



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง

การศึกษาเบื้องต้นในกระบวนการกลั่นลำดับส่วนเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันปาล์ม

Preliminary Study of Fractional Distillation of Palm Oil Methyl Esters

คณะผู้วิจัย

รศ. ดร. ชاکริต ทองอุไร

รศ. ดร. สัตินันท์ กิ่งนพิกุล

ดร. สุพรรณม สุขมณี

รายงานนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินงบประมาณ ประจำปี 2548

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากาการแยกชนิดของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันปาล์ม ด้วยการกลั่นลำดับส่วน โดยศึกษาเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันปาล์มที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันน้ำมันปาล์มรีไฟน์ และปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอนเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มดิบ ผลการทดลองพบว่าการกลั่นที่ความดันบรรยากาศจะมีช่วงอุณหภูมิการกลั่นอยู่ที่ประมาณ 320-370 °C จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นกรดไขมันและมีการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์เมื่อได้รับความร้อนเป็นเวลานาน โดยเอสเทอร์ชนิดอื่นตัวจะสลายตัวเพียงเล็กน้อย การกลั่นภายใต้ความดันสุญญากาศ 20 มิลลิเมตรปรอท มีช่วงอุณหภูมิการกลั่นอยู่ที่ประมาณ 200-220°C พบว่าการสลายตัวเกิดขึ้นน้อยมาก และเมื่อศึกษากาการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ด้วยอุปกรณ์การกลั่นแบบจุดเดือดจริง ซึ่งมีอัตราส่วนรีฟลักซ์เท่ากับ 5 และจำนวนเพลตตามทฤษฎีเท่ากับ 15 ที่ความดัน 60 มิลลิเมตรปรอท พบว่าสามารถแยกเมทิลปาล์มมิเตตออกมาได้ แต่ยังไม่สามารถแยกเมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ออกจากกันได้เนื่องจากมีค่าความดันไอที่ใกล้เคียงกันมาก

ABSTRACT

This research aims to study the separation of Fatty Acid Methyl Ester produced from the transesterification of refined palm oil, the esterification of palm fatty acid distillate and the 2 step process of esterification and transesterification of crude palm oil via batch fractional distillation. Simple atmospheric distillation temperature had a temperature range of 320-370°C. After a lengthy heating period, methyl ester was decomposed and some of them were converted to fatty acid via the reversible reaction. However, slight decomposition of saturated fatty acid methyl ester resulted from the vacuum distillation (pressure of 20 mmHg absolute pressure) with a distillation range of 200-220°C. In addition, the apparatus of True Boiling Point (TBP) distillation was operated with 60 mmHg absolute pressure, a reflux ratio of 5, and a theoretical plate of 15. The TBP results showed that a methyl palmitate-rich fraction could be obtained while methyl stearate, methyl oleate, and methyl linoleate could not be separated from each other due to their close vapor pressures.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(1)
สารบัญ	(3)
สารบัญตาราง	(5)
สารบัญรูป	(6)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำค้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ตรวจสอบเอกสาร	4
2.1 ปาล์มน้ำมัน	4
2.2 ความสำคัญทางเศรษฐกิจของปาล์มน้ำมัน	5
2.3 ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil, CPO)	7
2.4 เมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล	8
2.5 การผลิตไบโอดีเซล	11
2.6 การกลั่น	12
2.6.1 คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญสำหรับการกลั่น	13
2.6.2 การกลั่นสารผสมทวิภาค (binary mixture)	14
2.6.3 พัฒนาการของการกลั่นแยก	15
2.6.4 การกลั่นแบบแบทช์ (batch distillation)	19
2.6.5 การกลั่นแบบจุดเดือดจริง (true boiling point , TBP)	20
2.6.6 การกลั่นตามมาตรฐานการกลั่นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ASTM D86	23
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ	26
3.1 วัสดุและสารเคมี	26
3.2 อุปกรณ์	27
3.3 วิธีการทดลอง	28
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์	30
4.1 ศึกษาคุณภาพของไบโอดีเซลจากการกลั่นแบบเบทซ์	30
4.2 ศึกษาอัตราการให้ความร้อนและเวลาในการกลั่น (D86)	36
4.3 ศึกษาการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์จากความร้อน	39
4.4 ศึกษาองค์ประกอบส่วนกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากการกลั่นแบบเบทซ์	42
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	57
บรรณานุกรม	59

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ 1	สูตรทางเคมีของกรดไขมัน	7
ตารางที่ 2	จุดหลอมเหลวและจุดเดือดของกรดไขมันและเมทิลเอสเตอร์	9
ตารางที่ 3	แสดงค่าคงที่ของสมการอังควอนสำหรับเมทิลเอสเตอร์บริสุทธิ์	10
ตารางที่ 4	วิธีวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเตอร์	28
ตารางที่ 5	แสดงผลการวิเคราะห์คุณภาพของไบโอดีเซลเปรียบเทียบก่อนกลั่น หลังกลั่น และตามมาตรฐานของประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะ และคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548	35
ตารางที่ 6	แสดงปริมาณเมทิลเอสเตอร์ กรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ เปรียบเทียบก่อนและหลังกลั่น	38
ตารางที่ 7	แสดงปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต เปรียบเทียบก่อนและหลังกลั่น	38
ตารางที่ 8	เปรียบเทียบปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ในแต่ละส่วนที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเตอร์ด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริง และจากการคำนวณ	54

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ		หน้า
ภาพประกอบที่ 1	วัตถุดิบกระบวนการ โอลิโอเคมีและอนุพันธ์ของโอลิโอเคมี	2
ภาพประกอบที่ 2	ปาล์มน้ำมัน	4
ภาพประกอบที่ 3	กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม	6
ภาพประกอบที่ 4	การกลั่นแบบแองเจลอร์	14
ภาพประกอบที่ 5	การกลั่นซ้ำ	15
ภาพประกอบที่ 6	การกลั่นซ้ำแบบประหยัดพลังงาน	16
ภาพประกอบที่ 7	การกลั่นแบบมีรีฟลักซ์	16
ภาพประกอบที่ 8	การกลั่นด้วยขวดกลั่นแบบต่อเนื่องมีจำนวนหลายสเตจ	17
ภาพประกอบที่ 9	การกลั่นในคอลัมน์แนวตั้ง	18
ภาพประกอบที่ 10	กราฟจุดเดือดจริงสำหรับสารผสม 2 ส่วนประกอบ	21
ภาพประกอบที่ 11	กราฟ TBP สำหรับสารผสมส่วนประกอบ 7 ตัว	22
ภาพประกอบที่ 12	กราฟ TBP สำหรับสารผสมส่วนประกอบซับซ้อน	22
ภาพประกอบที่ 13	เปรียบเทียบการกลั่นสาร 3 ส่วนประกอบระหว่าง TBP และ ASTM D86	23
ภาพประกอบที่ 14	เปรียบเทียบผลการกลั่นสารผสมซับซ้อนระหว่าง TBP และ ASTM D86	24
ภาพประกอบที่ 15	อุปกรณ์การกลั่นแบบลดความดัน	27
ภาพประกอบที่ 16	กราฟแสดงอุณหภูมิการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86 ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน	30
ภาพประกอบที่ 17	เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันก่อนและหลังกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86	31
ภาพประกอบที่ 18	โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ Eb	31
ภาพประกอบที่ 19	โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E1	32

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ		หน้า
ภาพประกอบที่ 20	โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E2	32
ภาพประกอบที่ 21	โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E3	33
ภาพประกอบที่ 22	โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E4	33
ภาพประกอบที่ 23	กราฟแสดงอุณหภูมิการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อน 60% 70% 80% 90% และ 100%	37
ภาพประกอบที่ 24	กราฟแสดงเวลาในการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อน 60% 70% 80% 90% และ 100%	37
ภาพประกอบที่ 25	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์เมื่อให้ความร้อนที่ความดันบรรยากาศ	40
ภาพประกอบที่ 26	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์เมื่อให้ความร้อนที่ความดัน 20 mmHg	40
ภาพประกอบที่ 27	โครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์ก่อนให้ความร้อน	41
ภาพประกอบที่ 28	โครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์หลังจากการให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ความดันบรรยากาศ	41
ภาพประกอบที่ 29	โครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์หลังจากการให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ความดัน 20 mmHg	42
ภาพประกอบที่ 30	กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86 และจากการคำนวณของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	43
ภาพประกอบที่ 31	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86	44
ภาพประกอบที่ 32	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86	44

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ		หน้า
ภาพประกอบที่ 33	กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86 และจากการคำนวณ ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน	45
ภาพประกอบที่ 34	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86	46
ภาพประกอบที่ 35	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86	46
ภาพประกอบที่ 36	กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นแบบสุญญากาศและจากการคำนวณ (20 mmHg) ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	47
ภาพประกอบที่ 37	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg	48
ภาพประกอบที่ 38	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg	48
ภาพประกอบที่ 39	กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นแบบสุญญากาศและจากการคำนวณ (20 mmHg) ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน	49
ภาพประกอบที่ 40	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg	50
ภาพประกอบที่ 41	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg	50

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ		หน้า
ภาพประกอบที่ 42	กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริง ที่ความดัน 60 mmHg และจากการคำนวณของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	51
ภาพประกอบที่ 43	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ความดัน 60 mmHg	52
ภาพประกอบที่ 44	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่ความดัน 60 mmHg (ไม่มีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ)	53
ภาพประกอบที่ 45	กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริง ที่ความดัน 60 mmHg ของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันทอดใช้แล้วและน้ำมันปาล์มดิบ	55
ภาพประกอบที่ 46	กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันทอดใช้แล้ว โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ความดัน 60 mmHg	56
ภาพประกอบที่ 47	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิจุดเดือดของเมทิลปาล์มเม็ด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอเตดและเมทิลลิโนเลอเตด กับความดันไอ	56

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีผลผลิตจากปาล์มน้ำมันอยู่ใน 5 อันดับแรกของโลก แต่การใช้ประโยชน์จากน้ำมันปาล์มยังอยู่ในระดับขั้นพื้นฐาน คือการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับการบริโภค เช่นน้ำมันปรุงอาหาร เนยเทียม และผลิตเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับการอุปโภคพื้นฐาน เช่น สบู่เท่านั้น ส่วนผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมโอเลโอเคมี เช่น เอสเตอร์, metal soaps, distilled fatty acids, stearic acids, oleic acids, fatty amines, fatty alcohols และกลีเซอรอล จัดได้ว่ามีอยู่น้อยมาก

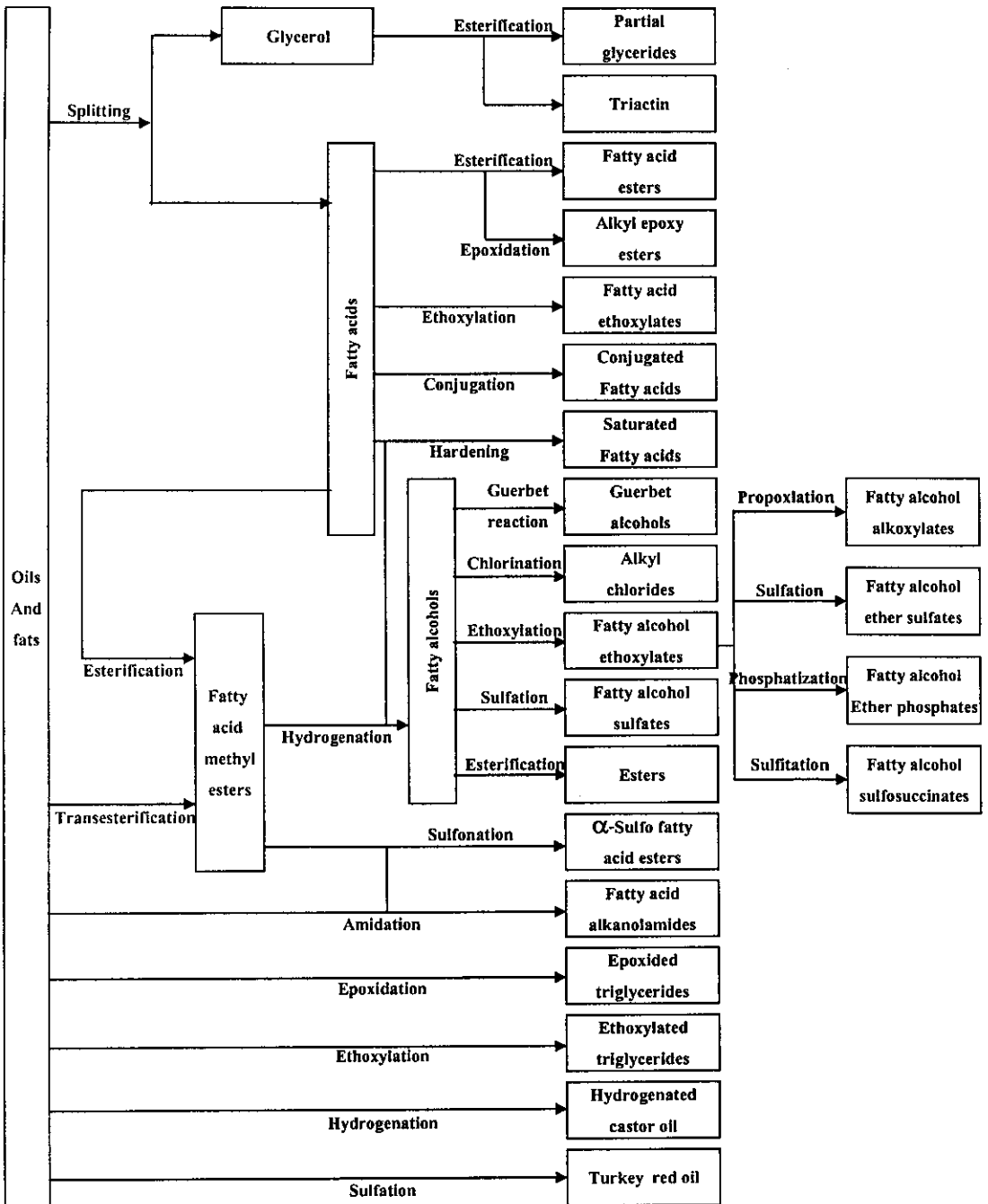
การผลิตเมทิลเอสเตอร์ของประเทศไทยเพิ่งได้รับการสนใจในช่วงปี 2543 ในด้านการใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซล ที่เรียกว่า ไบโอดีเซล จากจุดเริ่มต้นนี้ได้จุดประกายการศึกษากระบวนการโอเลโอเคมีด้วยตัวเองของประเทศไทยขึ้น เพราะเมทิลเอสเตอร์สามารถใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอื่น ๆ เช่น fatty amines, fatty alcohols, alkanolamides, alpha sulfo-methyl esters, sucrose esters และ detergents

แม้ว่าการผลิตสารโอเลโอเคมีจะสามารถตั้งต้นได้จากกรดไขมัน (fatty acids) ได้เช่นกัน แต่ข้อได้เปรียบของการเริ่มต้นจากเมทิลเอสเตอร์ก็มีอยู่หลายประการ เช่น การทำให้บริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์สามารถทำได้ง่ายกว่า เนื่องจากมีจุดเดือดต่ำกว่า และมีความเสถียรเชิงความร้อนสูงกว่ากรดไขมัน ไม่เปลี่ยนสีโดยง่ายเมื่อได้รับความร้อน มีสภาพกัดกร่อนต่ำกว่า ดังนั้นอุปกรณ์ที่ใช้ดำเนินการ สามารถทำจากเหล็กคาร์บอนธรรมดา โดยไม่ต้องใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel)

ตัวอย่างกระบวนการโอเลโอเคมีที่ผ่านการผลิตผ่านเมทิลเอสเตอร์ดูได้จากประเทศฟิลิปปินส์ ซึ่งเป็นผู้ผลิตน้ำมันมะพร้าวรายใหญ่ของโลกได้สร้างโรงงานโอเลโอเคมีโรงแรกในปี ค.ศ. 1967 โดยผลิต coco fatty alcohols โดยเทคนิคของ KAO ผ่านการผลิตเป็นเมทิลเอสเตอร์ก่อน และต่อมาได้ขยายกำลังการผลิตเป็น 25,000 ตัน/ปี ในปี ค.ศ. 1980 (Hui, 1996)

วัตถุดิบของกระบวนการโอเลโอเคมีและอนุพันธ์ของโอเลโอเคมีได้แสดงไว้ในรูปที่ 1

เนื่องจากน้ำมันปาล์มประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดต่าง ๆ หลายชนิด เช่น palmitic acid (C-16:0), oleic acid (C-18:1), myristic acid (C-14:0), stearic acid (C-18:0) และอื่น ๆ ดังนั้นเมื่อนำผลผลิตจากน้ำมันปาล์มมาผลิตเป็นเมทิลเอสเตอร์ก็จะได้เมทิลเอสเตอร์กรดไขมันหลายชนิดเช่นกัน การกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกชนิดเป็นแต่ละชนิดของเมทิลเอสเตอร์ ก่อนที่จะนำไปผลิตเป็นผลผลิตอื่น ๆ เช่น oleic acids, lead stearates จึงเป็นกระบวนการที่น่าสนใจอย่างยิ่ง เพราะเป็นการผลิตที่ได้ผลผลิตที่มีสมบัติที่จำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น



ภาพประกอบที่ 1 วัตถุประสงค์กระบวนการ โอลีโอเคมีและอนุพันธ์ของโอเลโอเคมี

ที่มา: Hui, Y. H. (1996). Bailey's Industrial oil and fat products

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้นในการแยกชนิดของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันปาล์มโดยการกลั่นลำดับส่วนภายใต้สุญญากาศ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาความเป็นไปได้ในการแยกเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันปาล์มแต่ละชนิดด้วยการกลั่นลำดับส่วนภายใต้สุญญากาศ ด้วยอุปกรณ์การกลั่นแบบการกลั่นจริง (true boiling point) เพื่อให้รู้ถึงปัญหาอุปสรรคที่แท้จริงที่จะเกิดขึ้นในกระบวนการแยก เช่น มาจากอุปสรรคสารปนเปื้อน หรือ สารเจือปนจำนวนเล็กน้อยที่มาจากกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ เป็นต้น

ความบริสุทธิ์ในแต่ละส่วนกลั่น หรือความคมชัดในการกลั่น (sharpness) จะเป็นตัวบ่งชี้ความเหมาะสมของตัวแปรในการกลั่นที่สำคัญตัวหนึ่ง

วิเคราะห์ ประเมิน ความเป็นไปได้หรือความเหมาะสมที่จะดำเนินการแยกแต่ละชนิดของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันปาล์มด้วยกรรมวิธีการกลั่นลำดับส่วนเชิงอุตสาหกรรม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถนำข้อมูลและความรู้เกี่ยวกับกระบวนการแยกเมทิลเอสเทอร์โดยวิธีการกลั่นลำดับส่วนที่ได้ทำการวิจัย ไปประยุกต์ใช้ทั้งในเชิงอุตสาหกรรมและเชิงพาณิชย์

บทที่ 2

ตรวจเอกสาร

2.1 ปาล์มน้ำมัน



ภาพประกอบที่ 2 ปาล์มน้ำมัน
ที่มา : <http://www.vcharkarn.com/>

ปาล์มมีต้นกำเนิดอยู่ทางตะวันตกและตอนกลางของทวีปอเมริกา ต่อมาได้แพร่เข้าไปในทวีปอเมริกาใต้โดยสันนิษฐานว่าเกิดขึ้นในยุคล่าอาณานิคม ปาล์มจัดอยู่ในตระกูล Palme หรือ Palmaceae เป็นตระกูลย่อยเดียวกันกับมะพร้าว คือ Elaeis ปาล์มแบ่งออกเป็น 3 สายพันธุ์ คือ Elaeis guineensis, Elaeis oleifera และ Elaeis odora สำหรับสองสายพันธุ์หลังไม่นิยมปลูก เนื่องจากเติบโตช้าและให้ผลเล็ก พันธุ์ที่นิยมปลูกเชิงเศรษฐกิจในปัจจุบัน คือ Elaeis guineensis

ปาล์มน้ำมันออกผลเป็นทลาย ส่วนของผลมีเปลือกชั้นนอก (exocarp) และชั้นกลาง (mesocarp) ที่ประกอบด้วย เนื้อเยื่อไขมัน ซึ่งเมื่อคั้นออกมาได้ผลผลิต เรียกว่า น้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil; CPO) โดยมีไขมันรวมประมาณ 73.2% โดยน้ำหนัก สำหรับชั้นในของผล (endocarp) จะหุ้มด้วยกะลา ภายในประกอบด้วยเนื้อซึ่งสามารถนำมาผลิตน้ำมัน โดยมีคุณสมบัติแตกต่างจากน้ำมันที่ได้จากเปลือกนอก

