

การศึกษาอิทธิพลของปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมัน จากกากกาแฟโดยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

A Study of Influence Factors Affecting to Esterification Reaction of Waste Coffee Grounds Oil using Response Surface Methodology

โชคชัย เหมือนมาศ^{1*}, รามพร นิคม¹, จีรวัดน์ โสภจรรย์² และอนิดา เพ็ชรแก้ว³
Chokchai Mueanmas^{1*}, Ruamporn Nikhom¹, Jerawat Sopajarn² and Anida Petchkaew³

บทคัดย่อ

การใช้น้ำมันที่ไม่ใช่สำหรับการบริโภคเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลมีศักยภาพในการลดต้นทุนการผลิต ส่งผลให้ราคาของไบโอดีเซลลดต่ำลง แต่เนื่องจากน้ำมันที่ไม่ใช่สำหรับการบริโภคส่วนใหญ่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง จึงต้องผ่านการปรับสภาพเพื่อลดความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่มีอยู่โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในสภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ อัตราส่วนเชิงโมลของ แอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟซึ่งมีกรดไขมันอิสระเท่ากับ 16.5 % เป็นวัตถุดิบ โดยใช้การออกแบบ การทดลองด้วยเทคนิคแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design, CCD) ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยวิธีการพื้นผิว ตอบสนอง (Response Surface Methodology, RSM) ผลการศึกษาพบว่าทุกปัจจัยมีอิทธิพลต่อการลดปริมาณของกรด ไขมันอิสระในน้ำมันที่สกัดจากกากกาแฟอย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้งปัจจัยของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อปริมาณ ของกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่มากที่สุด รองลงมาคือเวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนเชิงโมลของ แอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระ ตามลำดับ

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล น้ำมันจากกากกาแฟ กรดไขมันอิสระ เอสเทอริฟิเคชัน วิธีการพื้นผิวตอบสนอง

Abstract

Using non-edible oil as feedstock for biodiesel production has the potential to reduce the production cost of biodiesel and, as a result, a selling price of biodiesel is low. However, due to the high free fatty acid (FFA) content, non-edible oil needs to be pretreated in order to reduce the concentration of FFA by using esterification reaction in the presence of acid as catalyst. This research aims at study the influence of parameters, including the methanol (MeOH) to FFA molar ratio, quantity of catalyst, temperature and reaction time, which affect to esterification reaction.

¹ อ.ดร., หลักสูตรวิศวกรรมพลังงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

² อ., หลักสูตรวิศวกรรมเมคคาทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

³ อ.ดร., หลักสูตรวิศวกรรมยางและพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93210

¹ Lecturer, Dr., Energy Engineering program, Faculty of Engineering, Thaksin University, Phatthalung, 93210

² Lecturer, Mechatronics Engineering program, Faculty of Engineering, Thaksin University, Phatthalung, 93210

³ Lecturer, Dr., Rubber and Polymer Engineering program, Faculty of Engineering, Thaksin University, Phatthalung, 93210

* Corresponding author: Tel.: 074-609600 ต่อ 3610. E-mail address: cmueanmas@hotmail.com

Waste coffee grounds oil (WCGO) with initial acid value as 16.5% has been used as a sustainable feedstock. A central composite design (CCD) coupled with response surface methodology (RSM) is used to study the effect of factors. Operating parameters such as alcohol to FFA molar ratio, catalyst loading, temperature and reaction time on the FFA reduction have been studied. The results show that all parameters are correlated with the % FFA reduction. In addition, the reaction temperature is the most significant factor, followed by reaction time, % catalyst and alcohol to FFA molar ratio, respectively, with a considerable effect on % FFA removal.

