

การศึกษาการเพิ่มมูลค่าผลพลอยได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล: การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน

Utilization of By-product from Biodiesel Production: Glycerine Purification

ธนิตา สนธิเสวต* ยูทหนา ฐานมกมล อมรรัตน์ สือมนอธรรม พนิดา เทพขุน พิชัย วงศ์หาญ

ชนากานต์ อาษาสุจริต เทพฤทธิ์ กัณหาหนนท์ ปิยนันท์ ศรีศิริ

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

35 หมู่ 3 ต.คลองห้า อ.คลองหลวง ปทุมธานี 12120 โทร 0-2577-9494 โทรสาร 0-2577-9495 E-mail: thanita@tistr.or.th

Thanita Sonthisawate* Yoothana Thanmongkol Amornrat Suemanotham Panida Thepkhun Pichai Wonghan

Chanakan Asasutjarit Thapparait Kunhanont Piyanan Srisiri

Thailand Institute of Scientific and Technological Research

135 Mu 3, Khlong 5, Khlong Luang, Pathum Thani 12120 Tel: 0-2577-9494 Fax: 0-2577-9495 E-mail: thanita@tistr.or.th

บทคัดย่อ

การผลิตไบโอดีเซล โดยอาศัยกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย น้ำมันไบโอดีเซล กลีเซอริน ไขมัน สบู่ และสารเจือปนอื่นๆ ซึ่งกลีเซอรินที่ผลิตได้มีอยู่ประมาณร้อยละ 10-20 โดยน้ำหนัก และความบริสุทธิ์ต่ำ วัตถุประสงค์ของโครงการนี้คือ การศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินเพื่อเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์

การทดลองการผลิตกลีเซอรินบริสุทธิ์ ประกอบด้วยขั้นตอนการแยกสารจำพวกกรดไขมันอิสระ, ไขมันดิบ, สารเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้าง, และสบู่ โดยการทำให้ปฏิกิริยากับกรดชนิดต่างๆ ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก หรือกรดฟอสฟอริก โดยมีเมทานอลทำหน้าที่เป็นตัวกลางเพื่อช่วยให้กลีเซอรินเหลว ง่ายต่อการทำปฏิกิริยา ผลการทดลอง พบว่า กรดฟอสฟอริกทำปฏิกิริยากับกลีเซอรินแล้วให้ค่าร้อยละ ความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของกลีเซอรินเหมาะสมที่สุด โดยใช้กรดฟอสฟอริกปริมาณร้อยละ 10 และใช้เมทานอลร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของกลีเซอรินดิบ และกลีเซอรินสามารถเพิ่มความบริสุทธิ์ ได้สูงถึงร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก เมื่อทำการกลั่นที่ความดัน 10 มิลลิเมตรปรอท

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล, กระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน, กลีเซอริน

Abstract

The biodiesel production using the transesterification process gives many products such as biodiesel, crude glycerine, fat, oil, soap and contaminants. The crude glycerine yield is in the range of 10-20% by weight and its purity is low. The objective of this

project emphasized the increase of the glycerine purity so as to increase its value added.

The experiment of the high pure glycerine production is consisted of the fatty acid, fat, base catalyst and soap separation process through the reaction with inorganic acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid or phosphoric acid using methanol as the medium. The result showed that the reaction between the crude glycerine and 10% phosphoric acid and 25% methanol was the suitable condition. Nevertheless, the distillation with distilled pressure 10 mmHg can be up the purity of glycerine to 98 wt%.

Keywords: Biodiesel, Transesterification process, Glycerine

1. บทนำ

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งใช้น้ำมันพืชทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากจะได้เอสเทอร์ของกรดไขมันซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักแล้ว ยังได้ผลพลอยได้ คือ กลีเซอริน ซึ่งขณะนี้การผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรมมีเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก ส่งผลให้ปริมาณกลีเซอรินดิบซึ่งเป็นผลพลอยได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีจำนวนสูงขึ้นตามไปด้วย

ปัจจุบันกลีเซอรินถูกใช้เป็นวัตถุดิบสำคัญในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโมโนกลีเซอไรต์และไตรกลีเซอไรต์ การผลิตไบโอดีเซลจะได้ชั้นกลีเซอรินเป็นผลพลอยได้ประมาณ 10-20% โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ โดยชั้นของกลีเซอรินดิบที่ได้จะมี

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 นิยาม

กลีเซอริน หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กลีเซอรอล หมายถึง สารจำพวกโพลีไฮดรอลแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) ที่มีสูตรเคมี HOCH₂CHOHCH₂OH และมีชื่อทางเคมีว่า 1,2,3 - โพรเพนไตรอล (1,2,3 - Propanetriol) และกลีเซอริน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

2.1.1 กลีเซอรินดิบ

ตามความหมายของ มอก. 336-2538 หมายถึง กลีเซอรินที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้คือ

