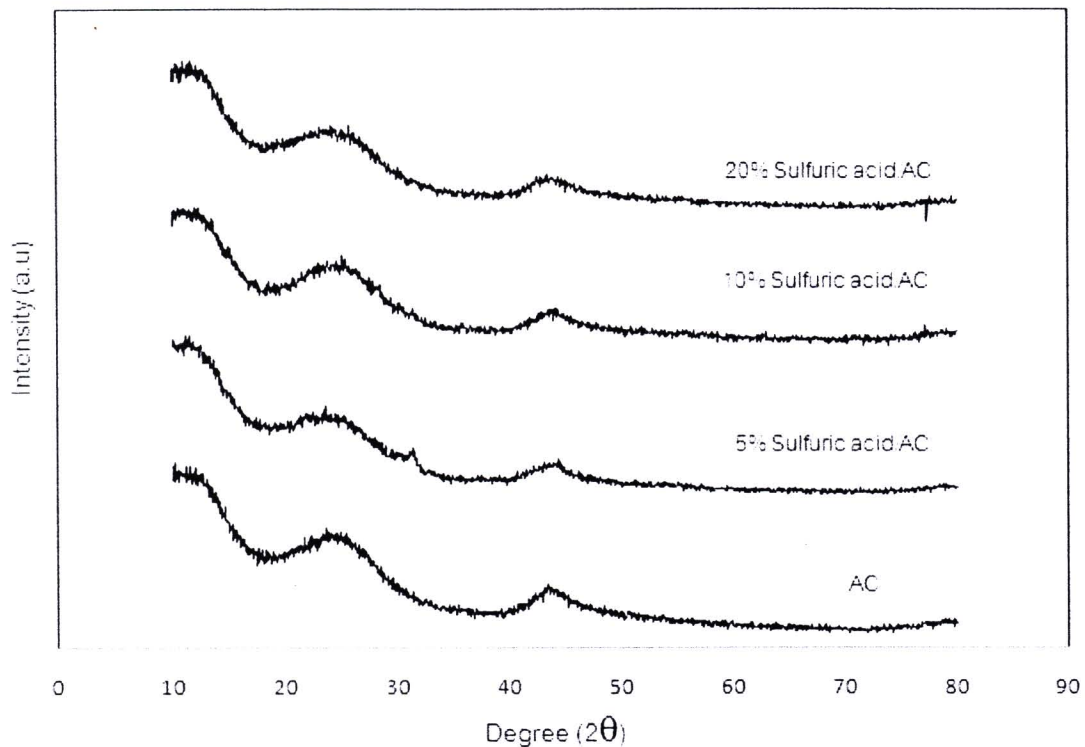


บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ XRD



รูปที่ 15 แสดง XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ต่างๆ (a) AC; (b) 5 %w/w $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$; (c) 10 %w/w $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$; (d) 20 %w/w $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$

จากผลการวิเคราะห์ XRD ลักษณะพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.2° และ 44.3° ดังรูปที่ 15 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์เป็นแบบกราฟไฟต์ (graphite) โดยพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกลงบนถ่านกัมมันต์ มีผลเล็กน้อยต่อความสูงของพีค (Intensity) ในช่วงองศาที่ 25.2° และ 44.3° โดยพบว่ามีค่าน้อยลงเล็กน้อยหลังจากโหลด เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพีคค่อนข้างน้อยแสดงให้เห็นว่ากรดซัลฟิวริกที่ซึมเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์ไม่ทำให้

เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง นอกจากนี้ยังไม่พบพิกัดแสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันเจือปน หลังจากการไหลดกรดซัลฟิวริก อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยที่แสดงผลการไหลดกรดซัลฟิวริกต่อการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดอื่นโดยเฉพาะในกรณีที่เป็นโครงสร้างผลึก เช่น ในปี 2011 Sohair และคณะ ได้วัดค่าของซัลเฟตเซอร์โคเนีย (SZ) เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ไหลดลงบนเซอร์โคเนียแตกต่างกันพบว่า ซัลเฟตมีผลต่อเฟสของผลึก เนื่องจากหลักพื้นฐานซัลเฟตมีความเสถียรเมื่อมีโครงสร้างเป็น tetragonal polymorph และซัลเฟตยังมีผลต่อการยับยั้งการสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้นจนถึงความเข้มข้นที่ 15% มีผลทำให้เฟสเตตระโกนอล (tetragonal) เพิ่มขึ้น จนกระทั่งเมื่อความเข้มข้นมากกว่า 15% จึงจะมีค่าลดลงซึ่งอาจจะเนื่องมาจากการขึ้นเพียริงขึ้นในกระบวนการ หรือเกิดการขยายขนาดตัวของรูพรุน (the grain growth) [34]

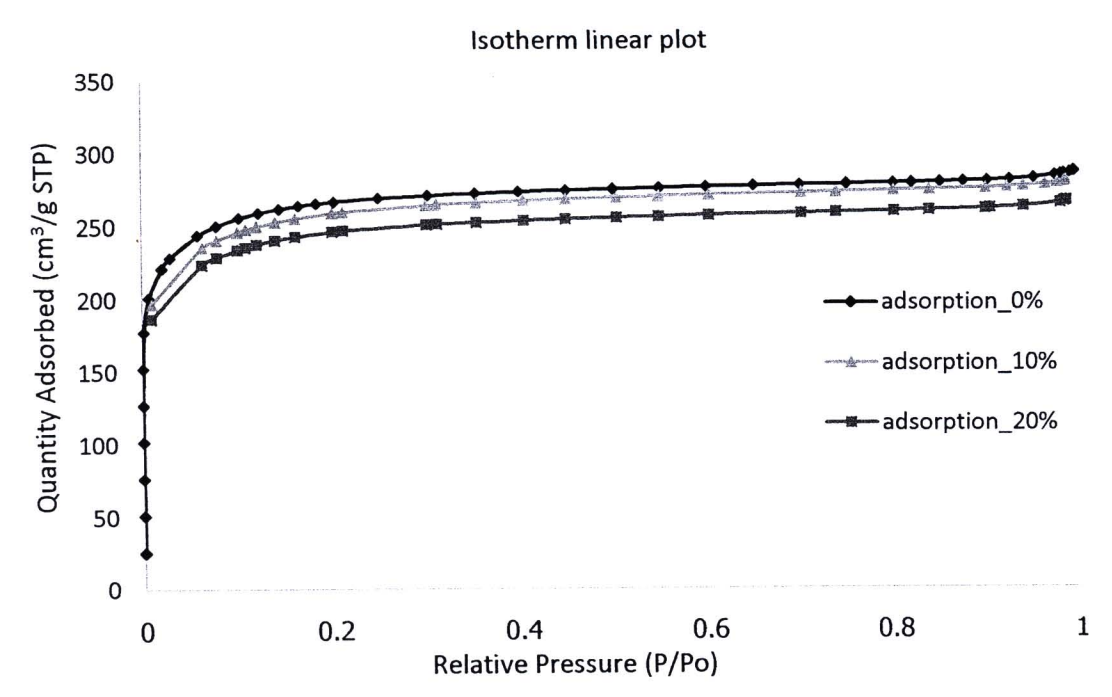
4.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

