

บทที่ 3

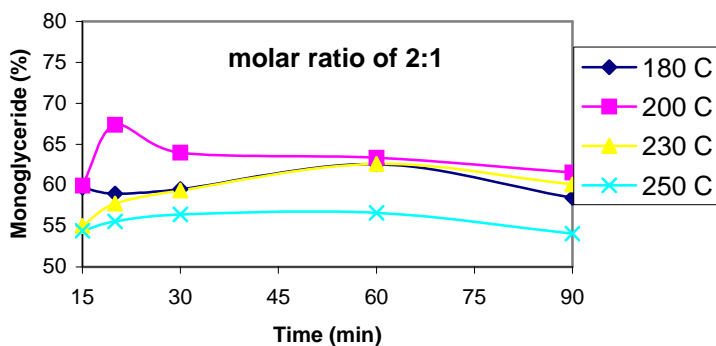
ผลและวิจารณ์

1. สภาวะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส

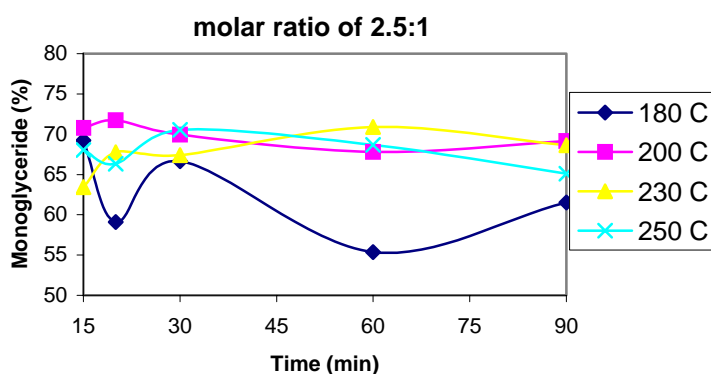
1.1 หาอุณหภูมิ , เวลาและสัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไขมันปาล์มสเตอรินที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส

ผลการทดลองจากการทำปฏิกิริยาที่สัดส่วนโมลต่างๆ ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ดังแสดงดังภาพที่ 23-25 พบว่าเปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID สูงที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ทุกสัดส่วนโมลในการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Feuge *et al.* (1945) พบว่าอุณหภูมิการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสที่เหมาะสมคือ 200 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิดังกล่าวสารผสมระหว่างไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลจะผสมเป็นเนื้อเดียวกัน และการที่อุณหภูมิสูงขึ้นถึง 250 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์จะเกิด Polymerization ขึ้น นอกจากนี้ Hui (1996) ได้กล่าวว่าอุณหภูมิการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสที่เหมาะสมเป็น 200 องศาเซลเซียส อีกด้วย

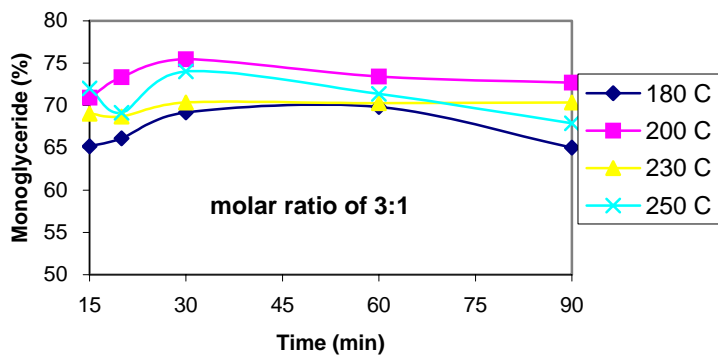
อีกสาเหตุหนึ่งอาจเป็นเพราะเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น และสัดส่วนโมลที่เพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณสารที่ควบแน่นออกมาก็มีมากขึ้นด้วยดังตารางที่ 6 โดยพบว่ามีกลีเซอรอลปนอยู่ในสารที่ควบแน่นออกมาเมื่อทำการการไตเตรต และจากภาพที่ 26 ก็ยังเห็นได้ชัดว่ามีส่วนของน้ำมันปาล์มสเตอรินปนออกมามากด้วย การที่ทั้งกลีเซอรอลและน้ำมันปาล์มสเตอรินควบแน่นออกมาอาจเกิดจากการเกิดฟองในระหว่างการทำปฏิกิริยาดังที่ Yong *et al.* (2001) กล่าวว่าในกระบวนการ กลั่นกลีเซอรอลหาก pH ของสารสูงกว่า 5 การกลั่นที่อุณหภูมิที่สูงก็จะเกิดฟองขึ้นในระหว่างการกลั่น ในขณะที่ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกลีเซอรอลดิบ (ในรูป Na_2O) มีถึง 2.8 เปอร์เซ็นต์และ pH ของสารขณะก็สูงถึง 8 ดังนั้นในกระบวนการกลีเซอโรไลซิสที่มีกลีเซอรอลที่มีความเป็นด่างสูงจึงส่งผลให้เกิดฟองขึ้นได้



ภาพที่ 23 เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ใช้สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียร์น 2 ต่อ 1



ภาพที่ 24 เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ใช้สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียร์น 2.5 ต่อ 1



ภาพที่ 25 เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ
ต่างๆ ใช้สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียร์น 3 ต่อ 1

ตารางที่ 6 เวลาที่ต้องใช้ในการให้ความร้อนเพื่อให้ได้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและน้ำหนักสารที่ควบแน่นออกมาระหว่างการทำปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ

สัดส่วนโมล กลีเซอรอลต่อ ไฮปาล์มส- เตียริน	อุณหภูมิที่ใช้ทำ ปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	อุณหภูมิ เริ่มต้น ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาที่ใช้เพื่อให้สาร มีอุณหภูมิทำ ปฏิกิริยา (นาที)	สารที่ควบแน่น	
				น้ำหนัก (กรัม)	เปอร์เซ็นต์กลี- เซอรอล (%)
2 ต่อ 1	180	78	22	93	0
	200	77	33	105	0
	230	87	35	108	4.2
	250	84	42	275	27.7
2.5 ต่อ 1	180	83	24	117	0
	200	75	30	116	0
	230	77	38	125	18.6
	250	76	42	303	39.8
3 ต่อ 1	180	78	22	191	0
	200	83	28	201	0
	230	78	38	243	26.4
	250	82	44	326	49.4

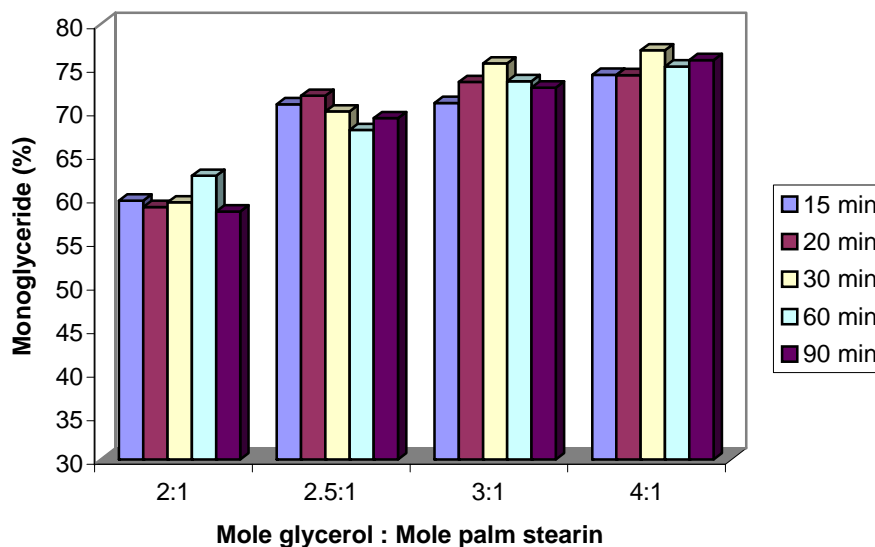


ภาพที่ 26 สารที่ควบแน่นออกมาเมื่อใช้สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียริน 2.5 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส

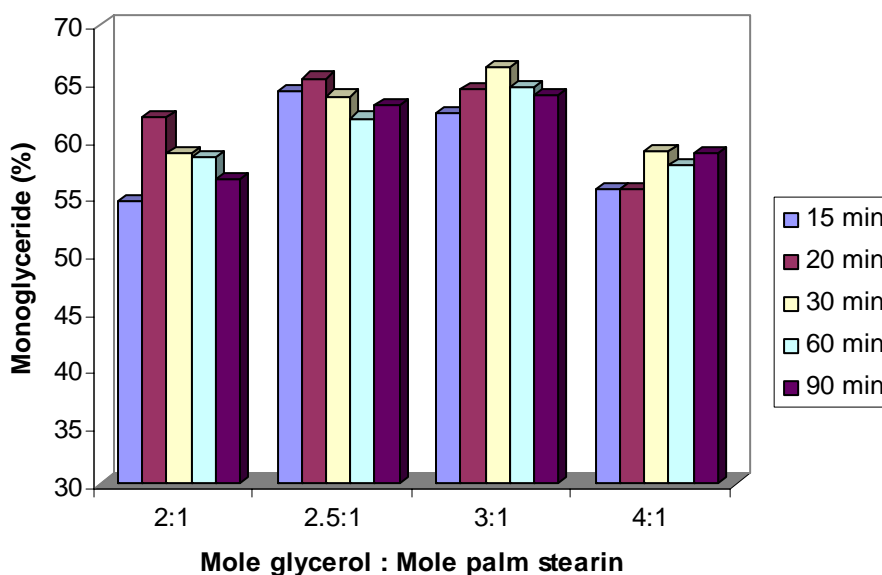
จากกราฟข้างต้น แนวโน้มของเปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์ จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID จะสูงขึ้นเมื่อให้สัดส่วนโมลที่สูงขึ้น เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส จึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติม โดยทำปฏิกิริยาที่สัดส่วนโมล 4 ต่อ 1

ผลการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนโมลต่างๆ ดังภาพที่ 27 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์จาก TLC/FID มีปริมาณที่สูงขึ้น โดยที่สัดส่วนโมล 4 ต่อ 1 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์จาก TLC/FID มีค่าสูงสุดที่ 77 เปอร์เซ็นต์ เวลาการทำปฏิกิริยาที่ 60 นาที แต่เมื่อคำนวณความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์ Yield ของโมโนกลีเซอไรด์ที่ได้หลังทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส (เปอร์เซ็นต์ Yield คิดจากปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ที่ได้เทียบกับปริมาณไฮปาล์มสเตียรินเริ่มต้น) แสดงดังภาพที่ 28 และ 29 ที่สัดส่วนโมลเป็น 4 ต่อ 1 ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์ Yield จะลดลง โดยความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์ Yield สูงสุดของสัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1 ที่เวลา 20 นาที มีค่า 65.4 และ 89.4 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ส่วนสัดส่วนโมล 3 ต่อ 1 ที่เวลา 30 นาที มีค่า 66 และ 94.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อนำเปอร์เซ็นต์ Yield ทั้ง 2 สัดส่วนโมลไปวิเคราะห์ความแตกต่างทางสถิติด้วยวิธีการวิเคราะห์ Anova: Two-Factor Without Replication พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างมี

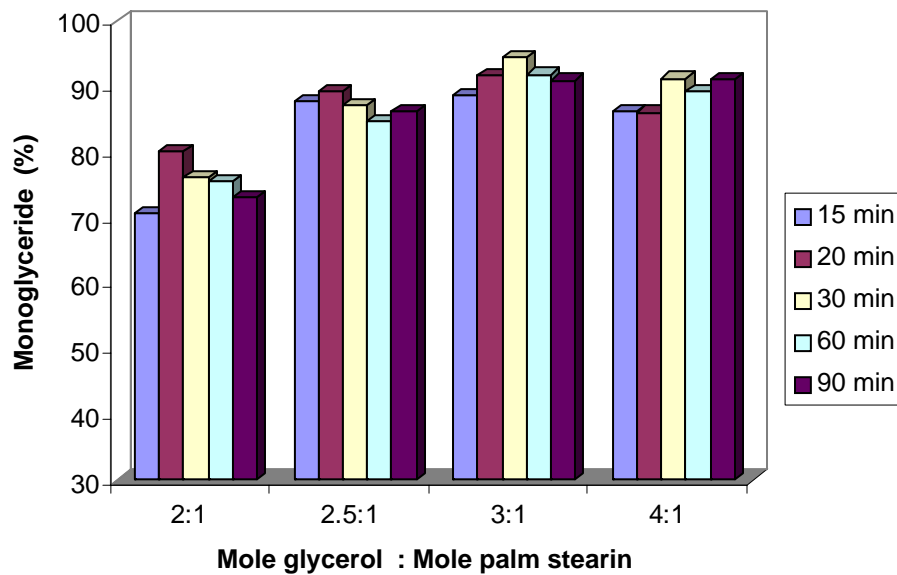
นัยสำคัญ แต่เมื่อพิจารณาค่าที่ได้สูงสุดของทั้ง 2 สัดส่วนโมลก็ต่างกันไม่มากนักและในแง่การประหยัดพลังงานสัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1 ใช้เวลาทำปฏิกิริยาน้อยกว่า เพราะใช้เวลาการทำเพียง 20 นาที จึงเลือกสัดส่วนโมลที่ 2.5 ต่อ 1 เวลาการทำปฏิกิริยา 20 นาที เป็นสถานะที่เหมาะสม



ภาพที่ 27 เพอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียร์นต่าง ๆ



ภาพที่ 28 เพอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์ ของสารผสมหลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียร์นต่าง ๆ



ภาพที่ 29 เปอร์เซ็นต์ Yield โมโนกลีเซอไรต์ หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่ สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตอรินต่างๆ

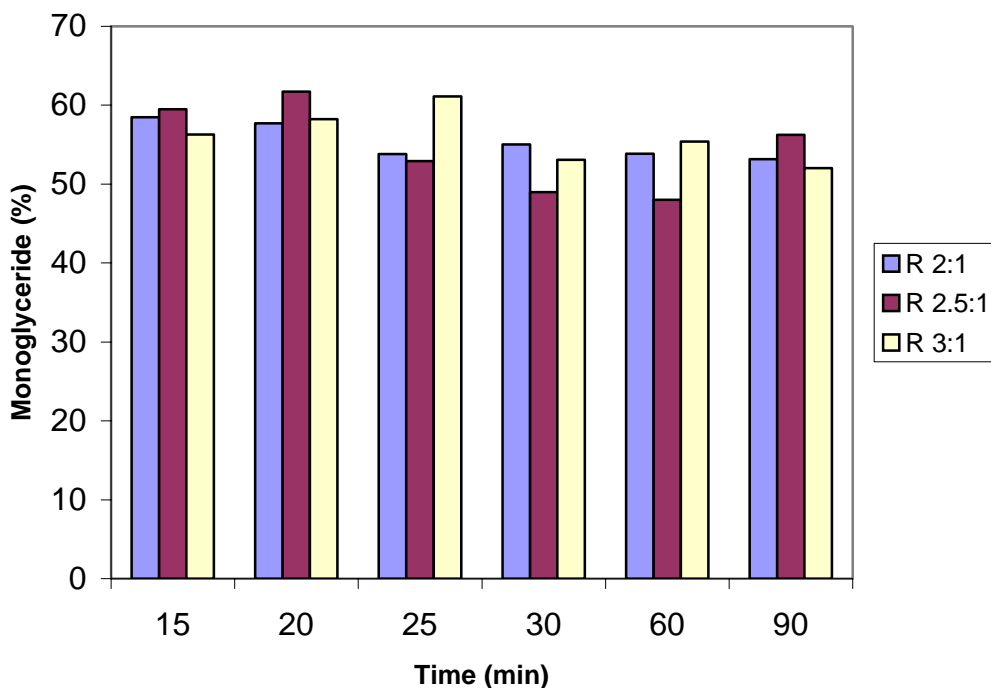
Hui (1996) กล่าวว่าการผลิตโมโนกลีเซอไรต์ทางการค้า ความเข้มข้นของโมโน-กลีเซอไรต์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรต์กับกลีเซอรอลที่มากเกินไป ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำในกระบวนการแบบ Batch ความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรต์โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 35 – 50 เปอร์เซ็นต์ มีน้อยมากที่ความเข้มข้นจะได้ 55 – 60 เปอร์เซ็นต์ ส่วนประกอบต่างๆ หลังจากการทำปฏิกิริยากลิเซโรไลซิสของกลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 7 ความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรต์สูงถึง 65.4 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสูงกว่าความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรต์ที่ผลิตได้จากกระบวนการกลีเซโรไลซิสตามที่ Hui (1996) กล่าว

