การศึกษาการเกิดสเตอรอลกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

Study of Sterol Glucosides Formation in Biodiesel Production

สิริพิชญ์ ส่งทวี

Siripit Songtawee

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การศึกษาการเกิดสเตอรอลกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

Study of Sterol Glucosides Formation in Biodiesel Production

สิริพิชญ์ ส่งทวี

Siripit Songtawee

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาการเกิดสเตอรอลกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล
ผู้เขียน นางสาว สิริพิชญ์ ส่งทวี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

………………………………………….
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

………………………………………….
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

คณะกรรมการสอบ

…………………………….....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ)

………………………...................กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

………………………...................กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

………………………...................กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์)

………………………...................กรรมการ
(ดร.สุรัสวดี กังสนันท์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

..……………………..……..…………
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ...
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ...
(นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี)
นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.......................................

(นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาการเกิดสเตอรอลกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล
ผู้เขียน นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาการเกิด Sterol Glucosides (SG) ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงอุตสาหกรรม โดยทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ Acrylated Sterol Glucosides (ASG) และ SG ด้วยเทคนิค HPLC-ELSD ในตัวอย่างน้ำมันที่เก็บจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากจากโรงงานอุตสาหกรรม เปรียบเทียบกับความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันที่ผลิตด้วยกระบวนการแบบกะโดยใช้สภาวะดำเนินการของโรงงานอุตสาหกรรม จากการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของ ASG และ SG มีความแปรปรวนและขึ้นอยู่กับสภาพภูมิอากาศ ปริมาณฝน (Seasoning) ซึ่งจะพบทั้ง ASG และ SG เป็นองค์ประกอบที่พบอยู่ในน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ และปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันส่งผลให้ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเพิ่มขึ้น และเฟสกลีเซอรีนมีความสามารถดึง SG ออกจากเฟสเอสเตอร์ได้ เนื่องจากมีความเป็นขั้วใกล้เคียงกัน แต่ยังคงพบ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล นอกจากนี้การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันที่มีผลต่อความเข้มข้นของ SG ไม่ว่าจะเป็นปริมาณโมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์ และโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซลที่เก็บจากถังไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรม พบปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ที่หลงเหลือในน้ำมันไบโอ-ดีเซล เนื่องจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้การเก็บน้ำมันไบโอ-ดีเซลในถังเก็บ ทำให้โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เกิดการสะสมกันจนมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการตกจมและรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนอยู่ด้านล่างของถังเก็บไบโอดีเซล รวมทั้งตะกอนที่พบในน้ำมันไบโอดีเซลมีองค์ประกอบหลัก คือ ASG และ SG โดยเฉพาะอย่างยิ่ง SG สุดท้ายในการศึกษาแนวทางการแก้ปัญหาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยทำการศึกษาทั้งในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการต่าง ๆ คือ กระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับซิลิกา กระบวนการกลั่นสุญญากาศ และกระบวนการ Cold Soak Filtration พบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล คือ ใช้สารดูดซับซิลิกาชนิด Commercial grade ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของน้ำมันไบโอดีเซล

คำสำคัญ Sterol Glucosides HPLC-ELSD ไบโอดีเซล สารดูดซับ

Thesis Title Study of Sterol Glucosides Formation in Biodiesel Production
Author Miss Siripit Songtawee
Major Program Chemical Engineering
Academic Year 2014

ABSTRACT

The objective of this research was to study Sterol Glucosides (SG) formation in biodiesel production for Acrylated Sterol Glucosides (ASG) and SG analysis by using Solid Phase Extraction (SPE) combined with High Performance Liquid Chromatography-Evaporative Light Scattering Detector (HPLC-ELSD). The concentration of ASG and SG in raw materials might be depend on whether and rainfall during productivity of oil palm.

ASG and SG are components in feedstock after transesterification process, the concentration of ASG and SG are observed to gradually increase. Moreover SG can dissolve in glycerine phase that make some of SG leave from oil phase to glycerine phase but still found amount of SG in biodiesel. In addition, amount of monoglycerides, diglycerides, triglycerides in biodiesel from incomplete transesterification reaction and precipitates from biodiesel storage tank could play a role on concentrations of SG in biodiesel. Present of monoglycerides and diglycerides could accelerate the formation of precipitates in biodiesel. Furthermore, results from Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) spectra show ASG and SG are major components in precipitates from biodiesel storage tank. In order to reduce SG concentration in biodiesel based on industry process, three processes were study which including; using Silica as adsorbent, vacuum distillation and cold soak filtration. The results prove that adsorbent treatments process that use amount of commercial grade silica, Si (C), 10 wt% of oil is the most economic and effective to reduce SG in biodiesel production plants.

Keywords: Sterol glucosides, HPLC-ELSD, Biodiesel, Adsorbent

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
สารบัญ	
รายการตาราง	
รายการภาพประกอบ	
คำย่อ	
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัย	3
1.4 เป้าหมายของงานวิจัย	3
1.5 ผลกระทบเชิงเศรษฐศาสตร์	3
บทที่ 2 การตรวจเอกสาร	
2.1 น้ำมันและไขมัน	4
2.2 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (Pre-Treatment Process)	7
2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล	10
2.4 แอลกอฮอล์	14
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	15
2.6 Sterol Glucosides (SG)	17
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
2.8 เทคนิคการวิเคราะห์ อะคิลเลตสเตอรอลกลูโคไซน์ และสเตอรอลกลูโคไซน์ (Acylated sterol glucosides and Sterol glucosides) ด้วย High performance liquid chromatography (HPLC) analysis	24
2.9 เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง Solid phase extraction (SPE)	26
2.10 ทฤษฎีการดูดซับ	28

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง		หน้า
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ		
3.1 วัสดุ		31
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ		32
3.3 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา		33
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง		47
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ		70
เอกสารอ้างอิง		73
ภาคผนวก		
ภาคผนวก ก	การศึกษาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ของตัวอย่างน้ำมันต่าง ๆ	79
ภาคผนวก ข	การศึกษาหมู่ฟังก์ชั่นของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล	82
ภาคผนวก ค	วิธีวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ	87
ภาคผนวก ง	การตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ (Proximate analysis) โดยใช้ไมโครเวฟ	88
ภาคผนวก จ	วิธีคำนวณวัตถุดิบ และสารเคมีที่ต้องใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	92
ภาคผนวก ฉ	การวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG และ SG ด้วยเทคนิค HPLC	93
ภาคผนวก ช	การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารดูดซับซิลิกา	102
ภาคผนวก ซ	บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ	105
ประวัติผู้เขียน		106

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
2-1	ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีวิเคราะห์และปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณ SG ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
4-1	ผลการวิเคราะห์ โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเอสเตอร์ในน้ำมันที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรม ด้วยเทคนิค GC-FID	48
4-2	ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมัน (เพิ่มเติม)	58
4-3	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารดูดซับซิลิกา	61
ง-1	ผลการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟ ที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกัน	89
ง-2	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นกับปริมาณกลีเซอไรด์ ที่เหลือในไบโอดีเซล	90
ฉ-1	พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน ASG	95
ฉ-2	พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน SG	96
ฉ-3	ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ	98
ฉ-4	ผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG ที่วิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ	100
ฉ-5	ผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น SG ที่วิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ	101

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ		หน้า
2-1	โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์	4
2-2	น้ำมันปาล์มที่ได้มาจากวัตถุดิบประเภทปาล์มน้ำมัน	6
2-3	กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ	10
2-4	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ของไตรกลีเซอไรด์ กับแอลกอฮอล์	11
2-5	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล	13
2-6	(ก) โครงสร้างของAcrylated sterol glucosides (ASG) และ (ข) โครงสร้างของ Sterol glucosides (SG)	18
2-7	องค์ประกอบเครื่อง HPLC	25
2-8	หลักการทำงานของตัวตรวจวัดสัญญาณ ELSD	26
2-9	หลักการการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง	27
2-10	ขั้นตอนการสกัดตัวอย่างด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง	28
3-1	ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction pump set)	33
3-2	แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรม	36
3-3	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินการ จากโรงงานอุตสาหกรรม	38
3-4	(ก) ซิลิกา Analytical reagent grade, (ข) ซิลิกา Commercial grade	40
3-5	ขั้นตอนการทดลองการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการดูดซับ ด้วยสารดูดซับของแข็ง	41
3-6	(ก) น้ำมันปาล์มดิบ (ข) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์	41
3-7	ขั้นตอนวิธีการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็งในไบโอดีเซล	43
3-8	ขั้นตอนวิธีการ cold soak filtration ในไบโอดีเซล	44
3-9	ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง	44
4-1	ตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล	49
4-2	สเปกตรัมของสารมาตรฐาน ASG, สารมาตรฐาน SG, น้ำมันไบโอดีเซล และตะกอน น้ำมันไบโอดีเซลในช่วงความถี่ 4,000-650 เซนติเมตร$^{-1}$	50

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ		หน้า
4-3	สเปกตรัมของสารมาตรฐาน ASG, สารมาตรฐาน SG, น้ำมันไบโอดีเซล และตะกอน น้ำมันไบโอดีเซลในช่วงความถี่ 1,900-650 เซนติเมตร$^{-1}$	51
4-4	โครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน (ก) RBDPO (ข) 1st transesterification	53
4-5	ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ในโรงงานอุตสาหกรรม	54
4-6	ความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ในโรงงานอุตสาหกรรม	54
4-7	ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันที่ผลิตโดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินงาน จากโรงงานอุตสาหกรรม	57
4-8	ความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันที่ผลิตโดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินงาน จากโรงงานอุตสาหกรรม	57
4-9	ผลการศึกษาองค์ประกอบของธาตุในสารดูดซับซิลิกาชนิด AR grade และ commercial grade ด้วยเทคนิค XRF	62
4-10	ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกาชนิด AR grade	63
4-11	ความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกาชนิด Commercial grade	64
4-12	ความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการกลั่น เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์	66
4-13	ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลผ่านกระบวนการดูดซับ ด้วยสารดูดซับซิลิกา	68
4-14	ความเข้มข้นของ ASG และ SG ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่าน กระบวนการ Cold Soak Filtration	69
ก-1	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์ในตัวอย่างน้ำมัน	80
ก-2	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์ในตัวอย่างน้ำมัน	81

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

ข-1	สภาวะการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชั่นของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล	83
ข-2	สเปกตรัม FTIR ของสารมาตรฐาน ASG	84
ข-3	สเปกตรัม FTIR ของสารมาตรฐาน SG	85
ข-4	สเปกตรัม FTIR ของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล	86
ง-1	กระบวนการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ	89
ง-2	กราฟมาตรฐานจากการตรวจสอบคุณภาพไบดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟ	90
ฉ-1	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน ASG ที่ความเข้มข้น 1000 ppm	94
ฉ-2	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG ที่ความเข้มข้น 400 ppm	94
ฉ-3	กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน ASG	95
ฉ-4	กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน SG	96
ฉ-5	ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ	99
ฉ-6	ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ	99
ช-1	ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของสารดูดซับซิลิกา	103
ช-1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของสารดูดซับซิลิกา	104

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ไบโอดีเซล เป็นเชื้อเพลิงทดแทนประเภทดีเซลจากธรรมชาติที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ซึ่งปาล์มไบโอดีเซล (Palm Biodiesel) คือหนึ่งในเชื้อเพลิงดังกล่าวที่มีส่วนผสมของสารเมทิลเอสเตอร์ (Methyl Esters) ที่แยกได้จากกรดไขมัน (Fatty Acid) ซึ่งสกัดได้จากน้ำมันปาล์มให้ค่าซี-เทนสูง สามารถใช้กับเครื่องยนต์ทุกชนิดโดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์และสามารถผสมกับน้ำมันดีเซลได้ทุกสัดส่วน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวช่วยหล่อลื่นและปรับปรุงไอเสีย ไบโอดีเซลให้พลังงานใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เนื่องจากประสิทธิภาพในการเผาไหม้และการหล่อลื่น (Lubricity) สูง และมีข้อดีคือ ช่วยลดควันดำจากท่อไอเสีย ซึ่งอนุภาคคาร์บอนส่วนใหญ่ถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ประกอบกับการใช้ปาล์มไบโอดีเซลยังช่วยลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซที่มีส่วนประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ นอกจากนี้ยังมีราคาถูกกว่าเชื้อเพลิงทดแทนประเภทอื่นอีกด้วยและเป็นเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

ไบโอดีเซล หมายถึง เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยโมโนอัลคิลเอสเตอร์ (Mono-alkyl Esters) ของกรดไขมันโซ่ยาว โดยการนำเอาน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterifcation) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โซ่ตรง (Straight Chain Alcohol) เช่น เมทานอลหรือเอทานอล ได้ผลิตผลเป็นเอสเตอร์ของกรดไขมันโซ่ยาว (Ester) และผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้กลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งเราจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเตอร์นี้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ใน การทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเตอร์ หรือ เอทิลเอสเตอร์ ไบโอดีเซลชนิดเอสเตอร์นี้มีคุณสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล นอกจากได้เอสเตอร์เป็นผลิตภัณฑ์แล้วยังมีสารต่าง ๆ เกิดขึ้นด้วย เช่น กรดไขมันอิสระ ฟอสโฟลิพิด สเตอรอล น้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยา และสิ่งเจือปนอื่นๆ โดยเฉพาะ Sterol Glucosides (SG) ซึ่งเป็นองค์ประกอบทั่วไปที่พบทั้งในพืชและน้ำมันพืช แต่ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูป Acrylated Sterol Glucosides (ASG) ซึ่งสามารถละลายได้ดีในน้ำมันพืช แต่เมื่อเข้าสู่

กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ASG อาจเปลี่ยนรูปเป็น SG โดย SG เกิดการรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนและตกจมอยู่ด้านล่างของน้ำมันไบโอดีเซล ทั้งนี้ Dunn และคณะ (2009) คาดว่า SG เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดจุดหมอกขึ้นในน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง การเก็บรักษาน้ำมันไบโอดีเซลในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ (1-2 องศาเซลเซียส) และการเหลืออยู่ของปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นการกระตุ้นให้เกิดการรวมตัวของตะกอน SG ให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Tang และคณะ (2008) พบว่า อุณหภูมิการเก็บรักษาไบโอดีเซลที่ต่ำ จุดหลอมเหลวของ SG สูง (240 องศาเซลเซียส) และความสามารถในการละลายของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ค่อนข้างต่ำ ต่างเป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดตะกอนขึ้น ซึ่ง Moreau และคณะ (2008) ได้พบว่าตะกอนที่พบในน้ำมันไบโอดีเซลนั้นมี SG เป็นส่วนประกอบอยู่ถึง 68 %โดยน้ำหนัก ปัญหาที่เกิดกับเครื่องยนต์ คือ ตะกอนจะไปอุดตันตัวกรองเชื้อเพลิง (Plugging Filter) ทำให้เชื้อเพลิงผ่านไปได้ยาก ส่งผลต่อการกระจายตัวของเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ มีผลทำให้เครื่องยนต์ทำงานแบบสะดุดขลุกขลัก เครื่องยนต์ดับ และอาจไม่สามารถติดเครื่องยนต์ขึ้นมาทำงานได้ ปัจจุบันโรงงานอุตสาหกรรมได้มีการแก้ปัญหานี้เบื้องต้นด้วยการกรองน้ำมันไบโอดีเซลด้วยถุงกรองก่อนออกจำหน่าย แต่กระบวนการนี้เป็นวิธีที่ดำเนินการยุ่งยาก สูงขึ้น เนื่องจากต้องเปลี่ยนถุงกรองบ่อยครั้ง ทำให้ค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตสูงขึ้น และอาจมีการสูญเสียน้ำมันไบโอดีเซลติดไปกับตะกอนที่กรองออก จากงานวิจัยของ Haupt และคณะ (2009), Tang และคณะ (2010) และดรณี และคณะ (2554) ได้ทำการศึกษาวิธีการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากวัตถุดิบหลากหลายชนิดด้วยกระบวนการต่าง ๆ ได้แก่ การใช้สารดูดซับ การกลั่นแบบสุญญากาศ และ Cold Soak Filtration ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของ SG ได้ดี

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาสาเหตุการเกิด SG และแนวทางการลด SG ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบในการผลิตเมทิลเอสเตอร์ในเชิงอุตสาหกรรม ซึ่งทำการศึกษาขั้นตอนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงอุตสาหกรรม เพื่อใช้เป็นข้อมูลอ้างอิง ซึ่งเป็นแนวทางการพัฒนาและปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มให้มีคุณสมบัติที่ดีเหมาะสมสำหรับการใช้งานในเครื่องยนต์

1.2 วัตถุประสงค์

(1) เพื่อศึกษาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงอุตสาหกรรม

(2) เพื่อศึกษาแนวทางการแก้ปัญหาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการที่เหมาะสม และสามารถลดปริมาณของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

(1) ทราบถึงสภาวะที่มีผลต่อการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงอุตสาหกรรม

(2) เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลให้เหมาะสมสำหรับการใช้งานในเครื่องยนต์

1.4 เป้าหมายการวิจัย

การแก้ปัญหาที่เกิดจาก SG ที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรมที่เป็นอุปสรรคต่ออุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน รวมทั้งในเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิง และสร้างองค์ความรู้เพื่อใช้เป็นแนวทางในการแก้ไขปัญหา และพัฒนาน้ำมันไบโอดีเซลให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในประเทศไทย

1.5 ผลกระทบเชิงเศรษฐศาสตร์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการศึกษาแนวทางการแก้ไขปัญหาให้กับโรงงานผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม ซึ่งอาจจะนำไปสู่การเพิ่มคุณภาพไบโอดีเซลให้ดีขึ้น รวมทั้งใช้ในการออกแบบระบบการผลิตไบโอดีเซลในอนาคต

บทที่ 2

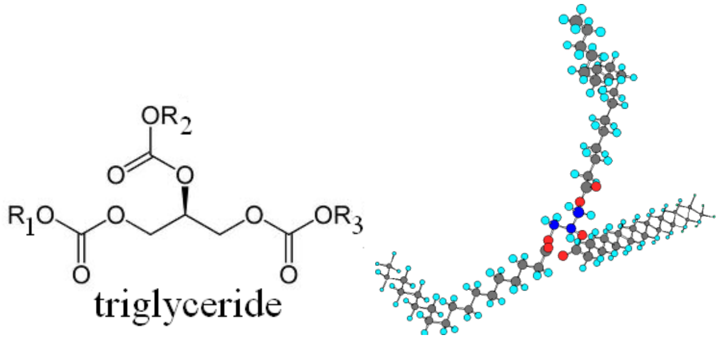
การตรวจเอกสาร

2.1 น้ำมันและไขมัน

น้ำมันและไขมันมีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบที่เรียกว่าไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ซึ่งเป็นเอสเตอร์ที่ได้มาจากกลีเซอรอลและกรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์นั้นมีอยู่มากมายหลายชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของน้ำมันพืชแต่ละชนิด บางชนิดมีความไม่อิ่มตัวสูง (Highly Unsaturated) บางชนิดก็มีน้อยกว่านั้น

สารประกอบอิ่มตัว หมายถึง การอิ่มตัวด้วยธาตุไฮโดรเจน สารประกอบอิ่มตัวมีพันธะเดี่ยว (C-C) ระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยพันธะอื่นๆ ของคาร์บอนต่อเข้ากับอะตอมไฮโดรเจน (-CH2-CH2-) ส่วนสารประกอบไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่ (C=C) ระหว่างอะตอมคาร์บอน และพันธะที่เหลือต่อเข้ากับไฮโดรเจนเช่นกัน

น้ำมันพืชประกอบด้วยสารประกอบไม่อิ่มตัวจำนวนมาก ในขณะที่ไขมันสัตว์จะมีองค์ประกอบเป็นสารประกอบอิ่มตัวในจำนวนสูงกว่า



ภาพประกอบที่ 2-1 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์
(ที่มา: ชาคริต และคณะ, 2555)

โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยโซ่ของกรดไขมัน 3 โซ่ ซึ่งปกติชนิดที่ต่างกัน ความยาวของโซ่กรดไขมันโดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 16, 18 และ 20 อะตอมคาร์บอน กรดไขมันที่

พบในธรรมชาติ ทั้งในพืชและสัตว์ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนที่เป็นเลขคู่ ซึ่งมาจากวิถีทาง (Pathway) ของการสังเคราะห์จากบล็อกการสร้าง (Building-Block) จำนวน 2 คาร์บอนของ Acetyl Coenzyme A (acetyl CoA) โดยแบคทีเรียสามารถสังเคราะห์กรดไขมันที่มีอะตอมคาร์บอนเป็นเลขคี่ได้ ดังนั้น ในไขมันสัตว์จึงมีกรดไขมันเป็นเลขคี่ได้ (อิทธิพลจากแบคทีเรียที่อยู่ในตัวสัตว์) ในที่นี้สามารถวิเคราะห์ชนิดของกรดไขมันที่ประกอบเป็นน้ำมันหรือไขมันได้ ด้วยการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นเอสเตอร์ให้หมด แล้ววิเคราะห์ชนิดของเอสเตอร์ที่ได้ด้วยเทคนิค Gas Chromatography (GC) โดยที่น้ำมันจะไม่ระเหยเป็นไอได้โดยง่าย ซึ่งจำเป็นต้องมีขั้นตอนการลดขนาดโมเลกุลให้เป็นเอสเตอร์ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ดังนั้น คุณสมบัติของไบโอดีเซลจึงขึ้นอยู่กับชนิดของกรดไขมันที่มีอยู่ในวัตถุดิบเริ่มต้น เช่น จำนวนอะตอมคาร์บอนที่ประกอบเป็นกรดไขมัน จำนวนพันธะคู่ซึ่งอยู่ในโซ่กรดไขมัน ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกายภาพ คือ จุดหลอมเหลว นอกจากนั้นพันธะคู่ที่มีอยู่ในกรดไขมันยังสัมพันธ์กับเสถียรภาพเชิงเคมีด้วย กล่าวคือ การมีพันธะคู่ถือว่ามีเสถียรภาพน้อย เพราะปฏิกิริยาเคมีสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่ตำแหน่งพันธะคู่ เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ซึ่งจะเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นกรดไขมันอิ่มตัวด้วยการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโซ่ของกรดไขมัน

นอกจากนี้ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ยังมีองค์ประกอบอื่นที่ไม่ใช่ไตรกลีเซอไรด์อีกจำนวนหนึ่งด้วย เช่น ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ ฟอสโฟไลปิด (Phospholipids) ขี้ผึ้ง (Wax) สเตอรอล (Sterols) วิตามิน โลหะ และอื่น ๆ ซึ่งสารปนเปื้อนเหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหาขึ้นทั้งในกระบวนการผลิตและในเครื่องยนต์ ได้แก่ ปัญหาที่เกิดจาก SG โดยสร้างปัญหาการอุดตันตัวกรองเชื้อเพลิงและในกระบวนการผลิต (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.1.1 น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมัน เป็นไม้ยืนต้นมีชื่อวิทยาศาตร์ว่า *Elaeisguineensis* มีถิ่นกำเนิดทางตะวันตกของทวีปแอฟริกา ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ปลูกได้ตลอดปี เป็นพืชน้ำมันที่มีบทบาทสำคัญมากสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเอเชียใต้ หลายส่วนของผลปาล์มสามารถใช้ประโยชน์เพื่อการผลิตน้ำมันสำหรับการบริโภคของมนุษย์และใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมได้ เปลือกผล (Mesocarp) ของปาล์มน้ำมันจะให้น้ำมันปาล์ม ซึ่งจำแนกโดยกรดไขมันอิ่มตัวโซ่ยาวปานกลาง เช่น กรดปาล์มมิติก และกรดไขมันไม่อิ่มตัวพันธะเดี่ยว (Monounsaturated) เช่น กรดโอเลอิก ในสัดส่วนที่สูงมาก น้ำมันปาล์มมีสีแดงส้มจากแคโรทีนอยด์ องค์ประกอบส่วนน้อยเหล่านี้ สามารถนำไปใช้ได้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น สารเติมแต่งอาหาร และการแยกคืนกลับ (Recovery) ของส่วนประกอบส่วนน้อย

เหล่านี้จากน้ำมันปาล์มที่ใช้ผลิตเป็นไบโอดีเซลก็มีความเป็นไปได้สูง โดยทั่วไป น้ำมันปาล์มสามารถแยกออกเป็น 2 ส่วน คือ ปาล์มสเตียรีนซึ่งแข็ง และปาล์มโอเลอีนในส่วนเหลว น้ำมันปาล์มและปาล์มสเตียรีน ได้รับความสนใจในการใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเป็นอย่างมาก

ภาพประกอบที่ 2-2 น้ำมันปาล์มที่ได้มาจากวัตถุดิบประเภทปาล์มน้ำมัน
(ที่มา: http://www.siambioenergy.com/bio65/index.php/)

จุดเด่นของน้ำมันปาล์ม ก็คือ ปาล์มน้ำมันให้ผลผลิตต่อพื้นที่ต่อปีสูงอย่างเห็นได้ชัด และมีราคาปานกลางในตลาดโลกเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชสำหรับการบริโภคชนิดอื่น ๆ การทำให้เชื้อเพลิงไบโอดีเซลสามารถแข่งขันในเชิงเศรษฐศาสตร์กับน้ำมันปิโตรเลียมดีเซลโดยไม่มีมาตรการสนับสนุนด้านภาษีนั้น ค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลต้องมีราคาต่ำ ซึ่งเกิดขึ้นได้ยากกับน้ำมันพืชรีไฟน์ชนิดอื่น ๆ ซึ่งอาจต้องใช้ประโยชน์เป็นอาหารเท่านั้น อย่างไรก็ตามปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีค่าใช้จ่ายในการดูแลสวนต่ำ ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มจึงสมเหตุสมผลในเชิงเศรษฐศาสตร์ (ชาคริตและคณะ, 2555)

2.1.2 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ

ในน้ำมันปาล์มดิบนั้นองค์ประกอบของกรดไขมันจะเป็นสารประกอบอิ่มตัวและสารประกอบไม่อิ่มตัวในสัดส่วนเท่า ๆ กันคือ 50% ส่งผลให้มีค่าไอโอดีนประมาณ 53 และมีเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันพืชอื่น ๆ ซึ่งโดยทั่วไปน้ำมันปาล์มดิบมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้

(1) Glycerides ประมาณ 95 %โดยน้ำหนัก

(2) Fatty Acids ประมาณ 3-5%โดยน้ำหนัก

(3) Minor & Trace Component ประมาณ 1% โดยน้ำหนักซึ่งประกอบไปด้วย Phytonutrient ที่มีคุณค่าทางอาหารสูงและสารอื่นๆ เช่น Carotenoid, Tocopherols, Tocotrienols, Sterols, Triterperpene Alcohols, Phospholipids, Glycolipids, Terpenic Hydrocarbons, Waxes และ Impurities อย่างไรก็ตามส่วนประกอบดังกล่าวก็มีบทบาทอย่างสูงในด้านเสถียรภาพออกซิเดชัน และการทำบริสุทธิ์ รวมทั้งการเพิ่มคุณค่าทางโภชนาการของน้ำมันอีกด้วย

แคโรทีนอยด์ที่อยู่ในระดับ 500 ppm ถึง 700 ppm อยู่ในรูปของ α และ β แคโรทีน ซึ่งเป็น Precursor ของวิตามิน A แคโรทีนอยด์ถูกทำลายด้วยความร้อนในระหว่างการกำจัดกลิ่น แคโรทีนอยด์เป็นตัวช่วยลดการเกิดออกซิเดชันโดยจะช่วยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อนไตรกลีเซอไรด์ นอกจากนี้น้ำมันปาล์มดิบยังประกอบด้วย โทโคเฟอรอลและโทโคไตรอีนอลในระดับ 600 ppm ถึง 1,000 ppm ทั้งคู่เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant) และป้องกันการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันปาล์มเช่นกัน

การรวมกันของแคโรทีนอยด์ โทโคเฟอรอล โทโคไตรอีนอล และกรดไขมันอิ่มตัวในสัดส่วนครึ่งหนึ่งของน้ำมันทั้งหมด ทำให้น้ำมันปาล์มจัดอยู่ในประเภทมีเสถียรภาพเชิงออกซิเดชันสูงกว่าน้ำมันพืชอื่น ๆ

ปาล์มน้ำมัน (Oil Palm) เป็นพืชน้ำมันที่นิยมใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยขณะนี้ เนื่องจากเป็นพืชที่มีศักยภาพในการนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น คือมีต้นทุนการผลิตต่ำ ให้ผลผลิตต่อพื้นที่สูง โดยปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันให้ผลผลิตน้ำมันต่อไร่สูงกว่าเมล็ดเรฟ ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศแถบยุโรปถึง 5 เท่า และสูงกว่าถั่วเหลืองที่ใช้กันมากในสหรัฐอเมริกาถึง 10 เท่า เนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชยืนต้น ทนต่อผลกระทบจากภัยธรรมชาติ (ชาคริตและคณะ, 2555)

2.2 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (Pre-Treatment Process)

ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยปกติน้ำมันต้องผ่านขั้นตอนการรีไฟน์หลายขั้นตอนเพื่อแยกสิ่งปนเปื้อนหลายชนิด เช่น ฟอสฟาไทด์ (Phosphatides) กรดไขมันอิสระ ขี้ผึ้ง โทโคเฟอรอล (Tocopherols) หรือสารให้สี ซึ่งอาจไปรบกวนการเกิดปฏิกิริยา การทำให้บริสุทธิ์ในขั้นตอนแรก คือการแยกฟอสฟาไทด์ ซึ่งรู้จักกันในชื่อ การกำจัดยางเหนียว (Degumming) ฟอสฟาไทด์ทำให้น้ำมันขุ่นในระหว่างการเก็บรักษาและยังช่วยให้เกิดการรวมตัวของน้ำในผลิตภัณฑ์เอสเตอร์ เพราะมีสมบัติเป็นอิมัลซิฟายเออร์ และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากขึ้นในกระบวนการทรานส์-

เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเราสามารถกำจัดฟอสฟาไทด์ที่ละลายได้ด้วยการเติมน้ำลงในน้ำมันที่อุณหภูมิ 60-90 องศาเซลเซียส กวนผสมแล้วแยกออกด้วยการหมุนเหวี่ยงเฟสน้ำออกจากเฟสน้ำมัน วิธีการนี้เรียกว่าการลดยางเหนียวด้วยน้ำ (Water Degumming) อย่างไรก็ตาม ฟอสฟาไทด์ที่ไม่ละลายน้ำ จำเป็นต้องเพิ่มขั้นตอนการรีไฟน์โดยการเติมสารละลายกรด (เช่น กรดซิตริก หรือกรดฟอสฟอริก) เพื่อเพิ่มความเป็นขั้วให้แก่ฟอลฟาไทด์ทำให้สามารถถูกดูดซับบนสารประเภทเดียวกันได้ง่ายหรือสามารถละลายน้ำได้ดีขึ้น วิธีการนี้เรียกว่า การลดยางเหนียวด้วยกรด (Acid Degumming) ในขั้นตอนนี้การเติมเมทานอลปริมาณเล็กน้อยอาจมีประโยชน์ ซึ่งจะทำให้ฟอสฟาไทด์พองตัวและตกตะกอน การพัฒนาใหม่ๆ ในการรีไฟน์น้ำมันก็ดำเนินการอยู่ เช่น การไฮโดรไลซิสโดยใช้เอนไซม์ (Enzymatic Hydrolysis) เพื่อแยกฟอสฟาไทด์ทั้งประเภทที่ละลายน้ำได้และไม่ละลายน้ำออกจากน้ำมันได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การกลั่นบริสุทธิ์น้ำมันปาล์ม เป็นกระบวนการทำให้น้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ด-ในปาล์มดิบ เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันเมล็ดในปาล์มบริสุทธิ์ พร้อมสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งกระบวนการกลั่นสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีการ คือ

2.2.1 วิธีทางกายภาพ (Physical or Steam Refining)

เป็นกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระโดยผ่านไอน้ำเข้าไปในน้ำมันร้อน แล้วกลั่นแยกกรดไขมันอิสระและสารที่ให้กลิ่นให้ระเหยออกไป จึงเป็นการกำจัดกลิ่นและทำให้น้ำมันเป็นกลางไปพร้อมกัน การกลั่นน้ำมันปาล์มโดยวิธีทางกายภาพ ทำได้โดยเตรียมน้ำมันปาล์มดิบหรือน้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบที่ไม่มีฟอสโฟลิปิด โดยกำจัดออกด้วยน้ำ แล้วทำปฏิกิริยาด้วยกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้น 80 – 85 % ประมาณ 0.05 – 0.2 % ของน้ำมันปาล์มดิบผสมกับน้ำมันที่อุณหภูมิ 90 – 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 – 30 นาที

