



ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับไอโซโพรพานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งต่อเนื่อง

Esterification Reaction of Palm Fatty Acid Distillate with Isopropanol in a Continuous Oscillatory Baffled Reactor

ศิวพร เงินเรืองโรจน์¹, ชาณณรงค์ อัสวเตสานุภาพ² และ มาลี สันติคุณาภรณ์^{1*}

Sivaporn Ngermruengroj¹, Channarong Asavatesanupap² and Malee Santikunaporn^{1*}

¹สาขาการจัดการพลังงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

²ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University

Received : 4 June 2021

Revised : 29 November 2021

Accepted : 15 December 2021

บทคัดย่อ

อัลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลถูกนำมาใช้ทดแทนดีเซลปิโตรเลียม เนื่องจากช่วยลดปริมาณมลพิษทางอากาศ แต่ปัญหาที่สำคัญคือ ต้นทุนการผลิตสูงและสมบัติทางการไหลไม่ดีขึ้นจึงศึกษาการสังเคราะห์อัลคิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มซึ่งมีราคาถูกและไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ขนาดเล็กที่มีโครงสร้างโซ่กิ่งด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกในเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งโดยกำหนดความถี่คั้งที่ 4.5 เฮิร์ตซ์ และแอมพลิจูดอยู่ในช่วง 9- 15 มิลลิเมตร เพื่อให้ได้การผสมที่ทั่วถึงภายในแต่ละช่วงกั้นศึกษาผลของอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ ผลการศึกษาพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระลดลงจากร้อยละ 85.0 เป็นต่ำกว่า 28.6±5.1 ภายในระยะเวลา 3-9 นาที ภายใต้สภาวะที่ศึกษา ทั้งอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

คำสำคัญ : กรดไขมันอิสระ ; กรดไขมันปาล์ม; เอสเทอร์ฟิเคชัน; เครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งต่อเนื่อง



Abstract

Alkylesters or biodiesel have been used to replace petroleum-diesel due to the reduction of air-pollutants. However, its main problems are high production cost and low cold flow properties. This research work studied a synthesis of alkylesters from palm fatty acid distillate (PFAD), an inexpensive feedstock isopropanol which is a branched and small size alcohol by esterification reaction with sulfuric acid. An oscillatory baffled reactor was set at a constant frequency of 4.5 Hz and amplitude of 9-15 mm. to obtain a perfect mixing inside each cavity. The objective of this work was to study effects of alcohol to PFAD molar ratio and residence time on a percentage of free fatty acids conversion (% FFA conversion). The results showed that under the amount of FFA was reduced from 85 to below 28.6 ± 5.1 within 3-9 min under studied conditions. Both molar ratio of alcohol to PFAD and time affected on %FFA conversion. A FFA conversion increases with an increase in the amount of alcohol and reaction time.

Keywords : free fatty acid ; palm fatty acid distillate ; esterification ; oscillatory baffled reactor

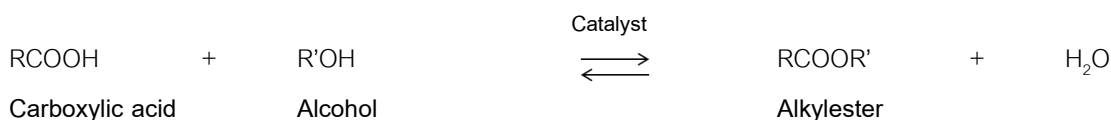


บทนำ

เชื้อเพลิงทางเลือกโดยเฉพาะไบโอดีเซล ได้รับความยอมรับเป็นอันดับต้นๆ ในการนำมาประยุกต์ใช้งานจริง เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่ปลอดภัย ไม่มีซัลเฟอร์ย่อยสลายได้ และก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศต่ำ ไม่ว่าจะเป็นปริมาณควันดำ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น เมื่อเผาไหม้ (Gaurav *et al.*, 2019) สำหรับประเทศไทย ปริมาณการใช้น้ำมันไบโอดีเซลมีแนวโน้มเติบโตอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากการเติบโตของภาคขนส่ง และนโยบายภาครัฐที่ส่งเสริมการใช้ B10 เป็นน้ำมันดีเซลมาตรฐาน และ B20 สำหรับรถบรรทุกขนาดใหญ่ อุตสาหกรรมไบโอดีเซลในประเทศส่วนใหญ่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil, CPO) ซึ่งมีราคาค่อนข้างสูงและคิดเป็นร้อยละ 70 ของต้นทุนการผลิต (Tonpaiboon, 2020) การลดต้นทุนโดยทั่วไปสามารถทำได้ 2 แนวทาง กล่าวคือ การหาวัตถุดิบที่มีราคาถูกและการพัฒนากระบวนการผลิต

