



ปัจจัยที่มีผลต่อการมีอยู่ของอะคิลเลตสเตอรอลกลูโคไซด์และสเตอรอลกลูโคไซด์ใน
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม

**Effecting Factors of Existing Acylated Sterol Glucosides and Sterol Glucosides on
Biodiesel Production Process from Palm Oil**

เจษฎาจารย์ แก้วชะภา

Jessadajan Kaewchada

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

2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์	ปัจจัยที่มีผลต่อการมีอยู่ของอะคิลเลตสเตอรอลกลูโคไซด์ และสเตอรอลกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม
ผู้เขียน	นางสาวเจษฎาจารย์ แก้วชะฎา
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล) (รองศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

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

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

.....กรรมการ
 (รองศาสตราจารย์ ดร.ถิอพงษ์ แก้วศรีจันทร์)

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

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
 เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา
 วิศวกรรมเคมี

.....
 (รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นางสาวเจษฎาจารย์ แก้วชะฎา)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวเจษฎาจารย์ แก้วชะญา)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ ปัจจัยที่มีผลต่อการมีอยู่ของอะคิลเลตสเตอรอลกลูโคไซด์ และสเตอรอลกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม

ผู้เขียน นางสาวเจษฎาจารย์ แก้วชะฎา

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาวิธีการวิเคราะห์ Acylated Sterol Glucosides (ASG) จากการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค Solid Phase Extraction (SPE) ควบคู่กับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค High Performance Liquid Chromatography-Evaporative Light Scattering Detector (HPLC-ELSD) โดยศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ Sterol Glucosides (SG) ในวัตถุดิบตั้งต้น คือ น้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการกำจัดยางเหนียว น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการลดกรดไขมันอิสระ น้ำมันสเตียรีน น้ำมันโอลีน และน้ำมันพีชใช้แล้ว ก่อนและหลังกระบวนการปรับสภาพเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล รวมไปถึงศึกษาปัจจัยของชนิดของวัตถุดิบ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของแอลกอฮอล์ อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และระยะเวลาในการเก็บรักษาน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดการรวมกลุ่มของตะกอน และเกิดการอุดตันของตัวกรองเชื้อเพลิงได้ ผลจากการทดลองพบว่า เทคนิค HPLC-ELSD สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ได้ในการทำวิเคราะห์เพียงครั้งเดียว และพบว่า ชนิดของวัตถุดิบมีผลต่อความเข้มข้นของ ASG โดยในกลุ่มวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ความเข้มข้นของ ASG ก็สูงตามไปด้วย ส่วนความเข้มข้นของ SG พบมากที่สุดคือน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพแล้ว ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของแอลกอฮอล์ อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และระยะเวลาในการเก็บรักษาน้ำมันไบโอดีเซล มีผลต่อความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้ แต่ปัจจัยที่กล่าวมาส่งผลกระทบต่อความเข้มข้นของ ASG น้อยมากเมื่อเทียบกับ SG

Thesis Title	Effecting factors of existing Acylated Sterol Glucosides and Sterol Glucosides on biodiesel production process from palm oil
Author	Miss Jessadajan Kaewchada
Major Program	Chemical Engineering
Academic Year	2013

Abstract

The objective of this thesis was studied the conditions for ASG analysis by Solid Phase Extraction (SPE) for preparation sample combined with High Performance Liquid Chromatography-Evaporative Light Scattering Detector (HPLC-ELSD). Concentrations of ASG and SG in raw materials including Crude Palm Oil (CPO), degummed CPO, esterified CPO, stearin, olein, and used cooking oil, before and after refining process for biodiesel production and concentrations of ASG and SG in biodiesel were studied. The factors of raw materials, catalyst, alcohol, molar ratio between alcohols for biodiesel production and storage time of biodiesel were investigated since concentration of ASG and SG in biodiesel may cause of filter plugging problem in vehicles that using biodiesel for fuel. Experimental results have shown that, technique HPLC-ELSD can analyze the concentration of ASG and SG in one analysis. In addition, the concentration of ASG depended on type and free fatty acid (FFA) content in raw materials. The raw materials which have high FFA content can be found high concentration of ASG. Moreover, high SG concentration was found in CPO after refining process. For the other results, the factors of catalyst, alcohol, molar ratio between alcohols for biodiesel production and storage time of biodiesel were effect to the concentration of SG in biodiesel, but there was effect a little to ASG concentration when comparable with SG concentration in biodiesel.

Keywords: Acylated sterol glucosides, Sterol glucosides, HPLC-ELSD, Biodiesel

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และ รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำความรู้ในการทำงานวิจัย เอกสารข้อมูลที่เกี่ยวข้องต่างๆ รวมทั้งแนะนำแนวทางในการแก้ปัญหา กระบวนการคิด ตลอดจนตรวจทานแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์ให้ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่สละเวลาและให้คำแนะนำ เพื่อใช้ในการแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ถูกต้องมากขึ้น

ขอขอบพระคุณ สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ข้อมูลสำหรับการแก้ไขปัญหาในการทำงานวิจัย และอนุเคราะห์วัดดูดิบ และสารเคมีที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ โรงงานนิวาไบ โอดีเซล จังหวัดสุราษฎร์ธานี ที่อนุเคราะห์วัดดูดิบในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย และคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้จัดสรรทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สนับสนุนการทำวิจัยและทุนสนับสนุนการศึกษาในระหว่างการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่และบุคลากรภายในศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้คำปรึกษา ช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณบุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอด ตลอดจนขอขอบคุณทุกท่านที่มีได้กล่าวมา ณ ที่นี้ด้วย ที่มีส่วนช่วยเป็นกำลังใจในการทำวิจัยและให้คำแนะนำทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

เจษฎาจารย์ แก้วชะภา

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	(12)
คำย่อ	(15)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัย	3
1.4 เป้าหมายของงานวิจัย	3
1.5 ผลกระทบเชิงเศรษฐศาสตร์	3
บทที่ 2 การตรวจเอกสาร	
2.1 น้ำมันและไขมัน	4
2.2 น้ำมันปาล์ม	5
2.3 กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มดิบ	8
2.4 น้ำมันทอดใช้แล้วหรือน้ำมันหมูนเวียนกลับมาใช้ใหม่	13
2.5 เมทานอล	14
2.6 เอทานอล	15
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	17
2.8 การผลิตไบโอดีเซล	24
2.9 กลูโคไซด์	26
2.10 อะคิลเลตสเตอรอลกลูโคไซด์ และสเตอรอลกลูโคไซด์ (Acylated sterol glucosides and Sterol glucosides)	27
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
2.12 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	33
2.13 Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)	34
2.14 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction: SPE)	36

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ	
3.1 วัสดุ	40
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	42
3.3 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา	43
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	57
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	83
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ	96
ภาคผนวก ข การตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ (Proximate analysis) โดยใช้ไมโครเวฟ	97
ภาคผนวก ข วิธีคำนวณวัตถุดิบและสารเคมีที่ต้องใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	101
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG และ SG ด้วยเทคนิค HPLC	103
ภาคผนวก ฉ โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG	119
ภาคผนวก ง วิธีเลือก SPE	121
ภาคผนวก จ คุณสมบัติของตัวทำละลาย	126
ภาคผนวก ฉ บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ	128
ประวัติผู้เขียน	134