ตารางที่ 14 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา AC และ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

Catalyst	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
AC	1172	0.44	1.99
10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$	1182	0.43	1.96
20% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$	1124	0.41	1.95

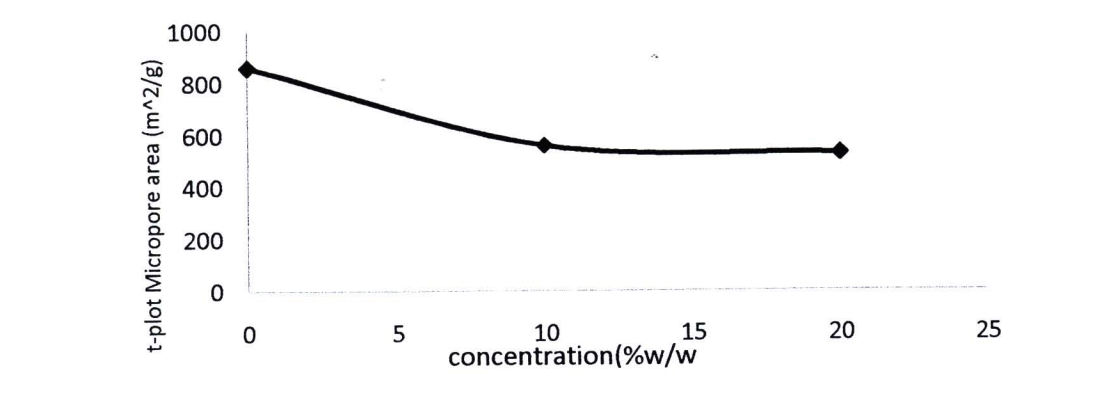
จากตารางแสดงที่ 14 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา ปรากฏว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกันมากนัก โดย ณ ความเข้มข้น 10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ มีค่าสูงสุด ในขณะที่เมื่อไหลดกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 20% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ พื้นที่ผิวกลับมีค่าลดลงประมาณ 5% ทั้งนี้สังเกตเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขนาดรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมีขนาดเล็กลงเล็กน้อย ซึ่งอาจบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการดูดซับ

กรดซัลฟิวริกเข้าสู่รูพรุน นอกจากนี้พบว่าขนาดของรูพรุนโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง รูพรุนขนาดเล็ก (Micropore)



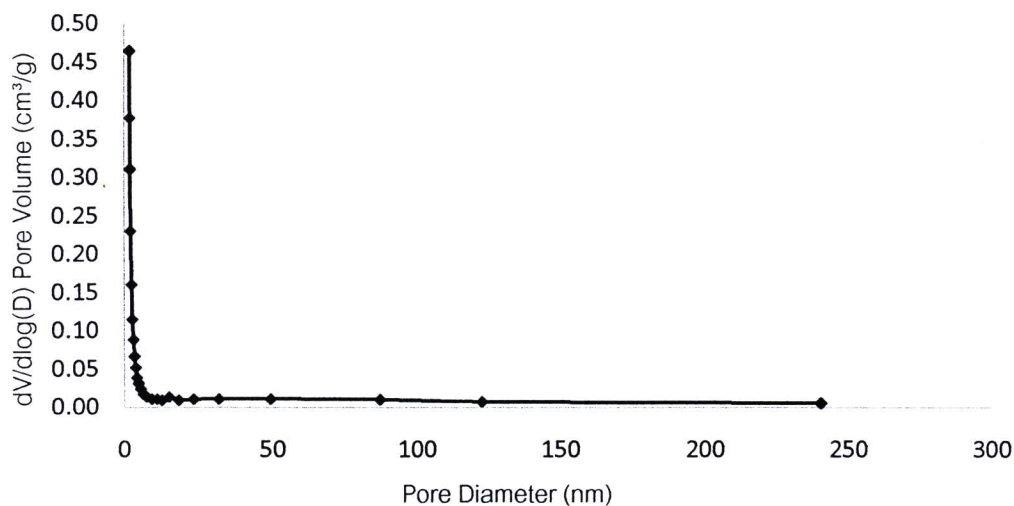
รูปที่ 16 แสดงไอโซเทอมการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ณ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ต่างกัน

รูปที่ 16 แสดงไอโซเทอมที่พบจากการทดลองการดูดซับคายซับบนพื้นที่ผิว ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีรูปแบบไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบชนิดที่ 1 ซึ่งเกิดจากการดูดซับบนพื้นผิวที่มีรูพรุนในระดับไมโคร ดังนั้นสรุปได้ว่าถ่านกัมมันต์มีลักษณะรูพรุนเป็นแบบ Micropore เป็นส่วนใหญ่

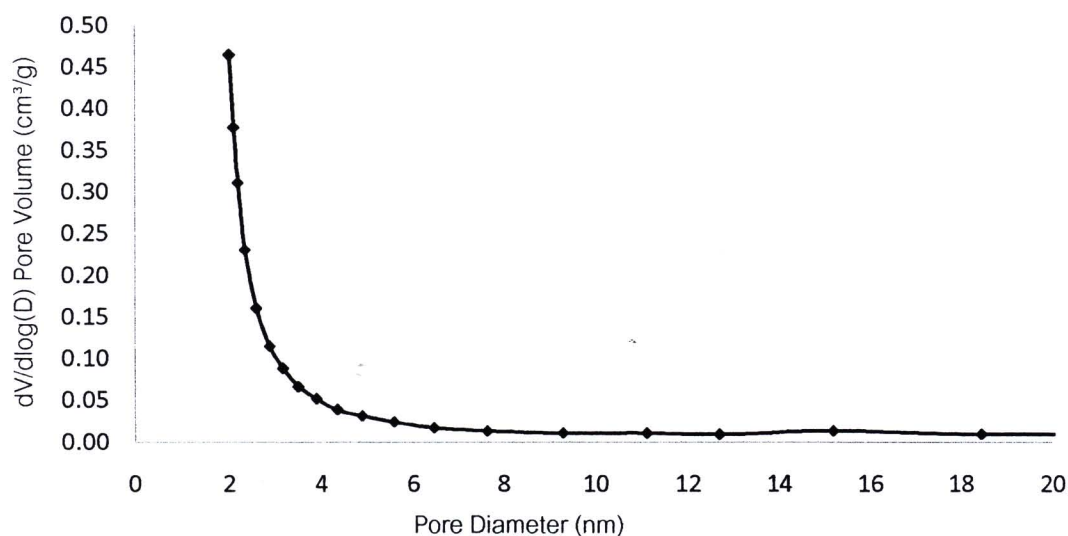


รูปที่ 17 แสดงผลพื้นที่ผิว Micropore ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับด้วยความเข้มข้นต่างๆ ของ H₂SO₄

จากรูปที่ 17 จะสังเกตเห็นว่า เมื่อความเข้มข้นในการดูดซับ H_2SO_4 มากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิว Micropore ลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการพังทลายของโครงสร้างภายใน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพของรูพรุนจาก Micropore ไปเป็น Mesopore มากขึ้น



