

เอสเทอร์พีเคชั่นช่วยโดยเพอร์แวกเซอร์ชัน
และทรานส์เอสเทอร์พีเคชั่นของดิสทิลเลตกรตไฮปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซาน



นางสาวสรินทร์ อำไพโรจนวงศ์

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
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2557
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PERVAPORATION-
ASSITED ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION OF PALM FATTY ACID DISTILLATE
IN CHITOSAN MEMBRANE REACTOR

Miss Rossarin Ampairojanawong



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เอสเทอร์ฟิเคชันช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชัน
และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของดิสทิลเลตกรดไขปาล์มใน
เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

โดย

นางสาวสรินทร์ อำไพโรจนวงศ์

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์พานิช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธี)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต)

รสรินทร์ อำไพโรจนวงศ์ : เอสเทอร์ฟิเคชันช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชัน และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน (PERVAPORATION-ASSITED ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION OF PALM FATTY ACID DISTILLATE IN CHITOSAN MEMBRANE REACTOR) อ.ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ชันทอง สุนทรภา, 135 หน้า.

งานวิจัยนี้เตรียมไบโอดีเซลจากวัตถุดิบดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงร้อยละ 87.1±1.3 โดยน้ำหนัก ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยไม่มีขั้นตอนการล้างระหว่างกลางในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบ เรียกว่า แบบภายใน แบบภายนอก และแบบผสม ทำการศึกษาเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น 2 ชนิด ได้แก่ แบบเชื่อมขวาง และแบบไม่เชื่อมขวาง พบว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางมีความเหมาะสมมากกว่า เนื่องจากมีความขบ้น้ำมากกว่า สามารถกันไม่ให้เมทานอล ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม และเมทิลเอสเทอร์แพร่ผ่านเมมเบรนไปได้ ภาวะการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายใน คือใช้อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทิต เป็นเวลา 180 นาที เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.24±0.01 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 83.9±0.6 โดยน้ำหนัก สำหรับเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายนอก และแบบผสมใช้ภาวะเดียวกัน ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทิต เป็นเวลา 120 นาที เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.12±0.01 และ 1.09±0.03 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 85.4±0.3 และ 85.9±0.2 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ภาวะการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมเหมือนกันในทุกชนิดเครื่องปฏิกรณ์ ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทิต เป็นเวลา 60 นาที เมื่อสิ้นสุดกระบวนการทั้งหมด กล่าวได้ว่าเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบภายนอก และแบบผสมให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้สมบัติตามเกณฑ์มาตรฐาน โดยเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสมมากกว่า คือเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบผสม แต่ยกเว้นค่าความเป็นกรดที่ยังสูงเกินค่ามาตรฐานของ EN 14214 และของประเทศไทย แต่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM D6751-02

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5572192523 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PALM FATTY ACID DISTILLATE / FREE FATTY ACIDS / PERVAPORATION
CHITOSAN MEMBRANE REACTOR / WATER REMOVAL / BIODIESEL

ROSSARIN AMPAIROJANAWONG: PERVAPORATION-ASSITED ESTERIFICATION
AND TRANSESTERIFICATION OF PALM FATTY ACID DISTILLATE IN CHITOSAN
MEMBRANE REACTOR. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. KHANTONG SOONTARAPA,
135 pp.

Biodiesel from palm fatty acid distillate (PFAD) with FFAs of 87.1 ± 1.3 wt% was prepared in this study. The process comprised of esterification reaction followed by transesterification reaction without intermediate washing in chitosan membrane reactors that operating under pervaporation principle. The reactors were characterized as internal-pervaporation-assisted, external-pervaporation-assisted and mix-pervaporation-assisted types. It was found that the uncrosslinked dense chitosan membrane was more desirable than the crosslinked dense chitosan membrane because of its higher hydrophilicity with the same rejection properties of methanol, PFAD and methyl ester. The optimum esterification condition for internal uncrosslinked membrane reactor was at 1:15 PFAD:methanol, 2.0 wt% H_2SO_4 and 20 ml/min methanol feed rate for 180 min. The esterification product containing FFA and methyl ester of 1.24 ± 0.01 and 83.9 ± 0.6 wt%, respectively, was obtained. That for the external and mix types were the same at 1:15 PFAD:methanol, 2.0 wt% H_2SO_4 and 20 ml/min methanol feed rate for 120 min. The product from the external type reactor contained FFA and methyl ester of 1.12 ± 0.01 and 85.4 ± 0.3 wt%, respectively. Those from the mix type reactor were 1.09 ± 0.03 and 85.9 ± 0.2 wt%, respectively. The transesterification ondition was the same in all reactors at 1:6 PFAD:methanol, 1.0 wt% NaOH and 20 ml/min methanol feed rate for 60 min. It could be stated that by using the external or the mix type reactor, more preferably the mix type reactor, the qualified biodiesel could be produced. Its acid value was over the Thai as well as the EN14214 standards but still in the ASTM D6751-02 limit.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Fuel Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

ความสำเร็จด้วยดีของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เกิดขึ้นได้ด้วยความร่วมมือจากหลายๆฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความอนุเคราะห์เป็นอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งคอยให้ความช่วยเหลือเป็นห่วงเป็นใยในทุกๆด้าน ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

งานวิจัยเรื่อง “เอสเทอร์ฟิเคชันช่วยโดยเพอร์แวกเซอร์ชัน และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับการสนับสนุนทุนจากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์ชาติ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. ชูติมา เอี่ยมโชติชวลิต กรรมการจากภายนอก ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และแนวความคิดที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ บริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์แผ่นเมมเบรนไคโตซานเพื่อการศึกษา

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์การวิเคราะห์สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่บุคลากรทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือในการทดลองวิเคราะห์ต่างๆ และการใช้ห้องปฏิบัติการ ขอขอบพระคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ คำแนะนำ ความช่วยเหลือตลอดงานวิจัย และการสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไบโอดีเซล (Biodiesel).....	4
2.2 วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล : ดิสทิลเลตเกรดไขมันปาล์ม.....	6
2.3 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล.....	9
2.3.1 การทำปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst).....	9
2.3.2 การทำปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst).....	15
2.3.3 การทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical methanol).....	16
2.3.4 การแตกสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิส (Pyrolysis).....	16
2.4 ไคโตซาน.....	18
2.5 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน.....	20

2.5.1	หลักการของเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน.....	20
2.5.2	ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรน.....	22
2.5.3	กระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน.....	24
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
บทที่ 3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	31
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการผลิตไปโอดีเซล.....	31
3.1.2	สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ GC.....	31
3.1.3	สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	31
3.2	เมมเบรนที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
3.4	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน (Chitosan membrane reactor).....	32
3.4.1	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชันแบบภายใน.....	33
3.4.2	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชันแบบภายนอก.....	34
3.4.3	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชันแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกพอเรชันภายนอก.....	35
3.5	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	35
3.6	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	36
3.7	การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของเมมเบรน.....	37
3.7.1	การวิเคราะห์สมบัติทางกล.....	37
3.7.2	การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology).....	38
3.7.3	การวิเคราะห์ความชอบน้ำ.....	39
3.7.3.1	การวัดมุมสัมผัส (Contact angle).....	39

3.7.3.2 การหาปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน (Water uptake).....	39
3.7.3.3 การหาค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Pure water permeability).....	40
3.7.4 การวิเคราะห์ค่าการกักกัน PFAD และไปโอดีเซล	41
3.7.5 การวิเคราะห์ค่าการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล.....	42
3.7.6 การวิเคราะห์ค่า Molecular weight cutoff (MWCO).....	42
3.8 ขั้นตอนการดำเนินปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซาน.....	43
3.8.1 การดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	43
3.9 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีไทเทรชัน (Titration)	46
3.10 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas chromatograph, GC).....	47
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	49
4.1 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนโคโตซาน	49
4.1.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกล.....	50
4.1.2 ผลการศึกษาลักษณะสัญญาณของเมมเบรน.....	51
4.1.3 ผลการศึกษาสมบัติความชอบน้ำ.....	52
4.1.3.1 ค่ามุมสัมผัส (Contact angle).....	52
4.1.3.2 ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (Water uptake).....	53
4.1.3.3 ค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Water permeability).....	54
4.1.4 ผลการศึกษาค่าการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและไปโอดีเซล	55
4.1.5 ผลการศึกษาค่าการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล	56
4.1.6 ผลการศึกษาค่า Molecular weight cutoff ของเมมเบรน	57
4.1.7 ผลการศึกษาโครมาโตแกรม	59
4.2 ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกเซอร์ชันภายใน	59

4.2.1	ผลของอัตราส่วนโดยโมลาร์ของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล	59
4.2.2	ผลของปริมาณกรดซัลฟูริก	61
4.2.3	ผลของอัตราการป้อนเมทานอล.....	62
4.2.4	ผลของชนิดเมมเบรน.....	64
4.3	ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบ เพอร์แวกเรชันภายนอก	66
4.3.1	ผลของอัตราส่วนโดยโมลาร์ของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล	66
4.3.2	ผลของปริมาณกรดซัลฟูริก.....	68
4.3.3	ผลของอัตราการป้อนเมทานอล.....	69
4.3.4	ผลของชนิดเมมเบรน.....	71
4.4	ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์ แวกเรชันแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกเรชันภายนอก (แบบผสม).....	72
4.5	ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	74
4.5.1	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไฮเดียมไฮดรอกไซด์	75
4.5.2	ผลของปริมาณเมทานอลที่เติมเพิ่มในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	80
4.5.3	ผลของระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	83
4.6	ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของไบโอดีเซล.....	84
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	87
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	87
5.1.1	ลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโดซาน.....	87
5.1.2	ภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	88
5.1.3	ภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	88
5.1.4	ลักษณะสมบัติของไบโอดีเซล	89
5.2	ข้อเสนอแนะ	89

รายการอ้างอิง	90
ภาคผนวก.....	95
ภาคผนวก ก ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซลประเทศไทย	96
ภาคผนวก ข วิธีวิเคราะห์ไบโอดีเซลประเทศไทย.....	98
ภาคผนวก ค ข้อมูลการทดลอง	107
ภาคผนวก ง ตัวอย่างการคำนวณ.....	132
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	135



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางเคมีของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....	9
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบกรดไขมันในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้	9
ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบเทคโนโลยีสำหรับการผลิตไบโอดีเซล.....	17
ตารางที่ 2.4 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนที่ใช้ความดันหรือความดันย่อยเป็นแรงขับเคลื่อน.....	24
ตารางที่ 4.1 ความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น.....	50
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนไคโตซาน.....	55
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ค่าการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและไบโอดีเซลโดยเมมเบรนไคโตซาน.....	56
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ค่าการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านเมทานอลของเมมเบรนไคโตซาน.....	57
ตารางที่ 4.5 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟี.....	58
ตารางที่ 4.6 ลักษณะสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมได้.....	86
ตารางที่ 5.1 สรุปลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น.....	87
ตารางที่ 5.2 ลักษณะสมบัติไบโอดีเซล.....	89
ตารางที่ ก-1 ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซลประเทศไทย	96
ตารางที่ ค. 1-1 ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่เวลาต่างๆ.....	107
ตารางที่ ค. 2-1 ค่าการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่เวลาต่างๆ	108
ตารางที่ ค. 3-1 ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่ความดันต่างๆ.....	109
ตารางที่ ค. 4-1 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆของพอลิเอทิลีนไกลคอล.....	110

ตารางที่ ค. 5-1 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน	111
ตารางที่ ค. 5-2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน.....	112
ตารางที่ ค. 5-3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน.....	113
ตารางที่ ค. 5-4 ผลของชนิดเมมเบรน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน	114
ตารางที่ ค. 6-1 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก	115
ตารางที่ ค. 6-2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก.....	116
ตารางที่ ค. 6-3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก.....	117
ตารางที่ ค. 6-4 ผลของชนิดเมมเบรน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก ..	118
ตารางที่ ค. 7-1 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน แบบเพอร์แวกพอเรชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม).....	119
ตารางที่ ค. 7-2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม).....	120
ตารางที่ ค. 7-3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม).....	121
ตารางที่ ค. 7-4 ผลของชนิดเมมเบรน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม)	122
ตารางที่ ค. 8-1 ผลของปริมาณร้อยละเมทิเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน ณ ภาวะเหมาะสม ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบ.....	123

ตารางที่ ค. 9-1 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นของการ ดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกโพเรชันแบบ ภายใน.....	124
ตารางที่ ค.9-2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นของการ ดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกโพเรชันแบบ ภายนอก.....	125
ตารางที่ ค.9-3 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นของการ ดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกโพเรชันแบบ ผสม.....	125
ตารางที่ ค.9-4 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้ง ต้นของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวก โพเรชันแบบผสม	126
ตารางที่ ค.9-5 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เทียบกับปริมาณดิสทิล เลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ที่เวลา 60 นาที ใน เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกโพเรชันแบบผสม	127
ตารางที่ ค.9-6 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น	128
ตารางที่ ค. 10-1 ผลของการเติมเมทานอลในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ที่ ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส.....	129
ตารางที่ ค. 10-2 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายนอกเทียบกับแบบ ผสม ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม	130
ตารางที่ ค. 10-3 ผลของเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่อง ปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แวกโพเรชันแบบผสม ณ ภาวะที่เหมาะสม.....	131

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างไปโอดีเซลที่เป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างสายโซ่ของสารประกอบเฮกซะเดคเคนในดีเซล	4
รูปที่ 2.3 ลักษณะของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิห้องและเมื่อหลอมละลาย	7
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม	8
รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาย่อยของทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน 3 ขั้นตอน	11
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	13
รูปที่ 2.7 ปฏิกริยาโดยรวมที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตไปโอดีเซล	15
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของโคติน และโคโตซาน	18
รูปที่ 2.9 โครงสร้างโคโตซานที่ถูกเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก	19
รูปที่ 2.10 กระบวนการผลิตโคตินและโคโตซาน	20
รูปที่ 2.11 หลักการเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน	21
รูปที่ 2.12 ทิศทางการไหลของสารป้อนและเพอร์มิเอตในการกรองแบบไหลผ่าน	22
รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างเมมเบรนแบบสมมาตร	23
รูปที่ 2.14 ลักษณะโครงสร้างเมมเบรนแบบไม่สมมาตร	24
รูปที่ 2.15 แผนภาพชุดการดำเนินการตามแบบกระบวนการเพอร์แวกอเรชัน	25
รูปที่ 2.16 ขั้นตอนการถ่ายโอนมวลด้วยกลไกการละลาย-การแพร่ในกระบวนการเพอร์แวกอเรชัน	26
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายใน	33
รูปที่ 3.2 หน้าแปลนส่วนของเซลล์เมมเบรนของชุดการทดลอง	34
รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายนอก	34
รูปที่ 3.4 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบผสม	35

รูปที่ 3.5 การทดสอบสมบัติทางกล	38
รูปที่ 3.6 การวัดค่ามุมสัมผัสแบบ Static sessile method.....	39
รูปที่ 3.7 ชุดมอดูลแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module).....	40
รูปที่ 3.8 ลักษณะผลิตภัณฑ์ตัวอย่างน้ำมันในขั้นตอนการกรองแยกกลีเซอรอล	44
รูปที่ 3.9 ลักษณะผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์หลังการล้างด้วยน้ำ 3 ครั้ง ตามลำดับ	44
รูปที่ 3.10 ผังการเตรียมไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม	45
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น.....	49
รูปที่ 4.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนไคโตซาน.....	51
รูปที่ 4.3 ภาพ SEM แนวภาคตัดขวางของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น.....	52
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายหยดน้ำบนผิวเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นในการวัดค่ามุมสัมผัส	53
รูปที่ 4.5 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นกับเวลา	54
รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ค่าพลาซิม่าบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่ความดันต่าง ๆ..	55
รูปที่ 4.7 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นกับเวลา.....	57
รูปที่ 4.8 กราฟ Molecular weight cutoff ของเมมเบรนไคโตซาน	58
รูปที่ 4.9 ลักษณะผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเรชัน ณ เวลา 10 นาที	60
รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไม่เชื่อมขวาง แบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และปริมาณ กรดซัลฟิวริก 2%	61
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวก พอเรชันภายใน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมัน ปาล์มต่อเมทานอล 1:15	62
รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวก พอเรชันภายในที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรด ซัลฟิวริก 2%.....	63

รูปที่ 4.13 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่ากรดไขมันอิสระและเมทิลเอสเทอร์กับเวลาของสารผสม ปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน ที่อัตราส่วนดิสทิล เลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่	64
รูปที่ 4.14 ผลของชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน ที่อัตราส่วน ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตรา การป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่	65
รูปที่ 4.15 ปฏิบัติการเชื่อมขวางของไคโตซานด้วยกรดซัลฟอสลินิก	65
รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไม่เชื่อมขวาง แบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ และ ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%	67
รูปที่ 4.17 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายในเทียบกับแบบภายนอกที่ อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:12 และ 1:15, ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่.....	68
รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวก พอเรชันภายนอก ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ และอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมัน ปาล์มต่อ เมทานอล 1:15	69
รูปที่ 4.19 ผลของอัตราการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวก พอเรชันภายนอก ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรด ซัลฟิวริก 2%	70
รูปที่ 4.20 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายในเทียบกับแบบภายนอกที่ อัตราการป้อนเมทานอล 20 และ 30 มล./นาที่ อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%	70
รูปที่ 4.21 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่ากรดไขมันอิสระและเมทิลเอสเทอร์กับเวลาของสารผสม ปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก ที่อัตราส่วน ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม ต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทา นอล 20 มล./นาที่.....	71

รูปที่ 4.22 ผลของชนิดเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบภายในเทียบกับแบบภายนอกที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15, อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%	72
รูปที่ 4.23 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่ากรดไขมันอิสระและเมทิลเอสเทอร์กับเวลาของสารผสมปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกเซอร์ชัน 3 แบบ ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที	74
รูปที่ 4.24 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้น ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกเซอร์ชัน	76
รูปที่ 4.25 ผลของการใช้ฐานการคำนวณปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกันในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสมที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที.....	77
รูปที่ 4.26 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกเซอร์ชันแบบผสม	78
รูปที่ 4.27 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมเทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกเซอร์ชันแบบผสมที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที	78
รูปที่ 4. 28 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	79
รูปที่ 4.29 ผลของการเติมเมทานอลในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสม ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที.....	80
รูปที่ 4.30 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายนอกเทียบกับแบบผสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม.....	82
รูปที่ 4.31 ผลของเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสม ณ ภาวะที่เหมาะสม	84

รูปที่ ข-2 เครื่องมือทดสอบวัดความหนืด..... 101

รูปที่ ข-3 เครื่องทดสอบจุดวาบไฟแบบเปิด (Cleveland Open Cup Tester)..... 102

รูปที่ ข-4 เครื่องทดสอบแบบปิด (Pensky-Martens Closed Cup Tester)..... 103

รูปที่ ข-5 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบจุดชุน้ำมันและจุดไหลเท 105

รูปที่ ข-6 ชุดทดสอบพีโคโนมิเตอร์ (Pycnometer) สำหรับหาความหนาแน่น 106



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

การเพิ่มขึ้นของรถยนต์เชิงพาณิชย์ และรถส่วนบุคคลที่ใช้น้ำมันดีเซลในปัจจุบัน ส่งผลให้มีความต้องการใช้น้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นอย่างมาก แต่การใช้น้ำมันดีเซลที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อน จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาพลังงานทางเลือกทดแทน ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์ ไม่มีกำมะถัน และมีการปล่อยสารมลพิษ เช่น ฝุ่นละอองหรือควันดำต่ำลงโดยไม่ทำให้เครื่องยนต์อุดตัน เพราะเผาไหม้หมด

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลายวิธี เช่น การทำปฏิกิริยาเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) หรือแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical methanol) แต่วิธีนี้มีข้อจำกัดต้องใช้ภาวะความดันและอุณหภูมิสูงทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูงตามไปด้วย นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยพัฒนาของรูปแบบการกวนผสมของผสมปฏิกิริยานอกเหนือจากการใช้ใบกวนปกติทั่วไปเปลี่ยนเป็นรูปแบบอื่น ๆ เช่น การใช้คลื่นอัลตราโซนิก [1-3] คลื่นไมโครเวฟ [3] เป็นต้น เพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดสม่ำเสมอ เป็นการลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของการถ่ายโอนมวลสารทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น

วัตถุดิบที่นำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล ได้แก่ น้ำมันจากพืชชนิดต่าง ๆ แต่ไม่เหมาะนำมาทำเป็นเชื้อเพลิง เพราะใช้เป็นวัตถุดิบประกอบทำอาหารสำหรับรับประทานทำให้มีต้นทุนราคาที่สูง หรืออาจใช้น้ำมันพืชใช้แล้ว เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้มีความสนใจใช้วัตถุดิบที่มีราคาต่ำ คือ ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) แต่ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free fatty acids, FFAs) สูงถึง $87.1\% \pm 1.3\%$ [4] จึงต้องใช้กระบวนการแบบสองขั้นตอน คือ การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระในสารตั้งต้น แล้วจึงตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดสบู่จากปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล และ

ยากต่อการแยกไปโอดีเซลออกจากกลีเซอรอลด้วย โดยในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะได้ผลิตภัณฑ์ แอลคิลเอสเทอร์ และน้ำ แต่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงต้องการวิธีแยกน้ำออกจากของผสม 3 องค์ประกอบของแอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และน้ำ โดยงานวิจัยนี้สนใจใช้เทคโนโลยีเมมเบรนในการดึง น้ำออกจากปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD ดำเนินไปข้างหน้าไม่ผันกลับ ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น

เทคนิคเพอร์แวกพอเรชัน (Pervaporation) เป็นเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนเทคนิคหนึ่ง ซึ่งสามารถแยกน้ำออกจากของเหลวผสม 3 องค์ประกอบของแอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และน้ำได้ โดยเป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนเนื้อแน่น (Dense membrane) ที่มีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) แยก น้ำออกจากของเหลวผสม ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซานในการดึงน้ำ ออกจากปฏิกิริยา [5, 6] แต่ยังคงได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณเอสเทอร์ต่ำกว่ามาตรฐานน้ำมันไปโอ ดีเซลของประเทศไทยเล็กน้อย และต้องใช้ปริมาณเมทานอลสูง งานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการลด ปริมาณกรดไขมันอิสระในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันตามด้วยปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซานตามงานวิจัยก่อนหน้านี้ร่วมกับ กระบวนการเพอร์แวกพอเรชันภายนอก ซึ่งใช้เมมเบรนโคโตซานชนิดเดียวกับที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ โดยมีสมมติฐานว่า กระบวนการเพอร์แวกพอเรชันภายนอกช่วยดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ของดิสทิลเลตกรดไขมันได้มากขึ้นกว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพียงลำพัง เพื่อให้ปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันดำเนินไปข้างหน้าไม่ผันกลับ ทำให้ได้ปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีความสนใจต้องการลดปริมาณการใช้เมทานอลลง ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ต้นทุนการ ผลิตสูง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม และหาภาวะที่เหมาะสมใน การผลิตไปโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ใน เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซานที่ต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกพอเรชัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคไตซานตามงานวิจัยก่อนหน้า [6] ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับผลการใช้หน่วยเพอร์แวกอเรชันภายนอกช่วยในการดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยมีเป้าหมายลดปริมาณการใช้เมทานอลด้วย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคไตซานที่ต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกอเรชันภายนอก

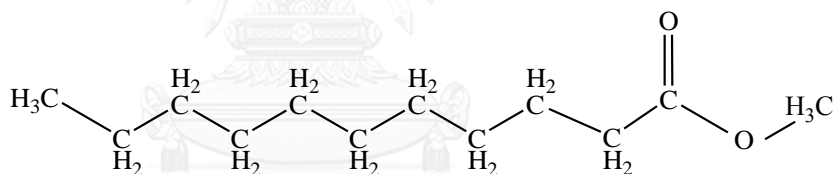


บทที่ 2

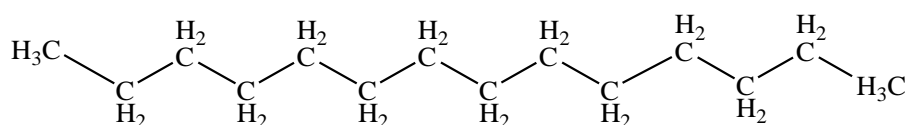
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่มีสายโซ่คาร์บอนยาว (Monoalkyl esters of long chain fatty acids) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ มีลักษณะโครงสร้างใกล้เคียงกับสายโซ่คาร์บอนยาวของสารประกอบอัลเคน เช่น เฮกซะเดเคน (Hexadecane) ที่มีในน้ำมันดีเซล ดังรูปที่ 2.2 จึงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง หรือใช้เป็นเชื้อเพลิงผสมกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมในอัตราส่วนต่าง ๆ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังไม่มีส่วนประกอบที่เป็นกำมะถันเหมือนดีเซล และมีการปล่อยสารมลพิษ เช่น ฝุ่นละอองหรือควันดำต่ำลง โดยที่ไม่ทำให้เครื่องยนต์อุดตันเพราะเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้หมด ช่วยยืดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์ได้



รูปที่ 2.1 โครงสร้างไบโอดีเซลที่เป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน



รูปที่ 2.2 โครงสร้างสายโซ่ของสารประกอบเฮกซะเดเคนในดีเซล

ถึงแม้ว่าไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลจะมีโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกัน ส่วนประกอบของโครงสร้างบางส่วนที่แตกต่างกันของไบโอดีเซล และน้ำมันดีเซล สามารถบ่งบอกถึงสมบัติที่มีทั้งข้อดีและข้อเสียของไบโอดีเซลได้ ดังต่อไปนี้

- 1) ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ไม่มีพวกซัลเฟอร์ หรือกำมะถันเป็นองค์ประกอบเหมือนกับน้ำมันดีเซลที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งเมื่อถูกเผาไหม้แล้วทำให้ไอเสียที่ปลดปล่อยออกมาจากเครื่องยนต์ ประกอบด้วย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสารมลพิษทางอากาศ และเป็นสาเหตุของฝนกรดตามมา
- 2) ไบโอดีเซลมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้าง และมีสารประกอบอะโรแมติกอยู่ประมาณร้อยละ 10 ถึง 12 โดยน้ำหนัก [7] ทำให้มีการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ แต่ในน้ำมันดีเซลจากเชื้อเพลิงฟอสซิลไม่มีโครงสร้างโมเลกุลของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ และมีสารประกอบอะโรแมติกอยู่ประมาณร้อยละ 20 - 40 โดยน้ำหนัก [8] ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ มีการปลดปล่อยควันดำสูงกว่าไบโอดีเซล
- 3) ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซลจึงเป็นสารไม่ไวไฟ และมีค่าการจุดระเบิดของเครื่องยนต์ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้ปลอดภัยต่อการขนส่ง และการเก็บรักษา
- 4) น้ำมันดีเซลไม่มีพันธะคู่ในโครงสร้าง ขณะที่ในโครงสร้างของไบโอดีเซลมีพันธะคู่ที่เป็นองค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ตามชนิดของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ทำให้ไบโอดีเซลไม่เสถียรตัว เกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีระยะเวลาการกักเก็บสั้นกว่าน้ำมันดีเซล [9]
- 5) ไบโอดีเซลมีความหนืดมากกว่าน้ำมันดีเซลจากเชื้อเพลิงฟอสซิล [10] จึงนิยมนำไปผสมกับน้ำมันก๊าด หรือน้ำมันดีเซล เพื่อลดความหนืด ทำให้เครื่องยนต์หล่อลื่นได้ดีขึ้น และลดการอุดตันของเครื่องยนต์

ไบโอดีเซลสามารถแบ่งได้ 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

- 1) ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์โดยตรง

เป็นไบโอดีเซลที่ได้จากการเติมน้ำมันจากพืช เช่น น้ำมันสบู่ดำ น้ำมันปาล์ม หรือน้ำมันจากไขสัตว์ เช่น น้ำมันหมู หรือไขมันจากสัตว์โดยตรง ลงไปในเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง โดยไม่มีการผสมปรับปรุงสมบัติของน้ำมันหรือเติมสารเคมีตัวอื่น ๆ เพิ่มอีก อย่างไรก็ตาม น้ำมันที่ได้จากพืชจะมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลหลายเท่า และเกิดเป็นไขได้ง่ายกว่า ส่งผลให้หัวฉีดน้ำมันในเครื่องยนต์เกิดการจุดระเบิดได้ยาก ทำให้เครื่องยนต์ติดยาก และเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์กลายเป็นเขม่าควันดำเกาะติดที่ชิ้นส่วนหัวฉีด และลูกสูบของเครื่องยนต์จากสมบัติดังกล่าวนี้จึงไม่เหมาะที่จะใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ และยังไม่ค่อยเป็นที่นิยมใช้กัน แต่มีข้อดี คือ ราคาถูก

2) ไบโอดีเซลผสม

ไบโอดีเซลประเภทนี้เป็นการผสมระหว่างน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์กับน้ำมันดีเซล เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด จึงต้องนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลหรือน้ำมันปิโตรเลียม เนื่องจากสามารถช่วยลดเรื่องความหนืดสูงของน้ำมันไบโอดีเซลได้ จึงทำให้เครื่องยนต์ติดง่ายขึ้น แต่ก็ยังมีข้อเสีย คือ มีการอุดตันของเครื่องยนต์ เพราะเกิดปัญหาการแยกชั้นของน้ำมันพืชออกจากน้ำมันดีเซล น้ำมันประเภทนี้เหมาะสำหรับการใช้กับเครื่องยนต์รอบต่ำหรือพวกเครื่องจักรทางการเกษตรได้

3) ไบโอดีเซลประเภทเอสเทอร์

เป็นไบโอดีเซลที่ต้องผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยาแบบทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) ก่อน นั่นคือ โดยการนำเอาน้ำมันพืช หรือน้ำมันสัตว์ ไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยใช้สารเคมีประเภทต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดเป็นเอสเทอร์ขึ้น ไบโอดีเซลประเภทนี้จะเรียกตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์ (ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์) เอทิลเอสเทอร์ (ใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์) เป็นต้น และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ โดยเมทานอลจะเป็นแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในการทำปฏิกิริยามากที่สุด เพราะมีราคาไม่แพง มีจุดเดือดต่ำ มีโครงสร้างที่มีสายโซ่ของอัลคิลสั้นที่สุด สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้เร็ว มีสภาพความเป็นขั้วสูงกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่น ๆ จึงทำให้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง (High reactivity) นอกจากนี้ยังสามารถกรองแยกออกจากเฟสกลีเซอรอลได้ง่าย [11] ข้อดีของไบโอดีเซลประเภทนี้ คือ มีสมบัติใกล้เคียงกับดีเซลมากที่สุด กล่าวคือ มีค่าซีเทนหรือค่าดัชนีการจุดติดไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซล ส่งผลให้มีการจุดระเบิดได้ดี มีการเผาไหม้สันดาปสมบูรณ์ มีการปลดปล่อยสารมลพิษต่ำ ไม่เกิดการอุดตันของเครื่องยนต์ ไม่ปล่อยควันดำ และสารประกอบพวกซัลเฟอร์ไดออกไซด์

2.2 วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล : ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม

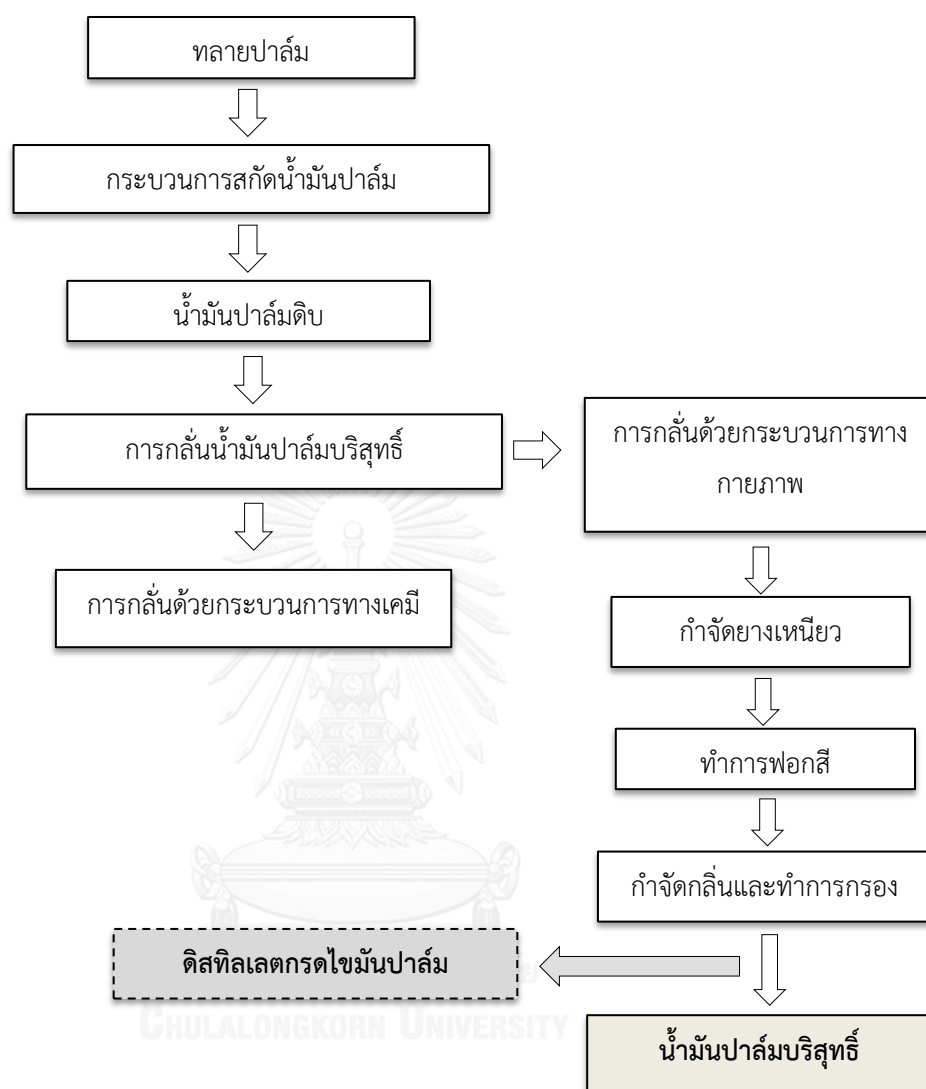
การผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลากหลายชนิด ได้แก่ ไขมันจากสัตว์หรือน้ำมันสัตว์ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว และกลุ่มพืชที่ให้น้ำมันทุกชนิด เช่น ปาล์ม สบู่ดำ ถั่วเหลือง เมล็ดเรพสาหร่าย เป็นต้น งานวิจัยนี้สนใจเตรียมไบโอดีเซลจากวัตถุดิบเกษตรกรรมที่เป็นผลผลิตสำคัญของประเทศไทย คือ พืชน้ำมันในตระกูลปาล์ม โดยในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบทางกายภาพ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันปาล์มสำหรับบริโภค จะได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ คือ ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มซึ่งมีราคาถูกกว่าน้ำมันปาล์มดิบ และเพื่อไม่ให้เกิดปัญหาการแย่งน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ในการบริโภคมา

ผลิตเป็นพลังงานทางเลือกหรือพลังงานทดแทน งานวิจัยนี้จึงสนใจผลิตไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อนที่อุณหภูมิห้อง มีจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อให้ความร้อนในช่วง 50 – 60 องศาเซลเซียส จะเกิดการละลายกลายเป็นของเหลว ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ลักษณะของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิห้องและเมื่อหลอมละลาย

รูปที่ 2.4 เป็นแผนภาพแสดงขั้นตอนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ เมื่อทำการเก็บเกี่ยวทลายปาล์มน้ำมัน (Palm fruit bunch) จะนำเข้าสู่กระบวนการสกัดน้ำมันปาล์ม (Mill processing) เพื่อแยกเอาน้ำมันออกมา ได้เป็นน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) แล้วเข้าสู่ขั้นตอนการกลั่นบริสุทธิ์ เพื่อให้ได้เป็นน้ำมันปาล์มบริโภค ซึ่งแบ่งเป็น 2 วิธีที่นิยมใช้กัน คือ การกลั่นบริสุทธิ์ทางกายภาพ และการกลั่นบริสุทธิ์ทางเคมี โดยได้ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากวิธีการกลั่นบริสุทธิ์ทางกายภาพ



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [4] ได้วิเคราะห์สมบัติทางเคมี และองค์ประกอบของกรดไขมันในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่จัดซื้อจากแหล่งภายในประเทศด้วยเครื่องวิเคราะห์ HPLC (High Performance Liquid Chromatography) พบว่าดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระรวมเท่ากับร้อยละ 87.07 ± 1.3 โดยน้ำหนัก ในขณะที่องค์ประกอบที่เหลือเป็นไตรกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ มีสมบัติค่าสะพอนิฟิเคชันและค่าไอโอดีนดังแสดงในตารางที่ 2.1

โดยมีกรดปาล์มมิติกเป็นองค์ประกอบหลักตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งต้น และมีองค์ประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวอื่น ๆ ได้แก่ กรดลอริก กรดไมริสติก กรดสเตียริก รวมทั้งกรดไขมันไม่อิ่มตัว ได้แก่ กรดโอเลอิก และกรดไลโนเลอิก ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางเคมีของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้ [4]

พารามิเตอร์	หน่วย	ค่า
กรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid, FFA)	%โดยน้ำหนัก	87.07±1.3
ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride, TG)	%โดยน้ำหนัก	8.48±0.4
ไดกลีเซอไรด์ (1,3 Diglyceride, DG)	%โดยน้ำหนัก	1.10±0.8
ไดกลีเซอไรด์ (1,2 Diglyceride, DG)	%โดยน้ำหนัก	1.71±0.6
โมนोगลิเซอไรด์ (Monoglyceride, MG)	%โดยน้ำหนัก	1.35±0.5
ค่าสะaponิฟิเคชัน (Saponification value)	มก. KOH/กรัมไขมัน	227.6
ค่าไอโอดีน (Iodine value)	มก.ไอโอดีน/กรัมไขมัน	53

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบกรดไขมันในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้ [4]

องค์ประกอบกรดไขมัน	%โดยน้ำหนัก	
กรดลอริก (Lauric acid)	C12:0	0.46
กรดไมริสติก (Myristic acid)	C14:0	1.30
กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid)	C16:0	49.95
กรดสเตียริก (Stearic acid)	C18:0	3.94
กรดโอเลอิก (Oleic acid)	C18:1	35.38
กรดไลโนเลอิก (Linoleic acid)	C18:2	8.97