ก. กลีเซอรินดิบจากการแยกสลายไขมัน (Hydrolyser crude glycerin) หมายถึง กลีเซอรินดิบที่ได้จากสวิตเตอร์ (Sweet water) ซึ่งได้จากการแยกสลายไขมันด้วยน้ำหรือกระบวนการไฮโดรไลซิส ที่ความดันสูงหรือมีตัวเร่งปฏิกิริยา

ข. กลีเซอรินจากอุตสาหกรรมสบู่ (Soap lye crude glycerin) หมายถึง กลีเซอรินดิบที่ได้จากสารละลายกลีเซอรินจากอุตสาหกรรมทำสบู่ และผ่านกรรมวิธีกำจัดไขมันและสบู่ออกแล้ว

2.1.2 กลีเซอรินบริสุทธิ์

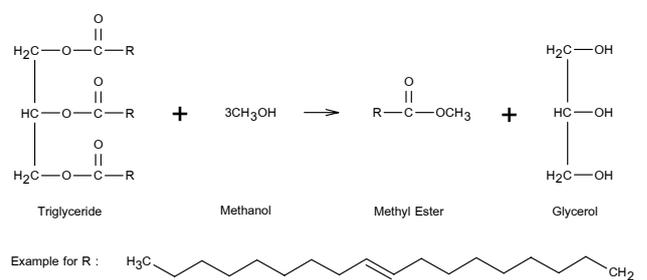
กลีเซอรินบริสุทธิ์ ตามความหมายของ มอก. 337-2538 หมายถึง กลีเซอรินที่ผ่าน กรรมวิธีทำให้บริสุทธิ์ จนมีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมยา, อาหาร, บุหรี่, วัตถุระเบิด และอุตสาหกรรมอื่นๆ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 4 ชั้นคุณภาพ คือ ชั้นคุณภาพเคมี (Chemical grade), ชั้นคุณภาพไดนาไมต์ (Dynamite grade), ชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม (Technical grade), ชั้นคุณภาพยา (Pharmaceutical grade)

2.2 กลีเซอรินจากการผลิตไบโอดีเซล

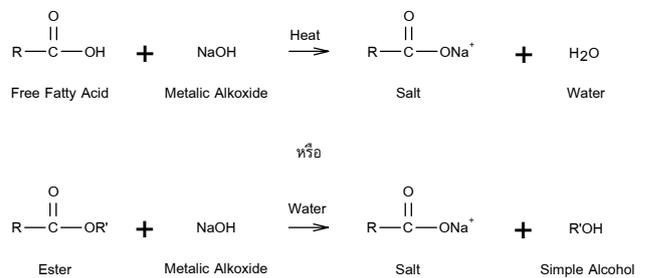
ไบโอดีเซล หรือ เอสเทอร์ของกรดไขมัน เป็นพลังงานทดแทนที่ผลิตได้จากน้ำมันพืช หรือ ไขมันสัตว์ ที่ผ่านกระบวนการทางเคมี ในที่นี้ คือ กระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification process) หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) โดยที่น้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลหรือเอทานอล และมีตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างในระดับโมเลกุลของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ให้เป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl Ester) ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ (Methyl Ester) หรือ เอทิลเอสเทอร์ (Ethyl Ester) และกลีเซอริน (Glycerin หรือ Glycerine) แสดงดังรูปที่ 1 โดยปกติในน้ำมันพืชจะประกอบไปด้วยกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid), Phospholipids, Sterols, น้ำ และสิ่งเจือปนอื่นๆ

ดังนั้นในการนำน้ำมันดังกล่าวมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงนั้น จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆ ออกเสียก่อน เช่น การกรอง หรือ การระเหยน้ำออกจากน้ำมันดิบ ฯลฯ

โดยทั่วไปพบว่า กระบวนการผลิตของโรงงานผลิตไบโอดีเซลทั่วโลกมักใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์และเร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวที่นิยมใช้เป็นตัวเร่ง ได้แก่ โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ มีตัวยอทางเคมีเป็น KOH หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ มีตัวยอทางเคมีเป็น NaOH เป็นต้น เมื่อสิ้นสุดการทำปฏิกิริยา ไบโอดีเซลและกลีเซอรินที่ได้จะแยกออกจากกันโดยอาศัยคุณสมบัติของความหนาแน่นที่แตกต่างกัน ซึ่งกลีเซอรินจะมีความหนาแน่นสูงกว่าไบโอดีเซลและตกตะกอนอยู่ชั้นล่าง นอกจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้แก่ การเกิดสบู่ หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) แสดงดังรูปที่ 2 ซึ่งจะปะปนอยู่ในชั้นไบโอดีเซลและกลีเซอรินดิบ



รูปที่ 1 สมการทางเคมีของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน และตัวอย่างกรดไขมันอิสระ