ตารางที่ 7 ส่วนประกอบต่างๆ หลังทำปฏิกิริยาที่สภาวะที่เหมาะสม (สัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 20 นาที)

ส่วนประกอบ	ร้อยละ (%)
TAG	2.5
FFA	1.5
DAG	21.7
MAG	65.4
กลีเซอรอล	8.1
ตัวเร่งปฏิกิริยา	0.8

ได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ 95 เปอร์เซ็นต์ ทำปฏิกิริยากับไฮปาล์มสเตียรีนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมล 2 ต่อ 1, 2.5 ต่อ 1 และ 3 ต่อ 1 ผลการทดลองดังภาพที่ 30 ซึ่งที่สภาวะสัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1 เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที ก็ให้เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์ (จาก TLC/FID) สูงที่สุด เหมือนการทำปฏิกิริยากลิเซโรไลซิสจากกลีเซอรอลดิบ

เมื่อทำการเปรียบเทียบสภาวะที่เหมาะสมจากการทำปฏิกิริยากลิเซโรไลซิสของกลีเซอรอลบริสุทธิ์กับกลีเซอรอลดิบ โดยปรับปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยาในกลีเซอรอลบริสุทธิ์เท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีในกลีเซอรอลดิบ ผลดังตารางที่ 8 เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์และเปอร์เซ็นต์ Yield โมโนกลีเซอไรด์จากการทำปฏิกิริยากลิเซโรไลซิสจากกลีเซอรอลดิบต่ำกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ แต่ค่าที่ได้จากกลีเซอรอลดิบที่ได้ไม่สอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ที่เปอร์เซ็นต์ Yield โมโนกลีเซอไรด์ให้สูงถึง 89.4 เปอร์เซ็นต์ เพราะได้ใช้กลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล Batch ต่างกัน



ภาพที่ 30 เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสด้วยกลีเซอรอลบริสุทธิ์ วิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมลกลีเซอรอล ต่อไฮปาล์มสเตียรีนต่างๆ

ตารางที่ 8 เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์และเปอร์เซ็นต์ Yield โมโนกลีเซอไรด์ จากการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสจากกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบที่สัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1 เวลาการทำปฏิกิริยา 20 นาที อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

Type of glycerol	Purity of MAG %	Yield of MAG (%)
Pure	58.9	71.6
Crude	53.5	75.4

1.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส ปรับปริมาณ NaOH เป็น 0.05 – 0.2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับมวลกลีเซอรอล ตาม Muniyapa *et al.* (1996)

ปริมาณ NaOH 0.05 – 0.2 เปอร์เซ็นต์ ที่ใช้ เมื่อคิดอยู่ในรูปของ Na จะได้ 0.029 – 0.115 เปอร์เซ็นต์ โดยมวลของกลีเซอรอล โดยปริมาณ NaOH ที่มีอยู่ในกลีเซอรอลดิบ (วัดใน

รูป Na_2O) 2.8 เปอร์เซ็นต์ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยมวลของกลีเซอรอลได้ 4 เปอร์เซ็นต์ โดยมวลกลีเซอรอล เมื่อคิดอยู่ในรูป Na ได้ 2.97 เปอร์เซ็นต์ โดยมวลกลีเซอรอล

ได้ทำการเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์ ลงไปเพื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลง ผลจากการเติมกรดพบว่าเมื่อเติมกรดลงไป 3.9 มิลลิลิตร ต่อตัวอย่างกลีเซอรอลดิบ 100 กรัม พบว่าความเป็นด่างเมื่อคิดเทียบให้อยู่ในรูป Na ได้ 0.153 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับกลีเซอรอลสามารถทำให้ความเป็นด่างต่ำที่สุด ทั้งนี้เมื่อเติมกรด 4 มิลลิลิตรต่อตัวอย่างกลีเซอรอลดิบ 100 กรัม ก็พบว่ากลีเซอรอลจะมีการแยกชั้นเกิดขึ้น แบ่งเป็นสองชั้น ชั้นล่างเป็นกลีเซอรอลและชั้นบนเป็นชั้นของไขมัน

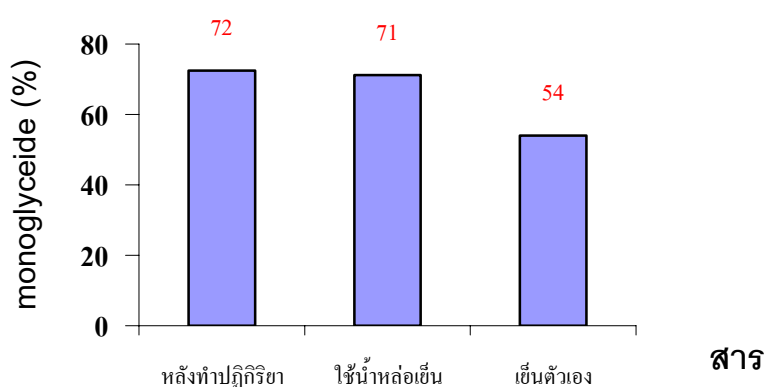
จึงใช้การเติมกรดแค่ 3.9 มิลลิลิตร ในการปรับปริมาณต่าง โดยทดลองทำปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส สัดส่วนโมลกลีเซอรอลต่อไฮปาล์มสเตียร์น 2 ต่อ 1 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นในช่วงประมาณ 120 องศาเซลเซียส จะเกิดการควบแน่นออกจากถังปฏิกิริยาจึงไม่สามารถทำการทดลองต่อได้ ทั้งนี้ยังไม่ทราบสาเหตุที่แน่ชัดว่าเกิดจากสาเหตุใด แต่สันนิษฐานว่าอาจจะเกิดจากน้ำที่อยู่ในกลีเซอรอลหลังเติมกรดลงไป เมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้ความร้อนและลดความดันจึงเกิดเป็นฟองขึ้น หรือฟองแก๊สอาจจะเกิดจากกรดที่เติมลงไปเพราะในขั้นตอนที่ปรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เมื่อเติมกรดลงไปโมลกลีเซอรอลดิบที่ 70 องศาเซลเซียส ก็เกิดฟองแก๊สขึ้น

2. การศึกษาปฏิกิริยาย้อนกลับ

หลังจากทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสโดยควบคุมสภาวะให้เหมาะสมแล้ว ปล่อยให้สารเย็นตัวเองตามธรรมชาติ ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์จาก TLC/FID แสดงดังตารางที่ 9 เห็นได้ชัดว่าปริมาณของโมโนกลีเซอไรด์ลดลงจาก 72 เป็น 54 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จทำการลดอุณหภูมิจนถึง 80 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 10 นาที โดยใช้น้ำหล่อเย็นปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ลดลงเหลือ 71 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณโมโนกลีเซอไรด์หลังทำปฏิกิริยาเสร็จ ดังภาพที่ 31 ดังนั้นการลดอุณหภูมิของสารอย่างรวดเร็วจึงช่วยลดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับคำกล่าวของ Hui (1996) ที่ว่าหลังทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสเสร็จสิ้นแล้วควรทำการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

ตารางที่ 9 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์จาก TLC/FID เมื่อปล่อยให้เย็นตัวเองตามธรรมชาติ

เวลา (นาที)	อุณหภูมิสาร ($^{\circ}\text{C}$)	เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จาก TLC/FID
0	200	72
60	150	70
120	109	57
180	82	56
210	75	54



ภาพที่ 31 เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส, หลังใช้น้ำหล่อเย็นสารและการปล่อยให้เย็นเองที่อุณหภูมิห้อง

3. ศึกษาการทำให้โมโนกลีเซอไรด์มีความบริสุทธิ์มากขึ้น

3.1 การแยกกลีเซอรอลส่วนเกิน

(1) การล้างด้วยน้ำ

ของผสมที่ผ่านการทำปฏิกิริยากลิเซอรอลที่สภาวะสัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1 อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เวลาการทำปฏิกิริยา 20 นาที มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีการแยกชั้นระหว่างไฮปาล์มสเตียรีนกับกลีเซอรอล ดังแสดงในภาพที่ 32 ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 33 คือไม่เกิดการแยกชั้น ของผสมมีลักษณะเป็นคอลลอยด์