2.3 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล

2.3.1 การทำปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

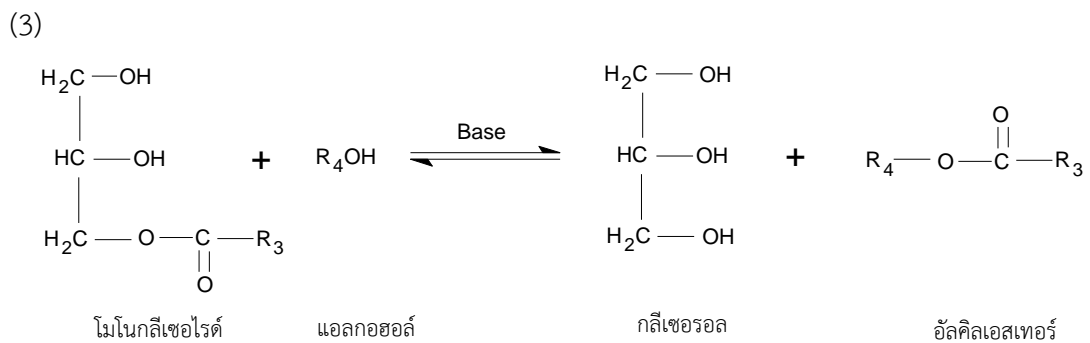
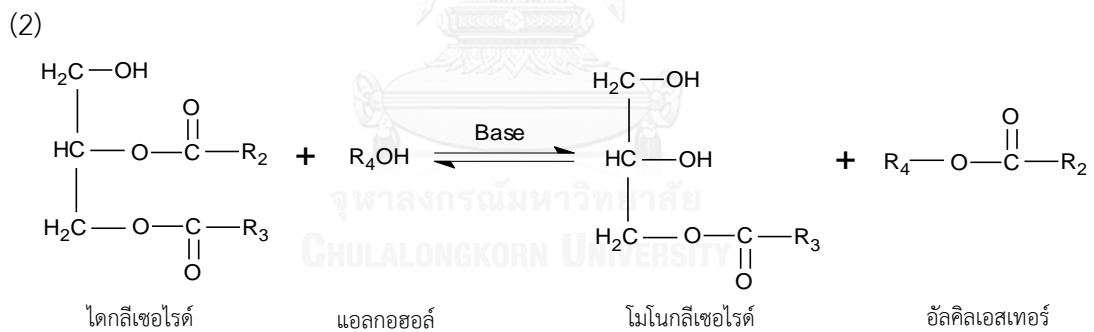
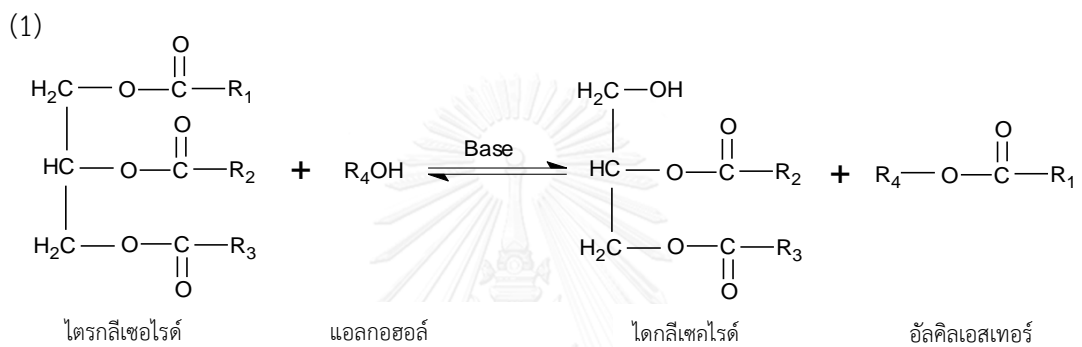
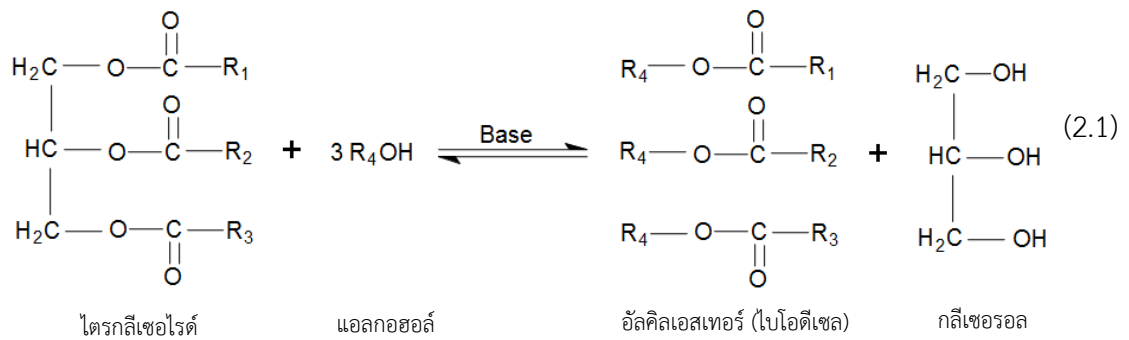
สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง (Alkaline catalyst) และกระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (Acid catalyst) แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

แบบเอกพันธ์มีข้อเสียในเรื่องของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดกระบวนการ โดยจะต้องใช้น้ำล้างปริมาณมาก ก่อให้เกิดปัญหาเรื่องการทิ้งน้ำเสียลงสู่สิ่งแวดล้อม

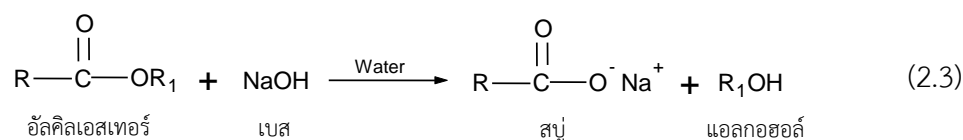
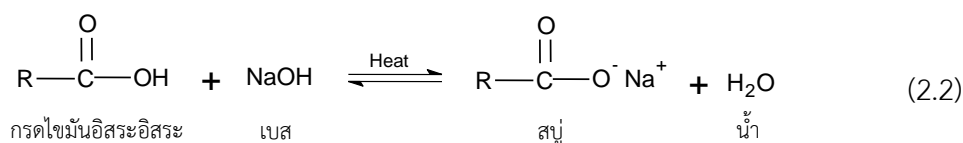
- (1) กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง (Alkaline catalyst) หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction)

กระบวนการโดยรวมเป็นการทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ 3 โมลกับ 1 โมลของเอสเทอร์ของกรดไขมันพวกไตรกลีเซอไรด์ ได้เป็น 3 โมลของอัลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล และ 1 โมลของกลีเซอรอล ดังสมการที่ (2.1) โดยสามารถแบ่งได้เป็น 3 ปฏิกิริยาย่อยที่สามารถผันกลับได้ คือ (1) ปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นไดกลีเซอไรด์ (2) ปฏิกิริยาของไดกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นโมนอกลิเซอไรด์ และ (3) ปฏิกิริยาของโมนอกลิเซอไรด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นกลีเซอรอล ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.5 โดยแต่ละปฏิกิริยาย่อยจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 1 โมล ไดอัลคิลเอสเทอร์ 1 โมล แต่วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนี้จะต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ต่ำไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก [12] หากวัตถุดิบมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อาจทำการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน ไม่เช่นนั้นแล้วจะเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ขึ้น จากปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในภาวะที่มีความร้อนร่วมอยู่ด้วย ตามสมการที่ (2.2) หรือจากปฏิกิริยาของอัลคิลเอสเทอร์กับเบสเมื่อมีน้ำอยู่ด้วย ตามสมการที่ (2.3) เนื่องจากสบู่มีสมบัติเป็นตัวอิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) ทำให้ยากต่อการแยกเอสเทอร์ และกลีเซอรอลออกจากกัน ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลต่ำลง

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมีข้อดีในเรื่องของการเกิดปฏิกิริยาที่ไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างจะใช้เวลาทำปฏิกิริยาประมาณ 0.5 ถึง 1 ชั่วโมง [13-15] ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดต้องใช้เวลาทำปฏิกิริยานานกว่านั้น เพราะในเวลาเพียง 0.5 ถึง 1 ชั่วโมง มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเมทิลเอสเทอร์ และการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระน้อยมาก [16] ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่นิยมใช้อาทิเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น แต่โดยส่วนใหญ่แล้วนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีราคาถูกกว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

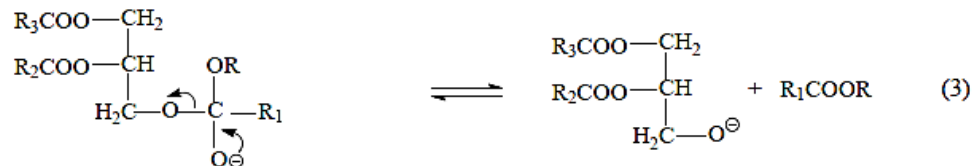
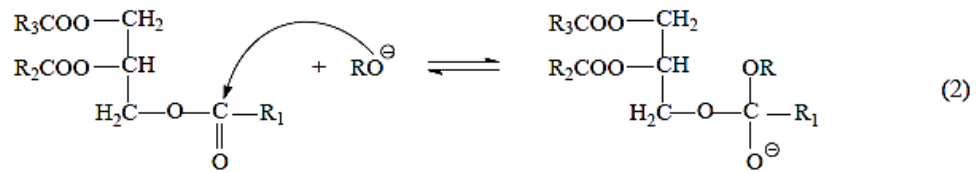


รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาย่อยของทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 3 ขั้นตอน



ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา แบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอนหลัก ดังรูปที่ 2.6

- 1) ขั้นตอนที่หนึ่ง เมื่อแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเบสได้เป็นอัลคอกไซด์ (RO⁻) หรือหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไว (Active species) และโปรโตนेट (BH⁺)
- 2) ขั้นตอนที่สอง เป็นการเข้าทำปฏิกิริยา Nucleophilic attack ของอัลคอกไซด์ที่เป็นหมู่ว่องไวที่ตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ เกิดเป็นสารมัธยันต์รูปพีระมิด (Tetrahedral intermediate) ซึ่งจะเกิดการแตกของพันธะในขั้นตอนต่อไป
- 3) ขั้นตอนที่สาม เมื่อสารมัธยันต์แตกตัวได้เป็นอัลคิลเอสเทอร์ และเกิดหมู่อัลคอกไซด์ใหม่อีกครั้ง
- 4) ขั้นตอนที่สี่ เมื่อหมู่อัลคอกไซด์ที่เกิดขึ้นใหม่เข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลอื่น ๆ อีก ได้เป็นอัลคิลเอสเทอร์ และไตรกลีเซอไรด์ โดยปฏิกิริยาจะเกิดต่อเนื่องเป็นวัฏจักรแบบนี้ต่อไป รวมทั้งไตรกลีเซอไรด์ก็จะดึงเอาโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบสเกิดเป็นโปรโตนेट (BH⁺) ทำให้ได้หมู่อัลคอกไซด์ (RO⁻) อีกครั้งหนึ่ง โดยโมโนกลีเซอไรด์ก็เข้าทำปฏิกิริยาด้วยกลไกนี้เช่นเดียวกัน จนได้เป็นผลิตภัณฑ์อัลคิลเอสเทอร์ และผลิตภัณฑ์พลอยได้กลีเซอรอล



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [11]

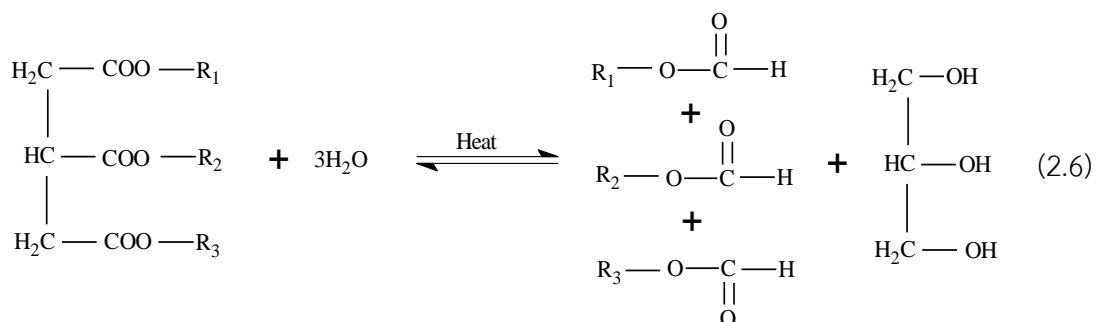
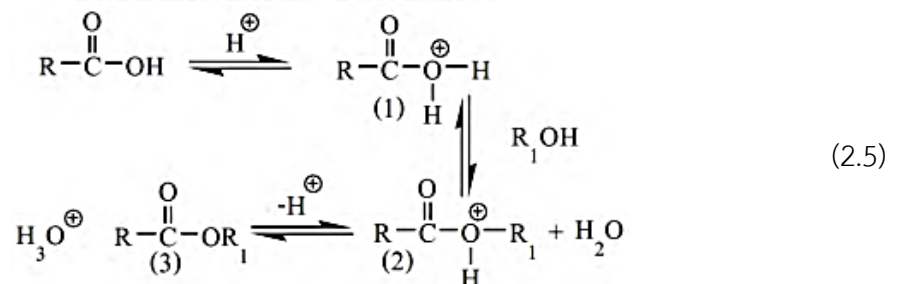
- (1) กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด (Acid catalyst) หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction)

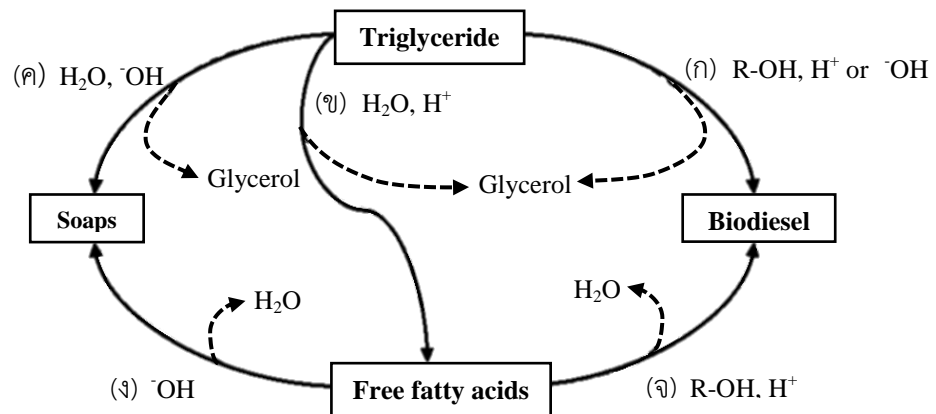
ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ อาทิเช่น กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก กรดอะซิติก กรดซัลโฟนิก เป็นต้น กระบวนการนี้เหมาะกับวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ที่ต้องการปรับปรุงสภาพก่อนนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่ไม่ได้อยู่รวมกับพวกไตรกลีเซอไรด์ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เอสเทอร์กับน้ำ ดังสมการที่ (2.4) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา [17] ดังสมการที่ (2.5) เริ่มจากการโปรตอนเตของตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยออกซิเจนของกรดไขมันอิสระทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ก่อพันธะกับโปรตอนของกรดเกิดเป็นสารตัวที่ (1) ขึ้นมา คือ ออกโซเนียมไอออน จากนั้นแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารตัวที่ (2) คือ สารมัธยันต์ (Tetrahedral intermediate) แล้วเกิดการแตกพันธะของ C-O เนื่องจากการสูญเสียโปรตอนไป กลายเป็นเอสเทอร์เป็นสารตัวที่ (3) และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ จะเห็นว่าทุกขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยานั้นสามารถผันกลับได้ ดังนั้นเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์หรือไบโอดีเซลมากขึ้น การเติมแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะช่วยให้สมดุลของปฏิกิริยาผลักไปข้างหน้ามากขึ้น โอกาสที่จะเกิดผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่ในทางกลับกันผลิตภัณฑ์พลอยได้น้ำก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ถ้ามีปริมาณน้ำเหลืออยู่มากกว่าร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์

จะทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ต่ำกว่าร้อยละ 90 ทำให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลต่ำลงด้วย เนื่องจากผลิตภัณฑ์น้ำที่เกิดขึ้นสามารถผันกลับปฏิกิริยากลายเป็นกรดไขมันอิสระ และน้ำยังสามารถเข้าทำปฏิกิริยาในภาวะที่มีความร้อนกับโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกลายเป็นกรดไขมันอิสระได้อีก ดังสมการที่ (2.6) ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดสบู่ได้

เส้นทางปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นได้ทั้งหมดในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ดังรูปที่ 2.7 ประกอบด้วย

- (ก) ปฏิกิริยาตัวเร่งเบสทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Base-catalyzed transesterification)
- (ข) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของตัวเร่งกรด (Acid-catalyzed hydrolysis)
- (ค) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของตัวเร่งเบส (Base-catalyzed hydrolysis) หรือปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification)
- (ง) ปฏิกิริยาการทำให้เป็นกลางด้วยกรดเบส (Acid-base neutralization หรือปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification))
- (จ) ปฏิกิริยาตัวเร่งกรดเอสเทอริฟิเคชัน (Acid-catalyzed esterification)





รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาโดยรวมที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [18]

2.3.2 การทำปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่อยู่ในรูปของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในสถานะของเหลวมีหลายชนิด อาทิ เช่น สารประกอบโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline-earth metal compound) เช่น MgO, CaO และ SrO [19] เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว ทำให้โอกาสที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น และมีความไวสูงในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นกรด เช่น A15 (Amberlyst-15) เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนมีผลต่อการถ่ายโอนมวลและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเร็วขึ้น และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาล้นลง [20, 21] SZ (Sulfated zirconia) มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น มีความเป็นกรดสูง และมีความไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาสูง [22] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ (Enzyme) สามารถสังเคราะห์ได้จากจุลินทรีย์หลากหลายชนิด เช่น แบคทีเรีย รา ยีส เป็นต้น การเกิดปฏิกิริยาไม่รุนแรงสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง ช่วยลดขั้นตอนการล้าง และการทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ได้ง่าย จึงไม่ก่อปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก [23] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมานี้มีข้อดี คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้น ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้ง่าย โดยการกรองหรือทำให้ตกตะกอน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ซ้ำได้ อย่างไรก็ตามข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ คือ มีเรื่องข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer limitation) เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาถึงจะไวในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีราคาค่อนข้างสูงกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ จึงไม่เหมาะสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

2.3.3 การทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical methanol)

การผลิตไบโอดีเซลด้วยภาวะเหนือจุดวิกฤตนั้นเป็นวิธีหนึ่งที่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยลดปัญหาการละลายของเมทานอลกับน้ำมันที่ละลายเข้ากันได้ยาก และยังให้การเปลี่ยนแปลงไปของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูง โดยส่วนใหญ่ให้ผลิตภัณฑ์ผลได้ไบโอดีเซล (Yield of biodiesel) มากกว่าร้อยละ 90 วิธีนี้จะใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง (250 – 350 องศาเซลเซียส) เป็นการทำให้ปฏิกิริยาที่ต้องใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันมากเกินไป (43:1) เพราะต้องผลักดันปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมากขึ้น [24-26] และใช้ความดันสูงมากในการทำปฏิกิริยา (5.7 – 8.6 เมกะพาสคัล) โดยหลักการจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าจุดวิกฤตของเมทานอล ทำให้โมเลกุลของสารนั้นมีสมบัติอยู่ระหว่างของเหลวกับแก๊ส โดยที่ภาวะเหนือวิกฤต สารที่มีสมบัติเป็นของเหลวจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ละลายเข้าด้วยกันได้ดี และสารที่เป็นแก๊สก็สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของน้ำมัน และไขมันได้ง่ายขึ้น จึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนไปของเอสเทอร์มากขึ้น ไม่จำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดน้ำเสียจากกระบวนการล้างได้ นอกจากนี้ปริมาณน้ำ และกรดไขมันก็ไม่ผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบใช้แอลกอฮอล์ที่ภาวะเหนือวิกฤต [27] แต่วิธีนี้มีข้อจำกัดคือ มีการใช้ปริมาณเมทานอลสูงในการทำปฏิกิริยา รวมถึงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ต้องมีความทนทาน สามารถทนความร้อนได้ดี ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายดำเนินการผลิต และค่าการใช้พลังงานต่อหน่วยการผลิตค่อนข้างสูง จึงไม่เหมาะสำหรับการผลิตแบบระยะยาวในระดับอุตสาหกรรม

2.3.4 การแตกสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิส (Pyrolysis)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารตั้งต้นชนิดหนึ่งไปเป็นอีกชนิดหนึ่ง โดยทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะเคมีของพวกสารประกอบนั้นให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง โดยอาศัยความร้อนหรืออาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย แต่ในภาวะไม่มีออกซิเจนหรือตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agents) ที่เรียกว่า การจำกัดอากาศในการเผาไหม้ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ระหว่างกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน ซึ่งส่วนใหญ่แล้ว จะนิยมนำพวกชีวมวล (Biomass) ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นพวกคาร์บอน ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน มาทำเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ โดยจำกัดอากาศให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทน เป็นต้น เพื่อแปรสภาพจากพวกชีวมวล (Biomass) ที่ส่วนใหญ่เป็นของแข็งให้กลายเป็นแก๊ส แล้วผ่านกระบวนการทางเคมีได้เป็นเชื้อเพลิงของเหลวที่เรียกว่า ไบโอดีเซล (Bio-oil) โดยกระบวนการนี้ จะใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วงประมาณ 250 ถึง 1100 องศาเซลเซียส ในการทำปฏิกิริยา [28] เพื่อให้มีการแตกตัวของพันธะเคมีของสารประกอบใน

ชีวมวลที่ส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดหนัก ให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดเบา แต่กระบวนการนี้ต้องใช้พลังงานความร้อนสูง ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานมาก จึงมีการค้นคว้าวิจัยเพื่อช่วยลดการสูญเสียพลังงาน โดยอาศัยความร้อนจากไมโครเวฟซึ่งเป็นเทคโนโลยีหนึ่ง ที่สามารถมาประยุกต์ใช้กับกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน โดยเรียกเทคนิคนี้ว่า ไมโครเวฟไพโรไลซิส (Microwave pyrolysis) [29]

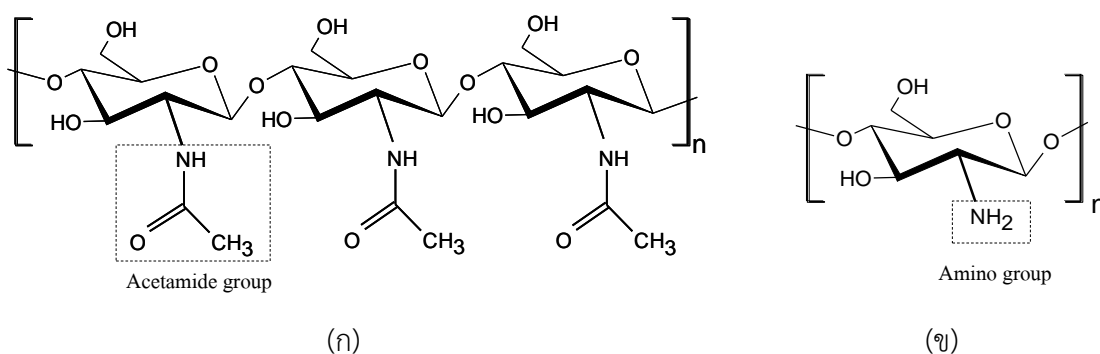
ลักษณะของเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลแบบต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้นแสดงเปรียบเทียบกันในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบเทคโนโลยีสำหรับการผลิตไบโอดีเซล [30]

ตัวแปร	ตัวเร่งปฏิกิริยา เอกพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยา เอนไซม์	ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาวะเหนือวิกฤต)
เวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา	0.5 – 4 ชั่วโมง	0.5 – 5.5 ชั่วโมง	1 – 8 ชั่วโมง	120 – 240 วินาที
ความดันและอุณหภูมิ	0.1 MPa, 30-65 °C	0.1-5 MPa, 30-200 °C	0.1 MPa, 35-40 °C	>25MPa, >239.4 °C
ตัวเร่งปฏิกิริยา	กรด/เบส	โลหะออกไซด์	ไลเปส	-
กรดไขมันอิสระ	เกิดสบู่	เอสเทอร์	เอสเทอร์	เอสเทอร์
น้ำ	เกิดขึ้น	ไม่เกิดขึ้น	ไม่เกิดขึ้น	เป็นตัวเร่งในกระบวนการ
ร้อยละผลได้ (Yield)	ดี	ต่ำถึงดี	ต่ำถึงดี	สูง
กระบวนการทำให้ บริสุทธิ์	ยาก	ง่าย	ง่าย	ง่ายมาก
ผลิตภัณฑ์ชั้นปลาย	น้ำ	-	-	-
การทำกลีเซอรอลบริ สุทธิ์	ต่ำ	ต่ำถึงปกติ	ปกติ	สูง
กระบวนการ	ซับซ้อน	ปานกลาง	ง่าย	ง่าย
ต้นทุนวัตถุดิบ อุปกรณ์	ต่ำ	ปานกลาง	สูง	สูงมาก
ต้นทุนการดำเนินการ	สูง	สูง	ปานกลาง	สูง

2.4 ไคโตซาน

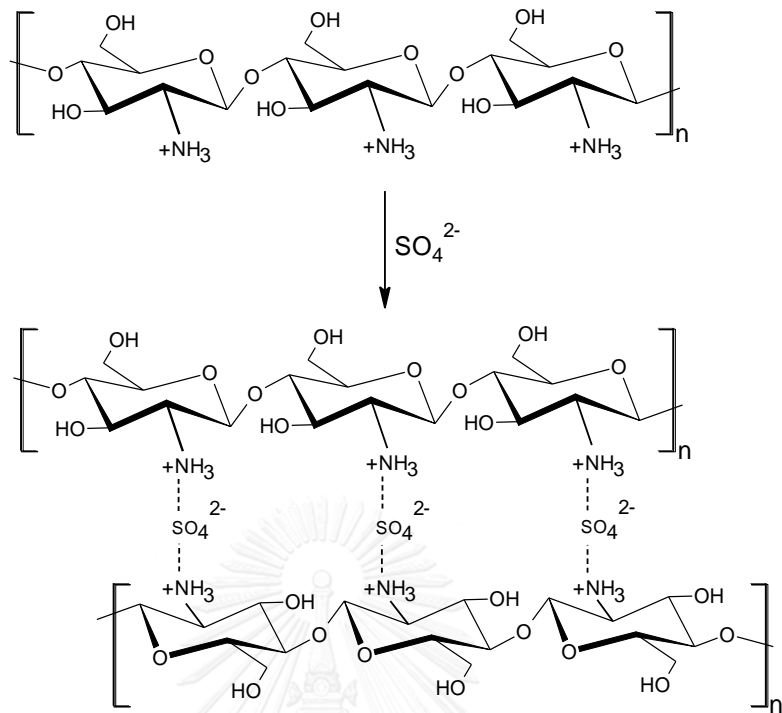
ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ได้จากการสกัดสารอินทรีย์ประเภทไคติน (Chitin) มีชื่อทางเคมีว่า poly β -(1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose โดยคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 จะมีหมู่ Acetamide group (NH-CO-CH₃) เกาะอยู่ ดังรูปที่ 2.8 (ก) ซึ่งมักพบอยู่ในโครงสร้างที่ทำหน้าที่เป็นสารป้องกันและสร้างความแข็งแรงให้กับสิ่งมีชีวิต อย่างเช่นในเปลือกหุ้มของสัตว์พวก กุ้ง ปู และปลาหมึก เป็นต้น ในขณะที่ไคโตซานเป็นโมเลกุลพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคสที่มีหมู่อะมิโน (-NH₂) มาประกอบกันเรียกว่า polyamino glucose มีสูตรโมเลกุล (C₆H₁₂O₄N)_n ไคโตซานมีชื่อทางเคมีว่า poly- β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose ไคโตซานเป็นอนุพันธ์ของไคติน [31] ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยากำจัดหมู่อะซิทิล (Deacetylation) ที่อยู่ในไคตินออก (อย่างน้อยร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก) โดยใช้สารละลายต่างเข้มข้น จึงทำให้โครงสร้างของไคตินบางส่วนเปลี่ยนแปลงไป [32, 33] โดยเฉพาะหมู่ฟังก์ชันที่มีธาตุไนโตรเจนอยู่ในรูปของหมู่อะเซตาไมด์ (NH-CO-CH₃) เปลี่ยนไปเป็นหมู่อะมิโน (-NH₂) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สอง ดังนั้นไคโตซาน คือ พอลิเมอร์ของ D-glucosamine 2-amino-deoxy-D-glucose) ดังรูปที่ 2.8 (ข) เนื่องจากไคโตซานมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่อะมิโน (-NH₂) ซึ่งเป็นโปรตีนมีขั้วชนิดกึ่งขั้วในโครงสร้าง ทำให้มีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic properties) เพราะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ดังนั้นเมมเบรนไคโตซานจึงมี สมบัติชอบน้ำด้วย นอกจากนี้ยังสามารถดัดแปลงสมบัติของเมมเบรนโดยการเชื่อมขวาง เพื่อเพิ่มความแข็งแรง สมบัติทางกล และสมบัติทางกายภาพ โดยงานวิจัยนี้สนใจใช้เมมเบรนที่เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของไคติน และไคโตซาน

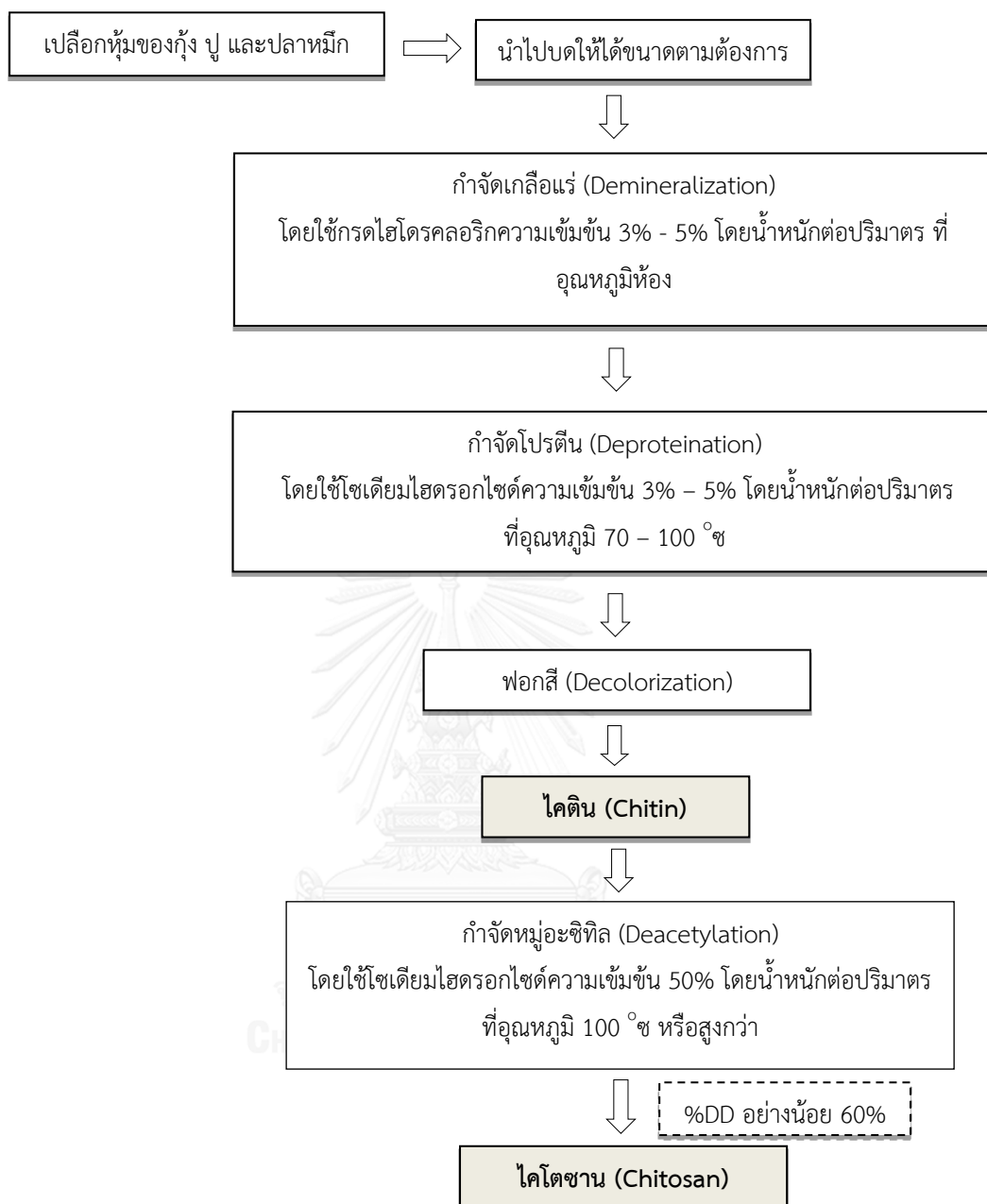
(ก) ไคติน

(ข) ไคโตซาน



รูปที่ 2.9 โครงสร้างไคโตซานที่ถูกเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

ในกระบวนการเปลี่ยนไคตินเป็นไคโตซาน ทำโดยการกำจัดหมู่อะซิทิลของไคตินออก หรือที่เรียกว่า ปฏิกริยา Deacetylation เพื่อให้ N-acetyl-D- glucosamine ซึ่งเป็นโมเลกุลเดี่ยวของไคตินถูกเปลี่ยนไปเป็นกลูโคซามีน (Glucosamine, $C_6H_{13}NO_5$) โดยมีขั้นตอนการผลิตไคติน และไคโตซานที่สำคัญ ดังแผนภาพในรูปที่ 2.10 ประกอบด้วย ขั้นตอนการกำจัดเกลือแร่ การกำจัดโปรตีน และอาจให้มีขั้นตอนการฟอกสีด้วย จะได้ผลิตภัณฑ์ไคติน จากนั้นให้ทำปฏิกริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นในขั้นตอนการกำจัดหมู่อะซิทิล จะได้เป็นผลิตภัณฑ์ไคโตซาน



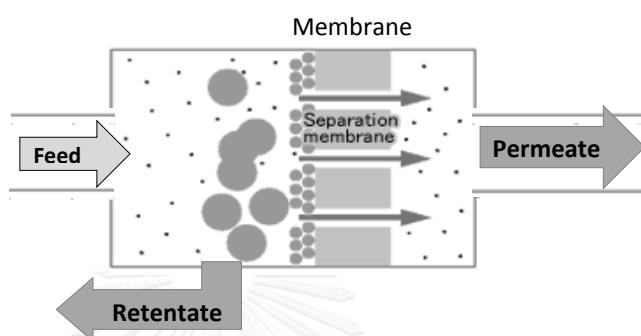
รูปที่ 2.10 กระบวนการผลิตไคตินและไคโตซาน

2.5 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน

2.5.1 หลักการของเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน

เป็นการแยกสารด้วยเมมเบรน โดยเมมเบรนจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางขวางกั้นระหว่างเฟสของไหล 2 เฟส มีสมบัติยอมให้สารบางชนิดผ่านได้ การถ่ายโอนมวลสารเกิดขึ้นที่ด้านความหนาของ

เมมเบรน เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนมีหลักการดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยมีสารป้อน (Feed) เข้าทางด้านหนึ่งของเมมเบรน ส่วนที่ผ่านเมมเบรนไปได้ เรียกว่า เพอร์มิเอต (Permeate) และส่วนสารป้อนที่ไม่สามารถผ่านเมมเบรนไปได้ เรียกว่ารีเทนเตต (Retentate) เพื่อให้ได้เพอร์มิเอตปริมาณมากในเวลาอันสั้นจึงต้องให้แรงขับเคลื่อน (Driving force) ซึ่งได้แก่ ความเข้มข้น ความดัน ความดันย่อย อุณหภูมิ หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า เป็นต้น แก่สารป้อน



รูปที่ 2.11 หลักการเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน

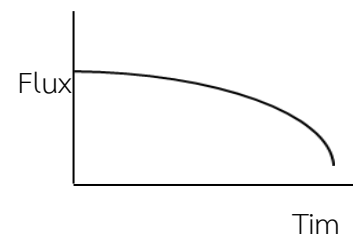
กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนสามารถแบ่งลักษณะการไหล (Flow pattern) ของสารป้อนได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

- 1) การกรองในแนวฉาก (Normal filtration) หรือการกรองแบบปลายปิด (Dead-end filtration) เป็นการดำเนินการที่ให้ลักษณะการไหลของสารป้อนตั้งฉากกับผิวหน้าของเมมเบรน และเพอร์มิเอตแพร่ออกจากเมมเบรนในแนวตั้งฉากกับเมมเบรนเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ก) การดำเนินการที่มีลักษณะการไหลแบบนี้ทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคขนาดใหญ่บนผิวหน้าของเมมเบรนได้ง่าย กลายเป็นชั้นเค้กของอนุภาค (Cake layer) ติดบนผิวหน้าเมมเบรนอย่างถาวร เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ฟาว์ลิง (Fouling) ทำให้ค่าฟลักซ์ผ่านเมมเบรน (Flux) ลดลงอย่างรวดเร็วดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ข) แต่อาจทำให้ได้สมรรถนะการเลือกผ่านของเมมเบรน (Membrane selectivity) เพิ่มขึ้น เนื่องจากชั้นเค้กที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นชั้นคัดกรองด้วย
- 2) การกรองแบบไหลผ่าน (Crossflow filtration) เป็นการดำเนินการที่ให้ลักษณะการไหลของสารป้อนขนานกับผิวหน้าของเมมเบรน แต่เพอร์มิเอตแพร่ตั้งฉากกับเมมเบรน ดังแสดงในรูป

ที่ 2.13 (ก) ลักษณะการไหลแบบนี้ช่วยลดการสะสมของอนุภาคบนผิวหน้าเมมเบรนได้ เนื่องจากได้ถูกชะพาออกไปพร้อมกับกระแสของรีเทนเนต สามารถลดอัตราการเกิดฟาว์ลิง (Fouling) ของอนุภาคบนผิวหน้าเมมเบรนได้ ทำให้ค่าฟลักซ์ผ่านเมมเบรนไม่ลดลงมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.13 (ข)

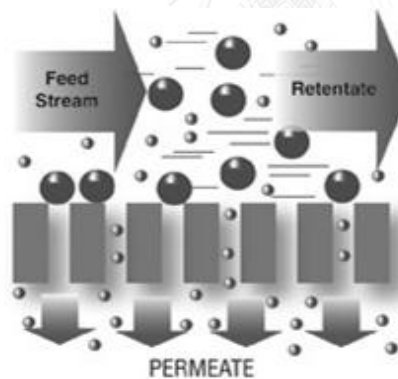


(ก)

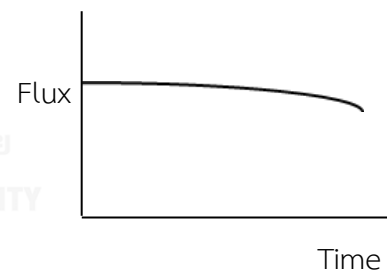


(ข)

รูปที่ 2.12 ทิศทางการไหลของสารป้อนและเพอร์มิเอตในการกรองแนวฉาก [34]



(ก)



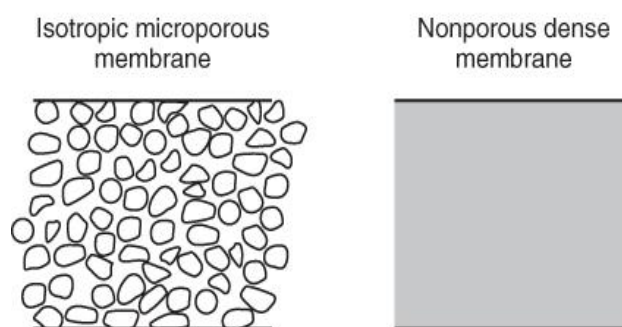
(ข)

รูปที่ 2.12 ทิศทางการไหลของสารป้อนและเพอร์มิเอตในการกรองแบบไหลผ่าน [34]

2.5.2 ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรน

ลักษณะโครงสร้างในแนวภาคตัดขวาง (ด้านความหนา) ของเมมเบรน แบ่งได้เป็น 2 แบบ [35] ดังนี้

