

ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา
ภายใต้สภาวะที่มีการแยกน้ำ



นางสาวนงพงา กงสิทธิ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF GLYCEROL WITH LAURIC ACID
UNDER WATER REMOVAL CONDITION

Miss Nongpa-nga Kongsit



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริก

แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีการแยกน้ำ

โดย

นางสาวนงพงา กงสิทธิ์

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรมา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สีรุ่ง ปริษานนท์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร.นริศรา ทองบุญชู)

นางพงา กงสิทธิ์ : ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่ง
 ปฏิกริยาภายใต้สภาวะที่มีการแยกน้ำ (NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF
 GLYCEROL WITH LAURIC ACID UNDER WATER REMOVAL CONDITION) อ.ที่
 ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ. ดร.เจตศักดิ์ ไชยคุนา, 83 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้
 ตัวเร่งปฏิกริยา โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะชนิดถังกวนด้วยความเร็วรอบการปั่นกวน
 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 180 200 และ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล
 ต่อกรดลอริก 1:1 2:1 4:1 และ 6:1 พร้อมทั้งเปรียบเทียบการแยกน้ำและไม่แยกน้ำในระหว่าง
 เกิดปฏิกริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริก
 สามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา การเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล
 ต่อกรดลอริกทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น อุณหภูมิไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างมี
 นัยสำคัญต่อร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีน แต่ร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีค่าเพิ่มขึ้น
 อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิด
 ของไดลอรีนและไตรลอรีนมีค่าลดลง และการแยกน้ำในระหว่างเกิดปฏิกริยาทำให้ร้อยละการ
 เปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีแนวโน้ม
 ลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5570545021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: LAURIC ACID / GLYCEROL / MONOGLYCERIDE / MONOLAURIN /
ESTERIFICATION OF GLYCEROL / NON-CATALYTIC ESTERIFICATION

NONGPA-NGA KONGSIT: NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF GLYCEROL WITH
LAURIC ACID UNDER WATER REMOVAL CONDITION. ADVISOR: DR.JIRDSAK
TSCHEIKUNA, Ph.D., 83 pp.

This research is a study on non-catalytic esterification of glycerol with lauric acid. The experiments were conducted in a batch stirred tank reactor with an agitation speed of 800 rpm. The temperatures of 180, 200 and 220 degrees Celsius, glycerol to lauric acid molar ratios of 1:1, 2:1, 4:1 and 6:1 as well as the comparison between with and without water removal during the reaction were investigated. The results demonstrated that the esterification of glycerol with lauric acid can proceed without using catalyst. The increase in temperatures and molar ratios of glycerol to lauric acid resulted in an increase in lauric acid conversion. Temperatures did not significantly affect the monolaurin selectivity but monolaurin selectivity significantly increased with the increase in glycerol to lauric acid molar ratios, while diglyceride and triglyceride selectivity decreased. And water removal during the reaction increased the lauric acid conversion. However, monolaurin selectivity tended to decrease.

Department: Chemical Engineering

Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering

Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีต้องกราบขอบพระคุณอาจารย์ ดร. เจตศักดิ์ ไซยคุนา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาอันเป็นประโยชน์และชี้แนะแนวทางการแก้ปัญหา ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ทำให้งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรวัช ประธานกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สีรุ่ง ปรีชานนท์ และอาจารย์ ดร.นริศรา ทองบุญชู กรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะอันเป็นประโยชน์ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ อบรมสั่งสอนและชี้แนะแนวทาง ตลอดจนให้คำแนะนำต่างๆ อันเป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.กฤษยาพร ทินกร และคุณรามนรี เนตรวิเชียร ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางอันเป็นประโยชน์ รวมถึงให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ตลอดการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในห้องปฏิบัติการโพลิโอเคมีคอลทุกคนที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลัง คอยให้คำปรึกษา ให้กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญรูป	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี	4
2.2 กลีเซอรอล	5
2.3 กรดไขมัน	7
2.4 สารลดแรงตึงผิว	10
2.5 โมโนกลีเซอไรด์	12
2.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์	14
2.7 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	18
2.8 จลนพลศาสตร์เคมี	19
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	20
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลกระทบของน้ำในระบบต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	24

บทที่ 3 การทดลองและการวิเคราะห์.....	26
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.2 วิธีการทดลอง.....	27
3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	29
3.4 การคำนวณที่เกี่ยวข้อง.....	35
3.5 การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง.....	40
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	41
4.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา.....	41
4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกริยา.....	45
4.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก.....	49
4.4 ผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบในระหว่างทำปฏิกริยา.....	52
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	58
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	58
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	58
รายการอ้างอิง.....	59
ภาคผนวก.....	66
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง.....	67
ภาคผนวก ข ผลการทดลองผลกระทบของอุณหภูมิ.....	69
ภาคผนวก ค ผลการทดลองผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก.....	72
ภาคผนวก ง ผลการทดลองผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบ.....	75
ภาคผนวก จ กราฟมาตรฐานของโมโนลอรีน ไดลอรีน และไตรลอรีน.....	81
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	83

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส [35].....	6
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่พบในธรรมชาติ [39, 40].....	8
ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่พบในธรรมชาติ [39, 40].....	8
ตารางที่ 2.4 ค่า HLB ของสารลดแรงตึงผิวและการประยุกต์ใช้งาน [42]	11
ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบร้อยละโดยมวลของโม่โนกลีเซอไรด์ [50].....	17
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ผล	26
ตารางที่ 3.2 สภาวะในการทดลอง	29
ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี	30
ตารางที่ 3.4 ค่า retention time ของสารมาตรฐานจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี.....	30
ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์กลีเซอไรด์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง.....	32
ตารางที่ 3.6 ค่า retention time ของสารมาตรฐานจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง.....	32
ตารางที่ 3.7 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมัน [14]	34
ตารางที่ 4.1 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล	47
ตารางที่ 4.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล.....	51
ตารางที่ 4.3 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุลกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 1:1	56
ตารางที่ 4.4 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุลกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกมากกว่า 1:1.....	56
ตารางที่ ก-1 ความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง (experimental error).....	67

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน [7]	1
รูปที่ 2.1	โครงสร้างของกลีเซอรอล.....	5
รูปที่ 2.2	ตัวอย่างโครงสร้างของกรดไขมันชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว.....	9
รูปที่ 2.3	ลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภทต่างๆ [27]	10
รูปที่ 2.4	ลักษณะและประเภทของอิมัลชัน	12
รูปที่ 2.5	โครงสร้างของอัลฟาและเบต้าโมโนกลีเซอไรด์	13
รูปที่ 2.6	โครงสร้างของโมโนลอริน.....	13
รูปที่ 2.7	ปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [50].....	15
รูปที่ 2.8	ปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของเมทิลเอสเทอร์ [50]	16
รูปที่ 2.9	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอล [52]	17
รูปที่ 2.10	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	18
รูปที่ 3.1	แผนผังการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	27
รูปที่ 3.2	ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะชนิดถังกวน	28
รูปที่ 3.3	โครมาโทแกรมแสดงการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของสารตั้งต้น	31
รูปที่ 3.4	ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของกลีเซอไรด์.....	32
รูปที่ 3.5	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์หน้าด้วยเทคนิคการไทเทรต Karl Fischer.....	34
รูปที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง แบบวัฏภาคย้อนกลับ.....	42
รูปที่ 4.2	องค์ประกอบของสารตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยา	42
รูปที่ 4.3	กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตนเองของกรดไขมัน (Minami และ Saka, 2006) [57].....	43
รูปที่ 4.4	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและกรดลอริกที่เวลาต่างๆ.....	44
รูปที่ 4.5	ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก	46

รูปที่ 4.6	แผนผังทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส (Liao และคณะ, 2010) [52].....	48
รูปที่ 4.7	ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก.....	49
รูปที่ 4.8	ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 (W คือ มีการแยกน้ำ)	53
รูปที่ 4.9	ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 2:1 (W คือ มีการแยกน้ำ)	54
รูปที่ 4.10	ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 4:1 และ 6:1 (W คือ มีการแยกน้ำ)	54
รูปที่ จ-1	กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของโมโนลอริน	81
รูปที่ จ-2	กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของไดลอริน	81
รูปที่ จ-3	กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของไตรลอริน	82

บทที่ 1

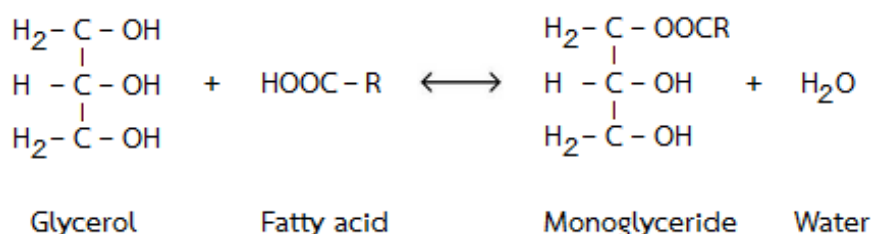
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

โมโนกลีเซอไรด์ (monoglycerides) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดหนึ่งซึ่งมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยา อาหาร และเครื่องสำอาง โดยทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ [1] และเป็นสารให้ความชุ่มชื้นแก่ผิวในผลิตภัณฑ์ดูแลสุขภาพ รวมถึงเป็นสารหล่อลื่นสำหรับอุตสาหกรรมพลาสติก [2] นอกจากนี้โมโนกลีเซอไรด์บางชนิด เช่น โมโนลอรีน (monolaurin) ยังสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ [3]

การผลิตโมโนกลีเซอไรด์ในระดับอุตสาหกรรม สามารถผลิตได้จาก 2 ปฏิกิริยาหลัก ได้แก่ ปฏิกิริยากลีเซอโรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ชนิดกรดแก่หรือเบสแก่ เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง 220-250 องศาเซลเซียส [4, 5] อย่างไรก็ตาม การผลิตโมโนกลีเซอไรด์จากทั้งสองปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมโนกลีเซอไรด์ประมาณร้อยละ 40-60 โดยมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ร่วมด้วย [6]

แม้ว่าโมโนกลีเซอไรด์สามารถสังเคราะห์ได้จากไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมัน แต่การเริ่มต้นจากกรดไขมันโดยผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากช่วยลดการเปื้อนบนแหล่งอาหารของมนุษย์แทนการใช้ไขมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยตรง อีกทั้งยังสามารถกำหนดชนิดของโมโนกลีเซอไรด์ผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ซึ่งชนิดของโมโนกลีเซอไรด์ที่สังเคราะห์ได้จะแปรเปลี่ยนตามชนิดของกรดไขมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน [7]

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายทั้งแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยระบบที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระบบที่น่าสนใจเพราะเป็นระบบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่ก่อให้เกิดของเสียอันตรายจากกระบวนการสังเคราะห์ มีเพียงน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปฏิกิริยา และเนื่องจากไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงช่วยลดต้นทุน ลดขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซับซ้อนและลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ อีกทั้งไม่ทำให้เกิดการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาลงในผลิตภัณฑ์ แต่งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohols) เช่น เมทานอล และเอทานอลกับกรดไขมันชนิดต่างๆ [8-16] มีงานวิจัยเพียงจำนวนน้อยเท่านั้นที่ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิแอลกอฮอล์ (polyalcohol) เช่น กลีเซอรอล

Molinerо และคณะ (2013) [17] ทำการทดลองเพื่อศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดซินนามิกและกรดพาราเมททอกซีซินนามิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันสามารถเกิดขึ้นได้แม้ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดลองของ Moquin และ Temelli (2008) [18] เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจนในสถานะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้นอกจากนี้ยังพบอีกว่าความดันและชนิดของตัวกลางไม่ส่งผลกระทบต่อการศึกษาปฏิกิริยา

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ปฏิกิริยาจึงถูกจำกัดด้วยภาวะสมดุล [19] การแยกน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ออกจากระบบ มีความเป็นไปได้ที่จะผลักดันปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้าและทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น

งานวิจัยนี้เป็นศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลกระทบต่อการศึกษาปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก พร้อมทั้งเปรียบเทียบระหว่างกรณีที่มีการแยกน้ำและไม่แยกน้ำออกจากระบบ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.2.2 ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก
- 1.2.3 เปรียบเทียบผลกระทบของการแยกน้ำและไม่แยกน้ำออกจากระบบ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

- 1.3.1 สารตั้งต้น ได้แก่ กลีเซอรอลและกรดลอริก
- 1.3.2 ปริมาตรรวมของสารในระบบ ได้แก่ 800 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- 1.3.3 ความเร็วรอบการปั่นกวน ได้แก่ 800 รอบต่อนาที
- 1.3.4 อุณหภูมิ ได้แก่ 180 200 และ 220 องศาเซลเซียส
- 1.3.5 อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก ได้แก่ 1:1 2:1 4:1 และ 6:1
- 1.3.6 การแยกน้ำออกจากระบบ ได้แก่ มีการแยกน้ำ และไม่แยกน้ำ
- 1.3.7 เวลาในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 0 ถึง 480 นาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์และควบคุมกระบวนการผลิตโมโนกลีเซอไรต์ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับกรดไขมันชนิดต่างๆ รวมถึงแนวคิดสำคัญที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยนี้

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมเคมีเป็นอย่างมาก ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันมีการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันทั้งแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถใช้ได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์

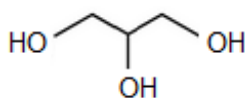
การสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันโดยทั่วไปนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากสารในระบบอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย แต่มีข้อเสียคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานใหม่ทำได้ยาก [20] นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ยังส่งผลทำให้มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้น ให้อายุผลได้ (yield) ของโมโนกลีเซอไรด์ที่ค่อนข้างต่ำ ผลิตภัณฑ์ไม่มีคุณภาพเท่าที่ควร เช่น เกิดสี กลิ่น และรสชาติที่ไม่พึงประสงค์ [21] รวมถึงปัญหาเรื่องการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ [22] และปัญหาการใช้พลังงานที่ค่อนข้างสูง [23]

จากข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ จึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่พยายามศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อมาทดแทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิม เช่น การใช้เอนไซม์ไลเปส (lipase) [23-25] ซึ่งมีข้อดีคือ ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง ลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ช่วยเพิ่มอายุผลได้ของโมโนกลีเซอไรด์ ทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพที่ดีขึ้น และลดการใช้พลังงานลงได้ [25] แต่การใช้เอนไซม์ยังมีข้อจำกัดคือ การเตรียมเอนไซม์มีความยุ่งยากซับซ้อน ต้องใช้ต้นทุนสูง และเอนไซม์มีการเสถียรภาพได้ การนำเอนไซม์กลับมาใช้งานใหม่จึงทำได้ยาก อีกทั้งต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน [26, 27]

ด้วยข้อจำกัดของการใช้เอนไซม์ ต่อมาจึงมีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [28-31] ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานได้ใหม่ อีกทั้งสามารถเพิ่มค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของโมโนกลีเซอไรด์ได้ [32] แต่อย่างไรก็ตามเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยายังคงต้องมีกระบวนการในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดสามารถเสื่อมสภาพได้ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการปนเปื้อนลงในผลิตภัณฑ์ [18, 33] หรืออาจเกิดโค้ก (coking) เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [34] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ลดลง

นอกจากงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่งานวิจัยส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นศึกษากับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิสายโซ่สั้น เช่น เมทานอล เอทานอล กับกรดไขมันชนิดต่างๆ มีงานวิจัยจำนวนน้อยเท่านั้นที่สนใจศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กลุ่มพอลิโอแอลหรือแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลหลายหมู่ เช่น กลีเซอรอล ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลกับกรดไขมันสามารถเกิดขึ้นได้เช่นเดียวกัน และเนื่องจากปัจจุบันผู้บริโภคมีความตระหนักถึงความปลอดภัยจากการบริโภคมากขึ้น ดังนั้นกระบวนการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยา อาหาร และเครื่องสำอางได้

2.2 กลีเซอรอล



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของกลีเซอรอล

กลีเซอรอล (glycerol) หรือ กลีเซอริน (glycerin) หรือ 1,2,3-propanetriol มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งภายในโครงสร้างประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) จำนวนสามหมู่ กลีเซอรอลจึงจัดเป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์ ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความหนืดสูง มีรสหวาน และสามารถละลายน้ำได้ดี โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่สำคัญของกลีเซอรอลแสดงได้ดังตารางที่ 2.1

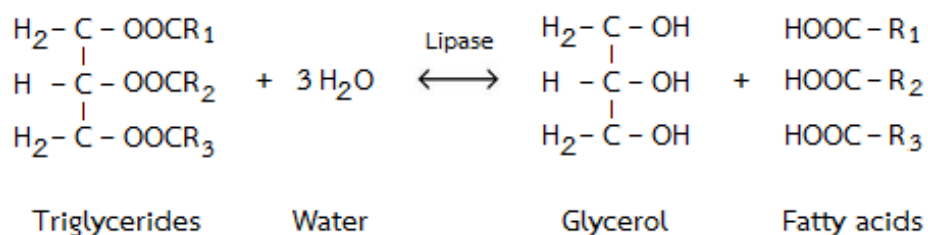
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส [35]

Chemical formula	C ₃ H ₅ (OH) ₃
Molecular mass (g/mol)	92.09382
Density (g/cm ³)	1.261
Viscosity (Pa.s)	1.5
Melting point (°C)	18.2
Boiling point (°C)	290
Food energy (kcal/g)	4.32
Flash point (°C, closed cup)	160
Surface tension (mN/m)	64.00

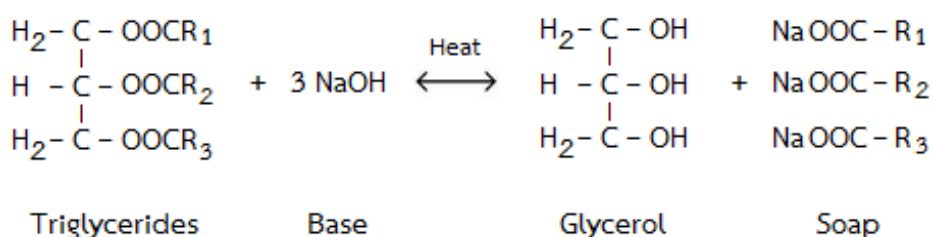
เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นสารที่ไม่มีพิษ อีกทั้งมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่หลากหลาย จึงมีการประยุกต์ใช้งานกลีเซอรอลอย่างกว้างขวาง โดยกลีเซอรอลสามารถทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ ตัวทำละลาย สารให้ความหวาน สารให้ความหนืด สารกันบูดในยา อาหารและเครื่องดื่ม สารให้ความชุ่มชื้นแก่ผิวในผลิตภัณฑ์ดูแลสุขภาพ เครื่องสำอางและผลิตภัณฑ์อาบน้ำ ตลอดจนทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นและสารเติมแต่งในพลาสติกเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น [35, 36]

กลีเซอรอลเป็นสารที่มีอยู่ตามธรรมชาติโดยเป็นโครงสร้างหลักในโมเลกุลของน้ำมันและไขมัน (ไตรกลีเซอไรด์) โดยทั่วไปกลีเซอรอลสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาหลัก 3 ปฏิกิริยา ดังนี้

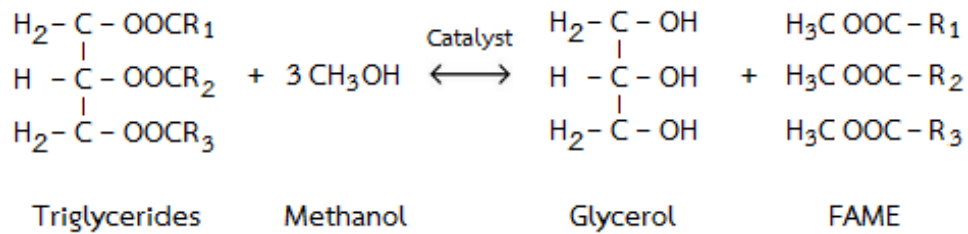
1) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis)



2) ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (saponification)



3) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)