ภาพที่ 32 สารที่ได้หลังผ่านการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม



ภาพที่ 33 สารหลังทำปฏิกิริยาล้างแบบกวนผสมกับน้ำ

(2) การล้างด้วยหยดน้ำ

จะเกิดการแยกชั้นดังแสดงในภาพที่ 34 โดยเปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์และเปอร์เซ็นต์ Yield หลังจากการล้างน้ำดังแสดงในตารางที่ 10



ภาพที่ 34 การล้างกลีเซอรอลหลังทำปฏิกิริยาด้วยการหยดน้ำร้อนลง

ตารางที่ 10 แสดงเปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID, เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอลและน้ำหนักสารหลังจากการล้างน้ำด้วยการหยดน้ำร้อน

ตัวอย่างสาร	เปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์	เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอล	น้ำหนักสาร (กรัม)
ผลผลิตที่ได้จาก			
การทำปฏิกิริยา	62.7	11.2	100
สารชั้นบน	58.2	9.6	87.27
สารชั้นล่าง	70.7	-	-

ข้อมูลจากตารางเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังล้างน้ำด้วยการหยดน้ำร้อนลงไปจะลดลงจาก 62.7 เป็น 58.2 เปอร์เซ็นต์ แต่ในส่วนของเฟสน้ำล้างกลับพบว่าเปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์กลับมีสูงกว่าสารหลังทำปฏิกิริยาเสร็จ การล้างน้ำแบบหยดจึงแสดงให้เห็นว่ามีการสูญเสียโมนอกลิเซอไรด์ ไปกับน้ำล้างเป็นส่วนใหญ่

ในขณะที่เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอลหลังจากการล้างน้ำด้วยการหยดก็ไม่ได้ลดลงมากนัก ลดลงเหลือแค่ 9.6 จากเริ่มต้น 11.2 เปอร์เซ็นต์

(3) การเติมกรดไฮโดรคลอริก 37 เปอร์เซ็นต์

ดังตารางที่ 11 พบว่าเมื่อเติมกรด 4 มิลลิลิตร สามารถกำจัดกลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาได้เกือบสมบูรณ์ โดยกลีเซอรอลที่เหลือหลังทำปฏิกิริยามีค่า 11.23 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักกลีเซอรอลที่ได้จากการเติมกรด 4 มิลลิลิตร ในเฟสล่าง 11.25 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน การแยกชั้นของกลีเซอรอล แสดงดังในภาพที่ 35

ตารางที่ 11 ผลการเติมกรดไฮโดรคลอริก 37 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตรต่าง ๆ ต่อตัวอย่างสาร 100 กรัม หลังทำปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส สัดส่วนโมล 2.5 ต่อ 1

ปริมาตรHCl (ml)	pH			น้ำหนัก(ก.)	เฟสล่าง	
	ขณะกวน	เฟสบน	เฟสล่าง		เปอร์เซ็นต์ กลีเซอรอล	น้ำหนัก กลีเซอรอล (ก.)
1	6	6	6	6.52	80.29	5.24
2	0	4	0	10.11	78.37	7.92
3	0	4	0	13.22	72.04	9.52
3.5	0	3.5	0	14.41	68.70	9.89
4	0	3.5	0	15.79	71.25	11.25
4.5	0	3.5	0	16.64	67.62	11.24
5	0	3.5	0	17.45	64.41	11.23
5.5	0	3	0	18.17	62.34	11.32
6	0	3	0	18.63	60.36	11.24



ภาพที่ 35 การแยกชั้นของกลีเซอรอลเมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกลงไป

เมื่อนำเฟสบนหรือเฟสโมนอกลิเซอไรด์จากการเติมกรดในปริมาณต่าง ๆ ไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์จาก TLC/FID ได้ผลดังตารางที่ 12 โดยผลที่ได้เห็นได้ว่าเมื่อเติมกรดตั้งแต่ 2 มิลลิลิตรต่อสาร 100 กรัม เป็นต้นไป เปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์มีแนวโน้มที่ลดลง ในขณะที่การเติมกรดแค่ 1 มิลลิลิตร เปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์มีค่า 62 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกับก่อนการเติมกรด ในส่วนของการเติมกรดตั้งแต่ 2 มิลลิลิตร เป็นต้นไป ทำให้เปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์ลดลง ถึงแม้ว่าการเติมกรดในปริมาณที่สูงขึ้นจะช่วยกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินได้มากขึ้นก็ตาม แต่กลับทำให้ปริมาณโมนอกลิเซอไรด์ลดลง ดังนั้นจึงเลือกการเติมกรด 1 มิลลิลิตร ในการกำจัดกลีเซอรอลออกจากของผสม

ตารางที่ 12 เปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริก 37 เปอร์เซ็นต์ ที่ปริมาตรต่าง ๆ

ตัวอย่างสาร	เปอร์เซ็นต์ โมนอกลิเซอไรด์
ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยา	62
เติมกรด 1 มิลลิลิตร	62
เติมกรด 2 มิลลิลิตร	53
เติมกรด 3 มิลลิลิตร	51
เติมกรด 4 มิลลิลิตร	37

(4) การเติมกรดไฮโดรคลอริก 37 เปอร์เซ็นต์ 1 มิลลิลิตรต่อสารผสม 100 กรัม ตามด้วยการกลั่นสุญญากาศ

สารผสมที่นำมากลั่นมี pH 6 ซึ่งมีความสอดคล้องกับ Hui (1996) ที่กล่าวว่าการเติมกรดเพื่อปรับสภาพให้เป็นกลางหลังจากทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสควรปรับให้ pH อยู่ในช่วง 5 - 7 เพื่อกำจัดกลีเซอรอล ก่อนที่จะทำการกลั่นเพื่อดึงกลีเซอรอลส่วนเกินออกและนำไปสู่การกลั่นสุญญากาศเพื่อแยกโมนอกลิเซอไรด์ต่อไป

เนื่องจากถึงปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสไม่สามารถลดความดันได้ใกล้เคียงสุญญากาศ เพราะมีรอยรั่วบริเวณตรงแกนหมุนของใบพัด ได้ทดลองโดยใช้ตัวอย่างสารประมาณ 30 กรัม เท่านั้น สาเหตุที่ใช้ปริมาตรน้อยเนื่องจากหากใช้ในปริมาณมากกว่านี้ จะไม่สามารถทำการกลั่นได้เนื่องจากเกิดการเดือดจนสารทะลักออกมา อุณหภูมิที่ใช้เริ่มต้นที่ 250 องศาเซลเซียส โดยพบว่าเมื่อใช้ความดันที่ 110 มิลลิเมตรปรอท สารจะเริ่มระเหยออกมา ความดันต่อมาคือ 20 มิลลิเมตรปรอท หากเราทำการลดความดันลงมากกว่านี้ก็จะพบว่าเกิดฟองเดือดทะลักออกมาจึงไม่สามารถกลั่นต่อได้ ผลการทดลองที่ความดัน 110 มิลลิเมตรปรอท กลั่นแยกกลีเซอรอลมาได้บางส่วน และที่ความดัน 20 มิลลิเมตรปรอท จะแยกกลีเซอรอลออกมาได้เกือบหมด เหลือกลีเซอรอลที่แยกออกมาไม่ได้ประมาณ 0.90 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 13) แต่ในขณะที่เดียวกันก็มีโมนอกลิเซอไรด์บางส่วนปะปนไปกับเฟสของกลีเซอรอลที่แยกออกมา ข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าการกลั่นสุญญากาศแบบที่ได้ทดลองยังไม่มีเหมาะสมที่จะใช้แยกกลีเซอรอลส่วนเกินออกจากผลผลิต

การเกิดฟองในระหว่างการทำปฏิกิริยาตั้งที่ Yong *et al.*, (2001) กล่าวว่าในกระบวนการกลั่นกลีเซอรอลหาก pH ของสารสูงกว่า 5 การกลั่นที่อุณหภูมิที่สูงก็จะเกิดฟองขึ้นในระหว่างการกลั่น ในขณะที่ pH ของสารก่อนกลั่นเท่ากับ 6 จึงส่งผลให้เกิดฟองขึ้นจนไม่สามารถกลั่นที่ความดันต่ำได้อีก

