

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม
ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมแบบหมุนวน

Reduction of Free Fatty Acid in Mixed Crude Palm Oil Using
Static Mixer Reactor in Circulation Process

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์กำพล ประทีปชัยกูร

ผู้ร่วมงานวิจัย

ดร. กฤษ สมนึก

นักศึกษา

นฤมล อินทร์ตัน

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก งบประมาณแผ่นดิน
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ประจำปีงบประมาณ 2557 รหัสโครงการ ENG570123a

ชื่อชุดโครงการ พลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มเพื่อชุมชน
ชื่อโครงการเดี่ยว การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บรวมน้ำด้วยเครื่อง
ปฏิกรณ์ที่ออกแบบแบบหมุนวน

คณะนักวิจัย และหน่วยงานต้นสังกัด (คณะ/ภาควิชาหรือหน่วยงาน)

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์กำพล ประทีปชัยกูร

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
หาดใหญ่

ผู้ร่วมงานวิจัย

ดร. กฤษ สมนึก

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
หาดใหญ่

นักศึกษา

นางสาวนฤมล อินทร์ตัน

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
หาดใหญ่

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	ก
รายการตาราง	ข
รายการภาพประกอบ	ง
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
บทคัดย่อ	ช
Abstract	ช
บทนำ	1
วัตถุประสงค์	2
การตรวจเอกสาร	2
วิธีการทดลอง	4
วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการดำเนินงาน	5
วัสดุ	5
อุปกรณ์	6
วิธีการดำเนินงาน	10
1. การเปรียบเทียบศักยภาพของเอทานอลแต่ละเกรดในการ ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันปาล์มดิบ	10
2. การศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระใน น้ำมันปาล์มดิบ	11
3. การวิเคราะห์ตัวอย่าง	13
3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ	13
3.2 การวิเคราะห์หองค์ประกอบในน้ำมันด้วย เทคนิค thin layer chromatography – flame ionization detection	13
4. การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์	14
5. การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลดปริมาณกรดไขมัน อิสระ	14
ผลการทดลองและวิจารณ์	14
สรุปผลการทดลอง	30
เอกสารอ้างอิง	32
ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยต่อไป	34
ภาคผนวก	35
ก บทความที่ตีพิมพ์แล้ว (Reprint)	36
ข บทความวิจัยที่นำเสนอที่ประชุมวิชาการ (Proceeding)	43

รายการตาราง

ตารางที่	ชื่อตาราง	หน้า
1	คุณสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ	5
2	คุณสมบัติของเอทานอล	6
3	เงื่อนไขการทดลองในการพิจารณาเปรียบเทียบศักยภาพของเอทานอลแต่ ละเกรดในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ ด้วยชุดปฏิกรณ์แบบใน กวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร	11
4	เงื่อนไขการทดลองในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยเครื่อง ปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร	12
5	แสดงเงื่อนไขการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอลเกรด การค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และ เอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดยชุดปฏิกรณ์แบบใบกวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร	15
6	แสดงรหัสตัวแปรอิสระที่ใช้ในการศึกษาการทดลองของการลดกรดไขมัน อิสระด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้า ความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดย ชุดปฏิกรณ์แบบใบกวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร	15
7	แสดงค่าสัมประสิทธิ์กับค่าทางสถิติของสมการ 2-4	16
8	แสดงผลการทดลองของการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทา นอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดยชุดปฏิกรณ์ แบบใบกวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร	17
9	แสดงผลผลิตของแต่ละการทดลองของเอทานอลเกรดต่าง ๆ หลังจากการ แยกเฟสของการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมนโดยเครื่อง ปฏิกรณ์แบบ six-blade disk turbine	20
10	แสดงแนวโน้มองค์ประกอบของแต่ละตัวอย่างในแต่ละเงื่อนไขของเอทา นอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ซึ่งถูกวิเคราะห์ ด้วยวิธี TLC / FID	22
11	แสดงองค์ประกอบของน้ำมัน esterified ภายใต้เงื่อนไขที่ดีที่สุดของเกรดที่ แตกต่างกันของเอทานอล	23
12	แสดงเงื่อนไขการทดลองในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มด้วยเครื่อง ปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร	24
13	แสดงรหัสตัวแปรอิสระที่ใช้ในการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมัน ปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร	24

รายการตาราง(ต่อ)

ตารางที่	ชื่อตาราง	หน้า
14	แสดงผลการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอลเกรดการค้า ความบริสุทธิ์ 99.9% โดยชุดปฏิกรณ์ท่อผสมสสิตแบบหมุนวน ขนาดบรรจุ น้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร	25
15	แสดงค่าสัมประสิทธิ์กับค่าทางสถิติของสมการ 5-8	26

รายการภาพประกอบ

ภาพที่	ชื่อภาพ	หน้า
1	แสดงแผนภาพของชุดขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 0.5 ลิตร	8
2	แสดงแผนภาพและชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร	8
3	แผนภาพแสดงชุดปฏิกรณ์ที่ออกแบบมาเพื่อใช้ในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บวมขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร	9
4	ชุดปฏิกรณ์ที่ออกแบบมาเพื่อใช้ในการทดลองการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บวมชนิดกรดไขมันอิสระสูง	9
5	แสดงค่าความเป็นกรดที่ค่าของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% และกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที	18
6	แสดงค่าความเป็นกรดที่ค่าของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที	18
7	แสดงค่าความเป็นกรดที่ค่าของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% และกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที	19
8	แสดงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ	20
9	แสดงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ	21
10	แสดงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ	21
11	แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที	27
12	แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที	27
13	แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 นาที	28

รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพที่	ชื่อภาพ	หน้า
14	แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	28
15	แสดงการเปรียบเทียบปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่สามารถลดค่าความเป็นกรดได้เท่ากับ 2 mgKOH/g ที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ของการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระด้วยชุดปฏิกรณ์ท่อผสมสลิตแบบหมุนวนขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร	29

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนในการให้เงินทุนวิจัยโดยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
รหัสโครงการ ENG570123a

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมชนิดกรดไขมันอิสระสูง ทำปฏิกิริยาด้วยท่อผสมสถิตแบบหมุนวน ซึ่งใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด จากการทดลองด้วยเงื่อนไขที่กำหนดตัวแปรในการทำปฏิกิริยา คือ เกรดของเอทานอล ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรด และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยให้อุณหภูมิที่ 75°C และควบคุมให้คงที่ตลอดการทำปฏิกิริยา โดยมีการทดลองด้วยชุดทดลองขนาด 0.5 ลิตร, 2 ลิตร, 5 ลิตร และ 100 ลิตร เพื่อศึกษาค่าความเป็นกรดที่ลดลงหลังจากการทำปฏิกิริยาของสารเคมีทั้งสามชนิด

จากการทดลองพบว่าเอทานอลทั้งสามเกรดที่เลือกใช้ในการศึกษานี้ (95% commercial grade ethanol, 99.9% commercial grade ethanol และ 99 AR grade ethanol) สามารถลดค่าความเป็นกรดได้ต่ำกว่า 2 mg KOH/g ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม และเลือก 99.9% commercial grade ethanol ใช้ในการศึกษางานวิจัยนี้ พบว่าการใช้ชุดทดลองขนาด 100 ลิตร โดยผสมสารทั้งสามชนิดด้วยปั๊มสารเคมีแบบหมุนวน ซึ่งสารผสมจะไหลผ่านท่อผสมสถิต 2 ชุด ซึ่งประกอบด้วยชุดละ 7 ท่อ ขนาดความยาวแต่ละท่อ 1 เมตร ด้วยอัตราการไหล 500 ลิตรต่อชั่วโมง สามารถลดค่าความเป็นกรดจาก 34.5 mg KOH/g เหลือ 1.83 mg KOH/g ภายใต้เงื่อนไข เอทานอล 65.7% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 6.7% โดยปริมาตร ภายในเวลา 20 นาที และการทดลองในชุดปฏิกรณ์ระดับนำร่องขนาด 100 ลิตร ยังสามารถแปลงไตรกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์สูงสุดถึง 93.46 wt.% ที่เวลา 12 ชั่วโมง

Abstract

This research is to study the reduction of free fatty acids mixed crude palm oil in static mixing using circulation process, with ethanol as the reactant and sulfuric acid as catalyst. The variable factors in the reaction are: ethanol grades, amount of ethanol, amount of acid catalyst and reaction time. The reaction temperature is controlled at 75 °C throughout the reaction. Reduction of free fatty acid using 3 types of ethanol grade are studied in 0.5, 2, 5 and 100 liters batch process.

It is found that free fatty acid can be reduced to less than 2 mg KOH/g under the appropriate condition with 3 types of ethanol (95% commercial grade ethanol, 99.9% commercial grade ethanol and 99 AR grade ethanol). Therefore 99.9% commercial grade ethanol is used in this research. It is found that using 100 liters batch circulation process through 2 sets of static mixing tube (7 tubes/set and 1 meter length each) with the flow rate of 500 L/h, free fatty acid is reduced from 34.5 mg KOH/g to 1.83 mg KOH/g under the conditions: 65.7 Vol.% ethanol, 6.7 Vol.% H₂SO₄ within 20 minutes. It is also found that by using this 100 liters pilot scale, triglyceride can be converted to ester up to 93.46 wt. % within 12 hours.

บทนำ

หลายปีที่ผ่านมาความพยายามที่จะพัฒนาเชื้อเพลิงสะอาดได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง ปัญหาสิ่งแวดล้อมและการพัฒนาแหล่งพลังงานทางเลือกเพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลกลายเป็นที่น่านิยมมากขึ้น เนื่องจากความกังวลด้านสิ่งแวดล้อม [1] [2] และมลพิษทางอากาศเป็นหนึ่งในปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญปัญหาหนึ่งของโลก ไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในแหล่งที่มาของพลังงานทดแทนที่สำคัญและใกล้เคียงน้ำมันดีเซลจากฟอสซิล ทำให้ไบโอดีเซลมีบทบาทสำคัญในการผลิตพลังงานที่ยั่งยืนมากขึ้น [3] [4] ประโยชน์หลักของการใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์จะลดการพึ่งพาน้ำมันเชื้อเพลิง และลดมลพิษทางอากาศ ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากแหล่งทรัพยากรชีวภาพหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และอื่น ๆ ซึ่งไบโอดีเซลมีข้อดีมากกว่าน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมคือ ย่อยสลายได้ดีกว่า ไม่มีกำมะถัน มีความเป็นพิษต่ำ จุดวาบไฟสูง และลดการปล่อยไอเสียที่ทำให้เป็นภัยต่อสิ่งแวดล้อม [5] [6] ปัจจุบันแนวโน้มในการผลิตไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้แอลกอฮอล์จากพลังงานหมุนเวียน ซึ่งการใช้เอทานอลในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเป็นที่น่านิยมเพราะเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ผลิตจากทรัพยากรทางการเกษตร [7] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ น้ำมันปาล์มดิบหีบรวม (mixed crude palm oil, MCPO) ซึ่งมีกรดไขมันอิสระสูงมากกว่า 8% โดยน้ำหนัก ซึ่งกรดไขมันอิสระเป็นอุปสรรคที่สำคัญสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและงานวิจัยที่ศึกษาการใช้ท่อผสมสถิต (static mixer) ซึ่งในการผลิตไบโอดีเซล ส่วนมากจะใช้ในกระบวนการผสมน้ำมันกับสารเคมีก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ การวิจัยที่ใช้ท่อผสมสถิตเพียงอย่างเดียวมีจำนวนน้อยมาก เช่น การศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันคาโนลา (canola oil) ด้วยท่อผสมสถิตแบบหมุนวน สรุปว่าการใช้ท่อผสมสถิตเพียงอย่างเดียวสามารถนำมาใช้เป็นระบบเครื่องปฏิกรณ์เดี่ยวได้ [8] มีการเปรียบเทียบท่อผสมสถิตกับการกวนผสมของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าท่อผสมสถิตสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้เร็วกว่าการกวนผสมที่เงื่อนไขเดียวกัน เครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตสามารถเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญและใช้เวลาน้อยกว่าชุดปฏิกรณ์แบบกวน นั้นแสดงว่าการใช้พลังงานจะลดลง [9] และการศึกษาเทคโนโลยีการผสมที่แรงขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่อง สรุปว่าเทคโนโลยีที่ทำให้กระบวนการแรงขึ้นจะมีศักยภาพในการเพิ่มประสิทธิภาพของการผลิตไบโอดีเซล [10]

ในการศึกษาวิจัยนี้จึงทำปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน ซึ่งวัตถุประสงค์ของงานนี้ คือ การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบหีบรวมชนิดกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากัด

สรุปจากที่ได้กล่าวมา ที่มาของปัญหาในการวิจัยมี 2 ประเด็นหลัก คือ

1. ต้องการพัฒนาระบบการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบ เพื่อต่อยอดไปสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลน้ำมันปาล์มชนิดกรดไขมันอิสระสูงในระดับชุมชน โดยนำเสนอท่อผสมแบบสถิตแทนการใช้ใบกวน
2. การใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์ม ซึ่งเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรที่เพาะปลูกภายในประเทศ แทนการใช้เมทานอล ซึ่งจะทำให้ประเทศ

สามารถสร้างสมดุล และมั่นคงของพลังงานภายในประเทศ และจะช่วยพัฒนาประเทศไปสู่การพึ่งพาตนเองในด้านพลังงานได้มากยิ่งขึ้น

วัตถุประสงค์

- 1 เพื่อออกแบบและสร้างระบบลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน
- 2 เพื่อทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสม ของเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน โดยมีการแปรค่าตัวแปรอิสระคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรด ปริมาณเอทานอล และเวลาการทำปฏิกิริยา
- 3 เพื่อทดสอบระบบลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมแบบหมุนวน ที่สามารถลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมให้มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

การตรวจเอกสาร

สำหรับการวิจัยในการนำเอาน้ำมันพืชและไขมันสัตว์มาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล นั้นได้มีการทำงานวิจัยกันอย่างกว้างขวาง ทั้งในประเทศและต่างประเทศทำให้มีข้อมูลพื้นฐานที่ดีสำหรับการทำวิจัยในเรื่องนี้ โดยได้แบ่งเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ออกเป็น 4 ส่วนหลักๆ คือ การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันกรดไขมันอิสระสูง การหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิต การลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอล และการผลิตไบโอดีเซลด้วยท่อผสม ดังนี้

มีงานวิจัยที่ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง เช่น น้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมที่ได้จากการหีบเส้นใยและเมล็ดในปาล์มรวมกัน และน้ำมันเมล็ดยาง เป็นต้น Ramadhans และคณะ (2004) ได้ศึกษาการผลิตเมธิลเอสเทอร์จากน้ำมันเมล็ดยาง ซึ่งมีกรดไขมันอิสระสูง ถ้าใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน ทำให้ส่งผลต่อปริมาณของเมธิลเอสเทอร์ จึงต้องผลิตด้วยวิธีสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก และขั้นตอนที่สองใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จากการศึกษาพบว่าความหนืดของเมธิลเอสเทอร์ลดลงใกล้เคียงกับดีเซล[11] Prateepchaikul และคณะ (2007) ได้ศึกษากระบวนการผลิตเมธิลเอสเทอร์แบบสองขั้นตอนจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม ที่กำจัดยางเหนียวออกแล้ว ซึ่งทั้งสองขั้นตอนได้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันปาล์ม 24%, 30% และ 36% โดยปริมาตร ในขั้นตอนแรกใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความเข้มข้น 1% 3% และ 5% โดยน้ำหนัก และในขั้นตอนที่สองใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความเข้มข้น 2% โดยน้ำหนัก พบว่า สามารถผลิตเมธิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์ 99% ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมัน 30% โดยปริมาตร และใช้กรดซัลฟิวริก 3% โดยน้ำหนัก ในขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระ (ขั้นตอนแรก) และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 2% โดยน้ำหนัก ในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล (ขั้นตอนที่สอง)[12] Jansri (2007) และคณะ ได้ศึกษา

จลนพลศาสตร์ของการผลิตเมธิลเอสเทอร์ จากน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม ซึ่งมีค่ากรดไขมันอิสระอยู่ในช่วง 8-14% โดยน้ำหนัก ด้วยกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ภายใต้สภาวะ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 10:1 ที่อุณหภูมิ 60°C โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.8% โดยน้ำหนัก ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 30 วินาที สามารถลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก และนำไปผลิตเป็นไบโอดีเซลต่อในขั้นตอนที่สองได้เมธิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 97% โดยน้ำหนัก ภายใต้สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ 6:1 ที่อุณหภูมิ 60°C และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก ภายในเวลา 5 นาที ทั้งสองขั้นตอนใช้ความเร็วรอบของใบกวนเท่ากับ 300 รอบ/นาที[13] Prateepchaikul และคณะ (2009) ได้ออกแบบและทดสอบเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมที่มีค่าสูงโดยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน ใช้ใบกวนแบบ six-blade disk turbine ทดลองโดยแปรค่าอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน อัตราส่วนกรดซัลฟิวริกต่อน้ำมัน ความเร็วรอบของใบกวน และเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าที่ ปริมาณเมทานอล 14%โดยปริมาตร ปริมาณกรดซัลฟิวริก 1.7%โดยปริมาตร และเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที ที่อุณหภูมิ 60°C จะให้ค่าดีที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระลงได้ต่ำกว่า 1 %โดยน้ำหนัก[14] จากงานวิจัยในหัวข้อนี้ทำให้ทราบถึงกระบวนการลดกรดไขมันอิสระก่อนที่จะนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะใช้วิธีแบบสองขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่หนึ่งลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มดิบก่อน ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (ตัวเร่งปฏิกิริยากรด) และนำน้ำมันลดกรดไปผลิตเป็นไบโอดีเซลในขั้นตอนที่สองด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส) โดยมีตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเมทานอล ปริมาณกรด ปริมาณเบส ความเร็วรอบของใบกวน เวลา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