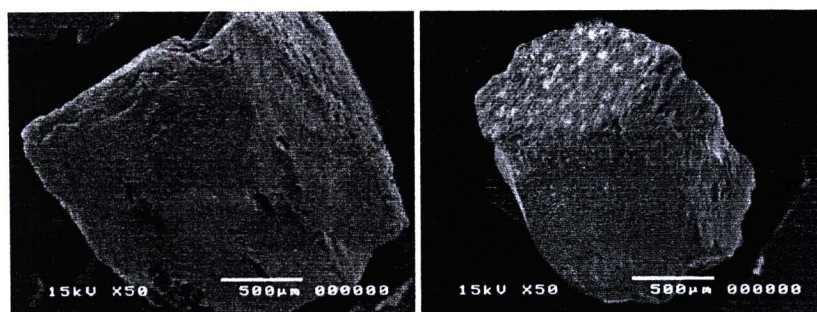
รูปที่ 18 กราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุน ซึ่งเป็นฟังก์ชันระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยต่อพื้นที่ผิวรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดแบบ multipoint BET



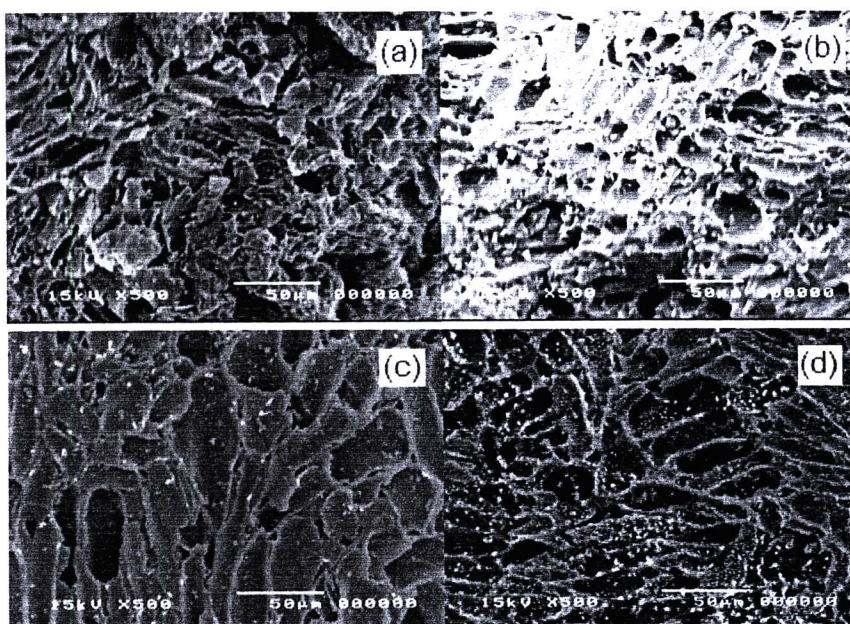
รูปที่ 19 กราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุน ซึ่งเป็นฟังก์ชันระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยต่อพื้นที่ผิวรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดแบบ multipoint BET ในช่วง 0-20 นาโนเมตร

จากรูปที่ 18 และ 19 แสดงการกระจายตัวของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ สังเกตได้ว่าขนาดของรูพรุนมีค่ามากในช่วง 1.8 – 3 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดเล็ก หรือ Micropore (<3 นาโนเมตร) รองลงมาคือรูพรุนที่มีขนาดกลาง หรือ Mesopore ซึ่งมีขนาดรูพรุนไม่มากนักหากเทียบกับ Micropore ส่วนรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสูงกว่า 50 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ หรือ Macropore ถือว่ามีค่าน้อยมาก

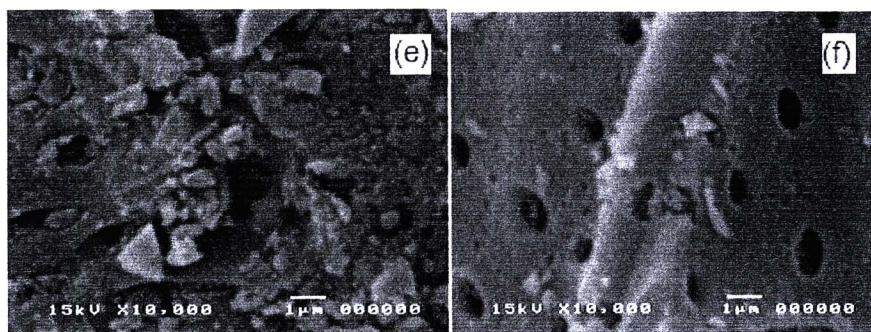
4.1.3 SEM



รูปที่ 20 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอก โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 50 เท่า



รูปที่ 21 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอกที่ผ่านการดูดซับด้วย H_2SO_4 โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 500 เท่า ณ ความเข้มข้นต่างๆ (a) AC, (b) 5% w/w H_2SO_4 /AC (c) 10% w/w H_2SO_4 /AC (d) 20% w/w H_2SO_4 /AC

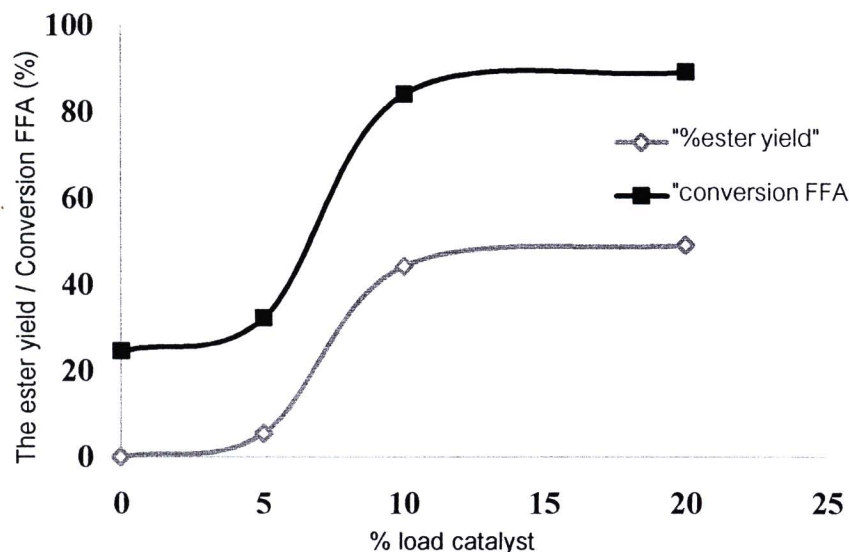


รูปที่ 22 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอกที่ผ่านการดูดซับด้วย H_2SO_4 โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า ณ ความเข้มข้นต่างๆ (e) 10% w/w $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ (f) 20% w/w $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$