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน

2.3 คุณสมบัติของกลีเซอรินดิบจากการผลิตไบโอดีเซล

เนื่องด้วยกระบวนการผลิตไบโอดีเซล สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหลายชนิดด้วยกัน ดังนั้นกลีเซอรินดิบซึ่งเป็นผลพลอยได้จึงแตกต่างกันไป ทั้งในแง่ของปริมาณและชนิดของสารต่างๆ ที่เจืออยู่ในกลีเซอรินดิบดังกล่าว จากสมการเคมีของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันดังรูปที่ 1 ระบุให้เห็นเพียงองค์ประกอบหลักของสารตั้งต้นที่ใช้และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าวเท่านั้น แต่เนื่องจากวัตถุดิบน้ำมันที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นมีคุณสมบัติที่ไม่เหมือนกัน ตามชนิดและระดับคุณภาพของน้ำมันที่สามารถรวบรวมได้ในแต่ละสถานที่ ตัวอย่างเช่น การผลิตไบโอดีเซลในระดับชุมชนซึ่งนิยมใช้น้ำมันพืชใช้แล้วเป็นวัตถุดิบหลัก จะมีการใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากน้อยต่างกันไป โดยจะแปรผันตามค่าความเป็นกรดของน้ำมันที่หามาได้ นอกจากนี้ยังมีปริมาณน้ำและสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่เจือปนอยู่ในน้ำมันวัตถุดิบอีกด้วย เป็นต้น ซึ่งส่งผลให้กลีเซอรินซึ่งเป็นผลพลอยได้ของ

แต่ละชนิดที่ใช้เป็นวัตถุดิบ มีองค์ประกอบเบื้องต้น แสดงดังตารางที่ 1

จากตารางจะเห็นได้ว่ากลีเซอรินดิบประกอบด้วยสารเจือปนอื่น ๆ ในปริมาณที่สูง ดังนั้นจึงต้องทำการแยกสารเจือปนดังกล่าวออกจากกลีเซอรินดิบนั้นๆ ในเบื้องต้นก่อน หลังจากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับกลีเซอรินในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของกลีเซอรินดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล ด้วยน้ำมันพืชชนิดต่างๆ

| วัตถุดิบที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล | ความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน (ร้อยละ) | ปริมาณแก้ว (ร้อยละ) | อื่น ๆ (ร้อยละ) |
|-----------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------|
| น้ำมันปาล์มดิบ | 41.66 | 4.713 | 53.63 |
| น้ำมันพืชใช้แล้ว | 41.66 | 4.615 | 53.72 |
| น้ำมันสบู่ดำ | 41.66 | 4.513 | 53.83 |
| น้ำมันมะพร้าว | 29.35 | 4.330 | 66.32 |
| ปาล์มเสียดียริน | 65.83 | 3.949 | 30.22 |
| น้ำมันปาล์มโอสลิน | 54.09 | 5.519 | 40.39 |
| น้ำมันก๊วยเหลียง | 51.08 | 6.657 | 42.26 |
| น้ำมันรำข้าว | 47.54 | 4.700 | 47.76 |
| น้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน | 46.50 | 6.638 | 46.86 |

2.4 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ด้วยกระบวนการทางเคมี

การทดลองหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแยกสารเจือปนเบื้องต้นออกจากกลีเซอรินดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล ด้วยวิธีการออกแบบพื้นผิวผลตอบ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปริมาณกรด และเมทานอลที่ต้องใช้ในการแยกสารเจือปนในเบื้องต้นออกจากกลีเซอรินดิบ อีกทั้งเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลอง จากการใช้ชนิดของกรดที่แตกต่างกัน โดยออกแบบการทดลอง โดยใช้วิธีการออกแบบการทดลองแบบพื้นผิวผลตอบแบบส่วนผสมกลาง โดยมีตัวแปรของการทดลองจำนวน 2 ตัวแปร คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดชนิดต่างๆ ต่อกลีเซอรินดิบ มีค่าตั้งแต่ 0 – 15 % และ ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทานอล ต่อกลีเซอรินดิบ มีค่าตั้งแต่ 0 – 50 % โดยอาศัยโปรแกรม MINITAB แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลการออกแบบการทดลองที่ได้จากโปรแกรม MINITAB

| การทดลองที่ | ปริมาณกรด (% โดยน้ำหนัก) | ปริมาณเมทานอล (% โดยน้ำหนัก) |
|-------------|--------------------------|------------------------------|
| 1 | 10.25 | 25 |
| 2 | 10 | 25 |
| 3 | 5 | 50 |
| 4 | 10 | 25 |
| 5 | 9.75 | 25 |
| 6 | 10 | 25 |
| 7 | 15 | 0 |
| 8 | 10 | 26.25 |
| 9 | 10 | 23.75 |
| 10 | 15 | 50 |
| 11 | 5 | 0 |

การแยกสารเจือปนออกจากกลีเซอรินดิบ ทำได้โดยอาศัยกรดชนิดต่างๆ ซึ่งงานวิจัยนี้ได้เลือกกรดที่นำมาใช้ในการทดลอง ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และกรดฟอสฟอริก และอาศัยเมทานอล