มีงานวิจัยที่ศึกษาการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบต่างๆ เพื่อต้องการผลของตัวแปรอิสระต่อการผลิตไบโอดีเซล เช่น Crabbe และคณะ (2001) ได้ศึกษาตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร ที่มีผลต่อปริมาณของเมธิลเอสเทอร์ที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันปาล์ม, ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 40:1 ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยปริมาตร และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95°C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ได้เมธิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 97%[15] Ghadge and Raheman (2006) ได้ศึกษาการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจากน้ำมัน mahua โดยใช้วิธี response surface methodology, RSM ขั้นตอนแรกได้หาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก มีตัวแปรอิสระคือ เมทานอล, กรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ เมทานอล 32% โดยปริมาตร, กรดซัลฟิวริก 1.24% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1.26 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60°C และนำไปผลิตไบโอดีเซลต่อด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ เมทานอล 25% โดยปริมาตร, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.7% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ได้ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ 98%[16] Tiwari และคณะ (2007) ได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการผลิตไบ

โอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ โดยใช้วิธี RSM ขั้นตอนแรกได้หาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก มีตัวแปรอิสระคือ เมทานอล, กรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ เมทานอล 28% โดยปริมาตร, กรดซัลฟิวริก 1.43% โดยปริมาตร และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 88 นาที ที่อุณหภูมิ 60°C และนำไปผลิตไบโอดีเซลต่อด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ เมทานอล 16% โดยปริมาตร, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3.5+acid value โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 นาที ได้ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99%[17] จากงานวิจัยในหัวข้อนี้ทำให้ทราบถึงวิธีการออกแบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตด้วยวิธีพื้นผิวผลตอบสนอง (response surface methodology, RSM) ซึ่งในงานวิจัยนี้นำวิธีการดังกล่าวมาออกแบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการผลิต

งานวิจัยเกี่ยวกับการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มดิบและเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด ยังพบค่อนข้างน้อย โดยส่วนมากงานวิจัยที่ศึกษาการใช้ท่อผสม (static mixer) ในการผลิตไบโอดีเซล ส่วนมากจะใช้ในกระบวนการผสมน้ำมันกับสารเคมีก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (pre-mixing process) การวิจัยที่ใช้เพียงท่อผสมอย่างเดียวมีจำนวนน้อยมาก เช่น Thompson and He (2007) ศึกษาความเป็นไปได้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันคาโนลา (canola oil) ด้วยท่อผสมแบบหมุนวน พบว่า เงื่อนไขที่ทำให้ค่ากลีเซอรไรด์ต่ำสุด คือ อุณหภูมิ 60°C และ 1.5 wt.% of NaOH (25 wt.% solution in MeOH) ที่เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสม[8] และ Alamsyah et al. (2010) ได้เปรียบเทียบท่อผสมกับการกวนผสมของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าท่อผสมสามารถผลิตเมธิลเอสเทอร์ได้ 96.5 wt.% ได้เร็วกว่าการกวนผสม ที่เงื่อนไข อุณหภูมิ 65°C อัตราส่วนโดยโมล 1:10.5 (TG:MeOH) และ 1 wt.% of KOH ที่เวลาทำปฏิกิริยา 5 นาที[9]

แต่จากการสืบค้นฐานข้อมูลต่างๆ พบว่ายังไม่มีผู้วิจัยเกี่ยวกับการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันชนิดกรดไขมันอิสระสูงด้วยท่อผสมเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงคาดว่างานวิจัยที่น่าสนใจเนื่องจาก เป็นการเปลี่ยนรูปแบบการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน จากแบบกวนเป็นแบบท่อผสม ซึ่งท่อผสมมีข้อดีว่าการผสมด้วยถังกวนคือ ใช้พื้นที่ติดตั้งน้อยกว่าเพราะมีขนาดเล็ก ใช้พลังงานในการทำงานน้อยกว่า ใช้เวลาในการผสมน้อยกว่า และสะดวกในการบำรุงรักษา (Leng และคณะ, 2008)[18]

วิธีการทดลอง

โครงการวิจัยนี้เป็นการพัฒนากระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บวมชนิดกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เริ่มจากเลือกเกรดเอทานอลที่ใช้ พิจารณาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยเอทานอลความบริสุทธิ์ 3 ชนิด คือ 95% commercial grade ethanol, 99.9% commercial grade ethanol และ 99% AR grade ethanol และตัดสินใจเลือกเอทานอลเพื่อศึกษาการลดกรดไขมันอิสระ โดย

กำหนดตัวแปรของการทดลองคือ ปริมาณของเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยควบคุมอุณหภูมิตลอดการทำปฏิกิริยาที่ 75°C ซึ่งในการศึกษาทดลองนี้จะใช้ชุดทดลองในการศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการลดกรดไขมันอิสระ 4 ชุดทดลองด้วยกันคือ ชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 0.5 ลิตร, 2 ลิตร, 5 ลิตร และ 100 ลิตร

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการดำเนินงาน

วัสดุ

1. น้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม มีคุณสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบ ต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1
2. เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และ เอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดยมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2
3. กรดซัลฟิวริกเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 98% (H_2SO_4)

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ

คุณสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ	
Density at 75°C ($kg.L^{-1}$)	0.873
Viscosity at 75°C (cSt)	13.72
Free fatty acid (wt.%)	15.233
Triglyceride (wt.%)	82.116
Diglyceride (wt.%)	2.348
Monoglyceride (wt.%)	0.244
Ester (wt.%)	0.059
Acid value ($mgKOH.g^{-1}$)	34.500

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของเอทานอล

คุณสมบัติ	95% com. grade of	99.9% com. grade of	99% AR grade of
	EtOH	EtOH	EtOH
Ethanol content (vol.%)	95 Min.	99.9 Min.	99.9 Min.
Density @20 °C (kg.L ⁻¹)	0.8	0.7892-0.7896	0.79
Water Content (%mass)	N/A	0.1 Max.	0.2 Max.
Alkalinity	N/A	Nil	0.0002 Max.
Colour (Pt-Co)	15 Max.	10 Max.	10 Max.
Methanol (%)	0.01 Max.	Nil	0.05
Residue on Evaporation (%mass)	N/A	0.002 Max.	0.001 Max.

อุปกรณ์

เนื่องจากในการศึกษาทดลองนี้จะใช้ชุดทดลองในการศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการลดกรดไขมันอิสระ 2 ประเภทด้วยกัน คือ ชุดทดลองแบบใบกวน และชุดทดลองแบบท่อผสม สก๊ิต

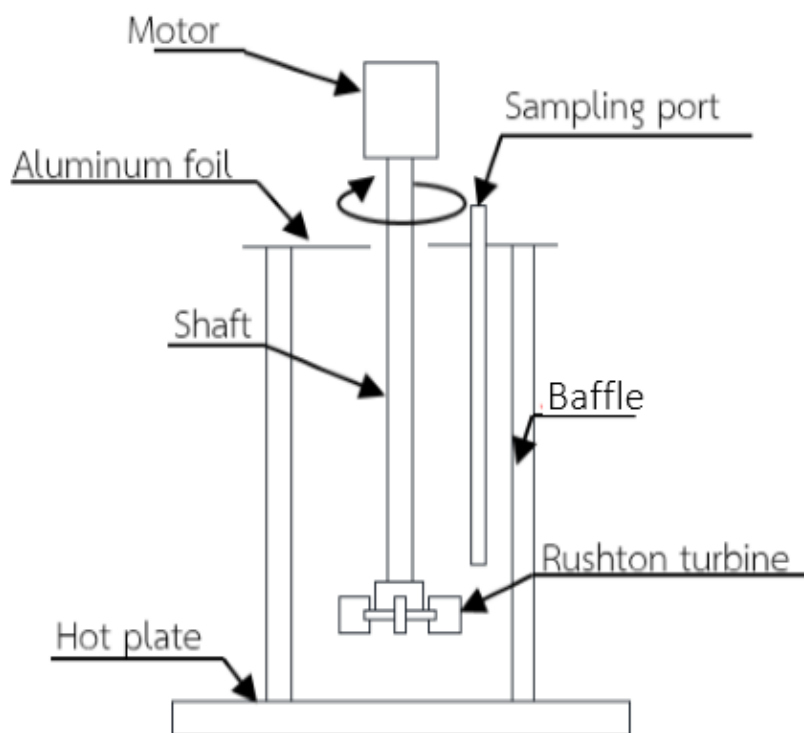
สำหรับชุดทดลองแบบใบกวนประกอบด้วยชุดทดลองขนาดเล็กบรรจุน้ำมันเริ่มต้นได้ 0.5 ลิตร/ครั้ง แสดงในรูปที่ 1 ถูกใช้ในการศึกษาขอบเขตเงื่อนไขการทดลองที่เหมาะสมของเอทานอลสามเกรดคือ เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% และใช้กรดซัลฟิวริกความบริสุทธิ์ 98% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมน้ำ ซึ่งชุดทดลองนี้ประกอบด้วยปีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 100 มิลลิเมตร ความสูง 140 มิลลิเมตร และมีครีบทัดทะแยงภายในปีกเกอร์ 4 ครีบ แต่ละครีบทัดกว้าง 10 มิลลิเมตร มีใบกวนแบบ 6-blade disk turbine (Rushton turbine) ที่ใช้ในการผสมน้ำมันและทำปฏิกิริยาทางเคมี มีเส้นผ่านศูนย์กลางใบกวน 70 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางจานใบกวน 47 มิลลิเมตร ความกว้างของใบกวน 14 มิลลิเมตร ความยาวของใบกวน 17 มิลลิเมตร และความสูงของใบพัดจากกันถึง 25 มิลลิเมตร มี hotplate เพื่อให้ความร้อนตลอดการทำปฏิกิริยา

ชุดทดลองแบบใบกวนขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 2 เป็นชุดทดลองที่ใช้ในขั้นตอนของการทดลองหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของเอทานอลแต่ละเกรดในการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ ซึ่งประกอบด้วยใช้ถังกวนทำปฏิกิริยาลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บรวมน้ำ โดยใช้ 6-blade disk turbine (Rushton turbine) ในการผสมน้ำมัน

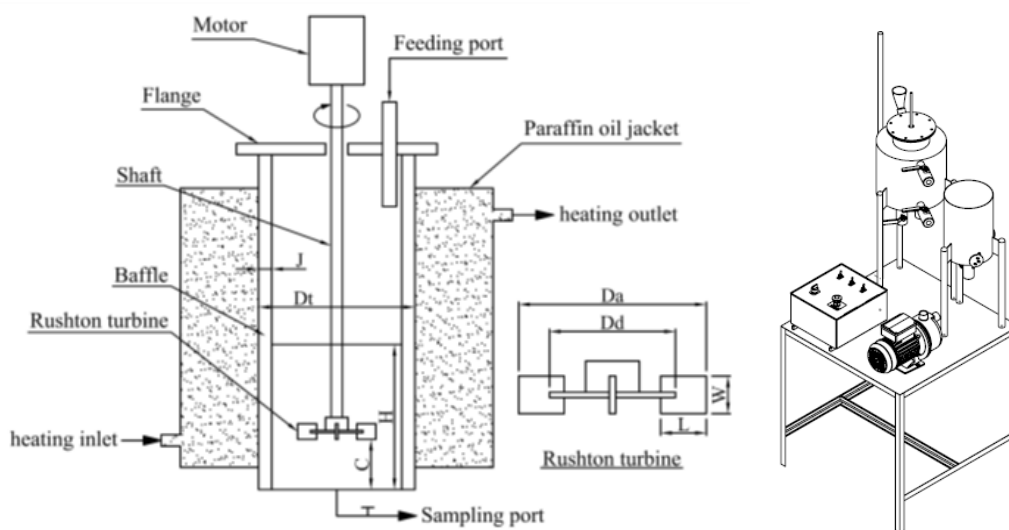
และสารเคมี โดยขนาดของถังกวนผสม คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของถังกวน (Dt) 140 มิลลิเมตร ความสูงของถังกวน (H) 130 มิลลิเมตร และ ความกว้างของครีบ (J) 11.7 มิลลิเมตร และขนาดของ 6-blade disk turbine คือ เส้นผ่านศูนย์กลางใบกวน (Da) 70 mm, เส้นผ่านศูนย์กลางจานใบกวน (Dd) 47 มิลลิเมตร ความกว้างของใบกวน (W) 14 มิลลิเมตร ความยาวของใบกวน (L) 17 มิลลิเมตร และ ความสูงของใบพัดจากกันถัง (C) 45 มิลลิเมตร และมีถัง paraffin oil หุ้มถังกวนทำปฏิกิริยาเพื่อหล่อร้อนควบคุมอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา โดยมีฮีทเตอร์ขนาด 500 W ให้ความร้อนกับ paraffin oil

สำหรับชุดทดลองแบบท่อผสมสเถิตประกอบด้วย ชุดทดลองขนาดเล็กบรรจุน้ำมันเริ่มต้นได้ 5 ลิตร/ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3 เป็นชุดทดลองที่ใช้ในขั้นตอนของการทดลองหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อผสมสเถิตหมุนวน ซึ่งประกอบด้วย ถังน้ำมันปาล์มดิบปริมาตร 15 ลิตร ถังเอทานอลปริมาตร 60 ลิตร ถังกรดซัลฟิวริกปริมาตร 20 ลิตร ท่อผสมแบบสเถิต ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ 10 มิลลิเมตร ยาว 1 เมตร มีไส้ท่อเป็นแผ่นสแตนเลส กว้าง 10 มิลลิเมตร ยาว 15 มิลลิเมตร บิด 180° แผ่นสแตนเลสแต่ละชั้นต่อเชื่อมจุดกันด้วยมุม 90° ตลอดความยาวท่อ จำนวน 6 ท่อ และมีฉนวนหุ้มท่อผสมแบบสเถิตแต่ละท่อเพื่อควบคุมความร้อนสูญเสียระหว่างทำปฏิกิริยา

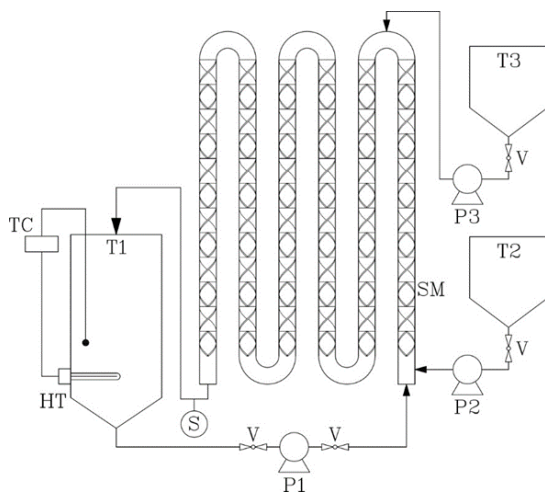
ชุดทดลองแบบท่อผสมสเถิตขนาดนาร่องบรรจุน้ำมันเริ่มต้นได้ 100 ลิตร/ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 4 เป็นชุดทดลองที่ใช้ในขั้นตอนของการผลิต น้ำมันปาล์ม esterified เพื่อเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อผสมสเถิตหมุนวนต่อไป ซึ่งสามารถผลิต น้ำมันปาล์ม esterified ได้เกิน 10 ลิตร/ครั้ง ประกอบด้วย ถังน้ำมันปาล์มดิบ ถังเอทานอล ถังกรดซัลฟิวริก ท่อผสมแบบสเถิต ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ 10 มิลลิเมตร ยาว 1 เมตร มีไส้ท่อผสมเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาเป็นแผ่นสแตนเลส กว้าง 10 มิลลิเมตร ยาว 15 มิลลิเมตร บิด 180° แผ่นสแตนเลสแต่ละชั้นต่อเชื่อมจุดกันด้วยมุม 90° ตลอดความยาวท่อ จำนวน 14 ท่อผสม โดยแบ่งเป็น 2 กลุ่มท่อชุดใหญ่ มีท่อผสมจำนวน 7 ท่อผสมต่อกลุ่มท่อชุดใหญ่ และมีฉนวนหุ้มท่อผสมแบบสเถิตแต่ละกลุ่มเพื่อควบคุมความร้อนสูญเสียระหว่างทำปฏิกิริยา โดยผสมสารด้วยปั๊มสารเคมีแบบหมุนวน ซึ่งสารผสมจะไหลผ่านท่อผสมแบบสเถิตขนาดความยาว 1 เมตร จำนวน 14 ท่อผสมด้วยอัตราการไหล 500 ลิตรต่อชั่วโมง



รูปที่ 1 แสดงแผนภาพของชุดขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 0.5 ลิตร



รูปที่ 2 แสดงแผนภาพและชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร



รูปที่ 3 แผนภาพแสดงชุดปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวนในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร

(T1: ถังน้ำมันปาล์มดิบและถังทำปฏิกิริยา T2: ถังเอทานอล T3: ถังกรดซัลฟิวริก P1: ปั๊มหมุนวน P2: ปั๊มผสม P3: ปั๊มกรดซัลฟิวริก HT: ฮีทเตอร์ V: วาล์ว TC: ชุดควบคุมอุณหภูมิ SM: ท่อผสมสติด และ S: ตำแหน่งเก็บตัวอย่าง)



รูปที่ 4 ชุดปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวนในการทดลองการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบหีบรวมชนิดกรดไขมันอิสระสูง

(1: ถังน้ำมันปาล์มดิบ ขนาด 180 ลิตร, 2: ถังเอทานอล ขนาด 70 ลิตร, 3: ถังกรดซัลฟิวริก ขนาด 20 ลิตร, 4: ท่อผสมแบบสติด จำนวน 2 กลุ่มท่อชุดใหญ่, 5: ปั๊มสารเคมีแบบหมุนวน และ 6: ถังเก็บน้ำมันลดกรด)

วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันปาล์มดิบ มีขั้นตอนการเปรียบเทียบศักยภาพของเอทานอลแต่ละเกรดในการทำปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วย เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% และศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ ดังนี้

1. การเปรียบเทียบศักยภาพของเอทานอลแต่ละเกรดในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันปาล์มดิบ

การศึกษาหาขอบเขตเงื่อนไขที่มีความเป็นไปได้ของการลดกรดไขมันอิสระ ด้วยการพิจารณาเลือกเกรดเอทานอล โดยกำหนดตัวแปรที่มีผลต่อการลดกรดไขมันอิสระ ของเงื่อนไขการทดลองคือ กำหนดความเร็วรอบมอเตอร์เป็น 500, 700 และ 900 รอบต่อนาที กำหนดปริมาณกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 6, 8, 10 และ 12 %โดยปริมาตร และ กำหนดปริมาณเอทานอลเป็น 20, 30, 40, 50, 60 และ 70 %โดยปริมาตร โดยใช้ชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 0.5 ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 1 การทดลองเริ่มจากเทน้ำมันปาล์มดิบ 0.5 ลิตร ลงในปีกเกอร์ และในขณะเดียวกันก็เปิด hotplate เพื่อให้ความร้อนและเปิดมอเตอร์กำหนดความเร็วรอบตามที่ออกแบบ ให้ใบพัดกวนกระจายอุณหภูมิเพื่อลดความหนืดของน้ำมัน ใช้เทอร์โมมิเตอร์วัดอุณหภูมิของน้ำมันเมื่ออุณหภูมิประมาณ 75 °C เทเอทานอลลงไปผสมในปีกเกอร์ตามปริมาณที่ออกแบบการทดลอง ซึ่งเอทานอลจะทำให้อุณหภูมิของน้ำมันลดลง รวดเร็วกว่าอุณหภูมิประมาณ 65 °C เทกรดซัลฟิวริกปริมาณตามที่ออกแบบลงในปีกเกอร์ช้า ๆ และเริ่มจับเวลาที่เริ่มเติมกรด โดยควบคุมอุณหภูมิตลอดการทำปฏิกิริยาที่ 75 °C และเก็บตัวอย่างเป็นช่วงเวลาตามที่ออกแบบ การเก็บตัวอย่างทุกครั้งนำตัวอย่างไปหยุดการเกิดปฏิกิริยาด้วยการแช่ในน้ำเย็นโดยทันที หลังจากนั้นวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เทใส่กรวยแยกและถ่ายของเสียทิ้ง แล้วล้างด้วยน้ำร้อนจนสะอาด นำไปเตรียมนหาค่าความเป็นกรดที่หลงเหลืออยู่ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ 1 และวิเคราะห์องค์ประกอบ Ester, Tri-glyceride, Free fatty acid, Di-glyceride และ Mono-glyceride ในน้ำมันด้วยเทคนิค thin layer chromatography/flame ionization detection (TLC/FID)

$$\text{ค่าความเป็นกรด(mgKOH/g)} = \frac{\text{ปริมาณสารละลายที่ใช้(ml)} \times \text{ความเข้มข้นสารละลาย(N)} \times 56.1}{\text{น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง(g)}} \quad (1)$$

เมื่อได้เงื่อนไขการทดลองที่เป็นไปได้ในการใช้เอทานอลแต่ละเกรดลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ นำขอบเขตเงื่อนไขดังกล่าวมาออกแบบการทดลองและศึกษาเงื่อนไขการทดลองโดยใช้ Response Surface Methodology (RSM) และใช้แผนการทดลองแบบ Central Composite Design โดยศึกษาตัวแปรที่ระดับต่าง ๆ 5 ระดับ ตัวแปร 2 ตัวแปร จะมีทั้งหมด 12 การทดลอง แสดงดังตารางที่ 3 ซึ่งทดลองด้วยชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 2 การทดลองเริ่มจากเติมน้ำมันปาล์มดิบ 2 ลิตร ลงในถังทำปฏิกิริยา ในขณะเดียวกันก็เปิดฮีตเตอร์ให้

ความร้อน paraffin oil และเปิดปั๊มหมุนวน paraffin oil เพื่ออุ่นน้ำมันปาล์มดิบและเปิดมอเตอร์ 900 รอบต่อนาที ใช้เทอร์โมสแตทควบคุมอุณหภูมิตลอดการทำปฏิกิริยาที่ 75 °C เมื่ออุณหภูมิประมาณ 75 °C เทเอทานอลลงไปผสมในถังทำปฏิกิริยาตามปริมาณที่ออกแบบ รอจนอุณหภูมิประมาณ 65 °C เทกรดซัลฟิวริกปริมาณตามที่ออกแบบซ้ำ ๆ ลงในถังทำปฏิกิริยา และเริ่มจับเวลาทันทีที่เริ่มเติมกรด และเก็บตัวอย่างทุก ๆ 10 นาที ครั้งละ 40 มิลลิลิตร ตลอด 40 นาที โดยการเก็บตัวอย่างทุกครั้งต้องนำตัวอย่างแช่ลงในน้ำเย็นโดยทันที หลังจากนั้นวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องแล้วเทใส่กรวยแยกและถ่ายของเสียทิ้ง แล้วล้างด้วยน้ำร้อนจนสะอาด นำไปไตรเตรทหาค่าความเป็นกรดที่หลงเหลืออยู่ได้ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบน้ำมันได้ด้วยเทคนิควิธี TLC/FID

ตารางที่ 3 เงื่อนไขการทดลองในการพิจารณาเปรียบเทียบศักยภาพของเอทานอลแต่ละเกรดในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ ด้วยชุดปฏิกรณ์แบบในกวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร

Run	Ethanol, <i>E</i> (vol.%)	Sulfuric acid, <i>S</i> (vol.%)
1	95.3	10.0
2	85.0	8.0
3	60.0	7.2
4	35.0	12.0
5	24.6	10.0
6	60.0	12.8
7	60.0	10.0
8	60.0	10.0
9	85.0	12.0
10	60.0	10.0
11	35.0	8.0
12	60.0	10.0

2 การศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ

เมื่อได้เกรดของเอทานอลที่เหมาะสม และเงื่อนไขการทดลองของการใช้เอทานอลในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่เหมาะสมแล้ว นำเงื่อนไขดังกล่าวมาหาขอบเขตการทดลอง โดยกำหนดตัวแปรที่มีผลต่อการลดกรดไขมันอิสระคือ กำหนดปริมาณกรดเป็น 2, 5 และ 10 %โดยปริมาตร และกำหนดปริมาณเอทานอลเป็น 30, 60 และ 80 %โดยปริมาตร ได้ขอบเขตการทดลองนำมาออกแบบและศึกษาเงื่อนไขการทดลองโดยใช้ Response Surface Methodology (RSM) และใช้แผนการทดลองแบบ Central Composite Design โดยศึกษาตัวแปรที่ระดับต่าง ๆ 5 ระดับ ตัวแปร 2 ตัวแปร จะมีทั้งหมด 12 การทดลอง แสดงดังตารางที่ 4 โดยใช้ชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 3 เริ่มจากเทน้ำมันปาล์มดิบ 5 ลิตร ลงในถังน้ำมันปาล์มดิบ ในขณะเดียวกันก็เปิดปั๊มหมุนวนน้ำมันปาล์มดิบ (P1: GRUNDFOS ALLDOS DMX 50-10 circulating pump) และให้ฮีทเตอร์ (HT: heater 500 watts) ทำงานโดยควบคุมอุณหภูมิคงที่ 75 °C ตลอดการ

ทำปฏิกิริยา และเติมเอทานอลลงในถังเอทานอลปริมาณตามกำหนดและเปิดปั๊มเอทานอล (P2: GRUNDFOS DME mixture pump) ป้อนเอทานอลเข้าที่ผสมสเถิตที่อัตราการไหลสูงสุด 37 ลิตรต่อชั่วโมง ในขณะที่เดียวกันก็ปิดปั๊มหมวนน้ำมันดิบและเปิดปั๊มหมวนน้ำมันของระบบที่อัตราการไหลสูงสุด 56 ลิตรต่อชั่วโมง และเติมกรดซัลฟิวริกลงในถังกรดซัลฟิวริกปริมาณตามเงื่อนไข สังเกตดูเมื่อปริมาณของเอทานอลในถังเอทานอลถูกป้อนเข้าระบบหมวนหมดแล้วจึงเปิดปั๊มป้อนกรดซัลฟิวริก (P3: GRUNDFOS DDC sulfuric acid pump) ที่อัตราการไหลสูงสุด 2.5 ลิตรต่อชั่วโมง และเริ่มจับเวลาการทำปฏิกิริยาตั้งแต่เริ่มเติมกรดซัลฟิวริก และเก็บตัวอย่างน้ำมันทุก ๆ 5 นาที ครั้งละ 40 มิลลิลิตร ตลอด 60 นาที โดยทุกครั้งต้องนำตัวอย่างแช่ในน้ำเย็นโดยทันที หลังจากนั้นวางน้ำมันตัวอย่างทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปเทใส่กรวยแยกและถ่ายของเสียทิ้ง แล้วนำมาล้างด้วยน้ำร้อนจนสะอาด ไตรเตรทหาค่าความเป็นกรดที่หลงเหลืออยู่ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และวิเคราะห์หาองค์ประกอบน้ำมันได้ด้วยเทคนิควิธี TLC/FID

ตารางที่ 4 เงื่อนไขการทดลองในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่ผสมสเถิตแบบหมวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร

Run	Ethanol, E(vol.%)	Sulfuric acid, S(vol.%)
1	60	5
2	95	5
3	60	5
4	60	5
5	85	8
6	35	8
7	60	1
8	35	2
9	85	2
10	25	5
11	60	5
12	60	9

ได้เงื่อนไขการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่ผสมสเถิตแบบหมวนขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร แล้วนำเงื่อนไขดังกล่าวมาศึกษาการลดกรดไขมันอิสระขนาดนำร่องด้วยชุดทดลองขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 100 ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 4 เริ่มจากเทน้ำมันปาล์มดิบ 100 ลิตร ลงในถังน้ำมันปาล์มดิบ ในขณะเดียวกันก็เปิดปั๊มหมวนน้ำมันปาล์มดิบที่อัตราการไหล 500 ลิตรต่อชั่วโมง และเปิดฮีทเตอร์ ขนาด 2,000 W และมีอุปกรณ์ตัดต่อฮีทเตอร์ควบคุมอุณหภูมิภายในถังผสมแบบหมวนหรือถังน้ำมันปาล์มดิบตลอดการทำปฏิกิริยาให้คงที่ 75°C และเติมเอทานอล 66 ลิตร (66 %โดยปริมาตร, เงื่อนไขจากการทดลองด้วยชุดปฏิกรณ์ที่ผสมสเถิตขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร) ลงในถังเอทานอล และเปิดวาล์วป้อนเอทานอลด้วยอัตราการไหล 495 ลิตรต่อชั่วโมง สังเกตดูเมื่อปริมาณของเอทานอลในถังเอทานอลถูกป้อนเข้าระบบหมวนหมดแล้ว จึง

เติมกรดซัลฟิวริก 7 ลิตร (7 %โดยปริมาตร, เงื่อนไขจากการทดลองด้วยชุดอุปกรณ์ที่ผสมสเถียร ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร) ลงในถังกรดซัลฟิวริก และเริ่มจับเวลาการทำปฏิกิริยาทันทีที่เติมกรดซัลฟิวริก โดยเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรของการทดลอง ซึ่งจะกำหนดระยะเวลาของการทำปฏิกิริยาเป็น 0.5, 1, 2, 3, 6, 9 และ 12 ชั่วโมง และในการเก็บตัวอย่างทุกครั้งต้องนำตัวอย่างไปแช่ในน้ำเย็นโดยทันทีเพื่อหยุดปฏิกิริยาหลังจากนั้นต้งน้ำมันตัวอย่างทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เทใส่กรวยแยกถ่ายน้ำซึ่งอยู่ด้านล่างทิ้ง แล้วนำมาล้างด้วยน้ำร้อนจนสะอาด นำไปเตรทหาค่าความเป็นกรดที่หลงเหลือด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบน้ำมันด้วยเทคนิควิธี TLC/FID และนำไปทดสอบความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ด้วยเครื่องมือทดสอบ Fourier Transform NMR Spectrometer 500 MHz, Model: Unity Inova, Varian, Germany หรือ NMR

3. การวิเคราะห์ตัวอย่าง

3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ

การวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรดในตัวอย่างน้ำมันในการศึกษานี้ใช้วิธีการของ The American Oil Chemists' Society Method Cd 3a-63 for Acid Value (AOCS, 1998) โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กับไอโซโพรพานอลด้วยอัตราส่วนโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 2.8 กรัม ต่อไอโซโพรพานอล 786.9 กรัม (ความเข้มข้น 0.05 นอร์มอล)
2. หยดน้ำมันตัวอย่างซึ่งในขวดรูปชมพู่ประมาณ 0.6-1.0 กรัม
3. หยดไอโซโพรพานอล 6-8 หยดลงไปผสมกับน้ำมันในขวดรูปชมพู่แล้วเขย่าให้เข้ากัน
4. หยดฟีนอล์ฟทาลีน 3-5 หยด ลงไปผสมกับน้ำมัน และไอโซโพรพานอล เขย่าให้เข้ากัน
5. เติเรทหาค่าความเป็นกรดด้วยสารละลายโพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้ โดยค่อย ๆ หยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงในสารละลายตัวอย่างช้า ๆ และเขย่าอย่างแรงจนกว่าสารละลายตัวอย่างจะเริ่มเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูอ่อนคงที่ประมาณ 30 วินาที แล้วจดบันทึกค่าปริมาณสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำให้สารละลายตัวอย่างเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูอ่อน
6. หาค่าความเป็นกรดด้วยการคำนวณจากสมการที่ 3.1 โดยที่ มวลโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คือ 56.1 กรัมต่อโมล

3.2 การวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบในน้ำมันด้วยเทคนิค thin layer chromatography – flame ionization detection

1. อุ่นน้ำมันลดความหนืดเพื่อเตรียมวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบ
2. เตรียมสาร TLC 1 ที่ประกอบด้วย เฮกเซน ไดเอทิลอีเทอร์ และกรดฟอร์มิก ตามอัตราส่วน 50:20:0.3 โดยปริมาตร และเตรียมสาร TLC 2 ที่ประกอบด้วย เฮกเซน และเบนซีน ตามอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร

3. เตรียมน้ำมันตัวอย่าง โดยเตรียมเฮกเซน 0.75 มิลลิลิตร ลงในหลอด lite touch แล้วหยดน้ำมันตัวอย่าง 1 หยดลงในเฮกเซนเขย่าให้เข้ากัน
4. หยดน้ำตัวอย่างที่เตรียมไว้ลงบน Chromarod และนำ Chromarod ไปแช่ในสาร TLC 1 ร่องสารเคลื่อนที่ได้ 80 มิลลิเมตร แล้วนำไปแช่ในสาร TLC 2 ต่อร่องสารเคลื่อนที่ได้ 100 มิลลิเมตร
5. นำ Chromarod ที่แช่สาร TLC 1 และสาร TLC 2 แล้วไปอบด้วยเครื่อง rod dryer TK-8 ที่อุณหภูมิ 105 oC ประมาณ 10 นาที
6. นำ Chromarod ไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเครื่อง Itronscan MK6 ซึ่งวิธีการนี้เป็นการแยกสารแต่ละชนิดด้วยอัตราการเคลื่อนที่ที่ไม่เท่ากัน และหาตำแหน่งของไขมันที่แยกออกจากกันด้วยวิธี flam ionization detection โดยใช้อากาศที่อัตราการไหล 2.5 ลิตรต่อนาที และใช้ไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 165 ลิตรต่อนาที

4. การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์

การศึกษาเงื่อนไขการทดลองด้วยวิธี response surface methodology, RSM ในการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมและสมการความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระกับตัวแปรตามโดยใช้ Multiple Regression ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และพิจารณาสมการตัดพจน์ที่ไม่มีนัยสำคัญออก ซึ่งสังเกตได้จากค่า P -value ถ้า P -value มีค่ามากกว่า 0.05 แสดงว่าพจน์ดังกล่าวไม่มีนัยสำคัญต่อ response ส่วนค่า P -value ที่น้อยกว่า 0.05 มีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์ รูปแบบสมการที่ได้สามารถนำไปสร้างกราฟพื้นผิวตอบสนอง (response surface) และกราฟ contour ของเงื่อนไขการทดลองในช่วงการแปรค่าตัวแปรอิสระและผลตอบสนองได้

5. การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระ

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่รวบรวมชนิดกรดไขมันอิสระสูงสามารถหาได้จากการแก้สมการทำนายความสัมพันธ์ซึ่งสามารถทำนายค่าตัวแปรอิสระทั้ง 2 ได้ คือปริมาณเอทานอลและปริมาณกรดซัลฟิวริก โดยแก้สมการด้วย excel solver ซึ่งอยู่ภายในขอบเขตเงื่อนไขที่กำหนด แล้วจึงทำการทดลองจริงซ้ำเพื่อยืนยันเงื่อนไขการปฏิบัติที่ได้จากการแก้สมการการทำนาย

ผลการทดลองและวิจารณ์

การศึกษาเลือกเกรดเอทานอล สามารถสรุปเลือกความเร็วรอบที่เหมาะสมในการศึกษาที่ 900 รอบต่อนาที และได้ขอบเขตเงื่อนไขการทดลองเพื่อออกแบบและศึกษาเงื่อนไขการทดลองโดยใช้วิธี Response Surface Methodology (RSM) และใช้แผนการทดลองแบบ Central Composite Design โดยในการทดลองจะทำการศึกษาตัวแปรที่ระดับต่าง ๆ 5 ระดับ ศึกษาตัวแปร 2 ตัวแปร ได้ทั้งหมด 9 เงื่อนไข 12 การทดลองดังแสดงในตารางที่ 5 และแสดงรหัสตัวแปรอิสระในการศึกษาการเลือกเกรดเอทานอลด้วยชุดปฏิกรณ์แบบใบกวนดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 5 แสดงเงื่อนไขการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดยชุดปฏิกรณ์แบบใบกวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร

Test no.	Ethanol, E (vol.%)	H ₂ SO ₄ , S (vol.%)
1	95.3	10.0
2	85.0	8.0
3	60.0	7.2
4	35.0	12.0
5	24.6	10.0
6	60.0	12.8
7	60.0	10.0
8	60.0	10.0
9	85.0	12.0
10	60.0	10.0
11	35.0	8.0
12	60.0	10.0

ตารางที่ 6 แสดงรหัสตัวแปรอิสระที่ใช้ในการศึกษาการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดยชุดปฏิกรณ์แบบใบกวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 2 ลิตร

Independent variable	Coded level				
	-1.414	-1	0	+1	+1.414
E: Ethanol concentration (vol.%)	24.6	35	60	85	95.3
S: Sulfuric acid concentration (vol.%)	7.2	8	10	12	12.8

เมื่อทำการทดลองตามเงื่อนไขที่ออกแบบสามารถวิเคราะห์สรุปผลการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% โดยเก็บตัวอย่างเป็นช่วงเวลา ที่ 10, 20, 30 และ 40 นาที แสดงผลดังตารางที่ 8 เมื่อควบคุมอุณหภูมิคงที่ตลอดการทำปฏิกิริยา 75 °C และควบคุมมอเตอร์ใบกวนให้ทำงานด้วยความเร็วรอบคงที่ 900 รอบต่อนาที ซึ่งให้ผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมอยู่ในช่วง 13.025-1.117 mg KOH/g ซึ่งผลจากการวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระตามแผนการทดลองสามารถทำนายความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกรดไขมันอิสระกับตัวแปรอิสระได้สมการรูปแบบ quadratic polynomial โดยใช้วิธี multiple regression ได้สมการแสดงความสัมพันธ์ดังแสดงในสมการที่ 2, 3 และ 4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์กับค่าทางสถิติของสมการที่ 2-4 ดังตารางที่ 7 ของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรด

การคำนวณประสิทธิภาพ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ตามลำดับ สรุปได้ว่าตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอล และปริมาณกรดซัลฟิวริก มีผลต่อการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ

$$AV_1 = \beta_0 + \beta_1 E_1 + \beta_2 S + \beta_3 E_1 S + \beta_4 S^2 + \beta_5 S E_1^2 + \beta_6 E_1 S^2 \quad (2)$$

$$AV_2 = \beta_0 + \beta_1 E_2^2 + \beta_2 E_2 S + \beta_3 E_2 S^2 \quad (3)$$

$$AV_3 = \beta_0 + \beta_1 E_3 + \beta_2 S + \beta_3 E_3 S + \beta_4 S^2 + \beta_5 S E_3^2 + \beta_6 E_3 S^2 \quad (4)$$

เมื่อ AV_1 คือ ค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์ เมื่อใช้เอทานอลเกรดการคำนวณประสิทธิภาพ 95% ทำปฏิกิริยา

AV_2 คือ ค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์ เมื่อใช้เอทานอลเกรดการคำนวณประสิทธิภาพ 99.9% ทำปฏิกิริยา

AV_3 คือ ค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์ เมื่อใช้เอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ทำปฏิกิริยา

E_1 คือ เอทานอลเกรดการคำนวณประสิทธิภาพ 95%

E_2 คือ เอทานอลเกรดการคำนวณประสิทธิภาพ 99.9%

E_3 คือ เอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99%

S คือ กรดซัลฟิวริก

β คือ ค่าสัมประสิทธิ์

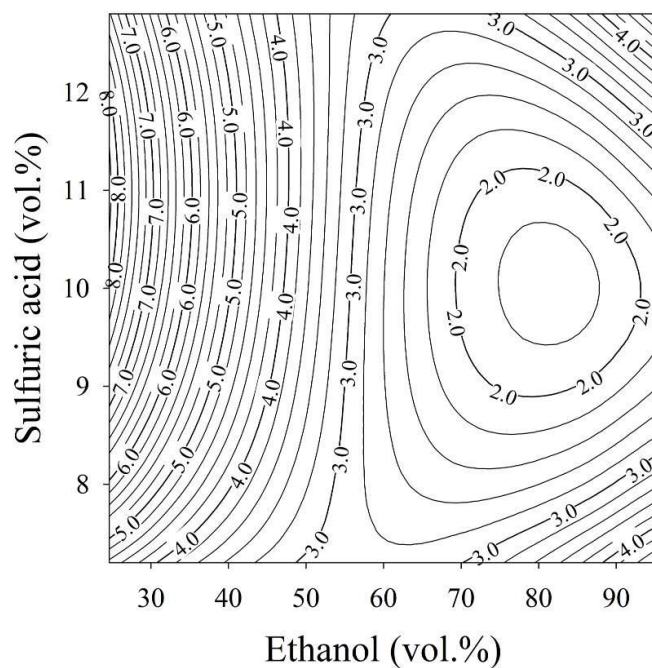
นำสมการทำนายความสัมพันธ์ของปริมาณกรดไขมันอิสระกับตัวแปรอิสระไปสร้างกราฟ contour ซึ่งได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณเอทานอลและปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ส่งผลต่อการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระที่สภาวะเหมาะสมของเอทานอลแต่ละเกรด ดังแสดงในรูปที่ 5, 6 และ 7 ของเอทานอลเกรดการคำนวณประสิทธิภาพ 95% เอทานอลเกรดการคำนวณประสิทธิภาพ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ตามลำดับ

ตารางที่ 7 แสดงค่าสัมประสิทธิ์กับค่าทางสถิติของสมการ 2-4

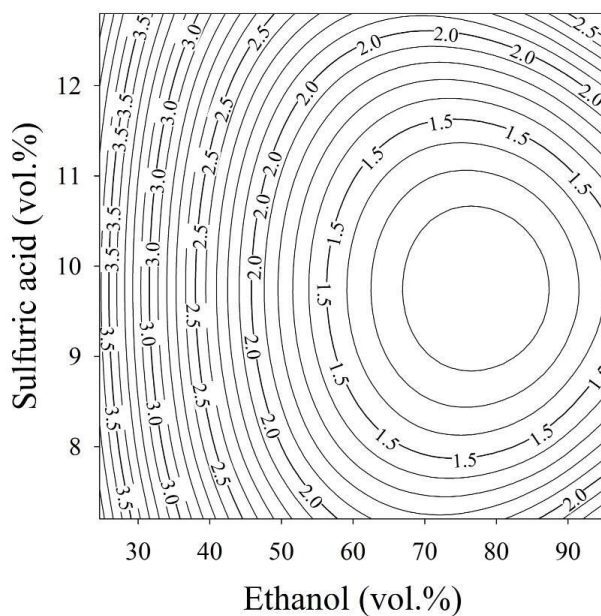
Coefficient	Value			p-Value		
	(2)	(3)	(4)	(2)	(3)	(4)
β_0	-43.06	6.527	-84.14	0.01214	0.000314	0.00799
β_1	0.825	0.000911	1.407	0.00620	0.02039	0.00707
β_2	10.40	-0.02884	17.82	0.00594	0.00653	0.00662
β_3	-0.198	0.00148	-0.303	0.00299	0.00709	0.00547
β_4	-0.463	-	-0.808	0.00947	-	0.00978
β_5	0.000195	-	0.000211	0.000072	-	0.000725
β_6	0.00841	-	0.0131	0.00594	-	0.0098
R^2	0.990	0.752	-	-	-	0.959
R^2_{adjusted}	0.978	0.659	-	-	-	0.910

ตารางที่ 8 แสดงผลของการทดลองของการทดลองของกรดคาร์บอกซิลิกของเอทานอลกรดคาร์บอกซิลิก 95% เอทานอลกรดคาร์บอกซิลิก 99.9% และเอทานอลกรดคาร์บอกซิลิก 99% โดยชุดปฏิบัติการณั้มีปริมาตรเริ่มต้น 2 ลิตร

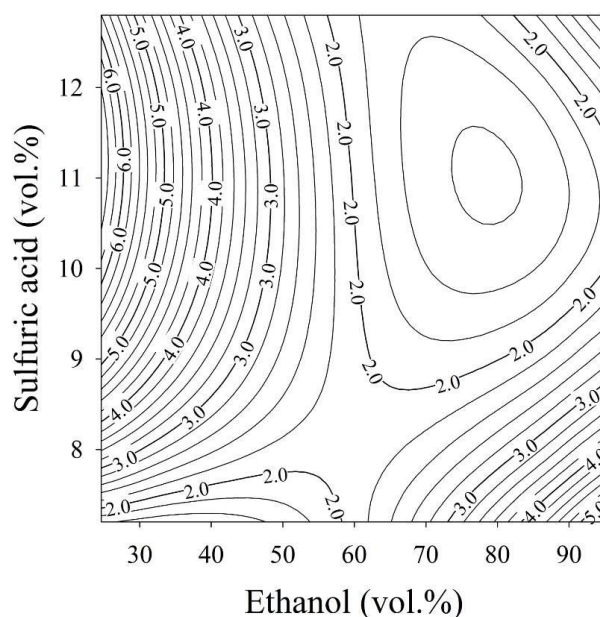
Test no.	Ethanol (E) (vol.%)	H ₂ SO ₄ (S) (vol.%)	Acid value (mgKOH/g)											
			10 min			20 min			30 min			40 min		
			95% commercial ethanol	99.9% commercial ethanol	99% AR ethanol	95% commercial ethanol	99.9% commercial ethanol	99% AR ethanol	95% commercial ethanol	99.9% commercial ethanol	99% AR ethanol	95% commercial ethanol	99.9% commercial ethanol	99% AR ethanol
1	95.3	10.0	3.925	2.025	1.996	2.450	1.775	2.693	2.300	1.675	2.326	2.625	1.250	3.060
2	85.0	8.0	3.100	1.150	2.260	2.100	1.400	3.140	2.600	1.175	2.842	2.625	1.475	2.639
3	60.0	7.2	4.175	2.800	2.800	3.350	1.475	2.317	3.000	1.575	2.361	3.425	1.675	2.500
4	35.0	12.0	7.475	4.600	5.675	6.000	2.450	4.030	5.650	2.625	4.220	5.600	2.925	5.157
5	24.6	10.0	13.025	9.125	8.074	8.875	4.575	7.101	8.201	4.750	6.459	7.950	5.000	6.677
6	60.0	12.8	4.025	2.350	1.719	3.200	2.225	1.874	3.275	2.650	2.189	3.250	2.175	2.336
7	60.0	10.0	3.850	2.000	1.752	2.825	1.575	1.805	2.575	1.800	1.935	3.125	1.950	2.139
8	60.0	10.0	3.325	1.900	2.176	2.775	1.550	2.018	2.625	1.600	2.109	3.000	1.600	2.133
9	85.0	12.0	2.900	1.550	1.970	1.775	1.450	1.959	2.500	1.675	1.338	2.800	1.550	1.820
10	60.0	10.0	3.850	2.000	1.752	2.825	1.575	1.805	2.575	1.800	1.935	3.125	1.950	2.189
11	35.0	8.0	5.000	2.275	2.442	4.425	2.300	2.042	4.412	2.500	2.412	4.325	3.050	2.418
12	60.0	10.0	3.325	1.900	2.176	2.775	1.550	2.018	2.625	1.600	2.109	3.000	1.600	2.133



รูปที่ 5 แสดงค่าความเป็นกรดที่ค่าของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% และกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที



รูปที่ 6 แสดงค่าความเป็นกรดที่ค่าของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที

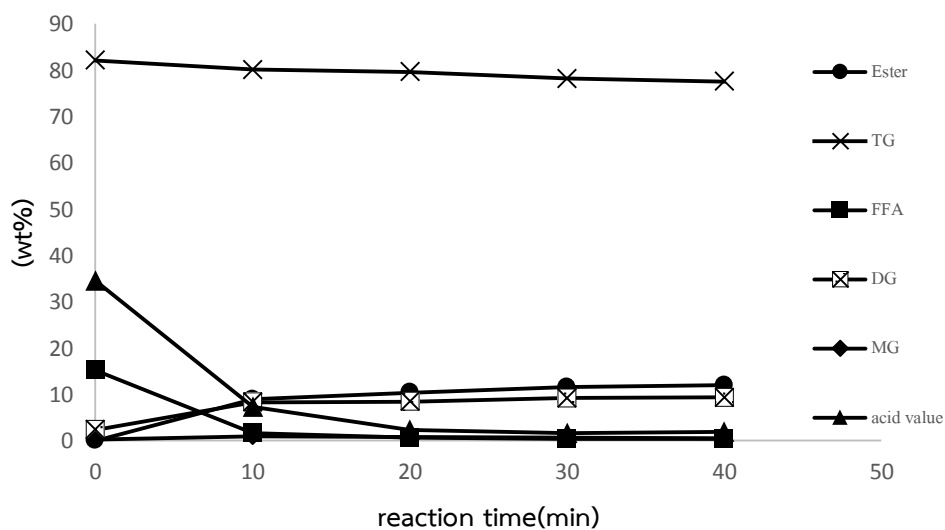


รูปที่ 7 แสดงค่าความเป็นกรดที่ค่าของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% และกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที

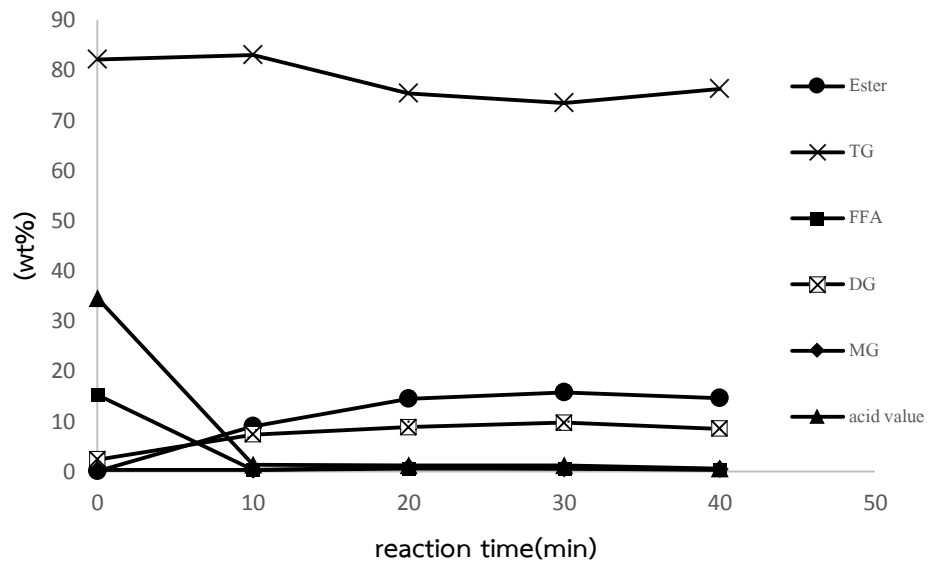
สภาวะที่เหมาะสมของการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมที่มีค่าความเป็นกรดน้อยกว่า 2 mgKOH/g สำหรับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขึ้นอยู่กับสมการการทำนายความสัมพันธ์ ซึ่งมีรูปแบบสมการเป็นแบบ second-order polynomial และเมื่อนำสมการไปสร้างพื้นผิวตอบสนอง และกราฟ contour พบสภาวะที่เหมาะสมของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% ที่เงื่อนไขเอทานอล 81.3 %โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 10 %โดยปริมาตร เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% ที่เงื่อนไขเอทานอล 77.2 %โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 9.8 %โดยปริมาตร เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ที่เงื่อนไขเอทานอล 78.4 %โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 11 %โดยปริมาตร เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที โดยควบคุมอุณหภูมิตลอดการทำปฏิกิริยาคงที่ 75 °C และความเร็วรอบคงที่ 900 รอบต่อนาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม แสดงผลผลิตของแต่ละการทดลองของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% หลังจากการแยกเฟสเมื่อกำหนด น้ำมันปาล์มดิบเท่ากับ 100% ดังในตารางที่ 9 และแสดงแนวโน้มจากผลตรวจสอบองค์ประกอบแต่ละตัวอย่างในแต่ละเงื่อนไข ของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธี TLC / FID ดังแสดงในตารางที่ 10 และรูปที่ 8, 9 และ 10 และได้อัตราประกอบของน้ำมัน esterified ภายใต้เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกรดที่แตกต่างกันของเอทานอล ดังตารางที่ 11