ถ่านกัมมันต์ที่นำมาใช้งานเป็นเม็ดเล็กๆ ขนาด 1-2 มิลลิเมตร (ดังแสดงในรูปที่ 20) ซึ่งกรดซัลฟิวริกที่ไหลลงบนถ่านกัมมันต์จะมีทั้งที่เกาะติดบนพื้นผิวภายนอก และถูกดูดซึมเข้าสู่ภายในเม็ดถ่านกัมมันต์ ซึ่งเมื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแล้วสามารถกรองออกได้ง่ายโดยไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องเหวี่ยง ซึ่งทำให้สะดวกในการนำมาใช้งานซ้ำ โดยโครงสร้างชั้นนอกของถ่านกัมมันต์แสดงดังรูปที่ 21 เมื่อใช้กำลังขยาย 500 เท่า แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างเป็นแบบกราฟไฟต์ (graphite) นอกจากนี้ ถึงแม้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ไหลลงบนถ่านกัมมันต์ต่างกัน แต่โครงสร้างชั้นนอกก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง รูปที่ 22 แสดงให้เห็นว่าลักษณะของรูพรุนบนพื้นผิวชั้นนอกส่วนใหญ่เป็นรูพรุนที่มีขนาดกลางหรือ เป็นรูพรุนชนิด Mesopore

4.2 ผลของตัวแปรต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

4.2.1 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์

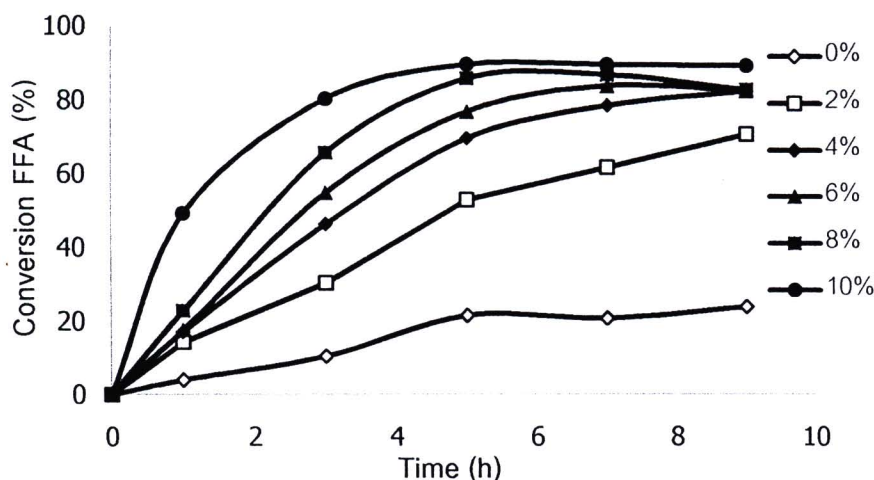


รูปที่ 23 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของ น้ำมันต่อเอทานอล 1:9 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง

รูปที่ 23 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดไขมันอิสระและอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก ปริมาตร 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ วัสดุติดตั้งต้น ที่ละลายในน้ำมันปาล์ม จากผลการทดลองสังเกตเห็นว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของ กรดไขมันอิสระ (conversion FFA) และค่าอัตราการเกิดของเอสเทอร์ (the ester yield) เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยามีแนวโน้มเกิดได้ดีขึ้นในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ สารละลายกรด โดยการใช้ถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีการโหลดกรดพบว่าการดูดซับกรดไขมันอิสระ จำนวนหนึ่ง (คิดเทียบเป็นปริมาณ 20% conversion FFA) แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของความ เข้มข้นในช่วง 10-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายกรด ไม่แสดงให้เห็นถึงความแตกต่าง

ของการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดไขมันอิสระสุดท้ายและอัตราการเกิดของเอทิลเอสเทอร์เด่นชัดนัก ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Joon และคณะ (2007) ซึ่งใช้เซอร์โคเนียมซัลเฟตในการที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกโดยใช้บิวทานอลในการทำปฏิกิริยา ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลของกรดโอเลอิกต่อบิวทานอลคือ 1:1.2 และปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 110-120 องศาเซลเซียส งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วงความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก และเพิ่มขึ้นในระดับที่ช้าลงเมื่อความเข้มข้นมากกว่า 10% โดยน้ำหนัก นอกจากนั้นเมื่อความเข้มข้นสูงกว่า 30% โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) กลับมีค่าลดลง ยกตัวอย่างเช่น ที่ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนักมีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ 84% และมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย 88% ที่ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก จนกระทั่งที่ความเข้มข้น 40% โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระมีค่าลดลงถึง 85% [6] ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่ระดับความเข้มข้นกรดสูงๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดมิได้ส่งผลหลักต่อการเพิ่มขึ้นของค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) สุดท้าย แต่น้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา และปฏิกิริยาย้อนกลับ (ไฮโดรไลซิส) กลับมีผลมากกว่าจึงทำให้ค่า conversion FFA มีค่าลดลง

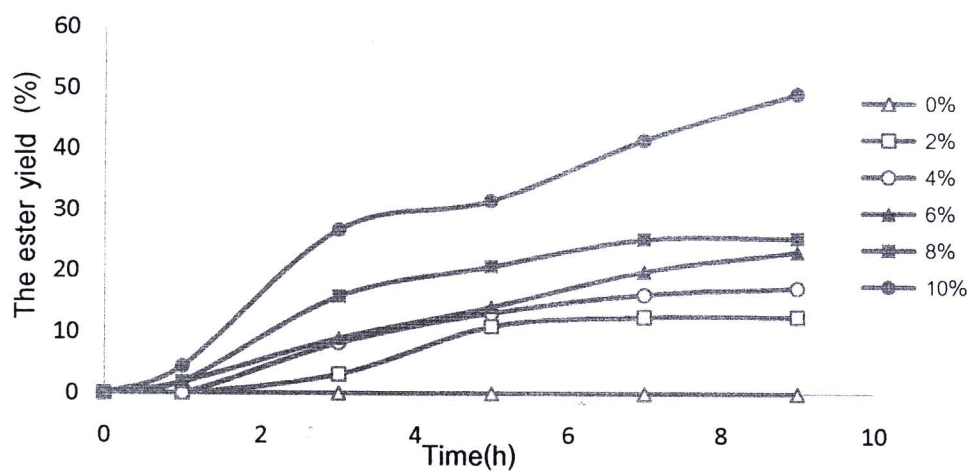
4.2.2 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 24 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