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
2-1	ระดับคลอเรสเตอรอลในน้ำมันดิบ และไขมัน	7
2-2	แสดงองค์ประกอบสเตอรอลของน้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันรีไฟน์ และผลผลิต	7
2-3	แสดงคุณสมบัติตามธรรมชาติของน้ำมันปาล์มมาเลเซีย	7
2-4	องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม	10
2-5	แสดงคุณสมบัติของเมทานอล และเอทานอล	16
2-6	แสดงภาพรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างแบบเอกพันธ์ซึ่งใช้เป็นส่วนมาก ในปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis)	22
2-7	แสดงการเปรียบเทียบข้อดีและข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์แบบเอกพันธ์ และแบบวิวิธพันธุ์	23
2-8	แสดงข้อดีและข้อด้อยของเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง	38
3-1	แสดงการทดลองการหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG	45
3-2	แสดง Gradient Program ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1	46
3-3	แสดง Gradient Program ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 2	46
4-1	แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1	58
4-2	แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1	60
4-3	แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 2	64
4-4	แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันปาล์มดิบที่ปริมาณ ตัวทำละลายในขั้นตอน eluting ที่แตกต่างกัน	67
4-5	แสดงปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซล	69
4-6	แสดงร้อยละปริมาณผลได้ และร้อยละความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOH และผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่ต่างกัน	71
4-7	แสดง Gradient Program ที่ศูนย์วิจัย ARS ใช้วิเคราะห์ ด้วยเทคนิค HPLC	73

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
4-8	แสดงการเปรียบเทียบความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC จากศูนย์บริการ SEC และจากศูนย์วิจัย ARS	73
5-1	แสดง Gradient Program ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC	84
ข-1	แสดงผลการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกัน	98
ข-2	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นกับปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือในไบโอดีเซล	99
ค-1	แสดงพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน ASG	105
ค-2	แสดงพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน SG	106
ค-3	ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ	110
ค-4	แสดงผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG ที่วิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ	112
ค-5	แสดงผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น SG ที่วิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ	113
ค-6	แสดงค่า % Relative Standard Deviation ของการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG และ SG ที่วิเคราะห์ในตัวอย่าง CPO 5 ซ้ำ	116
ง-1	ตารางแนะนำการเลือกใช้ Sep-Park Cartridges	121
จ-1	แสดงคุณสมบัติของตัวทำละลาย	126

รายการภาพประกอบ

	ภาพประกอบ	หน้า
2-1	โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์	4
2-2	กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม โรงงานสกัดน้ำมันแบบมาตรฐาน	11
2-3	แผนภูมิแสดงกระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ	12
2-4	แสดงพลังงานก่อกัมมันต์เคมีของปฏิกิริยาเคมี	17
2-5	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์	25
2-6	แสดงโครงสร้างของ β -sitosteryl glucoside ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักของ Acylated sterol glucosides และ Sterol glucosides	28
2-7	องค์ประกอบของเครื่อง HPLC	33
2-8	แสดงหลักการทำงานของ ELSD	35
2-9	ลักษณะของแท่ง SPE	37
2-10	แสดงแผนภาพของการสกัดโดยใช้ SPE	37
3-1	ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction pump set)	43
3-2	HPLC-ELSD	43
3-3	แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE	44
3-4	แสดงกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน	49
3-5	แสดงกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	52
3-6	แสดงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยใช้สภาวะการผลิต ของโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี	56
3-7	แสดงกระบวนการกรองไบโอดีเซลที่ผลิตโดยใช้สภาวะของโรงงาน นิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี ด้วยกระดาษกรองความละเอียด 1.2 ไมครอน	56
4-1	แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน CPO และ olein ที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1	59
4-2	แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน CPO และ used cooking oil ที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1	61

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4-3 แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน CPO และ esterified CPO ที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 2	63
4-4 แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง CPO ที่ใช้ปริมาณตัวทำละลายในขั้นตอน eluting ที่ 2, 4 และ 6 มิลลิลิตร	66
4-5 แสดงวัตถุดิบตั้งต้น คือ CPO, degummed CPO, esterified CPO, stearin, olein และ used cooking oil	68
4-6 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น	69
4-7 แสดงเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน คือ CPO, degummed, CPO, esterified CPO, stearin, olein และ used cooking oil	71
4-8 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน	71
4-9 แสดงเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ KOH, NaOH, KOCH ₃ และ NaOCH ₃	76
4-10 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	76
4-11 แสดงเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ KOCH ₃ และ NaOCH ₃	77
4-12 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	77
4-13 แสดงตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนระหว่าง EtOH : MeOH : Oil คือ 6:0:1, 4:2:1, 3:3:1 และ 2:4:1	78
4-14 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้อัตราส่วนระหว่าง EtOH : MeOH : Oil ที่แตกต่างกัน	79
4-15 แสดงความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOCH ₃ ที่ระยะเวลาในการแยกชั้นที่แตกต่างกัน	80

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4-16 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการแยกชั้นที่แตกต่างกัน	82
ข-1 แสดงกระบวนการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ	98
ข-2 แสดงกราฟมาตรฐานจากการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ โดยใช้ไมโครเวฟ	99
ค-1 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน ASG ที่ความเข้มข้น 1000 ppm	104
ค-2 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG ที่ความเข้มข้น 400 ppm	104
ค-3 แสดงกราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน ASG	105
ค-4 แสดงกราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน SG	106
ค-5 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ชั่วโมง	111
ค-6 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ชั่วโมง	111
ค-7 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ใน CPO ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ชั่วโมง	115
ค-8 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ใน CPO ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ชั่วโมง	115
ฅ-1 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG ที่ความเข้มข้น (a) 0 ppm, (b) 200 ppm, (c) 400 ppm, (d) 600 ppm, (e) 800 ppm และ (f) 1,000 ppm	119
ง-1 แสดงขั้นตอนการใช้ Sep-Pak สำหรับสารตัวอย่างปริมาณต่ำ	125

คำย่อ

ASG	=	Acylated Sterol Glucosides
SG	=	Sterol Glucosides
SPE	=	Solid Phase Extraction
GC-FID	=	Gas Chromatography-Flame Ionization Detector
HPLC	=	High Performance Liquid Chromatography
ELSD	=	Evaporative Light Scattering Detector
CPO	=	Crude Palm Oil
RBDPO	=	Refined Bleached Deodorized Palm Oil
ARS	=	Agricultural Research Service
SEC	=	Scientific Equipment Center
RSD	=	Relative Standard Deviation