จากนั้นเติมผงฟอกสี (Bleaching Earth) ประมาณ 0.8–2.0 % ของน้ำมันปาล์มดิบ และฟอกสีภายใต้สภาพสุญญากาศที่อุณหภูมิ 95–100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30–45 นาที จากนั้นนำน้ำมันปาล์มผ่านเข้าเครื่องกรองจะได้น้ำมันที่ไม่มีฟอสโฟลิปิด และทำการกลั่นโดยใช้ไอน้ำที่อุณหภูมิน้ำมัน 240–270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง ภายใต้สภาพสูญญากาศ จะได้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (Refined Bleached and Deodorized Palm Oil, RBDPO) หรือน้ำมันเมล็ดในปาล์มบริสุทธิ์ (Refined Bleached and Deodorized Palm Kernel Oil, RBDPKO)

2.2.2 วิธีทางเคมี (Chemical Refining)

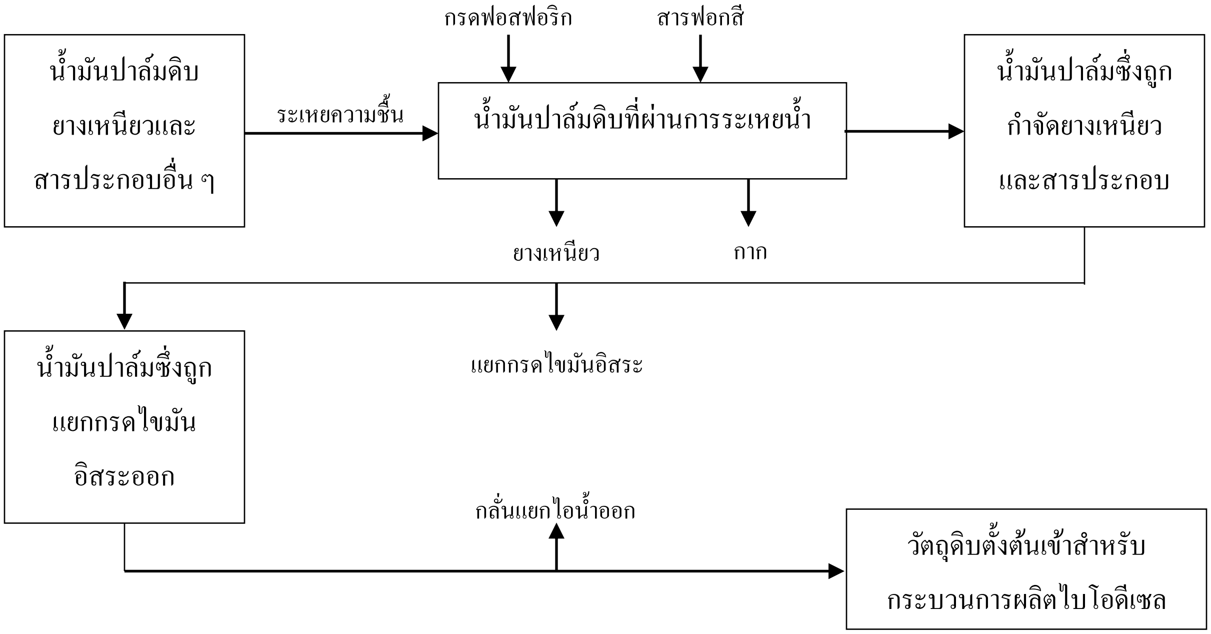
เป็นกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระโดยใช้สารเคมี ที่นิยมคือ ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมคาร์บอเนต ทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในน้ำมันให้เกิดเป็นสบู่ จากนั้นแยกสบู่ออกโดยวิธีการหมุนเหวี่ยง สำหรับความเข้มข้นของด่างที่ใช้มากน้อยแปรผันตามปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม การกลั่นน้ำมันปาล์มด้วยสารละลายด่าง เริ่มด้วยการให้ความร้อนแก่น้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส แล้วเติมกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 80–85 % ในปริมาณ 0.05–0.2 % จากนั้นเติมสารละลายด่างซึ่งจะทำให้เกิดสบู่ แยกสบู่ออกด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง และล้างไขสบู่ด้วยน้ำ จากนั้นให้ความร้อนแก่น้ำมันเพื่อไล่น้ำให้ระเหยออก นำน้ำมันมาฟอกสี และกำจัดกลิ่นด้วยไอน้ำ จะได้น้ำมันปาล์มที่เรียกว่า Neutralized Bleached and Deodorized Palm Oil น้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้ว

โรงงานขนาดใหญ่มักเลือกใช้วิธีแยกกรดไขมันอิสระออกด้วยกระบวนการเชิงกายภาพ (Physical Refining) คือ การกลั่นลำดับส่วนภายใต้สุญญากาศ ซึ่งใช้พลังงานสูงกว่า แต่กรดไขมันอิสระที่แยกได้ (Fatty Acid Distillate) สามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างอื่นได้ต่อไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งการผลิตเป็นไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเอสเตอริฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งงานวิจัยของสินินาฏและคณะ (2006) ได้เริ่มต้นศึกษาการผลิตเมทิลเอสเตอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate) ในระบบแบบต่อเนื่อง

การปรับสภาพขั้นสุดท้ายไขมันและน้ำมันคือ การกำจัดน้ำ (Dehydration) เพราะน้ำปริมาณเล็กน้อยที่มีอยู่ในน้ำมันหรือแอลกอฮอล์ที่ผสมเพื่อทำปฏิกิริยา จะมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเป็นอย่างมาก และยังมีผลต่อปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันด้วย เพราะน้ำในสารละลายที่มีด่างจะช่วยในการแตกตัวของด่างเป็นไฮดรอกซิลไอออน ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเตอร์ (ไตรกลีเซอไรด์และไบโอดีเซล) เกิดเป็นสบู่ได้อย่างรวดเร็ว และน้ำยังเป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเตอร์ในสภาวะที่เป็นกรดและเกิดเป็นกรดไขมันอิสระ การกำจัดน้ำสามารถดำเนินการด้วยการระเหยภายใต้ความดันต่ำหรือความดันปกติ การผ่านชั้นเกลือ หรือโดยผ่านกระแสไนโตรเจนเข้าไปในน้ำมัน

หลังจากเสร็จสิ้นขั้นตอนการรีไฟน์ดังข้างบนเรียบร้อยแล้วจะมีผลพลอยได้เกิดขึ้นในน้ำมัน 1-2 % ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วย สเตอรอล Aqualene และ Triterpenes สารเหล่านี้รวมเรียกว่า Unsaponification Matter สารเหล่านี้อาจมีอิทธิพลต่อคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้ ซึ่งในขณะนี้สเตอรอลกลูโคไซด์ยังคงเป็นปัญหาใหญ่ที่ต้องทำการวิจัยต่อไป เพราะเป็นสาเหตุการเกิดตะกอนของแข็ง

ในกระบวนการผลิตซึ่งทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกรองแยกออกก่อนนำไปใช้งานและมีความยุ่งยากในการดำเนินการผลิตมากขึ้น (ชาคริตและคณะ, 2555)



ภาพประกอบที่ 2-3 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ
(ที่มา: www.diw.go.th/diw_web/html/versionthai/news/ไบโอดีเซล.pdf)

2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

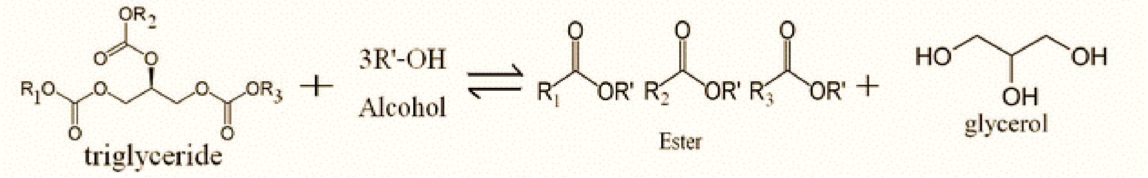
"ไบโอดีเซล" เป็นชื่อเรียกเชื้อเพลิงที่เป็นสารเอสเตอร์ (Ester) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาทางเคมีของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยปฏิกิริยาเคมีดังกล่าว เรียกว่า "Transesterification" และได้กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ ไบโอดีเซลถูกค้นพบและนำมาทดลองใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ชื่อ Rudolf Diesel เมื่อปี ค.ศ.1893 แต่ไม่แพร่หลายเนื่องจากในขณะนั้นเชื้อเพลิงจาก Fossil มีราคาถูกกว่ามาก

ไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ซึ่งองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขในสัตว์นี่คือ ไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) หรือ Triacylglycerols ไตรกลีเซอไรด์คือเอสเตอร์ของกลีเซอรอล โดยกลีเซอรอลจัดเป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ OH 3 หมู่ อาจเปรียบเทียบได้

ว่าไตรกลีเซอไรด์มีกลีเซอรอลเป็นกระดูกสันหลัง (Backbone) ที่มีโซ่ยาว (Long Chain) ของกรดไขมันต่ออยู่ 3 โซ่ อันเป็นที่มาของชื่อ ไตร-(tri-) ซึ่งหมายถึงสาม ในทำนองเดียวกันไดกลีเซอไรด์ประกอบด้วยกลีเซอรอลต่อกับโซ่ยาวของกรดไขมัน 2 โซ่ และโมโนกลีเซอไรด์จะมีกรดไขมันต่อกับกลีเซอรอลเพียงโซ่เดียว (ชาคริตและคณะ, 2555)

2.3.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งมักจะเรียกว่าแอลกอฮอไลซิส (Alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาของน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ เพื่อทำให้เกิดเอสเตอร์และกลีเซอริน หรือเอสเตอร์ และเอสเตอร์ (กรณีเกิดเอสเตอร์และได-,โมโนกลีเซอไรด์) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน มักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาและร้อยละการเปลี่ยน (Conversion) สูง แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible) จึงต้องใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินพอ เพื่อทำให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านของผลิตภัณฑ์ (ไบโอดีเซล) ให้มากที่สุด ปฏิกิริยานี้แสดงไว้ดังภาพประกอบที่ 2-4



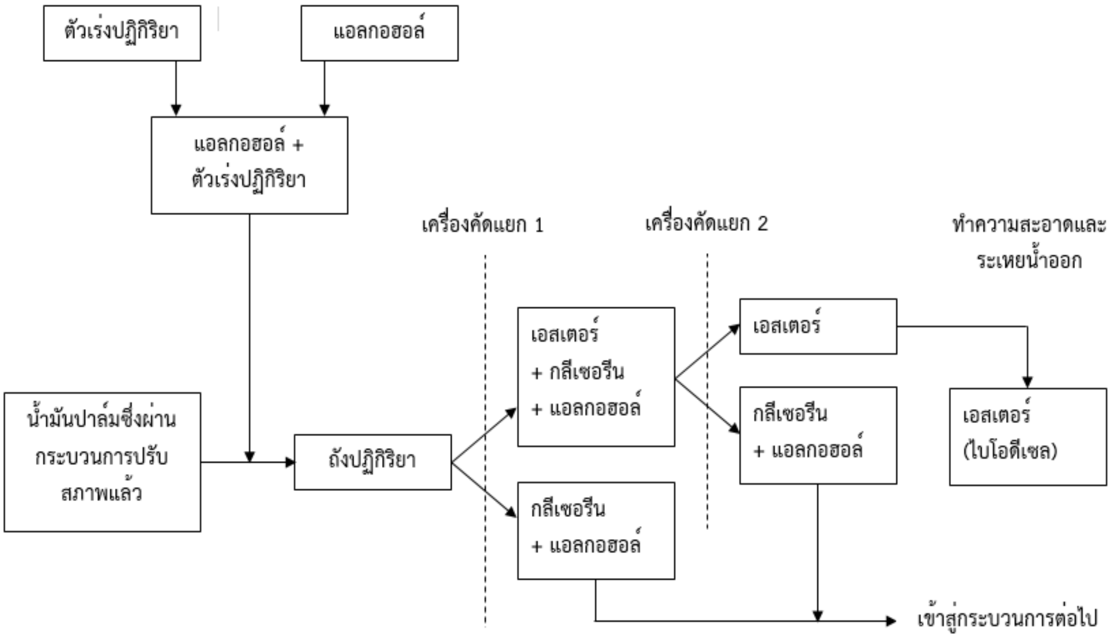
ภาพประกอบที่ 2-4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ของไตรกลีเซอไรด์ กับแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่ใช้จะเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิหรือทุติยภูมิ สายโซ่ตรงที่มีหมู่ OH เพียงหมู่เดียว มีอะตอมคาร์บอน 1-8 อะตอม ที่นิยมใช้กันก็คือ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล บิวทานอล และ เอมิลแอลกอฮอล์ แต่ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือเมทานอลและเอทานอล โดยเฉพาะเมทานอลเนื่องจากมีราคาถูกและมีข้อได้เปรียบเชิงฟิสิกส์และเชิงเคมี (มีขั้วและมีโซ่สั้นที่สุด) ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้อย่างรวดเร็วและละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างได้ง่าย โดยตามสัดส่วนปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) แล้วนั้น การเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์ ในสัดส่วนเพียง 3:1 โมล แต่ในทางปฏิบัติจำเป็นต้องใช้ในสัดส่วนที่สูงกว่า เพื่อผลักดันสมดุลให้เกิดผลได้เป็นเอสเตอร์ที่มากที่สุด ปฏิกิริยานี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น กรด ด่าง หรือเอนไซม์ โดยด่างที่ใช้โดยทั่วไป เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ สารประกอบคาร์บอเนต สารประกอบออกไซด์ และแอลคอกไซด์ (Alkoxides) ของโซเดียมและโปแตสเซียม เช่นโซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium Methoxide) และโซเดียมเอทอกไซด์ (Sodium Ethoxide) กรด

ที่มักจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กรดกำมะถัน (Sulfuric Acid) กรดซัลโฟนิก (Sulfonic Acid) และกรดเกลือ (Hydrochloric Acid) ส่วนไลเปส (Lipase) นิยมใช้ เพราะข้อเด่นในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและนิยมใช้กันในเชิงอุตสาหกรรม

สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องใช้ไตรกลีเซอไรด์ และแอลกอฮอล์ที่ปราศจากน้ำ เพราะน้ำจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดสบู่ สบู่ที่เกิดขึ้นจะทำให้ผลได้ (Yield) ของเอสเตอร์ต่ำลง การแยกเอสเตอร์และกลีเซอรอลยากขึ้น รวมไปถึงการทำบริสุทธิ์ไบโอดีเซลด้วยการล้างด้วยน้ำ ซึ่งทำให้ล้างได้ยากขึ้น สารป้อนไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอิสระปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย เป็นสารป้อนที่ดีสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหากสารป้อนไตรกลีเซอไรด์มีน้ำและกรดไขมันอิสระอยู่ในปริมาณสูงมาก ควรเลือกใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแทน หรือทำไตรกลีเซอไรด์ให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการกลั่นลำดับส่วน หรือผ่านปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันก่อน หลังจากนั้นจึงทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์แล้ว ผลิตผลที่ได้จะเป็นของผสมที่ประกอบไปด้วย เอสเตอร์ กลีเซอรอล แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกิริยาไม่หมด การทำให้ได้เอสเตอร์บริสุทธิ์นั้นไม่ใช่สิ่งที่ง่าย เพราะมีสิ่งเจือปนหลายอย่างในเอสเตอร์ เช่น ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ ซึ่งโมโนกลีเซอไรด์ เป็นสาเหตุให้เกิดความขุ่น (Turbidity) ซึ่งเกิดผลึกขึ้นในสารผสมของเอสตอร์ ปัญหาเช่นนี้พบได้ชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไขมันสัตว์

น้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพแล้วจะถูกปั๊มผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลและสารเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะถูกนำมาผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสม หลังจากการเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วน้ำมันปาล์มจะถูกทำให้โมเลกุลเล็กลงและผสมอยู่กับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตผลที่ได้จะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการคัดแยกสารต่าง ๆ ออกจากสารเมทิลเอสเตอร์โดยการผ่านเครื่องคัดแยก (Separator) เมทิลเอสเตอร์ที่ได้จะถูกนำไปผ่านขั้นตอนของการทำความสะอาดและกำจัดปริมาณน้ำออกและจะกลายเป็นน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากและสามารถที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้ ดังภาพประกอบที่ 2-5 (ชาคริตและคณะ, 2555)



ภาพประกอบที่ 2-5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

(ที่มา: www.diw.go.th/diw_web/html/versionthai/news/ไบโอดีเซล.pdf)

2.3.2 กลไกปฏิกิริยาและจลนพลศาสตร์

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จำนวนหนึ่งที่เกิดต่อเนื่องกันไป ไตรกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนตามลำดับขั้นไปเป็น ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และสุดท้ายเป็นกลีเซอรอล ตามสมการ 2.1, 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ โดยมีเอสเตอร์เกิดขึ้นหนึ่งโมลในแต่ละขั้นตอน แม้ว่าจะเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ก็ตาม แต่สมดุลจะโน้มเอียงไปทางผลิตภัณฑ์ คือ เอสเตอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Ester) และกลีเซอรอล

$$\text{Triglyceride (TG)} + \text{R'OH} \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Diglyceride (DG)} + \text{R'COOR}_1 \quad (2.1)$$

$$\text{Diglyceride (DG)} + \text{R'OH} \underset{k_5}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \text{Monoglyceride (MG)} + \text{R'COOR}_2 \quad (2.2)$$

$$\text{Monoglyceride (MG)} + \text{R'OH} \underset{k_6}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \text{Glycerol (GL)} + \text{R'COOR}_3 \quad (2.3)$$

กล่าวโดยสรุปว่า มีหลายวิธีที่สามารถใช้เพื่อการผลิตไบโอดีเซล แต่ในปัจจุบัน กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันและไขมันตามธรรมชาติเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากในเชิงอุตสาหกรรม วัตถุประสงค์ของกระบวนการชนิดนี้ก็เพื่อลดความหนืดของน้ำมันและไขมัน แม้ว่าการผสมน้ำมันกับตัวทำละลายอื่นๆ และไมโครอิมัลชันของน้ำมันพืช จะช่วยให้ความหนืดต่ำลงก็ตาม แต่สร้างปัญหาให้กับประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ เช่น การเกาะติดของคาร์บอนที่ปลายหัวฉีด (Carbon Deposition) การปนเปื้อนในน้ำมันหล่อลื่น (ชาคริตและคณะ,2555)

2.4 แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่ใช้มากที่สุดสำหรับการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันคือ เมทานอล เนื่องจากมีราคาถูกและมีกัมมันตภาพการเกิดปฏิกิริยาที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์โซ่ยาวตัวอื่น ๆ ปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส (Methanolysis) ที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง และให้ร้อย-ละการเปลี่ยนเป็นเอสเตอร์มากกว่า 80% แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียงสั้น ๆ เพียงแค่ 5 นาที การแยกเฟสเอสเตอร์และกลีเซอรอลกระทำได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และเมทานอลสามารถผลิตให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ง่ายกว่าเอทานอล โดยการมีน้ำจำนวนน้อยจะลดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งจะเกิดเป็นสบู่ในขั้นตอนต่อไป (เมื่อใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)

อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมระหว่างเมทานอลกับน้ำมันขึ้นอยู่กับชนิดตัวเร่ง-ปฏิกิริยาที่เลือกใช้ โดยจากปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) ของการเกิดปฏิกิริยาที่บริบูรณ์จะต้องการเมทานอล 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล อย่างไรก็ตาม เพื่อต้องการเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาให้ไปทางขวา (เกิดผลผลิตมากขึ้น) จำเป็นต้องเติมแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นให้มากเกินพอ โดยเมทานอลมีราคาถูกกว่าและแยกคืนกลับได้ง่ายกว่ามาก ซึ่งอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมของเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเป็น 6:1 สำหรับกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นเอสเตอร์สูงมากพอ และเหมาะสมกับค่าใช้จ่ายเชิงเศรษฐศาสตร์ อีกทั้งเมทานอลที่ใช้มากเกินไปอาจส่งผลต่อการแยกเฟสกลีเซอรอลออกจากเฟสเอสเตอร์ ซึ่งการแยกเฟสนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยความแตกต่างของสภาพขั้วของแต่ละเฟสรวมถึงไมเซลล์ที่มีอยู่ด้วย และความแตกต่างของความหนาแน่นในแต่ละเฟส ซึ่งเป็นความหนาแน่นปรากฏ (Apparent Density) แต่ละเฟสจะมีองค์ประกอบที่หลากหลายส่วนประกอบ เช่น ในเฟสกลีเซอรอล จะประกอบด้วยกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ สบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยา เอสเตอร์ กลีเซอไรด์ (โมโน-ได-ไตร-) และน้ำ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม

ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน จะมีค่าสูงกว่ามาก (ชาคริตและคณะ, 2555)

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

โดยพื้นฐานแล้วปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ สามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพียงแต่ให้อุณหภูมิและความดันสูงเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาก็พอ ข้อดีของการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน คือ ได้เอสเตอร์ที่มีความบริสุทธิ์ปราศจากสารปนเปื้อนและได้กลีเซอรอลที่ปราศจากสบู่ อย่างไรก็ตาม กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันหรือเอสเตอริฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ในมุมมองเชิงเศรษฐศาสตร์แล้วจะไม่คุ้มค่าในการผลิตเชื้อเพลิงที่ใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากราคาเชื้อเพลิงของตลาดมีมูลค่าต่ำ แต่ต้องใช้พลังงานสูงมากในการผลิต ดังนั้น โดยทั่วไปการผลิตไบโอดีเซลเชิงการค้าจึงผลิตภายใต้สภาวะของการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา เช่น เบส และกรด รวมไปถึงสารประกอบของโลหะแทรนซิชัน (Transition Metal Compound) ซิลิเกต (Silicates) หรือไลเปส (Lipases)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยด่างเป็นประเภทของปฏิกิริยาโดยทั่วไปที่ใช้กันมากที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ข้อดีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่เร่งปฏิกิริยาโดยใช้ด่างที่เหนือกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือ ให้ร้อยละการเปลี่ยนที่สูงภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง ใช้เวลาทำปฏิกิริยาที่สั้นกว่า อาจประมาณได้ว่าภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน ปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส (Methanolysis) ที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้เร็วกว่ากรดในปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่สมมูลกันได้ถึงประมาณ 4,000 เท่า นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างมีสภาพกัดกร่อน (Corrosiveness) ต่อเครื่องมืออุตสาหกรรมน้อยกว่า ดังนั้น จึงสามารถใช้ถังปฏิกรณ์ที่เป็นเหล็กคาร์บอนซึ่งมีราคาถูกกว่า สุดท้ายปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่น้อยกว่าปฏิกิริยาแอลกอฮอไลซิส (Alcoholysis) ที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน ทำให้สามารถลดขนาดของถังปฏิกรณ์ลงได้

ข้อด้อยที่สำคัญของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง คือ มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด่างต่อกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในสารป้อนสูง หมายความว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมกับน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระอยู่ต่ำเท่านั้น ซึ่งราคาน้ำมันก็จะสูงตามคุณภาพไปด้วย การใช้สารป้อนที่มีราคาถูก เช่น น้ำมันทอดใช้แล้ว ไขมันในน้ำเสียซึ่งมีปริมาณ

กรดไขมันอิสระสูง หากจะใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยด่าง จำเป็นที่จะต้องผ่านขั้นตอนการปรับสภาพการลดกรดไขมันอิสระ หรือผ่านกระบวนการเอสเตอริฟิเคชันมาก่อน ทำให้มีค่าใช้จ่ายสูงขึ้น

ในปัจจุบัน โรงงานผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์เกือบทั้งหมดมีการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างแบบเอกพันธุ์ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Species) ที่สำคัญคือ แอลคอกไซด์แอนไอออน (Alkoxide Anion: RO^-) จะก่อเกิดจากวิธีการใดวิธีการหนึ่งของกระบวนการดังสมการด้านล่าง

$$RONa \leftrightarrow RO^- + Na^+ \qquad (2\text{-}4)$$

$$Na + ROH \longrightarrow RO^- + Na^+ + \tfrac{1}{2} H_2 (g) \qquad (2\text{-}5)$$

$$NaOH + ROH \leftrightarrow RO^- + Na^+ + H_2O \qquad (2\text{-}6)$$

การผลิตไบโอดีเซล สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันใช้แอลคอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้มาจากปฏิกิริยาแอลคาไลแอลกอฮอเลท (Alkali Alcoholate) ปฏิกิริยาที่ (2-4) หรือโลหะแอลคาไลบริสุทธิ์ (2-5) โดยมีการโต้แย้งกันว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์ (2-6) อาจจะเร่งปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้ จากทั้งสารเข้าทำปฏิกิริยาไตรกลีเซอไรด์และผลผลิตเอสเตอร์ที่ได้ ดังสมการ (2-7) การผลิตสบู่โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเตอร์

$$R_1COOR_2 + NaOH \longrightarrow R_1COONa + R_2OH \qquad (2\text{-}7)$$

เมทอกไซด์ได้รับการยอมรับว่าเป็นเบสที่แรงมาก และว่องไวในการทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยเมทอกไซด์คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงมิใช่ไฮดรอกไซด์อย่างที่มีคนจำนวนมากเข้าใจกันผิด ๆ ซึ่งน้ำที่มีอยู่ในระบบทั้งหมดจะช่วยเร่งปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันให้เกิดเร็วขึ้น

เช่นเดียวกับในกรณีที่ใช้สารละลายเมทอกไซด์ในเมทานอล (30-32 % เมทอกไซด์) จำนวนน้ำเพียงเล็กน้อยที่อยู่ในระบบจะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับเอสเตอร์ที่เป็นผลผลิตหรือกลีเซอไรด์ที่เป็นสารตั้งต้น เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ และเข้าสู่กระบวนการสะพอนิฟิเคชันเช่นกัน และในกรณีนี้เมทอกไซด์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอลกอฮอล์

ความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ด่างแบบเอกพันธ์ จะแปรตามปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน ในกรณีที่มีกรดไขมันอิสระต่ำมาก เช่น น้อยกว่า 0.2 %โดยน้ำหนัก อาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์เพียง 0.3 - 0.4 %โดยน้ำหนัก แต่ในกรณีที่กรดไขมันอิสระมีค่าสูงนั้น จำเป็นต้องชดเชยด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น เพื่อให้เพียงพอต่อปฏิกิริยาการทำสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับเบส แล้วยังคงมีปริมาณเหลืออยู่อีกจำนวนมากพอที่จะเร่งปฏิกิริยา

ต่อไป แต่การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นนั้นจะส่งผลถึงปริมาณของสบู่ที่จะเกิดขึ้นสูงตามไปด้วย โดยมีผลให้มีปริมาณเอสเตอร์หรือกลีเซอไรด์ในเฟสกลีเซอรอลมากขึ้นเกิดการสูญเสียผลได้ (Yield Loss) เนื่องจากสบู่จำนวนมากที่เกิดขึ้นจะกระจายไปอยู่ในเฟสกลีเซอรอลมากกว่า แม้จะคิดจากฐานปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดในปริมาณน้ำหนักที่น้อยกว่าเอสเตอร์แล้ว ดังนั้น จึงต้องมีสมการสำหรับการคำนวณปริมาณที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์ ที่จำเป็นต้องใช้สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของวัตถุดิบตั้งต้นประเภทหลากหลายคุณภาพ (Multiple Feedstock)

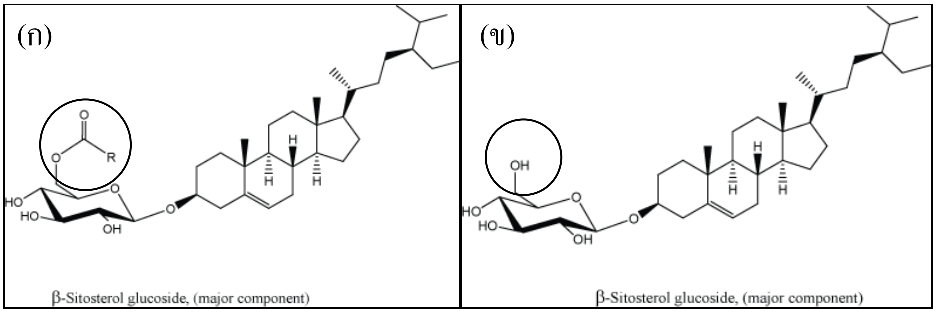
การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน 2 ครั้งหรือมากกว่า จะใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย หลังจากการทำปฏิกิริยาครั้งแรก กลีเซอรอลจะถูกแยกออกไปซึ่งคาดหมายว่าน้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งรวมถึงสบู่และแอลกอฮอล์จะถูกแยกออกไปด้วย หลังจากนั้นจึงมีการเติมแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเข้ามาใหม่อีกครั้ง ซึ่งปริมาณการใช้แอลกอฮอล์แต่ละครั้งยังไม่ชัดเจนว่าสัดส่วนใดที่เหมาะสม รวมทั้งความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์ซึ่งทั้ง 2 ครั้งไม่จำเป็นต้องเท่ากันก็ได้ (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.6 Sterol Glucosides (SG)

Sterols เป็นองค์ประกอบที่พบได้ทั่วไป ซึ่งกระจายตัวอยู่ในไขมันสัตว์และน้ำมันพืช และพบได้ในหลายรูปแบบ เช่น Free Sterol, Acylated (Sterol Esters), Alkylated (Sterol Alkyl Ethers), Sulfated (Sterol Sulfate) และ Sterol Glucosides จากงานวิจัยของ Moreau และคณะ (2008) ได้พบว่า SG เป็นส่วนประกอบหลักในตะกอนขาวที่เกิดขึ้นในน้ำมันไบโอดีเซล ที่มีปริมาณถึง 68 %โดยน้ำหนัก

Sterol Glucosides เป็นองค์ประกอบที่พบได้ทั่วไปในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ โดยส่วนใหญ่จะพบอยู่ในรูปของ Acrylated Sterol Glucosides (ASG) ซึ่งองค์ประกอบนี้ละลายได้ง่ายในน้ำมันพืช แต่เมื่อเข้าสู่กระบวนการ Transesterification แล้ว ASG จะเปลี่ยนรูปเป็น SG เนื่องจากพันธะเอสเตอร์ระหว่างหมู่ของน้ำตาล (Glucose) กับกรดไขมันสายโซ่ยาว (Long Chain Fatty Acid) นั้นแตกออก และมีโมเลกุลของไฮโดรเจนมาเกาะแทนที่เปลี่ยนเป็น Hydroxyl Group (-OH) เกาะอยู่กับ Long Chain Fatty Acid มีผลทำให้ความสามารถในการละลายในน้ำมันไบโอดีเซลต่ำลง เมื่อ SG มีความเข้มข้นสูงขึ้นจนถึงระดับที่ไม่สามารถจะละลายในน้ำมันไบโอดีเซลได้ ซึ่งจากความสามารถในการละลายในน้ำมันไบโอดีเซลหรือเมทานอลที่ค่อนข้างต่ำของ SG (10-90 ppm) รวมทั้งจุดหลอมเหลวของ SG สูง (240 องศาเซลเซียส) และการเก็บรักษาน้ำมันไบโอดีเซลในอุณหภูมิต่ำ (1-2 องศาเซลเซียส)

เป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดตะกอนขาวขึ้นและมีการรวมกลุ่มกันของตะกอน ทั้งนี้ Dunn และคณะ (2009) คาดว่า SG เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดจุดหมอกขึ้นในน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง การเก็บรักษาน้ำมันไบโอดีเซลในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ (1-2 องศาเซลเซียส) และการเหลืออยู่ของปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นการกระตุ้นให้เกิดการรวมตัวของตะกอน SG เป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น ซึ่ง Moreau และคณะ (2008) ได้พบว่าตะกอนที่พบในน้ำมันไบโอดีเซลนั้นมี SG เป็นส่วนประกอบอยู่ถึง 68 %โดยน้ำหนัก ปัญหาที่เกิดกับเครื่องยนต์ คือ ตะกอนจะไปอุดตันตัวกรองเชื้อเพลิง (Plugging Filter) ทำให้เชื้อเพลิงผ่านไปได้ยาก ส่งผลต่อการกระจายตัวของเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ มีผลทำให้เครื่องยนต์ทำงานแบบสะดุดขลุกขลัก เครื่องยนต์ดับ และอาจไม่สามารถติดเครื่องยนต์ขึ้นมาทำงานได้ ปัจจุบันโรงงานอุตสาหกรรมได้มีการแก้ปัญหานี้เบื้องต้นด้วยการกรองน้ำมันไบโอดีเซลด้วยถุงกรองก่อนออกจำหน่าย แต่กระบวนการนี้เป็นวิธีที่ดำเนินการยุ่งยาก สูงขึ้น เนื่องจากต้องเปลี่ยนถุงกรองบ่อยครั้ง ทำให้ค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตสูงขึ้น และอาจมีการสูญเสียน้ำมันไบโอดีเซลติดไปกับตะกอนที่กรองออก นอกจากนี้ SG ยังมีผลกระทบต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันไบโอดีเซลอีกด้วย เช่น การคงตัวต่อการออกซิเดชั่น (Oxidative Stability) ค่าซีเทน (Cetane Number), สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold Flow Property) และค่าความเป็นกรด (Acid Number)



