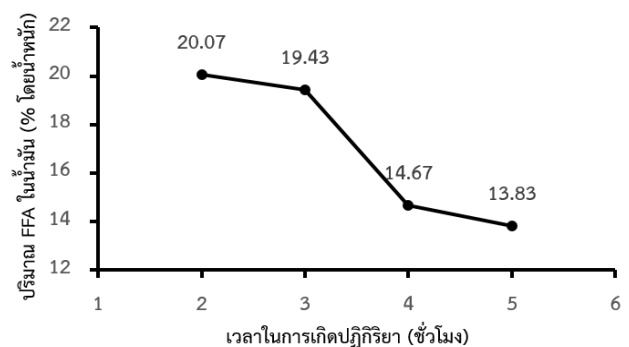
รูปที่ 5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 1

ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นได้ไม่ดี โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในสารผสมของปฏิกิริยามาก แต่เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ดีมากขึ้นเป็นลำดับ ซึ่งจะเห็นได้จากปริมาณกรดไขมันอิสระที่ลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Suwannakool, Yimchang, and Nakpong [16] ที่ทำ

การวิจัยเกี่ยวกับการหาภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันมะพร้าวที่มีกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 25.22 % โดยน้ำหนักด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลโดยใช้กรดซัลฟามิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการวิจัยได้มีการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยน (Conversion) ของกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งหมายความว่าปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในน้ำมันลดลงอย่างต่อเนื่องเช่นกัน สำหรับในการศึกษานี้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 20 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน

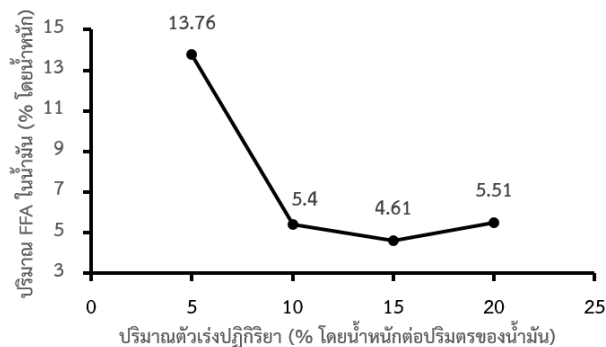
3.2.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นพารามิเตอร์อีกชนิดหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเวลาที่เหมาะสมจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งในขั้นตอนที่ 1 ได้ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ค่า ได้แก่ 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง โดยจะกำหนดให้พารามิเตอร์ชนิดอื่นๆ คงที่ได้แก่ปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตรและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน ส่วนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนดให้คงที่ที่ 60 °ซ โดยผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 6

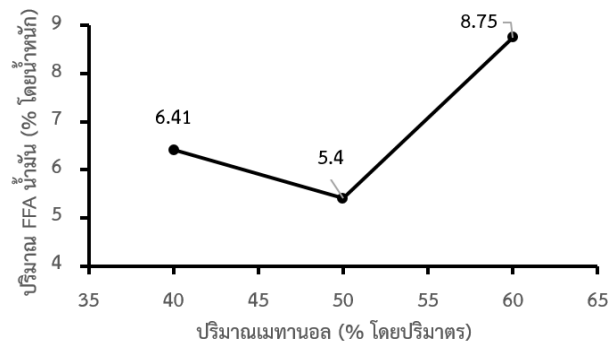


รูปที่ 6 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 1

ผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เพิ่มมากขึ้น โดยจะเห็นได้จากการที่ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ Suwannakool, Yimchang and



รูปที่ 7 ผลของปริมาณเมทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2



รูปที่ 8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2

Nakpong [16] ที่ได้ทำการศึกษาค่าผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิล เอสเทอร์ โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนของกรดไขมัน อิสระมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น ส่งผลให้กรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในน้ำมันมีปริมาณ ลดลงอย่างต่อเนื่องเช่นกัน สำหรับในการศึกษานี้เวลาในการ เกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 4 ชั่วโมง

เมื่อการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน อิสระกับเมทานอลในขั้นตอนที่ 1 เสร็จสิ้นลงจะได้ภาวะที่ เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือ ปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดย น้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน เวลาและอุณหภูมิในการ เกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงและ 60 °ซ ตามลำดับ ซึ่งภายใต้ภาวะ ที่เหมาะสมนี้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณกรดไขมันอิสระ เหลืออยู่ 14.67 % โดยน้ำหนัก