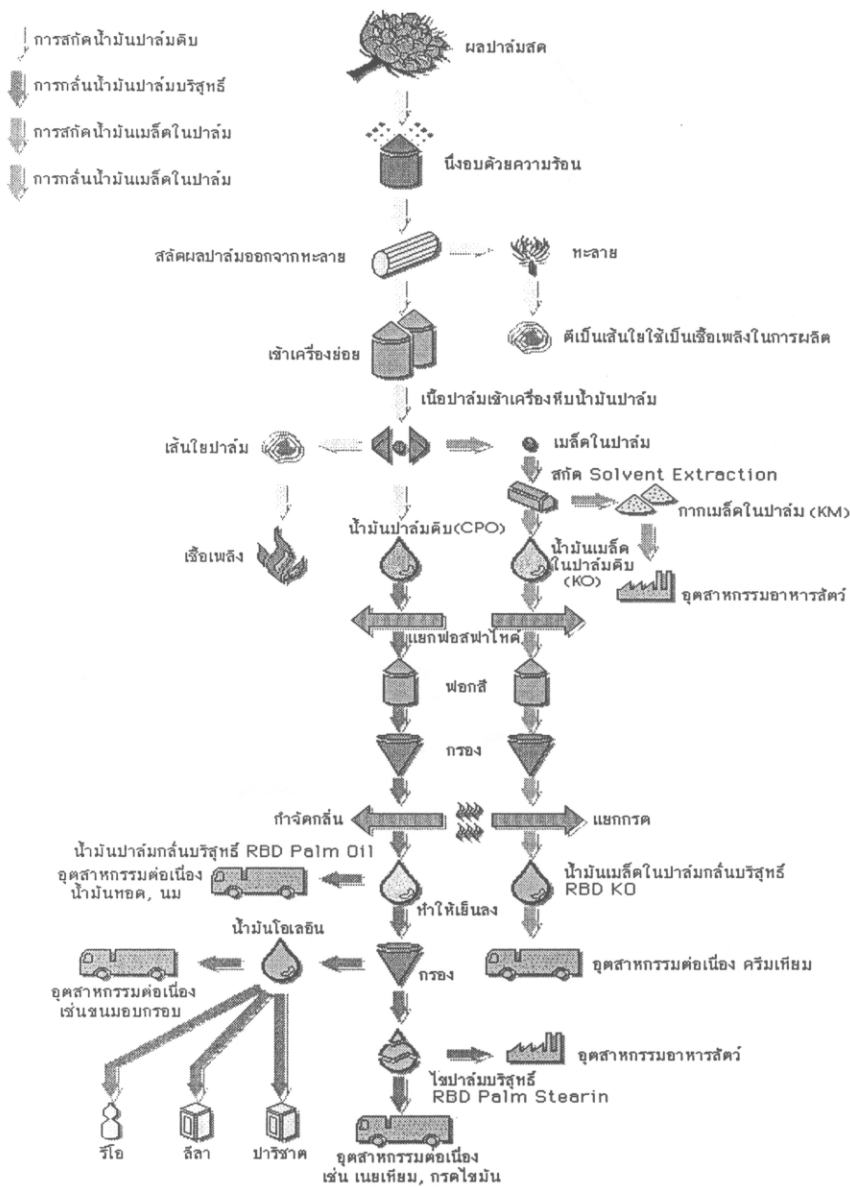
2.2 ความสำคัญทางเศรษฐกิจของปาล์มน้ำมัน

น้ำมันปาล์มในประเทศไทยมีการผลิตสูงเป็นอันดับ 4 ของโลก รองจากมาเลเซีย อินโดนีเซีย และไนจีเรีย ในปี 2003 ประเทศไทยสามารถผลิตน้ำมันปาล์มได้ 600,000 ตัน และคาดว่าในปี 2004 สามารถผลิตเพิ่มขึ้นเป็น 655,000 ตัน เนื่องจากน้ำมันปาล์มมีคุณค่าทางโภชนาการสูง เมื่อเทียบกับน้ำมันที่ใช้เพื่อการบริโภคอื่นๆ ดังนั้นมากกว่า 80% ของผลผลิต จึงถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร เช่น น้ำมันทอด น้ำมันปรุงอาหาร มาการีน ไอศกรีม ครีมเทียม เนยเทียม ขนมนึ่ง ฯลฯ

เนื่องจากแหล่งพลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันดิบที่ได้จากฟอสซิลเป็นแหล่งทรัพยากรธรรมชาติของโลกที่มีปริมาณจำกัดจึงมีความพยายามค้นหาแหล่งพลังงานอื่นที่สามารถสร้างหรือเพาะปลูกขึ้นมาทดแทน ในกรณีนี้ น้ำมันปาล์มนับว่ามีศักยภาพสูงยิ่งที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าด้วยเทคโนโลยีปัจจุบันสามารถนำน้ำมันปาล์มมาผลิตเมทิลเอสเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม

นอกจากนี้ น้ำมันปาล์มยังสามารถนำไปเปลี่ยนเป็นอนุพันธ์อื่นอีกหลายชนิด เช่น กลีเซอรอล ไบโอดีเซล ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสบู่ fatty acid และ fatty alcohol ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผงซักฟอก fatty acid amides ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารลดแรงตึงผิวสำหรับอุตสาหกรรมสิ่งทอ การผลิตเยื่อกระดาษและไม้อัด fatty amines ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโพลีเมอร์ น้ำมันหล่อลื่น กลีเซอรอล ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเครื่องสำอาง สำหรับเศษเหลือจากกระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มดิบ เช่น ทะลาย ใบ และกะลา สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

กระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มในประเทศไทยมี 3 วิธี คือกระบวนการผลิตแบบใช้ไอน้ำ ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐาน กระบวนการผลิตแบบขยี้ปาล์มหรือหีบน้ำมันผสมและกระบวนการผลิตแบบทอดผลปาล์ม ซึ่งจะได้ น้ำมันปาล์ม 2 ชนิดใหญ่ๆ คือ ถ้าได้จากเนื้อปาล์มในเมล็ดปาล์ม (palm kernel) เรียกว่าน้ำมันเมล็ดปาล์ม (palm kernel oil) และส่วนที่ได้จาก mesocarp เรียกว่า น้ำมันปาล์ม (palm oil) เมื่อนำน้ำมันปาล์มไปแยกส่วนและทำให้บริสุทธิ์จะได้ส่วนของของเหลวที่เรียกว่า น้ำมันปาล์ม โอเลอิน (palm olein) ซึ่งเป็นน้ำมันปาล์มที่ใช้กันทั่วไปและได้ส่วนของแข็งที่เรียกว่า ปาล์มสเตียรีน (palm stearin) กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มแสดงในภาพประกอบที่ 3



ภาพประกอบที่ 3 กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม

ที่มา : <http://www.vcharkarn.com/>

2.3 ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil, CPO)

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจทางภาคใต้ของประเทศไทย กระบวนการผลิตเริ่มจากการหีบผลปาล์มสุกเพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มดิบแล้วกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์หรือน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (refined palm oil) จากนั้นจึงผ่านกระบวนการแยกลำดับส่วน (fractionation) เพื่อแยกสเตียริน (stearin) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงออกจากโอเลอิน (Olein) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ สเตียรินเป็นส่วนหนึ่งของแข็งของที่ก่อตัวขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำลง โดยมีส่วนประกอบเป็นจำนวนมากเป็นกรดไขมันอิ่มตัว โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดปาล์มมิติก (palmitic, C16:0) โอเลอินเป็นส่วนของเหลวที่เหลือจากการตกผลึกของสเตียริน ซึ่งมีส่วนประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงกว่า เช่น กรดโอเลอิก (oleic, C18:1) และ ลินโอเลอิก (linoleic, C18:2) (Cornilius, 1973) โดยตารางที่ 1 แสดงสูตรทางเคมีและชื่อทางวิทยาศาสตร์ของกรดไขมันทั่วไป

ตารางที่ 1 สูตรทางเคมีของกรดไขมัน

Fatty acid	Systematic name	Structure ^a	Formula
Lauric	Dodecanoic	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Myristic	Tetradecanoic	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Stearic	Octadecanoic	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Arachidic	Eicosanoic	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behenic	Docosanoic	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oleic	cis-9-Octadecanoic	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleic	cis-9,cis-12-Octadecadionoic	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolenic	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrionic	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erucic	cis-13-docosenoic	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

^a x:y x แทนด้วยจำนวนคาร์บอนในกรดไขมัน

y แทนด้วยจำนวนพันธะคู่ในกรดไขมัน

ที่มา : Bamwal และ Sharma (2004)

2.4 เมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล คือน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผลิตมาจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยผ่านขบวนการที่ทำให้โมเลกุลเล็กลงให้อยู่ในรูปของเอทิลเอสเทอร์ (ethyl esters) หรือเมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) ซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยตรง และเราสามารถแบ่งไบโอดีเซลตามประเภทของน้ำมันเป็น 3 ประเภท ได้แก่ น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ไบโอดีเซลแบบลูกผสม เป็นการนำน้ำมันพืชหรือจากไขมันสัตว์มาผสมกัน และไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ ซึ่งแบบสุดท้ายนี้มีกระบวนการผลิตที่ทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification) เป็นการเอาน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้เอสเทอร์ ซึ่งเราจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไบโอดีเซลชนิดเอสเทอร์นี้มีคุณสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด เพราะไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์

ข้อดีของไบโอดีเซลในเชิงเศรษฐศาสตร์ก็คือ ราคาถูก ช่วยพยุงราคาพืชผลทางการเกษตรของไทย ลดการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ ข้อดีในด้านสิ่งแวดล้อมและคุณภาพชีวิตก็คือ ช่วยลดมลพิษในอากาศ ทำให้ลดการสูญเสียจากการรักษาพยาบาลผู้ป่วยที่ได้รับมลพิษจากอากาศ

เมทิลเอสเทอร์กรดไขมันเป็นส่วนประกอบหลักในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีมีการใช้เมทิลเอสเทอร์แทนกรดไขมันเพิ่มขึ้นในหลายๆอุตสาหกรรม เช่น ใช้เมทิลเอสเทอร์ในการผลิตสบู่

ตารางที่ 2 จุดหลอมเหลวและจุดเดือดของกรดไขมันและเมทิลเอสเทอร์

กรดไขมันและเมทิลเอสเทอร์	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)
Caprylic (octanoic); 8:0	16.5	239.3
Methyl ester		193
Capric (decanoic); 10:0	31.5	270
Methyl ester		224
Lauric (dodecanoic); 12:0	44	131
Methyl ester	5	266
Myristic (tetradecanoic); 14:0	58	250.5
Methyl ester	18.5	295
Palmitic (hexadecanoic); 16:0	63	350
Methyl ester	30.5	415-8
Stearic (octadecanoic); 18:0	71	360
Methyl ester	39	442-3
Palmitoleic (9(Z)-hexadecenoic); 16:1		
Methyl ester		
Oleic (9(Z)-octadecenoic); 18:1	16	286
Methyl ester	-20	218.5
Linoleic (9Z,12Z-octadecadienoic); 18:2	-5	229-30
Methyl ester	-35	215
Linolenic (9Z,12Z,15Z-octadecatrienoic); 18:3	-11	230-2
Methyl ester		
Erucic (13Z-docosenoic); 22:1	33-4	265
Methyl ester		221-2

ที่มา: Knothe, Gerhard. (2005). Fuel processing technology. 86, 1059-1070.

Yuan และคณะ ได้รายงานวิธีการหาจุดเดือดของเมทิลเอสเทอร์ไว้โดยเมทิลเอสเทอร์ที่อิ่มตัวเช่น เมทิลปาล์มมิเตดและเมทิลสเตียเรตคำนวณจากสมการที่ 1 ซึ่งคำนวณได้เท่ากับ 598.8 และ 624.6 K ตามลำดับ ส่วนเมทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่หนึ่งพันธะจะมีจุดเดือดต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์อิ่มตัวซึ่งมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนใน โมเลกุลเท่ากันประมาณ 3 K เช่น เมทิลโอเลอเตดจะมีจุดเดือดเท่ากับ 622.2 K ส่วนเมทิลลิโนเลอเตดซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 2 พันธะไม่สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1 แต่ Graboski และ McCormick ได้มีการรายงานจุดเดือดไว้เท่ากับ 639.2 K

$$T_{nb} = 218.49 \ln(CN) - 6.933 \quad (1)$$

โดยที่ T_{nb} คือจุดเดือดของเมทิลเอสเทอร์ที่ความดันบรรยากาศและ CN คือจำนวนอะตอมของคาร์บอนในโมเลกุลเมทิลเอสเทอร์

ความดันไอของเมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์สามารถคำนวณได้จากสมการของอังตวน (Antoine equation) โดยค่าคงที่ของสมการอังตวน (สมการที่ 2) แสดงไว้ในตารางที่ 3

$$\log(P_v) = A - \frac{B}{T + C} \quad (2)$$

โดยที่ P_v คือความดันไอของเมทิลเอสเทอร์ในหน่วย Pa, T คืออุณหภูมิในหน่วย K, A , B และ C คือค่าคงที่ของสมการอังตวน

ตารางที่ 3 แสดงค่าคงที่ของสมการอังตวนสำหรับเมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์

เมทิลเอสเทอร์	A	B	C
เมทิลปาล์มมิเตด (C16:0)	9.5714	2229.94	-111.01
เมทิลสเตียเรต (C18:0)	9.3746	2174.39	-131.23
เมทิลโอเลอเตด (C18:1)	9.9155	2583.52	-96.15
เมทิลลิโนเลอเตด (C18:2)	8.2175	1450.62	-188.03

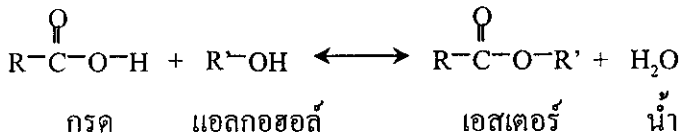
ที่มา : Yuan และคณะ (2005)

2.5 การผลิตไบโอดีเซล

Fangrui และคณะ (1999) ได้อธิบายวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบเอสเตอร์ไว้ว่า กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน(Transesterification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ของน้ำมันพืชเป็น โมโนอัลคิลเอสเตอร์ (mono alkyl ester) ด้วยแอลกอฮอล์และมีเบส เป็นสารเร่งปฏิกิริยา

จากนั้นได้มีการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลจากขั้นตอนเดียวเป็นแบบ 2 ขั้นตอนโดย ขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (esterification) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่ ขั้นตอนที่สอง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterificaion)

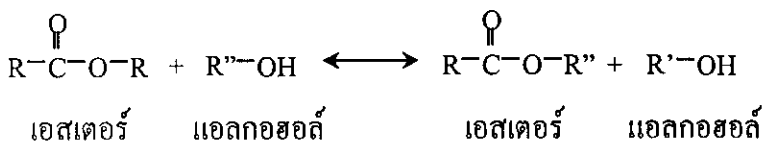
(1) Esterification ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนแรกจะทำ เพื่อลดกรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแสดงได้ดัง สมการที่ 3



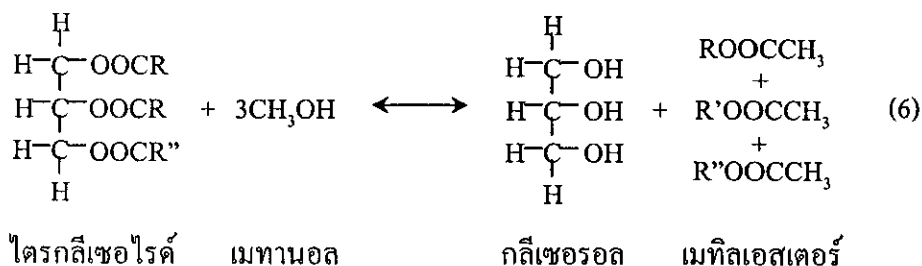
ถ้าแอลกอฮอล์ที่ใช้จะเป็นเมทานอล สมการ (3) เขียนใหม่ได้เป็น



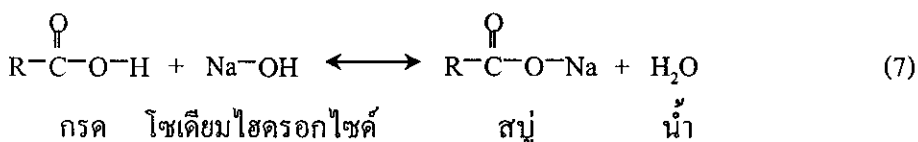
(2) Transesterificaion ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ด่างเป็นสารเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (สมการที่ 5) ซึ่งนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีปฏิกิริยา saponification เกิดขึ้นด้วย ซึ่งจะ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ดังสมการที่ 7



การผลิตไบโอดีเซลปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่เกิดขึ้นจะเกิดจากไตรกลีเซอไรด์ ทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาจะได้กลีเซอรอลกับเมทิลเอสเตอร์ดังสมการที่ 6



ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) แสดงดังสมการ 7



โดยปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลที่ได้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมี 5 ปัจจัย ได้แก่

- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดี
- อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์
- ชนิดและความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา
- การผสมสารตั้งต้น
- ความบริสุทธิ์ของสารทำปฏิกิริยา (purity of reactants)

2.6 การกลั่น

การกลั่นเป็นกระบวนการแยกและทำให้ได้สารที่บริสุทธิ์ การแยกด้วยวิธีการนี้ใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อให้ได้ผลผลิตสุดท้ายที่มีคุณสมบัติตรงตามความต้องการ กระบวนการแยกสารผสม

ของเหลวไปเป็นส่วนประกอบแต่ละส่วนจะเป็นกระบวนการหลักอย่างหนึ่งที่มีใช้ในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเลียม เมื่อของเหลวได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิจุดเดือดก็จะเกิดการระเหยกลายเป็นไอ องค์ประกอบในเฟสไอที่ได้จะแตกต่างจากเฟสของเหลว ความแตกต่างขององค์ประกอบในเฟสทั้งสองนี้จะเกิดขึ้นที่สมดุล ตามหลักเกณฑ์ของกระบวนการกลั่น จากเหตุนี้จึงต้องใช้ความรู้ในเรื่องสมดุลไอ-ของเหลวในการวิเคราะห์ถึงปัญหาของการกลั่น และโดยทั่วไปแล้วในกระบวนการกลั่นจะมีความต้องการที่สำคัญคือการจัดให้เกิดการสัมผัสกันระหว่างกระแสไอและของเหลวเพื่อการเข้าใกล้สภาวะสมดุลให้มากที่สุด แต่ในทางปฏิบัติจริงๆ จะไม่สามารถทำให้เกิดสภาวะที่สมดุลได้อย่างสมบูรณ์

กระบวนการกลั่นที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันจะมีอยู่หลายขนาดด้วยกัน ตั้งแต่กระบวนการกลั่นขนาดเล็กในห้องทดลองหรือในโรงงานจำลอง (pilot plant) ซึ่งมีการป้อนสารในปริมาณน้อยจนกระทั่งถึงการกลั่นขนาดใหญ่ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่มีกำลังการผลิตสูง กระบวนการกลั่นแยกที่ดีจะต้องดำเนินกระบวนการแบบต่อเนื่องซึ่งจะทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในการดำเนินการรวมทั้งมีการใช้พลังงานอย่างคุ้มค่า และให้กำลังการผลิตที่สูง

2.6.1 คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญสำหรับการกลั่น

เพื่อทำความเข้าใจในเรื่องการกลั่นจำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับคุณสมบัติทางกายภาพของสารที่จะนำมากลั่น เช่น ความดันไอ (vapor pressure) สมดุลไอ-ของเหลว ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันไอ และสภาพการระเหย (volatility)

ความดันไอ

ในถังปิดต่างๆ จะมีไออยู่เหนือของเหลวเสมอ ใอนี้ประกอบไปด้วยโมเลกุลของของเหลว ซึ่งหนีหลุดรอดออกมาจากของเหลว โมเลกุลจะเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วและชนกับผนังของถังทำให้มีความดันเกิดขึ้นที่ผนังของถังนี้ ซึ่งที่สถานะสมดุลความดันนี้ก็คือความดันของของเหลวที่อุณหภูมิขณะนั้นนั่นเอง ค่าความดันนี้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ชนิดของโมเลกุลที่เป็นส่วนประกอบในของเหลว จำนวนของโมเลกุลในเฟสไอ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในเฟสของเหลว และอุณหภูมิของเหลว

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันไอ

ถ้าให้ความร้อนแก่ของเหลวที่อยู่ในถังเก็บ จะทำให้อุณหภูมิของของเหลวเพิ่มสูงขึ้นและเกิดการระเหยกลายเป็นไอมากขึ้น จะส่งผลให้ความดันส่วนของไอที่อยู่เหนือของเหลวมีค่าสูงขึ้นจนระบบเข้าสู่สมดุลใหม่ และจะมีค่าความดันไอค่าใหม่ของของเหลวที่สูงกว่าค่าเดิมเกิดขึ้น ดังนั้นจะกล่าวได้ว่าค่าความดันไอนี้จะแปรผันตามค่าอุณหภูมิของของเหลว

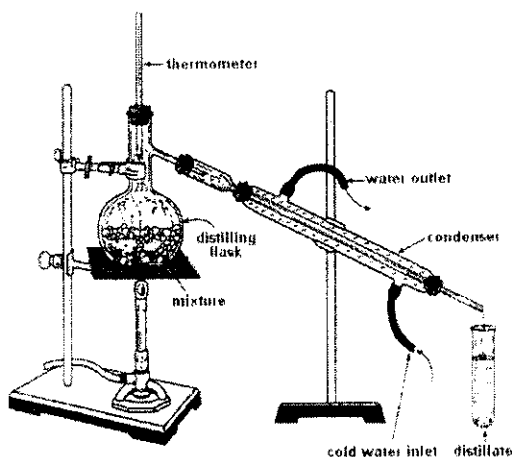
สมดุลไอและของเหลว

สมดุลที่เกิดขึ้นระหว่างของเหลวและไอ หมายถึง ในช่วงเวลาใดเวลาหนึ่งจำนวนโมเลกุลที่เกิดการระเหยจากเฟสของเหลวเท่ากับจำนวนโมเลกุลที่เกิดการควบแน่นกลับมาเป็นของเหลวใหม่โดยอุณหภูมิจุดนี้จะต้องคงที่ เราจะเรียกไอที่อยู่ในสภาวะเช่นนี้ว่าไออิ่มตัวและความดันที่วัดได้ในขณะนี้จะเรียกว่าความดันไอ (vapor pressure)

สภาพการระเหย (volatility)

จำนวนโมเลกุลที่ระเหยจากพื้นผิวของสารใดๆ ที่มีอุณหภูมิต่ำค่าหนึ่งจะขึ้นอยู่กับขนาดและโครงสร้างโมเลกุลของสารนั้น สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนโซ่ยาวจะมีสภาพการระเหยที่ต่ำกว่าโมเลกุลที่มีคาร์บอนโซ่สั้น ตัวอย่างเช่น เพนเทน (C_5H_{12}) จะมีสภาพการระเหยที่ต่ำกว่าอีเทน (C_2H_6) ดังนั้นเพนเทนจึงมีจุดเดือดที่สูงกว่าอีเทน ส่วนของเหลวซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลโซ่ตรง (straight chain) จะมีสภาพระเหยน้อยกว่าของเหลวซึ่งมีส่วนประกอบเป็นโมเลกุลโซ่กิ่ง (side chain) จึงทำให้โมเลกุลโซ่ตรงมีอุณหภูมิจุดเดือดที่สูงกว่าโมเลกุลโซ่กิ่ง และที่สภาวะอุณหภูมิเดียวกัน โซ่ตรงจะมีค่าความดันไอที่ต่ำกว่าโมเลกุลโซ่กิ่ง ตัวอย่างของค่า ความดันไอสารที่มีลักษณะ โมเลกุลทั้งสองนี้คือ ที่อุณหภูมิต่ำค่าหนึ่งเพนเทน (C_5H_{12}) จะมีความดันไอที่ต่ำกว่า ไดเมทิลโพรเพน (C_5H_{12})

2.6.2 การกลั่นสารผสมทวิภาค (binary mixture)