ตารางที่ 9 แสดงผลผลิตของแต่ละการทดลองของเอทานอลเกรดต่าง ๆ หลังจากการแยกเฟสของการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95%

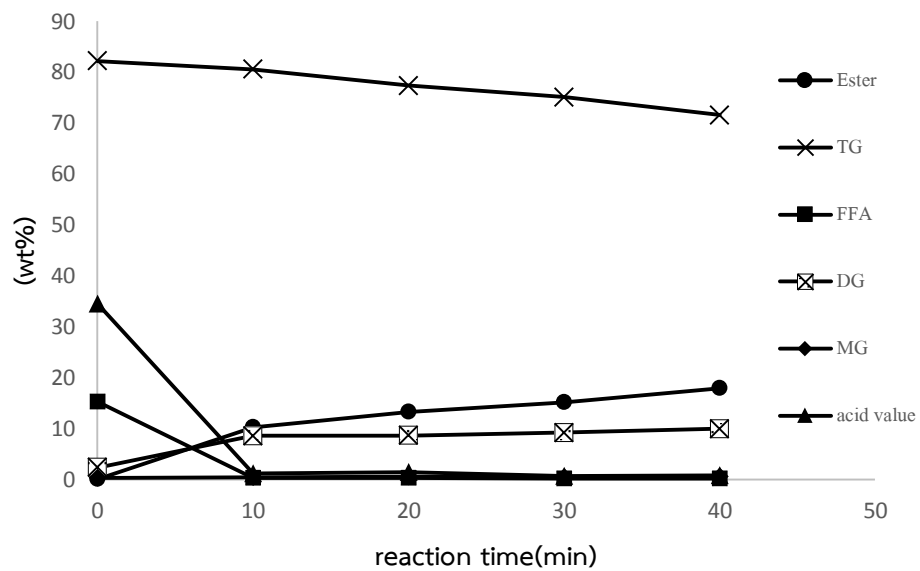
กระบวนการ	Yield (vol.%)
การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95%	115.1
การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9%	114.2
การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บรวมด้วยเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99%	118.0



รูปที่ 8 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ



รูปที่ 9 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดการคำนวณความบริสุทธิ์ 99.9% ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ



รูปที่ 10 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ที่เวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ

ตารางที่ 10 แสดงแนวโน้มองค์ประกอบของแต่ละตัวอย่างในแต่ละเงื่อนไขของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดตรีเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ซึ่งถูกวิเคราะห์ด้วยวิธี TLC / FID

เวลา ที่ ปฏิกิริยา (min)	เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95%					เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9%					เอทานอลเกรดตรีเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99%							
	acid value	Ester	TG	FFA	DG	MG	acid value	Ester	TG	FFA	DG	MG	acid value	Ester	TG	FFA	DG	MG
0	34.5	0.059	82.166	15.233	2.348	0.244	34.5	0.059	82.166	15.233	2.348	0.244	34.5	0.059	82.166	15.233	2.348	0.244
10	7.32	8.954	80.107	1.686	8.338	0.915	1.321	8.975	83.059	0.236	7.368	0.326	1.225	10.201	80.530	0.345	8.545	0.379
20	2.294	10.386	79.636	0.709	8.451	0.818	1.192	14.454	75.394	0.569	8.807	0.776	1.478	13.290	77.330	0.239	8.620	0.521
30	1.621	11.538	78.199	0.357	9.189	0.717	1.243	15.751	73.456	0.531	9.682	0.580	0.678	15.160	75.059	0.141	9.201	0.439
40	1.954	12.000	77.550	0.473	9.371	0.607	0.564	14.543	76.264	0.246	8.474	0.473	0.755	17.869	71.534	0.137	9.959	0.501

หมายเหตุ : จากตารางแสดงแนวโน้มองค์ประกอบของน้ำมันดังแสดงในตารางข้างต้น พบว่า ค่ากรดไขมันอิสระ และค่าความเป็นกรดของเอทานอลทั้ง 3 เกรดไม่เป็นสัดส่วนแนวโน้มเดียวกัน เพราะค่าที่แสดงได้จากข้อมูลที่ผ่านมาการเฉลี่ยจากผลของการวิเคราะห์ 5 ครั้งด้วยกัน จึงเกิดความคลาดเคลื่อน เช่นเดียวกับในคอลัมภ์ของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% เกิดค่าของเอสเทอร์ที่ลดลงในนาทีที่ 40 ในขณะที่เดียวกันค่าไตรกลีเซอไรด์ก็เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 11 แสดงองค์ประกอบของน้ำมัน esterified ภายใต้เงื่อนไขที่ดีที่สุดของเกรดที่แตกต่างกันของเอทานอล

Property	Esterified oil under optimal conditions		
	95% commercial	99.9% commercial	99% anhydrous
	grade @ 30 min.	grade @ 20 min.	grade @ 30 min.
Free fatty acid (wt.%)	0.857	0.569	0.571
Triglyceride (wt.%)	76.699	75.393	75.058
Diglyceride (wt.%)	9.189	8.807	9.201
Monoglyceride (wt.%)	0.717	0.777	0.439
Ester (wt.%)	12.538	14.454	14.731
Acid value (mgKOH.g ⁻¹)	1.621	1.192	1.278

การออกแบบการทดลองการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูงให้มีค่าน้อยกว่า 1 %โดยน้ำหนักโดยใช้เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน และใช้กังวณผสมแบบใบกวน six-blade disk turbine พิจารณาปริมาณการใช้เอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าการใช้เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% ใช้ปริมาณน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเอทานอลอีกสองชนิด และใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่สุด สามารถลดค่าความเป็นกรดจาก 34.5 mg KOH/g เหลือ 1.192 mg KOH/g คิดได้เป็น 96.54% จากเริ่มต้น ภายในเวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที ซึ่งเร็วกว่าการใช้เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% และเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% ซึ่งในสภาวะดังกล่าวพบว่า การใช้เอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% ให้สมการการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกรดไขมันอิสระกับตัวแปรอิสระทั้ง 2 จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี multiple regression มีค่า coefficient of multiple determination ค่า $R^2 = 0.756$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยจากสมการสามารถสร้างกราฟพื้นผิวตอบสนองและกราฟ contour ของปริมาณกรดไขมันอิสระกับเงื่อนไขการทดลองในช่วงการแปรค่าตัวแปรอิสระ ให้เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม คือเอทานอล 77.2 %โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 9.8 %โดยปริมาตร อุณหภูมิ 75 °C และกวนผสมคงที่ตลอดการทำปฏิกิริยา 900 รอบต่อนาที

จากผลทดลองเลือกเอทานอลในการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม สรุปได้ว่าเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% เป็นเกรดที่เหมาะสมที่สุด และนำเงื่อนไขที่ได้เบื้องต้นมาศึกษาการทำปฏิกิริยาด้วยชุดปฏิกรณ์แบบท่อผสมสถิตหมุนวน โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบให้ต่ำกว่า 1%โดยน้ำหนัก พบว่าการทำปฏิกิริยาของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% ภายใต้เงื่อนไขเอทานอล 80 %โดยปริมาตร สามารถลดกรดไขมันได้ดีที่สุด แต่ที่ปริมาณเอทานอลต่ำลงมากคือ 60 %โดยปริมาตร ก็สามารถลดค่าความเป็นกรดในน้ำมันปาล์มดิบได้ต่ำกว่า 2 mg KOH/g จึงเลือกเอทานอล 60 %โดยปริมาตร เป็น

ขอบเขตเงื่อนไขการออกแบบการทดลอง และศึกษาเงื่อนไขการทดลองโดยวิธี Response Surface Methodology (RSM) และใช้แผนการทดลองแบบ Central Composite Design โดยในการทดลอง จะทำการศึกษาตัวแปรที่ระดับต่าง ๆ 5 ระดับ 2 ตัวแปร ได้ทั้งหมด 9 เงื่อนไข 12 การทดลองดัง แสดงในตารางที่ 12 และได้แสดงรหัสตัวแปรอิสระที่ใช้ในการศึกษาในครั้งนี้ดังแสดงในตารางที่ 13 และทดลองวิเคราะห์สรุปผลการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% เก็บตัวอย่าง ทุก ๆ 5 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้ผลการทดลอง แสดงดังตารางที่ 14

ตารางที่ 12 แสดงเงื่อนไขการทดลองในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร

Test no.	Ethanol (vol.%)	H ₂ SO ₄ (S) (vol.%)
1	60	5
2	95	5
3	60	5
4	60	5
5	85	8
6	35	8
7	60	1
8	35	2
9	85	2
10	25	5
11	60	5
12	60	9

ตารางที่ 13 แสดงรหัสตัวแปรอิสระที่ใช้ในการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร

Independent variable	Coded level				
	-1.414	-1	0	+1	+1.414
E: Ethanol concentration (vol.%)	25	35	60	85	95
S: Sulfuric acid concentration (vol.%)	1	2	5	8	9

ตารางที่ 14 แสดงผลการทดลองของการลดกรดไขมันอิสระด้วยแอลกอฮอล์การค้าความบริสุทธิ์ 99.9% โดยชุดปฏิบัติการทดสอบสถิติแบบพหุคูณ
วน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร

Test no.	Ethanol (vol.%)	H ₂ SO ₄ (S) (vol.%)	AV 5min (mgKOH/g)	AV 10min (mgKOH/g)	AV 15min (mgKOH/g)	AV 20min (mgKOH/g)	AV 25min (mgKOH/g)	AV 30min (mgKOH/g)	AV 35min (mgKOH/g)	AV 40min (mgKOH/g)	AV 45min (mgKOH/g)	AV 50min (mgKOH/g)	AV 55min (mgKOH/g)	AV 60min (mgKOH/g)
1	60	5	4.2874	2.5525	1.7845	1.9940	1.9702	1.9227	1.8972	1.7334	1.8516	1.7935	1.9329	2.2226
2	95	5	3.3095	2.2087	1.9673	1.8532	1.828	2.5748	2.1617	3.0728	1.8390	1.9269	2.5490	2.2900
3	60	5	4.2874	2.5525	1.7845	1.9940	1.9702	1.9227	1.8972	1.7334	1.8516	1.7935	1.9329	2.2226
4	60	5	4.2874	2.5525	1.7845	1.9940	1.9702	1.9227	1.8972	1.7334	1.8516	1.7935	1.9329	2.2226
5	85	8	3.5534	2.7399	3.0598	3.7711	2.6726	3.4020	2.8571	3.4026	3.5979	3.6281	3.8773	2.8905
6	35	8	6.1199	4.5387	3.9030	4.8967	3.5643	3.4773	3.6570	3.6755	3.5894	3.7922	3.1746	3.8564
7	60	1	11.8808	10.7725	10.0631	8.7765	7.6055	6.8725	6.3346	5.5270	5.0923	4.3695	4.1682	3.7891
8	35	2	3.6747	3.4997	3.2657	3.1546	3.1900	2.8456	2.6637	2.6622	2.4748	2.8388	2.7238	2.9981
9	85	2	10.9353	7.7190	5.8676	4.5177	3.2192	2.4910	2.6469	2.3008	2.1672	2.2409	1.8322	1.9910
10	25	5	10.3178	4.5150	4.3011	3.7134	3.6370	3.1906	2.9382	3.0687	3.0329	3.2740	3.4316	3.1236
11	60	5	4.2874	2.5525	1.7845	1.9940	1.9702	1.9227	1.8972	1.7334	1.8516	1.7935	1.9329	2.2226
12	60	9	3.3264	2.6919	2.4598	2.5630	3.0195	4.2722	4.2099	4.2703	3.8311	4.3350	3.7702	4.3987

(ทุกการทดลองกำหนดปริมาณน้ำมันเริ่มต้นที่ 5 ลิตร และอุณหภูมิตลอดการทำปฏิกิริยา 75 °C อัตราการไหลปั๊มเททานอล 37 ลิตรต่อชั่วโมง ปริมาณน้ำมันดิบและเปิดปั๊มหมุนวนน้ำมันของระบบ 56 ลิตรต่อชั่วโมง และปั๊มกรดซัลฟิวริก 2.5 ลิตรต่อชั่วโมง)

ผลการทดลองทั้ง 12 เงื่อนไข สามารถวิเคราะห์หาเงื่อนไขที่เหมาะสมและมีความแม่นยำได้ด้วยการทำ Multiple Regression โดยกำหนดค่าความสามารถลดกรดไขมันอิสระได้เป็น Response ซึ่งจากการวิเคราะห์ได้เลือก Response ที่เหมาะสมที่เวลาทำปฏิกิริยา 15, 20, 50 และ 60 นาที เมื่อพิจารณาด้วยค่า R^2 เข้าใกล้ 1 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ให้ค่า R^2 เข้าใกล้ 1 (มากกว่า 0.8), R^2 for Prediction มากกว่า 0.65 และ $R^2_{adjusted}$ มากกว่า R^2 for Prediction ได้สมการความสัมพันธ์ดังแสดงในสมการที่ 5, 6, 7 และ 8 ตามลำดับ แสดง Response Surfaces ดังแสดงในรูปที่ 11, 12, 13 และ 14 ตามลำดับ ซึ่งสามารถแสดงการเปรียบเทียบปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่สามารถลดค่าความเป็นกรดได้เท่ากับ 2 mgKOH/g ที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ของการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระด้วยชุดปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร ดังรูปที่ 15 ซึ่งเมื่อพิจารณาปริมาณการใช้สารเคมีและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาพบว่าเวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที ให้ Response ที่เหมาะสมที่สุด โดยให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.999, $R^2_{adjusted}$ เท่ากับ 0.998 และ R^2 for Prediction เท่ากับ 0.975 ได้เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาเหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระคือที่ เอทานอล 66 %โดยปริมาตร และกรดซัลฟิวริก 7 %โดยปริมาตร เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งให้ Response เป็น 1.241 mg KOH/g เนื่องจากค่าความเชื่อมั่นจากการทำนายของสมการที่ให้ค่าใกล้เคียง 1 ที่สุด

$$AV_{15\min} = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 E^2 + \beta_4 ES + \beta_5 E^2S + \beta_6 ES^2 \quad (5)$$

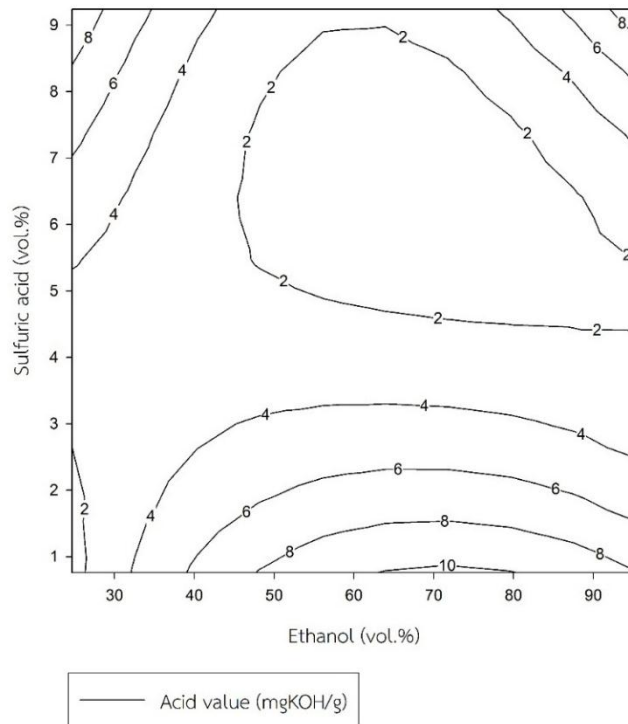
$$AV_{20\min} = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 E^2 + \beta_4 SE + \beta_5 E^2S + \beta_6 ES^2 \quad (6)$$

$$AV_{50\min} = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 E^2 + \beta_3 ES + \beta_4 S^2 + \beta_5 E^2S \quad (7)$$