ไบโอดีเซลสังเคราะห์ได้ทั้งจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทั้งนี้ขึ้นกับคุณภาพของวัตถุดิบ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เอสเทอร์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยการเปลี่ยนหมู่อัลคิลในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างหรือกรด ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจึงนิยมใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซลจากไตรกลีเซอไรด์ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอนต่อเนื่อง คือ การเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ หลังจากนั้นไดกลีเซอไรด์จะเปลี่ยนเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และขั้นตอนสุดท้ายคือ โมโนกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นกลีเซอรอลและเอสเทอร์ (Viswanathan&Ramaswamy, 2007) ปฏิกิริยาดังกล่าวอาจเกิดได้ทั้งแบบที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นได้ทั้งแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO (Dossin *et al.*, 2006) CaO/SiO₂ (Putra *et al.*, 2018) Zn/Ca/Al₂O₃ (Mohd Kamal *et al.*, 2017) MnCO₃ (Wan *et al.*, 2018) มีข้อดีคือ กระบวนการทำไบโอดีเซลบริสุทธิ์ทำได้ง่ายและค่าใช้จ่ายต่ำ รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Da Costa Evangelista *et al.*, 2016) แต่ขั้นตอนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้ยังอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Okoronkwo *et al.*, 2012) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยสารละลายต่าง (Homogeneous alkali- catalyzed transesterification reaction) เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วและใช้อัตราส่วนปริมาณแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันน้อยกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรด (Homogeneous acid- catalyzed transesterification reaction) (Srivastava& Prasad, 2000) แต่ไม่เหมาะกับวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรดดีกว่า (Encinar *et al.*, 2011)

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่กรดคาร์บอกซิลิกเกิดปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดเพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และน้ำ ดังภาพที่ 1 จึงเหมาะกับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เช่น กรดไขมันปาล์ม (Kaweejarumongkol *et al.*, 2020) และน้ำมันใช้แล้ว ซึ่งในปัจจุบันมีน้ำมันเหล่านี้เป็นจำนวนมาก



ภาพที่ 1 เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิก



เมทานอลและเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ไม่เลกุลมีขนาดเล็กและทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้ง่ายกว่า แอลกอฮอล์ชนิดอื่นจึงนิยมใช้ผลิตไบโอดีเซล แต่อัลคิลเอสเทอร์ที่มีกิ่งช่วยลดความหนืดและจุดไหลเทของน้ำมันลงได้ ดังนั้นจึงสนใจนำไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์สายโซ่กิ่งขนาดเล็กมาใช้ผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันหรือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมักนิยมผลิตภายใต้เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนทั้งแบบกะและแบบต่อเนื่องซึ่งทำให้ใช้เวลาค่อนข้างนานหรือต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์สูง โดยเฉพาะแอลกอฮอล์ตัวอื่น ยกเว้นเมทานอล และเพื่อลดระยะเวลาและพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เครื่องปฏิกรณ์รวมถึงกระบวนการต่างๆ มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Michael Barnard *et al.*, 2007) เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (Choedkiatsakul *et al.*, 2014) เครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นไหลต่อเนื่อง (Santikunaporn *et al.*, 2020) จากการศึกษากระบวนการผลิตพบว่า การผสมกันของวัตุดิบเป็นตัวแปรที่สำคัญที่ส่งผลต่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา

เครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งต่อเนื่องเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่างของไหลหลายชนิดที่ต่างกันให้เป็นเนื้อเดียวกันภายในระยะเวลาสั้น ด้วยการไหลแบบไหลแกว่งภายในท่อทำให้เกิดการกระเพื่อม ซึ่งอาศัยเครื่องกำเนิดจังหวะในการขับเคลื่อนให้ของไหลไหลไปตามท่อ โดยภายในของท่อออกแบบให้มีแผ่นกั้นตลอดความยาวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผสมกันของของไหลภายในท่อ (Santikunaporn *et al.*, 2018) การไหลภายในท่อจะเป็นการไหลแบบปั่นป่วนบริเวณแผ่นกั้น และไหลแบบราบเรียบ นอกจากนั้นเพื่อให้เกิดการผสมกันระหว่างของไหลภายในท่อโดยขึ้นอยู่กับความถี่ อัตราการไหลของของไหล และแอมพลิจูด โดยแสดงในค่า Reynolds number (Re) และ Strouhal number (St) โดยควรมีค่า $Re_0 > 130$ และ $St \leq 0.1$ เพื่อให้เกิดการไหลภายในท่อได้อย่างสมบูรณ์แต่หากความถี่และแอมพลิจูดสูงเกินไปจะส่งผลให้การผสมกันภายในระบบไม่ดีเท่าที่ควร (Soufi *et al.*, 2017) จากงานวิจัยการผลิตไบโอดีเซลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งทั้งแบบขนาดทดลอง (Harvey *et al.*, 2003) และขนาดกลาง (Zheng *et al.*, 2007) พบว่าผลผลิตไบโอดีเซลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับการผลิตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ แต่ระยะเวลาในกระบวนการผลิตสั้นกว่ามาก Kaweejarumongkol และคณะ (2020) สังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งซึ่งได้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับ 97.5 ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 6 นาที ซึ่งเป็นระยะเวลาที่สั้นมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ 97.03 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 91.5 นาที (Natthapon & Krit, 2015)