ตารางที่ 13 ผลการกลั่นสารที่ผ่านขั้นตอนการปรับสภาพให้เป็นกลาง

ความดัน (mm Hg)	ส่วน	เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก	เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอล	เปอร์เซ็นต์ โมโนกลีเซอ- ไรต์จาก TLC/FID
	ได้จากกลั่น	5.18	56.31	0
110	เหลือจากกลั่น	93.24	2.81	38.87
	สูญเสีย	1.58	-	-
	ได้จากกลั่น	12.59	82.82	67.82
20	เหลือจากกลั่น	84.97	0.90	16.04
	สูญเสีย	2.44	-	-

(5) การเติมกรดไฮโดรคลอริก 37 เปอร์เซ็นต์ 1 มิลลิลิตรต่อสารผสม 100 กรัม ตามด้วยการล้างด้วยน้ำร้อน

การแยกชั้นระหว่างสารผสมกับน้ำดังแสดงในภาพที่ 36



ภาพที่ 36 การแยกชั้นของน้ำหลังเติมลงไปในสารที่ผ่านการปรับสภาพให้เป็นกลางแล้ว

สมบัติของสารเฟสบนดังแสดงในตารางที่ 14 จากข้อมูลจะเห็นว่าเปอร์เซ็นต์ โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังทำการล้างน้ำและต้มไล่น้ำออกไม่ได้ลดลงมากนัก ในขณะที่ปริมาณของกลีเซอรอลลดลงเหลือแค่ 0.13 เปอร์เซ็นต์ เท่านั้น และเปอร์เซ็นต์ น้ำหนักของสารหลังผ่านการต้มไล่น้ำก็มีค่าสูงถึง 86.61 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงเลือกวิธีการนี้ในการ จำกัลดกลีเซอรอลส่วนเกิน

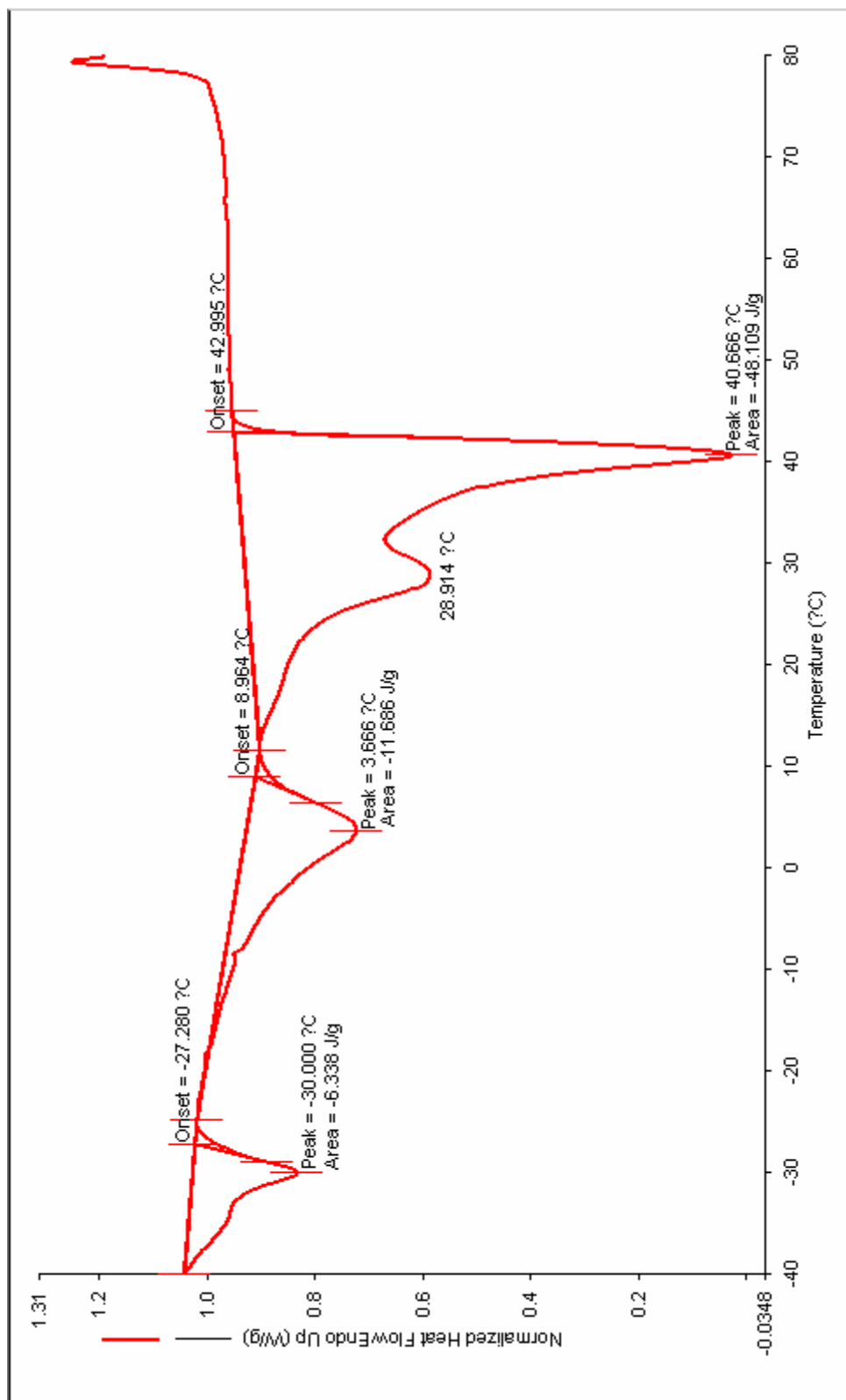
ตารางที่ 14 เปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์จากการวิเคราะห์ TLC/FID และเปอร์เซ็นต์กลีเซอรอลในขั้นตอนการกำจัดกลีเซอรอลด้วยการเติมกรดและล้างน้ำ

ตัวอย่างสาร	เปอร์เซ็นต์ โมนอกลิเซอไรด์ จาก TLC/FID	เปอร์เซ็นต์ กลีเซอรอล	เปอร์เซ็นต์ น้ำหนัก
ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยา	62	11.23	100
เฟสโมนอกลิเซอไรด์ หลังเติมกรด	62	6.41	94.72
เฟสกลีเซอรอล หลังเติมกรด	100	-	-
เฟสโมนอกลิเซอไรด์ หลังต้มไล่ น้ำ	59	0.13	86.61
เฟสน้ำล้าง หลังล้างน้ำ	100	-	-

3.2 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมนอกลิเซอไรด์

(1) การตกผลึกสารโดยการควบคุมอุณหภูมิ

เมื่อนำตัวอย่างสารที่ผ่านการกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินไปวิเคราะห์ด้วยวิธี DSC เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก พบว่าอุณหภูมิเริ่มการเกิดผลึกจะอยู่ที่ประมาณ 43 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 37) หลังจากควบคุมอุณหภูมิดังกล่าว ตัวอย่างสารจะมีลักษณะเป็นของเหลวผสมกับของแข็ง เมื่อกรองผลึกด้วยกระดาษกรองภายใต้แรงดูดสุญญากาศ และทำการกรองโดยใช้แรงโน้มถ่วงของโลก ตัวอย่างก็ไม่สามารถผ่านการกรองได้ จึงกล่าวได้ว่าการแยกสารโดยวิธีการดังกล่าวไม่สามารถกระทำได้



ภาพที่ 37 โครมาโตแกรมของสารที่ผ่านการกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินวิเคราะห์ด้วย DSC

(2) การตกผลึกสารโดยใช้ตัวทำละลาย Isooctane

สารผสมใน Isooctane ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 38 การเกิดผลึกหลังจากควบคุมอุณหภูมิดังภาพที่ 39



ภาพที่ 38 หลังจากผสมตัวทำละลายกับตัวอย่างสารเมื่ออุ่นให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 39 การแยกชั้นของผลึกหลังตั้งให้เกิดการตกผลึก