3.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นที่ 2

จากการที่ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ในขั้นที่ 1 ยังคงมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ดังนั้นจึงต้องนำ มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลอีกครั้งเพื่อเปลี่ยน กรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งในขั้นตอนที่ 2 นี้ พารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ที่ทำการศึกษ าได้แก่ ปริมาณเมทานอล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาใน การเกิดปฏิกิริยา

3.3.1 ผลของปริมาณเมทานอล

ในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของปริมาณเมทานอล 3 ค่าได้แก่ 40, 50 และ 60 % โดยปริมาตร ซึ่งในขณะที่ทำการศึกษา

จะกำหนดให้พารามิเตอร์ชนิดอื่นๆ คงที่ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่ง- ปฏิกิริยา 10 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมันและเวลา ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ส่วนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา กำหนดให้คงที่ที่ 60 °ซ โดยผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 7

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณเมทานอลมีผลต่อการเกิด ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่ 2 ในทำนองเดียวกับ ขั้นตอนที่ 1 โดยปริมาณเมทานอลที่เหมาะสมที่ทำให้มีกรด ไขมันอิสระเหลืออยู่ในน้ำมันน้อยที่สุด คือ 50 % โดยปริมาตร

3.3.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

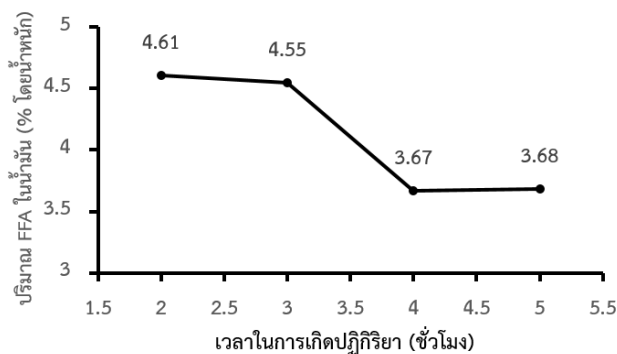
การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2 นี้ได้ศึกษาผล ของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ค่า ได้แก่ 5, 10, 15 และ 20 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน โดยกำหนดให้พารามิเตอร์ ชนิดอื่นๆ คงที่คือ ปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตรและ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ในขณะที่อุณหภูมิในการเกิด ปฏิกิริยาที่กำหนดให้คงที่ที่ 60 °ซ ผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 8

จากรูปที่ 8 แสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผล ต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2 ในทำนองเดียวกับขั้น ที่ 1 โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีแนวโน้มเกิดได้ดีมากขึ้น เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากการที่ ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันลดลงเป็นลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 20 % โดยน้ำหนักต่อ ปริมาตรของน้ำมันปริมาณกรดไขมันอิสระมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามาก เกินไป ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี จึงทำให้มีน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่งของปฏิกิริยาเอสเทอ- ร์ฟิเคชันเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้ปฏิกิริยาผันกลับ

เกิดขึ้นได้เพิ่มมากขึ้น โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับจะมากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ด้วยเหตุนี้ในสารผสมของปฏิกิริยาจึงมีปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 15 % โดยน้ำหนักต่อปริมาณของน้ำมัน

3.3.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ค่าได้แก่ 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ซึ่งในการศึกษาจะกำหนดให้พารามิเตอร์ชนิดอื่นๆ คงที่คือ ปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตรและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % โดยน้ำหนักต่อปริมาณของน้ำมัน ส่วนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยากำหนดให้คงที่ที่ 60 °ซ โดยผลที่ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 9



รูปที่ 9 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2 ในทำนองเดียวกับขั้นตอนที่ 1 แต่เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 และ 5 ชั่วโมงจะพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในน้ำมันมีค่าค่อนข้างคงที่ ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาคือ 4 ชั่วโมง

เมื่อการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในขั้นตอนที่ 2 เสร็จสิ้นลงจะได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาคือ ปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % โดยน้ำหนักต่อปริมาณของน้ำมัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60 °ซ ซึ่งภายใต้ภาวะที่เหมาะสมนี้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ 3.67 % โดยน้ำหนัก