ในงานวิจัยนี้นำกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillates, PFAD) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง (มากกว่าร้อยละ 80) แต่จำนวนคาร์บอนในโมเลกุลเหมาะสมสำหรับน้ำมันดีเซลมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์โซ่กิ่งที่มีขนาดเล็กที่สุดภายในเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งต่อเนื่อง เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระและระยะเวลาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในระบบขนาดใหญ่ต่อไป



วิธีดำเนินการวิจัย

1) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

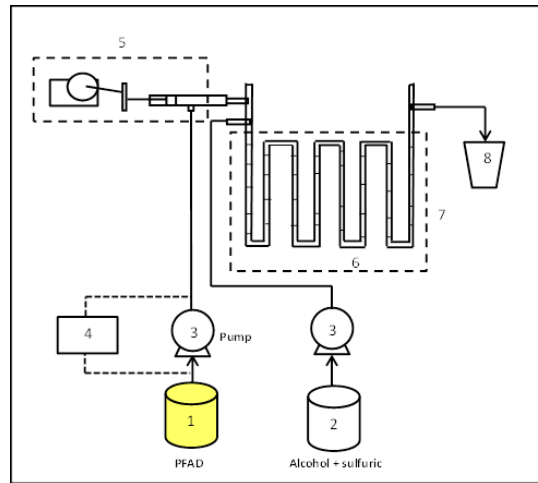
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันปาล์ม(จากบริษัท โอลีน จำกัด, ประเทศไทย)กับไอโซโพรพานอล ความเข้มข้นร้อยละ 99.7 (จาก Qrec, Newzealand) โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก3%โดยน้ำหนัก(ความเข้มข้นร้อยละ 98 จาก Merck) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาภายในเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งที่ทำจากแก้วควอทซ์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9.1 มิลลิเมตรภายใต้สภาวะที่กำหนด ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวภายในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เพื่อควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาครั้งที่ 70 องศาเซลเซียส

2) สภาวะที่ใช้ในการศึกษา

กำหนดสภาวะการทำงานเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งด้วยค่าอัตราการไหล แอมพลิจูดและความถี่ โดยกำหนดให้ความถี่คงที่ที่ 4.5 เฮิร์ตซ์และเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการไหลแกว่งต่างกัน 3 ค่าซึ่งได้แก่ 9 12 และ 15 มิลลิเมตรสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วย อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์ม ที่ต่างกัน 3 ค่า ได้แก่ ที่อัตราส่วน 6:1 9:1 และ 12:1และระยะเวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ 3 ค่า คือ ที่ 3 6 และ 9 นาที ตารางที่ 1 แสดงตัวแปรและสภาวะที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเช่น สัญลักษณ์ A12M6T3 แทนสภาวะการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 6:1 แอมพลิจูดของเครื่องแกว่งเท่ากับ 12 มิลลิเมตร และระยะเวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์นาน 3 นาที

ตารางที่ 1 สภาวะที่ใช้ในการศึกษา

ตัวแปร	ค่าของตัวแปร
ชนิดของแอลกอฮอล์	ไอโซโพรพานอล
ความถี่ของการแกว่ง	4.5 เฮิร์ตซ์
แอมพลิจูดของการแกว่ง (A)	9 12 และ 15 มิลลิเมตร
อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์ม (M)	6:1 9:1 และ 12:1
ระยะเวลา (T)	3 6 และ 9 นาที



ภาพที่ 2 ไดอะแกรมเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่ง (1) กรดไขมันปาล์ม (2) แอลกอฮอล์ผสมกรดซัลฟิวริก (3) บีมลูกรีด (4) อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิเพื่ออุ่นกรดไขมันปาล์ม (5) เครื่องกำเนิดจังหวะ (6) เครื่องปฏิกรณ์ (7) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (8) กรวยแยก