ภาพประกอบที่4 การกลั่นแบบแองเกลอร์

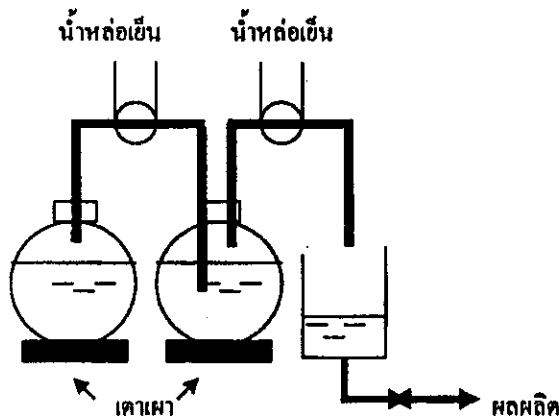
ที่มา: <http://www.chemheritage.org/>

ถ้าของเหลวที่บรรจุในขวดกลั่นตามภาพประกอบที่ 4 ประกอบด้วยสารสองตัวที่มีความสามารถในการระเหยที่แตกต่างกัน เมื่อให้ความร้อนแก่ของเหลวนี้ โมเลกุลของส่วนประกอบทั้งสองจะเกิดการระเหยขึ้น ไอที่เกิดขึ้นในช่วงแรกของการระเหยจะมีส่วนประกอบของสารที่ระเหยง่ายกว่าในสัดส่วนที่สูง เมื่อทำการกลั่น ไปจนถึงครึ่งทางซึ่งมีปริมาตรของเหลวในขวดกลั่นหายไปครึ่งหนึ่ง จะพบว่าองค์ประกอบของของเหลวในขวดรองรับที่ได้ จะมีความแตกต่างจากองค์ประกอบของเหลวในขวดกลั่น นั่นคือสารที่ได้ในขวดรองรับจะมีส่วนประกอบของสารระเหยง่ายอยู่มากกว่าของเหลวในขวดกลั่น

2.6.3 พัฒนาการของการกลั่นแยก

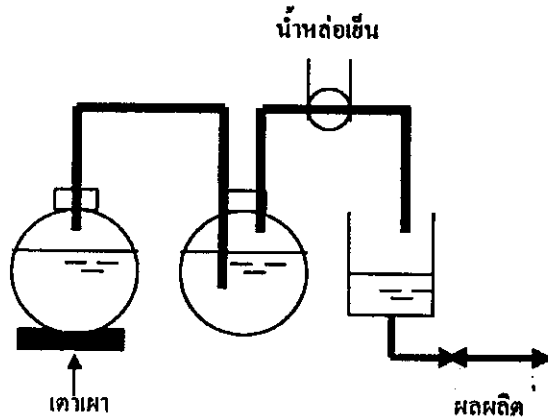
เมื่อต้องการทำให้เกิดการแยกที่ดีขึ้นกว่าการกลั่นในภาพประกอบที่ 4 จะสามารถทำได้โดยนำส่วนของผลผลิตที่ได้ในขวดรองรับมาทำการกลั่นซ้ำตามภาพประกอบที่ 5 การกระทำเช่นนี้จะทำให้ผลผลิตที่ได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นกว่าการกลั่นในรอบแรก แต่ในกระบวนการกลั่นนี้จะมีข้อเสียที่มีการสูญเสียพลังงานมากขึ้นอันเนื่องมาจากมีการดึงเอาความร้อนออกที่เครื่องควบแน่นตัวแรกและให้ความร้อนเพิ่มแก่ขวดกลั่นที่สองจึงน่าจะมีวิธีการที่ดีกว่าเพื่อเป็นการประหยัดพลังงาน

ถ้าถอดเครื่องให้ความร้อนของขวดกลั่นในรอบที่สองออกพร้อมทั้งถอดเครื่องควบแน่นของขวดกลั่นแรกและทำการหุ้มฉนวนให้แก่ท่อของไอแทน จะทำให้แต่ละขวดกลั่นได้รับความร้อนจากไอร้อนที่ออกจากขวดกลั่นก่อนหน้าดังแสดงในภาพประกอบที่ 6 จะทำให้ค่าใช้จ่ายในด้านการใช้พลังงานของการกลั่นลดลงได้



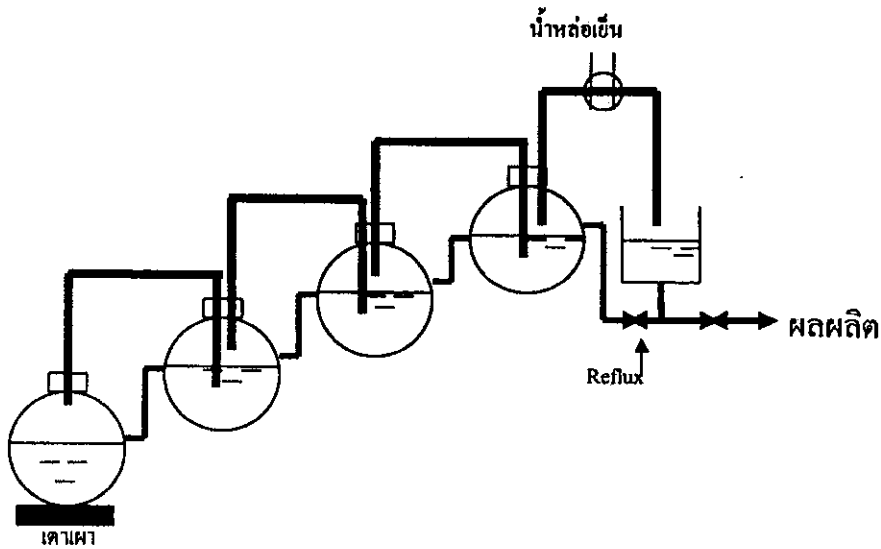
ภาพประกอบที่ 5 การกลั่นซ้ำ

ที่มา: จันทิมา ชั่งศิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากแนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง



ภาพประกอบที่ 6 การกลั่นซ้ำแบบประหยัดพลังงาน

ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง



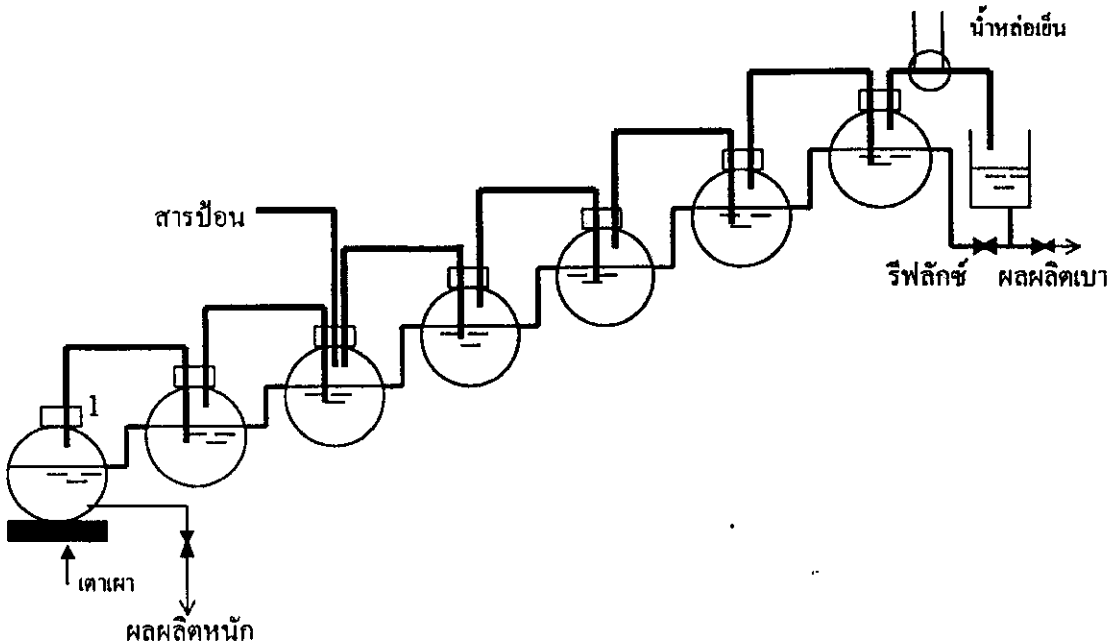
ภาพประกอบที่ 7 การกลั่นแบบมีรีฟลักซ์

ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

จากการปรับปรุงด้วยวิธีที่ได้กล่าวมาดูเหมือนว่าน่าจะได้ผลที่ดี แต่ความจริงแล้วการแยกยังคงมีความบริสุทธิ์ไม่เป็นไปตามที่ต้องการ ในการแก้ปัญหาดังกล่าวนี้จะได้ทำได้โดยการต่อท่อจากทางออกของผลผลิตกลับมายังขวดกลั่นสุดท้ายเพื่อส่งส่วนกลั่นกลับและต่อท่อเชื่อมระหว่างแต่ละขวดกลั่น ดังนั้นในแต่ละขวดกลั่นจะเกิดการไหลกลับ เราเรียกส่วนของผลผลิตที่ผ่านการควบแน่นแล้วส่งกลับเข้าขวดกลั่นสุดท้ายว่า รีฟลักซ์ ซึ่งจะสามารรถกำหนดได้ว่าต้องการให้มี

รีฟลักซ์เป็นเท่าไร สำหรับส่วนที่เกิดการไหลกลับระหว่างขวดกลั่นเราจะเรียกว่า รีฟลักซ์ภายใน การกลั่นที่มีรีฟลักซ์จะแสดงได้ดังภาพประกอบที่ 7 ถ้ากระบวนการกลั่นไม่มีรีฟลักซ์ก็จะมีของเหลวไหลกลับมายังขวดกลั่น ไอก็จะไหลผ่านขวดกลั่นแต่ละขวดไปโดยไม่เกิดการควบแน่นและไม่เกิดการถ่ายเทมวล ซึ่งการควบแน่นจะทำให้เกิดการดึงเอาส่วนประกอบหนักที่ติดมากับไอ กลับมายังของเหลวในขวดกลั่น ในขณะเดียวกันส่วนประกอบเบาที่อยู่ในของเหลวจะถูกดึงให้ติดออกไปกับไอ ดังนั้น ไอที่ออกจากขวดกลั่นจะมีประกอบเบามากขึ้นและของเหลวที่ออกจากขวดกลั่นซึ่งเป็นรีฟลักซ์ภายในจะมีส่วนประกอบเบาน้อยลง รีฟลักซ์จึงทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับ ส่วนประกอบหนักที่อยู่ในส่วนในและทำให้ความเข้มข้นของส่วนประกอบเบาในไอและส่วนประกอบหนักในของเหลวเพิ่มขึ้น

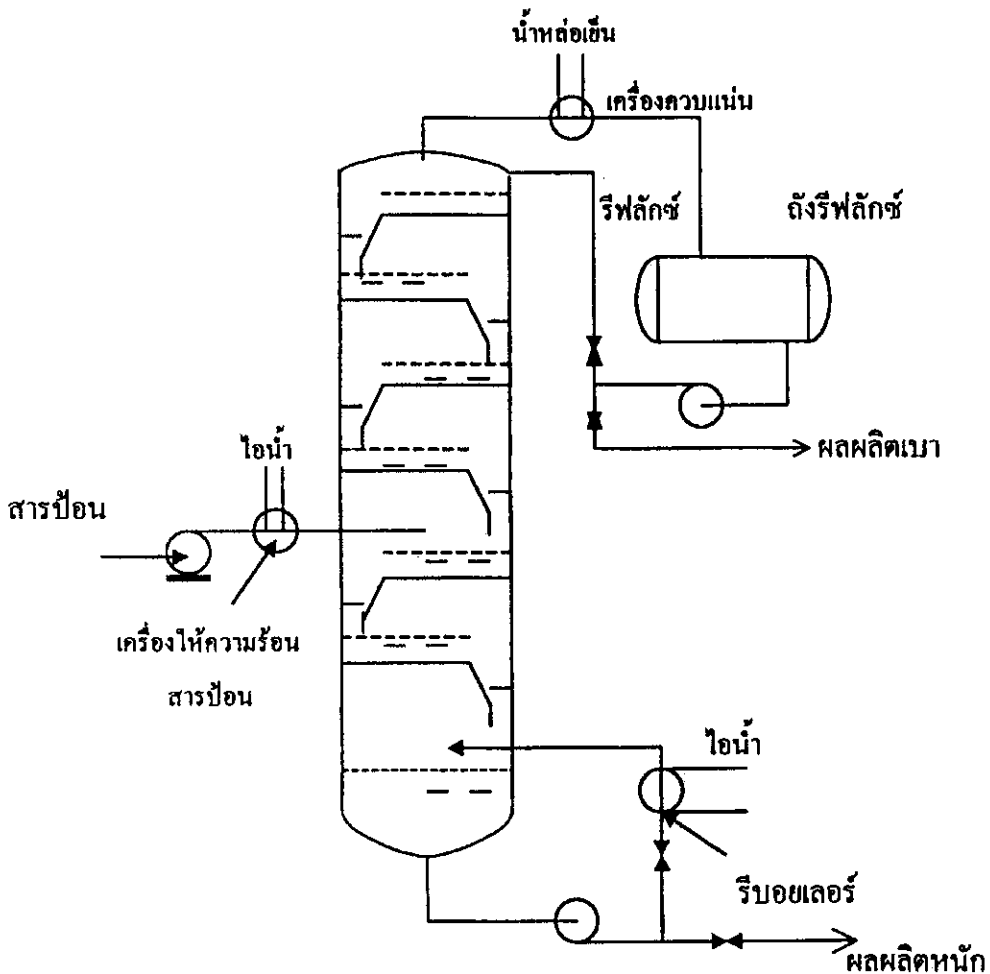
เมื่อการกลั่นเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยมีการป้อนสารที่ต่อเนื่องก็จะได้ผลผลิตออกจากสองส่วนอย่างต่อเนื่องเช่นกัน นั่นคือมีผลผลิตหนักและผลผลิตเบาออกจากขวดกลั่นล่างสุดและขวดกลั่นบนสุดตามลำดับ ในการกำหนดตำแหน่งของขวดกลั่นที่จะทำการป้อนสารอย่างเหมาะสมจะทำให้เกิดการแยกที่ดีที่สุด สำหรับกรณีที่ต้องการให้ได้การกลั่นแยกที่ผลผลิตมีความบริสุทธิ์มากขึ้นจะสามารถทำได้โดยการเพิ่มจำนวนขวดกลั่นให้มากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนสเตจสมดุลหรือเพิ่มการสัมผัสระหว่างของเหลวและแก๊สให้มากขึ้นนั่นเอง ลักษณะของการกลั่นแบบต่อเนื่องเช่นนี้แสดงได้ตามภาพประกอบที่ 8



ภาพประกอบที่ 8 การกลั่นด้วยขวดกลั่นแบบต่อเนื่องมีจำนวนหลายสเตจ

ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

จากพัฒนาการของการกลั่นจะได้เป็น การกลั่นลำดับส่วน ซึ่งเปลี่ยนจากการกลั่นในขวดกลั่นที่มีหลายขวดมาต่อกันไปเป็นการกลั่นที่เกิดขึ้นในคอลัมน์เดียวแนวตั้ง โดยการรวมเอาขวดกลั่นย่อยทั้งหมดมาต่อเข้าด้วยกัน ขวดกลั่นสุดท้ายซึ่งให้ผลผลิตเบาออกมาจะอยู่บนสุดของคอลัมน์ และขวดกลั่นอื่นๆ จะอยู่ล่างถัดลงมา ภายในคอลัมน์จะติดตั้งแผ่นกั้นซึ่งเรียกว่าแผ่นเพลท (plate) หรือเทรย์ (tray) เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนมวลในระหว่างการไหลสวนทางของไอและของเหลว รวมทั้งมีการไหลสั้นในแต่ละเพลทเกิดเป็นรีฟลักซ์ภายใน ในระหว่างเพลทนี้จะเปรียบเสมือนว่าเป็นขวดกลั่นหนึ่งขวด ลักษณะของคอลัมน์ในแนวตั้งแสดงได้ดังภาพประกอบที่ 9



ภาพประกอบที่ 9 การกลั่นในคอลัมน์แนวตั้ง

ที่มา: จันทิมา ช้างสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

คอลัมน์เป็นเครื่องมือหลักของระบบการกลั่น มีความต้องการให้สารซึ่งบรรจุอยู่ภายในเกิดการสัมผัสกันมากกว่าหนึ่งสเทจ การถ่ายโอนมวลระหว่างฟองของไอและของเหลวบนแต่ละเพลทจะเกิดขึ้นเนื่องจากการสัมผัสระหว่างกระแสที่ไม่อยู่ในสมดุลกันทั้งสอง เมื่อไอไหลผ่านของเหลวจะได้ไอและของเหลวที่เข้าสู่สมดุล ดังนั้นในแต่ละเพลทจะมีแนวโน้มของการเกิดสมดุลอันเนื่องมาจากสาเหตุดังนี้

- (1) เกิดการควบแน่นของส่วนประกอบที่มีสภาพระเหยต่ำที่ผสมอยู่ในไอติดไปกับของเหลว ทำให้ไอที่ผ่านเพลทขึ้นไปมีส่วนประกอบระเหยง่ายมากขึ้น
- (2) บางส่วนของส่วนประกอบระเหยง่ายที่ติดอยู่ในของเหลวจะระเหยติดไปกับไอเมื่อมีไอไหลผ่าน ทำให้ความเข้มข้นของส่วนประกอบระเหยง่ายในของเหลวลดลง

จากสาเหตุดังกล่าวทำให้ไอซึ่งเป็นผลผลิตยอดหอมีส่วนประกอบที่ระเหยยากอยู่น้อยหรือไม่มีเลย และทำให้ผลผลิตส่วนล่างซึ่งมีสถานะเป็นของเหลวมีส่วนประกอบระเหยง่ายเหลืออยู่น้อยมาก

2.6.4 การกลั่นแบบแบทช์ (batch distillation)

โดยปกติแล้วการดำเนินการกลั่นแบบต่อเนื่อง (continuous distillation) จะใช้เมื่อสารที่ต้องการกลั่นมีปริมาณมากๆ และมีอัตราการป้อนที่สม่ำเสมอ ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการกลั่นแบบต่อเนื่องจะต่ำกว่าการกลั่นแบบแบทช์ ส่วนวิธีการกลั่นแบบแบทช์จะมีการใช้กันอย่างกว้างขวางในห้องทดลองและในหน่วยการผลิตขนาดเล็ก

การกลั่นลำดับส่วนด้วยวิธีการกลั่นแบบแบทช์ ทำได้โดยป้อนสารที่ต้องการแยกด้วยปริมาณที่แน่นอนเข้าหม้อกลั่นในตอนเริ่มต้น แล้วให้ความร้อนแก่หม้อกลั่นจนเกิดเป็นไอไหลขึ้นไปยังส่วนบนของคอลัมน์และออกเป็นผลผลิตตามช่วงอุณหภูมิจุดเดือด การดำเนินการเช่นนี้จะเกิดไปจนกระทั่งได้ผลผลิตจากการกลั่นตามที่ต้องการ เมื่อเสร็จจากการกลั่นจะต้องนำเอาผลผลิตส่วนที่เหลือค้างในหม้อกลั่นออก แล้วทำการป้อนสารเข้าไปในหม้อกลั่นและเริ่มทำการกลั่นใหม่ การกลั่นในลักษณะนี้องค์ประกอบของผลผลิตยอดหอและสารที่เหลืออยู่ในหม้อกลั่นจะเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา

ถ้าสารป้อนของการกลั่นแบบแบทช์เป็นสารผสมที่มีแฟร็กชันเชิง โมลของสารระเหยง่ายอยู่ค่าหนึ่งมาทำการกลั่นตามอัตราส่วนรีฟลักซ์ที่กำหนด ในช่วงแรกผลผลิตยอดหอจะเป็นสารระเหยง่ายที่มีองค์ประกอบคงที่ หลังจากทำการกลั่นไปในช่วงระยะเวลาหนึ่งองค์ประกอบของผลผลิตเริ่มที่จะเปลี่ยนไปเนื่องจากองค์ประกอบของสารป้อนในหม้อกลั่นเปลี่ยนไป ถ้าเราเพิ่มอัตราส่วนรีฟลักซ์เป็นค่าใหม่ก็จะเป็นไปได้ที่จะได้องค์ประกอบของผลผลิตยอดหอออกมา

คงที่เหมือนกับในตอนแรกถึงแม้ว่าสารที่เหลืออยู่ในส่วนล่างของคอลัมน์จะมีองค์ประกอบที่เปลี่ยนไป ดังนั้นการกลั่นแบบแบทช์ที่ทำให้สมบัติของผลผลิตยอดคงที่ทำได้โดยการเพิ่มอัตราส่วนรีฟลักซ์อย่างสม่ำเสมอ

การกลั่นแบบรีฟลักซ์คงที่ที่ยอมให้องค์ประกอบของผลผลิตยอดคงที่เปลี่ยนไปตามเวลา ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการผลผลิตยอดคงที่มีสารระเหยง่ายมากกว่ามีองค์ประกอบเป็น 0.9 จะทำได้โดยการจัดให้องค์ประกอบของผลผลิตในตอนเริ่มต้นเป็น 0.95 และยอมให้การกลั่นดำเนินไปจนมีองค์ประกอบเปลี่ยนไปเป็น 0.85 จะทำให้ได้ผลผลิตทั้งหมดมีองค์ประกอบตามที่ต้องการและให้ความบริสุทธิ์ที่ถูกต้องตามที่ได้เลือกไว้

ข้อดีอย่างหนึ่งของการกลั่นแบบแบทช์ คือจะได้ผลผลิตกลับมามากกว่าหนึ่งชนิด เช่น ทำการกลั่นส่วนผสมของแอลกอฮอล์และน้ำ ในตอนเริ่มต้นจะได้แอลกอฮอล์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสารที่เหลือในคอลัมน์จะมีแอลกอฮอล์อยู่น้อยลง ส่วนผลผลิตที่สองจะมีความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ลดลง ในที่สุดปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในคอลัมน์จะลดลงจนได้ค่าน้อยที่สุด วิธีการดำเนินการเช่นนี้จะมีประโยชน์สำหรับการกลั่นสารผสมอินทรีย์ที่มีส่วนประกอบอยู่ในตัว โดยในแต่ละส่วนประกอบจะมีปริมาณน้อย

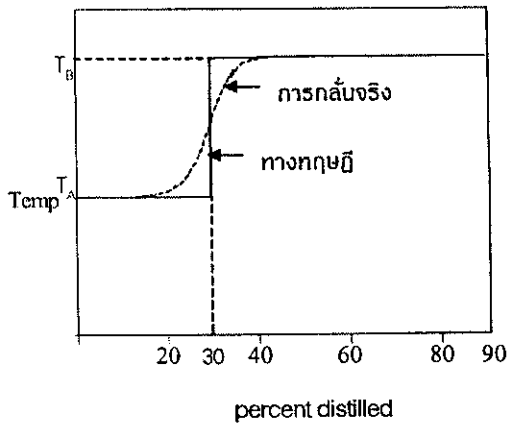
2.6.5 การกลั่นแบบจุดเดือดจริง (true boiling point , TBP)

การกลั่นแบบซับซ้อน (complex distillation) เป็นการกลั่นแยกสารที่มีส่วนประกอบหลายชนิดให้ได้ผลผลิตที่มีสมบัติตามความต้องการ ในการแยกนี้จะไม่สามารถทำให้เกิดเป็นสารบริสุทธิ์แต่ละตัวได้แต่จะมีการปนเปื้อนของส่วนหนักและเบาอยู่บ้าง ดังมีตัวอย่างของการกลั่นแบบซับซ้อน ได้แก่ การกลั่นแยกน้ำมันปิโตรเลียมอันเป็นสารที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ และมีส่วนประกอบทางเคมีกว่าร้อยชนิด