ภาพประกอบที่ 2-6 (ก) โครงสร้างของ ASG, (ข) โครงสร้างของ SG
(ที่มา: http://www.matreya.com/)

จากงานวิจัยที่เผยแพร่ในปัจจุบัน ข้อมูลอ้างอิงเกี่ยวกับความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันพืชและน้ำมันไบโอดีเซลนั้นจะขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต และชนิดน้ำมันตั้งต้น โดยพบว่าใน

น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลือง จะพบปริมาณ SG มากกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น นอกจากชนิดน้ำมันตั้งต้นจะมีผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลแล้ว ด้านแหล่งวัตถุดิบและผลการทดลองของกลุ่มนักวิจัยนั้นมีผลต่อความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ เนื่องด้วยเทคนิคและวิธีที่ต่างกัน จึงถือเป็นสาเหตุทำให้ผลการวิเคราะห์ปริมาณ ASG และ SG ในแต่ละงานวิจัยนั้นแตกต่างกัน โดย Hoed และคณะ (2008) ได้อ้างถึงงานวิจัยของกลุ่มนักวิจัยหลากหลายกลุ่ม เช่น งานวิจัยของ Homberg และ Biefield (1982) ทำวิเคราะห์ตัวอย่างจากน้ำมันปาล์มดิบ พบ 2-16 mg/kg SG และ 54-340 mg/kg ASG ส่วน Murui และ Siew (1997) ทำการทดลองคล้ายกับ Homberg แต่ใช้น้ำมันปาล์มดิบจากมาเลเซีย พบ 8-81mg/kg SG และ 173-352 mg/kg ASG ส่วนน้ำมันปาล์มดิบจากอินเดีย พบ SG 686 mg/kg และ ASG 2,212 mg/kg ต่อมาพบความเข้มข้นของ SG ตั้งแต่ 2300 ppm ขึ้นไปในน้ำมันถั่วเหลือง ในขณะที่ พบ SG ในน้ำมันปาล์มประมาณ 300 mg/kg เท่านั้น ส่วนในน้ำมันเมล็ดข้าวโพดและน้ำมันเมล็ดทานตะวัน พบความเข้มข้นของ SG เพียง 500 และ 200 ppm ตามลำดับ

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากปัญหาที่เกิดจากการใช้น้ำมันไบโอดีเซล อาจก่อให้เกิดการอุดตันของตัวกรองเชื้อเพลิง (Plugging Filters) กับเครื่องยนต์ได้ ซึ่งเป็นผลมาจากตะกอนขาวซึ่งผสมอยู่ในไบโอดีเซล และมี SG เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ เนื่องจากความสามารถในการละลายของ SG ในไบโอดีเซลค่อนข้างต่ำ และหากเก็บไบโอดีเซลในที่ที่อุณหภูมิต่ำ จะเกิดการรวมตัวกันของตะกอนขาวจนกลายเป็นกลุ่มก้อนตกตะตอนในไบโอดีเซล กล่าวคือ น้ำมันพืชทุกชนิดจะพบ SG ส่วนใหญ่จะพบในรูป ASG ซึ่งความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันพืชแต่ละชนิดจะมีไม่เท่ากัน โดยที่ ASG มีคุณสมบัติที่สามารถละลายได้ในน้ำมัน แต่เมื่อน้ำมันพืชผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด่างแล้ว ASG อาจมีการเปลี่ยนรูปไปเป็น SG ซึ่งเป็นสารที่มีความสามารถในการละลายในไบโอดีเซลค่อนข้างต่ำ เนื่องจาก SG มีจุดหลอมเหลวสูงถึง 240 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงมีการศึกษาเพื่อแก้ปัญหาการอุดตันของตัวกรองเชื้อเพลิงที่เกิดจากตะกอน SG ซึ่ง Bondioli และคณะ (2008) ได้ทำการทดลองโดยใช้น้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง โดยนำตัวอย่างน้ำมันไปหมุนเหวี่ยง เพื่อกำจัดกลีเซอรีนออกในขั้นตอนสุดท้ายของการล้างด้วยน้ำ และทำการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy และ Gas Chromatograph Mass

Spectrometry (GC-MS) เพื่อจำแนกการมีอยู่ของ free sterol และน้ำตาลจาก SG ซึ่งจะประกอบด้วย 60-65 wt% β-Sitosterolglucoside และความเข้มข้นที่มีค่าน้อยของ Campesterol และ Stigmasterolglucosides ซึ่งพบว่าองค์ประกอบทั้งหมดที่พบในไบโอดีเซลทั้งน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลืองมีค่า 160 และ 38 mg/kg ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบว่าไม่พบ Monoglyceride (MAG) ในตัวอย่างของของแข็ง แต่วิธี GC-MS นั้นไม่สามารถวัดค่าเข้มข้นของ Esterified Steryl Glucosides (ESG) เนื่องจาก ESG สามารถละลายได้ในน้ำมัน ต่อมาในปีเดียวกันนั้น Hoed และคณะ (2008) จึงได้ทำการทดลองวิเคราะห์ปริมาณ SG หลากหลายวิธี จากตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลประเภทน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่ว-เหลือง โดยเลือกใช้เทคนิควิเคราะห์ คือ Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Mass Spectrometry (MS) และGas Chromatography (GC) ซึ่งพบว่าการวิเคราะห์ด้วย NMR และ MS สามารถแยกแยะองค์ประกอบได้อย่างรวดเร็ว โดยไม่ต้อง Hydrolysis Glucosidic Bond และสำหรับการวิเคราะห์ด้วย GC พบว่าการเตรียมตัวอย่างให้ผลที่ดีกว่า และสามารถแยกแยะปริมาณของ SG ในไบโอดีเซลที่อยู่ใน Filter Residues ได้ จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ SG ที่พบในกรณีของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มพบอยู่ระหว่าง 55 และ 275 mg/kg สำหรับน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองพบความเข้มข้นของ SG ไม่ถึง 158 mg/kg ซึ่งเทคนิควิเคราะห์แบบ GC–FID เป็นวิธีที่ใช้หาค่าของ SG กันอย่างกว้างขวาง ซึ่งในปีถัดมา Tang และคณะ (2009) ได้ใช้วิธีการวิเคราะห์หา SG โดยเทคนิค GC-FID เช่นเดียวกัน แต่ได้ทำการศึกษากระบวนการลดปริมาณ SG ด้วยหลายวิธี คือ Room Temperature (RT) and Cold Soak (CS) Filtration, Adsorbent Treatment, Centrifugation และ Vacuum Distillation ซึ่งพบว่าวิธี Vacuum Distillation มีความสามารถลดปริมาณ SG ได้ดีที่สุด แต่จะส่งผลความคงตัวต่อ-การออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากวิธีการนี้จะไปลดปริมาณ Tocopherol ซึ่งเป็นสารต้าน-อนุมูลอิสระในน้ำมันพืชทั่วไป ส่วนวิธี RT and CS Filtration, Adsorbent Treatment และ Centrifugation จะเป็นการกำจัด SG โดยแยกตะกอนออกจากไบโอดีเซลซึ่งสามารถลด SG ให้เหลือเพียง 15 ppm ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหาการรวมกลุ่มของตะกอนในไบโอดีเซล ทางด้าน Moreau และคณะ (2008) ทำการศึกษาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณ SG โดยเทคนิค HPLC และ MS ซึ่งได้ทำการศึกษาตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนผลิตและในถังเก็บ จากการศึกษาพบว่า ตะกอนในไบโอดีเซลนั้นมี SG เป็นส่วนประกอบอยู่ถึง 68 %โดยน้ำหนัก และมีส่วนประกอบของ Monoacylglycerol, Diacylglycerol และ Triacylglycerol ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นไม่สมบูรณ์ ในการวิเคราะห์แบบ

HPLC ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองทั้งแบบ Normal Phase และ Reverse Phase และได้มีการทดลองโดยใช้เทคนิควิเคราะห์วิธีใหม่ คือ High Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC) ซึ่งสามารถหาค่าความเข้มข้นของ ASG และ SG ได้โดย Haupt และคณะ (2009) โดยได้ทำการทดลอง 3 ขั้นตอน คือ ศึกษาผลกระทบต่อความปริมาณ ASG และ SG จากกระบวนการสกัดน้ำมัน การทดสอบซ้ำ และการสังเคราะห์และทดสอบมาตรฐานของการเตรียมไบโอดีเซลในห้องปฏิบัติการ พบว่า ในกระบวนการสกัดน้ำมันนั้นหลังขั้นตอน Degumming นั้นน้ำมันไม่มีคุณภาพเพียงพอ แต่หลังขั้นตอน Neutralisation และ Bleaching ความเข้มข้นของ SG จะลดลงอย่างมาก ส่วนการทดลองเตรียมไบโอดีเซลในห้องปฏิบัติการนั้น พบว่าไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองมีสัดส่วนที่เหมาะสมกว่าไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรฟ คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและกลีเซอไรด์ต่ำ แต่มีปริมาณของ Contaminant และ Acid Number สูง จึงต้องมีวิธีการลดปริมาณ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้ตัวดูดซับที่มีคุณภาพสูง จากนั้นมีการทดสอบคุณภาพไบโอดีเซลด้วยวิธี Filter Blocking Tendency (FBT) และ CS FBT แต่เป็นวิธีที่ค่อนข้างละเอียดอ่อน ซึ่งหากตัวอย่างน้ำมันมีความหลากหลายทั้งชนิด และขนาดของอนุภาค จะไม่สามารถทดสอบด้วยวิธีนี้ได้ โดยค่า FBT ของไบโอดีเซลจะอยู่ในช่วง 1.01 – 15.03 ล่าสุด ดรณีและคณะ (2554) ทำการศึกษาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณ SGโดยใช้เทคนิคแบบ GC–FID และ HPLC-ELSD ซึ่งพบว่าเทคนิค HPLC-ELSD ให้ผลการวิเคราะห์ดีและแม่นยำกว่า GC-FID เนื่องจากไม่จำเป็นต้องนำตัวอย่าง SG ไปผ่านการทำปฏิกิริยาให้เกิดสารอนุพันธุ์เพื่อให้เกิดไอ จึงทำให้เทคนิควิเคราะห์ GC-FID จึงไม่เหมาะสมกับสารตัวอย่างที่มีจุดเดือดสูงอย่าง SG นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อความเข้มข้นของ SG คือ ชนิดของน้ำมัน, ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา, การเติมผงฟอกสี (Bleaching Earth) ในน้ำมัน และเวลาในการแยกชั้น (Settling Time) พบว่า น้ำมันที่ผ่านการเติมผงฟอกสีในขั้นตอนการปรับสภาพมีโอกาสเกิดการรวมกลุ่มของตะกอนได้ง่ายกว่าน้ำมันที่ไม่เติมผงฟอกสี ดังนั้นผงฟอกสีจึงอาจเป็นปัจจัยในการเกิดตะกอนขาวขึ้นในน้ำมันไบโอดีเซล และทำการทดลองลดความเข้มข้นของ SG โดยใช้สารดูดซับของแข็ง คือ ซิลิกาและโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต ซึ่งซิลิกาสามารถลดความเข้มข้นของ SG ได้ดีกว่า

ตารางที่ 2-1 ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีวิเคราะห์และปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณ SG ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ผู้วิจัย	วิธีวิเคราะห์ SG	ปัจจัยที่มีผลต่อ SG
Bondioli และคณะ (2008)	FT-IR GC-MS	- ชนิดของน้ำมันตั้งต้น ● น้ำมันปาล์มดิบ ● น้ำมันถั่วเหลือง ● น้ำมันปาล์ม (ไม่ใส่สารฟอกสี) ● น้ำมันปาล์ม (ใส่สารฟอกสี) ● น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์จากโรงงาน - ขั้นตอน Degumming, Neutralisation - การใช้ผงฟอกสี (Bleaching earth)
Hoed และคณะ (2008)	NMR MS GC	- ชนิดของน้ำมันตั้งต้น ● น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ● น้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์
Moreau และคณะ (2008)	HPLC-ELSD MS	-ปริมาณ Fatty Acid Methyl Ester (FAME) - ปริมาณ MAG, DAG และ TAG - ปริมาณน้ำมันดีเซลที่เติมลงในไบโอดีเซล - อุณหภูมิและระยะเวลาการเก็บไบโอดีเซล - ขนาดของถังเก็บ (ความลึก)
Tang และคณะ (2009)	GC-FID	- ชนิดของน้ำมันตั้งต้น ● น้ำมันถั่วเหลือง ● น้ำมัน cottonseed - ตำแหน่งของน้ำมันไบโอดีเซลในถังเก็บ - ความหนืดของน้ำมัน

ตารางที่ 2-1 (ต่อ) ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีวิเคราะห์และปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณ SG ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ผู้วิจัย	วิธีวิเคราะห์ SG	ปัจจัยที่มีผลต่อ SG
Tang และคณะ (2009)	GC-FID	- กระบวนการลดปริมาณ SG ● RT and cold soak filtration ● Adsorbent treatment ● Centrifugation ● Vacuum distillation
Haupt และคณะ (2009)	HPTLC	- ชนิดของน้ำมันตั้งต้น - ขั้นตอน distillation ใน pre-treatment process - ขั้นตอน Neutralisation และ Bleaching - acid number value, ปริมาณ contaminant - การลด SG โดยใช้ตัวดูดซับ - ทดสอบคุณภาพไบโอดีเซลด้วยวิธี Filter blocking tendency (FBT) และ cold soak FBT ตามมาตรฐาน IP 387
ดรณี และคณะ (2554)	GC–FID HPLC-ELSD	- ชนิดของน้ำมันตั้งต้น ● น้ำมันปาล์มดิบ ● น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ● น้ำมันโอลีน ● น้ำมันสเตียรีน - ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ● โซเดียมไฮดรอกไซด์ ● โซเดียมเมทอกไซด์ - ชนิดของกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ● แบบกะ ● แบบต่อเนื่อง

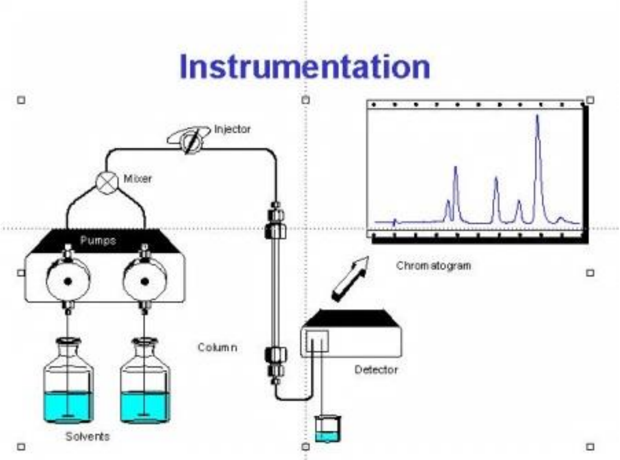
ตารางที่ 2-1 (ต่อ) ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีวิเคราะห์และปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณ SG ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ผู้วิจัย	วิธีวิเคราะห์ SG	ปัจจัยที่มีผลต่อ SG
ดรณี และคณะ (2011)	GC–FID HPLC-ELSD	- การใช้ผงฟอกสี (Bleaching earth) - เวลาในการแยกชั้น (Settling Time) - การลด SG โดยใช้สารดูดซับ ● ซิลิกา ● โซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต

2.8 เทคนิคการวิเคราะห์ Acrylated Sterol Glucosides (ASG) และ Sterol Glucosides (SG) ด้วย High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analysis

2.8.1 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

เป็นเครื่องมือใช้สำหรับแยกสารประกอบที่สนใจที่ผสมอยู่ในตัวอย่าง โดยกระบวนการแยกสารประกอบที่สนใจจะเกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส คือ เฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) กับเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ซึ่งสารจะถูกแยกออกมาในเวลาที่ต่างกัน โดยสารผสมที่อยู่ในตัวอย่างสามารถถูกแยกออกจากกันได้นั้น ขึ้นอยู่กับความสามารถในการเข้ากันได้ดีของสารนั้นกับ Mobile Phase หรือ Stationary Phase สารประกอบตัวไหนที่สามารถเข้ากันได้ดีกับ Mobile Phase จะเคลื่อนที่ผ่าน Column ได้เร็ว สารนั้นก็จะถูกแยกออกมาก่อน ส่วนสารที่เข้ากันได้ไม่ดีกับ Mobile Phase หรือเข้ากันได้ดีกับ Stationary Phase จะเคลื่อนที่ผ่าน Column ได้ช้า ก็จะถูกแยกออกมาทีหลัง โดยสารที่ถูกแยกออกมาได้นี้จะถูกตรวจวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจวัด สัญญาณที่บันทึกได้จากตัวตรวจวัดจะมีลักษณะเป็นพีค ซึ่งจะเรียกว่า โครมาโตแกรม ซึ่ง HPLC สามารถทดสอบได้ทั้งเชิงคุณภาพและทดสอบเชิงปริมาณ โดยการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน (http://share.psu.ac.th/)



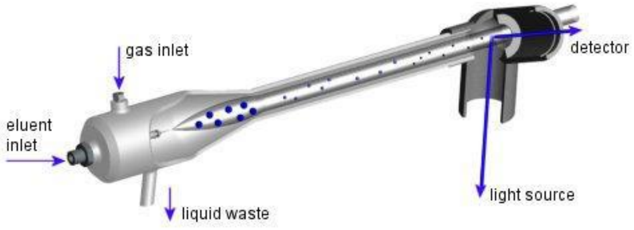
ภาพประกอบที่ 2-7 องค์ประกอบเครื่อง HPLC

(ที่มา: http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/945)

จากงานวิจัย ดรณี และคณะ (2011) พบว่า การใช้ HPLC ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน เนื่องจากมีข้อดีมากกว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC คือ ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ไม่ผ่านการทำอนุพันธุ์ และระยะเวลาในการวิเคราะห์สั้นกว่า ซึ่งการวิเคราะห์องค์ประกอบของสเตอรอล โดยเทคนิค HPLC ก็จำเป็นต้องใช้ความชำนาญในการวิเคราะห์ เนื่องจากสเตอรอล เช่น โคเลสเตอรอล และองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องไม่สามารถแยกออกได้อย่างสมบูรณ์จากเมทิลเอสเตอร์

2.8.2 Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)

เป็นตัวตรวจวัดสัญญาณสำหรับ HPLC ที่มีประโยชน์อย่างมากสำหรับงานวิเคราะห์ นิยมใช้วิเคราะห์สารที่เป็นของเหลวที่ไม่ระเหยหรือระเหยยากกว่าเฟสเคลื่อนที่ซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสมีข้อดีเหนือกว่า UV, RI, Fluorescence และ MS จัดเป็นตัวตรวจวัดสัญญาณที่สามารถวัดสารประกอบได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณสามารถตอบสนองความต้องการในงานวิเคราะห์ได้หลากหลายเช่นยาอาหารสมุนไพรผลิตภัณฑ์ธรรมชาติงานวิเคราะห์กลุ่ม Steroid, Lipids, Fatty Acid, Vitamins, Pharmaceutical, Stimulant และ Analgesic (http://share.psu.ac.th/)



ภาพประกอบที่ 2-8 หลักการทำงานของตัวตรวจวัดสัญญาณ ELSD

(ที่มา: http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/945)

2.9 เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง Solid phase extraction (SPE)

การเตรียมตัวอย่างสารก่อนฉีดเข้าระบบ Gas Chromatography (GC) หรือ High Performance Liquid Chromatography (HPLC) เป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก เนื่องจากสิ่งสกปรกในตัวอย่างสามารถทำให้ Column ที่มีราคาแพงและระบบอุดตันได้ ดังนั้นสารตัวอย่างที่นำมาฉีดต้องอยู่ในสภาวะที่เหมาะสม คือ เป็นสารละลายใส ไม่มีสิ่งเจือปน และให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ ในปัจจุบันมีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างมากมาย เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การกรอง การทำปฏิกิริยา และการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีความจำเพาะ และความเหมาะสมกับตัวอย่างต่าง ๆ กัน

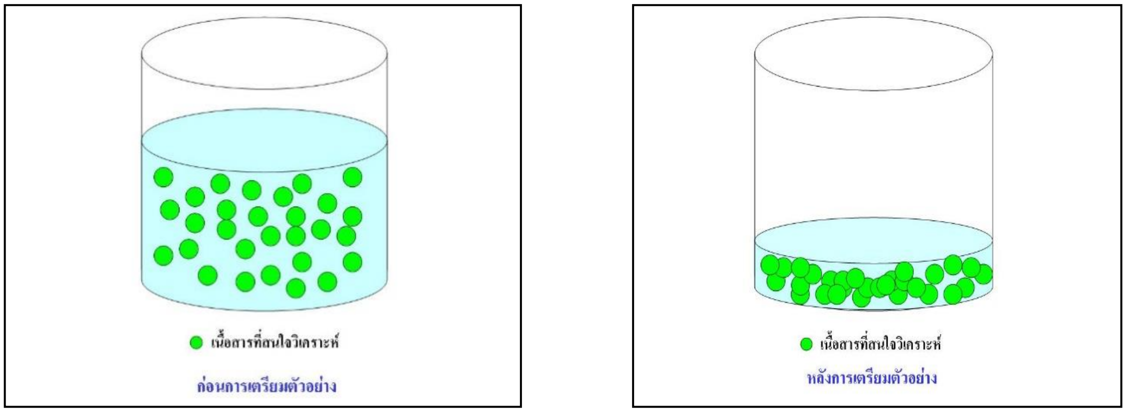
Solid Phase Extraction (SPE) เป็นวิธีที่เหมาะกับการวิเคราะห์สารอินทรีย์ระเหยยาก (Non-Volatile Organic Compounds) หรือกึ่งระเหย (Semi-Volatile Organic Compounds) สามารถประยุกต์ใช้ได้ในการวิเคราะห์สารที่สนใจ ที่อยู่ในตัวอย่าง ของแข็งหรือของเหลว ซึ่งเทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่สามารถนำมาใช้แทนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (LLE) ได้โดยไม่ต้องสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมาก วิธีของ SPE มีหลักการคล้ายกับ LLE ตรงที่ใช้หลักการ Partition เหมือนกัน แต่ต่างกันตรงที่ Partition ไม่ได้เกิดระหว่างของเหลวกับของเหลวเหมือนกับ LLE แต่จะเกิดจากการใช้ของแข็งเป็นตัวจับสารที่เราสนใจ คือ Adsorbent ที่อยู่ในแท่ง SPE กับของเหลวหรือ Solvent ซึ่งของแข็งที่บรรจุอยู่ในแท่ง SPE เรียกว่า **Sep-Pak***

Sep-Pak*ชื่อทางการค้าของบริษัท Waters ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.9.1 วัตถุประสงค์ในการทำการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (SPE)

(1) แยกสารที่สนใจออกจากสารรบกวนต่าง ๆ ทำให้ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้มาจากสารที่สนใจเท่านั้น

(2) เพิ่มความเข้มข้นของสารที่สนใจวิเคราะห์ให้อยู่ในระดับที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้ ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเป็นการเอา Solvent ออก แต่เนื้อสารที่สนใจใน Solvent เท่าเดิม ทำให้มีความเข้มข้นมากพอที่จะทำให้เครื่องมือสามารถตรวจวัดสัญญาณได้



ภาพประกอบที่ 2-9 หลักการการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

(ที่มา: http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/16532)

2.9.2 ขั้นตอนการสกัดโดย SPE มีขั้นตอนตามลำดับดังนี้คือ

(1) Conditioning เป็นการเตรียม Sorbent หรือ Packing ที่บรรจุอยู่ในแท่ง SPE ให้พร้อมรองรับตัวอย่าง

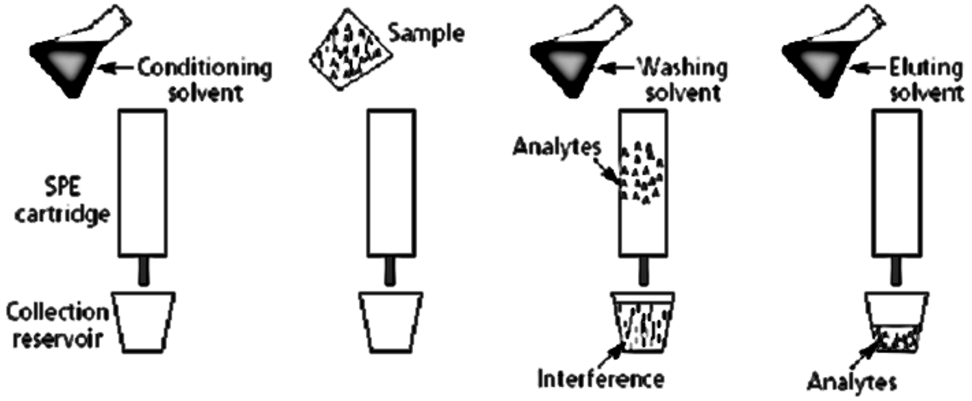
(2) Loading Sample เป็นการใส่ตัวอย่างลงไปเพื่อให้จับกัน Sorbent

(3) Washing เป็นการขจัดเอาสารที่จับกับ Sorbent ได้น้อยหรือจับอยู่ที่ส่วนผิวของ Sorbent ออก ซึ่งขั้นตอนนี้อาจข้ามไปก็ได้

(3.1) กรณีที่ใช้ขั้นตอนนี้ก็ต่อเมื่อ SPE–Sorbent มีความจำเพาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์ แต่ SPE–Sorbent ไม่เหมาะกับสารรบกวน เราก็จะล้าง (ด้วย Solvent ที่เหมาะกับสารรบกวน แต่ไม่เหมาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์) สารรบกวนออกไปก่อน

(3.2) กรณีที่ไม่ใช้ขั้นตอนนี้ก็เพราะ SPE–Sorbent มีความเหมาะกับสารรบกวน (แต่ไม่เหมาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์) ซึ่งเมื่อทำขั้นตอนที่ 2 แล้ว ก็ข้ามไปทำขั้นตอนที่ 4 ได้

(4) Eluting เป็นการดึงเอาสารที่เราสนใจที่เกาะกับ Sorbent ออก เพื่อนำ ไปวิเคราะห์ต่อไป โดยใช้สารละลายที่เหมาะสม ชะสารที่สนใจวิเคราะห์ออกมา



ภาพประกอบที่ 2-10 ขั้นตอนการสกัดตัวอย่างด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง
(ที่มา: ดรณี และคณะ, 2554)

2.10 ทฤษฎีการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส โดยเกิดที่พื้นที่ผิวสัมผัส (Interface) ซึ่งเป็นพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและก๊าซ ของแข็งกับก๊าซ ของแข็งกับของเหลว ของเหลวกับของเหลว สารที่ถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่พื้นผิวเกิดการดูดซับขึ้น เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) การทำให้ Adsorbent มีความพรุนมากๆ จึงเป็นการเพิ่มพื้นที่การดูดซับให้มากขึ้นด้วย เช่น Activated Carbon มีพื้นที่ผิวถึง 1,400 m^2/gm จึงมักใช้เป็นตัวดูดซับ และยังมี Adsorbent อีกหลายชนิดที่มักนิยมกัน เช่น Activated Alumina, Zeolite และ Silica Gel เป็นต้น

ในงานวิจัยชิ้นนี้ ผู้วิจัยทำการศึกษาตัวดูดซับประเภทซิลิกา เพื่อดูดซับสารประกอบประเภทสเตอรอล คือ ASG และ SG ซึ่งจากข้อมูลความเป็นขั้วของซิลิกาที่มีน้อยถึงปานกลางจะสามารถดูดซับกับสารประกอบที่มีความเป็นขั้วใกล้เคียงกัน คือ ASG และ SG นั้นมีความเป็นขั้วต่ำเช่นกัน รวมทั้งจากงานวิจัยของ Tang และคณะ (2010) และ ดรณีและคณะ (2554) ได้มีการทดลองใช้

ตัวดูดซับที่เป็นสารประกอบของซิลิกา ซึ่งมีความสามารถในการลดปริมาณของ SG ในไบโอดีเซลได้ นอกจากนี้ในขั้นตอน SPE มีการใช้ซิลิกา เพื่อดูดซับเฉพาะสารที่สนใจ (SG, ASG) และกำจัดสารรบกวนอื่น ๆ ออกจากตัวอย่างน้ำมัน แล้วจึงนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณ ASG และ SG ด้วยเทคนิค HPLC-ELSD

2.10.1 พฤติกรรมการดูดซับของสาร

พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ สามารถจำแนกได้เป็น 4 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) การดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) การดูดซับแลกเปลี่ยน (Exchange Adsorption) และการดูดซับแบบเจาะจง (Specific Adsorption)

(1) การดูดซับทางกายภาพ เกิดขึ้นเมื่อมีการดูดซับโดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนๆ และเป็นแรงที่ไม่กำหนดทิศทาง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน ซึ่งมีทิศทางและยังพบว่าไม่มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับจะทำได้ง่ายและการดูดซับอาจเกิดซ้อนกันแบบหลายชั้น (Multilayer)

(2) การดูดซับทางเคมี เป็นพฤติกรรมที่เกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ส่งผลให้มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่ เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมา ซึ่งพันธะระหว่างอะตอมมักจะแข็งแรง มีพันธะกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องและมีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer)

(3) การดูดซับแบบแลกเปลี่ยน เกิดขึ้นเมื่อตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีประจุและเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดเป็นไอออนที่มีประจุกับตัวดูดซับที่มีประจุตรงกันข้าม หรือเกิดเนื่องจากการแทนที่ประจุที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับด้วยไอออนของตัวถูกดูดซับ

(4) การดูดซับแบบเจาะจง เกิดขึ้นเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชั่นอยู่บนผิว แต่ไม่ได้มีผลทำให้ตัวถูกดูดซับเปลี่ยนโครงสร้างไป พฤติกรรมการดูดซับชนิดนี้ จะมีพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ในการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นการดูดซับกายภาพ การดูดซับเคมี การดูดซับแลกเปลี่ยน หรือการดูดซับแบบเจาะจงขึ้นอยู่กับชนิดของคู่ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับนั้น

2.10.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดติดผิวหรือดูดซับ

(1) ชนิดของ Adsorbent ที่มีพื้นที่ผิวและความพรุนแตกต่างกันออกไป

(2) ความต้านทานการไหลซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของ Adsorbent และความหนาของถาดที่ใส่สาร Adsorbent (Bed Depth)

(3) ความเร็วของของเหลวที่วิ่งผ่าน Adsorbent

(4) ความเข้มข้นและคุณสมบัติของของเหลวปนเปื้อนรอบๆ Adsorbent

(5) ประสิทธิภาพของการดูดซับที่ต้องการ (Removal Efficiency Required)

2.10.3 ซิลิกา

ซิลิกา หรือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นสารประกอบที่เกิดจากการรวมตัวระหว่างซิลิกอนและออกซิเจน เป็นผลึกไม่มีสี หรือเป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส มีความถ่วงจำเพาะในช่วง 2.2-2.6 จุดหลอมเหลว 1170 องศาเซลเซียส ขึ้นกับรูปแบบของซิลิกา ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้เล็กน้อย ไม่ละลายในกรดทุกชนิด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก แต่สามารถละลายได้โดยการหลอมกับด่าง และรวมตัวกับออกไซด์ของโลหะส่วนใหญ่ได้ ไม่ลุกติดไฟที่สามารถหลอมเป็นแก้วที่มีสัมประสิทธิ์การแตกตัวต่ำ มีค่าการนำความร้อนประมาณครึ่งหนึ่งของแก้ว ค่า Dielectric Constant สูง ในทางการค้า ซิลิกาเป็นแหล่งผลิตซิลิกอน และถูกใช้ในปริมาณมาก ซึ่งเป็นส่วนของวัสดุก่อสร้าง ส่วนซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica) ถูกใช้เป็นสารดูดความชื้น สารดูดซับ สารเพิ่มความแข็งแรง สารเติมแต่ง และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (นิตยา ทวดอาจ, 2550)

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิบ

(1) น้ำมันปาล์มดิบ (CPO) จากโรงงานอุตสาหกรรม

(2) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) จากโรงงานอุตสาหกรรม

(3) ตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากโรงงานอุตสาหกรรม ดังภาพประกอบที่ 3-2

(4) ตะกอนน้ำมันที่เก็บจากถังเก็บน้ำมันไบโอดีเซลจากโรงงานอุตสาหกรรม

3.1.2 สารเคมีในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลโดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินงานจากโรงงานอุตสาหกรรม

(1) เมทานอล (CH_3OH) ความเข้มข้น 99.5% (w/v)

(2) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

(3) โซเดียมเมทอกไซด์ ($NaOCH_3$)

(4) กรดซิตริก

3.1.3 สารเคมีในขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง การเตรียมสารมาตรฐานและการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมัน

(1) สารมาตรฐาน Steryl Glucosides ผลิตโดยบริษัท MATREYA LLC, Code no: 1117. สหรัฐอเมริกา

(2) สารมาตรฐาน Esterified Steryl Glucosides ผลิตโดยบริษัท MATREYA LLC, Code no: 1118. สหรัฐอเมริกา

(3) คลอโรฟอร์ม ($CHCl_3$) ความเข้มข้น 99.8% (w/v), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1027 ประเทศ ไทย