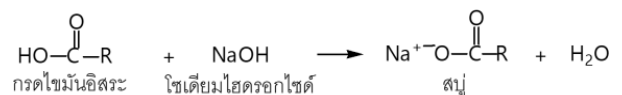
3.4 ปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับเบส

จากการที่ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นที่ 2 ยังมีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ 3.67 % โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงต้องนำน้ำมันดังกล่าวไปกำจัดกรดไขมันอิสระออกโดยการทำปฏิกิริยาการสะเทินกับสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษากำหนดปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ 6 ค่าได้แก่ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 % โดยปริมาตร ผลที่ได้แสดงอยู่ในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลของปริมาณสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อปฏิกิริยาการสะเทิน

ปริมาณของสารละลาย 0.5 โมลาร์ NaOH (% โดยปริมาตร)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือในผลิตภัณฑ์น้ำมัน (% โดยน้ำหนัก)
5	3.50
10	2.75
15	1.84
20	0.98
25	0.46
30	เกิดตะกอนขุ่นขาวเป็นจำนวนมาก

สำหรับปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้เกลือโซเดียมของกรดไขมันหรือสบู่แสดงเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



จากตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเกิดขึ้นได้มากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลงอย่างต่อเนื่องและมีค่าต่ำสุดเมื่อใช้ปริมาณสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ 25 % โดยปริมาตร เมื่อเพิ่มปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 30 % โดยปริมาตร

จะมีตะกอนขุ่นขาวเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากในสารผสมของปฏิกิริยา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไปจะทำให้ไตรกลีเซอไรด์ที่มีในผลิตภัณฑ์น้ำมันเกิดปฏิกิริยาซาฟอนิฟิเคชันได้สูงเป็นตะกอนขุ่นขาวนั่นเอง

3.5 สมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการมีสมบัติที่สำคัญบางประการแสดงอยู่ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 สมบัติบางประการของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

สมบัติ	ผล	วิธีการทดสอบ
ปริมาณกรดไขมันอิสระ (% โดยน้ำหนักในรูปของกรดไขมันอิสระ)	0.46	AOAC (2000), 940.28
ความหนืดที่ 40 °ซ (mm ² /วินาที)	7.530	ASTM D 445-04

ตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าความหนืดของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีค่าลดลงประมาณ 3.7 เท่าจากน้ำมันกรดเริ่มต้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์ที่มีในน้ำมันกรดเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์โดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ Marchetti, Pedernera, and Schbib [18] ที่ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระ 10 % โดยในการวิจัยได้มีการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอทานอลและกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เกิดขึ้นในเวลาเดียวกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ อย่างไรก็ตามค่าความหนืดของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ก็ยังคงสูงกว่าความหนืดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2562 ซึ่งกำหนดความหนืดของไบโอดีเซลประเทศไทยไว้ในช่วง 3.5-5.0 มม²/วินาที

3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเทคนิค ¹H NMR

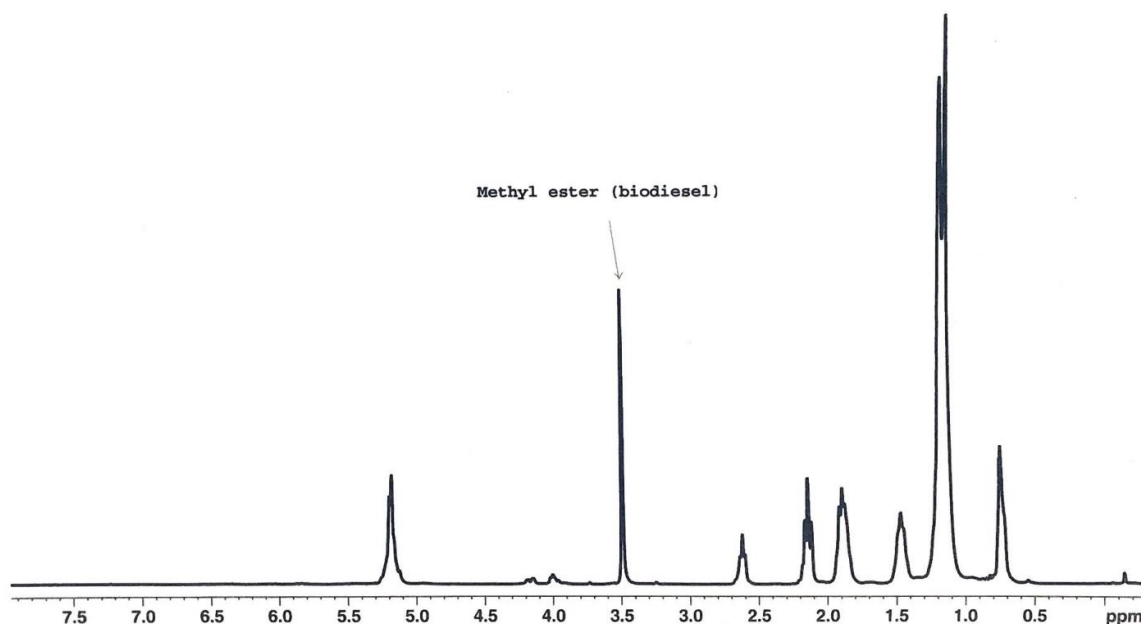
ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H NMR ซึ่ง ¹H NMR สเปกตรัมแสดงให้เห็นว่า

ในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเป็นจำนวนมาก ซึ่งจากรูปที่ 10 แสดงให้เห็นพีค olefinic protons (-CH=CH-) ที่ค่า δ 5.134-5.192 ppm พีค methoxy protons of the methyl ester (-OCH₃) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ ไบโอดีเซลที่ค่า δ 3.504 ppm พีค bis-allylic proton (CH=CH-CH₂-CH=CH) ที่ค่า δ 2.611-2.647 ppm พีค α-methylene protons of ester (-CH₂-CO₂Me) ที่ค่า δ 2.127-2.172 ppm พีค α-methylene protons of double bond (-CH₂-CH=CH-) ที่ค่า δ 1.884-1.923 ppm พีค β-methylene protons of ester (CH₂-CH₂-CO₂Me) ที่ค่า δ 1.479 ppm พีค long alkyl chain ((CH₂)_n) ที่ค่า δ 1.132 และ 1.174 ppm และพีค terminal methyl protons ที่ค่า δ 0.758 ppm โดยผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกับงานวิจัยของ Sarpal, Silva, Silva, Monteiro, Itacolomy, Cunha and Daroda. [17] ที่ได้ทำการศึกษเกี่ยวกับ ¹H NMR สเปกตรัมของไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันถั่วเหลือง

สำหรับเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการที่กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมันกรดเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและเกิดจากการที่ไตรกลีเซอไรด์ที่มีในน้ำมันกรดเกิดปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4. สรุปผลการวิจัย

ในการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันกรดที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองด้วยกระบวนการแบบ 3 ขั้นตอน ซึ่งน้ำมันกรดมีปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 72 % โดยน้ำหนัก โดยขั้นตอนที่ 1 และ 2 เป็นการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลโดยใช้ Purolite CT275DR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งในการวิจัยได้ทำการศึกษาผลของพารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อปฏิกิริยาพร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้น โดยภาวะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นที่ 1 คือปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของน้ำมัน เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงและ 60 °ซ ตามลำดับ ซึ่งภายใต้ภาวะที่เหมาะสมนี้ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดลดลงเหลือ 14.67 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก



รูปที่ 10 ^1H NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ขั้นที่ 1 ไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อในขั้นที่ 2 ซึ่งภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา คือ ปริมาณเมทานอล 50 % โดยปริมาตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % โดยน้ำหนักต่อ ปริมาตรของน้ำมัน เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงและ 60 °ซ ตามลำดับ ซึ่งภายใต้ภาวะที่เหมาะสม ปริมาณ กรดไขมันอิสระลดลงเหลือ 3.67 % โดยน้ำหนัก สำหรับใน ขั้นตอนที่ 3 จะเป็นการกำจัดกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ใน ผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนที่ 2 ออกให้ได้มากที่สุดโดยการทำ ปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับสารละลาย 0.5 โมลาร์โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งในขั้นตอนนี้ปริมาณกรด ไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์จะลดลงเหลือ 0.46 % โดยน้ำหนัก เมื่อ ใช้ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 25 % โดยปริมาตร นอกจากนี้ผลการวิจัยยังแสดงให้เห็นว่าพารามิเตอร์ชนิดต่างๆ ที่ทำการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 และ 2 ได้แก่ ปริมาณตัวเร่ง- ปฏิกิริยาและเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีผลในเชิงบวกต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ยกเว้นปริมาณเมทานอล ที่ให้ผลในเชิงลบเมื่อใช้ปริมาณเมทานอลมากเกินไปกว่าปริมาณที่ เหมาะสม ส่วนในขั้นตอนที่ 3 ปริมาณสารละลาย 0.5 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีผลในเชิงบวกต่อการเกิดปฏิกิริยา การสะเทิน ยกเว้นในกรณีที่ใช้ปริมาณของสารละลายโซเดียม- ไฮดรอกไซด์มากเกินไปจะทำให้เกิดสบู่เป็นตะกอนขุ่นขาวใน