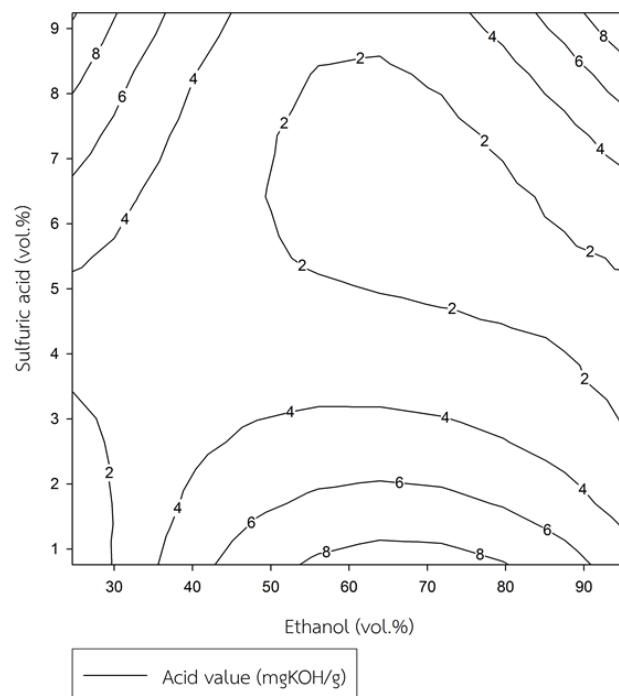
$$AV_{60\min} = \beta_0 + \beta_1 S^2 + \beta_2 S + \beta_3 E \quad (8)$$

ตารางที่ 15 แสดงค่าสัมประสิทธิ์กับค่าทางสถิติของสมการ 5-8

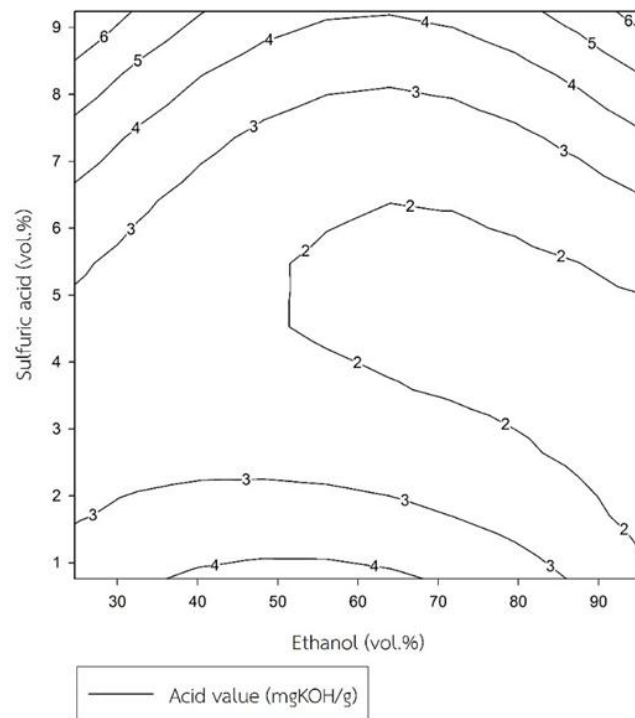
Coefficient	Value				p-Value			
	(5)	(6)	(7)	(8)	(5)	(6)	(7)	(8)
β_0	-13.32	-13.32	1.160	4.929	0.01124	0.01124	0.121	0.0000018
β_1	0.718	0.718	0.152	0.08824	0.00179	0.00179	0.00174	0.000130
β_2	3.913	3.913	-0.00142	-0.773	0.00176	0.00176	0.00174	0.000408
β_3	-0.00490	-0.00490	-0.04506	-0.01576	0.00414	0.00414	0.000062	0.00582
β_4	-0.188	-0.188	0.130	-	0.000430	0.000430	0.000027	-
β_5	0.00114	0.00114	0.000384	-	0.00165	0.00165	0.000146	-
β_6	0.00393	0.00393	-	-	0.000101	0.000101	-	-
R^2	0.981	0.981	0.962	0.898	-	-	-	-
$R^2_{adjusted}$	0.959	0.959	0.931	0.860	-	-	-	-



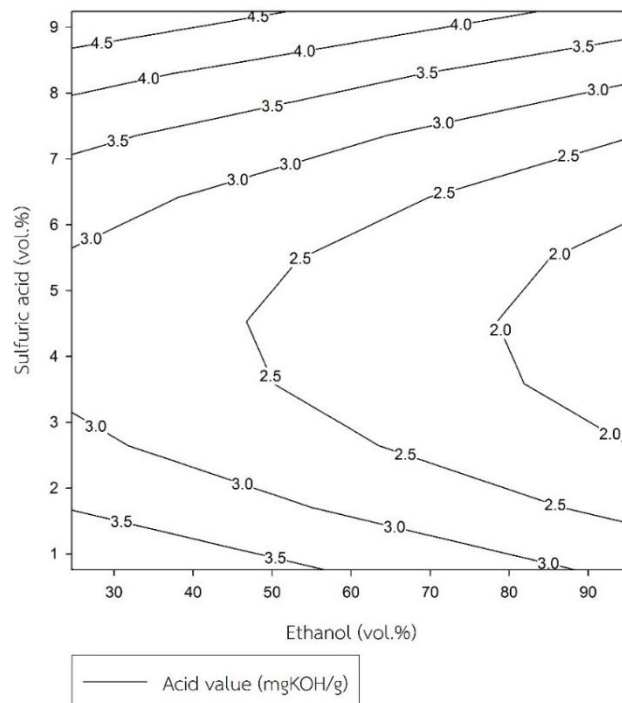
รูปที่ 11 แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที



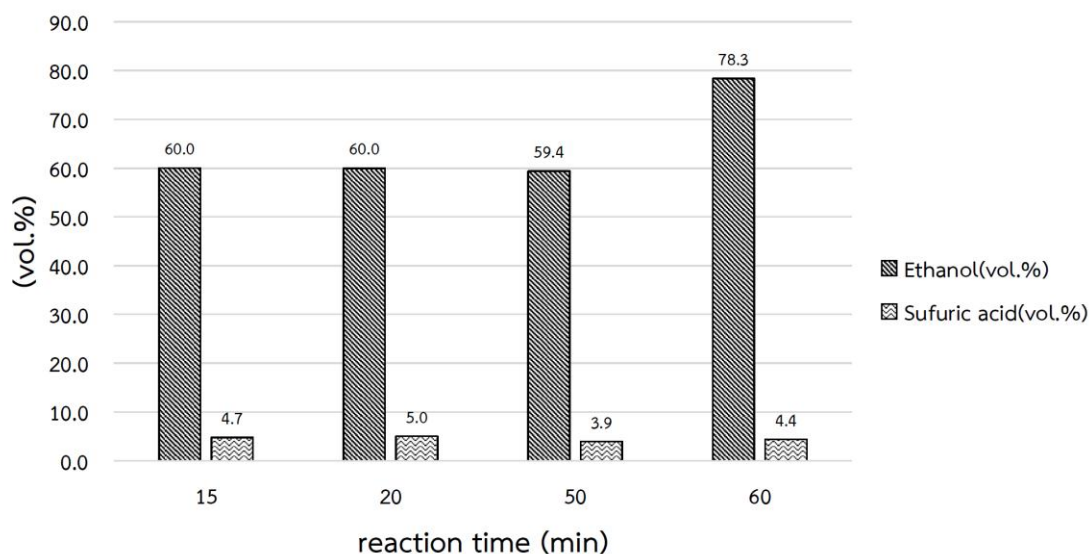
รูปที่ 12 แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที



รูปที่ 13 แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 นาที



รูปที่ 14 แสดงค่าความเป็นกรดของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและกรดซัลฟิวริกปริมาณต่างกัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่สามารถลดค่าความเป็นกรดได้เท่ากับ 2 mgKOH/g ที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ของการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระ ด้วยชุดปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวน ขนาดบรรจุน้ำมันเริ่มต้น 5 ลิตร

เมื่อทำการทดลองตามเงื่อนไขเอทานอล 66 %โดยปริมาตร และกรดซัลฟิวริก 7 % โดยปริมาตร และเก็บตัวอย่างน้ำมันลดกรดที่เวลาทำปฏิกิริยาที่ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 และ 60 นาที พบว่าที่เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที สามารถลดกรดไขมันอิสระเป็น 1.35 mg KOH/g ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากสมการทำนาย response เมื่อพิจารณาระยะเวลาในการแยกชั้นระหว่างน้ำมันลดกรดและของเสียหลังจากทำปฏิกิริยาในขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มดิบด้วยท่อผสมสติดแบบหมุนวนตามเงื่อนไขการทดลองเอทานอล 66 %โดยปริมาตร และกรดซัลฟิวริก 7 %โดยปริมาตร เวลาการทำปฏิกิริยา 20 นาที พบว่าของเสียจะตกตะกอนแยกชั้นจากน้ำมันลดกรดภายในระยะเวลา 15 นาที

การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดไขมันอิสระสูงด้วยท่อผสมสติดแบบหมุนวนขนาดน้ำร่อง 100 ลิตร พบว่าระยะเวลาการทำปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอไรด์ในน้ำมันเป็นเอสเทอร์ ซึ่งเป็นการแปลงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่โดยรวมที่ส่วนใหญ่เป็นไตรกลีเซอไรด์ คือเมื่อระยะเวลาการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ก็สูงขึ้นตามไปด้วย โดยจะมีการแปลงของเอสเทอร์อย่างรวดเร็วในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาที่ 30-180 นาที แต่หลังจากผ่านไป 180 นาที หรือ 3 ชั่วโมง จนถึงช่วงเวลา 6 ชั่วโมง การแปลงของเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเริ่มคงที่หลังจากผ่านเวลาในการทำปฏิกิริยาช่วง 6-12 ชั่วโมง และสามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์สูงสุด 93.46 %โดยน้ำหนัก ที่เวลา 12 ชั่วโมง

สรุปผลการทดลอง

พบว่าค่าความเป็นกรดสามารถลดลงได้ต่ำกว่า 2 mg KOH/g เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอลทั้ง 3 เกรดภายใต้เงื่อนไข 81.3 % โดยปริมาตรของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 95% กรดซัลฟิวริก 10 % โดยปริมาตร ที่เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที 77.2 % โดยปริมาตรของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% กรดซัลฟิวริก 9.8 % โดยปริมาตร ที่เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที และ 78.4 % โดยปริมาตรของเอทานอลเกรดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ 99% กรดซัลฟิวริก 11 % โดยปริมาตร ที่เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที โดยควบคุมอุณหภูมิตลอดการทำปฏิกิริยาคงที่ 75 °C และความเร็วรอบคงที่ 900 รอบต่อนาที ด้วยชุดทดลองแบบใบกวน พบว่าเอทานอลทั้ง 3 เกรดมีศักยภาพในการลดกรดไขมันอิสระ และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความสามารถในการลดกรดไขมันอิสระของเอทานอลแต่ละเกรด ค่าความบริสุทธิ์ของเอทานอลมีผลต่อปริมาณการใช้เอทานอล คือเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าจะใช้ปริมาณที่น้อยกว่าในปฏิกิริยาลดกรดไขมันอิสระ รวมถึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าด้วย โดยสาเหตุหนึ่งมาจากสัดส่วนของน้ำที่มีอยู่ในเอทานอลแต่ละเกรด ยังมีน้ำอยู่มากความเจือจางก็มากส่งผลให้มีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า ซึ่งจากการทดลองเปรียบเทียบเกรดเอทานอลนี้ จึงเลือกเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% ซึ่งเหมาะกับการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบที่บวมชนิดกรดไขมันอิสระสูง

การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดไขมันอิสระสูงด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบหมุนวน เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระคือเอทานอล 66 % โดยปริมาตร และกรดซัลฟิวริก 7 % โดยปริมาตร ทำให้ค่าความเป็นกรดลดลงจาก 34.5 mg KOH/g เป็น 1.35 mg KOH/g ที่เวลาการทำปฏิกิริยา 20 นาที ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาด้วยชุดทดลองแบบใบกวนของเอทานอลเกรดการค้าความบริสุทธิ์ 99.9% พบว่าการใช้ชุดปฏิกรณ์แบบท่อผสมสถิตหมุนวนใช้ปริมาณของเอทานอล และกรดซัลฟิวริกน้อยกว่า ในเงื่อนไขระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่ 20 นาทีเท่ากัน โดยปัจจัยหนึ่งเป็นเพราะความรุนแรงของการผสมที่ท่อผสมแบบสถิตมีความรุนแรงในการกวนผสมมากกว่าการผสมด้วยใบกวน นำเงื่อนไขดังกล่าวทำปฏิกิริยากับชุดปฏิกรณ์ขนาดนําร่อง ด้วยน้ำมันเริ่มต้น 100 ลิตร พบว่า น้ำมันที่ได้หลังการทำปฏิกิริยาให้ความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์สูงสุดถึง 93.46 % โดยน้ำหนัก ที่เวลาการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง ซึ่งค่ามาตรฐานลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2556 กำหนดค่าความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก ดังนั้นความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่ได้ก็ยังไม่ผ่าน โดยสาเหตุหนึ่งมาจากน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน น้ำระหว่างกระบวนการที่สูงขึ้นจะทำให้กรดซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเจือจางลง และความเข้มข้นของเอทานอลที่เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยาก็เจือจางลงด้วย น้ำจึงเป็นอุปสรรคสำคัญในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว (single-step esterification) เพราะน้ำทำให้เกิดการขัดขวางการทำปฏิกิริยา ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพียงขั้นตอนเดียวนั้น พบว่ามีอัตราการเปลี่ยนแปลงของเอสเทอร์เพิ่มขึ้นช้าลงเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง และจนถึงเวลาที่ 12 ชั่วโมง ก็ยังไม่สามารถทำให้กลีเซอไรด์ที่เหลือแปลงเป็นเอสเทอร์ความบริสุทธิ์ 96.5 % โดยน้ำหนัก ตามมาตรฐานกำหนดได้ การใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็น

ขั้นตอนที่สองในการแปลงกลีเซอไรด์ที่เหลือเป็นเอสเทอร์ จึงเป็นตัวเลือกที่จะดำเนินการศึกษาต่อจากกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน

สามารถคำนวณต้นทุนวัตถุดิบการผลิตน้ำมันลดกรดไขมันอิสระด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบไบกวนได้ เท่ากับ 49.13 บาทต่อน้ำมันปาล์มดิบ 1 ลิตร และเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวนได้ เท่ากับ 26.42 บาทต่อน้ำมันปาล์มดิบ 1 ลิตร ซึ่งการใช้เครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสติดแบบหมุนวนสามารถลดต้นทุนวัตถุดิบการผลิตน้ำมันลดกรดจากเครื่องปฏิกรณ์แบบไบกวนได้ถึง 46.22%

เอกสารอ้างอิง

- [1] Shah S, Sharma S, Gupta MN. “Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of Jatropha oil,” *Energy Fuels*, 2004, Vol. 18, p. 154-9.
- [2] Ramadhas AS, Wuraleedharan C, JayaraJ S. “Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil,” *Renew Energy*, 2005, Vol. 30, p. 1789-800.
- [3] Luque R, Herrero-Davila L, Campelo JM, Clark JH, Hidalgo JM, Luna D, et al. “Biofuels: a technological perspective,” *Energy Environ Sci*, 2008 Vol. 1(5), p. 542-54.
- [4] Luque R, Lovett JC, Datta B, Clancy J, Campelo JM, Romero AA. “Biodiesel as feasible petrol fuel replacement,” a multidisciplinary overview. *Energy Environ Sci*, 2010, Vol. 11, p. 1706-21.
- [5] Zhang, L., Xian, M., He, Y., Li, L., Yang, J., Yu, S., Xu, X. “A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols,” *Bioresour. Technol*, 2009, Vol. 100, p. 4368-4373.
- [6] Semwal, S., Arora, A.K., Badoni, R.P., Tuli, D.K. “Biodiesel production using heterogeneous catalyst,” *Bioresour. Technol*, 2010, Vol. 102, p. 2151-2161.
- [7] Encinar JM, Gonzalezb JF, Rodriguez JJ, Tejedor A. “Biodiesel fuels from vegetable oils,” transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, 2002 Vol. 16, p. 443-50.
- [8] Thompson, J.C. and He, B.B. 2007. Biodiesel production using static mixers, *Trans. ASABE*, vol.50(1), pp. 161 – 165.
- [9] Alamsyah, R., Tambunan, A.H., Purwanto, Y.A. and Kusdiana, D. (2010). Comparison of static-mixer and blade agitator reactor in biodiesel production, *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, vol.12(1), March 2010, pp.99 – 106.
- [10] Qiu, Z., Zhao, L. and Weatherley, L. 2010. Review Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing*. 49. pp. 323–330.
- [11] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C. 2004. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*. 84. 4. pp. 335-340.

- [12] Prateepchaikul, G., Allen, M.L., Leevijit, T. and Thaveesinsopha, K. 2007. Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 29. 6. pp. 1551-1561.
- [13] Jansri, S., Ratanawilai, S, Allen, M. and Prateepchaikul, G. 2011. Kinetics of Methyl Ester Production from Crude Palm Oil by Using Acid-Alkali Catalyst. *Fuel Processing Technology.* 92. pp. 1543-1548.
- [14] Prateepchaikul, G., Somnuk, K and Allen, M, 2009. Design and testing of continuous acid-catalyzed esterification reactor for high free fatty acid mixed crude palm oil. *Fuel Processing Technology.*90.6. pp 784-789.
- [15] Crabbe, E., Nalasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K. and Ishizaki, A. 2001. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry.* 37. 1. pp. 65-71.
- [16] Ghadge, S.V. and Raheman, H. 2006. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. *Bioresource Technology.* 97. pp. 379-384.
- [17] Tiwari, A.K, Kumar, Akhilesh. and Raheman, H. 2007. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy.* 31, pp. 569-575.
- [18] Leng, D.E., Katti, S.S. and Atiemo-Obeng, V. 2008. Industrial Mixing Technology, pp. 615 – 707. In J.J. Albright, L.F. (ed). *Albright's chemical engineering handbook*. CRC Press / Taylor and Francis Group. New York.
- [19] กรมธุรกิจพลังงาน “กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2556,” ราชกิจจานุเบกษา, 2556 เล่มที่ 130, หน้า 15-17.