(4) เมทานอล (CH_3OH) ความเข้มข้น 99.9% (w/v), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Lanscan รหัสสินค้า LC 1115 ประเทศ ไทย

(5) อะซีโตน $(CH_3)_2CO$ ความเข้มข้น 99.8% (w/v), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1003 ประเทศ ไทย

(6) น้ำ (H_2O), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1210 ประเทศ ไทย

3.1.4 สารเคมีในขั้นตอนการลดปริมาณ SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม

(1) ซิลิกา (Silica, Analytical Reagent grade) ผลิตโดยบริษัท Merck KGaA Co., Ltd. รหัสสินค้า 107730.1000 ประเทศเยอรมนี

(2) ซิลิกา (Silica, Commercial grade)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

(1) Solid Phase Extraction (SPE) บรรจุซิลิกา 500 มิลลิกรัม รหัสสินค้า 1020240001 ขนาด 3 มิลลิลิตร ผลิตโดยบริษัท Merck KGaA Co., Ltd. ประเทศเยอรมนี

(2) กระดาษกรอง Whatman Glass Microfibre Filters GF/C, Cat. No. 1822-070 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร ความละเอียด 1.2 ไมครอน

(3) High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ผลิตโดยบริษัท Agilent รุ่น 1100 สำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างสารเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

(4) Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) ยี่ห้อ Bruker รุ่น EQUINOX 55 สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชั่นของสารเคมี

(5) Gas Chromatography - Flame Ionization Detector (GC-FID) ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 6850A สำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างสารเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

(6) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR) ยี่ห้อ Varian รุ่น Unity Inova 500 MHz สำหรับวิเคราะห์หาโครงสร้างทางเคมีของสารเคมี

(7) Laser Particle Size Analysis (LPSA) ยี่ห้อ Beckman Coulter รุ่น LS 230 สำหรับวัดขนาดและการกระจายตัวของตัวอย่างที่เป็นผงแห้งและสารแขวนลอย

(8) X-ray Fluorescent (XRF) ยี่ห้อ Philips รุ่น PW2400 เป็นเครื่องวิเคราะห์หาธาตุโดยสามารถบอกปริมาณโดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน

(9) ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction Pump)

(10) Hotplate

ภาพประกอบที่ 3-1 ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction Pump set)

3.3 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา

3.3.1 การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของตัวอย่างน้ำมันต่าง ๆ ที่มีผลต่อความเข้มข้นของ SG

3.3.1.1 การศึกษาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์

การศึกษาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมัน โดยเก็บจากขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ดังภาพประกอบที่ 3-2 ซึ่งได้รับความอนุคราะห์จากโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี ดังนี้

- น้ำมันปาล์มดิบ (CPO) จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
- น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

- น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

- น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 จากโรงงานผลิตน้ำมันไบ-โอดีเซล

- น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 จากโรงงานผลิตน้ำมันไบ-โอดีเซล

- น้ำมันไบโอดีเซล จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

- ตะกอนน้ำมัน ที่เก็บจากถังเก็บไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรม

ในการทดลองนี้เลือกใช้เครื่องมือ Gas Chromatography - Flame Ionization Detector (GC-FID) เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ของตัวอย่างน้ำมัน ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.3.1.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชั่นของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล

การศึกษาโครงสร้างและพันธะของสารประกอบอินทรีย์ โดยการหาหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำมันที่เก็บจากถังเก็บไบโอดีเซลของโรงงานอุตสาหกรรมเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ASG, สารมาตรฐาน SG และน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเลือกใช้เครื่องมือ Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เพื่อใช้วิเคราะห์ตะกอนน้ำมันดังกล่าวในเชิงคุณภาพ ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.3.2 การศึกษาสาเหตุการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม

3.3.2.1 การศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ของตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากโรงงานอุตสาหกรรม

การศึกษาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลและปัจจัยที่ทำให้ ASG เปลี่ยนไปเป็น SG หรือ SG มีปริมาณมากขึ้นจนเกิดการรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนขาวในไบโอดีเซล และสามารถแก้ปัญหาได้อย่างถูกต้องเพื่อยับยั้งการเกิด SG ในระหว่างกระบวนการผลิต ซึ่งน้ำมันที่ใช้ในการศึกษาในกิจกรรมนี้ ได้รับความอนุเคราะห์จาก โรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี มีขั้นตอนการศึกษา ดังนี้

(1) เก็บตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี (ภาพประกอบที่ 3-2) ดังนี้

จุดที่ 1 น้ำมันปาล์มดิบ

จุดที่ 2 น้ำมันที่ผ่านการฟอกสีด้วยผงฟอกสี (Bleaching Earth)

จุดที่ 3 น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระและสิ่งเจือปนต่าง ๆ

จุดที่ 4 น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 ด้วยเมทานอลและสารละลายเมทิลเลต ก่อนตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้นและไขกลีเซอรีนออก

จุดที่ 5 น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 ด้วยเมทานอลและสารละลายเมทิลเลต ก่อนตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้นและไขกลีเซอรีนออก

จุดที่ 6 น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 ก่อนตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้นและไขกลีเซอรีนออก

จุดที่ 7 หลังขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำ

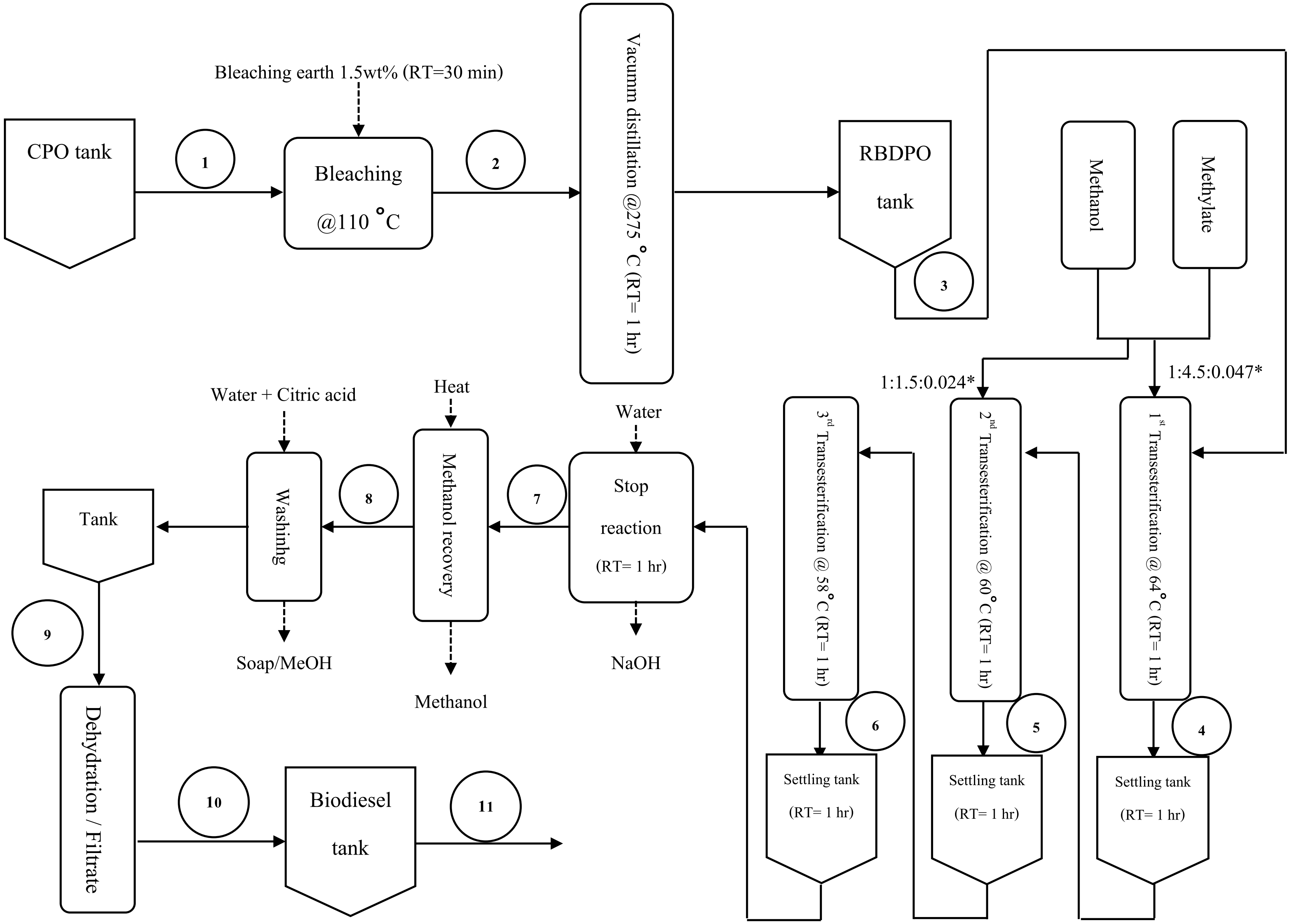
จุดที่ 8 หลังขั้นตอนการกลั่นเมธานอลเพื่อนำกลับไปใช้

จุดที่ 9 น้ำมันที่ผ่านการกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดซิตริก

จุดที่ 10 หลังขั้นตอนการระเหยน้ำและกรอง

จุดที่ 11 น้ำมันไบโอดีเซล

(2) นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์ ASG และ SG



ภาพประกอบที่ 3-2 แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรม

3.3.2.2 การศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG จากน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตแบบกะ (Batch) ในห้องปฏิบัติการ

การศึกษาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลและปัจจัยที่ทำให้ ASG เปลี่ยนไปเป็น SG หรือ SG มีความเข้มข้นมากขึ้นจนเกิดการรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนขาวในไบโอดีเซล และเปรียบเทียบความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากแต่ละขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล โดยน้ำมันไบโอดีเซลที่นำมาศึกษาเป็นน้ำมันเมทิลเอสเตอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะโดยจะใช้สภาวะการผลิตไบโอดีเซลของโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี โดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งมีเพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ในการศึกษาสาเหตุการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (เมทิลเอสตอร์) ในเชิงอุตสาหกรรม ซึ่งใช้สภาวะในการผลิตไบโอดีเซลเป็นแบบต่อเนื่อง ตามการทดลองข้อที่ 3.3.2.1 โดยสภาวะในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ดังนี้

(1) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการกลั่นที่สุญญากาศเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ได้รับความอนุเคราะห์น้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นจากโรงงานนิวไบโอดีเซล)

(2) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ครั้งที่ 1 โดยใช้เมธานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารละลายเมทิลเลท ($NaOCH_3$) ในอัตราส่วน 1 : 4.5 : 0.047 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 64 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

- ตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้น 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการ (กลีเซอรีน) ออก

(3) นำน้ำมันที่ได้จากขั้นตอนที่ (2) มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ครั้งที่ 2 กับเมธานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารละลายเมทิลเลท ($NaOCH_3$) ในอัตราส่วน 1 : 1.5 : 0.024 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

- ตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้น 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการออก

(4) นำน้ำมันที่ได้จากขั้นตอนที่ (3) มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ครั้งที่ 3 โดยไม่มีการเติมเมทานอล หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่ม ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

- ตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้น 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการออก

(5) น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการหยุดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยน้ำ 2 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน

(6) น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการแยกคืนเมทานอล (Methanol Recovery) ด้วยความร้อนที่ 90-100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

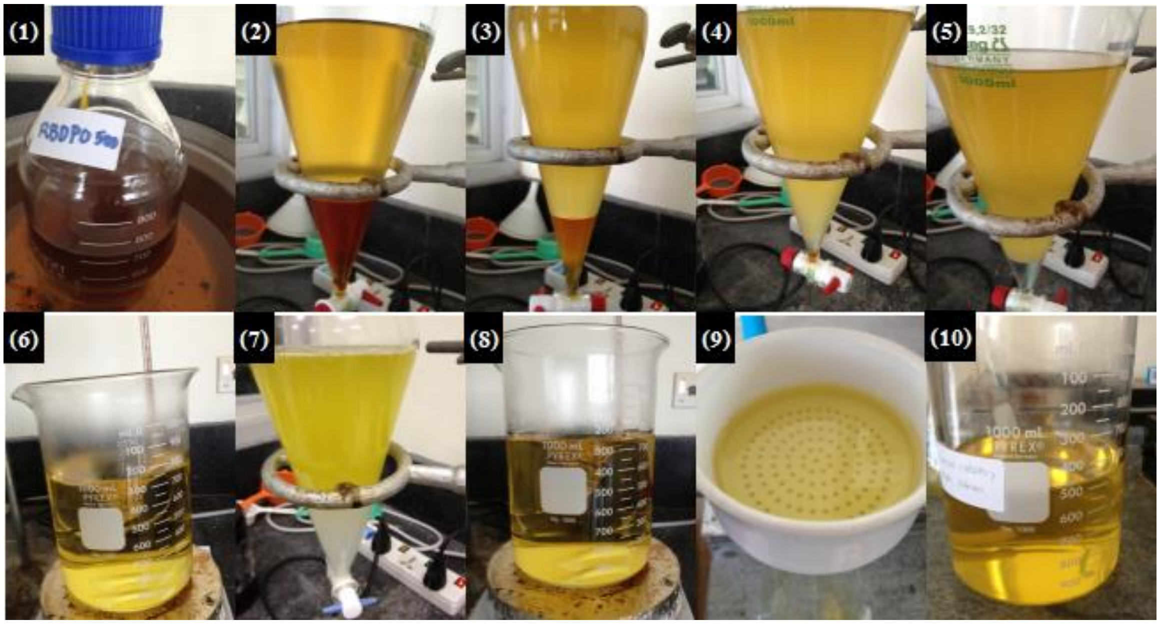
(7) น้ำมันที่ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรดซิตริกความเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของน้ำ ปริมาณ 10 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน

(8) น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มาผ่านการกำจัดน้ำ (Dehydration) โดยให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(9) กรองน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระดาษกรองขนาด 1.2 ไมครอน

(10) น้ำมันไบโอดีเซล (เมธิลเอสเตอร์)

เมื่อทำการผลิตไบโอดีเซลตามขั้นตอนข้างต้นเรียบร้อยแล้ว จะนำตัวอย่างน้ำมันที่เก็บจากแต่ละขั้นตอนมาทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเทคนิค HPLC ต่อไป



ภาพประกอบที่ 3-3 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะในห้องปฏิบัติการ

3.3.2 การศึกษาแนวทางการลดความเข้มข้น SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

การศึกษาแนวทางการลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในกระบวนการผลิตไบโอ-ดีเซลด้วยกระบวนการที่เหมาะสมและสามารถลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล โดยมีแนวทางการลดความเข้มข้นของ SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล 2 แนวทาง คือ ผู้วิจัยทำการศึกษาแนวทางการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (น้ำมันตั้งต้นของกระบวนการ

ผลิตไบโอดีเซล) ซึ่งผ่านการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการทางกายภาพในโรงงานอุตสาหกรรม ด้วยกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระและสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ ออก ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการศึกษาแนวทางการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันไบโอ-ดีเซล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันจากโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี ทั้งนี้เพื่อศึกษาขั้นตอนและกระบวนการที่เหมาะสมในการลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลได้ดี เหมาะสม และคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์มากที่สุด ดังนี้

3.3.2.1 การศึกษาแนวทางการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

การศึกษาขั้นตอนและวิธีการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์ม-บริสุทธิ์ (RBDPO) เพื่อกำจัดหรือลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันก่อนจะเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยมีกระบวนการที่น่าสนใจอยู่ 2 วิธี คือ กระบวนการดูดซับด้วยตัวดูดซับของแข็งและกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศ มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

(1) แนวทางการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง

จากงานวิจัยของ Tang (2008) และดรณี (2011) พบว่าการใช้สารดูดซับ (Adsorbent) ที่มีคุณสมบัติในการดูดซับองค์ประกอบจำพวกสเตอรอลได้ ตัวอย่างเช่น EFC250C+, Silica และ Sodium Aluminosilicate มีความสามารถในการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันและในน้ำมันไบโอดีเซลอย่างมีประสิทธิภาพ

ในการทดลองนี้ผู้วิจัยเลือกใช้ตัวดูดซับซิลิกา (Silica) 2 ชนิด คือ

- ซิลิกาชนิด Analytical Reagent grade (AR) ลักษณะเป็นผงสีขาว ราคา 4,780 บาท/กิโลกรัม
- ซิลิกาชนิด Commercial grade (C) ลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว ราคา 680 บาท/กิโลกรัม

ภาพประกอบที่ 3-4 (ก) ซิลิกา Analytical Reagent grade, (ข) ซิลิกา Commercial grade

โดยผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารดูดซับซิลิกาทั้ง 2 ชนิด คือ ศึกษาขนาดอนุภาคของสารดูดซับด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ Laser Particle Size Analyzer (LPSA) และศึกษาองค์ประกอบธาตุในสารดูดซับด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ X-ray Fluorescence (XRF) จากนั้นทำการทดลองในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับซิลิกา ก่อนน้ำมันเข้าสู่ปฏิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยมีขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

ขั้นตอนการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการดูดซับ

(1) ตัวอย่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ และควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส ด้วย hotplate

(2) เติมสารดูดซับซิลิกา AR grade [Si(AR)] ปริมาณ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน และ Commercial grade [Si(C)] ปริมาณ 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ลงในตัวอย่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

<u>การคำนวณ</u> สารดูดซับซิลิกา Commercial grade ปริมาณ 40%โดยน้ำหนักของน้ำมัน

น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 100 ส่วน ใช้ Si(C) 40 ส่วน

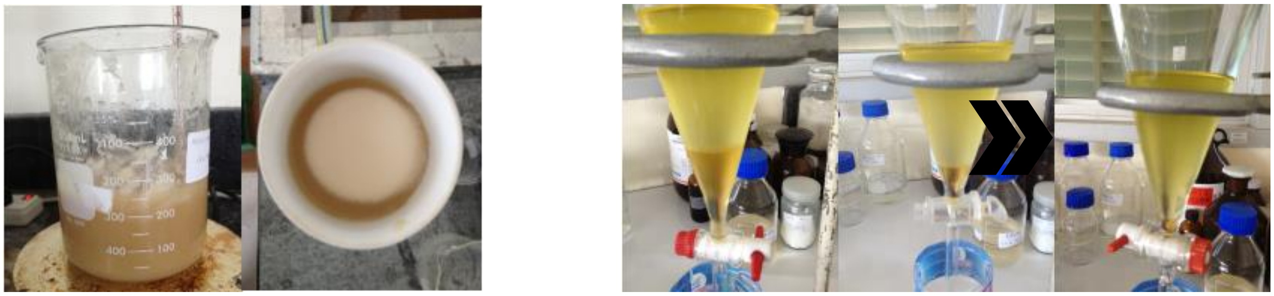
น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 500 กรัม ใช้ Si(C) $\frac{500\times40}{100}$ = 200 กรัม

(3) ตั้งกวนผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

(4) กรองตัวดูดซับออกจากตัวอย่างน้ำมันด้วยกระดาษกรอง 1.2 ไมครอน

(5) นำน้ำมันที่ผ่านการดูดซับ ไปทำการผลิตไบโอดีเซลตามกระบวนการผลิตและสภาวะในการดำเนินการของโรงงานอุตสาหกรรม

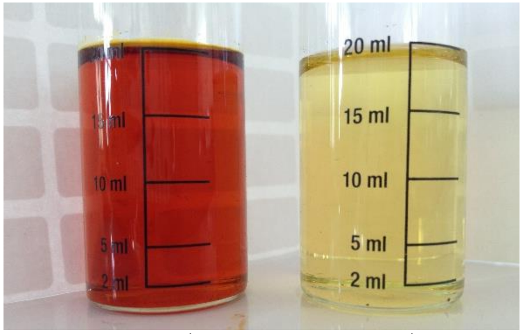
(6) วิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนต่าง ๆ ด้วยเทคนิค HPLC



ภาพประกอบที่ 3-5 ขั้นตอนการทดลองการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง

(2) แนวทางการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศ

จากงานวิจัยของ Tang (2008) พบว่ามีประสิทธิภาพในการลดปริมาณ SG ดีที่สุด โดยตัววัดสัญญาณ (Detector) ไม่สามารถตรวจวัดสัญญาณของ SG ได้ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาผลของการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบในขั้นตอนการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางกายภาพ เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระและสิ่งเจือปนอื่น ๆ ออกก่อนที่จะป้อนน้ำมันเข้าสู่กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งในกิจกรรมนี้ ผู้วิจัยทำการศึกษาความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการกลั่นในสภาวะสุญญากาศ เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ในตัวอย่างน้ำมันที่ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานนิว-ไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี



ภาพประกอบที่ 3-6 (ก) น้ำมันปาล์มดิบ (ข) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

3.3.2.2 การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การศึกษาขั้นตอนและวิธีการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรม โดยมีกระบวนการที่น่าสนใจอยู่ 2 วิธี คือ กระบวนการดูดซับด้วยตัวดูดซับของแข็ง และกระบวนการ Cold Soak Filtration มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

(1) แนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง

จากงานวิจัยของ Tang (2008) และดรณี (2011) พบว่าการใช้สารดูดซับ (Adsorbent) ที่มีคุณสมบัติที่สามารถดูดซับกับสารประเภทสเตอรอลได้ ตัวอย่างเช่น EFC250C+ ซิลิกา และโซเดียม-อะลูมิเนียมซิลิเกต สามารถลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มก่อนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอ-ริฟิเคชันและไบโอดีเซลอย่างมีประสิทธิภาพ ในการทดลองนี้ผู้วิจัยเลือกใช้สารดูดซับ คือ ซิลิกา แต่คุณสมบัติต่างกัน 2 ชนิด คือ ซิลิกาชนิด AR grade และซิลิกาชนิด Commercial grade ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการทดลองทั้งในน้ำมันไบโอดีเซล โดยมีขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

ขั้นตอนการทดลองการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง

(1) ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ และควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส ด้วย hotplate

(2) เติมสารดูดซับซิลิกา คือ Si(AR) และ Si(C) ปริมาณ 5%, 10%, 15% และ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ลงในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล

<u>การคำนวณ</u> สารดูดซับซิลิกา AR grade ปริมาณ 5%โดยน้ำหนักของน้ำมัน

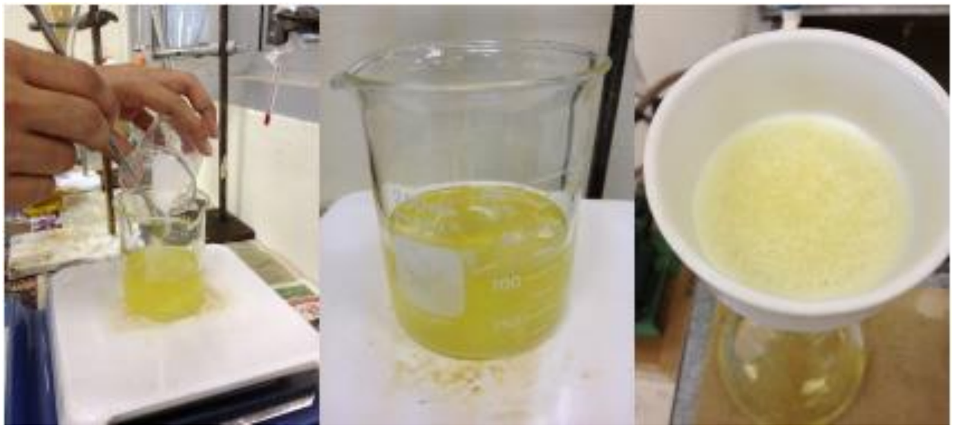
น้ำมันไบโอดีเซล 100 ส่วน ใช้ Si(AR) 5 ส่วน

น้ำมันไบโอดีเซล 100 กรัม ใช้ Si(AR) $\frac{100\times 5}{100} = 5$ กรัม

(3) ตั้งกวนผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

(4) กรองตัวดูดซับออกจากตัวอย่างน้ำมันด้วยกระดาษกรอง 1.2 ไมครอน

(5) นำน้ำมันที่ผ่านการกรองแล้วไปวิเคราะห์ด้วยวิธี HPLC



ภาพประกอบที่ 3-7 ขั้นตอนวิธีการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็งในไบโอดีเซล

(2) แนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการ Cold Soak Filtration

จากการศึกษางานวิจัยของ Tang และคณะ(2008) พบว่ากระบวนการ Cold Soak Filtration มีความสามารถลดความเข้มข้น SG ในไบโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการทดลองทั้งในน้ำมันไบโอดีเซล โดยมีขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

ขั้นตอนการทดลองการลด SG ด้วยกระบวนการ Cold Soak Filtration

(1) ตัวอย่างน้ำมันปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในขวดสกรูแคปขนาด 250 มิลลิลิตร

(2) ตั้งน้ำมันตัวอย่างที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(3) นำน้ำมันตัวอย่าง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้อุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง (โดยไม่มีการกวนหรือให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง)

(4) กรองน้ำมันด้วยกระดาษกรองขนาด 1.2 ไมครอน

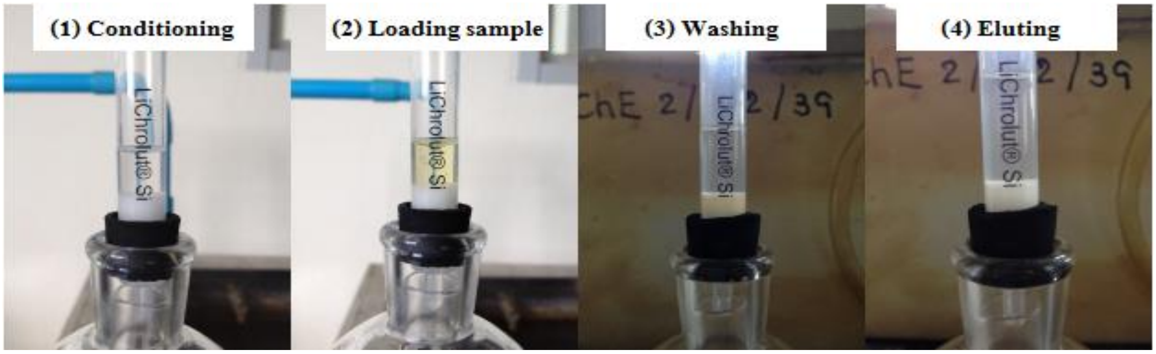
(5) นำน้ำมันที่ผ่านการกรองแล้วไปวิเคราะห์ด้วยวิธี HPLC

ภาพประกอบที่ 3-8 ขั้นตอนวิธีการ Cold Soak Filtration ในไบโอดีเซล

3.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์ ASG และ SG

3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

Solid Phase Extraction (SPE) เป็นวิธีการเตรียมสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สำหรับเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง อาศัยหลักการแบ่งละลาย (Partition) ของสารที่สนใจ (Analyte) ระหว่างของแข็ง (คือ Absorbent ที่อยู่ในแท่ง SPE) กับของเหลวหรือ Solvent ที่ใช้เป็นตัวชะ (Eluting) ซึ่งแสดงแผนภาพของการสกัดได้ดังภาพประกอบที่ 3-9



ภาพประกอบที่ 3-9 ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE (เจษฎาจารย์, 2014) ดังนี้

(1) Conditioning = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร

(2) Loading sample = น้ำมันไบโอดีเซล 1.5 กรัม

(3) Washing = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร

(4) Eluting = 9 : 1 อะซีโตน/เมทานอล 6 มิลลิลิตร

(5) ระเหยสารละลาย = 130 องศาเซลเซียส

(6) ปรับปริมาตร = คลอโรฟอร์ม 1 มิลลิลิตร

(7) ตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วย HPLC

3.4.2 เทคนิคและสภาวะการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเทคนิค HPLC-ELSD

ทดสอบ ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ กำหนดสภาวะการวิเคราะห์ผล (Sugawara และคณะ, 1999) ดังนี้

- Column : LiChrospher Si 60, 125 x 4 mm i.d.
- Detector : Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)
- Mobile Phase : Solution A: Chloroform
  Solution B: Methanol/Water (95/5 v/v)
- Time Table

Step	Time (min)	Flow rate (mL/min)	%A (Chloroform)	%B (Methanol/Water)
1	0	1	99	1
2	15	1	75	25
3	20	1	10	90
4	25	1	10	90
5	30	1	99	1

ในการเลือกใช้ Detector เป็น ELSD จำเป็นต้องกำหนดสภาวะการทดลองจากโปรแกรม PL ESL 1000 Control ซึ่งในการทดลองนี้กำหนดสภาวะการวิเคราะห์ผล เป็นดังนี้

- Evaporation temperature	:	60 องศาเซลเซียส
- Nebulizer temperature	:	30 องศาเซลเซียส
- Gas flow rate	:	1 ml/min
- Transfer line	:	30
- Autozero offset	:	0
- Time constant	:	0

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวอย่างน้ำมัน

4.1.1 ผลการศึกษาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์

การวิเคราะห์นี้ทำขึ้นเพื่อศึกษาผลจากปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งอาจมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันนั้น ๆ ที่เก็บจากกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรม (ภาพประกอบที่ 3-2) ดังนี้

- น้ำมันปาล์มดิบ (CPO) จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เป็นน้ำมันสีส้มแดง มีความหนืด และตกตะกอนเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง มีปริมาณกรดไขมันอิสระประมาณ 5 %โดยน้ำหนักน้ำมัน
- น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เป็นตัวอย่างน้ำมันที่ผ่านการกลั่นสุญญากาศเพื่อลดกรดไขมันอิสระและสิ่งเจือปนอื่น ๆ ออก น้ำมันมีความหนืด และตกตะกอนเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 0.2 %โดยน้ำหนักน้ำมัน
- น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นครั้งที่ 1 (1^{st} transesterification) เป็นน้ำมันสีเหลือง ขุ่นเล็กน้อย และมีกลีเซอรีนตกตะกอนด้านล่าง เนื่องจากเก็บตัวอย่างจากถังปฏิกรณ์ก่อนที่จะมีการไขกลีเซอรีนออก
- น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นครั้งที่ 2 (2^{nd} transesterification) ตัวอย่างน้ำมันมีลักษณะคล้ายกันกับตัวอย่างที่แล้ว
- น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นครั้งที่ 3 (3^{rd} transesterification) ตัวอย่างน้ำมันมีลักษณะคล้ายกันกับตัวอย่างที่แล้ว แต่ปริมาณกลีเซอรีนน้อย
- น้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) ลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส
- ตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล (Precipitate) เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีความหนืดสูง

โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ GC-FID เพื่อวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมัน ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ดังแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ ของน้ำมันที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรม

ที่	ตัวอย่าง	%โดยน้ำหนัก (%RSD)		
		โมโนกลีเซอไรด์	ไดกลีเซอไรด์	ไตรกลีเซอไรด์
1	1st transesterification	0.90 (0.22)	1.95 (0.06)	2.30 (1.34)
2	2nd transesterification	0.28 (0.26)	0.04 (1.50)	ไม่พบสัญญาณ
3	3rd transesterification	0.26 (0.29)	0.04 (5.39)	ไม่พบสัญญาณ
4	Biodiesel	0.32 (0.07)	0.07 (0.81)	ไม่พบสัญญาณ
5	Precipitate	0.6 (3.21)	26.55 (0.07)	0.00 (0.00)

การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันด้วยเทคนิค GC-FID ไม่เหมาะสำหรับตัวอย่างน้ำมันที่ไม่ได้ผ่านการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน คือ น้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์นั่นเอง จากผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4-1 แสดงค่าปริมาณโมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์ เป็นปริมาณ %โดยน้ำหนัก และค่าร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% Relative Standard Deviation, %RSD)

น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 กรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นโมโนกลีเซอไรด์ (MG) และไดกลีเซอไรด์ (DG) 0.90 และ 1.95 %โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่ 2.30 %โดยน้ำหนัก จากนั้นเมื่อน้ำมันผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 ไม่พบไตรกลีเซอไรด์อีก และมีส่วนประกอบของโมโนกลีเซอไรด์ 0.28 %โดยน้ำหนัก และไดกลีเซอไรด์ 0.04 %โดยน้ำหนัก ต่อมาเมื่อผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ลดลงเล็กน้อยเหลือ 0.26 %โดยน้ำหนัก และไดกลีเซอไรด์ปริมาณไม่เปลี่ยนแปลง และเมื่อน้ำมันที่ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันทั้ง 3 ขั้นตอนแล้ว น้ำมันต้องผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ คือ การหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำ การระเหยเมทานอลเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ การล้างไบโอดีเซลด้วยสารละลายกรดซิตริก และการระเหยน้ำออก มีผลทำให้ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ในน้ำมันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ยังคงไม่พบไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันโอดีเซล อาจเป็นผลมาจากน้ำที่เข้ามาในขั้นตอนการหยุดการดำเนินปฏิกิริยา เนื่องจากน้ำบางส่วนอาจทำให้ผลได้ (Yield) ลดลง ซึ่งทำให้ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ได้ทำการวิเคราะห์ตะกอนน้ำมันไบโอดีเซลที่เก็บจากถังเก็บไบโอดีเซลของโรงงานพบว่ามีปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ 0.6 %โดยน้ำหนัก ไดกลีเซอไรด์สูงถึง 26.55 %โดยน้ำหนัก ดังนั้น การเก็บน้ำมันไบโอดีเซลในถังเก็บ ทำ