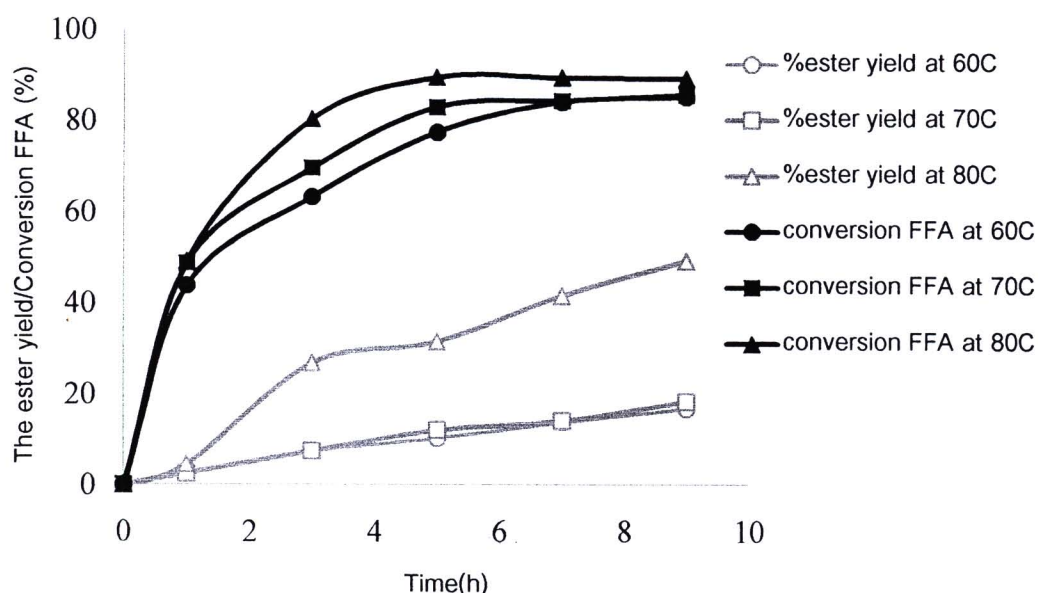
สำหรับการเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อการลดลงของค่าความเป็นกรดที่ลดลง ณ สภาวะอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 300 รอบต่อนาที ที่อัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันคือ 9:1 ปริมาตรเริ่มต้นของกรดไขมัน 10% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้น ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 20%โดยน้ำหนักของสารละลายกรด ผลการทดลองดังรูปที่ 24 และ 25 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น แต่ไม่ได้ส่งผลต่อค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ของสารตั้งต้นที่เวลา 9 ชั่วโมงมากนัก เนื่องจาก เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 4-8%w/w โดยน้ำหนักน้ำมัน ณ สภาวะเดียวกัน ให้ค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระที่เวลา 9 ชั่วโมง ค่าเดียวกัน แต่การเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณเอทิลเอสเทอร์ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์เนื่องจากพบว่าหลังจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเข้าสู่สมดุลแล้วค่าผลได้ของเอสเทอร์ยังมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด ซึ่งเกิดขึ้นค่อนข้างช้าเมื่อเทียบ

กับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ถ้าพิจารณาถึงความสามารถในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมัน พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีได้มีผลกระทบมากนั้ต่อปฏิกิริยา และไม่ถือว่าเป็นตัวแปรหลักที่ส่งผลกระทบต่อค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระของสารตั้งต้น งานวิจัยที่มีผลคล้ายคลึงกัน ดังเช่น Marchetti และคณะ(2008) ได้ใช้กรดซัลฟิวริกในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดทานตะวันที่ปรับสภาพแล้วซึ่งจะละลายด้วยกรดโอเลอิคบริสุทธิ์ทำปฏิกิริยากับเอทานอล ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลาร์ของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่มีความเป็นกรด-6.124:1 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 45 องศาเซลเซียส กรดไขมันอิสระ 10.68% และความเร็วรอบในการกวน 200 รอบต่อนาที ซึ่งงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลกระทบอย่างมากต่ออัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้น (the initial reaction rate) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีได้ส่งผลกระทบต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้าย (the final conversion FFA) เนื่องจากในงานวิจัยได้ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 1.03 2.26 และ 5.14% โดยน้ำหนักของน้ำมัน แต่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้ายมีค่าเดียวกัน [27]



รูปที่ 25 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

4.2.4 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



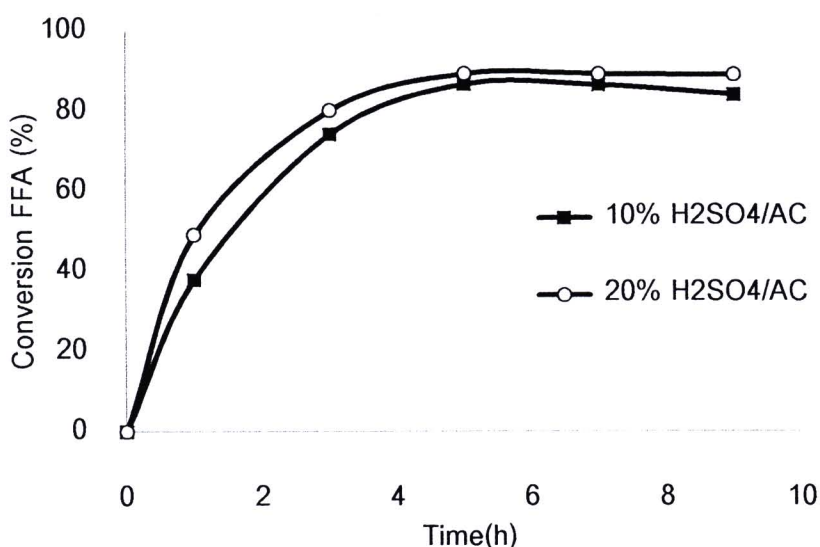
รูปที่ 26 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของ สารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 26 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวแปรหลักตัวหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 70 และ 80 องศาเซลเซียส ถูกใช้ ณ สภาวะการทดลองเดียวกัน ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที อัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก และปริมาณกรดโอเลอิก 10%โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้นละลายในน้ำมันปาล์ม จากผลการทดลองปรากฏว่าปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เกิดเอสเทอร์ในอัตราส่วนเพียง 16.8% และมีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ 85.1% ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในการทดลองเป็น 80 องศาเซลเซียส ค่าอัตราการเกิดของเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นถึง 49.2% และค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มถึง 89.2% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลง

ของกรดไขมันอิสระ และค่าผลได้ของเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย จากกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ในรูปที่ 26 พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (initial reaction rate) ในช่วง 1 ชั่วโมงแรกของค่อนข้างใกล้เคียงกัน เนื่องจากการลดลงของกรดไขมันอิสระในระบบในช่วงแรกนี้ส่วนใหญ่เกิดจากการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ จากนั้นระหว่างการทำปฏิกิริยา 1-7 ชั่วโมง อัตราการลดลงของ FFA จึงมีค่าต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ควบคุม แสดงว่าความแตกต่างของอุณหภูมิส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันโดยค่า conversion FFA จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยามีพฤติกรรมเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic behavior) งานวิจัยซึ่งมีผลสอดคล้องกับข้อสรุปดังกล่าว คือ GAN และคณะ(2009) ได้ใช้ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันเหลืองจากการทำอาหาร ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ คือ 18:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 3.5% ณ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 338.2 348.2 358.2 และ 368.2 องศาเซลเซียส ซึ่งผลจากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นหนึ่งในปัจจุบันที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (the ester yield) และค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ทั้งนี้อัตราการทำปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มขึ้น เช่น ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก $\approx 80\%$ ณ 338.2 องศาเซลเซียส เป็น 98% เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 368.2 องศาเซลเซียส [7] Lianhua และคณะ (2010) ใช้เรซิน (ion exchange resin) สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันมะเยา (tung oil) กับ เอทานอล ณ อุณหภูมิต่างๆ (40 50 และ 60 องศาเซลเซียส) และความเร็วสเปซ (0.029 0.25 และ 0.37 ต่อชั่วโมง) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้ค่าความเป็นกรด (acid value) ลดลงมากขึ้น และประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรดสูงขึ้น เช่น ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion efficiency) มีค่าเพียง 29.07% ที่ 40 องศาเซลเซียส โดยสามารถลดค่าความเป็นกรดได้ถึง 5.05 มิลลิกรัม KOH ต่อ กรัม หากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 65 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดของน้ำมันสามารถลดลง 1.4 มิลลิกรัม KOH ต่อกรัม และประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรด (conversion FFA) มีค่าสูงถึง 80.34% ซึ่งเห็นได้ว่าค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และส่งผลให้