เป็นตัวกลางช่วยในการละลาย เพื่อให้กลีเซอรินเหลวเพียงพอที่จะนำมาใช้ทดลอง การแยกเอาน้ำมันไบโอดีเซลและไขมันที่เจือปนอยู่ในกลีเซอรินดิบออก ทำได้โดยการต้มกลีเซอรินให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น แยกเอาของเหลวที่อยู่ด้านบนออก จากนั้นนำกลีเซอรินดิบมาอุ่นร้อนให้หลอมละลาย เพื่อให้ง่ายต่อการทดลอง จากนั้นชั่งกลีเซอรินดิบที่ผ่านการหลอมให้ได้ปริมาณ 200 กรัม แล้วนำมาผสมกับกรด และเมทานอลในปริมาณต่างๆ เข้าด้วยกัน กวนสารเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารละลายของผสมที่ได้ใส่ในกรวยแยก โดยปล่อยให้สารละลายตกตะกอนแยกชั้นตามธรรมชาติ ทำการแยกเอาระดับและนำไปวัดความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน โดยปริมาณกลีเซอรินดิบ เมทานอล และกรดชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการแยกสารเจือปน แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ปริมาณกลีเซอรินดิบ เมทานอล และกรดชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการแยกสารเจือปน

| การทดลองที่ | กลีเซอริน (กรัม) | ปริมาณกรด (มิลลิลิตร) | | | เมทานอล (กรัม) |
|-------------|------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|
| | | HCl | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₄ | |
| 1 | 200.00 | 17.22 | 11.14 | 12.13 | 50 |
| 2 | 200.00 | 16.80 | 10.87 | 11.83 | 50 |
| 3 | 200.00 | 8.40 | 5.43 | 5.92 | 100 |
| 4 | 200.00 | 16.80 | 10.87 | 11.83 | 50 |
| 5 | 200.00 | 16.38 | 10.60 | 11.54 | 50 |
| 6 | 200.00 | 16.80 | 10.87 | 11.83 | 50 |
| 7 | 200.00 | 25.21 | 16.30 | 17.75 | 0 |
| 8 | 200.00 | 16.80 | 10.87 | 11.83 | 52.50 |
| 9 | 200.00 | 16.80 | 10.87 | 11.83 | 47.50 |
| 10 | 200.00 | 25.21 | 16.30 | 17.75 | 100 |
| 11 | 200.00 | 8.40 | 5.43 | 5.92 | 0 |

2.5 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ด้วยเครื่องกลั่นขนาดเล็กในระดับห้องปฏิบัติการ

การทดลองหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกลั่นบริสุทธิ์กลีเซอรินด้วยเครื่องกลั่นขนาดเล็กในระดับห้องปฏิบัติการ เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน โดยปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการกลั่นสารโดยทั่วไป ก็คือช่วงของอุณหภูมิที่เป็นจุดเดือดของสารแต่ละชนิด ซึ่งในที่นี้ต้องการทำให้กลีเซอรินซึ่งมีจุดเดือดอยู่ที่ 290 องศาเซลเซียส ให้มีความบริสุทธิ์สูงสุด โดยจะทำการกลั่นที่ความดันสูญญากาศประมาณ 10, 50 และ 100 มิลลิเมตรปรอท

เนื่องจากในขั้นตอนการแยกสารเจือปนออกจากกลีเซอรินดิบ ต้องอาศัยกรดในการแยกสารเจือปน ทำให้กลีเซอรินที่ผ่านการแยกสารเจือปนจะมีสภาพเป็นกรด ดังนั้นจึงต้องอาศัยสารละลายต่างมาช่วยในการปรับค่าพีเอชของกลีเซอรินซึ่งมีสภาพเป็นกรดให้เป็นกลาง ดังนี้ หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในน้ำที่มีความเข้มข้นขนาด 2.0 นอ้มล จนกว่าสารละลายกลีเซอรินจะมีค่าพีเอชเป็น 7 จากนั้นกรองเอาเกลือและสารเจือปนที่เป็นของแข็งออกจากสารละลายกลีเซอรินด้วยกระดาษกรองเบอร์ 4 และชุดอุปกรณ์กรองแบบสูญญากาศ นำสารละลายกลีเซอรินที่ได้ไปทำการระเหยน้ำและเมทานอลออก ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนได้ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที ติดตั้งอุปกรณ์ ชิ้นส่วนต่างๆ ที่ใช้ในการกลั่นเข้าด้วยกัน เติมกลีเซอรินที่ผ่านการกรองจำนวน 1,000 กรัม ลงในขวดก้นกลมที่วางอยู่ในอุปกรณ์ให้ความร้อน จากนั้นประกอบขวดแก้วสำหรับบรรจุสารผลิตภัณฑ์เข้ากับชุดสำหรับยึดขวดบรรจุสาร เปิดเครื่องทำน้ำหล่อเย็นและปั๊มสูญญากาศ เพื่อปล่อยให้หล่อเย็นเข้าสู่

ระบบ จากนั้นตั้งโปรแกรมเพื่อเดินระบบกลั่น ที่ความดัน 10, 50 และ 100 มิลลิเมตรปรอท และกำหนดให้เครื่องกลั่นเก็บสารกลีเซอรินที่กลั่นได้ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส โดยอุปกรณ์ชุดกลั่นแสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 เครื่องกลั่นกลีเซอรินขนาดเล็กในระดับห้องปฏิบัติการ