ปัจจุบันมีการผลิตไบโอดีเซล (fatty acid methyl esters, FAME) เป็นจำนวนมาก ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลแต่ละครั้งจะให้กลีเซอรอลดิบเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ [37] ส่งผลทำให้กลีเซอรอลดิบมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น โดยกลีเซอรอลดิบจะมีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 70-80 ซึ่งยังไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ดังนั้นก่อนการค้าขายในเชิงพาณิชย์จึงต้องมีกระบวนการกลั่นเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้สูงประมาณร้อยละ 95.5-99 [35]

อย่างไรก็ตามกลีเซอรอลที่ผ่านกระบวนการกลั่นแล้ว ยังคงมีราคาที่ไม่สูงมากนัก และการนำกลีเซอรอลไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ ยังมีอัตราที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการเพิ่มปริมาณของกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ส่งผลทำให้กลีเซอรอลล้นตลาด [38] การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นสารเคมีชนิดต่างๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้นจึงเป็นแนวคิดที่น่าสนใจ และเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลภายในโครงสร้างของกลีเซอรอลมีความว่องไวจึงสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย กลีเซอรอลจึงกลายเป็นสารตั้งต้นที่มีความสำคัญมากสำหรับอุตสาหกรรมเคมีเพราะสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีชนิดอื่นๆ ได้อีกมากมาย เช่น โมโนกลีเซอไรด์ (monoglycerides) กรดอะคริลิก (acrylic acid) กลีเซอรอลคาร์บอเนต (glycerol carbonate) กลีเซอรอลดีไฮด์ (glyceroldehyde) และ 1,2-โพรเพนไดออล (1,2-propanediol) เป็นต้น

2.3 กรดไขมัน

กรดไขมัน (fatty acids) เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งซึ่งมีโครงสร้างประกอบด้วยโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนแบบโซ่เปิด (aliphatic hydrocarbon) โดยที่ปลายสายโซ่มีหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid, -COOH) จำนวนอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่ส่งผลต่อสมบัติของกรดไขมัน โดยกรดไขมันที่พบตามธรรมชาติจะมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนตั้งแต่ 4 ถึง 22 อะตอม แต่ที่พบมากที่สุดคือ 18 อะตอม [39] และจำนวนอะตอมของคาร์บอนที่พบส่วนใหญ่จะเป็นจำนวนคู่ เนื่องจากจากกระบวนการชีวสังเคราะห์ของกรดไขมันเกิดจากการเพิ่มจำนวนโมเลกุลของกรดอะซิติก (acetic acid) ซึ่งมีจำนวนอะตอมของคาร์บอน 2 อะตอม นอกจากจำนวนอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนจะทำให้เกิดกรดไขมันชนิดต่างๆ กันแล้ว ลักษณะการสร้างพันธะระหว่าง

อะตอมของคาร์บอนก็ส่งผลทำให้กรดไขมันมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป กรดไขมันที่พบตามธรรมชาติ จึงมีมากมายหลากหลายชนิด โดยสามารถแบ่งกรดไขมันออกเป็น 2 ประเภทหลัก ได้แก่ กรดไขมันชนิดอิ่มตัว และกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว

2.3.1 กรดไขมันชนิดอิ่มตัว (saturated fatty acids) เป็นกรดไขมันที่มีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด กรดไขมันชนิดอิ่มตัวมีสมบัติแข็งตัวง่าย มีจุดหลอมเหลวสูง ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ จึงไม่เหม็นหืนง่าย ตัวอย่างของกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่พบในธรรมชาติแสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่พบในธรรมชาติ [39, 40]

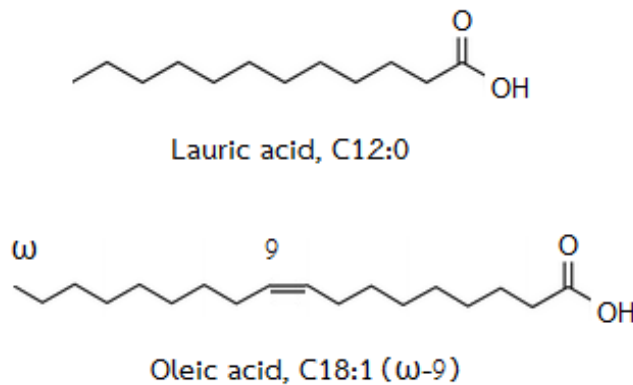
กรดไขมัน	ชื่อสามัญ	แหล่งที่พบ
C4:0	Butyric acid	นม เนย
C6:0	Caproic acid	น้ำมันและไขมันสัตว์
C8:0	Caprylic acid	นม น้ำมันมะพร้าว
C10:0	Capric acid	นม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันเมล็ดในปาล์ม
C12:0	Lauric acid	นม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันเมล็ดในปาล์ม
C14:0	Myristic acid	เนย ไข่สัตว์ น้ำมันมะพร้าว น้ำมันเมล็ดในปาล์ม
C16:0	Palmitic acid	ไข่สัตว์ น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันเมล็ดในปาล์ม
C18:0	Stearic acid	ไข่สัตว์ น้ำมันปาล์ม น้ำมันเมล็ดในปาล์ม

2.3.2 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acids) เป็นกรดไขมันที่มีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนบางพันธะเป็นพันธะคู่ ส่งผลทำให้กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีจุดหลอมเหลวต่ำ แข็งตัวยาก และเนื่องจากพันธะคู่มีความว่องไวจึงสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศทำให้เกิดการเหม็นหืนได้ง่าย ตัวอย่างของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวแสดงได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่พบในธรรมชาติ [39, 40]

กรดไขมัน	ชื่อสามัญ	แหล่งที่พบ
C12:4 (ω -6)	Arachidonic acid	น้ำมันถั่วลิสง
C16:1 (ω -7)	Palmitoleic acid	น้ำมันพีชและน้ำมันสัตว์
C18:1 (ω -9)	Oleic acid	น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันมะกอก น้ำมันปาล์ม
C18:2 (ω -6)	Linoleic acid	น้ำมันงา น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน
C18:3 (ω -3)	Linolenic acid	น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันเมล็ดเรพ น้ำมันถั่วเหลือง

เนื่องจากกรดไขมันมีมากมายหลากหลายชนิด แต่ละชนิดมีชื่อและสูตรโครงสร้างที่ซับซ้อนเพื่อความสะดวกในการเรียกชื่อ จึงมีระบบสัญลักษณ์ซึ่งแสดงจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่อจำนวนพันธะคู่ในโครงสร้างของกรดไขมัน ตัวอย่างเช่น C12:0 ใช้แทนกรดลอริก ซึ่งหมายถึงกรดไขมันที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวน 12 อะตอม โดยที่ทุกอะตอมของคาร์บอนเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเดี่ยวทั้งหมด และ C18:1(ω -9) ใช้แทนกรดโอเลอิก ซึ่งหมายถึงกรดไขมันที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวน 18 อะตอม และภายในสายโซ่มีพันธะคู่ 1 พันธะ และสัญลักษณ์ (ω -9) หมายถึงพันธะคู่อยู่ตรงอะตอมคาร์บอนตำแหน่งที่ 9 นับจากปลายสายโซ่ของกรดไขมันที่มีหมู่เมทิล (methyl group, $-\text{CH}_3$) ตัวอย่างโครงสร้างของกรดไขมันชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวแสดงได้ดังรูปที่ 2.2



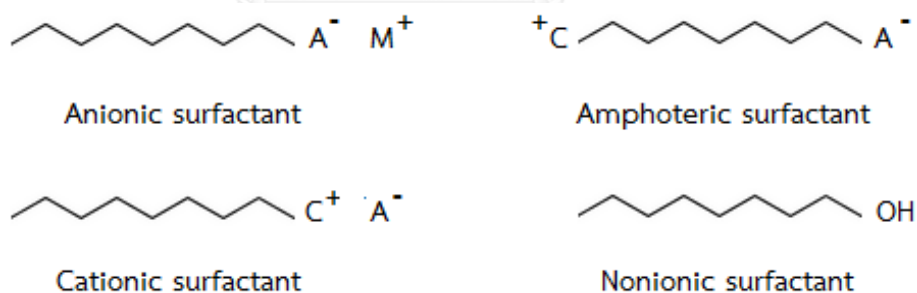
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างโครงสร้างของกรดไขมันชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว

เนื่องด้วยสภาพภูมิอากาศที่เอื้ออำนวย ทำให้ประเทศไทยมีการเพาะปลูกมะพร้าวและปาล์ม น้ำมันเป็นจำนวนมาก แต่กรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ส่วนใหญ่เป็นกรดไขมันชนิดอิ่มตัวซึ่งไม่เหมาะสมต่อการบริโภค เนื่องจากเป็นสาเหตุทำให้เกิดโรคหลอดเลือดหัวใจและหลอดเลือดสมองตีบตันได้ อย่างไรก็ตามกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและสารเคมีได้หลากหลายชนิด เช่น กรดลอริก ซึ่งเป็นกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโมนอลอริน (monolaurin) เพื่อประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมยา อาหาร เครื่องสำอาง และพลาสติกได้

2.4 สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิว (surfactant) เป็นสารที่มีโครงสร้างประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ส่วนที่มีขั้วซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ (hydrophile) และส่วนที่ไม่มีขั้วซึ่งมีสมบัติชอบน้ำมัน (lipophile) โดยทั่วไป ส่วนที่ไม่มีขั้วจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งอาจเป็นแบบโซ่เปิด (aliphatic hydrocarbon) โซ่ปิด (alicyclic hydrocarbon) หรือแบบวงแหวนของเบนซีน (aromatic hydrocarbon) และส่วนที่มีขั้วจะมีหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยอะตอมของธาตุชนิดอื่นๆ เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ เป็นต้น

เมื่อพิจารณาตามสมบัติทางประจุไฟฟ้าสามารถแบ่งสารลดแรงตึงผิวออกเป็น 4 ประเภท ได้แก่ ประเภทที่มีประจุลบ (anionic surfactant) ประเภทที่มีประจุบวก (cationic surfactant) ประเภทที่มีทั้งประจุลบและประจุบวก (amphoteric surfactant) และประเภทที่ไม่มีประจุ (nonionic surfactant) [27] ซึ่งลักษณะโครงสร้างที่สำคัญของสารลดแรงตึงผิวแต่ละประเภทแสดงได้ดังรูปที่ 2.3 สำหรับสารลดแรงตึงผิวประเภทที่ไม่มีประจุ สภาพความมีขั้วเกิดจากการที่โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวมีอะตอมของธาตุชนิดอื่นซึ่งทำให้เกิดการกระจายตัวของกลุ่มอิเล็กตรอนที่แตกต่างกันสองบริเวณ (dipole) ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวประเภทที่ไม่มีประจุ เช่น โมโนกลีเซอไรด์



รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภทต่างๆ [27]

การพิจารณาว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดหนึ่งๆ มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานในลักษณะใดนั้น โดยทั่วไปจะพิจารณาจากค่าสัดส่วนระหว่างส่วนที่ชอบน้ำกับส่วนที่ชอบน้ำมัน (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) ที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้นๆ ซึ่ง Griffin (1954) ได้เสนอวิธีการคำนวณค่า HLB ของสารลดแรงตึงผิวประเภทที่ไม่มีประจุไว้ดังนี้

$$HLB = 20 \left(\frac{M_h}{M} \right) \quad (2.1)$$

โดยที่ M_n คือ มวลโมเลกุลของส่วนที่ชอบน้ำในโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว และ M คือ มวลโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด และเรียกสมการที่ 2.1 ว่า Griffin's method [41]

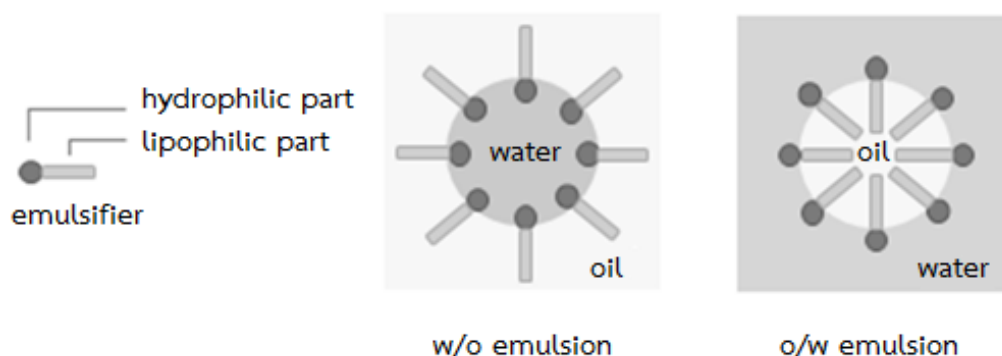
ค่า HLB มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 20 โดยสารที่ไม่ละลายน้ำหรือไม่มีส่วนที่ชอบน้ำอยู่ในโมเลกุลเลย จะมีค่า HLB เท่ากับ 0 และค่า HLB จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น ตามสัดส่วนของส่วนที่ชอบน้ำที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารนั้น สารที่มีค่า HLB สูงจะสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี ดังนั้นค่า HLB จึงเป็นค่าที่นำมาพิจารณาเพื่อกำหนดวัตถุประสงค์ของการนำสารลดแรงตึงผิวไปประยุกต์ใช้งาน ซึ่งค่า HLB ของสารลดแรงตึงผิวและการประยุกต์ใช้งานแสดงได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ค่า HLB ของสารลดแรงตึงผิวและการประยุกต์ใช้งาน [42]

ค่า HLB	การประยุกต์ใช้งาน
1-3	antifoaming
3-6	w/o emulsifier
7-9	wetting agent
8-18	o/w emulsifier
13-15	detergent
15-18	solubilizer

เมื่อทำการกวนผสมของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายเข้าด้วยกัน (two immiscible liquids) เช่น น้ำกับน้ำมัน จะเกิดของผสมที่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นหยดของเหลวขนาดเล็กหรืออนุภาคคอลลอยด์ที่เป็นวัฏภาคภายใน (internal or dispersed phase) กระจายตัวอยู่ในส่วนที่ต่อเนื่องเป็นเนื้อเดียวหรือวัฏภาคภายนอก (external or continuous phase) ซึ่งเรียกของผสมในลักษณะดังกล่าวว่า อิมัลชัน (emulsion) เมื่อหยุดการผสม ของเหลวทั้งสองชนิดจะค่อยๆ แยกตัวออกจากกันและเมื่อเวลาผ่านไปจะสังเกตเห็นเป็นสองวัฏภาคแยกออกจากกันอย่างชัดเจน เนื่องจากของเหลวทั้งสองชนิดมีความมีขั้วที่แตกต่างกัน แต่สำหรับกรณีที่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปด้วย จะพบว่าเมื่อเวลาผ่านไปของเหลวทั้งสองยังสามารถกระจายตัวอยู่ในลักษณะที่เป็นอิมัลชันได้โดยไม่เกิดการแยกวัฏภาค เราเรียกสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้อิมัลชันสามารถคงตัวหรือคงสภาพอยู่ได้ว่า อิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier)

เมื่อพิจารณาชนิดของของเหลวที่เป็นวัฏภาคภายในและวัฏภาคภายนอกสามารถแบ่งอิมัลชันออกเป็น 2 ประเภทหลัก ได้แก่ อิมัลชันประเภทน้ำในน้ำมัน และอิมัลชันประเภทน้ำมันในน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะและประเภทของอิมัลชัน

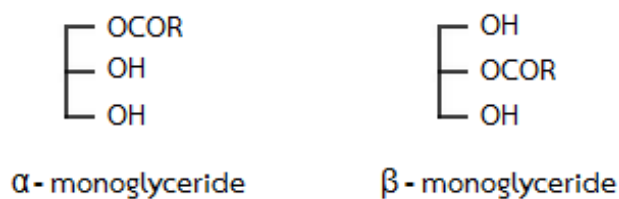
2.4.1 อิมัลชันประเภทน้ำในน้ำมัน (water-in-oil emulsion, w/o) เป็นอิมัลชันที่มีหยดของน้ำเป็นวัฏภาคภายในกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคภายนอกหรือวัฏภาคต่อเนื่องที่เป็นน้ำมัน เรียกอิมัลซิไฟเออร์ที่ทำให้เกิดอิมัลชันประเภทนี้เกิดการคงตัวว่า อิมัลซิไฟเออร์ชนิดน้ำในน้ำมัน (w/o emulsifier) ซึ่งอิมัลซิไฟเออร์ชนิดนี้จะมีค่า HLB อยู่ในช่วง 3 ถึง 6 เช่น โมโนลอรีน มีค่า HLB ประมาณ 5.2

2.4.2 อิมัลชันประเภทน้ำมันในน้ำ (oil-in-water emulsion, o/w) เป็นอิมัลชันที่มีหยดของน้ำมันเป็นวัฏภาคภายในกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคภายนอกหรือวัฏภาคต่อเนื่องที่เป็นน้ำ เรียกอิมัลซิไฟเออร์ที่ทำให้เกิดอิมัลชันประเภทนี้เกิดการคงตัวว่า อิมัลซิไฟเออร์ชนิดน้ำมันในน้ำ (o/w emulsifier) ซึ่งอิมัลซิไฟเออร์ชนิดนี้จะมีค่า HLB อยู่ในช่วง 8 ถึง 18

2.5 โมโนกลีเซอไรด์

โมโนกลีเซอไรด์ (monoglycerides) หรือโมโนเอซิลกลีเซอรอล (monoacylglycerols) เป็นสารประกอบเอสเทอร์ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของกลีเซอรอลสร้างพันธะเอสเทอร์กับโมเลกุลของกรดไขมันภายในโมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์จึงประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่มีขั้ว (polar part) จากโมเลกุลของกลีเซอรอลและส่วนที่ไม่มีขั้ว (non-polar part) จากโมเลกุลของกรดไขมัน ทำให้โมโนกลีเซอไรด์มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิว โดยจัดเป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทที่ไม่มีประจุ และมีการประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยา อาหาร เครื่องสำอาง และพลาสติก เป็นต้น

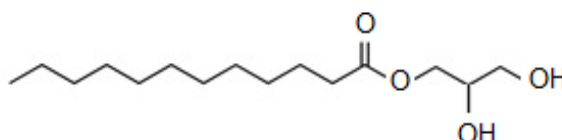
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของโมโนกลีเซอไรด์สามารถแบ่งโมโนกลีเซอไรด์ออกเป็น 2 ไอโซเมอร์ ได้แก่ อัลฟาโมโนกลีเซอไรด์ และเบต้าโมโนกลีเซอไรด์ โดยโมเลกุลของกรดไขมันจะสร้างพันธะเอสเทอร์กับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ภายในโมเลกุลของกลีเซอรอลตรงตำแหน่งที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของอัลฟาและเบต้าโมโนกลีเซอไรด์

โดยทั่วไปหมู่เอซิล (acyl group, RCO-) ซึ่งอยู่ภายในโมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์สามารถเกิดการเคลื่อนย้ายตำแหน่ง (acyl migration) ได้ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้โครงสร้างของโมโนกลีเซอไรด์สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาระหว่างสองไอโซเมอร์ได้ แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากอัลฟาโมโนกลีเซอไรด์มีโครงสร้างที่เสถียรกว่า จึงทำให้พบอัลฟาโมโนกลีเซอไรด์ในปริมาณที่มากกว่า โดยอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 92-95 ของโมโนกลีเซอไรด์ที่พบทั้งหมด [43] และเมื่อพิจารณาสมบัติการเป็นอิมัลซิไฟเออร์พบว่า อัลฟาโมโนกลีเซอไรด์มีความสามารถในการเป็นอิมัลซิไฟเออร์ที่ดีกว่าเบต้าโมโนกลีเซอไรด์ [44]

โมโนกลีเซอไรด์จัดเป็นสารเติมแต่งในอาหารที่ผ่านการรับรองว่าปลอดภัย (generally recognized as safe, GRAS) จากองค์การอาหารและยา (Food and Drug Administration, FDA) [24] และโมโนกลีเซอไรด์บางชนิดมีสมบัติพิเศษเฉพาะตัว เช่น โมโนลอรีน สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial activity) ได้