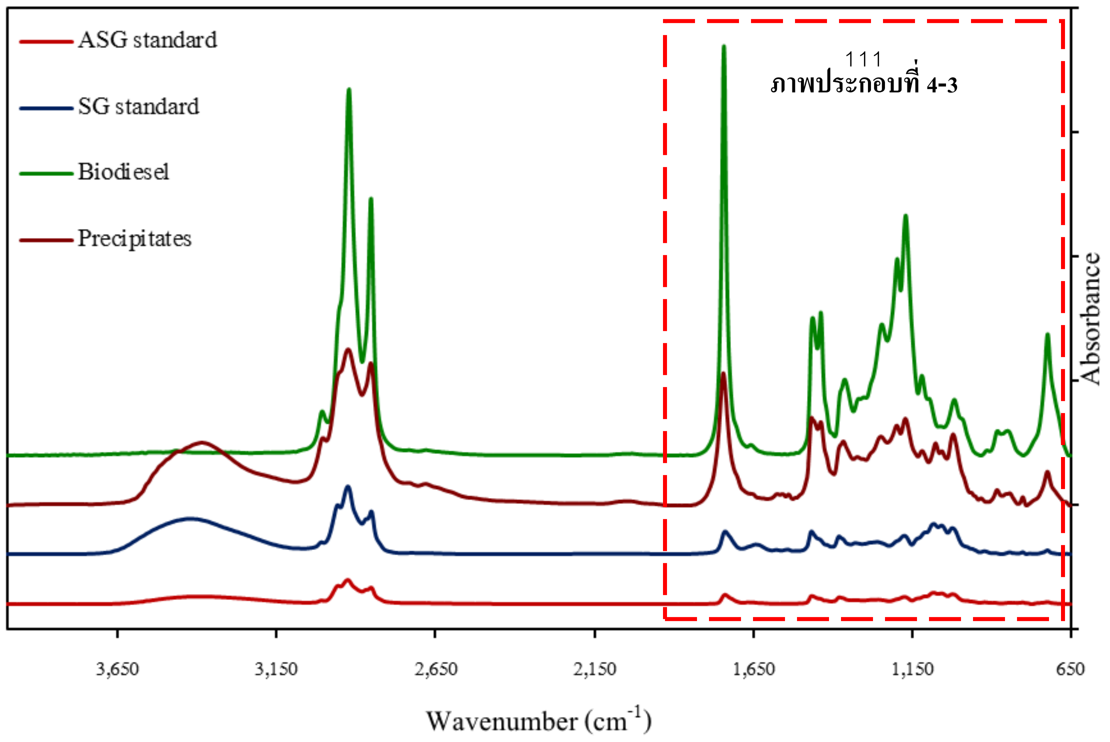
ให้โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซลเกิดการตกจมและรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนอยู่ด้านล่างของถังเก็บไบโอดีเซล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moreau และคณะ (2008) พบว่า โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ เป็นปัจจัยที่มีผลทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล

4.1.2 การศึกษาโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้ทำขึ้นเพื่อศึกษาและเปรียบเทียบโครงสร้างพันธะเคมีและหมู่ฟังก์ชั่นของตะกอนน้ำมันที่เก็บจากถังเก็บไบโอดีเซลของโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลความหนืดสูง ดังภาพประกอบที่ 4-1 น้ำมันไบโอดีเซล สารมาตรฐาน ASG และสารมาตรฐาน SG โดยทำการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ FT-IR ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เพื่อทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบพันธะเคมีและหมู่ฟังก์ชันของ ASG, SG, น้ำมันไบโอดีเซล และตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล

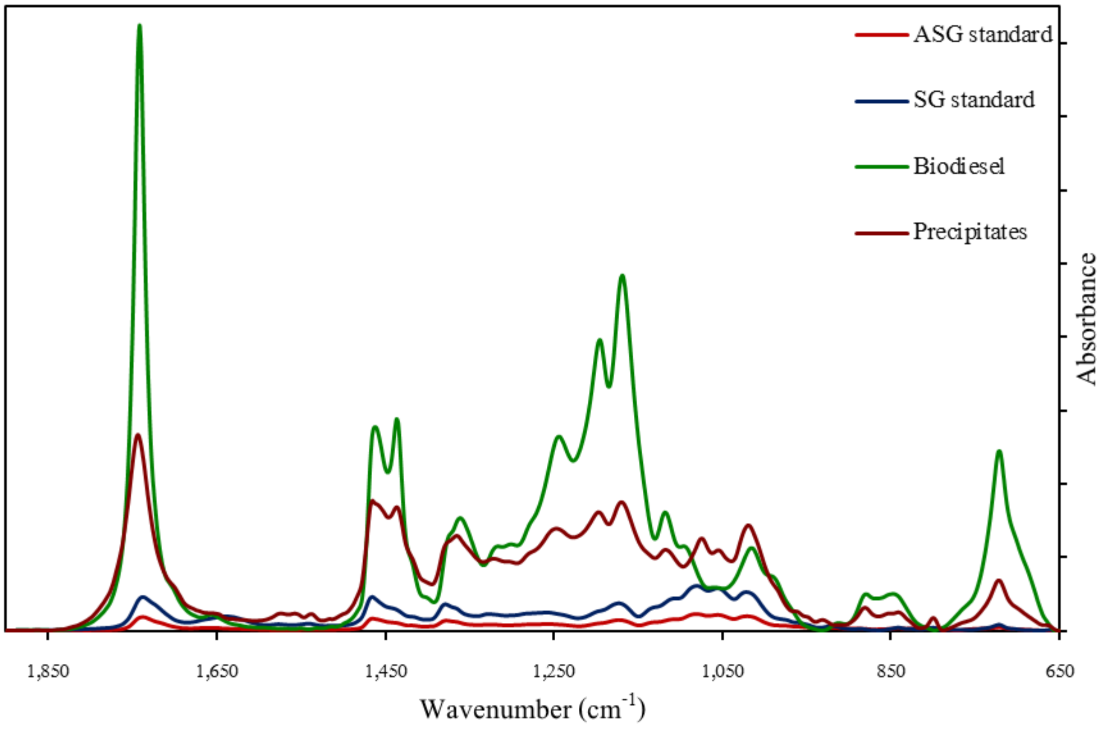
ภาพประกอบที่ 4-1 ตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล

การวิเคราะห์ตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล สารมาตรฐาน ASG และสารมาตรฐาน SG ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ FT-IR เป็นเทคนิคที่อาศัยวัดการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล ในช่วงความถี่ระหว่าง 4,000–400 เซนติเมตร$^{-1}$ ซึ่งลักษณะสเปคตรัมการดูดกลืนแสงของสารแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะโมเลกุลของสารจึงสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ที่ความถี่ต่างกันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะและน้ำหนักของอะตอมของ Functional Group ในโมเลกุลนั้น ๆ (สุกฤทธิรา, 2011)



ภาพประกอบที่ 4-2 สเปกตรัมของสารมาตรฐาน ASG, สารมาตรฐาน SG, น้ำมันไบโอดีเซล และตะกอนน้ำมันไบโอดีเซลในช่วงความถี่ 4,000-650 เซนติเมตร$^{-1}$

จากผลวิเคราะห์ดังภาพประกอบที่ 4-2 ทำการแสดงสเปกตรัมของสารตัวอย่างในช่วงความถี่ระหว่าง 4,000-650 เซนติเมตร$^{-1}$ เนื่องจากในช่วงความถี่ต่ำกว่า 650 เซนติเมตร$^{-1}$ ไม่พบพีคที่ชัดเจน และพบว่ามีแถบการดูดกลืนหรือพีคที่ความยาวคลื่นตรงกันถึง 10 จุด โดยช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 1,900-4,000 เซนติเมตร$^{-1}$ ซึ่งพีคที่ปรากฏในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวจะเป็นพันธะ Stretching จากผลการวิเคราะห์พบพีคที่เด่นชัด 2 กลุ่ม คือ พีคลักษณะกว้าง (Broad) ที่ความยาวคลื่น 3,300 เซนติเมตร$^{-1}$ ของสารมาตรฐาน ASG, สารมาตรฐาน SG และตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล แต่ไม่พบในสเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซล เป็นพีคที่แสดงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชั่น Hydroxyl (-OH) ซึ่งพีคของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลมีสัญญาณเด่นชัดที่สุด และพบกลุ่มพีคสัญญาณความเข้มปานกลางของสารตัวอย่างทั้ง 4 ชนิดที่ความยาวคลื่นประมาณ 2,950 เซนติเมตร$^{-1}$ ซึ่งแสดงหมู่ฟังก์ชั่น Alkanes ประกอบด้วย CH_3 Asymmetric Stretch, CH_2 Asymmetric Stretch, CH_3 Symmetric Stretch และ CH_2 Symmetric Stretch



ภาพประกอบที่ 4-3 สเปกตรัมของสารมาตรฐาน ASG, สารมาตรฐาน SG, น้ำมันไบโอดีเซล และตะกอนน้ำมันไบโอดีเซลในช่วงความถี่ 1,900-650 เซนติเมตร$^{-1}$

จากผลวิเคราะห์ดังภาพประกอบที่ 4-3 ทำการแสดงสเปกตรัมของสารตัวอย่างในช่วงความถี่ระหว่าง 1,900-650 เซนติเมตร$^{-1}$ จากผลการวิเคราะห์พบพีคเป็นลักษณะแคบ (Sharp) ที่บริเวณความยาวคลื่น 1,750 เซนติเมตร$^{-1}$ ของสารตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชั่น Esters [C=O Stretch] โดยเฉพาะพีคของน้ำมันไบโอดีเซลและตะกอนน้ำมันไบโอดีเซลมีความเข้มของสัญญาณสูงกว่าสารมาตรฐาน ASG และ SG ในช่วงความยาวคลื่น 1,460 เซนติเมตร$^{-1}$ พบพีคชัดเจนในสเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลและตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นกลุ่มพีคที่แสดงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชั่น Alkane ของพันธะ CH_3 และ CH_2 Bending และบริเวณความยาวคลื่น 1,073 เซนติเมตร$^{-1}$ พบพีคในสเปกตรัมของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล, สารมาตรฐาน ASG และสารมาตรฐาน SG ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน Ester พันธะ C-O-R ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่า ตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลนั้นพบการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน Hydroxyl (-OH), Alkane (CH_2, CH_3) และ Ester (C=O, C-O-R) โดยเห็นได้ว่า องค์ประกอบหลักของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล คือ ASG และ SG จากการปรากฏของพีค Hydroxyl Group (–OH) และ Ester Group (C-O-R) อีกทั้งพบว่าในตะกอนนั้นมีเมทิลเอสเตอร์ (น้ำมันไบโอดีเซล) เป็นส่วนประกอบของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลบางส่วนเช่นกัน ซึ่งสอดคล้อง

กับงานวิจัยของ Tang (2008) และ Wang (2010) พบว่า ASG และ SG เป็นส่วนประกอบหลักของตะกอนที่พบในน้ำมันไบโอดีเซล และเป็นปัจจัยที่ส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันของตะกอน นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลที่เก็บจากถังเก็บ พบ SG สูงถึง 277 ppm แต่ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR ว่า ASG และ SG เป็นส่วนประกอบในตะกอนน้ำมัน แต่ส่วนใหญ่เป็น SG อีกทั้งยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moreau และคณะ (2008) ซึ่งพบ SG ในตะกอนอยู่ถึง 68 %โดยน้ำหนัก

จากผลการวิจัยสมบัติทางกายภาพของตัวอย่างน้ำมันและตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานนิวไบโอดีเซล พบว่า ขั้นตอนการเก็บน้ำมันไบโอดีเซลในถังเก็บทำให้โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซลเกิดการตกจมและรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนอยู่ด้านล่างของถังเก็บไบโอดีเซล และองค์ประกอบหลักของตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล คือ ASG และ SG อีกทั้งเมทิลเอสเตอร์ (น้ำมันไบโอดีเซล) เป็นส่วนประกอบของตะกอนในน้ำมันไบโอ-ดีเซลบางส่วนเช่นกัน

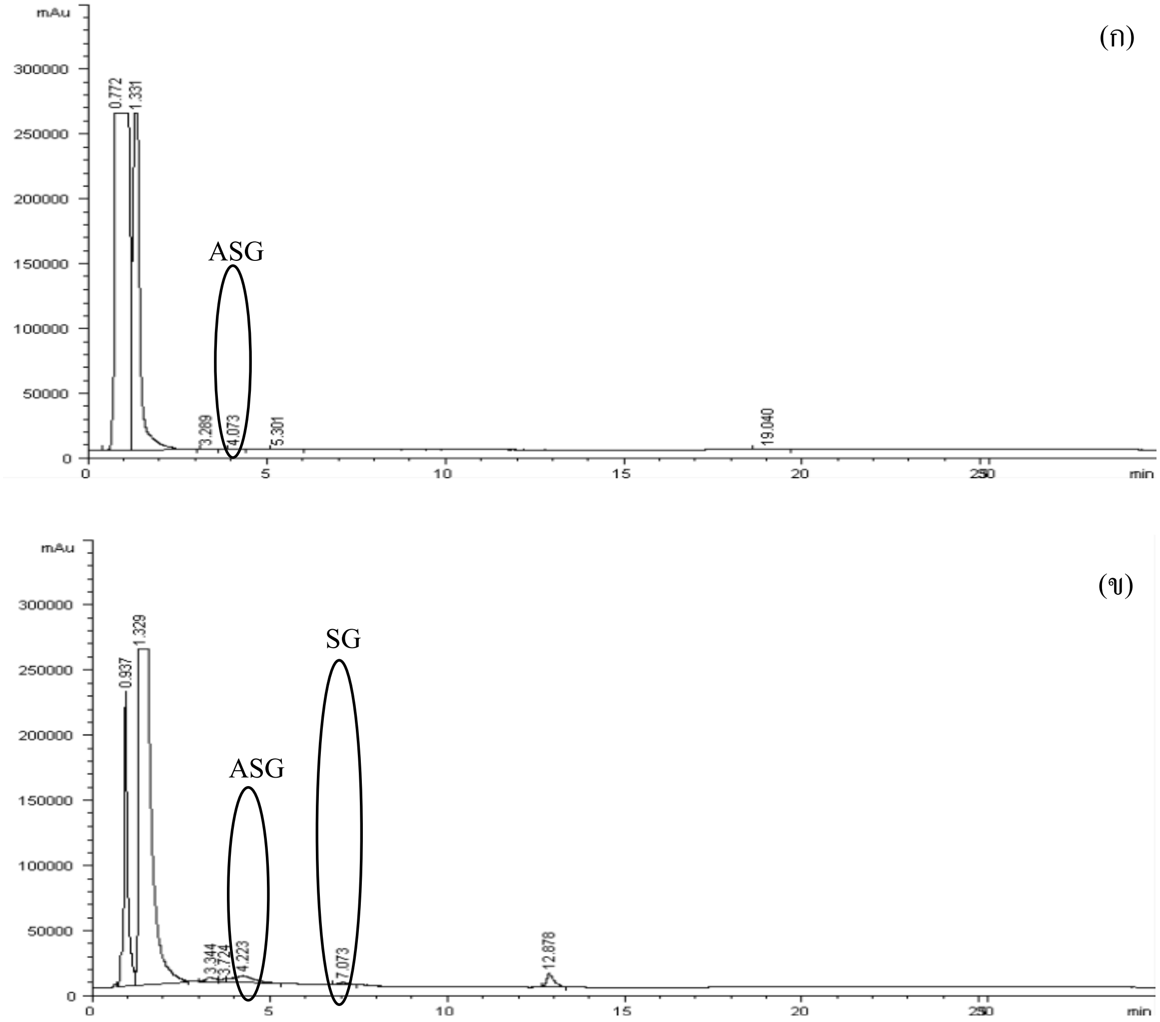
4.2 การศึกษาสาเหตุการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม

4.2.1 ศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันจากแต่ละขั้นตอนจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากโรงงานอุตสาหกรรม

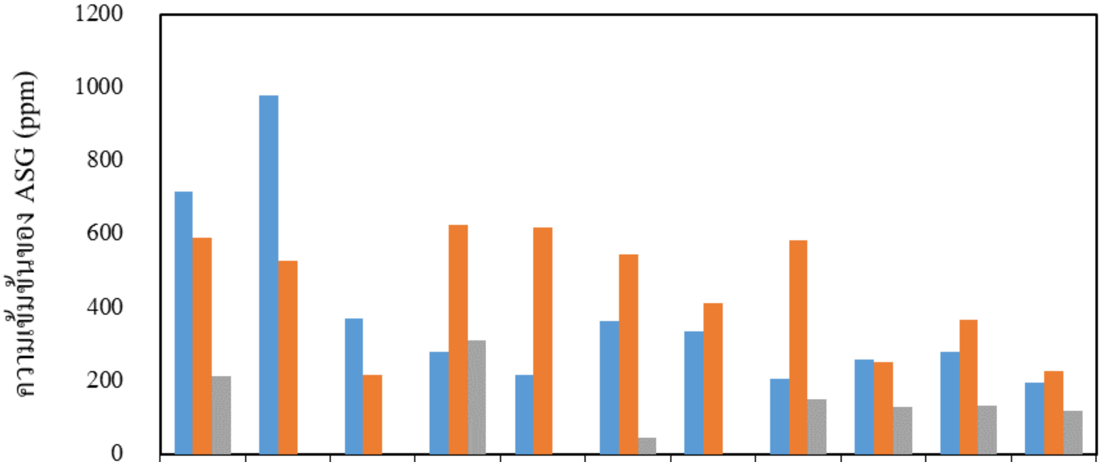
การทดลองนี้เป็นการศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันจากแต่ละขั้นตอนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลดังภาพประกอบที่ 3-2 (หน้า 37) โดยจะทำการเก็บตัวอย่างน้ำมันจากทุกขั้นตอนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล รวมทั้งทำการวิเคราะห์ตะกอนที่เก็บจากถังเก็บน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี สำหรับการ สนับสนุนตัวอย่างน้ำมันต่าง ๆ และสภาวะการดำเนินการผลิตไบโอดีเซล

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมัน ใช้ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE (เจษฎาจารย์, 2556) และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC (Sugawara และคณะ, 1999) โดยความเข้มข้นของ ASG และ SG คำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคในช่วง Retention Time (RT) ของสารนั้น (ดังแสดงในภาคผนวก ฉ) จากโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้มีค่า %RSD ของการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG เท่ากับ 9 และ 2 ตามลำดับ โดยจากการศึกษาตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรม ผลโครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง RBDPO และ 1^{st}

transesterification แสดงดังภาพประกอบที่ 4-4 และผลความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันแสดงดังภาพประกอบที่ 4-5 และ 4-6 ตามลำดับ

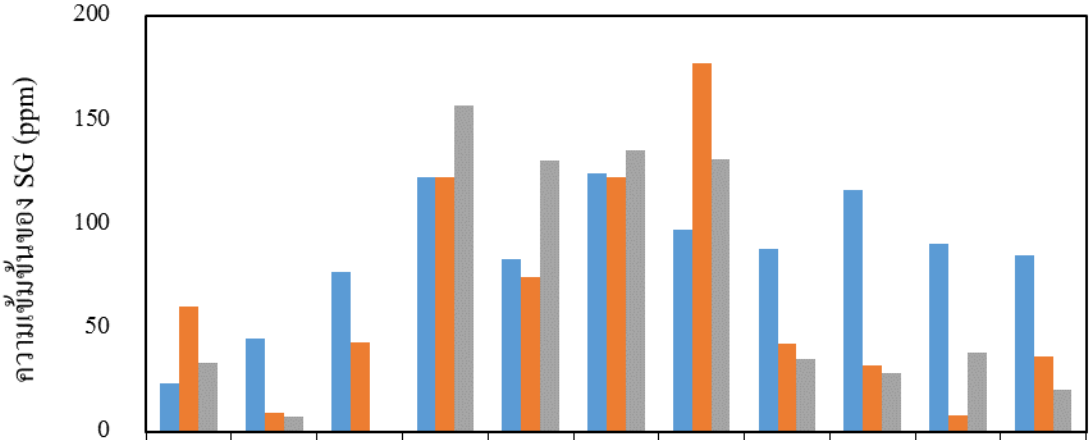


ภาพประกอบที่ 4-4 โครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน (ก) RBDPO (ข) 1st transesterification



	CPO	BPO	RBDPO	1st trans	2nd trans	3rd trans	Stop reaction	MeOH recovery	Washing	Dehydrat e	Biodiese l
26th October 2012	719	979	372	280	217	364	336	208	261	280	198
2nd February 2013	593	528	219	626	621	545	415	584	254	367	227
31th March 2013	216	0	0	313	0	47	0	153	132	134	121

ภาพประกอบที่ 4-5 ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรม



	CPO	BPO	RBDPO	1st trans	2nd trans	3rd trans	Stop reaction	MeOH recovery	Washing	Dehydrate	Biodiesel
26th October 2012	23	45	77	122	83	124	97	88	116	90	85
2nd February 2013	60	9	43	122	74	122	177	42	32	8	36
31th March 2013	33	7	0	157	130	135	131	35	28	38	20

ภาพประกอบที่ 4-6 ความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรม

จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรมที่ทำการเก็บตัวอย่าง 3 ครั้ง 26 ตุลาคม 2555, 2 กุมภาพันธ์ 2556 และ 31 มีนาคม 2556 ดังภาพประกอบที่ 4-5 ความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันแต่ละตัวอย่างแตกต่างกัน โดยในช่วงเดือนตุลาคมและกุมภาพันธ์ ซึ่งเป็นช่วงที่ฝนตกมากมีผลให้ ASG มีความเข้มข้นสูงกว่าน้ำมันช่วงเดือนมีนาคมมาก ซึ่งเป็นช่วงฤดูร้อนที่ฝนตกน้อย จากการวิเคราะห์พบ ASG ความเข้มข้นสูง ตั้งแต่น้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ (CPO) และความเข้มข้นของ ASG ลดลงมากในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) แต่เมื่อน้ำมันผ่านขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 มีผลให้ความเข้มข้นของ ASG เพิ่มขึ้น จากนั้นความเข้มข้นของ ASG ลดลงเมื่อผ่านขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 และความเข้มข้นค่อนข้างคงที่ในขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 และขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำ และความเข้มข้นของ ASG มีแนวโน้มลดลง หลังจากขั้นตอนการระเหยเมทานอลกลับไปใช้, ขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลด้วยกรด, ขั้นตอนการระเหยน้ำออก และการกรองไบโอดีเซลด้วยถุงกรองขนาด 5 และ 1 ไมครอน ตามลำดับ พบความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันไบโอดีเซลอยู่ในช่วง 120-220 ppm ทั้งนี้ในน้ำมันบางตัวอย่างที่ความเข้มข้นของ ASG เท่ากับ 0 นั้น เนื่องจากโครมาโทแกรมพบพีคของ ASG แต่พื้นที่ใต้กราฟมีค่าน้อยกว่า 28,357 mAu*s (ดังแสดงในภาคผนวก ฉ) จึงไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ได้

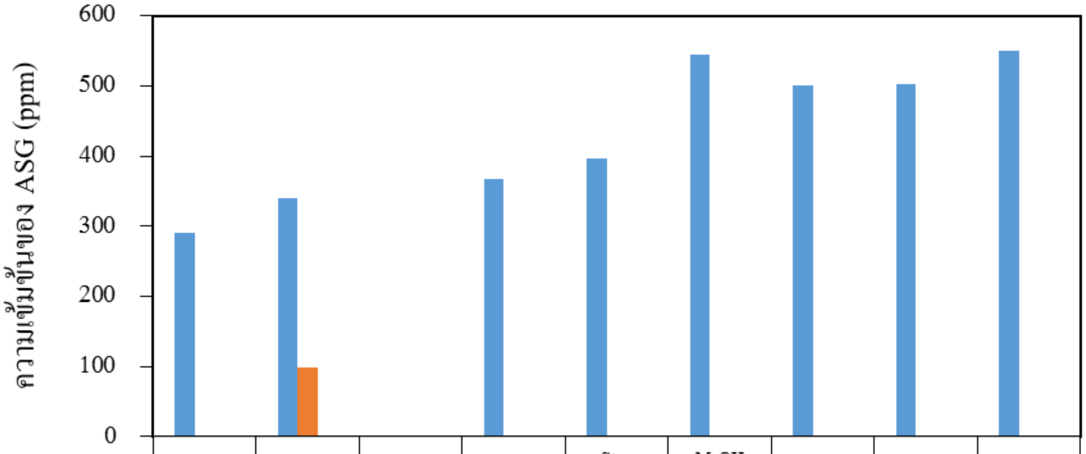
จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรมที่ทำการเก็บตัวอย่าง 3 ครั้ง 26 ตุลาคม 2555, 2 กุมภาพันธ์ 2556 และ 31 มีนาคม 2556 ดังภาพประกอบที่ 4-6 ความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันแต่ละตัวอย่างมีความแปรปรวนตามสภาพภูมิอากาศ (Seasoning) เช่นเดียวกันกับ ASG คือ ช่วงฤดูฝนพบความเข้มข้นของ SG สูงกว่าน้ำมันในช่วงฤดูร้อนที่ฝนตกน้อย จากการวิเคราะห์พบความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันตั้งแต่ตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ (CPO) และความเข้มข้นของ SG ค่อนข้างแปรปรวนทั้งในน้ำมันที่ผ่านการฟอกสี (BPO) และน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) แต่เมื่อน้ำมันผ่านขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 มีผลให้ความเข้มข้นของ SG เพิ่มสูงขึ้น จากนั้นความเข้มข้นของ SG ลดลงเมื่อผ่านขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 และความเข้มข้นของ SG เพิ่มขึ้นอีกครั้งในขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 และค่อนข้างคงที่ในน้ำมันที่ผ่านขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำ จากนั้นความเข้มข้นของ SG มีแนวโน้มลดลง หลังจากขั้นตอนการระเหยเมทานอลกลับไปใช้, ขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลด้วยกรด, ขั้นตอนการระเหยน้ำออก และการกรองไบโอดีเซล พบความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลสูงสุดเท่ากับ 85 ppm ในน้ำมันที่เก็บช่วงเดือนตุลาคมมีความเข้มข้นของ SG ซึ่งใกล้เคียงกับจากงานวิจัยของ Hoed

และคณะ (2008) ซึ่งพบ SG 55-275 ppm หากแต่น้ำมันในช่วงเดือนกุมภาพันธ์และมีนาคม พบความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลน้อยลง

ผลการวิเคราะห์ พบว่า ความเข้มข้นของ ASG และ SG มีความแปรปรวนและขึ้นอยู่กับสภาพภูมิอากาศ ปริมาณฝน (Seasoning) ซึ่งจะพบทั้ง ASG และ SG เป็นองค์ประกอบที่พบอยู่ในน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ และปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันมีผลทำให้ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเพิ่มขึ้น จากขั้นตอนการระเหยเมทานอลกลับไปใช้นั้นจากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นพบว่า SG ลดลง แต่ข้อมูลของโรงงานอุตสาหกรรมนั้น เริ่มพบตะกอนในถังปฏิกรณ์และท่อหลังจากขั้นตอนการกลั่นเมทานอล แสดงว่ากระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมไม่ได้เป็นกระบวนการแบบต่อเนื่องอย่างแท้จริง ซึ่งตะกอนในถังปฏิกรณ์อาจมีผลให้อนุภาค ASG และ SG รวมตัวกันเป็นตะกอนตกจมอย่างรวดเร็ว ทำให้ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันที่เก็บจากกระบวนการผลิตนั้นมีความคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริงไป ในปัจจุบันทางโรงงานอุตสาหกรรมมีวิธีการแก้ปัญหาตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล ด้วยวิธีการกรองหลังจากการระเหยน้ำออก ก่อนส่งน้ำมันไบโอดีเซลเข้าถังเก็บ ซึ่งสามารถลด ASG และ SG ได้ ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาที่ปลายทางและส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่อวันสูงขึ้น

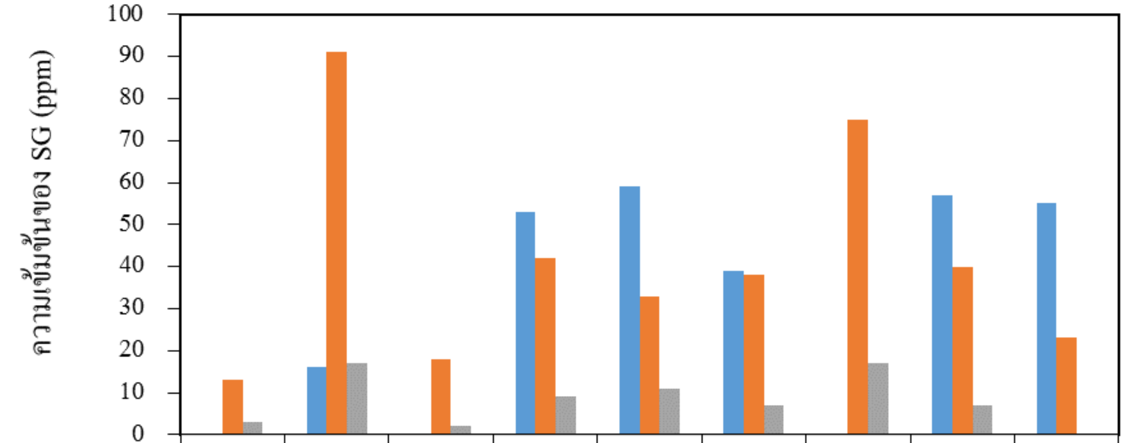
4.2.2 การศึกษาปริมาณ ASG และ SG จากน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตแบบกะ (Batch) ในห้องปฏิบัติการ

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการเกิดของ SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และปัจจัยที่ทำให้ SG มีความเข้มข้นมากขึ้นจนเกิดการรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนขาวในไบโอดีเซล และเพื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากแต่ละขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล โดยตัวอย่างน้ำมันที่ทำการศึกษาเป็นตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 4.2.1 แต่ใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) เป็นวัตถุดิบตั้งต้น และผลิตด้วยกระบวนการแบบกะในห้องปฏิบัติการ โดยขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลใช้สภาวะการผลิตไบโอดีเซลของโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี ซึ่งระบุในหัวข้อ 3.3.2.2 (หน้า 40) ทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันที่ขั้นตอนต่างๆ เพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ในการศึกษาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (เมทิลเอสเตอร์) ในเชิงอุตสาหกรรม



	RBDPO	1st trans	2nd trans	3rd trans	Stop reaction	MeOH recovery	Washing	Dehydrate	Biodiesel
18th February 2013	290	339	0	368	397	544	501	502	550
29th April 2013	0	98	0	0	0	0	0	0	0
4th June 2014	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ภาพประกอบที่ 4-7 ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันที่ผลิตโดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินงานจากโรงงานอุตสาหกรรม



	RBDPO	1st trans	2nd trans	3rd trans	Stop reaction	MeOH recovery	Washing	Dehydrate	Biodiesel
18th February 2013	0	16	0	53	59	39	0	57	55
29th April 2013	13	91	18	42	33	38	75	40	23
4th June 2014	3	17	2	9	11	7	17	7	0

ภาพประกอบที่ 4-8 ความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันที่ผลิตโดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินงานจากโรงงานอุตสาหกรรม

จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยกระบวนการแบบกะ (Batch) โดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินการจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยวัตถุดิบคือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์จากโรงงานอุตสาหกรรม มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 0.2 %โดยน้ำหนัก จากภาพประกอบที่ 4-7 พบความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันที่ทำการผลิตเมื่อวันที่ 18 กุมภาพันธ์ 2556 เท่านั้น พบ ASG 290 ppm ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นในน้ำมันที่ผ่านขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 และน้ำมันที่ผ่านขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 นั้น ASG ลดลงอีกครั้ง จากนั้นความเข้มข้นของ ASG เพิ่มขึ้นในทุกขั้นตอนการผลิตจนกระทั่งเป็นไบโอดีเซล โดยในน้ำมันที่ผลิตใน 29 เมษายน 2556 และ 4 มิถุนายน 2557 นั้นไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ได้ เนื่องจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคใน RT นั้นมีค่าต่ำเกินกว่ากราฟมาตรฐานจะคำนวณค่าความเข้มข้นออกมาได้

จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยกระบวนการแบบกะ (Batch) โดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินการจากโรงงานอุตสาหกรรม จากภาพประกอบที่ 4-8 พบความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่อน้ำมันผ่านขั้นตอนทรานสเอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 มีผลทำให้ความเข้มข้นของ SG เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับ ASG และปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 ทำให้ความเข้มข้นของ SG ลดลง และความเข้มข้นของ SG เพิ่มขึ้นอีกครั้งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 และมี SG ค่อนข้างคงที่เมื่อน้ำมันผ่านขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำและผ่านการให้ความร้อนเพื่อระเหยเมธานอลกลับไปใช้ใหม่ แต่เมื่อทำการล้างน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกรดซิตริก SG เพิ่มขึ้น จากนั้นทำการระเหยน้ำออกจากน้ำมันด้วยการให้ความร้อนทำให้ความเข้มข้นของ และความเข้มข้นของ SG เพิ่มขึ้นอีกครั้งหลังผ่านขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลด้วยกรดซิตริก ในการระเหยน้ำออกจากไบโอดีเซล และขั้นตอนการกรองน้ำมันไบโอดีเซลก่อนเข้าถังเก็บด้วยกระดาษกรองขนาด 1.2 ไมครอน ทำให้ความเข้มข้นของ SG ลดลง

ตารางที่ 4-2 ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมัน (เพิ่มเติม)

		ASG	SG
1	น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1	0	17
2	น้ำมันที่ทำการไขกลีเซอรีนออก	0	3
3	น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2	0	2

ผู้วิจัยพบว่าการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันมีตั้งแต่เป็นวัตถุดิบ และมีค่าสูงขึ้นเมื่อน้ำมันผ่านกระบวนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 โดยไม่ได้ไขกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา จากนั้นน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 มีผลทำให้ความเข้มข้นของ SG ลดลง ผู้วิจัยจึงทำการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG และ SG ของน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 และทำการไขกลีเซอรีนออกจากน้ำมันเพิ่มเติม ดังตารางที่ 4-2 พบว่าความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันที่ไขกลีเซอรีนออกนั้นลดลงมาก อาจเนื่องจาก SG หลุดออกจากเฟสเอสเตอร์ไปกับเฟสกลีเซอรีนซึ่งมีความเป็นขั้วมากกว่า แต่ยังคงพบความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันตลอดกระบวนการผลิต และสุดท้ายน้ำมันไบโอดีเซลยังคงพบ SG ประมาณ 23 ppm ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ใกล้เคียงกับในน้ำมันไบโอดีเซลที่เก็บจากโรงงานอุตสาหกรรม แต่ตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตแบบกะไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ได้ เนื่องจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคใน RT นั้นมีค่าต่ำเกินกว่ากราฟมาตรฐานจะคำนวณค่าความเข้มข้นออกมาได้

จากการศึกษาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม พบว่าความเข้มข้นของ ASG และ SG มีความแปรปรวนและขึ้นอยู่กับสภาพภูมิอากาศ ปริมาณฝน (Seasoning) ซึ่งจะพบทั้ง ASG และ SG เป็นองค์ประกอบที่พบอยู่ในน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ และปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันส่งผลให้ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเพิ่มขึ้น เมื่อทำการไขส่วนที่ไม่ต้องการออก (กลีเซอรีน) พบว่า ASG และ SG บางส่วนหลุดติดไปกับเฟสกลีเซอรีน เนื่องจากมีความเป็นขั้วใกล้เคียงกัน ถึงแม้ว่าน้ำมันผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลทำให้ความเข้มข้นของ ASG และ SG ลดลง แต่ในน้ำมันไบโอดีเซลยังคงพบ ASG และ SG อยู่ ดังนั้นการศึกษาแนวทางการลด SG ในกระบวนการผลิต ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาแนวทางการลด SG ทั้งในน้ำมันตั้งต้นก่อนเข้ากระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน คือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) และในผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิต คือ น้ำมันไบโอดีเซล

4.3 การศึกษาแนวทางการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

จากผลการศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันจากแต่ละขั้นตอน ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากโรงงานอุตสาหกรรมในหัวข้อที่ 4.1.1 ซึ่งพบ ASG และ SG ตั้งแต่วัตถุดิบ เมื่อผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ความเข้มข้นของ ASG และ SG เพิ่มสูงขึ้น และยังคงพบในไบโอดีเซลในปริมาณที่สูงพอควร ดังนั้น ผู้วิจัยจึงมีแนวทางการลด SG ในไบโอดีเซล 2 แนวทาง โดยผู้วิจัยได้ทำการทดลองทั้งในวัตถุดิบ คือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ซึ่งผ่านการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบผ่านกระบวนการทางกายภาพ ด้วยการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 275 องศา-

เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระและสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ ออกจากน้ำมัน และน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิต เพื่อให้ทราบถึงสภาวะในการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสมและคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์

4.3.1 การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

การทดลองนี้ทำขึ้นเพื่อศึกษาขั้นตอนและวิธีการลด SG ในน้ำมันตั้งต้น เพื่อทำการกำจัดหรือลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันก่อนจะเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยมีกระบวนการที่น่าสนใจอยู่ 2 วิธี คือ กระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง และกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศ มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

(1) การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยสารดูดซับของแข็ง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาแนวทางการลด SG ด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง ซึ่งในงานวิจัยของ Haupt (2009), Tang (2010) และ ดรณี (2011) ได้มีการศึกษาการลด SG ในไบโอดีเซลด้วยกระบวนการดูดซับเช่นกัน ในงานวิจัยนี้ใช้สารดูดซับซิลิกา เพื่อดักจับองค์ประกอบ-สเตอรอลในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง โดยใช้ Sep-Pak ซึ่งภายใน Cartridge บรรจุด้วยซิลิกา อีกทั้งในงานวิจัยของคุณดรณีได้มีการศึกษาแนวทางการลด SG ด้วยการใช้สารดูดซับซิลิกา ซึ่งซิลิกามีความสามารถในการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาความสามารถในการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยซิลิกา 2 ชนิด คือ AR grade และ Commercial grade โดยผู้วิจัยได้มีการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารดูดซับซิลิกาทั้ง 2 ชนิดเพิ่มเติม เพื่อที่จะได้เปรียบเทียบข้อเด่น-ข้อด้อยของซิลิกาแต่ละชนิดได้อย่างถูกต้อง, เปรียบเทียบประสิทธิภาพความสามารถในการลด SG และความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไปได้

ผลการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารดูดซับซิลิกา

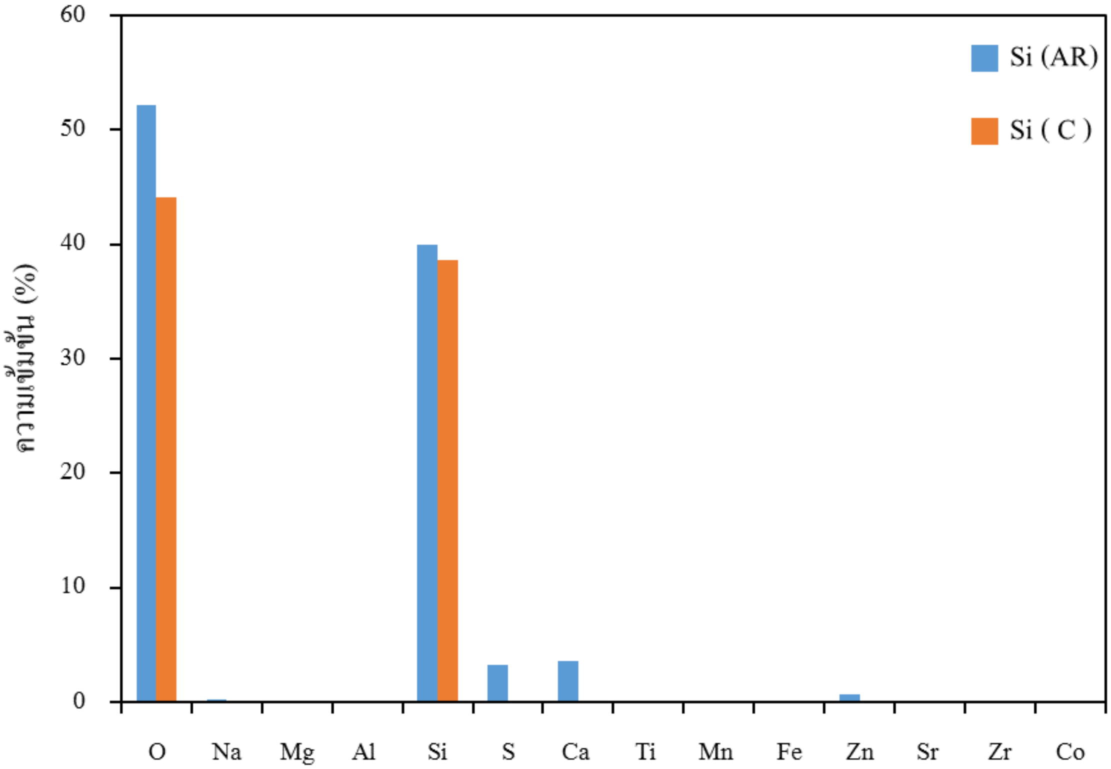
การทดลองนี้ทำขึ้นเพื่อศึกษาคุณสมบัติของสารดูดซับซิลิกาทั้งชนิด AR grade และ Commercial grade โดยการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพใช้การทดสอบขนาดอนุภาคของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด ด้วยเครื่องมือ LPSA และการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีนั้น ทางผู้วิจัยได้เลือกใช้การทดสอบด้วย

เทคนิคการวิเคราะห์ XRF เพื่อศึกษาชนิดและปริมาณธาตุในสารดูดซับ ซึ่งทำการทดสอบโดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ แสดงผลการศึกษาดังตารางที่ 4-3 พบว่าซิลิกา AR grade มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า Commercial grade มาก ซึ่งอาจมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับองค์ประกอบสเตอรอลในน้ำมันได้

ตารางที่ 4-3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารดูดซับซิลิกา

ชนิด	ซิลิกา (AR grade)	ซิลิกา (Commercial grade)
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมครอน)	633.5	26.76

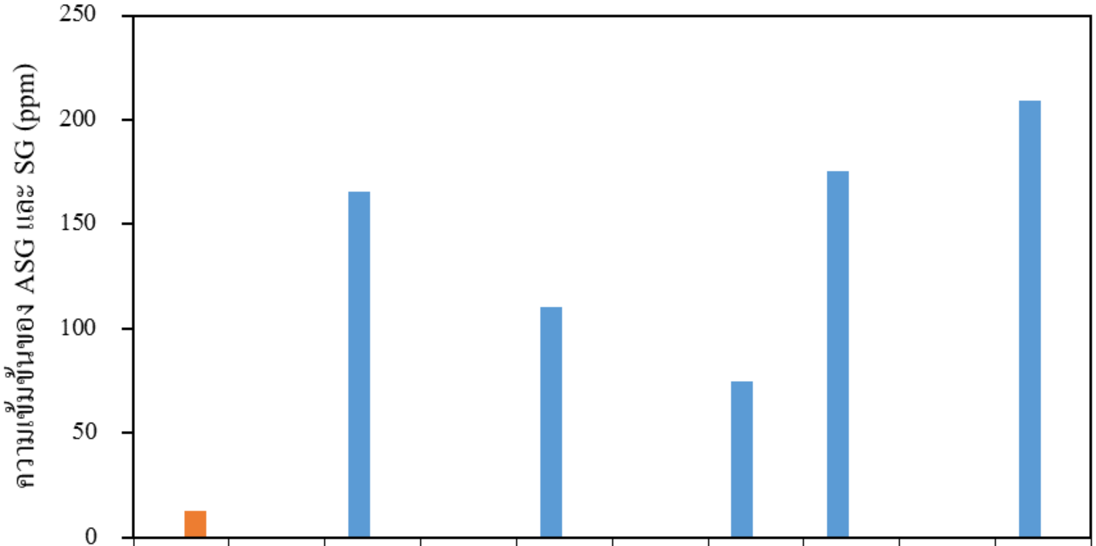
จากผลการศึกษาชนิดและปริมาณของธาตุในสารดูดซับซิลิกาด้วยเทคนิค XRF พบว่า ตัวดูดซับซิลิกาทั้ง 2 ชนิด พบว่า ตัวดูดซับซิลิกา AR grade ประกอบด้วยธาตุออกซิเจน 52.2%, ซิลิกอน 40%, ซัลเฟอร์ 3.2%, แคลเซียม 3.5%, สังกะสี 0.7% และธาตุอื่น ๆ ในปริมาณเล็กน้อย ส่วนการศึกษาสารดูดซับซิลิกา Commercial grade ประกอบด้วยธาตุออกซิเจน 44.2%, ซิลิกอน 38.6%, ซัลเฟอร์ 0.06%, แคลเซียม 0.014 %, อะลูมิเนียม 0.048% และธาตุอื่น ๆ ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งพบปริมาณธาตุซิลิกอน (Si) ในสารดูดซับซิลิกาทั้งชนิด AR grade และ Commercial grade ในปริมาณใกล้เคียงกัน ผลการศึกษาด้วยเทคนิควิเคราะห์ XRF แสดงในภาพประกอบที่ 4-9



ภาพประกอบที่ 4-9 ผลการศึกษาองค์ประกอบของธาตุในสารดูดซับซิลิกาชนิด AR grade และ Commercial grade ด้วยเทคนิค XRF

ผลการศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยสารดูดซับของแข็ง

จากการศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ก่อนที่จะเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ด้วยวิธีการใช้สารดูดซับซิลิกาเพื่อดักจับองค์ประกอบสเตอรอลในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ในการทดลองนี้ ผู้วิจัยมีการปรับปริมาณสารดูดซับซิลิกา AR grade ปริมาณ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน และ Commercial grade ปริมาณ 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนักของน้ำมัน เติมลงในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ และกวนผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 30 นาที ทำการกรองซิลิกาออกจากน้ำมันตั้งต้น และนำน้ำมันที่ผ่านการดูดซับไปผลิตเป็นไบโอดีเซลตามสภาวะการดำเนินของโรงงานอุตสาหกรรม จากนั้นทำการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการผลิตด้วยเทคนิค HPLC เพื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของ ASG และ SG ในขั้นตอนกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับซิลิกา

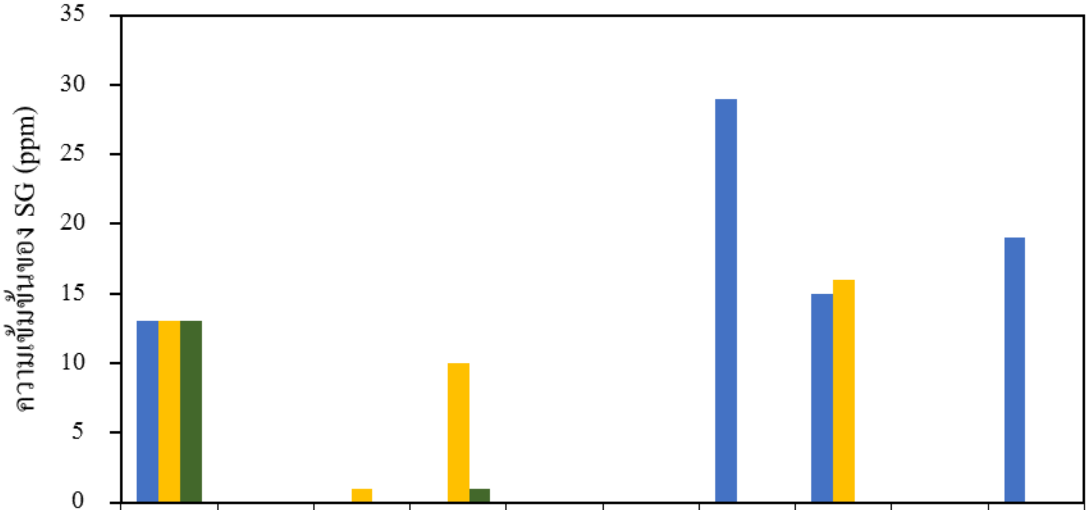


	RBDPO	RBDPO treat	1st trans	2nd trans	3rd trans	Stop reaction	MeOH recovery	Washing	Dehydrate	Biodiesel
ASG	0	0	166	0	111	0	75	176	0	209
SG	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ภาพประกอบที่ 4-10 ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกาชนิด AR grade

จากการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ของตัวอย่างน้ำมันในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล จากภาพประกอบที่ 4-10 โดยน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) พบความเข้มข้นของ SG 13 ppm หลังจากนั้นทำการดูดซับสารประกอบจำพวกสเตอรอลในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยตัวดูดซับซิลิกา AR grade ปริมาณ 20 %โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ไม่สามารถตรวจวัดสัญญาณพีคความเข้มข้นของทั้ง ASG และ SG ได้ แต่เมื่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 ทำให้ความเข้มข้นของ ASG เพิ่มเป็น 166 ppm และเมื่อผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ได้ เนื่องจากพื้นที่ใต้กราฟต่ำเกินไป ต่อมาเมื่อผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 3 ความเข้มข้นของ ASG กลับเพิ่มสูงขึ้นอีกครั้งเป็น 111 ppm และไม่พบความเข้มข้นของ ASG ได้ในตัวอย่างน้ำมันที่ผ่านขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำ ในขั้นตอนการระเหยเมทานอล-กลับไปใช้ใหม่ และการล้างไบโอดีเซลด้วยกรดซิตริก พบความเข้มข้นของ ASG เท่ากับ 75 ppm และ 176 ppm ตามลำดับ ส่วนในน้ำมันที่ผ่านการกลั่นเพื่อกำจัดน้ำออกจากน้ำมันนั้นไม่พบ ASG อยู่ แต่ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการกรองกลับมี ASG เท่ากับ 209 ppm ส่วนความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันตลอดกระบวนการนี้

ไม่สามารถพบพีคของ SG ในโครมาโทรแกรมจากผลการวิเคราะห์เลย เนื่องจากซิลิกา AR grade มีพื้นที่ผิวและขนาดเฉลี่ยของอนุภาคใหญ่ ซึ่งสามารถดักจับหรือดูดซับองค์ประกอบของ SG ได้ดี คือ หมู่ออกไซด์ของซิลิกา (-O-) สามารถจับกับหมู่ไฮดรอกซิลของ SG (-OH) ได้ดีกว่า ASG เนื่องจากโครงสร้างของ ASG จะประกอบไปด้วยพันธะเอสเตอร์ระหว่างหมู่ของน้ำตาลกับกรดไขมันสายโซ่ยาว (ดังภาพประกอบที่ 2-5)



	RBDPO	RBDPO treat	1st trans	2nd trans	3rd trans	Stop reaction	MeOH recovery	Washing	Dehydrate	Biodiesel
C 20%wt	13	0	0	0	0	0	29	15	0	19
C 30%wt	13	0	1	10	0	0	0	16	0	0
C 40%wt	13	0	0	1	0	0	0	0	0	0

ภาพประกอบที่ 4-11 ความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกาชนิด Commercial grade

จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลที่อ้างอิงสภาวะดำเนินการจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยมีการเติมสารดูดซับซิลิกา Commercial grade ลงในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ก่อนจะป้อนน้ำมันเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้น ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ออกมาได้ทุกตัวอย่างน้ำมันในกระบวนการผลิต เนื่องจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคที่ RT ของ ASG มีค่าต่ำกว่าขอบเขตของกราฟมาตรฐาน จึงไม่ได้รายงานผลความเข้มข้นของ ASG ในภาพประกอบที่ 4-11 พบว่า น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกา Commercial grade ในทุกความเข้มข้นของสารดูดซับ คือ 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนักของน้ำมัน เครื่องมือวิเคราะห์ไม่สามารถตรวจพบความเข้มข้นของ SG ได้ และปริมาณสารดูดซับที่เหมาะสมและ

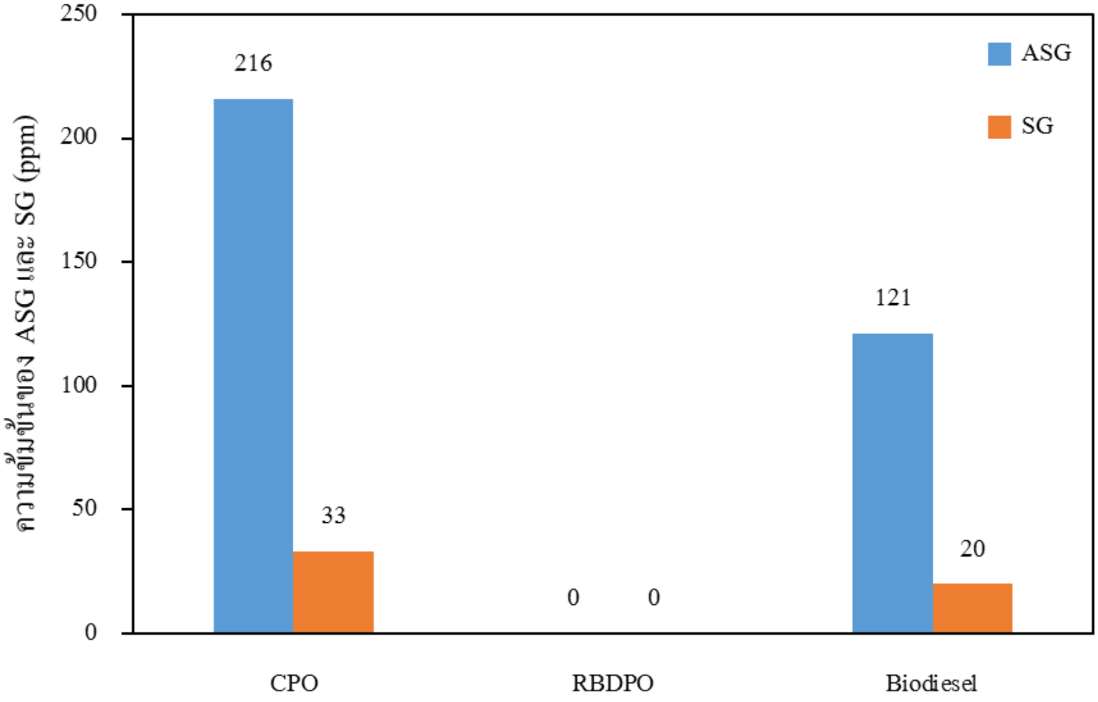
มีประสิทธิภาพในการลดความเข้มข้นของ SG ได้ตลอดกระบวนการผลิต คือ สารดูดซับซิลิกา Commercial grade ปริมาณ 40% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันเกือบทุกขั้นตอนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้ โดยจะพบ SG ความเข้มข้นเพียง 2 ppm ในตัวอย่างน้ำมันหลังขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 เท่านั้น จากนั้นในตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนต่อมาจนกระทั่งผลิตเสร็จสิ้นเป็นน้ำมันไบโอดีเซลก็ไม่พบ ASG และSG ในน้ำมันอื่น ๆ แต่อย่างใด

ถึงแม้ว่าการศึกษาปริมาณสารดูดซับซิลิกาที่เติมลงในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ทั้ง 20% และ 30% โดยน้ำหนัก จะไม่พบความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านการดูดซับนั้นเช่นกัน แต่ตัวอย่างน้ำมันในขั้นตอนการผลิตที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกา 20%โดยน้ำหนัก พบ SG ในตัวอย่างน้ำมันที่ผ่านการกลั่นเพื่อระเหยเมทานอลกลับไปใช้ใหม่ การล้างไบโอดีเซล และน้ำมันไบโอ-ดีเซลในความเข้มข้นสูง ในส่วนของตัวอย่างน้ำมันในขั้นตอนการผลิตที่ผ่านการใช้สารดูดซับซิลิกา 30%โดยน้ำหนัก ในตัวอย่างน้ำมันหลังจากผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 หลังจากผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 2 และตัวอย่างน้ำมันที่ผ่านขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลด้วยกรดซิตริกยังคงตรวจพบ SG ความเข้มข้นสูงในตัวอย่างน้ำมันอยู่ ดังนั้น หากเลือกใช้ซิลิกาที่ความเข้มข้นดังกล่าว อาจเกิดตะกอนขาวตกค้างอยู่ภายในถังปฏิกรณ์หรือท่อภายในกระบวนการผลิตไบโอ-ดีเซลในเชิงอุตสาหกรรมได้ เนื่องจากเป็นกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องได้

(2) การศึกษาแนวทางการลดปริมาณ SG ในน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศ

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบในเชิงอุตสาหกรรมนั้น หลังจากขั้นตอนการสกัดน้ำมันปาล์มแล้ว ขั้นตอนที่สำคัญและมีผลต่อกระบวนการผลิต คือ ขั้นตอนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ เช่น กรดไขมันอิสระ สี ยางเหนียว น้ำ ออกจากน้ำมันปาล์มดิบก่อนจะเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โรงงานมักจะนิยมใช้กระบวนการทาง-กายภาพในการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบมากกว่ากระบวนการทางเคมี โดยจะทำการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง จะได้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่จะเป็นน้ำมันตั้งต้นในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป เนื่องจากผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาผลของความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมัน จากกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศ อีกทั้งงานวิจัยของ Tang และคณะ (2010) พบว่าการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศสามารถกำจัด SG ออกจากน้ำมันได้ดีที่สุด ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาและวิเคราะห์น้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

(น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการกลั่น) และน้ำมันไบโอดีเซลจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากโรงงานอุตสาหกรรม



ภาพประกอบที่ 4-12 ความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

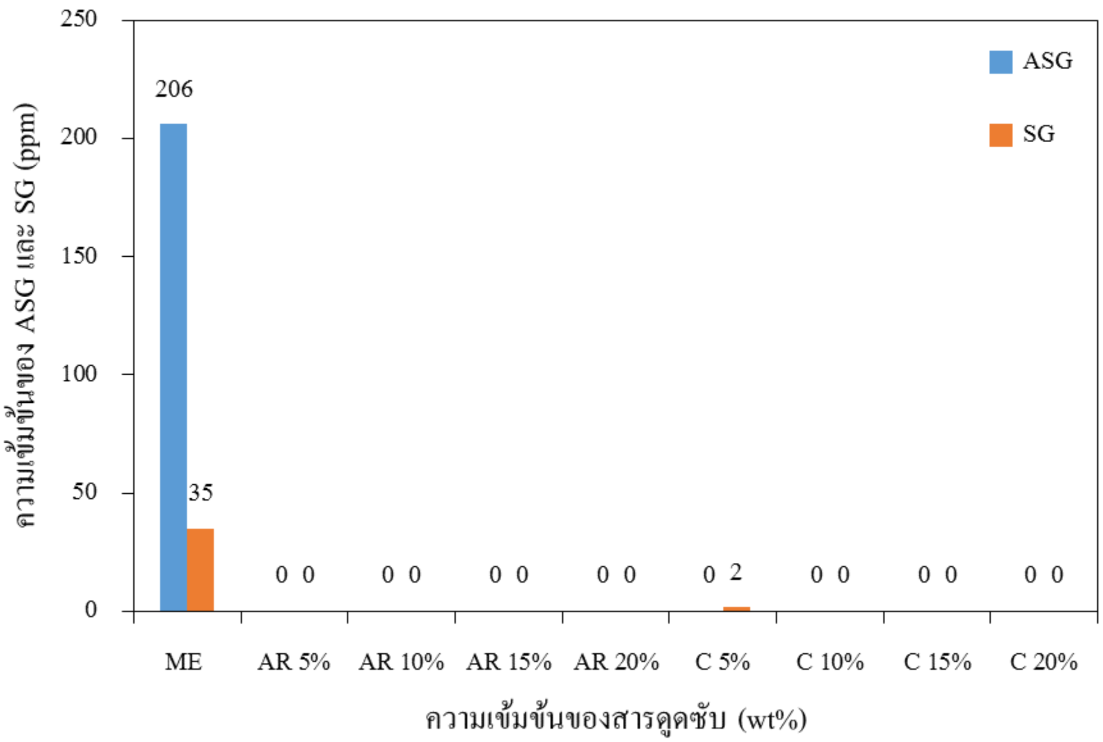
จากการศึกษาและวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันข้างต้น พบว่า น้ำมันปาล์มดิบในสภาวะเริ่มต้นพบความเข้มข้นของ ASG และ SG อยู่ถึง 216 ppm และ 33 ppm ตามลำดับ แต่เมื่อทำการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบในสภาวะสุญญากาศด้วยความร้อนสูง ส่งผลให้ไม่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมัน เนื่องจากกระบวนการกลั่นสามารถกำจัด SG ออกจากน้ำมันได้หรือมีปนเปื้อนอยู่ในน้ำมันในความเข้มข้นที่น้อยมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้ แต่หลังจากป้อนน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ไม่พบทั้ง ASG และ SG เข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแล้ว ในน้ำมันไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตยังคงพบ ASG และ SG เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันไบโอดีเซลปริมาณ 121 ppm และ 20 ppm ตามลำดับ ซึ่งอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน หรือขั้นตอนอื่น ๆ ในกระบวนการผลิตได้ ดังนั้น การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันตั้งต้นของกระบวนการผลิต จึงเป็นแนวทางที่ยากต่อการควบคุมและไม่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจาก ASG และ SG ในน้ำมันปาล์มตลอดปีมีความแปรปรวนไปตามสภาพอากาศและอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม

4.3.2 การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้ทำขึ้นเพื่อศึกษาขั้นตอนและวิธีการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซล เพื่อทำการกำจัดหรือลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล ก่อนจะจำหน่ายออกสู่ตลาดและผู้บริโภค โดยมีกระบวนการที่น่าสนใจอยู่ 2 วิธี คือ กระบวนการดูดซับด้วยตัวดูดซับของแข็ง และกระบวนการ Cold Soak Filtration มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

(1) การศึกษาแนวทางการปริมาณ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยสารดูดซับของแข็ง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาแนวทางการลด SG ด้วยกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับของแข็ง คือ ซิลิกา เพื่อดักจับองค์ประกอบสเตอรอลทั้งในน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง โดยใช้ Sep-Pak ซึ่งภายใน Cartridge บรรจุด้วยซิลิกา อีกทั้งในงานวิจัยของคุณดรณี (2011) ได้มีการศึกษาแนวทางการลด SG ด้วยการใช้ตัวดูดซับซิลิกา ซึ่งซิลิกามีความสามารถในการลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาความสามารถในการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยซิลิกา 2 ชนิด คือ AR grade และ Commercial grade เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพความสามารถในการลด SG และความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไปได้

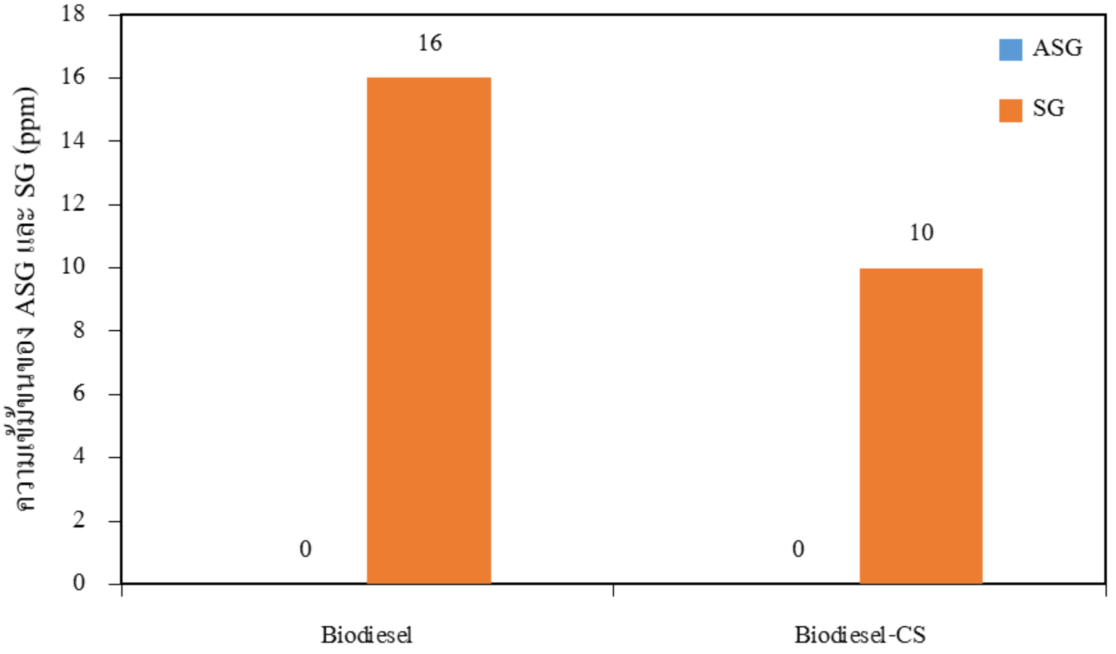


ภาพประกอบที่ 4-13 ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลผ่านกระบวนการดูดซับด้วยสารดูดซับซิลิกา

จากการศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยสารดูดซับซิลิกาทั้งชนิด AR grade และ Commercial grade เพื่อลดปริมาณ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล มีการทดลองปรับปริมาณซิลิกาที่เติมลงในไบโอดีเซลเป็น 5%, 10%, 15% และ 20%โดยน้ำหนักของน้ำมัน จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการดูดซับด้วยซิลิกา ดังภาพประกอบที่ 4-13 พบว่า ซิลิกาชนิด AR grade มีความสามารถในการลด SG ได้ดีกว่า Commercial grade คือ ปริมาณ 5%โดยน้ำหนักของน้ำมัน สามารถลด ASG และ SG จนไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นได้ ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกา AR grade มีขนาดอนุภาคเล็ก และพื้นที่ผิวใหญ่กว่า Commercial grade จากผลการทดลองตารางที่ 4-3 ซึ่งมีผลให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดการประกอบจำพวกสเตอรอลได้ดีกว่าซิลิกาชนิด Commercial grade โดยซิลิกาชนิด Commercial grade มีความสามารถในการลด SG ได้ดีที่สุดคือ 10%โดยน้ำหนักของน้ำมัน แต่เนื่องจากราคาซิลิกา AR grade สูงกว่า Commercial grade การเลือกใช้ซิลิกาชนิด Commercial grade จึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่า

(2) การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการ Cold Soak Filtration

การทดลองนี้เป็นการศึกษาแนวทางการลด SG ด้วยกระบวนการ Cold Soak Filtration ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความเย็น เพื่อทำให้เกิดผลึกของตะกอนในน้ำมันโดยสมบูรณ์ แล้วทำการกรองแยกตะกอนนั้นออก วิธีการนี้เดิมทีใช้ในการทดสอบมาตรฐาน ASTM D7501 เพื่อวัดปริมาณสารปนเปื้อนในน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่ง Tang และคณะ (2010) ได้มีการนำวิธีการนี้มาประยุกต์ใช้ เพื่อลดความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล



ภาพประกอบที่ 4-14 ความเข้มข้นของ ASG และ SG ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการ Cold Soak Filtration

จากการทดลองใช้กระบวนการ Cold Soak Filtration โดยการนำน้ำมันไบโอดีเซลไปวางในที่อุณหภูมิต่ำ (4 องศาเซลเซียส) เพื่อให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ และนำออกมาตั้งในที่อุณหภูมิห้องจนนั้นอิ่มตัว จากนั้นจึงกรองตะกอนออกจากน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระดาษกรองขนาด 1.2 ไมครอน ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ดังภาพประกอบที่ 4-14 พบว่า น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการ Cold Soak Filtration มีความเข้มข้นของ ASG และ SG ลดลงเล็กน้อยเท่ากับ 10 ppm จากเดิมเริ่มต้นน้ำมันไบโอดีเซลมีความเข้มข้นของ SG เท่ากับ 16 ppm ซึ่งสอดคล้องการศึกษาของ Tang (2010) ที่ใช้วิธีการนี้เพื่อลดความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันฝ้าย (Cottonseed Oil) ได้ดี

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

5.1 การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันที่มีผลต่อความเข้มข้นของ SG

จากผลการวิจัยสมบัติทางกายภาพของตัวอย่างน้ำมันและตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานนิวไบโอดีเซล พบว่า น้ำมันไบโอดีเซลยังคงมีปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์อยู่ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้การเก็บน้ำมันไบโอดีเซลในถังเก็บ ทำให้โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซล เกิดการสะสมกันจนมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการตกจมและรวมกลุ่มกันเป็นตะกอนอยู่ด้านล่างของถังเก็บไบโอดีเซล รวมทั้งตะกอนที่พบในน้ำมันไบโอดีเซลมีองค์ประกอบหลัก คือ ASG และ SG และมีเมทิลเอสเตอร์ (น้ำมันไบโอดีเซล) เป็นองค์ประกอบบางส่วนเช่นกัน

5.2 การศึกษาการเกิด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม

จากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง (Continuous) ในโรงงานอุตสาหกรรม และจากตัวอย่างน้ำมันที่ผลิตด้วยกระบวนการแบบกะ (Batch) โดยอ้างอิงสภาวะการดำเนินงานจากโรงงานอุตสาหกรรม พบว่า ความเข้มข้นของ ASG และ SG มีความแปรปรวนและขึ้นอยู่กับสภาพภูมิอากาศ ปริมาณฝน (Seasoning) ซึ่งจะพบทั้ง ASG และ SG เป็นองค์ประกอบที่พบอยู่ในน้ำมันตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ และปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันส่งผลให้ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเพิ่มขึ้น เมื่อทำการไขส่วนที่ไม่ต้องการออก (กลีเซอรีน) พบว่า ASG และ SG บางส่วนหลุดติดไปกับเฟสกลีเซอรีน เนื่องจากมีความเป็นขั้วใกล้เคียงกัน ถึงแม้ว่าน้ำมันผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ทำให้ความเข้มข้นของ ASG และ SG ลดลง แต่ในน้ำมันไบโอดีเซลยังคงพบ ASG และ SG อยู่

5.3 การศึกษาแนวทางการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

จากผลการศึกษาแนวทางการลด SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งแบ่งการทดลองเป็น 2 แนวทาง คือ การทดลองในน้ำมันตั้งต้นของกระบวนการผลิต คือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ และในผลิตภัณฑ์ คือ น้ำมันไบโอดีเซล พบว่า การศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันตั้งต้นของกระบวนการผลิตนั้น สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านดูดซับด้วยซิลิกา Commercial grade [Si(C)] ปริมาณ 40% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ผลการวิเคราะห์นั้นไม่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นของทั้ง ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันเกือบทุกขั้นตอนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล รวมทั้งในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ไม่พบทั้ง ASG และ SG อยู่ ซึ่งถือว่าเป็นปริมาณที่สูงมาก และถึงแม้ว่ากระบวนการกลั่นสามารถกำจัด SG ออกจากน้ำมันได้ แต่หลังจากป้อนน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแล้ว ในน้ำมันไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตยังคงพบ ASG และ SG เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเกิดขึ้นหลังปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันและขั้นตอนอื่น ๆ ในกระบวนการผลิตได้ ดังนั้นการทดลองลด SG ในน้ำมันตั้งต้นกระบวนการ จึงเป็นแนวทางที่ยากต่อการควบคุม ใช้ต้นทุนสูง และไม่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจาก ASG และ SG ในน้ำมันปาล์มตลอดปีมีความแปรปรวนไปตามสภาพอากาศและอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม

และจากผลการศึกษาแนวทางการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซล พบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ การทดลองทำการลด SG ในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการดูดซับด้วย Si(C) ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ทั้งนี้เนื่องจากสามารถกำจัด ASG และ SG ออกจากน้ำมันไบโอดีเซลได้ ถึงแม้ว่าสารดูดซับซิลิกาชนิด AR grade [Si(AR)] มีประสิทธิภาพการทำงานได้ดีกว่า Si(C) ในปริมาณสารดูดซับที่ใช้น้อยกว่าก็ตาม เนื่องจากมีพื้นที่ผิวของอนุภาคสูงกว่า แต่เนื่องจากต้นทุนของ Si(AR) สูงกว่า Si(C) ถึงประมาณ 4,000 บาท/กิโลกรัม ซึ่งหากคำนึงถึงค่าความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ และจากการศึกษาองค์ประกอบของธาตุซิลิกอนในสารดูดซับซิลิกาทั้ง 2 ชนิดมีค่าใกล้เคียงแล้ว การเลือกใช้ Si(C) จึงเป็นแนวทางที่ดีและคุ้มค่า

- **ข้อเสนอแนะ**

1. ในขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างน้ำมันด้วยเทคนิค SPE นั้น เป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมาก ผู้ทำการทดลองต้องใช้ความระมัดระวัง เนื่องจากสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายระเหยง่ายและมีอันตรายต่อร่างกาย เช่น คลอโรฟอร์ม เมทานอล และอะซีโตน ดังนั้น จึงไม่ควรเตรียมตัวอย่างในขั้นตอนการปรับปริมาตรด้วยคลอโรฟอร์ม 1 มิลลิลิตรทิ้งไว้ แต่ควรเตรียมก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC และผู้ทำการทดลองควรหลีกเลี่ยงการสัมผัส หรือสูดดมสารระเหยโดยตรงด้วยการสวมถุงมือยาง หน้ากากป้องกันสารเคมี และทำการทดลองในตู้ควันที่มิดชิด

2. จากการทดลองวิเคราะห์หาปริมาณของ ASG และ SG โดยใช้สารมาตรฐานเป็นสารอ้างอิง ซึ่งในการทดลองนี้เลือกใช้สารมาตรฐานที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น β-Sitosterol Glucosides ซึ่งสารมาตรฐานดังกล่าวนี้เป็นเพียงองค์ประกอบหลักของ ASG และ SG ซึ่งอาจไม่ครอบคลุมองค์ประกอบทั้งหมดได้

3. ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเครื่อง HPLC นั้น Retention Time (RT) ที่พีคของ ASG และ SG จะปรากฏในการวิเคราะห์แต่ละครั้ง RT ของพีคจะไม่คงที่ หรือคลาดเคลื่อนกับ RT ของ Calibration Curve ดังนั้น ในการทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างทุกครั้งจึงจำเป็นต้องมีการฉีดสารละลายมาตรฐานทุกครั้งเพื่อหา RT ของพีคที่แน่นอน

4. เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC เป็นเทคนิคที่มีความละเอียดอ่อนในเรื่องของสภาวะที่ใช้งาน เช่น อุณหภูมิ ความดันของระบบ ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง ความบริสุทธิ์ของสารละลาย และสภาพการใช้งานของคอลัมน์ เป็นต้น ดังนั้น จึงควรรักษาสภาวะการทดลอง หรือสภาวะการวิเคราะห์ให้ใกล้เคียงตลอดการทดลอง เช่น การกำหนดระยะเวลาการใช้งานสำหรับการล้างคอลัมน์ อุณหภูมิของสารละลายตัวอย่าง และการกรองสารละลายทุกครั้ง เพื่อผลการทดลองที่แม่นยำยิ่งขึ้น

5. ในขั้นตอนที่จำเป็นต้องใช้สารเคมีที่มีลักษณะเป็นผง เช่น สารดูดซับซิลิกา ผงฟอกสี ผู้ทำการทดลองควรระวังหรือป้องกันฝุ่นของผงดูดซับดังกล่าวเข้าร่างกาย โดยการสวมหน้ากากป้องกัน หรือ หลีกเลี่ยงปัจจัยที่จะทำให้เกิดการกระจายตัวของสารดูดซับ เช่น ลม

6. ถึงแม้ว่ากระบวนการดูดซับด้วยซิลิกามีความสามรถในการลด SG ในน้ำมันได้ แต่ในวิธีการนี้ส่งผลให้ร้อยละผลได้ (Yield) ของน้ำมันลดลง หากใช้ในปริมาณที่สูง ดังนั้นจึงควรทำการศึกษาเพิ่มเติมว่า ตัวดูดซับที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบชนิดใดที่สามารถลด SG ได้ในการใช้ตัวดูดซับในปริมาณที่น้อย

เอกสารอ้างอิง

กรมธุรกิจพลังงาน. 2554. น้ำมันไบโอดีเซล. กระทรวงพลังงาน. http://www.doeb.go.th/knowledge/bio-diesel.htm (สืบค้นเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2554).

คู่มือองค์ความรู้ประจำปีงบประมาณ 2553: เรื่อง การศึกษาดูงานเกี่ยวกับการผลิตและผลผลิตจากไบโอดีเซล. กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน. www.doeb.go.th/km/news/cause_biodesel.pdf (สืบค้นเมื่อ 25 ธันวาคม 2554).

เจษฎาจารย์ แก้วชะฎา. 2556. ผลกระทบของอะคิลเลตสเตอรอลกลูโคไซน์ในน้ำมันปาล์มดิบต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซล. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ชาคริต ทองอุไร, ธเนศ วัยสุวรรณ, และ รวมพร นิคม. 2555. *เทคโนโลยีไบโอดีเซล (Biodiesel Technology) ฉบับปฏิบัติการจริง*. สงขลา: สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ดรณี อนุพันธุ์สกุล. 2554. การศึกษาวิธีการลด Sterol Glucosides ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ทรงสุดา พรหมเทพ. 2550. ทำความรู้จักกับ HPLC (High Performance Liquid Chromatography). ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/945 (สืบค้นเมื่อ 22 กันยายน 2555).

นิตยา ทวดอาจ. 2550. การเตรียมผงนาโนซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

พนัส งามกนกวรรณ. 2550. เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม. กรมโรงงานอุตสาหกรรม. www.diw.go.th/diw_web/html/versionthai/news/ไบโอดีเซล.pdf (สืบค้นเมื่อ 1 มกราคม 2555).

วิชาการปาล์มน้ำมัน: รู้จักปาล์มน้ำมัน. ม.ป.ป. ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี. http://it.doa.go.th/palm/linkTechnical/oilpalm.html (สืบค้นเมื่อ 12 พฤศจิกายน 2554).

วิชาการปาล์มน้ำมัน: การแปรรูปปาล์มน้ำมัน. ม.ป.ป. ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี. http://www.doa.go.th/palm/linkTechnical/oil%20palm%20processing.html (สืบค้นเมื่อ 12 พฤศจิกายน 2554).

ศักดิ์ชัยบดี สังข์แก้ว. 2553. เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction, SPE). ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/16587 (สืบค้นเมื่อ 22 กันยายน 2555).

สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากปาล์มน้ำมันและพืชน้ำมัน. 2550. Biodiesel คืออะไร. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/whatis.php (สืบค้นเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2554).

สุกฤทธิรา รัตนวิไล. 2554. *ตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้งานในอุตสาหกรรม.* สงขลา: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Abidi, S L. 2001. Chromatographic analysis of plant sterols in foods and vegetable oils. *Journal of Chromatography. A* 935 (1-2): 173–201.

Bondioli, P., Cortesi, N., and Mariani, C. 2008. Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology* 110 (2): 120–126.

Chupka, G. M., Fouts, L., and McCormick, R. L. 2012. Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. *Energy & Environmental Science* 5 (9): 8734–8742.

Chupka, G. M., Yanowitz, J., Chiu, G., Alleman, T. L., and McCormick, R. L. 2011. Effect of saturated monoglyceride polymorphism on low-temperature performance of biodiesel. *Energy & Fuels* 25 (1): 398–405.

Haupt, J., Brankatschk, G., and Wilharm, T. 2009. Sterol glucoside content in vegetable oils as a risk for the production of biodiesel – Study of the technological chain impact". Proceedings of Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. and Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V., Berlin, Germany, Jul 30, 2009.

Hoed, V. V., Zyaykina, N., Greyt, W. D., Maes, J., Verhé, R., and Demeestere, K. 2008. Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (8): 701–709.

Lacoste, F., Dejean, F., Griffon, H., and Rouquette, C. 2009. Quantification of free and esterified steryl glucosides in vegetable oils and biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (8): 822–828.

Moreau, R. A., Scott K. M., and .Haas M. J. 2008. The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (8): 761–770.

Reusch, W. 2013. Infrared Spectroscopy. Department of Chemistry, Michigan State University. https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm (accessed September 20, 2013).

Siam Bioenergy. 2555. น้ำมันปาล์มดิบ. http://www.siambioenergy.com/siambio/index.php?option=com_content&view=article&id=99&Itemid=224 (สืบค้นเมื่อ 12 มกราคคคม 2555).

Sugawara, T., and Miyazawa, T.1999. Separation and determination of glycolipids from edible plant sources by high-performance liquid chromatography and evaporative light-scattering detection. *Lipids* 34 (11): 1231–1237.

Tang, H., Guzman, R. D., Salley, S., and Ng, K. Y. S. 2010. Comparing process efficiency in reducing steryl glucosides in biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87 (3): 337–345.

Tang, H., Salley, S., and Ng, K. Y. S. 2008. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel* 87 (13–14) : 3006–3017.

Thai Goodview. 2552. Biodiesel จากปาล์ม. http://www.thaigoodview.com/library/contest2552/type2/science04/21/web/15.html (สืบค้นเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2554).

Verleyen, T., Forcades, M., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., and Greyt, W. D. 2002. Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (2): 117–122.

Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., and Greyt, W. D. 2002. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (10): 947–953.

Wang, H., Tang, H., Salley, S., and Ng, K. Y. S. 2010. Analysis of sterol glycosides in biodiesel and biodiesel precipitates. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87 (2): 215–221.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การศึกษาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ของตัวอย่างน้ำมันต่าง ๆ

การศึกษาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ของตัวอย่างน้ำมันต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (GC-FID) ซึ่งทำการทดสอบโดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ซึ่งตัวอย่างที่ทำการทดสอบประกอบด้วย

(1) น้ำมันปาล์มดิบ (CPO) จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

(2) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

(3) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นครั้งที่ 1 จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

(4) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นครั้งที่ 2 จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

(5) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชั่นครั้งที่ 3 จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

(6) น้ำมันไบโอดีเซล จากโรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

(7) ตะกอนน้ำมัน ที่เก็บจากถังเก็บไบโอดีเซลในโรงงานอุตสาหกรรม

ซึ่งผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ ก-1 และ ก-2

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

โทรศัพท์ 07428 6904-7 โทรสาร 07421 2813

F-RES-003 ฉบับที่ 7 บังคับใช้ 10/09/55

เลขที่ 1141/56 หน้า 1 / 1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 1034/56

วันที่รับตัวอย่าง : 27 กุมภาพันธ์ 2556

วันที่ขอใช้บริการฯ : 27 กุมภาพันธ์ 2556

ผู้ทดสอบ : นางสาธิดา โพหะคา

วันที่ทำการทดสอบ : 7-13 มีนาคม 2556

วิธีการทดสอบ: อ้างอิง WI-RES- GC-001 และ REF-RES-BSEN 14103:2003

เครื่องมือทดสอบ: Gas Chromatograph, 6890, Hewlett Packard, USA

เทคนิคการทดสอบ: Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID)

สภาวะการทดสอบ: Inlet temperature: Track oven   Detector temperature: 380°C
Oven initial temperature: 50°C, hold 1 min   Ramp to : 180 ° C , at 15°C/min
Ramp to : 230 ° C , at 7 ° C/min   Ramp to : 370 ° C , at 10 ° C/min, hold 5 min
Column: Select Biodiesel for Glycerides , length 10 m., 320 μm I.D, 0.1 μm film thickness plus Retention gap, length 2 m., 530 μm I.D

รายละเอียดตัวอย่าง: น้ำมันไบโอดีเซล   **จำนวน:** 4 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ที่	ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก (%RSD)		
		Monoglyceride	**Diglyceride**	**Triglyceride**
1	1st transesterification	0.90 (0.22)	1.95 (0.06)	2.30 (1.34)
2	2nd transesterification	0.28 (0.26)	0.04 (1.50)	ไม่พบสัญญาณ
3	3rd transesterification	0.26 (0.29)	0.04 (5.39)	ไม่พบสัญญาณ
4	Biodiesel	0.32 (0.07)	0.07 (0.81)	ไม่พบสัญญาณ
**	เกณฑ์มาตรฐาน	≤ 0.80	≤ 0.20	≤ 0.20

(นางรุสนี กูลวิจิตร)
หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์
13 มีนาคม 2556

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ภาพประกอบที่ ก-1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์ในตัวอย่างน้ำมัน

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110
โทรศัพท์ 07428 6904-7 โทรสาร 07421 2813

F-RES-003 ฉบับที่ 7 บังคับใช้ 10/09/55

เลขที่ 3253/56 หน้า 1/1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 3891/56
วันที่รับตัวอย่าง : 12 กันยายน 2556
วันที่ขอใช้บริการฯ : 12 กันยายน 2556
ผู้ทดสอบ : นายศักดิ์ชัยบดี สังข์แก้ว
วันที่ทำการทดสอบ : 13 - 17 กันยายน 2556
วิธีการทดสอบ : In house method refer to WI-RES- GC-001 and REF-RES-BSEN 14105:2003
เครื่องมือทดสอบ : Gas Chromatograph, 6890 (GC-Lampang), Hewlett Packard, USA
เทคนิคการทดสอบ : Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (FID)
สภาวะการทดสอบ : **Gas Chromatograph**

Oven initial temperature: 50 °C, hold 1 minute
Ramp to : 180° C, at 15°C / minute
Ramp to : 230° C, at 7° C / minute
Ramp to : 370° C, at 10° C / minute, hold 5 minutes

Inlet temperature: Oven track
Hydrogen flow: 40 mL/min
Makeup flow: 45 mL/min

Detector temp: 380 °C
Air flow flow: 450 mL/min
Helium flow: 3.0 mL/ minute

Column: MXT-Biodiesel TG, length 10 m., 320 µm I.D, 0.1 µm film thickness plus Retention gap, length 2 m., 530 µm I.D

รายละเอียดตัวอย่าง : น้ำมันไบโอดีเซล **จำนวน :** 5 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ตัวอย่าง	%Content, (%RSD)				
		Free glycerol	**Monoglyceride**	**Diglyceride**	**Triglyceride**	**Total glycerol**
1.	ME (top)	0.0020 (4.61)	0.66 (0.03)	0.13 (1.02)	0.030 (1.19)	0.19 (0.09)
2.	ME (bottom)	0.0016 (3.35)	0.66 (0.09)	0.13 (0.60)	0.031 (0.65)	0.19 (0.05)
3.	CPO	0.087 (0.39)	0.97 (0.10)	10.55 (2.69)	133.44 (0.05)	15.62 (0.28)
4.	RBDPO	0.0059 (3.04)	0.32 (0.22)	11.26 (0.56)	144.65 (0.13)	16.63 (0.17)
5.	ตะกอน ไบโอดีเซล	0.080 (0.13)	0.60 (3.21)	26.55 (0.07)	0.00 (0.00)	4.11 (0.10)
	*เกณฑ์มาตรฐาน	≤ 0.02	≤ 0.80	≤ 0.20	≤ 0.20	≤ 0.25

%RSD = % Relative standard deviation, อ้างอิงข้อมูลดิบที่โฟล์เดอร์ 3891-56

(นางรูสนี กูลวิจิตร)
หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์
20 กันยายน 2556

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ภาพประกอบที่ ก-2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโมโน-ได-ไตรกลีเซอไรด์ในตัวอย่างน้ำมัน

ภาคผนวก ข

การศึกษาหมู่ฟังก์ชั่นของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล

การศึกษาโครงสร้างและพันธะของสารประกอบอินทรีย์ คือ การหาหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำมันที่เก็บจากถังเก็บไบโอดีเซลของโรงงานอุตสาหกรรม โดยเลือกใช้เครื่องมือ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ซึ่งทำการทดลองโดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ แสดงผลการทดลองดังภาพประกอบที่ ข-1 ข-2 ข-3 และ ข-4

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110

Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-003 Rev. 7 10/09/55

No. 0911/56 Page 1/1

TEST REPORT

Customer Name and Address : Ms. Siripit Songtawee
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, PSU.

Test Request Form No. : 0865/56

Test Item(s) Received Date : February 18, 2013

Test Request Date : February 18, 2013

Analyst : Ms. Wachiraporn Thongbun

Test Performed Date : February 18-19 and 21, 2013

Test Method Used : In house method refer to WI-RES-FTIR-001

Test Equipment : Fourier Transform Infrared Spectrometer , EQUINOX 55 , Bruker, Germany

Test Technique : Neat

Test Condition : Frequency Range: 4000-400 cm^{-1}

Test Item(s) Description : Precipitate **Quantity** : 3 samples

Test Result(s):

No.	Sample name
1.	ASG standard
2.	SG standard
3.	precipitate

As shown as IR spectrum and refer to the directory: 0865SIRIPIT.

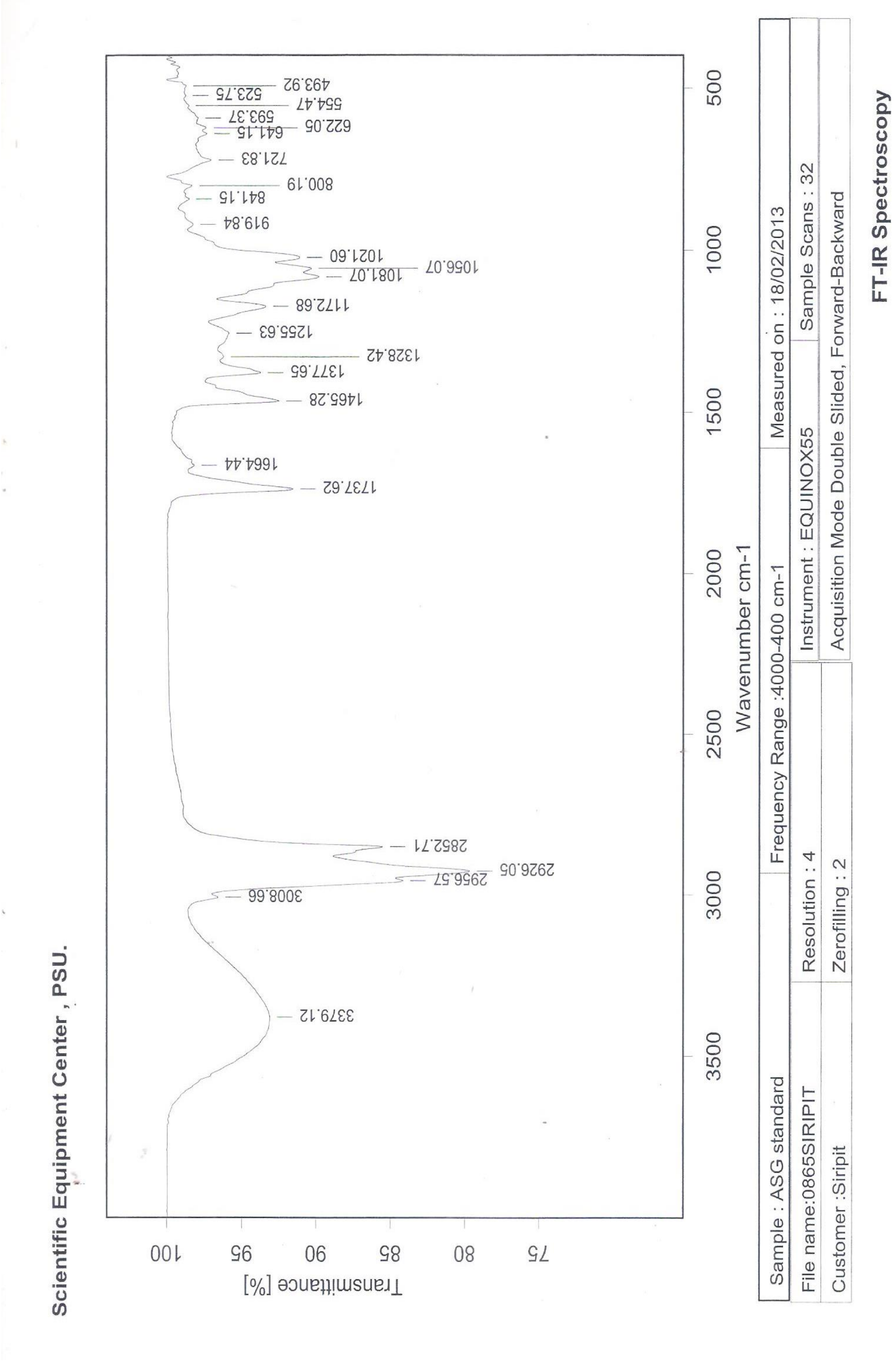
(Mrs. Roosanee Kulvijtra)

Head of Scientific Research Equipment Services

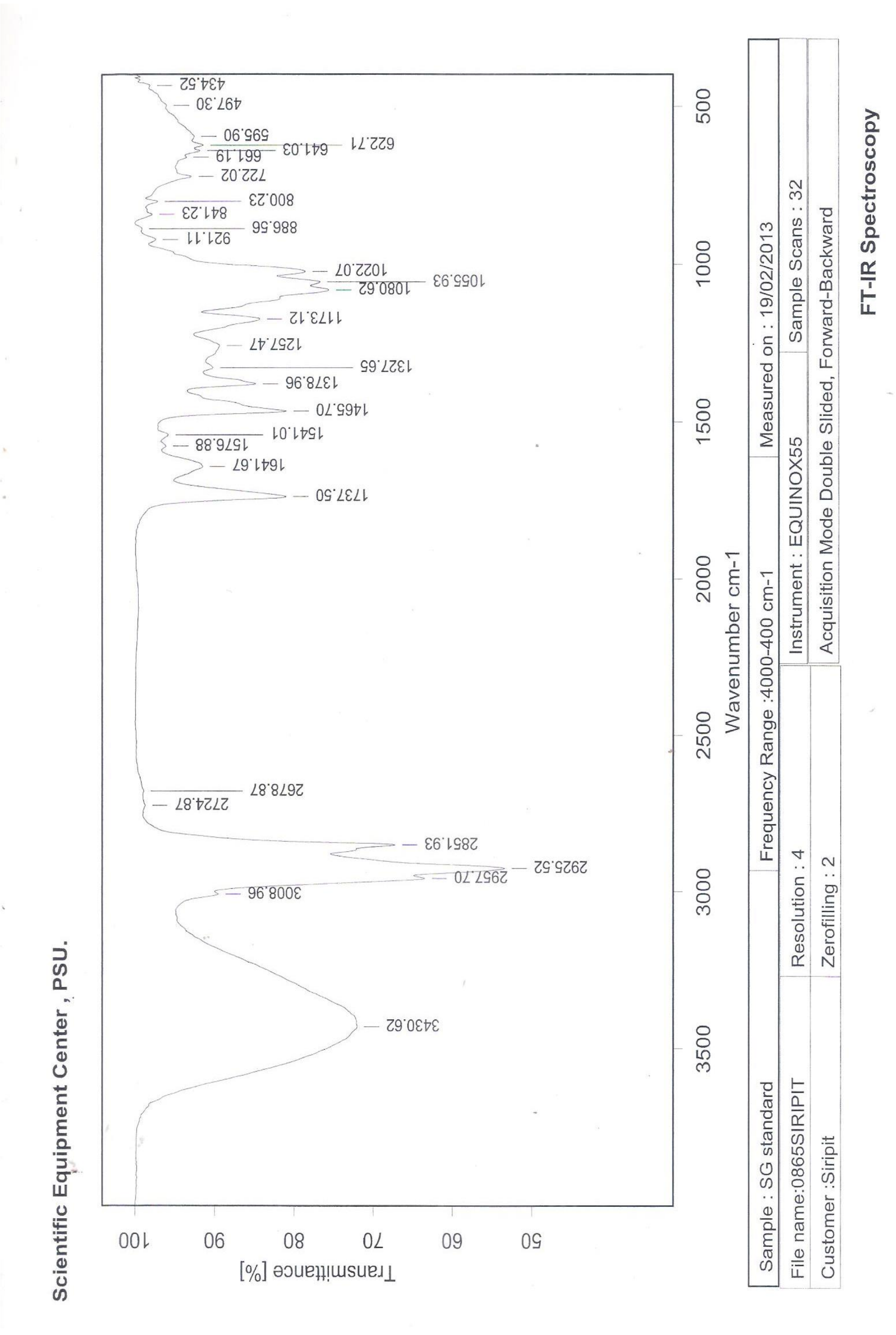
February 22, 2013

Remark This test report is valid only for the tested sample.
This test report shall not be reproduced except in full, without written approval of the Scientific Equipment Center.