Keywords: Biodiesel, Waste Coffee Grounds Oil, Free Fatty Acid, Esterification, Response Surface Methodology

บทนำ

ปัจจุบันปริมาณความต้องการพลังงานมีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อใช้ในภาคการขนส่ง เกษตรกรรม และอุตสาหกรรม โดยพลังงานส่วนใหญ่ได้มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งการใช้งานจะส่งผลเสียต่อสภาวะแวดล้อม เนื่องจากการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญของปัญหาโลกร้อนและฝนกรด ดังนั้นการแสวงหาเชื้อเพลิงและพลังงานจากแหล่งใหม่เพื่อทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องเร่งดำเนินการ ซึ่งแหล่งพลังงานทดแทนที่น่าสนใจและมีความเป็นไปได้คือการผลิตเชื้อเพลิงจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โดยการแปรรูปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงหรือที่เรียกว่าไบโอดีเซล ซึ่งเป็นดีเซลทางเลือกที่มีคุณสมบัติการเผาไหม้เหมือนกับดีเซลจากปิโตรเลียม และสามารถใช้แทนกันได้โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ โดยการผลิตไบโอดีเซลเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีกรด เบส หรือ เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามการใช้ไบโอดีเซลยังไม่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากไบโอดีเซลยังมีราคาสูงซึ่งเป็นผลสืบเนื่องมาจากการผลิต โดยต้นทุนหลักเกิดจากราคาของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งวัตถุดิบที่นิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นน้ำมันสำหรับการบริโภค เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น อีกทั้งหากมีการนำมาใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลในปริมาณมาก ๆ จะส่งผลให้เกิดปัญหาการขาดแคลนน้ำมันสำหรับการบริโภค ดังนั้นแนวทางหนึ่งที่สามารถลดราคาของไบโอดีเซลลงได้คือการใช้ไขมันที่ไม่ได้ใช้สำหรับการบริโภคมาเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล เช่น ไขมันพืชใช้แล้ว ไขมันสบู่ดำ และไขมันเมล็ดขางพารา เป็นต้น นอกจากนี้กากกาแฟจัดเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพสำหรับนำมาใช้เป็นแหล่งของน้ำมันที่ไม่ได้ใช้สำหรับการบริโภค เนื่องจากมีปริมาณการผลิตและการบริโภคกาแฟที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ประกอบกับในกากกาแฟมีปริมาณของน้ำมันประมาณ 13 % [1] ซึ่งสามารถแยกน้ำมันออกจากกากกาแฟได้ด้วยวิธีการสกัดแบบ solid-liquid extraction [2] soxhlet extraction [3] หรือ supercritical fluid extraction [4] แต่ข้อเสียของน้ำมันชนิดนี้คือมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง จึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการผลิตไบโอดีเซลได้โดยตรง เนื่องจากกรดไขมันอิสระที่มีอยู่จะรวมตัวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสบู่ซึ่งสามารถไปขัดขวางและลดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ตลอดจนทำให้ประสิทธิภาพในการแยกชั้นของไบโอดีเซลในขั้นตอนของการล้างลดลง จำเป็นต้องผ่านกระบวนการลดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (ปฏิกิริยาที่ 1) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเสียก่อน โดย Vardon *et. al.* [5] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟซึ่งมีกรดไขมันอิสระ 11.27 mg KOH/g โดยใช้กระบวนการแบบสองขั้นตอน นั่นคือใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระก่อนที่จะผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีร้อยละผลได้สูงถึง 96 % อีกทั้ง Haile [6] ได้ใช้กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันจำนวน 3 ครั้งเพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระจาก 4.9 % ให้เหลือเพียง 0.5 %

ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟ ได้แก่ อัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคพื้นผิวตอบสนองแบบ CCD ในการออกแบบการทดลอง



ปฏิกิริยาที่ 1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

วิธีการวิจัย

วัตถุดิบและสารเคมี

น้ำมันจากกากกาแฟ ทำการสกัดจากกากกาแฟโดยใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย มีปริมาณกรดไขมันอิสระเท่ากับ 16.5 % ซึ่งองค์ประกอบหลักของกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟ คือ Linoleic Acid และ Palmitic Acid [7] เมทานอล (AR Grade บริษัท Fisher Chemical) กรดซัลฟูริกเข้มข้น 98 % (บริษัท Loba Chemie) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.1 N) ฟีนอล์ฟทาเลิน และเอทิลแอลกอฮอล์