แม้ว่าอุณหภูมิที่เริ่มการตกผลึกประมาณ 43 องศาเซลเซียส แต่พบว่าอุณหภูมิการเกิดผลึกอยู่ประมาณ 37 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 36 องศาเซลเซียสจะเกิดผลึกและเปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์มากที่สุด (ตารางที่ 15) ส่วนการสูญเสียที่สูงถึง 22.40 เปอร์เซ็นต์ น่าจะเกิดจากผลึกที่ติดไปกับกระดาษกรอง

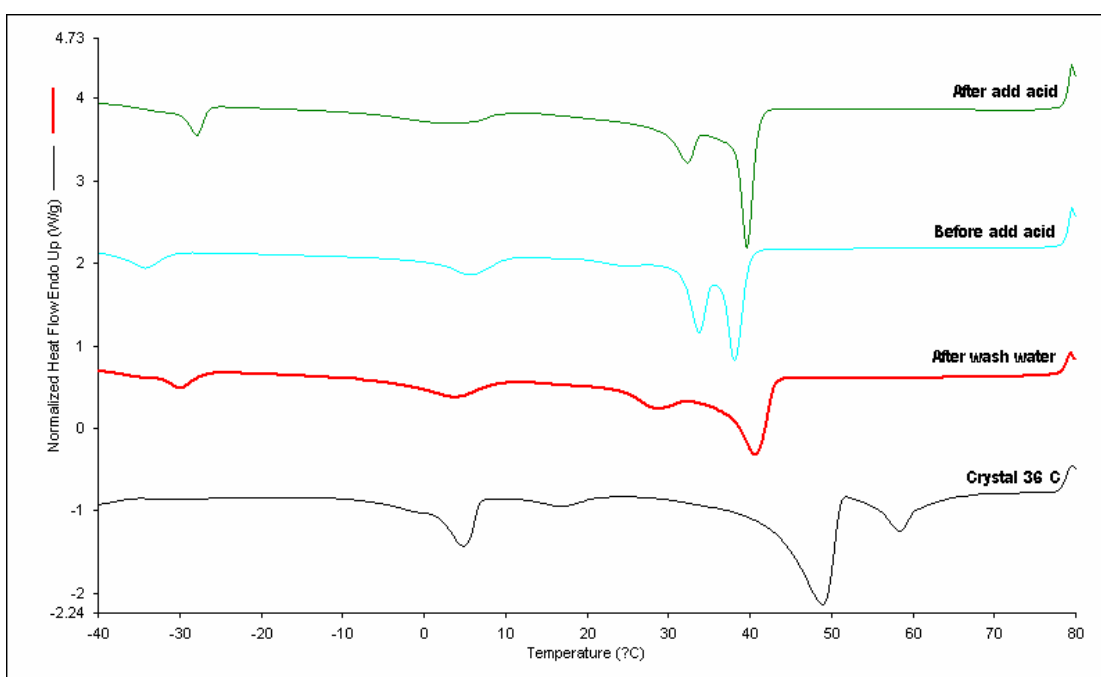
ตารางที่ 15 นำหนักสารหลังตกผลึกด้วย Isooctane และเปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังตกผลึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ส่วน	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	น้ำหนักผลึก (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ น้ำหนัก	เปอร์เซ็นต์ โมโนกลี-เซอไรด์ จาก TLC/FID
ผลึก	37	1.54	7.71	76
	36	2.04	10.17	85
	35	1.38	6.88	74
	34	1.33	6.66	77
	33	1.01	5.06	59
	32	1.23	6.13	60
	31	0.79	3.95	62
	30	0.30	1.48	72
	29	0.43	2.15	74
	28	0.36	1.80	70
ของเหลว	28	5.11	25.51	44
สูญเสีย		4.51	22.51	-

เมื่อนำผลึกที่ได้จากการตกผลึกที่ 36 องศาเซลเซียส ไปตกผลึกครั้งที่ 2 พบว่าที่อุณหภูมิ 36 องศาเซลเซียส ของผสมในตัวทำละลายเป็นของแข็งไม่สามารถเทออกมารองได้ ต้องเพิ่มอุณหภูมิการตกผลึก อุณหภูมิที่สามารถทำการกรองได้คือ 40 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธี DSC ของผลึกที่ได้ที่ 36 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับตัวอย่างก่อนการเติมกรด

หลังเติมกรดและหลังการล้างน้ำ จะเห็นได้ชัดเจนว่าผลึกที่ได้ มีอุณหภูมิการตกผลึกที่สูงขึ้น คือ ประมาณ 68 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 40) จึงเป็นสาเหตุให้ตกตกผลึกซ้ำที่อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

การตกผลึกครั้งที่ 2 พบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ (% Yield) เท่ากับ 76 เปอร์เซ็นต์ และโมนอกลิเซอไรด์มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 16) ซึ่งจัดว่ามีความบริสุทธิ์สูงในทางการค้า

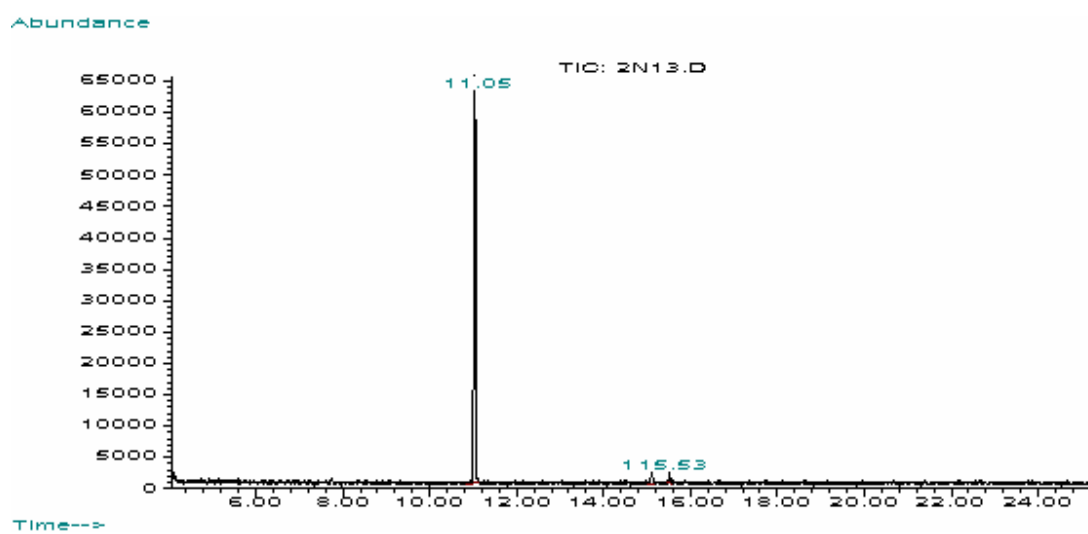


ภาพที่ 40 โครมาโตแกรมของสารก่อนการเติมกรด หลังเติมกรด หลังผ่านการล้างน้ำและผลึกที่ 36 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการตกผลึกด้วย DSC

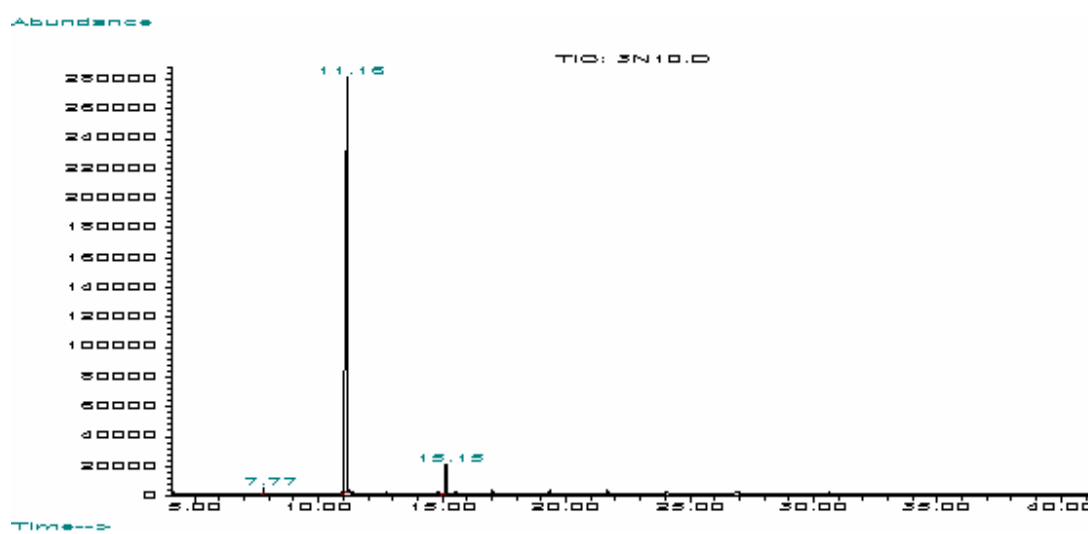
ตารางที่ 16 น้ำหนักผลึกและเปอร์เซ็นต์โมนอกลิเซอไรด์จากการวิเคราะห์ด้วย TLC/FID หลังนำผลึกที่ตกผลึกครั้งแรกที่ 36 องศาเซลเซียส มาตกผลึกซ้ำที่ 40 องศาเซลเซียส ด้วย Isooctane

