

เอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์  
เมมเบรนไคโตซาน

นางสาวจิตราภรณ์ เลาบุญญานุกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 Graduate School.

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

Miss Jitraporn Laohaboonyanukul

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 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน  
ของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์  
เมมเบรนไคโตซาน

โดย

นางสาวจิตราภรณ์ เลาบุญญานุกูล

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒษาพร)

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

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. ชูติมา เอี่ยมโชติชวลิต)

จิตรารภรณ์ เลาหบุญญานุกูล: เอสเทอร์ิฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน. (ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION OF PALM FATTY ACID DISTILLATE IN CHITOSAN MEMBRANE REACTOR) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.ชันทอง สุนทรภา, 77 หน้า.

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานเพอร์เวพอเรชัน โดยในปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน คีตาเมมเบรนไคโตซาน 2 ชนิด ได้แก่ เมมเบรนไคโตซานแบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง และแบบเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก อัตราการป้อนเมทานอล 0 ถึง 85 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราส่วนระหว่างดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 24 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 ถึง 2.0 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส และในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันคีตาอัตราส่วนระหว่างดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1 ต่อ 0 ถึง 1 ต่อ 15 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5 ถึง 2.5 โดยน้ำหนัก พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันคือ ใช้อัตราการป้อนเมทานอล 20 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราส่วนระหว่างดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1 ต่อ 24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานแบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง จากนั้นดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันต่อเนื่องไปโดยไม่ต้องล้างผลิตภัณฑ์ และไม่ต้องเติมเมทานอลเพิ่ม ใช้ปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 94.3±0.9 โดยน้ำหนัก ซึ่งยังต่ำกว่าค่ามาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศไทย (ขั้นต่ำ 96.5) และค่าความเป็นกรด 1.1±0.02 มก/ก ที่สูงกว่าค่ามาตรฐาน (ขั้นสูง 0.5) แต่มีค่าจุดวาบไฟและความหนืดไคเนมาติกตามเกณฑ์มาตรฐาน

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....  
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2556.....

# # 5471931723: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PFAD, ESTERIFICATION, TRANSESTERIFICATION, CHITOSAN

MEMBRANE REACTOR, PERVAPORATION

JITRAPORN LAOHABOONYANUKUL: ESTERIFICATION AND

TRANSESTERIFICATION OF PALM FATTY ACID DISTILLATE IN CHITOSAN

MEMBRANE REACTOR. ADVISOR: ASSOC. PROF. KHANTONG SOONTARAPA,

Ph.D., 77 pp.

In this study, the esterification and transesterification were performed in pervaporation assisted chitosan membrane reactor. In esterification reaction, the variables of membrane type on dense uncrosslinked and dense sulfuric crosslinked chitosan membranes, molar ratio of PFAD and methanol of 1:3 to 1:24, methanol feed flow rate at 0 to 85 ml/min, amounts of sulfuric acid catalyst of 0.5 to 2.0 wt%, and reaction temperature of 50°C and 60°C were studied. In transesterification reaction, the variables of molar ratio of PFAD and methanol of 1:0 to 1:15 and amounts of sodium hydroxide catalyst of 0.5 to 2.5 wt% were studied. The optimum condition for esterification reaction was at 20 ml/min methanol feed rate, 1:24 of PFAD to methanol ratio, 1.5 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C for 2 h in the uncrosslinked chitosan membrane reactor. The transesterification was followed without washing step and without methanol addition at 2.0 wt% NaOH and 60°C for 1 h. The product with ester content of 94.3±0.9 wt% was obtained but not yet met the Thai Standard of 96.5 of wt%. The acid value of 1.1±0.02 mg/g was higher than the limitation of Thai Standard at 0.5. However, its flash point and kinematic viscosity were fulfilled.

Department : Chemical Technology Student's Signature.....

Field of Study : Fuel Technology.....Advisor's Signature.....

Academic Year : 2013.....

## กิตติกรรมประกาศ

ความสำเร็จด้วยดีของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เกิดขึ้นได้ด้วยความร่วมมือจากหลายๆ ฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความอนุเคราะห์เป็นอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งคอยให้ความช่วยเหลือเป็นห่วงเป็นใยในทุกๆ ด้าน ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

งานวิจัยเรื่อง “เอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของดิสทิลเลตกรวด ไชมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโตซาน” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษาจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology) และภาควิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความอนุเคราะห์ในโตรเจนเหลว ซึ่งผู้วิจัยขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุทธิษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.ชุตินา เขียมโชติชวลิต กรรมการจากภายนอก ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องวิเคราะห์ต่างๆ รวมถึงพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ อำนวยความสะดวกในการวิจัยและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ไบโอดีเซล.....	3
2.2 ปฏิกริยาในการผลิตไบโอดีเซล.....	5
2.2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์.....	5
2.2.2 ปฏิกริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	7
2.2.3 ภาวะเหนือวิกฤต.....	8
2.2.4 การแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis).....	9
2.3 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน.....	9
2.3.1 ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรน.....	11
2.3.2 ความชอบน้ำและความไม่ชอบน้ำของเมมเบรน.....	11
2.4 ไคโตซานเมมเบรน.....	12
2.5 กระบวนการเพอร์แวกพอร์ชัน.....	13

	หน้า
2.6 ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate) .....	15
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
<b>บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีที่ใช้ในการทดลอง.....</b>	<b>22</b>
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้.....	22
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	22
3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	23
3.4 การทดสอบลักษณะสมบัติของเมมเบรน.....	23
3.4.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology).....	23
3.4.2 การศึกษาลักษณะเชิงกลโดยทดสอบความต้านทานแรงดึง และร้อยละการยืด.....	23
3.4.3 การวัดมุมสัมผัส (Contact angle).....	24
3.4.4 การหาปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน (Water uptake).....	25
3.4.5 การหาปริมาณการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Pure water permeability).....	25
3.4.6 การหาความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (PFAD retention).....	27
3.5 วิธีการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน.....	28
3.6 การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	30
<b>บทที่ 4 ผลการศึกษาและวิจารณ์ผลการศึกษา.....</b>	<b>31</b>
4.1 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซาน.....	31
4.1.1 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยา.....	32
4.1.2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล.....	33
4.1.3 ผลการทดสอบความชอบน้ำของเมมเบรน.....	34



4.1.4 ผลการทดสอบปริมาณการดูดซับเมทานอลและ ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล.....	36
4.1.5 ผลการทดสอบความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม และเมทิลเอสเทอร์.....	36
4.2 ผลการศึกษาตัวแปรของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน.....	37
4.2.1 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล.....	38
4.2.2 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล.....	39
4.2.3 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก.....	40
4.2.4 ผลของอุณหภูมิ.....	41
4.2.5 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ กับระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยา.....	42
4.2.6 ผลของชนิดเมมเบรนที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์.....	44
4.3 ผลการศึกษาตัวแปรของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน.....	45
4.3.1 ผลของปริมาณเมทานอลในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	46
4.3.2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	47
4.3.3 ผลการศึกษาหาระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่เหมาะสม.....	48
4.4 ผลการทดสอบสมบัติเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมได้.....	49
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	51
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	51
5.1.1 สมบัติของเมมเบรนไคโตซาน.....	51
5.1.2 ผลการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ เมมเบรนไคโตซาน.....	52
5.1.3 ผลการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วย ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน.....	52

5.1.4 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ .....	52
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	53
รายการอ้างอิง.....	54
ภาคผนวก.....	59
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์สมบัติไปโอดีเซล.....	60
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดลอง.....	67
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	77

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ความแตกต่างสมบัติของน้ำมันดีเซล น้ำมันพืชและไบโอดีเซล.....	3
2.2 ข้อกำหนดสมบัติของไบโอดีเซลและวิธีการตรวจสอบในประเทศไทย.....	4
2.3 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน.....	10
2.4 องค์ประกอบของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม.....	16
4.1 ความต้านทานแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนไคโตซาน.....	34
4.2 สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนไคโตซาน.....	35
4.3 ปริมาณการดูดซับเมทานอลบริสุทธิ์และค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลบริสุทธิ์.....	36
4.4 ค่าร้อยละการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์.....	37
4.5 สมบัติเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	50
5.1 สมบัติของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น.....	51
5.2 กรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ณ เวลาต่าง ๆ.....	52
5.3 สมบัติเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมได้.....	53
ข. 1-1 ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนที่ความดันต่างๆ.....	67
ข. 2-1 ผลของอัตราการป้อนเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	68
ข. 2-2 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่ เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	69
ข. 2-3 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมม เบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	70

ตารางที่	หน้า
ข. 2-4 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก.....	71
ข. 2-5 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ณ เวลาต่างๆ ที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	72
ข. 2-6 ผลของชนิดเมมเบรนต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไคโตซานเนื้อแน่น ที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	73
ข. 3-1 ผลของปริมาณเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	74
ข. 3-2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง โดยไม่เติมเมทานอลเพิ่มที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	75
ข. 3-3 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม .....	76

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	5
2.2	6
2.3	7
2.4	8
2.5	8
2.6	10
2.7	11
2.8	12
2.9	12
2.10	13
2.11	14
2.12	15
2.13	16
3.1	24
3.2	26
3.3	28
4.1	31

รูปที่	หน้า
4.2	ลักษณะสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางของเมมเบรนไคโตซาน
	(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางที่กำลังขยาย 3000 เท่า
	(ข) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางที่กำลังขยาย 4000 เท่า
	(ค) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกที่กำลังขยาย 3000 เท่า
	(ง) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกที่กำลังขยาย 4000 เท่า..... 32
4.3	โครงสร้างของเมมเบรนไคโตซาน
	(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง
	(ข) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก..... 33
4.4	ลักษณะหยดน้ำบนผิวเมมเบรนในการวัดค่ามุมสัมผัส
	(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง
	(ข) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก..... 35
4.5	ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานที่ความดันต่าง ๆ..... 35
4.6	ผลของอัตราการป้อนเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักและอุณหภูมิ 60°ซ..... 39
4.7	ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักและอุณหภูมิ 60°ซ..... 40
4.8	ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และอุณหภูมิ 60°ซ..... 41
4.9	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก..... 42

รูปที่	หน้า
4.10	การเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ ณ เวลาต่าง ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°ซ..... 43
4.11	การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ใน ณ เวลาต่าง ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°ซ..... 44
4.12	ผลของชนิดเมมเบรนต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไคโตซานเนื้อแน่น ที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°ซ..... 45
4.13	ผลของปริมาณเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนิน ปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องกับปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์ เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°ซ..... 47
4.14	ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนิน ปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง โดยไม่เติมเมทานอลเพิ่ม ที่อุณหภูมิ 60°ซ..... 48
4.15	การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลในเครื่อง ปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ของการดำเนินปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่อง กับปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม..... 49
ก-1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบหาจุดขุ่นและจุดเริ่มไหล..... 65

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

การเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ ส่งผลให้มีความต้องการในการใช้พลังงานเพิ่มขึ้น ปัจจุบันเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ เป็นแหล่งพลังงานหลักที่ใช้ในกิจกรรมต่าง ๆ ซึ่งมีปริมาณจำกัด จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาพลังงานทางเลือกทดแทน ไบโอดีเซลมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์ การเลือกใช้วัตถุดิบที่มีราคาต่ำเพื่อผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นที่สนใจ เช่น จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate หรือ PFAD) แต่วัตถุดิบประเภทนี้มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง [1] จึงต้องดำเนินการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนเบื้องต้น ก่อนหน้าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะได้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์และน้ำแต่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงต้องการวิธีแยกน้ำออกจากของผสม 3 องค์ประกอบ ของแอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และน้ำ เช่น เทคโนโลยีเมมเบรน หรือกระบวนการดูดซับ เป็นต้น เพื่อให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD ดำเนินไปข้างหน้าไม่ผันกลับ ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น

เทคนิคเพอร์แวกพอเรชันสามารถแยกน้ำออกจากของเหลวผสม 3 องค์ประกอบ ของแอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และน้ำได้ ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี [2] ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานซึ่งมีลักษณะแยกเป็น 2 ส่วน เชื่อมติดต่อกันเป็นหน่วยเดียวกันด้วยเซลล์เมมเบรน โดยส่วนบนเหนือเซลล์เมมเบรน เป็นบริเวณดำเนินการปฏิกิริยาผลิตเมทิลเอสเทอร์ตามปกติ ส่วนใต้เซลล์เมมเบรนต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศ ตามหลักการของกระบวนการเพอร์แวกเรชัน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่น้อยกว่าการดำเนินการปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ปกติทั่วไป แต่ผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาที่ได้ยังมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาที่ได้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากขึ้นและสมบัติต่าง ๆ ได้ตามเกณฑ์มาตรฐาน งานวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดดังนี้ 1) ต้องลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยที่สุดตั้งแต่ในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน 2) ควรดำเนินการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกันโดยไม่ต้องมีการล้างผลิตภัณฑ์ 3) ควรใช้ปริมาณกรดน้อยที่สุด และ 4) ควรมีการ



ปรับอัตราการป้อนเมทานอลเพื่อให้การเกิดผลิตภัณฑ์น้ำสัมพันธ์กับการตั้งผลิตภัณฑ์น้ำออกด้วย  
กระบวนการเพอร์เวพอเรชั่น

### 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อหาภาวะในการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยลดปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์ให้เหลือน้อยที่สุดในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน
2. เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม โดยดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ปรับปรุงชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ด้วยการต่อปั๊มรีดท่อ (Peristaltic pump) เพื่อการป้อนเมทานอลที่อัตราการไหลต่าง ๆ กัน เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์
2. ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกันโดยไม่มีขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ระหว่างกลาง

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ภาวะในการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่มีขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ระหว่างกลางในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน
2. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไบโอดีเซล

ตามนิยามของ ASTM (American Society for testing and Material Standard) [3] ไบโอดีเซลเป็นแอลลิลเอสเทอร์ของอนุพันธ์กรดไขมันสายโซ่ยาว (Alkyl esters of long chain fatty acid) ผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ซึ่งมีองค์ประกอบหลัก คือ ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) นำมาผ่านกระบวนการทางเคมีเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซล วัตถุดิบที่สามารถนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลได้มีเป็นจำนวนมาก ส่วนใหญ่จากน้ำมันพืช เช่น ถั่วเหลือง เมล็ดฝ้าย มะพร้าว ปาล์ม เป็นต้น ไขมันสัตว์ เช่น ไขวัว และน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดอาหารมาแล้ว เป็นต้น การเลือกใช้วัตถุดิบขึ้นอยู่กับลักษณะทางภูมิภาคนั้นๆ โดยกระบวนการผลิตสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามชนิดและคุณภาพของวัตถุดิบที่ใช้ ไบโอดีเซลมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลในส่วนของค่าความหนาแน่นและค่าซีเทน แต่มีจุดวาบไฟสูงกว่า ดังตารางที่ 2.1 ในระยะแรกของการใช้ไบโอดีเซล จึงต้องผสมกับน้ำมันดีเซลจากฟอสซิลและใช้กับเครื่องยนต์ที่ผ่านการปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมกับเชื้อเพลิงประเภทนี้ แต่ปัจจุบันมีการใช้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์มากขึ้น โดยใช้ตัวช่วยในการเรียกน้ำมันอัตราส่วนผสมต่าง ๆ เช่น B100 แทนน้ำมันไบโอดีเซลบริสุทธิ์ B20 คือน้ำมันดีเซลผสมไบโอดีเซลร้อยละ 20

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างในสมบัติของน้ำมันดีเซล น้ำมันพืช และไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชนั้น ๆ [3]

สมบัติ	ดีเซล	น้ำมันทานตะวัน	ไบโอดีเซลทานตะวัน	น้ำมันเรพซีด	ไบโอดีเซลเรพซีด
ความหนาแน่นที่ 15 (°C)	0.84	0.92	0.89	0.9	0.883
จุดวาบไฟ (°C)	63	215	185	200	153
ความหนืดไคเนมาติกที่ 37.8°C (mm <sup>2</sup> /s)	3.2	35	4.2	39	4.8
ค่าซีเทน	45-50	33	47-51	35-40	52
ค่าความร้อน (MJ/kg)	44	39.5	40	-	40
จุดขุ่น (°C)	0-4	-6.6	3	-	-3
กำมะถัน (%weight)	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

ประเทศไทยมีการกำหนดมาตรฐานและวิธีการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของไบโอดีเซล โดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ดังตารางที่ 2.2 เพื่อควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester หรือ FAME)

ตารางที่ 2.2 ข้อกำหนดสมบัติของไบโอดีเซลและวิธีการตรวจสอบในประเทศไทย [4]

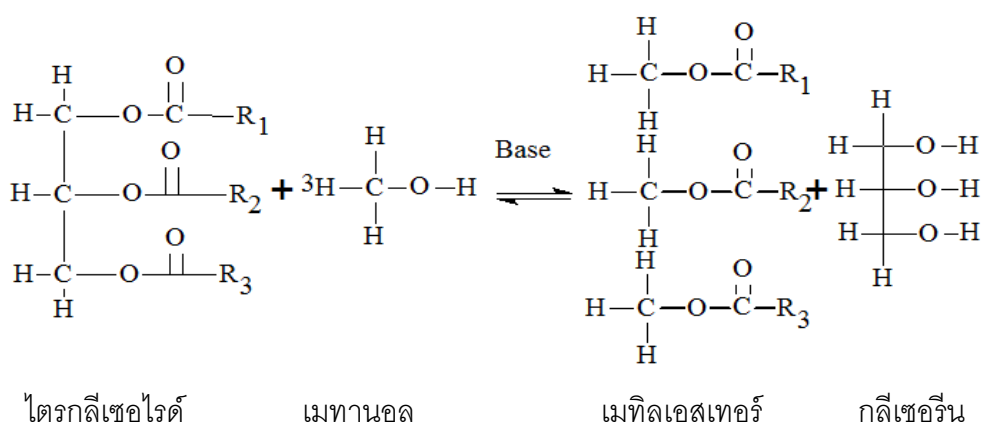
สมบัติ	หน่วยวัด	ข้อกำหนด	ข้อกำหนด	วิธีทดสอบ
		ขั้นต่ำ	ขั้นสูง	
เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	96.5	-	EN 14103
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15°C	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	860	900	ASTM D 1298
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C จุด	เซนติสโตกส์	3.5	5.0	ASTM D 445
วาบไฟ	องศาเซลเซียส	120	-	ASTM D 93
กำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.0010	ASTM D 2622
กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากถ่านที่เหลือจากการกลั่น)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.30	ASTM D4530
จำนวนซีเทน	-	51	-	ASTM D 613
เถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.02	ASTM D 874
น้ำ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.050	ASTM D 2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.0024	ASTM D 5452
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	-	-	หมายเลข 1	ASTM D 130
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110°C	ชั่วโมง	10		EN 14112
ความเป็นกรด	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม	-	0.5	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัม	-	120	EN 14111
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	12.0	EN 14103
เมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.2	EN 14110
โมนอกลิเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.80	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.20	EN 14105
ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.20	EN 14105
ฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	0.0010	ASTM D 4951