การกลั่นที่จัดว่ามีระบบการกลั่นแบบซับซ้อน คือ การกลั่นแบบจุดเดือดจริง การกลั่นแบบนี้จะเป็นการกลั่นลำดับส่วนที่มีความสามารถในการแยกสูง โดยส่วนประกอบแต่ละตัวที่อยู่ในสารผสมจะค่อยๆ แยกตัวออกมาตามจุดเดือดของมัน ซึ่งปริมาณสารที่กลั่นได้ในช่วงอุณหภูมิหนึ่งๆ จะเป็นผลรวมของปริมาณส่วนประกอบที่มีอุณหภูมิจุดเดือดอยู่ในช่วงอุณหภูมินั้น

การแสดงความสัมพันธ์การระเหยของสารผสมปิโตรเลียมจะทำได้ โดยการเขียนกราฟการกลั่นอยู่ในรูปร้อยละผลได้ของการกลั่น (% yield) กับอุณหภูมิการกลั่น จากภาพประกอบที่ 10 จะเป็นการแสดงถึงกราฟการกลั่นจุดเดือดจริงของสารผสมที่ประกอบด้วยสาร A 30% และสาร B 70% โดยสาร A มีอุณหภูมิจุดเดือด t_A และสาร B มีอุณหภูมิจุดเดือดเป็น t_B ที่ความดันบรรยากาศ จากกราฟที่ได้จะประกอบไปด้วยเส้นกราฟของการกลั่นในทางทฤษฎีและการกลั่นจริง สำหรับ

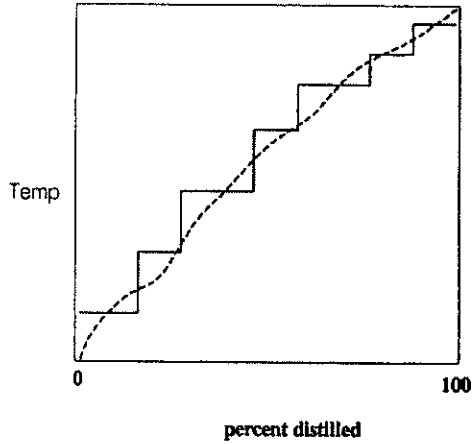
ในทางทฤษฎีจะให้เส้นกราฟการกลั่นที่เป็นแบบขั้นบันได เส้นกราฟเช่นนี้จะแสดงถึงลักษณะของการกลั่นแยกที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และได้ผลผลิตที่มีความบริสุทธิ์ ส่วนผลที่ได้จากการทดลองกลั่นจริงจะได้เส้นกราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้งเรียบ ซึ่งจะแสดงถึงลักษณะของการกลั่นแยกที่เกิดขึ้นแบบไม่สมบูรณ์



ภาพประกอบที่ 10 กราฟจุดเดือดจริงสำหรับสารผสม 2 ส่วนประกอบ

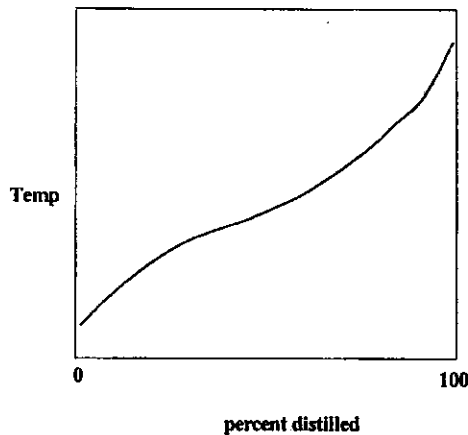
ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

สำหรับภาพประกอบที่ 11 จะแสดงถึงเส้นกราฟของการกลั่นแยกสารผสมที่มีองค์ประกอบ 7 ตัว พบว่าเส้นกราฟมีลักษณะเช่นเดียวกับกราฟในภาพประกอบที่ 10 นั่นคือมีเส้นกราฟเป็นขั้นบันไดซึ่งแสดงถึงการกลั่นแยกส่วนประกอบออกจากกันอย่างสมบูรณ์ในทางทฤษฎี ส่วนเส้นโค้งเรียบจะแสดงถึงการแยกที่เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์จากการกลั่นแบบจุดเดือดจริง สำหรับเส้นกราฟจุดเดือดจริงของสารที่มีองค์ประกอบซับซ้อนจะแสดงได้ดังภาพประกอบที่ 12 โดยส่วนประกอบของสารแต่ละตัวที่นำมากลั่นแยกในกรณีนี้จะมีร้อยละโดยปริมาตรอยู่น้อย



ภาพประกอบที่ 11 กราฟ TBP สำหรับสารผสมส่วนประกอบ 7 ตัว

ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง



ภาพประกอบที่ 12 กราฟ TBP สำหรับสารผสมส่วนประกอบ 3 ชิ้น

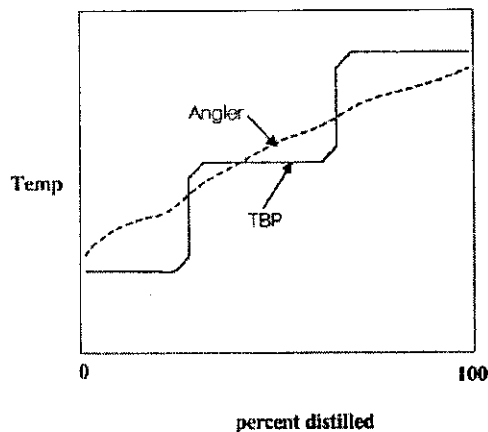
ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

กราฟจุดเดือดจริงจะอธิบายถึงอุณหภูมิจุดเดือด ร้อยละผลได้ (% yield) โดยปริมาตรและลักษณะเฉพาะของการกลั่น เส้นกราฟจุดเดือดจริงจะแสดงถึงอุณหภูมิจุดเดือดของแต่ละส่วนประกอบที่ความดันรวม (total pressure) ดังนั้นแต่ละจุดบนเส้นกราฟนี้จะสามารถนำไปหาความดันไอตามอุณหภูมิจุดเดือดได้ สารที่มีคุณสมบัติตรงกับจุดในเส้นกราฟจุดเดือดจริงนี้เรียกว่า ส่วนประกอบเทียม (pseudocomponent) ด้วยเหตุนี้เราอาจจะสามารถหาชนิดของสารประกอบแทนแต่ละจุดบนเส้นกราฟการกลั่นได้

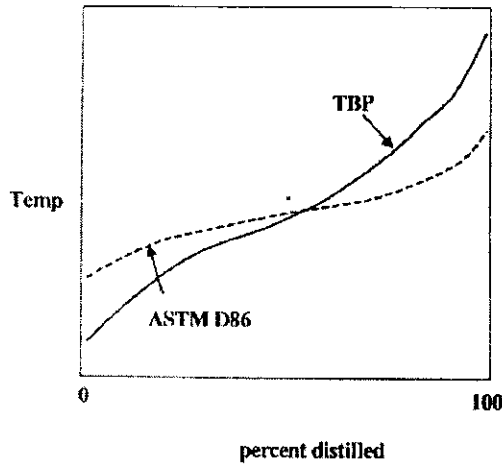
2.6.6 การกลั่นตามมาตรฐานการกลั่นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ASTM D86

สมบัติการระเหยของสารผสมปิโตรเลียมและเคมีอินทรีย์ที่ซับซ้อนบางชนิด สามารถหาได้โดยใช้การกลั่นอย่างง่ายซึ่งเป็นการกลั่นแบบแบบซ์ การกลั่นแบบนี้จะไม่มีการถ่ายโอนมวลสารและความร้อนอันเกิดจากการสัมผัสกันระหว่างไอและของเหลว เนื่องจากไม่มีเพลทหรือสแดงที่ทำให้เกิดสมดุล และไม่มีการฟลักซ์ซึ่งเป็นตัวช่วยให้เกิดการแยกชั้น การกลั่นจะเกิดขึ้นในขวดกลั่นที่มีการให้ความร้อนจนเกิดเป็นไอ ส่วนของไอนี้จะผ่านการควบแน่นเป็นผลผลิตโดยไม่มีการสัมผัสกันระหว่างของเหลวและไอซึ่งทำให้ไม่มีการถ่ายโอนมวลขึ้นนั่นเอง ดังนั้นการกลั่นแบบนี้ จะไม่ทำให้สารแต่ละตัวในน้ำมันเกิดการแยกออกตามจุดเดือดของมัน แต่จะแยกออกมาเป็นสารผสม

ส่วนใหญ่แล้วคุณสมบัติด้านการระเหยของผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเลียมมักจะกำหนดตามมาตรฐานการกลั่น ASTM D86 การกลั่น ASTM D86 จะทำโดยการป้อนสารตัวอย่างปริมาณ 100 มิลลิลิตรลงในขวดกลั่นแล้วให้ความร้อน และควบคุมการกลั่นภายใต้สภาวะที่กำหนดไว้



ภาพประกอบที่ 13 เปรียบเทียบการกลั่นสาร 3 ส่วนประกอบระหว่าง TBP และ ASTM D86 ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง



ภาพประกอบที่ 14 เปรียบเทียบผลการกลั่นสารผสมซับซ้อนระหว่าง TBP และ ASTM D86
ที่มา: จันทิมา ชั่งสิริพร. (2543). การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

จากภาพประกอบที่ 13 ได้แสดงถึงการเปรียบเทียบเส้นกราฟที่ได้จากการกลั่นแบบ ASTM D86 ของการกลั่นสารที่มีส่วนประกอบ 3 ตัวกับเส้นกราฟการกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ได้จากการกลั่นสารที่มีส่วนประกอบเหมือนกัน พบว่าเส้นกราฟของการกลั่นแบบจุดเดือดจริงจะแสดงอุณหภูมิจุดเดือดของสารแต่ละชนิดอย่างชัดเจน ในขณะที่การกลั่นแบบ ASTM D86 จะเป็นค่าอุณหภูมิเฉลี่ยออกมา สำหรับในการกลั่นสารที่องค์ประกอบซับซ้อนสามารถแสดงการเปรียบเทียบเส้นกราฟซึ่งได้จากวิธีการกลั่นทั้งสองแบบตามภาพประกอบที่ 14 จะเห็นได้ว่าช่วงอุณหภูมิจุดเดือดที่ได้จากการกลั่นแบบ ASTM D86 จะแคบกว่าผลของการกลั่นแบบจุดเดือดจริง

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จันทิมา ชั่งสิริพร (2543) ทำการศึกษาการผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาด้วยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง (true boiling point distillation, TBP) ตามมาตรฐานการกลั่นน้ำมันดิบ ASTM 2892 ซึ่งทำการศึกษาถึงตัวแปรของการกลั่นบางชนิด เช่น อัตราการให้ความร้อนในการกลั่น เวลาที่ใช้ในการกลั่น และความดันลดในการดำเนินการของคอลัมน์กลั่น โดยการเปรียบเทียบผลของความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิจุดตัด (cut point) ของการกลั่นแบบ TBP และอุณหภูมิการกลั่นตาม ASTM D86 รวมทั้งเปรียบเทียบถึงความคมชัด (sharpness) ของการแยกในเทอมของค่าระดับขั้นของการแยก (degree of separation) พบว่าการกลั่นด้วยอัตราการให้ความร้อนสูงจะมีความคมชัดในการแยกน้อยกว่าการกลั่นด้วยอัตราการให้ความร้อนต่ำและใช้เวลาในการกลั่นที่น้อยกว่า นอกจากนี้ อัตราการกลั่นที่สูงจะทำให้ความดันลดเกิดขึ้นในคอลัมน์สูงขึ้นตามไปด้วย

ชาคริต ทองอุไร และคณะ (2544) ได้ทำการผลิตไบโอดีเซลจากผลิตผลปาล์มน้ำมัน โดยใช้กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบเบทซ์ โดยใช้เมทิลแอลกอฮอล์เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาและใช้

โซดาไฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตถูกวัดความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบแผ่นบาง (Thin layer chromatograph) โดยใช้เฟสอยู่กับที่เป็น Chromarod-SIII ส่วนเฟสเคลื่อนที่แรกเป็น n-hexane: diethyl ether: formic acid (50:20:30) ส่วนเฟสเคลื่อนที่ที่สองเป็น n-hexane:benzene (50:50) และวิเคราะห์ชนิดของเอสเทอร์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์เกือบร้อยเปอร์เซ็นต์เมื่อการผลิตเหมาะสม

Leung และคณะ (2006) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการสลายตัวของไบโอดีเซลที่ถูกเก็บในสภาวะการเก็บรักษาที่แตกต่างกัน ซึ่งได้ทำการทดลองทั้งหมดโดยใช้ตัวอย่าง 12 ชนิด (C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C20:1, C22:0, C22:1 และ C24:0) และแบ่งเป็น 3 กลุ่ม แต่ละกลุ่มจะถูกเก็บรักษาในสภาวะและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ใช้เวลาทำการทดลองเป็นเวลา 52 สัปดาห์ พบว่าตัวอย่างที่ถูกเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 ถึง 20 องศาเซลเซียส จะสลายไปน้อยกว่า 10% แต่ตัวอย่างที่เก็บรักษาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะสลายตัวไปประมาณ 40% นอกจากนี้การสลายตัวของไบโอดีเซลยังมีผลมาจาก การสัมผัสกับอากาศและปริมาณน้ำที่ปนอยู่ การทดลองครั้งนี้ได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องโครมาโตกราฟีแบบ FID (HP 6890 Series II) ซึ่งมีแคปิลารีคอลัมน์เป็น HP-INNOWax มีความยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์มและเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเป็น 0.51 และ 0.32 ไมโครเมตร ตามลำดับ และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพา ซึ่งมีอัตราการไหลเท่ากับ 2.1 มิลลิลิตรต่อนาที

Masturah Markom และคณะ (2001) ได้ทำการแยกน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวด (Supercritical CO₂) ในถึงปฏิกรณ์แบบเซมิแบตช์ (Semi batch) โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 110 140 และ 200 บาร์ ตามลำดับ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ความดันมีผลต่อการละลายของไตรกลีเซอไรด์ในคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดมากกว่าอุณหภูมิ และพบว่ากรดไขมันอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (เช่น C12:0 C14:0 และ C16:0) ถูกแยกออกมาก่อนเนื่องจากสามารถละลายได้น้อยกว่ากรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง (เช่น C18:1 C18:2 และ C20:0) และกรดไขมันที่ได้นำมาวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี พบว่ามีกรดไขมัน C12:0 (0.22%), C14:0 (1.03%), C16:0 (44.02%), 16:1 (0.16%), C18:0 (4.38%), C18:1 (39.6%), C18:2 (9.32%), C18:3 (0.41%) และ C20:0 (0.39%)

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 วัสดุและสารเคมี

1. เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2. เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากกรดไขมันปาล์มโดยกระบวนการเอสเตอริฟิเคชันจากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3. เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบโดยกระบวนการเอสเตอริฟิเคชันและทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

4. เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

5. เมทิลปาล์มมิเตดสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Fluka สหรัฐอเมริกา

6. เมทิลสเตียเรตสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Fluka สหรัฐอเมริกา

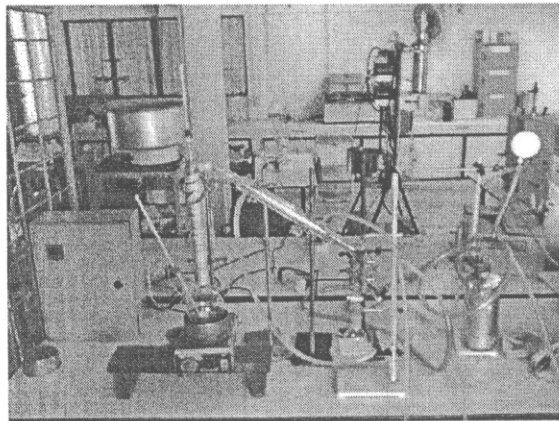
7. เมทิลโอลิเอตสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka สหรัฐอเมริกา

8. เมทิลลิโนเลอตสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5 ผลิตโดยบริษัท Fluka สหรัฐอเมริกา

9. เฮกเซน เกรดสำหรับวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Lab-Scan Asia

3.2 อุปกรณ์

1. อุปกรณ์การกลั่นตามมาตรฐาน ASTM-D86 รุ่น P/N 6031-000-000 ยี่ห้อ Herzog ประเทศเยอรมัน
2. อุปกรณ์การกลั่นแบบลดความดัน ผลิตโดยบริษัท VN SUPPLY ประเทศไทย ดังภาพประกอบที่ 15



ภาพประกอบที่ 15 อุปกรณ์การกลั่นแบบลดความดัน

3. อุปกรณ์การกลั่นจุดเดือดจริง (True boiling point distillation unit) รุ่น TBP-1 ยี่ห้อ RIPP ประเทศจีน
4. อุปกรณ์การสกัดแบบ Soxhlet
5. เครื่องมือวิเคราะห์ Thin Layer Chromatography/Hydrogen Flame Ionization Detection (TLC/FID), รุ่น MK-6S ยี่ห้อ Mitsubishi Kagaku Iatron ประเทศญี่ปุ่น
6. เครื่องมือวิเคราะห์ HP 6850 Gas Chromatograph with Flame Ionization Detector รุ่น 6890 ยี่ห้อ Hewlett Packard ประเทศญี่ปุ่น

3.3 วิธีการทดลอง

1. ศึกษาคุณภาพของไบโอดีเซลจากการกลั่นแบบเบซท์

กลั่นเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐาน ASTM D86 และวิเคราะห์คุณภาพตามมาตรฐานของไบโอดีเซลตามตารางที่ 4

ตารางที่ 4 วิธีวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์

คุณสมบัติ	วิธีทดสอบ	หน่วย
ความหนาแน่นที่ 15 °C	ASTM D1298	kg/m ³
ความหนืดที่ 40 °C	ASTM D445	CSt
จุดวาบไฟ	ASTM D93	°C
จุดไหลเท	ASTM D97	°C
จุดขุ่น	ASTM D2500	°C
ปริมาณน้ำ	ASTM D2709	%wt
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	ASTM D130	-
อุณหภูมิการกลั่นเทียบเท่าที่ ความดันบรรยากาศ กลั่นได้ 95%	ASTM D86	°C
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	TLC-FID	%
ปริมาณไดรกลีเซอไรด์	TLC-FID	%
ปริมาณไดกลีเซอไรด์	TLC-FID	%
ปริมาณโมนอกลิเซอไรด์	TLC-FID	%

ที่มา : ประกาศกรมธุรกิจพลังงานเรื่อง มาตรฐานลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548

2. ศึกษาอัตราการให้ความร้อนและเวลาในการกลั่น

กลั่นเมทิลเอสเทอร์ด้วยอุปกรณ์การกลั่น D86 ด้วยอัตราการให้ความร้อนคงที่ 600 จูลต่อวินาที (60%) 700 จูลต่อวินาที (70%) 800 จูลต่อวินาที (80%) 900 จูลต่อวินาที (90%) และ 1000 จูลต่อวินาที (100%) โดยจะทำการกลั่นให้ได้ 90 % โดยปริมาตร บันทึกเวลาและอุณหภูมิทุก 5 % ของส่วนที่กลั่นได้ และทำการวิเคราะห์หองค์ประกอบที่กลั่นได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแผ่นบางและแก๊สโครมาโทกราฟี

3. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์จากความร้อน

ให้ความร้อนแก่เมทิลเอสเทอร์จนถึงจุดเดือดด้วยอุปกรณ์การสกัดแบบ soxhlet เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งทำการทดลองที่ความดันบรรยากาศ (760 mmHg) และความดันสูญญากาศ (20 mmHg) โดยเก็บตัวอย่างทุก 1 ชั่วโมงมาวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

4. ศึกษาองค์ประกอบส่วนกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากการกลั่นแบบแบบทซ์

กลั่นเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐาน ASTM D86 โดยแบ่งเก็บส่วนละ 10% แล้วนำแต่ละส่วนมาวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

กลั่นเมทิลเอสเทอร์ด้วยอุปกรณ์การกลั่นแบบลดความดัน (20 mmHg) โดยแบ่งเก็บส่วนละ 10% แล้วนำแต่ละส่วนมาวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

กลั่นเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงและลดความดัน (60 mmHg) โดยแบ่งเก็บส่วนละ 10% แล้วนำแต่ละส่วนมาวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิล สเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น HP 6890 ที่มีตัวตรวจวัดแบบ FID โดยใช้คอลัมน์ HP-FFAP ซึ่งมีความยาว 25 เมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.32 มิลลิเมตร สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ อัตราการไหลของแก๊สพา (He) เมคอัพแก๊ส (N_2) แก๊สเชื้อเพลิง (H_2) และ ออกซิเจนแก๊ส (Air Zero) เท่ากับ 4.1 45 40 และ 450 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ อุณหภูมิของ อินเจกเตอร์และตัวตรวจวัดจะเท่ากับ $230^{\circ}C$ ส่วนอุณหภูมิของคอลัมน์จะเริ่มที่ $150^{\circ}C$ คงไว้ 1 นาที เพิ่มอุณหภูมิไปที่ $180^{\circ}C$ ด้วยอัตรา 2.5 องศาเซลเซียสต่อนาที คงไว้ 1 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ $230^{\circ}C$ ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที คงไว้ 1 นาที ฉีดสารตัวอย่างซึ่งเจือจางด้วยเฮกเซน ครั้งละ 1 ไมโครลิตร โดยฉีดแบบสปริต ซึ่งมีอัตราส่วนสปริตเท่ากับ 20:1