ส่วน	น้ำหนัก (ก.)	เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก	เปอร์เซ็นต์ โมนอกลิเซอไรด์ จาก TLC/FID
ผลึกครั้งที่ 1	2	100	85
ผลึกครั้งที่ 2	1.53	76.37	99

เมื่อนำผลึกที่ได้จากการตกผลึกครั้งแรกที่ 36 องศาเซลเซียส และผลึกครั้งที่ 2 ไปวิเคราะห์ GC/MS โดยตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ต้องทำปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปเมทิลเอสเทอร์ก่อน พบว่าผลึกที่ได้จากการตกผลึกทั้งสองครั้งจะเป็นโมโนปาล์มมิเทต ดังโครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ด้วย GC/MS แสดงดังภาพที่ 41 และ 42 ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 17



ภาพที่ 41 โครมาโตแกรมของผลึกก่อนการตกผลึกที่ 36 องศาเซลเซียส ด้วย GC/MS



ภาพที่ 42 โครมาโตแกรมของผลึกหลังการตกผลึกซ้ำที่ 40 องศาเซลเซียส ด้วย GC/MS

ตารางที่ 17 ชนิดและส่วนประกอบของผลึกก่อนและหลังตกผลึกที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์ด้วย GC/MS

ส่วนผลึก	ส่วนประกอบที่	ชนิดเมทิลเอสเทอร์	เปอร์เซ็นต์
ก่อนตกผลึก	1	Methyl palmitate	94.3
	2	ไม่สามารถระบุได้	3.2
	3	ไม่สามารถระบุได้	2.5
หลังตกผลึก	1	ไม่สามารถระบุได้	0.4
	2	Methyl palmitate	95.6
	3	Methyl stearate	4.0

4. ทำการออกแบบถังปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสในระดับอุตสาหกรรมขนาดเล็ก มีกำลังการผลิตโดยใช้กลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซล 0.1 ตัน

4.1 การออกแบบถังปฏิกรณ์ เพื่อรองรับการผลิตโดยใช้กลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซล 0.1 ตัน

ถังปฏิกรณ์ที่ได้ออกแบบดังภาพที่ 43 การคำนวณการออกแบบดังภาคผนวก ค โดยมีรายละเอียดของถังดังนี้

ปริมาตรรวมของถัง เท่ากับ 626 ลิตร

ความหนาของเหล็กที่ใช้ 6 มิลลิเมตร

ชนิดโลหะที่ใช้ สแตนเลส 316L

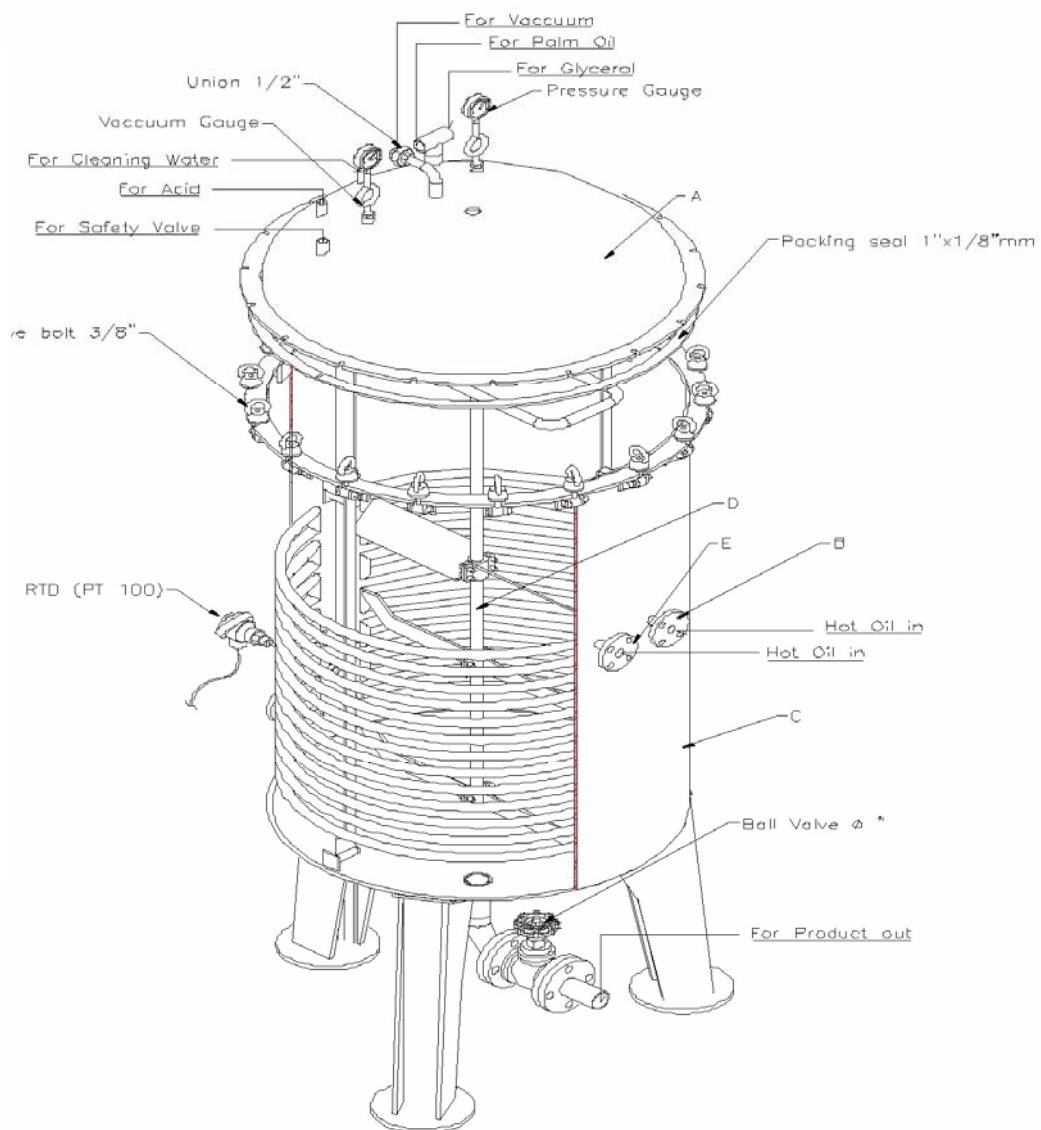
ใช้ท่อคอยล์ Hot oil ให้ความร้อน

เวลาที่ให้ความร้อน 1 ชั่วโมง 48 นาที จากอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 80 องศาเซลเซียส ถึง 200 องศาเซลเซียส