## 2.2 ปฏิกริยาในการผลิตไบโอดีเซล

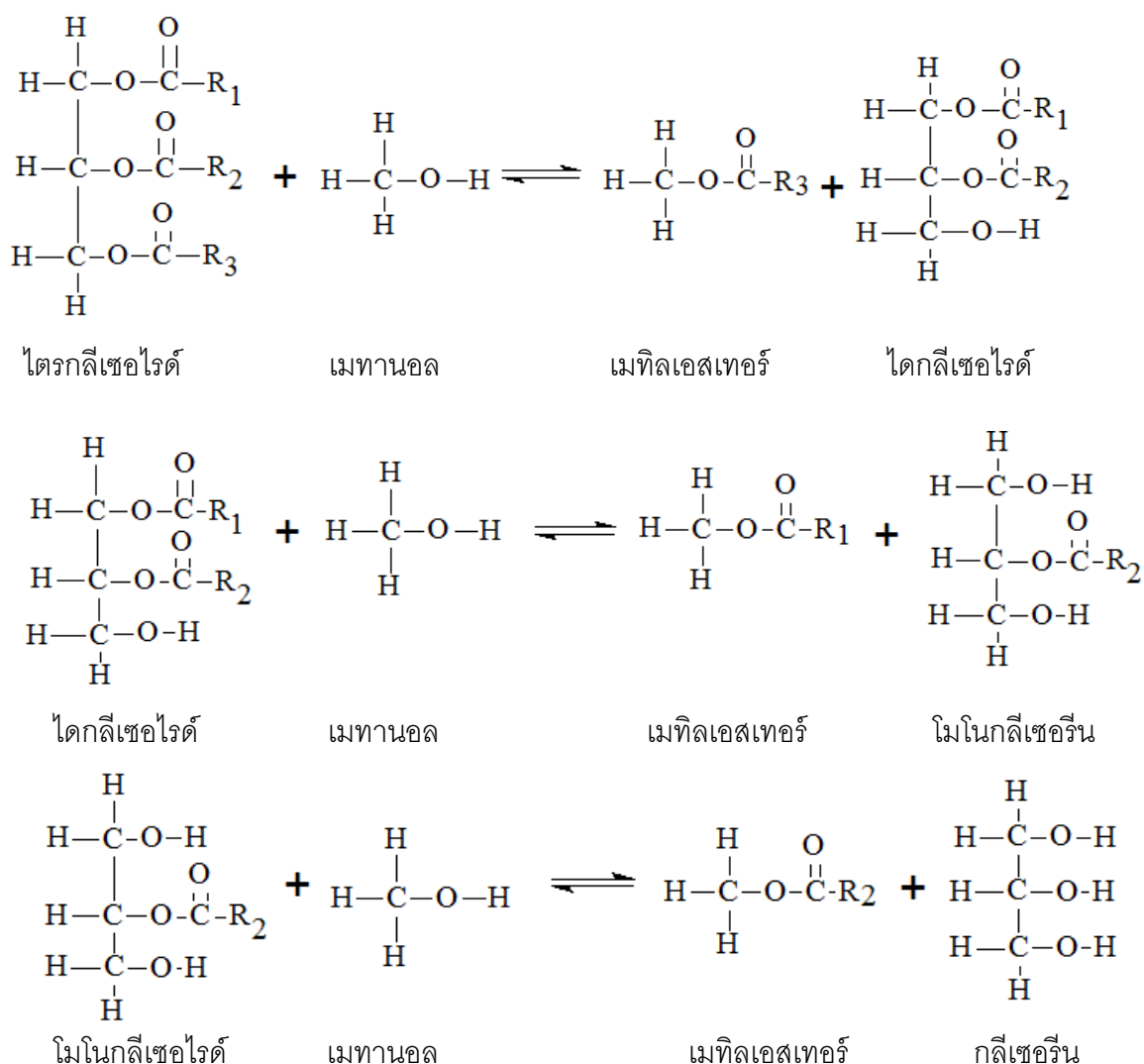
การผลิตไบโอดีเซลเป็นกระบวนการทางเคมี แม้ว่าตั้งต้นจากกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบเหมือนกัน แต่กระบวนการผลิตอาจแตกต่างกันไป และแม้ว่าปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ แต่ในเชิงพาณิชย์กระบวนการที่ใช้เป็นทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกริยาประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสม น้ำมันหรือไขมัน และแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งโดยทั่วไปใช้เมทานอลหรือเอทานอล

### 2.2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์

เป็นปฏิกริยาระหว่างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กับแอลกอฮอล์ ได้ผลิตกรดไขมันเอสเทอร์และกลีเซอริน (Glycerin) ดังรูปที่ 2.1 อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์ตามปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) มีค่าเท่ากับ 3 ต่อ 1 แอลกอฮอล์ปริมาณหนึ่งถูกใช้เพื่อให้ปฏิกริยาดำเนินไปทางขวามือได้เมทิลเอสเทอร์ กับกลีเซอริน การเกิดของกลีเซอรินซึ่งเป็นสารที่ไม่เข้ากับเมทิลเอสเทอร์ทำให้ปฏิกริยาดำเนินไปทางขวามือมากขึ้น มีค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สูงขึ้น ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ประกอบด้วยปฏิกริยาที่ผันกลับได้ 3 ขั้นตอน ตามลำดับ คือ ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และท้ายที่สุดกลายเป็นกลีเซอริน ดังรูปที่ 2.2 โดยแต่ละขั้นตอนใช้เมทานอล 1 โมล ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกริยาที่สามารถผันกลับได้ เกิดปฏิกริยาไปทางผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ จึงจำเป็นต้องเติมเมทานอลปริมาณมากเกินพอเข้าสู่ปฏิกริยา



รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [3]



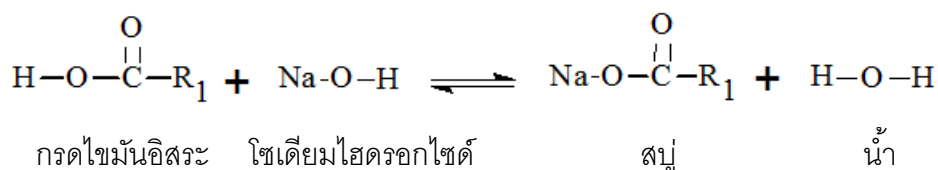
รูปที่ 2.2 ขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [3]

โดยกระบวนการผลิตมีความแตกต่างกันไปตามวัตถุดิบที่ใช้ เช่น วัตถุดิบที่เป็นน้ำมันพืชทั่วไป ต้องให้ผ่านกระบวนการกลั่นเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระ ไซ และยาง ซึ่งสามารถรบกวนกระบวนการผลิตก่อน สำหรับวัตถุดิบที่เป็นน้ำมันพืชใช้แล้ว ต้องให้ผ่านการกำจัดยาง น้ำ และสิ่งปนเปื้อนก่อน นอกจากนั้นปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบยังเป็นตัวกำหนดว่าต้องมีขั้นตอนการบำบัดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันก่อนหรือไม่ โดยใช้เมทานอล และกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้ช่วยเพิ่มผลได้ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ลดความเป็นกรด และลดการเกิดสบู่ลง

หลังจากกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนและกรดไขมันอิสระแล้ว ขั้นตอนต่อไปจะเหมือนกันทุกชนิดวัตถุดิบ ดังนี้

- ต้องผสมสารละลายแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเริ่มปฏิกิริยา
- ดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่อุณหภูมิประมาณ 60 – 70 องศาเซลเซียส เพราะจากผลการศึกษาค้นคว้าการถ่ายโอนมวล พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลมีความเข้ากันได้มากขึ้น
- ขั้นตอนการแยกกลีเซอรินออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลดิบ
- ขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลดิบ เพื่อแยกแอลกอฮอล์ส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยา และกำจัดสิ่งปนเปื้อนออก จากนั้นทำการกำจัดน้ำออกได้เป็นไบโอดีเซล โดยกระบวนการทำให้บริสุทธิ์อื่น ๆ เช่น การลดสีน้ำมัน จะจำเป็นต่อเมื่อมีความต้องการของตลาด

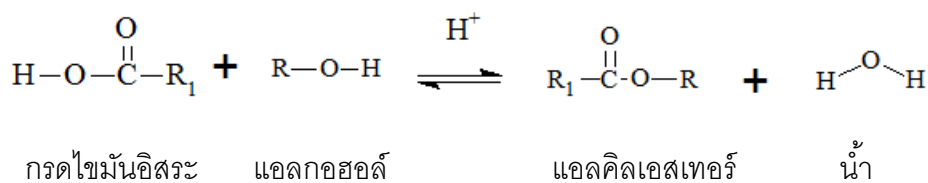
เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในสารตั้งต้นต้องน้อยกว่าร้อยละ 2 หากมีปริมาณกรดไขมันอิสระมาก ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากการมีตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกับกรดไขมันอิสระทำให้เกิดสบู่ ดังรูปที่ 2.3



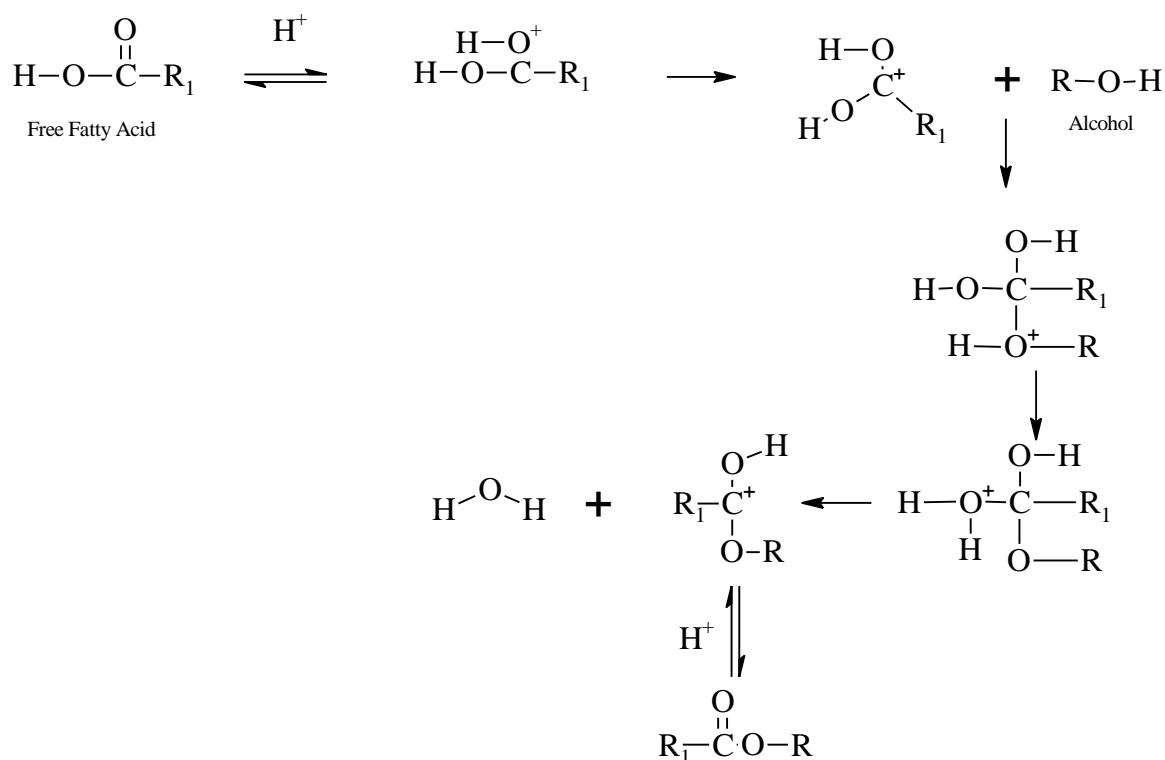
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (Saponification) [5]

## 2.2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับเมทานอลในภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์และน้ำดังรูปที่ 2.4 โดยกลไกของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับตัวเร่งปฏิกิริยา [6] เป็นดังนี้ ขั้นตอนแรก กรดเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) โปรตอนที่หลุดออกทำให้ได้ไอออนออกซิเนียม (Oxonium ion) ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้ตัวกลาง จากนั้นโปรตอนหลุดออกกลายเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน ดังรูปที่ 2.5 โดยแต่ละขั้นตอนเป็นกระบวนการผันกลับได้ การเติมเมทานอลที่มากเกินไป ทำให้สมดุลปฏิกิริยาเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด [6]



รูปที่ 2.5 กลไกของเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด [6]

### 2.2.3 ภาวะเหนือวิกฤต [7]

กระบวนการนี้เป็นการดำเนินปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าจุดวิกฤต (Critical point) ของเมทานอล เป็นกระบวนการที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้นสูง เนื่องจากภาวะเหนือวิกฤตทำให้เมทานอลเข้ากันได้กับทั้งน้ำมัน หรือไขมัน แม้กระทั่งกรดไขมันอิสระได้เป็นเฟสเดียวกัน ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ใน 4 นาที ที่อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 40 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 80 บรรยากาศ แต่การติดตั้งทำได้ยาก ค่าดำเนินการสูง ต้องการพลังงานเพื่อการป้อนสารเข้าสู่ระบบสูง

### 2.2.4 การแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) [8]

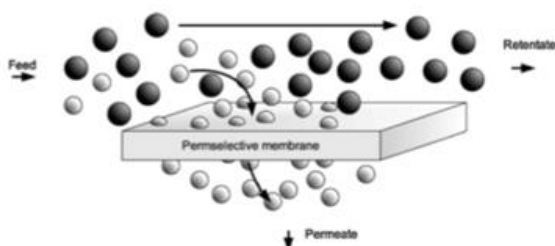
ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลไปเป็นผลิตภัณฑ์ในภาวะที่ไม่มีตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agents) หรือจำกัดอากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ สมบูรณ์ระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ของชีวมวลแตกสลาย มีขนาดเล็กลง ให้เชื้อเพลิงแก๊ส (Fuel gaseous) ไบโอยล์ (bio-oil) และชาร์ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับปัจจัยการดำเนินปฏิกิริยา อัตราการให้ความร้อน และอุณหภูมิสุดท้าย โดยทั่วไปไพโรไลซิสดำเนินการที่อุณหภูมิ 300 – 650 องศาเซลเซียส

### 2.3 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน [9]

กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนมีจุดเด่นสำคัญในแง่ใช้พลังงานต่ำ เนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น จึงไม่ต้องการความร้อนเพื่อการเปลี่ยนแปลง ยกเว้นกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ซึ่งใช้วิธีลดความดันเพื่อการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียสมบัติหรือสภาพได้เมื่อได้รับความร้อน เนื่องจากกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนส่วนใหญ่ ดำเนินการที่ภาวะปกติ (อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ) เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนสามารถทำให้ผลิตภัณฑ์เข้มข้นขึ้น (Concentration) แยกลำดับส่วน (Fractionation) และทำให้บริสุทธิ์ (Purification) ได้พร้อมกัน

เมมเบรนเป็นตัวกลางขวางกั้นระหว่างของไหล 2 เฟส มีสมบัติยอมให้สารบางชนิด ผ่านได้ โดยการถ่ายโอนมวลทั้งหมดเกิดขึ้นที่ด้านความหนาของเมมเบรน ซึ่งมีขนาดมิติ (Dimension) น้อยกว่าด้านกว้างและด้านยาวมาก ๆ เทคโนโลยีเมมเบรนมีหลักการดังรูปที่ 2.6 โดยมีสารป้อน (Feed) เข้าทางด้านหนึ่งของเมมเบรน ส่วนที่ผ่านเมมเบรนได้เรียกว่า เพอร์มิเอต (Permeate) และ ส่วนของสารป้อนที่ไม่ผ่านเมมเบรนเรียกว่า รีเทนเตต (Retentate) แรงขับ (Driving force) ที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนมวล ได้แก่ ความดัน ความเข้มข้น และแรงเคลื่อนไฟฟ้า เป็นต้น ทำให้กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนแบ่งเป็นประเภทต่าง ๆ ดังตารางที่ 2.3





รูปที่ 2.6 หลักการของการแยกโดยใช้เมมเบรน [10]

ตารางที่ 2.3 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน [9]

กระบวนการ	สารป้อน	เพอร์มิเอต	แรงขับ
ไมโครฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
อัลตราฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
นาโนฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
ออสโมซิสผันกลับ	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
เพอร์แวกพอร์ชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดันย่อย
เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน	ของเหลวหรือ $H^+(H_2O)_n$	ของเหลวหรือ $H^+(H_2O)_n$	แรงเคลื่อนไฟฟ้า
การแยกแก๊สด้วยเมมเบรน	แก๊ส	แก๊ส	ความดันย่อย

เมมเบรนสังเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

1. เมมเบรนมีรูพรุน (Porous membrane)
2. เมมเบรนเนื้อแน่น (Dense membrane)
3. เมมเบรนแบบมีประจุ (Electrically charged membrane) หรือเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane)
4. เมมเบรนของเหลว (Liquid membrane) เป็นเมมเบรนที่อยู่ในเฟสของเหลว ทำหน้าที่คัดเลือกสารหรือองค์ประกอบ ต่างจาก 3 กลุ่ม ข้างต้นที่เมมเบรนอยู่ในเฟสของแข็ง

เนื่องจากเมมเบรนของเหลวมีการใช้งานจำกัดและไม่ได้ใช้ในงานวิจัยนี้ ดังนั้น คำว่า “เมมเบรน” ที่กล่าวถึงต่อจากนี้ หมายถึง เมมเบรนในเฟสของแข็ง (Solid membrane)

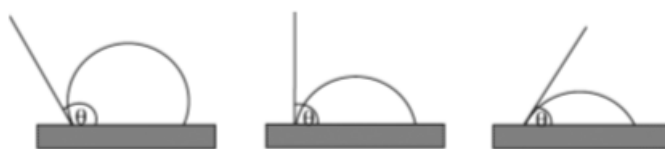
### 2.3.1 ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรน

ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรนแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะคือ โครงสร้างแบบสมมาตร (Symmetric membrane) และโครงสร้างแบบไม่สมมาตร (Asymmetric membrane) โดยเมมเบรนที่มีโครงสร้างแบบไม่สมมาตรอาจเตรียมจากพอลิเมอร์ชนิดเดียวที่ทำให้ผิวด้านสัมผัสกับสารป้อนมีขนาดรูพรุนเล็กกว่าด้านสัมผัสกับเพอร์มิเอต หรือได้จากการเตรียมชั้นเนื้อแน่นจากพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งซ้อนอยู่ด้านบนของโครงสร้างแบบมีรูพรุนของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง โครงสร้างแบบไม่สมมาตรที่เตรียมจากพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน เรียกว่า เมมเบรนไม่สมมาตรเชิงประกอบ (Composite asymmetric membrane)

เมมเบรนแบบสมมาตรมีโครงสร้างและสมบัติการถ่ายโอนมวลเหมือนกันตลอดภาคตัดขวางของเมมเบรน แต่เมมเบรนแบบไม่สมมาตรมีสมบัติการถ่ายโอนมวลแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้าง โดยส่วนที่ทำหน้าที่ของเมมเบรนคือชั้นผิวเนื้อแน่นหรือชั้นผิวที่มีรูพรุนขนาดเล็กสุดซึ่งมีการแยกเกิดขึ้น ส่วนชั้นที่เป็นรูพรุนขนาดใหญ่ทำหน้าที่เป็นเพียงฐานรองรับ (Supporting substrate) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของเมมเบรนเท่านั้น

### 2.3.2 ความชอบน้ำและความไม่ชอบน้ำของเมมเบรน

เมื่อเมมเบรนสัมผัสกับน้ำจะแสดงการตอบสนองต่อโมเลกุลน้ำในลักษณะชอบโดยการสร้างพันธะกับโมเลกุลน้ำหรือไม่ชอบน้ำโดยการผลักโมเลกุลน้ำให้ห่างออกไป ปฏิกิริยาการนี้เรียกว่าความชอบน้ำ (Hydrophilicity) หรือไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) เมมเบรนที่มีความชอบน้ำจะให้ค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ที่เกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าของเมมเบรนกับเส้นสัมผัสหยดน้ำมีค่าอยู่ระหว่าง 0 – 90 องศา โดยค่ามุมสัมผัสที่ต่ำกว่า แสดงว่าสามารถทำให้เมมเบรนเปียกน้ำได้มากขึ้น ดังรูปที่ 2.7 และเมมเบรนที่ไม่ชอบน้ำจะให้ค่ามุมสัมผัสมากกว่า 90 องศา



รูปที่ 2.7 มุมสัมผัส [11]