การสกัดน้ำมันจากกากกาแฟ

กากกาแฟที่ผ่านการอบด้วยอุณหภูมิ 105°C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง นำมาสกัดด้วยตัวทำละลายในอัตราส่วนของกากกาแฟ 1 กรัมต่อเฮกเซน 9 mL เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการกรองเพื่อแยกตัวทำละลายออกจากกากกาแฟ แล้วนำตัวทำละลายที่ได้ไปกลั่นแยกด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดันเพื่อให้ได้น้ำมันจากกากกาแฟ นำน้ำมันที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดตัวทำละลายที่เหลืออยู่ แล้วจึงนำน้ำมันที่สกัดได้ในแต่ละครั้งมารวมกันก่อนที่จะนำไปใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อไป

การศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟ โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระ และมีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยชั่งน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟลงในขวดก้นกลมปริมาณ 20 กรัม แล้วให้ความร้อนด้วย Hot Plate และกวนสารด้วย Magnetic Stirrer ที่ความเร็ว 500 รอบต่อนาที จากนั้นเติมเมทานอล และกรดซัลฟูริก ตลอดจนควบคุมสภาวะในการทำปฏิกิริยาตามการทดลองที่ได้ออกแบบไว้ เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาจึงเทสารที่ได้ออกในกรวยแยก ทำการล้างด้วยน้ำร้อนจนเป็นกลาง แล้วจึงนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อกำจัดน้ำ

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) [8]

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระทำได้โดยชั่งตัวอย่างน้ำมันให้ได้น้ำหนักแน่นอน 1-10 g ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 mL จากนั้น เติมแอลกอฮอล์ที่มีสภาพเป็นกลาง 50 mL ลงในตัวอย่าง เขย่าอย่างแรงให้ตัวอย่างละลายในแอลกอฮอล์ และเติมฟีนอล์ฟทาเลินจำนวน 5 หยด แล้วทำการไตเตรทสารละลายตัวอย่างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลต่อลิตรจนกระทั่งได้สีชมพูถาวร คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระจากสมการที่ (1)

$$\% \text{FFA} = \frac{V \times C \times 26.75}{m} \quad (1)$$

โดย V คือปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ (mL) C คือความเข้มข้นของ NaOH ที่ใช้ (mole/L) m คือน้ำหนักของตัวอย่าง (g)

การออกแบบการทดลอง (Design of Experiment)

การศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟ จะใช้การออกแบบการทดลองด้วยวิธี RSM แบบ CCD ซึ่งเป็นวิธีทางคณิตศาสตร์และสถิติที่นำมาใช้ในการสร้างแบบจำลองและวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรหลายตัวแปร เพราะเมื่อตัวแปรใดตัวแปรหนึ่งมีการเปลี่ยนแปลงอาจส่งผลในลักษณะที่ไม่เป็นเชิงเส้น ดังนั้นจึงต้องทำการศึกษาความสัมพันธ์เชิงเส้นโค้ง (Quadratic Relationship) ของตัวแปรอิสระ โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ (A) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (B) อุณหภูมิ (C) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (D) ซึ่งการออกแบบการทดลองได้ทำการแบ่งแต่ละปัจจัยออกเป็น 5 ระดับ ได้แก่ $-\alpha$, 1, 0, +1 และ $+\alpha$ ดังแสดงในตารางที่ 1 และความสัมพันธ์ระหว่าง % FFA removal ซึ่งเป็นค่าตอบสนองกับปัจจัยต่างๆ จะแสดงในรูปของสมการกำลังสองเชิงถดถอย (Second-order Polynomial Regression) ดังในสมการที่ (2)

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

เมื่อ Y คือค่าตอบสนองซึ่งเป็น % FFA removal; X_i และ X_j คือตัวแปรอิสระ; β_0 คือจุดตัดแกน; β_j , β_{jj} และ β_{ij} คือค่าสัมประสิทธิ์; k คือจำนวนของตัวแปรอิสระ (ในงานวิจัยนี้เท่ากับ 4 ตัวแปร)

ตารางที่ 1 ตัวแปรอิสระและระดับของตัวแปรที่ศึกษาจากการออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง

ตัวแปรอิสระ	ระดับ				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ (A)	5	7.5	10	12.5	15
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (B, % โดยน้ำหนักของ FFA)	5	7.5	10	12.5	15
อุณหภูมิ (C, องศาเซลเซียส)	50	55	60	65	70
เวลาในการทำปฏิกิริยา (D, นาที)	30	52.5	75	97.5	120