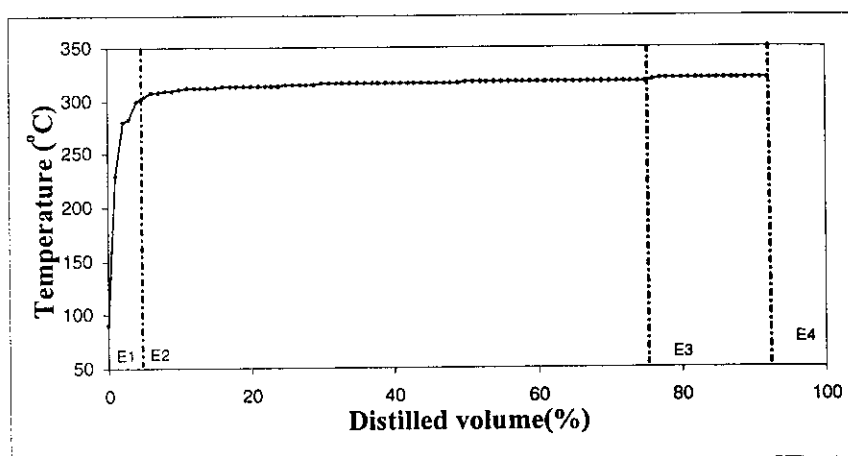
บทที่ 4

ผลและวิจารณ์

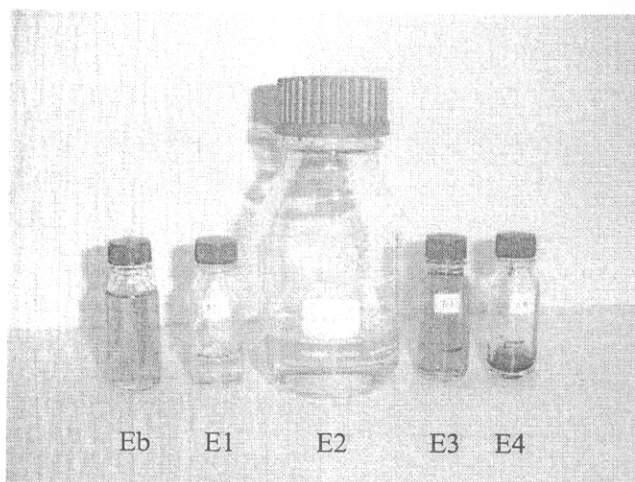
4.1 ศึกษาคุณภาพของไบโอดีเซลจากการกลั่นแบบเบทซ์

ในการทดลองส่วนนี้จะทำการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐาน ASTM D86 จากนั้นนำผลผลิตที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบาง และคุณภาพของไบโอดีเซล ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ที่ทำการกลั่นคือเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากกรดไขมันปาล์มโดยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันซึ่งมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากกรดไขมัน โดยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันในการกลั่นจะทำการเก็บผลผลิตเป็นส่วนๆ โดยส่วนที่ 1 เก็บ 5 % แรกของส่วนกลั่น ซึ่งเป็นส่วนที่มีสารประกอบจุดเดือดต่ำปนเปื้อนอยู่ ส่วนที่ 2 เก็บตามลักษณะทางกายภาพของส่วนกลั่น โดยสังเกตจากสีของส่วนกลั่น เก็บตั้งแต่เปอร์เซ็นต์ที่ 6 ถึง 75 ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี ส่วนที่ 3 ซึ่งเป็นส่วนที่มีสีเข้มขึ้น เก็บตั้งแต่เปอร์เซ็นต์ที่ 76 ถึงเปอร์เซ็นต์สุดท้ายที่สามารถกลั่นได้ ซึ่งจากการทดลองพบว่าสามารถกลั่นได้ถึงเปอร์เซ็นต์ที่ 92 และส่วนที่ 4 เป็นของเหลวหนืดที่เหลืออยู่ในขวดกลั่นที่ไม่สามารถกลั่นได้ต่อไป จากการบันทึกอุณหภูมิทุกๆ 1 % ของส่วนกลั่น ได้กราฟการกลั่นดังแสดงในภาพประกอบที่ 16 และลักษณะของเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นทั้ง 4 ส่วนแสดงในภาพประกอบที่ 17



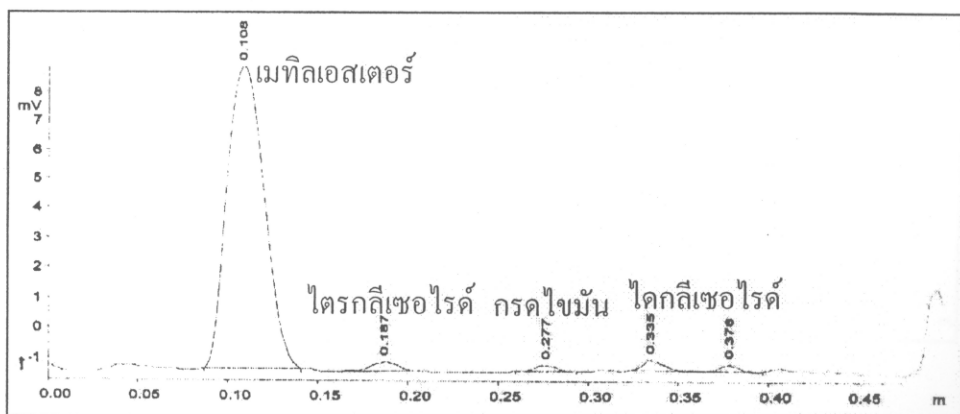
ภาพประกอบที่ 16 กราฟแสดงอุณหภูมิการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86 ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน



ภาพประกอบที่ 17 เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันก่อนและหลังกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86

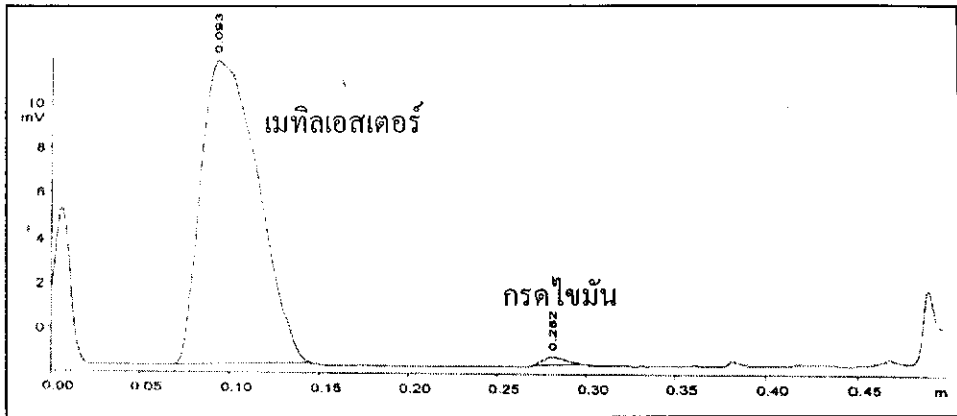
ลักษณะทางกายภาพ

- เมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่น (Eb) มีลักษณะเป็นของเหลวใสสีส้ม เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบางได้โครมาโทแกรมดังแสดงในภาพประกอบ 18 และจากการวิเคราะห์คุณสมบัติอื่นๆ ได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 5



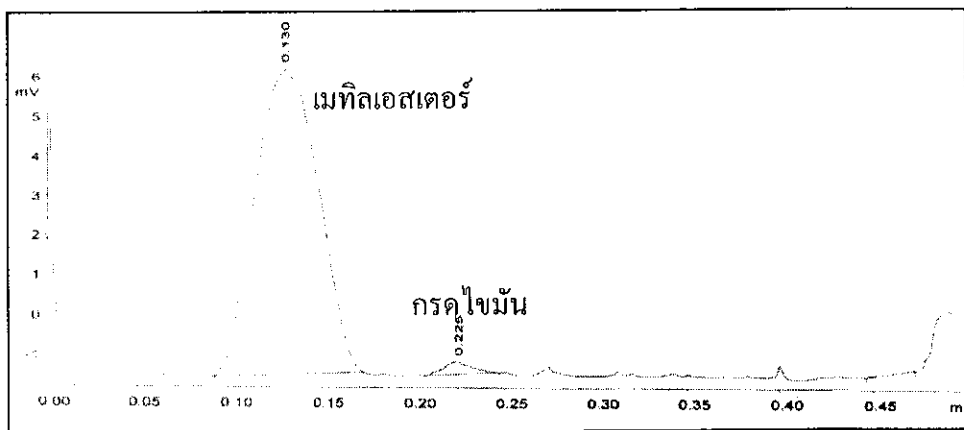
ภาพประกอบที่ 18 โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ Eb

- ส่วนกลั่นส่วนที่ 1 (E1) ซึ่งผลผลิตส่วนนี้เก็บตั้งแต่เริ่มกลั่นไปจนถึงเปอร์เซ็นต์ที่ 5 ลักษณะเป็นของเหลวขุ่นเล็กน้อยและมีสีเหลืองอ่อน เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบางได้โครมาโทแกรมดังแสดงในภาพประกอบ 19 และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณน้ำพบว่า มีปริมาณน้ำอยู่ 5.68 % โดยน้ำหนัก



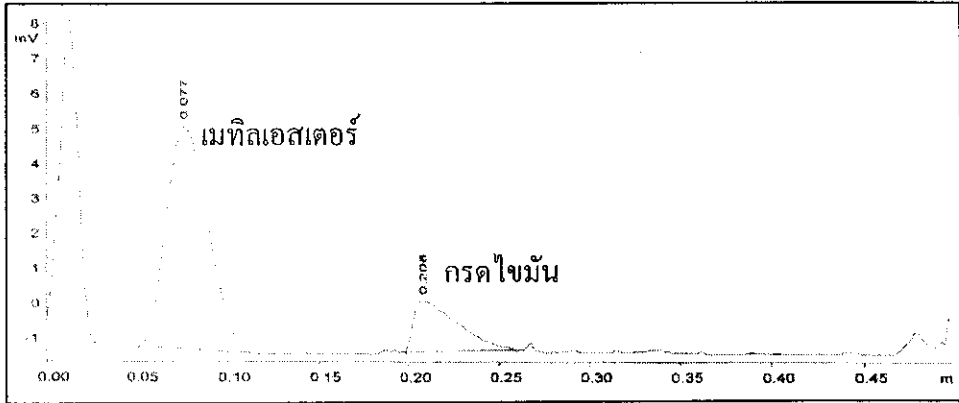
ภาพประกอบที่ 19 โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E1

- ส่วนกลั่นส่วนที่ 2 (E2) ซึ่งผลผลิตส่วนนี้เก็บตั้งแต่เปอร์เซ็นต์ที่ 6 ไปจนถึงเปอร์เซ็นต์ที่ 75 ลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบางได้โครมาโทแกรมดังแสดงในภาพประกอบ 20 และจากการวิเคราะห์คุณสมบัติอื่นๆ ได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 5



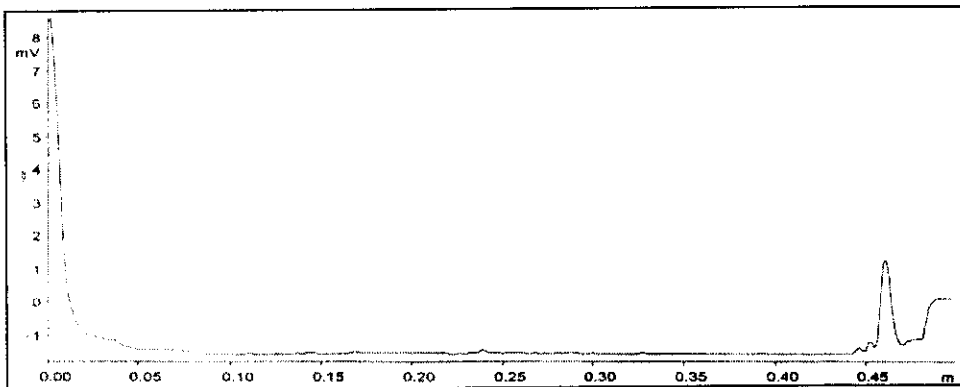
ภาพประกอบที่ 20 โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E2

- ส่วนกลั่นส่วนที่ 3 (E3) ซึ่งผลผลิตส่วนนี้เก็บตั้งแต่เปอร์เซ็นต์ที่ 76 ไปจนถึงเปอร์เซ็นต์ที่ 92 ลักษณะเป็นของเหลวใสสีส้มน้ำตาล เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบางได้โครมาโทแกรมดังแสดงในภาพประกอบ 21 ซึ่งจากโครมาโทแกรมพบว่ามีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ 80.92 % และกรดไขมัน 19.08 % (โดยน้ำหนัก)



ภาพประกอบที่ 21 โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E3

- ส่วนกลั่นส่วนที่ 4 (E4) ซึ่งผลผลิตส่วนนี้เป็นส่วนที่เหลืออยู่ในขวดกลั่น ลักษณะเป็นของหนืดสีน้ำตาลเข้ม เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบางได้โครมาโทแกรมดังแสดงในภาพประกอบ 22



ภาพประกอบที่ 22 โครมาโทแกรมโครมาโทกราฟีแผ่นบางของ E4

เมื่อนำเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นไปวิเคราะห์คุณภาพของไบโอดีเซล ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์พบว่าคุณสมบัติบางอย่างของเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่น เช่น ความหนืดที่ 40 °C ปริมาณน้ำ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ไตรกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์ไม่ผ่านมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้มีผลเป็นอย่างยิ่งต่อเครื่องยนต์เมื่อนำไปใช้งานจริง แต่เมื่อผ่านการกลั่นแล้วพบว่าจะเป็นการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลให้ดีขึ้น และมีค่าที่ผ่านมาตรฐาน

จากผลการทดลองจากการกลั่นพบว่าการที่ตัดผลผลิต 5 % แรกออก (T1 และ E1) จะเป็นการขจัดน้ำและสิ่งปนเปื้อนที่มีจุดเดือดต่ำออก และการตัดออกของส่วน 20 % หลังสำหรับเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (T3 และ T4) หรือการตัดออกส่วน 25 % หลังสำหรับเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากกรดไขมันปาล์มโดยกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน (E3 และ E4) จะเป็นการกำจัดกรดไขมันและกลีเซอไรด์ที่ยังเหลือจากการทำปฏิกิริยาและสิ่งปนเปื้อนที่มีจุดเดือดสูงออก

สำหรับส่วนกลั่น 5% แรก หากนำไปขจัดน้ำออก โดยการกรองผ่านชั้นเกลือหรือผ่านเรซินขจัดน้ำ สามารถนำกลับไปผสมกับเมทิลเอสเทอร์ส่วนที่ 2 เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงไบโอดีเซลได้ต่อไป สำหรับส่วนที่ 3 สามารถนำไปป้อนเข้าเพื่อทำปฏิกิริยาซ้ำใหม่ให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้น ส่วนส่วนที่ 4 อาจดัดแปลงใช้เป็นเชื้อเพลิงแบบของแข็งได้

ตารางที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์คุณภาพของไบโอดีเซลเปรียบเทียบก่อนกลั่น หลังกลั่น และตามมาตรฐานของประกาศกรมธุรกิจพลังงานเรื่องกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548

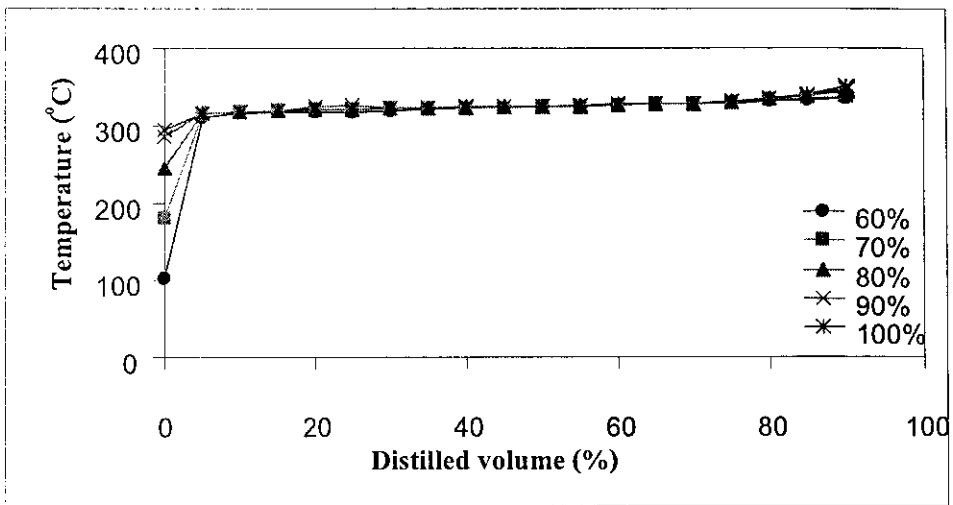
คุณสมบัติ	วิธีทดสอบ	หน่วย	เมทิลเอสเตอร์ (ทรานส์เอสเตอร์ฟิค ชัน)		เมทิลเอสเตอร์ (เอสเตอร์ฟิเคชัน)		มาตรฐาน
			ก่อน กลั่น (Tb)	หลังกลั่น (T2)	ก่อน กลั่น (Eb)	หลังกลั่น (E2)	
ความหนาแน่นที่ 15 °C	ASTM D1298	kg/ m ³	869	866	870	863	860 - 900
ความหนืดที่ 40 °C	ASTM D445	cSt	5.068	4.57	5.452	4.650	3.5 – 5
จุดวาบไฟ	ASTM D93	°C	162	156	184	158	≥ 120
จุดไหลเท	ASTM D97	°C	13	10	13	12	-
จุดขุ่น	ASTM D2500	°C	16	13	16	14	-
ปริมาณน้ำ	ASTM D2709	%wt	0.389	0.044	0.334	0.049	≤ 0.05
การกัดกร่อน แผ่นทองแดง	ASTM D130	-	1A	1A	1A	1A	ไม่สูงกว่า หมายเลข 1
อุณหภูมิการกลั่น เทียบเท่าที่ ความดัน บรรยากาศ กลั่น ได้ 95%	ASTM D86	°C	330	319	336	320	-

ปริมาณเมทิล เอสเทอร์	TLC- FID	%wt	96.96	99.10	93.87	98.94	≥ 96.5
ปริมาณไตรกลี เซอไรด์	TLC- FID	%wt	0.62	0.00	1.92	0.00	≤ 0.2
ปริมาณไดกลี เซอไรด์	TLC- FID	%wt	1.83	0.00	2.82	0.00	≤ 0.2
ปริมาณโมโนกลี เซอไรด์	TLC- FID	%wt	0.59	0.00	0.00	0.00	≤ 0.8
ปริมาณกรด ไขมัน	TLC- FID	%wt	0.00	0.00	1.38	1.06	-

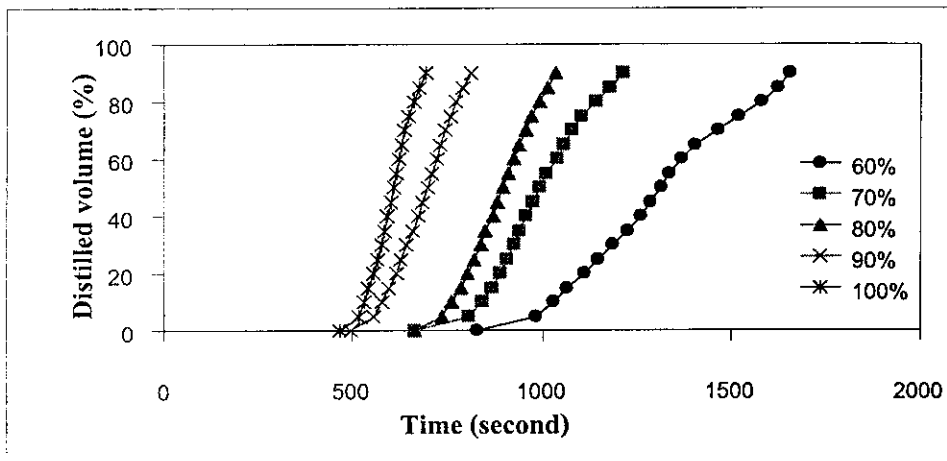
4.2 ศึกษาอัตราการให้ความร้อนและเวลาในการกลั่น (D86)

ในการทดลองส่วนนี้ จะนำเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากกรดไขมันปาล์มโดยกระบวนการเอสเตอริฟิเคชันมาทำการศึกษาอัตราการให้ความร้อนและเวลาที่ใช้ในการกลั่นโดยกลั่นด้วยอุปกรณ์การกลั่น D86 (ปริมาตร 100 มล.) ด้วยอัตราการให้ความร้อนคงที่ 600 จูลต่อวินาที (60%) 700 จูลต่อวินาที (70%) 800 จูลต่อวินาที (80%) 900 จูลต่อวินาที (90%) และ 1000 จูลต่อวินาที (100%) โดยจะทำการกลั่นให้ได้ 90 % โดยปริมาตร บันทึกเวลาและอุณหภูมิทุก 5 % ของส่วนที่กลั่นได้ และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบที่กลั่นได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแผ่นบางและแก๊สโครมาโทกราฟี

จากภาพประกอบที่ 23 พบว่าช่วงแรกของการกลั่น (0-5 %) อุณหภูมิที่อ่านได้อยู่ในช่วง 100-300 °C ซึ่งเมื่ออัตราการให้ความร้อนต่ำ ทำให้อุณหภูมิที่อ่านได้มีค่าต่ำด้วย เนื่องจากที่อัตราการให้ความร้อนต่ำทำให้อัตราการกลายเป็นไอของเอสเทอร์ต่ำ ทำให้ไอที่ออกในช่วงแรกเป็นไอของสิ่งปนเปื้อนที่มีจุดเดือดต่ำ เช่น เมทานอลหรือน้ำ แต่ถ้าอัตราการให้ความร้อนสูงขึ้นอัตราการกลายเป็นไอของเมทิลเอสเทอร์จะสูงขึ้นและออกไปพร้อม ๆ กับสิ่งปนเปื้อนที่มีจุดเดือดต่ำ และตั้งแต่เปอร์เซ็นต์ส่วนกลั่นมากกว่า 5 % อุณหภูมิไอที่อ่านค่าได้จากการกลั่นจะไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากสิ่งปนเปื้อนได้ออกไปหมดแล้ว อุณหภูมิไอที่อ่านได้เป็นจึงเป็นอุณหภูมิไอของเมทิลเอสเทอร์ และจากภาพประกอบที่ 24 แสดงให้เห็นว่าการกลั่นที่อัตราให้ความร้อนต่ำจะใช้เวลาในการกลั่นมากกว่าอัตราการให้ความร้อนสูง



ภาพประกอบที่ 23 กราฟแสดงอุณหภูมิการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อน 60% 70% 80% 90% และ 100%



ภาพประกอบที่ 24 กราฟแสดงเวลาในการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อน 60% 70% 80% 90% และ 100%

ตารางที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ กรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ เปรียบเทียบก่อนและหลังกลั่นในการกลั่น (เก็บเฉพาะ 90% แรกของส่วนกลั่น) ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแผ่นบาง พบว่าปริมาณกรดไขมันหลังการกลั่นจะสูงกว่าก่อนกลั่น ซึ่งน่าจะมาจากปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันดังสมการที่ 4 ที่อัตรา

การให้ความร้อนต่ำ เมทิลเอสเทอร์ได้รับความร้อนเป็นเวลานานขึ้น ทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยา ย้อนกลับได้มากขึ้น จากการสัมผัสกับไอน้ำในอากาศในช่วงแรกของการกลั่น

ตารางที่ 7 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลินโอเลตเปรียบเทียบก่อนและหลังกลั่น ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าปริมาณ เมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต และเมทิลโอเลอิต ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ ในส่วนทั้งก่อน กลั่นและหลังกลั่นไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ปริมาณเมทิลลินโอเลตจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งมาจากการสลายตัวด้วยความร้อน โดยที่อัตราการให้ความร้อนต่ำกว่า เมทิลเอสเทอร์ได้รับความร้อนเป็นเวลานานกว่า ทำให้มีการสลายตัวของเมทิลลินโอเลตสูงกว่า