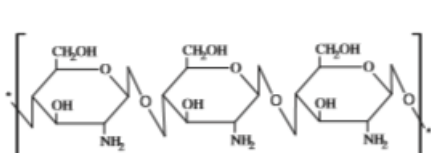
เมมเบรนที่ชอบน้ำมาก ๆ จะทำให้โมเลกุลน้ำมารวมกันเกิดเป็นชั้นน้ำบริสุทธิ์ที่ผิวหน้าของเมมเบรน ขณะเดียวกันจะผลักโมเลกุลของสารอื่นให้ห่างออกไปจากผิวหน้าของเมมเบรน จึงเกิดการถ่ายโอนมวลเฉพาะโมเลกุลน้ำผ่านเมมเบรนออกไปทางรูพรุน หรือในกรณีของเมมเบรน

เนื้อแน่น จะเกิดการดูดซับโมเลกุลน้ำเข้าไปในเนื้อเมมเบรนและแพร่ผ่านเมมเบรนออก ไปยังอีกด้านหนึ่ง โดยเมมเบรนที่มีกลุ่มหมู่ว่องไว (Activated group) สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำได้ จึงมีสมบัติความชอบน้ำสูง โดยพันธะไฮโดรเจนเกิดจากหมู่ไฮโดรเจนที่ว่องไว (Activated hydrogen) บนเมมเบรนกับอะตอมออกซิเจนของน้ำมีเสถียรภาพสูงกว่าพันธะที่เกิดจากหมู่ออกซิเจนที่ว่องไว (Activated oxygen) บนเมมเบรนกับอะตอมไฮโดรเจนของน้ำ

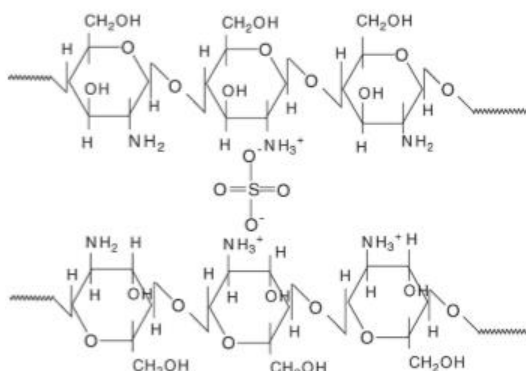
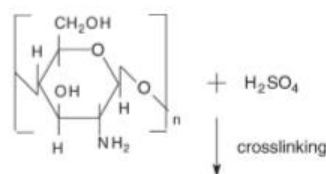
## 2.4 เมมเบรนไคโตซาน

ไคโตซาน หรือ poly[ $\beta$ (1,4) D-glucosamine] เป็นอนุพันธ์ของไคติน poly[N-acetyl- $\beta$ (1,4) D-glucosamine] ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเปลือกกุ้ง หอย เป็นต้น ไคโตซานเป็นผลิตภัณฑ์จากการดีแอซิติลเลชัน (Deacetylation) บางส่วน (อย่างน้อยร้อยละ 60) หรือทั้งหมดของไคติน เนื่องจากสมบัติของไคโตซานสามารถสลายตัวได้เองในธรรมชาติ ไม่เป็นพิษ ทำให้นำไปใช้ในงานด้านการแพทย์ ยา อาหาร เครื่องสำอาง และรวมไปถึงอุตสาหกรรมเคมี การมีหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (Amino) และหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) ของไคโตซาน ดังรูปที่ 2.8 ทำให้ไคโตซานสามารถถูกดัดแปลงเพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติได้ สารประกอบที่สามารถใช้เป็นตัวเชื่อมขวาง (Crosslinking agent) มีจำนวนมากเช่น Formaldehyde, Glutaraldehyde, Epoxy compound และกรดซัลฟิวริก เป็นต้น โดยโครงสร้างเชื่อมขวางของไคโตซานด้วยกรดซัลฟิวริก แสดงดังรูปที่

2.9



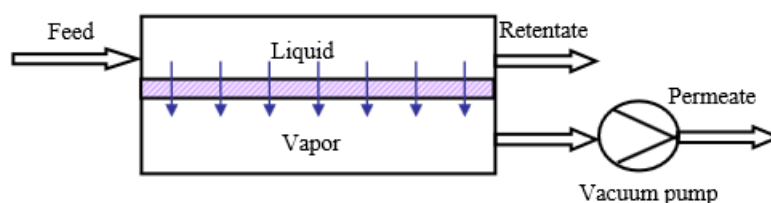
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของไคโตซาน [12]



รูปที่ 2.9 โครงสร้างเชื่อมขวางของไคโตซานด้วยกรดซัลฟิวริก [13]

## 2.5 กระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่น

เพอร์แวกพอเรชั่นเป็นกระบวนการแยกของเหลวผสมหลายองค์ประกอบด้วยเมมเบรน โดยของเหลวผสมจะป้อนเข้าทางด้านป้อนของเมมเบรน (Upstream) และองค์ประกอบที่แพร่ผ่านเมมเบรนออกมาทางด้านขาออกของเมมเบรน (Downstream) ในรูปของไอเรียกว่า เพอร์มิเอต ดังแสดงในรูปที่ 2.10 มีการควบคุมความดันไอ (Vapor pressure) ด้านเพอร์มิเอตให้ต่ำโดยใช้ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) หรือใช้แก๊สเฉื่อยเป็นตัวพาเพอร์มิเอตออกไป ในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่นจะมีการเปลี่ยนเฟสของเพอร์มิเอตจากของเหลวไปเป็นไอด้วยพลังงานสำหรับการกลายเป็นไอ (Heat of vaporization) ซึ่งได้มาจากของเหลวที่ป้อนเข้าไปในมอดูลเมมเบรน หรือจากแหล่งความร้อนภายนอก การถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนทางด้านที่เป็นของเหลว (Liquid phase) มีความเข้มข้นเป็นแรงขับ (Driving force) ส่วนการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนทางด้านที่เป็นแก๊ส (Gas phase) จะเกิดขึ้นโดยการควบคุมความดันด้านเพอร์มิเอต ให้ต่ำกว่าความดันย่อย (Partial pressure) ของของเหลวผสม



รูปที่ 2.10 ไดอะแกรมกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่น [14]

กลไกการถ่ายโอนมวลสำหรับกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่น มี 2 รูปแบบ คือ โมเดลการละลายและการแพร่ (Solution-diffusion model) กับโมเดลการไหลผ่านรูพรุน (Pore-flow model)

- 1) โมเดลการละลายและการแพร่ เป็นโมเดลที่ใช้เป็นอธิบายกลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนแบบเนื้อแน่น ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.11 คือ

- ก) องค์ประกอบจากของเหลวป้อนละลายเข้าไปในเมมเบรน
- ข) องค์ประกอบแพร่ภายในเมมเบรน
- ค) องค์ประกอบระเหยเป็นไอออกจากเมมเบรน

เมมเบรนชั้นเนื้อแน่น (Dense membrane) เท่านั้นที่ทำหน้าที่แยกองค์ประกอบของสารผสมออกจากกัน ฟลักซ์ผ่านเมมเบรนเป็นไปตามกฎของฟิคส์ (Fick's law) สมรรถนะการเลือก (Selectivity) ตามโมเดลการละลายและการแพร่ ได้จากผลคูณของค่าการเลือกผ่านการละลาย (Solubility selectivity) และค่าการเลือกผ่านการแพร่ (Diffusion selectivity)

ตั้งสมการที่ (2.1) โดยค่าการเลือกผ่านจากการละลายหาได้ตามสมการที่ (2.2) และค่าการเลือกผ่าน จากการแพร่หาได้ตามสมการที่ (2.3)

$$\alpha_{i/j} = \alpha_{i/j}^S \alpha_{i/j}^D \quad (2.1)$$

$$\alpha_{i/j}^S = \frac{c_i^m / c_j^m}{x_i / x_j} \quad (2.2)$$

$$\alpha_{i/j}^D = \frac{D_i}{D_j} \quad (2.3)$$

โดยที่

$c_i^m$  = ความเข้มข้นขององค์ประกอบ  $i$  ในเมมเบรน

$c_j^m$  = ความเข้มข้นขององค์ประกอบ  $j$  ในเมมเบรน

$D_i$  = ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ขององค์ประกอบ  $i$

$D_j$  = ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ขององค์ประกอบ  $j$

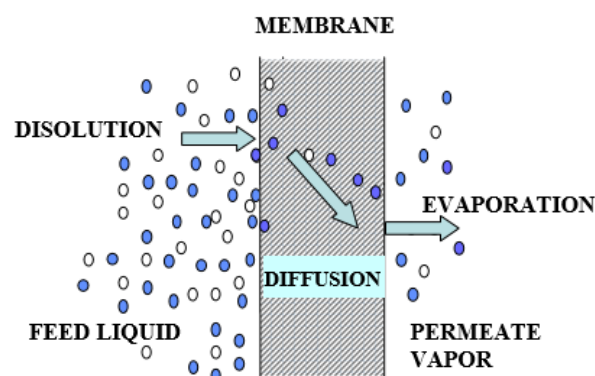
$x_i$  = ความเข้มข้นขององค์ประกอบ  $i$  ในสารป้อน

$x_j$  = ความเข้มข้นขององค์ประกอบ  $j$  ในสารป้อน

$\alpha_{i/j}$  = สมรรถนะการเลือกขององค์ประกอบ  $i$  เทียบกับองค์ประกอบ  $j$

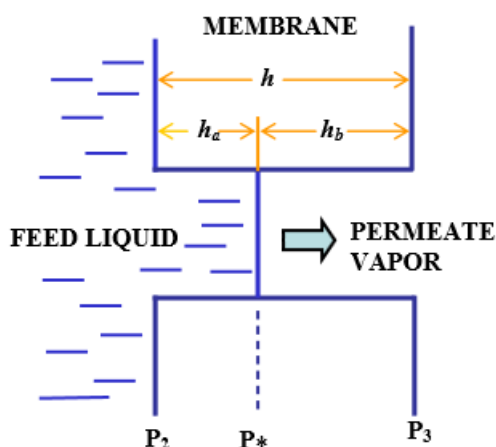
$\alpha_{i/j}^S$  = สมรรถนะการเลือกจากการละลายขององค์ประกอบ  $i$  เทียบกับองค์ประกอบ  $j$

$\alpha_{i/j}^D$  = สมรรถนะการเลือกจากการแพร่ขององค์ประกอบ  $i$  เทียบกับองค์ประกอบ  $j$



รูปที่ 2.11 กลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนตามโมเดลการละลายและการแพร่ [15]

- 2) โมเดลการไหลผ่านรูพรุน เป็นโมเดลที่ใช้เป็นอธิบายกลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนแบบมีรูพรุน ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.12 คือ
- ของเหลวถ่ายโอนจากเนื้อสารละลายป้อนผ่านเข้าสู่ขอบเขตของเฟส
  - ของเหลวเกิดการระเหยเป็นไอที่ขอบเขตของเฟส
  - เกิดการถ่ายโอนมวลของไอเพอร์มิเอตจากขอบเขตของเฟสออกจากรูพรุนไป



รูปที่ 2.12 กลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนตามโมเดลการไหลผ่านรูพรุน [16]

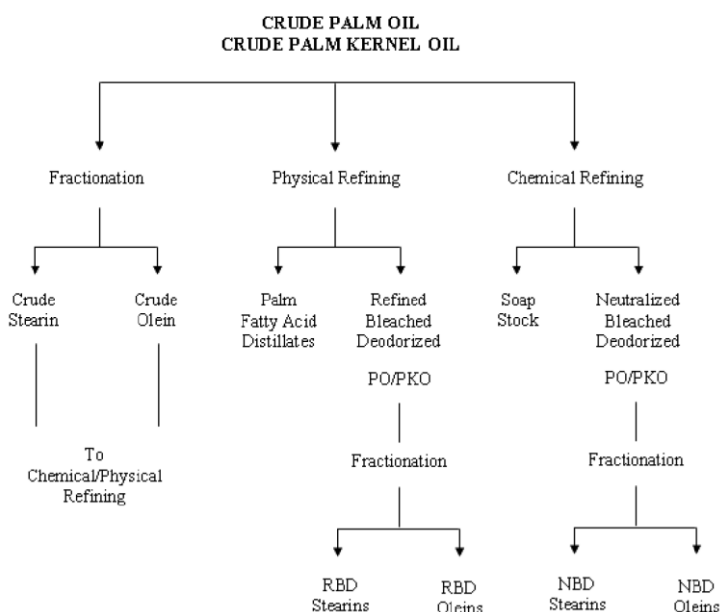
โดยที่  $P_2$  และ  $P_3$  คือแรงดันด้านสารป้อนและด้านเพอร์มิเอต ตามลำดับ และ  $P^*$  เป็นแรงดันไออิ่มตัวด้านสารป้อนที่ขอบเขตเฟส โดยไอเพอร์มิเอตจะสามารถออกจากรูพรุนได้เมื่อแรงดันไอด้านเพอร์มิเอตต่ำกว่าความดันไออิ่มตัวที่ขอบเขตเฟส

## 2.6 ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate)

ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากการกลั่นบริสุทธิ์น้ำมันปาล์มดังรูปที่ 2.13 นิยมใช้เป็นวัตถุดิบในการทำสบู่ อาหารสัตว์ ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสกัดกรดไขมันชนิดต่าง ๆ หรือการสกัดวิตามินอีในอุตสาหกรรมอริโอเคมีคอล องค์ประกอบของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบของดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม [1]

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
FFA: Free fatty acid	87.07±1.3
TAG: Triglyceride	8.48±0.4
1,3 DAG: 1,3 Diglyceride	1.10±0.8
1,2 DAG: 1,2 Diglyceride	1.71±0.6
MAG: Monoglyceride	1.35±0.5



รูปที่ 2.13 กระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม [1]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Marchetti และคณะ (2008) [17] ศึกษาการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่มีไตรกลีเซอไรด์อยู่ด้วย น้ำมันตั้งต้นประกอบด้วยกรดไขมันอิสระและไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 10.68 และ 89.32 ตามลำดับ ศึกษาผลของอุณหภูมิ, ปริมาณกรดซัลฟิวริก, ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น และอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันต่ำ ปฏิกิริยาดำเนินไปได้เร็วในช่วงแรก แต่ร้อยละการเปลี่ยน (Conversion) สุกช้ากว่า เมื่อเทียบกับกรณีใช้อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง ซึ่งได้ร้อยละ

การเปลี่ยนสุดท้ายสูงกว่า ความไม่ปกตินี้ เนื่องมาจากผลของการละลาย (Dissolution effect) กับ ผลของจลนพลศาสตร์ (Kinetic effect) โดยในกรณีที่ใช้ปริมาณแอลกอฮอล์สูง เมื่อช่วงเวลา เริ่มต้น ผลของการละลายของแอลกอฮอล์และน้ำมันตั้งต้นมีผลเหนือกว่าผลของจลนพลศาสตร์ ทำให้อัตราการทำปฏิกิริยาช้า อย่างไรก็ตาม เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งปฏิกิริยายังคงดำเนินต่อไป และ ยังคงมีปริมาณแอลกอฮอล์สูง ทำให้ได้การเปลี่ยนสุดท้ายสูงกว่า แต่ต้องใช้ระยะเวลาดำเนิน ปฏิกิริยานานกว่า สำหรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยาในช่วงแรกอย่าง มาก แต่ไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนสุดท้ายที่ได้ เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็น ปฏิกิริยาคูดความร้อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสุดท้ายมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน และ จากการศึกษาค่าผลของปริมาณกรดไขมันอิสระตั้งต้น พบว่าเมื่อปริมาณกรดไขมันอิสระตั้งต้น เพิ่มขึ้น จะได้อัตราเร็วปฏิกิริยาและค่าร้อยละการเปลี่ยนสุดท้ายสูงขึ้นด้วย เนื่องจากความเป็น ปฏิกิริยาสมดุล ทำให้การเพิ่มสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งจะผลักปฏิกิริยาไปทางผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น

Aranda และคณะ (2008) [18] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอก พันธุ์เพื่อผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม โดยศึกษาผลของชนิดแอลกอฮอล์, ผลการมีน้ำอยู่ใน ปฏิกิริยา, ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรดซัลฟิวริกและกรดมีเทนซัลฟอนิกเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันถึงร้อยละ 90 ใน 1 ชั่วโมง เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด มีความแรงของกรดสูง จึงปล่อยโปรตอนซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาได้มาก ปริมาณกรดซัลฟิวริกเพียงร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก ก็เพียงพอให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ แต่การเพิ่ม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันสูงขึ้น ผลของชนิดแอลกอฮอล์ พบว่าปฏิกิริยาของเมทานอลเร็วกว่าเอทานอล เนื่องจากสายโซ่ที่สั้นกว่าและความมีขั้วสูงกว่า เอทานอล การมีน้ำในปฏิกิริยาส่งผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง โดยการมีน้ำในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ปฏิกิริยากลับไปทางซ้ายเพราะเกิดไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์

Won และคณะ (2002) [19] ศึกษาการแยกของผสม 3 องค์ประกอบ ของไดเมทิล คาร์บอนेट (DMC) เมทานอล และน้ำ โดยกระบวนการเพอร์แวกพอร์ชันด้วยเมมเบรนไคโตซาน พบว่าสำหรับของผสม 2 องค์ประกอบ ของน้ำและเมทานอล ที่ 45 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่ม ปริมาณเมทานอลในสารป้อนมากขึ้น ปริมาณฟลักซ์ของเมทานอลและน้ำลดลง แต่ให้ค่าการเลือก ผ่านสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณเมทานอลในสารป้อนมากกว่าร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก ได้ฟลักซ์ของเมทานอลเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ขณะที่ฟลักซ์น้ำยังคงลดลงอย่างช้า ๆ ทำให้ได้ค่า



ฟลักซ์รวมต่ำสุด แต่ค่าการเลือกผ่านสูงสุดที่ปริมาณเมทานอลในสารป้อนเท่ากับ ร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานเป็นเมมเบรนชอบน้ำ การบวมตัวของเมมเบรนเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณน้ำ เมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนต่ำมาก เมทานอลจึงเป็นเพอร์มิเอตหลักของระบบ และสำหรับระบบของผสม 3 องค์ประกอบ พบว่าเมมเบรนไคโตซานสามารถแยกเมทานอลและ/หรือน้ำออกจาก DMC โดยที่อัตราส่วนของ DMC ต่อเมทานอลเท่ากับ 70/30 เมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.1 ถึง 6.8 พบว่าปริมาณ DMC ในเพอร์มิเอตไม่เปลี่ยนแปลง แต่ได้ปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น 2 ถึง 3 เท่า ขณะที่ปริมาณเมทานอลลดลงร้อยละ 15 – 22 ขึ้นกับอุณหภูมิและที่อัตราส่วนของ DMC ต่อเมทานอลเท่ากับ 10/90 ปริมาณน้ำในสารป้อนมีผลต่อองค์ประกอบของเพอร์มิเอตอย่างมาก โดยเมื่อปริมาณน้ำในสารป้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 0.1 – 0.5 ทำให้ในเพอร์มิเอตมีปริมาณ DMC ลดลงร้อยละ 23 – 50 ปริมาณเมทานอลลดลงร้อยละ 33 แต่มีปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น 2.7 – 4.5 เท่า

Sarkar และคณะ (2010) [20] ศึกษาการเตรียมเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการกำจัดผลิตภัณฑ์น้ำจากกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน ใช้เมมเบรนชอบน้ำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์คอมพอสิตบนซึบสเตรทพอลิอีเทอร์ซัลโฟนในกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน ซึ่งใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิเป็นแรงขับเคลื่อน พบว่าภาวะที่ให้ค่าการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลสูงสุด คือที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดโอเลอิกต่อเมทานอลเท่ากับ 1 : 27 ใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เท่ากับ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ค่าการเปลี่ยนประมาณร้อยละ 99.9 เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างกรณีมีและไม่มีกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน พบว่าการมีกระบวนการเพอร์แวกพอเรชันทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันมากกว่าแบบไม่มีกระบวนการเพอร์แวกพอเรชัน