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

1. สมการกำลังสองเชิงถดถอย

การออกแบบการทดลองด้วย RSM แบบ CCD เพื่อลดปริมาณของกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่ามีทั้งหมด 31 การทดลอง ซึ่งประกอบด้วย Factorial Point จำนวน 16 จุด Axial Point 8 จุด และ Center Point จำนวน 5 จุด ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยกับค่าการตอบสนองของปัจจัยเป็นสมการกำลังสองเชิงถดถอยในรูปของตัวแปรไร้หน่วย หรือรหัส (Code) ได้ดังแสดงในสมการที่ (3) โดยค่าของ A, B, C และ D จะอยู่ในช่วง $-\alpha$ และ $+\alpha$

$$\begin{aligned} \% \text{ FFA removal} = & 86.12 + 1.58A + 2.22B + 4.98C + 3.95D \\ & -2.39AB + 2.20AC - 3.39AD - 1.21BC + 1.39BD + 3.77CD \\ & -1.16A^2 - 2.18B^2 - 2.99C^2 - 1.62D^2 \end{aligned} \quad (3)$$

สมการที่ (3) ซึ่งมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9878 เป็นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีสัมประสิทธิ์หน้าตัวแปรที่สามารถใช้บ่งบอกถึงความสำคัญของตัวแปรนั้น ๆ ต่อประสิทธิภาพในการลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ โดยหากสัมประสิทธิ์ของตัวแปรใดมีค่าสูงสุด แสดงว่าตัวแปรนั้นมีผลอย่างมีนัยสำคัญสูงสุดต่อค่าตอบสนอง ส่วนตัวแปรอื่น ๆ มีนัยสำคัญรองลงมาตามค่าสัมประสิทธิ์หน้าตัวแปรนั้น ๆ และเครื่องหมายหน้าสัมประสิทธิ์แต่ละตัวจะแสดงผลของตัวแปรอิสระนั้น ๆ