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของโมโนลอรีน

Dodecanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester หรือโมโนลอรีน (monolaurin) หรืออาจรู้จักในชื่ออื่น เช่น กลีเซอรอลโมโนลอเรท (glycerol monolaurate) หรือกลีเซอริลลอเรท (glyceryl laurate) เป็นโมโนกลีเซอไรด์ชนิดอิมัลซิไฟเออร์ที่ประกอบด้วยโมเลกุลของกลีเซอรอลเชื่อมต่อกับโมเลกุลของกรดลอริก (C12:0) ด้วยพันธะเอสเทอร์ มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.6 มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{15}H_{30}O_4$ สามารถพบได้ในน้ำมันมะพร้าว น้ำมันเหลืองของมารดา และสามารถสังเคราะห์ขึ้นจากการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างกลีเซอรอลกับกรดลอริก โมโนลอรีนมีการใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่นเดียวกับโมโนกลีเซอไรด์ทั่วไป โดยมีค่า HLB เท่ากับ 5.2 จึงมีการใช้งานเป็นอิมัลซิไฟเออร์ชนิดน้ำในน้ำมัน เป็นสารให้ความชุ่มชื้นแก่ผิวในครีมหรือโลชั่น รวมถึงเป็นสารเติมแต่งในพลาสติกพอลิไวนิล

คลอไรด์ (PVC) และพอลิสไตรีน (PS) [45] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยศึกษาพบว่า โมโนลอรีนมีสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย ไวรัส ยีสต์ และเชื้อรา [46, 47] รวมถึงสามารถเสริมสร้างภูมิคุ้มกันให้กับร่างกาย [48]

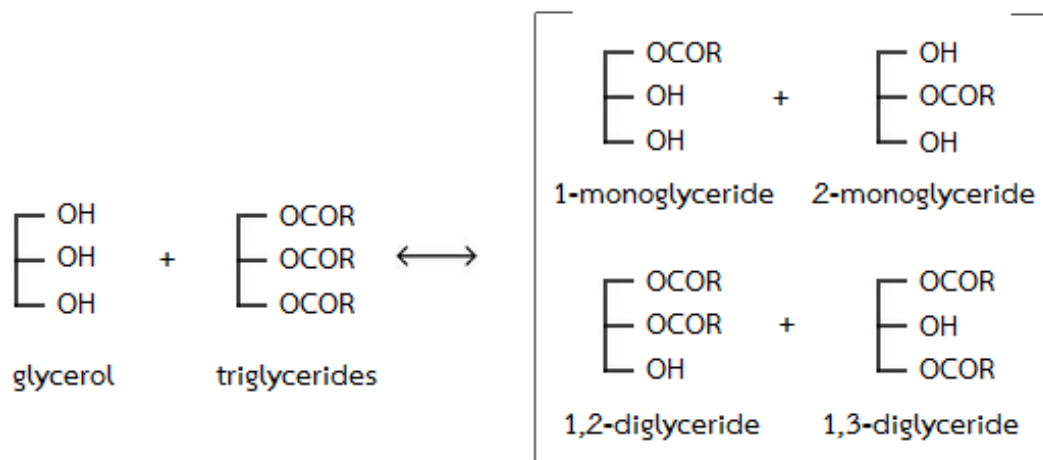
2.6 ปฏิกริยาการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์

โมโนกลีเซอไรด์เป็นอิมัลซิไฟเออร์สังเคราะห์ชนิดหนึ่ง โดยทั่วไปสามารถสังเคราะห์ได้จาก 3 ปฏิกริยา ได้แก่ ปฏิกริยากลิเซอโรไลซิส (glycerolysis) ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) และปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) [49] แต่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ 2 ปฏิกริยาแรก สำหรับปฏิกริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติ ทำให้สามารถพบโมโนกลีเซอไรด์ได้ปริมาณเล็กน้อยในน้ำมันและไขมันธรรมชาติ [27] เช่น โมโนลอรีนเป็นโมโนกลีเซอไรด์ที่สามารถพบได้ในน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดของมารดา

ในระดับอุตสาหกรรม นิยมสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์จาก 2 ปฏิกริยาหลัก ดังนี้

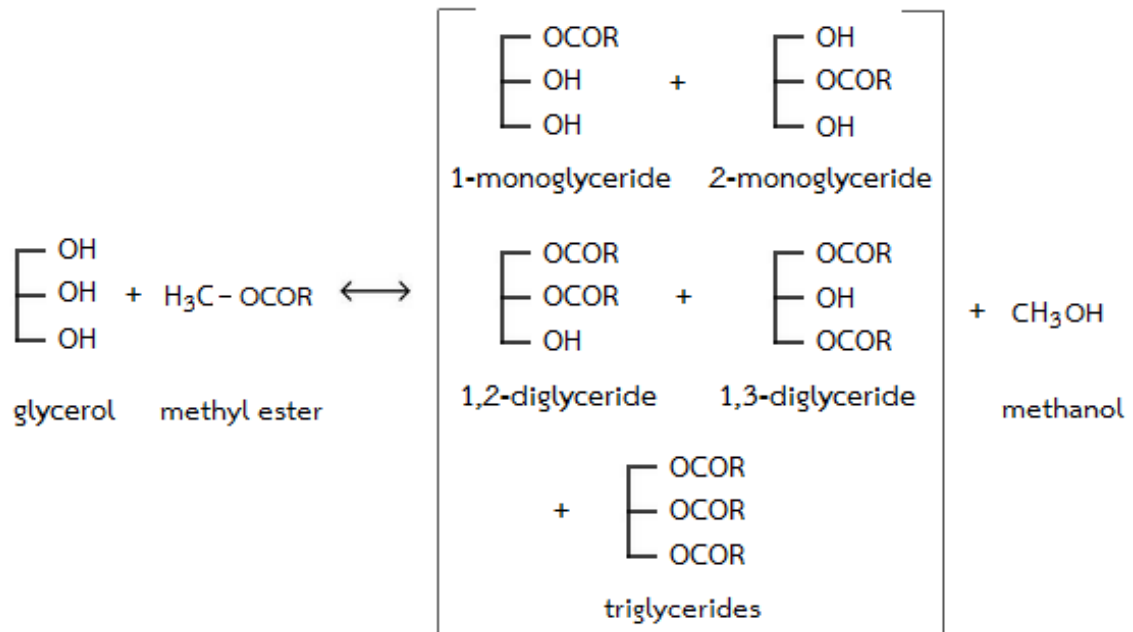
2.6.1 ปฏิกริยากลิเซอโรไลซิส (glycerolysis) เป็นการทำให้ปฏิกริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไตรกลีเซอไรด์หรือกลีเซอรอลกับเอสเทอร์ของกรดไขมัน โดยนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ทำปฏิกริยาที่อุณหภูมิสูง 220-250 องศาเซลเซียส [4, 5] ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศ

ปฏิกริยากลิเซอโรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นปฏิกริยาดั้งเดิมที่ใช้ในการผลิตโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ แต่เนื่องจากโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุลและกรดไขมันสามโมเลกุล โดยกรดไขมันทั้งสามโมเลกุลอาจเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ สามารถเป็นได้ทั้งกรดไขมันชนิดอิ่มตัว เช่น กรดลอริก (C12:0) กรดปาล์มิติก (C16:0) กรดสเตียริก (C18:0) และชนิดไม่อิ่มตัว เช่น กรดโอเลอิก (C18:1) กรดไลโนเลอิก (C18:2) กรดไลโนเลนิก (C18:3) เป็นต้น แต่ที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่กรดไขมันทั้งสามโมเลกุลจะเป็นคนละชนิดกัน กล่าวคือไตรกลีเซอไรด์ที่พบในธรรมชาติจะมีหมู่แอลคิล (alkyl group, R) ที่แตกต่างกัน ทำให้การสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วยปฏิกริยากลิเซอโรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์มีผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เกิดขึ้นหลากหลายชนิด จึงเป็นข้อจำกัดสำหรับการใช้งานที่ต้องการชนิดของโมโนกลีเซอไรด์ที่มีความจำเพาะเจาะจง



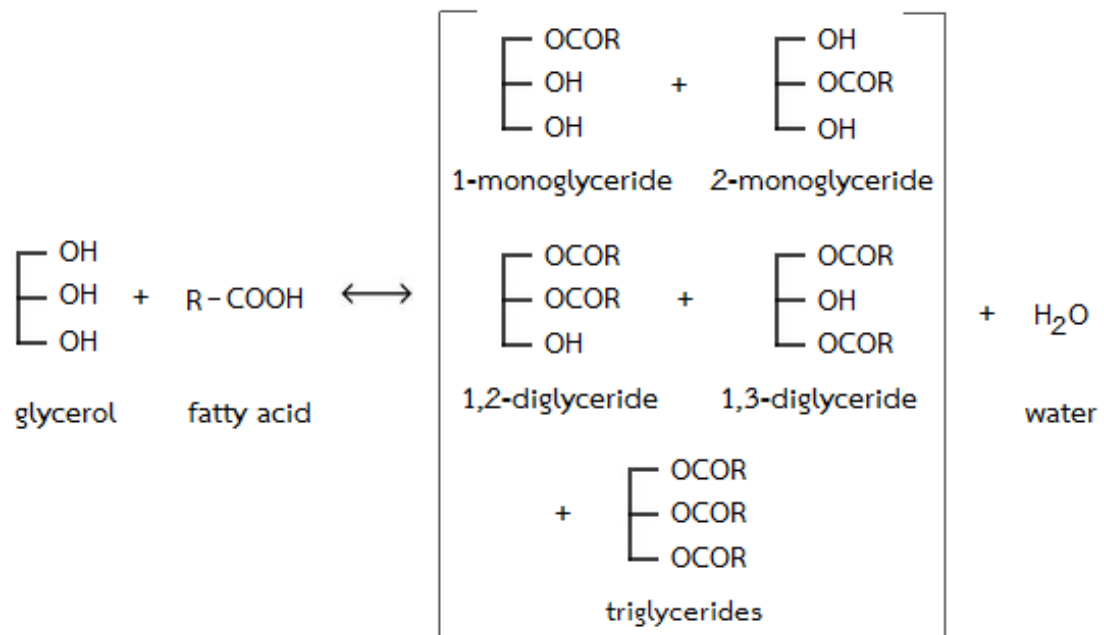
รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [50]

ปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของเอสเทอร์ของกรดไขมัน เช่น เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) เป็นอีกปฏิกิริยาหนึ่งที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันมีข้อดีที่เหนือกว่าปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ คือ เมทิลเอสเทอร์มีสมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) น้อยกว่าไตรกลีเซอไรด์ ทำให้สามารถละลายในกลีเซอรอลได้ดีกว่าแม้ไม่ต้องใช้พลังงานที่สูงมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของไตรกลีเซอไรด์ [26] จึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า ใช้พลังงานที่ต่ำกว่า และสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดียิ่งขึ้นโดยการแยกเมทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) ออกจากระบบ [50] นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดชนิดของโมโนกลีเซอไรด์ผลิตภัณฑ์ได้โดยการระบุชนิดของเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา เช่น การเลือกใช้เมทิลปาล์มิเตท (methyl palmitate) เป็นสารตั้งต้น เมื่อต้องการผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมโนปาล์มิติน (monopalmitin) เป็นต้น ซึ่งปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของเมทิลเอสเทอร์จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และมีเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของเมทิลเอสเทอร์ [50]

2.6.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) เป็นอีกปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ โมโนกลีเซอไรด์ โดยใช้กลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับกรดไขมันที่อุณหภูมิสูง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [4, 26] ซึ่งการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วยวิธีนี้มีข้อดีคือ สามารถกำหนดชนิดของโมโนกลีเซอไรด์ที่ต้องการได้เช่นเดียวกับการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วย ปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสของเมทิลเอสเทอร์ แต่อย่างไรก็ตามเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลส่วนใหญ่ ผลิตมาจากไตรกลีเซอไรด์โดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [51] ดังนั้นเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิต ได้จึงประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหลากหลายชนิด เมทิลเอสเทอร์ที่มีองค์ประกอบของ กรดไขมันชนิดเดียวจึงมีราคาแพงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรดไขมัน และข้อดีอีกประการคือ โมเลกุล ของกรดไขมันประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งทำให้กรดไขมันมีสมบัติชอบน้ำมากกว่าไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนั้นที่อุณหภูมิเดียวกันกรดไขมันจึงสามารถละลายในกลีเซอรอลได้ง่ายกว่า ทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ง่ายและใช้พลังงานน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา กลีเซอโรไลซิส โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นโมโนกลี เซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งน้ำเป็น ผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่มีพิษ จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอล [52]

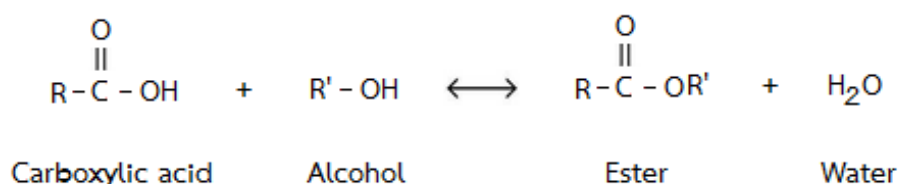
อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์จากทั้งสองปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมโนกลีเซอไรด์ประมาณร้อยละ 40-60 โดยมีไตรกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย แต่ในด้านการใช้งานโมโนกลีเซอไรด์มีสมบัติในการเป็นอิมัลซิไฟเออร์ที่ดีกว่าไตรกลีเซอไรด์ รูปแบบการซื้อขายจึงถูกกำหนดด้วยปริมาณร้อยละของโมโนกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบในของผสมนั้น ซึ่งจะมีปริมาณเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการนำไปใช้งาน แต่โดยทั่วไปปริมาณร้อยละของโมโนกลีเซอไรด์แบ่งออกเป็น 3 ระดับ คือ โมโนกลีเซอไรด์ร้อยละ 40-46 โมโนกลีเซอไรด์ร้อยละ 52 เป็นอย่างต่ำ และโมโนกลีเซอไรด์ที่ผ่านกระบวนการกลั่นซึ่งมีปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่าร้อยละ 90 [50] ตัวอย่างองค์ประกอบในของผสมที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์โดยทั่วไปและโมโนกลีเซอไรด์ที่ผ่านกระบวนการกลั่น แสดงได้ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบร้อยละโดยมวลของโมโนกลีเซอไรด์ [50]

Composition	Monoglycerides	Distilled monoglycerides
Monoglycerides	35-60	90-96
Diglycerides	35-50	1-5
Triglycerides	1-20	<1
Glycerol	1-10	<1
Free fatty acid	1-10	<1

2.7 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

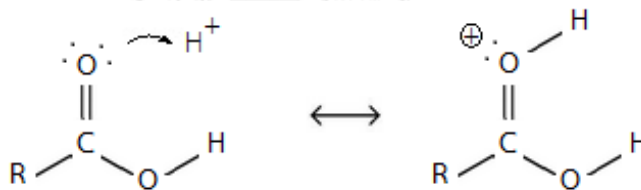
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเอสเทอร์ โดยกรดคาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารประกอบเอสเทอร์และน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.10



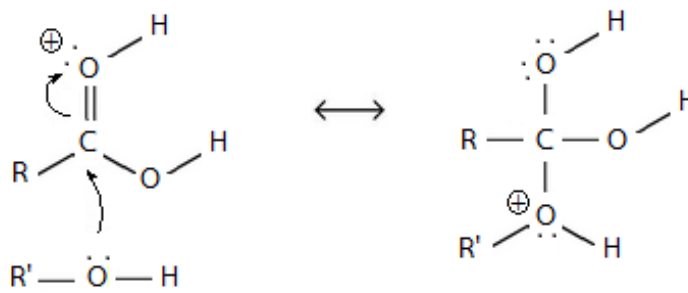
รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

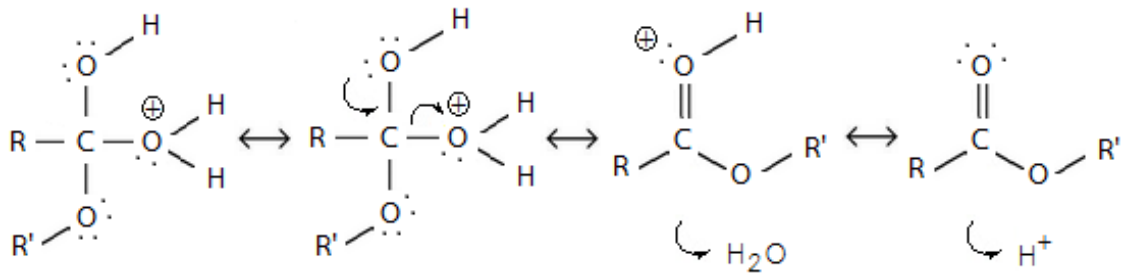
- 1) การโปรโตเนชัน (protonation) อะตอมของออกซิเจนจากหมู่คาร์บอนิล (C=O) ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว จะรับโปรตอน (H^+) จากกรดเกิดเป็นคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion)



- 2) หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของแอลกอฮอล์เข้าจับกับหมู่คาร์บอนิล เกิดเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา



- 3) มีการจัดเรียงตัวใหม่ โปรตอนเกิดการเคลื่อนย้ายตำแหน่ง ทำให้เกิดการสูญเสียโปรตอน สุดท้ายได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์



ในกรณีที่ไม่มีสารเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ กรดคาร์บอกซิลิกสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยตนเอง (autocatalysis or self-catalysis) [52]

2.8 จลนพลศาสตร์เคมี

จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) เป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสาร โดยศึกษาถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี และสถานะกัมมันต์ รวมถึงการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical model) เพื่อนำมาใช้อธิบายการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีและเพื่อประยุกต์ใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการผลิตต่างๆ ที่มีปฏิกิริยาเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง

สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทั่วไปเขียนได้ดังนี้

$$-r_A = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_{-1} C_C^\gamma C_D^\delta \quad (2.2)$$

โดยที่ C_A คือ ความเข้มข้นของกรดไขมัน

C_B คือ ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์

C_C คือ ความเข้มข้นของเอสเทอร์

C_D คือ ความเข้มข้นของน้ำ

α คือ อันดับปฏิกิริยาของกรดไขมัน

β คือ อันดับปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์

γ คือ อันดับปฏิกิริยาของเอสเทอร์

δ คือ อันดับปฏิกิริยาของน้ำ

k_1 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า

k_{-1} คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ

Go และคณะ (2014) [9] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดโอเลอิกและกรดปาล์มติกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะในสภาวะกึ่งวิกฤต (subcritical condition) ที่อุณหภูมิ 175 ถึง 205 องศาเซลเซียส ความดันตั้งแต่ 2.0 ถึง 2.8 เมกะปาสคาล และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 1:1 ถึง 32:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันจาก 1:1 เป็น 2:1 ทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันเกิน 2:1 ขึ้นไป ทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง

Tsai และคณะ (2013) [11] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 220 ถึง 260 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะปาสคาล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 2:1 ถึง 5:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

ณภัทร จตุรพรภัทร (2012) [15] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดปาล์มติกและกรดสเตียริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ความเร็วรอบการปั่นกววน 50 ถึง 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 175 ถึง 250 องศาเซลเซียส ความดัน 7 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 1:1 ถึง 6:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความเร็วรอบการปั่นกววนไม่ส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันขึ้นกับอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันเกิน 2:1 เป็นต้นไปไม่ส่งผลทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มขึ้น

พรศิริ เพิ่มทรัพย์ (2011) [13] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ความเร็วรอบการปั่นกววน 50 ถึง 600 รอบต่อนาที ศึกษาที่อุณหภูมิ 100 ถึง 250 องศาเซลเซียส ความดัน 5.5 ถึง 10 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดลอริก 1:1 ถึง 10:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความเร็วรอบในการปั่นกววนและความดันไม่ส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกอย่างมี

นัยสำคัญ แต่อุณหภูมิส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกอย่างชัดเจน โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดลอริก แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดลอริกที่ 5:1 ขึ้นไปไม่ส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น

ตติยา กำแพงเดชพล (2011) [14] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลกับกรดลอริกและกรดสเตียริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ความเร็วรอบการปั่นกววน 600 รอบต่อนาที อุณหภูมิตั้งแต่ 100 ถึง 250 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดไขมัน 1:1 ถึง 10:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดไขมัน แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดไขมันที่มากกว่า 5:1 ขึ้นไปไม่ส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มขึ้น และกรดลอริกมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่ากรดสเตียริก แต่ที่อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดไขมันสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันทั้งสองชนิดมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