ประสิทธิภาพในการลดค่ากรดไขมันอิสระของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นด้วย โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันควรมีค่าใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์เพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียแอลกอฮอล์โดยใช้เหตุและพลังงานที่สูญเปล่า [29]

4.2.4 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

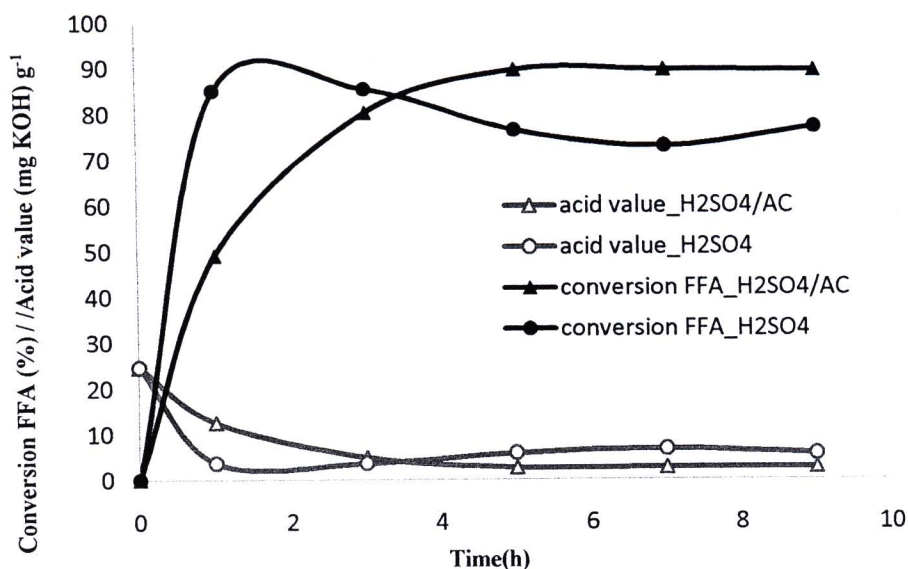


รูปที่ 27 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 10% และ 20%w/w ของสารละลายกรดไขมันอิสระ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

จากรูปที่ 27 พบว่ากรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มง่ายต่อการทำปฏิกิริยากับกับเอทานอลภายใน 5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาโดยค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 0 ถึง 86.8% ณ ความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 10% โดยน้ำหนักของสารละลายกรด และที่ 20% โดยน้ำหนักของสารละลายกรดมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 จนถึง 89.5% หากแต่เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วงเวลาจาก 5 ถึง 9 ชั่วโมง อัตราการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันค่อยๆ มีค่าลดลง แสดงว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นหลังจาก 5 ชั่วโมง ไม่มีผลต่อการลดลงของค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น ซึ่งอาจจะมาจากปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลและ/หรือเป็นผลเนื่องมาจากน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งจะไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นต่อไป Pisarello และคณะ (2010) ศึกษาจลนพลศาสตร์และ

วิเคราะห์ปฏิกิริยาลำดับที่สอง (ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส) ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีผลสำคัญอย่างมากระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อยู่ในรูปไตรกลีเซอไรด์ ผลงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนถึงเวลาช่วงระยะเวลาหนึ่ง จะมีน้ำซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งจะเข้าไปละลายทำให้ความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดลง และค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์มีค่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดเจือจางลง นอกจากนี้ตัวแปรอื่นที่สามารถอธิบายการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อเวลาผ่านไปได้ว่า กรดซัลฟิวริกมีด้านของกรดเป็นชนิดบรอนสเตดสำหรับเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยธรรมชาติด้านที่เป็นกรดนี้มีผลต่อความอ่อนไหวต่อน้ำของกรดซัลฟิวริก [1] Dora และคณะ (2008) แสดงให้เห็นว่าด้านของกรดที่เป็นบรอนสเตดมีผลสำคัญอย่างมากต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยน้ำมีความสำคัญต่อการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนี้ด้านบรอนสเตดสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการแคลไซด์จากไอน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการลดอุณหภูมิ นอกจากนี้ผลกระทบอื่นนั้นก็คือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส-ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์กับน้ำซึ่งเกิดจากการฟอร์มตัวของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระ และปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ (เอสเทอร์ฟิเคชัน) จะเกิดขึ้นไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ (ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน) อย่างไรก็ตาม ในกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะมีค่าต่ำกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [4]

4.2.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับไม่ใช้ตัวรองรับ



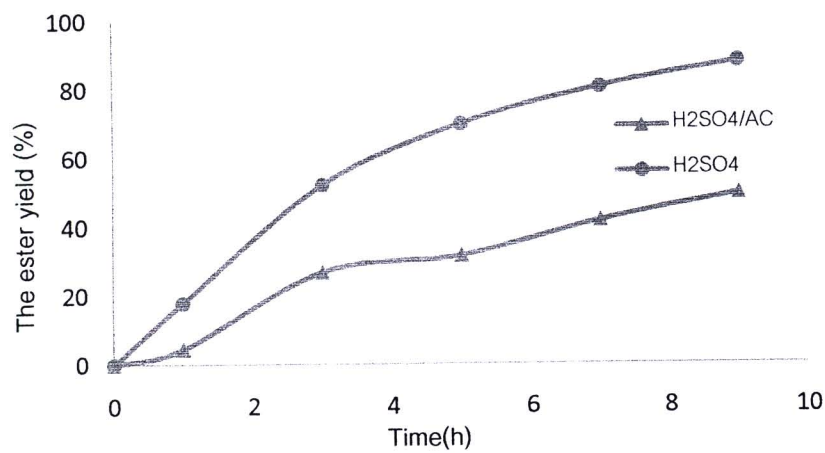
รูปที่ 28 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) และค่าความเป็นกรด (Acid value) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 และ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ (อิงตามความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 20%w/w ของสารละลายกรด) ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาซึ่งใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ในการเร่งปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถลดค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้นได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับลงบนถ่านกัมมันต์ โดยเฉพาะในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา (1-2 ชั่วโมง) และปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า เพื่อให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระมีค่าเดียวกับเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับ (H_2SO_4) ในการทำปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามค่า conversion FFA ที่มากที่สุดของทั้งกระบวนการ มีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ สามารถนำมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับสามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้เพียงแค่ครั้งเดียว ซึ่งงานวิจัยที่มีความสอดคล้องกับการทดลองดังกล่าว เมื่อ Joon และคณะ (2007) ได้ใช้เซอร์โคเนียมซัลเฟตที่ถูกดูดซับลงบนถ่านกัมมันต์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับ

บิวทานอล ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลของกรดโอเลอิคต่อบิวทานอลคือ 1:1.2 และปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิค อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 110-120 องศาเซลเซียส ซึ่งผลวิจัยแสดงให้เห็นว่า ZS/AC มีข้อดีกว่า ZS ในเทอมของความถี่ของการนำกลับมาใช้ได้หลายครั้ง โดย 10% ZS/AC สามารถนำมาใช้ซ้ำได้ถึง 10 ครั้ง โดยพบว่า ZS มีการกระจายตัวที่ตีบนถ่านกัมมันต์ ส่งผลให้มีค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง [6]

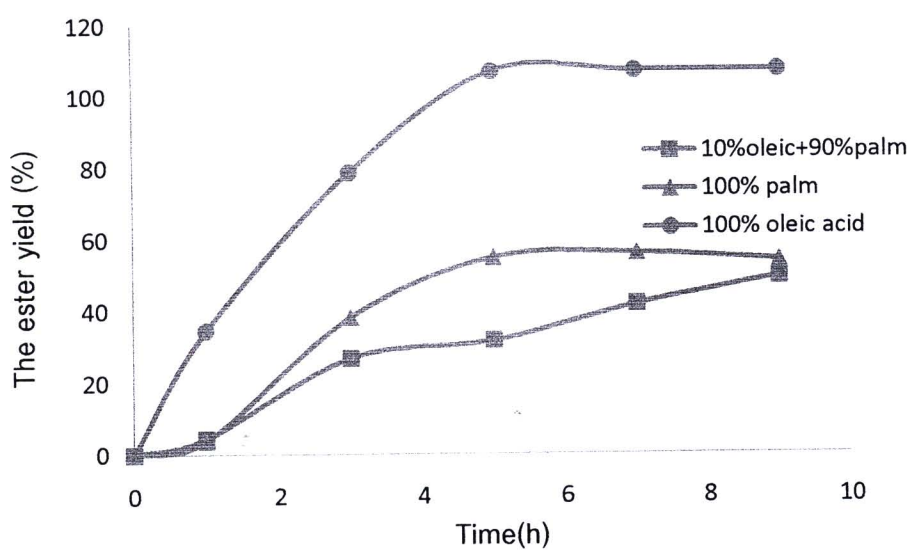
นอกจากนี้ จากรูปที่ 28 สังเกตได้ว่า ปฏิกิริยาที่ใช้กรดซัลฟิวริกมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกของปฏิกิริยา (≈ 1.5 ชั่วโมง) หลังจากนั้นมีความลดลง เนื่องมาจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและผลกระทบจากน้ำที่เกิดขึ้น ในขณะที่ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ เข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 5 ชั่วโมง ซึ่งค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเมื่อเวลาผ่านไป 9 ชั่วโมง $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ มีค่า conversion FFA สูงกว่า H_2SO_4 (liq) ที่เวลาเดียวกัน

จากรูปที่ 29 อัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 (liq) ณ เวลา 1.5 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเข้าสู่สมดุลมีค่าใกล้เคียงกับอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ของ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ณ เวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเข้าสู่สมดุลเช่นเดียวกัน หลังจากนั้นการเกิดเอทิลเอสเทอร์ต่อมา คาดว่าจะเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด โดยมีอัตราการเกิดเอสเทอร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันใกล้เคียงกัน เพียงแต่ว่า การเข้าสู่สมดุลของ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ใช้เวลานานกว่า H_2SO_4 โดยอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ ณ เวลา 5-9 ชั่วโมง (แสดงวิธีการคำนวณใน ภาคผนวก ค-4) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 3.66 \times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC} - 3.44 \times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{l}$) Pisarello และคณะ (2010) ได้แสดงเหตุผลที่สอดคล้องกับผลการวิจัยข้างต้นว่าเมื่อปริมาณเอสเทอร์เกิดการฟอร์มตัวจนถึงค่าคงที่ค่าหนึ่ง อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล (effectively equilibrium limited) จากนั้นปริมาณเอสเทอร์ยังคงเพิ่มขึ้นได้อีกเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นรวมอยู่ด้วย [1]



รูปที่ 29 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 และ H_2SO_4/AC (อิงตามความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 20%w/w ของสารละลายกรด) ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $80^{\circ}C$ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

4.2.6 ผลกระทบจากปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 30 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อน้ำมันตั้งต้นต่างๆ (10%w/w oleic acid +90%w/w palm oil, 100%w/w palm oil, 100%w/w oleic acid)ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $80^{\circ}C$ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

จากการทดลองดังรูปที่ 30 ซึ่งแสดงผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิคชัน ณ สภาวะการทดลองเดียวกัน แต่ต่างกันตรงปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นที่เติมเข้าไป พบว่าเมื่อ เปรียบเทียบในส่วนของอัตราการเกิดเอสเทอร์เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นกรดโอเลอิคบริสุทธิ์ มีค่าเพิ่มขึ้น ถึง 107.0% (คิดเป็นค่าการเกิดปฏิกิริยาของกรดไขมัน = 96.6%) ในขณะที่ใช้สารตั้งต้นเป็น 10% โดยน้ำหนัก ของกรดโอเลอิคละลายในน้ำมันปาล์ม กลับได้อัตราการเกิดเอสเทอร์เพียง 49.2% แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณกรดไขมันอิสระ (กรดโอเลอิค) เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ด้วย แต่หากพิจารณาในแง่ของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดค่าความเป็นกรดของ วัตถุดิบตั้งต้น พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงในส่วนของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) มีค่า แตกต่างกันไม่มากนักดังแสดงในตารางที่ 15 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของกรดไขมันอิสระ มิได้มี อิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรด (conversion FFA) มากนัก ซึ่งการทดลองมีผลสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Marchetti และคณะ (2007) ที่ใช้กรดซัลฟิวริก สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิคชันของ 10% กรดโอเลอิคและ 90% น้ำมันทานตะวันที่ปรับปรุง คุณภาพแล้วกับเอทานอล อุณหภูมิที่ใช้ถูกตั้งไว้ 45 องศาเซลเซียส อัตราส่วนเชิงโมลาร์ของ แอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 6.128:1 โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.267% จำนวนรอบในการกวนผสม 200 รอบต่อนาที ที่ปริมาณกรดไขมันอิสระแตกต่างกัน (2.81%, 9.94% และ 27.22% ซึ่งผลของ งานวิจัยแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น มีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา เริ่มต้นเพิ่มขึ้น แต่มีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้ายส่วนใหญ่มีค่าเดียวกัน เช่นเดียวกัน [3]