3. ผลการวิจัย

3.1 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอริน (Titrimetric method)

วิธีการนี้เป็นมาตรฐานสากล ตามมาตรฐาน ISO 2879-1975 ใช้สำหรับหาปริมาณกลีเซอรอลจากกลีเซอรินที่ได้จากอุตสาหกรรม เป็นการออกซิเดชันกลีเซอรอลโดยใช้สารโซเดียมเพอร์ไอโอดีเตนในกรดแก่ แล้วไทเทรตกรดฟอร์มิกที่เกิดขึ้น จากปฏิกิริยาด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีสมการปฏิกิริยาดังนี้



โดยชั่งน้ำหนักตัวอย่างกลีเซอริน 0.50 ± 0.0001 กรัม จากนั้นเติมน้ำกลั่น จนมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำการปรับพีเอชของสารละลายด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.05 นอ้มล จนมีพีเอช 7.9 ± 0.1 เติมสารละลายโซเดียมเพอร์ไอโอดีเตน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมสารละลายเอทิลีนไกลคอล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร และเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 20 นาทีอีกครั้งหนึ่ง เติมสารละลายโซเดียมฟอร์มเมต 5 มิลลิลิตร นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.125 นอ้มล จนได้พีเอช 7.9 ± 0.2 บันทึกปริมาตรที่ใช้เพื่อนำไปคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณกลีเซอรอลในกลีเซอรินดังนี้

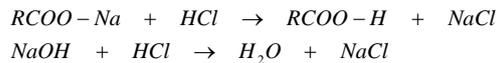
$$\text{ปริมาณกลีเซอรอล (\%)} = (V_1 - V_2) \times 0.125 \times 0.0921 \times \frac{100}{m}$$

เมื่อ V_1 ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.125 นอ้มล ที่ใช้ไทเทรตกับสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
 V_2 ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.125 นอ้มล ที่ใช้ไทเทรตกับน้ำกลั่น(Blank) (มิลลิลิตร) ในที่นี้คือ 4.95 มิลลิลิตร
 m น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

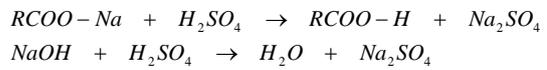
3.2 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินจากการผลิตไบโอดีเซล ด้วยกระบวนการทางเคมี

จากผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินดิบ พบว่ามีปริมาณกลีเซอรินค่อนข้างต่ำ เนื่องจากมีสารเจือปนต่างๆ ที่ตกค้างประกอบด้วยสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลหลงเหลืออยู่ในปริมาณมาก ดังนั้นจึงต้องทำการแยกสารเจือปนเหล่านี้ออกจากกลีเซอรินดิบก่อนเพื่อให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินสูงขึ้น โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการแยกสารเจือปนออก ได้แก่ ชนิดของกรด ปริมาณของกรด และปริมาณเมทานอลที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้สบู่และโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่หลงเหลือจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระและเกลือ แสดงดังสมการข้างล่าง

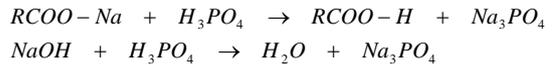
กรดไฮโดรคลอริก :



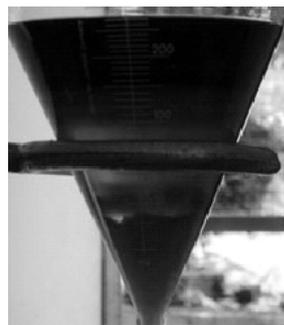
กรดซัลฟิวริก :



กรดฟอสฟอริก :



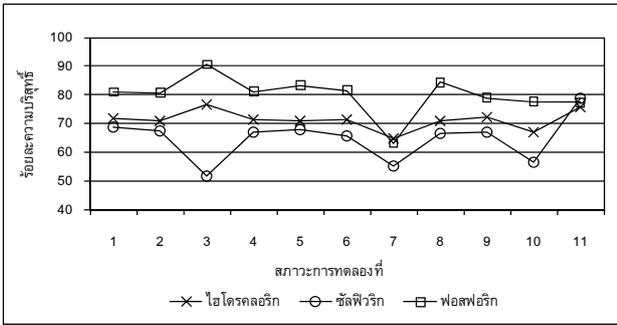
การแยกชั้นขององค์ประกอบต่างๆ หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนั้น จะเกิดขึ้นเนื่องจากความหนาแน่นที่แตกต่างกันของสารต่างๆ ที่เจือปนอยู่ในแต่ละชั้น โดยกรดไขมันและไขมันดิบจะลอยอยู่ชั้นบนสุด แยกออกจากสารละลายระหว่างเมทานอลกับกลีเซอรินในชั้นกลาง ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วจึงสามารถละลายเข้าด้วยกันได้ และชั้นล่างสุดอาจจะประกอบไปด้วยตะกอนเกลือแข็ง หรือไขมันที่แข็งตัวตกตะกอนลงมาอยู่ชั้นล่าง การแยกชั้นของสารประกอบต่างๆ หลังจากการทำปฏิกิริยาด้วยกรด แสดงดังรูปที่ 4