Pinnarat และ Savage (2010) [10] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 230 ถึง 320 องศาเซลเซียส ความดัน 1.95 ถึง 2 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:1 ถึง 35:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกมีค่าเพิ่มขึ้น และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิกทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น

Alenzi และคณะ (2010) [8] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดไขมันอิสระแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ความเร็วรอบการปั่นกววน 430 ถึง 1630 รอบต่อนาที ศึกษาที่อุณหภูมิ 250 ถึง 320 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 0.7:1 ถึง 7:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ และการเพิ่มความเร็วรอบการปั่นกววนจาก 430 ถึง 850 รอบต่อนาที ช่วยเพิ่มค่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ แต่การเพิ่มความเร็วรอบการปั่นกววนที่เกิน 850 รอบต่อนาทีเป็นต้นไปไม่ส่งผลทำให้ค่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

Yujaroen และคณะ (2009) [12] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาที่อุณหภูมิ 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส ความดัน 10 ถึง 15 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1 ถึง 12:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มจาก 1:1 ถึง 6:1 ทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มมากกว่า 6:1 ส่งผลทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง

สิทธิชัย สมทราย (2008) [16] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดไขมันจากน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาที่อุณหภูมิ 60 ถึง 300 องศาเซลเซียส ความดัน 3.5 ถึง 7 เมกะปาสคาล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 1:1 ถึง 10:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 60 ถึง 100 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มไม่สามารถเกิดได้ภายในระยะเวลาที่ทำการศึกษา แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 150 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ความดันไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบมีนัยสำคัญ และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันสามารถเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาได้เล็กน้อยที่อุณหภูมิสูง แต่ที่อุณหภูมิต่ำๆ การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอย่างมีนัยสำคัญ

สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ

- 1) สารตั้งต้น ได้แก่ เมทานอล และเอทานอล กับกรดไขมันต่างๆ ได้แก่ กรดลอริก กรดปาล์มติก กรดสเตียริก กรดไขมันอิสระ และกรดไขมันปาล์ม
- 2) ความเร็วรอบการปั่นกวน อยู่ในช่วง 50 ถึง 1630 รอบต่อนาที
- 3) อุณหภูมิ อยู่ในช่วง 60 ถึง 320 องศาเซลเซียส
- 4) ความดัน อยู่ในช่วง 1.95 ถึง 15 เมกะปาสคาล
- 5) อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมัน อยู่ในช่วง 0.7:1 ถึง 35:1

2.9.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของกลีเซอรอล

Molinero และคณะ (2013) [17] ทำการศึกษาปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดซินนามิกและกรดพาราเมทอกซีซินนามิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ความเร็วรอบการปั่นกวน 250 ถึง 1200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 150 ถึง 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 3:1 ถึง 9:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกริยาเกิดได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน

Moquin และ Temelli (2008) [18] ศึกษาปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ความเร็วรอบการปั่นกวน 250 รอบต่อนาที ศึกษาที่อุณหภูมิ 170 ถึง 250 องศาเซลเซียส ความดันตั้งแต่ 10 ถึง 30 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิก 0.5:1 ถึง 10:1 ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (supercritical carbon dioxide) และแก๊สไนโตรเจนเหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ปฏิกริยาเกิดได้ดีขึ้น ในขณะที่ความดันและชนิดของตัวกลางไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกริยา และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิก ส่งผลทำให้ค่าการเลือกเกิดของโมโนกลีเซอไรด์มีค่าเพิ่มขึ้น

สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของกลีเซอรอล

- 1) สารตั้งต้น ได้แก่ กลีเซอรอล กับกรดไขมันต่างๆ ได้แก่ กรดโอเลอิก กรดซินนามิก และกรดพาราเมทอกซีซินนามิก
- 2) ความเร็วรอบการปั่นกวน อยู่ในช่วง 250 ถึง 1200 รอบต่อนาที
- 3) อุณหภูมิ อยู่ในช่วง 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส
- 4) ความดัน อยู่ในช่วง 10 ถึง 30 เมกะปาสคาล
- 5) อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน อยู่ในช่วง 0.5:1 ถึง 10:1

ผลการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าตัวแปรที่สำคัญในการเกิดปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ได้แก่ อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมัน

อุณหภูมิ โดยอุณหภูมิมีความสัมพันธ์กับค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกริยา จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิ ส่งผลทำให้ปฏิกริยาเกิดได้ดีขึ้น โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาในกรณีของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจะสูงกว่ากรณีของกลีเซอรอล คือ อยู่ในช่วงตั้งแต่ 60 ถึง 320 องศาเซลเซียส สำหรับกรณีของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และอยู่ในช่วงตั้งแต่ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส สำหรับกรณีของกลีเซอรอล ทั้งนี้เนื่องมาจากกลีเซอรอลสามารถเกิดการสลายตัว (decomposed) ได้ที่อุณหภูมิ

ประมาณ 290 องศาเซลเซียส ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการสลายตัวของกลีเซอรอลและป้องกันไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการจึงต้องทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าว

อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมัน เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปสามารถเลื่อนปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ จากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมัน ช่วยให้ปฏิกิริยามีแนวโน้มเกิดได้ดีขึ้น โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันในช่วงตั้งแต่ 0.7:1 ถึง 35:1 สำหรับกรณีของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และตั้งแต่ 0.5:1 ถึง 10:1 สำหรับกรณีของกลีเซอรอล

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลกระทบของน้ำในระบบต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าม้งานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ เช่น เมทานอล และเอทานอล กับกรดไขมันชนิดต่างๆ ม้งานวิจัยเพียงจำนวนน้อยที่ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน และในระบบที่ทำการศึกษส่วนใหญ่ไม่มีการแยกน้ำออกจากกระบบในระหว่างเกิดปฏิกิริยา แต่เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ การมีน้ำอยู่ในระบบสามารถขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาได้

Kotwal และคณะ (2011) [49] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกโดยใช้โลหะโซเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิก 1:1 และได้ศึกษาผลกระทบของการเติมน้ำลงในระบบตั้งแต่ 0 ถึง 2 กรัม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณน้ำในระบบทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกมีค่าลดลง

Pinnarat และ Savage (2010) [10] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาที่อุณหภูมิ 230 ถึง 250 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 และได้ศึกษาผลกระทบของการเติมน้ำลงในระบบตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 15 โดยปริมาตรของสารในระบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณน้ำในระบบ ส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกมีค่าลดลง

Pouilloux และคณะ (1999) [53] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิก 6:1 และได้ศึกษาผลกระทบของการเติมน้ำลงในระบบตั้งแต่ 0 ถึง 2 กรัม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำในระบบ จะส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกมีค่าลดลงอย่างชัดเจน

เนื่องจากปริมาณน้ำในระบบส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเมื่อปริมาณน้ำในระบบเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเกิดได้ลดลง ดังนั้นหากมีการแยกน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ออกจากระบบ ตามหลักของเลอชาเตอลิเ (Le Chatelier's Principle) จะสามารถเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาไปด้านขวา ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น

Oliveira และคณะ (2010) [54] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลกับน้ำมันมะพร้าวที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Waste coconut oil) โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันมะพร้าว 3:1 และได้ศึกษาผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบด้วยสารดูดซับซีโอไลท์ 3A เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการแยกน้ำออกจากระบบทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

Hu และคณะ (2010) [55] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดคาพริลิก โดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดคาพริลิก 0.5:1 และได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของการแยกน้ำออกจากระบบด้วยสารดูดซับซีโอไลท์ 4A ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการแยกน้ำออกจากระบบ ช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดคาพริลิกได้

Chong และคณะ (2006) [56] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันปาล์มโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมันปาล์ม 2:1 และได้ศึกษาการแยกน้ำออกจากระบบโดยใช้สารดูดซับซิลิกาเจลและโมเลกุลลาร์ซีฟเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้สารดูดซับ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากรณีที่มีการแยกน้ำออกจากระบบโดยใช้สารดูดซับ ปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่ากรณีที่ไม่ใช้สารดูดซับ

บทที่ 3

การทดลองและการวิเคราะห์

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดเกี่ยวกับการทดลองและวิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง โดยแบ่งเนื้อหาออกเป็น 5 หัวข้อหลัก ดังนี้ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง วิธีการทดลอง การวิเคราะห์ผลการทดลอง การคำนวณที่เกี่ยวข้อง และการวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง

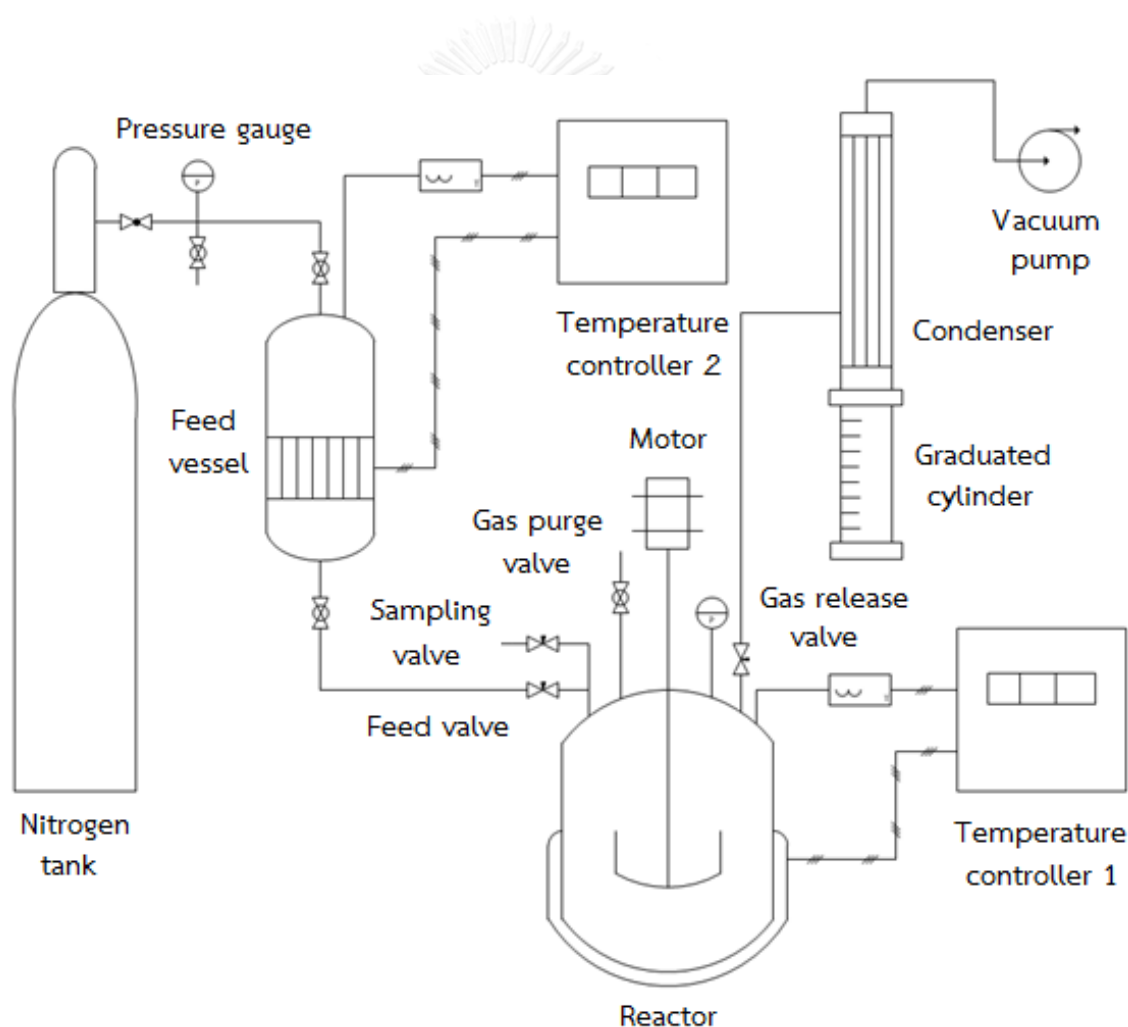
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ผล

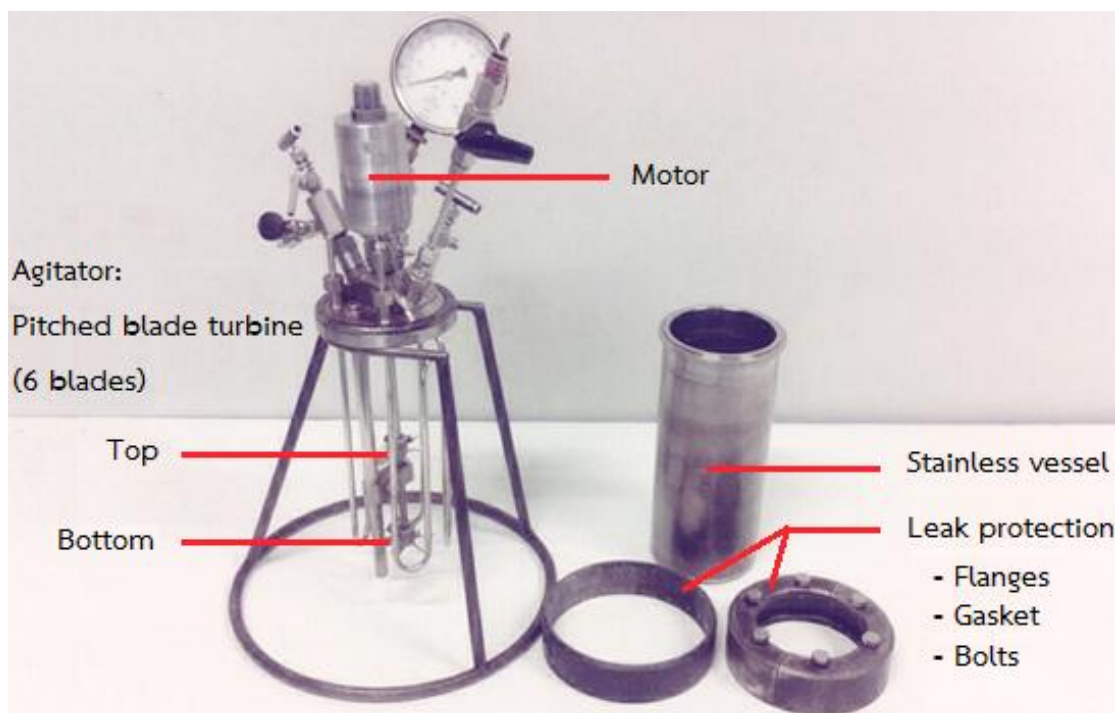
สารเคมี	ผู้ผลิต/ผู้จำหน่าย	เกรด/ความบริสุทธิ์
Lauric acid	PALMAC	99%
Glycerol	Patum Vegetable Oil	99.5%
Nitrogen	Praxair	99.99%
Sulfuric acid	CT Chemical	98%
Iso-propanol	CT Chemical	Industrial
Iso-propanol	Qrec	HPLC
Hexane	Qrec	HPLC
Acetonitrile	Qrec	HPLC
Heptane	Qrec	Analytical
Ethylene glycol	Qrec	Analytical
Potassium hydroxide	Merck	Analytical
Sodium metaperiodate	UNIVAR	Analytical
Methyl decanoate	Sigma-Aldrich	Analytical
Phenolphthalein	Sigma-Aldrich	Analytical
Phenol red	Sigma-Aldrich	Analytical
Monolaurin	Sigma-Aldrich	Analytical
Dilaurin	Sigma-Aldrich	Analytical
Trilaurin	Sigma-Aldrich	Analytical

3.2 วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 2 ลิตร ซึ่งทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) สามารถทนการกัดกร่อนจากสารเคมีและทนต่อการปฏิบัติงานที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ เครื่องปฏิกรณ์มีชุดการปั่นกวนที่สามารถปรับความเร็วรอบการปั่นกวนได้ และเครื่องปฏิกรณ์ถูกต่อเข้ากับชุดให้ความร้อนซึ่งสามารถปรับและควบคุมอุณหภูมิได้ตามต้องการ รวมทั้งมีชุดให้ความร้อนในเบื้องต้นแก่สารป้อน (feed preheater) เพื่อช่วยลดความแตกต่างของอุณหภูมิในขณะป้อนสารเข้าทำปฏิกิริยา โดยแผนผังการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 3.1 และส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะชนิดถังกวนแสดงได้ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 แผนผังการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ



รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะชนิดถังกวน

3.2.1 ขั้นตอนการทดลอง

- 1) ให้ความร้อนแก่กรดลوريคที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส เพื่อให้หลอมละลายและเพื่อไล่ความชื้น
- 2) เทกรดลوريคที่เตรียมไว้ลงในเครื่องปฏิกรณ์
- 3) ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจน
- 4) เทกลีเซอรอลที่เตรียมไว้ลงในถังเก็บสารป้อน (feed vessel)
- 5) ไล่อากาศภายในถังเก็บสารป้อนด้วยแก๊สไนโตรเจน
- 6) ให้ความร้อนแก่กรดลوريคและกลีเซอรอลจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ
- 7) ป้อนกลีเซอรอลจากถังเก็บสารป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่ความดันประมาณ 3 เมกะปาสคาล เป็นตัวผลักดันให้กลีเซอรอลเกิดการเคลื่อนที่ เมื่อกลีเซอรอลเคลื่อนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จนหมด เริ่มจับเวลา ($t=0$)
- 8) เก็บตัวอย่างตามเวลาที่ $t=0$ 10 20 30 45 60 90 120 นาที และเก็บตัวอย่างครั้งต่อไปทุกๆ ชั่วโมงจนครบ 8 ชั่วโมง

สำหรับกรณีที่มีการแยกน้ำออกจากระบบ จะทำการทดลองภายใต้สภาวะความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศเล็กน้อย (ประมาณ 0.9 บาร์ หรือ 0.09 เมกะปาสคาล) เพื่อให้ น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสามารถระเหยได้ง่ายและเคลื่อนที่มาควบแน่นในคอนเดนเซอร์ซึ่งต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศ และที่ด้านล่างของคอนเดนเซอร์ต่อเข้ากับขวดวัดปริมาตร ทำให้สามารถอ่านปริมาตรน้ำที่ควบแน่นออกมาจากระบบได้พอสังเขป

3.2.2 วิธีการเก็บตัวอย่าง

ก่อนการเก็บตัวอย่างทุกครั้ง จะเก็บสารส่วนที่ค้างอยู่ในท่อเก็บตัวอย่างซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ถูกกวนผสม (ประมาณ 5 มิลลิลิตร) ทิ้งไปก่อนการเก็บตัวอย่างจริง การเก็บตัวอย่างจะเก็บครั้งละประมาณ 2-3 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างชั้นบนและชั้นล่างไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคต่างๆ ต่อไป

3.2.3 สภาวะการทดลอง

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการทดลอง

สภาวะการทดลอง	
สารตั้งต้น	กลีเซอรอล และกรดลอริก
ปริมาตรรวมของสารในระบบ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	800
ความเร็วรอบการปั่นกวน (รอบต่อนาที)	800
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	180, 200, 220
อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดลอริก (โดยโมล)	1:1, 2:1, 4:1, 6:1
เวลาในการเก็บตัวอย่าง (นาที)	0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480
การแยกน้ำออกจากระบบ	แยกน้ำ และไม่แยกน้ำ

3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ 3 เทคนิคหลัก ได้แก่ เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตั้งต้น เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เพื่อวิเคราะห์หา กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา และเทคนิคการไทเทรต เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของกรดลอริกและ กลีเซอรอลที่เหลืออยู่ รวมถึงวิเคราะห์หาปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น ซึ่งมีรายละเอียดการวิเคราะห์ดังนี้

3.3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้ใช้กรดลอรริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารตั้งต้นได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) Varian รุ่น 3800 ประกอบด้วยคอลัมน์แบบคาปิลลารี (capillary) รุ่น Innowax m 20 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาของชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบแฟรมไอออไนซ์ (flame ionization detector, FID) ใช้แก๊สฮีเลียมที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเป็น carrier gas และใช้เมทิลเดคาโนเอต (methyl decanoate) เป็น internal standard และใช้เฮปเทน (heptane) เป็นตัวทำละลาย โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงได้ดังตารางที่ 3.3