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปริมาณการผลิต และความต้องการใช้น้ำมันปาล์มดิบในประเทศ เพื่อการบริโภค และอุตสาหกรรมมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในแต่ละปี เนื่องจากน้ำมันปาล์มเป็นพืชที่มีความได้เปรียบทางด้านราคาจำหน่ายเมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันประเภทอื่น เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันรำข้าว น้ำมันเมล็ดทานตะวัน โดยเฉพาะในปีที่มีปริมาณผลผลิตมาก และราคาต่ำจะจูงใจให้มีการบริโภคมากตามไปด้วย ประกอบกับอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น บะหมี่สำเร็จรูป ขนมทอดกรอบ ไอศกรีม ฯ มีการเจริญเติบโตอย่างต่อเนื่อง ในปี 2549 ความต้องการใช้น้ำมันปาล์มดิบในประเทศ จึงมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการนำน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ไปใช้ผลิตไบโอดีเซลเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนมากขึ้น และแนวโน้มในปี 2551 ความต้องการใช้น้ำมันปาล์มเพื่อผลิตไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากกระทรวงพลังงานมีนโยบายส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซลอย่างจริงจัง โดยบังคับใช้ไบโอดีเซล 2 % หรือ B2 ในสถานีบริการน้ำมันเชื้อเพลิงทั่วประเทศ ตั้งแต่ 1 เมษายน 2551 เป็นต้นไป ซึ่งในปัจจุบันสถานีบริการน้ำมันเชื้อเพลิงได้มีการให้บริการน้ำมันไบโอดีเซล 5% หรือ B5 และบางสถานีอาจจะให้บริการน้ำมันไบโอดีเซล 100% หรือ B100 ด้วยขึ้นอยู่กับความต้องการการใช้ไบโอดีเซล (ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี, 2555)

ไบโอดีเซล เป็นอีกทางเลือกหนึ่งของเชื้อเพลิงพลังงานทดแทน ซึ่งไบโอดีเซลจากปาล์ม คือหนึ่งในเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของสารเมทิลเอสเทอร์ (Methyl esters) หรือ เอทิลเอสเทอร์ (Ethyl esters) ซึ่งได้จากกระบวนการที่น้ำมันปาล์มทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล มีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นกรดหรือด่าง โดยผ่านกระบวนการที่ทำให้โมเลกุลเล็กลง ซึ่งจำเป็นต้องผ่านกระบวนการต่างๆเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสายโซ่ตรง และหนึ่งในกระบวนการนั้นคือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (หรือปฏิกิริยา Alcoholysis) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์ หรือ เมทิลเอสเทอร์ และผลิตผลพลอยได้เป็นกลีเซอริน (Glycerine หรือ Glycerol) ซึ่งให้ค่าซีเทนสูง และใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์แต่อย่างใด ปัจจุบันมีการใช้สารเมทิลเอสเทอร์เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซลกันอย่างแพร่หลาย และเป็นที่ยอมรับกันมากขึ้น

เมื่อไบโอดีเซลถูกใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงมากขึ้น ภาคอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในประเทศไทย ก็พบกับปัญหาการเกิดตะกอนขาว ซึ่งเกิดจากการรวมกลุ่มของตะกอนและอนุภาคขนาดเล็กของ sterol glucosides (SG) ในไบโอดีเซล ส่วนหนึ่งอาจมาจากกระบวนการที่ใช้เทคโนโลยีการผลิต วัตถุดิบ หรือสารเคมีที่แตกต่างกัน โดยที่กลุ่มตะกอนจะไปอุดตันตัวกรองเชื้อเพลิง (Filterplugging) ทำให้เชื้อเพลิงไหลผ่านได้ลำบาก ส่งผลต่อการกระจายตัวของเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ โดย SG ส่วนใหญ่จะเกิดจาก acylated sterol glucosides (ASG) เมื่อผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ASG จะเปลี่ยนรูปเป็น SG เมื่อใช้ค่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Tang และคณะ, 2010) ดังนั้น ASG จึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาการอุดตันตัวกรอง ซึ่ง ASG จะมีความเข้มข้นมากกว่า SG อยู่ 2 ถึง 10 เท่า พบได้ทั่วไปในพืชและน้ำมันพืช โดยเฉพาะในน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งอาจจะมีความเข้มข้นสูงถึง 100 ppm (Lacoste และคณะ, 2009) ซึ่งปัจจุบันยังไม่มีการศึกษาถึงผลของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีต่อปริมาณของ ASG อย่างจริงจัง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาวิธีการวิเคราะห์ ASG รวมไปถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ทั้งในวัตถุดิบตั้งต้น และในน้ำมันไบโอดีเซล เช่น ชนิดของวัตถุดิบ ชนิดของแอลกอฮอล์ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่ใช้ โดยจะทำการศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณของ ASG ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบขั้นต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป หลังจากนั้นจะทำการศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณของ ASG และ SG ทั้งก่อนและหลังกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเป็นแนวทางหนึ่งในการศึกษาการลดปริมาณ SG โดยตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่า ASG สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็น SG ได้ (Hoed และคณะ, 2008) และถ้าปริมาณของ ASG ลดลง ปริมาณการเกิดขึ้นของกลุ่มตะกอนและอนุภาคขนาดเล็กของ SG ในไบโอดีเซลก็จะลดลงตามไปด้วย ซึ่งจะช่วยให้ และพัฒนาให้น้ำมันไบโอดีเซลมีคุณสมบัติที่ดีเหมาะสมต่อการใช้งานในเครื่องยนต์ ลดปัญหาการอุดตันที่มีผลต่อการกระจายตัวของน้ำมันเชื้อเพลิงได้

1.2 วัตถุประสงค์

- (1) เพื่อหาวิธีวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- (2) เพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

- (1) ทราบวิธีการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- (2) ทราบถึงขั้นตอนของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG
- (3) ทราบถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4 เป้าหมายงานวิจัย

วิธีวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันวัตถุดิบ และปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการเกิด SG ซึ่งเป็นปัญหา และอุปสรรคต่ออุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล และสร้างองค์ความรู้เพื่อใช้เป็นแนวทางในการแก้ไข และพัฒนาให้น้ำมันไบโอดีเซลมีคุณสมบัติที่ดีเหมาะสมต่อไป

1.5 ผลกระทบเชิงเศรษฐศาสตร์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของแนวทางการวิเคราะห์ และแก้ไขปัญหาให้กับโรงงานผลิตไบโอดีเซล ซึ่งอาจจะนำไปสู่การลดต้นทุนการผลิต และเพิ่มคุณภาพไบโอดีเซลให้ดีขึ้น

บทที่ 2

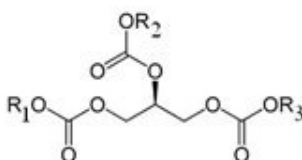
การตรวจเอกสาร

2.1 น้ำมันและไขมัน

น้ำมันและไขมันมีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบที่เรียกว่าไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride, TAG) ซึ่งเป็นเอสเทอร์ที่ได้มาจากกลีเซอรอลและกรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชมีอยู่มากมายหลายชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของน้ำมันพืชแต่ละชนิด บางชนิดมีความไม่อิ่มตัวสูง (Highly unsaturated) บางชนิดก็มีน้อยกว่านั้น