ตารางที่ 6 แสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ กรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมนอกลิเซอไรด์ เปรียบเทียบก่อนและ หลังกลั่น

องค์ประกอบ	ก่อนกลั่น	อัตราการให้ความร้อน(%)				
		60	70	80	90	100
เมทิลเอสเทอร์	98.02	97.65	97.72	98.39	98.81	98.98
กรดไขมัน	0.41	2.35	2.28	1.61	1.19	1.02
ไตรกลีเซอไรด์	0.92	-	-	-	-	-
ไดกลีเซอไรด์	0.65	-	-	-	-	-
โมนอกลิเซอไรด์	-	-	-	-	-	-

ตารางที่ 7 แสดงปริมาณเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลินโอเลต เปรียบเทียบก่อนและหลังกลั่น

เมทิลเอสเทอร์	ก่อนกลั่น	อัตราการให้ความร้อน(%)				
		60	70	80	90	100
เมทิลปาล์มมีเตต (C16:0)	52.13	54.07	53.88	53.52	53.42	53.29
เมทิลสเตียเรต (C18:0)	4.08	4.00	4.03	4.00	4.03	4.01
เมทิลโอเลอิต (C18:1)	32.78	31.03	31.55	31.74	32.13	32.27
เมทิลลินโอเลต (C18:2)	6.16	4.00	4.40	4.65	4.79	5.07
รวม	95.15	93.10	93.86	93.91	94.37	94.64

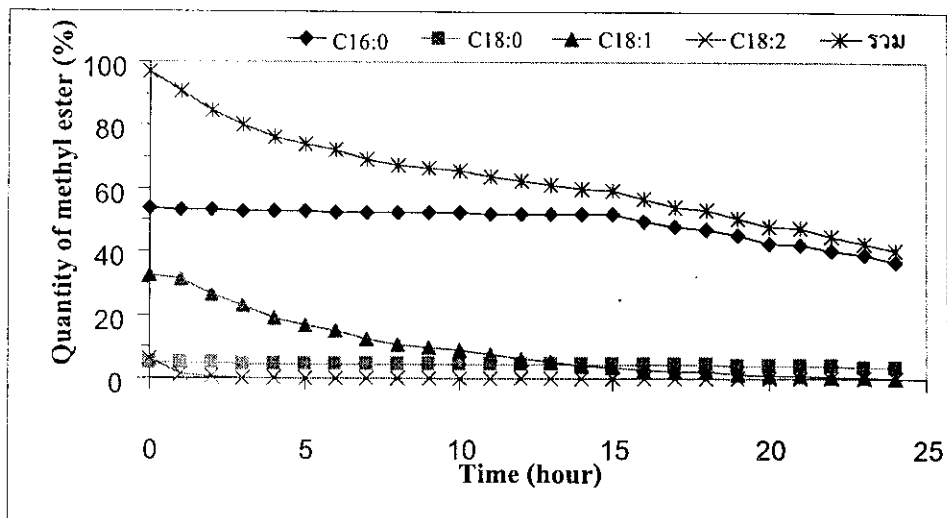
4.3 ศึกษาการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์จากความร้อน

จากตารางที่ 6 และ ตารางที่ 7 จะพบว่าเมทิลลิโนลิเอตมีการสลายตัว จึงได้ทำการศึกษาการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์ด้วยความร้อน โดยให้ความร้อนแก่เมทิลเอสเทอร์ด้วยอุปกรณ์การสกัดแบบ soxhlet เป็นเวลา 24 ชั่วโมงและเก็บตัวอย่างทุก 1 ชั่วโมงมาวิเคราะห์ปริมาณเมทิลปาล์มมิเตด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอลิเอต และเมทิลลิโนลิเอต ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งผลการวิเคราะห์เป็นดังแสดงในภาพประกอบที่ 25 และภาพประกอบที่ 26

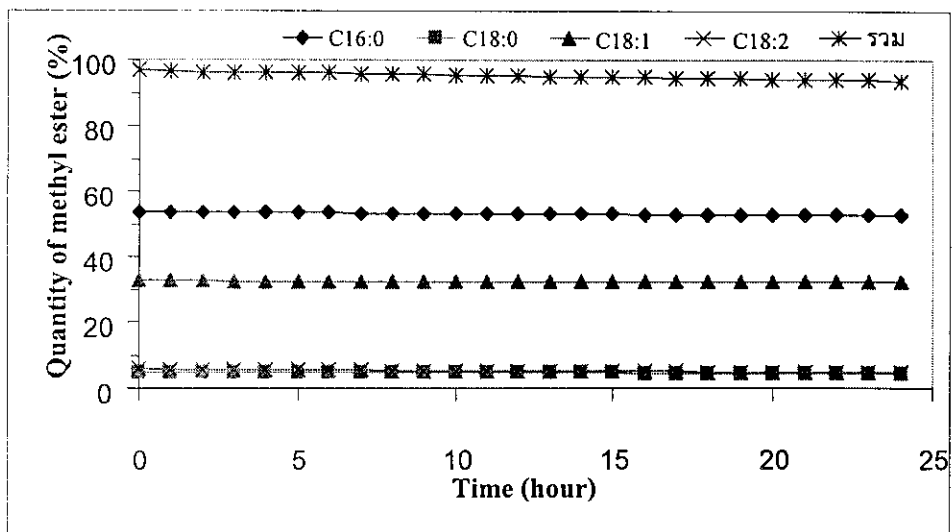
โดยภาพประกอบที่ 25 เป็นการให้ความร้อนที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งค่าอุณหภูมิของไออยู่ในช่วงประมาณ 320-370 °C พบว่าปริมาณของเมทิลโอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตลดลงอย่างรวดเร็วตั้งแต่ช่วงแรกของการให้ความร้อน เมทิลปาล์มมิเตดจะลดลงอย่างรวดเร็วหลังจากชั่วโมงที่ 15 ส่วนเมทิลสเตียเรตจะลดลงเล็กน้อย

จากภาพประกอบที่ 26 เป็นการให้ความร้อนจนถึงจุดเดือดภายใต้สุญญากาศ (20 mmHg) ซึ่งค่าอุณหภูมิของไออยู่ในช่วง 200-220 °C จะพบว่าปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ทุกชนิดลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งแสดงว่าการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศ จุดเดือดของเมทิลเอสเทอร์มีค่าต่ำลง และทำให้มีการสลายตัวด้วยความร้อนลดลงด้วย

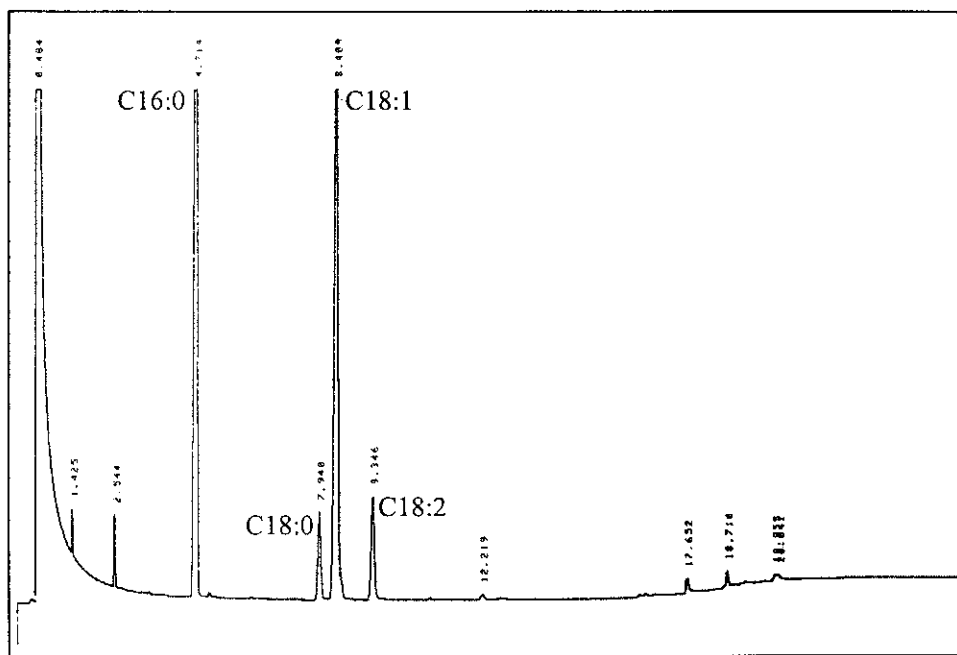
ซึ่งจากการเปรียบเทียบโครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์ก่อนให้ความร้อนดังภาพประกอบที่ 27 และโครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์หลังจากการให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ความดันบรรยากาศดังภาพประกอบที่ 28 จะพบการสลายของเมทิลเอสเทอร์อย่างชัดเจน และจากโครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์หลังจากการให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ความดัน 20 mmHg ดังภาพประกอบที่ 29 พบว่ามีการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์เล็กน้อยดังที่กล่าวมาข้างต้น



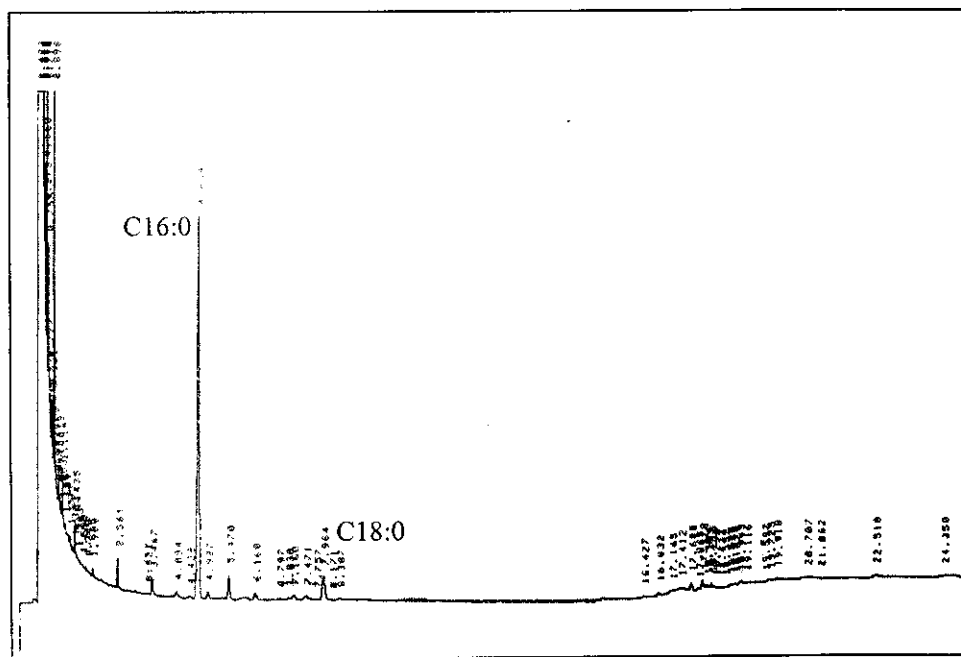
ภาพประกอบที่ 25 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์เมื่อให้ความร้อนที่ความดันบรรยากาศ



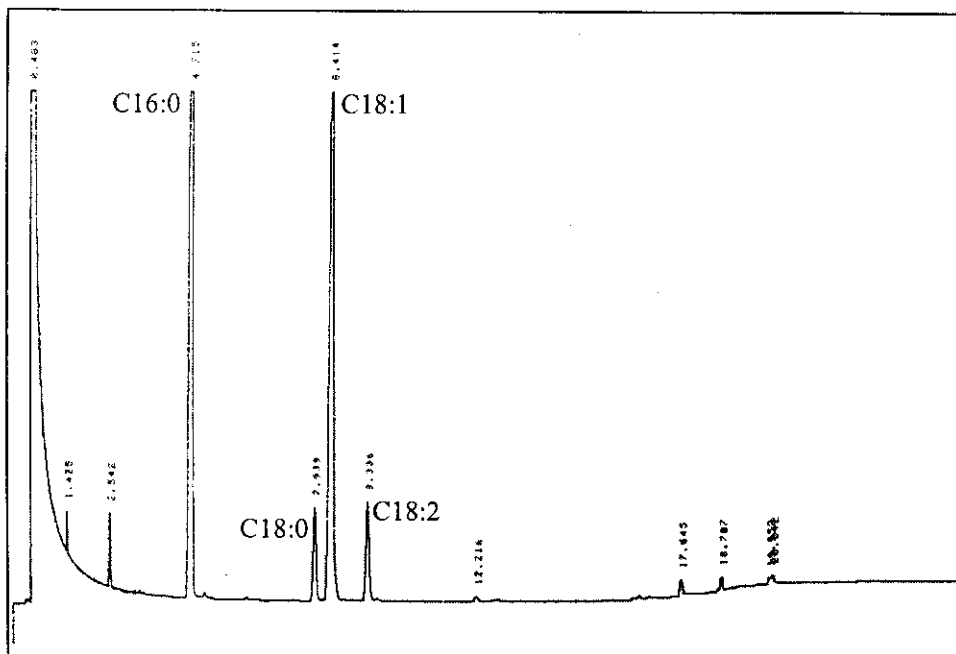
ภาพประกอบที่ 26 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์เมื่อให้ความร้อนที่ความดัน 20 mmHg



ภาพประกอบที่ 27 โครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์ก่อนให้ความร้อน



ภาพประกอบที่ 28 โครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์หลังจากการให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ความดันบรรยากาศ



ภาพประกอบที่ 29 โครมาโทแกรมแก๊สโครมาโทกราฟีของเมทิลเอสเทอร์หลังจากการให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่ความดัน 20 mmHg

4.4 ศึกษาองค์ประกอบส่วนกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากการกลั่นแบบแบทช์

ในการทดลองส่วนนี้จะทำการกลั่นเมทิลเอสเทอร์โดยแบ่งเก็บเป็นส่วน ส่วนละ 10% และนำแต่ละส่วนไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลปาล์มไมเตด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิตและเมทิลลิโนเลอิต ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี ซึ่งในการกลั่นจะกลั่นด้วยอุปกรณ์การกลั่น 3 แบบคือ

- อุปกรณ์การกลั่น ASTM D86 ซึ่งเป็นอุปกรณ์ในการกลั่นแบบไม่มีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ และกลั่นที่ความดันบรรยากาศ

- อุปกรณ์การกลั่นแบบลดความดัน ซึ่งเป็นอุปกรณ์ในการกลั่นแบบไม่มีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ และกลั่นที่ความ 20 mmHg

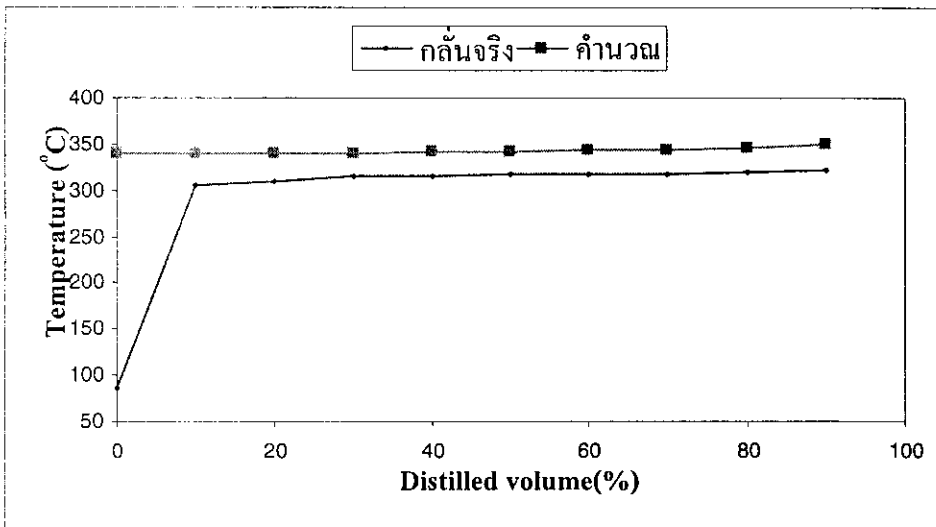
- อุปกรณ์การกลั่นแบบจุดเดือดจริง ซึ่งเป็นอุปกรณ์ในการกลั่นแบบมีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ และกลั่นที่ความ 60 mmHg

นอกจากนี้ยังได้ทำการคำนวณอุณหภูมิและปริมาณเมทิลเอสเทอร์ดังกล่าวมา เพื่อเปรียบเทียบกับผลที่กลั่นได้จริง

การกลั่น ASTM D86

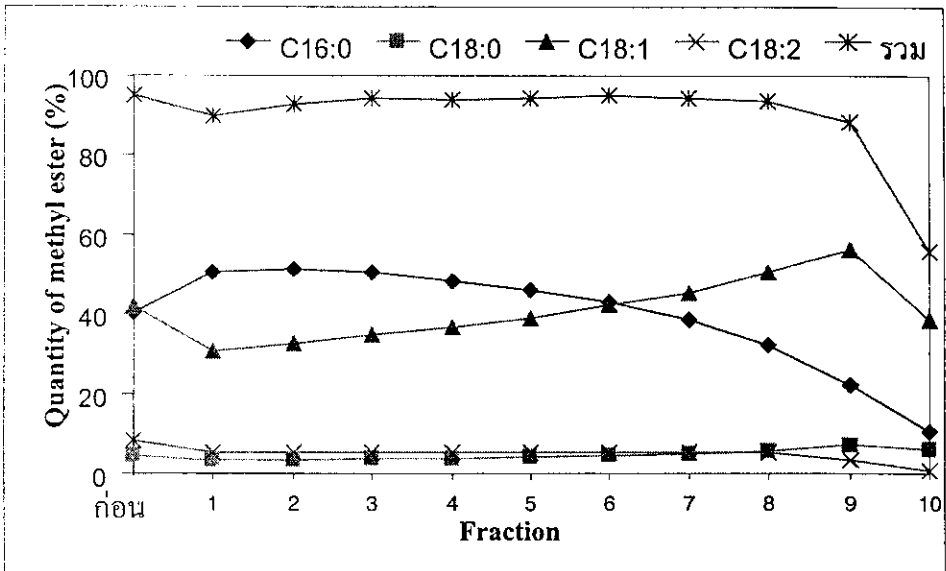
เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 30 พบว่าอุณหภูมิที่วัดได้จากการกลั่นจริงและการคำนวณ ในช่วงแรกจะแตกต่างกันค่อนข้างมากเนื่องจาก ในการคำนวณจะสมมติให้มีเฉพาะเมทิลเอสเทอร์ที่มีปริมาณมากที่สุด 4 ตัว คือเมทิลปาล์มมิเตด เมทิลสเตียเรต เมทิล โอลิเอต และเมทิลลิโนลิเอตเท่านั้น แต่ในเมทิลเอสเทอร์ที่นำมากลั่นจะมีสิ่งปนเปื้อนอื่นๆอยู่ด้วย เช่น น้ำ เมทานอล และเมทิลเอสเทอร์ตัวอื่นๆ ซึ่งมีอยู่ปริมาณน้อยอุณหภูมิในช่วงแรกของการกลั่นจึงเป็นอุณหภูมิจุดเดือดของสิ่งปนเปื้อนที่มีจุดเดือดต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์ทั้ง 4 ตัวที่ใช้ในการคำนวณ ซึ่งจะส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์ในส่วนกลั่นที่ 1 มีค่าน้อยกว่าที่คำนวณด้วย

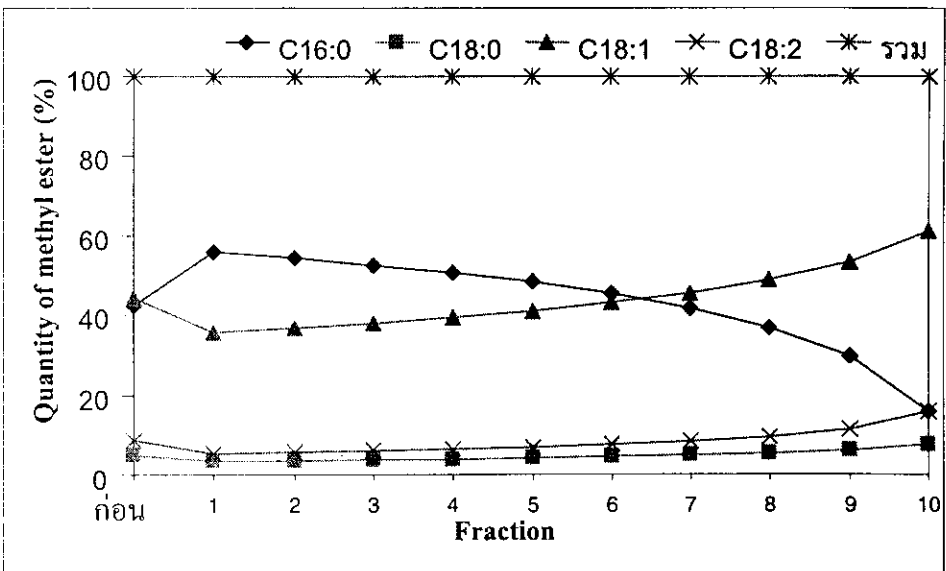


ภาพประกอบที่ 30 กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86 และจากการคำนวณของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 31 และภาพประกอบที่ 32 พบว่าเมทิลปาล์มมิเตดและเมทิล สเตียเรต ในแต่ละส่วนที่กลั่นได้และจากการคำนวณจะมีปริมาณใกล้เคียงกัน แต่จะพบว่าเมทิล โอลิเอต และเมทิลลิโนลิเอต ในแต่ละส่วนกลั่น 50 % หลังที่กลั่นได้จะมีปริมาณน้อยกว่าที่คำนวณ เนื่องจากเมทิลปาล์มมิเตดและเมทิลสเตียเรตเป็นเมทิลเอสเทอร์ชนิดอิ่มตัว จึงมีการสลายตัวน้อย ซึ่งแตกต่างกับ เมทิล โอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตที่เป็นเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว จึงมีการสลายตัวค่อนข้างมาก เมื่อทำการควบคุมผลเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นพบว่ามีผลสูญเสียเมทิลปาล์มมิเตด เมทิลสเตียเรต เมทิล โอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตเท่ากับ 1.93 % 1.09 % 9.11 % และ 43.89 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