การทดลองในแต่ละสภาวะมีการเก็บสารตัวอย่างจำนวน 4 ครั้งที่ 1.5 2.0 2.5 และ 3.0 เท่าของเวลาที่สารอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ไดอะแกรมของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ในการทดลองนี้แสดงในภาพที่ 2

3) การวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

วิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์มด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปคโตรมิเตอร์ (GC-MS รุ่น QP 2010Ultra; Shimadzu) สารตัวอย่างเตรียมโดยชั่งกรดไขมันปาล์ม 50 มิลลิกรัมลงในตัวทำละลายนอร์มัลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร และนำไปฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์จำนวน 0.5 มิลลิลิตร

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้หลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกน้ำออกและนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเพื่อไล่น้ำและแอลกอฮอล์ที่เหลือออกและจากนั้นจึงนำไปไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ (รุ่น G 20 ยี่ห้อ Mettler Toledo) เพื่อหาปริมาณกรดไขมันอิสระ (free fatty acid; FFA) ซึ่งทำโดย (1) ชั่งสารตัวอย่าง 1.0 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ (2) เติมไอโซโพรพานอล 50 มิลลิลิตร (3) นำไปไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอลเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตรและ (4) บันทึกค่าปริมาณกรดไขมันอิสระ หลังจากนั้นนำไปคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดไขมันอิสระ (%FFA conversion) ดังสมการที่ (1) วัดค่าจำนวน 2 ซ้ำต่อตัวอย่าง

$$\% \text{ FFA conversion} = \frac{(FFA_i - FFA_f)}{FFA_i} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ FFA_i = ค่ากรดไขมันอิสระของกรดไขมันปาล์ม

FFA_f = ค่ากรดไขมันอิสระของผลิตภัณฑ์

ผลการวิจัย

1) ชนิดและปริมาณกรดไขมันอิสระของกรดไขมันปาล์ม

กรดไขมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกว่าร้อยละ 80 ซึ่งได้มาจากกระบวนการแยกกรดออกจากน้ำมันปาล์มดิบในโรงกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์เป็นไบโอดีเซล จากโคโรมาโตแกรมของกรดไขมันปาล์มที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปคโตรมิเตอร์ซึ่งได้ค่าปริมาณกรดไขมันอิสระสูงถึงร้อยละ 85 ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยกรดปาล์มติกคิดเป็นร้อยละ 45.93 และกรดโอเลอิกร้อยละ 37.77 ดังนั้นกรดไขมันปาล์มจึงเหมาะสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงทดแทนดีเซลจากปิโตรเลียม

กรดไขมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้มีลักษณะจับตัวเป็นไขค่อนข้างแข็งที่อุณหภูมิห้อง มีสีเหลืองอ่อน และเมื่อได้รับความร้อนจะกลายเป็นของเหลวสีเหลือง เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับไอโซโพรพานอล จะได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส หลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ดังแสดงในภาพที่ 3



(ก) PFAD



(ข) Isopropylesters

ภาพที่ 3 กรดไขมันปาล์มและไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์

ผลของตัวแปรที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

พารามิเตอร์ของเครื่องปฏิกรณ์ท่อไหลแบบแกว่งดูได้จากค่า Reynolds number (Re_o) และ Strouhal number (St) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2) และ (3) ตามลำดับ (Phanet *al.*, 2011)



$$Re_o = \frac{2\pi x_0 f D \rho}{\mu} \quad (2)$$

$$St = \frac{D}{4\pi x_0} \quad (3)$$

เมื่อ ρ = ความหนาแน่นของของไหล (kg/m^3)

μ = ความหนืดของของไหล (Pa.s)

D = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ (m)

f = ความถี่ (Hz)