Lucena และคณะ (2008) [21] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิกและเมทานอล โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการต่อคอลัมน์ดูดซับซึ่งบรรจุสารดูดซับน้ำซีโอไลต์ 3A เข้ากับเครื่องปฏิกรณ์แล้วดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 90 – 110 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอล (64 องศาเซลเซียส) และใกล้จุดเดือดของน้ำ (100 องศาเซลเซียส) เพื่อให้ น้ำระเหยเป็นไอในระหว่างทำปฏิกิริยา คอนเดนเซอร์ที่ต่ออยู่เหนือคอลัมน์ดูดซับจะทำหน้าที่ควบแน่นไอของเมทานอลและน้ำ ทำให้มีการหมุนเวียนเมทานอลที่ปราศจากน้ำกลับเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ หลังจากผ่านคอลัมน์ดูดซับ พบว่าผลได้

ไบโอดีเซลสูงขึ้นจาก ร้อยละ 88.2 จากเครื่องปฏิกรณ์แบบธรรมดาเป็นร้อยละ 99.7 ในเครื่องปฏิกรณ์ของงานวิจัยนี้ โดยพบว่า ภาวะที่ให้ผลได้ไบโอดีเซลสูงสุดคือที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดโอเลอิกต่อเมทานอล เท่ากับ 1 : 3 ใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส

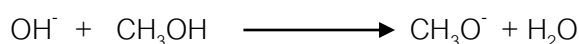
Xia และคณะ (2012) [22] ศึกษาการแยกของผสม 3 องค์ประกอบ ของน้ำ เอทานอล และเอทิลแอสีเทตด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่นด้วยเมมเบรนคอมพอสิตของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนซับสเตรทเซรามิก พบว่าเมมเบรนมีลำดับความชอบโมเลกุลสารดังนี้ น้ำ > เอทานอล > เอทิลแอสีเทต ดังนั้นลำดับความสามารถในการดูดซับและการแพร่ผ่านเมมเบรน จึงเป็นดังนี้ น้ำ > เอทานอล > เอทิลแอสีเทต ผลการศึกษาการแยกด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่นที่จุดแอสีไอโทรปของของผสม (ร้อยละ 9 โดยน้ำหนักของน้ำ และร้อยละ 8.4 โดยน้ำหนักของเอทานอล) พบว่าในเพอร์มิเอตมีปริมาณเอทานอลมากกว่าปริมาณเอทิลแอสีเทต ยืนยันว่าสามารถใช้แยกให้ได้สารบริสุทธิ์เอทิลแอสีเทต

Hu และคณะ (2012) [23] ศึกษาการแยกด้วยกระบวนการเพอร์แวกพอเรชั่นของของผสมแอสีไอโทรป 3 องค์ประกอบ ของน้ำ เอทานอล และเอทิลแอสีเทต (ร้อยละ 9 โดยน้ำหนักของน้ำ และร้อยละ 8.4 โดยน้ำหนักของเอทานอล) ด้วยเมมเบรนผสมของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับซิลิกา พบว่าเมมเบรนผสมที่มีสัดส่วนของไวนิลไตรเอทอกซีไซเลน (Vinyltriethoxysilane หรือ VTES) ร้อยละ 24.04 โดยน้ำหนัก ให้ค่าการแยก (Separation factor) สูงสุดเท่ากับ 1079 และฟลักซ์รวมเท่ากับ 540 กรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง

Hayyan และคณะ (2011) [24] ศึกษาผลการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกากตะกอนน้ำมันปาล์ม (Sludge palm oil) ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 23.2 โดยน้ำหนัก เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้น้อยกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ก่อนดำเนินการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่ากรดไขมันอิสระลดลงเหลือน้อยกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้กรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระมีค่าเท่ากับ 94.2 และดำเนินการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเพื่อเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 10:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณเอสเทอร์ร้อยละ 97

Khine และคณะ (2554) [25] ศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม โดยที่กรดไขมันปาล์มที่ใช้มีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 154.6 มิลลิกรัมโพแทสเซียมต่อกรัมตัวอย่าง ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ 60 องศาเซลเซียส กรดซัลฟิวริกร้อยละ 3.5 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์สุดท้ายมีค่าต่ำสุดที่อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมันเท่ากับ 10:1 หลังจากนั้น มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ เมทานอลในปริมาณที่สูงขึ้น ทำให้เอสเทอร์ฟิเคชันไปข้างหน้าได้มากขึ้น ปริมาณกรดไขมันปาล์มซึ่งเป็นสารตั้งต้นมีปริมาณลดลง แต่ปริมาณเมทานอลที่สูงเกินนั้นส่งผลต่อการแยกเฟสของน้ำ และน้ำมันไบโอดีเซล ทำให้ปริมาณน้ำในเฟสของน้ำมันไบโอดีเซลสูงขึ้น ซึ่งน้ำนั้นเป็นตัวผลักปฏิกิริยาให้ผันกลับมากขึ้นเป็นผลทำให้กรดไขมันปาล์มเหลือจากปฏิกิริยามากขึ้น หลังจากนั้นดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมันเท่ากับ 6:1 เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง โดยภาวะที่ 3 ชั่วโมงเอสเทอร์ฟิเคชัน แล้วตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ค่าความเป็นกรดมีค่าต่ำกว่า 0.5 มิลลิกรัมโพแทสเซียมต่อกรัมตัวอย่าง ภาวะที่เหมาะสมให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลร้อยละ 97.3 คือ 3 ชั่วโมงเอสเทอร์ฟิเคชัน อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมันมีค่าเท่ากับ 12:1 แล้วตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 1 ชั่วโมง

Singh และคณะ (2006) [26] ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ (Yield) ของ ไบโอดีเซล และการเกิดสบู่ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันคาโนลา (Canola oil) ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อไขมันต่าง ๆ โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมเมทอกไซด์ ( $\text{KOCH}_3$ ) และโซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{NaCOH}_3$ ) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอกไซด์ให้ผลได้ไบโอดีเซลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์ เนื่องจากตัวเริ่มปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือเมทอกไซด์ไอออน (Methoxide ion,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอกไซด์ให้ไอออนนี้โดยตรง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์ต้องทำปฏิกิริยากับเมทานอล ดังสมการ



ซึ่งจากสมการเห็นว่าน้ำเกิดขึ้น เกิดไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์กลายเป็นกรดไขมันอิสระ เมื่ออยู่ร่วมกับเบสที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดสบู่ขึ้น ทำให้ผลได้เมทิลเอสเทอร์ลดลง ลำดับของผลได้ไบโอดีเซล คือ  $\text{KOCH}_3 > \text{NaCOH}_3 > \text{KOH} > \text{NaOH}$  และลำดับของการเกิดสบู่ คือ  $\text{KOH} \gg \text{KOCH}_3 > \text{NaOH} > \text{NaCOH}_3$  ความแฉะที่พของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

เนื่องจากถูกใช้ไปกับปฏิกิริยาข้างเคียง และพบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันและการเกิดสบู่ เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น การเพิ่มปริมาณเมทานอลช่วยผลักดันปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันไปทางขวามากขึ้น ภาวะที่เหมาะสม ในงานวิจัยนี้คือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{KOH}$  ร้อยละโดยโมล เท่ากับ 0.2 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 4.5:1 ได้ผลได้ไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 95.8

### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้

1. ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) จากบริษัท ชุมพร อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน) มวลโมเลกุลของกรดไขมันอิสระในดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม มีค่าเท่ากับ 338.16 กรัมต่อกรัมโมล [1]
2. เมทานอล (Methanol, MeOH) ความเข้มข้นร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก, commercial grade
3. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก, commercial grade
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ต่อปริมาตร, commercial grade
5. ไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen) ภาควิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. เมมเบรนไคโตซาน 2 ชนิด ได้แก่ แบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง และแบบเนื้อแน่นเชื่อมขวาง ด้วยกรดซัลฟิวริก จากบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด

##### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Membrane reactor) ที่ประกอบขึ้นเองจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [2]
2. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) Edwards รุ่น RV3
3. ที่ควบแน่นสาร (Cold trap)
4. เครื่องควบแน่นสาร (Condenser)
5. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat)
6. เครื่องกวนสาร (Overhead stirrer) IKA รุ่น RW 20.n
7. ปั๊มรีดท่อ (Peristaltic pump) Cole-Parmer รุ่น U-07554-95

8. เครื่องให้ความร้อนและกวน (Hotplate and stirrer)
9. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)
10. เครื่องระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporator) Heidolph Model Laboroto 43

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) JEOL รุ่น JSM-6480 LV คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. เครื่องทดสอบวัสดุอเนกประสงค์ (Universal testing machine) LLOYD Instrument รุ่น LR 5k ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. เครื่องวัดมุมสัมผัส (Standard contact angle goniometer) Rame-hart Instrument รุ่น 200F1 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) Shimadzu GC-14B ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.4 การทดสอบลักษณะและสมบัติของเมมเบรน

#### 3.4.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology)

ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางของเมมเบรน ทั้ง 2 ชนิด ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

#### 3.4.2 การศึกษาลักษณะทางกลโดยทดสอบความต้านทานแรงดึงและร้อยละการยืด

ทดสอบความต้านทานแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด ตามมาตรฐาน ASTM D882 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting) โดยที่เป็นวิธีสำหรับทดสอบแผ่นพลาสติกที่มีความหนาน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร หรือฟิล์มพลาสติกที่มี

ความหนาไม่เกิน 0.25 มิลลิเมตร โดยเตรียมตัวอย่างที่ต้องการทดสอบในลักษณะสี่เหลี่ยมผืนผ้ามีขนาด 5×150 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.1(ก) และวัดความหนาของชิ้นงานด้วยไมโครมิเตอร์

ทดสอบตัวอย่างด้วยเครื่อง Universal testing machine ดังรูปที่ 3.1(ข) ภาวะในการทดสอบดังนี้

1. ความเร็วในการดึง มีค่าเท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที
2. ระยะของการจับชิ้นงาน มีค่าเท่ากับ 50 มิลลิเมตร
3. ค่าโหลดเซลล์ มีค่าเท่ากับ 100 นิวตัน



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.1 ทดสอบตัวอย่างด้วยเครื่อง Universal testing machine

(ก) ลักษณะตัวอย่างชิ้นงานทดสอบ (ข) เครื่อง Universal testing machine

### 3.4.3 การวัดมุมสัมผัส

วัดมุมสัมผัส (Contact angle) ด้วยวิธี Static sessile drop method โดยทำการตรึงตัวอย่างเมมเบรนกับกระจกสไลด์ ก่อนหยดน้ำลงบนเมมเบรนเพื่อวัดค่ามุมสัมผัส

### 3.4.4 การหาปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน (Water uptake)

วิธีหาปริมาณการดูดซับน้ำของเมมเบรน ดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างเมมเบรนขนาด 1×1 ตารางนิ้ว
2. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรน เป็นน้ำหนักเมมเบรนแห้ง
3. แช่ตัวอย่างเมมเบรนในน้ำ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เช็ดน้ำบริเวณผิวของเมมเบรนออกอย่างรวดเร็ว เพื่อไม่ให้ น้ำที่ถูกดูดซับในเมมเบรนระเหยไปก่อนนำไปชั่งน้ำหนัก เป็นน้ำหนักเมมเบรนเปียก
5. คำนวณปริมาณการดูดซับ ตามสมการที่ 3.1

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

หมายเหตุ การหาปริมาณการดูดซับเมทานอลบริสุทธิ์ ใช้วิธีเดียวกันแต่เปลี่ยนสารป้อนเป็นเมทานอล

### 3.4.5 การหาปริมาณการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Pure water permeability)

การหาปริมาณการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด ใช้ชุดทดสอบแบบแผ่นและ กรอบ (Plate and frame module) ดังรูปที่ 3.2 มีวิธีการทดสอบดังนี้

1. ตัดเมมเบรนเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38 มิลลิเมตร ประกอบเข้ากับหน้าแปลนแบบแผ่นและกรอบ เรียกว่าเซลล์เมมเบรน
2. ป้อนน้ำบริสุทธิ์ที่อัตราการป้อน 10 มิลลิเมตรต่อนาที เข้าไปในเซลล์เมมเบรน
3. ควบคุมความดันด้านสารป้อนที่ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยความดันด้านเพอร์มิเอตเท่ากับความดันบรรยากาศ
4. รอให้ปริมาณน้ำที่แพร่ผ่านเมมเบรนคงที่
5. จับเวลาและวัดปริมาณน้ำที่แพร่ผ่านเมมเบรน และคำนวณค่าฟลักซ์ตามสมการที่ 3.2



6. เปลี่ยนเมมเบรนในเซลล์เมมเบรนใหม่และควบคุมความดันด้านสารป้อนที่ 200 และ 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตามลำดับ และทำเช่นเดียวกับที่ความดันสารป้อน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

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

โดยที่  $J$  = ฟลักซ์ (ลิตร/ตารางเมตร/ชั่วโมง)

$Q$  = ปริมาณน้ำที่แพร่ผ่านเมมเบรน (ลิตร)

$A$  = พื้นที่ของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล (ตารางเมตร)

$\Delta t$  = เวลาที่เก็บเพอร์มิเอต (ชั่วโมง)



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.2 ชุดทดสอบแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module)

(ก) หน้าแปลนแบบแผ่นและกรอบ (ข) ชุดทดสอบแบบแผ่นและกรอบ

หมายเหตุ การหาปริมาณการแพร่ผ่านของเมทานอลบริสุทธิ์ ใช้วิธีเดียวกันแต่เปลี่ยนสารป้อนเป็นเมทานอล

### 3.4.6 การหาความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม (PFAD retention)

การหาความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด ใช้ชุดทดสอบแบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module) ดังรูปที่ 3.2 มีวิธีการทดสอบดังนี้

1. ตัดเมมเบรนเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38 มิลลิเมตร ประกอบเข้ากับหน้าแปลนแบบแผ่นและกรอบ เรียกว่าเซลล์เมมเบรน
2. ป้อนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่อัตราการป้อน 10 มิลลิเมตรต่อนาที เข้าไปในเซลล์เมมเบรน
3. ควบคุมความดันด้านสารป้อนที่ 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยมีความดันด้านเพอร์มิเอตเท่ากับความดันบรรยากาศ
4. รวบรวมปริมาณสารที่แพร่ผ่านเมมเบรนคงที่
5. หาความเข้มข้นขององค์ประกอบในด้านสารป้อนและด้านเพอร์มิเอต
6. คำนวณค่าความสามารถในการกักสาร (%R) ตามสมการที่ 3.3

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

โดยที่  $C_p$  = ความเข้มข้นขององค์ประกอบในเพอร์มิเอต (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

$C_f$  = ความเข้มข้นขององค์ประกอบในสารป้อน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

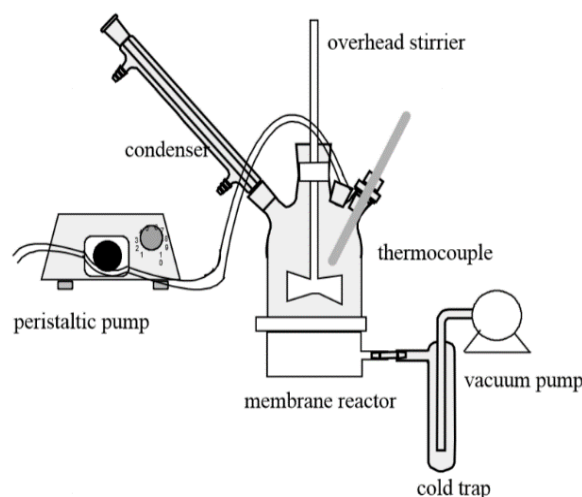
หมายเหตุ การหาความสามารถในการกักเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธีเดียวกันแต่เปลี่ยนสารป้อนเป็นเมทิลเอสเทอร์

### 3.5 วิธีการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังรูป 3.3 (ก) ต่อกันด้วยเซลล์เมมเบรน ส่วนเหนือเซลล์เมมเบรนเป็นส่วนของการดำเนินปฏิกิริยาเปลี่ยนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มเป็นเมทิลเอสเทอร์ มีปั๊มรีดท่อ (Peristaltic pump) สำหรับป้อนเมทานอลที่อัตราความเร็วต่าง ๆ กัน เครื่องควบคุมอุณหภูมิ ฉนวนความร้อน เครื่องควบแน่นสาร และเครื่องกวนสารประกอบอยู่ ข้างใต้เซลล์เมมเบรนต่อกับปั๊มสุญญากาศ เพื่อให้ผลิตภัณฑ์น้ำจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแพร่ผ่านเมมเบรนในรูปของไอน้ำ และถูกดักไว้ที่ที่ควบแน่นสาร (Cold trap) ซึ่งใช้ในโตรเจนเหลวเป็นสารทำความเย็น ดังรูปที่ 3.3 (ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

(ก) เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (ข) ชุดการทดลอง

การดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน มีขั้นตอนดังนี้

1. หลอมดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม
2. ผสมเมทานอล 1 ส่วน ของอัตราส่วนที่ทำการศึกษากับกรดซัลฟิวริก

3. เติมน้ำมันเครื่องในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อมีอุณหภูมิที่ต้องการ จึงเติมสารผสมเมทานอลกับกรดซัลฟิวริก และเปิดปั๊มสุญญากาศ
4. ป้อนเมทานอลส่วนที่เหลือด้วยปั๊มรีดท่อที่อัตราการป้อนที่ต้องการศึกษา
5. เก็บตัวอย่างน้ำมันตามระยะเวลาที่ต้องการ

วิธีการล้างตัวอย่างน้ำมัน มีขั้นตอนดังนี้

1. ทิ้งให้แยกน้ำมันเกิดการแยกชั้นในกรวยแยก โดยชั้นล่างเป็นไบโอดีเซล
2. ล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำอุ่น จนน้ำล้างใส
3. เขี่ยแยกเพื่อกำจัดน้ำที่เหลือจากการล้าง
4. กำจัดน้ำและเมทานอลส่วนที่เหลือด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน ที่ 80 องศาเซลเซียส

ตัวแปรที่ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโคซาน ได้แก่

1. อัตราการป้อนเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที) = 0 ถึง 85
2. อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล = 1:3 ถึง 1:24
3. ปริมาณกรดซัลฟิวริก (ร้อยละโดยน้ำหนัก) = 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0
4. อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส) = 50 และ 60
5. เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง) = 1 ถึง 6

วิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อเลือกภาวะที่เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยที่สุด มาดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนต่อเนื่องไปโดยไม่มีกรล้างผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ศึกษาตัวแปรของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ณ อุณหภูมิที่เหมาะสมจากขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้แก่

1. อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล = 1:0 ถึง 1:15
2. ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก) = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
3. เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง) = 1 ถึง 2

### 3.6 การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ตามมาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศไทย ประกาศโดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน [3] ได้แก่