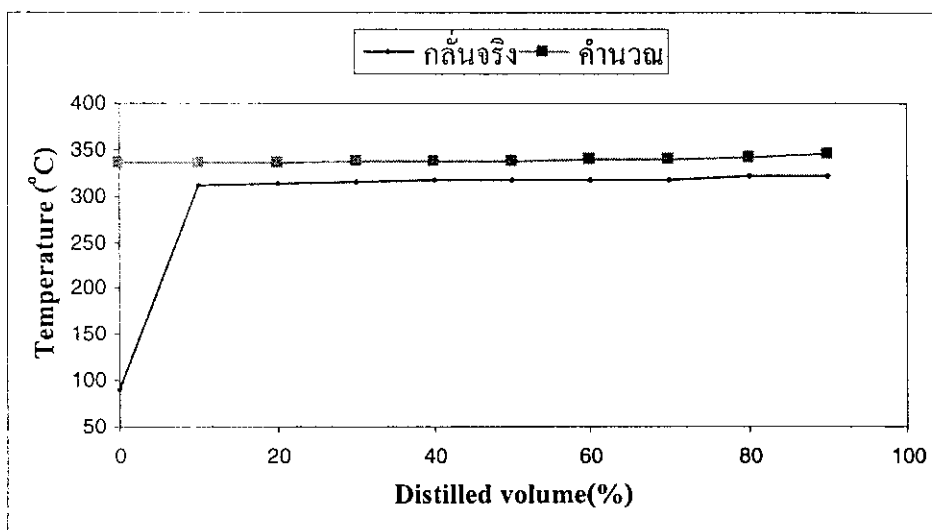
ภาพประกอบที่ 31 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86



ภาพประกอบที่ 32 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86

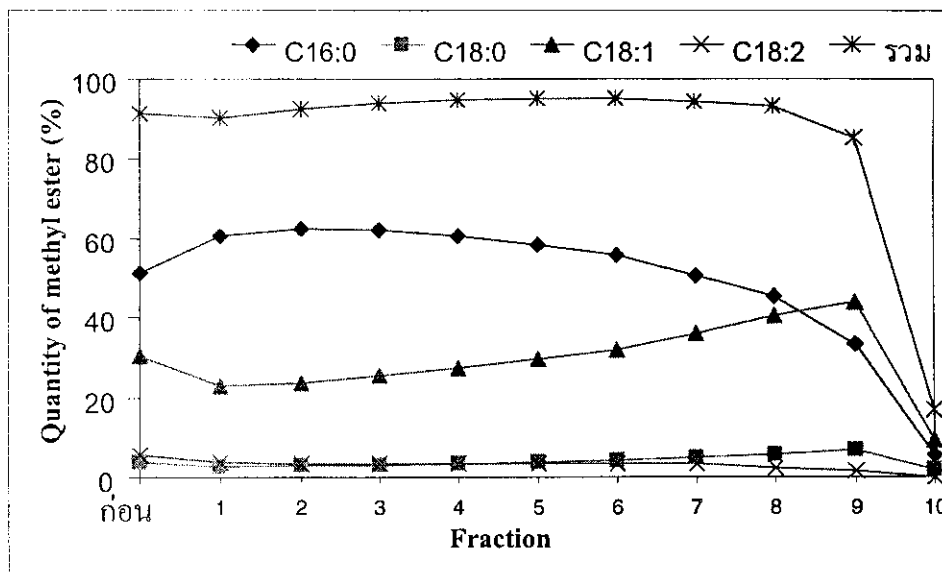
เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 33 พบว่าอุณหภูมิที่วัดได้จากการกลั่นจริงและการคำนวณ ในช่วงแรกจะแตกต่างกันเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

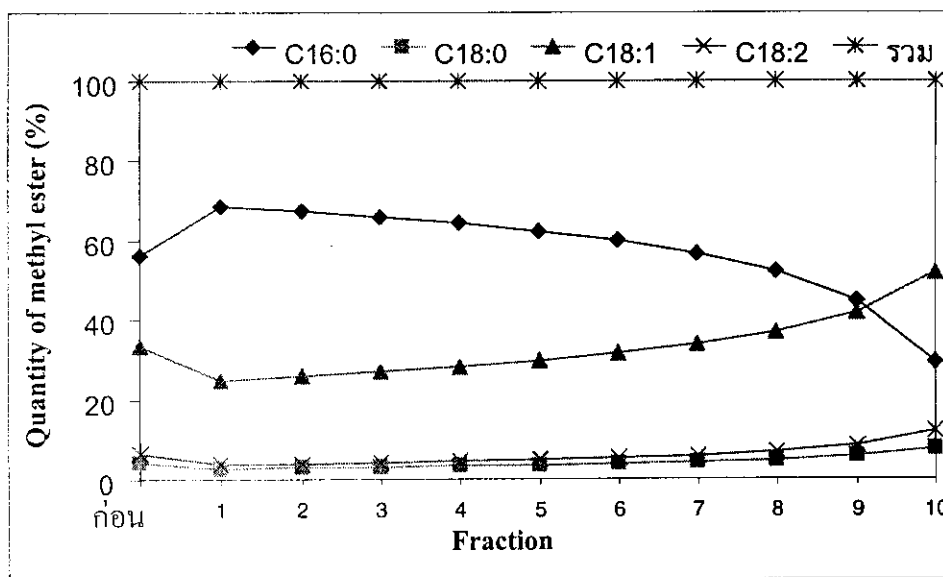


ภาพประกอบที่ 33 กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D86 และจากการคำนวณของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 34 และภาพประกอบที่ 35 พบว่าเมทิลปาล์มมีเตดและเมทิล สเตียเรต ในแต่ละส่วนที่กลั่นได้และจากการคำนวณจะมีปริมาณใกล้เคียงกัน แต่จะพบว่าเมทิล โอลิเอต และเมทิลลิโนลิเอต ในแต่ละส่วนกลั่น 50 % หลังที่กลั่นได้จะมีปริมาณน้อยกว่าที่คำนวณ เช่นเดียวกับผลที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เมื่อทำการดูมวลเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นพบว่ามี การสูญเสียเมทิลปาล์มมีเตด เมทิลสเตียเรต เมทิล โอลิเอต และเมทิลลิโนลิเอตเท่ากับ 1.11 % 1.33 % 9.03 % และ 51.70 % โดยน้ำหนักตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 34 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86

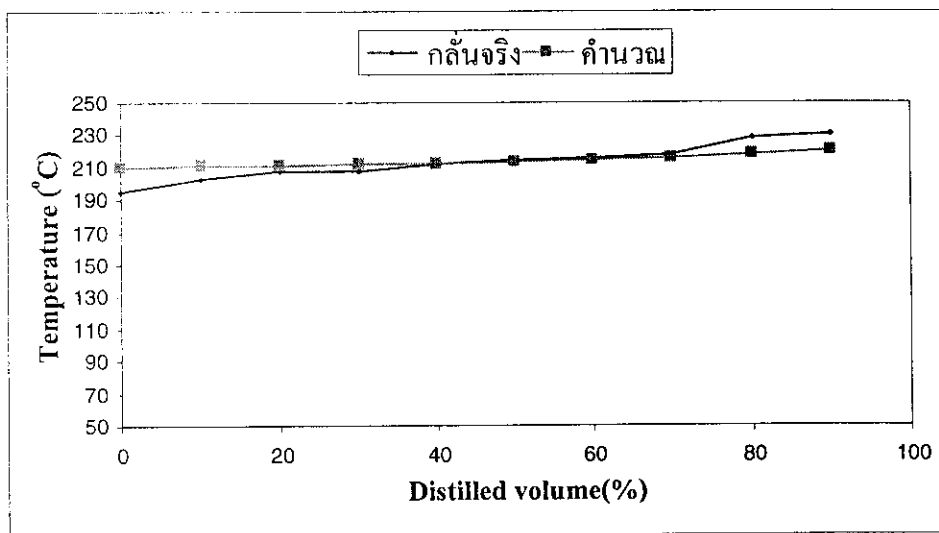


ภาพประกอบที่ 35 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันตามมาตรฐาน ASTM D86

การกลั่นแบบลดความดัน

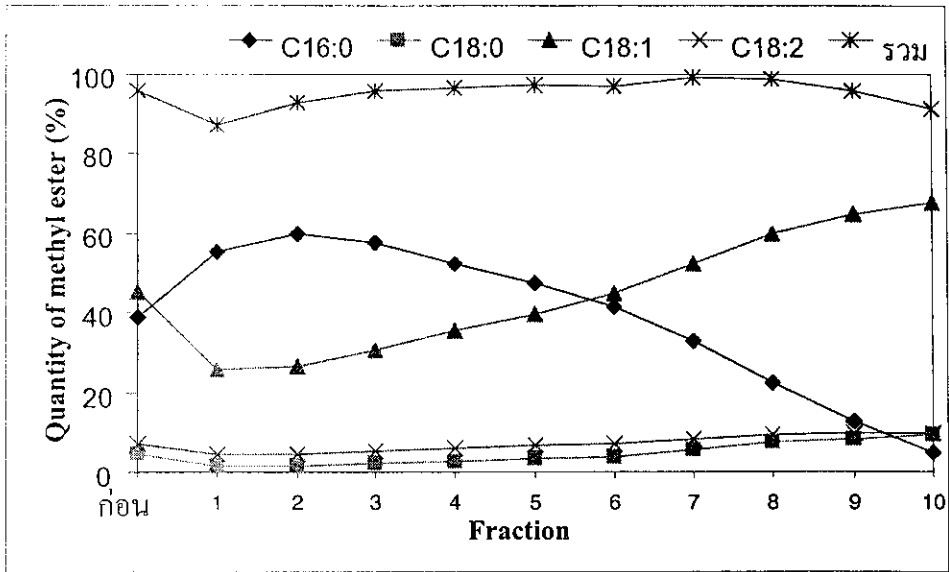
เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 36 พบว่าอุณหภูมิที่วัดได้จากการกลั่นจริงและการคำนวณ จะมีค่าใกล้เคียงกัน และพบว่า การลดความดันในขณะที่กลั่นทำให้จุดเดือดของเมทิลเอสเทอร์ต่ำลง

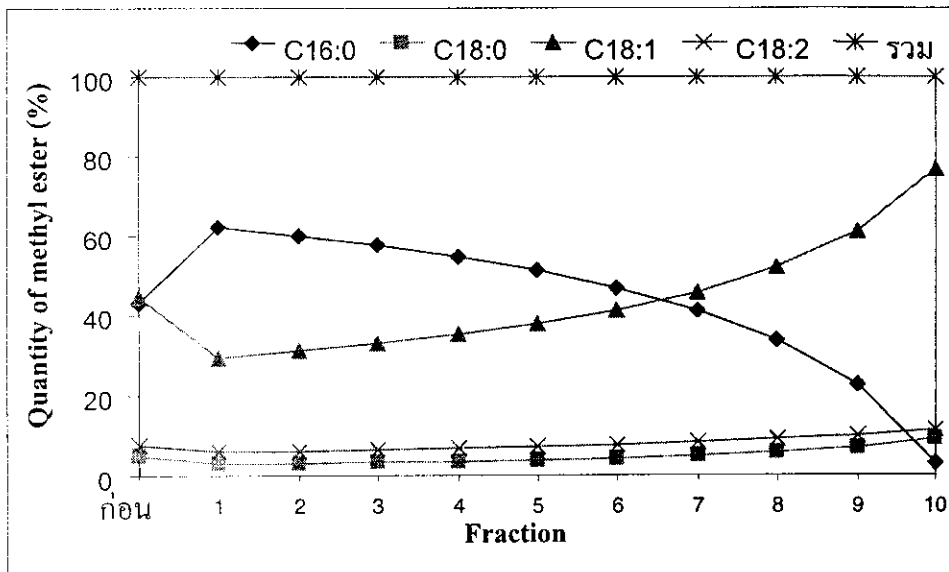


ภาพประกอบที่ 36 กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นแบบสุญญากาศและการคำนวณ (20 mmHg) ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 37 และภาพประกอบที่ 38 พบว่าเมทิลปาล์มไมเตด เมทิลสเตียเรต เมทิล โอลิเอต และเมทิลลิโนลิเอตในแต่ละส่วนที่กลั่นได้และการคำนวณจะมีปริมาณใกล้เคียงกัน เมื่อทำการควบคุมเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นพบว่าการสูญเสียเมทิลปาล์มไมเตด เมทิล สเตียเรต เมทิล โอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตเท่ากับ 0.90 % 0.59 % 0.82 % และ 0.73 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทำให้ทราบว่า การกลั่นโดยลดความดัน เพื่อให้จุดเดือดของเมทิลเอสเทอร์ต่ำลง เป็นการ ลดการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์



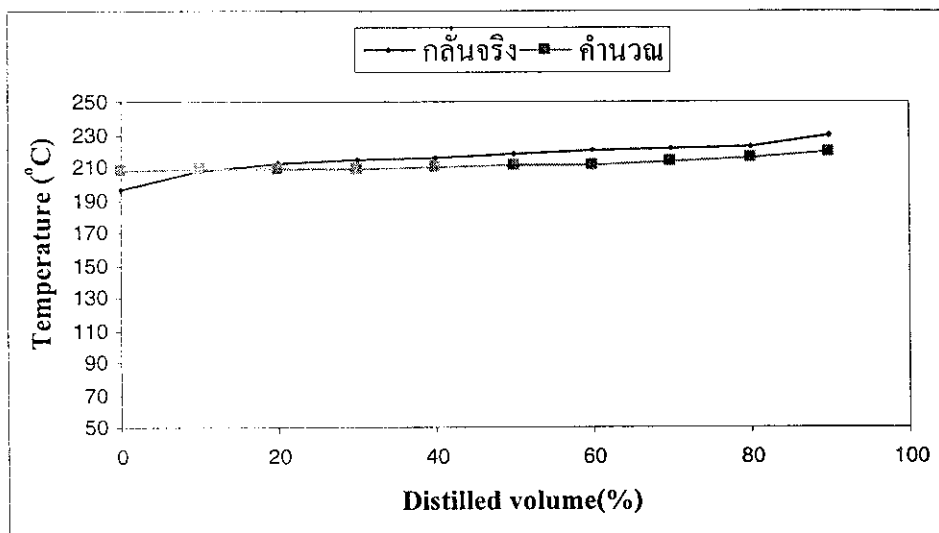
ภาพประกอบที่ 37 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg



ภาพประกอบที่ 38 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg

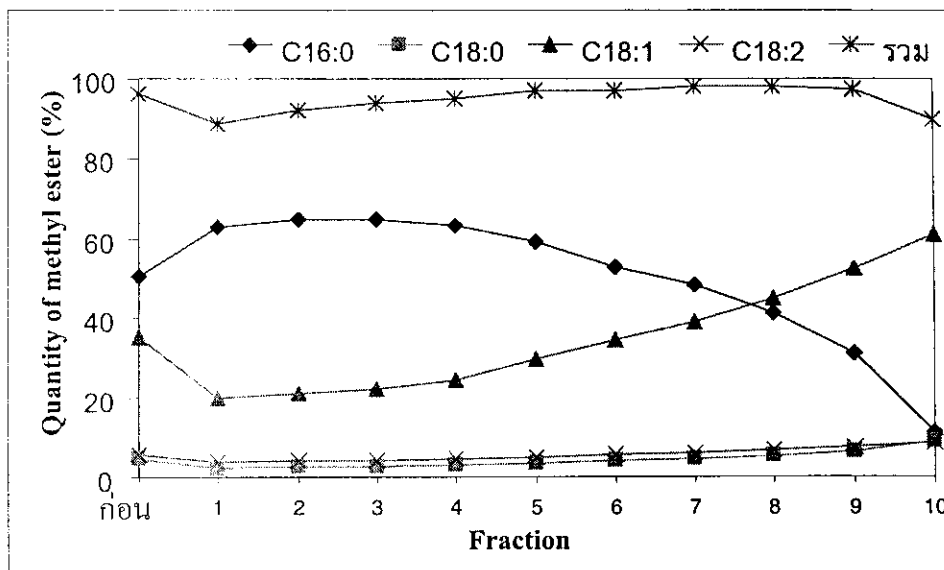
เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 39 พบว่าอุณหภูมิที่วัดได้จากการกลั่นจริงและการคำนวณจะมีค่าใกล้เคียงกันเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

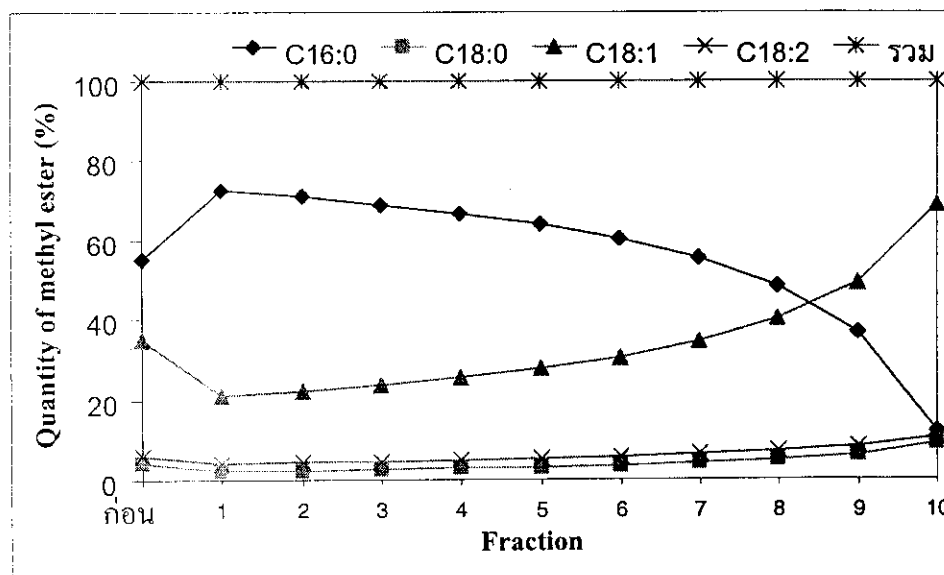


ภาพประกอบที่ 39 กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นแบบสูญญากาศและจากการคำนวณ (20 mmHg) ของเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 40 และภาพประกอบที่ 41 พบว่าเมทิลปาล์มไมเตด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิตในแต่ละส่วนที่กลั่นได้และจากการคำนวณจะมีปริมาณใกล้เคียงกันเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เมื่อทำการควบคุมอุณหภูมิเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นพบว่ามีการสูญเสียเมทิลปาล์มไมเตด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิตและเมทิลลิโนเลอิตเท่ากับ 0.86 % 0.78 % 0.77 % และ 0.92 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 40 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg

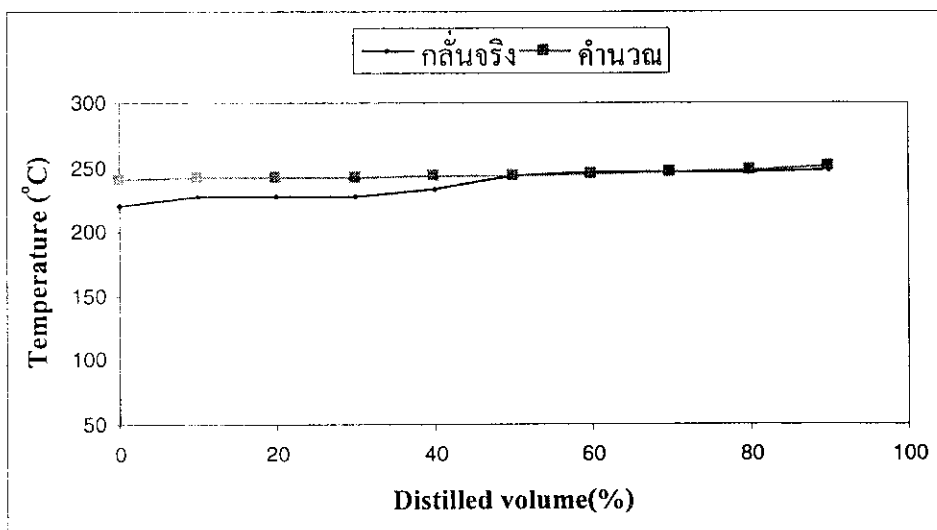


ภาพประกอบที่ 41 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่ความดัน 20 mmHg

การกลั่นแบบจุดเดือดจริงและลดความดัน

เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากภาพประกอบที่ 42 พบว่าอุณหภูมิที่วัดได้จากการกลั่นจริงและการคำนวณจะมีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพประกอบที่ 42 กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ความดัน 60 mmHg และจากการคำนวณของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

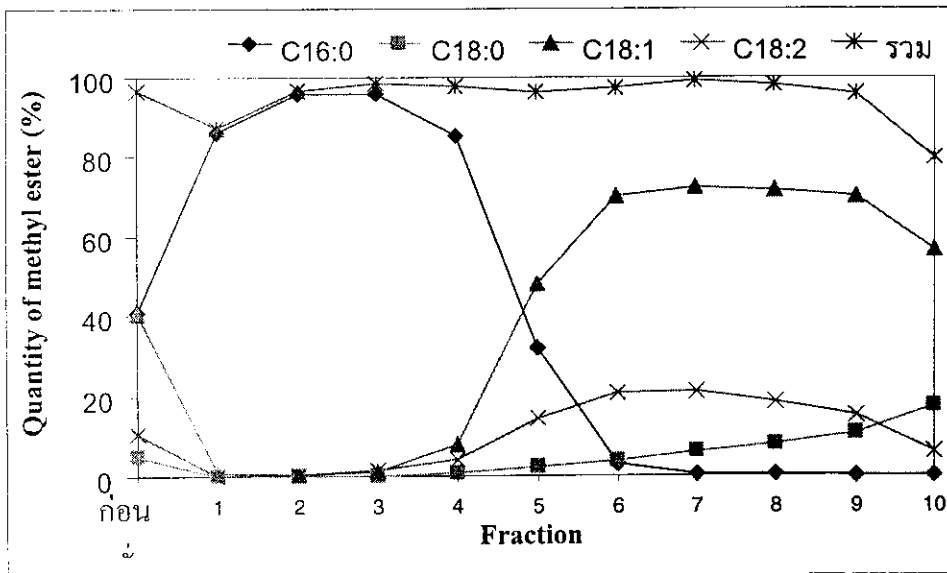
จากภาพประกอบที่ 43 และภาพประกอบที่ 44 พบว่าเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิตในแต่ละส่วนที่กลั่นได้และจากการคำนวณจะมีปริมาณที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก เนื่องในภาพประกอบที่ 44 จะเป็นการคำนวณที่ไม่มีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ แต่ในภาพประกอบที่ 43 เป็นการการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงซึ่งจะมีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ เมื่อทำการดูมวลเมทิลเอสเทอร์ก่อนกลั่นและหลังกลั่นพบว่ามี การสูญเสียเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิตและเมทิลลิโนเลอิตเท่ากับ 1.96 % 1.64 % 1.74 % และ 1.99 % โดยน้ำหนักตามลำดับ

จากการคำนวณจะพบว่าเมทิลปาล์มมีเตต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิตและเมทิลลิโนเลอิตจะมีปริมาณสูงสุด 59.53 % 8.66 % 66.48 % และ 16.67 % โดยน้ำหนักตามลำดับ แต่เมื่อกลั่นด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงซึ่งมีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุทำให้สามารถแยกเมทิลเอสเทอร์