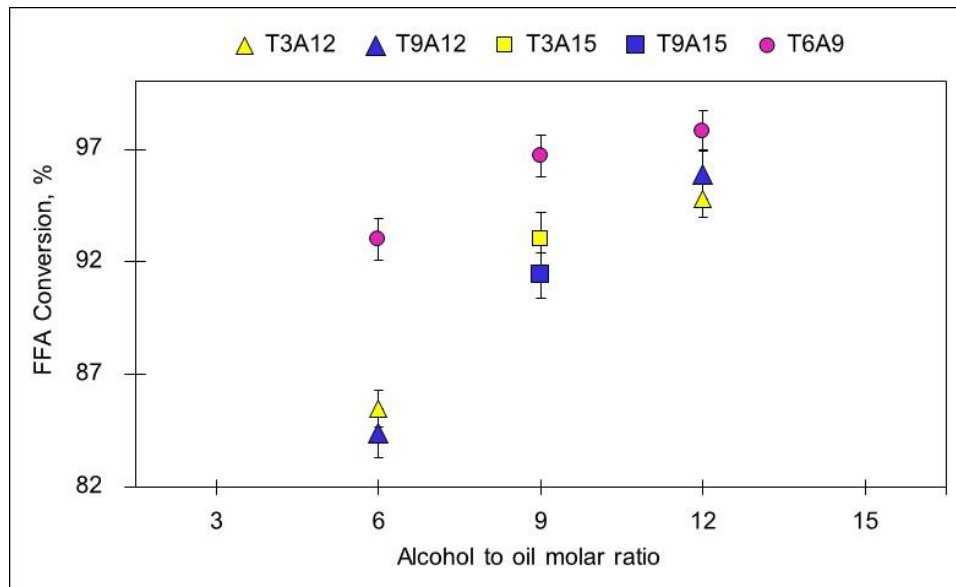
x_0 = แอมพลิจูด (m)

พารามิเตอร์การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกกำหนดค่าความถี่ที่ 4.5 เฮิร์ตซ์และแอมพลิจูดของการแกว่งที่แตกต่างกัน 3 ค่าได้แก่ ที่ 9 12 และ 15 มิลลิเมตรเพื่อให้ได้ Re_o และ St อยู่ในช่วงที่มีลักษณะของการไหลและการผสมเป็นไปตามที่ต้องการ โดยที่ $Re_o > 130$ และ $St \leq 0.1$ (Soufi *et al.*, 2017) เมื่อแอมพลิจูดการแกว่งมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 9 เป็น 15 จะได้ Re_o เพิ่มขึ้นจาก 162.9 เป็น 271.6 ซึ่งมากกว่า 130 ในขณะที่ St มีค่าน้อยลงจาก 0.08 เป็น 0.05 ซึ่งน้อยกว่า 0.1 และอยู่ในช่วงที่ต้องการ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่า Reynolds number (Re) และ Strouhal number (St) ที่ใช้ในการศึกษา

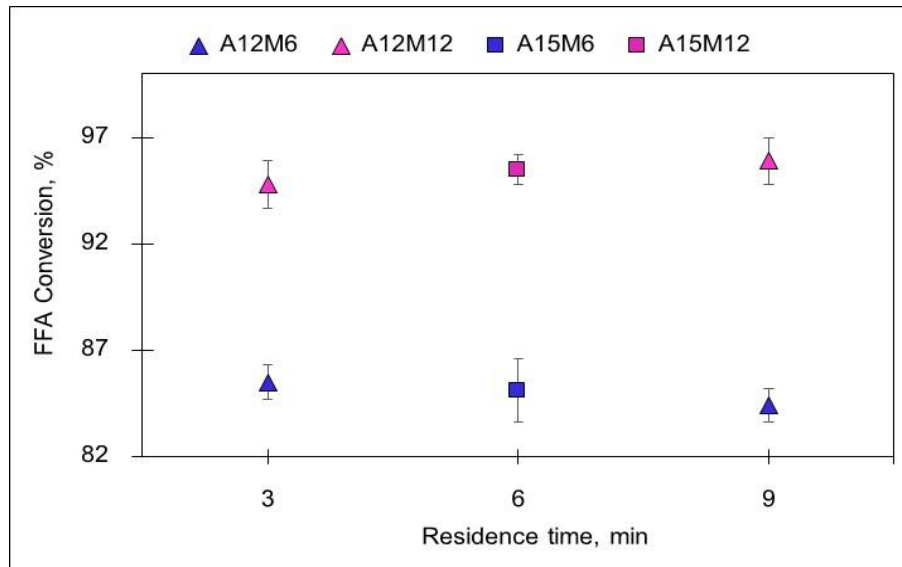
ความถี่ (Hz)	แอมพลิจูด (mm)	Re_o	St
4.5	9	162.9	0.08
4.5	12	217.3	0.06
4.5	15	271.6	0.05

เมื่อกำหนดสภาวะการใช้งานเครื่องปฏิกรณ์ท่อไหลแบบแกว่งแล้ว ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มได้แก่ ปริมาณแอลกอฮอล์และระยะเวลา โดยกำหนดให้ปริมาณและความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกคงที่ ผลการศึกษาแสดงเป็นค่าเฉลี่ยของร้อยละการเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดไขมันอิสระดังแสดงในภาพที่ 4 และ 5