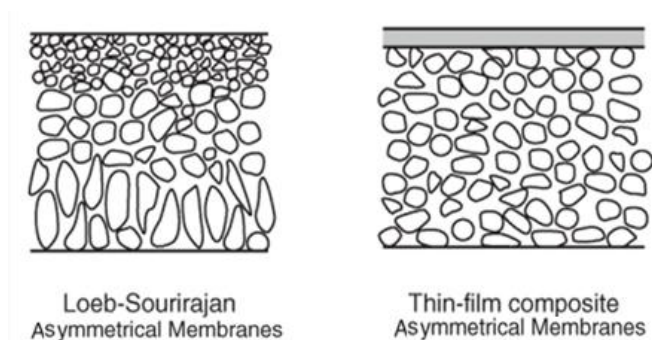
- 1) โครงสร้างแบบสมมาตร (Symmetric structure) เป็นลักษณะโครงสร้างของเมมเบรนที่เหมือนกันตลอดภาคตัดขวางของเมมเบรน โดยเมื่อส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดอาจเห็นรูพรุนขนาดใกล้เคียงกันหรือไม่เห็นรูพรุน (หรือเรียกว่าแบบเนื้อแน่น) สม่่าเสมอตลอดภาคตัดขวางของเมมเบรน ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างเมมเบรนแบบสมมาตร [36]

- 2) โครงสร้างแบบไม่สมมาตร (Asymmetric structure) เป็นลักษณะโครงสร้างของเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนในแนวภาคตัดขวางของเมมเบรนแตกต่างกัน ซึ่งแบ่งเป็น 2 ลักษณะ ดังรูปที่ 2.14 คือ

- ก) Loeb-Sourirajan asymmetric membrane เป็นเมมเบรนที่เตรียมจากพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว แต่ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบมีการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion technique) ทำให้ได้โครงสร้างที่มีขนาดรูพรุนไม่เท่ากัน
- ข) แบบไม่สมมาตรเชิงประกอบ (Composite asymmetric membrane) หรือเมมเบรนเชิงประกอบ (Composite membrane) ได้จากการเตรียมด้วยพอลิเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิด ที่ทำให้ได้โครงสร้างที่มีขนาดรูพรุนไม่เท่ากัน



รูปที่ 2.14 ลักษณะโครงสร้างเมมเบรนแบบไม่สมมาตร [36]

กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายประเภท ขึ้นกับขนาดของรูพรุน ลักษณะแรงขับเคลื่อน และเฟสของสารป้อนและเพอร์มิเอต โดยกระบวนการที่ใช้ความดันหรือความดันน้อยเป็นแรงขับเคลื่อน ได้แก่ ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration, MF) อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF) นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration, NF) ออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis, RO) เพอร์แวพอเรชัน (Pervaporation) และการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน (Gas separation membrane) ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนที่ใช้ความดันหรือความดันน้อยเป็นแรงขับเคลื่อน [37]

กระบวนการ	สารป้อน	เพอร์มิเอต	ขนาดรู (อังสตรอม)	กลไกการแยก	แรงขับเคลื่อน
ไมโครฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	500 ถึง 200,00	การคัดขนาด	ความดัน
อัลตราฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	30 ถึง 1,000	การคัดขนาด	ความดัน
นาโนฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	10 ถึง 50	การคัดขนาด	ความดัน
ออสโมซิสผันกลับ	ของเหลว	ของเหลว	5-20	การละลาย-การแพร่	ความดัน
เพอร์แวพอเรชัน	ของเหลว	ไอ	<5	การละลาย-การแพร่	ความดันน้อย
การแยกแก๊สด้วยเมมเบรน	แก๊ส	แก๊ส	<5	การละลาย-การแพร่	ความดันน้อย

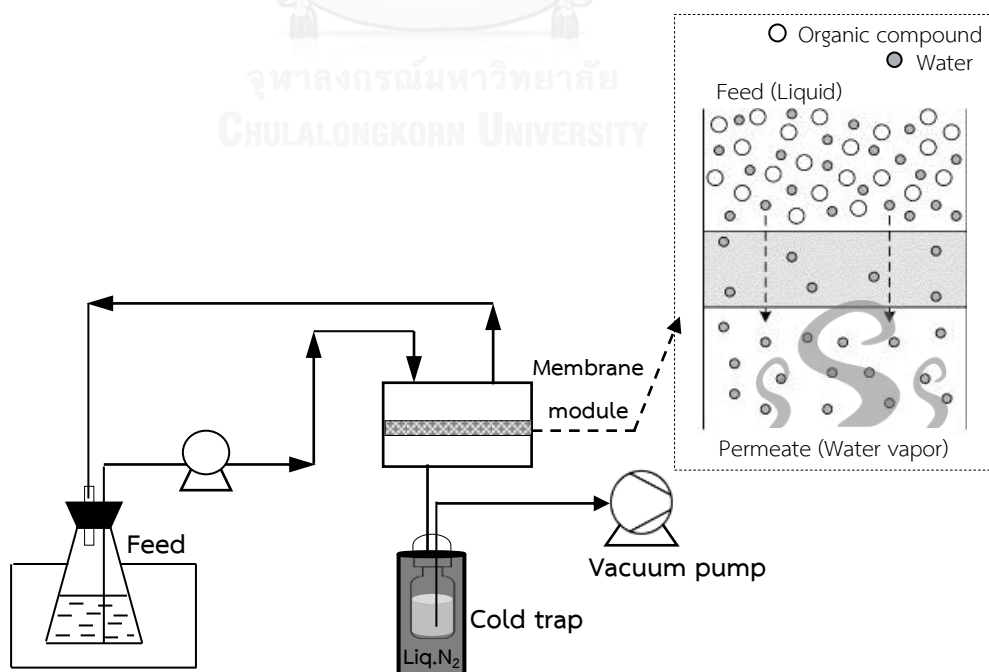
2.5.3 กระบวนการเพอร์แวพอเรชัน

เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนในงานวิจัยนี้ดำเนินการตามหลักการของกระบวนการเพอร์แวพอเรชัน (Pervaporation) ในที่นี้จึงอธิบายรายละเอียดที่สำคัญเฉพาะของกระบวนการนี้เท่านั้น

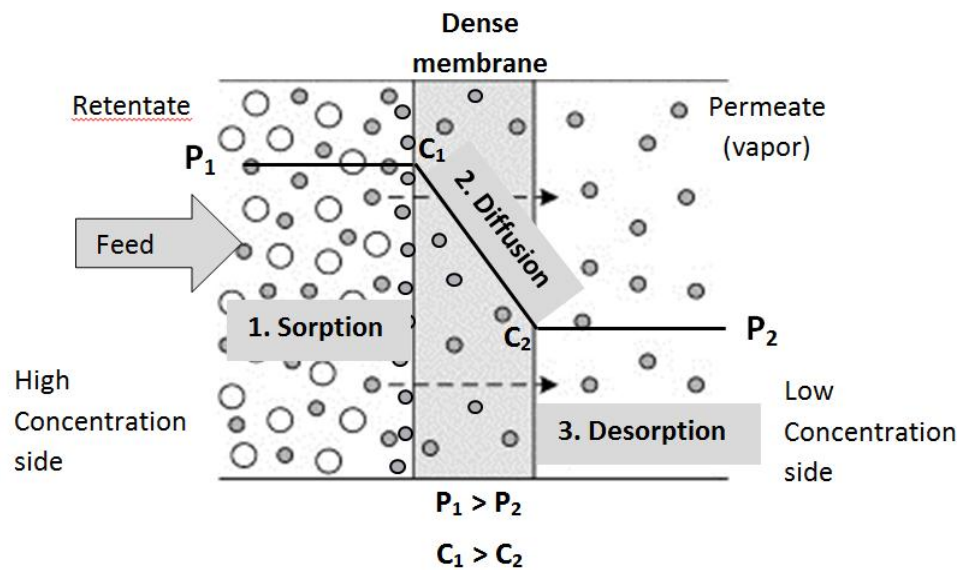
กระบวนการเพอร์แวกพอเรชันส่วนใหญ่จะใช้เมมเบรนแบบเนื้อแน่น เป็นกระบวนการแยกสารผสมที่เป็นของเหลวออกจากกัน โดยการทำให้องค์ประกอบในสารป้อนเปลี่ยนเฟสเป็นไอผ่านเมมเบรนออกไปด้วยความแตกต่างของความดันย่อยคร่อมเมมเบรน โดยการควบคุมความดันด้านเพอร์มิเอต (Permeate) ให้ต่ำกว่าความดันไอขององค์ประกอบที่ต้องการจะแยก ซึ่งทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้ คือ การใช้ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) ทางด้านเพอร์มิเอต ไอขององค์ประกอบที่ผ่านเมมเบรนออกมาได้ จะถูกดักไว้ในที่ดักเก็บสารเย็น (Cold trap) ซึ่งมักใช้ในโตรเจนเหลวเป็นสารควบแน่น ดังรูปที่ 2.15

เนื่องจากส่วนใหญ่จะใช้เมมเบรนแบบเนื้อแน่นกับกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน จึงมักนิยมใช้โมเดลการละลาย-การแพร่ (Solution-diffusion model) มาอธิบายกลไกการถ่ายโอนมวลที่เกิดขึ้น ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.16 คือ

- 1) องค์ประกอบของเหลวที่เป็นสารป้อนเกิดการดูดซับหรือการละลายของสารเข้าสู่ผิวหน้าเมมเบรน (Selective sorption or Dissolve)
- 2) องค์ประกอบของเหลวแพร่ (Diffusion) ภายในเมมเบรน เนื่องจากความแตกต่างของความดันหรือ ความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร
- 3) องค์ประกอบของเหลวเกิดการระเหยเป็นไอทางด้านเพอร์มิเอตคายออกจากเมมเบรน (Desorption)



รูปที่ 2.15 แผนภาพชุดการดำเนินการตามแบบกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน



รูปที่ 2.16 ขั้นตอนการถ่ายโอนมวลด้วยกลไกการละลาย-การแพร่ในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

ตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ได้แก่

- 1) ความเข้มข้นของสารป้อน เมื่อความเข้มข้นของสารป้อนเพิ่มขึ้น สารละลายสามารถดูดซับเข้าไปในเมมเบรนได้มากขึ้น ทำให้ค่าฟลักซ์มากขึ้นตามกฎของฟิกส์ (Fick's law) ที่ค่าฟลักซ์แปรผันตรงกับความแตกต่างของความเข้มข้น ตามสมการที่ (2.7) และสมการที่ (2.8) อย่างไรก็ตามอาจมีผลทำให้เกิดฟาว์ลิง (Fouling) ที่ผิวหน้าของเมมเบรนเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้เมมเบรนอาจเกิดการบวมตัวมากจากการดูดซับของเหลวไว้มาก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารป้อนมากขึ้น

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \quad (2.7)$$

$$J_i = D_i \left(\frac{C_{i,0,m} - C_{i,l,m}}{l} \right) \quad (2.8)$$

โดย J_i คือ ฟลักซ์เพอร์มิเอตขององค์ประกอบสาร i (กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง)

D_i คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ขององค์ประกอบสาร i (ตารางเมตรต่อชั่วโมง)

$C_{i,0,m}$ คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบสาร i ในเฟสเมมเบรนที่ผิวร่วมสัมผัสกับสารป้อน (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)

$C_{i,l,m}$ คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบสาร i ในเฟสเมมเบรนที่ผิวร่วมสัมผัสกับเพอร์มิเอต (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)

l คือ ความหนาเมมเบรน (เมตร)

- 2) สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรือขนาดเล็กสามารถละลายเข้าสู่ผิวหน้าเมมเบรน และแพร่ผ่านได้เร็วกว่าสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงหรือมีขนาดใหญ่
- 3) ยิ่งลดความดันด้านเพอร์มิเอตให้ต่ำกว่าความดันย่อยของสาร ทำให้ค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้น
- 4) ถ้าเมมเบรนมีความหนามากขึ้น ทำให้ระยะทางในการแพร่ผ่านสารเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง
- 5) การเพิ่มอุณหภูมิดำเนินการส่งผลให้ความสามารถในการละลายและการถ่ายโอนมวลของสารป้อนมากขึ้น ทำให้ได้ค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้นตามกฎของอาร์เรเนียส (Arrhenius law) ดังสมการที่ 2.9 นอกจากนั้นการเพิ่มอุณหภูมิทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ของเมมเบรนสามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ทำให้ค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้น

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (2.9)$$

โดย J_0 คือ ฟลักซ์แฟคเตอร์เบื้องต้น (Pre-exponential factor), (กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง)

E_p คือ ค่าพลังงานกระตุ้นของสาร (กิโลจูลต่อโมล)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส = 8.314×10^{-3} (กิโลจูลต่อโมล-เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Deng และคณะ 2010 [1] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ในเครื่องปฏิกรณ์อัลตราโซนิก พบว่าใช้เวลาดำเนินปฏิกิริยาสั้นกว่ากรณีไม่ใช่อ่างเครื่องอัลตราโซนิก (16 - 24 ชั่วโมง) ได้ศึกษาการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว ได้ผลได้ไบโอดีเซลเพียงร้อยละ 47.2 โดยน้ำหนัก และมีกลุ่มตะกอน (Floc) จำนวนมากเกิดขึ้น และการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว ได้ผลได้ไบโอดีเซลร้อยละ 92.8 โดยน้ำหนัก แต่ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ไม่เสถียร หลังจากเก็บไว้เป็นเวลา 15 วัน จะเกิดตะกอนนอนก้น จึงดำเนินปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก ทำให้ค่าความเป็นกรดลดลงจาก 10.45 เป็น 1.2 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง จากนั้นใช้ด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินปฏิกิริยานาน 0.5 ชั่วโมง ทำให้ได้ผลได้ไบโอดีเซลสูงสุดถึงร้อยละ 96.4 โดยน้ำหนัก ค่าความเป็นกรดเหลือเพียง 0.32 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม

Hingu และคณะ 2010 [2] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้วในเครื่องปฏิกรณ์อัลตราโซนิก (Sonochemical reactor) เปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (Conventional stirring reactor) พบว่าคลื่นอัลตราซาวด์จากหัวอัลตราโซนิก (Ultrasonic horn) ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์แควิตีเทชัน ทำให้เกิดอนุภาคฟองแก๊สขนาดเล็กจำนวนมากในของเหลว เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของน้ำมันที่ไม่มีขี้ผึ้งในตัวในแอลกอฮอล์ที่มีขี้ผึ้งได้ง่ายขึ้น และแตกตัวได้รวดเร็วกว่าการใช้ใบกวน ส่งผลให้การถ่ายโอนมวลสารเร็วขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยพบว่าภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันคือ ใช้ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลต่ออกน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที และใช้กำลังคลื่นที่ 200 วัตต์

Figueiredo และคณะ 2010 [20] ศึกษาการเตรียมเอทิลเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ Amberlyst 15 แบบเปียก (A15) ร่วมกับกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ใช้อัตราส่วนโมลาร์ของเอทานอลต่อกรดโอเลอิกเท่ากับ 6:1 ปริมาณ A15 เท่ากับ 60 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน ความเร็วรอบในการกวน 1400 รอบต่อนาที อัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 30 ลิตรต่อชั่วโมง ในส่วนของกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันใช้เมมเบรนชอบน้ำ Pervap 1000 ซึ่งเป็นเมมเบรนแบบเชื่อมขวางของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนซับสเตรตพอลิอะครีโลไนไตรล์

และควบคุมความดันเพอร์มิเอตให้ต่ำกว่า 3 มิลลิบาร์ ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเอทิลโอเลียดสูงกว่ากรณีไม่มีส่วนของเพอร์แวกพอเรชันต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากไม่ถูกจำกัดด้วยสมดุลปฏิกิริยาตรงเท่าที่เมมเบรนยังสามารถแยกน้ำออกจากปฏิกิริยาได้

Hayyan และคณะ 2011 [12] ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลจากกากน้ำมันปาล์ม (Sludge palm oil) ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงร้อยละ 23.2 โดยน้ำหนัก ด้วยการใช้น้ำมันปาล์มดิบปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แล้วตามด้วยการใช้น้ำมันปาล์มดิบปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ผลการศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ในขั้นตอนของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าภาวะที่เหมาะสม คือ ใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลต่อกากน้ำมันปาล์มเท่ากับ 8:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที และที่ความเร็วรอบในการกวนเท่ากับ 400 รอบต่อนาที ภาวะที่เหมาะสมในขั้นตอนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ ใช้ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลต่อกากน้ำมันปาล์มเท่ากับ 10:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที และที่ความเร็วรอบในการกวนเท่ากับ 400 รอบต่อนาที ได้ผลได้ไบโอดีเซลเท่ากับ ร้อยละ 83.72 มีคุณภาพตามมาตรฐาน EN14214 และ ASTM D6751

Zielinska และคณะ 2011 [38] ศึกษาการแยกด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันของของผสมแอลกอฮอล์ (เมทานอล, เอทานอล และ 2-โพรพานอล) กับน้ำ โดยใช้เมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวางกับเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยกลูทารัลดีไฮด์ พบว่า มีลำดับค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาของเมมเบรน ดังนี้ น้ำ > เมทานอล/น้ำ > เมทานอล > เอทานอล/น้ำ > เอทานอล > โพรพานอล/น้ำ > 2-โพรพานอล สรุปว่า เมมเบรนมีความชอบน้ำ เมมเบรนสามารถดูดซับและให้การแพร่ผ่านของของผสมของเมทานอลกับน้ำได้ดีที่สุด ได้ค่าฟลักซ์รวมของเมมเบรนเชื่อมขวาง เท่ากับ 10857 กรัม-ไมโครเมตรต่อชั่วโมงต่อตารางเมตร ($\text{g}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ในขณะที่เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางให้ค่าฟลักซ์รวมเท่ากับ 7974 กรัม-ไมโครเมตรต่อชั่วโมงต่อตารางเมตร ($\text{g}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ในการแยกของผสมของแอลกอฮอล์กับน้ำ พบว่าเมมเบรนไคโตซานแบบเชื่อมขวางด้วยกลูทารัลดีไฮด์มีความชอบน้ำมากกว่า และให้ค่าเพอร์มิเอตฟลักซ์สูงกว่า แต่มีค่าการเลือกผ่านน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเมมเบรนไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง

Farag และคณะ 2011 [39] ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระในน้ำมัน (50% โดยน้ำหนักของน้ำมันดอกทานตะวัน + 50% โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก คลอไรด์ดีบุก อะลูมิเนียม คลอไรด์ และเฟอร์รัสซัลเฟต) และชนิดแอลกอฮอล์ (เมทานอล เอทานอล โพรพานอล เมทานอลผสม เอทานอล และเมทานอลผสมโพรพานอล) พบว่าได้ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงสุดเกือบถึงร้อยละ 96.6 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 6:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวนเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 60 นาที

จิตรารณ (2013) [6] เตรียมไบโอดีเซลจากวัตถุดิบดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงร้อยละ 87.1 ± 1.3 โดยน้ำหนัก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวพอเรชัน พบว่าภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือ ใช้เมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโมลาร์ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล เท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายหลังปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ 85.9 ± 1.5 โดยน้ำหนัก และมีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่เท่ากับร้อยละ 0.96 ± 0.00 โดยน้ำหนัก จากนั้นดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวโดยไม่มีขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ระหว่างกลาง และไม่มีการเติมเมทานอลเพิ่มอีก พบว่าภาวะที่เหมาะสมในขั้นการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ ใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดร้อยละ 94.3 ± 0.9 โดยน้ำหนัก ซึ่งยังต่ำกว่าค่ามาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศไทย (กำหนดขั้นต่ำ 96.5) และมีค่าความเป็นกรด 1.1 ± 0.02 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมสูงกว่าค่ามาตรฐาน (กำหนดขั้นสูง 0.5) แต่ค่าจุดวาบไฟ และความหนืดไคเนมาติก ผ่านเกณฑ์ตามมาตรฐานไบโอดีเซล

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

1. ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) จากบริษัทชุมพร อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน)
2. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก เกรดเชิงพาณิชย์ (Commercial grade)
3. เมทานอล (Methanol, MeOH) ความเข้มข้นร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก เกรดเชิงพาณิชย์
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนักต่อ ปริมาตร เกรดเชิงพาณิชย์
5. ไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen) เกรดเชิงพาณิชย์

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ GC

1. สารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคาโนเอท (Methyl heptadecanoate standard), AR grade, Fluka
2. นอร์มัลเฮปเทน (N-heptane) ความเข้มข้นร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก Pesticide grade

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ

1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นของแข็งความบริสุทธิ์ร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก เกรดเชิงพาณิชย์
2. ฟีนอล์ฟทาลีน ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก เกรดเชิงพาณิชย์
3. ไอโซโพรพานอล ความเข้มข้นร้อยละ 98 – 100 โดยน้ำหนัก เกรดเชิงพาณิชย์

3.2 เมมเบรนที่ใช้ในงานวิจัย

เมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น (Dense chitosan membrane) จากบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด 2 ชนิด ได้แก่ แบบไม่เชื่อมขวาง (Uncrosslinked type) และแบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก (Sulphuric acid crosslinked type)

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Membrane reactor) ตามงานวิจัยก่อนหน้า [5, 6]
2. โมดูลแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module)
3. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hotplate stirrer) รุ่น SLR ยี่ห้อ SCHOTT GERATE
4. เครื่องกวนสาร (Overhead stirrer) IKA รุ่น RW 20.n
5. เครื่องควบแน่นสาร (Condenser)
6. เทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) รุ่น SK 11 ขนาด 1.6×1300 มิลลิเมตร, ท่ออินโคเนล
7. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) Edwards รุ่น RV3
8. หน่วยควบแน่นสาร (Cold trap)
9. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat)
10. ปั๊มรีดท่อ (Peristaltic pump) Cole-Parmer รุ่น U-07554-95
11. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)
12. เครื่องระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporator) Heidolph Model Laboroto 43
13. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
14. ไมโครมิเตอร์ (Micrometer)
15. กรวยแยกสาร (Separating funnel)
16. ไมโครปิเปต (Micro pipette)
17. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
18. ขวดแก้วเล็ก (Vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร

3.4 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน (Chitosan membrane reactor)

งานวิจัยนี้ศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและหาภาวะที่เหมาะสม การผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานที่ทำงานตามหลักเฟอร์แวนอเรชัน 3 แบบ ดังนี้

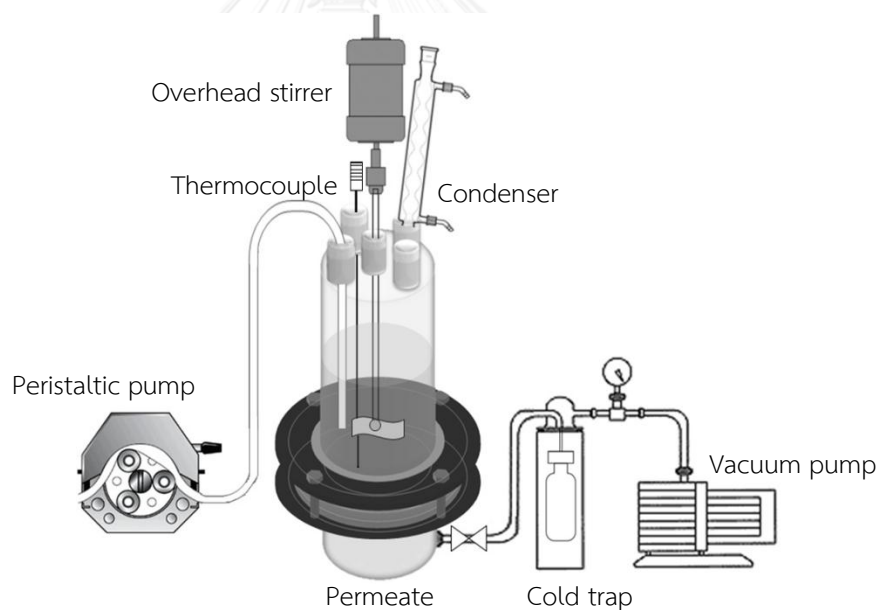
3.4.1 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกเซอร์แบบภายใน

ปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.1 แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

1. ส่วนเหนือเซลล์เมมเบรน (Upstream part)

เป็นส่วนที่ใช้ดำเนินปฏิกิริยา มีความจุ 2 ลิตร ประกอบด้วยหน่วยต่าง ๆ ดังนี้

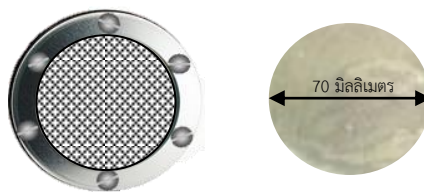
- ก) ปัมรีดท่อ (Peristaltic pump) สำหรับป้อนเมทานอลที่อัตราการไหลต่าง ๆ กัน เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์
- ข) เครื่องกวนสาร (Overhead stirrer) ทำหน้าที่กวนสารปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ โดยในงานวิจัยนี้ กำหนดที่ความเร็ว 400 รอบต่อนาที
- ค) คอนเดนเซอร์ (Condenser) ทำหน้าที่ควบแน่นไอของเมทานอลให้กลายเป็นของเหลว
- ง) เทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) ทำหน้าที่วัดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์
- จ) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat) ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกเซอร์แบบภายใน

2. ส่วนเซลล์เมมเบรน (Membrane cell)

เป็นส่วนที่บรรจุเมมเบรน ในการประกอบเซลล์จะตัดเมมเบรนเป็นวงกลม มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร จากนั้นนำมาวางลงบนผิวหน้าแปลนที่เป็นตะแกรงของเครื่องปฏิกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2



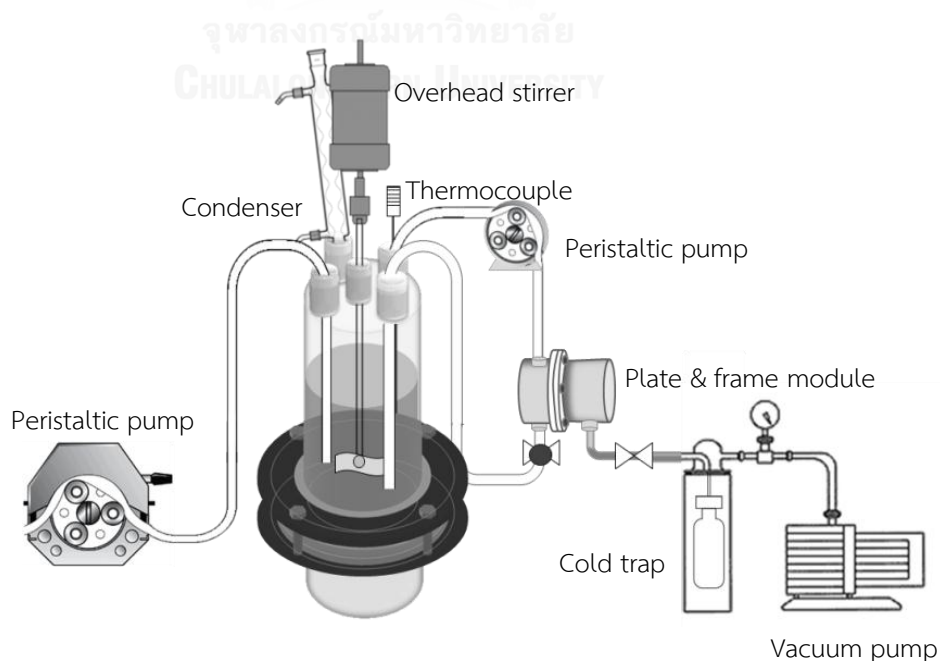
รูปที่ 3.2 หน้าแปลนส่วนของเซลล์เมมเบรนของชุดการทดลอง

3. ส่วนใต้เซลล์เมมเบรน (Downstream part)

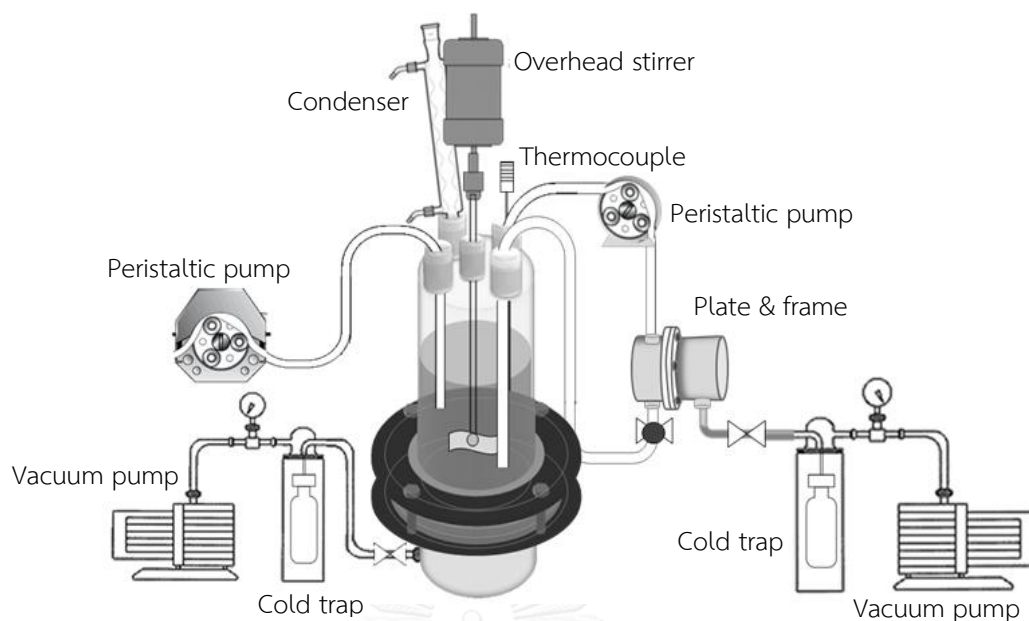
เป็นภาชนะเก็บเพอร์มิเอต (Permeate) ต่อกับปั๊มสุญญากาศเพื่อสร้างแรงขับเคลื่อน (Driving force) ของกระบวนการเพอร์แวกอเรชัน ผลิตภัณฑ์น้ำจากปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันแพร่ผ่านเมมเบรนในรูปของไอ จะถูกดักไว้ที่หน่วยควบแน่นสาร (Cold trap) โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารทำความเย็น

3.4.2 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายนอก

เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายนอกใช้ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายใน แต่ไม่ต่อกับปั๊มสุญญากาศที่ส่วนใต้เซลล์เมมเบรน และใช้ปั๊มรีดท่อหมุนเวียนสารผสมปฏิกิริยาในส่วนดำเนินปฏิกิริยาผ่านเมมเบรนมอดูลแบบแผ่น และกรอบที่มีเมมเบรนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38 มิลลิเมตร บรรจุอยู่ในเซลล์เมมเบรน ทำหน้าที่ดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันแทน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยส่วนใต้เซลล์เมมเบรนของเครื่องปฏิกรณ์แบบภายในจะไม่มีเพอร์มิเอตแพร่ผ่านเมมเบรนของส่วนเซลล์เมมเบรนออกมา เพราะไม่มีแรงขับเคลื่อน



รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายนอก



รูปที่ 3.4 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบผสม

3.4.3 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกอเรชันภายนอก

มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยใช้ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายในที่ต่อกับปั๊มสุญญากาศที่ส่วนใต้เซลล์เมมเบรน พร้อมกับใช้ปั๊มรีดท่อหมุนเวียนสารผสมปฏิกิริยาในส่วนดำเนินปฏิกิริยาผ่านเมมเบรนมอดูลแบบแผ่น และกรอบของชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายนอก ได้เป็นชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกอเรชันภายนอก เรียกสั้น ๆ ว่า “เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกอเรชันแบบผสม”

3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่องทดสอบวัสดุเนกประสงค์ (Universal testing machine) LLOYD Instrument รุ่น LR 5k ของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) Jeol รุ่น JSM-64800 LV ของศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. เครื่องวัดมุมสัมผัส (Standard contact angle goniometer) Rame-hart Instrument รุ่น 200F1 ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) Shimadzu GC-14B ของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. เครื่องวิเคราะห์ COD
6. เครื่องวัดจุดวาบไฟ
7. เครื่องวัดความหนืด

3.6 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซานเชิงพาณิชย์ 2 ชนิด ได้แก่ แบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง และแบบเนื้อแน่นเชื่อมขวาง ดังนี้
 - ก) วิเคราะห์สมบัติทางกลของเมมเบรน ได้แก่ ความต้านแรงดึงและร้อยละการยืด
 - ข) ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) ภาคตัดขวาง (ด้านความหนา) ของเมมเบรน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)
 - ค) วิเคราะห์ความชอบน้ำของเมมเบรน ได้แก่ ค่ามุมสัมผัส ค่าการดูดซับและค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์
 - ง) วิเคราะห์ค่าความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (PFAD) และไปโอทีเซล
 - จ) วิเคราะห์ค่าการดูดซับและค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล
 - ฉ) วิเคราะห์ค่า Molecular weight cutoff ของเมมเบรน
 - ช) วิเคราะห์ค่า Molecular weight cutoff ของเมมเบรน
2. ศึกษาตัวแปรของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ดังนี้
 - ก) อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล = 1:6 ถึง 1:15
 - ข) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (ร้อยละโดยน้ำหนัก) = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5
 - ค) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที) = 20 ถึง 180
 - ง) อัตราการป้อนเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที) = 10 ถึง 50 และแบบเติมทั้งหมดทีเดียว
3. ศึกษาตัวแปรของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ดังนี้

- ก) ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก) = 1, 1.5, 2 และ 2.5
- ข) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที) = 20 ถึง 70
- 4. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของไบโอดีเซล ได้แก่
 - ก) ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) ตามมาตรฐาน EN 14103
 - ข) ค่าไอโอดีน (Iodine value) ตามมาตรฐาน EN 14111
 - ค) ค่าความเป็นกรด (Acid value) ตามมาตรฐาน ASTM D664
 - ง) ความหนืด (Viscosity) ตามมาตรฐาน ASTM D445
 - จ) จุดวาบไฟ (Flash point) ตามมาตรฐาน ASTM D93
 - ฉ) จุดขุ่น (Cloud point) ตามมาตรฐาน ASTM D2500
 - ช) จุดไหลเท (Pour point) ตามมาตรฐาน ASTM D97

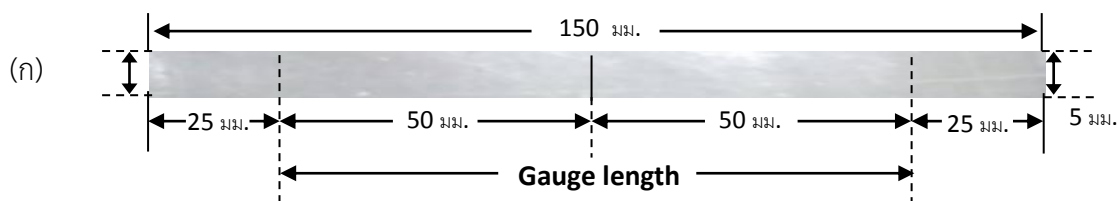
3.7 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของเมมเบรน

3.7.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกล

ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) และร้อยละการยืด (%Elongation) เป็นสมบัติทางกลของเมมเบรนที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D882 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting) โดยวิธีนี้เหมาะสำหรับทดสอบแผ่นพลาสติกบางที่มีความหนาน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร (0.04 นิ้ว) รวมถึงแผ่นฟิล์มที่มีความหนาไม่เกิน 0.25 มิลลิเมตร (0.010 นิ้ว) แต่ถ้ามีความหนามากกว่า 1 มิลลิเมตร ควรใช้มาตรฐาน ASTM D638 ดังนี้

- ก) การเตรียมชิ้นงาน

ชิ้นงานเมมเบรนใช้ในการทดสอบมีลักษณะเป็นแผ่น มีผิวเรียบ มีความหนาบางของเมมเบรนตลอดแผ่นสม่ำเสมอไม่ต่างกันมาก ไม่มีรูหรือรอยขาด และรอยย่นหรือรอยพับบนชิ้นงานเมมเบรน โดยจะตัดเมมเบรนเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า ดังแสดงในรูปที่ 3.5 (ก) มีขนาดความยาว 150 มิลลิเมตร (5.94 นิ้ว) และความกว้างอย่างน้อย 5 มิลลิเมตร (0.2 นิ้ว) วัดความหนาของเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์อย่างน้อย 5 ตำแหน่ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย ให้มีความยาวเกจ (Gauge length) จากจุดกึ่งกลางข้างละ 50 มิลลิเมตร เหลือระยะ สำหรับยึดจับชิ้นงานข้างละ 25 มิลลิเมตร ด้วยหัวจับยึดชิ้นงานด้านบน และด้านล่างของเครื่องทดสอบ Universal testing machine ดังแสดงในรูปที่ 3.5 (ค)



(ข)



(ค)



รูปที่ 3.5 การทดสอบสมบัติทางกล

(ก) ขนาดชิ้นงานเมมเบรน (ข) เครื่อง Universal testing machine (ค) ลักษณะการจับยึดชิ้นงาน

ข) ภาวะที่ใช้ในการทดสอบเมมเบรน

- 1) ความเร็วในการดึง (Rate of grip separation) เท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที
- 2) ความยาวของระยะทดสอบ (Gauge length) เท่ากับ 100 มิลลิเมตร
- 3) ค่าโหลดเซลล์ (Load cell) เท่ากับ 10 กิโลนิวตัน

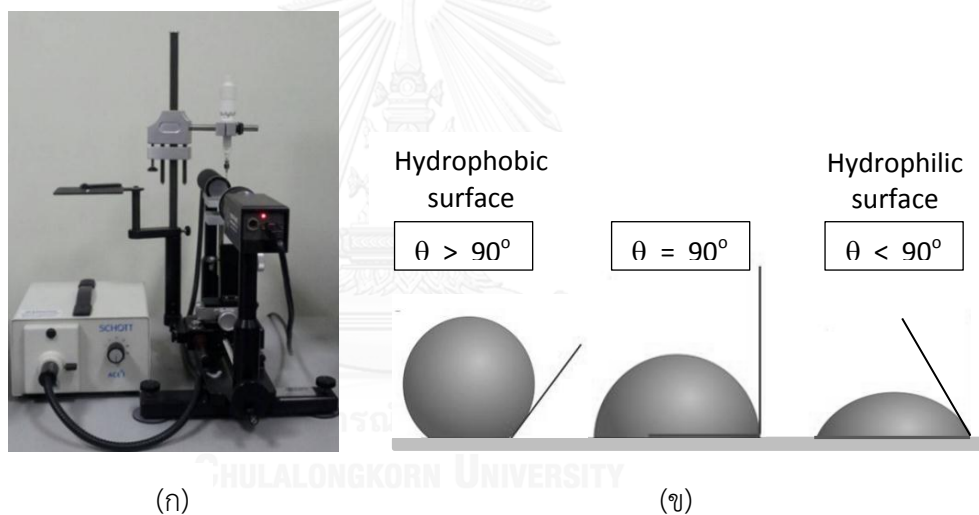
3.7.2 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology)

เนื่องจากเมมเบรนมีความเหนียวและยืดหยุ่น ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับส่องภาพภาคตัดขวาง (Cross section) จะไม่นิยมใช้กรรไกรหรือคัตเตอร์ตัดตัวอย่าง แต่จะใช้วิธีการหักตัวอย่างเมมเบรนหลังจากจุ่มในไนโตรเจนเหลว หักตัวอย่างให้มีขนาดพอดีกับแท่นวางตัวอย่าง (Stub) ติดตัวอย่างบน Stub ด้วยเทปกาวสองหน้า แล้วนำไปฉาบเคลือบ (Coating) ด้วยทองคำ เพื่อให้หน้าไฟฟ้าได้ แล้วจึงนำไปส่องกล้อง

3.7.3 การวิเคราะห์ความชอบน้ำ

3.7.3.1 การวัดมุมสัมผัส (Contact angle)