สารประกอบอิ่มตัวหมายถึงการอิ่มตัวด้วยธาตุไฮโดรเจน สารประกอบอิ่มตัวจะมีพันธะเดี่ยว (C-C) ระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยพันธะอื่นๆ ของคาร์บอนจะต่อเข้ากับอะตอมไฮโดรเจน (-CH₂-CH₂-) ส่วนสารประกอบไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่ (C=C) ระหว่างอะตอมคาร์บอน และพันธะที่เหลือจะต่อเข้ากับไฮโดรเจนเช่นกัน

น้ำมันพืชจะประกอบด้วยสารประกอบไม่อิ่มตัวจำนวนมาก ในขณะที่ไขมันสัตว์จะมีองค์ประกอบเป็นสารประกอบอิ่มตัวในจำนวนสูงกว่า



ภาพประกอบที่ 2-1 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์

(ที่มา: ชาคริต และคณะ, 2555)

โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยโซ่ของกรดไขมัน 3 โซ่ ซึ่งปกติจะเป็นคนละชนิดกัน ความยาวของโซ่กรดไขมันโดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 16, 18 และ 20 อะตอมคาร์บอน กรดไขมันที่พบในธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์จะประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนที่เป็นเลขคู่ ซึ่งมาจากวิถีทาง (Pathway) ของการสังเคราะห์จากบล็อกการสร้าง (Building-block) จำนวน 2 คาร์บอนของ acetyl CoA โดยแบคทีเรียสามารถสังเคราะห์กรดไขมันที่มีอะตอมคาร์บอนเป็นเลขคี่ได้ ดังนั้นในไขมันสัตว์จึงมีกรดไขมันเป็นเลขคี่ได้ (อิทธิพลจากแบคทีเรียที่อยู่ในตัวสัตว์) สามารถวิเคราะห์

ชนิดของกรดไขมันที่ประกอบเป็นน้ำมันหรือไขมันได้ ด้วยการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้เป็น เอสเตอร์ทั้งหมด แล้ววิเคราะห์ชนิดของเอสเตอร์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี เพราะ น้ำมันจะไม่ระเหยเป็นไอได้โดยง่าย จึงต้องลดขนาดโมเลกุลให้เป็นเอสเตอร์ก่อนนำไปวิเคราะห์

ดังนั้นคุณสมบัติของไบโอดีเซลจึงขึ้นอยู่กับชนิดของกรดไขมันที่มีอยู่ในวัตถุดิบ ตั้งต้น เช่น จำนวนอะตอมคาร์บอนที่ประกอบเป็นกรดไขมัน จำนวนพันธะคู่ซึ่งอยู่ในโซ่กรดไขมัน ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกายภาพคือ จุดหลอมเหลว นอกจากนั้นพันธะคู่ที่มีอยู่ในกรดไขมันยัง สัมพันธ์กับเสถียรภาพเชิงเคมีด้วย กล่าวคือ การมีพันธะคู่ถือว่ามีเสถียรภาพน้อย เพราะปฏิกิริยาเคมี สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่ตำแหน่งพันธะคู่ เช่นปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ซึ่งจะเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นกรดไขมันอิ่มตัวด้วยการเติมไฮโดรเจน เข้าไปในโซ่ของกรดไขมัน

นอกจากนี้ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ยังมีองค์ประกอบอื่นที่ไม่ใช่ไตรกลีเซอไรด์ อีกจำนวนหนึ่งด้วย เช่น ไคกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ ฟอสโฟไลปิด (Phospholipids) ขี้ผึ้ง (Wax) สเตอรอล (Sterols) วิตามิน โลหะ และอื่น ๆ สารปนเปื้อนเหล่านี้ก่อให้เกิด ปัญหาใหญ่หรือน้อยนั้น ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติ และปริมาณสารปนเปื้อนที่มีอยู่ ปัญหาใหม่ๆ ที่ยังต้อง ศึกษากันอยู่ในขณะนี้อันเนื่องมาจากสารปนเปื้อนในน้ำมันพืช คือ ปัญหาที่เกิดจากสเตอรอลกลูโคไซด์ (Sterol glucosides) โดยสร้างปัญหาในการอุดตันตัวกรองเชื้อเพลิงในรถยนต์ และมีการ ตกตะกอนเกิดขึ้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอยู่ในปัจจุบัน (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.2 น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมัน (*Elaeis guineensis* Jacq) มีบทบาทสำคัญมากสำหรับการผลิต ไบโอดีเซลในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ หลายส่วนของผลปาล์มสามารถใช้ประโยชน์เพื่อการผลิต น้ำมันสำหรับการบริโภคของมนุษย์ และใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมได้ เปลือกผล (Mesocarp) ของปาล์มน้ำมันจะให้น้ำมันปาล์ม ซึ่งจำแนกโดยกรดไขมันอิ่มตัวโซ่ยาวปานกลาง (กรดปาล์มมิติก) และกรดไขมันไม่อิ่มตัวพันธะเดี่ยว (กรดโอเลอิก) ในสัดส่วนที่สูงมาก น้ำมันปาล์มมีสีแดงส้มจาก แคโรทีนอยด์ ซึ่งเป็นส่วนประกอบส่วนน้อย สามารถนำไปใช้ได้ ในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น สารเติมแต่งอาหาร และเมื่อเปลี่ยนน้ำมันปาล์มให้เป็นเอสเตอร์แล้วการแยกคืนกลับ (Recovery) ส่วนประกอบส่วนน้อยเหล่านี้ก็จะง่ายขึ้น โดยทั่วไปน้ำมันปาล์มสามารถแยกออกเป็น 2 ส่วน คือ ปาล์มสเตียรีนซึ่งแข็ง และปาล์มโอเลอิกในส่วนเหลว น้ำมันปาล์ม และปาล์มสเตียรีนได้รับความ สนใจในการใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเป็นอย่างมาก

จุดเด่นของน้ำมันปาล์ม ก็คือ ปาล์มน้ำมันให้ผลผลิตต่อพื้นที่ต่อปีสูงอย่างเห็นได้ ชัดเจน และมีราคาปานกลางในตลาดโลกเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชสำหรับการบริโภคชนิด

อื่นๆ การจะทำให้เชื้อเพลิงไบโอดีเซลสามารถแข่งขันในเชิงเศรษฐศาสตร์กับน้ำมันปิโตรเลียมดีเซล โดยไม่มีมาตรการการสนับสนุนด้านภาษีนั้น ค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลต้องมีราคาต่ำ ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกับน้ำมันพืชรีไฟน์ชนิดอื่นๆ ซึ่งอาจจะต้องใช้ประโยชน์เป็นอาหารเท่านั้น อย่างไรก็ตาม ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีค่าใช้จ่ายในการดูแลสวนต่ำ ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มจึงเหมาะสมในเชิงเศรษฐศาสตร์ แม้ว่ามีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวอยู่มาก ซึ่งทำให้มีจุดอุดตันไส้กรองที่อุณหภูมิต่ำ (Cold Filter Plugging Point) ที่มีค่าประมาณ 11 องศาเซลเซียส และมีจุดขุ่น (Cloud Point) ที่ 13 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ไม่สามารถใช้เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบบริสุทธิ์ในฤดูหนาวของประเทศที่มีภูมิอากาศในเขตอบอุ่น (Temperate climate) ได้ ยิ่งกว่านั้นปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่มากในสารเข้าทำปฏิกิริยาก่อให้เกิดปัญหาในการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีขั้นตอนกำจัดกรดไขมันอิสระ (Deacidification) หรือการทำเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.2.1 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ

ในน้ำมันปาล์มดิบมีองค์ประกอบ และกรดไขมันจะเป็นสารประกอบอิ่มตัว และสารประกอบไม่อิ่มตัวในสัดส่วนเท่าๆ กันคือ 50% ส่งผลให้มีค่าไอโอดีนประมาณ 53 และมีเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันพืชอื่นๆ ส่วนประกอบส่วนน้อย เช่น แคโรทีนอยด์ โทโคเฟอรอล สเตอรอล ฟอสฟาไทด์ ไตรเตอเพนิก และแอลกอฮอล์อะลิฟาติก มีรวมกันน้อยกว่า 1% ในน้ำมันปาล์มดิบ อย่างไรก็ตามก็มีบทบาทอย่างสูงในด้านเสถียรภาพออกซิเดชัน และการทำบริสุทธิ์รวมทั้งการเพิ่มคุณค่าทางโภชนาการของน้ำมันอีกด้วย

แคโรทีนอยด์ที่อยู่ในระดับ 500 ถึง 700 ppm อยู่ในรูปของ α และ β แคโรทีน ซึ่งเป็น precursor ของวิตามิน A แคโรทีนอยด์จะถูกทำลายด้วยความร้อนในระหว่างการกำจัดกลิ่น แคโรทีนอยด์จะช่วยลดการเกิดออกซิเดชัน โดยจะช่วยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อนไตรกลีเซอไรด์

น้ำมันปาล์มดิบยังประกอบด้วย โทโคเฟอรอล (Tocopherols) และโทโคไตรอีนอล (Tocotrienols) ในระดับ 600 ถึง 1,000 ppm ทั้งคู่เป็นสารแอนติออกซิแดนซ์ และป้องกันการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันปาล์ม เช่นกัน

การรวมกันของแคโรทีนอยด์ โทโคเฟอรอล โทโคไตรอีนอล และกรดไขมันอิ่มตัวในสัดส่วนครึ่งหนึ่งของน้ำมันทั้งหมด ทำให้น้ำมันปาล์มจัดอยู่ในประเภทมีเสถียรภาพเชิงออกซิเดชันสูงกว่าน้ำมันพืชอื่นๆ

เมื่อพิจารณาปริมาณสเตอรอล จะพบว่าน้ำมันปาล์มมีคลอเรสเตอรอลน้อยกว่าน้ำมันพืชส่วนใหญ่ดังข้อมูลในตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 2-1 ระดับคอเลสเตอรอลในน้ำมันดิบ และไขมัน (ชาคริต และคณะ, 2555)

Oil Type	Average (ppm)	Range (ppm)
Coconut oil	14	5-24
Cocoa butter	59	n.a.
Palm kernel oil	17	9-40
Palm oil	18	13-19
Sunflower oil	17	8-44
Soybean oil	28	20-35
Rapeseed oil	49	25-80
Maize oil	50	18-95

ตารางที่ 2-2 แสดงองค์ประกอบสเตอรอลของน้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันรีไฟน์ และผลผลิต (ชาคริต และคณะ, 2555)

Sample	Cholesterol	Campesterol	Stigmasterol	Sitosterol	Unknown
Crude palm oil	7-13	90-151	44-66	218-370	2-18
Degummed, bleached	5-10	49-116	22-51	113-286	Trace-8
RBD	1-5	15-16	8-30	45-167	Trace
Crude palm olein	6-8	57-104	30-51	149-253	24-28
Degummed, bleached	3-4	36-43	21-25	99-123	Trace-5
RBD	2	26-30	12-23	68-114	-

ตารางที่ 2-3 แสดงคุณสมบัติตามธรรมชาติของน้ำมันปาล์มมาเลเซีย (ชาคริต และคณะ, 2555)

Chemical Characteristics	Mean	Range
Saponification value (mg KOH/g oil)	195.7	190.1-201.7
Unsaponifiable matter (%)	0.51	0.15-0.99
Iodine value (Wijs)	52.9	50.6-55.1
Slip melting point (°C)	34.2	30.8-37.6

โดยทั่วไป น้ำมันปาล์มดิบมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้ คือ

1. Glycerides ประมาณ 95 % โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ
2. Fatty acids ประมาณ 3 - 5 % โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ
3. Minor & Trace component ประมาณ 1% โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ ซึ่งประกอบไปด้วย phytonutrient ที่มีคุณค่าทางอาหารสูง และสารอื่น ๆ เช่น carotenoid, tocopherols, tocotrienols, sterols, triterperpene alcohols, phospholipids, glycolipids, terpenic hydrocarbons, waxes และ impurities จากกระบวนการสกัดปาล์มน้ำมัน สามารถแบ่งน้ำมันปาล์มตามวัตถุดิบที่ใช้สกัดเป็น 2 ชนิด คือ น้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ ซึ่งมีองค์ประกอบกรดไขมันที่แตกต่างกัน โดยน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิ่มตัว:กรดไขมันไม่อิ่มตัวในสัดส่วนประมาณ 50:50 และ 82:18 ตามลำดับ (ตารางที่ 2-4)

2.3 กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มดิบ

กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม ประกอบด้วย 2 กระบวนการหลัก คือ

2.3.1 กระบวนการสกัดน้ำมันปาล์ม (Mill processing)

หลังการเก็บเกี่ยวทะลายปาล์มน้ำมัน จะมีการขนส่งผลผลิตเข้าสู่โรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม ซึ่งมีกระบวนการสกัดน้ำมัน 2 แบบ คือ แบบมาตรฐาน (หีบน้ำมันแยก) และแบบหีบน้ำมันผสม โดยโรงงานแบบมาตรฐานเป็นโรงงานที่มีกำลังการผลิตสูงประมาณ 30 - 80 ตัน/ชั่วโมง และน้ำมันได้จัดเป็นน้ำมันเกรดเอ เนื่องจากมีการแยกชนิดของน้ำมันปาล์ม สำหรับโรงงานแบบหีบน้ำมันผสมเป็นโรงงานที่มีกำลังการผลิตค่อนข้างต่ำ และน้ำมันที่สกัดได้เป็นน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์มจากเปลือก และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ดังนั้นในที่นี้จะกล่าวถึงวิธีการสกัดน้ำมันแบบที่นิยมใช้โดยทั่วไปมาตรฐาน ดังภาพประกอบที่ 2-2