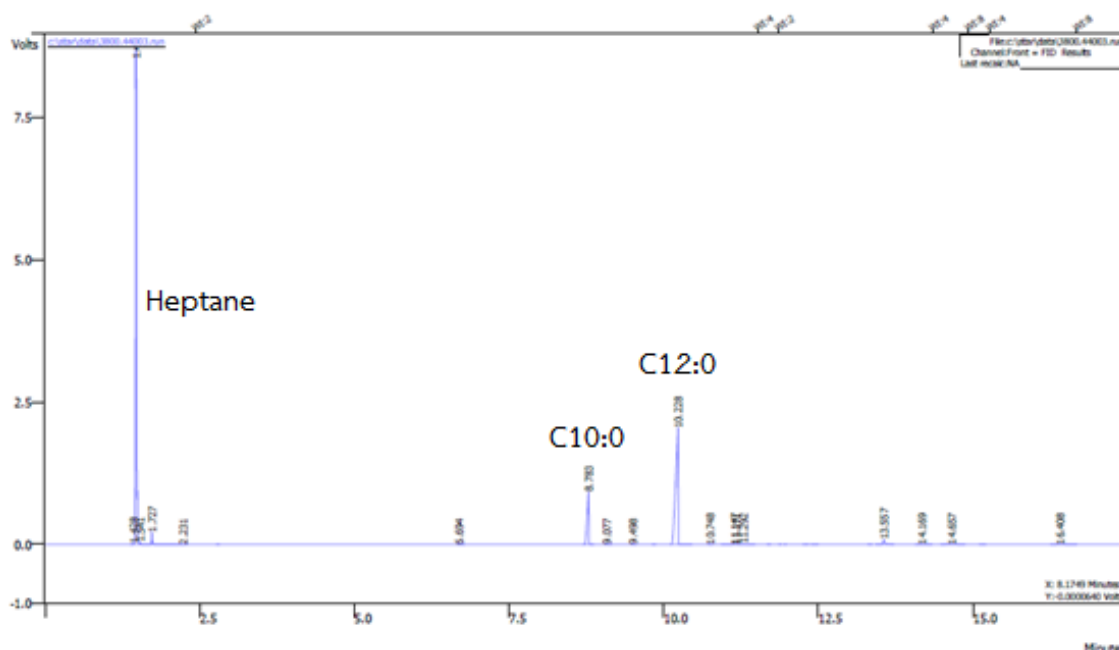
ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตั้งต้นด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์	
inlet temperature (°C)	50
injection volume (μl)	1
sprit ratio	100:1
column flow (ml/min)	2
injector temperature (°C)	230
detector temperature (°C)	250
oven program	80 °C, Hold 5 min 230 °C, Hold 5 min

เมื่อทำการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของสารตั้งต้นตามสภาวะการวิเคราะห์ที่แสดงในตารางที่ 3.3 ผลการวิเคราะห์แสดงได้ดังรูปที่ 3.3 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่า retention time ของสารมาตรฐานดังตารางที่ 3.4 ทำให้สามารถทราบองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งจากการคำนวณพบว่าสารตั้งต้นมีกรดลอรริกเป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ 99

ตารางที่ 3.4 ค่า retention time ของสารมาตรฐานจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

สารมาตรฐาน	ค่า retention time (นาที)
Heptane	1.470
Methyl Decanoate	8.783
Methyl Laurate	10.228



รูปที่ 3.3 โครมาโทแกรมแสดงการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตั้งต้น

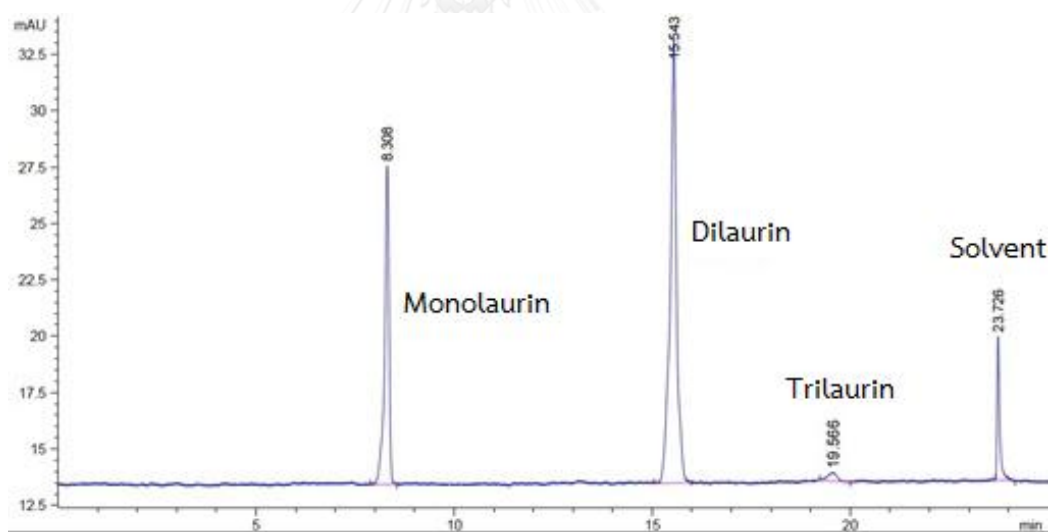
3.3.2 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้น

กลีเซอไรด์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) โดยใช้คอลัมน์ Apollo C18 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4.6 มิลลิเมตร ความยาว 150 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาค 5 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดที่ใช้หลักการกระเจิงแสง (evaporative light scattering detector, ELSD) ใช้เฟสเคลื่อนที่ที่มีการปรับอัตราส่วนตามเวลา (gradient) โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์กลีเซอไรด์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับแสดงได้ดังตารางที่ 3.5

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ต้องมีการกรองเฟสเคลื่อนที่ด้วยแผ่นกรอง (membrane filter) ขนาด 0.45 ไมครอน ก่อนทุกครั้ง และการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์สามารถทำได้โดยชั่งสารตัวอย่าง 10 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับเฮกเซน (5:4 v/v) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงตามสภาวะการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3.5 ซึ่งสามารถวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพได้จากการเปรียบเทียบ retention time ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานโมโนลอริน ไดลอริน และไตรลอริน ดังตารางที่ 3.6 และสามารถวิเคราะห์ผลเชิงปริมาณได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณสาร โดยตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงการวิเคราะห์กลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังรูปที่ 3.4

ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์กาลีเซอไรด์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์	
solvent A	Deionized water
solvent B	Acetonitrile
solvent C	Iso-propanol
flow rate (ml/min)	1
injection volume (μl)	10
column temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25
detector temperature ($^{\circ}\text{C}$)	90
mobile phase gradient	0 min; 30%A, 70%B, 0%C 10 min; 0%A, 100%B, 0%C 20 min; 0%A, 50%B, 50%C, Hold 5 min



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงการวิเคราะห์กาลีเซอไรด์

ตารางที่ 3.6 ค่า retention time ของสารมาตรฐานจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

สารมาตรฐาน	ค่า retention time (นาที)
Monolaurin	8.306
Dilaurin	15.543
Trilaurin	19.566

3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือ

ปริมาณกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่าง ณ เวลาต่างๆ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการไทเทรตตามมาตรฐาน BS 5711-3 ซึ่งมีรายละเอียดวิธีการวิเคราะห์ ดังนี้

หลักการ: $\text{Glycerol} + \text{NaIO}_4 \rightarrow \text{Formaldehyde} + \text{Formic acid}$

- 1) ชั่งสารตัวอย่างมา 50/P กรัม โดยที่ P คือ เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลที่คาดว่าจะเป็
องค์ประกอบอยู่ในสารตัวอย่างนั้นๆ
- 2) เติมน้ำ DI 25 มิลลิลิตร ลงไปผสมกับสารตัวอย่าง
- 3) ปรับ pH ให้มีค่าเท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.125 N
- 4) เติมสารละลายโซเดียมเมตาเพอริโอเดต (NaIO_4) ซึ่งผสมกับกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) แล้ว
จำนวน 25 มิลลิลิตร
- 5) ปั่นกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที
- 6) เติมสารละลายเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ซึ่งผสมอยู่กับน้ำ DI ในอัตราส่วน
1:1 โดยปริมาตร จำนวน 5 มิลลิลิตร
- 7) ปั่นกวนในที่มืดต่ออีก 20 นาที และนำสารตัวอย่างที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลาย
โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้สารละลายฟีนอลเรด (phenol red) เป็นอินดิเคเตอร์
ไทเทรตจนสารตัวอย่างเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีชมพู

3.3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดลอริกที่เหลือ

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดลอริกที่เหลืออยู่ ณ เวลาต่างๆ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการไทเทรตตามมาตรฐาน AOCS Ca.5a-40 ซึ่งเป็นวิธีการวัดค่าของกรด โดยอาศัยหลักการที่ให้เบสทำปฏิกิริยากับกรดไขมันที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ซึ่งมีรายละเอียดขั้นตอนการวิเคราะห์ ดังนี้

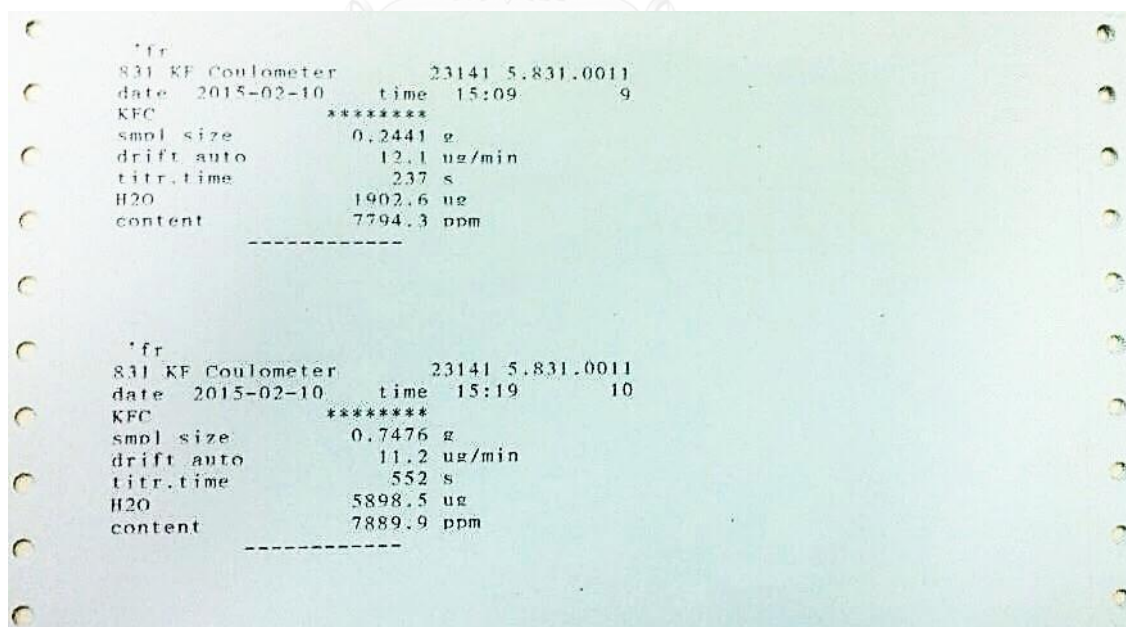
- 1) ชั่งสารตัวอย่างลงในขวดรูปชมพู่ โดยพิจารณาตามรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 3.7
- 2) เติมตัวทำละลายไอโซโพรพานอล (iso-propanol) เขย่าจนสารตัวอย่างละลายจนหมด
- 3) นำไปไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้สารละลายฟีนอล์ฟทาเลอิน (phenolphthalein) เป็นอินดิเคเตอร์ ไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพูซึ่งต้องปรากฏเป็นสีชมพูนานประมาณ 30 วินาที

ตารางที่ 3.7 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมัน [14]

ค่าของกรด	น้ำหนักของสารตัวอย่าง (g)	ค่าความคลาดเคลื่อน
0-1	20	0.05
1-4	10	0.02
4-15	2.5	0.01
15-75	0.5	0.001
มากกว่า 75	0.1	0.0002

3.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการทำสมดุลมวลของระบบ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการไทเทรต Karl Fischer ตามมาตรฐาน ASTM E203-08 ซึ่งเป็นการไทเทรตสารตัวอย่างที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบด้วยสารละลายไอโอดีนในเมทานอล โดยไอโอดีนจะทำปฏิกิริยากับน้ำ และเมื่อน้ำทำปฏิกิริยาจนหมด สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลของไอโอดีนอิสระซึ่งวิธีนี้สามารถวิเคราะห์สารที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบในระดับส่วนต่อล้านส่วน (ppm) ได้ โดยตัวอย่างผลการวิเคราะห์น้ำ แสดงได้ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์น้ำด้วยเทคนิคการไทเทรต Karl Fischer

3.4 การคำนวณที่เกี่ยวข้อง

3.4.1 การคำนวณค่าความเป็นกรด (Acid value)

$$\text{Acid value} = \frac{N \times (V_{\text{KOH}} - V_b) \times 56.1}{W} \quad (3.1)$$

โดยที่	N	คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)
	V_{KOH}	คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป (มิลลิลิตร)
	V_b	คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับตัวทำละลายที่ไม่มีสารตัวอย่างหรือ blank (มิลลิลิตร)
	W	คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ

การหาค่าความเป็นกรดของกรดลอริกที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ ดังนี้

ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.08 โมลต่อลิตร

ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป = 6.25 มิลลิลิตร

ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต blank = 0.10 มิลลิลิตร

น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 0.0992 กรัม

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.1 จะได้

$$\text{Acid value} = \frac{0.08 \times (6.25 - 0.10) \times 56.1}{0.0992} = 278.24$$

3.4.2 การคำนวณค่าความเข้มข้นของกรดลอริก

$$\text{Concentration} = \frac{AV \times W}{V_s \times 56.1} \quad (3.2)$$

โดยที่	AV	คือ ค่าความเป็นกรด
	W	คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)
	V_s	คือ ปริมาตรของสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

ตัวอย่างการคำนวณ

การหาค่าความเข้มข้นของกรดลอริกที่เวลา 480 นาที สำหรับการทดลองที่มีสภาวะการทดลองดังนี้ ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังนี้

ค่าความเป็นกรด = 42.04

น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 0.9235 กรัม

ปริมาตรของสารตัวอย่าง = 1 มิลลิลิตร

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.2 จะได้

$$\text{Concentration} = \frac{42.04 \times 0.9235}{1 \times 56.1} = 0.69 \text{ mol/L}$$

3.4.3 การคำนวณค่าร้อยละโดยมวลของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง

$$\% \text{ Glycerol} = \frac{N \times (V_{\text{NaOH}} - V_b) \times 9.209}{W} \quad (3.3)$$

โดยที่ N คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

V_{NaOH} คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป (มิลลิลิตร)

V_b คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับตัวทำละลายที่ไม่มีสารตัวอย่างหรือ blank (มิลลิลิตร)

W คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ

การหาค่าร้อยละโดยมวลของกลีเซอรอลในสารตัวอย่างที่เวลา 480 นาที สำหรับการทดลองที่มีสภาวะการทดลองดังนี้ ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ ดังนี้

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ = 0.125 โมลต่อลิตร

ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป = 24.0 มิลลิลิตร

ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต blank = 4.5 มิลลิลิตร

น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 2.8628 กรัม

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.3 จะได้

$$\% \text{ Glycerol} = \frac{0.125 \times (24.0 - 4.5) \times 9.209}{2.8628} = 7.84$$

3.4.4 การคำนวณค่าความเข้มข้นของกลีเซอรอล

$$\text{Concentration} = \frac{\% G \times W \times 10}{V_s \times 92.09} \quad (3.4)$$

โดยที่ %G คือ ร้อยละโดยมวลของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง
(กรัมของกลีเซอรอลต่อ 100 กรัมของสารตัวอย่าง)

W คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

V_s คือ ปริมาตรของสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

ตัวอย่างการคำนวณ

การหาค่าความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เวลา 480 นาที สำหรับการทดลองที่มีสภาวะการทดลองดังนี้ ความเร็วรอบการปั่น 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังนี้

ค่าร้อยละโดยมวลของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง = 7.84

น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 2.8628 กรัม

ปริมาตรของสารตัวอย่าง = 2.8 มิลลิลิตร

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.4 จะได้

$$\text{Concentration} = \frac{7.84 \times 2.8628 \times 10}{2.8 \times 92.09} = 0.87 \text{ mol/L}$$

3.4.5 การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น

$$\% \text{ Concentration} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.5)$$

โดยที่ C_0 คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลา $t=0$ (โมลต่อลิตร)

C คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ ณ เวลาใดๆ (โมลต่อลิตร)

ตัวอย่างการคำนวณ

การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกที่เวลา 480 นาที สำหรับการทดลองที่มีสภาวะการทดลองดังนี้ ความเร็วรอบการปั่นกวาน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ ดังนี้

ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดลอริก = 3.08 โมลต่อลิตร

ค่าความเข้มข้นของกรดลอริกที่เหลืออยู่ = 0.69 โมลต่อลิตร

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.5 จะได้

$$\% \text{ Conversion} = \frac{3.08 - 0.69}{3.08} \times 100 = 77.6$$

3.4.6 การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี สามารถคำนวณหาค่าต่างๆ ได้ดังนี้

3.4.6.1 การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (response factor, RF)

$$\text{RF} = \frac{\text{Area of methyl ester} \times \text{Weight of sample}}{\text{Weight of methyl ester} \times \text{Area of sample}} \quad (3.6)$$

ตัวอย่างการคำนวณ

การหาค่าแฟกเตอร์ตอบสนองของเมทิลลอเรต ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ ดังนี้

พื้นที่เมทิลลอเรต = 56523

น้ำหนักของเมทิลลอเรต = 0.0017

น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 0.0348

พื้นที่ของสารตัวอย่าง = 11556869

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.6 จะได้

$$\text{RF of methyl laurate} = \frac{56523 \times 0.0348}{0.0017 \times 11556869} = 1.00016$$

3.4.6.2 การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

$$\text{Methyl ester} = \frac{\text{Area of methyl ester} \times \text{Weight of sample}}{\text{Area of sample} \times \text{Response factor}} \quad (3.7)$$

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณหาปริมาณของเมทิลลอเรต ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ ดังนี้

$$\text{พื้นที่เมทิลลอเรต} = 2165247$$

$$\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} = 1172843$$

$$\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง} = 0.0364$$

$$\text{แฟกเตอร์ตอบสนอง} = 1.00016$$

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.7 จะได้

$$\text{Methyl laurate} = \frac{2165247 \times 0.0364}{1172843 \times 1.00016} = 0.0672$$

3.4.6.3 การคำนวณหาร้อยละองค์ประกอบของสารตั้งต้น

$$\text{Methyl laurate (\%)} = \frac{\text{Weight of methyl laurate}}{\text{Weight of sample}} \times 100 \quad (3.8)$$

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณหาร้อยละของเมทิลลอเรตที่เป็นองค์ประกอบในสารตั้งต้น ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ ดังนี้

$$\text{น้ำหนักของเมทิลลอเรต} = 0.0672$$

$$\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง} = 0.0678$$

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ 3.8 จะได้

$$\text{Methyl laurate (\%)} = \frac{0.0672}{0.0686} \times 100 = 99$$

3.4.7 การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง โดยการเปรียบเทียบกับกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve) ดังแสดงในภาคผนวก จ ทำให้ทราบปริมาณกลีเซอไรด์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และสามารถคำนวณหาค่าต่างๆ ได้ดังนี้

3.4.7.1 การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิด (selectivity) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{Selectivity of monolaurin (\%)} = \frac{\text{Moles of monolaurin formed} \times 100}{\text{Moles of lauric acid reacted}} \quad (3.9)$$

$$\text{Selectivity of dilaurin (\%)} = \frac{\text{Moles of dilaurin formed} \times 100}{\text{Moles of lauric acid reacted}} \quad (3.10)$$

$$\text{Selectivity of trilaurin (\%)} = \frac{\text{Moles of trilaurin formed} \times 100}{\text{Moles of lauric acid reacted}} \quad (3.11)$$

3.4.7.2 การคำนวณค่าร้อยละผลได้ (yield) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{Yield (\%)} = \% \text{ Selectivity} \times \text{Conversion} \quad (3.12)$$