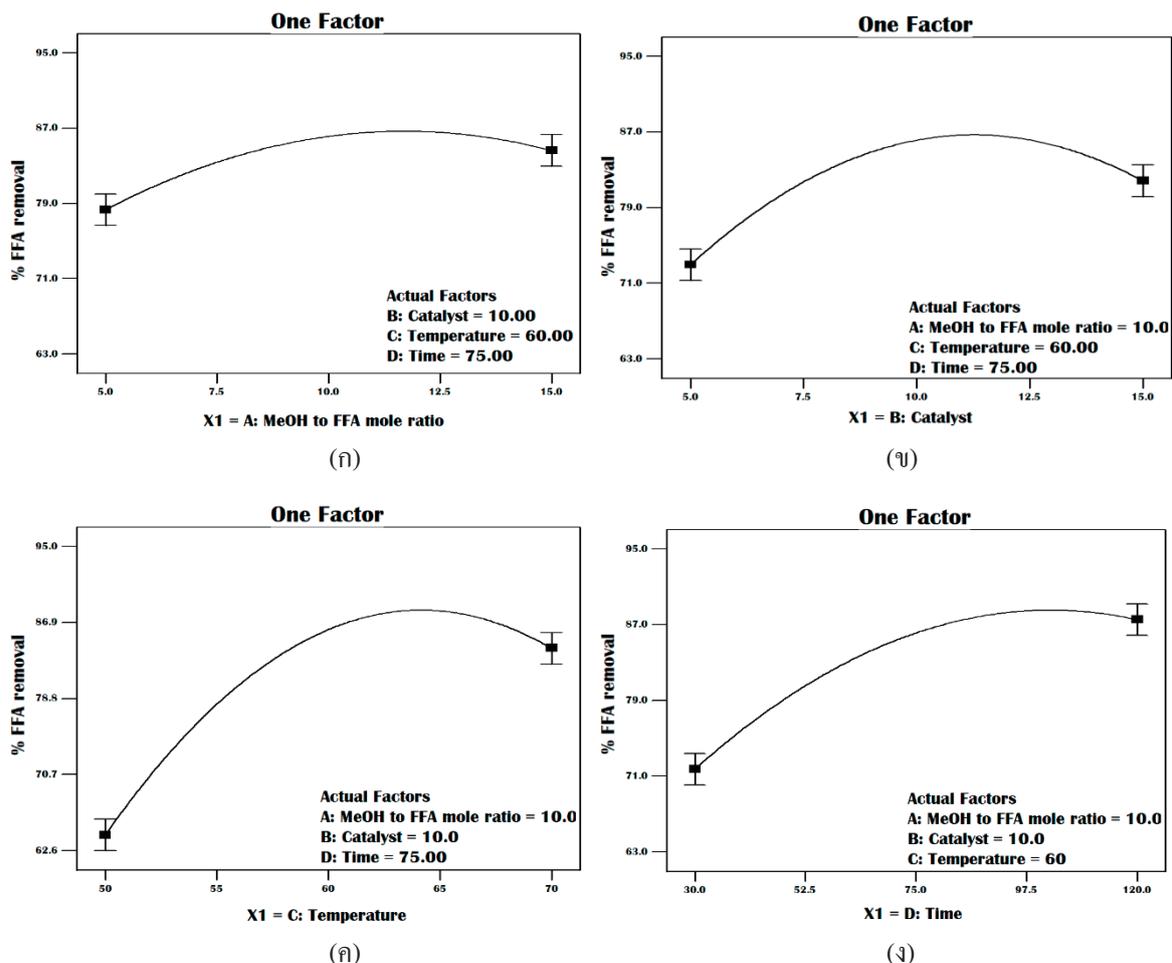
กล่าวคือ ถ้าหน้าสัมประสิทธิ์เป็นเครื่องหมายบวก แสดงว่าตัวแปรอิสระนั้นแปรผันตรงกับค่าตอบสนอง แต่ในทางกลับกันถ้าหน้าสัมประสิทธิ์เป็นเครื่องหมายลบ แสดงว่าตัวแปรอิสระนั้นแปรผกผันกับค่าตอบสนอง ซึ่งผลจากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่สกัดจากกากกาแฟ พบว่า เมื่อพิจารณาเฉพาะอิทธิพลหลัก (Main Effect) ลำดับของปัจจัยที่มีนัยสำคัญที่สุดต่อ % FFA Removal คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนเชิง โมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ตามลำดับ โดยตัวแปรอิสระทั้ง 4 ปัจจัยจะมีค่าแปรผันตรงต่อค่าตอบสนอง

2. อิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อการลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ

การศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อประสิทธิภาพในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟ ทำได้โดยการสร้างกราฟสำหรับแสดงผลที่เกิดขึ้นจากปัจจัยหลัก (Main Effect) และปฏิสัมพันธ์สองตัวแปร (Two Way Interaction Effect) ต่อ % FFA Removal ซึ่งการสร้างกราฟเพื่อแสดงผลของ Main Effect และ Two Way Interaction จะทำการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรในช่วงที่ศึกษาเพียงตัวแปรเดียว และสองตัวแปร ตามลำดับ ในขณะที่ตัวแปรอื่น ๆ จะทำการกำหนดให้คงที่ไว้ที่ค่ากลาง ซึ่งความชันของเส้นกราฟที่ได้แสดงถึงระดับความมีนัยสำคัญของอิทธิพลของตัวแปรนั้น ๆ [9] ต่อ % FFA Removal กล่าวคือถ้าเส้นกราฟของตัวแปรใดมีความชันสูงสุดจะมีอิทธิพลต่อปริมาณของ % FFA Removal สูงสุดเช่นกัน

2.1 อิทธิพลของปัจจัยหลัก (Main Effect) ต่อการลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ