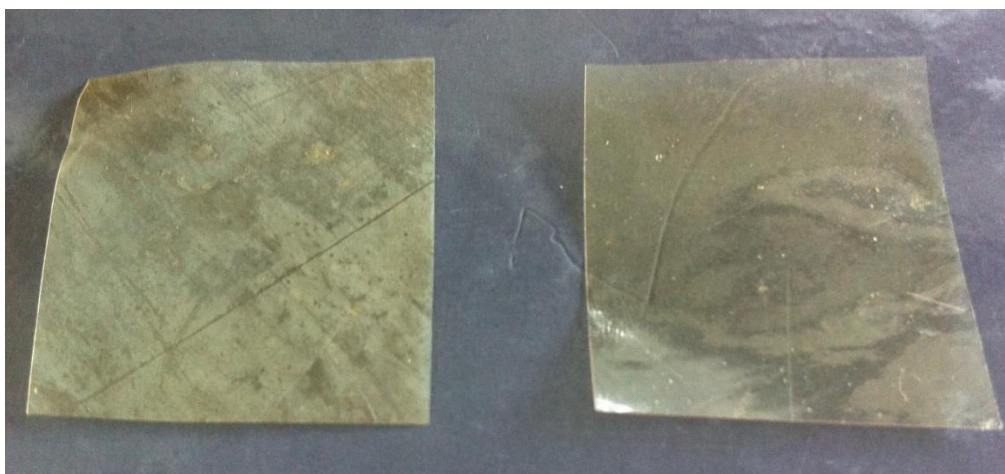
1. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) ตามมาตรฐาน EN 14103
2. ค่าไอโอดีน (Iodine value) ตามมาตรฐาน EN 14111
3. ค่าความเป็นกรด (Acid value) ตามมาตรฐาน ASTM D664
4. ความหนืด (Viscosity) ตามมาตรฐาน ASTM D445
5. จุดวาบไฟ (Flash point) ตามมาตรฐาน ASTM D93
6. จุดขุ่น (Cloud point) ตามมาตรฐาน ASTM D2500
7. จุดไหลเท (Pour point) ตามมาตรฐาน ASTM D97

## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและวิจารณ์ผลการศึกษา

#### 4.1 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซาน

เมมเบรนไคโตซานเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ แบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง และแบบเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก มีลักษณะทางกายภาพ ดังรูปที่ 4.1 โดยมีสีเหลืองนวล เนื่องจากองค์ประกอบโปรตีนเชิงซ้อนแคโรทีนอยด์ชนิดแอสตาแซนทีน (Astaxanthin) [27] โปรตีนเชิงซ้อนนี้จะเกิดการเสถียรภาพธรรมชาติที่อุณหภูมิสูง และความเป็นกรด-เบสที่สูงหรือต่ำเกินไป เกิดเป็นสีเหลืองส้ม โดยเป็นสารประกอบเชิงซ้อนพบในเปลือกกุ้ง ซึ่งเป็นวัตถุดิบของเกล็ดไคโตซานที่นำมาเตรียมเป็นเมมเบรน แต่แบบเนื้อแน่นเชื่อมขวางมีความโปร่งใสมากกว่าและแข็งกระด้างมากกว่า



(ก)

(ข)

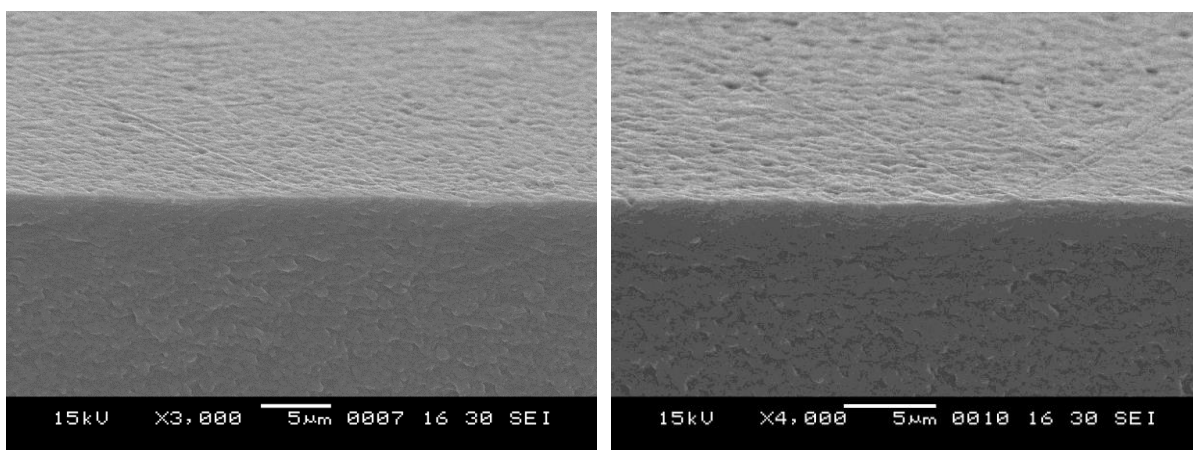
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของแผ่นเมมเบรนไคโตซาน

(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง

(ข) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

#### 4.1.1 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยา

ลักษณะสัณฐานวิทยาของเมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่า เมมเบรนทั้ง 2 ชนิด เป็นแบบเนื้อแน่นจริง โดยไม่เห็นรูพรุนหรือช่องว่างตลอดภาคตัดขวาง แต่เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกมีโครงสร้างเนื้ออัดแน่นมากกว่า คาดว่าเนื่องจากการเชื่อมของหมู่เอมีนที่เป็นบวกในสายโซ่พอลิเมอร์คนละสายโซ่เข้าด้วยกันด้วยพันธะไอออนิกของหมู่ซัลเฟตที่เป็นลบ เกิดเป็นโครงร่างแห ในขณะที่เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางเป็นสายโซ่ตรงที่มีหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่เอมีนในโครงสร้าง ดังรูปที่ 4.3



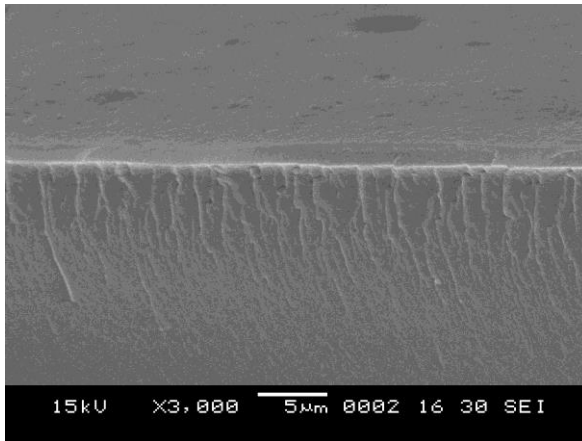
(ก)

(ข)

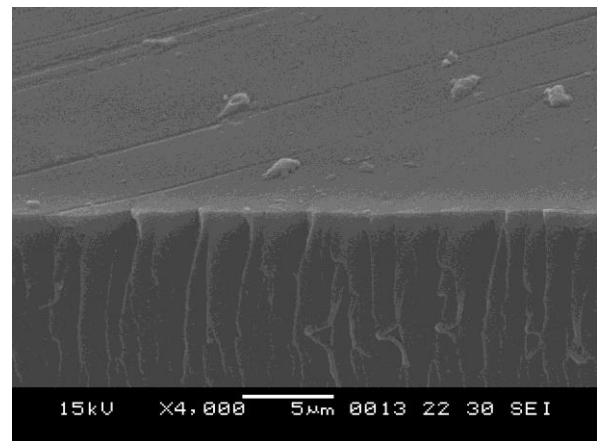
รูปที่ 4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางของเมมเบรนไคโตซาน

(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางที่กำลังขยาย 3000 เท่า

(ข) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางที่กำลังขยาย 4000 เท่า



(ค)

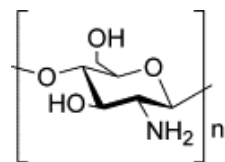


(ง)

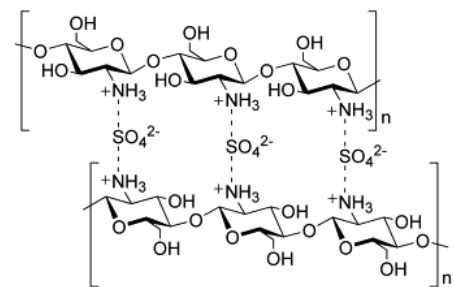
รูปที่ 4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางของเมมเบรนไคโตซาน(ต่อ)

(ค) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกที่กำลังขยาย 3000 เท่า

(ง) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกที่กำลังขยาย 4000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.3 โครงสร้างของเมมเบรนไคโตซาน

(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง

(ข) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

#### 4.1.2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล

ความหนาของเมมเบรนไม่เชื่อมขวางและเมมเบรนเชื่อมขวางในงานวิจัยนี้เท่ากับ  $49 \pm 0.8$  และ  $37 \pm 0.9$  ไมครอน ตามลำดับ ผลการทดสอบความต้านทานแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนตามมาตรฐาน ASTM D882 พบว่า ความต้านทานแรงดึงของเมมเบรนไม่เชื่อมขวางและเมมเบรนเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $75.9 \pm 3.6$  และ  $84.0 \pm 2.4$  เมกะปาสคาล ตามลำดับ ค่าร้อยละการยืดของเมมเบรนไม่เชื่อมขวาง และเมมเบรนเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับร้อยละ  $9.7 \pm 1.4$  และ  $6.6 \pm 0.9$



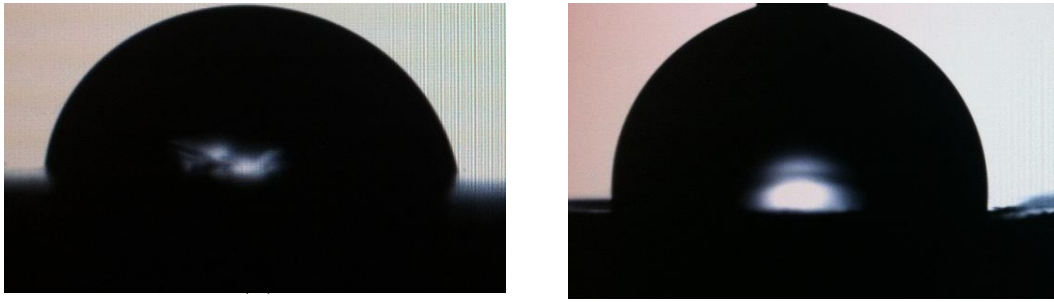
ตามลำดับ ตามตารางที่ 4.1 แสดงว่า เมมเบรนเชื่อมขวางทนแรงดึงได้มากกว่าแต่ยืดได้น้อยกว่า เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ที่เห็นการอัดแน่นของเนื้อพอลิเมอร์ที่มากกว่าของเมมเบรนเชื่อมขวาง ส่งผลให้เมมเบรนชนิดนี้มีความแข็งแรงในการทนแรงดึงได้มากกว่า และโดยปกติวัสดุที่ทนแรงดึงได้สูงย่อมมีสมบัติร้อยละการยืดที่ต่ำ

ตารางที่ 4.1 ความต้านทานแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนไคโตซาน

ชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ASTM D882	
		ความต้านทานแรงดึง (MPa)	ร้อยละการยืด
ไม่เชื่อมขวาง	49 $\pm$ 0.8	75.9 $\pm$ 3.6	9.7 $\pm$ 1.4
เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก	37 $\pm$ 0.9	84.0 $\pm$ 2.4	6.6 $\pm$ 0.9

#### 4.1.3 ผลการทดสอบความชอบน้ำของเมมเบรน

วิธีตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ปริมาณการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ (Pure water uptake) ค่ามุมสัมผัส (Contact angle) และค่าการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ (Pure water permeability) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า ปริมาณการดูดซับน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไม่เชื่อมขวางและเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ 0.94 $\pm$ 0.035 และ 0.70 $\pm$ 0.035 กรัม/กรัม ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่า เมมเบรนไม่เชื่อมขวางมีความชอบน้ำมากกว่าเมมเบรนเชื่อมขวาง จึงสามารถดูดซับน้ำไว้ในเนื้อเมมเบรนได้มากกว่า จากภาพถ่ายหยดน้ำบนเมมเบรน ดังรูปที่ 4.4 วัดค่ามุมสัมผัสของเมมเบรนทั้งสองได้เท่ากับ 79.4 $\pm$ 1.4 และ 95.2 $\pm$ 1.3 โดยค่ามุมสัมผัสที่น้อยกว่าบ่งชี้ว่ามีความชอบน้ำที่มากกว่า สอดคล้องกับค่าปริมาณการดูดซับน้ำข้างต้น เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่เอมีนซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้ว จึงชอบโมเลกุลน้ำซึ่งมีขั้วเช่นกัน แต่การเชื่อมขวางทำให้หมู่เอมีนที่ชอบน้ำลดลง เพราะถูกใช้ไปในการสร้างพันธะกับหมู่ซัลเฟตของกรดซัลฟิวริก ความชอบน้ำจึงลดลงสอดคล้องกับสมบัติการแพร่ผ่านของน้ำบริสุทธิ์ที่เท่ากับค่าความชันของกราฟพล็อตระหว่างค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์กับความดัน ดังรูปที่ 4.5 ของเมมเบรนไม่เชื่อมขวางและเมมเบรนเชื่อมขวาง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.007 และ 0.006 l/h $\cdot$ m<sup>2</sup>-psi ตามลำดับ จากผลการศึกษาสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนที่ได้ทั้ง 3 วิธี ให้ผลสอดคล้องกันว่าเมมเบรนไม่เชื่อมขวางมีความชอบน้ำมากกว่าเมมเบรนเชื่อมขวาง

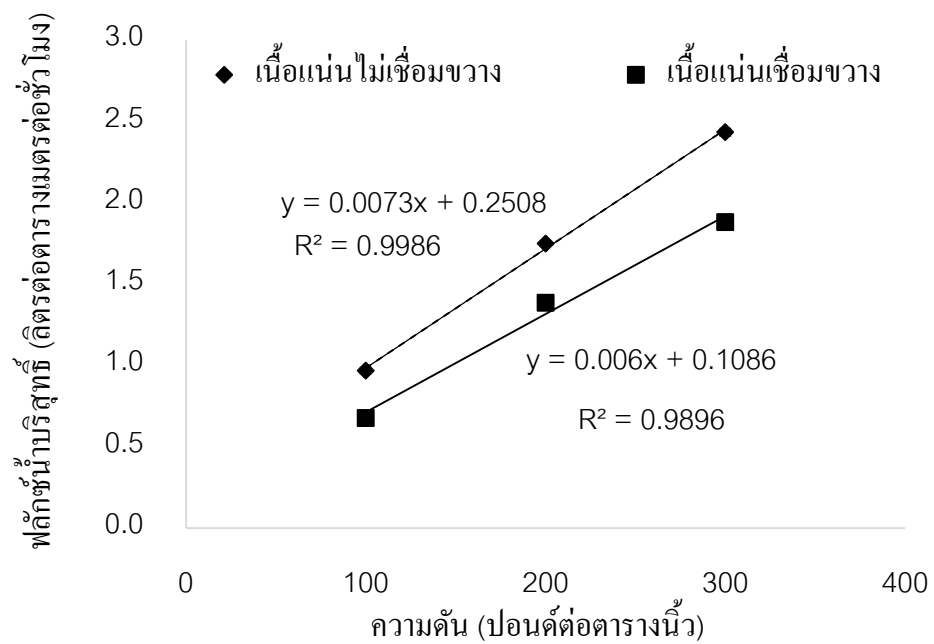


รูปที่ 4.4 ลักษณะหยดน้ำบนผิวเมมเบรนในการวัดค่ามุมสัมผัส

(ก) เมมเบรนเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง (ข) เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก

ตารางที่ 4.2 สมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนไคโตซาน

ชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น	ปริมาณการดูดซับน้ำ (g/g)	ค่ามุมสัมผัส (°)	ค่าการแพร่ผ่านของน้ำ (l/h·m <sup>2</sup> -psi)
ไม่เชื่อมขวาง	0.94±0.035	79.4±1.4	0.007
เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก	0.70±0.035	95.2±1.3	0.006



รูปที่ 4.5 ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนไคโตซานที่ความดันต่าง ๆ

#### 4.1.4 ผลการทดสอบปริมาณการดูดซับเมทานอลและค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล

เนื่องจากในของผสมปฏิกิริยามีเมทานอลเป็นสารทำปฏิกิริยาหลักที่สำคัญ หากเกิดการสูญเสียของเมทานอลจากการดูดซับไว้ในเมมเบรนและแพร่ผ่านเมมเบรนไปได้ จะทำให้สมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ลดลง จึงต้องทดสอบสมบัติการดูดซับและการแพร่ผ่านของเมทานอล ซึ่งผลการทดสอบปริมาณการดูดซับเมทานอลบริสุทธิ์ของเมมเบรนไม่เชื่อมขวางและเมมเบรนเชื่อมขวางพบว่า มีค่าเท่ากับ  $0.06 \pm 0.01$  และ  $0.04 \pm 0.01$  กรัม/กรัม ตามลำดับ ซึ่งน้อยมากทำให้ไม่ได้ฟลักซ์ผ่านออกจากเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด ที่ความดันขับ (Driving force) ในช่วง 100 – 300 ปอนด์/ตร.นิ้ว ทำให้ได้ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลบริสุทธิ์เท่ากับ  $0.0 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2\text{-psi}$  ตามตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณการดูดซับเมทานอลบริสุทธิ์และค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลบริสุทธิ์

ชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น	ปริมาณการดูดซับเมทานอล (g/g)	ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล ( $\text{l/h}\cdot\text{m}^2\text{-psi}$ )
ไม่เชื่อมขวาง	$0.06 \pm 0.01$	0.0
เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก	$0.04 \pm 0.01$	0.0

#### 4.1.5 ผลการทดสอบความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์

ทั้งดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ก็ต้องไม่ให้เกิดการสูญเสียจากการแพร่ผ่านเมมเบรนเช่นกัน ซึ่งผลการทดสอบความสามารถในการกักดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด พบว่า มีค่าเท่ากับร้อยละ  $100 \pm 0.0$  ดังตารางที่ 4.4 จึงมั่นใจได้ว่าไม่เกิดการสูญเสียทั้งดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์จากการแพร่ผ่านเมมเบรน

ตารางที่ 4.4 ค่าร้อยละการกักกันดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์

ชนิดเมมเบรนโคโคซานเนื้อแน่น	ร้อยละการกักกัน (%R)	
	ดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์ม	เมทิลเอสเทอร์
ไม่เชื่อมขวาง	100±0.0	100±0.0
เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก	100±0.0	100±0.0

#### 4.2 ผลการศึกษาตัวแปรของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์

##### เมมเบรน

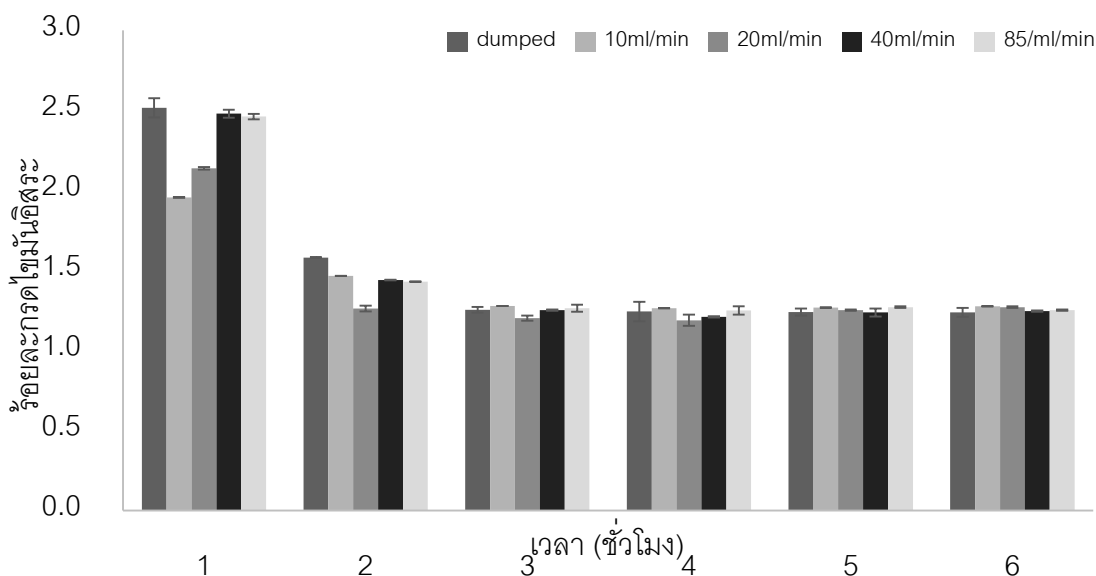
ตัวแปรที่มีผลต่อการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ มีดังนี้