งานวิจัยนี้วัดค่ามุมสัมผัสด้วยวิธี Static sessile drop ด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (Standard contact angle goniometer) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 (ก) โดยทำการตัดตัวอย่างเมมเบรน แล้วตรึงตัวอย่างเมมเบรนบนแผ่นกระจกสไลด์หยดน้ำกลั่นขนาด 10.00 ไมโครลิตรต่อการทดสอบหนึ่งครั้ง จากเข็มฉีดยาขนาดเล็กลงบนพื้นผิวของเมมเบรน มุมสัมผัสจะถูกวัดโดยใช้ฉากวัดมุม (Protractor) และฉากรับภาพซึ่งอยู่ด้านหลัง ค่ามุมสัมผัสถูกคำนวณด้วยโปรแกรม contact angle measurement software ดังแสดงในรูปที่ 3.6 (ข) โดยเมมเบรนมีสมบัติแบบไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic หรือ non-wetting) เมื่อได้ค่ามุมมากกว่า 90 องศา แต่มีสมบัติแบบชอบน้ำ (hydrophilic หรือ wetting) เมื่อได้ค่ามุมน้อยกว่า 90 องศา



รูปที่ 3.6 การวัดค่ามุมสัมผัสแบบ Static sessile method

(ก) เครื่องวัดมุมสัมผัส

(ข) ค่ามุมสัมผัส

3.7.3.2 การหาปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน (Water uptake)

การหาปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน มีวิธีการดังนี้

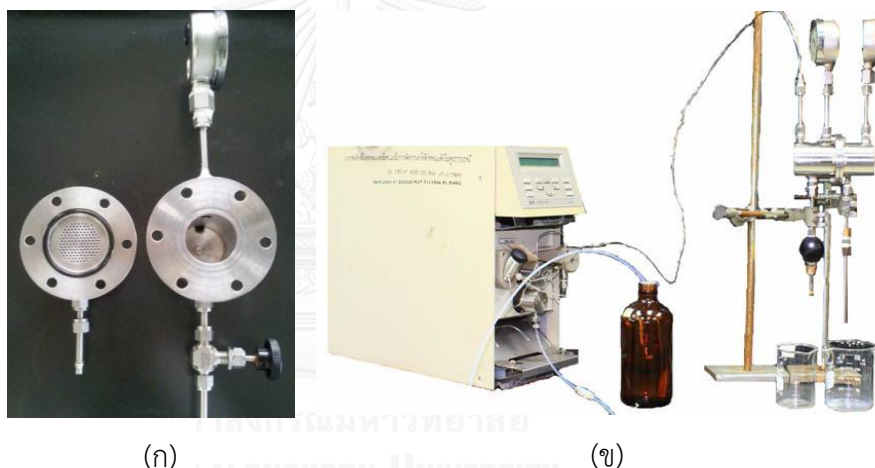
1. ตัดตัวอย่างเมมเบรน ให้มีขนาด 1×1 ตารางนิ้ว
2. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนก่อนจุ่มน้ำ เป็นน้ำหนักเมมเบรนแห้ง
3. แช่ตัวอย่างเมมเบรนในน้ำที่เป็นภาวะอิ่มตัว ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 วัน

4. นำเมมเบรนไปซังทุก ๆ 24 ชั่วโมง เป็นน้ำหนักเมมเบรนเปียก โดยให้ซังน้ำที่ผิวหน้าของเมมเบรนออกด้วยกระดาษซับน้ำอย่างรวดเร็ว เพื่อไม่ให้น้ำที่ถูกดูดซับในเมมเบรนระเหยไป
5. เมื่อน้ำหนักเมมเบรนเริ่มคงที่ คำนวณปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน ดังสมการที่ (3.1)

$$\text{ค่าการดูดซับน้ำ} = \frac{\text{น้ำหนักเมมเบรนเปียก} - \text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \quad (3.1)$$

3.7.3.3 การหาค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Pure water permeability)

ค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ คือ ความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์กับค่าความดัน ในงานวิจัยนี้ทดสอบด้วยชุดมอดูลแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module) ดังแสดงใน รูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ชุดมอดูลแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module)

(ก) ลักษณะหน้าแปลนมอดูล (ข) ผังการทดสอบ

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ตัดตัวอย่างเมมเบรนให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38 มิลลิเมตร จากนั้นนำมาวางลงบนผิวหน้าแปลนของมอดูลแบบแผ่นและกรอบ ที่เรียกว่า เซลล์เมมเบรน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 (ก)
2. ป้อนน้ำบริสุทธิ์ผ่านเข้าไปในมอดูล ควบคุมแรงดันทางด้านสารป้อนให้คงที่เท่ากับ 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยเปิดให้ทางด้านเพอร์มิเอตเท่ากับค่าความดันบรรยากาศ

3. รวมน้ำได้ปริมาณน้ำแพร่ผ่านเมมเบรนทางด้านเพอร์มิเอตคงที่ (ภาวะคงที่) จึงจับเวลาวัดปริมาณเพอร์มิเอตที่ได้
4. คำนวณหาค่าฟลักซ์ ตามสมการที่ (3.2)

$$J = \frac{Q}{A\Delta t} \quad (3.2)$$

เมื่อ J คือ ฟลักซ์ (ลิตรต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง)

Q คือ ปริมาณเพอร์มิเอต (ลิตร)

A คือ พื้นที่ของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล (ตารางเมตร)

Δt คือ เวลาที่ใช้ในการวัดปริมาณเพอร์มิเอต (ชั่วโมง)

5. ทำซ้ำ ข้อ 2 ถึง 4 โดยเปลี่ยนแรงดันเป็นค่าอื่น ๆ ที่ศึกษา คือ 100, 150, 200, 250 และ 300 ปอนด์ ต่อตารางนิ้ว ตามลำดับ
6. สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์กับค่าความดัน

3.7.4 การวิเคราะห์ค่าการกักกัน PFAD และไปโอดีเซล

การหาค่าการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและไปโอดีเซลของเมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด ใช้ชุดมอดูลแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module) มีวิธีการทดสอบดังนี้

1. ตัดเมมเบรนเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38 มิลลิเมตร ประกอบเข้ากับหน้าแปลนของเซลล์เมมเบรน
2. ให้ความร้อนและป้อนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิ 60 – 70 องศาเซลเซียส ที่อัตราการป้อน 10 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าไปในเซลล์เมมเบรน
3. ควบคุมความดันด้านสารป้อนที่ 200 – 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยให้ความดันด้านเพอร์มิเอต เท่ากับความดันบรรยากาศ
4. เก็บตัวอย่างด้านเพอร์มิเอตที่ภาวะคงที่
5. หาความเข้มข้นขององค์ประกอบด้านสารป้อนและด้านเพอร์มิเอต คำนวณหาค่าความสามารถในการกักกันสาร (%Retention) ตามสมการที่ (3.3)

$$\% \text{Retention} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ C_p คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบสารในเพอร์มิเอต (มิลลิกรัม/ลิตร)

C_f คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบสารในสารป้อน (มิลลิกรัม/ลิตร)

- ทำซ้ำข้อ 1 ถึงข้อ 5 แต่เปลี่ยนสารป้อนเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แล้วป้อนเข้าเซลล์เมมเบรนที่อุณหภูมิห้อง

3.7.5 การวิเคราะห์ค่าการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล

ทำเช่นเดียวกับการหาปริมาณการดูดซับน้ำ และค่าการแพร่ผ่านน้ำแต่เปลี่ยนสารทดสอบจากน้ำเป็นเมทานอล

3.7.6 การวิเคราะห์ค่า Molecular weight cutoff (MWCO)

เป็นการทดสอบหาขนาดรูพรุนของเมมเบรนด้วยค่าการกักกันสารโปรตีนไม่ให้ผ่านเมมเบรนได้ร้อยละ 90 – 95 เรียกค่าดังกล่าวว่า Molecular weight cutoff (MWCO) ส่วนใหญ่จะใช้บอกขนาดรูพรุนของเมมเบรนแบบมีรูพรุนขนาดเล็ก เช่น อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) และนาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) โดยในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบกับสารละลายพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ด้วยชุดมอดูลแบบแผ่น และกรอบ ดังนี้

- เตรียมสารละลาย PEG ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร โดยชั่ง PEG 1 กรัม ละลายในน้ำ แล้วเทใส่ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 1000 มล. จากนั้นเติมน้ำกลั่นเพื่อปริมาตรให้ได้ 1000 มล. โดยทำการเตรียมสารละลาย PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลดังนี้ 350, 550, 1450, 4000, 6000 และ 35,000 ดอลตัน ตามลำดับ
- ป้อนสารละลาย PEG เข้าไปในเซลล์เมมเบรน โดยควบคุมความดันทางด้านขาเข้าที่ 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และให้ความดันด้านเพอร์มิเอตเท่ากับความดันบรรยากาศ
- เก็บตัวอย่างด้านเพอร์มิเอตที่ภาวะคงที่
- หาความเข้มข้นของ PEG ด้านสารป้อน และด้านเพอร์มิเอต ในหน่วยมิลลิกรัม/ลิตร ด้วยเครื่องวิเคราะห์ COD (Chemical oxygen demand; ปริมาณออกซิเจนที่ต้องการเพื่อการ

ออกซิเดชันสารอินทรีย์ในน้ำ) คำนวณค่าความสามารถในการกักกันสาร (%Retention) ตามสมการที่ 3.3

5. ทำซ้ำข้อ 2 ถึง 4 กับสารละลาย PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลอื่น ๆ จนครบ
6. พล็อตกราฟระหว่างค่าร้อยละการกักกันสารที่แต่ละน้ำหนักโมเลกุลของสารละลาย PEG ค่า MWCO ของเมมเบรน คือ ค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ถูกเมมเบรนกักได้ร้อยละ 90 – 95

3.8 ขั้นตอนการดำเนินการปฏิบัติในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

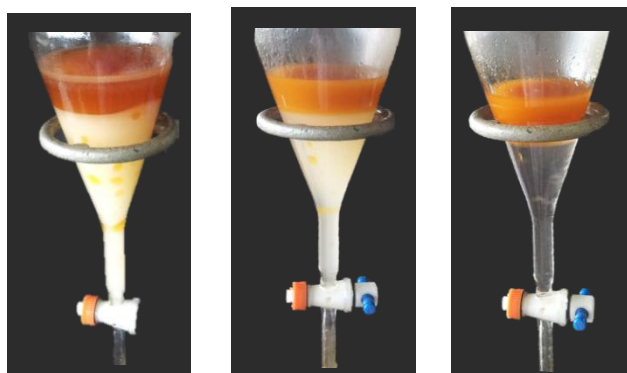
3.8.1 การดำเนินการปฏิบัติเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ชั่งดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม 101.45 กรัม นำไปให้ความร้อนด้วยเครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hotplate stirrer) เพื่อให้ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มหลอมตัวกลายเป็นของเหลว
2. คำนวณปริมาณเมทานอลที่ต้องใช้ทั้งหมดตามอัตราส่วนที่ทำการศึกษ
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผสมเมทานอลปริมาณหนึ่งกับกรดซัลฟิวริกในปริมาณที่ทำการศึกษ
4. เติมดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มลงในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการจึงเติมสารผสมของเมทานอลกับกรดซัลฟิวริกจากการเตรียมในข้อ 3 ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์
5. ป้อนเมทานอลที่เหลือด้วยปั๊มรีดท่อด้วยอัตราการป้อนที่ทำการศึกษ
6. เปิดสวิทช์ปั๊มสุญญากาศ
7. เริ่มเก็บตัวอย่างสารผสมปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่นาที่ที่ 20 และเก็บหลังจากนั้นทุก ๆ 10 นาที จนสิ้นสุดเวลาทำปฏิกิริยา
8. นำผลิตภัณฑ์ตัวอย่างน้ำมันที่เก็บทุก ๆ 10 นาที และเมื่อสิ้นสุดเวลาทำปฏิกิริยา กรองแยกชั้นด้วยกรวยแยก โดยตั้งทิ้งไว้ 15 – 20 นาที จะเห็นการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์ (ชั้นบน) และกลีเซอรอล (ชั้นล่าง) ดังแสดงในรูปที่ 3.8
9. ไชกลีเซอรอลที่อยู่ด้านล่างทิ้งจากกรวยแยก
10. นำเมทิลเอสเทอร์ที่อยู่ด้านบนมาทำการล้างน้ำกลั่นอุ่น (DI water) เพื่อกำจัดกลีเซอรอลเมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างปนอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ออกไป โดยเทน้ำอุ่นลงในกรวยแยก แล้วเขย่าขึ้นลงเบา ๆ จะเห็นของเหลวทั้งหมดในขวดเป็นสีขาวขุ่น
11. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 25 – 30 นาที เพื่อให้เกิดการแยกชั้นอีกครั้งหนึ่ง โดยชั้นบนจะเป็นชั้นของเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งจะมีสีอ่อนลงหลังจากการล้างน้ำ ชั้นล่างจะเป็นชั้นของไชสบู่ และน้ำ ไชชั้นนี้ออก

12. ทำการล้างซ้ำหลาย ๆ ครั้ง (3 – 4 ครั้ง) จนสังเกตเห็นสีของไบโอดีเซลชั้นบนอ่อนลง และน้ำที่อยู่ชั้นล่างใสไม่ขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 3.9
13. แสดงในรูปที่ 3.9
14. นำเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านกระบวนการล้างในข้อ 12 ไปเหวี่ยงแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงเป็นเวลา 15 นาที เพื่อแยกชั้นน้ำ และเมทานอลที่เหลือจากการล้างออก
15. กำจัดน้ำและเมทานอลส่วนที่เหลือด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
16. วิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีไทเทรทชัน และปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 3.8 ลักษณะผลิตภัณฑ์ตัวอย่างน้ำมันในขั้นตอนการกรองแยกกลีเซอรอล (ซ้าย) ตั้งทิ้งไว้ 5 นาที (ขวา) ตั้งทิ้งไว้ 20 นาที

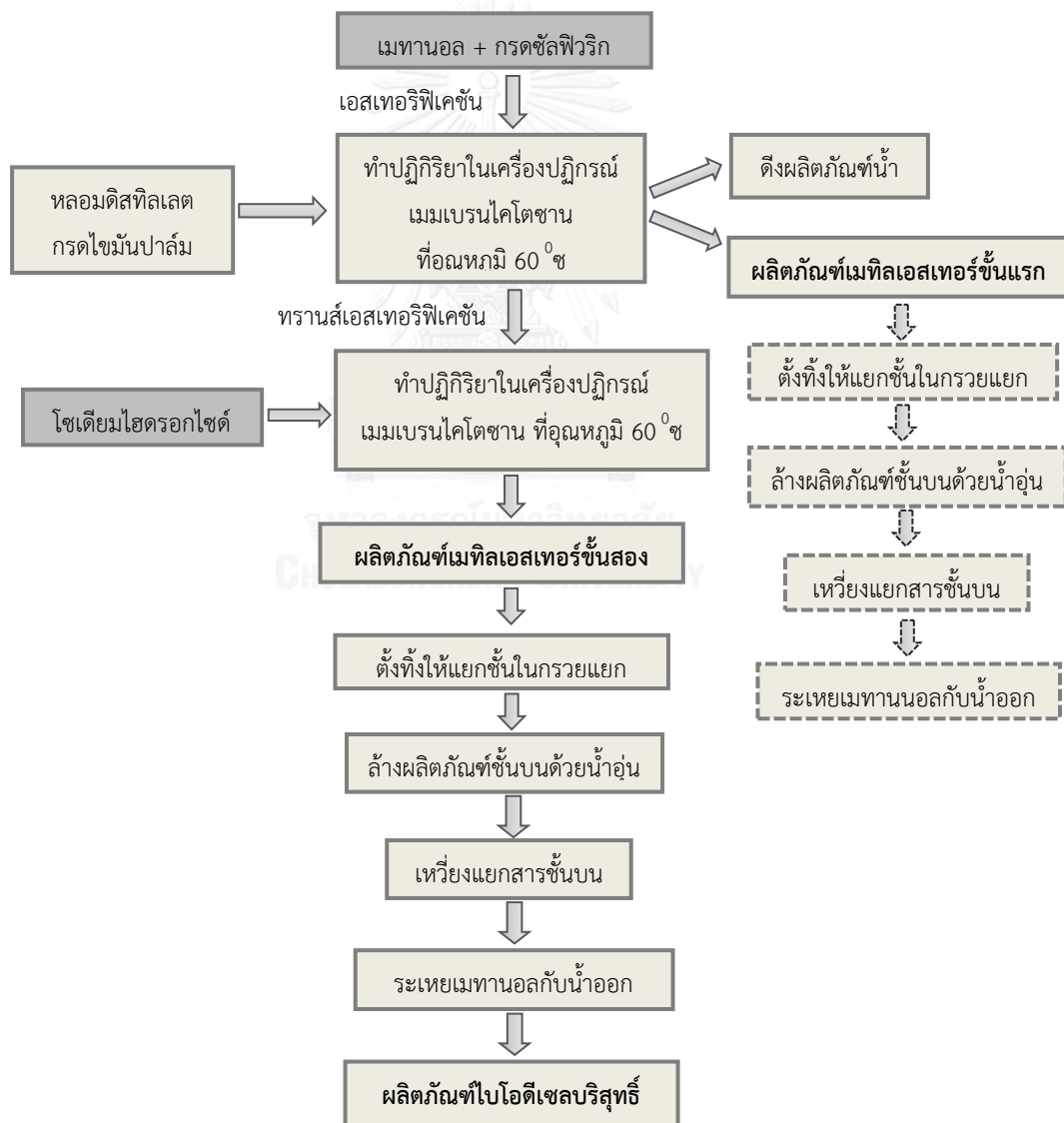


รูปที่ 3.9 ลักษณะผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์หลังการล้างด้วยน้ำ 3 ครั้ง ตามลำดับ

3.8.1 การดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ ณ ภาวะที่เหมาะสม จากหัวข้อ 3.8.1
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณที่ทำการศึกษาลงในเครื่องปฏิกรณ์
3. เริ่มเก็บตัวอย่างสารผสมปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่นาที่ที่ 20 และเก็บหลังจากนั้นทุก ๆ 10 นาที จนสิ้นสุดเวลาทำปฏิกิริยา
4. ล้างผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ วิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ และปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ตามขั้นตอน 8 – 15 ของหัวข้อ 3.8.1

ผังการเตรียมเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซานด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันตามงานวิจัยนี้ แสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ผังการเตรียมไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม

3.9 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีไทเทรชัน (Titration)

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีไทเทรชัน ตามมาตรฐาน AOAC (Association of Official Analytical Chemists) [40] มีขั้นตอนดังนี้

1) การเตรียมตัวอย่าง

- ก) นำตัวอย่างน้ำมันที่เก็บทุก ๆ 10 นาที มาทำการกรองแยกด้วยกรวยแยก โดยตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น ซึ่งชั้นล่างจะเป็นผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล)
- ข) ล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำกลั่นอุ่น (DI water) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยเขย่าขึ้นลงเบา ๆ จะเห็นของเหลวทั้งหมดในขวดเป็นสีเหลืองขุ่น
- ค) ตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น ซึ่งชั้นบนจะเป็นผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ชั้นล่างจะเป็นน้ำ ทำการล้างซ้ำหลาย ๆ ครั้งจนสังเกตเห็นสีของไบโอดีเซลชั้นบนอ่อนลง และน้ำที่อยู่ชั้นล่างใสไม่ขุ่น
- ง) ไชกรวยแยกชั้นล่างสุด คือ ชั้นน้ำออกมาก่อน ซึ่งจะมีเมทานอลออกมาด้วย
- จ) นำผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลชั้นบนไปเหวี่ยงแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงเป็นเวลา 15 นาที เพื่อแยกน้ำ และเมทานอลออกไปอีก
- ฉ) กำจัดน้ำ และเมทานอลส่วนที่เหลือในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุนที่ 80 องศาเซลเซียส

2) การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

- ก) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยชั่งโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5.61 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 1000 มิลลิลิตร
- ข) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ โดยชั่งโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1.40 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
- ค) ตวงสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนเข้มข้นร้อยละ 0.1 น้ำหนักต่อปริมาตร ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เติมลงในไอโซโพรพานอลปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ แล้วเขย่าให้เข้ากัน
- ง) หยดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ 3 – 5 หยด จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีชมพู
- จ) เติมตัวอย่างน้ำมันปริมาณ 2 กรัมลงไป สารละลายที่ได้มีสีเหลืองอ่อนใส ใช้แท่งแก้วคนหรือเขย่าให้เข้ากัน เพื่อเตรียมไทเทรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์
- ฉ) นำสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ จากข้อ ข) ใส่ในบิวเรทและจดค่าเริ่มต้นเอาไว้

- ช) ค่อยๆหยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในบิวเรตลงในขวดรูปชมพู่พร้อมเขย่าให้เข้ากัน จนกระทั่งสารละลายในขวดรูปชมพู่เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนใสเป็นสีชมพู (ประมาณ 15 วินาที หรือมากกว่านั้น)
- ซ) จดปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ที่ใช้ไปนำมาคำนวณหาร้อยละของกรดไขมันอิสระในตัวอย่งน้ำมัน (ควรไทเทรตอย่างน้อย 2 ครั้งต่อตัวอย่างน้ำมัน แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย) โดยใช้สูตรตามสมการ (3.4)

$$\% \text{กรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{ปริมาตรของ KOH ที่ใช้ไป (มล.)} \times \text{ความเข้มข้น KOH (โมลาร์)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)}} \quad (3.4)$$

หมายเหตุ สูตรนี้ใช้สำหรับคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่มีกรดไขมันปาล์มมิติกเป็นองค์ประกอบหลัก โดยค่า 25.6 เป็นน้ำหนักโมลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มมิติก ซึ่งเท่ากับ 256 กิโลกรัมต่อกิโลโมล

3.10 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas chromatograph, GC)

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ ตามมาตรฐาน EN 14103 [41] มีวิธีการ ดังนี้

- 1) การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ผล
 - ก) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างน้ำมันที่เตรียมได้ และสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคะโนเอท อย่างละ 0.2 กรัม บันทึกน้ำหนักอย่างละเอียดด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง โดยใช้หลอดหยอดหรือไมโครปิเปตดูดสาร แล้วเติมลงในขวดแก้วเล็ก (Vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร
 - ข) เติมสารละลายนอร์มัลเฮปเทนลงไปในขวดปรับปริมาตรสารจนได้ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร
 - ค) เขย่าสารให้เข้ากัน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)
- 2) การตั้งค่าต่าง ๆ ของการวิเคราะห์
 - ก) ใช้คอลัมน์ประเภท Capillary column DB wax ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร
 - ข) ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา (Carrier Gas) ที่ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

- ค) ความดันเกจ: Make up gas (ไฮโดรเจน) 20 กิโลพาสคัล, แก๊สไฮโดรเจน 50 กิโลพาสคัล และ Air zero (แก๊สออกซิเจน) 30 กิโลพาสคัล
- ง) Detector: FID อุณหภูมิที่ใช้ 250 องศาเซลเซียส ความยาว 7.5 เซนติเมตร
- จ) Injector: อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความยาว 3.5 เซนติเมตร
- ฉ) โปรแกรมอุณหภูมิ: อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที มีอุณหภูมิสุดท้ายคือ 250 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้เป็นเวลา 8 นาที
- ช) สัดส่วนปริมาตรสารที่ระบายทิ้งต่อปริมาตรสารที่ฉีดเข้าคอลัมน์ (Split Ratio) เท่ากับ 20 ต่อ 1

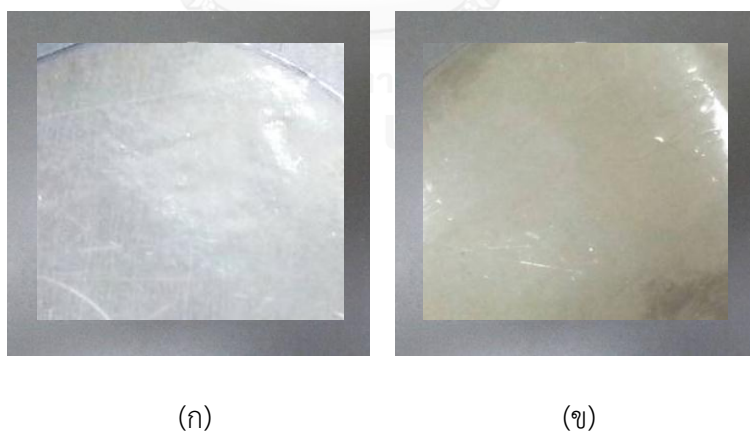


บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซาน

เมมเบรนไคโตซานเชิงพาณิชย์ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นแบบเนื้อแน่น (Dense membrane) มี 2 ชนิด คือ แบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก มีลักษณะทางกายภาพดังรูปที่ 4.1 โดยเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางจะมีลักษณะโปร่งแสง มีสีเนื้ออ่อนอมเหลือง แต่การเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกทำให้มีลักษณะทางกายภาพเปลี่ยนไป คือ มีลักษณะโปร่งใส มีสีเหลืองทองเข้ม มีผิวหน้าที่ลื่นกว่า มีความแข็งแรงในการคงรูปทรงของแผ่น และเหนียวกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง นอกจากนั้นการเชื่อมขวางทำให้แผ่นเมมเบรนหนาขึ้น เนื่องจากวิธีการเชื่อมขวางทำได้ง่าย ๆ โดยการแช่เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางในสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นระยะเวลาหนึ่ง เมื่อล้างน้ำ และทำแห้งก็จะได้เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง วัดความหนาเฉลี่ยของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางในงานนี้ได้เท่ากับ 30.3 ± 0.8 และ 40.8 ± 0.9 ไมครอน ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1



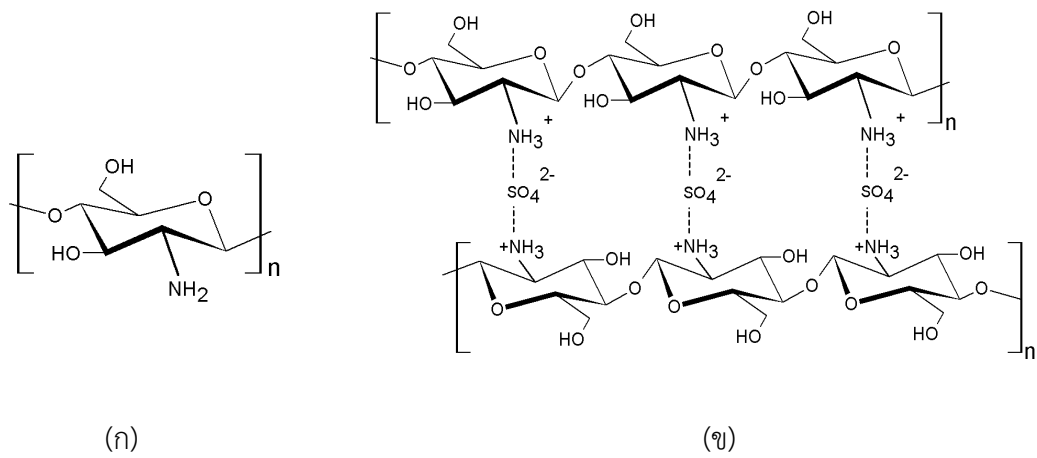
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น
(ก) แบบไม่เชื่อมขวาง (ข) แบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

4.1.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกล

สมบัติทางกลของเมมเบรนที่สนใจในงานวิจัยนี้ คือ ความทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืดได้ผลการศึกษา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยพบว่าค่าความทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานแบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางและ แบบเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ 65.7 ± 3.5 และ 71.3 ± 3.4 เมกะพาสคัล ตามลำดับ ค่าร้อยละการยืดเท่ากับ 12.6 ± 1.5 และ 9.8 ± 1.5 ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีความสามารถในการทนต่อแรงดึงมากกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง สอดคล้องกับลักษณะทางกายภาพที่เหนียวกว่าดังกล่าวก่อนหน้านี้ เนื่องมาจากการถูกเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ของไคโตซานมีการจัดเรียงตัวในลักษณะแนบชิด ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวภายใน สายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น ทำให้สายโซ่มีความแข็งแรงมากขึ้น เกิดเป็นโครงสร้างร่างแหและอัดแน่นมากกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง แต่ค่าความทนต่อแรงดึงแปรกลับกับสมบัติการยืดตัว เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางสามารถยืดได้เต็มที่จนถึงจุดขาด จากสายโซ่โมเลกุลของหมู่อะมิโน ($-NH_2$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) แต่เมื่อถูกเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก หมู่ซัลเฟต ($-SO_4^{2-}$) ของกรดซัลฟิวริกได้เข้าไปแทรกและเชื่อมต่อกับหมู่อะมิโนของไคโตซาน เกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่แข็งเกร็ง (Rigid crystallinity) มากขึ้น ทำให้การยืดหยุ่นตัวของโครงสร้างน้อยลง ดังรูปที่ 4.2 และยังไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ จึงส่งผลให้เมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีความสามารถในการยืดตัวลดลง

ตารางที่ 4.1 ความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น

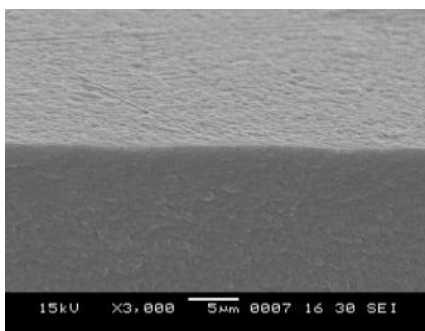
ชนิดเมมเบรน	ความหนา (ไมโครเมตร)	ความทนต่อแรงดึง (เมกะพาสคัล)	ร้อยละการยืด
แบบไม่เชื่อมขวาง	30.3 ± 0.8	65.7 ± 3.5	12.6 ± 1.5
แบบเชื่อมขวาง	40.8 ± 0.9	71.3 ± 3.4	9.8 ± 1.5



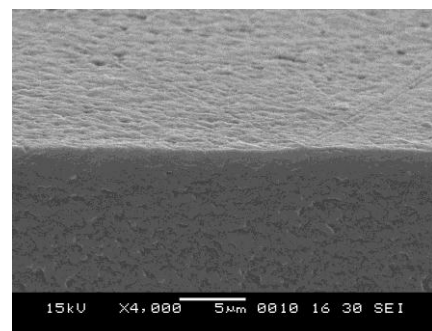
รูปที่ 4.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนไคโตซาน
(ก) แบบไม่เชื่อมขวาง (ข) แบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

4.1.2 ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของเมมเบรน

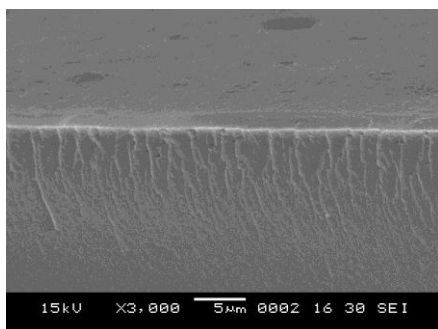
รูปที่ 4.3 แสดงภาพ SEM ของเมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด ทั้งที่กำลังขยาย 3000 และ 4000 เท่า พบว่าเมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด เป็นเมมเบรนสมมาตรเนื้อแน่น (Symmetric dense membranes) เนื่องจากไม่เห็นรูพรุนตลอดภาคตัดขวางของเมมเบรน และเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีโครงสร้างที่อัดแน่นมากกว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง ยืนยันผลที่ได้ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางสูงกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง



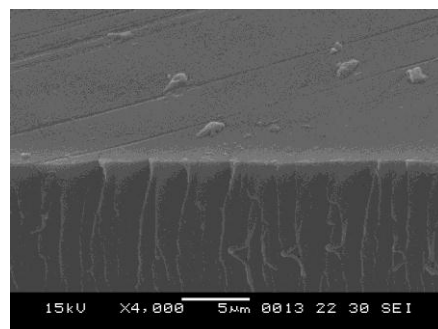
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

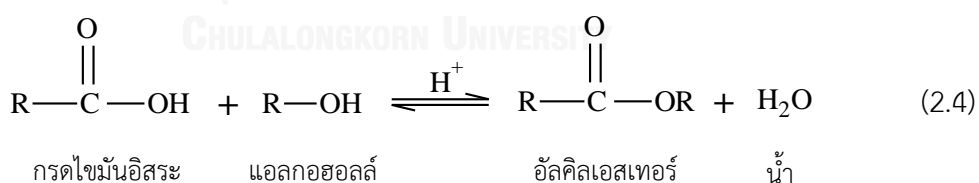
รูปที่ 4.3 ภาพ SEM แนวภาคตัดขวางของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น

(ก) แบบไม่เชื่อมขวางที่กำลังขยาย 3000 เท่า (ข) แบบไม่เชื่อมขวางที่กำลังขยาย 4000 เท่า

(ค) แบบเชื่อมขวางที่กำลังขยาย 3000 เท่า (ง) แบบเชื่อมขวางที่กำลังขยาย 4000 เท่า

4.1.3 ผลการศึกษาสมบัติความชอบน้ำ

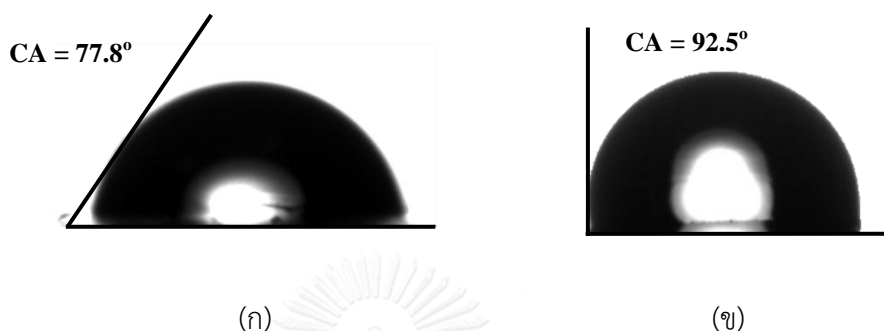
เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ตามสมการที่ (2.4) งานวิจัยนี้จึงต้องการดึงผลิตภัณฑ์น้ำออกเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวาตลอดเวลา ที่ยังคงมีสารทำปฏิกิริยาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นจึงต้องทดสอบความชอบน้ำของเมมเบรนไคโตซาน โดยในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ความชอบน้ำของเมมเบรนจากค่ามุมสัมผัส ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ และค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ ได้ผลดังนี้



4.1.3.1 ค่ามุมสัมผัส (Contact angle)

รูปที่ 4.4 เป็นภาพถ่ายค่ามุมสัมผัสเมื่อหยดน้ำสัมผัสกับผิวเมมเบรนไคโตซานในงานวิจัยนี้พบว่า ค่ามุมสัมผัสของแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวาง เท่ากับ 77.8 ± 1.3 และ 92.5 ± 1.4 องศาตามลำดับ ซึ่งค่ามุมสัมผัสที่น้อยกว่าแสดงถึงความชอบน้ำที่มากกว่า แสดงว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง

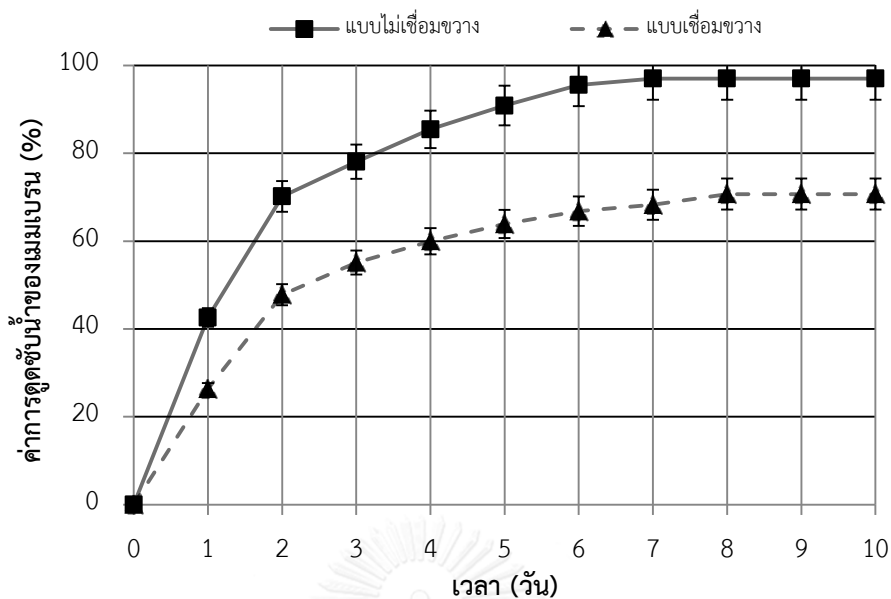
มีความชอบน้ำมากกว่าแบบเชื่อมขวาง อธิบายได้ว่าเนื่องจากในโครงสร้างโมเลกุลของแบบไม่เชื่อมขวางมีหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่เอมีโนอิสระที่จะสร้างพันธะกับโมเลกุลน้ำได้ ในขณะที่แบบเชื่อมขวางมีหมู่เอมีโนอิสระน้อยลง เพราะบางส่วนได้ถูกใช้เพื่อสร้างพันธะกับหมู่ซัลเฟต ($-SO_4^{2-}$) ไปแล้ว



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายหยดน้ำบนผิวเมมเบรนโคโตนานเนื้อแน่นในการวัดค่ามุมสัมผัส
(ก) แบบไม่เชื่อมขวาง (ข) แบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

4.1.3.2 ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (Water uptake)

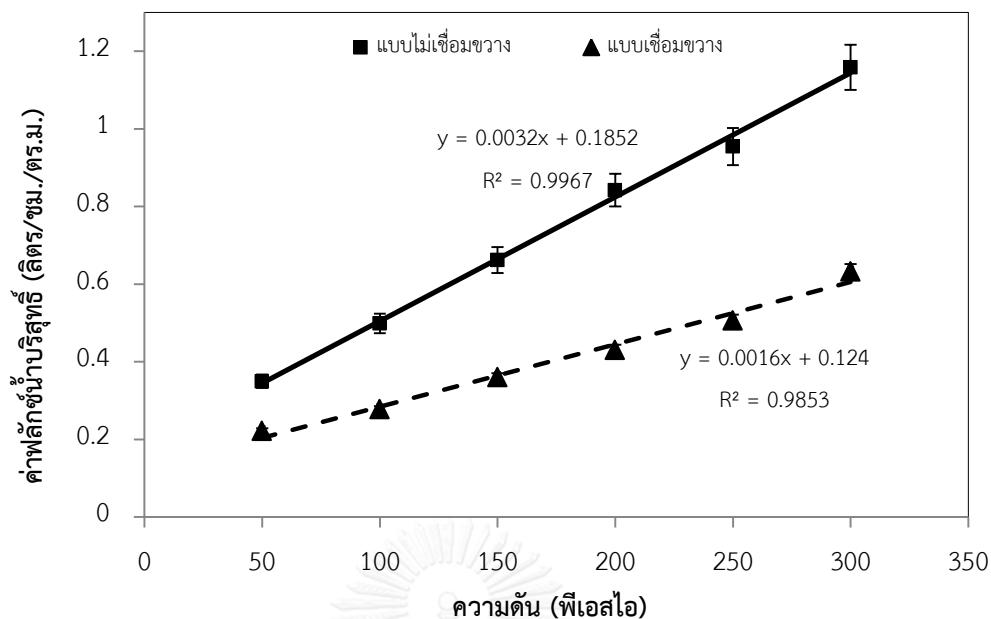
รูปที่ 4.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด ในเวลา 10 วัน พบว่า ปริมาณการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนเริ่มคงที่ตั้งแต่วันที่ 7 เป็นต้นไป ได้ค่าการดูดซับน้ำอิมิตัวของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวางเท่ากับ $97.0 \pm 2.0\%$ และ $71.0 \pm 2.0\%$ ตามลำดับ แสดงว่าเมมเบรนไม่เชื่อมขวางมีความชอบน้ำมากกว่าแบบเชื่อมขวาง จึงดูดซับน้ำไว้ในเนื้อเมมเบรนได้มากกว่า