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยต่อไป

การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระเป็นกระบวนการที่จำเป็นกระบวนการหนึ่ง ในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลด้วยน้ำมันพืช หรือสัตว์ชนิดกรดไขมันอิสระเริ่มต้นสูง ดังนั้นการศึกษาเงื่อนไขตัวแปรในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการลดกรดไขมันจึงเป็นปัจจัยสำคัญ ซึ่งน้ำมันต่างชนิดหรือชนิดเดียวกันแต่ต่างที่มาก็ใช้เงื่อนไขการทดลองที่ต่างกัน โดยค่ากรดไขมันเริ่มต้นและชนิดของกรดไขมันและองค์ประกอบในน้ำมันเป็นปัจจัยสำคัญต่อตัวแปรการทำปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วย ชนิดตัวทำละลาย ปริมาณตัวทำละลาย ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และความรุนแรงในการทำปฏิกิริยา โดยอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญสำหรับการศึกษาวิจัยพลังงานทดแทนคือ แหล่งที่มาของวัตถุดิบ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
บทความที่ตีพิมพ์แล้ว (Reprint)

Acid value reduction process in mixed crude palm oil by using low-grade ethanol

Naruemon Intarat^{1, a}, Krit Somnuk¹, Thanansak Theppaya¹ and Gumpon Prateepchaikul¹

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand, 90112

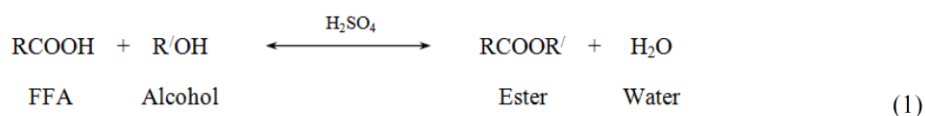
^akniisnd@gmail.com : Correspondong Author

Keywords: ethanol; esterification; six-blade disk turbine; free fatty acid; mixed crude palm oil.

Abstract. In Thailand, the ethanol production was produced from factory fermentation of many food crops such as sugar cane, molasses, and cassava. Thus, this alcohol is not required to be imported from abroad. Moreover, the advantages of ethanol over methanol are less toxic, and the fatty acid ethyl ester (FAEE) has higher heat content, cetane number and lower cloud point, pour point than the fatty acid methyl esters (FAME). In this study, the 95% commercial ethanol (as a low-grade ethanol) was used to reduce the acid value in the mixed crude palm oil (MCPO). The Response surface methodology (RSM), a 5-level 2-factor central composite design (CCD), was employed to optimize the ethanol, and sulfuric acid. The results showed that the 95% ethanol can reduce the acid value from 34.5 mgKOH/g to less than 2 mgKOH/g. Therefore, the esterified oil can be used to produce biodiesel by base-catalyzed transesterification when the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature are used. Moreover, the acid value in MCPO was sharply reduced to less than 7.477 mgKOH/g at 5 min, and to less than 1.621 mgKOH/g after 30 min of reaction time when the model of optimal condition was verified.

Introduction

In Thailand, Crude palm oil (CPO) and mixed crude palm oil (MCPO) were used as a raw material to produce biodiesel. However, the free fatty acid (FFA) content in both CPO and MCPO are a major problem to produce biodiesel. Because the FFA in oils will be reacted with the base to produce soap (saponification process) when the base-catalyzed transesterification is employed [1,2]. Consequently, the FFA should not exceed 1 wt.% or an acid value (AV) less than 2 mgKOH/g when use as the raw material. The FFA can be converted to esters by direct esterification with H₂SO₄ as acid-catalyst. This reaction is shown in Eq. (1). [3]



where R and R' denote any hydrocarbon chains. Mostly, the biodiesel production from high FFA in oils can be produced by a two-stage process. First process is the acid-catalyzed esterification for reducing FFA, followed by a process of base-catalyzed to produce the high yield biodiesel [4,5]. Furthermore, methanol usually uses in both esterification and transesterification reactions. For instance, Somnuk et al. [5] studied the two-stage continuous process of methyl ester from high free fatty acid (FFA) mixed crude palm oil (MCPO) was performed by using static mixer coupled with high-intensity of ultrasound. The results showed that the esterification was employed with the 18 vol.% of methanol, 2.7 vol.% of sulfuric acid, and 20 L.hr⁻¹ of MCPO flow rate at 60°C, for reducing the acid value from 28 mgKOH.g⁻¹ to less than 2 mgKOH.g⁻¹. The 96.52 wt.% ester was

achieved when the transesterification was carried out under the 18 vol.% of methanol, 8 gKOH.L⁻¹ of oil, 30°C of temperature, and 20 L.hr⁻¹ of esterified oil flow rate. Charoenchaitrakool and Thienmethangkoon [6] studied the optimum conditions in biodiesel production from waste frying oil using two-step process. The optimal conditions were determined with the aid of the Box-Behnken design of experiment. In the first step, the conditions were methanol to oil molar ratio of 6:1:1, 0.68 wt.% of H₂SO₄, and 60 min of reaction time at 51°C. For the second step, the 90.56 wt.% methyl ester was achieved with the 1 wt.% KOH, methanol to oil molar ratio of 9.1:1, and reaction time of 60 min at 55°C in the second step. However, the methanol is the poisonous chemical reactant in the biodiesel synthetic processes and this toxic alcohol was extensively used to research and to produce the commercial biodiesel production. Because methanol has several advantage over ethanol to use in the biodiesel process such as higher conversion, faster reaction, and lower cost [7]. However, the non-toxic alcohol is the ethanol (EtOH) which was produced by factory fermentation of food crops. It will be used as alternative alcohol for replacement the methanol. The advantages of ethanol over methanol are less toxic than methanol and can be derived from renewable resources. The advantages of fatty acid ethyl ester (FAEE) on fatty acid methyl esters (FAME) are : higher heat content, higher cetane number, lower cloud point and lower pour point. This is due to the extra carbon contained in ethanol [7].

Currently, few researchers have studied the direct esterification process to produce biodiesel by using ethanol instead of methanol. Farag et al. [8] studied the factors affecting esterification of high percentage of FFA in mixed oil. The conditions used in the study were : 6:1 alcohol to oil molar ratio, 2.5 wt.% H₂SO₄, 300 rpm, 0-180 min reaction time at 60°C. Results showed that using higher molar mass of alcohol results in decreasing of FFA conversion. Therefore, the methanol was used as the best type of alcohol in esterification, however, blending of methanol and ethanol can improve the FFA conversion as well. Pisarello et al. [9] studied the biodiesel production from the refined sunflower oil, coconut oil and concentrated FFA by direct acid-catalyst esterification. All experiment was carried out while stirring with a magnetic stirrer. In preliminary experiment, the 0.2 vol.% H₂SO₄ was carried out to reduce the acidity of oils at 60°C and 70°C reaction temperature when the anhydrous ethanol and methanol, and 96% ethanol were used. They found that the reaction conditions were 18% initial acidity in oil, 15 molar ratio alcohol to FFA, 0.2 vol.% H₂SO₄ at 60°C or 70°C. Clearly, methanol reacts faster than anhydrous ethanol for the esterification reaction at 60°C. When reaction temperature was increased to 70°C, the anhydrous ethanol reacts more rapidly than 96% ethanol. Moreover, the 96% low-grade ethanol cannot reduce the acidity in oil to less than 5 g OA/100g S.

Consequently, the above reviews induce the objective of this work to determine the feasibility of using low-grade ethanol of acid value reduction process in mixed crude palm oil (MCPO). The RSM, a 5-level 2-factor central composite design (CCD), is employed to optimize two parameters (95% ethanol, and sulfuric acid). The main goal is to determine the response surface model and optimal condition of the relationship between the acid value of the esterified oil and two factors.

Materials and methods

Materials. Mixed crude palm oil (MCPO) having acid value of 34.5 mgKOH/g, was used as raw material in the acid-catalyzed esterification process to reduce the acid value in oils. All chemicals used in this experiments, the 99% sulfuric acid (H₂SO₄) and the 95% ethanol (EtOH), are of commercial grade. Analytical grade potassium hydroxides (KOH), isopropyl alcohol (IPA) and phenolphthalein (pH indicator) are used to determine the acid value in the esterified oil. The thin layer chromatograph with flame ionization detection (TLC/FID) (IATROSCAN MK-65; Mitsubishi Kagaku Iatron Inc.; Tokyo, Japan) was used to analyze the conversions of fatty acid ethyl esters (FAEE), triglyceride (TG), diglyceride (DG), monoglyceride (MG), and free fatty acid (FFA) in oils. The physical properties and compositions of MCPO and esterified oil were shown in Table 1.

Table 1. Physical properties and compositions of MCPO and esterified oil.

Property	MCPO	Esterified oil (at 30 min)
Mean molecular weight (g/mol)	772.1 [4]	-
Density at 75°C (kg/L)	0.873	0.865
Free fatty acid (wt.%)	15.233	0.358
Tri-glyceride (wt.%)	82.116	78.197
Di-glyceride (wt.%)	2.348	9.189
Mono-glyceride (wt.%)	0.244	0.717
Ester (wt.%)	0.059	11.539
Acid value (mgKOH/g)	34.5	1.621

Methods. Fig. 1 is the schematic diagram of acid value reduction process using the stirred tank reactor and 6-blade disk turbine (rushton turbine) to mix the oil and chemical reactants. The physical dimensions of stirred tank reactor were 140 mm stirred tank diameter (D_t), 130 mm height of liquid (H), and 11.7 mm width of baffle (J). The dimensions of 6-blade disk turbine were 70 mm stirred blade diameter (D_a), 47 mm stirred disk diameter (D_d), 14 mm width of the stirred blade (W), 17 mm length stirred blade (L), and 45 mm height of the blade from the bottom of tank (C).

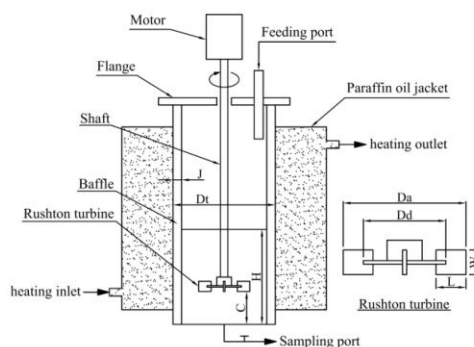


Fig. 1, Schematic diagram of the experiment setup.

Procedures

The MCPO was heated to 75°C to decrease the viscosity of oils. Heating of the oils and chemical reactants in reactor was achieved by circulating hot paraffin oil through the jacket around the reactor for controlling the 75°C of reaction temperature. However, the temperature level must not exceed 78.37°C boiling point of ethanol. Subsequently, the 1000 mL of heated MCPO was slowly poured into the reactor at the feeding port. At the same time, the motor was immediately turned on and the 900 rpm of speed was fixed. Next, the required ethanol was fed into the reactor base on the experimental design matrix. After 5 min of mixing of MCPO with ethanol, the sulfuric acids were very slowly poured into the reactor and suddenly started the timer. Subsequently, the experimental samples were collected at the reaction time of 5, 10, 15, 20, 30 and 40 min. Each sample was quickly cooled with 0°C water to stop reaction, and was washed eliminated the residual ethanol, sulfuric acid, and water by water washing. Acid value can be calculated using Eq. (2) [10], and compositions of the MCPO and the esterified oil were analyzed using the thin layer chromatography/flame ionization detection technique (TLC/FID).

$$Acid\ value = \frac{(mL\ of\ titrant) \times (N\ of\ titrant) \times 56.1}{weight\ of\ sample\ in\ grams} \quad (2)$$

Results and Discussions

Experimental results. Five-coded levels of independent variables (ethanol and sulfuric acid) were as -1.414, -1, 0, +1, and +1.414 for varying independent variables, as shown in Table 2. In the experiment design, the twelve tests were employed in analyzing the conditions to reduce the acid value in MCPO. Table 3 shows the matrix of experimental design, and the results of tests.

Table 2, Coding of independent variables

Independent variable	Coded level				
	-1.414	-1	0	+1	+1.414
<i>E</i> : Ethanol (vol.%)	24.6	35	60	85	95.3
<i>S</i> : Sulfuric acid (vol.%)	7.2	8	10	12	12.8

Table 3, Experimental design matrix and results at the 30 min of reaction time

Run	Ethanol, <i>E</i> (vol.%)	Sulfuric acid, <i>S</i> (vol.%)	Acid value, <i>AV</i> (mgKOH/g)
1	95.3	10.0	4.575
2	85.0	8.0	4.325
3	60.0	7.2	6.350
4	35.0	12.0	8.900
5	24.6	10.0	16.000
6	60.0	12.8	4.350
7	60.0	10.0	8.150
8	60.0	10.0	8.000
9	85.0	12.0	3.675
10	60.0	10.0	8.150
11	35.0	8.0	7.725
12	60.0	10.0	8.400

(900 rpm of stirrer, 75°C of reaction temperature, were fixed in all experiments)

Response surface models of results. Response surface model (RSM) was analyzed from data in Table 4 using a multiple regression model to fit a second-order polynomial equation. It was found that the relationship between the acid value and two independent variables was obtained in the form of a squared and interaction model. The models of the two responses are expressed in Eq. (3) to reduce the acid value in MCPO.

$$AV = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 ES + \beta_4 S^2 + \beta_5 SE^2 + \beta_6 ES^2 \quad (3)$$

where *AV* is acid value, *E* is ethanol, *S* is sulfuric acid, and β is coefficient value.

Table 4, Coefficient values of response surface model.

Coefficient	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
Value	-43.06	0.825	10.40	-0.198	-0.463	0.000195	0.00841
<i>p</i> -value	0.01214	0.00620	0.00594	0.00299	0.00947	0.0000725	0.00594

($R^2 = 0.990$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0.978$, and $R^2_{\text{prediction}} = 0.746$)

Response surface plot. Fig. 2 shows the relationship between the sulfuric acid and ethanol on the acid value of the esterified oil at the reaction time of 30 min. To investigate the optimum conditions, the excel solver in *Microsoft Excel add-in tool* was used to solve these conditions (Eq.

3) at the reaction times of 30 min. From results of solving, the optimal condition was the 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature. To verify the predicted model, the acid value was to determine at 0, 5, 10, 15, 20, 30, and 40 min of reaction time with the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature. The results showed that acid value was sharply reduced from 34.5 mgKOH/g to less than 7.477 mgKOH/g at 5 min, and to less than 1.621 mgKOH/g after 30 min of reaction time as shown in Fig. 3.

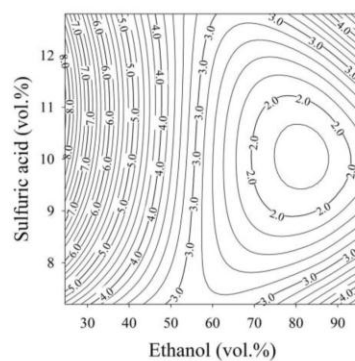


Fig. 2 Contour plot of sulfuric acid and ethanol on the acid value of the esterified oil at the reaction time of 30 min.

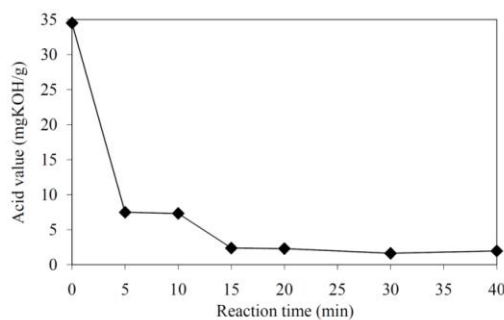


Fig. 3 Acid value in esterified oil with the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature.

Conclusions

The results showed that the 95% low-grade of ethanol can be used to reduce the acid value of 34.5 mgKOH/g MCPO to less than 2 mgKOH/g when the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature was used. In Thailand, the ethanol production was produced from many food crops such as sugar cane, molasses, and cassava. Therefore, it is renewable and can be produced within the country. Moreover, the advantages of ethanol over methanol is less toxic, and the fatty acid ethyl ester (FAEE) has higher heat content, cetane number and lower cloud point, pour point than the fatty acid methyl esters (FAME).

Acknowledgements

This work was supported by Prince of Songkla University for providing research funds.

References

- [1] Veljkovic' VB, Avramovic' JM and Stamenkovic' OS: *Renew Sustain Energy Rev.*, Vol. 16, (2012), p.1193–209.
- [2] Somnuk, K., Niseng, S. and Prateepchaikul, G. : *Energy Conversion and Management.*, Vol. 80, (2014), p. 374-381.
- [3] Atadashi, Aroua, Aziz and Sulaiman: *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*,Vol. 16, (2012), p. 3275– 3285.
- [4] Somnuk, K., Smithmaitrie, P. and Prateepchaikul, G. : *Energy Conversion and Management.*, Vol. 68,(2013), p. 193-199.
- [5] Somnuk, K., Smithmaitrie, P. and Prateepchaikul, G. : *Energy Conversion and Management.*, Vol. 75, (2013), p. 302-310.
- [6] Charoenchaitrakool M and Thienmethangkoon J. : *Fuel Process Technol.*, Vol. 92, (2011), p. 112–8.
- [7] Li, Xu, Du, Li and Liu : *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, Vol. 25, (2013), p. 742–748.
- [8] Farag, El-Maghraby and Taha: *Fuel Processing Technology.*, Vol. 92, (2011), p. 507–510.
- [9] Pisarello, Costa, Mendow, and Querini: *Fuel Processing Technology.*, Vol. 91, (2010), p. 1005–1014.
- [10]AOCS: *Official test method Cd 3a-63 for acid value*, American Oil Chemists Society Champaign, III, (1998).