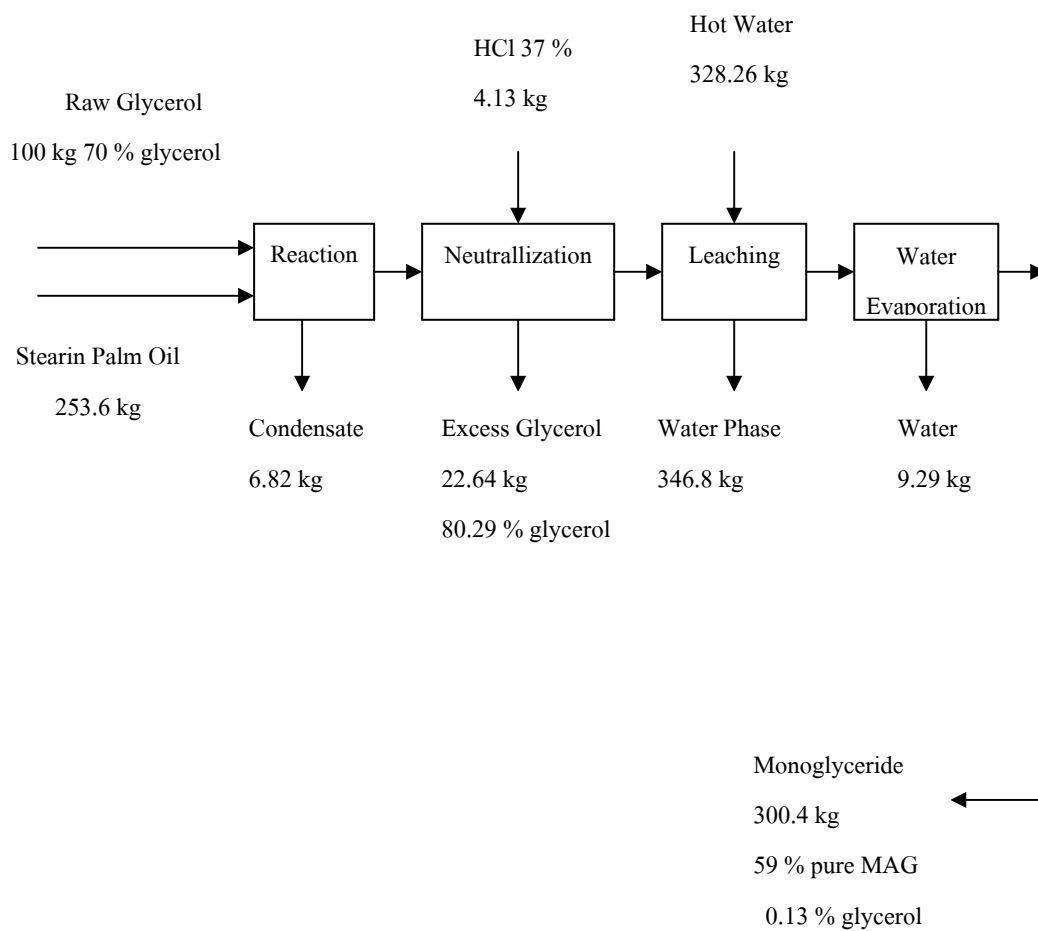
กำลังมอเตอร์ที่ใช้ 3.7 kW

วัตถุดิบน้ำมันและกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการหลอมเหลวแล้ว จะส่งมาตามท่อเข้าทางด้านบนของฝาถังลงสู่ถังปฏิกรณ์เพื่อทำปฏิกิริยา ท่อสำหรับพ่นแก๊สไนโตรเจนเข้าทางด้านล่างของถังเพื่อทำการไล่อากาศออกจากระบบ ทำปฏิกิริยาเสร็จจึงสิ้นกรดจะถูกส่งลงมาจากทางด้านบนถังปฏิกรณ์เพื่อปรับสภาพให้เป็นกลางและให้กลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาแยก

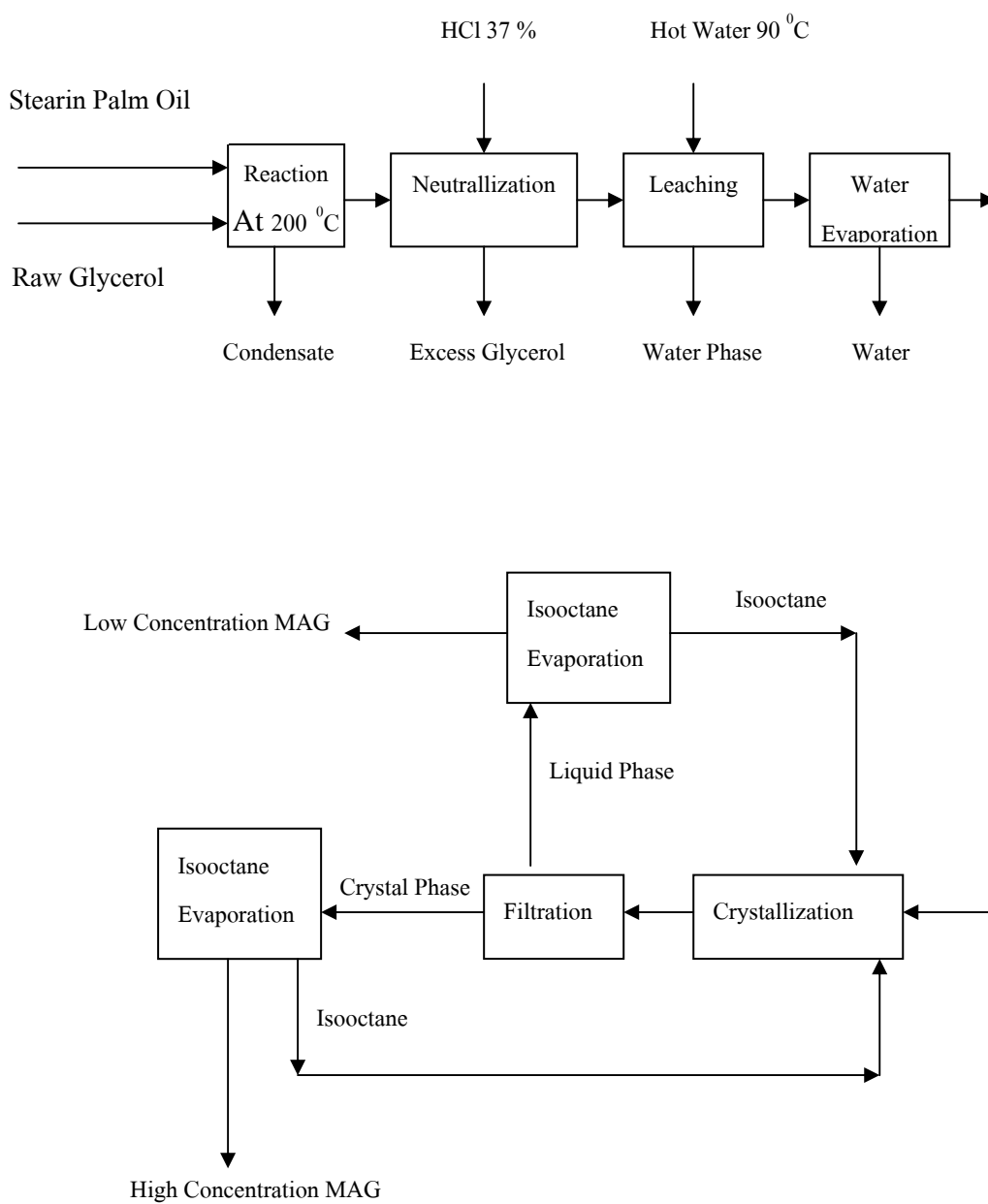
ชั้นออกมา หลังจากเปิดวาล์วด้านล่างถึงปฏิบัติการให้กลีเซอรอลออกแล้ว ท่อน้ำร้อนด้านบนก็จะถูกปล่อยลงมาเพื่อล้างกลีเซอรอลที่เหลืออยู่บางส่วนออกไป เมื่อน้ำล้างกลีเซอรอลส่วนเกินออกหมดแล้ว ก็จะเข้ากระบวนการระเหยน้ำที่เหลืออยู่ในสาร สารที่ผ่านการระเหยน้ำแล้วก็จะนำไปสู่ขั้นตอนการทำให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 44 ไตอะแกรมสมดุลมวลการผลิตโมโนกลีเซอไรต์จากกลีเซอรอลดิบ 0.1 ตัน เฉพาะในส่วนของการทำปฏิกิริยาและการกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินออกเท่านั้น ส่วนภาพที่ 45 แสดง Flow process ที่รวมขั้นตอนการตกผลึกเพื่อให้ได้โมโนกลีเซอไรต์ความเข้มข้นสูง



ภาพที่ 43 ถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบเพื่อรองรับกำลังการผลิต 0.1 ตัน ก๊าซเซอร์อลติบ



ภาพที่ 44 ไดอะแกรมสมดุลมวลการผลิตโมโนกลีเซอไรต์จากกลีเซอรอลดิบ 0.1 ตัน



ภาพที่ 45 Flow process การผลิตโมโนกลีเซอไรด์ความเข้มข้นสูง