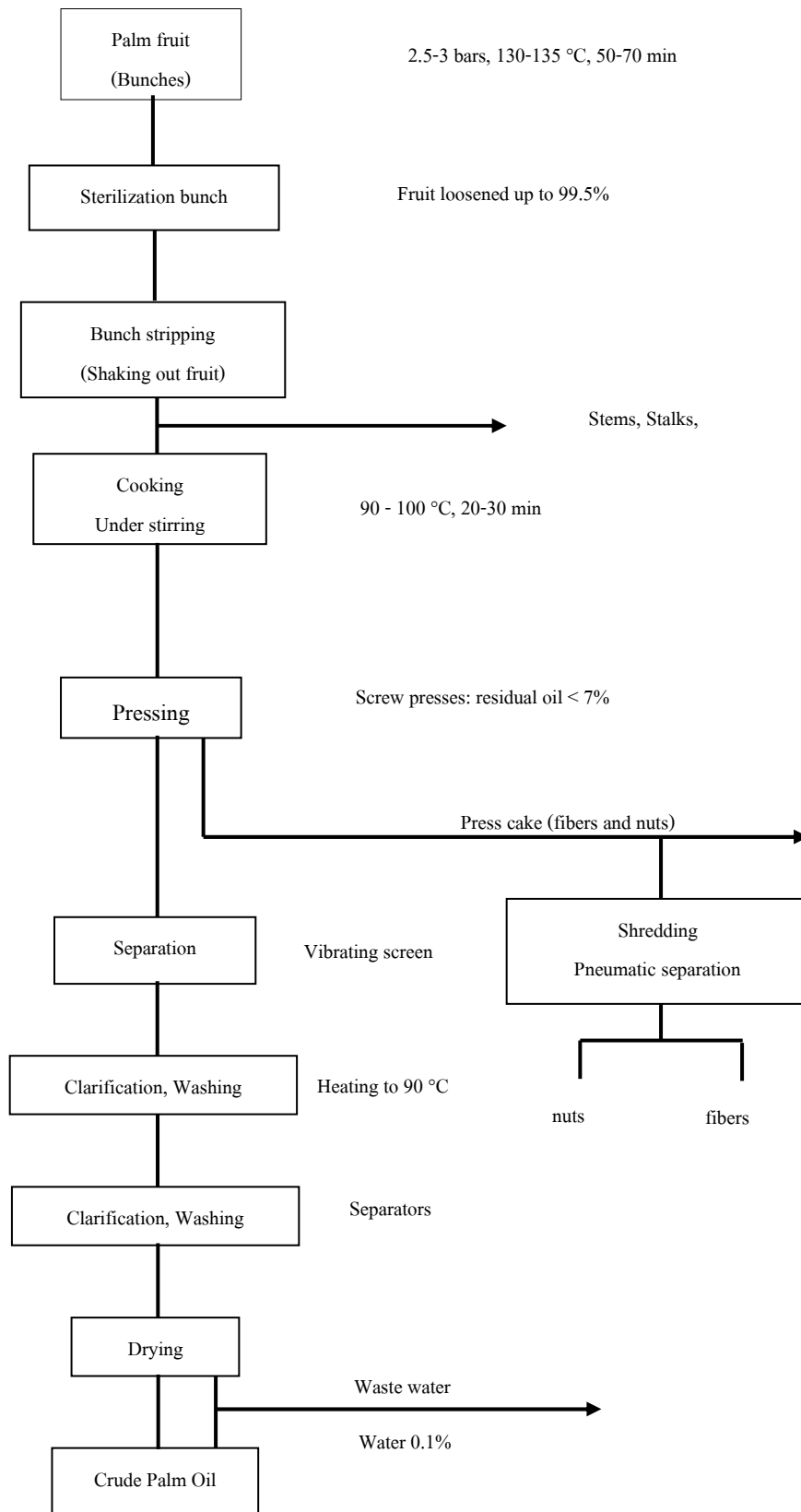
กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มมี 4 ขั้นตอน คือ

1. การอบทะลายด้วยไอน้ำ (Sterilization) อบที่อุณหภูมิ 130 - 135 องศาเซลเซียส ความดัน 2.5 - 3 บาร์ นาน 50 - 75 นาที การอบทะลายจะช่วยหยุดปฏิกิริยาไลโปไลซิส ที่ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระในผลปาล์ม และช่วยให้ผลปาล์มอ่อนนุ่มหลุดจากช่อดังได้ง่าย

2. การแยกผล (Stripping) เป็นการส่งทะลายเข้าเครื่องแยกผลปาล์มออกจากทะลาย สำหรับทะลายเปล่า จะถูกแยกออกไป จากนั้นนำผลปาล์มไปย่อยด้วยเครื่องย่อยผลปาล์มเพื่อให้ส่วนเปลือกแยกออกจากเมล็ด
3. การสกัดน้ำมัน (Oil extraction) นำส่วนเปลือกอบที่อุณหภูมิ 90 – 100 องศาเซลเซียส นาน 20 – 30 นาที จากนั้นผ่านเข้าเครื่องหีบแบบเกลียวอัดคู่ จะได้น้ำมันปาล์มดิบที่มีองค์ประกอบคือ น้ำมัน 66% น้ำ 24% และของแข็ง 10% โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ
4. การทำความสะอาดน้ำมันปาล์มดิบ (Clarification) นำน้ำมันปาล์มดิบที่ได้จากการสกัด ส่งเข้าถังกรองเพื่อแยกน้ำและของแข็งออก จากนั้นนำเข้าเครื่องเหวี่ยงเพื่อทำความสะอาดอีกครั้ง และไล่น้ำออกเพื่อให้แห้ง ส่งเข้าถังเก็บน้ำมันสำหรับรอกการกลั่นหรือจำหน่ายต่อไป น้ำมันปาล์มดิบที่ได้แยกเป็นสองส่วนคือ ส่วนบนมีลักษณะเป็นของเหลวสีส้มแดง (Crude palm oil olein) ประมาณ 30 – 50% ส่วนล่างมีลักษณะเป็นไขสีเหลืองส้ม (Crude palm oil stearin) ประมาณ 50 – 70% สำหรับกากผลปาล์มจะถูกนำมาแยกเส้นใยออกจากเมล็ด นำเมล็ดที่ได้มาอบแห้งและทำความสะอาด จากนั้นนำเข้าเครื่องกะเทาะเพื่อแยกกะลาออก และนำเมล็ดในมาอบแห้งให้มีความชื้นไม่เกิน 7% จากนั้นบรรจุกระสอบเพื่อรอจำหน่าย หรือหีบน้ำมันต่อไป น้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ได้จากกระบวนการการสกัด สามารถส่งเข้าสู่โรงงานเพื่อทำให้บริสุทธิ์ หรือจะนำไปแยกส่วน (Fractionation) ก่อนก็ได้ ซึ่งจะได้น้ำมันปาล์มที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันไป

ตารางที่ 2-4 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (ศูนย์วิจัยปาล์ม
น้ำมันสุราษฎร์ธานี, 2555)