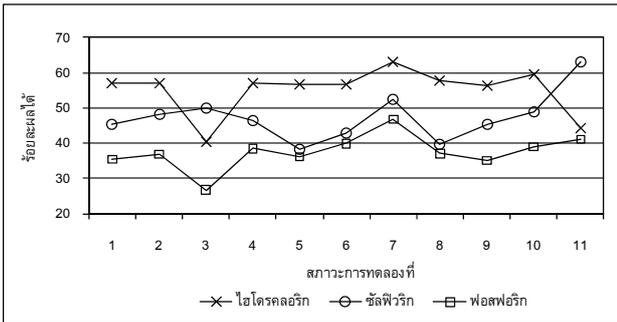
ชั้นกรดไขมันและไขมันดิบ
 ชั้นสารละลายกลีเซอรินกับเมทานอล
 ชั้นเกลือและไขมันที่แข็งตัว

รูปที่ 4 การแยกชั้นของสารละลายกลีเซอรินและสารเจือปนในกลีเซอรินดิบโดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวทำปฏิกิริยา

ปริมาณร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ได้จากกระบวนการแยกสารเจือปน ให้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ที่แตกต่างกัน เนื่องจากชนิดของกรด, ปริมาณของกรด และปริมาณเมทานอลที่ใช้มีความแตกต่างกัน ปริมาณร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ผ่านการแยกสารเจือปนด้วยกรดแสดงดังรูปที่ 5 และ 6



รูปที่ 5 ร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ผ่านการแยกสารเจือปนด้วยกรดชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 6 ร้อยละผลได้ของสารละลายกลีเซอรินที่ผ่านการแยกสารเจือปนด้วยกรดชนิดต่าง ๆ

พิจารณาจากจากรูปที่ 5 พบว่าร้อยละความบริสุทธิ์ของสารละลายกลีเซอรินที่ผ่านการแยกสารเจือปนด้วยกรด สามารถเรียงลำดับความบริสุทธิ์จากมากไปน้อยโดยพิจารณาจากชนิดของกรดที่ใช้ ดังนี้ กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริก ตามลำดับ ปริมาณกรดที่ใช้ในการกำจัดสารเจือปนในกลีเซอรินพบว่า ปริมาณการใช้กรดแปรผกผันกับ ร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน ทั้งนี้เป็นผลจากปริมาณกรดที่หลงเหลือจากการทำปฏิกิริยายังคงเจือปนอยู่ในสารละลายกลีเซอริน ทำให้ร้อยละความบริสุทธิ์หรือปริมาณกลีเซอรอลที่ได้มีค่าลดลง

และเมื่อพิจารณา จากรูปที่ 6 ร้อยละผลได้ของสารละลายกลีเซอริน ที่ผ่านการแยกสารเจือปนด้วยกรด สามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และกรดฟอสฟอริก ตามลำดับ เนื่องจากเกลือโซเดียมคลอไรด์หรือเกลือที่ได้จากการแยกสารเจือปนด้วยกรดไฮโดรคลอริกนั้น สามารถละลายได้ง่ายกว่าเกลือที่ได้จากการชนิดอื่น ๆ ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น ปริมาณกลีเซอรินที่ได้จากการกรองเอาเกลือแต่ละชนิดออกจากกลีเซอรินจึงมีน้อยต่างกัน เป็นผลให้ร้อยละผลได้มีค่าดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ส่วนปริมาณเมทานอลที่ใช้ในกระบวนการแยกสารเจือปนออกจากกลีเซอรินดิบ เมื่อใช้ในปริมาณมาก เมทานอลจะช่วยทำให้กลีเซอรินละลายตัว ซึ่งส่งผลให้สารละลายกลีเซอรินเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและทั่วถึง ทำให้การแยกสารเจือปนต่างๆ เป็นไปได้ง่ายขึ้น

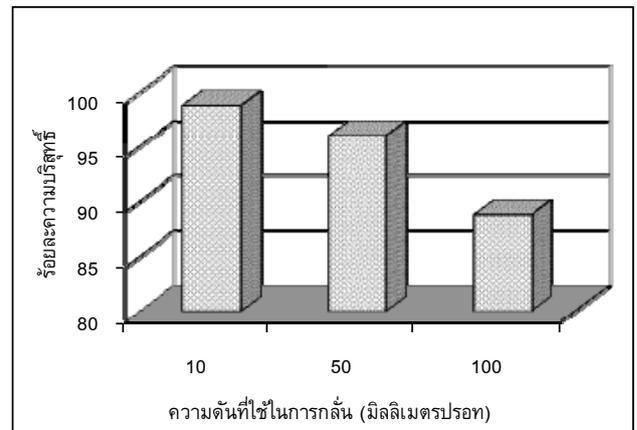
เมื่อพิจารณาจากข้อมูลข้างต้น โดยคำนึงถึงสองปัจจัยหลักคือ ร้อยละความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้เป็นสำคัญสามารถสรุปได้ว่า ชนิดของกรดที่เหมาะสมในกระบวนการแยกสารเจือปนด้วยกรดออกจากกลีเซอรินดิบ คือกรดฟอสฟอริก เนื่องจากให้ร้อยละของความบริสุทธิ์สูงมีค่ามากกว่า 80 ซึ่งสะดวกต่อการนำไปกลั่นเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้สูงขึ้นไปอีก แต่ร้อยละของผลได้ของกลีเซอรินมีค่าค่อนข้างต่ำประมาณ 35