ภาคผนวก ข
บทความวิจัยที่นำเสนอที่ประชุมวิชาการ (Proceeding)

Acid value reduction process in mixed crude palm oil by using low-grade ethanol

Naruemon Intarat^{1, a}, Krit Somnuk¹, Thanansak Theppaya¹ and Gumpon Prateepchaikul¹

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand, 90112

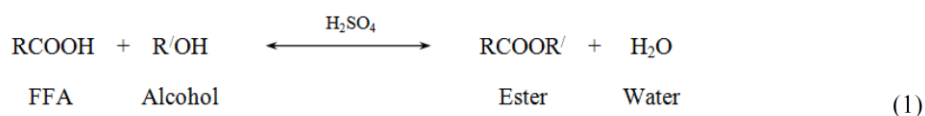
^akniisnd@gmail.com : Correspondong Author

Keywords: ethanol; esterification; six-blade disk turbine; free fatty acid; mixed crude palm oil.

Abstract. In Thailand, the ethanol production was produced from factory fermentation of many food crops such as sugar cane, molasses, and cassava. Thus, this alcohol is not required to be imported from abroad. Moreover, the advantages of ethanol over methanol are less toxic, and the fatty acid ethyl ester (FAEE) has higher heat content, cetane number and lower cloud point, pour point than the fatty acid methyl esters (FAME). In this study, the 95% commercial ethanol (as a low-grade ethanol) was used to reduce the acid value in the mixed crude palm oil (MCPO). The Response surface methodology (RSM), a 5-level 2-factor central composite design (CCD), was employed to optimize the ethanol, and sulfuric acid. The results showed that the 95% ethanol can reduce the acid value from 34.5 mgKOH/g to less than 2 mgKOH/g. Therefore, the esterified oil can be used to produce biodiesel by base-catalyzed transesterification when the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature are used. Moreover, the acid value in MCPO was sharply reduced to less than 7.477 mgKOH/g at 5 min, and to less than 1.621 mgKOH/g after 30 min of reaction time when the model of optimal condition was verified.

Introduction

In Thailand, Crude palm oil (CPO) and mixed crude palm oil (MCPO) were used as a raw material to produce biodiesel. However, the free fatty acid (FFA) content in both CPO and MCPO are a major problem to produce biodiesel. Because the FFA in oils will be reacted with the base to produce soap (saponification process) when the base-catalyzed transesterification is employed [1,2]. Consequently, the FFA should not exceed 1 wt.% or an acid value (AV) less than 2 mgKOH/g when use as the raw material. The FFA can be converted to esters by direct esterification with H₂SO₄ as acid-catalyst. This reaction is shown in Eq. (1). [3]



where R and R' denote any hydrocarbon chains. Mostly, the biodiesel production from high FFA in oils can be produced by a two-stage process. First process is the acid-catalyzed esterification for reducing FFA, followed by a process of base-catalyzed to produce the high yield biodiesel [4,5]. Furthermore, methanol usually uses in both esterification and transesterification reactions. For instance, Somnuk et al. [5] studied the two-stage continuous process of methyl ester from high free fatty acid (FFA) mixed crude palm oil (MCPO) was performed by using static mixer coupled with high-intensity of ultrasound. The results showed that the esterification was employed with the 18 vol.% of methanol, 2.7 vol.% of sulfuric acid, and 20 L.hr⁻¹ of MCPO flow rate at 60°C, for reducing the acid value from 28 mgKOH.g⁻¹ to less than 2 mgKOH.g⁻¹. The 96.52 wt.% ester was

achieved when the transesterification was carried out under the 18 vol.% of methanol, 8 gKOH.L⁻¹ of oil, 30°C of temperature, and 20 L.hr⁻¹ of esterified oil flow rate. Charoenchaitrakool and Thienmethangkoon [6] studied the optimum conditions in biodiesel production from waste frying oil using two-step process. The optimal conditions were determined with the aid of the Box-Behnken design of experiment. In the first step, the conditions were methanol to oil molar ratio of 6:1:1, 0.68 wt.% of H₂SO₄, and 60 min of reaction time at 51°C. For the second step, the 90.56 wt.% methyl ester was achieved with the 1 wt.% KOH, methanol to oil molar ratio of 9.1:1, and reaction time of 60 min at 55°C in the second step. However, the methanol is the poisonous chemical reactant in the biodiesel synthetic processes and this toxic alcohol was extensively used to research and to produce the commercial biodiesel production. Because methanol has several advantage over ethanol to use in the biodiesel process such as higher conversion, faster reaction, and lower cost [7]. However, the non-toxic alcohol is the ethanol (EtOH) which was produced by factory fermentation of food crops. It will be used as alternative alcohol for replacement the methanol. The advantages of ethanol over methanol are less toxic than methanol and can be derived from renewable resources. The advantages of fatty acid ethyl ester (FAEE) on fatty acid methyl esters (FAME) are : higher heat content, higher cetane number, lower cloud point and lower pour point. This is due to the extra carbon contained in ethanol [7].

Currently, few researchers have studied the direct esterification process to produce biodiesel by using ethanol instead of methanol. Farag et al. [8] studied the factors affecting esterification of high percentage of FFA in mixed oil. The conditions used in the study were : 6:1 alcohol to oil molar ratio, 2.5 wt.% H₂SO₄, 300 rpm, 0-180 min reaction time at 60°C. Results showed that using higher molar mass of alcohol results in decreasing of FFA conversion. Therefore, the methanol was used as the best type of alcohol in esterification, however, blending of methanol and ethanol can improve the FFA conversion as well. Pisarello et al. [9] studied the biodiesel production from the refined sunflower oil, coconut oil and concentrated FFA by direct acid-catalyst esterification. All experiment was carried out while stirring with a magnetic stirrer. In preliminary experiment, the 0.2 vol.% H₂SO₄ was carried out to reduce the acidity of oils at 60°C and 70°C reaction temperature when the anhydrous ethanol and methanol, and 96% ethanol were used. They found that the reaction conditions were 18% initial acidity in oil, 15 molar ratio alcohol to FFA, 0.2 vol.% H₂SO₄ at 60°C or 70°C. Clearly, methanol reacts faster than anhydrous ethanol for the esterification reaction at 60°C. When reaction temperature was increased to 70°C, the anhydrous ethanol reacts more rapidly than 96% ethanol. Moreover, the 96% low-grade ethanol cannot reduce the acidity in oil to less than 5 g OA/100g S.

Consequently, the above reviews induce the objective of this work to determine the feasibility of using low-grade ethanol of acid value reduction process in mixed crude palm oil (MCPO). The RSM, a 5-level 2-factor central composite design (CCD), is employed to optimize two parameters (95% ethanol, and sulfuric acid). The main goal is to determine the response surface model and optimal condition of the relationship between the acid value of the esterified oil and two factors.

Materials and methods

Materials. Mixed crude palm oil (MCPO) having acid value of 34.5 mgKOH/g, was used as raw material in the acid-catalyzed esterification process to reduce the acid value in oils. All chemicals used in this experiments, the 99% sulfuric acid (H₂SO₄) and the 95% ethanol (EtOH), are of commercial grade. Analytical grade potassium hydroxides (KOH), isopropyl alcohol (IPA) and phenolphthalein (pH indicator) are used to determine the acid value in the esterified oil. The thin layer chromatograph with flame ionization detection (TLC/FID) (IATROSCAN MK-65; Mitsubishi Kagaku Iatron Inc.; Tokyo, Japan) was used to analyze the conversions of fatty acid ethyl esters (FAEE), triglyceride (TG), diglyceride (DG), monoglyceride (MG), and free fatty acid (FFA) in oils. The physical properties and compositions of MCPO and esterified oil were shown in Table 1.

Table 1. Physical properties and compositions of MCPO and esterified oil.

Property	MCPO	Esterified oil (at 30 min)
Mean molecular weight (g/mol)	772.1 [4]	-
Density at 75°C (kg/L)	0.873	0.865
Free fatty acid (wt.%)	15.233	0.358
Tri-glyceride (wt.%)	82.116	78.197
Di-glyceride (wt.%)	2.348	9.189
Mono-glyceride (wt.%)	0.244	0.717
Ester (wt.%)	0.059	11.539
Acid value (mgKOH/g)	34.5	1.621

Methods. Fig. 1 is the schematic diagram of acid value reduction process using the stirred tank reactor and 6-blade disk turbine (rushton turbine) to mix the oil and chemical reactants. The physical dimensions of stirred tank reactor were 140 mm stirred tank diameter (Dt), 130 mm height of liquid (H), and 11.7 mm width of baffle (J). The dimensions of 6-blade disk turbine were 70 mm stirred blade diameter (Da), 47 mm stirred disk diameter (Dd), 14 mm width of the stirred blade (W), 17 mm length stirred blade (L), and 45 mm height of the blade from the bottom of tank (C).

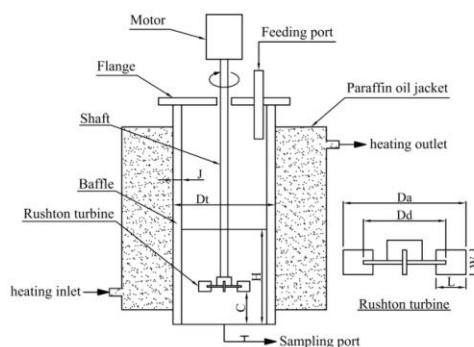


Fig. 1, Schematic diagram of the experiment setup.

Procedures

The MCPO was heated to 75°C to decrease the viscosity of oils. Heating of the oils and chemical reactants in reactor was achieved by circulating hot paraffin oil through the jacket around the reactor for controlling the 75°C of reaction temperature. However, the temperature level must not exceed 78.37°C boiling point of ethanol. Subsequently, the 1000 mL of heated MCPO was slowly poured into the reactor at the feeding port. At the same time, the motor was immediately turned on and the 900 rpm of speed was fixed. Next, the required ethanol was fed into the reactor base on the experimental design matrix. After 5 min of mixing of MCPO with ethanol, the sulfuric acids were very slowly poured into the reactor and suddenly started the timer. Subsequently, the experimental samples were collected at the reaction time of 5, 10, 15, 20, 30 and 40 min. Each sample was quickly cooled with 0°C water to stop reaction, and was washed eliminated the residual ethanol, sulfuric acid, and water by water washing. Acid value can be calculated using Eq. (2) [10], and compositions of the MCPO and the esterified oil were analyzed using the thin layer chromatography/flame ionization detection technique (TLC/FID).

$$Acid\ value = \frac{(mL\ of\ titrant) \times (N\ of\ titrant) \times 56.1}{weight\ of\ sample\ in\ grams} \quad (2)$$

Results and Discussions

Experimental results. Five-coded levels of independent variables (ethanol and sulfuric acid) were as -1.414, -1, 0, +1, and +1.414 for varying independent variables, as shown in Table 2. In the experiment design, the twelve tests were employed in analyzing the conditions to reduce the acid value in MCPO. Table 3 shows the matrix of experimental design, and the results of tests.

Table 2, Coding of independent variables

Independent variable	Coded level				
	-1.414	-1	0	+1	+1.414
<i>E</i> : Ethanol (vol.%)	24.6	35	60	85	95.3
<i>S</i> : Sulfuric acid (vol.%)	7.2	8	10	12	12.8

Table 3, Experimental design matrix and results at the 30 min of reaction time

Run	Ethanol, <i>E</i> (vol.%)	Sulfuric acid, <i>S</i> (vol.%)	Acid value, <i>AV</i> (mgKOH/g)
1	95.3	10.0	4.575
2	85.0	8.0	4.325
3	60.0	7.2	6.350
4	35.0	12.0	8.900
5	24.6	10.0	16.000
6	60.0	12.8	4.350
7	60.0	10.0	8.150
8	60.0	10.0	8.000
9	85.0	12.0	3.675
10	60.0	10.0	8.150
11	35.0	8.0	7.725
12	60.0	10.0	8.400

(900 rpm of stirrer, 75°C of reaction temperature, were fixed in all experiments)

Response surface models of results. Response surface model (RSM) was analyzed from data in Table 4 using a multiple regression model to fit a second-order polynomial equation. It was found that the relationship between the acid value and two independent variables was obtained in the form of a squared and interaction model. The models of the two responses are expressed in Eq. (3) to reduce the acid value in MCPO.

$$AV = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 ES + \beta_4 S^2 + \beta_5 SE^2 + \beta_6 ES^2 \quad (3)$$

where *AV* is acid value, *E* is ethanol, *S* is sulfuric acid, and β is coefficient value.

Table 4, Coefficient values of response surface model.

Coefficient	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
Value	-43.06	0.825	10.40	-0.198	-0.463	0.000195	0.00841
<i>p</i> -value	0.01214	0.00620	0.00594	0.00299	0.00947	0.0000725	0.00594

($R^2 = 0.990$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0.978$, and $R^2_{\text{prediction}} = 0.746$)

Response surface plot. Fig. 2 shows the relationship between the sulfuric acid and ethanol on the acid value of the esterified oil at the reaction time of 30 min. To investigate the optimum conditions, the excel solver in *Microsoft Excel add-in tool* was used to solve these conditions (Eq.

3) at the reaction times of 30 min. From results of solving, the optimal condition was the 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature. To verify the predicted model, the acid value was to determine at 0, 5, 10, 15, 20, 30, and 40 min of reaction time with the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature. The results showed that acid value was sharply reduced from 34.5 mgKOH/g to less than 7.477 mgKOH/g at 5 min, and to less than 1.621 mgKOH/g after 30 min of reaction time as shown in Fig. 3.

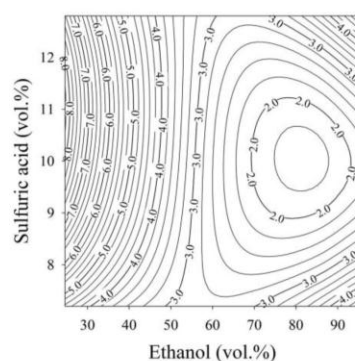


Fig. 2 Contour plot of sulfuric acid and ethanol on the acid value of the esterified oil at the reaction time of 30 min.

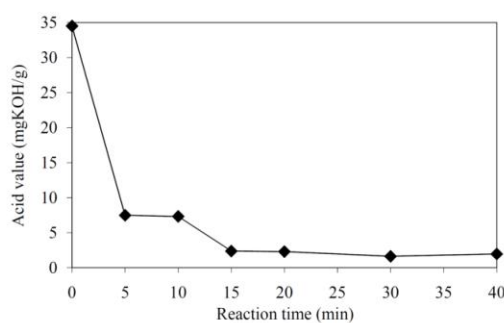


Fig. 3 Acid value in esterified oil with the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature.

Conclusions

The results showed that the 95% low-grade of ethanol can be used to reduce the acid value of 34.5 mgKOH/g MCPO to less than 2 mgKOH/g when the optimal condition: 81.3 vol.% ethanol, 10 vol.% sulfuric acid, and 75°C reaction temperature was used. In Thailand, the ethanol production was produced from many food crops such as sugar cane, molasses, and cassava. Therefore, it is renewable and can be produced within the country. Moreover, the advantages of ethanol over methanol is less toxic, and the fatty acid ethyl ester (FAEE) has higher heat content, cetane number and lower cloud point, pour point than the fatty acid methyl esters (FAME).

Acknowledgements

This work was supported by Prince of Songkla University for providing research funds.

References

- [1] Veljkovic' VB, Avramovic' JM and Stamenkovic' OS: *Renew Sustain Energy Rev.*, Vol. 16, (2012), p.1193–209.
- [2] Somnuk, K., Niseng, S. and Prateepchaikul, G. : *Energy Conversion and Management.*, Vol. 80, (2014), p. 374-381.
- [3] Atadashi, Aroua, Aziz and Sulaiman: *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*,Vol. 16, (2012), p. 3275– 3285.
- [4] Somnuk, K., Smithmaitrie, P. and Prateepchaikul, G. : *Energy Conversion and Management.*, Vol. 68,(2013), p. 193-199.
- [5] Somnuk, K., Smithmaitrie, P. and Prateepchaikul, G. : *Energy Conversion and Management.*, Vol. 75, (2013), p. 302-310.
- [6] Charoenchaitrakool M and Thienmethangkoon J. : *Fuel Process Technol.*, Vol. 92, (2011), p. 112–8.
- [7] Li, Xu, Du, Li and Liu : *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, Vol. 25, (2013), p. 742–748.
- [8] Farag, El-Maghraby and Taha: *Fuel Processing Technology.*, Vol. 92, (2011), p. 507–510.
- [9] Pisarello, Costa, Mendow, and Querini: *Fuel Processing Technology.*, Vol. 91, (2010), p. 1005–1014.
- [10]AOCS: *Official test method Cd 3a-63 for acid value*, American Oil Chemists Society Champaign, III, (1998).