- 1) อัตราการป้อนเมทานอล เนื่องจากผลิตภัณฑ์น้ำสามารถเกิดขึ้นได้ทันที เมื่อมีการป้อนเมทานอลเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มอยู่ แต่เมมเบรนมีความสามารถดึงน้ำออกได้จำกัด ฉะนั้นการป้อนเมทานอลที่เดียวหรือด้วยอัตราที่สูงเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้
- 2) อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล เนื่องจากมีผลต่อปฏิกิริยาโดยตรง
- 3) ปริมาณกรดซัลฟิวริกซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการลดปริมาณการใช้ลงเพื่อประโยชน์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกันไปโดยไม่ต้องมีขั้นตอนการล้างกรดที่เหลืออยู่ออก
- 4) ถึงแม้เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือที่ 60°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิใกล้จุดเดือดของเมทานอล (64.7°C) เนื่องจากการดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้กรดไขมันอิสระเข้ากับเมทานอลได้มากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจึงดำเนินไปทางขวามากขึ้น แต่งานวิจัยนี้ยังคงศึกษาผลของอุณหภูมิเพื่อยืนยันว่าสามารถใช้เมมเบรน ณ อุณหภูมิดังกล่าวได้โดยไม่มีผลเสียใด ๆ
- 5) ผลของระยะเวลาการดำเนินปฏิกิริยา เพื่อหาระยะเวลาการดำเนินปฏิกิริยาที่เหมาะสม

- 6) ชนิดของเมมเบรน ซึ่งจากผลการศึกษาในหัวข้อ 4.1.3 พบว่าเมมเบรนไม่เชื่อมขวางมีความชอบน้ำมากกว่า ซึ่งน่าจะเป็นชนิดที่เหมาะสมกับการนำมาใช้ในปฏิกรณ์เมมเบรนโคไตซาน แต่ก็ควรศึกษาเพื่อยืนยันผล

#### 4.2.1 ผลของอัตราการป้อนเมทานอล

ผลของอัตราการป้อนเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคไตซานขนาด 2 ลิตร แผ่นเมมเบรนมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 9 เซนติเมตร ดังรูปที่ 4.6 จะเห็นว่าอัตราการป้อนเมทานอลมีผลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางภายในชั่วโมงแรกของการดำเนินปฏิริยาอย่างมาก โดยที่อัตราการป้อนเมทานอลมากกว่า 40 มิลลิลิตรต่อนาที ให้ผลเสมือนหนึ่งการเทเมทานอลลงในปฏิกรณ์ทีเดียว โดยคาดว่าจะมีการดึงผลิตภัณฑ์น้ำออกไม่ทันกับปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำที่เกิดขึ้น จึงเกิดปฏิริยาย้อนกลับ ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่จึงสูงใกล้เคียงกัน แต่ที่อัตราการป้อนเมทานอลต่ำ ๆ เท่ากับ 10 มิลลิลิตรต่อนาที คาดว่าเมมเบรนสามารถดึงผลิตภัณฑ์น้ำออกได้พอดีกับปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำที่เกิดขึ้น ทำให้เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำสุดเท่ากับร้อยละ  $1.96 \pm 0.10$  โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถดำเนินปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันต่อไปได้ แต่หากให้ปฏิริยาดำเนินต่อไปกลับพบว่าอัตราการป้อนเมทานอลที่ 20 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นอัตราการป้อนที่เหมาะสมที่สุด โดยภายใน 2 ชั่วโมง สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระเหลือต่ำสุด เท่ากับร้อยละ  $1.26 \pm 0.02$  โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ต่ำสุดของปฏิกรณ์เมมเบรนโคไตซานเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางในภาวะการดำเนินการแบบแบตช์ (Batch operation) ตามงานวิจัยนี้ ขณะที่อัตราการป้อนเมทานอลอื่น ๆ ต้องใช้เวลามากกว่า 3 ชั่วโมง จึงจะเหลือปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำสุดเท่ากับ  $1.25 \pm 0.02$  โดยน้ำหนัก

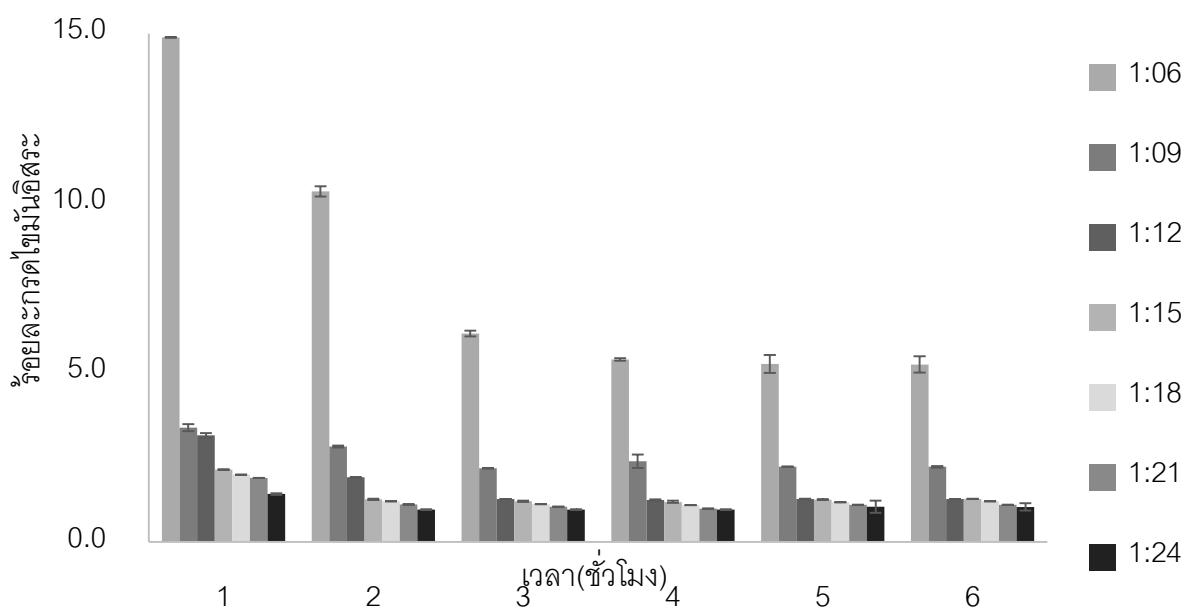


รูปที่ 4.6 ผลของอัตราการป้อนเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:15 ปริมาณ กรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°ซ

#### 4.2.2 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล

ปริมาณเมทานอลที่จำเป็นเพื่อการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต้องมากกว่า 1:9 ดังรูปที่ 4.7 เนื่องจากที่อัตราส่วนต่ำกว่านี้เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์มากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก โดยที่อัตราส่วน 1:24 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากเหลือปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำสุดร้อยละ  $1.42 \pm 0.02$  โดยน้ำหนัก ภายในชั่วโมงแรกของการดำเนินปฏิกิริยา และลดลงเหลือต่ำสุดเท่ากับ  $0.99 \pm 0.04$  โดยน้ำหนัก ภายในชั่วโมงที่ 2 แต่อีกทางเลือกหนึ่งเพื่อลดปริมาณการใช้เมทานอลลง อาจเลือกให้ดำเนินปฏิกิริยานานขึ้นภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง โดยยังคงมีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ไม่มากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก โดยอาจเลือกอัตราส่วนที่ 1:15 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมได้ โดยเหลือปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ  $1.23 \pm 0.04$  โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามจากแนวความคิดที่กล่าวไว้ในบทที่ 1 ที่ต้องการลดปริมาณ

กรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยที่สุดตั้งแต่ในขั้นตอนปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชันจึงเลือกอัตราส่วน 1:24 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด เพื่อใช้ศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ต่อไป



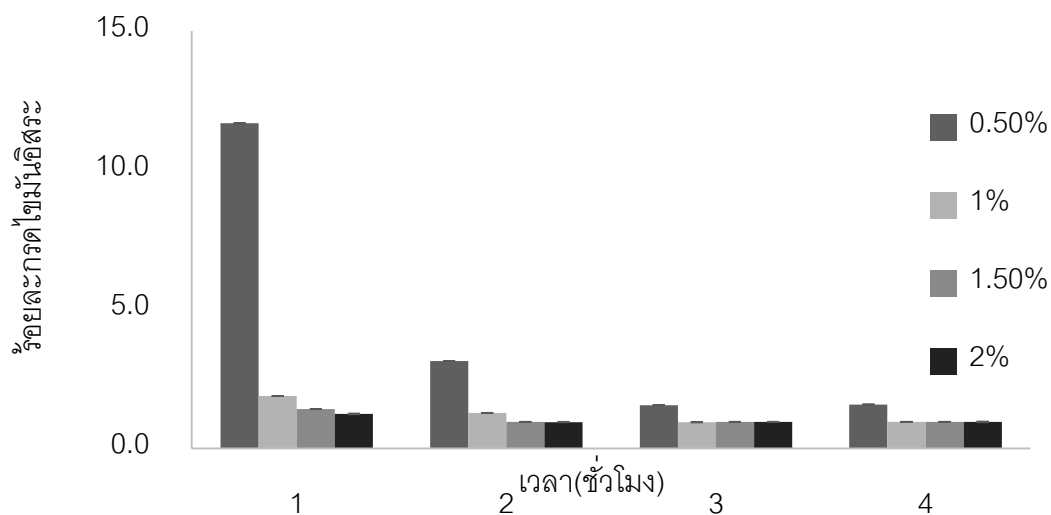
รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60<sup>o</sup>ซ

อนึ่งที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:3 เมื่อผ่านการล้างตัวอย่างแล้ว พบว่า ตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนจึงไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยเทคนิคไทเทรชันได้

#### 4.2.3 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก

ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่จำเป็นเพื่อการดำเนินปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชันต้องมากกว่าร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.8 เนื่องจากสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระจาก  $87.07 \pm 1.30\%$  เหลือร้อยละ  $1.89 \pm 0.04$  โดยน้ำหนัก ภายใน 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกันหากเลือกใช้แนวความคิดที่ต้องการลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยที่สุดและใช้ปริมาณกรดน้อยที่สุด ปริมาณกรด

ซัลฟิวริกที่เหมาะสมควรเป็นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก เพราะสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระเหลือต่ำสุดเท่ากับร้อยละ  $0.96 \pm 0.00$  โดยน้ำหนัก ภายใน 2 ชั่วโมง

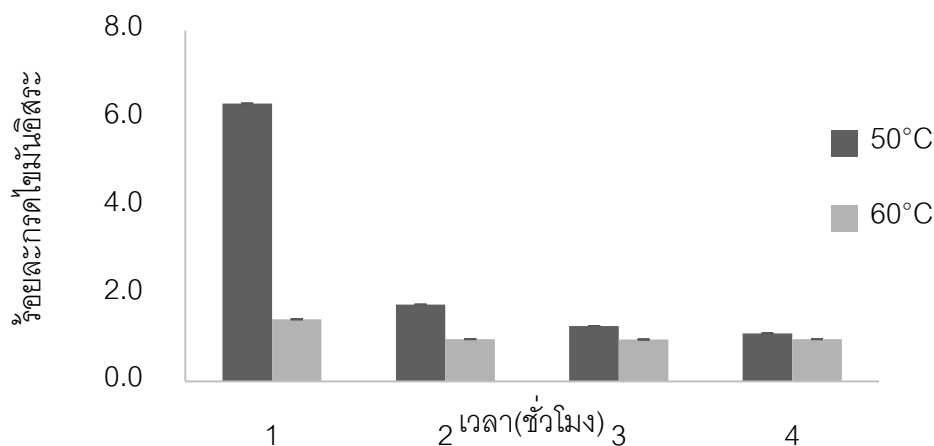


รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และอุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$

#### 4.2.4 ผลของอุณหภูมิ

ผลการศึกษาดังรูปที่ 4.9 แสดงว่า สามารถใช้เมมเบรนไคโตซานดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  ได้ผลดี โดยสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระเหลือร้อยละ  $1.42 \pm 0.02$  โดยน้ำหนัก ภายใน 1 ชั่วโมง และเหลือต่ำสุดเท่ากับร้อยละ  $0.96 \pm 0.00$  โดยน้ำหนัก ภายใน 2 ชั่วโมง





รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละกรดไขมันเอสเตอร์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก

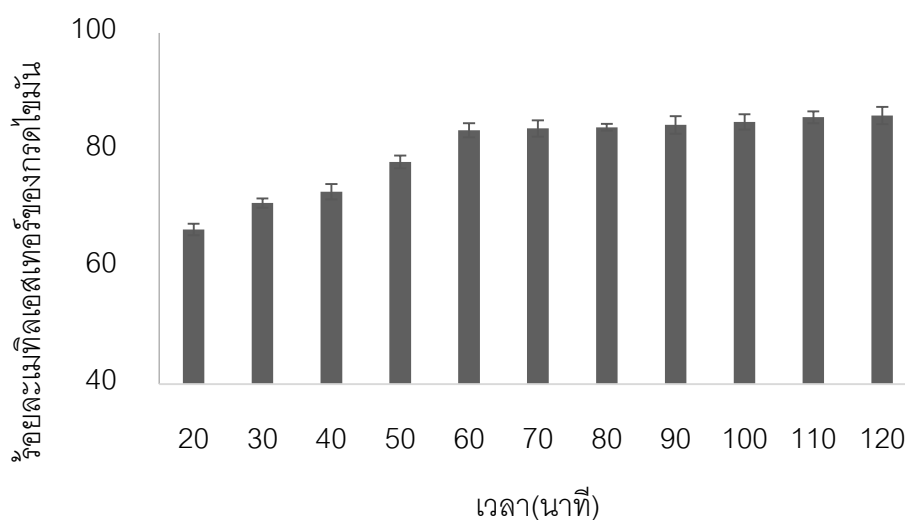
#### 4.2.5 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเตอร์กับระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยา

จากผลการศึกษาข้างต้น กล่าวได้ว่า การดำเนินปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโคซานเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางสิ้นสุดได้ภายในเวลา 2 ชั่วโมง ในแง่เหลือปริมาณกรดไขมันเอสเตอร์ต่ำสุด ในหัวข้อนี้จะได้พิจารณาการเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเตอร์ละเอียดทุก ๆ 10 นาที ณ ภาวะที่เหมาะสมซึ่งได้จากผลการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้านี้ ดังรูปที่ 4.10 ซึ่งพบว่าได้ปริมาณเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันเท่ากับร้อยละ  $66.4 \pm 1.0$  โดยน้ำหนัก ภายในเวลา 20 นาทีแรกของการดำเนินปฏิกิริยา และสามารถหยุดการดำเนินปฏิกิริยาได้ภายใน 1 ชั่วโมง เนื่องจากปริมาณเมทิลเอสเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักตั้งแต่ 1 ชั่วโมง จนถึง 2 ชั่วโมง เท่ากับร้อยละ  $84.5 \pm 0.3$  โดยน้ำหนัก และหากดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบ 2 ชั่วโมง จะได้ปริมาณเมทิลเอสเตอร์เท่ากับร้อยละ  $85.9 \pm 1.5$  โดยน้ำหนัก

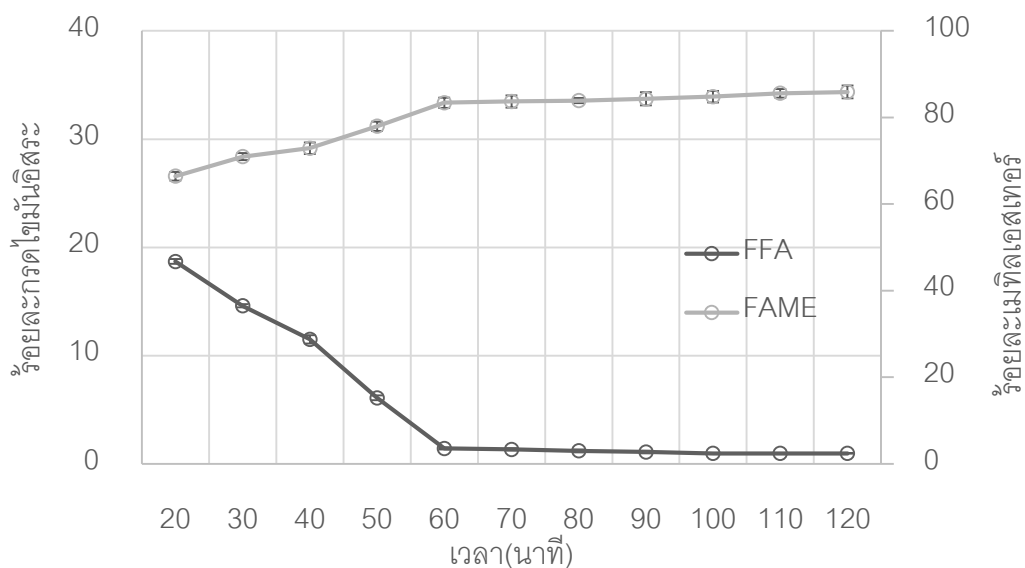
รูปที่ 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเตอร์คู่กับปริมาณกรดไขมันเอสเตอร์ที่เหลืออยู่ ซึ่งให้ผลสอดคล้องกันที่สามารถหยุดการดำเนินปฏิกิริยาได้ภายใน 1 ชั่วโมง โดยปริมาณกรดไขมันเอสเตอร์ที่เหลืออยู่ตั้งแต่ 1 ชั่วโมง จนถึง 2 ชั่วโมง เท่ากับร้อยละ

$1.13 \pm 0.19$  โดยน้ำหนัก และหากดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบ 2 ชั่วโมง จะมีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่เท่ากับร้อยละ  $0.96 \pm 0.00$  โดยน้ำหนัก

อนึ่งตัวอย่างที่ 10 นาที ไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยเทคนิคไทเทรชันได้ เนื่องจากเกิดปัญหาการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่างเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ดังนั้นจึงไม่ได้วิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วย



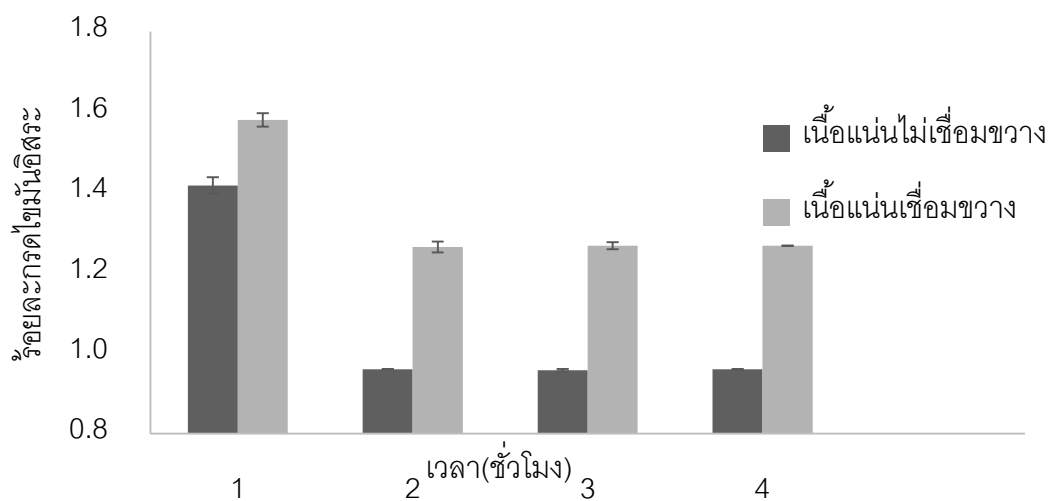
รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ ณ เวลาต่าง ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ ณ เวลาต่าง ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°C