สารผสมของปฏิกิริยา สำหรับความหนืดของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ ได้มีค่าสูงกว่าความหนืดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ ของกรดไขมันตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงานและผลจาก การวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากกระบวนการเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณบริษัทธนาคารผลิตภัณฑ์น้ำมัน พิษจำกัดที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำมันกรดจากกระบวนการ ผลิตน้ำมันถั่วเหลือง และสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัย รวมทั้งขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล กรุงเทพมหานครที่ให้ทุนในการทำวิจัยในครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Meher, L.C., Vidya Sagar, D. and Naik. S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 10(3), pp. 248-268.
- [2] Gerpen, J.V. (2005). Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology, vol. 86(10), pp. 1097-1107.

- [3] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C. (2005) Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, vol. 84(4), pp. 335-340.
- [4] Ghadge, S.V. and Raheman, H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, vol. 28(6), pp. 601-605.
- [5] Berchmans, H.J. and Hirata, S. (2008). Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids, *Bioresource Technology*, vol 99(6), pp. 1716-1721.
- [6] Tiwari, A.K., Kumar, A. and Raheman, H. (2007) Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process, *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, pp. 569-575.
- [7] Canakci, M. and Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis, *Transactions of the ASAE*, vol. 42(5), pp. 1203-1210.
- [8]. Meher, L.C., Dharmagadda, V.S.S. and Naik, S.N. (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1392-1397.
- [9] Ramadhas, A.S., Muraleedharan, C. Jayaraj, S. (2005). Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil, *Renewable Energy*, vol.30(12), pp. 1789-1800.
- [10] Veljkovic', V.B., Lakić'evic', S.H., Stamenkovic', O.S., Todorovic', Z.B. and Lazic, M.L. (2006). Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel*, vol. 85, pp. 2671-2675.
- [11] Haas, M.J., Michalski, P.J., Runyon, S., Nunez, A. and Scott, K.M. (2003). Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 80, pp 97-102.
- [12] Kulkarni, B.M. Pujar, B.G. and Shanmukhappa, S. (2008). Investigation of acid oil as a source of biodiesel, *Indian Jurnal of Chemical Technology*, vol. 15, pp. 467-471.
- [13] Choi, N., Lee, J-S., Kwak, J., Lee, J. and Kim, I-H. (2016). Production of biodiesel from acid oil via a two-step nzymatic transesterification, *Journal of Oleo Science*, vol. 65(11), pp. 913-921.
- [14] Purolite. (n.d.). Purolite® CT275DR, URL: <https://www.purolite.com/product/ct275dr>, access on 12/12/2021.
- [15] Chowdhury, K., Banu, L.A., Khan, S. and Latif, A. (2007). Studies on the fatty acid composition of edible oil, *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 42(3), pp. 311-316.
- [16] Suwannakool, K., Yimchang, R. and Nakpong, P. (2019). Optimization of free fatty acid reduction in coconut oil via sulfamic acid-catalyzed esterification, paper presented in the 7th CreTech International conference 2019, Chumphon, Thailand.
- [17] Sarpal, A. S., Silva, S.R., Silva, P.R.M., Monteiro, T.V., Itacolomy, J., Cunha, V.S. and Daroda, R.J. (2015). Direct method for the determination of the iodine value of biodiesel by quantitative nuclear magnetic resonance (^q1H NMR) spectroscopy, *Energy & Fuels*, vol. 29(12), pp. 7956-7968.
- [18] Marchetti, J.M., Pedemera, M.N. and Schbib, N.S. (2011). Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 6(1), pp. 38-43.