3.5 การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง

การทดลองแต่ละครั้งอาจมีความคลาดเคลื่อน (error) เกิดขึ้นได้ เพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีความน่าเชื่อถือ จึงต้องมีการทำซ้ำเพื่อยืนยันผลการทดลองที่ได้ โดยความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ ได้แก่ ความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการทดลอง (experimental error) และความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการวิเคราะห์ (analysis error) ซึ่งจากการวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในงานวิจัยนี้ พบว่าร้อยละความคลาดเคลื่อนสูงสุด (maximum error) ที่เกิดจากการทดลองและเกิดจากการวิเคราะห์ มีค่าเท่ากับ 5.78 และ 2.77 ตามลำดับ ซึ่งมีรายละเอียดดังแสดงในภาคผนวก ก

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะชนิดถังกวนที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 เพื่อศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาและปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลกระทบต่อการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก และการแยกน้ำออกจากระบบ ซึ่งผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลองจะถูกนำเสนอตามลำดับดังนี้

- 4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
- 4.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก
- 4.4 ผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบในระหว่างทำปฏิกิริยา

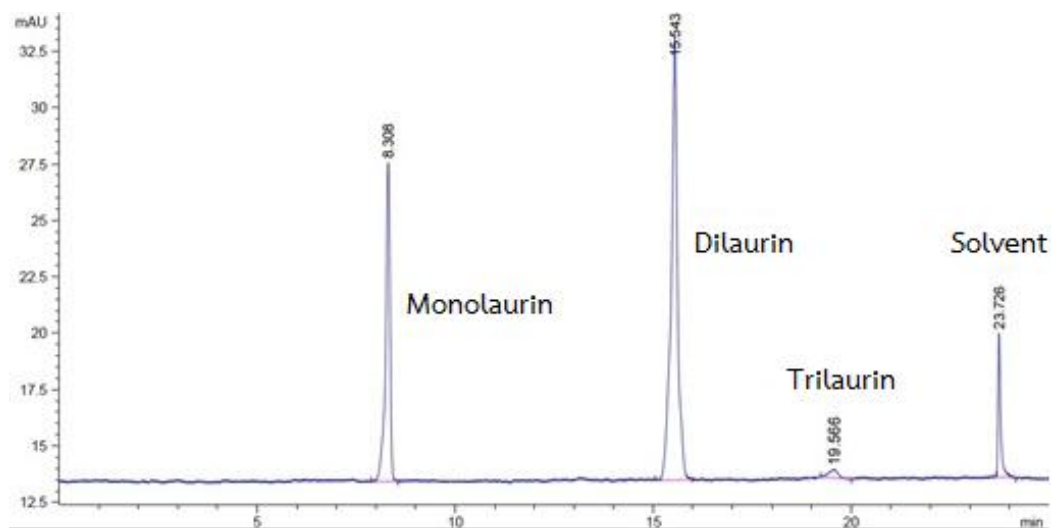
4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองชุดนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 180 200 และ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 2:1 4:1 และ 6:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

สารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ณ เวลาต่างๆ ประกอบด้วยสองวัฏภาคและเมื่อนำสารตัวอย่างทั้งสองวัฏภาคไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

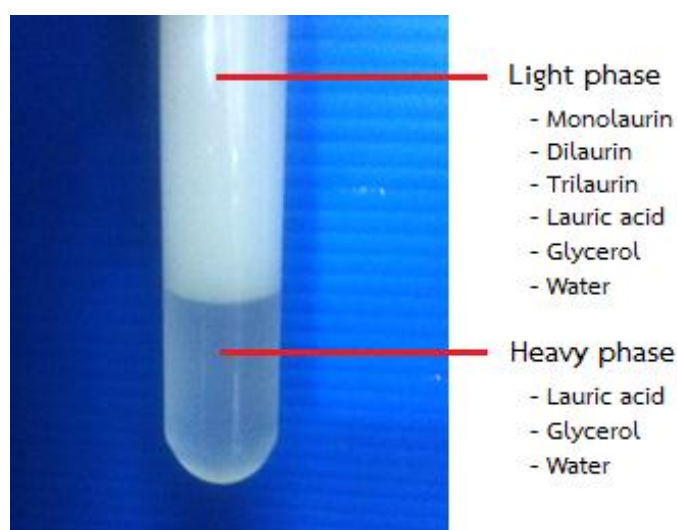
- 1) วิเคราะห์ปริมาณกรดลอริกที่เหลือตามมาตรฐาน AOCS Ca.5a-40
- 2) วิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือตามมาตรฐาน BS5711-3
- 3) วิเคราะห์ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับ (RP-HPLC)
- 4) วิเคราะห์ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการไทเทรตคาร์ล ฟิชเชอร์ (Karl Fischer) ตามมาตรฐาน ASTM E203-08

ผลการวิเคราะห์ก๊ลิเซอร์ได์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับ (ดังแสดงในรูปที่ 4.1) แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างประกอบด้วยโมโนลอรีน ไตรลอรีน และไตรลอรีน



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ก๊ลิเซอร์ได์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแบบวัฏภาคย้อนกลับ

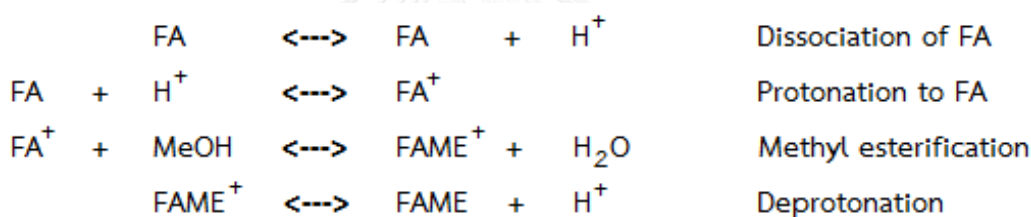
เมื่อนำผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังที่กล่าวมาข้างต้นมาประกอบเข้าด้วยกันพบว่า สารตัวอย่างในวัฏภาคบนประกอบด้วยโมโนลอรีน ไตรลอรีน ไตรลอรีน กรดลอริก ก๊ลิเซอร์ออล และน้ำ ส่วนสารตัวอย่างในวัฏภาคล่างประกอบด้วยก๊ลิเซอร์ออล กรดลอริก และน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 องค์ประกอบของสารตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นประกอบด้วยโมโนลอรีน ไดลอรีน ไตรลอรีน และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้

Minami และ Saka (2006) [57] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดไขมันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองในสภาวะเหนือวิกฤต (supercritical) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากรดไขมันสามารถแตกตัวให้โปรตอนเพื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ โดยกลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตนเอง (autocatalysis) ของกรดไขมัน เริ่มต้นจากกรดไขมันแตกตัวให้โปรตอนกับกรดไขมันอีกตัว กรดไขมันที่รับโปรตอนไปจะมีประจุเป็นบวก จึงสามารถรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากเมทานอลได้และเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่มีประจุบวกพร้อมทั้งมีน้ำเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ สุดท้ายโปรตอนจะหลุดออกจากโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ดังแสดงในรูปที่ 4.3

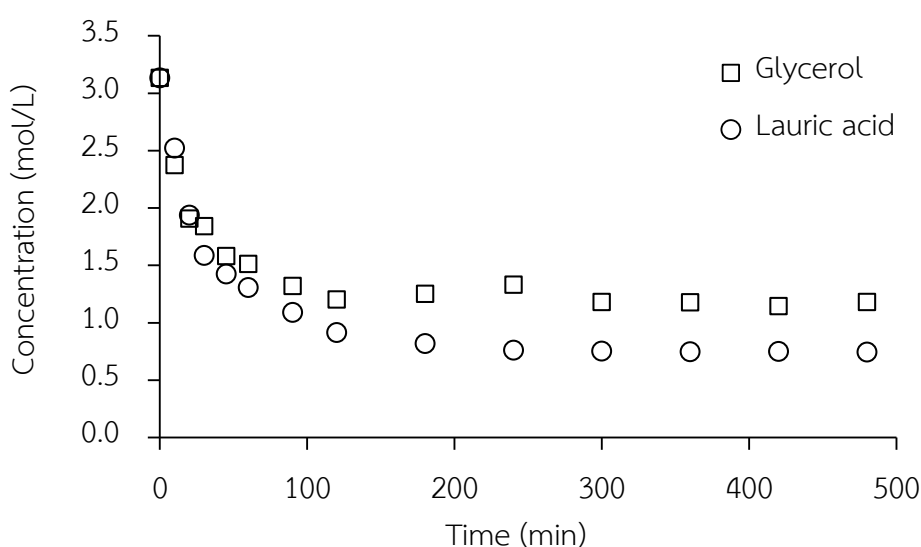


รูปที่ 4.3 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตนเองของกรดไขมัน (Minami และ Saka, 2006) [57]

นอกจากการศึกษาในสภาวะเหนือวิกฤตแล้ว ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาในสภาวะกึ่งวิกฤต (subcritical) หรือใกล้วิกฤต (near-critical) ซึ่งที่สภาวะดังกล่าว สารที่มีพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับออกซิเจนมีแนวโน้มแตกตัวให้อิออนซึ่งทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน [58]

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองในสภาวะกึ่งวิกฤตของกรดลอริก (อุณหภูมิวิกฤต เท่ากับ 470 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤต เท่ากับ 18.9 atm) ที่สภาวะดังกล่าวกรดลอริกสามารถแตกตัวให้โปรตอนเพื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ สอดคล้องกับผลการทดลองของ ตติยา กำแพงเดชพล [14] และเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Liao และคณะ (2010) [52] ที่พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์และกรดไขมันสามารถเกิดขึ้นได้ โดยกรดไขมันสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ด้วยตนเอง

ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและกรดลอริกที่เวลาต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองมีค่าลดลงตามเวลา แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึง ณ เวลาหนึ่ง พบว่าความเข้มข้นของกรดลอริกและกลีเซอรอลที่เหลืออยู่มีค่าคงที่ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้มีภาวะสมดุล และเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ สารตั้งต้นจึงไม่ถูกใช้ทำปฏิกิริยาไปจนหมด



รูปที่ 4.4 ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและกรดลอริกที่เวลาต่างๆ

ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคต่างๆ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ และเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับโดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นประกอบด้วยโมโนลอรีน ไดลอริน ไตรลอรีน และน้ำ

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำเสนอเส้นทางการเกิดขึ้นของปฏิกิริยา (reaction pathway) สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันที่เป็นไปได้ ดังนี้

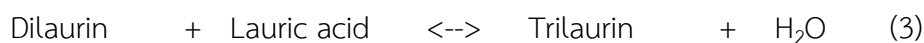
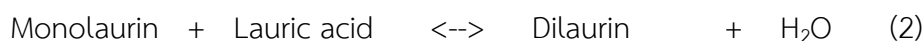
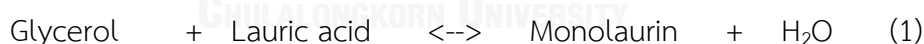
Chakraborty และ Mandal (2015) [59] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดแอมเบอร์ลิส 15 (Amberlyst-15) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง Chakraborty และ Mandal ได้เสนอว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นตอนแรกกลีเซอรอล (G) ทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน (FA) เกิดเป็นโมโนกลีเซอไรด์ (MG) และน้ำ ขั้นตอนที่สอง โมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับกรดไขมันที่เหลืออยู่เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ (DG) และน้ำ และขั้นตอนสุดท้าย ไดกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับกรดไขมันที่เหลือ เกิดเป็นไตรกลีเซอไรด์ (TG) และน้ำ



Bellot และคณะ (2001) [60] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกเป็นปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน และแต่ละขั้นตอนสามารถผันกลับได้ สอดคล้องกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ Chakraborty และ Mandal ได้เสนอไว้

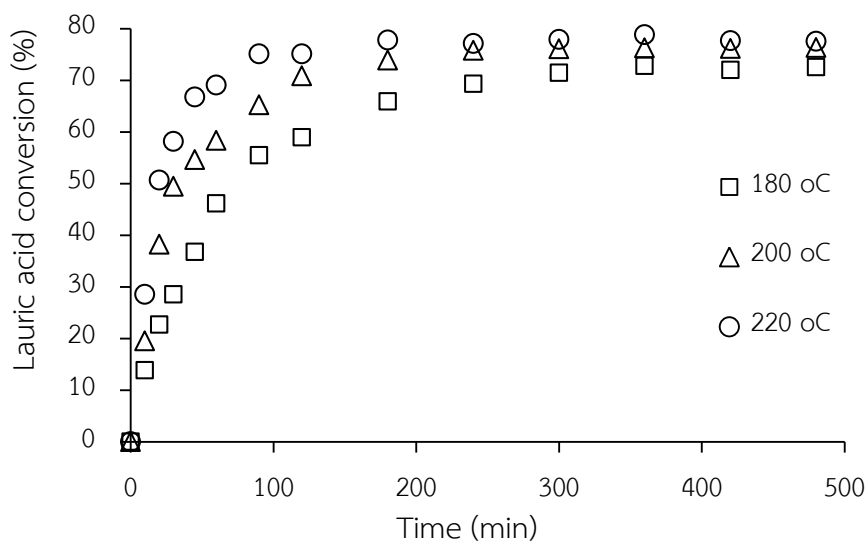
Tewari และ Bunk (2001) [61] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดคาพริกโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดคาพริกเป็นปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องและผันกลับได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Bellot และคณะ

เส้นทางการเกิดขึ้นของปฏิกิริยาที่ Chakraborty และ Mandal ได้เสนอไว้มีความน่าเชื่อถือเป็นที่ยอมรับและสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น และจากผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างในงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับสารที่พบในงานวิจัยของ Chakraborty (2015) Bellot (2001) และ Tewari (2001) กล่าวคือ สารตั้งต้นประกอบด้วยกลีเซอรอล และกรดไขมัน ผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และน้ำ ดังนั้นจึงสามารถสรุปเส้นทางการเกิดขึ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกได้ในลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยที่ผ่านมา ดังนี้



4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การทดลองชุดนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 ศึกษาที่อุณหภูมิ 180 200 และ 220 องศาเซลเซียส โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก

เมื่อพิจารณาในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยา ความชันของกราฟแสดงถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาในตอนเริ่มต้น (initial rate) ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับเวลาหรือมีค่าเกือบคงที่ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจะดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุลได้เร็วกว่าที่อุณหภูมิ 200 และ 180 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จिरกานต์ สิ้นยัง (2012) [62] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไอโซโพรพานอลกับกรดไมริสติกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 160 ถึง 280 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไมริสติกมีค่าเพิ่มขึ้นและปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไมริสติกจึงมีค่าเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิยังส่งผลทำให้สภาพความเป็นขั้วของไอโซโพรพานอลมีค่าลดลง กรดไมริสติกจึงสามารถละลายในไอโซโพรพานอลได้มากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น

ตติยา กำแพงเดชพล (2011) [14] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลกับกรดลอริกและกรดสเตียริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 300 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอย่างชัดเจน โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการ

ทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาคัดความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในช่วงแรกของปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของอาร์เรเนียสที่กล่าวว่าอุณหภูมิส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

Yujaroen และคณะ (2009) [12] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความมีขั้ว (polarity) ของเมทานอลมีค่าลดลง กรดไขมันปาล์มจึงสามารถละลายในเมทานอลได้เพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดีขึ้น

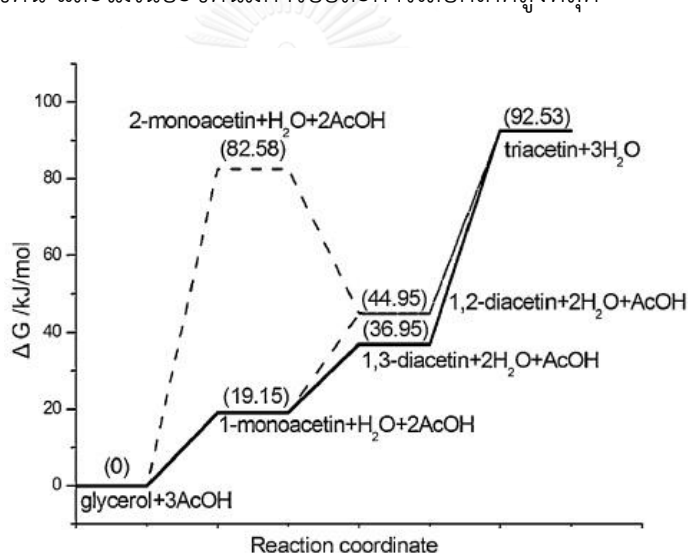
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ดังนั้นระบบจึงต้องการพลังงานจากสิ่งแวดล้อมเพื่อใช้ในการสลายพันธะเก่าของสารตั้งต้นและเพื่อสร้างพันธะใหม่ให้เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดการชนกันด้วยพลังงานที่สูงเพียงพอ กล่าวคือสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_a) และต้องชนกันในทิศทางที่เหมาะสม ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โมเลกุลของสารตั้งต้นจะมีพลังงานจลน์สูงขึ้น ทำให้การชนกันมีประสิทธิภาพมากขึ้น สัดส่วนโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ชนกันแล้วมีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดีขึ้น และนอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมียังช่วยเพิ่มการละลายระหว่างสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดีขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล

temperature (°C)	%ML yield	%selectivity		
		ML	DL	TL
180	61.31	84.76	13.67	1.56
200	63.60	85.02	13.35	1.63
220	61.50	83.40	14.91	1.69

เมื่อพิจารณาผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 8 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรินมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในช่วงที่ทำการศึกษาไม่ส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอริน

Liao และคณะ (2010) [52] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ซึ่ง Liao และคณะได้อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy change, ΔG) กับการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ขั้นตอน แต่ละขั้นตอนมีค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เป็นบวก แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ ต้องอาศัยพลังงานจากภายนอกเข้ามาช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ และยิ่งพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์สำหรับขั้นตอนที่เกิดเป็นไตรอะซิทีนมีค่ามากกว่าขั้นตอนการเกิดเป็นไดอะซิทีนและโมนอะซิทีน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าไตรอะซิทีนสามารถเกิดได้ยากกว่าไดอะซิทีนและโมนอะซิทีน ตามลำดับ จึงทำให้ร้อยละการเลือกเกิดของไตรอะซิทีนมีค่าน้อยกว่าร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิทีน และโมนอะซิทีนมีค่าร้อยละการเลือกเกิดสูงที่สุด



รูปที่ 4.6 แผนผังทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส (Liao และคณะ, 2010) [52]

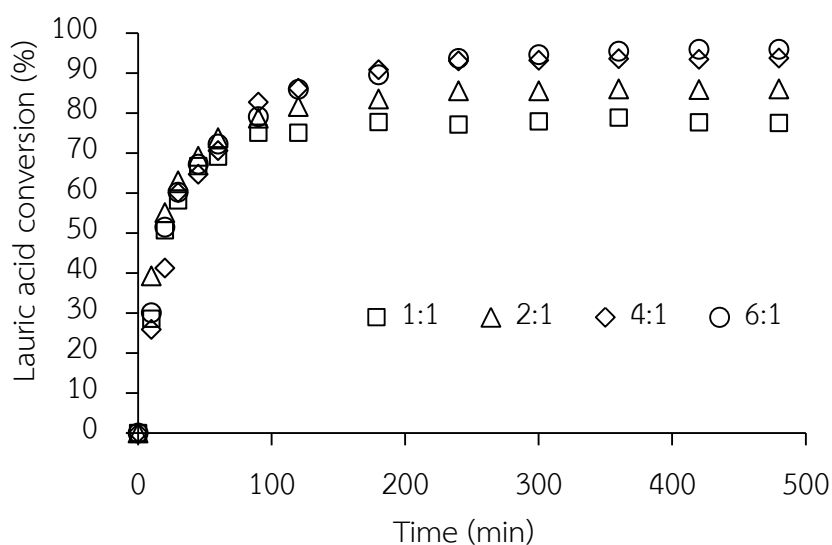
Bossaert และคณะ (1999) [7] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกโดยใช้วัสดุครุพูนขนาดกลางที่มีหมู่ฟังก์ชันกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาที่อุณหภูมิ 92 และ 112 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมนอลอริน

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องที่ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน โดยอุณหภูมิอาจส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนได้แตกต่างกัน ซึ่งอธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับงานวิจัยของ Liao และคณะ กล่าวคือปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนมีค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เป็นบวก จึงต้องอาศัยพลังงานจากภายนอกเข้ามาช่วยเพื่อให้

ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ โดยขั้นตอนการเกิดโมโนลอรินสามารถเกิดได้ง่ายกว่าไดลอรินและไตรลอริน ตามลำดับ ดังนั้นร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรินจึงมีค่าสูงกว่าร้อยละการเลือกเกิดของไดลอรินและไตรลอริน การเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับระบบ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไดลอรินและไตรลอรินมีแนวโน้มเกิดได้ง่ายขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอริน ไดลอริน และไตรลอรินไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อาจเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 180 ถึง 220 องศาเซลเซียส ให้ค่าพลังงานไม่สูงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาต่อเนื่องในขั้นตอนถัดไปเกิดขึ้นได้อย่างเด่นชัด

4.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอรริก

การทดลองชุดนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอรริก โดยทำการทดลองด้วยความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอรริก 1:1 2:1 4:1 และ 6:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอรริก ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอรริก

ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.10 เมื่อพิจารณาในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยา พบว่าความสัมพันธ์ของกราฟไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทุกอัตราส่วนที่ทำการศึกษา แต่เมื่อพิจารณาในช่วงที่ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุล พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอรริก ส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอรริกมีค่าเพิ่มขึ้น กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอรริก 2:1 4:1 และ 6:1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอรริกที่สูงกว่ากรณีที่ใช้

อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกตั้งแต่ 4:1 เป็นต้นไป ไม่ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

ตติยา กำแพงเดชพล (2011) [14] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดลอริกและกรดสเตียริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันตั้งแต่ 1:1 ถึง 10:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันตั้งแต่ 1:1 ถึง 5:1 ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอัตราส่วนจาก 5:1 ถึง 10:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เพราะเมื่อใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไป ปฏิกิริยาจะดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุลเดียวกัน

พรศิริ เพิ่มทรัพย์ (2011) [13] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดลอริกตั้งแต่ 1:1 ถึง 10:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดลอริกตั้งแต่ 1:1 ถึง 5:1 ส่งผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอัตราส่วนจาก 5:1 ถึง 10:1 ไม่ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่มีมากเกินไป เสมือนว่าความเข้มข้นของเมทานอลไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป

Yujaroen และคณะ (2009) [12] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มตั้งแต่ 1:1 ถึง 12:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ส่งผลทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปสามารถเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาไปทางด้านขวา ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเกิน 6:1 เป็นต้นไป ส่งผลทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าว น้ำที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยามีจำนวนมาก ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์จึงมีค่าลดลง

การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของกลีเซอรอลซึ่งเป็นสารตั้งต้น ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวา ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกจึงมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกที่มากเกินไปถึงค่าหนึ่ง ไม่ส่งผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น เพราะในระบบมีปริมาณกลีเซอรอลอยู่มากเกินไป ทำให้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกลี

เซอร์อลมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของกลีเซอรอลทั้งหมดในระบบ จึงเสมือนว่าความเข้มข้นของกลีเซอรอลมีค่าคงที่ตลอดเวลาที่ปฏิกิริยาดำเนินไป

เมื่อพิจารณาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกในแง่ของค่าร้อยละผลได้ของโมโนลอรีนและค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล ผลการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกส่งผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของโมโนลอรีนอย่างชัดเจน โดยเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละผลได้และค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดลอรีนและไตรลอรีนมีแนวโน้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเป็น 1:1

ตารางที่ 4.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล

glycerol/lauric acid	%ML yield	%selectivity		
		ML	DL	TL
1:1	61.50	83.40	14.91	1.69
2:1	76.29	89.35	9.57	1.08
3:1	83.35	88.77	10.11	1.12
4:1	84.83	88.93	10.01	1.06

Hermida และคณะ (2011) [28] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกโดยใช้วัสดุครุพุนที่มีหมู่ฟังก์ชันของกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกจาก 2:1 ถึง 4:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกจาก 2:1 เป็น 4:1 ร้อยละผลได้ของโมโนลอรีนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจากร้อยละ 58 เป็นร้อยละ 68 ในขณะที่ร้อยละผลได้ของไดลอรีนมีค่าลดลงจากร้อยละ 35 เป็นร้อยละ 23 แต่ร้อยละผลได้ของไตรลอรีนมีค่าค่อนข้างคงที่ที่ร้อยละ 2 เพราะว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก ช่วยเพิ่มโอกาสในการสัมผัสและการทำปฏิกิริยากันของสารตั้งต้น

Moquin และ Temelli (2008) [18] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิก 0.5:1 ถึง 10:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อลดอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิก ร้อยละผลได้ของโมโนโอเลอีนมีค่าลดลง ในขณะที่ร้อยละผลได้ของไดโอเลอีนและไตรโอเลอีนมีค่าเพิ่มขึ้น

เนื่องจากการที่ระบบมีกลีเซอรอลอยู่ในปริมาณที่น้อย ทำให้มีโอกาสน้อยที่กลีเซอรอลจะทำปฏิกิริยากับกรดโอเลอิกเพื่อเกิดเป็นโมโนโอเลอีน ขณะที่ในระบบมีกรดโอเลอิกอยู่ในปริมาณมาก กรดโอเลอิกจึงมีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยากับโมโนโอเลอีนและไดโอเลอีนได้มากกว่า

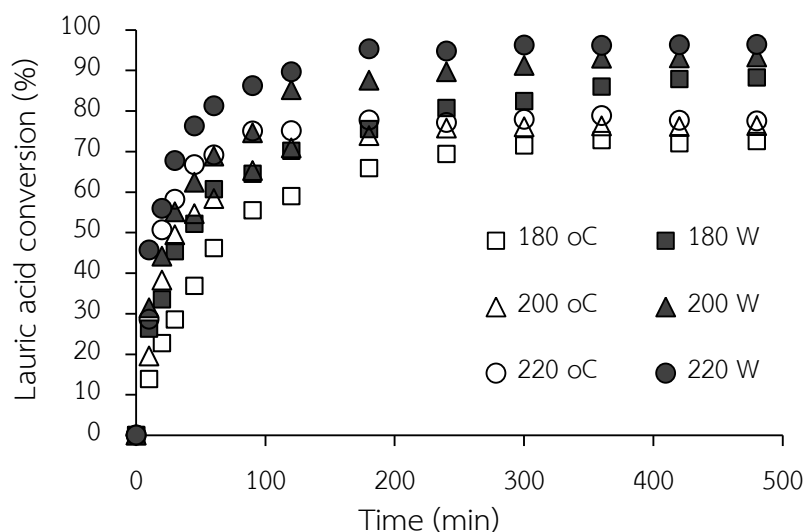
Bossaert และคณะ (1999) [7] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริก โดยใช้วัสดุรูปขนาดกลางที่มีหมู่ฟังก์ชันกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกตั้งแต่ 0.5:1 ถึง 6:1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก เพราะการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกช่วยเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและกรดลอริก

การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก เป็นการเพิ่มโอกาสในการสัมผัสกันของโมเลกุลของกลีเซอรอลกับกรดลอริก ซึ่งกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นที่ถูกใช้ทำปฏิกิริยาไปในขั้นตอนแรกเท่านั้น และภายในระบบมีกลีเซอรอลอยู่มากเกินพอ จึงเสมือนว่าปริมาณกลีเซอรอลที่เข้าทำปฏิกิริยามีค่าคงที่ตลอดเวลา ดังนั้นปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจึงเกิดได้ดีกว่าขั้นตอนอื่นๆ ส่งผลทำให้เกิดโมโนลอรีนเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ไดโอเลอีนและไตรโอเลอีนมีแนวโน้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 1:1

4.4 ผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบในระหว่างทำปฏิกิริยา

การทดลองชุดนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบ โดยทำการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 2:1 4:1 และ 6:1 ศึกษาที่อุณหภูมิ 180 200 และ 220 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบระหว่างกรณีที่มีและไม่มี การแยกน้ำออกจากระบบ ซึ่งสำหรับกรณีที่มีการแยกน้ำออกจากระบบจะต่อท่อ นำแก๊สออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้ไอน้ำเคลื่อนที่มาควบแน่นในชุดควบแน่นที่ต่ออยู่กับปั๊มสุญญากาศเพื่อช่วยให้น้ำเกิดการระเหยได้ง่ายขึ้น และสามารถอ่านปริมาตรน้ำที่ควบแน่นได้จากกระบอกตวงที่ต่ออยู่กับชุดควบแน่น ทำให้สามารถตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดลอริกกับปริมาตรน้ำที่เกิดขึ้นได้โดยสังเขป

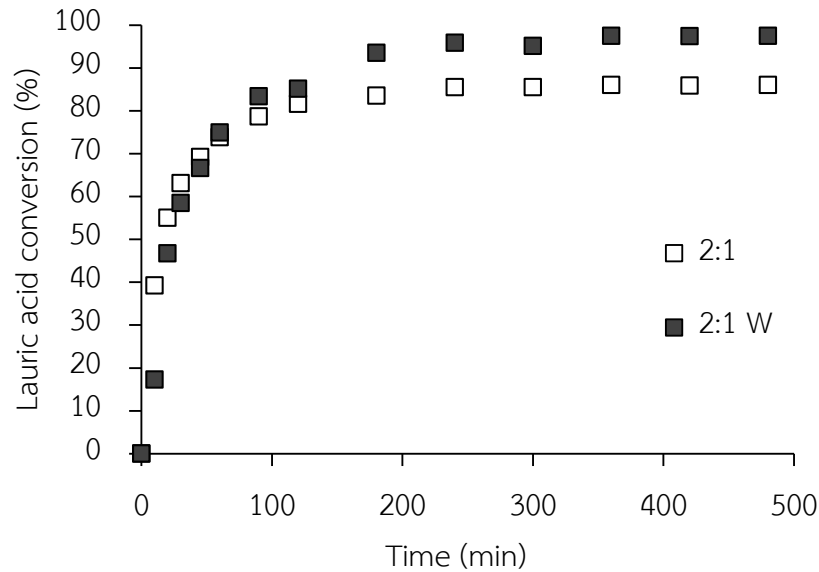
ผลการทดลองในหัวข้อ 4.4 จะนำเสนอเป็น 2 กรณี ได้แก่ กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) คือ 1:1 และกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกมากกว่า 1:1



รูปที่ 4.8 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 (W คือ มีการแยกน้ำ)

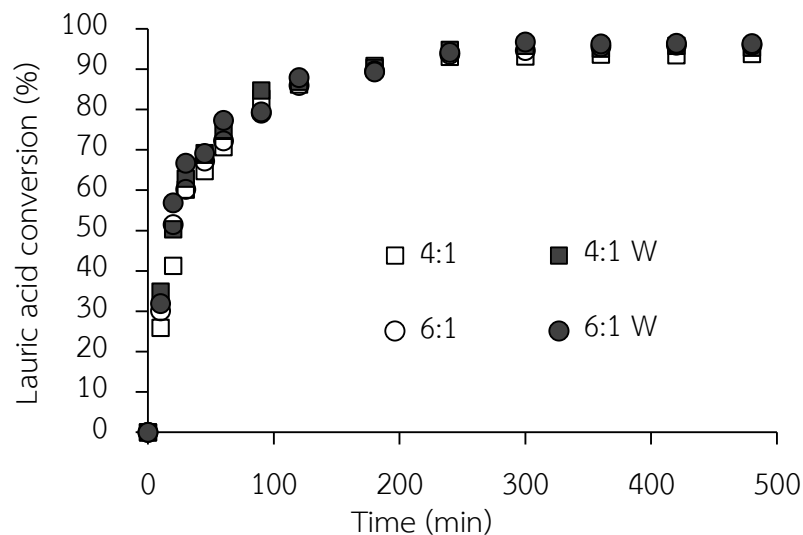
กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 1:1 ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแยกน้ำออกจากระบบส่งผลกระทบต่อทั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงต้นและส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกที่ภาวะสมดุล โดยเมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบ อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงต้นมีค่าเพิ่มขึ้นทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา และเมื่อพิจารณาในช่วงที่ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุล กรณีที่ไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกจะถูกจำกัดที่ภาวะสมดุล แต่เมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกสูงถึงร้อยละ 96

กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกมากกว่า 1:1 ทำการศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 2:1 4:1 และ 6:1 โดยเปรียบเทียบการแยกน้ำออกจากระบบที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ซึ่งกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 2:1 ผลการทดลอง (ดังแสดงในดังรูปที่ 4.9) แสดงให้เห็นว่าการแยกน้ำและไม่แยกน้ำออกจากระบบส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกอย่างชัดเจน โดยเมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.9 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก
ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 2:1 (W คือ มีการแยกน้ำ)

กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 4:1 และ 6:1 ผลการทดลอง (ดังแสดงในรูปที่ 4.10) แสดงให้เห็นว่าการแยกน้ำและไม่แยกน้ำออกจากระบบไม่ส่งผลกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก



รูปที่ 4.10 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก
ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 4:1 และ 6:1 (W คือ มีการแยกน้ำ)

Oliveira และคณะ (2010) [54] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลกับน้ำมันมะพร้าวที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Waste coconut oil) โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ศึกษาผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบด้วยสารดูดซับซีโอไลต์ 3A เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการแยกน้ำออกจากระบบทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ ทั้งนี้เนื่องจากกรณีที่มีการแยกน้ำออกจากระบบ สามารถช่วยเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้าและขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์ได้

Chong และคณะ (2006) [56] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันปาล์มโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบโดยใช้สารดูดซับซิลิกาเจลและโมเลกุลาร์ซีฟเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการใช้สารดูดซับน้ำ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากรณีที่มีการแยกน้ำออกจากระบบโดยใช้สารดูดซับ ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากการแยกน้ำออกจากระบบ ช่วยป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

การแยกน้ำออกจากระบบเป็นการรบกวนสมดุลของระบบตามหลักการของเลอชาเตอริเอ (Le Chatelier's Principle) โดยน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบ ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดการเลื่อนและปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ดังนั้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกจึงมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 1:1 และ 2:1 สังเกตเห็นผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบได้อย่างชัดเจน โดยเมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น แต่สำหรับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 4:1 และ 6:1 กลีเซอรอลในระบบมีปริมาณมากกว่ากรดลอริก เมื่อเกิดปฏิกิริยาและมึ้นน้ำเกิดขึ้น น้ำเป็นสารมีขั้วจึงละลายได้ดีในกลีเซอรอล จึงเสมือนว่าน้ำถูกแยกออกจากวัฏภาคของกรดลอริกตลอดเวลา ดังนั้นเมื่อทดลองแยกน้ำออกจากระบบที่สภาวะการทดลองดังกล่าวจึงไม่เห็นผลที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณน้ำที่ควบแน่นออกมาจากระบบ โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 และ 2:1 น้ำที่ควบแน่นออกมามีค่าประมาณร้อยละ 60 ของน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา แต่กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 4:1 และ 6:1 น้ำที่ควบแน่นออกมาจากระบบมีเพียงประมาณร้อยละ 17 ของน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาผลกระทบของการแยกและไม่แยกน้ำออกจากระบบต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล ผลการทดลองดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุลกรณีที่ใช้ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 1:1

conditions	%ML yield	%selectivity		
		ML	DL	TL
180°C, without water removal	61.31	84.76	13.67	1.56
180°C, with water removal	69.07	78.57	19.34	2.09
200°C, without water removal	63.60	85.02	13.35	1.63
200°C, with water removal	75.75	81.84	16.50	1.66
220°C, without water removal	61.50	83.40	14.91	1.69
220°C, with water removal	72.79	75.82	21.92	2.26

ตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าสำหรับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก เท่ากับ 1:1 ตามปริมาณสารสัมพันธ์เมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบ ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดลอรินมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการแยกน้ำออกจากระบบทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น แต่กลีเซอรอลมีปริมาณน้อย และถูกใช้ไปในขั้นตอนแรกเท่านั้น ปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจึงเกิดได้น้อย แต่กรดลอริกสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเกิดเป็นไดลอริน และไตรลอรินได้ นอกจากนี้การแยกน้ำออกจากระบบสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากไดลอรินให้กลายเป็นโมโนลอรีน ทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีค่าลดลง

ตารางที่ 4.4 ผลกระทบของการแยกน้ำต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล กรณีที่ใช้ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกมากกว่า 1:1

conditions	%ML yield	%selectivity		
		ML	DL	TL
2:1, without water removal	76.29	89.35	9.57	1.08
2:1, with water removal	83.18	85.60	13.18	1.22
4:1, without water removal	83.35	88.77	10.11	1.12
4:1, with water removal	82.75	87.06	11.79	1.14
6:1, without water removal	84.83	88.93	10.01	1.06
6:1, with water removal	80.69	83.47	15.25	1.28

สำหรับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกมากกว่า 1:1 ผลกระทบของการแยกน้ำและไม่แยกน้ำออกจากระบบแสดงได้ดังตารางที่ 4.4 ซึ่งเมื่อมีการแยกน้ำออกจากระบบค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมนอลอรินมีค่าลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของไดลอรินและไตรลอรินมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เพราะการแยกน้ำออกจากระบบช่วยผลักดันปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น แต่เนื่องจากในระบบมีกลีเซอรอลอยู่มากเกินพอ ปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจึงยังคงเกิดได้ดี แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไดลอรินให้กลายเป็นโมนอลอรินเกิดได้ยากขึ้น จึงทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมนอลอรินมีค่าลดต่ำลงเพียงเล็กน้อย และนอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าการแยกน้ำออกจากระบบช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น โดยยังคงให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโมนอลอรินในระดับที่สูงด้วยเช่นกัน



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

- 1) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ และเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบผันกลับได้
- 2) การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีน
- 3) การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกส่งผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น และร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดของไดลอรีนและไตรลอรีนมีค่าลดลง
- 4) การแยกน้ำออกจากระบบในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไปส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญสำหรับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเท่ากับ 1:1 และ 2:1 โดยเมื่อมีการแยกน้ำออก ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีแนวโน้มลดลง แต่สำหรับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริกเป็น 4:1 และ 6:1 การแยกน้ำออกจากระบบไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก และร้อยละการเลือกเกิดของโมโนลอรีนมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีการปรับปรุงวิธีการเก็บตัวอย่างเพื่อให้ได้ปริมาตรที่ใกล้เคียงกับความเป็นจริง ลดการสูญเสียมวลของสารตัวอย่าง

รายการอ้างอิง

1. Yamaguchi, S. and T. Mase, *High-Yield Synthesis of Monoglyceride by Mono- and Diacylglycerol Lipase from Penicillium camembertii U-150*. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1991. **72**(3): p. 162-167.
2. Zheng, Y., X. Chen, and Y. Shen, *Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock*. Chemical Reviews, 2008. **108**: p. 5253-5277.
3. Monteiro, J.B., M.G. Nascimento, and J.L. Ninow, *Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol in a homogeneous system*. Biotechnology Letters 2003. **25**: p. 641-644.
4. Hamerski, F. and M.L. Corazza, *LDH-catalyzed esterification of lauric acid with glycerol in solvent-free system*. Applied Catalysis A: General 2014. **475** p. 242-248.
5. Wee, L.H., et al., *Synthesis of monoglycerides by esterification of oleic acid with glycerol in heterogeneous catalytic process using Tin-organic framework catalyst*. Catalysis Letters 2013. **143**: p. 356-363.
6. Hashemizadeh, I. and A.Z. Abdullah, *Influence of process conditions on glycerol esterification catalyzed by tetra-n-butylammonium-modified montmorillonite catalyst*. The Online Journal of Science and Technology 2012. **2**(4): p. 47-51.
7. Bossaert, W.D., et al., *Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides*. Journal of Catalysis 1999. **182**: p. 56-164.
8. Alenezi, R., et al., *Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production*. Energy Conversion and Management 2010. **51**: p. 1055-1059.
9. Go, A.W., et al., *Catalyst free esterification of fatty acids with methanol under subcritical condition*. Energy 2014. **70**: p. 393-400.