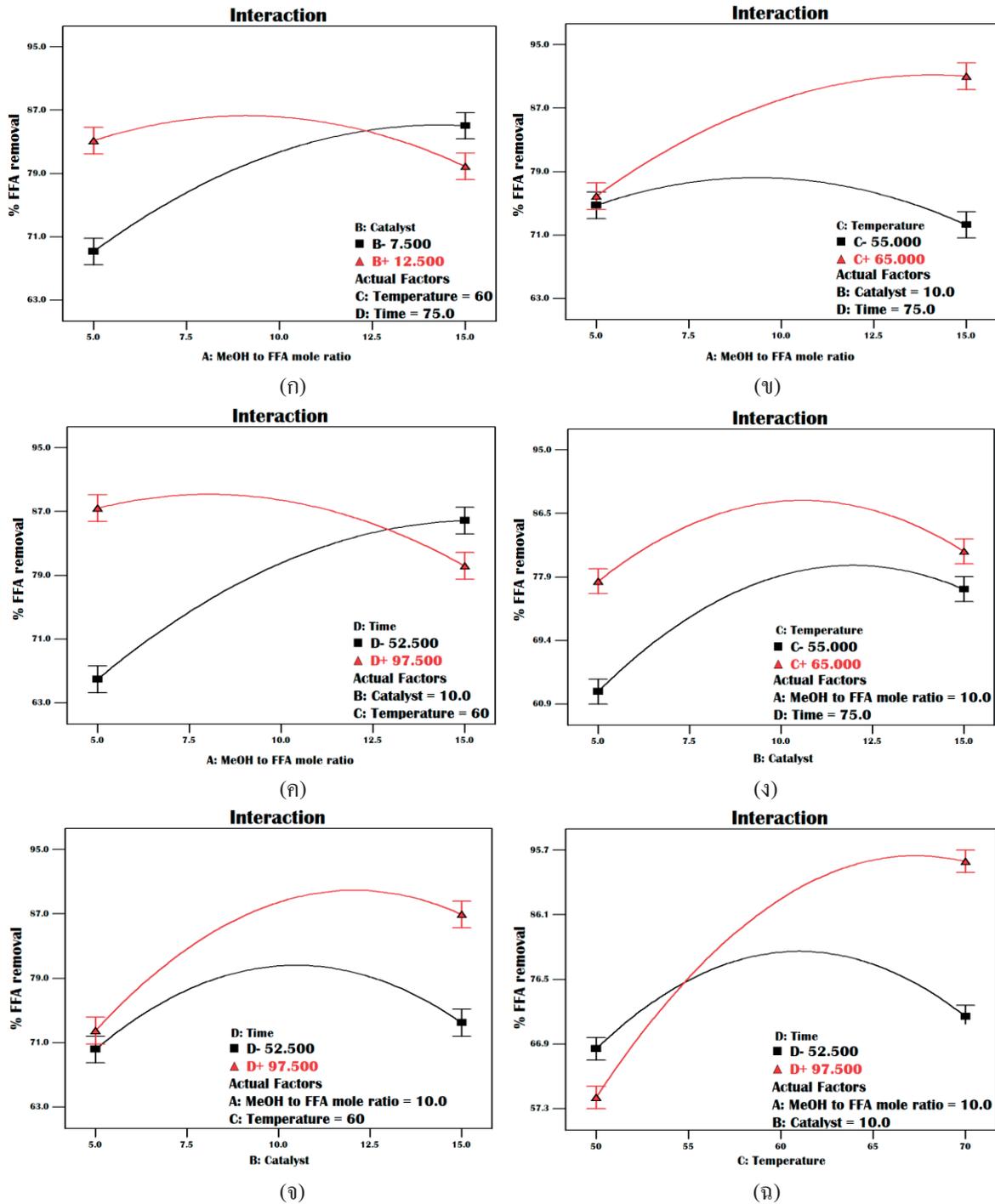
การศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักต่อการลดปริมาณของกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่สกัดได้จากกากกาแฟด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นดังแสดงในภาพที่ 1(ก) - 1(ง) ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์อิทธิพลของแต่ละปัจจัยพบว่า เมื่อปัจจัยของอัตราส่วนเชิง โมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ (ภาพที่ 1(ก)) เพิ่มขึ้นจาก 5.0 เป็น 11.7 ส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 78.3 % เป็น 86.6 % และเมื่ออัตราส่วนเชิง โมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เพิ่มขึ้นสูงกว่า 12.5 ส่งผลให้ปริมาณของ % FFA Removal มีค่าลดลง เนื่องจากอัตราส่วนของเมทานอลที่สูงเกินไปทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่าลดลงจึงส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา [10] ส่วนปัจจัยของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาพที่ 1(ข)) จะส่งผลให้ % FFA Removal เพิ่มขึ้นจาก 72.9 % เป็น 86.8 % เมื่อปริมาณตัวเร่งเพิ่มขึ้นจาก 5.0 % wt เป็น 11.3 % wt ซึ่งเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงเกินกว่านี้จะส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา Hydrolysis ของไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในน้ำมันเกิดเป็นกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น [11] ซึ่งสอดคล้องกับปัจจัยของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ภาพที่ 1(ง)) จึงส่งผลให้ % FFA Removal เพิ่มขึ้นจาก 71.7 % เป็น 88.7 % เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 30.0 นาที เป็น 104.2 นาที แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าลดลง เนื่องจากระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วยนั้น จะส่งผลให้เกิดการ Hydrolysis ของไตรกลีเซอไรด์เช่นเดียวกัน [12] นอกจากนี้ปัจจัยของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (ภาพที่ 1(ค)) แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 50°C เป็น 64°C จะทำให้ % FFA Removal เพิ่มขึ้นจาก 64.2 % เป็น 88.2 % และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นส่งผลในแง่ลบต่อปริมาณ % FFA Removal นั่นคือส่งผลให้ปริมาณของ % FFA Removal มีค่าลดลงอันเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่สูงเกินกว่า 64°C ซึ่งอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลนี้จะส่งผลให้เมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นระเหยกลายเป็นไอ แต่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดในเฟสของของเหลว ดังนั้นเมื่อเมทานอลส่วนใหญ่เกิดการระเหยกลายเป็นไอจึงทำให้เหลืออยู่ในเฟสของของเหลวเพียงเล็กน้อย จนส่งผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง [13]