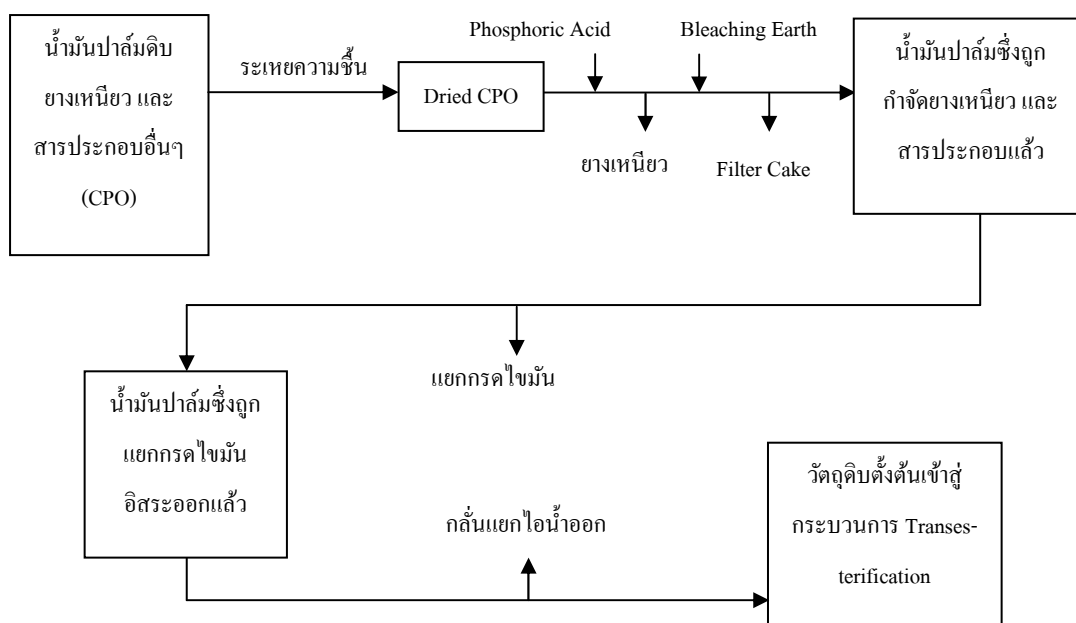
กรดไขมัน	น้ำมันปาล์มดิบ (%wt)	น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (%wt)
กรดไขมันอิ่มตัว	50	82
C 6:0 (caprotic acid)	-	0.1 – 0.5
C 8:0 (caprylic acid)	-	3.4 – 5.9
C 10:0 (capric acid)	-	3.3 – 4.4
C 12:0 (lauric acid)	0.1 - 0.4	46.3 – 51.1
C 14:0 (myristic acid)	1.0 – 1.4	14.3 – 16.8
C 16:0 (palmitic acid)	40.9 – 47.5	6.5 – 8.9
C 18:0 (stearic acid)	3.8 – 4.8	1.6 – 2.6
C 20:0 (arachidic acid)	0 – 0.8	-
กรดไขมันไม่อิ่มตัว	50	18
C 16:1 (palmitoleic acid)	0 – 0.6	-
C 18:1 (oleic acid)	36.4 – 41.2	13.2 – 16.4
C 18:2 (linoleic acid)	9.2 – 11.6	2.2 – 3.4
C 18:3 (linolenic acid)	0 – 0.5	-
Others	-	tr – 0.9



ภาพประกอบที่ 2-2 กระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม โรงงานสกัดน้ำมันแบบมาตรฐาน
(ที่มา: ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี, 2555)

2.3.1 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (Pre-Treatment process)

เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบที่ได้มาจากโรงงานสกัด (Crude Palm Oil: CPO) ประกอบด้วยสารไม่พึงประสงค์ต่อการผลิตไบโอดีเซล เช่น phospholipids, lecithin, กรดไขมันอิสระ ฯลฯ อีกทั้งคุณสมบัติทางกายภาพต่างๆ ของน้ำมันปาล์มดิบ เช่น ความชื้น ยางเหนียว ไข กลิ่น และสี เป็นต้น จะเป็นปัญหา และอุปสรรคต่อการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดออกและปรับสภาพก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในลำดับต่อไป ยางเหนียวและสีของน้ำมันปาล์มดิบจะถูกแยกจากน้ำมันปาล์มดิบโดยการเติม phosphoric acid และ bleaching earth เข้าไปในกระบวนการ และคัดแยกโดยเครื่องแยกแรงเหวี่ยงสูง หลังจากนั้นน้ำมันที่ไม่มียางเหนียวแล้วจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแยกกรดไขมันอิสระ และน้ำที่ปนอยู่ออกไปโดยวิธีการระเหย และควบแน่น เพื่อจะได้กลายเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป (พนัส, 2549)



ภาพประกอบที่ 2-3 แผนภูมิแสดงกระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ

(ที่มา: พนัส, 2549)

2.4 น้ำมันทอดใช้แล้วหรือน้ำมันหมวนเวียนกลับมาใช้ใหม่

น้ำมันใช้แล้วหรือน้ำมันที่หมวนเวียนกลับมาใช้ใหม่เป็นวัตถุดิบที่ใช้กันมากสำหรับผลิตไบโอดีเซลในการผลิตขนาดเล็กเนื่องจากราคาถูก และให้ประโยชน์ในเชิงรักษาสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นการช่วยกำจัดมลภาวะ โดยปกติน้ำมันใช้แล้วจะประกอบด้วยกรดไขมันอิสระและน้ำในปริมาณที่สูงกว่าน้ำมันพืชใหม่สด

น้ำมันพืชใช้แล้วที่ผ่านการไล่น้ำออก และทำให้สะอาดเชิงกล (เช่น การกรอง) ซึ่งน้ำมันทอดใช้แล้วมีราคาขายเพียงครึ่งหนึ่งของราคาน้ำมันพืชใหม่ ดังนั้นการใช้วัสดุเหล่านี้มาทำการผลิตเป็นไบโอดีเซลจึงมีความเป็นไปได้ในเชิงเศรษฐศาสตร์ ดังนั้น เชื้อเพลิงไบโอดีเซลจากวัตถุดิบประเภทนี้จึงมีคุณภาพเทียบเท่ากับเรพซินเมทิลเอสเตอร์ และแสดงให้เห็นว่าแก๊สเผาไหม้ที่ปล่อยออกมามีสมบัติเทียบเท่าเอสเตอร์ที่ผลิตจากน้ำมันพืชใหม่อีกด้วย