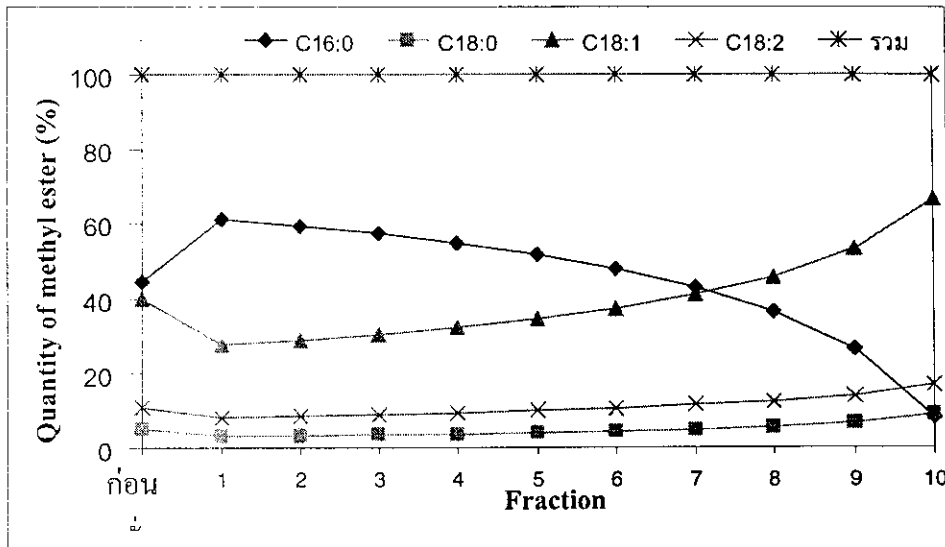
ออกจกกันได้มากขึ้น ดังภาพประกอบที่ 43 และตารางที่ 8 พบว่าเมทิลปาล์มมีเตจะมีปริมาณมากที่สุดในส่วนกลั่นที่ 2 คือ 96.00 % โดยน้ำหนัก เมทิลสเตียเรตจะมีปริมาณมากที่สุดในส่วนกลั่นที่ 10 คือ 17.25 % โดยน้ำหนัก เมทิลโอเลอเตจะมีปริมาณมากที่สุดในส่วนกลั่นที่ 7 คือ 72.18 % โดยน้ำหนัก และเมทิลลิโนเลอเตจะมีปริมาณมากที่สุดในส่วนกลั่นที่ 7 คือ 20.97 % โดยน้ำหนัก

จากการกลั่นสามารถแยกเมทิลปาล์มมีเตได้ดี แต่พบว่าไม่สามารถแยกเมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอเต และเมทิลลิโนเลอเต ออกจกกันได้ดีเท่าที่ควรเนื่องมาจากที่ความดัน 60 mmHg จุดเดือดของเมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอเต และเมทิลลิโนเลอเตจะมีค่าใกล้เคียงกันมากดังแสดงในภาพประกอบที่ 45 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับจุดเดือดของเมทิลปาล์มมีเต เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอเตและเมทิลลิโนเลอเต ซึ่งคำนวณโดยใช้กฎของราอูลท์ สมการอังกวนและค่าคงที่สมการอังกวนของเมทิลเอสเตอรับริสูทธิที่แสดงในตารางที่ 3

จากกราฟความสัมพันธ์จะพบว่าที่ความดัน 60 mmHg นี้เมทิลปาล์มมีเตจะมีจุดเดือดต่ำสุด จึงมีปริมาณมากที่สุดในส่วนกลั่นแรกๆ เมทิลโอเลอเตและเมทิลลิโนเลอเตมีจุดเดือดสูงกว่าเมทิลปาล์มมีเต จึงมีปริมาณมากที่สุดในส่วนกลั่นกลางๆ ส่วนเมทิลสเตียเรตมีจุดเดือดสูงที่สุด จึงมีปริมาณมากสุดในส่วนกลั่นสุดท้าย



ภาพประกอบที่ 43 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเตอรัในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเตอรัที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบโดยปฏิกิริยาเอสเตอรัฟิเคชันและทรานส์เอสเตอรัฟิเคชันด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ความดัน 60 mmHg



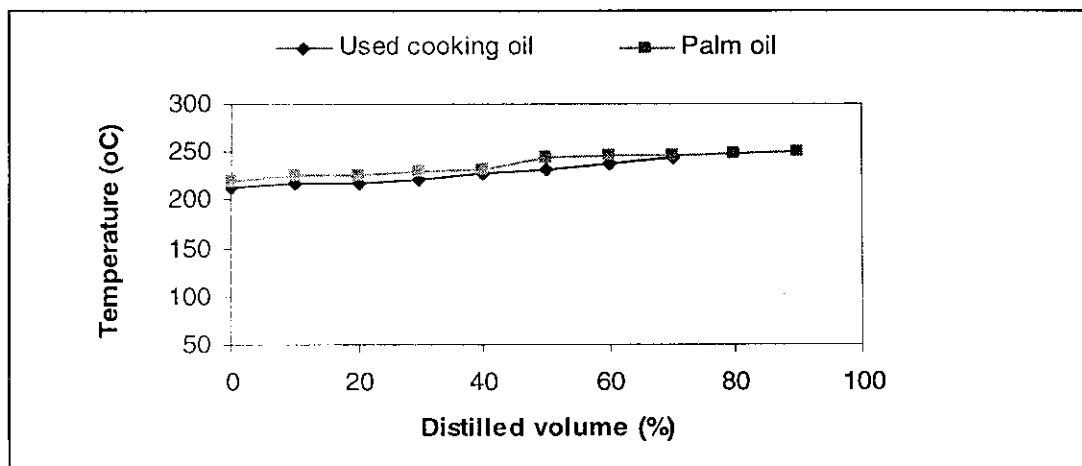
ภาพประกอบที่ 44 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากการคำนวณในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันและทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ความดัน 60 mmHg (ไม่มีรีฟลักซ์และวัสดุบรรจุ)

ตารางที่ 8 เปรียบเทียบปริมาณเมทิลปาล์มไมเตด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอิต และเมทิลลิโนเลอิต ในแต่ละส่วนที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริง และจากการคำนวณ

ส่วน	C16:0		C18:0		C18:1		C18:2	
	TBP	คำนวณ	TBP	คำนวณ	TBP	คำนวณ	TBP	คำนวณ
ก่อนกลั่น	40.71	42.18	4.92	5.10	40.56	42.03	10.32	10.69
1	86.28	61.4	0.04	3.01	0.72	27.48	0.11	8.11
2	96.00	59.53	0.07	3.18	0.29	28.84	0.40	8.45
3	95.74	57.37	0.11	3.38	1.08	30.41	1.64	8.84
4	85.32	54.82	0.58	3.61	7.89	32.27	3.94	9.30
5	31.97	51.75	2.37	3.90	47.84	34.52	14.23	9.83
6	2.84	47.94	3.86	4.27	70.12	37.3	20.59	10.49
7	0.48	43.05	5.81	4.75	72.18	40.88	20.97	11.32
8	0.24	36.39	7.80	5.43	71.71	45.77	18.31	12.41
9	0.18	26.44	10.49	6.49	70.19	53.1	14.92	13.97
10	0.05	8.20	17.25	8.66	56.54	66.48	6.05	16.67

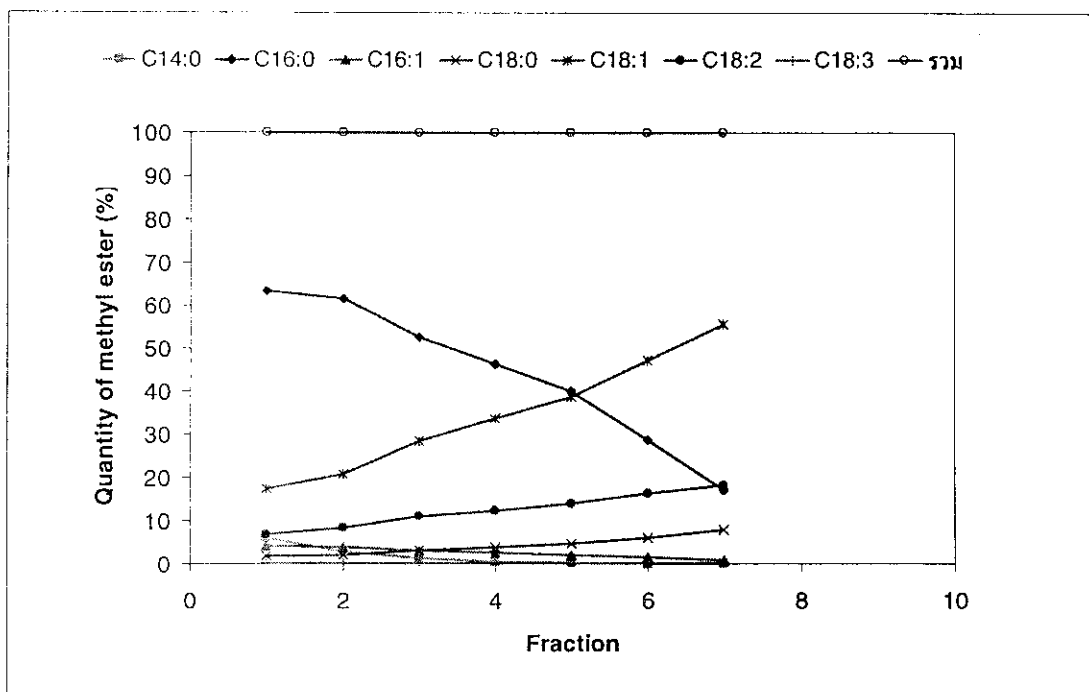
เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันทอดใช้แล้วโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

เมื่อน้ำมันเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันทอดใช้แล้วมากลั่นด้วยอุปกรณ์การกลั่นแบบจุดเดือดจริง เมื่อเปรียบเทียบกับจุดเดือดของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มดิบ พบว่าไม่มีความแตกต่างกันมากนัก

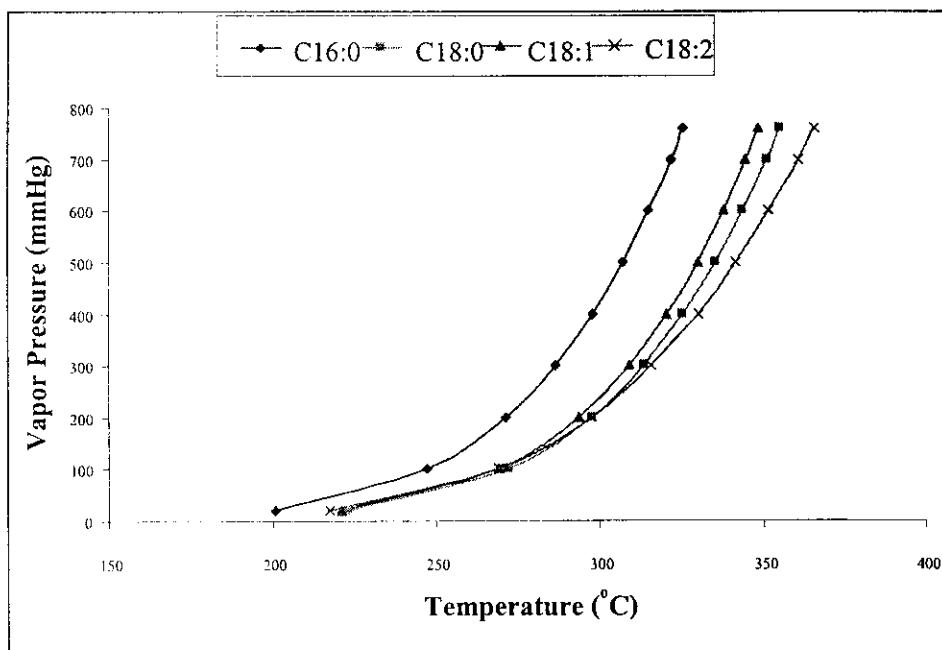


ภาพประกอบที่ 45 กราฟแสดงอุณหภูมิจากการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ความดัน 60 mmHg ของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันทอดใช้แล้วและน้ำมันปาล์มดิบ

และเมื่อนำส่วนกลั่น ตั้งแต่ส่วนที่ 1-7 (จากทั้งหมด 10 ส่วน โดยส่วนที่ 8-10 เหลืออยู่ในหม้อต้มกลั่น) มาหาค่าประกอบในแต่ละส่วน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 46 จะพบว่า ส่วนกลั่นที่ 1 มีองค์ประกอบของเมทิลปาล์มมีเตด ประมาณ 63% และส่วนกลั่นที่ 7 จะมีองค์ประกอบของเมทิลสเตียเรตประมาณ 55% ซึ่งแสดงว่า การกลั่นลำดับส่วนด้วยอุปกรณ์กลั่นแบบจุดเดือดจริงมีความสามารถในการแยกชนิดของเมทิลเอสเทอร์ได้ แต่ยังไม่สามารถแยกให้มีความคมชัดแบบดีมากได้ ซึ่งอาจอธิบายได้ด้วยค่าความดันไอกับอุณหภูมิในการกลั่น ตามภาพประกอบที่ 47 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ค่าความดันไอกของเมทิลเอสเทอร์ชนิดหลักที่อยู่ในน้ำมันปาล์ม มีความแตกต่างกันน้อย ซึ่งหากประสงค์จะแยกออกจากกันให้ชัดเจน จะต้องเพิ่มปริมาณหน่วยแยก (stage or plate) มากไปกว่าจำนวนเพลททางทฤษฎี 15 เพลทที่ใช้กับอุปกรณ์การกลั่นแบบจุดเดือดจริง



ภาพประกอบที่ 46 กราฟแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นที่ได้จากการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันทอดใช้แล้ว โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเครื่องกลั่นแบบจุดเดือดจริงที่ความดัน 60 mmHg



ภาพประกอบที่ 47 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิจุดเดือดของเมทิลพาล์มมิเตด เมทิลสเตียเรต เมทิลโอเลอเตดและเมทิลลิโนเลอเตดกับความดันไอ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาคุณภาพของไบโอดีเซลจากการกลั่นแบบแบบพท์สามารถสรุปผลการทดลองได้คือเมื่อทำการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐาน ASTM D86 โดยการเก็บแยกส่วนกลั่นนั้น พบว่าสำหรับเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในส่วนกลั่นช่วงแรกมีองค์ประกอบของน้ำในปริมาณที่สูงมาก ส่วนกลั่นจากช่วง 6 ถึง 80 เปอร์เซ็นต์มีคุณภาพดีตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงานของประเทศไทย และส่วนกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันมีคุณภาพที่ดีในช่วง 6 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ ส่วนกลั่นในช่วงหลังจะมีกรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจำนวนที่เกินมาตรฐาน จากการกลั่นจะไม่พบการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์อย่างชัดเจนเนื่องจากในการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐาน ASTM D86 ใช้เวลาในการกลั่นเพียงประมาณ 30 นาที เท่านั้น เมทิลเอสเทอร์ในส่วนกลั่นแรก หากนำไปขจัดน้ำออกก็น่าจะเป็นไบโอดีเซลที่ได้มาตรฐานได้ ส่วนกลั่นในช่วงหลังอาจป้อนกลับเข้ากระบวนการผลิตเพื่อทำปฏิกิริยาซ้ำอีกครั้งต่อไป

จากการศึกษาอัตราการให้ความร้อนและเวลาในการกลั่นสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่าเมื่อทำการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราให้ความร้อนต่ำจะใช้เวลาในการกลั่นมากกว่าอัตราการให้ความร้อนสูง และเมทิลเอสเทอร์ที่กลั่นด้วยอัตราการให้ความร้อนต่ำมีโอกาสเกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นกรดไขมันมากขึ้น

จากการศึกษาการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์จากความร้อนสามารถสรุปผลการทดลองได้คือเมื่อให้ความร้อนแก่เมทิลเอสเทอร์ที่ความดันบรรยากาศจนถึงจุดเดือด (320-370 °C) ในช่วงเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์อย่างชัดเจน โดยเฉพาะเมทิล โอลิเอตและเมทิลลิโนเลตซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวซึ่งมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล 1 พันธะและ 2 พันธะตามลำดับ จะเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อทำการทดลองที่ความดัน 20 mmHg ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิจุดเดือดที่ต่ำลง (200-220 °C) ในช่วงเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์เพียงเล็กน้อย ดังนั้นหากทำการกลั่นเมทิลเอสเทอร์ในสถานะสูญญากาศที่อุณหภูมิต่ำจะช่วยลดการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์ได้

จากการศึกษาองค์ประกอบของส่วนกลั่นเมทิลเอสเทอร์จากการกลั่นแบบแบบพท์ ด้วยอุปกรณ์การกลั่น D86 ที่ความดันบรรยากาศ ภายในเวลาที่น้อยกว่า 1 ชั่วโมง พบว่ายังมีการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้น แต่เมื่อทำการกลั่นแบบลดความดันที่ 20 mmHg ภายในเวลา 6 ชั่วโมง

พบว่าเมทิลเอสเทอร์จะมีการสลายตัวเพียงเล็กน้อย ซึ่งอุณหภูมิในการกลั่นและปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในแต่ละส่วนกลั่นจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณโดยใช้กฎของราอูลท์และสมการอังกวน

การกลั่นเมทิลเอสเทอร์ด้วยอุปกรณ์การกลั่นแบบจุดเดือดจริงซึ่งมีอัตราส่วนรีฟลักซ์เท่ากับ 5 และมีจำนวนเพลทตามทฤษฎีเท่ากับ 15 ที่ความดัน (60 mmHg) พบว่าสามารถแยกเมทิลปาล์มมิเตดที่มีความเข้มข้นสูงสุดได้ถึง 96 เปอร์เซ็นต์ แต่พบว่ายังไม่สามารถแยกเมทิล สเตียเรต เมทิล โอลิเอตและเมทิลลิโนเลอตออกจากกันได้ดี ทั้งนี้ในช่วงอุณหภูมิการกลั่นดังกล่าว เมทิลเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้มีค่าความดันไอที่ใกล้เคียงกันมาก

ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยในครั้งนี้ได้ค้นพบสิ่งใหม่ที่ไม่พบในการทำ literature review มาก่อน คือพบการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันชนิดอิ่มตัว ซึ่งสามารถป้องกันการสลายตัวได้ ด้วยการไม่ให้สัมผัสกับออกซิเจนจำนวนมากและใช้อุณหภูมิการกลั่นที่ต่ำ เช่นการกลั่นในสภาพสุญญากาศ งานวิจัยนี้ให้แนวทางในการทำบริสุทธิ์เมทิลเอสเทอร์โดยการกลั่นเช่นกัน แต่ค่าใช้จ่ายยังจะมีราคาสูงอยู่ การแยกเมทิลสเตียเรตซึ่งมีราคาสูง ยังอาจทำได้ด้วยการกลั่นลำดับส่วนที่มีจำนวนเพลทการแยกจำนวนมากได้ แต่สัดส่วนเมทิลสเตียเรตที่ได้จากน้ำมันปาล์มดิบนั้นมีจำนวนน้อย ดังนั้นความคุ้มค่าในการแยกจึงต้องพิจารณามูลค่าทางเศรษฐศาสตร์อย่างละเอียดต่อไป

บรรณานุกรม

- จันทิมา ชั่งสิริพร. 2543. “การผลิตตัวทำละลายจากเนฟทาโดยการกลั่นแบบจุดเดือดจริง”, วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- ชาคริต ทองอุไร. 2543. หลักปฏิบัติการเฉพาะหน่วย 2. สงขลา : หน่วยโสตทัศนศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- ชาคริต ทองอุไร และคณะ. 2544. “การผลิตไบโอดีเซลจากผลิตผลปาล์มน้ำมัน”, วารสารสงขลานครินทร์ วทท. 23 (ฉบับพิเศษ), 831-841.
- อรัญ หันพงศ์กิตติกุล และคณะ. 2537. การศึกษาวิธีแยกน้ำมันจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มโครงการย่อย : การศึกษาในห้องปฏิบัติการ. สงขลา : มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Barnwal, B.K. and Sharma, M.P. 2005. “Prospect of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India”, Renewable & Sustainable Energy Reviews. 9 (2005), 363-378.
- Cornilius, J.A. 1973. “Palm Oil Fractionation - An Introductory Note”, Oil Palm News. 15 (1973), 16-17.
- Fangrui, M. and Hanna M.A. 1999. “Biodiesel Production : a Review”, Bioresource Technology. 70 (1999), 1-15.
- Graboski, M.S. and McCormick R.L. 1998. “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines”, Prog Energy Combust Sci. 24 (1998), 125-164.
- Hideki, F., Akihiko, K. and Hida, N. 2001. “Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils”, Journal of Bioscience and Bioengineering. 92 (2001), 405-416.

- Hui, Y.H. 1996. Bailey's Industrial Oil & Fat Products. 5th Ed: Volume 5 Industrial and Consumer Nonedible Product from Oil and Fats: A Wiley – Interscience Publication.
- Kalam, M.A. and Masjuki, H.H. 2002. "Biodiesel from Palm Oil—an Analysis of Its Properties and Potential", Biomass and Bioenergy. 23 (2002), 471-479.
- Karlheinz, H. 2000. "Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials", Pure Appl. Chem. 72 (2000), 1255-1264.
- Knothe, G. 2005. "Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters", Fuel Processing Technology. 86 (2005), 1059-1070.
- Leung, D.Y.C., Koo, B.C.P. and Guo Y. 2006. "Degradation of Biodiesel Under Different Storage Conditions", Bioresource Technology. 97 (2006), 250-256.
- Markom, M., Singh, H. and Hasan, M. 2001. "Supercritical CO₂ Fractionation of Crude Palm Oil", Journal of Supercritical Fluids. 20 (2001), 45–53.
- Swe, P.Z., Che, M.Y.B. and Ghazali, H.M. 1996. "Improved NARP-HPLC Method for Separating Triglycerides of Palm Olein and Its Solid Fractions Obtained at Low Temperature Storage", Food Chemistry. 56 (1996), 181-186.
- Yuan, W., Hansen A.C. and Zhang, Q. 2005. "Vapor Pressure and Normal Boiling Point Predictions for Pure Methyl Esters and Biodiesel Fuels", Fuel. 84 (2005), 943-950.
- http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/adv_disadv.php (Accessed : 1/10/2550).



http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19980722_gen-100.pdf

(Accessed : 9/8/2550).

<http://www.chemheritage.org> (Accessed : 5/1/2550).

<http://www.cleanenergyresourceteams.org> (Accessed : 2/10/2550).

<http://www.doeb.go.th/dbd/knowledge/bio-diesel2.htm> (Accessed : 22/8/2550).

<http://www.thaibiodiesel.com> (Accessed : 19/7/2550).

<http://www.thaienergynews.com> (Accessed : 20/9/2550).

<http://www.vcharkarn.com> (Accessed : 8/7/2549).