เนื่องจากสารเจือปนต่างๆ ถูกแยกออกไปในปริมาณมาก สำหรับปริมาณของกรดฟอสฟอริกและเมทานอลที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 10 และ 25 โดยน้ำหนักกลีเซอริน ตามลำดับ

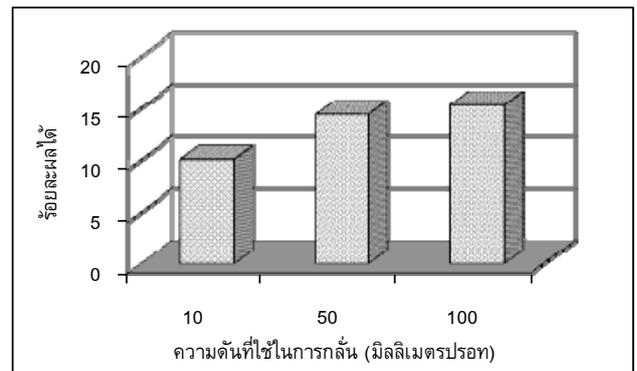
สำหรับสารละลายกลีเซอรินที่ได้จากขั้นตอนการแยกสารเจือปนนี้ จะถูกนำไปใช้ในขั้นตอนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินด้วยกระบวนการกลั่นต่อไป

3.3 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ได้จากผลิตไบโอดีเซล ด้วยเครื่องกลั่นขนาดเล็กในระดับห้องปฏิบัติการ

ในการกลั่นกลีเซอรินในระดับห้องปฏิบัติการ โดยอาศัยเครื่องกลั่นลำดับส่วนนี้ จากการศึกษาผลของความดันที่ใช้ในการกลั่นที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และผลได้ของกลีเซอรินบริสุทธิ์ที่ได้จากการกลั่นได้ผลดังแสดงในกราฟรูปที่ 7 และ 8 ดังนี้



รูปที่ 7 ร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ได้จากการกลั่นที่ความดันในการกลั่นต่างๆ



รูปที่ 8 ร้อยละผลได้ของกลีเซอรินบริสุทธิ์ที่ได้จากการกลั่นที่ความดันในการกลั่นต่างๆ



รูปที่ 9 กลีเซอรินบริสุทธิ์ที่ได้จากการกลั่นที่ความดันต่างๆ

พิจารณาจากกราฟรูปที่ 7 พบว่า ค่าของความดัน แปรผกผันกับ ร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน คือ กลีเซอรินจะมีความบริสุทธิ์ขึ้น เมื่อใช้ความดันในการกลั่นที่มีค่าต่ำ ในทางตรงกันข้าม เมื่อพิจารณา จากกราฟรูปที่ 8 ผลได้ของกลีเซอรินบริสุทธิ์นั้น แปรผันตรงกับความดัน คือ ผลได้จะมีค่ามากขึ้น เมื่อใช้ความดันที่มีค่าสูง ผลที่เกิดขึ้น อาจเกิดเนื่องมาจาก เมื่อใช้ความดันในการกลั่นที่มีค่าต่ำ เช่น การ กลั่นกลีเซอรินที่ความดัน 10 มิลลิเมตรปรอท กลีเซอรินจะมีจุดเดือดที่ ประมาณ 150 องศาเซลเซียส และสามารถระเหยเป็นไอได้โดยง่าย อีกทั้งระบบการดึงไอรระเหยของสารต่างๆ เป็นไปอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ไอรระเหยของกลีเซอรินที่กลั่นได้ ถูกส่งไปอยู่ในภาชนะเก็บตัวอย่างช่วง อุณหภูมิถัดไป ซึ่งเป็นช่วงของไอรระเหยของสารที่มีจุดเดือดสูงขึ้น ทำให้กลีเซอรินมีผลได้ต่ำกว่าปกติ ในทางตรงกันข้าม การกลั่นกลีเซอรินที่ ความดัน 100 มิลลิเมตรปรอท กลีเซอรินจะมีจุดเดือดที่อุณหภูมิ ประมาณ 210 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความดันที่ต่ำกว่า ระบบการดึงไอรระเหยของสารต่างๆ จึงเป็นไปอย่างช้ากว่า ทำให้เกิดการปนกับของ สารที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน ดังนั้นไอรระเหยของสารที่เข้าสู่ภาชนะเก็บ ตัวอย่างในช่วงอุณหภูมินี้ จึงมีกลีเซอรินและสารอื่นๆ ควบแน่นได้ ปริมาณมากกว่าเมื่อกลั่นที่ความดันต่างๆ ทำให้ระดับความบริสุทธิ์ของ กลีเซอรินที่ได้นั้นลดลง ดังนั้นความดันที่เหมาะสมในการกลั่นกลีเซอริน โดยเครื่องกลั่นขนาดเล็กนี้ จึงเท่ากับ 10 มิลลิเมตรปรอท ซึ่งกลีเซอรินบริสุทธิ์ที่ได้จากการกลั่นในระดับห้องปฏิบัติการที่ภาวะดังกล่าวข้างต้น แสดงดังรูปที่ 9 โดยมีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก

4. สรุปผลการวิจัย

การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรินดิบ โดยผ่านกระบวนการทำให้กลีเซอรินมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น เพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้สะดวกขึ้น ในผลิตภัณฑ์หรืออุตสาหกรรมอื่นๆ ที่มีกลีเซอรินเป็นองค์ประกอบ โดย ขั้นตอนของการผลิตกลีเซอรินบริสุทธิ์นี้ ประกอบไปด้วยกระบวนการ ทางเคมีและทางกายภาพ คือ

กระบวนการทางเคมี เป็นการทำปฏิกิริยาเพื่อแยกสารเจือปน ที่ อยู่ในกลีเซอรินที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งได้แก่ สารจำพวกกรด ไขมันอิสระ, ไขมันดิบ, สารเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้าง, และสบู่ ดังนั้น เพื่อให้ ได้กลีเซอรินที่มีร้อยละความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น ชนิดและปริมาณของกรดที่เหมาะสมที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ กรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 85% ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกลีเซอรินดิบ และปริมาณเมทานอล คือ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของกลีเซอรินดิบ

กระบวนการทางกายภาพ เป็นกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของ กลีเซอรินที่ผ่านการแยกสารเจือปนให้มีความบริสุทธิ์ในระดับสูงตามชั้น คุณภาพที่กำหนด ด้วยเครื่องกลั่นขนาดเล็กในระดับห้องปฏิบัติการ โดยการปรับสภาพความเป็นกรดของสารละลายกลีเซอรินให้เป็นกลาง หรือ พีเอช(pH) 7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 นอ้มล พบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ การกลั่นที่ความดัน 10 มิลลิเมตร ปรอท ซึ่งจะได้กลีเซอรินที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ผู้ร่วมงานในหน่วยงานสังกัดสถาบันวิจัย วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ในการให้คำแนะนำที่เป็น ประโยชน์ต่องานวิจัย และขอขอบพระคุณ คุณศานรินทร์ ตรียานนท์ กรรมการผู้จัดการบริษัท น้ำมันพืชปทุม จำกัด ที่เอื้อเฟื้อและให้การ

สนับสนุนด้านวัตถุดิบ คือ กลีเซอรินจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ของบริษัท น้ำมันพืชปทุม จำกัด เพื่อนำมาใช้ในงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- 1 กระทรวงอุตสาหกรรม, มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 336-2538
- 2 กระทรวงอุตสาหกรรม, มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 337-2538
- 3 เจ๊ะวัง, ซาลินี และ ไชยชาติ, ชูติกาญจน์, "กระบวนการทำกลีเซอรินซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์," กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2546.
- 4 Journey to Forever. [Online]. Available at: WWW.JOURNEYTOFOREVER.ORG [accessed June 2007]
- 5 H. Nouredini and V. Medikonduru., "Glycerolysis of fats and methyl esters," JAOCS, v.74, no.4, pp.419-425, 1997.
- 6 Ooi, T L**; Yong, K C* ; Dzulkefly, K* ; Wan Yunus, W M Z* and Hazimah, A H*, "Crude Glycerine Recovery from Glycerol Residue waste from A Palm Kernel Oil Methyl Ester Plant," Journal of oil palm Research, v. 13, no. 2, Dec. 2001, pp.16-22, 2001.
- 7 P.R. Muniyappa, S.C. Brammer and h. Nouredini, "Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product, Bioresource technology," v.56, pp. 19-24, 1996.
- 8 Roberto Varese, "Intergrated production of bio diesel ester and glycerol," Proceeding PORIM International Biofuel, 1995.
- 9 The American Oil Chemist's Society. [Online]. Available at: WWW.AOCS.ORG [accessed July 2007].
- 10 Y.M. Choo, K.Y. Cheah, A.N. Ma and A. Halim., "Conversion of crude palm kernel oil into its methyl ester on a pilot plant scale," Proceedings world conference on oleochemicals into the 21st century, American Oil Chemist's Society, Illinois, USA, 1990.
- 11 Yong, K C*;Ooi,T L**, Dzulkefly, K* ; Wan Yunus, W M Z* and Hazimah,A H*., "Characterization of Glycerol Residue from A Palm Kernel Oil Methyl Ester Plant," Journal of oil palm Research, v. 13, no. 2, pp.1-6, 2001.