#### 4.2.6 ผลของชนิดเมมเบรนที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์

เมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางให้ผลในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากกว่าเมมเบรนเชื่อมขวางตามที่คาดหมาย ดังรูปที่ 4.12 โดยที่ชั่วโมงแรกของการดำเนินปฏิกิริยา ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในปฏิกรณ์เมมเบรนเชื่อมขวางสูงกว่าในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางร้อยละ 10.3 แต่ความแตกต่างนี้เพิ่มขึ้น 2 เท่า เป็นประมาณร้อยละ 24 ตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 เป็นต้นไป อย่างไรก็ตามเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 2 ตั้งแต่ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยา ณ ภาวะการดำเนินปฏิกิริยาที่เหมาะสมซึ่งได้จากผลการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้า



รูปที่ 4.12 ผลของชนิดเมมเบรนต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไคโตซานเนื้อแน่นที่ อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลต กรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°ซ

#### 4.3 ผลการศึกษาการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

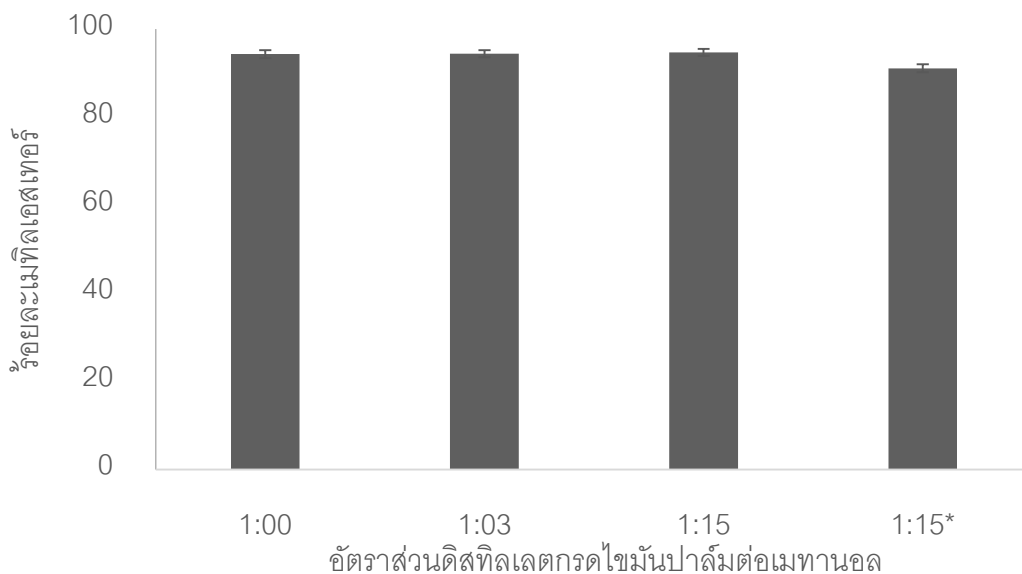
จากผลการศึกษาภาวะการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในหัวข้อก่อนหน้านี้ สรุปภาวะที่เหมาะสมได้ว่า ใช้เมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ  $85.9 \pm 1.5$  และมีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่เท่ากับร้อยละ  $0.96 \pm 0.00$  จึงได้ดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะดังกล่าวข้างต้นต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อศึกษาผลของตัวแปร ดังนี้

- 1) ผลของปริมาณเมทานอลต่อการเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ เพื่อหาปริมาณภาวะที่เหมาะสมต่อการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากมีสมมติฐานว่า ปริมาณเมทานอลที่ได้ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีมากเกินไป และน่าจะมีเหลือพอสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

- 2) ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อการเพิ่มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ เพื่อหาปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมต่อการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
- 3) การหาระยะเวลาการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม

#### 4.3.1 ผลของปริมาณเมทานอลในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ผลการศึกษา ดังรูปที่ 4.13 พบว่า ในกรณีไม่เติมเมทานอลเพิ่ม ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์หลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 1 ชั่วโมง เพิ่มขึ้นจากร้อยละ  $85.9 \pm 1.5$  ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นร้อยละ  $94.3 \pm 0.9$  แต่เมื่อป้อนเมทานอลเพิ่มในปริมาณที่คิดเป็นอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:3 ด้วยอัตรา 20 มิลลิลิตรต่อนาที่พบว่าปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ได้เท่ากับร้อยละ  $94.4 \pm 0.8$  หรือเมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลเข้าไปอีกคิดเป็นอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:15 ปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ได้เท่ากับร้อยละ  $94.7 \pm 0.8$  แสดงว่าปริมาณเมทานอลจากขั้นตอนเอสเทอร์ฟิเคชันมีเหลือมากพอสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนั้นยังพบว่าการมีขั้นตอนการล้างระหว่างกลางกลับเป็นผลเสียต่อการผลิตไบโอดีเซล โดยต้องเติมเมทานอลเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทำให้ต้นทุนการผลิตเพิ่มขึ้น และได้ปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเพียงร้อยละ  $91.1 \pm 0.9$  เนื่องจากอาจมีการสูญเสียของกรดไขมันอิสระและการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์จากขั้นตอนการล้าง ปริมาณเมทานอลที่ต้องการเพื่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทางทฤษฎีตามสมการคือ 4 เท่าของกรดไขมันในวัตถุดิบ แต่ในทางปฏิบัติต้องใช้ปริมาณเมทานอลมากเกินไป เช่น งานวิจัยของ Hayyan และคณะ [24] ดังกล่าวในบทที่ 2 ต้องใช้ปริมาณเมทานอลมากถึง 8 เท่าของน้ำมัน ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และอีก 10 เท่าของน้ำมัน ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน รวมเป็น 18 เท่าของน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระเพียงร้อยละ 23.2 โดยน้ำหนัก แต่ในงานวิจัยนี้ใช้เมทานอล รวมเป็น 24 เท่าของน้ำมันที่กรดไขมันอิสระถึงร้อยละ 87.1 โดยน้ำหนัก



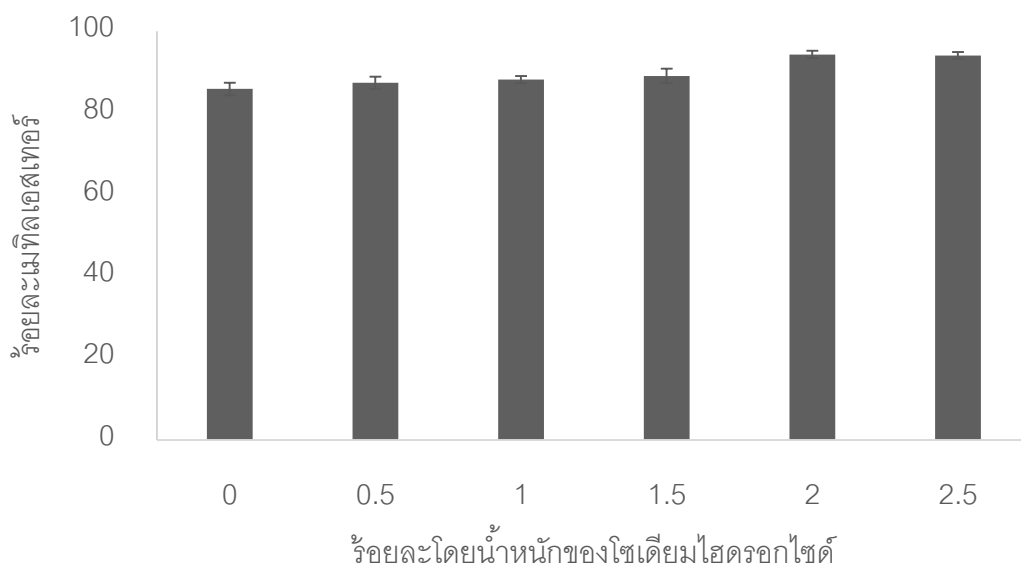
รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60°C

หมายเหตุ 1:15\* หมายถึง กรณีให้มีขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนเอสเตอร์ฟิเคชันก่อนดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน

#### 4.3.2 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์

ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมต่อการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน ดังรูปที่ 4.14 เท่ากับร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก โดยได้ร้อยละปริมาณเมทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.9±1.5 ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันเป็นร้อยละ 94.3±0.9 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ได้ปริมาณเมทิลเอสเตอร์เท่ากับร้อยละ 94.1±0.8 และหากใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์น้อยเกินไป เช่นที่ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ได้ปริมาณเมทิลเอสเตอร์ต่ำเพียงร้อยละ 89.1±1.8 ทั้งนี้อธิบายได้ว่า โซเดียมไฮดรอกไซด์เปลี่ยนเป็นอนุมูลเมทอกไซด์ (Methoxide radicals,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน แต่หากมีหมู่ไฮดรอกไซด์มากเกินไป ทำให้มีปริมาณน้ำจากปฏิกิริยาการเกิดอนุมูลเมทอกไซด์

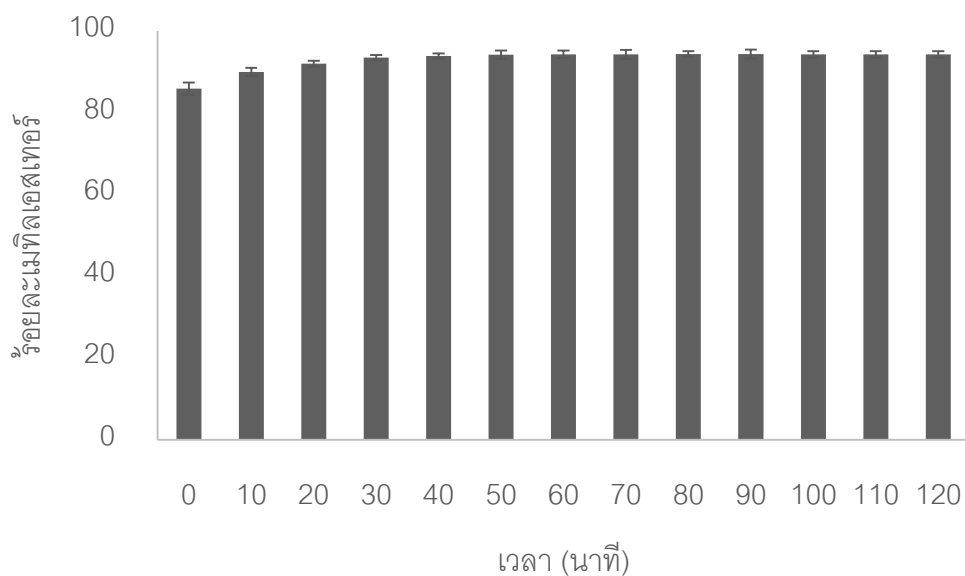
$(\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O})$  มากด้วย ซึ่งสามารถเกิดไฮโดรไลซิสเป็นกรดไขมันอิสระ และเกิดเป็นสบู่ในที่สุด



รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง โดยไม่เติมเมทานอลเพิ่ม ที่อุณหภูมิ 60°C

#### 4.3.3 ผลการศึกษาการหาระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม

รูปที่ 4.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ณ ภาวะที่เหมาะสม ที่ศึกษาได้ข้างต้นของทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า ปริมาณเอสเทอร์เพิ่มขึ้นในช่วง 30 นาทีแรก และเริ่มคงที่ที่นาทีที่ 50 ฉะนั้นระยะเวลาการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมคือ 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์  
 เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์  
 เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม

#### 4.4 ผลการทดสอบสมบัติเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมได้

สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ ดังตารางที่ 4.5 แสดงว่า คุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่เตรียม  
 ได้ใน งานวิจัยนี้ดีกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ทั้งในแง่ของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่สูงขึ้น ค่าความเป็น  
 กรดที่ต่ำลง ความหนืดไคเนมาติกที่ต่ำลงอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานทั้งของประเทศไทยและ ASTM จุด  
 ไหลเทและจุดขุ่นที่ต่ำลง แต่ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้เท่ากับร้อยละ  $94.3 \pm 0.9$  ยังคงต่ำกว่า  
 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทยซึ่งอิงตามมาตรฐานยุโรป (ขั้นต่ำ 96.5) และค่าความ  
 เป็นกรดซึ่งได้เท่ากับ 1.1 มก/ก ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐาน (ขั้นสูง 0.5) ซึ่งต้องแก้ไขปรับปรุงใน  
 งานวิจัยต่อยอดต่อไป



ตารางที่ 4.5 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมได้

สมบัติ	วิธีทดสอบ	มาตรฐาน		งานวิจัย [1]	งานวิจัย [2]	งานวิจัยนี้
		ประเทศไทย	ASTM D6751-02			
เมทิลเอสเทอร์	EN 14103	ขั้นต่ำ 96.5	-	90.02	93.2	94.3
ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	ASTM D664	ขั้นสูง 0.5	ขั้นสูง 0.8	-	3.9	1.1
จุดวาบไฟ (°C)	ASTM D93	ขั้นต่ำ 120	ขั้นต่ำ 120	174	174	177
ความหนืด ไคเนมาติกที่ 37.8°C (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D445	3.5-5.0	1.9-6.0	5.61	6.4	4.8
จุดไหลเท (°C)	ASTM D97	-	-15 ถึง 10	12.25	12	10
จุดขุ่น (°C)	ASTM D2500	-	-3 ถึง 12	24.5	20	18.2
ค่าไอโอดีน (g Iodine/100g)	EN 14111	ขั้นสูง 120	-	-	38.8	53

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

##### 5.1.1 สมบัติของเมมเบรนไคโตซาน

เมมเบรนไคโตซานเชิงพาณิชย์ 2 ชนิด ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแบบเนื้อแน่นไม่เห็นรูพรุนหรือช่องว่างตลอดภาคตัดขวาง แต่เมมเบรนเนื้อแน่นเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกมีโครงสร้างเนื้ออัดแน่นมากกว่า มีสมบัติต่างดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สมบัติของเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น

พารามิเตอร์	หน่วย	ชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น	
		ไม่เชื่อมขวาง	เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก
ความหนา	ไมครอน	49±0.8	37±0.9
ความต้านทานแรงดึง	เมกะปาสคาล	75.9±3.6	84.0±2.4
ร้อยละการยืด	%	9.7±1.4	6.6±0.9
ปริมาณการดูดซับน้ำ	กรัม/กรัม	0.94±0.035	0.70±0.035
ค่ามอดุลัส	องศา	79.4±1.4	95.2±1.3
ค่าการแพร่ผ่านของน้ำ	l/h·m <sup>2</sup> -psi	0.007	0.006
ปริมาณการดูดซับเมทานอล	กรัม/กรัม	0.06±0.01	0.04±0.01
ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล	l/h·m <sup>2</sup> -psi	0.0	0.0
ร้อยละการกักกัน PFAD	%	100	100
ร้อยละการกักกันเมทิลเอสเทอร์	%	100	100

### 5.1.2 ผลการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

ภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ ใช้อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เหลือกรดไขมันอิสระในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด ดังตาราง 5.2 จึงสรุปได้ว่าเมมเบรนที่เหมาะสม คือ เมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง หลังจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ 85.9±1.5 และมีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่เท่ากับร้อยละ 0.96±0.00

ตารางที่ 5.2 กรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ เวลาต่างๆ

ชนิดเมมเบรนไคโตซานเนื้อแน่น	จำนวนชั่วโมงทำปฏิกิริยา			
	1	2	3	4
ไม่เชื่อมขวาง	1.42±0.02	0.96±0.00	0.96±0.00	0.96±0.00
เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก	1.58±0.02	1.26±0.01	1.27±0.00	1.27±0.00

### 5.1.3 ผลการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

ภาวะที่เหมาะสมของการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ ไม่ต้องเติมเมทานอล ใช้ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ร้อยละปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.9±1.5 ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นร้อยละ 94.3±0.9

### 5.1.4 สมบัติเมทิลเอสเทอร์

สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้เทียบกับมาตรฐานประเทศไทยและ ASTM แสดงดังตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมได้

พารามิเตอร์	มาตรฐาน		ค่าที่ได้
	ประเทศไทย	ASTM	
เมทิลเอสเทอร์	ขั้นต่ำ 96.5	–	94.3
ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	ขั้นสูง 0.5	ขั้นสูง 0.8	1.1
จุดวาบไฟ (°C)	ขั้นต่ำ 120	ขั้นต่ำ 120	177
ความหนืดไคเนมาติกที่ 37.8°C (mm <sup>2</sup> /s)	3.5 – 5.0	1.9 – 6.0	4.8
จุดไหลเท (°C)	–	-15 ถึง 10	10
จุดขุ่น (°C)	–	-3 ถึง 12	18.2
ค่าไอโอดีน (g Iodine/100g)	ขั้นสูง 120	–	53

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ควรปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำของเมมบรันไคโตซานให้สูงขึ้น เพื่อให้สามารถดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น
- 2) ควรลดปริมาณการใช้เมทานอล เพราะเป็นปัจจัยที่ทำให้ต้นทุนการผลิตสูง
- 3) ควรศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนอัตราการใช้ปอนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มที่ค่าต่างๆด้วย

## รายการอ้างอิง

- [1] Nicha Kongchom. Improving cold flow properties of biodiesel produced from palm fatty acid distillate. Master's Thesis, Department of petrochemistry and polymer science, Faculty of science, Chulalongkorn University, 2010.
- [2] เบญจพร มีมุข. การผลิตไบโอดีเซลจากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาเคมีเทคนิค, ภาควิชาเคมีเทคนิค, คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [3] Ortiz, A., Pérez, S., Renedo, C. J., Mañana, M., and Delgado, F. Biodiesel. In Zobaa, A., and Bansal, R. (eds), Handbook of Renewable Energy technology pp. 395-431. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011.
- [4] พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. ข้อกำหนดสมบัติของไบโอดีเซลและวิธีการตรวจสอบในประเทศไทย.
- [5] Atadashi, I. M., Arouna, M. K., Abdul Aziz, A. R., and Sulaiman, N. M. N. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012): 3275-3285.
- [6] Demirbas, A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. United Kingdom: Lightning Source UK Ltd., 2008.
- [7] Sharma, Y. C., Singh, B., and Upadhyay, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. Fuel 87 (2008): 2355-2373.

- [8] Basu, P. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction Practical Design and Theory. 2<sup>nd</sup>ed. United States of America: Academic Press publications, 2013.
- [9] ชันทอง สุนทรภา. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [10] Atadashi, I. M., Arouna, M. K., Abdul Aziz, A. R., and Sulaiman, N. M. N. Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011): 5051-5062.
- [11] Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G., and Li, K. Membranes for the dehydration of solvents for pervaporation. Journal of Membrane Science 318 (2008): 5-37.
- [12] Zielińska, K., Kujawski, W., and Chostenko, A. G. Chitosan hydrogel membranes for pervaporative dehydration of alcohols. Separation and Purification Technology 83 (2011): 114-120.
- [13] Devi, D. A., Smitha, B., Sridhr, S., and Aminabhavi, T. M. Pervaporation separation of isopropanol/water mixtures through crosslinked chitosan membranes. Journal of Membranes Science 262 (2005): 91-99.
- [14] XIANGYI, Q. The development of pervaporation membranes for alcohol. Doctoral dissertation, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Faculty of Science, National University of Singapore, 2007.

- [15] Feng, X., and Huang, R. Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997): 1048-1066. Cited in XIANGYI, Q. The development of pervaporation membranes for alcohol. Doctoral dissertation, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Faculty of Science, National University of Singapore, 2007.
- [16] Okada, T., Yoshikawa, M., and Matsuura, T. A study on the pervaporation of ethanol/water mixtures on the basis of pore flow model. *Journal of Membrane Science* 59 (1991): 151-168. Cited in XIANGYI, Q. The development of pervaporation membranes for alcohol. Doctoral dissertation, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Faculty of Science, National University of Singapore, 2007.
- [17] Marchetti, J. M., and Errazu, A. F. Esterification of fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008): 892 - 895.
- [18] Aranda, D. A. G., Santos, R. T. P., Tapanes, N. C. O., Ramos, A. L. D., and Antunes, O. A.C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis Letters* 122 (2008): 20 -25.
- [19] Won, W., Feng, X., and Lawless, D. Pervaporation with chitosan membranes: separation of dimethyl carbonate/ methanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science* 209 (2002): 493 – 508.