ภาพที่ 4 อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์ม สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มภายใต้สภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการแกว่ง (A) และระยะเวลา (T)

จากภาพที่ 4 ที่แอมพลิจูดคงที่ที่ 12 มิลลิเมตร (สัญลักษณ์สามเหลี่ยม) และที่อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ที่ 6:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระลดลงจาก 85.5 ± 0.8 เป็น 84.4 ± 0.6 เมื่อเพิ่มระยะเวลาจาก 3 เป็น 9 นาที แต่เมื่อปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นเป็น 12:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 94.8 ± 1.1 เป็น 95.9 ± 1.1 เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 9 นาที สำหรับที่แอมพลิจูดคงที่ที่ 15 มิลลิเมตร (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม) ที่อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ที่ 9:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระลดลงจาก 93.0 ± 1.2 เป็น 91.4 ± 1.0 เมื่อเพิ่มระยะเวลาจาก 3 เป็น 9 นาที สำหรับการทดลองที่แอมพลิจูดคงที่ที่ 9 มิลลิเมตร (สัญลักษณ์วงกลม) และระยะเวลาคงที่ที่ 6 นาที เมื่ออัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มเปลี่ยนแปลงจาก 6:1 เป็น 9:1 และ 12:1 ส่งผลให้กรดไขมันอิสระเกิดปฏิกิริยาเพิ่มโดยเพิ่มจาก 93 ± 0.9 เป็น 96.7 ± 0.1 และ 97.8 ± 0.3 ตามลำดับ



ภาพที่ 5 ผลของระยะเวลาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มภายใต้สภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการแกว่ง (A) และอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมัน (M)

จากภาพที่ 5 ที่แอมพลิจูดคงที่ 12 มิลลิเมตรและระยะเวลาคงที่ 3 นาที (สัญลักษณ์สามเหลี่ยม) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 85.5 ± 0.8 เป็น 94.8 ± 1.1 เมื่ออัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 6:1 เป็น 12:1 เช่นเดียวกับที่ระยะเวลาคงที่ 9 นาทีเมื่อปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นจาก 6:1 เป็น 12:1 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 84.4 ± 0.6 เป็น 95.9 ± 1.1 นอกจากนี้ที่แอมพลิจูดคงที่ 15 มิลลิเมตร และระยะเวลาคงที่ 6 นาที (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 85.1 ± 1.5 เป็น 95.5 ± 0.7 เมื่อปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นจาก 6:1 เป็น 12:1 นอกจากนี้ที่แอมพลิจูดและอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระคงที่ 12 มิลลิเมตร และมีอัตราส่วน 6:1 (สัญลักษณ์สามเหลี่ยมสีน้ำเงิน) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระลดลงจาก 85.5 ± 0.8 เป็น 84.4 ± 0.6 ซึ่งเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 9 นาที ในขณะที่อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระคงที่ 12:1 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 94.8 ± 1.1 เป็น 95.9 ± 1.1

วิจารณ์ผลการวิจัย

สำหรับการใช้งานของเครื่องปฏิกรณ์ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดความถี่คงที่ 4.5 เฮิรตซ์และให้แอมพลิจูดเปลี่ยนแปลง 3 ค่า คือ 9 12 และ 15 มิลลิเมตร โดยสภาวะการใช้งานดังกล่าว ทำให้เกิดการผสมและการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในช่วงที่เหมาะสม ($Re_o > 130$ และ $St \leq 0.1$) ผลการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับไอโซโพรพานอลภายใต้

สภาวะกรดด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นกั้นไหลต่อเนื่องแสดงให้เห็นว่า ไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก และเป็นไซกิงเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระโดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์เป็น ไอโซโพรพิลเอสเทอร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ร้อยละการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้อยู่ ในช่วง 84.4 ± 0.6 ถึง 97.8 ± 0.3 ภายในระยะเวลาไม่เกิน 9 นาทีซึ่งระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาก่อนข้างสั้นเมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเท่ากับ 98.44 ในระยะเวลา 70 นาที (Kanjaikaew *et al.*, 2018) จึงถือได้ว่าสภาวะของเครื่องปฏิกรณ์เหมาะสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดแบบเอกพันธ์มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาก่อนข้างต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้โลหะร่วมด้วย (Chongkhong *et al.*, 2012)

จากผลการศึกษามลของอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ที่แอมพลิจูดคงที่ 9 มิลลิเมตรและระยะเวลาคงที่ 6 นาทีร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มจาก 93 ± 0.9 เป็น 96.7 ± 0.1 และ 97.8 ± 0.3 ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์มเพิ่มจาก 6:1 เป็น 9:1 และ 12:1 ตามลำดับ เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอสเทอร์จากกรดไขมันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ การเพิ่มอัตราส่วนแอลกอฮอล์ส่งผลให้ปฏิกิริยาผลักดันให้เกิดไปข้างหน้า ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการใช้เมทานอล (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2013) ดังนั้นการเพิ่มปริมาณไอโซโพรพานอลส่งผลให้กรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์มีปริมาณลดลงหรือค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น สำหรับผลของระยะเวลาที่ของผสมตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งในที่นี้ศึกษา 3 ค่าคือที่เวลา 3 6 และ 9 นาทีโดยส่วนใหญ่การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดใหญ่ อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาต่ำต้องใช้เวลาก่อนข้างนานกว่า แอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก (Musa, 2016) ดังนั้นระยะเวลาจึงส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา และจากผลการศึกษาที่แอมพลิจูดคงที่ 12 มิลลิเมตรและอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระคงที่ 12:1 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก 94.8 ± 1.1 เป็น 95.9 ± 1.1 แต่ที่อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระเป็น 6:1 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระลดลงเล็กน้อยจาก 85.5 ± 0.8 เป็น 84.4 ± 0.6 เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 9 นาทีซึ่งได้ผลเช่นเดียวกับการศึกษาของ Encinar และคณะ กล่าวคือเมื่อเพิ่มระยะเวลาปฏิกิริยาจาก 150 เป็น 180 นาที ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่อัตราส่วนโมลเป็น 12:1 เพิ่มเล็กน้อยจากร้อยละ 97 เป็น 98 ตามลำดับ แต่ที่อัตราส่วน 6:1 ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระลดลงจากร้อยละ 97 เป็น 95 ตามลำดับ (Encinar *et al.*, 2010) ดังนั้นจากผลการศึกษาที่อัตราส่วน 6:1 ระยะเวลาปฏิกิริยาควรน้อยกว่า 9 นาทีก็เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาแล้ว

สรุปผลการวิจัย

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับไอโซโพรพานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นกั้นแบบไหลกว้างต่อเนื่องสามารถผลิตไอโซโพรพิลเอสเทอร์ได้ โดยมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันตั้งแต่ 84.4 ± 0.6 ถึง 97.8 ± 0.3 ภายในระยะเวลา 3 - 9 นาทีเมื่อของผสมเกิดการผสมกันได้อย่างทั่วถึง กล่าวคือปริมาณกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์มลดลงจากร้อยละ 85.0 เป็นต่ำกว่า 28.6 ± 5.1 อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระมากกว่าระยะเวลา ร้อยละการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระแปรผันตรงกับ



ปริมาณแอลกอฮอล์ที่ใช้ ส่วนในขณะที่ใช้ระยะเวลาที่ใช้ขึ้นกับอัตราส่วนผสมของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันปาล์ม ถ้าระยะเวลา น้อยหรือมากเกินไปส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันลดลง ผลที่ได้จากการศึกษาสามารถนำไปใช้ในการ ออกแบบสภาวะของเครื่องปฏิกรณ์แผ่นกั้นแบบไหลแกว่งขนาดใหญ่ โดยเฉพาะการกำหนดแอมพลิจูด ระยะการแกว่ง และ เวลาปฏิกิริยา เพื่อให้ค่า Re_0 และ St ที่เหมาะสม

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยบางส่วนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และขอขอบคุณ บริษัท ไอส์น จำกัด, ประเทศไทยสำหรับการสนับสนุนกรดไขมันปาล์ม

เอกสารอ้างอิง

Anjana Srivastava, & Ram Prasad. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111-133.

Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan K., Cravotto, G., & Assabumrungrat, S. (2014). Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1585-1591.

Chongkhong, S., Kanjaikaew, U., & Tongurai, C. (2012). A Review of FFA Esterification for Biodiesel Production. in *The 10th International PSU Engineering Conference*. Hat Yai, Thailand.

Dossin, T.F., Reyniers, M-F., & Marin, G.B. (2006). Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1-2), 35-45.

Encinar, J.M., González, J.F., Pardal, A., & Martínez, G. (2010). Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*, 91(11) 1530-1536.

Encinar J.M., Sánchez N., Martínez G., & García L. (2011). Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 102(23), 10907-10914.

Gaurav, A., Dumas, S., Mai, T.Q. C., & Ng, T.T. F. (2019). A kinetic model for a single step biodiesel production from a high free fatty acid (FFA) biodiesel feedstock over a solid heteropolyacid catalyst. *Green Energy & Environment*, 4, 328-341.