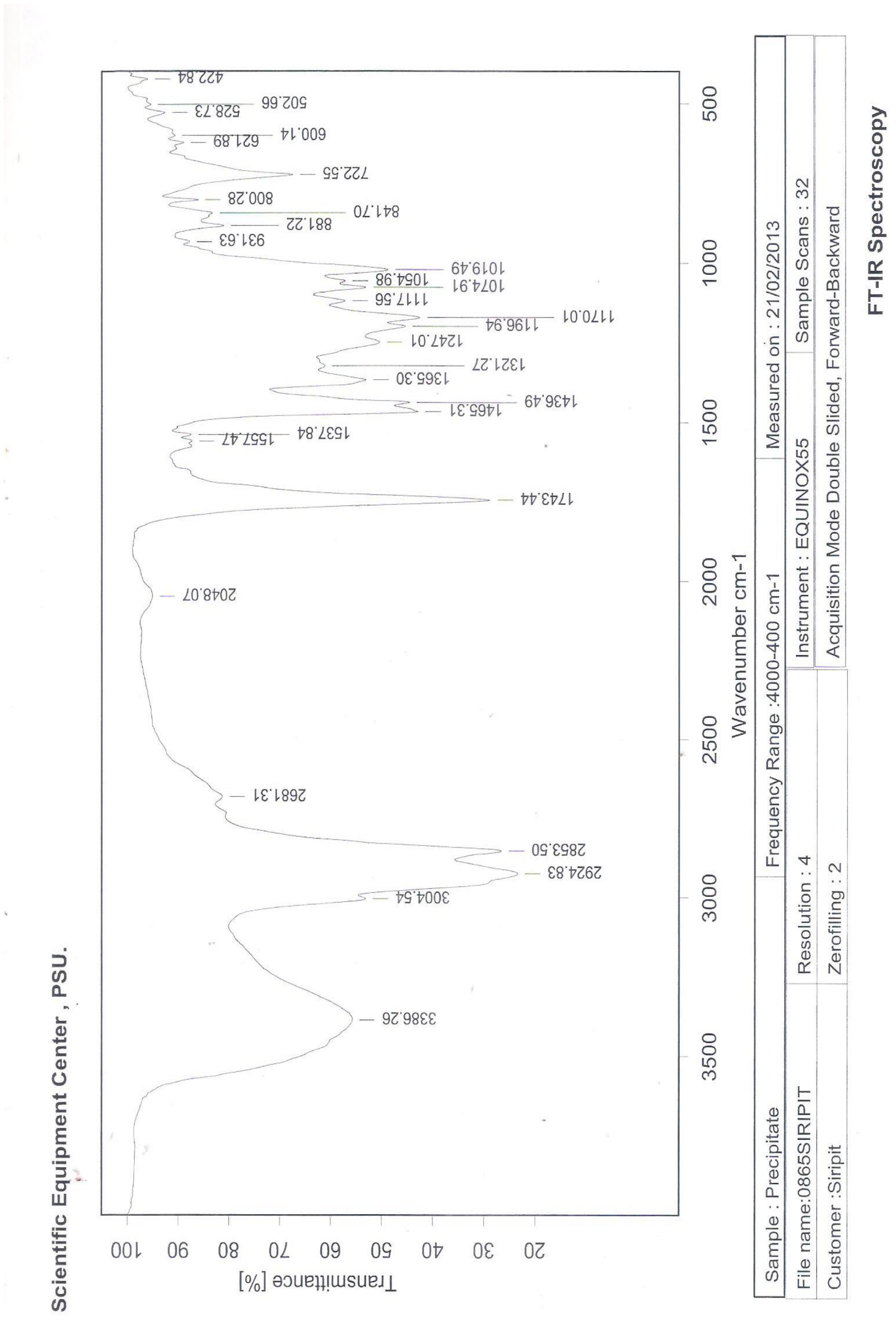
ภาพประกอบที่ ข-1 สภาวะการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชั่นของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล



ภาพประกอบที่ ข-2 สเปกตรัม FTIR ของสารมาตรฐาน ASG



ภาพประกอบที่ ข-3 สเปกตรัม FTIR ของสารมาตรฐาน SG



ภาพประกอบที่ ข-4 สเปกตรัม FTIR ของตะกอนน้ำมันไบโอดีเซล

ภาคผนวก ค

วิธีวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ

สารเคมี

1. ไอโซโพพานอลแอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร และเก็บสารละลายในขวดแก้ว
3. ฟีนอฟทาลีน ความเข้มข้นร้อยละ 1

วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำมันที่ต้อการวิเคราะห์ให้ได้น้ำหนัก 1-10 กรัม ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมไอโซโพพานอลแอลกอฮอล์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร พร้อมหยดฟีนอฟทาลีน 5 หยด ลงในตัวอย่างน้ำมัน เขย่าให้เข้ากัน โดยให้น้ำมันละลายในแอลกอฮอล์เป็นเนื้อเดียวกัน
3. ไตเตรทสารละลายตัวอย่างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล โดยขณะไตเตรทต้องเขย่าสารละลายตัวอย่างให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จนกระทั่งสารละลายเป็นสีชมพูถาวร
4. คำนวณกรดไขมันอิสระ จากสูตร

$$\%FFA=\frac{\text{ปริมาณด่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)} \times \text{ความเข้มข้นสารละลายด่าง (นอร์มัล)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน (กรัม)}}$$

ภาคผนวก ง

การตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ (Proximate analysis) โดยใช้ไมโครเวฟ

เป็นการตรวจสอบคุณภาพของไบโอดีเซลโดยการนำไบโอดีเซลทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันอีกครั้งในไมโครเวฟ โดยอาศัยหลักการที่ว่าหากในไบโอดีเซลยังมีกลีเซอรอล (ไตร-,ได-,โมโน-)เหลืออยู่ เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันกับสารละลายเมทานอลและโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสม ย่อมเกิดกลีเซอรอลขึ้น ซึ่งปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นนี้จะบ่งบอกถึงคุณภาพของไบโอดีเซลได้

อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้

1. หลอดเหวี่ยงรูปกรวย ซึ่งมีสเกลละเอียด 0.05 มิลลิลิตร
2. ไมโครเวฟ
3. สารละลายเมทานอลโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ เตรียมได้โดยละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 3 กรัม ในเมทานอล 100 กรัม ใส่ขวดปิดฝาให้สนิท

วิธีการตรวจสอบ

1. ชั่งไบโอดีเซลใส่ขวดรูปกรวย 20 กรัม หรือประมาณ 24 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายเมทานอล+โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3 กรัม หรือประมาณ 4 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
3. นำเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในไมโครเวฟ โดยใช้ความร้อนต่ำที่สุด (90 วัตต์) เวลา ประมาณ 1.5 นาที
4. ทิ้งให้เกิดการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซล และกลีเซอรอล
5. อ่านค่าตะกอนที่ได้
6. เทียบกับ Calibration Curve
7. นำค่า % กลีเซอไรด์ที่ได้มาคำนวณหา % ความบริสุทธิ์

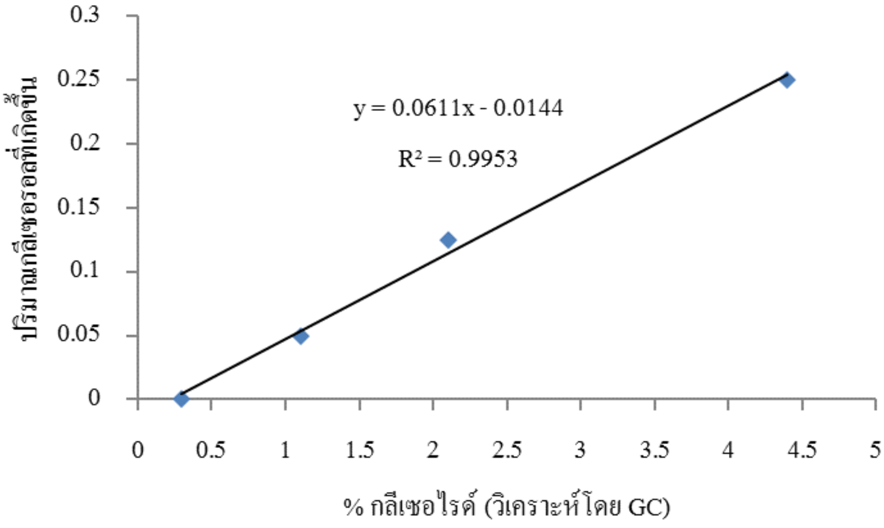
รูปที่ ง-1 กระบวนการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ

จากการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟ ที่มีปริมาณกลีเซอรอลต่างๆ กันได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.1 ซึ่งสามารถสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังภาพที่ ง-1

ตารางที่ ง-1 ผลการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟ ที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกัน

ตัวอย่าง	**กลีเซอรอล (%) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC**	**ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เกิด (มิลลิลิตร)**
1	**0.3**	**0**
2	**1.1**	**0.05**
3	**2.1**	**0.125**
4	**4.4**	**0.25**

** กลีเซอรอล (%) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ภาพประกอบที่ ง-2 กราฟมาตรฐานจากการตรวจสอบคุณภาพไบดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟ

<u>หมายเหตุ</u> ในกลีเซอรอลที่เห็นไม่ได้เป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ แต่มีเมทานอลละลายอยู่จำนวนหนึ่ง และกลีเซอรอลจำนวนหนึ่งละลายในไบโอดีเซลได้ ดังนั้นการทดสอบนี้จึงเป็นค่าโดยประมาณเท่านั้น แต่อาจเป็นเครื่องบ่งชี้คุณภาพที่ตรวจได้รวดเร็ว และเป็นการกลั่นกรอง (Screen test) ก่อนส่งตรวจที่ห้องปฏิบัติการมาตรฐานอีกส่วนหนึ่งด้วย จุดเด่นคือ ตรวจสอบได้เองง่าย ๆ และราคาถูก รู้ผลเร็ว

ตารางที่ ง-2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นกับปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือในไบโอดีเซล

ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น (มิลลิลิตร)	**ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซล (%)**
0.05	**1.05**
0.1	**1.87**
0.15	**2.69**
0.2	**3.51**

0.25	**4.33**
ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น (มิลลิลิตร)	**ปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือในไบโอดีเซล (%)**
0.3	**5.15**
0.35	**5.96**
0.4	**6.78**
0.45	**7.6**
0.5	**8.42**
0.6	**10.06**
0.7	**11.69**
0.8	**13.33**
0.9	**14.97**
1	**16.6**
1.1	**18.24**
1.2	**19.88**
1.3	**21.51**
1.4	**23.15**
1.5	**24.79**
1.6	**26.42**
1.7	**28.06**
1.8	**29.7**
1.9	**31.33**
2	**32.97**
2.2	**36.24**
2.4	**39.52**
2.6	**42.79**
2.8	**46.06**
3.0	**49.34**

ภาคผนวก จ

วิธีคำนวณวัตถุดิบ และสารเคมีที่ต้องใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

ตัวอย่างการคำนวณการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลตามสภาวะการดำเนินการของโรงงานอุตสาหกรรมในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1

<u>สภาวะการดำเนินงาน</u>

(1) อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (ผ่านกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศเพื่อลดกรดไขมันอิสระ มีค่า 0.2% โดยน้ำหนัก) ต่อเมธานอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารละลายเมทิลเลท เท่ากับ 4.5:0.047:1

(2) เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

(3) อุณหภูมิ 64 องศาเซลเซียส

<u>วิธีการคำนวณ</u>

เมื่อ	น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ	เท่ากับ 847 กรัมต่อโมล
	น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล	เท่ากับ 32 กรัมต่อโมล
	น้ำหนักโมเลกุลของเมทิลเลท ($NaOCH_3$)	เท่ากับ 54 กรัมต่อโมล

<u>กำหนดให้</u> น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์หนัก 500 กรัม

(1) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ปริมาณ 500 กรัม 847 กรัมต่อโมล = 0.59 โมล

(2) ใช้เมทานอล 4.5 × 0.59 = 2.655 โมล

คิดเป็นปริมาณ 2.655 โมล × 32 กรัมต่อโมล = 84.96 กรัม

(3) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารละลายเมทิลเลท 0.047 × 0.59 = 0.0277 โมล

คิดเป็นปริมาณ 0.0277 โมล × 54 กรัมต่อโมล = 1.50 กรัม

ซึ่งในสารละลายเมทิลเลทมีเนื้อสาร $NaOCH_3$ 30 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม

เนื้อสาร $NaOCH_3$ 1.50 กรัม ในสารละลาย 5 กรัม

<u>สรุป</u> ปริมาณน้ำมันวัตถุดิบ และสารเคมีที่ต้องใช้

น้ำมันวัตถุดิบ = 550 กรัม

เมทานอล	=	84.96	กรัม
สารละลายเมทิลเลท	=	5	กรัม

ภาคผนวก ฉ

การวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG และ SG ด้วยเทคนิค HPLC

1. การเตรียมสารมาตรฐาน

สารเคมี

1. สารมาตรฐาน ASG และ SG
2. ตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม HPLC เกรด
3. ตัวละลายคลอโรฟอร์มต่อเมทานอลต่อน้ำ (2:1:0.1 v/v/v) HPLC เกรด

สารมาตรฐาน ASG

จะเตรียมที่ความเข้มข้น 1000, 800, 600, 400 และ 200 ppm โดยจะเตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้น 1000 ppm ก่อน มีวิธีการเตรียม ดังนี้

(1) คำนวณปริมาณสารมาตรฐาน และปริมาณตัวทำละลายคลอโรฟอร์มที่ต้องใช้ โดยปริมาณสารมาตรฐาน และปริมาณตัวทำละลายที่คำนวณได้ เท่ากับ 0.005932 กรัม และ 5.932 กรัม ตามลำดับ

(2) ชั่งสารมาตรฐานให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณไว้ ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 10 มิลลิลิตร

(3) เติมตัวทำละลายคลอโรฟอร์มให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณไว้

(4) เขย่าให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(5) เตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้นอื่นๆ ที่ต้องการ โดยการเจือจางจากสารมาตรฐานความเข้มข้น 1000 ppm ที่ได้ต่อไป จากสูตร $C_1V_1=C_2V_2$

สารมาตรฐาน SG

จะเตรียมที่ความเข้มข้น 400, 300, 200, 100 และ 50 ppm โดยจะเตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้น 1000 ppm ก่อน มีวิธีการเตรียม ดังนี้

(1) คำนวณปริมาณสารมาตรฐาน และปริมาณตัวทำละลายคลอโรฟอร์มต่อเมทานอลต่อน้ำ (2:1:0.1 v/v) ที่ต้องใช้ โดยปริมาณสารมาตรฐาน และปริมาณตัวทำละลายที่คำนวณได้ เท่ากับ 0.002966 กรัม และ 2.966 กรัม ตามลำดับ

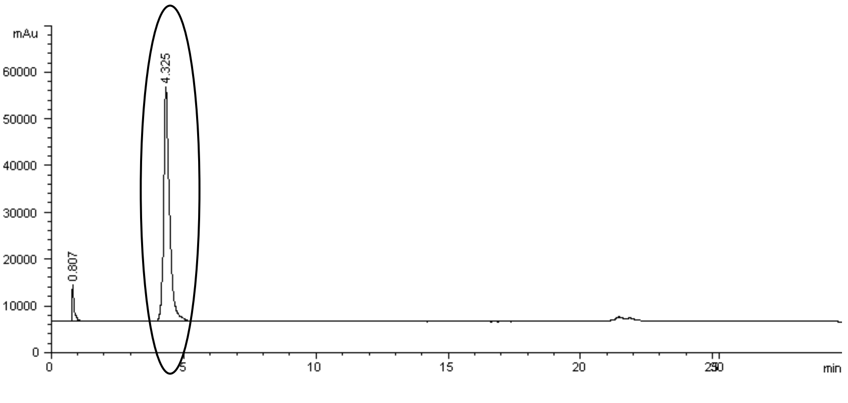
(2) ชั่งสารมาตรฐานให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณไว้ ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 10 มิลลิลิตร

(3) เติมตัวทำละลาย ในที่นี้ใช้คลอโรฟอร์มต่อเมทานอลต่อน้ำ (2:1:0.1 v/v/v) ให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณไว้

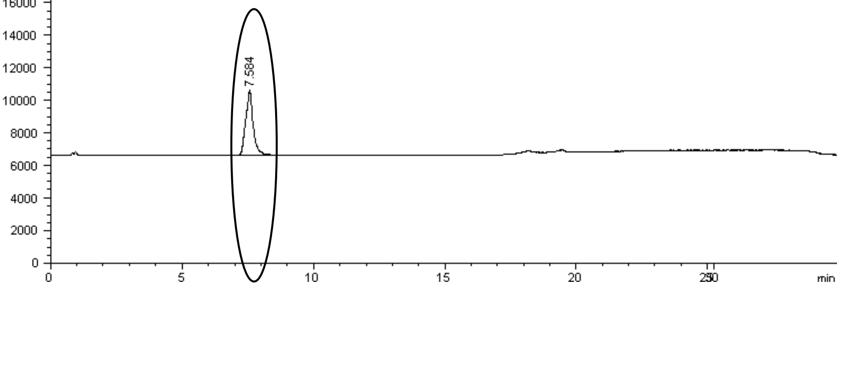
(4) เขย่าให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(5) เตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้นอื่นๆ ที่ต้องการ โดยการเจือจางจากสารมาตรฐานความเข้มข้น 1000 ppm ที่ได้ต่อไป จากสูตร $C_1V_1=C_2V_2$

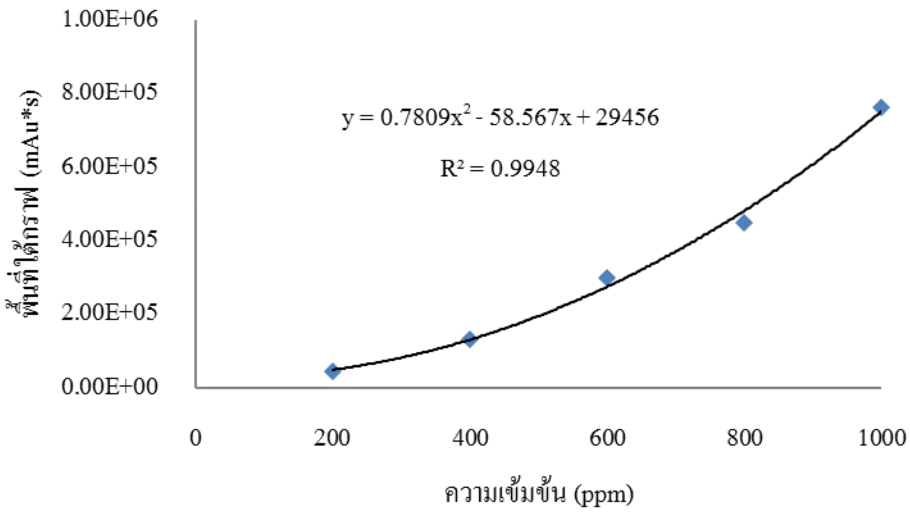
2. กราฟมาตรฐาน (Calibration Curve)



ภาพประกอบที่ ฉ-1 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน ASG ที่ความเข้มข้น 1000 ppm



ภาพประกอบที่ ฉ-2 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG ที่ความเข้มข้น 400 ppm

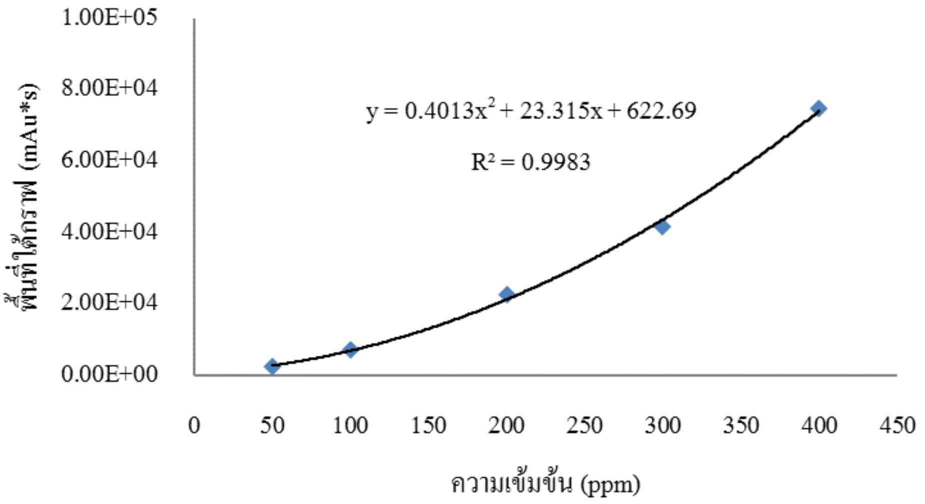


ภาพประกอบที่ ฉ-3 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน ASG

ตารางที่ ฉ-1 พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน ASG

ความเข้มข้น (ppm)	**พื้นที่ใต้กราฟ (mAu*s)**
200	**4.53E+04**
400	**1.30E+05**
600	**2.99E+05**
800	**4.51E+05**
1000	**7.63E+05**

<u>ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG</u> ได้ ในกรณีที่ พื้นที่ใต้กราฟมีค่าน้อยกว่า 28,357.88 mAu*s



ภาพประกอบที่ ฉ-4 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน SG

ตารางที่ ฉ-2 พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน SG

ความเข้มข้น (ppm)	**พื้นที่ใต้กราฟ (mAu*s)**
50	**2.39E+03**
100	**7.07E+03**
200	**2.28E+04**
300	**4.19E+04**
400	**7.48E+04**

<u>ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ SG</u> ได้ในกรณีที่พื้นที่ใต้กราฟมีค่าน้อยกว่า 622.69 mAu*s

3. การประเมินความน่าเชื่อถือข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์

3.1 ค่าเฉลี่ย ($\bar{x}$) เป็นค่าที่ได้จากการนำผลหรือข้อมูลทุกอันมารวมกัน แล้วหารด้วยจำนวนครั้งของการทดลอง (อนงค์, ม.ป.ป.)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

3.2 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, SD) เป็นค่าที่ใช้วัดการกระจายของข้อมูลที่ทำซ้ำกันหลายๆ ครั้ง ส่วนใหญ่ใช้แสดงความเที่ยง (Precision) ของการทดลองซ้ำ (ค่าที่บอกถึงค่าที่วัดได้อยู่ห่างไกลจากค่าเฉลี่ยมากเท่าใด) (อนงค์, ม.ป.ป.)

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

3.3 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Deviation, RSD) เป็นค่าที่ใช้สำหรับใช้วัดการกระจายของข้อมูล คิดในรูปของการกระจายสัมพัทธ์ ไม่มีหน่วยและนิยมคำนวณออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ (ถ้าค่า RSD มีค่าน้อยเท่าใดแสดงว่าผลการทดลองนั้นมีความเที่ยงมากเท่านั้น) (อนงค์, ม.ป.ป.)

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}}$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

3.4 การทดสอบแบบที (T-test) เป็นวิธีทดสอบที่นำมาใช้เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ที่ต้องการทดสอบกับวิธีมาตรฐาน (อนงค์, ม.ป.ป.)

<u>กรณี</u> การทดสอบแบบที เมื่อทราบผลการวิเคราะห์ที่เป็นค่าจริง ใช้กับข้อมูล 1 ชุด เป็นการทดสอบสมมติฐานเพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดนั้นกับค่าที่แท้จริงซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับโดยใช้วิธีทางสถิติคำนวณหาค่า t จากผลการวิเคราะห์แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า t ในตาราง ฉ.3

$$t_{cal} = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{SD}$$

μ เป็นผลการวิเคราะห์ที่ยอมรับกันทั่วไป

$\bar{X}$ เป็นค่าเฉลี่ยผลการวิเคราะห์ *N* ครั้ง

N จำนวนครั้งของการวิเคราะห์โดยใช้ตัวอย่างอันเดียวกัน

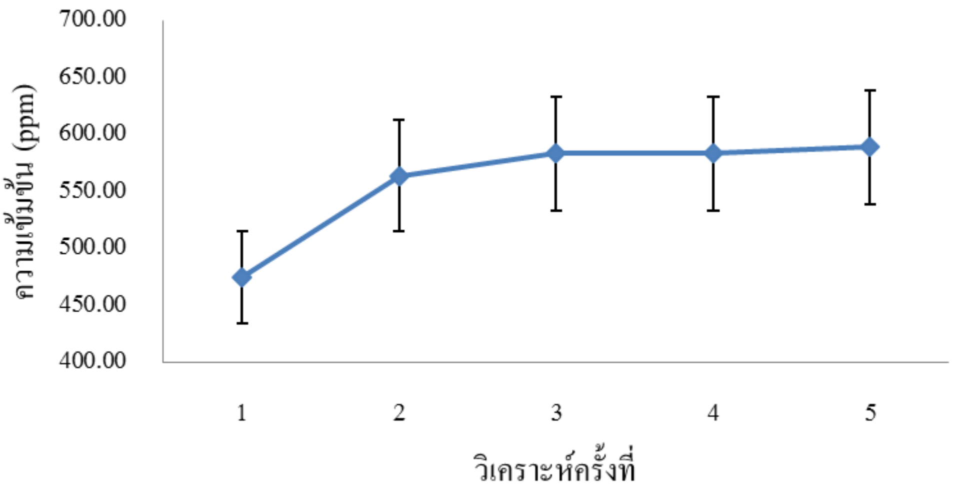
S D ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$t_{cal} < t_{0.05,v=n-1}$ แสดงว่าวิธีที่ใช้วิเคราะห์ให้ผลไม่แตกต่างจากค่าจริง

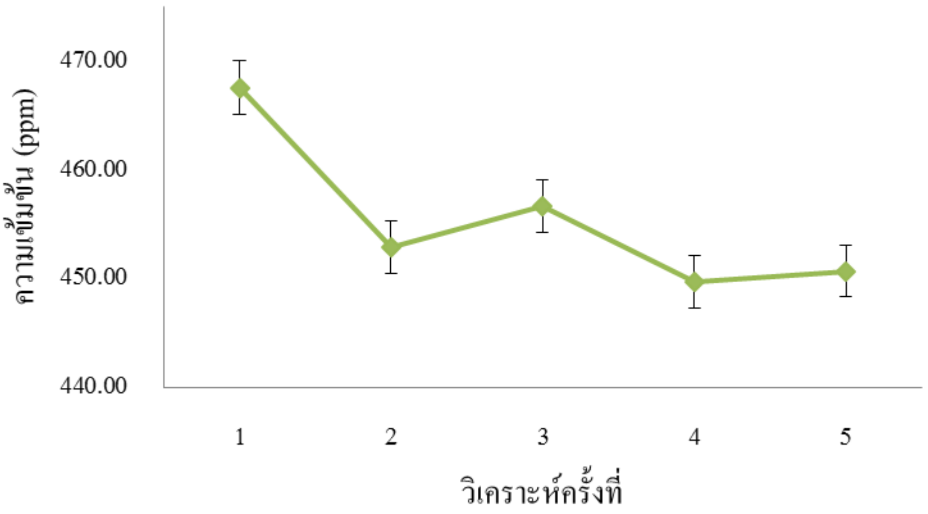
$t_{cal} > t_{0.05,v=n-1}$ แสดงว่าวิธีที่ใช้วิเคราะห์ให้ผลแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากค่าจริง

ตารางที่ ฉ-3 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ (ปารเมศ, 2545)

ระดับขั้นความเสรี, v	**ระดับความเชื่อมั่น**				
$v = N - 1$	**80%**	**90%**	**95%**	**99%**	**99.9%**
1	**3.08**	**6.31**	**12.7**	**63.7**	**637**
2	**1.89**	**2.92**	**4.30**	**9.92**	**31.6**
3	**1.64**	**2.35**	**3.18**	**5.84**	**12.9**
4	**1.53**	**2.13**	**2.78**	**4.60**	**8.60**
5	**1.48**	**2.02**	**2.57**	**4.03**	**6.86**
6	**1.44**	**1.94**	**2.45**	**3.71**	**5.96**
7	**1.42**	**1.90**	**2.36**	**3.50**	**5.40**
8	**1.40**	**1.86**	**2.31**	**3.36**	**5.04**
9	**1.38**	**1.83**	**2.26**	**3.25**	**4.78**
10	**1.37**	**1.81**	**2.23**	**3.17**	**4.59**
11	**1.36**	**1.80**	**2.20**	**3.11**	**4.44**
12	**1.36**	**1.78**	**2.18**	**3.06**	**4.32**
13	**1.35**	**1.77**	**2.16**	**3.01**	**4.22**
14	**1.34**	**1.76**	**2.14**	**2.98**	**4.14**
∞	**1.29**	**1.64**	**1.96**	**2.58**	**3.29**



ภาพประกอบที่ ฉ-5 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ



ภาพประกอบที่ ฉ-6 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ

ตารางที่ ฉ-4 ผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG ที่วิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ

ตัวอย่าง	ครั้งที่	RT	ความเข้มข้น (ppm)
ASG 500 ppm	1	4.621	474.90
	2	4.648	564.12
	3	4.646	583.37
	4	4.642	583.40
	5	4.688	588.90

<u>สำหรับ ASG</u> กำหนด μ = 500 ppm

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} = \frac{2,794.69}{5} = 558.94$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{9181.80}{4}} = \sqrt{2,295.45} = 47.91$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 = \frac{47.91}{558.94} \times 100 = 8.57$$

$$t_{cal} = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{SD} = (558.94 - 500)\frac{\sqrt{5}}{47.91} = 2.75$$

$t_{0.05,v=4} = 2.78$ (จากตารางที่ ฉ.3)

$t_{cal} < t_{0.05,v=4}$ แสดงว่าผลที่วิเคราะห์ได้ไม่แตกต่างจากค่าจริงที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ตารางที่ ฉ-5 ผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น SG ที่วิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ

ตัวอย่าง	ครั้งที่	RT	ความเข้มข้น (ppm)
SG 500 ppm	1	7.702	467.57
	2	7.683	452.86
	3	7.66	456.65
	4	7.667	449.70
	5	7.684	450.67

สำหรับ SG กำหนด μ = 500 ppm

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} = \frac{2,277.45}{5} = 455.49$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{211.03}{4}} = \sqrt{52.76} = 7.26$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 = \frac{7.26}{455.49} \times 100 = 1.59$$

$$t_{cal} = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{N}}{SD} = (455.49 - 500)\frac{\sqrt{5}}{7.26} = -13.71$$

$$t_{0.05,v=4} = 2.78$$

$t_{cal} < t_{0.05,v=4}$ แสดงว่าผลที่วิเคราะห์ได้ไม่แตกต่างจากค่าจริงที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ภาคผนวก ช

การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารดูดซับซิลิกา

- ผลการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ คือ ขนาดอนุภาคของสารดูดซับซิลิกา AR grade และ commercial grade ทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ Laser particle size analyzer (LPSA) ทดสอบโดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ซึ่งแสดงผลการทดลองดังภาพประกอบที่ ช-1
- ผลการทดสอบหาองค์ประกอบของสารดูดซับซิลิกา AR grade และ commercial grade ทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ X-ray fluorescence (XRF) ทดสอบโดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ซึ่งแสดงผลการทดลองดังภาพประกอบที่ ช-2

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

โทรศัพท์ 07428 6904-7 โทรสาร 07421 2813

F-RES-003 ฉบับที่ 7 บังคับใช้ 10/09/55

เลขที่ 2346/56 หน้า 1/1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ:	2792/56
วันที่รับตัวอย่าง:	1 กรกฎาคม 2556
วันที่ขอใช้บริการฯ:	1 กรกฎาคม 2556
ผู้ทดสอบ:	นายสุธี ผดุ้งกูล
วันที่ทำการทดสอบ:	9 กรกฎาคม 2556
วิธีการทดสอบ:	อ้างอิง WI-RES-LPSA-001
เครื่องมือทดสอบ:	Laser Particle Size Analyzer, COULTER LS 230, USA.
เทคนิคการทดสอบ:	การวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยลำแสงเลเซอร์
สภาวะการทดสอบ:	การวัดการกระจายของขนาดอนุภาคตัวอย่างด้วยของเหลว (น้ำ) Run speed 60% Model psl.rf780d PIDS included
รายละเอียดตัวอย่าง:	Silica **จำนวน:** 2 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

Silica (AR grade) (Average of 3 files)	**Sample Particle Size 1.047 to 146.8 μm**		
	Volume (%)	Mean (μm)	S.D. (μm)
	100	**26.76**	**17.25**
Silica (Commercial grade) (Average of 3 files)	**Sample Particle Size 121.8 to 2000 μm**		
	Volume (%)	Mean (μm)	S.D. (μm)
	100	**633.5**	**298.8**

- จัดเก็บผลการทดสอบ rawdata\LPSA\2556\2792-56

(นางรุสนี กุลวิจิตร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

10 กรกฎาคม 2556

__หมายเหตุ__ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ภาพประกอบที่ ช-1 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของสารดูดซับซิลิกา

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

โทรศัพท์ 07428 6904-7 โทรสาร 07421 2813

F-RES-003 ฉบับที่ 7 บังคับใช้ 10/09/55

เลขที่ 2337/56 หน้า 1/1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	นางสาวสิริพิชญ์ ส่งทวี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ:	2791/56
วันที่รับตัวอย่าง:	1 กรกฎาคม 2556
วันที่ขอใช้บริการฯ:	1 กรกฎาคม 2556
ผู้ทดสอบ:	นายภาณุพงษ์ ลิ่มอุสันโน และ นางสาวพัชรา ศุกลรัตน์
วันที่ทำการทดสอบ:	2 กรกฎาคม 2556
วิธีการทดสอบ:	อ้างถึง WI-RES-XRF-001 และ WI-RES-XRF-002
เครื่องมือทดสอบ:	X-ray fluorescence spectrometer, PW2400, PHILIPS, Netherlands
เทคนิคการทดสอบ:	X-ray fluorescence spectrometry

สภาวะการทดสอบ:

X-ray tube	: Rh tube	X-ray path	: Vacuum
Application	: GPSemiQ	Sample preparation	: Pressed powder
Objective	: Semiquantitative measurement	Scanning range	: From O to U

รายละเอียดตัวอย่าง: Silica **จำนวน:** 2 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	ธาตุ	ความเข้มข้น (%)	
		Silica (AR grade)	Silica (commercial grade)
1	Si	40.00	38.60

* ผลการทดสอบไม่ได้ normalize เป็น100 %

* ข้อมูลถูกจัดเก็บในโฟลเดอร์ \\server2\rawdata\XRF\Raw Data Customer\56\2xxx\2791

(นางรูสนี กูลวิจิตร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

9 กรกฎาคม 2556

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ภาพประกอบที่ ช-2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของสารดูดซับซิลิกา

ภาคผนวก ซ

บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

เรื่อง Effect of Sterol Glucosides in Biodiesel Production

IICBE 2014 International Conference Program-
Jan. 21-22, 2014 Patong Beach, Phuket (Thailand)
International Conference on Biological, Chemical and Environmental Sciences (BCES-2014)

CONFERENCE VENUE
KEE Resort & Spa Hotel
152/1 Thaveewong Rd., Patong Beach, Kathu,
Phuket 83150 Thailand
Tel : 076 335 888 Fax : 076 335 808
www.thekeeresort.com

Jan. 21, 2014 (Tuesday)
Venue: Hotel Lobby