ภาพที่ 1 ผลของ Main Effect (ก) อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ (ข) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ค) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (ง) เวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ % FFA Removal

2.2 อิทธิพลร่วมระหว่างปัจจัย (Two Way Interaction) ต่อการลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ

เนื่องจากอิทธิพลของปัจจัยร่วมสามารถส่งผลต่ออิทธิพลของปัจจัยหลักทำให้มีค่ามากขึ้นหรือลดลง ดังนั้นการพิจารณาอิทธิพลจากปัจจัยร่วมจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก ภาพที่ 2(ก) - 2(ง) แสดงผลกระทบที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับของสองปัจจัย โดยภาพที่ 2(ก) และ 2(ค) แสดงอิทธิพลร่วมระหว่างอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยเมื่อมีการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย ๆ ในขณะที่มีการเพิ่มอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ จะส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยาสูงๆ ในขณะที่มีการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Chai *et. al.* [14]



ภาพที่ 2 ผลของ Two Way Interaction Effect ต่อ % FFA Removal

ภาพที่ 2(ข) แสดงอิทธิพลร่วมระหว่างอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 55°C ส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าต่ำ แต่เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65°C ส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลจากการที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ทำให้พลังงานที่โมเลกุลได้รับมีค่าน้อยกว่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เพียงเล็กน้อย อีกทั้งปริมาณของ MeOH ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงด้วย ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Charoenchairakool *et. al.* [15] ภาพที่ 2(ง) และ 2(จ) แสดงอิทธิพลร่วมระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

เพิ่มขึ้นจาก 5.0 % wt เป็น 10.0 % wt ส่งผลให้ % FFA Removal มีค่าเพิ่มขึ้น และค่อย ๆ ลดลงเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงกว่า 10.0 % wt โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เกิดการไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในน้ำมันกลายเป็นกรดไขมันอิสระ [16] ภาพที่ 2(จ) แสดงอิทธิพลร่วมระหว่างอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยพบว่า % FFA Removal มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา แต่เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงเกินกว่าจุดเดือดของเมทานอลส่งผลให้ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาลดลง

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ปีเลชัน โดยใช้วิธีการออกแบบการทดลองแบบ CCD ผลการศึกษาที่ได้พบว่าการลดปริมาณของกรดไขมันอิสระเป็นผลมาจากทั้งอิทธิพลของปัจจัยหลัก และอิทธิพลร่วมระหว่างปัจจัย โดยลำดับความสำคัญของปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการลดปริมาณกรดไขมันอิสระจากมากไปน้อย ได้แก่ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระ ตามลำดับ