รูปที่ 4.5 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นกับเวลา

4.1.3.3 ค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Water permeability)

รูปที่ 4.6 เป็นกราฟของค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ (Pure water flux) ที่ความดันในช่วง 50 – 300 พีเอสไอ ค่าความชันของกราฟนี้ คือ ค่าความสามารถการแพร่ผ่านน้ำบริสุทธิ์ (Pure water permeability) ซึ่งพบว่า เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางมีค่าดังกล่าวเท่ากับ 0.0032 และ 0.0016 ลิตร/ซม.-ตร.ม.-พีเอสไอ ตามลำดับ แสดงว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางสามารถให้น้ำแพร่ผ่านเมมเบรนได้มากกว่า คาดว่าเนื่องจากเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางมีปริมาตรช่องว่าง (Free volume) มากกว่า ดังเห็นได้จากภาพ SEM ข้างต้นที่เนื้อพอลิเมอร์ไคโตซานอยู่กันอย่างหลวม ๆ ทำให้โมเลกุลน้ำสามารถเคลื่อนที่ไประหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ในเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางได้สะดวกกว่า



รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโดซานเนื้อแน่นที่ความดันต่าง ๆ

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนไคโดซาน

ชนิดเมมเบรน	ค่ามุมสัมผัส (องศา)	ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (กรัมต่อกรัม)	ค่าการแพร่ผ่านน้ำบริสุทธิ์ (ลิตร/ชม.-ตร.ม.-พีเอสไอ)
แบบไม่เชื่อมขวาง	77.8±1.3	0.97±0.02	0.0032
แบบเชื่อมขวาง	92.5±1.4	0.71±0.02	0.0016

4.1.4 ผลการศึกษาค่าการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและไบโอดีเซล

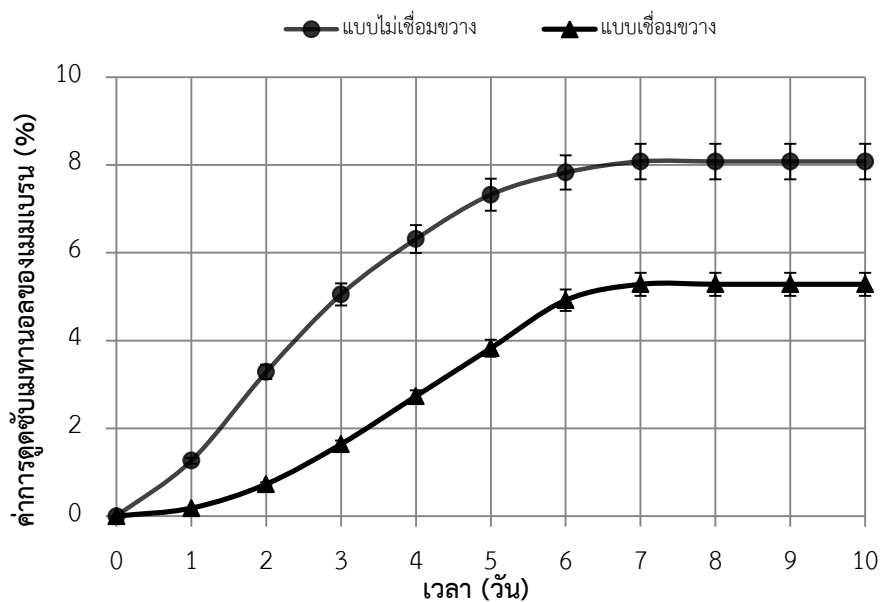
เนื่องจากในระหว่างดำเนินการปฏิบัติต้องการให้ผลิตภัณฑ์น้ำแพร่ผ่านเมมเบรนไปได้เพียงอย่างเดียว แต่ไม่ต้องการให้สารเริ่มต้นปฏิบัติดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม และผลิตภัณฑ์ปฏิบัติเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) จากทั้งขั้นตอนเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสูญเสียไปจากการแพร่ผ่านเมมเบรน จึงต้องตรวจสอบความสามารถของเมมเบรนในการกักกันสารทั้งสามชนิดได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่า ไม่มีเพอร์มิเอตแพร่ผ่านเมมเบรนออกมา แม้ใช้ความดันในช่วง 200 – 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ซึ่งสูงกว่าความดันที่ใช้ดำเนินการปฏิบัติในเครื่องปฏิกรณ์มาก (ความดันบรรยากาศ) จึงได้ค่าการกักกันของสารทั้งสามชนิดเท่ากับร้อยละ 100.0±0.0 ทำให้มั่นใจได้ว่าจะไม่มีการสูญเสียทั้งดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม และผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลในระหว่างการดำเนินการปฏิบัติในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ค่าการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและไบโอดีเซลโดยเมมเบรนไคโตซาน

ชนิดเมมเบรน	ค่าการกักกัน	ค่าการกักกันเมทิลเอสเทอร์	ค่าการกักกันเมทิลเอสเทอร์
	ดิสทิลเลต	จากชั้นตอน	จากชั้นตอน
	กรดไขมันปาล์ม (%)	เอสเทอร์ฟิเคชัน (%)	ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (%)
แบบไม่เชื่อมขวาง	100.0±0.0	100±0.0	100.0±0.0
แบบเชื่อมขวาง	100.0±0.0	100±0.0	100.0±0.0

4.1.5 ผลการศึกษาค่าการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล

รูปที่ 4.7 แสดงค่าการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานในงานวิจัยนี้ทั้ง 2 ชนิด ในเวลา 10 วัน พบว่า แนวโน้มการดูดซับเมทานอลเป็นเช่นเดียวกับกราฟการดูดซับน้ำ คือ เริ่มคงที่ตั้งแต่วันที่ 7 เป็นต้นไป แต่มีค่าการดูดซับอิมิตัวต่ำกว่ามาก คือเท่ากับ $8.1 \pm 0.6\%$ และ $5.3 \pm 0.7\%$ สำหรับเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวาง ตามลำดับ แสดงว่าเมมเบรนไคโตซานมีสมบัติไม่ชอบเมทานอล แต่เนื่องจากผลของอันตรกิริยา (Interaction) ของโมเลกุลน้ำกับเมทานอลทำให้เกิดการพาโมเลกุลเมทานอลบางส่วนเข้าไปในเมมเบรนพร้อมกับโมเลกุลน้ำได้ และจากการทดสอบหาค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล (Methanol permeability) พบว่าไม่ได้ฟลักซ์เมทานอลตลอดช่วงความดันที่ศึกษา จึงได้ค่าการแพร่ผ่านเมทานอลของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด เท่ากับ 0.0 ลิตร/ชม.-ตร.ม.-พีเอสไอ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ทำให้มั่นใจได้ว่าจะไม่มีการสูญเสียเมทานอลจากการแพร่ผ่านเมมเบรนในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน



รูปที่ 4.7 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นกับเวลา

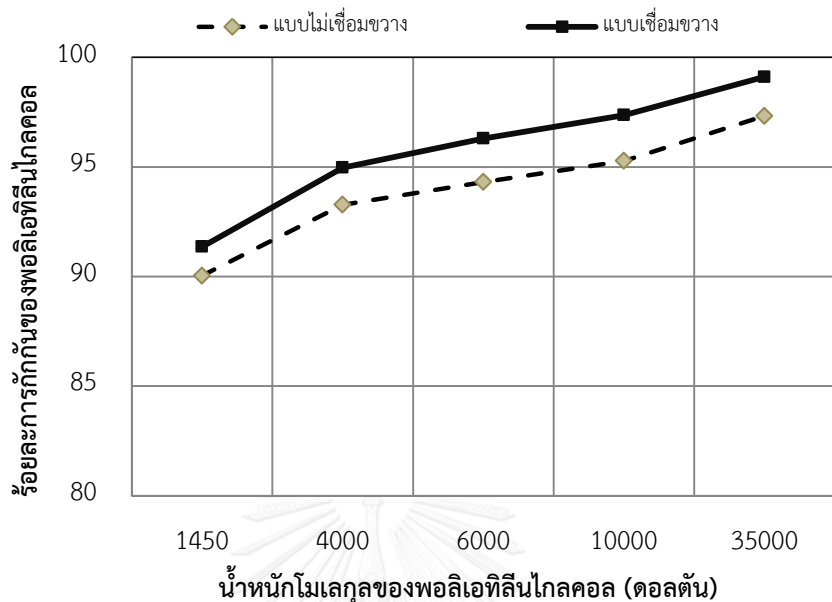
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ค่าการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านเมทานอลของเมมเบรนไคโตซาน

ชนิดเมมเบรน	ค่าการดูดซับเมทานอล (กรัมต่อกรัม)	ค่าการแพร่ผ่านเมทานอล (ลิตร/ชม.-ตร.ม.-พีเอสไอ)
แบบไม่เชื่อมขวาง	0.081±0.006	0.0
แบบเชื่อมขวาง	0.053±0.007	0.0

4.1.6 ผลการศึกษาค่า Molecular weight cutoff ของเมมเบรน

เนื่องจากไม่เห็นรูพรุนในโครงสร้างของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นด้วยความสามารถของเครื่อง SEM แต่เมมเบรนไคโตซานสามารถดูดซับน้ำไว้ในโครงสร้างได้มากเสมือนหนึ่งเมมเบรนมีรูพรุนขนาดเล็กกระจายอยู่ในโครงสร้าง การศึกษาหาค่าการกักกันสารโปรตีนที่เมมเบรนสามารถกักไว้ได้ร้อยละ 90 – 95 สามารถบ่งบอกขนาดรูพรุนในโครงสร้างเมมเบรนได้เช่นกัน โดยเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นแบบเชื่อมขวางและแบบไม่เชื่อมขวางมีค่า Molecular weight cutoff เท่ากับ 4000 และ 10,000 ดอลตัน ตามลำดับ ที่ค่าการกักกันสารพอลิเอทิลีนไกลคอลเท่ากับร้อยละ 95 ดังแสดง

ในรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงว่าเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีขนาดรูพรุนเล็กกว่าแบบไม่เชื่อมขวางเล็กน้อย สอดคล้องกับผล SEM ที่เห็นการอัดตัวกันแน่นกว่าในเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง



รูปที่ 4.8 กราฟ Molecular weight cutoff ของเมมเบรนไคโตซาน

ตารางที่ 4.5 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟี

Retention time (min)	Concentration (%wt)	Area (arbitrary unit)	Name
1.44	86.5201	8200673	N-heptane
1.958	0.13774	13022	unknown
2.333	0.1923	18225	unknown
2.553	0.0652	6178	unknown
3.837	0.1202	11390	C14-2
6.67	3.8523	365133	C16-3
8.932	6.1551	583400	Standard
10.598	0.2539	24065	C18:0
11.0827	2.2464	212921	C18:1
12.017	0.4573	43342	C18:2
Total	100	9478345	

4.1.7 ผลการศึกษาโครมาโตแกรม

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์เทียบกับสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคาโนเอท ดังแสดงในตารางที่ 4.5 แสดงว่าผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ของงานวิจัยนี้อยู่ในช่วง C-14 ถึง C-18 โดยมีปริมาณ unknown ประมาณร้อยละ 0.4 ซึ่งเมื่อเทียบกับสัดส่วนหมู่คาร์บอนในวัตถุดิบดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตามงานวิจัยก่อนหน้านี้ [4] สาร unknown น่าจะเป็น C-12 ดังนั้นผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ของงานวิจัยนี้อยู่ในช่วง C-12 ถึง C-18

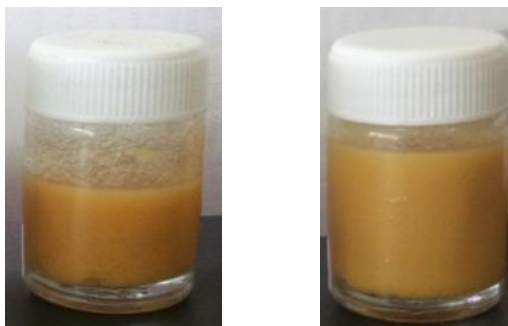
4.2 ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แควออเรชันภายใน

เนื่องจากวัตถุดิบดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในงานวิจัยนี้มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเท่ากับร้อยละ 87.1 ± 1.3 โดยน้ำหนัก [4] จึงต้องดำเนินปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกเรียกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก [12] จากนั้นจึงดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่สอง เนื่องจากในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้และเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการแยกผลิตภัณฑ์น้ำในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แควออเรชัน 3 แบบ เรียกว่า แบบภายใน แบบภายนอก และแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แควออเรชันภายนอก (แบบผสม) จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ ที่ 60 องศาเซลเซียส งานวิจัยนี้จึงกำหนดอุณหภูมิดำเนินการคงที่ที่ 60 องศาเซลเซียส และกำหนดความเร็วรอบในการกวนคงที่ที่ 400 รอบต่อนาที ตามงานวิจัยของ Hayyan และคณะ [12] สำหรับตัวแปรอื่น ๆ ได้ผลการศึกษาดังนี้

4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลาร์ของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล

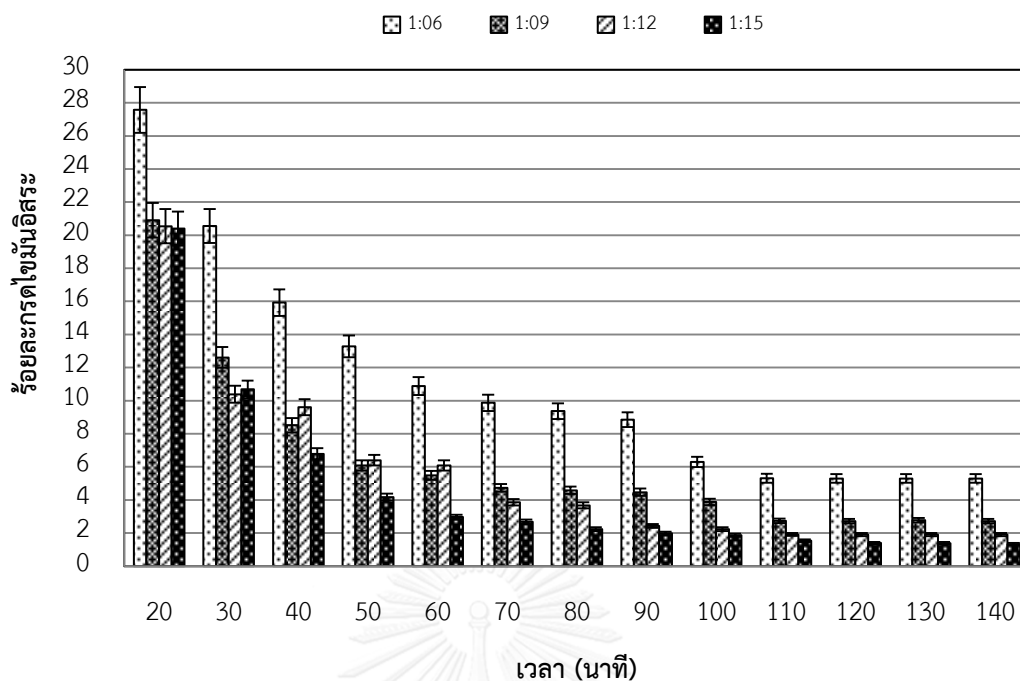
รูปที่ 4.9 เป็นตัวอย่างผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาที่เก็บ ณ เวลา 10 นาทีแรก พบว่ามีลักษณะเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง และเมื่อตั้งทิ้งไว้แม้เพียงระยะเวลาสั้น ๆ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นของแข็ง

สีเหลืองอ่อน ทำให้ไม่สามารถนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ และเมทิลเอสเทอร์ได้ผล การศึกษาที่จะกล่าวต่อไปจึงเริ่มแสดงตั้งแต่นาทีที่ 20 เป็นต้นไป



รูปที่ 4.9 ลักษณะผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน ณ เวลา 10 นาที

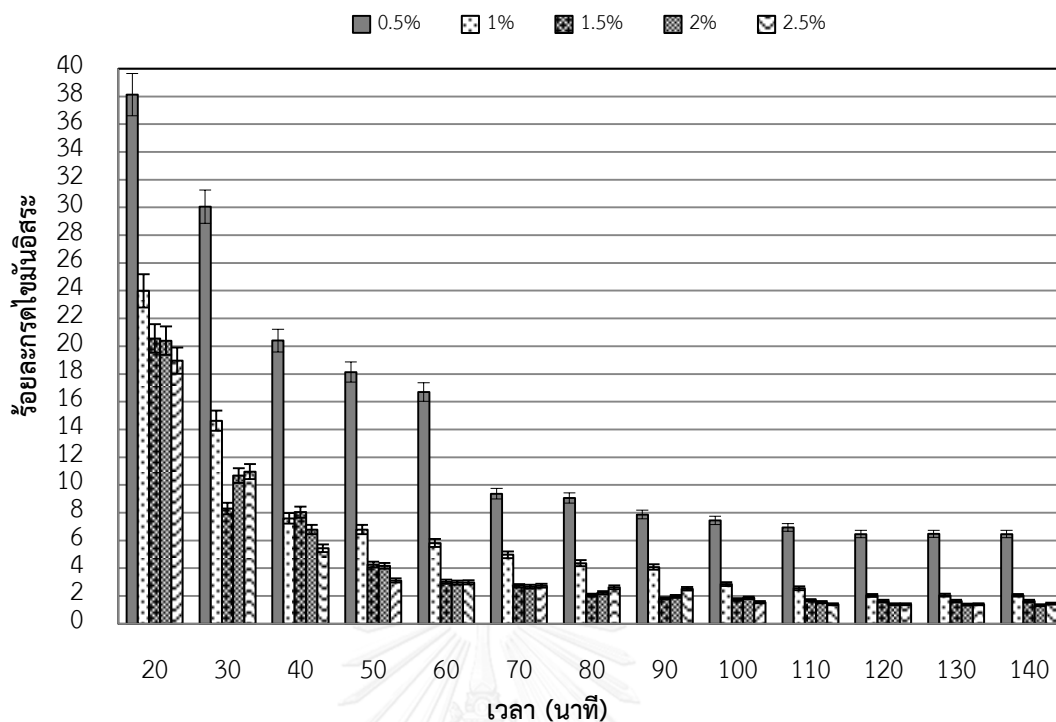
รูปที่ 4.10 แสดงผลการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แควพอเรชัน ภายใน ที่อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 พบว่า ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาลดลงเมื่อปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้น ไม่ควรใช้อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่ำกว่า 1:9 สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] แสดงว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันต้องการปริมาณ เมทานอลที่มากเกินไปมาก ๆ เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวานอกจากการต้องกำจัดผลิตภัณฑ์น้ำ ปริมาณกรดไขมันอิสระในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 20 นาทีแรก เหลือไม่ถึงร้อยละ 30 และลดลงอย่างต่อเนื่องที่ทุกอัตราส่วน ถึงแม้มีการแบ่งป้อนเมทานอล แต่ปริมาณเมทานอลทั้งหมดได้ถูกป้อนในช่วงเวลา 3.02 ถึง 8.31 นาที ตามค่าอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลที่ศึกษาในช่วง 1:6 ถึง 1:15 แสดงว่าเพื่อการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันที่มีประสิทธิภาพ ในช่วงเวลา 20 นาทีแรก ต้องมีปริมาณเมทานอลที่ให้อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลอย่างน้อยเท่ากับ 1:9 แต่เพื่อให้ได้เป้าหมายการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ต้องเพิ่มปริมาณเมทานอล ให้มีค่าอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลอย่างน้อย 1:15 ซึ่งทำให้กรดไขมันอิสระลดลงมากที่สุด และเร็วที่สุด โดยสามารถลดให้เหลือร้อยละ 1.97 ± 0.08 โดยน้ำหนัก ได้ภายใน 90 นาที และเหลือร้อยละ 1.40 ± 0.05 โดยน้ำหนัก ในเวลา 120 นาที สรุปได้ว่าอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลที่เหมาะสม คือ 1:15 สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] การลดปริมาณเมทานอลให้มีค่าอัตราส่วนเป็น 1:12 ต้องการเวลาดำเนินปฏิกิริยานานขึ้นไม่น้อยกว่า 120 นาที



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอร์เรชันภายใน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทื และปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%

4.2.2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก

รูปที่ 4.11 แสดงผลการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอร์เรชันภายใน ที่อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทื และอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 พบว่าปริมาณกรดซัลฟิวริกที่จำเป็นเพื่อการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต้องมากกว่าร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] โดยปริมาณที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 1.5 แต่ที่เหมาะสมมากกว่า คือ ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก เพราะสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระลงได้มากกว่า และเร็วกว่าที่ร้อยละ 1.5 เล็กน้อย ซึ่งไม่พบในงานวิจัยก่อนหน้านี้ เนื่องจากการเก็บตัวอย่างที่ห่างไป (ทุก 1 ชั่วโมง) ในงานวิจัยก่อนหน้านี้

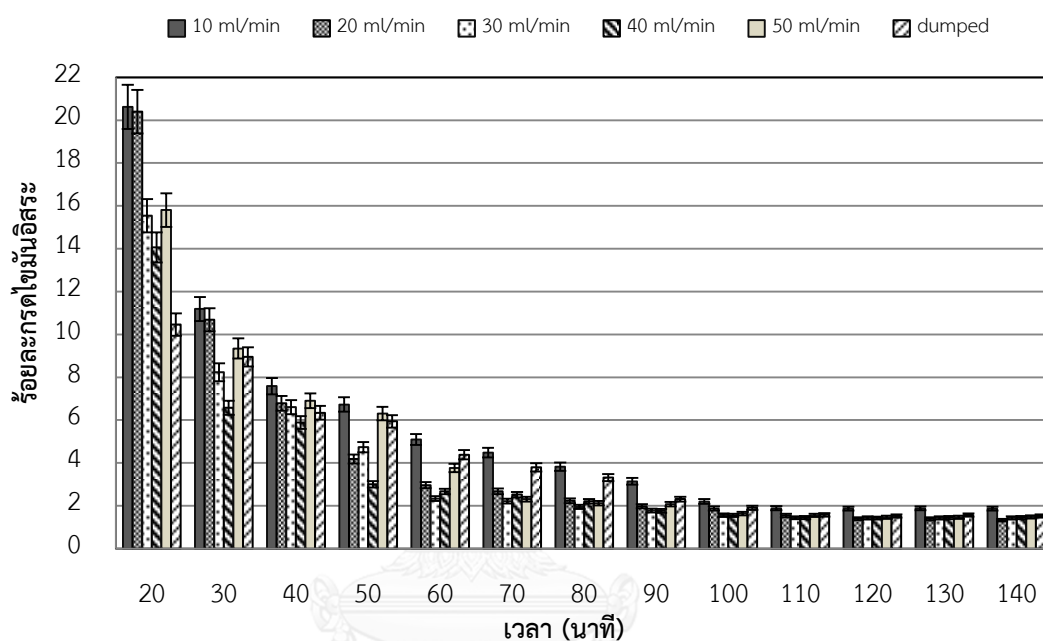


รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวพอเรชันภายใน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15

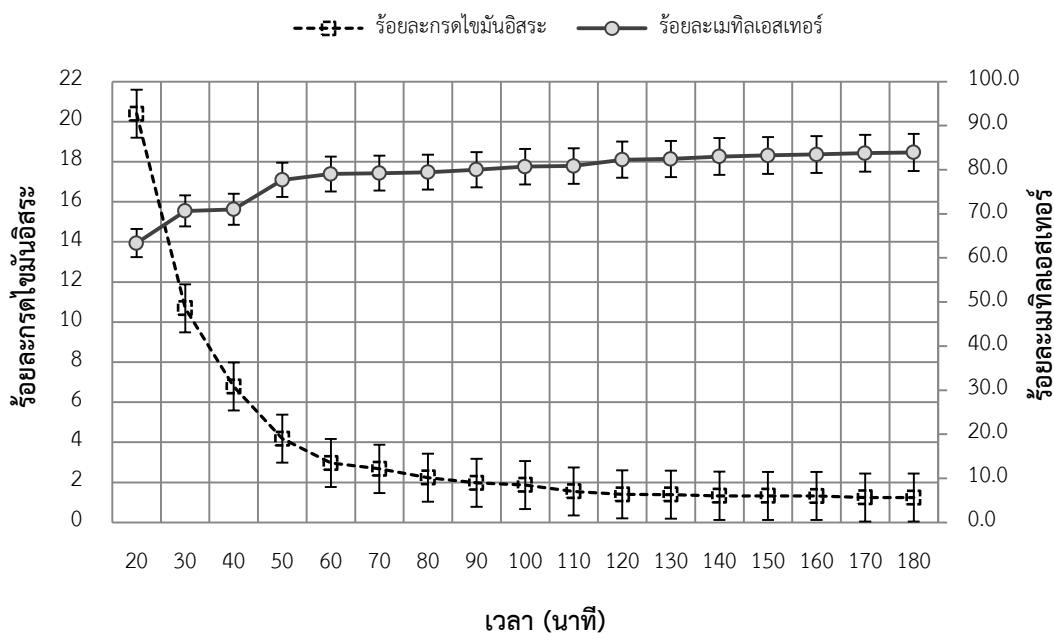
4.2.3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล

รูปที่ 4.12 แสดงผลการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวพอเรชันภายใน ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าอัตราการป้อนเมทานอลที่เหมาะสมในช่วงระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยา 90 – 120 นาที อยู่ในช่วง 20 – 40 มล./นาที โดยใช้เวลาในการป้อนเมทานอลจนหมดประมาณ 8.31, 5.40 และ 4.15 นาที ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในระหว่างการทำปฏิกิริยา 20 นาทีแรก ยืนยันว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต้องการปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปมาก ๆ เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวานอกเหนือจากการต้องกำจัดผลิตภัณฑ์น้ำในช่วงเวลาดังกล่าว อย่างไรก็ตามเพื่อให้เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์ไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ทำให้ต้องการระยะเวลาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Retention time) 90 – 120 นาที

สรุปว่า ภาวะการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แควพอร์ชันภายใน คือ ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 90 – 120 นาที โดยผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ร้อยละ 1.97 ± 0.08 ถึง 1.40 ± 0.05 โดยน้ำหนัก และมีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 80.0 ± 0.5 ถึง 82.3 ± 0.4 ดังแสดงในรูปที่ 4.13



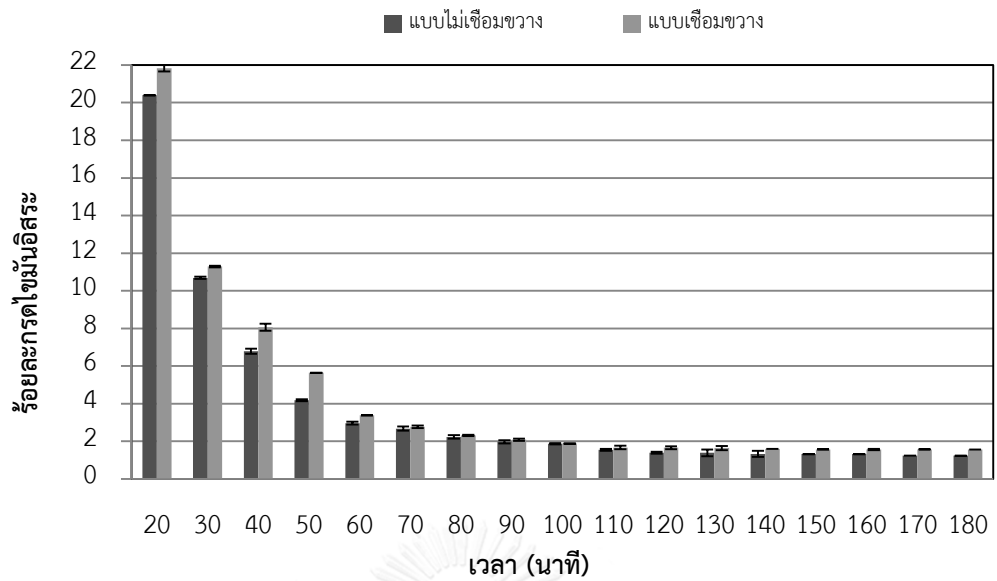
รูปที่ 4.12 ผลของอัตราการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แควพอร์ชันภายในที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรดซัลฟิวริก



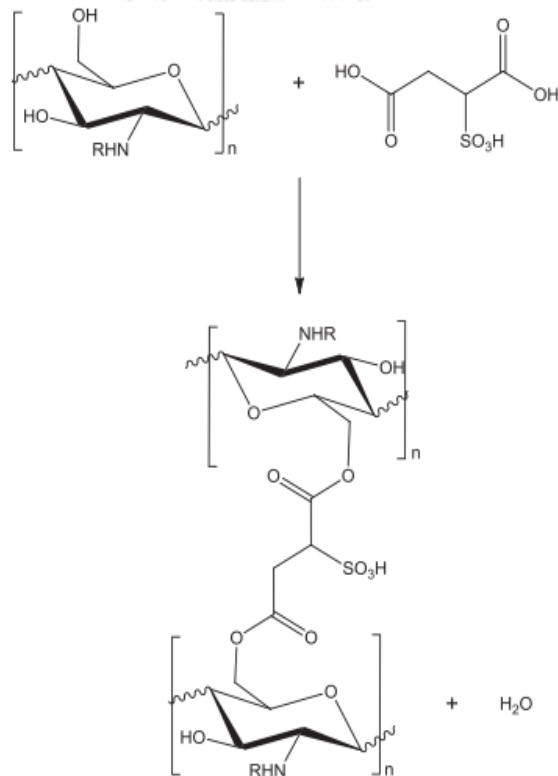
รูปที่ 4 13 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่ากรดไขมันอิสสระและเมทิลเอสเทอร์กับเวลาของสารผสมปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที

4.2.4 ผลของชนิดเมมเบรน

รูปที่ 4.14 เป็นผลของชนิดเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกพอเรชันภายใน ซึ่งยืนยันว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางให้ผลการกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่าแบบเชื่อมขวาง ทำให้ในผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสสระเหลืออยู่ต่ำกว่าทุกช่วงเวลา โดยในช่วงเวลา 90 ถึง 120 นาที ของเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง ผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสสระเหลืออยู่ร้อยละ 2.08 ± 0.06 ถึง 1.66 ± 0.08 โดยน้ำหนัก หมู่ซัลเฟตในเมมเบรนแบบเชื่อมขวางไม่ช่วยเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเหมือนหมู่กรดซัลฟอนิก (Sulfonic acid group) ที่ Caetano และคณะ [42] พบ อาจเนื่องจากการเชื่อมขวางของหมู่กรดซัลฟอนิกเกิดขึ้น ที่หมู่ไฮดรอกซิลระหว่างสายโซ่โคโตะซานดังแสดงในรูปที่ 4.15 ต่างจากการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก โดยหมู่ซัลเฟตจะเกิดขึ้นที่หมู่เอมีนระหว่างสายโซ่โคโตะซานดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.14 ผลของชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกพอร์เรชันภายในที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที



รูปที่ 4.15 ปฏิกริยาการเชื่อมขวางของไคโตซานด้วยกรดซัลฟิวริก [42]

4.3 ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก

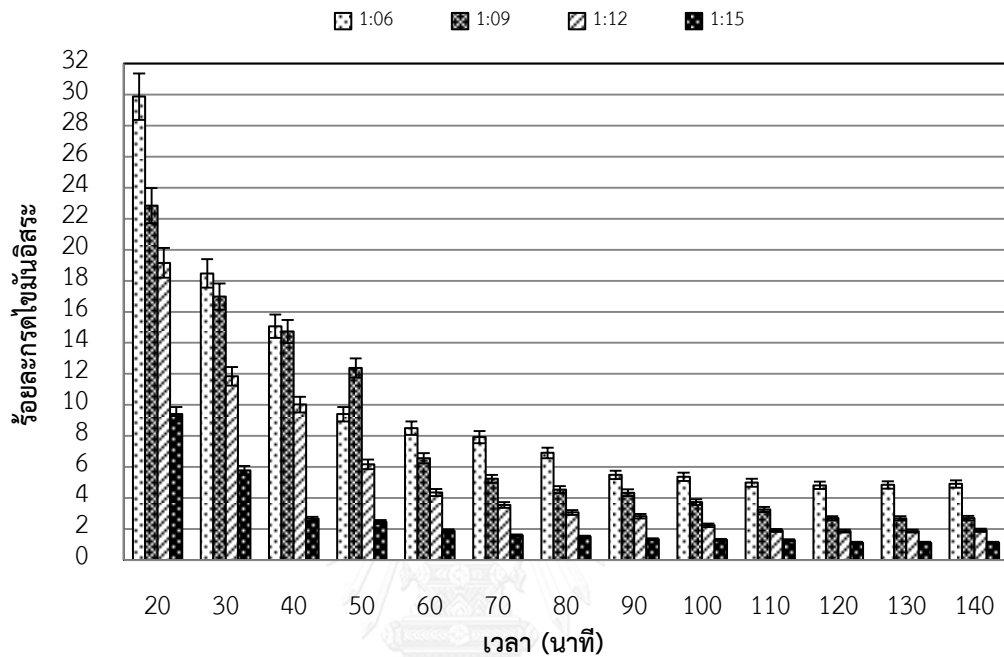
ในหัวข้อนี้วิเคราะห์ผลการศึกษาต่อตัวแปรต่าง ๆ เช่นเดียวกับหัวข้อ 4.2 แต่เปลี่ยนชนิดเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก ได้ผลการศึกษาดังนี้

4.3.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลาร์ของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล

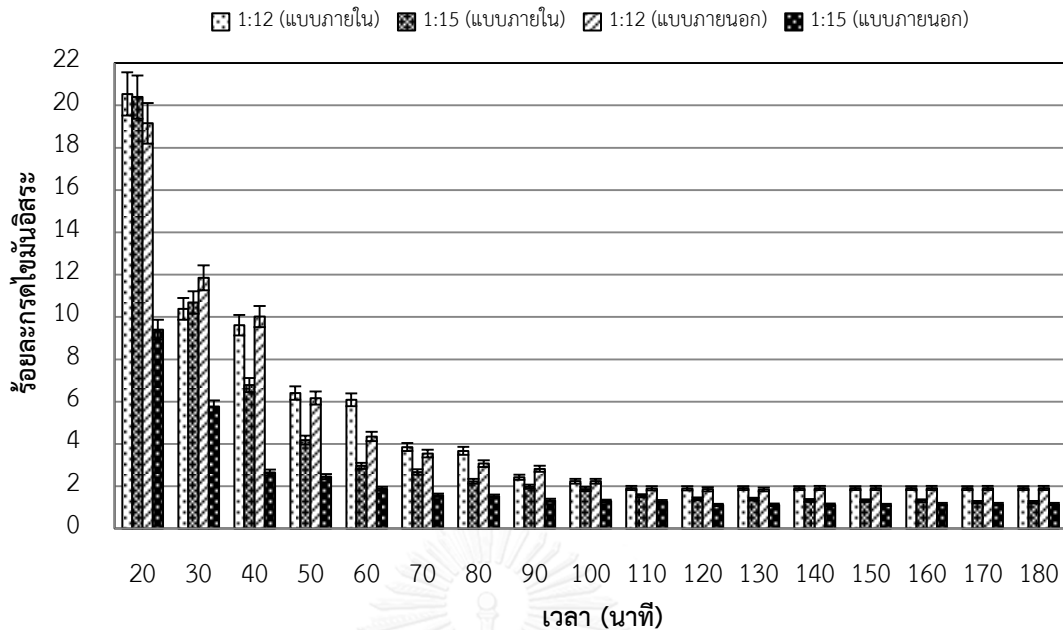
ดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่า ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาลดลงเมื่อปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้น ไม่ควรใช้อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่ำกว่า 1:9 โดยอัตราส่วนที่เหมาะสม คือ 1:15 การลดปริมาณเมทานอลให้มีค่าอัตราส่วนเป็น 1:12 ต้องการเวลาดำเนินปฏิกิริยานานขึ้น โดยในช่วงระยะเวลา 90 – 120 นาที ผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ร้อยละ 2.83 ± 0.05 ถึง 1.86 ± 0.01 และ 1.34 ± 0.07 ถึง 1.12 ± 0.01 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วน 1:12 และ 1:15 ตามลำดับ

รูปที่ 4.17 แสดงเปรียบเทียบผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางทั้ง 2 แบบที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:12 และ 1:15 ซึ่งแสดงว่าที่อัตราส่วน 1:15 วิธีการหมุนเวียนสารผสมปฏิกิริยาออกมากำจัดน้ำด้วยหน่วยเพอร์แวกพอเรชันภายนอกให้ประสิทธิผลการลดกรดไขมันอิสระได้สูงกว่า แต่ที่อัตราส่วน 1:12 ให้ผลไม่แตกต่างกัน อาจอธิบายได้ว่าการกำจัดน้ำด้วยหน่วยเพอร์แวกพอเรชันภายนอกมีการสูญเสียเมทานอลไปบางส่วน แต่เมื่อมีปริมาณเมทานอลมากเกินไปมาก ๆ ที่อัตราส่วน 1:15 ถึงแม้มีการสูญเสียเมทานอลไปบ้างแต่ก็ยังเพียงพอต่อการดำเนินปฏิกิริยา และด้วยความแตกต่างของการออกแบบซึ่งให้ลักษณะการไหลของสาร (Flow pattern) ของหน่วยเพอร์แวกพอเรชันภายนอกเป็นแบบ Cross flow (ลักษณะการไหลของสารป้อนขนานกับผิวหน้าของเมมเบรนแต่เพอร์มิเอตแพร์ตั้งฉากกับเมมเบรน) สามารถลดการเกิดปรากฏการณ์ Concentration polarization ของชั้นน้ำมันปกคลุมผิวหน้าเมมเบรนได้ ทำให้ไม่เสียความสามารถของเมมเบรนในการดึงน้ำออก ต่างจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกพอเรชันภายในที่มีลักษณะการไหลเป็นแบบ Dead end flow (ลักษณะการไหลของสารตั้งฉากกับผิวหน้าของ

เมมเบรนและเพอร์มิเอตแพร์ตั้งฉากกับเมมเบรน) จึงมีโอกาสเกิดปรากฏการณ์ Concentration polarization ของชั้นน้ำมันปกคลุมผิวหน้าเมมเบรนได้ง่ายกว่า เนื่องเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ที่แข็งแรงระหว่างส่วนที่เป็นคาร์โบไฮเดรตของเมมเบรนไคโตซานกับโมเลกุลน้ำมัน [43]



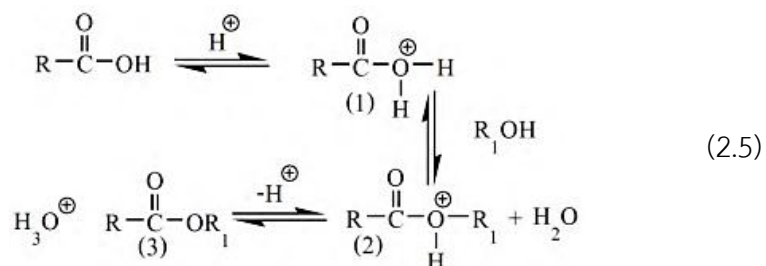
รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง แบบเพอร์แควพอเรชันภายนอก ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และปริมาณกรด