10. Pinnarat, T. and P.E. Savage, *Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol*. The Journal of Supercritical Fluids 2010. **53**: p. 53-59.
11. Tsai, Y.T., H.M. Lin, and M.J. Lee, *Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide*. Bioresource Technology 2013. **145**: p. 362-369.
12. Yujaroen, D., et al., *Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity*. Fuel 2009. **88**: p. 2011-2016.
13. เพิ่มทรัพย์, พ., จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก, in ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2011, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.
14. กำแพงเดชพล, ต., จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา, in ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2011, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.
15. จตุรพรภัทร, น., ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดปาล์มติกและกรดสเตียริกกับเมทานอล, in ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2012, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.
16. สมทราย, ส., จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันจากน้ำมันปาล์ม, in ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2008, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.
17. Molinero, L., et al., *Thermal esterification of cinnamic and p-methoxycinnamic acids with glycerol to cinnamate glycerides in solventless media: A kinetic model*. Chemical Engineering Journal 2013. **225**: p. 710-719.
18. Moquin, P.H.L. and F. Temelli, *Production of monoolein from oleic acid and glycerol in supercritical carbon dioxide media: A kinetic approach*. The Journal of Supercritical Fluids 2008. **44**: p. 40-47.
19. Otera, J., *Esterification: Methods, Reactions and Applications*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 303.
20. Abdullah, A.Z., T.Y. Wibowo, and R. Zakaria, *Effect of tetramethyl ammonium hydroxide on the activity of LiOH-intercalated montmorillonite catalyst in*

- the transesterification of methyl laurate with glycerol*. Chemical Engineering Journal 2011. **167**: p. 328-334.
21. Langone, M.A.P., et al., *Enzymatic synthesis of medium chain monoglycerides in a solvent-free system*. Applied Biochemistry and Biotechnology 2002. **98-100**: p. 987-996.
 22. Nakamura, R., K. Komura, and Y. Sugi, *The esterification of glycerine with lauric acid catalyzed by multi-valent metal salts. Selective formation of mono- and dilaurins*. Catalysis Communications 2008. **9**: p. 511-515.
 23. Kapoor, M. and M.N. Gupta, *Obtaining monoglycerides by esterification of glycerol with palmitic acid using some high activity preparations of Candida antarctica lipase B*. Process Biochemistry 2012. **47**: p. 503-508.
 24. Zha, B., et al., *Production of glycerol monolaurate-enriched monoacylglycerols by lipase-catalyzed glycerolysis from coconut oil*. European Journal of Lipid Science and Technology 2014. **116**: p. 328-335.
 25. Zhao, Y., et al., *Optimization of Candida sp. 99-125 lipase catalyzed esterification for synthesis of monoglyceride and diglyceride in solvent-free system*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 2011. **72**: p. 157-162.
 26. Ferretti, C.A., et al., *Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts*. Chemical Engineering Journal 2010. **161**: p. 346-354.
 27. Hasenhuettl, G.L. and R.W.E. Hartel, *Emulsifiers and Their Applications*. 2 ed. 2008, New York: Springer 426.
 28. Hermida, L., A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, *Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst*. Chemical Engineering Journal 2011. **174**: p. 668-676.
 29. Hoo, P. and A.Z. Abdullah, *Direct synthesis of mesoporous 12-tungstophosphoric acid SBA-15 catalyst for selective esterification of glycerol and lauric acid to monolaurate*. Chemical Engineering Journal 2014. **250**: p. 274-287.

30. Machado, M.d.S., et al., *Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves*. Applied Catalysis A: General 2000. **203**: p. 321-328.
31. Wibowo, T.Y., R. Zakaria, and A.Z. Abdullah, *Selective Glycerol Esterification Over Organomontmorillonite Catalysts*. Sains Malaysiana 2010. **39**(5): p. 811–816.
32. Hermida, L., A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, *Mesoporous functionalized acid catalyst and their use as environmental friendly catalysts in esterification of glycerols for monoglyceride production*. International Conference on Environment 2008, 2008: p. 1-11.
33. Gao, X., S. Zhu, and Y. Li, *Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification*. Catalysis Communications 2015. **62**: p. 48-51.
34. Sakthivel, A., et al., *Esterification of glycerol by lauric acid over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in supercritical carbon dioxide medium*. The Journal of Supercritical Fluids 2007. **42**: p. 219-225.
35. Pagliaro, M. and M. Rossi, *The Future of Glycerol : Edition 2*. RSC Green Chemistry. 2010, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
36. Bagheri, S., N.M. Julkapli, and W.A. Yehye, *Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015. **41**: p. 113-127.
37. Testa, M.L., et al., *Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2013. **367**: p. 69-76.
38. Kale, S., et al., *Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer*. Applied Catalysis A: General 2015. **490**: p. 10-16.
39. Scrimgeour, C., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th ed. Vol. 6. 2005: John Wiley & Sons, Inc.
40. เสวตรัตน์, พ., ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกริยาซีโอไลต์, in ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์. 2009, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.

41. Griffin, W.C., *Calculation of HLB values of non-ionic surfactants*. Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1954. **5**: p. 56-249.
42. Kulshreshtha, A.K., O.N. Singh, and G.M. Wall, *Pharmaceutical suspensions: From formulation development to manufacturing*. 2010, New York: Springer.
43. Zhong, N., L.Z. Cheong, and X. Xu, *Strategies to obtain high content of monoacylglycerols*. European Journal of Lipid Science and Technology 2014. **116**: p. 97-107.
44. โชครัตนชัย, ว., ศ. กิจไชยา, and ป. กิจไชยา, การสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์จากเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเคมีแบบพื้. KCU Engineering Journal, 2004. **31**: p. 229-238.
45. Ash, M. and I. Ash, *Handbook of Preservatives*. 2004, New York: Synapse Information Resources, Inc. 850.
46. Lieberman, S., M.G. Enig, and H.G. Preuss, *A review of monolaurin and lauric acid*. Alternative and Complementary Therapies, 2006: p. 310-314.
47. Manohar, V., et al., *In vitro and in vivo effects of two coconut oils in comparison to monolaurin on staphylococcus aureus: Rodent Studies*. Journal of Medicinal Food, 2013. **16** (6): p. 499-503.
48. DebMandal, M. and S. Mandal, *Coconut (Cocos nucifera L.: Arecaceae): In health promotion and disease prevention*. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine 2011: p. 241-247.
49. Kotwal, M., S.S. Deshpande, and D. Srinivas, *Esterification of fatty acids with glycerol over Fe-Zn double-metal cyanide catalyst*. Catalysis Communications 2011. **12**: p. 1302-1306.
50. Negi, D.S., *Base catalyzed glycerolysis of fatty acid methyl esters: Investigations towards the development of a continuous process*, in Faculty of Mathematics and Natural Sciences. 2006, Technical University of Berlin: Berlin.
51. Zhu, S., et al., *Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids*. Bioresource Technology 2013. **130**: p. 45-51.

52. Liao, X., et al., *Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride* Applied Catalysis B: Environmental 2010. **94**: p. 64-70.
53. Pouilloux, Y., et al., *Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins preparation of monoglycerides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1999. **149**: p. 243-254.
54. Oliveira, J.F.G., et al., *Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption*. Renewable Energy 2010. **35**: p. 2581-2584.
55. Hu, D., et al., *Production of diacylglycerols using lipase-catalyzed esterification and glycerolysis*. 2010.
56. Chong, F.C., et al., *An intensified esterification process of palm oil fatty acid distillate catalyzed by delipidated rice bran lipase*. The Scientific World Journal, 2006. **6**: p. 1124-1131.
57. Minami, E. and S. Saka, *Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process*. Fuel, 2006. **85**: p. 2479-2483.
58. Chandler, K., et al., *Alkylation reactions in near-critical water in the absence of acid catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997. **36**: p. 5175-5179.
59. Chakraborty, R. and E. Mandal, *Fast and energy efficient glycerol esterification with lauric acid by near and far-infrared irradiation: Taguchi optimization and kinetics evaluation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2015. **000**: p. 1-7.
60. Bellot, J.C., et al., *Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase-catalyzed esterification*. Enzyme and Microbial Technology 2001. **28**: p. 362-369.
61. Tewari, Y.B. and D.M. Bunk, *Thermodynamics of the lipase-catalyzed esterification of glycerol and n-octanoic acid in organic solvents and in the neat reaction mixture*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001. **15**: p. 135-145.

62. สีนัยง, จ., ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล, in ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2012, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง

การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจากการทดลอง ทำได้โดยเลือกสภาวะการทดลองมา 1 สภาวะการทดลอง และทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ยและค่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกทำการทดลองด้วยความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออก

ตารางที่ ก-1 ความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง (experimental error)

เวลา (นาทีก)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก				ค่าความคลาดเคลื่อน		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	Max.	Min.	%Error
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	13.87	10.90	10.25	11.67	2.19	1.42	3.63
20	22.67	25.80	26.28	24.92	1.37	2.25	3.61
30	28.53	34.31	33.51	32.12	2.19	3.58	5.78
45	36.80	38.03	41.26	38.70	2.56	1.90	4.46
60	46.13	48.94	50.20	48.42	1.77	2.29	4.06
90	55.47	55.32	58.34	56.38	1.96	1.06	3.02
120	58.93	61.44	64.52	61.63	2.89	2.70	5.59
180	65.87	65.69	71.88	67.81	4.07	2.12	6.19
240	69.33	69.68	73.06	70.69	2.37	1.36	3.73
300	71.47	71.54	73.59	72.20	1.39	0.73	2.12
360	72.80	72.87	74.77	73.48	1.29	0.68	1.97
420	73.87	72.87	74.51	73.75	0.76	0.88	1.64
480	73.60	74.20	74.38	74.06	0.32	0.46	0.78

การหาค่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ ทำได้โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เวลาเดียวกันซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ยและค่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการทดลองด้วยความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที ศึกษาที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออก

ตารางที่ ก-2 ความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์ (analysis error)

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริก				ค่าความคลาดเคลื่อน		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	Max.	Min.	%Error
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	15.92	14.63	13.87	14.80	1.11	0.94	2.05
20	23.87	24.47	22.67	23.67	0.80	1.00	1.80
30	30.50	30.05	28.53	29.70	0.81	1.16	1.97
45	38.20	39.10	36.80	38.03	1.07	1.23	2.30
60	47.75	47.07	46.13	46.98	0.76	0.85	1.61
90	55.44	54.79	55.47	55.23	0.24	0.44	0.68
120	60.74	61.70	58.93	60.46	1.24	1.53	2.77
180	67.37	67.29	65.87	66.84	0.53	0.98	1.51
240	69.76	69.95	69.33	69.68	0.27	0.35	0.61
300	72.68	73.67	71.47	72.61	1.06	1.14	2.20
360	72.15	72.61	72.80	72.52	0.28	0.37	0.65
420	74.27	74.73	73.87	74.29	0.44	0.42	0.87
480	74.80	75.00	73.60	74.47	0.53	0.87	1.40

ภาคผนวก ข
ผลการทดลองผลกระทบของอุณหภูมิต่อ

ตารางที่ ข-1 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	3.09	0.00
10	2.73	11.68
20	2.32	24.91
30	2.10	32.11
45	1.90	38.68
60	1.60	48.41
90	1.35	56.36
120	1.19	61.61
180	1.00	67.78
240	0.91	70.67
300	0.86	72.19
360	0.82	73.47
420	0.81	73.74
480	0.80	74.06

ตารางที่ ข-2 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	3.13	0.00
10	2.52	19.54
20	1.94	38.22
30	1.58	49.43
45	1.42	54.60
60	1.31	58.33
90	1.09	65.23
120	0.91	70.83
180	0.82	73.90
240	0.78	75.10
300	0.78	75.00
360	0.77	75.29
420	0.79	74.90
480	0.78	75.19

ตารางที่ ข-3 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	3.08	0.00
10	2.20	28.57
20	1.52	50.65
30	1.29	58.18
45	1.02	66.75
60	0.95	69.09
90	0.77	75.06
120	0.77	75.11
180	0.69	77.76
240	0.71	77.11
300	0.68	77.92
360	0.65	78.83
420	0.69	77.66
480	0.69	77.53

ภาคผนวก ค

ผลการทดลองผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก

ตารางที่ ค-1 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 2:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	2.57	0.00
10	1.56	39.25
20	1.15	55.05
30	0.95	63.06
45	0.79	69.16
60	0.67	73.83
90	0.55	78.66
120	0.47	81.62
180	0.42	83.49
240	0.37	85.51
300	0.37	85.51
360	0.36	85.98
420	0.36	85.83
480	0.36	85.98

ตารางที่ ค-2 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 4:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	1.92	0.00
10	1.42	25.88
20	1.13	41.23
30	0.76	60.09
45	0.68	64.69
60	0.56	70.61
90	0.33	82.68
120	0.26	86.18
180	0.18	90.79
240	0.13	92.98
300	0.13	93.13
360	0.12	93.57
420	0.13	93.42
480	0.12	93.71

ตารางที่ ค-3 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 6:1 โดยไม่มีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	1.37	0.00
10	0.96	30.05
20	0.67	51.48
30	0.55	60.22
45	0.45	67.21
60	0.38	72.21
90	0.29	79.08
120	0.19	85.95
180	0.14	89.51
240	0.09	93.61
300	0.07	94.61
360	0.06	95.48
420	0.06	95.92
480	0.06	95.92

ภาคผนวก ง
ผลการทดลองผลกระทบของการแยกน้ำออกจากระบบ

ตารางที่ ง-1 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 และมีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	3.12	0.00
10	2.30	26.29
20	2.07	33.48
30	1.70	45.39
45	1.49	52.13
60	1.23	60.67
90	1.11	64.49
120	0.93	70.11
180	0.76	75.51
240	0.60	80.67
300	0.55	82.44
360	0.44	85.96
420	0.38	87.87
480	0.37	88.20

ตารางที่ ง-2 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกววน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 และมีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	3.08	0.00
10	2.11	31.43
20	1.72	44.16
30	1.38	55.06
45	1.16	62.34
60	0.96	68.83
90	0.78	74.55
120	0.46	85.19
180	0.38	87.53
240	0.32	89.61
300	0.27	91.17
360	0.22	92.99
420	0.21	93.07
480	0.21	93.25

ตารางที่ ง-3 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 1:1 และมีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	3.07	0.00
10	1.67	45.66
20	1.35	55.94
30	0.99	67.69
45	0.73	76.26
60	0.57	81.28
90	0.42	86.19
120	0.32	89.61
180	0.14	95.32
240	0.16	94.75
300	0.12	96.19
360	0.12	96.12
420	0.11	96.27
480	0.11	96.35

ตารางที่ ง-4 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 2:1 และมีการแยกน้ำออกจากระบบ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	2.55	0.00
10	2.11	17.26
20	1.36	46.74
30	1.06	58.47
45	0.85	66.61
60	0.64	74.92
90	0.42	83.39
120	0.38	85.12
180	0.17	93.49
240	0.10	95.88
300	0.12	95.11
360	0.06	97.47
420	0.07	97.38
480	0.06	97.47

ตารางที่ ง-5 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 4:1 และมีการแยกน้ำออกจากระบบ

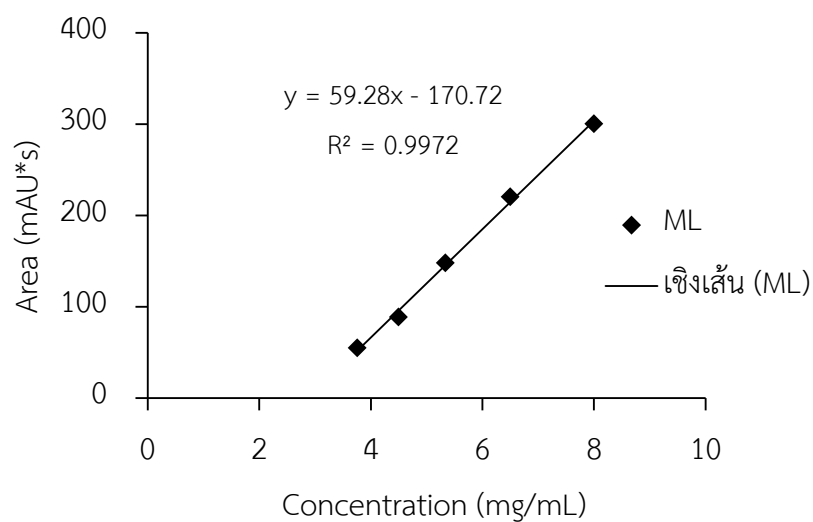
เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	1.90	0.00
10	1.24	34.84
20	0.95	50.28
30	0.71	62.81
45	0.59	69.13
60	0.48	74.91
90	0.29	84.63
120	0.25	86.82
180	0.19	90.27
240	0.10	94.74
300	0.08	95.77
360	0.09	95.04
420	0.08	95.73
480	0.09	95.24

ตารางที่ ง-6 ผลการทดลองที่ความเร็วรอบการปั่นกวน 800 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดลอริก 6:1 และมีการแยกน้ำออกจากระบบ

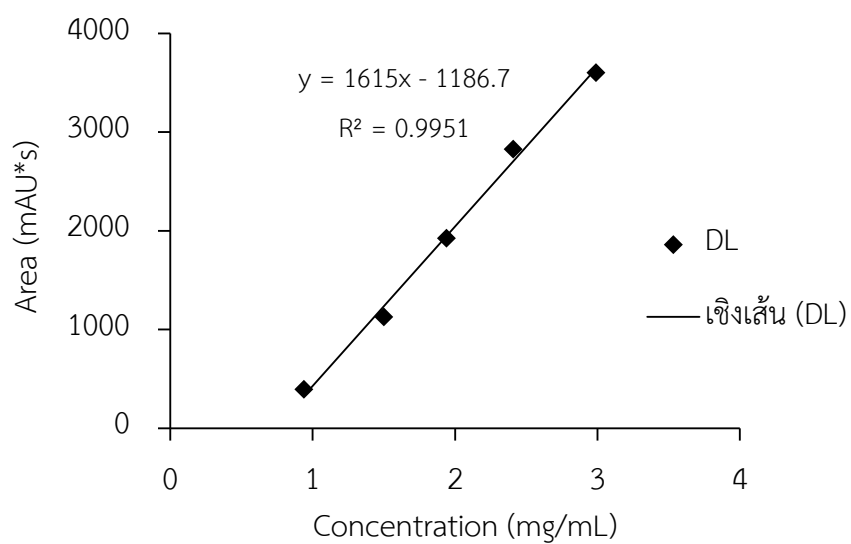
เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก
0	1.32	0.00
10	0.90	31.85
20	0.57	56.86
30	0.44	66.64
45	0.41	69.07
60	0.30	77.27
90	0.27	79.36
120	0.16	87.84
180	0.14	89.30
240	0.08	94.14
300	0.04	96.66
360	0.05	96.22
420	0.05	96.36
480	0.05	96.26

ภาคผนวก จ

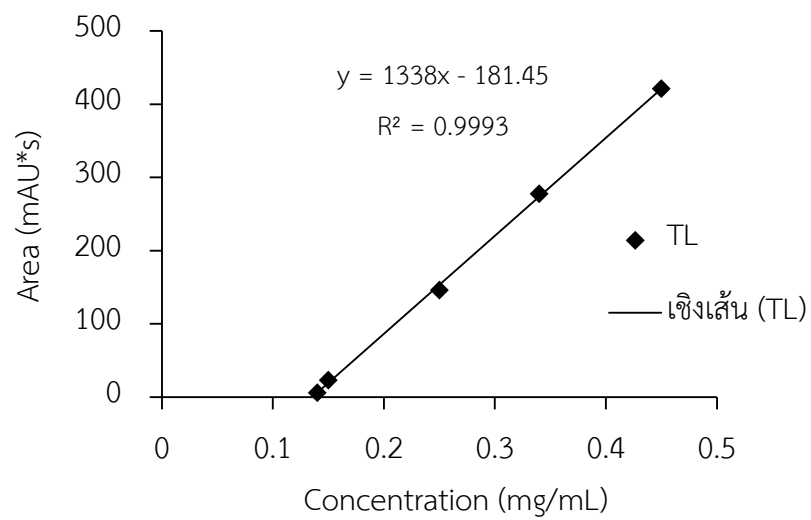
กราฟมาตรฐานของโมนอลอรีน ไดลอรีน และไตรลอรีน



รูปที่ จ-1 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของโมนอลอรีน



รูปที่ จ-2 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของไดลอรีน



รูปที่ จ-3 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของไตรลอรีน



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนงพงา กงสิทธิ์ เกิดเมื่อวันที่ 17 มกราคม พ.ศ. 2532 ที่จังหวัดหนองบัวลำภู สำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2554 และในปีการศึกษา 2555 ได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2557