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ กองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยทักษิณ ประเภททุนพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559 ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Phimsen, S., Kiatkittipong, W., Yamada, H., Tagawa, T., Kiatkittipong, K., Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S. (2016). "Oil Extraction from Spent Coffee Grounds for Bio-Hydrotreated Diesel Production", **Energy Conversion and Management**. 126, 1028-1036.
- [2] Somnuk, K., Eawlex, P. and Prateepchaikul, G. (2017). "Optimization of Coffee Oil Extraction from Spent Coffee Grounds using Four Solvents and Prototype-Scale Extraction using Circulation Process", **Agriculture and Natural Resources**. 51(3), 181-189.
- [3] Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kroger, M. and Kaltschmitt. (2012). "Oil Extraction from Spent Coffee Grounds as a Renewable Source for Fatty Acid Methyl Ester Manufacturing", **Fuel**. 96, 70-76.
- [4] de Melo, M.M.R., Barbosa, H.M.A., Passos, C.P. and Silva, C.M. (2014). "Supercritical Fluid Extraction of Spent Coffee Grounds: Measurement of Extraction Curves, Oil Characterization and Economic Analysis", **The Journal of Supercritical Fluids**. 86, 150-159.
- [5] Vardon, D.R., Moser, B.R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R.L., Strathmann, T.J., Rajagopalan, K. and Sharma, B.K. (2013). "Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil and Biochar", **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. 1, 1286-1294.
- [6] Haile, M. (2014). "Integrated Volatilization of Spent Coffee Grounds to Biofuels", **Biofuel Research Journal**. 2, 65-69.

- [7] Mueanmas, C. and Nikhom, R. (2017). “Feasibility Study of Biodiesel Production from Waste Coffee Grounds Oil”, **Thaksin University Journal (Special Issue)**. 20(3), 201-210.
- [8] American Oil Chemists’ Society. (2009). **AOCS Official Method Ca 5a-40 Free Fatty Acid** (Online). Retrieved 24 April 2018, from <https://scribd.com/document/270517200/Ca-5a-40-FFA>.
- [9] Bimakr, M., Rahman, R.A., Taip, F.S., Adzahan, N.M., Sarker, Md.Z.I. and Ganjloo, A. (2013). “Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Seed Oil from Winter Melon (Benincasa Hispida) and Its Antioxidant Activity and Fatty Acid Composition”, **Molecules**. 18, 997-1014.
- [10] Li, Y., Hu, S., Cheng, J. and Lou, W. (2014). “Acidic Ionic Liquid-Catalyzed Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Synthesis”, **Chinese Journal of Catalysis**. 35(3), 396-406.
- [11] Rahman, M.A., Aziz, M.A., Al-khulaidi, R.A., Sakib, N. and Islam, M. (2017). “Biodiesel Production from Microalgae Spirulina Maxima by Two Step Process: Optimization of Process Variable”, **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**. 10, 140-147.
- [12] Takisawa, K., Kanemoto, K., Miyazaki, T. and Kitamura, Y. (2013). “Hydrolysis for Direct Esterification of Lipids from Wet Microalgae”, **Bioresource Technology**. 144, 38-43.
- [13] Suwito, S., Dragone, G., Sulisty, H., Murachman, B., Purwono, S. and Teixeira, J. (2012). “Optimization of Pretreatment of Jatropha Oil with High Free Fatty Acids for Biodiesel Production”, **Frontiers of Chemical Science and Engineering**. 6(2), 210-215.
- [14] Chai, M., Tu, Q., Lu, M. and Yang, J. (2014). “Esterification Pretreatment of Free Fatty Acid in Biodiesel Production from Laboratory to Industry”, **Fuel Processing Technology**. 125, 106-113.
- [15] Charoenchaitrakool, M. and Thienmethangkoon, J. (2011). “Statistical Optimization for Biodiesel Production from Waste Frying Oil Through Two-Step Catalyzed Process”, **Fuel Processing Technology**. 92, 112-118.
- [16] Ajala, E. O., Aberuagba, F., Olaniyan, A.M., Ajala, M.A. and Sunmonu, M. O. (2017). “Optimization of a Two Stage Process for Biodiesel Production from Shea Butter using Response Surface Methodology”, **Egyptian Journal of Petroleum**. 26, 943-955.