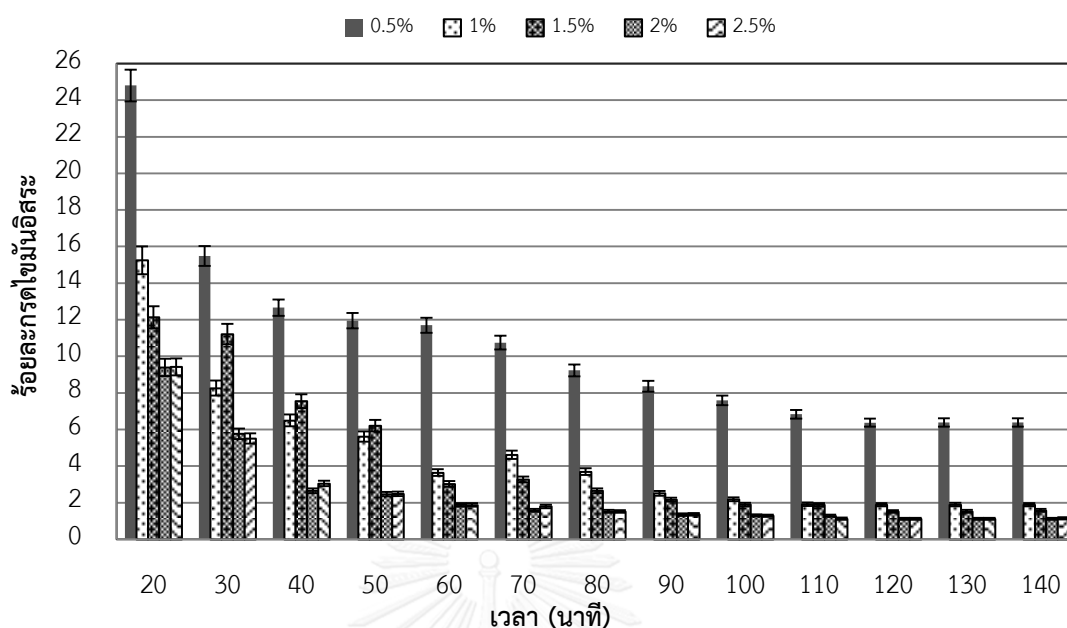


รูปที่ 4.17 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายในเทียบกับแบบภายนอกที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:12 และ 1:15, ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และ อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที

4.3.2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก

ถึงแม้ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกในรูปที่ 4.18 จะแสดงว่าปริมาณที่เหมาะสมสำหรับเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แพออเรชันภายนอก คือ ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก เช่นเดียวกับแบบภายใน แต่ไม่เห็นความเป็นไปได้ที่จะใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก แสดงว่ามีการดำเนินปฏิกิริยาไปทางขวา ในแบบภายนอกมากกว่าแบบภายใน เพราะต้องการตัวเร่งปฏิกิริยากรด เพื่อไปสร้างหมู่ว่างไว (Active site) ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในสมการที่ (2.5) มากขึ้น





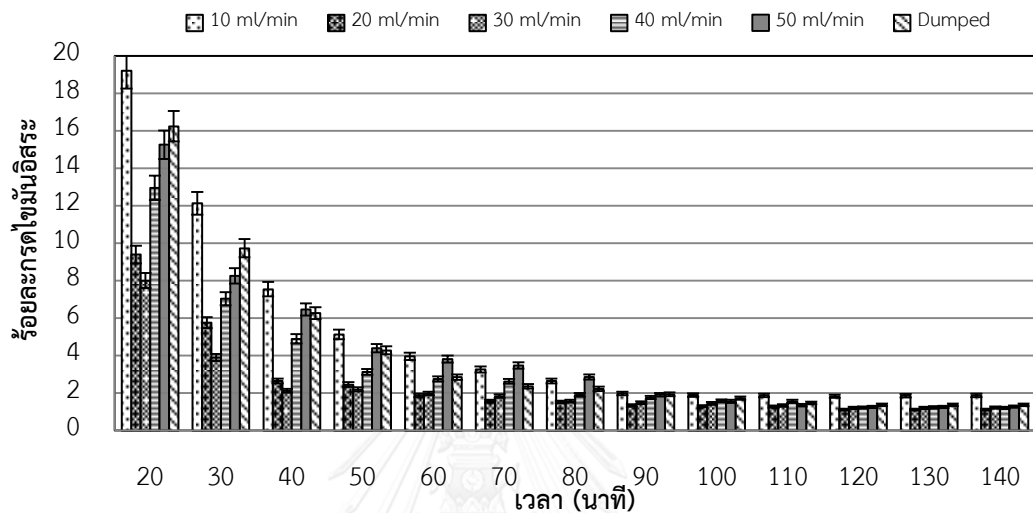
รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15

4.3.3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล

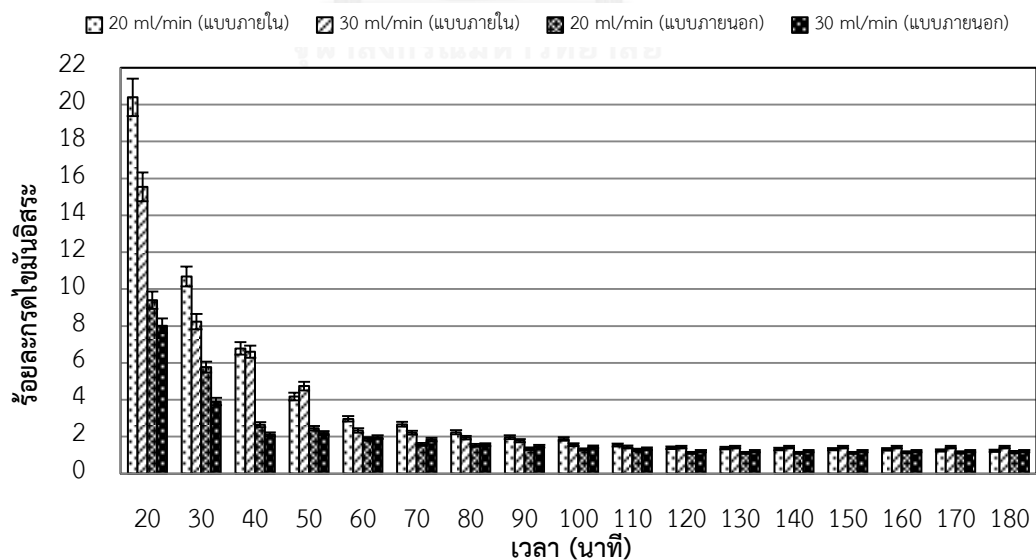
อัตราการป้อนเมทานอลที่เหมาะสมในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอกดังแสดงในรูปที่ 4.19 อยู่ในช่วง 20 – 30 มล./นาที โดยอัตราการป้อนเมทานอลที่ 20 มล./นาที เป็นอัตราการป้อนที่เหมาะสมมากกว่า เพราะสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากกว่า ในช่วงดำเนินปฏิกิริยา 90 – 120 นาที ผลผลิตกัมมันต์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ร้อยละ 1.34 ± 0.07 ถึง 1.12 ± 0.01 และ 1.48 ± 0.05 ถึง 1.21 ± 0.01 โดยน้ำหนัก ที่อัตราการป้อน 20 และ 30 มล./นาที ตามลำดับ โดยในช่วงเวลาดังกล่าว ที่อัตราการป้อน 30 มล./นาที มีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่สูงกว่าที่อัตราการป้อน 20 มล./นาที ขณะที่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบภายใน การใช้อัตราการป้อนที่ 30 มล./นาที ทำให้กรดไขมันอิสระลดลงได้อีกเล็กน้อย ดังแสดงผลการศึกษาเปรียบเทียบในรูปที่ 4.20

สรุปว่า ภาวะการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวกพอเรชันภายนอก คือ ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล

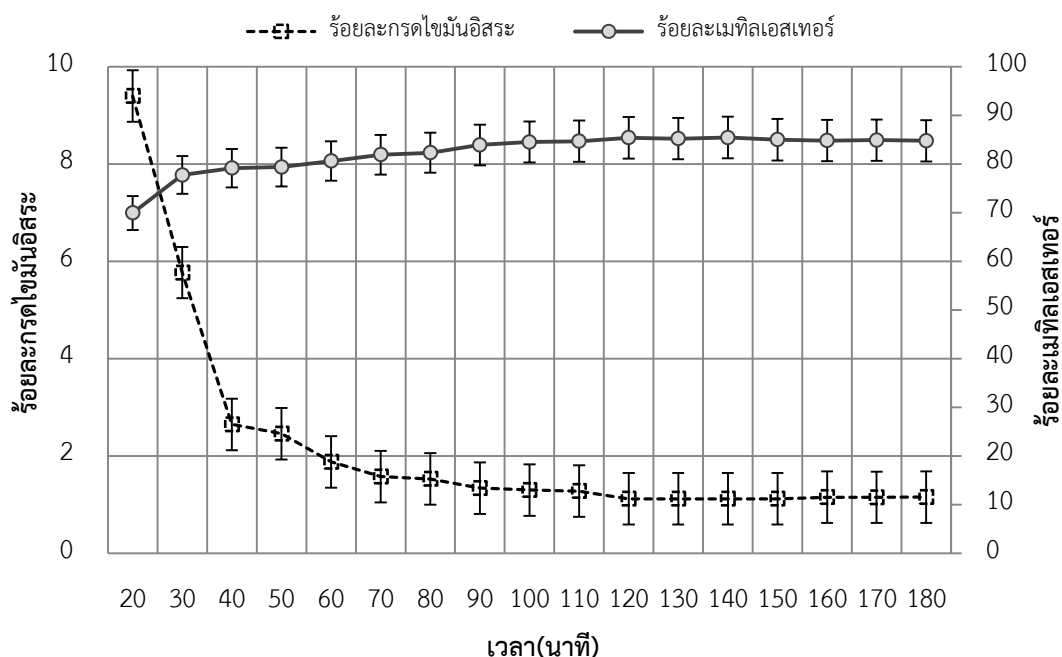
1:15 อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 90 – 120 นาที โดยผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ร้อยละ 1.34 ± 0.07 ถึง 1.12 ± 0.01 โดยน้ำหนัก และมีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 83.9 ± 1.1 ถึง 85.4 ± 0.3 ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งไม่แตกต่างจากแบบภายในมากนัก (80.0 ± 0.5 ถึง 82.3 ± 0.4)



รูปที่ 4.19 ผลของอัตราการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวพอเรชันภายนอก ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%



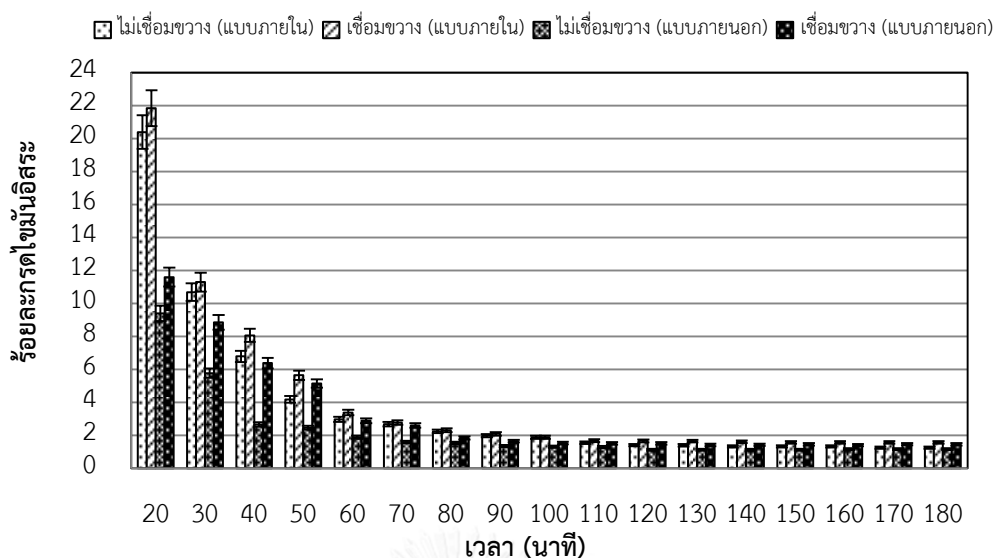
รูปที่ 4.20 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายในเทียบกับแบบภายนอกที่อัตราการป้อนเมทานอล 20 และ 30 มล./นาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 และปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%



รูปที่ 4.21 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่ากรดไขมันอิสระและเมทิลเอสเทอร์กับเวลาของสารผสมปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบอร์นไม่เชื่อมขวางแบบเพอร์แวพอเรชันภายนอก ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที

4.3.4 ผลของชนิดเมมเบรน

รูปที่ 4.22 เป็นผลของชนิดเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวพอเรชันภายนอกเทียบกับแบบภายใน ซึ่งยืนยันว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางให้ผลการกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่าแบบเชื่อมขวาง แต่มีความแตกต่างของผลของชนิดเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์แบบภายนอกมากกว่าแบบภายใน แสดงว่าน่าจะเกิดขึ้นน้ำมันปกคลุมผิวหน้าเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์แบบภายในตามสมมติฐาน

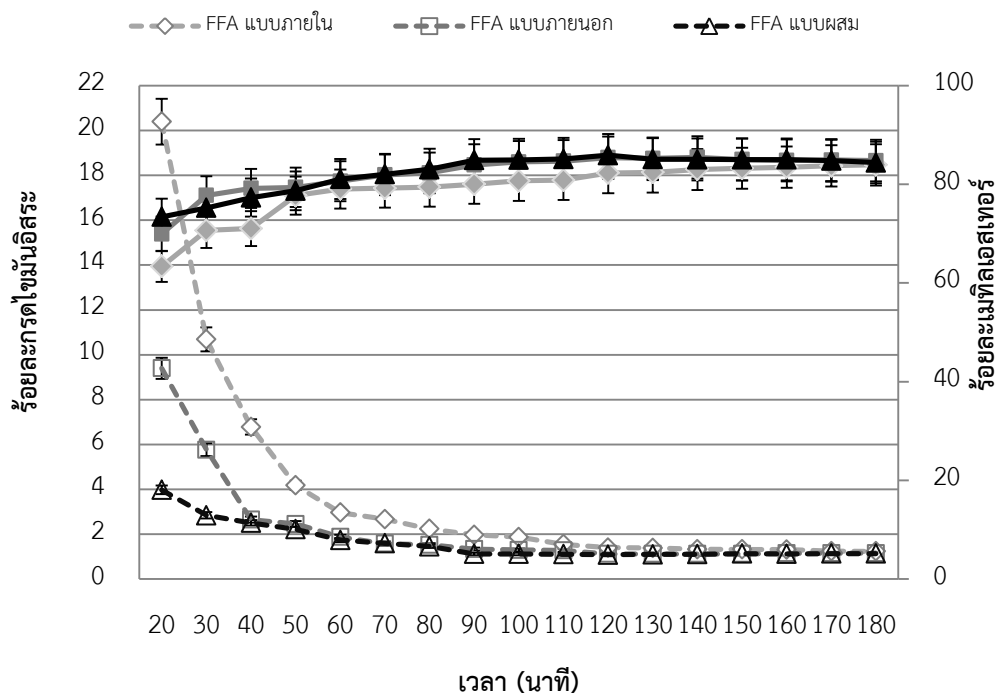


รูปที่ 4.22 ผลของชนิดเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบภายในเทียบกับแบบภายนอกที่ อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15, อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที และ ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2%

4.4 ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินการปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวพอเรชันแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวพอเรชันภายนอก (แบบผสม)

จากผลการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้านี้ พบว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบภายนอกให้ผลการลดปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกว่าแบบภายใน แต่หากสามารถรวมหน่วยเพอร์แวพอเรชันภายนอกเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวพอเรชันภายใน เรียกว่า “เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวพอเรชันแบบผสม” ก็ น่าจะทำให้ผลการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ในขั้นตอนปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสูงยิ่งขึ้น ซึ่งน่าจะส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้ตามมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย ซึ่งยังไม่ถึงเกณฑ์ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [5, 6] ในหัวข้อนี้จะได้ แสดงผลการศึกษาการดำเนินการปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบผสม โดยใช้เมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวพอเรชันภายในกับหน่วยเพอร์แวพอเรชันภายนอกเป็นชนิดเดียวกัน พบว่า แนวโน้มของผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล, ปริมาณกรดซัลฟิวริก, อัตราการป้อนเมทานอล และชนิดเมมเบรนกับเวลาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวพอเรชันแบบผสม

เป็นเช่นเดียวกับ เครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 2 แบบ และมีภาวะการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมเช่นเดียวกัน คือ ใช้เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 90 – 120 นาที โดยผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยามีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ร้อยละ 1.12 ± 0.08 ถึง 1.09 ± 0.03 โดยน้ำหนัก (แบบภายในร้อยละ 1.97 ± 0.08 ถึง 1.40 ± 0.05 , แบบภายนอกร้อยละ 1.34 ± 0.07 ถึง 1.12 ± 0.01) และมีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 84.9 ± 0.2 ถึง 85.9 ± 0.2 โดยน้ำหนัก (แบบภายในร้อยละ 80.0 ± 0.5 ถึง 82.3 ± 0.4 , แบบภายนอกร้อยละ 83.9 ± 1.1 ถึง 85.4 ± 0.3) ปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในรูปที่ 4.23 เห็นชัดเจนถึงลำดับสมรรถนะการลดปริมาณกรดไขมันอิสระของเครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 3 แบบ ในเวลา 40 นาทีแรก ดังนี้ เครื่องปฏิกรณ์แบบผสม > เครื่องปฏิกรณ์แบบภายนอก > เครื่องปฏิกรณ์แบบภายใน แต่หลังจากเวลาผ่านไป 120 นาที เครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 3 แบบ ให้ผลใกล้เคียงกัน คาดว่าเมื่อมีระยะเวลานานพอ ได้เกิดขึ้นน้ำมันเคลือบที่ผิวหน้าเมมเบรนในเครื่องปฏิกรณ์ทุกแบบ ทำให้ไม่สามารถกำจัดผลิตภัณฑ์น้ำจากปฏิกิริยาได้อีกต่อไป จากการที่เครื่องปฏิกรณ์แบบภายนอก และแบบผสมให้ผลใกล้เคียงกัน หลังจาก 40 นาทีแรก ซึ่งสอดคล้องกับค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของเครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 2 แบบที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าในเครื่องปฏิกรณ์แบบภายในเกิดขึ้นน้ำมันเคลือบที่ผิวหน้าเมมเบรน และได้ทำลายสมรรถนะการกำจัดน้ำส่วนใหญ่ของเมมเบรนไปแล้ว ความสามารถในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระลงได้อีกเล็กน้อย คาดว่าคงเนื่องมาจากการยังคงให้แรงขับเคลื่อนในกระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน (แรงดูดสุญญากาศด้านเพอร์มิเอต) ตลอดเวลา



รูปที่ 4.23 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่ากรดไขมันอิสระและเมทิลเอสเทอร์กับเวลาของสารผสมปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบ ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% และอัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทื

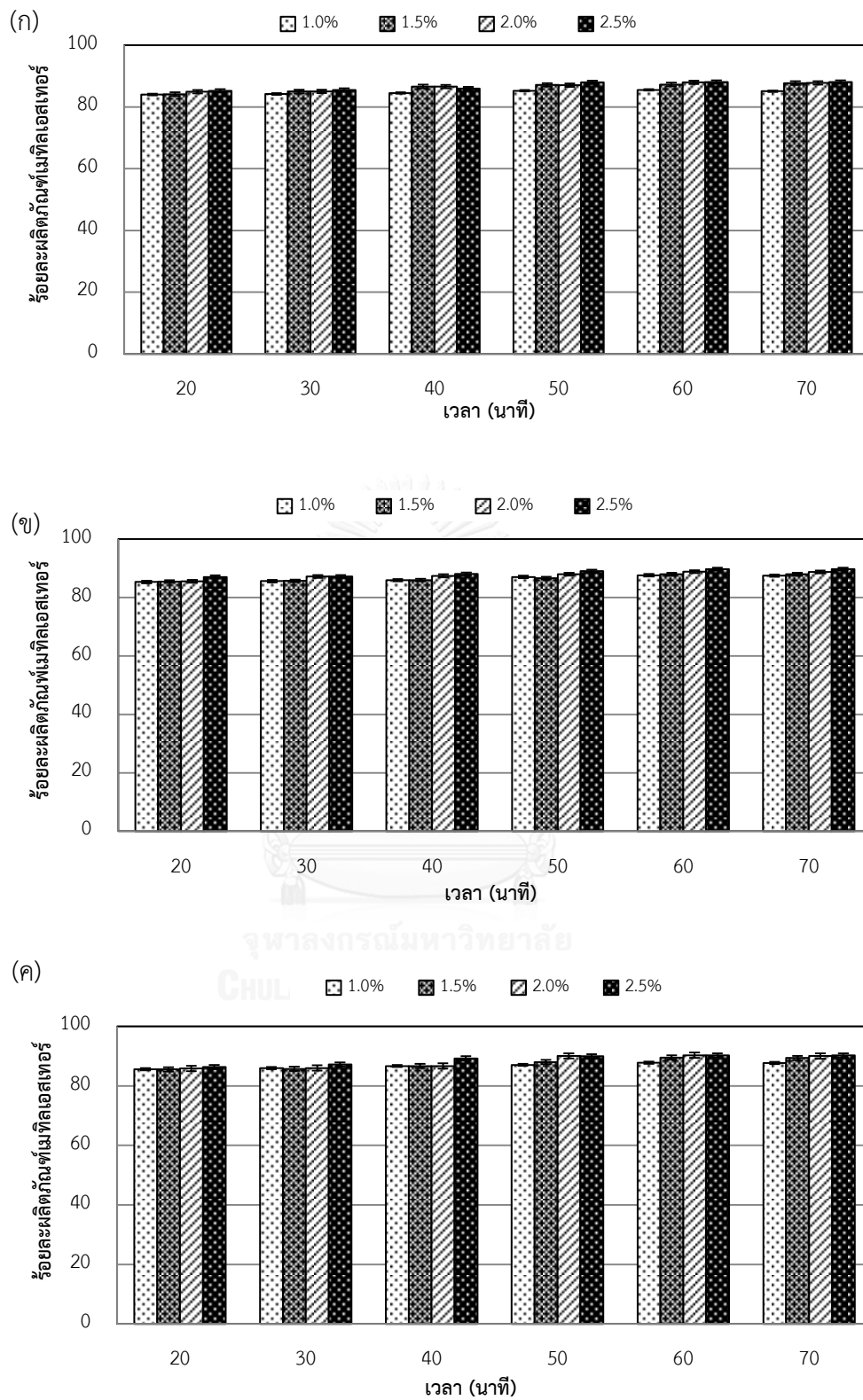
4.5 ผลการศึกษาตัวแปรการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] พบว่า สามารถดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องจากขั้นตอนเอสเทอร์ฟิเคชันได้โดยไม่ต้องล้างผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เพอร์แวกพอเรชันแบบภายใน โดยพบว่าการมีขั้นตอนการล้างระหว่างกลางกลับเป็นผลเสียต่อกระบวนการผลิต เนื่องจากมีการสูญเสียของเมทานอล ทำให้ต้องมีการเติมเมทานอลชดเชย และได้ปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ต่ำลง งานวิจัยนี้จึงดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องจากขั้นตอนเอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ต้องล้างผลิตภัณฑ์ เพื่อศึกษาผลของตัวแปรปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ 3 แบบ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวนที่ 400 รอบต่อนาที และยังคงเดินป้อนสุญญากาศด้านเพอร์มิเอตตลอดเวลา ได้ผลการศึกษาดังนี้

4.5.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์

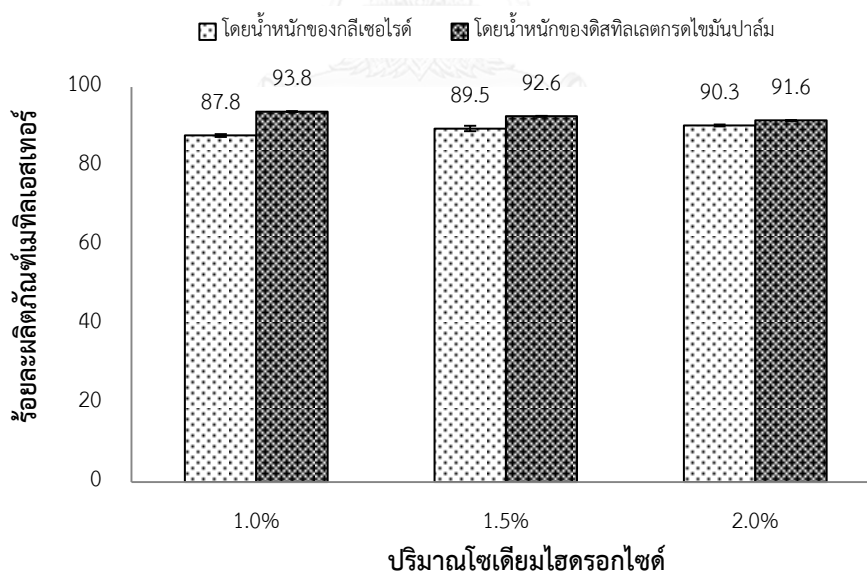
เนื่องจากเป้าหมายของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันพวกไตรกลีเซอไรด์ ไคกลีเซอไรด์ และโมนอกลิเซอไรด์ในวัตถุดิบให้เป็นเมทิลเอสเทอร์ (หรือไบโอดีเซล) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากรดในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันไม่สามารถเปลี่ยนได้ โดยในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มของงานวิจัยนี้มีปริมาณกลีเซอไรด์ทั้งหมดประมาณร้อยละ 13 โดยน้ำหนัก (ส่วนที่เหลือจากปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 87 โดยประมาณ) จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] พบว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น แต่ในงานวิจัยนี้มีการใช้ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบในส่วนนี้จึงได้มีการวิเคราะห์ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แต่ละแบบในประเด็นอื่นเพิ่มเติม ดังนี้

จากที่กล่าวข้างต้นว่าเป้าหมายของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ เพื่อเปลี่ยนกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ รูปที่ 4.24 (ก) ถึง (ค) แสดงผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกพอเรชันแบบภายใน แบบภายนอก และแบบผสม ตามลำดับ พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 3 แบบ มีแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงเหมือนกัน คือ ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์หนึ่ง ๆ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงขึ้นเล็กน้อยตามระยะเวลาการทำปฏิกิริยา และเมื่อใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์มากขึ้นจากร้อยละ 1 เป็น 2.5 โดยน้ำหนักของปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้น ทำให้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงขึ้นเล็กน้อยที่ช่วงเวลาทำปฏิกิริยาเท่ากัน สรุปว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักของปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้น โดยมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที เท่ากับร้อยละ 88.0 ± 0.3 , 88.9 ± 0.4 และ 90.3 ± 0.2 โดยน้ำหนัก จากเครื่องปฏิกรณ์แบบภายใน แบบภายนอก และแบบผสม ตามลำดับ

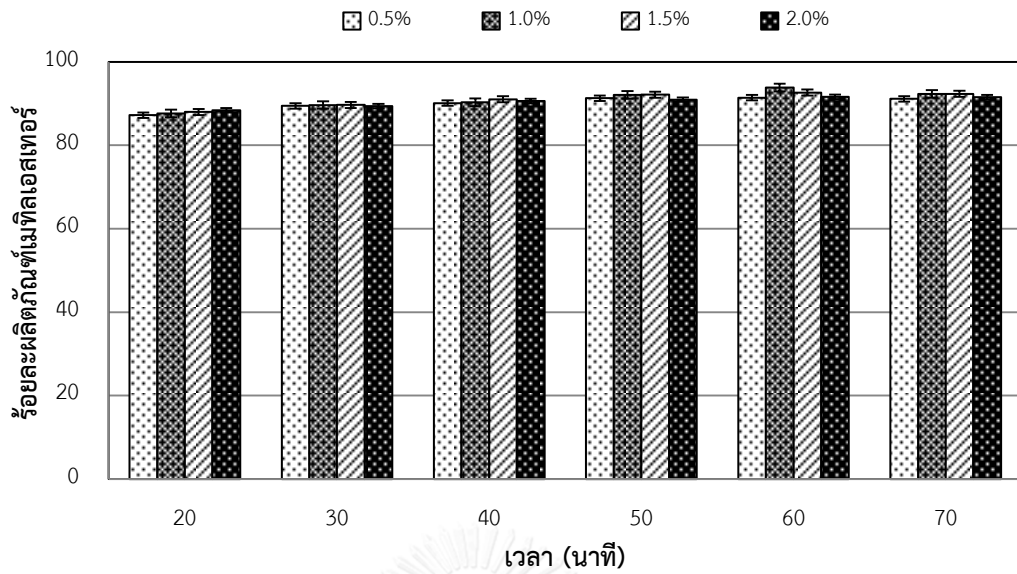


รูปที่ 4.24 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณลิเซอไรต์ตั้งต้น ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวพอเรชัน
 (ก) แบบภายใน (ข) แบบภายนอก (ค) แบบผสม

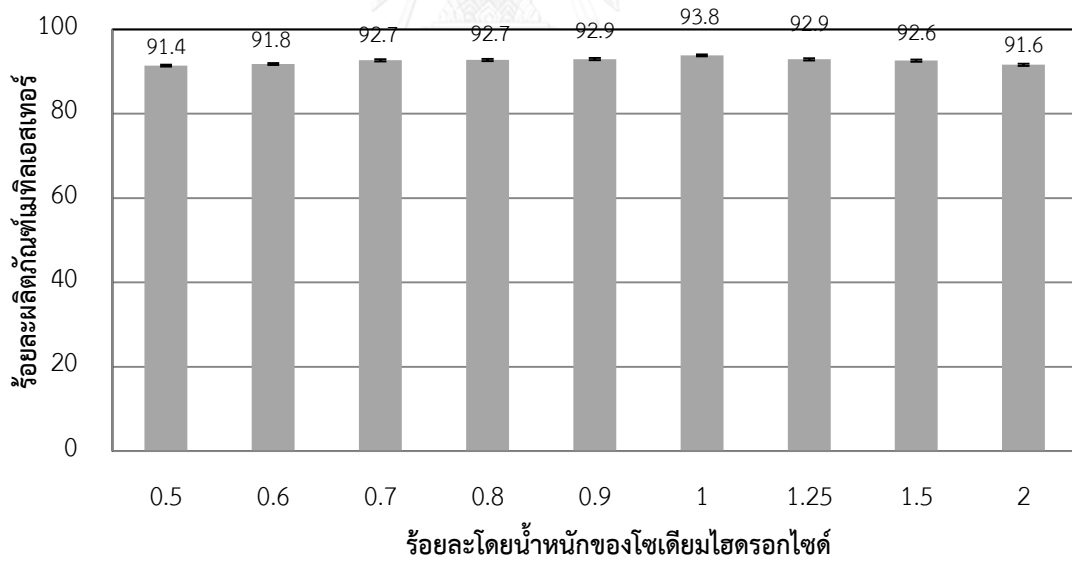
แต่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักของปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นที่กล่าวข้างต้น คิดเป็นปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณร้อยละ 0.26 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นเท่านั้น จึงศึกษาเพิ่มเติมผลของการใช้ฐานการคำนวณ (Basis) ที่แตกต่างกันของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.25 ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์เวพอเรชันแบบผสม พบว่าการคิดปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นให้ผลที่ดีกว่า (ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า) การคิดเทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้น คาดว่าเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ มีกลไกตามรูปที่ 2.6 ดังกล่าวในหัวข้อ 2.3.1 ของบทที่ 2 เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวา จึงต้องมีปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์มากพอที่จะทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดหมู่ที่ว่องไว และโปรโตเนต ซึ่งจะถูกใช้ในขั้นตอนต่อๆ มา นอกจากนี้ในเชิงอุตสาหกรรม ผู้ผลิตอาจไม่ทราบปริมาณกลีเซอไรด์ในวัตถุดิบ ดังนั้นการระบุปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับน้ำหนักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม จึงเหมาะที่จะใช้เป็นฐานการคำนวณในทางปฏิบัติมากกว่า ซึ่งทำให้ได้ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ เวลาต่าง ๆ เมื่อใช้น้ำหนักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มเป็นฐานการคำนวณดังรูปที่ 4.26 ซึ่งแสดงว่าระยะเวลาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม คือ 60 นาที



รูปที่ 4.25 ผลของการใช้ฐานการคำนวณปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกันในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสมที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.26 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกพอเรชันแบบผสม



รูปที่ 4.27 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมเทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกพอเรชันแบบผสมที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

จากรูปที่ 4.25 และ 4.26 เห็นได้ว่า ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที เมื่อใช้น้ำหนักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มเป็นฐานการคำนวณปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้ว ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์กลับลดลง เมื่อใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์มากขึ้นจากร้อยละ 1.0 เป็น 2.0 ซึ่งแสดงว่า ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์มีมากเกินไปจนทำให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ของบทที่ 2 ดังนั้นปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน่าจะประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น โดยผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ในรูปที่ 4.27 ยืนยันว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น โดยมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เท่ากับ 93.8 ± 0.0 โดยน้ำหนัก

ในกรณีที่เติมปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์น้อยเกินไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 4.28 (ก) คือ มี 2 ชั้น ซึ่งคาดว่าชั้นบน คือ ชั้นของไบโอดีเซล และชั้นล่าง คือ ชั้นของกลีเซอรอลรวมอยู่กับกลีเซอไรต์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา หากเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์มากไปผลิตภัณฑ์ที่ได้ มีลักษณะเป็นของเหลวคล้ายเจล และไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 4.28 (ข) รูปที่ 4.28 (ค) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์มากเกินไป เมื่อตั้งทิ้งไว้ในกรวยแยก 30 นาที จะแยกออกเป็น 3 ชั้น ได้แก่ ชั้นของไบโอดีเซล ชั้นกลีเซอรอล และชั้นล่างสุดมีลักษณะเป็นไขสีขาวขุ่น โดยสามารถเห็นชั้นไขสีขาวขุ่นชัดเจนขึ้นตามปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์มากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนักมาก ๆ และผ่านขั้นตอนการล้างด้วยน้ำแล้ว ซึ่งแสดงว่าชั้นไขสีขาวขุ่น คือ ชั้นไขสบู่จากปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน



(ก)

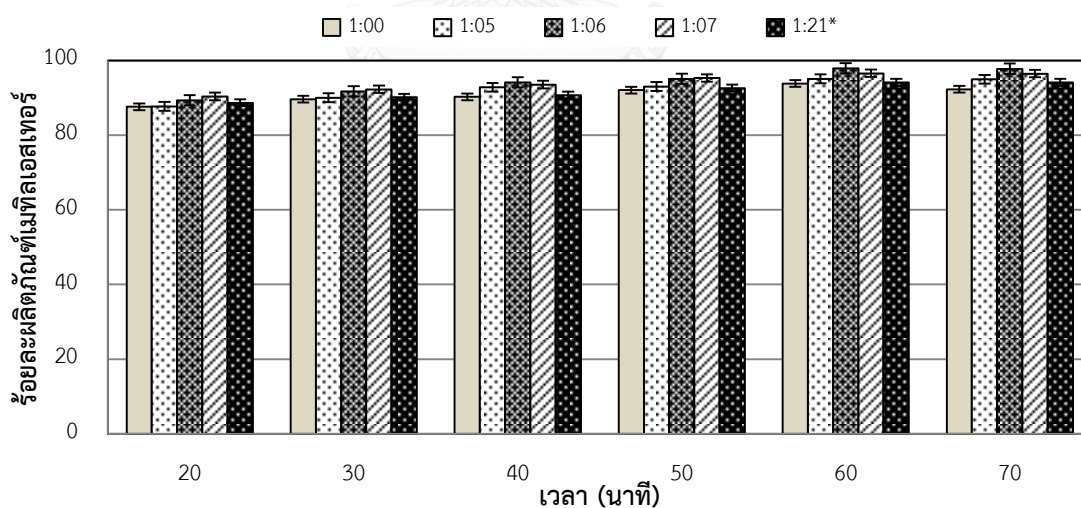
(ข)

(ค)

รูปที่ 4. 28 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์

4.5.2 ผลของปริมาณเมทานอลที่เติมเพิ่มในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

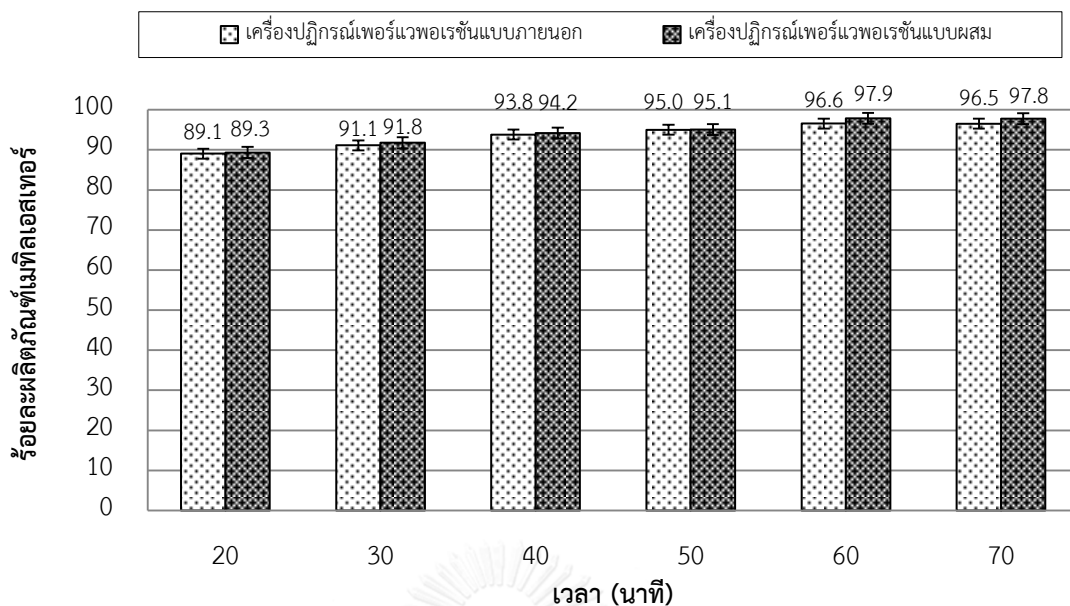
เนื่องจากปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากผลปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่กล่าวข้างต้น (ร้อยละ 93.8 ± 0.0 โดยน้ำหนัก) ซึ่งได้จากการใช้เมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ยังไม่ได้ตามเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลของประเทศไทย ซึ่งต้องมากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก คาดว่าเนื่องจากมีปริมาณเมทานอลไม่มากเกินพอสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในส่วนนี้จึงศึกษาผลของการเติมเมทานอลเพิ่มเติม ที่อัตราส่วนของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:5, 1:6 และ 1:7 เทียบกับกรณีที่ไม่เติมเมทานอลเป็น 1:0 โดยนำเมทานอล 1 ส่วนผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสม สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ได้จากหัวข้อข้างต้นซึ่งเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น เติมลงในเครื่องปฏิกรณ์ส่วนเมทานอลปริมาณที่เหลือจะทำการป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตราการป้อนที่เหมาะสม คือ 20 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงกว่ากรณีที่ไม่เติมเมทานอล (1:0) ที่ทุก ๆ อัตราส่วนและทุกระยะเวลาทำปฏิกิริยา ที่ทุกระยะเวลาทำปฏิกิริยา ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงขึ้นตาม อัตราส่วนที่สูงขึ้น แต่เริ่มคงที่ในช่วงระยะเวลา 60 ถึง 70 นาที ดังนั้น เวลาทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับ 60 นาที อัตราส่วนของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลที่เหมาะสมเท่ากับ 1:6 โดยได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับร้อยละ 97.9 ± 0.1 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.29 ผลของการเติมเมทานอลในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสม ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที

ที่อัตราส่วน 1:7 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เริ่มน้อยกว่าที่อัตราส่วน 1:6 ตั้งแต่นาทีที่ 40 เป็นต้นไป เนื่องจากการเติมเมทานอลที่มากเกินไปช่วยผลักดันปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไปทางขวาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์มากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันก็เกิดกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้มากขึ้นด้วย จึงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และอาจเกิดการละลายของเมทิลเอสเทอร์เข้าไปในชั้นของกลีเซอรอลมากขึ้น ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ลดลง [44, 45]

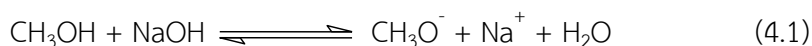
จากการที่ใช้เมทานอลในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วน 1:15 และในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วน 1:6 รวมเป็นอัตราส่วนของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลที่ใช้ทั้งหมด เท่ากับ 1:21 ซึ่งเมื่อเติมเมทานอลตามอัตราส่วนนี้ทั้งหมดตั้งแต่ในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน แล้วดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่อง โดยไม่มีขั้นตอนการล้างระหว่างกลาง และไม่มีการเติมเมทานอลอีก ได้ผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่าให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงกว่ากรณีที่อัตราส่วน 1:0 แต่ต่ำกว่ากรณีที่ อัตราส่วน 1:6 และ 1:7 ที่ทุกระยะเวลาทำปฏิกิริยา แต่เมื่อเทียบกับในกรณีที่อัตราส่วน 1:5 พบว่ามีค่าสูงกว่า ในช่วง 30 นาทีแรกเท่านั้น โดยที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60 นาที ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 94.2 ± 0.3 โดยน้ำหนัก ดังนั้นในการผลิตไบโอดีเซลด้วยเครื่องปฏิกรณ์หมุนแบบเพอร์แวนพอเรชัน จากวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ๆ เช่นดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม ซึ่งต้องดำเนินปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน ควรแบ่งปริมาณเมทานอลที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน แยกออกจากปริมาณที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่สามารถดำเนินปฏิกิริยาทั้งสองต่อเนื่องกันได้โดยไม่ต้องมีขั้นตอนการล้างระหว่างกลาง



รูปที่ 4.30 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายนอกเทียบกับแบบผสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม

รูปที่ 4.30 แสดงผลการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายนอกเทียบกับแบบผสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม โดยไม่มีขั้นตอนการล้างระหว่างกลาง (อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที เป็นเวลา 120 นาที และอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์มากขึ้นจากร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที ตามลำดับ) พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 2 แบบ ให้ผลไม่แตกต่างกันในช่วง 50 นาทีแรก แต่ตั้งแต่ระยะเวลา 60 นาทีเป็นต้นไป เครื่องปฏิกรณ์แบบผสมให้ผลที่ดีกว่า (ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า) โดยเครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 2 แบบ ให้ค่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ตามเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลประเทศไทยอีกด้วย อธิบายได้ว่า ในระหว่างการเกิดแอนไอออนเมทอกไซด์จากการทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล เพื่อใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดน้ำด้วย ดังแสดงในสมการที่ (4.1) หรือการเกิดน้ำจากปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ดังนั้นความสามารถในการดึงน้ำออกของเครื่องปฏิกรณ์แบบผสมที่มากกว่าแบบภายนอก จึงทำให้

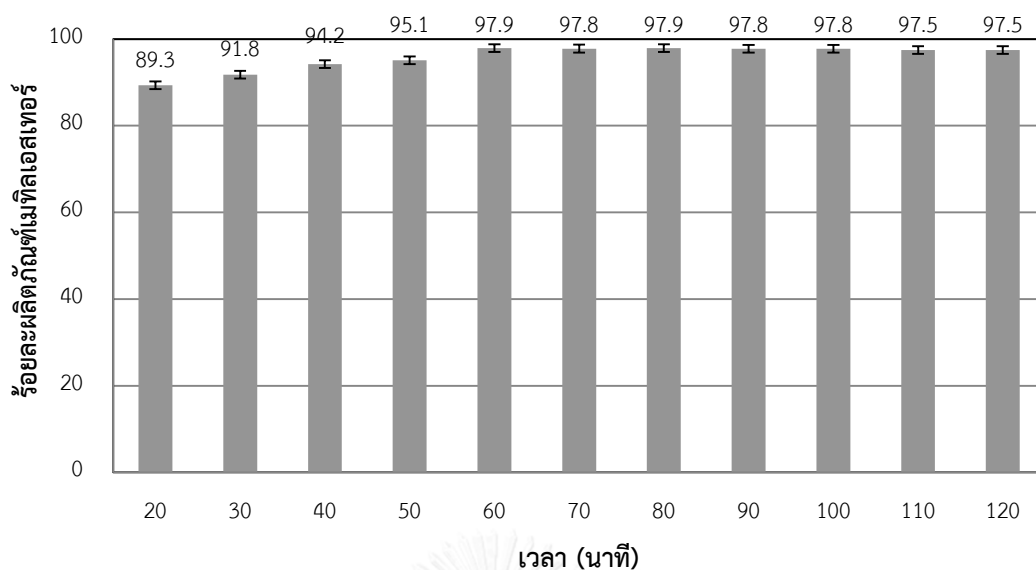
เครื่องปฏิกรณ์แบบผสมให้ผลที่ดีกว่า นอกจากนี้เครื่องปฏิกรณ์ทั้ง 2 แบบให้ผลที่ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบภายในที่ใช้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] ซึ่งไม่สามารถให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ตามเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลประเทศไทย แม้จะใช้อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลที่สูงกว่าก็ตาม



4.5.3 ผลของระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ เวลาในการทำปฏิกิริยาจึงเป็นตัวแปรที่สำคัญตัวแปรหนึ่ง จากรูปที่ 4.31 แสดงว่าระยะเวลาที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสมเท่ากับ 60 นาที เช่นเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] แต่ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เท่ากับร้อยละ 97.9±0.0 โดยน้ำหนัก สูงกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ (ร้อยละ 94.3±0.9 โดยน้ำหนัก) โดยมีความแตกต่างของภาวะในงานวิจัยนี้จากงานวิจัยก่อนหน้า ดังนี้

- 1) งานวิจัยนี้ใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักในงานวิจัยก่อนหน้า)
- 2) งานวิจัยนี้มีการเติมเมทานอลเพิ่มเติมในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ด้วยอัตราการป้อน 20 มล./นาที (ในงานวิจัยก่อนหน้า ไม่มีการเติมเมทานอลเพิ่มเติมแต่ใช้ปริมาณเมทานอลสูงกว่าในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน)
- 3) งานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสม



รูปที่ 4.31 ผลของเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์ เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบผสม ณ ภาวะที่เหมาะสม

4.6 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของไบโอดีเซล

ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลของงานวิจัยนี้ที่แสดงในตารางที่ 4.6 ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบภายในได้จากการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที เป็นเวลา 180 นาที ซึ่งที่ภาวะนี้เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.24 ± 0.01 โดยน้ำหนัก เมื่อต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที เป็นเวลา 60 นาที ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 90.7 ± 0.1 เป็น 93.9 ± 0.3 โดยน้ำหนัก สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบภายนอก และแบบผสม ใช้ภาวะการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันเดียวกัน ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที เป็นเวลา 120 นาที เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.12 ± 0.01 และ 1.09 ± 0.03 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่อัตราส่วน

ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาทิต เป็นเวลา 60 นาที ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 93.0 ± 0.2 และ 93.8 ± 0.0 ตามลำดับ เป็น 96.6 ± 0.0 และ $97.9\% \pm 0.0$ โดย น้ำหนัก ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.6 พบว่าเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโคซานไม่เชื่อมขวางแบบภายนอก หรือ แบบผสม โดยที่เหมาะสมมากกว่า คือ เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโคซานไม่เชื่อมขวางแบบผสม มีความ น่าสนใจในการนำไปใช้เป็นหน่วยการผลิตไบโอดีเซลในอนาคต เนื่องจากให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มี สมบัติได้ตามเกณฑ์ประเทศไทย ยกเว้นค่าความเป็นกรดเพียงประการเดียวที่ต้องแก้ไขปรับปรุงต่อไป เพราะยังสูงเกินค่ามาตรฐานฯของ EN 14214 และของประเทศไทย แต่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานฯของ ASTM D6751-02 เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโคซานไม่ เชื่อมขวางแบบเดียวกัน คือ แบบภายในของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยก่อนหน้า พบว่าค่าเมทิลเอสเทอร์ ค่าไอโอดีน และค่าความเป็นกรดของงานวิจัยนี้มีค่าอยู่ระหว่างงานวิจัยก่อนหน้านี โดยมีความหนืด จุดชุน้ำมัน และจุดไหลเทของงานวิจัยนี้ดีกว่างานวิจัยก่อนหน้า เนื่องจากใช้ภาวะการดำเนินปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่างกัน จึงกล่าวได้ว่าทั้งภาวะการดำเนิน ปฏิกิริยา และลักษณะเครื่องปฏิกรณ์มีผลต่อลักษณะสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมจาก วัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ๆ เช่น ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม โดยลักษณะเครื่องปฏิกรณ์ที่มี ประสิทธิภาพในการดึงน้ำออกที่สูงกว่าจะให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีสมบัติดีกว่า

ตารางที่ 4.6 ลักษณะสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมได้

สมบัติ	วิธีทดสอบ	มาตรฐาน		ประเทศไทย	งานวิจัย [5]	งานวิจัย [6]	ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมได้		
		ASTM D6751-02	EN 14214				แบบภายใน	แบบภายนอก	แบบผสม
เมทิลเอสเทอร์	EN 14103	-	ขั้นต่ำ 96.5	ขั้นต่ำ 96.5	93.2±2.2	94.3±0.9	93.9±0.3	96.6±0.0	97.9±0.0
ค่าไอโอดีน (ก.ไอโอดีน/100 ก.)	ASTM D1959	-	ขั้นสูง 120	ขั้นสูง 120	38.8	53	48.6	53.3	53.9
ค่าความเป็นกรด (มก.KOH/กรัม)	ASTM D3339	ขั้นสูง 0.80	ขั้นสูง 0.50	ขั้นสูง 0.50	3.9	1.1	2.80	0.70	0.68
ความหนืด (เซนติสโตกส์)	ASTM D445	1.90 ถึง 6.0	3.50 ถึง 5.0	3.50 ถึง 5.0	6.4	4.8	4.17	4.17	4.17
จุดวาบไฟ (°ซ)	ASTM D93	ขั้นต่ำ 130	ขั้นต่ำ 101	ขั้นต่ำ 120	174	177	174	174	174
จุดขุ่นมัว (°ซ)	ASTM D2500	-3 ถึง 12	-	-	20	18.2	11.8	11.8	11.8
จุดไหลเท (°ซ)	ASTM D97	-15 ถึง 10	-	-	12	10	4.0	3.5	3.2
ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ASTM D1480	0.86 ถึง 0.90	0.86 ถึง 0.90	0.86 ถึง 0.90	-	-	0.86	0.86	0.86

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซาน

ตารางที่ 5.1 สรุปผลการศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นเชิงพาณิชย์ 2 ชนิด คือ แบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวาง ดังนี้

- 1) ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง: แบบไม่เชื่อมขวางน้อยกว่าแบบเชื่อมขวาง
- 2) ค่าการยืดตัว: แบบไม่เชื่อมขวางมากกว่าแบบเชื่อมขวาง
- 3) สมบัติความชอบน้ำ: แบบไม่เชื่อมขวางมากกว่าแบบเชื่อมขวาง
- 4) ค่าการดูดซับเมทานอล: แบบไม่เชื่อมขวางน้อยกว่าแบบเชื่อมขวาง
- 5) ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล: แบบไม่เชื่อมขวางเท่ากับแบบเชื่อมขวางเท่ากับ 0.0
- 6) ค่า MWCO: แบบไม่เชื่อมขวางมากกว่าแบบเชื่อมขวาง
- 7) ค่าการกักกัน PFAD และเมทิลเอสเทอร์: แบบไม่เชื่อมขวางเท่ากับแบบเชื่อมขวางเท่ากับ 0.0

ตารางที่ 5.1 สรุปลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น

พารามิเตอร์	หน่วย	เมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น	
		แบบไม่เชื่อมขวาง	แบบเชื่อมขวาง
ความหนา	ไมครอน	30.3±0.8	40.8±0.9
ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง	เมกะพาสคัล	65.7±3.5	71.3±3.4
ค่าการยืดตัว	%	12.6±1.5	9.8±1.5
ค่าการดูดซับน้ำ	กรัมต่อกรัม	0.97±0.02	0.71±0.02
ค่าการแพร่ผ่านน้ำ	ลิตร/ชม.-ตร.ม.-พีเอสไอ	0.0032	0.0016
ค่ามุมสัมผัส	องศา	77.8±1.3	92.5±1.4
ค่าการดูดซับเมทานอล	กรัมต่อกรัม	0.053±0.007	0.081±0.006
ค่าการแพร่ผ่านเมทานอล	ลิตร/ชม.-ตร.ม.-พีเอสไอ	0.0	0.0
ค่า MWCO	ดอลตัน	10,000	4000
ค่าการกักกัน PFAD	%	100.0±0.0	100.0±0.0
ค่าการกักกันเมทิลเอสเทอร์	%	100.0±0.0	100.0±0.0

5.1.2 ภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1) เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชันแบบภายใน

ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 180 นาที เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.24 ± 0.01 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ $83.4.7 \pm 0.6$ โดยน้ำหนัก

2) เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชันแบบภายนอก

ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 120 นาที เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.12 ± 0.01 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ $85.4.0 \pm 0.3$ โดยน้ำหนัก

3) เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอร์แวกพอเรชันแบบภายในต่อร่วมกับหน่วยเพอร์แวกพอเรชันภายนอก (แบบผสม)

ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 120 นาที เหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.09 ± 0.03 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 85.9 ± 0.2 โดยน้ำหนัก

5.1.3 ภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่มีขั้นตอนการล้างระหว่างกลาง ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อัตราการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ เป็นเวลา 60 นาที เหมือนกันทุกชนิดเครื่องปฏิกรณ์

5.1.4 ลักษณะสมบัติของไบโอดีเซล

ตารางที่ 5.2 ลักษณะสมบัติไบโอดีเซล

สมบัติ	วิธีทดสอบ	มาตรฐาน			ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมได้		
		ASTM D6751-02	EN 14214	ประเทศไทย	แบบ ภายใน	แบบ ภายนอก	แบบ ผสม
เมทิลเอสเทอร์	EN 14103	-	ขั้นต่ำ 96.5	ขั้นต่ำ 96.5	93.9±0.3	96.6±0.0	97.9±0.0
ค่าไอโอดีน (ก.ไอโอดีน/100 ก.)	ASTM D1959	-	ขั้นสูง 120	ขั้นสูง 120	48.6	53.3	53.9
ค่าความเป็นกรด (มก.KOH/กรัม)	ASTM D3339	ขั้นสูง 0.80	ขั้นสูง 0.50	ขั้นสูง 0.50	2.80	0.70	0.68
ความหนืด (เซนติสโตกส์)	ASTM D445	1.90 ถึง 6.0	3.50 ถึง 5.0	3.50 ถึง 5.0	4.17	4.17	4.17
จุดวาบไฟ (°ซ)	ASTM D93	ขั้นต่ำ 130	ขั้นต่ำ 101	ขั้นต่ำ 120	174	174	174
จุดขุ่นมัว (°ซ)	ASTM D2500	-3 ถึง 12	-	-	11.8	11.8	11.8
จุดไหลเท (°ซ)	ASTM D97	-15 ถึง 10	-	-	4.0	3.5	3.2
ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ASTM D1480	0.86 ถึง 0.90	0.86 ถึง 0.90	0.86 ถึง 0.90	0.86	0.86	0.86

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ศึกษาลดค่าความเป็นกรดที่ยังสูงเกินค่ามาตรฐานฯ EN 14214 และของประเทศไทย
- 2) วิเคราะห์ความคุ้มค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์ และค่าใช้จ่ายในการผลิตโดยรวมของการผลิตไบโอดีเซล
- 3) พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนให้เป็นแบบกระบวนการต่อเนื่อง (Continuous process) มีการนำเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Methanol recovery) เพื่อลดต้นทุนการผลิต
- 4) ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมหรือพัฒนาเทคนิคใหม่ ๆ สำหรับขั้นตอนการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล หรือขั้นตอนการทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์แทนวิธีการล้างน้ำ

รายการอ้างอิง

1. Deng, X., Z. Fang, and Y.H. Liu, Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management*, 2010. 51(12): p. 2802-2807.
2. Hingu, S.M., P.R. Gogate, and V.K. Rathod, Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010. 17(5): p. 827-832.
3. Gole, V.L. and P.R. Gogate, Intensification of synthesis of biodiesel from non-edible oil using sequential combination of microwave and ultrasound. *Fuel Processing Technology*, 2013. 106(0): p. 62-69.
4. Kongchom, N., Improving cold flow properties of biodiesel produced from palm fatty acid distillate, Department of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science. 2010, Chulalongkorn University.
5. Meemuk, B., Production of Biodiesel from palm fatty acid distillate using chitosan membrane reactor, Department of Chemical Technology, Faculty of Science. 2011, Chulalongkorn University.
6. Laohaboonyanukul, J., Esterification and transesterification of palm fatty acid distillate in chitosan membrane reactor, Department of Chemical Technology, Faculty of Science. 2013, Chulalongkorn University.
7. Fatin 'Atikah, A.M., Exploring of the Transesterification of Castor Oil to Produce Biodiesel Using Quicklime as a Basic Catalyst, Department of Chemical Engineering (Gas Technology), Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering. 2013, Malaysia Pahang University.
8. Phan, A.N. and T.M. Phan, Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, 2008. 87(17-18): p. 3490-3496.
9. Kapilan, N., T. Ashok Babu, and R. Reddy, Technical aspects of biodiesel and its oxidation stability. *International Journal of ChemTech Research*, 2009. 1: p. 278-282.

10. Malvade, A.V. and S.T. Satpute, Production of Palm Fatty Acid Distillate Biodiesel and Effects of its Blends on Performance of Single Cylinder Diesel Engine. *Procedia Engineering*, 2013. 64: p. 1485-1494.
11. Thanh, L.T., et al., Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review. *Catalysts*, 2012. 2(4): p. 191-222.
12. Hayyan, A., et al., Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 2011. 92(5): p. 920-924.
13. Alamu, O.J., M.A. Waheed, and S.O. Jekayinfa, Biodiesel production from Nigerian palm kernel oil: effect of KOH concentration on yield. *Energy for Sustainable Development*, 2007. 11(3): p. 77-82.
14. Alamu, O.J., M.A. Waheed, and S.O. Jekayinfa, Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. *Fuel*, 2008. 87(8-9): p. 1529-1533.
15. Kumar Tiwari, A., A. Kumar, and H. Raheman, Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, 2007. 31(8): p. 569-575.
16. Hawash, S., et al., Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. *Fuel*, 2009. 88(3): p. 579-582.
17. Sittikan, R., Biodiesel production using polymer - supported phase transfer catalyst, Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering. 2011, Silpakorn University.
18. Feddern, V., et al., Animal Fat Wastes for Biodiesel Production, *Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies*. 2011.
19. Lee, H.V., et al., Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible *Jatropha*-based biodiesel production. *Chem Cent J*, 2014. 8: p. 30.
20. Figueiredo, K.C.S., V.M.M. Salim, and C.P. Borges, Ethyl oleate production by means of pervaporation-assisted esterification using heterogeneous catalysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2010. 27: p. 609-617.
21. Pal, R., Amberlyst-15 in organic synthesis. *Arkivoc*, 2012. 2012(1): p. 570.

22. Patel, A., V. Brahmkhatri, and N. Singh, Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. *Renewable Energy*, 2013. 51: p. 227-233.
23. Talukder, M.M.R., et al., Two-step lipase catalysis for production of biodiesel. *Biochemical Engineering Journal*, 2010. 49(2): p. 207-212.
24. Demirbas, A., Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, 2008. 49(1): p. 125-130.
25. Demirbas, A., Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. *Bioresour Technol*, 2008. 99(5): p. 1125-30.
26. Kusdiana, D. and S. Saka, Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001. 34(3): p. 383-387.
27. Demirbas, A., Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 2009. 50(4): p. 923-927.
28. Jasminská, N., T. Brestovič, and M. Čarnogurská, The Effect of Temperature Pyrolysis Process of Used Tires on the Quality of Output Products. *Acta Mechanica et Automatica*, 2013. 7(1): p. 20-25.
29. Yolanda Fernández, A.A., J Angel Menéndez Microwave Heating Applied to Pyrolysis, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. 2011. p. 723-752.
30. Nieves-Soto, M., et al., Biodiesel Current Technology: Ultrasonic Process a Realistic Industrial Application, *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications*. 2012.
31. ปิยะบุตร วานิชพงษ์พันธุ์, ยุทธศาสตร์ไคติน-ไคโตซานเพื่อการพัฒนาเศรษฐกิจของไทย, *นิตยสารสัตว์น้ำเศรษฐกิจ*. มีนาคม-เมษายน 2547. p. 18-21.
32. Acosta, N., et al., Extraction and characterization of chitin from crustaceans. *Biomass and Bioenergy*, 1993. 5(2): p. 145-153.
33. Madhally, S.V. and H.W.T. Matthew, Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 1999. 20(12): p. 1133-1142.

34. Russell, M. Removal of Endotoxin from Protein Solutions. 2012 [cited 07/12/2014]; Available from: <http://analyticalsciences.blogspot.com/2012/05/removal-of-endotoxin-from-protein.html>.
35. Howell, J.A., V. Sanchez, and R.W. Field, Membranes in bioprocessing: Theory and applications. Elsevier applied biotechnology series. 1993: Chapman & Hall, London
36. Baker, R.W., Overview of Membrane Science and Technology, Membrane Technology and Applications. 2012, John Wiley & Sons, Ltd.
37. ชันทอง สุนทรภา, เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. 2547, กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
38. Zielinska, K., W. Kujawski, and A.G. Chostenko, Chitosan hydrogel membranes for pervaporative dehydration of alcohols. Separation and Purification Technology, 2011. 83(0): p. 114-120.
39. Farag, H.A., A. El-Maghraby, and N.A. Taha, Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. Fuel Processing Technology, 2011. 92(3): p. 507-510.
40. AOAC, AOAC 940.28, Free fatty acids in crude and refined oils. Titration method, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 15th editon. 1990, Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC. p. 957.
41. EN-14103, Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. 2003: London : British Standards Institution ; Brussels : European Committee for Standardization.
42. Caetano, C.S., et al., Esterification of free fatty acids over chitosan with sulfonic acid groups. Chemical Engineering Journal, 2013. 230: p. 567-572.
43. Qiu, Y.R., H. Zhong, and Q.X. Zhang, Treatment of stable oil/water emulsion by novel felt-metal supported PVA composite hydrophilic membrane using cross flow ultrafiltration. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. 19(3): p. 773-777.

44. Meher, L., D. Vidyasagar, and S. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification - review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. 10(3): p. 248-268.
45. Sekhar, M.C., et al., Production of Biodiesel from Neem Oil. *International Journal of Engineering Studies*, 2009. 1(4): p. 295-297.
46. กระทรวงพลังงาน, ข้อกำหนดสมบัติของไบโอดีเซลและวิธีการตรวจสอบในประเทศไทย. 2552. กรมธุรกิจพลังงาน. สำนักนโยบายและแผนยุทธศาสตร์





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซลประเทศไทย

ประเทศไทยมีการกำหนดมาตรฐานและวิธีการทดสอบสมบัติต่างๆของคุณภาพของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester หรือ FAME) เพื่อเป็นการควบคุมคุณภาพตามพระราชบัญญัติการค้าน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2543 และประกาศกรมธุรกิจพลังงาน โดยกำหนดคุณลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 มีรายละเอียด ดังนี้

ตารางที่ ก-1 ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซลประเทศไทย [46]

ลำดับ	ข้อกำหนดคุณลักษณะ	วิธีการทดสอบ	อัตรากำหนด		หน่วยวัด
			ต่ำสุด	สูงสุด	
1	เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	96.5	-	EN 14103
2	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 ^o ซ	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	860	900	ASTM D1298
3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 ^o ซ	เซนติสโตกส์	3.5	5.0	ASTM D445
4	จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	120	-	ASTM D93
5	กำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.001	ASTM D 2622
6	กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น)	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.30	ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน	-	51	-	ASTM D613
8	เถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.02	ASTM D874
9	น้ำ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.050	EN ISO 12937
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.0024	EN 12662
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง			หมายเลข 1	ASTM D130

ลำดับ (ต่อ)	ข้อกำหนดคุณลักษณะ (ต่อ)	วิธีการทดสอบ (ต่อ)	อัตรากำหนด (ต่อ)		หน่วยวัด (ต่อ)
			ต่ำสุด	สูงสุด	
12	เสถียรภาพต่อการ เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 ^o ซ	ชั่วโมง	10	-	EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด	มิลลิกรัมโพตัสเซียม ไฮดรอกไซด์ต่อกรัม	-	0.50	ASTM D664
14	ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีนต่อ100 กรัม	-	120 0.80	EN 14111 EN 14105
15	กรดลิโนเลนิก เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	12	EN 14103
16	เมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.2	EN 14110
17	โมนอกลิเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.80	EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.20	EN 14105
19	ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.02	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียม และโพแทสเซียม) โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและ แมกนีเซียม)	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	-	5.0 5.0	EN 14108, EN 14109 pr EN 14538
23	ฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.0010	ASTM D4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี)	เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบของอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน			

ภาคผนวก ข

วิธีวิเคราะห์ไบโอดีเซลประเทศไทย

1. วิธีวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์ (Ester content) ตามมาตรฐาน EN14103

สารเคมีที่ใช้

1. สารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคาโนเอท (Methyl heptadecanoate standard)
2. นอร์มัลเฮปเทน (N-heptane)

ชั่งเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ปริมาณ 0.2 กรัม และชั่งสารละลายมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคาโนเอทปริมาณ 0.2 กรัม บรรจุลงในขวดเก็บสารปริมาตร 2 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายนอร์มัลเฮปเทนลงไปในช่วงปรับปริมาตรสารจนได้ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร เขย่าสารตัวอย่างที่เตรียมเพื่อให้สารละลายเข้ากัน แล้วนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) โดยนำพื้นที่ใต้กราฟที่เครื่องวิเคราะห์ประมวลผลได้มาคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ดังสมการ

$$\text{ปริมาณเมทิลเอสเทอร์} = \frac{\text{area sample} \times \text{wt. standard}}{\text{area standard} \times \text{wt. sample}} \times 100$$

โดยที่

area sample	=	พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้
area standard	=	พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคาโนเอท
wt. sample	=	น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้
wt. standard	=	น้ำหนักของสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคาโนเอท

2. วิธีวิเคราะห์ค่าไอโอดีน (Iodine value) ตามมาตรฐาน ASTM D1959

สารเคมีที่ใช้

1. สารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ความเข้มข้น 15% (15 กรัมในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร)
2. สารละลายวิจิจ์ (Wijs iodine solution)
3. สารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
4. น้ำแป้ง (Starch) ความเข้มข้น 1%
5. ตัวทำละลายผสมระหว่างคาร์บอนเตตระคลอไรด์-ไฮโดรคลอริก (Cyclohexane - acetic acid) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 (50 มล. ต่อ 50 มล.)

ชั่งตัวอย่างน้ำมันจำนวน 0.5 กรัม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายผสมระหว่างคาร์บอนเตตระคลอไรด์-ไฮโดรคลอริกลงไป 25 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายวิจิจ์ลงไป 25 มิลลิลิตร ปิดจุกขวดวัดปริมาตรเขย่าให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในที่มืด ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำออกมาเติมสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่ความเข้มข้น 15% ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ตามด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน แล้วนำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นไม่มีสี และเติมน้ำแป้ง 1-2 มิลลิลิตร และทำการไทเทรตต่อไปจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี ทำการทดลองซ้ำ และทำ blank เช่นเดียวกันกับตัวอย่าง บันทึกปริมาตรของโซเดียมไฮโอซัลเฟตที่ใช้ แล้วนำมาคำนวณหาค่าไอโอดีน ดังสมการ

$$\text{ค่าไอโอดีน (Iodine value)} = \frac{(B-V) \times N \times 12.69}{S}$$

โดยที่

B	=	ปริมาตรของโซเดียมไฮโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรต blank (มิลลิลิตร)
V	=	ปริมาตรของโซเดียมไฮโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
N	=	ความเข้มข้นของโซเดียมไฮโอซัลเฟต (โมลาร์)
S	=	น้ำหนักของตัวอย่างน้ำมัน (กรัม)

3. วิธีวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value) ตามมาตรฐาน ASTM D3339

สารเคมีที่ใช้

1. โทลูอิน
2. โพรพานอล
3. น้ำกลั่น
4. ฟีนอล์ฟทอลเบนซีน (p-naphtholbenzein)
5. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ชั่งตัวอย่างน้ำมันตามปริมาณตารางด้านล่าง ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติมสารผสมไทเทรชันระหว่าง โทลูอิน : โพรพานอล : น้ำกลั่น (อัตราส่วนผสม 500 มล. : 495 มล. : 5 มล.) ปริมาณ 40 มิลลิลิตร เติมอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทอลเบนซีน (10 กรัม ฟีนอล์ฟทอลเบนซีนในสารผสมไทเทรชัน) ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร และทำการไทเทรตด้วยด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองส้มเป็นสีเขียว และให้สีคงตัวอยู่เป็นเวลา 15 วินาที แล้วบันทึกปริมาณของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป และการเตรียมตัวอย่างทดสอบ blank จะใช้สารผสมไทเทรชัน 100 มิลลิลิตร และทำทุกขั้นตอนเช่นเดียวกับการทดสอบตัวอย่าง แต่ไม่ต้องมีตัวอย่างนำค่าที่ได้ไปทำการคำนวณ ดังสมการ

ค่าความเป็นกรด (มก.KOH/กรัมตัวอย่าง)	น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน (กรัม)
< 0.01	5.0-2.0
0.01-0.1	2.0-1.5
0.1-0.5	1.5-1.0
0.5-3.0	1.0-0.2
>3.0	0.2-0.1

สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ค่าความเป็นกรด (Acid value)} = \frac{56.10 \times M \times (A - B)}{W}$$

โดยที่

- A = ปริมาณสารละลายต่างที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
 B = ปริมาณสารละลายต่างที่ใช้ในการไทเทรต blank (มิลลิลิตร)
 M = โมลลิตีของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
 W = น้ำหนักของตัวอย่างน้ำมัน (กรัม)

4. วิธีวิเคราะห์ค่าความหนืด (Viscosity) ตามมาตรฐาน ASTM D445

เปิดเครื่องอ่างควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Bath) ทำการปรับอุณหภูมิเป็น 40 องศาเซลเซียส เลือกหลอดวัดความหนืด (Viscometer) ตามความเหมาะสมของการใช้งาน นำน้ำมันตัวอย่างใส่ในหลอดวัดความหนืด โดยคว่ำหลอดวัดความหนืด ให้ทางด้านที่ไม่มีขีดจับเวลาจุ่มในภาชนะที่มีน้ำมันตัวอย่างแล้วใช้ลูกยางดูด (Suction) ดูดอีกทางหนึ่งจนได้ปริมาณน้ำมันตามที่หลอดวัดความหนืดนั้นๆกำหนด แล้วจึงนำไปแขวนลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยตั้งทิ้งไว้ให้อุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของอ่างควบคุมอุณหภูมิ นำลูกยางทำการดูดน้ำมันตัวอย่างจากหลอดวัดความหนืดให้ขึ้นมาอยู่เหนือขีดบนของหลอดประมาณ 5 มิลลิเมตร ปลอ่ยน้ำมันตัวอย่างให้ไหลตามแรงโน้มถ่วง ทำการจับเวลาเมื่อสารตัวอย่างไหลลงมาจากขีดบนจนถึงขีดล่างของหลอดวัดความหนืด บันทึกเวลาที่ใช้ทำการทดลอง ทำซ้ำอีก 2 ครั้ง นำเวลาที่ได้มาเฉลี่ยเพื่อหาค่าความหนืด ดังสมการ

$$\text{ค่าความหนืด (v)} = C \times t$$

โดยที่

v = Kinematic Viscosity (เซนติสโตก หรือตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)

C = ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์ (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)

t = เวลาในการไหลของน้ำมันที่ได้จากการจับเวลา (วินาที)

หมายเหตุ ตัวอย่างที่มีความหนืดมากๆควรจะใช้หลอดวัดความหนืด ที่มีขนาดกว้าง ส่วนตัวอย่างที่มีความหนืดต่ำใช้หลอดวัดความหนืด ที่มีขนาดแคบ โดยเวลาที่ใช้ในการทดลองช่วง ไม่ควรต่ำกว่า 200 วินาที และควรไม่เกิน 1000 วินาที



ก. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Bath)



ข. หลอดวัดความหนืด (Viscometer)

รูปที่ ข-1 เครื่องมือทดสอบวัดความหนืด

5. วิธีวิเคราะห์จุดวาบไฟ (Flash point) ตามมาตรฐาน ASTM D93

จุดวาบไฟเป็นการวัดความสามารถในการติดไฟ (flammability) ของเชื้อเพลิง ซึ่งบอกถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่สารจะเหยือกออกมาพอทำให้สามารถลุกติดไฟได้ ถ้ามีแหล่งกำเนิดไฟ ดังนั้นจึงเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญตัวหนึ่งสำหรับการประเมินอันตรายในระหว่างการขนส่งและการเก็บรักษาเชื้อเพลิง การทดสอบสามารถทำได้ 2 วิธี ดังนี้

1. เครื่องทดสอบแบบเปิด (Cleveland Open Cup Tester) การทดสอบนี้จะใช้อ่างอิงการเกิดจุดวาบไฟในถังปิด บริเวณที่อับอากาศ ซึ่งเครื่องนี้สามารถวัดได้ทั้งจุดวาบไฟ และจุดไหม้ไฟของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โดยอาศัยหลักการให้ความร้อนกับน้ำมันแล้วไอระเหยจะลอยผ่านเปลวไฟที่อยู่เหนือถ้วยทดสอบ (Test cup) และเกิดลุกติดไฟขึ้น การทดสอบนี้ใช้ได้กับทุกผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่มีค่าจุดวาบไฟอยู่ในช่วงระหว่าง 79-400 องศาเซลเซียส



รูปที่ ข-2 เครื่องทดสอบจุดวาบไฟแบบเปิด (Cleveland Open Cup Tester)

โดยมีขั้นตอนการทดสอบ ดังนี้

1. เทตัวอย่างน้ำมันลงในถ้วยโลหะทดสอบ ให้มีปริมาตรเท่ากับขีดบอกระดับภายในถ้วย
2. วางถ้วยทดสอบให้อยู่ตรงตำแหน่งเลื่อนของหัวจุดไฟ (Ignaitor) โดยให้หัวจุดไฟลอยอยู่เหนือถ้วยทดสอบไม่เกิน 2 มิลลิเมตร
3. เสียบเทอร์โมมิเตอร์กับที่ยึดในแนวตั้ง ให้อยู่ในด้านตรงข้ามกับที่จุดเปลวไฟทดสอบ โดยวางให้เทอร์โมมิเตอร์อยู่ห่างจากขอบถ้วย 1 ใน 4 ของเส้นผ่านศูนย์กลางถ้วย และให้ปลายกระเปาะของเทอร์โมมิเตอร์อยู่ในถ้วยเหนือก้นถ้วยทดสอบประมาณ 6 มิลลิเมตร

4. เปิด Heater ให้ความร้อนกับตัวอย่าง ในระยะแรกให้มีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 14-15 องศาเซลเซียสต่อนาที และเมื่อตัวอย่างมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดวาบไฟที่คาดไว้ประมาณ 60 องศาเซลเซียส ให้ลดความร้อนลงเพื่อให้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิลดลงเป็น 5-6 องศาเซลเซียสต่อนาที
5. จุดไฟที่หัวจุดไฟ (Ignaitor) และปรับให้เปลวไฟมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3.5-4 มิลลิเมตร
6. เปิดสวิตช์หัวจุดไฟเพื่อโยกให้เปลวไฟเคลื่อนที่ผ่านถ้วยทดสอบไปมา โดยให้เปลวไฟผ่านทุกครั้งที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 2 องศาเซลเซียส โดยการผ่านกลับไปและกลับมา จะใช้ระยะเวลาผ่านถ้วยประมาณ 1 วินาที โดยการผ่านเปลวไฟให้ผ่านข้ามจุดศูนย์กลางของถ้วยทดสอบ และให้ก้านของหัวจุดเปลวไฟอยู่ในแนวราบขนานกับถ้วยทดสอบ
7. เมื่อเกิดไฟวาบขึ้นที่บนผิวหน้าของตัวอย่าง ให้อ่านอุณหภูมิจากเทอร์โมมิเตอร์ แล้วบันทึกผล
8. ถ้าต้องการหาจุดไหม้ไฟของตัวอย่าง (จุดไหม้ไฟจะมีค่าสูงกว่าจุดวาบไฟประมาณ 10-20 องศาเซลเซียส) โดยให้ความร้อนตัวอย่างต่อไป โดยให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5-6 องศาเซลเซียส จนกระทั่งตัวอย่างติดไฟ และเกิดการลุกไหม้บนผิวหน้าตัวอย่างอย่างน้อย 5 วินาที

2. เครื่องทดสอบแบบปิด (Pensky-Martens Closed Cup Tester) การทดสอบนี้จะใช้ในการอ้างอิงกับสถานการณ์สารเคมีหกรั่วไหล หรือภาชนะบรรจุที่เปิดฝาไว้ ซึ่งเครื่องนี้สามารถวัดได้แค่จุดวาบไฟ และแตกต่างจากเครื่องทดสอบแบบเปิด คือจะมีแท่งกวนน้ำมันและหัวไฟที่ใช้จะติดด้วยไฟฟ้า การทดสอบนี้ใช้ได้กับวัสดุที่มีค่าจุดวาบไฟอยู่ในช่วงระหว่าง 40-360 องศาเซลเซียส



รูปที่ ข-3 เครื่องทดสอบแบบปิด (Pensky-Martens Closed Cup Tester)

โดยมีขั้นตอนการทดสอบ ดังนี้

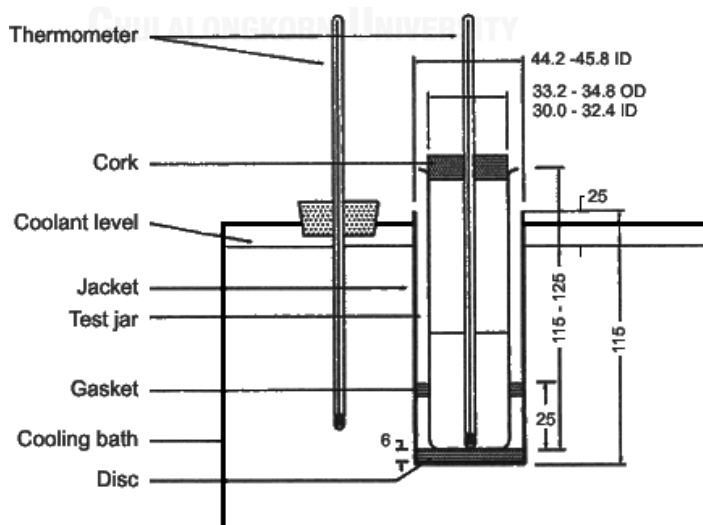
1. เทตัวอย่างน้ำมันลงในถ้วยโลหะทดสอบ ให้มีปริมาตรเท่ากับขีดบอกระดับภายในถ้วย
2. วางถ้วยลงในเตาทดสอบ ซึ่งจะประกอบด้วย ฝาครอบถ้วย ที่เสียปโทรมมิเตอร์ และแท่งกวนตัวอย่างเข้ากับฝาครอบถ้วย
3. เปิดแก๊สให้ไหลเข้าระบบ และปรับลูกไฟที่หัวจุดไฟ (Ignaitor) ให้ได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4 มิลลิเมตร
4. กดปุ่มเปิดขึ้น และแท่งกวนตัวอย่าง แล้วหมุนปรับ Heater เพื่อให้ความร้อน โดยจะทำการปรับอย่างต่อเนื่อง เพื่อควบคุมอัตราการให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง 5-6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตลอดการทดสอบ
5. เริ่มจุ่มลูกไฟที่อุณหภูมิตัวอย่างได้ประมาณ 30 องศาเซลเซียส ก่อนถึงจุดวาบไฟที่คาดการณ์ไว้ เมื่อจุ่มลูกไฟลงในเตาทดสอบแท่งกวนจะหยุดทำงานอัตโนมัติ โดยจะควบคุมเวลาในการจุ่มให้ได้ 1 วินาทีต่อครั้ง
6. จุ่มลูกไฟต่อเนื่อง ทุกๆอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส กระทั่งพบจุดวาบไฟ