Harvey, A.P., Mackley, M.R., & Seliger, T. (2003). Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(2-3), 338-341.

João Paulo da Costa Evangelista, Amanda DuarteGondim, Luiz DiSouza, & Antonio SouzaAraujo. (2018). Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 887-894.

Kanjaikaew Utaiwan, Tongurai Chakrit, Chongkhong Sininart, & Kulchanat Prasertsit. (2018). Two-step esterification of palm fatty acid distillate in ethyl ester production: Optimization and sensitivity analysis. *Renewable Energy*, 119, 336-344.

Kaweejarumongkol Saisunee, Asavatesanupap Channarong, & Santikunaporn Malee. (2020). Study on Conversion of Free Fatty Acid from Palm Fatty Acid Distillate by Single-step Esterification Process. *Thammasat Engineering Journal*, 6(1), 10-16. (in Thai)

Meilana Dharma Putra, Chairul Irawan, Udiantoro, Yuli Ristianingsih, & Iryanti Fatyasari Nata. (2018). A cleaner process for biodiesel production from waste cooking oil using waste materials as a heterogeneous catalyst and its kinetic study. *Journal of Cleaner Production*, 195, 1249-1258.

Michael Barnard, T., Leasbeater, N.E., Boucher, M.B., Stencel, L.M., & Wilhite, B.A. (2007) Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating, *Energy & Fuels*, 21, 1777-1781.

Musa, I.A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 21-31.

Natthapon Soysuwan, & Krit Somnuk. (2015). Optimization of Methyl Ester Production from Palm Fatty Acid Distillate Using Single-step Esterification: A Response Surface Methodology Approach. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(16), 7075-7079.



- Norhasyimah Mohd Kamal, Wan Azelee, Wan Abu Bakar, & Rusmidah Ali. (2017). Catalytic optimization and physicochemical studies over Zn/Ca/Al₂O₃ catalyst for transesterification of low grade cooking oil. *Energy Conversion and Management*, 137, 113-120.
- Okoronkwo, M.U., Galadima, A., & Leke, L. (2012). Advances in biodiesel synthesis: from past to present. *Applied Chemistry*, 43, 6924-6945.
- Phan, A. N., Harvey, A. P., & Rawcliffe, M. (2011). Continuous screening of base-catalysed biodiesel production Using new designs of mesoscale oscillatory baffled reactors. *Fuel Processing Technology*, 92(8), 1560-1567.
- Robert O Dunn, Victor T Wyatt, Karen Wagner, Helen Ngo, & Megan E Hums. (2019). The Effect of Branched-Chain Fatty Acid Alkyl Esters on the Cold-Flow Properties of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 96 (7), 805-823.
- Santikunaporn M, Techopittayakul T., & Asavatesanupap C. (2018). Biodiesel Production from Palm Oil Using An Oscillatory Baffled Reactor, *International Journal of Chemical and Materials Engineering*, 12(9), 442-445.
- Santikunaporn, M., Techopittayakul, T., Echaroj, S., Chavadej, S., Chen, Y., Yuan, M., & Asavatesanupap, C. (2020). Optimization of biodiesel production from waste cooking oil in a continuous mesoscale oscillatory baffled reactor, *Engineering Journal*, 24(2), 19-28.
- Soufi, M. D., Ghobadian, B., Najafi, G., Mohamad Mousavi, S., & Aubin, J. (2017). Optimization of Methyl Esters Production from Waste Cooking Oil in A Batch Tri-Orifice Oscillatory Baffled Reactor, *Fuel Processing Technology*, 167, 641-647.
- Talebian-Kiakalaieh, A, Amin, NAS., & Mazaheri, H. (2013). A review novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy*, 104, 683-710.
- TonpaiboonNarin. (2020). Krungsri Research. Retrieved Mar 15, 2021, from <https://www.krungsri.com/th/research/industry/industry-outlook/Energy-Utilities/Biodiesel/IO/io-biodiesel-20>.



Viswanathan, B., & Ramaswamy, A.V. (2007). Selection of solid heterogeneous catalysts for trans-esterification reaction, *NCCR India internal Bulletin*.

Wan Liang, Liu Hui, Nasreen Sadia, Lukic Ivana, & Skala Dejan. (2018). High temperature transesterification of soybean oil with methanol using manganese carbonate as catalyst. *Chemical Industry and Chemical Engineering*, 24(1), 9-22.

Zheng, M., Skelton, R.L., & Mackley, M.R. (2007). Biodiesel reaction screening using oscillatory flow meso reactors. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 365-371.