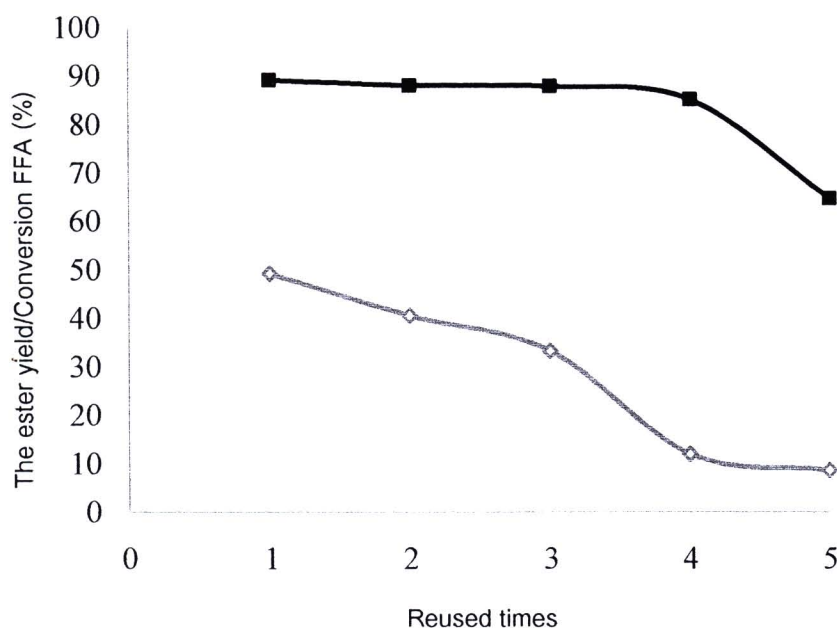
สำหรับกรณีการเปรียบเทียบอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิคชัน ระหว่างใช้วัตถุดิบตั้งต้นเป็นน้ำมันปาล์มที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วเพียงอย่างเดียว กับเมื่อมีการผสม กรดไขมันอิสระ (กรดโอเลอิค) ลงไป 10% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้น จากรูปที่ 30 และตารางที่ 15 พบว่า ในช่วงต้นของการทำปฏิกิริยา (≈ 1 ชั่วโมง) อัตราการเกิดเอสเทอร์ของวัตถุดิบที่ผสมกรด ไขมันอิสระลงไปมีค่าสูงกว่าเล็กน้อย อาจจะเนื่องมาจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิคชันมี ค่าสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิคชันด้วยกรด หากแต่หลังจากนั้นอัตรา การเกิดเอทิลเอสเทอร์ของปฏิกิริยาที่ใช้ น้ำมันปาล์มอย่างเดียวมีค่าสูงกว่าเนื่องมาจากมิได้รับ

ผลกระทบจากน้ำที่เกิดขึ้น ในระหว่างทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 9 ชั่วโมง ปรากฏว่าค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์กลับมีค่าใกล้เคียงกัน อันเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อเวลาในการทดลองผ่านไป 5-6 ชั่วโมง ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลและอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดขึ้น ซึ่งมีผลทำให้อัตราการเกิดเอสเทอร์มีค่าลดลง ในขณะที่เมื่อใช้วัตถุดิบตั้งต้นที่มีการผสมกรดไขมันอิสระลงไป เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเข้าสู่สมดุล แต่ค่าการเกิดเอสเทอร์ยังมีค่าสูงขึ้นอาจจะเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดต่อไป จึงทำให้ ณ เวลา 9 ชั่วโมง มีค่าอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน แต่การใช้วัตถุดิบที่ใช้น้ำมันปาล์มเพียงอย่างเดียวกลับเกิดปัญหาเรื่องการฟอร์มตัวของเจลขึ้นในผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อผลิตภัณฑ์เย็นตัวถึงอุณหภูมิห้องปรากฏว่า สารตัวอย่างที่เก็บ ณ เวลา ตั้งแต่ 3 ชั่วโมงขึ้นไปเกิดการฟอร์มตัวเป็นเจลขึ้น อันเนื่องมาจากกลีเซอรอลที่อยู่ในผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 15 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ค่าความเป็นกรด (Acid value) และค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้น้ำมันตั้งต้นต่างๆ(10%w/w oleic acid +90%w/w palm oil, 100%w/w palm oil, 100%w/w oleic acid)

Time	10% oleic acid +90%palm			100% oleic acid			100% palm	
	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	ester yield
	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)
0	24.68	0.00	0.00	237.80	0.00	0.00	0.19	0.00
1	12.56	49.10	4.46	138.45	41.77	34.57	2.14	3.94
3	4.88	80.21	26.80	67.73	71.52	78.61	3.55	38.27
5	2.60	89.45	31.57	41.74	82.45	106.82	3.31	54.80
7	2.62	89.38	41.57	37.01	84.44	106.85	3.22	55.95
9	2.68	89.16	49.2	32.29	86.42	107.00	3.29	53.81

4.2.6 การใช้ซ้ำ



รูปที่ 31 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับจำนวนครั้งของการใช้ทำปฏิกิริยา ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9 (—■— conversion FFA, —◇— %ester yield)

วัตถุประสงค์หลักของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เนื่องจากความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง เพื่อจะลดต้นทุนในการผลิต และมีความสะดวกในการนำกลับมาใช้ใหม่ จากงานวิจัยในครั้งนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ถูกทดลองใช้งานเป็นจำนวน 5 ครั้ง (ดังแสดงในรูปที่ 31) โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีได้ผ่านขั้นตอนการล้าง หรืออบให้แห้งใหม่ แต่นำกลับมาใช้เลย จากผลการทดลองสังเกตได้ว่า ประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น (conversion FFA) มีค่าแทบจะไม่ลดลงในช่วงการใช้งานจำนวน 1-4 รอบ ในขณะที่อัตราการเกิดเอสเทอร์มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด หากแต่จุดประสงค์หลักของการเร่งปฏิกิริยานี้มีเพื่อลดค่าความเป็นกรดของวัตถุดิบของสารตั้งต้นเป็นหลัก ก่อนที่กระบวนการผลิตจะตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง ซึ่งจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ มีประสิทธิภาพสำหรับการใช้ซ้ำเพื่อวัตถุประสงค์ในการลดค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น เมื่อ

เปรียบเทียบความสามารถในการใช้ซ้ำ ในปี ค.ศ. 2009 Cholada และคณะได้ใช้ $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชใช้แล้ว ณ สภาวะ อัตราส่วนเชิงมวลเมทานอลต่อน้ำมัน 0.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%w/w อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 383 K และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าสามารถนำมาใช้งานซ้ำได้ถึง 3 ครั้ง [36] ในปีค.ศ. 2007 Joon Ching Juan สามารถใช้ ZS/AC ซ้ำได้ถึง 4 ครั้งเพื่อเอสเทอร์ฟิเคชัน กรดโอเลอิคด้วยบิวทานอล ณ สภาวะ อัตราส่วนเชิงโมล กรดโอเลอิค: บิวทานอล 0.1:0.12 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก FFA อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงซึ่งค่า Conversion FFA ลดลงมากหลังจากใช้ครั้งแรก แต่ในครั้งที่ 2-4 ยังมีค่าใกล้เคียง 80% อยู่ซึ่งยังถือว่ามีประสิทธิภาพพออยู่ [6] ในปีค.ศ. 2008 Kathlene Jacobson สามารถใช้ ZS/Si ซ้ำได้ถึง 4 ครั้งเพื่อเอสเทอร์ฟิเคชัน น้ำมันจากการทำอาหารใช้แล้ว ณ สภาวะ อัตราส่วนเชิงโมล น้ำมัน: แอลกอฮอล์ 1:18 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก FFA อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง [37] เมื่อเปรียบเทียบรอบการใช้ซ้ำกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นกับ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ซึ่งสามารถใช้ซ้ำได้ 4 ครั้ง แสดงว่า $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ มีประสิทธิภาพในการนำมาใช้ซ้ำ