6. วิธีวิเคราะห์จุดขุ่นมัว (Cloud point) ตามมาตรฐาน ASTM D2500

จุดขุ่นมัวเป็นจุด อุณหภูมิหนึ่งที่น้ำมันเกิดเป็นฝ้าขุ่น หรือเกิดเป็นไข ซึ่งจุดที่น้ำมันเกิดเป็นฝ้าขุ่นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดไหลเท โดยเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบดังแสดงในรูปที่ ข-4 ประกอบด้วย ดังนี้ อ่างเก็บความเย็น, หลอดแก้วทรงกระบอก, เทอร์โมมิเตอร์ โดยอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเริ่มต้นอย่างน้อยที่สุด 14 องศาเซลเซียส และจะกำจัดความชื้นในเครื่องมือโดยใช้กระดาษกรองที่แห้ง ให้อุณหภูมิที่อ่างเก็บความเย็นอยู่ที่ 0.0 ± 1.5 องศาเซลเซียส ในการทดสอบจะต้องนำหลอดแก้วที่บรรจุน้ำมันมาตรวจดูทุกๆ 1 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเกิดการตกผลึกเป็นฝ้าขุ่นที่ก้นหลอดแก้ว และทำการบันทึกผลอุณหภูมิที่ได้

7. วิธีวิเคราะห์จุดไหลเท (Pour point) ตามมาตรฐาน ASTM D97

จุดไหลเทเป็นจุดที่อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังคงสภาพเป็นของเหลวที่พอจะไหลได้ วิธีการทดสอบโดยนำมันใส่หลอดแก้วแล้วแช่ให้เย็นลงเรื่อยๆในอ่างเก็บความเย็น และคอยเอาน้ำมันมาตรวจดูทุกๆ 3 องศาเซลเซียส จนถึงจุดที่น้ำมันจะเริ่มแข็งตัว และไม่ไหล เมื่อถือหลอดแก้วตามแนวนอนเป็นเวลา 5 วินาที แล้วทำการบันทึกอุณหภูมิที่ได้ โดยจุดไหลเทหรือจุดเริ่มไหลจะเป็นจุดที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดนี้อยู่ 2.7 องศาเซลเซียส โดยเครื่องมือทดสอบจุดไหลเทจะเป็นดังรูปที่ ข-4



รูปที่ ข-4 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบจุดขุ่นมัวและจุดไหลเท

8. วิธีวิเคราะห์ความหนาแน่น (Density) ตามมาตรฐาน ASTM D1480

อุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบความหนาแน่น คือ พิโคโนมิเตอร์ (Pycnometer) มีฝาที่ใช้ปิดด้านบนมีลักษณะเป็นแท่งแก้วที่มีท่อขนาดเล็ก (capillary tube) และมีหลายปริมาตรให้เลือกใช้ ดังแสดงในรูปที่ ข-5 โดยวิธีการทดสอบเริ่มแรกให้ชั่งน้ำหนักขวดพิโคโนมิเตอร์ก่อน ทั้งนี้ขวดต้องอยู่ในสภาพที่แห้งสนิท จดน้ำหนักที่ได้ตั้งแท่งแก้วที่เสียบอยู่ ออก แล้วเติมน้ำมันตัวอย่างลงไปให้เต็มขวดพิโคโนมิเตอร์ หลังจากนั้นเสียบแท่งแก้วลงไป เมื่อมีน้ำมันล้นออกมาให้เช็ดทำความสะอาดด้านนอกขวดให้แห้งที่สุด แล้วนำไปชั่งน้ำหนักอีกครั้งและทำการบันทึกน้ำหนักที่ได้ คำนวณหาน้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง และความหนาแน่น ดังสมการ

น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง = (น้ำหนักขวดพิโคโนมิเตอร์ + น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง) - น้ำหนักขวดพิโคโนมิเตอร์

$$\text{ความหนาแน่น} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)}}{\text{ปริมาตรของขวดพิโคโนมิเตอร์ (มิลลิลิตร)}}$$



รูปที่ ข-5 ชุดทดสอบพิโคโนมิเตอร์ (Pycnometer) สำหรับหาความหนาแน่น

ภาคผนวก ค

ข้อมูลการทดลอง

1. ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (Water uptake)

ตารางที่ ค. 1-1 ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่เวลาต่างๆ

ชนิดของเมมเบรน	เวลา (วัน)	ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (กรัม/กรัม)	ค่าการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (%)
เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	1	0.426±0.015	42.6±1.5
	2	0.702±0.019	70.2±1.9
	3	0.781±0.027	78.1±2.7
	4	0.855±0.026	85.5±2.6
	5	0.909±0.028	90.9±2.8
	6	0.956±0.028	95.6±2.8
	7	0.970±0.029	97.0±2.9
	8	0.970±0.029	97.0±2.9
	9	0.970±0.030	97.0±3.0
	10	0.970±0.020	97.0±2.0
เนื้อแน่นเชื่อมขวาง	1	0.263±0.023	26.3±2.3
	2	0.478±0.035	47.8±3.5
	3	0.551±0.035	55.1±3.5
	4	0.600±0.036	60.0±3.6
	5	0.639±0.037	63.9±3.7
	6	0.668±0.037	66.8±3.7
	7	0.683±0.036	68.3±3.6
	8	0.707±0.041	70.7±4.1
	9	0.707±0.040	70.7±4.0
	10	0.707±0.020	70.7±2.0

2. ค่าการดูดซับเมทานอล (Water uptake)

ตารางที่ ค. 2-1 ค่าการดูดซับเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่เวลาต่างๆ

ชนิดของเมมเบรน	เวลา (วัน)	ค่าการดูดซับเมทานอล (กรัม/กรัม)	ค่าการดูดซับเมทานอล (%)
เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	1	0.013±0.012	1.3±1.2
	2	0.033±0.013	3.3±1.2
	3	0.051±0.015	5.1±1.5
	4	0.063±0.010	6.3±1.0
	5	0.073±0.005	7.3±0.5
	6	0.081±0.008	8.1±0.8
	7	0.081±0.014	8.1±1.4
	8	0.081±0.006	8.1±0.6
	9	0.081±0.004	8.1±0.4
	10	0.081±0.006	8.1±0.6
เนื้อแน่นเชื่อมขวาง	1	0.002±0.019	0.2±1.2
	2	0.007±0.018	0.7±1.2
	3	0.016±0.019	1.6±1.5
	4	0.027±0.005	2.7±1.0
	5	0.038±0.020	3.8±0.5
	6	0.049±0.018	4.9±0.8
	7	0.053±0.019	5.3±1.9
	8	0.053±0.017	5.3±1.7
	9	0.053±0.007	5.3±0.7
	10	0.053±0.007	5.3±0.7

3. ค่าการแพร่ผ่านน้ำบริสุทธิ์ (Water permeability)

ตารางที่ ค. 3-1 ค่าพลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่ความดันต่างๆ

ชนิดของเมมเบรน	ความดัน (พีเอสไอ)	ค่าพลักซ์น้ำบริสุทธิ์ (ลิตรต่อชั่วโมงต่อตารางเมตร)
เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	50	0.35±0.01
	100	0.50±0.01
	150	0.66±0.03
	200	0.84±0.06
	250	0.95±0.04
	300	1.16±0.07
เนื้อแน่นเชื่อมขวาง	50	0.22±0.02
	100	0.28±0.04
	150	0.36±0.04
	200	0.43±0.06
	250	0.51±0.02
	300	0.63±0.02

4. ค่า Molecular weight cutoff ของเมมเบรน

ตารางที่ ค. 4-1 ค่าเปอร์เซ็นต์การกำจัดของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆของพอลิเอทิลีนไกลคอล

ชนิดของเมมเบรน	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล (ดอลตัน)	ความเข้มข้นขององค์ประกอบสารในเพอร์มิเอต (มิลลิกรัม/ลิตร)	ความเข้มข้นขององค์ประกอบสารในสารป้อน (มิลลิกรัม/ลิตร)	%การกำจัด
เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	1450	8493	846	90.04
	4000	13926	937	93.27
	6000	24381	1387	94.31
	10,000	52743	2493	95.27
	35,000	229483	6128	97.33
เนื้อแน่นเชื่อมขวาง	1450	8493	734	91.36
	4000	13926	701	94.97
	6000	24381	903	96.30
	10,000	52743	1392	97.36
	35,000	229483	2042	99.11

5. ผลการศึกษาผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกเซอร์ชันภายใน

ผลอัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกเซอร์ชันที่ไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 5-1

ตารางที่ ค. 5-1 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเพอร์แวกเซอร์ชันภายใน

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล			
	1:06	1:09	1:12	1:15
20	27.57±0.39	20.91±1.33	20.54±0.07	20.40±0.01
30	20.55±0.36	12.61±0.11	10.39±0.45	10.68±0.06
40	15.92±0.06	8.51±0.28	9.61±0.21	6.78±0.14
50	13.28±0.05	6.08±0.01	6.40±0.01	4.18±0.05
60	10.88±0.08	5.48±0.22	6.08±0.13	2.96±0.08
70	9.87±0.88	4.73±0.05	3.85±0.69	2.67±0.11
80	9.37±0.29	4.58±0.05	3.67±0.04	2.23±0.09
90	8.85±0.37	4.46±0.14	2.43±0.18	1.97±0.08
100	6.30±0.18	3.87±0.16	2.24±0.01	1.87±0.03
110	5.31±0.41	2.73±0.20	1.92±0.01	1.55±0.05
120	5.30±0.12	2.72±0.16	1.90±0.01	1.40±0.05
130	5.30±0.02	2.77±0.16	1.91±0.00	1.39±0.18
140	5.30±0.03	2.72±0.10	1.91±0.02	1.33±0.16
150	-	-	-	1.32±0.01
160	-	-	-	1.32±0.01
170	-	-	-	1.25±0.01
180	-	-	-	1.24±0.01

ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 5-2

ตารางที่ ค. 5-2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอร์ชันภายใน

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	ปริมาณกรดซัลฟิวริก (ร้อยละโดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
20	38.13±0.01	27.51±0.67	19.64±0.86	20.40±0.01	18.96±0.07
30	30.05±0.11	24.00±0.45	8.30±0.07	10.68±0.06	10.96±0.07
40	20.41±0.50	14.63±0.12	8.04±0.13	6.78±0.14	5.44±0.28
50	18.14±0.16	7.59±0.07	4.27±0.31	4.18±0.05	3.12±0.20
60	16.70±0.17	6.79±0.16	3.02±0.21	2.96±0.08	2.98±0.12
70	9.37±0.10	5.81±0.26	2.73±0.15	2.67±0.11	2.74±0.04
80	9.07±0.47	4.97±0.08	2.07±0.17	2.23±0.09	2.62±0.07
90	7.87±0.36	4.36±0.40	1.83±0.07	1.97±0.08	2.51±0.00
100	7.45±0.52	4.09±0.04	1.75±0.04	1.87±0.03	1.55±0.03
110	6.93±0.13	2.85±0.12	1.70±0.14	1.55±0.05	1.41±0.04
120	6.47±0.36	2.56±0.13	1.63±0.05	1.40±0.05	1.40±0.06
130	6.48±0.02	2.05±0.02	1.63±0.06	1.39±0.18	1.40±0.01
140	6.47±0.02	2.05±0.11	1.63±0.07	1.33±0.16	1.45±0.10
150	-	-	-	1.32±0.01	-
160	-	-	-	1.32±0.01	-
170	-	-	-	1.25±0.01	-
180	-	-	-	1.24±0.01	-

ผลของอัตราการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 5-3

ตารางที่ ค. 5-3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์เวพอเรชัน ภายใน

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)					
	อัตราการป้อนเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)					
	0	10	20	30	40	50
20	10.46±0.07	20.62±0.01	20.40±0.01	15.54±0.01	14.06±0.08	15.80±0.30
30	8.94±0.03	11.19±0.15	10.68±0.06	8.23±0.11	6.57±0.02	9.34±0.03
40	6.34±0.26	7.59±0.03	6.78±0.14	6.60±0.16	5.89±0.02	6.90±0.05
50	5.94±0.03	6.73±0.01	4.18±0.05	4.74±0.02	3.00±0.01	6.31±0.00
60	4.38±0.05	5.09±0.00	2.96±0.08	2.34±0.01	2.67±0.04	3.77±0.08
70	3.79±0.01	4.48±0.06	2.67±0.11	2.21±0.01	2.52±0.05	2.31±0.03
80	3.32±0.06	3.82±0.03	2.23±0.09	1.95±0.11	2.21±0.18	2.12±0.09
90	2.31±0.10	3.14±0.02	1.97±0.08	1.78±0.09	1.77±0.11	2.07±0.12
100	1.91±0.01	2.20±0.26	1.87±0.03	1.56±0.01	1.55±0.01	1.64±0.08
110	1.58±0.03	1.89±0.00	1.55±0.05	1.44±0.01	1.45±0.01	1.55±0.01
120	1.52±0.01	1.87±0.02	1.40±0.05	1.43±0.03	1.43±0.17	1.46±0.04
130	1.55±0.04	1.88±0.06	1.39±0.18	1.43±0.01	1.45±0.15	1.46±0.02
140	1.52±0.02	1.87±0.03	1.33±0.16	1.43±0.01	1.45±0.03	1.48±0.06
150	-	-	1.32±0.01	-	-	-
160	-	-	1.32±0.01	-	-	-
170	-	-	1.25±0.01	-	-	-
180	-	-	1.24±0.01	-	-	-

ผลของชนิดเมมเบรนด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 5-4

ตารางที่ ค. 5-4 ผลของชนิดเมมเบรน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวนพอร์เรชันภายใน

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ชนิดของเมมเบรน	
	เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	เนื้อแน่นเชื่อมขวาง
20	20.40±0.01	21.84±0.17
30	10.68±0.06	11.29±0.04
40	6.78±0.14	8.06±0.19
50	4.18±0.05	5.64±0.01
60	2.96±0.08	3.38±0.02
70	2.67±0.11	2.77±0.07
80	2.23±0.09	2.31±0.03
90	1.97±0.08	2.08±0.06
100	1.87±0.03	1.88±0.01
110	1.55±0.05	1.67±0.10
120	1.40±0.05	1.66±0.08
130	1.39±0.18	1.65±0.11
140	1.33±0.16	1.60±0.00
150	1.32±0.01	1.57±0.04
160	1.32±0.01	1.57±0.04
170	1.25±0.01	1.56±0.01
180	1.24±0.01	1.56±0.00

6. ผลการศึกษาผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอร์ชันภายนอก

ผลอัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 6-1

ตารางที่ ค. 6-1 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอร์ชันภายนอก

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล			
	1:06	1:09	1:12	1:15
20	29.88±0.10	22.85±0.11	19.16±0.07	9.40±0.28
30	18.47±0.17	16.98±0.07	11.85±0.02	5.77±0.03
40	15.07±0.06	14.73±0.02	10.02±0.07	2.65±0.22
50	9.40±0.03	12.37±0.10	6.17±0.13	2.46±0.15
60	8.50±0.06	6.56±0.23	4.35±0.10	1.88±0.03
70	7.92±0.06	5.23±0.04	3.55±0.05	1.58±0.10
80	6.90±0.00	4.53±0.40	3.07±0.01	1.53±0.05
90	5.49±0.03	4.33±0.02	2.83±0.05	1.34±0.07
100	5.36±0.04	3.73±0.03	2.24±0.02	1.30±0.02
110	4.98±0.11	3.25±0.16	1.90±0.06	1.28±0.02
120	4.81±0.05	2.69±0.03	1.86±0.01	1.12±0.01
130	4.84±0.05	2.69±0.05	1.86±0.04	1.12±0.01
140	4.90±0.08	2.70±0.03	1.92±0.01	1.12±0.01
150	-	-	-	1.12±0.01
160	-	-	-	1.15±0.05
170	-	-	-	1.15±0.01
180	-	-	-	1.16±0.02

ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่ออนาที อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่ออนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 6-2

ตารางที่ ค. 6-2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอร์เรชันภายนอก

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	ปริมาณกรดซัลฟิวริก (ร้อยละโดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
20	24.81±0.08	15.25±0.12	12.14±0.06	9.40±0.28	9.42±0.13
30	15.49±0.02	8.26±0.15	11.21±0.21	5.77±0.03	5.51±0.30
40	12.66±0.15	6.49±0.06	7.55±0.08	2.65±0.22	3.05±0.05
50	11.95±0.02	5.61±0.14	6.21±0.09	2.46±0.15	2.49±0.02
60	11.70±0.11	3.64±0.27	3.02±0.12	1.88±0.03	1.87±0.04
70	10.75±0.07	4.62±0.60	3.27±0.16	1.58±0.10	1.79±0.05
80	9.23±0.01	3.69±0.03	2.65±0.28	1.53±0.05	1.52±0.03
90	8.36±0.07	2.51±0.03	2.17±0.04	1.34±0.07	1.37±0.08
100	7.59±0.02	2.19±0.03	1.90±0.14	1.30±0.02	1.29±0.08
110	6.84±0.02	1.92±0.03	1.88±0.02	1.28±0.02	1.12±0.03
120	6.38±0.05	1.89±0.02	1.52±0.00	1.12±0.01	1.12±0.00
130	6.38±0.02	1.89±0.04	1.53±0.04	1.12±0.01	1.12±0.01
140	6.38±0.02	1.89±0.03	1.58±0.02	1.12±0.01	1.14±0.06
150	-	-	-	1.12±0.01	-
160	-	-	-	1.15±0.05	-
170	-	-	-	1.15±0.01	-
180	-	-	-	1.16±0.02	-

ผลของอัตราการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 6-3

ตารางที่ ค. 6-3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชัน ภายนอก

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)					
	อัตราการป้อนเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)					
	0	10	20	30	40	50
20	3.69±0.06	19.23±0.32	9.40±0.28	8.01±0.16	12.96±0.04	15.26±0.06
30	3.61±0.05	12.14±0.07	5.77±0.03	3.90±0.09	6.89±0.02	8.26±0.15
40	3.67±0.19	7.55±0.08	2.65±0.22	2.12±0.04	4.90±0.16	6.46±0.13
50	3.13±0.11	5.13±0.29	2.46±0.15	2.20±0.17	3.13±0.01	4.41±0.01
60	2.86±0.01	3.97±0.02	1.88±0.03	1.98±0.16	2.65±0.13	3.82±0.17
70	2.17±0.03	3.27±0.16	1.58±0.10	1.84±0.03	2.81±0.00	3.48±0.01
80	2.10±0.07	2.65±0.28	1.53±0.05	1.57±0.03	1.90±0.02	2.86±0.09
90	1.87±0.01	1.98±0.19	1.34±0.07	1.48±0.05	1.66±0.01	1.92±0.09
100	1.59±0.02	1.90±0.14	1.30±0.02	1.45±0.04	1.57±0.02	1.51±0.05
110	1.45±0.11	1.88±0.02	1.28±0.02	1.35±0.03	1.46±0.04	1.35±0.04
120	1.37±0.01	1.84±0.14	1.12±0.01	1.21±0.01	1.22±0.01	1.27±0.01
130	1.37±0.03	1.86±0.09	1.12±0.01	1.22±0.03	1.24±0.03	1.27±0.01
140	1.37±0.02	1.88±0.04	1.12±0.01	1.22±0.03	1.22±0.04	1.28±0.02
150	-	-	1.12±0.01	-	-	-
160	-	-	1.15±0.05	-	-	-
170	-	-	1.15±0.01	-	-	-
180	-	-	1.16±0.02	-	-	-

ผลของชนิดเมมเบรนด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 6-4

ตารางที่ ค. 6-4 ผลของชนิดเมมเบรน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์เมอเรนซ์ภายนอก

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ชนิดของเมมเบรน	
	เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	เนื้อแน่นเชื่อมขวาง
20	9.40±0.28	11.60±0.14
30	5.77±0.03	8.85±0.26
40	2.65±0.22	6.37±0.09
50	2.46±0.15	5.14±0.05
60	1.88±0.03	2.88±0.05
70	1.58±0.10	2.59±0.01
80	1.53±0.05	1.84±0.11
90	1.34±0.07	1.64±0.01
100	1.30±0.02	1.53±0.06
110	1.28±0.02	1.51±0.05
120	1.12±0.01	1.51±0.02
130	1.12±0.01	1.41±0.01
140	1.12±0.01	1.42±0.01
150	1.12±0.01	1.45±0.02
160	1.15±0.05	1.41±0.05
170	1.15±0.01	1.45±0.00
180	1.16±0.02	1.45±0.02

**7. ผลการศึกษาผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอร์ชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม)**

ผลอัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่
เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ
ในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงใน
ตารางที่ ค. 7-1

ตารางที่ ค. 7-1 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน
แบบเพอร์แวกพอร์ชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม)

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล			
	1:06	1:09	1:12	1:15
20	15.68±0.00	8.51±0.06	6.54±0.20	3.98±0.00
30	7.80±0.03	6.35±0.07	3.33±0.22	2.84±0.02
40	8.20±0.01	4.78±0.03	2.41±0.05	2.51±0.01
50	7.23±0.03	3.31±0.00	2.07±0.01	2.22±0.01
60	6.59±0.04	3.17±0.04	1.98±0.11	1.74±0.01
70	6.38±0.02	2.32±0.04	1.92±0.01	1.59±0.01
80	5.95±0.02	2.32±0.02	1.91±0.01	1.46±0.02
90	5.12±0.00	2.18±0.04	1.67±0.00	1.12±0.08
100	4.15±0.01	2.12±0.09	1.63±0.04	1.12±0.09
110	3.83±0.01	2.11±0.09	1.60±0.00	1.11±0.05
120	3.49±0.04	2.08±0.10	1.58±0.01	1.09±0.03
130	3.12±0.00	2.09±0.16	1.57±0.02	1.10±0.20
140	3.03±0.02	2.11±0.05	1.59±0.00	1.11±0.04
150	2.86±0.03	2.19±0.02	1.57±0.04	1.14±0.03
160	2.87±0.00	2.22±0.03	1.57±0.01	1.12±0.00
170	2.87±0.01	2.24±0.23	1.58±0.02	1.14±0.04
180	2.89±0.01	2.23±0.02	1.59±0.00	1.14±0.07

ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 7-2

ตารางที่ ค. 7-2 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอร์เช้นภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม)

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	ปริมาณกรดซัลฟิวริก (ร้อยละโดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
20	15.77±0.01	10.14±0.07	4.02±0.05	3.98±0.00	3.90±0.09
30	12.24±0.01	6.48±0.16	2.89±0.06	2.84±0.02	3.18±0.01
40	6.84±0.05	3.76±0.01	2.62±0.20	2.51±0.01	2.39±0.02
50	5.40±0.02	2.71±0.00	2.22±0.01	2.22±0.01	1.83±0.03
60	5.13±0.01	2.25±0.02	1.72±0.02	1.74±0.01	1.76±0.00
70	4.78±0.03	1.97±0.07	1.58±0.02	1.59±0.01	1.64±0.03
80	4.28±0.01	1.88±0.01	1.53±0.08	1.46±0.02	1.41±0.05
90	3.44±0.04	1.82±0.11	1.51±0.04	1.12±0.08	1.16±0.05
100	3.07±0.06	1.73±0.00	1.48±0.09	1.12±0.09	1.11±0.01
110	2.84±0.02	1.68±0.12	1.27±0.01	1.11±0.05	1.11±0.02
120	2.53±0.01	1.65±0.04	1.24±0.10	1.09±0.03	1.10±0.14
130	2.52±0.02	1.60±0.01	1.22±0.09	1.10±0.20	1.13±0.02
140	2.38±0.03	1.58±0.02	1.29±0.01	1.11±0.04	1.19±0.02
150	2.35±0.01	1.55±0.02	1.21±0.08	1.14±0.03	1.20±0.11
160	2.34±0.05	1.60±0.01	1.30±0.01	1.12±0.00	1.21±0.13
170	2.34±0.07	1.56±0.01	1.28±0.00	1.14±0.04	1.23±0.07
180	2.36±0.04	1.58±0.04	1.30±0.05	1.14±0.07	1.23±0.00

ผลของอัตราการป้อนเมทานอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 7-3

ตารางที่ ค. 7-3 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชัน ภายในและภายนอกร่วมกัน (แบบผสม)

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)					
	อัตราการป้อนเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)					
	0	10	20	30	40	50
20	5.65±0.01	6.70±0.02	20.40±0.01	4.00±0.03	4.71±0.03	4.96±0.22
30	4.73±1.34	3.45±0.01	10.68±0.06	2.87±0.01	2.50±0.09	2.53±0.01
40	2.87±0.01	2.35±0.01	6.78±0.14	2.06±0.20	2.21±0.01	2.04±0.01
50	2.19±0.07	2.03±0.01	4.18±0.05	1.95±0.06	2.03±0.01	1.94±0.07
60	1.92±0.01	1.92±0.01	2.96±0.08	1.89±0.03	1.89±0.01	1.89±0.05
70	1.80±0.01	1.58±0.01	2.67±0.11	1.81±0.09	1.72±0.01	1.75±0.21
80	1.76±0.00	1.66±0.35	2.23±0.09	1.73±0.00	1.59±0.01	1.73±0.01
90	1.65±0.08	2.02±0.19	1.97±0.08	1.63±0.04	1.56±0.01	1.58±0.01
100	1.59±0.01	1.29±0.07	1.87±0.03	1.57±0.04	1.43±0.02	1.54±0.04
110	1.37±0.07	1.27±0.01	1.55±0.05	1.20±0.06	1.27±0.10	1.43±0.02
120	1.19±0.07	1.26±0.01	1.40±0.05	1.11±0.01	1.15±0.16	1.19±0.08
130	1.18±0.09	1.12±0.00	1.39±0.18	1.21±0.10	1.20±0.11	1.11±0.01
140	1.14±0.03	1.12±0.01	1.33±0.16	1.26±0.01	1.20±0.13	1.18±0.09
150	1.18±0.10	1.16±0.07	1.32±0.01	1.26±0.02	1.20±0.11	1.28±0.01
160	1.21±0.08	1.17±0.17	1.32±0.01	1.27±0.01	1.25±0.01	1.28±0.02
170	1.28±0.01	1.27±0.01	1.25±0.01	1.27±0.03	1.26±0.03	1.28±0.03
180	1.28±0.01	1.29±0.05	1.24±0.01	1.28±0.01	1.26±0.03	1.28±0.01

ผลของชนิดเมมเบรนด้วยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล.ต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 7-4

ตารางที่ ค. 7-4 ผลของชนิดเมมเบรน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนแบบเพอร์แวกพอเรชันภายในและภายนอกพร้อมกัน (แบบผสม)

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ชนิดของเมมเบรน	
	เนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง	เนื้อแน่นเชื่อมขวาง
20	20.40±0.01	8.22±0.09
30	10.68±0.06	3.70±0.10
40	6.78±0.14	2.84±0.03
50	4.18±0.05	2.20±0.07
60	2.96±0.08	1.92±0.00
70	2.67±0.11	1.91±0.03
80	2.23±0.09	1.65±0.13
90	1.97±0.08	1.56±0.01
100	1.87±0.03	1.50±0.13
110	1.55±0.05	1.43±0.11
120	1.40±0.05	1.34±0.03
130	1.39±0.18	1.31±0.04
140	1.33±0.16	1.38±0.09
150	1.32±0.01	1.40±0.04
160	1.32±0.01	1.41±0.01
170	1.25±0.01	1.43±0.02
180	1.24±0.01	1.41±0.02

8. ผลของปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะเหมาะสม ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบ

ผลของปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะเหมาะสม ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางของเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบ (ภายใน, ภายนอก และแบบผสม) ดังแสดงในตารางที่ ค. 8-1

ตารางที่ ค. 8-1 ผลของปริมาณร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะเหมาะสม ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางของเพอร์แวกพอเรชัน 3 แบบ

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง		
	แบบภายใน	แบบภายนอก	แบบผสม
20	63.37±0.38	69.94±0.60	73.41±0.84
30	70.65±0.60	77.74±0.05	75.22±1.44
40	71.03±1.35	79.17±0.08	77.32±1.67
50	77.71±0.96	79.39±0.00	78.69±1.65
60	79.04±0.81	80.63±0.87	81.08±0.51
70	79.22±0.68	81.92±0.00	82.04±0.44
80	79.45±0.17	82.33±0.20	83.06±0.60
90	80.03±0.45	83.93±1.07	84.90±0.20
100	80.70±0.39	84.54±0.13	84.96±0.20
110	80.85±0.10	84.71±0.01	85.13±0.27
120	82.29±0.38	85.41±0.26	85.89±0.15
130	82.44±0.43	85.24±1.02	85.10±0.20
140	83.02±0.25	85.47±0.35	85.04±0.83
150	83.24±0.45	85.01±0.63	85.02±0.70
160	83.48±0.45	84.83±0.08	85.03±0.32
170	83.76±0.25	84.94±0.49	84.79±0.14
180	83.94±0.57	84.81±0.95	84.41±0.36

9. ผลการศึกษาผลผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยกระบวนการเพอร์แควพอเรชัน

ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20-70 นาที และความเร็วยรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แควพอเรชันแบบเพอร์แควพอเรชัน 3 แบบ ได้แก่ แบบภายใน, แบบภายนอก และแบบผสม ดังแสดงในตารางที่ ค. 9-1, ค. 9-2 และ ค. 9-3 ตามลำดับ

ตารางที่ ค. 9-1 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบรนช่วยโดยเพอร์แควพอเรชันแบบภายใน

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ตั้งต้น)			
	1.0	1.5	2.0	2.5
20	84.01±0.14	84.11±0.03	84.90±0.68	85.19±0.22
30	84.18±0.39	84.99±0.28	85.04±0.03	85.50±0.14
40	84.48±0.55	86.61±0.26	86.54±0.14	85.92±0.08
50	85.21±0.42	87.14±0.07	87.03±0.07	87.92±0.51
60	85.50±0.60	87.25±0.29	87.96±0.28	88.03±0.45
70	85.07±0.53	87.71±0.21	87.79±0.06	88.01±0.04

ตารางที่ ค.9-2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้นของการดำเนิน
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบภายนอก

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ตั้งต้น)			
	1.0	1.5	2.0	2.5
20	84.01±0.14	84.11±0.03	84.90±0.68	85.19±0.22
30	84.18±0.39	84.99±0.28	85.04±0.03	85.50±0.14
40	84.48±0.55	86.61±0.26	86.54±0.14	85.92±0.08
50	85.21±0.42	87.14±0.07	87.03±0.07	87.92±0.51
60	85.50±0.60	87.25±0.29	87.96±0.28	88.03±0.45
70	85.07±0.53	87.71±0.21	87.79±0.06	88.01±0.04

ตารางที่ ค.9-3 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณกลีเซอไรด์ตั้งต้น ของการดำเนิน
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบผสม

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ตั้งต้น)			
	1.0	1.5	2.0	2.5
20	84.01±0.14	84.11±0.03	84.90±0.68	85.19±0.22
30	84.18±0.39	84.99±0.28	85.04±0.03	85.50±0.14
40	84.48±0.55	86.61±0.26	86.54±0.14	85.92±0.08
50	85.21±0.42	87.14±0.07	87.03±0.07	87.92±0.51
60	85.50±0.60	87.25±0.29	87.96±0.28	88.03±0.45
70	85.07±0.53	87.71±0.21	87.79±0.06	88.01±0.04

ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20-70 นาทีและความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แควพอเรชันแบบผสม ดังแสดงในตารางที่ ค. 9-4

ตารางที่ ค.9-4 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แควพอเรชันแบบผสม

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
20	87.23±0.77	87.63±0.22	87.98±0.12	88.42±0.35
30	89.43±0.29	89.65±0.78	89.66±0.95	89.37±0.20
40	90.09±0.29	90.28±0.01	91.02±1.02	90.62±0.42
50	91.29±0.73	92.05±0.85	92.12±0.88	90.95±0.24
60	91.39±0.53	93.83±0.04	92.62±0.12	91.59±0.04
70	91.14±0.54	92.88±0.42	92.33±0.31	91.54±0.81

ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบผสม ดังแสดงในตารางที่ ค. 9-5

ตารางที่ ค.9-5 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้นของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่เวลา 60 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบผสม

ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
0.5	91.39±0.53
0.6	91.78±0.40
0.7	92.66±0.03
0.8	92.74±0.20
0.9	92.93±0.39
1	93.83±0.04
1.25	92.88±0.08
1.5	92.60±0.08
2.0	91.60±0.08

ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20-70 นาทีและความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ดังแสดงในตารางที่ ค. 9-6

ตารางที่ ค.9-6 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มตั้งต้น

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวพอเรชัน		
	แบบภายใน	แบบภายนอก	แบบผสม
20	86.45±0.52	87.06±0.19	87.63±0.22
30	86.95±0.06	88.00±0.47	89.65±0.78
40	87.51±0.03	89.13±0.10	90.28±0.01
50	88.06±0.09	92.04±0.78	92.05±0.85
60	90.69±0.69	93.02±0.20	93.83±0.04
70	90.68±0.68	92.93±0.38	92.28±1.42

10. ผลของปริมาณเมทานอลที่เติมเพิ่มในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ผลของการเติมเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่าง ๆ ในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20-70 นาที่ และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์เวพอเรชันแบบผสม ดังแสดงในตารางที่ ค. 10-1

ตารางที่ ค. 10-1 ผลของการเติมเมทานอลในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที่)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล				
	1:0	1:05	1:06	1:07	1:21*
20	87.63±0.22	87.72±0.09	89.35±0.80	90.4±0.70	88.70±0.74
30	89.65±0.78	90.04±0.10	91.77±0.50	92.3±0.06	90.19±0.12
40	90.28±0.01	92.83±0.52	94.19±0.60	93.6±0.39	90.75±0.54
50	92.05±0.85	93.02±0.45	95.09±0.40	95.3±0.65	92.63±0.20
60	93.83±0.04	95.71±0.05	97.89±0.01	96.6±0.14	94.16±0.28
70	92.28±0.42	95.58±0.20	97.80±0.20	96.5±0.23	94.16±0.45

ผลของการเติมเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่าง ๆ ในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่ภาวะการป้อนเมทานอล 20 มล./นาที่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20-70 นาที่ และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบภายนอก และแบบผสม ดังแสดงในตารางที่ ค. 10-2

ตารางที่ ค. 10-2 ผลของชนิดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางแบบภายนอกเทียบกับแบบผสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม

เวลา (นาที่)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางเพอร์แวกพอเรชัน	
	แบบภายนอก	แบบผสม
20	89.07±0.22	89.35±0.80
30	91.12±0.80	91.77±0.50
40	93.83±0.80	94.19±0.60
50	95.02±0.40	95.09±0.40
60	96.58±0.02	97.89±0.01
70	96.53±0.05	97.80±0.20

ผลของเวลาที่ใช้ในขั้นตอนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของการเติมเมทานอลเพิ่มเติม ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ด้วยอัตราการป้อน 20 มล./นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบผสม ดังแสดงในตารางที่ ค. 10-3

ตารางที่ ค. 10-3 ผลของเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางช่วยโดยเพอร์แวกพอเรชันแบบผสม ณ ภาวะที่เหมาะสม

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
20	89.35±0.80
30	91.77±0.50
40	94.19±0.60
50	95.09±0.40
60	97.89±0.01
70	97.80±0.20
80	97.90±0.04
90	97.77±0.41
100	97.76±0.09
110	97.49±0.41
120	97.47±0.09

ภาคผนวก ง

ตัวอย่างการคำนวณ

1. ค่าการดูดซับน้ำและเมทานอลในเมมเบรน

$$\text{น้ำหนักของเมมเบรนแห้ง} = 0.0603$$

$$\text{น้ำหนักของเมมเบรนเปียก} = 0.105$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าการดูดซับน้ำ} &= \frac{\text{น้ำหนักเมมเบรนเปียก} - \text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \\ &= \frac{0.105 - 0.0603}{0.0603} \\ &= 0.741 \quad \text{กรัมต่อกรัม} \end{aligned}$$

2. ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน

$$\text{ปริมาณเพอร์มิเอต (Q)} = 0.001 \quad \text{ลิตร}$$

$$\text{พื้นที่ของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล (A)} = 1.1341 \times 10^{-3} \quad \text{ตารางเมตร}$$

$$\text{เวลาที่ใช้ในการวัดปริมาณเพอร์มิเอต (\Delta t)} = 2.479 \quad \text{ชั่วโมง}$$

$$\begin{aligned} J &= \frac{Q}{A\Delta t} \\ &= \frac{0.001}{1.1341 \times 10^{-3} \times 2.47} \\ &= 0.356 \quad \text{ลิตรต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง} \end{aligned}$$

3. ค่าร้อยละการกักกันดิสทิลเกรดไขมันปาล์มและไบโอดีเซล

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการกักกันดิสทิลเกรดไขมันปาล์ม

ความเข้มข้นขององค์ประกอบสารในสารป้อน = 10,000 มิลลิกรัม/ลิตร

ความเข้มข้นขององค์ประกอบสารในเพอร์มิเอต = 0 มิลลิกรัม/ลิตร

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการกักกันของสาร (\%Retention)} &= \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \\ &= \left(1 - \frac{0}{10,000}\right) \times 100 \\ &= 100\% \end{aligned}$$

4. ค่า Molecular weight cutoff ของเมมเบรน

หาความเข้มข้นของ PEG ในสารละลาย โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง COD

ความเข้มข้นของ PEG ในสารป้อน = 52,743 มิลลิกรัม/ลิตร

ความเข้มข้นของ PEG ในเพอร์มิเอต = 1,392 มิลลิกรัม/ลิตร

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการกักกันของพอลิเอทิลีนไกลคอล} &= \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \\ &= \left(1 - \frac{1,392}{52,743}\right) \times 100 \\ &= 97.36\% \end{aligned}$$

5. ร้อยละกรดไขมันอิสระ

หาด้วยวิธีการไทเทรทชัน

ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป = 0.35 มิลลิลิตร

ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.25 โมลาร์

น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง = 2.00 กรัม

$$\% \text{กรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{ปริมาตรของ KOH ที่ใช้ไป (มล.)} \times \text{ความเข้มข้น KOH (โมลาร์)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)}}$$

$$= \frac{0.35 \times 0.25 \times 25.6}{2.00}$$

$$= 1.12 \% \text{ โดยน้ำหนัก}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว รสรินทร์ อ่ำไพโรจน์วงศ์ เกิดวันที่ 15 พฤษภาคม 2532 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนราชินีนาถอาจารย์ สามเสน วิทยาลัย 2 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ (อัญมณีและ เครื่องประดับ) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2554 และเข้า ศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2555 จนสำเร็จในปีการศึกษา 2557 และ เข้าร่วมการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24 (The 24th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference) ที่จังหวัด เชียงใหม่