- [20] Sarkar, B., Sridhar, S., Saravanan, K., and Kale, V. Preparation of fatty acid methyl ester through temperature gradient driven pervaporation process. Chemical Engineering Journal 162 (2010): 609 – 615.
- [21] Lucena, I. L., Silva, G. F., and Fernandes, F. A. N. Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus. Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008): 6885 – 6889.
- [22] Xia, S., Wei, W., Liu, G., Dong, X., and Jin, W. Pervaporation properties of Polyvinyl alcohol / ceramic composite membrane for separation of ethyl acetate/ethanol/water ternary mixtures. Korean Journal of Chemical Engineering 29 (2012): 228 – 234.
- [23] Hu, W. W., Zhang, X. H., Zhang, Q. G., Liu, Q. L., and Zhu, A. M. Pervaporation dehydration of water/ethanol/ethyl acetate mixtures using poly(vinyl alcohol)–silica hybrid membranes. Journal of Applied Polymer Science 126 (2012): 778 – 787.
- [24] 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 92 (2011): 920 – 924.
- [25] Knine, M. M., เพ็ญจิตร์ ศรีนพคุณ, เมธี สายศรีหยุด และ อนุสิทธิ์ ฐนะพิมพ์เมธา. การศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจากกรดไขมันปาล์มที่ได้จากการกลั่น. วิศวกรรมสารมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 75 (2554): 81 – 89.



- [26] Singh, A., He, B., Thompson, J., and Gerpen, J. V. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. Applied Engineering in Agriculture 22 (2006): 597-600.
- [27] สารสีที่มีโครงสร้างแบบไอโซพรีน. [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://coursewares.mju.ac.:81/e-learning50/FT320/063.htm> [5 กันยายน 2556]

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## วิธีวิเคราะห์สมบัติไบโอดีเซล

## 1. วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D554

สารเคมี

1. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
2. สารละลาย Wijs
3. คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl<sub>4</sub>)
4. โซเดียมไธโอซัลเฟต (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ความเข้มข้น 0.1 โมลแลล
5. แป้ง (Starch)

นำน้ำมันปริมาณ 0.1 กรัม คาร์บอนเตตระคลอไรด์ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และสารละลาย Wijs เติมลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร ต่อจากนั้นเก็บขวดวัดปริมาตรไว้ในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ตามด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ของผสมดังกล่าวถูกไทเทรตด้วยโซเดียมไธโอซัลเฟต (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ความเข้มข้น 0.1 โมลแลล จนกระทั่งสารละลายสีเหลืองหายไป และเติมสารละลายแป้งซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ลงไปปริมาตร 2 มิลลิลิตรและทำการไทเทรตอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสารละลายสีน้ำเงินหายไป เตรียม blank และดำเนินการเหมือนกับน้ำมัน ทำการบันทึกปริมาตรของโซเดียมไธโอซัลเฟต และนำมาคำนวณดังสมการ

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

โดยที่

B = ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ไทเทรตกับ blank

S = ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ไทเทรตกับน้ำมัน

N = โมลลิตีของสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต

## 2. วิธีวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดตามมาตรฐาน ASTM D664

สารเคมี

1. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
2. สารละลายโพรพานอล
3. โทลูอีน
4. สารละลายฟีนอล์ฟทาไลน์

นำน้ำมันปริมาณดังแสดงในตารางด้านล่างใส่ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วเติมสารผสมระหว่างโพรพานอลกับโทลูอีนปริมาณ 125 มิลลิลิตร เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาไลน์ปริมาตร 2 มิลลิลิตรไทเทรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูและคงตัวอยู่เป็นเวลา 30 วินาที บันทึกปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และนำมาคำนวณดังสมการ

ค่าความเป็นกรด	น้ำหนักน้ำมัน (กรัม)	ความละเอียดในการชั่ง (กรัม)
0.05-1.0	20.0 ± 2.0	0.10
1.0-5.0	5.0 ± 0.5	0.02
5-20	1.0 ± 0.1	0.005
20-100	0.25 ± 0.02	0.001
100-260	0.10 ± 0.01	0.0005

ค่าความเป็นกรดสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ค่าความเป็นกรด} = \frac{56.1 \times N \times V}{\text{น้ำหนักของน้ำมัน}}$$

N = โมลลิตีของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

V = ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ไทเทรต

### 3. วิธีวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐาน EN 14103

สารเคมี

1. สารละลายเฮกเซน
2. สารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคะโนเอท

(Methylheptadecanoate)

นำน้ำมันปริมาณ 0.2 กรัม ซึ่งสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคะโนเอทปริมาณ 0.2 กรัม เติมลงในขวดแก้วขนาดเล็ก และเติมสารละลายเฮกเซนลงไปจนได้ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีแบบแก๊ส (Gas chromatography) ผลที่ได้จะออกมา ในรูปของกราฟหลังจากนั้นจึงนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ดังสมการ

$$\text{ปริมาณเมทิลเอสเทอร์} = \frac{\text{wt.sample} \times (\text{area std})}{\text{wt.std} \times (\text{area sample})}$$

โดยที่

Area sample = พื้นที่ใต้กราฟของน้ำมัน

Area std = พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคะโนเอท

wt. sample = น้ำหนักของน้ำมัน

wt. std = น้ำหนักของสารมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคะโนเอท

#### 4. วิธีวิเคราะห์ค่าความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D445

เลือกวิสโคมิเตอร์ (viscometer) ที่แห้งและสะอาดตามชนิดที่เหมาะสมกับงานที่จะใช้ เช่น ถ้าความหนืดมากควรเลือกวิสโคมิเตอร์ที่มีขนาดกว้าง ถ้าความหนืดต่ำควรเลือกวิสโคมิเตอร์ที่มีขนาดแคบ โดยเวลาที่ใช้ในการทดลองช่วงระหว่างชุดที่ 1 และชุดที่ 2 ไม่ควรต่ำกว่า 200 วินาที และควรไม่เกิน 1000 วินาที นำน้ำมันใส่ในวิสโคมิเตอร์ โดยใช้วิธีคว่ำวิสโคมิเตอร์ให้ทางด้านที่ไม่มีจุดจับเวลา (ด้านที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็ก) จุ่มในน้ำมันแล้วใช้ suction ดูดอีกทางหนึ่ง จนได้ปริมาณน้ำมันตามที่วิสโคมิเตอร์นั้นกำหนด นำวิสโคมิเตอร์ไปแขวนในอ่างวิสโคมิเตอร์ ซึ่งมีอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้จนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของอ่างประมาณ 30 นาที ใช้ suction ปรับให้ระดับบนของน้ำมันอยู่สูงกว่าจุดจับเวลาจุดแรกประมาณ 5 มิลลิเมตร ปล่อยให้ น้ำมันไหลอย่างอิสระ เริ่มจับเวลาเมื่อระดับบนไหลถึงจุดจับเวลาจุดแรกและหยุดเมื่อถึงจุดสุดท้าย บันทึกเวลาในการทดลอง ค่าความหนืดสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\text{ค่าความหนืด} = C \times t$$

โดยที่

C = ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์ (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)

t = เวลาในการไหลของน้ำมัน (วินาที)

## 5. วิธีวิเคราะห์จุดวบไฟตามมาตรฐาน ASTM D93

จุดวบไฟเป็นคุณสมบัติต่ำสุดที่สารจะให้ไอระเหยออกมาได้มากพอ และสามารถลุกติดไฟได้เมื่อมีแหล่งกำเนิดไฟ และเมื่อไอระเหยของสารหมดไปไฟก็จะดับ แต่หากคุณสมบัติของสารสูงขึ้นเกินกว่าจุดวบไฟทำให้สารให้ไอระเหยออกมาได้อีก ซึ่งจะเกิดการลุกติดไฟต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ ที่คุณสมบัตินี้เรียกว่า จุดไหม้ไฟ โดยเป็นจุดที่มักจะสูงกว่าจุดวบไฟประมาณ 10-20 องศาเซลเซียส โดยปกติแล้วของแข็งหรือของเหลวไวไฟไม่ได้ลุกติดไฟ แต่จะให้ไอระเหยออกมาซึ่งไอระเหยนี้เมื่อผสมกับอากาศจนได้สัดส่วนพอดีจะสามารถลุกติดไฟได้เมื่อมีแหล่งกำเนิดไฟ

การทดสอบสามารถทดสอบได้ 2 วิธี คือ แบบเปิดและแบบปิด โดยเครื่องมือที่นำมาใช้ในการทดลองวัดจุดวบไฟทั้ง 2 วิธีนี้ได้แก่

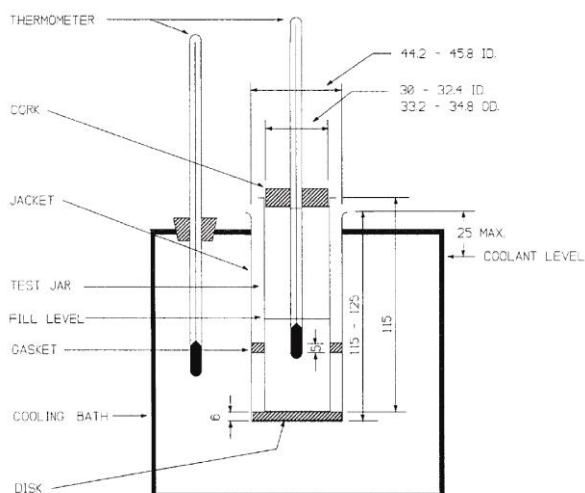
1. Cleveland Open Cup Tester: เครื่องนี้สามารถวัดจุดวบไฟโดยอาศัยการให้ความร้อนกับน้ำมันแล้วไอระเหยที่ได้จะผ่านเปลวไฟที่อยู่เหนือ Test cup และเกิดการวบไฟ และลุกติดไฟขึ้น โดยก่อนจะถึงจุดวบไฟจะเกิดปรากฏการณ์ Blue halo ซึ่งยังไม่ใช่จุดวบไฟ สำหรับการทดสอบนี้ใช้ได้กับทุกผลิตภัณฑ์ของปิโตรเลียม โดยผลิตภัณฑ์จะต้องมีค่าจุดวบไฟอยู่ระหว่าง 79-400 องศาเซลเซียส
2. Pensky-Martens Closed Cup Tester: ใช้หลักการเดียวกับเครื่อง Cleveland Open Cup Tester แต่แตกต่างตรงที่เครื่อง Pensky-Martens Closed Cup Tester นี้จะมีแท่งกวนน้ำมันที่ต้องการทดสอบด้วยและหัวไฟที่ใช้จะติดด้วยไฟฟ้า สำหรับการทดสอบนี้ใช้ได้กับวัสดุที่มีค่าจุดวบไฟอยู่ระหว่าง 40-360 องศาเซลเซียส

## 6. วิธีวิเคราะห์จุดขุ่นตามมาตรฐาน ASTM D2500

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบประกอบด้วย หลอดแก้วทรงกระบอก, เทอร์โมมิเตอร์ และอ่างรักษาความเย็น อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบแสดงให้เห็นครั้งแรกที่อย่างน้อยที่สุด 14 องศาเซลเซียส ความชื้นที่มีอยู่ในเครื่องมือถูกกำจัดโดยการใช้กระดาษกรองที่แห้ง อุณหภูมิที่อ่างเก็บความเย็นอยู่ที่  $0.0 \pm 1.5$  องศาเซลเซียส ในการทดสอบจะต้องทำการหยิบขึ้นมาดูทุก 1 องศาเซลเซียส จนกระทั่งมีการเกิดการขุ่นที่ก้นหลอดในขณะเดียวกันทำการบันทึกอุณหภูมิที่ปรากฏ เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบจุดขุ่นเป็นดังรูป ก-1

## 7. วิธีวิเคราะห์จุดเริ่มไหล (Pour point) ตามมาตรฐาน ASTM D97

จุดเริ่มไหล คือ อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่น้ำมันไม่เกิดการเคลื่อนที่ ซึ่งใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ชนิดเดียวกันกับการทดสอบหาจุดขุ่น ได้แก่ หลอดแก้วทรงกระบอก, เทอร์โมมิเตอร์ และอ่างรักษาความเย็น อุณหภูมิที่อ่างเก็บความเย็นอยู่ที่  $0.0 \pm 1.5$  องศาเซลเซียส ในการทดสอบจะต้องทำการหยิบขึ้นมาดูการเปลี่ยนแปลงทุก 3 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำมันไม่สามารถไหลได้ในขณะเดียวกันทำการบันทึกอุณหภูมิที่ปรากฏ เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบจุดขุ่นเป็นดังรูป ก-1



รูปที่ ก-1 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบหาจุดขุ่นและจุดเริ่มไหล



## 8. การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

สามารถหาปริมาณกรดไขมันอิสระได้โดยวิธีไทเทรต ดังนี้ ขั้นแรกทำการเติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในไอโซโพรพานอลปริมาตร 50 มิลลิลิตร หลังจากนั้นค่อย ๆ หยดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีชมพู และเมื่อเติมน้ำมันลงไป ปริมาตร 2 กรัม สารละลายที่ได้มีสีเหลืองอ่อนใส หลังจากนั้นค่อย ๆ หยดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนใสเป็นสีชมพู และนำปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ที่ได้มาคำนวณหาร้อยละของกรดไขมันอิสระ ตามสมการ

$$\text{ร้อยละของกรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์} \times \text{ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์} \times 25.6}{\text{น้ำหนักน้ำมัน}}$$

## ภาคผนวก ข

### ข้อมูลการทดลอง

#### 1. ความสามารถในการแพร่ผ่านน้ำบริสุทธิ์

ตารางที่ ข. 1-1 ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรนที่ความดันต่างๆ

ชนิดของเมมเบรน	ความดันที่เป็นแรงขับ (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	ค่าฟลักซ์น้ำบริสุทธิ์ (ลิตรต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง)
เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง	100	0.97±0.017
	200	1.75±0.009
	300	2.43±0.022
เมมเบรนเชื่อมขวาง	100	0.68±0.006
	200	1.39±0.007
	300	1.88±0.002

#### 2. การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนโคโคซาน

ผลของอัตราการป้อนเมทานอล 0 ถึง 85 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:15 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 2-1

ตารางที่ ข. 2-1 ผลของอัตราการป้อนเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์  
 เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:15  
 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	ที่อัตราการป้อนเมทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)				
	0	10	20	40	85
1	2.52±0.06	1.96±0.10	2.14±0.10	2.48±0.03	2.46±0.02
2	1.58±0.00	1.47±0.04	1.26±0.04	1.44±0.00	1.43±0.00
3	1.25±0.02	1.28±0.00	1.20±0.00	1.25±0.00	1.26±0.02
4	1.24±0.06	1.26±0.01	1.19±0.01	1.21±0.00	1.25±0.03
5	1.24±0.02	1.27±0.01	1.25±0.01	1.24±0.03	1.27±0.00
6	1.24±0.03	1.26±0.02	1.27±0.02	1.25±0.00	1.25±0.00

ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 1:6 ถึง 1:24 ที่อัตราการป้อนเมทานอล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส  
 ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 2-2

ตารางที่ ข. 2-2 ผลของอัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตร ต่อนาที ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)						
	ที่อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล						
	1:06	1:09	1:12	1:15	1:18	1:21	1:24
1	14.89±0.00	3.38±0.10	3.15±0.07	2.14±0.01	1.99±0.28	1.90±0.03	1.42±0.02
2	10.35±0.15	2.82±0.03	1.91±0.01	1.26±0.02	1.21±0.02	1.11±0.24	0.96±0.00
3	6.15±0.08	2.17±0.00	1.27±0.00	1.20±0.02	1.12±0.23	1.05±0.17	0.96±0.00
4	5.39±0.04	2.38±0.20	1.24±0.02	1.19±0.04	1.09±0.19	0.99±0.04	0.96±0.00
5	5.25±0.26	2.22±0.01	1.27±0.01	1.25±0.00	1.18±0.01	1.10±0.19	1.04±0.18
6	5.24±0.24	2.22±0.02	1.27±0.00	1.27±0.00	1.20±0.02	1.10±0.23	1.04±0.11

ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 0.5 ถึง 2 อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 2-3

ตารางที่ ข. 2-3 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ที่ปริมาณกรดซัลฟิวริก(ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	0.5	1	1.5	2
1	11.68±0.22	1.89±0.04	1.42±0.02	1.24±0.01
2	3.14±0.01	1.28±0.00	0.96±0.00	0.95±0.01
3	1.56±0.03	0.95±0.02	0.96±0.00	0.96±0.00
4	1.58±0.00	0.95±0.01	0.96±0.00	0.95±0.01

ผลของอุณหภูมิการดำเนินปฏิกิริยาที่ 50 และ 60 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 2-4

ตารางที่ ข. 2-4 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 และปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ที่อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	
	50	60
1	6.34±0.26	1.42±0.02
2	1.75±0.23	0.96±0.00
3	1.26±0.01	0.96±0.00
4	1.09±0.20	0.96±0.00

ผลการเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ ณ เวลาต่าง ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวางที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 2-5

ตารางที่ ข. 2-5 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ณ เวลาต่างๆ ที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ปริมาณกรดไขมัน อิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
10	-	-
20	18.70±0.22	66.44±1.00
30	14.60±0.16	70.76±0.80
40	11.5±0.38	72.89±1.30
50	6.10±0.22	77.96±1.10
60	1.42±0.09	83.40±1.20
70	1.33±0.10	83.70±1.40
80	1.20±0.13	83.90±0.60
90	1.09±0.11	84.30±1.50
100	0.96±0.00	84.80±1.30
110	0.96±0.00	85.60±1.00
120	0.96±0.00	85.90±1.50

ผลของชนิดเมมเบรนต่ออัตราการระเหยไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไคโตซานเนื้อแน่นที่อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60° องศาเซลเซียส ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 2-6

ตารางที่ ข. 2-6 ผลของชนิดเมมเบรนต่ออัตราการระเหยไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ไคโตซานเนื้อแน่น อัตราส่วนการป้อนเมทานอลเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:24 ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ชนิดของเมมเบรน	
	เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง	เมมเบรนเชื่อมขวาง
1	1.42±0.02	1.58±0.02
2	0.96±0.00	1.26±0.01
3	0.96±0.00	1.27±0.01
4	0.96±0.00	1.27±0.00



### 3. การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไคโตซาน

ผลของปริมาณเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 3-1

ตารางที่ ข. 3-1 ผลของปริมาณเมทานอลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ที่ปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนดิสทิลเลตกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
1:00	94.31±0.90
1:03	94.40±0.80
1:15	94.70±0.80
1:15*	91.10±0.90

ผลของปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง โดยไม่เติมเมทานอลเพิ่ม ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 3-2

ตารางที่ ข. 3-2 ผลของปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสมต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง โดยไม่เติมเมทานอลเพิ่มที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
0.5	87.44±1.50
1	88.20±0.90
1.5	89.10±1.79
2	94.31±0.90
2.5	94.10±0.80

ผลการเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่เชื่อมขวาง ของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม ข้อมูลการทดลองเป็นดังตารางที่ ข. 3-3

ตารางที่ ข. 3-3 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนไม่  
 เชื่อมขวางของการดำเนินปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอส  
 เทอร์ฟิเคชัน ณ ภาวะที่เหมาะสม

เวลา (นาที)	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
10	90.00±1.00
20	92.00±0.70
30	93.50±0.60
40	93.90±0.60
50	94.20±1.00
60	94.31±0.90
70	94.20±0.70
80	94.35±0.70
90	94.38±1.10
100	94.30±0.80
110	94.30±0.80
120	94.30±0.80

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจิตราภรณ์ เลาหบุญญาบุญกุล เกิดวันที่ 26 พฤษภาคม 2532 สำเร็จการศึกษา  
ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2554  
จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2556 และเข้าร่วมการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมี  
ประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 23 ที่จังหวัดขอนแก่น