ในประเทศออสเตรีย น้ำมันทอดนำกลับมาใช้ใหม่ เป็นแหล่งวัตถุดิบไขมันทางเลือกสำหรับผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ มีการผลิตเมทิลเอสเตอร์จากน้ำมันทอดหมวนเวียนกลับมาใช้ใหม่ (Recycled Frying Oil-ME: RFO-ME) ในเชิงพาณิชย์ ตั้งแต่ปี 1992 และเมือง Graz ได้ใช้ RFO-ME เป็นเชื้อเพลิงของรถเมล์ที่ให้บริการในตัวเมือง ตั้งแต่ปี 1994 และในปัจจุบันมีสายรถเมล์จำนวน 25 สาย จำนวนรถเมล์ 135 คัน ใช้ RFO-ME ปีละ 3.8 ล้านลิตร วิ่งเป็นระยะทาง 18.5 ล้านกิโลเมตรต่อปี เป็นไบโอดีเซลคุณภาพ EN14214 100% โดยความสิ้นเปลืองของเชื้อเพลิงสูงกว่าปิโตรเลียมดีเซลเพียงร้อยละ 5 - 8 ของน้ำมันทอดใช้แล้วรวบรวมมาจากภัตตาคาร และบ้านเรือนผู้อยู่อาศัย ยังไม่มีรายงานปัญหาที่เกี่ยวข้องกับเชื้อเพลิง โดยสมบัติเชิงกายภาพของ RFO-ME แตกต่างจาก RME เพียงเล็กน้อย โดยค่าความหนืด และกากคาร์บอนคงเหลือ (Carbon Residue) ของเมทิลเอสเตอร์จากน้ำมันทอดใช้แล้วมีแนวโน้มที่สูงกว่าเล็กน้อย และคุณสมบัติที่อุณหภูมิต่ำยังด้อยกว่าของ RME อีกเล็กน้อยด้วย ดังนั้น จึงต้องผสม RFO - ME กับน้ำมันดีเซลในการใช้งานช่วงฤดูหนาว โดยรวมแล้ว โครงการรถเมล์ไบโอดีเซลในเมือง Graz ได้รับการยกย่องว่าได้รับความสำเร็จอย่างยอดเยี่ยม โดยได้รับความร่วมมืออย่างกว้างขวางจากทุกภาคส่วนของเมือง

สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ได้ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทอดใช้แล้วมาอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ปี 2545 - ปัจจุบัน โดยมีการผลิตไม่ต่ำกว่าปีละ 72,000 ลิตร ใช้กับรถยนต์ดีเซลเกือบทุกประเภท ทั้งภาคเอกชน และราชการ (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.5 เมทานอล

แอลกอฮอล์ที่ใช้มากที่สุดสำหรับการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันก็คือเมทานอล เนื่องจากมีราคาถูกและมีกัมมันตภาพการเกิดปฏิกิริยาที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์โซ่ยาวตัวอื่นๆ ปฏิกิริยามาโนไลซิส (Methanolysis) ที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง และให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นเอสเตอร์มากกว่า 80 แม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียงสั้นๆ เพียงแค่ 5 นาที การแยกเฟสเอสเตอร์และกลีเซอรอลกระทำได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และที่สำคัญมากก็คือ เมทานอลสามารถผลิตให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ง่ายกว่าเอทานอล โดยการมีน้ำในจำนวนน้อยจะลดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งจะเกิดเป็นสบู่ในขั้นตอนต่อไป (เมื่อใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)

อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมระหว่างเมทานอลกับน้ำมันขึ้นอยู่กับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ โดยจากปริมาณสัมพันธ (Stoichiometry) ของการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์จะต้องการเมทานอล 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล อย่างไรก็ตาม เพื่อต้องการเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาให้ไปทางขวา (เกิดผลผลิตมากขึ้น) จำเป็นต้องเติมแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นให้มากเกินไป (Excess) โดยเมทานอลมีราคาถูกกว่า และแยกคืนกลับได้ง่ายกว่ามาก Freedman และคณะ (1986) เสนอแนะอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมของเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเป็น 6:1 สำหรับกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นเอสเตอร์สูงมากพอ และเหมาะสมกับค่าใช้จ่ายเชิงเศรษฐศาสตร์ อีกทั้งเมทานอลที่ใช้มากเกินไปอาจส่งผลต่อการแยกเฟสกลีเซอรอลออกจากเฟสเอสเตอร์ ซึ่งการแยกเฟสนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยความแตกต่างของสภาพขั้วของแต่ละเฟสรวมถึงโมเชลล์ที่มีอยู่ด้วย และความแตกต่างของความหนาแน่นในแต่ละเฟส ซึ่งเป็นความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) แต่ละเฟสจะมีองค์ประกอบที่หลากหลายส่วนประกอบ เช่น ในเฟสกลีเซอรอล จะประกอบด้วยกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ สบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยา เอสเตอร์ กลีเซอไรด์ (โมโน-ได-ไตร-) และน้ำ เป็นต้น อย่างไรก็ตามในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันจะมีค่าสูงกว่ามากซึ่งอาจจะสูงถึง 30 : 1

ถึงแม้ว่าในปัจจุบันเมทานอลจะผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่มาจากปิโตรเลียมเป็นหลักก็ตาม แต่ทางเลือกการเป็นพลังงานหมุนเวียน คือ เมทานอลชีวภาพ (Biomethanol) ก็ได้รับการศึกษาวิจัยเพื่อผลิตเชิงอุตสาหกรรมแล้วเช่นกัน Branson ได้เสนอแนะไว้ในสิทธิบัตรฉบับหนึ่งเมื่อไม่นานมานี้ (2002) กล่าวถึงวิธีปฏิบัติสำหรับการย่อยของเสียทางการเกษตรแบบไม่ใช้อากาศ (Anaerobic) โดยเฉพาะปุ๋ยคอกจากสุกร เพื่อให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน (Methane) ซึ่งต่อมากจะเปลี่ยนไปเป็น CO และ H₂ ซึ่งถูกใช้ในการผลิตเป็นเมทานอลตามสมการ



ดังนั้นในเชิงเทคนิค เราอาจผลิตเมทิลเอสเทอร์จากไตรกลีเซอไรด์ได้ เพราะเมทานอลก็สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบตั้งต้นกลีเซอรอลเช่นกัน โดยแนวทางการผลิตอาจผ่านเป็น syngas (แก๊สผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไฮโดรเจน) ก่อนแล้วจึงผลิตเป็นเมทานอล การเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น syngas ก็ทำได้หลายกรรมวิธี เช่น ไพโรไลซิส (Pyrolysis) ออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) หรือ กลีเซอรอลแก๊สซิฟิเคชัน (Glycerol Gasification) เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม เมทานอลชีวภาพ ยังไม่อาจจะแข่งขันเชิงเศรษฐศาสตร์กับปิโตรเลียมเมทานอลได้ในขณะนี้ (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.6 เอทานอล

ปฏิกิริยาเอทานอลิซิส (Ethanolysis) มักจะถูกพิจารณาอยู่เสมอ ๆ ในฐานะที่เป็นทางเลือกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งก่อให้เกิดการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซลจากธรรมชาติจริง ๆ ทั้งหมด ถ้าแอลกอฮอล์นั้นได้มาจากการหมักเศษเหลือทิ้งจากการเก็บเกี่ยว (เอทานอลชีวภาพ) ซึ่งตรงกันข้ามกับเมทานอลที่ส่วนใหญ่ผลิตมาจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาจากวัตถุดิบตั้งต้นฟอสซิล ข้อได้เปรียบของเอทานอลที่เหนือกว่าเมทานอลก็คือ ความเป็นพิษ (Toxicity) ที่ต่ำกว่ามาก ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลด้วยเอทานอลจึงปลอดภัยกว่าสำหรับพนักงานที่ทำการผลิตหน้างาน และจากข้อมูลที่ว่าอะตอมคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นในโมเลกุลเอทิลเอสเทอร์จะมีปริมาณความร้อนและค่าซีเทนของเชื้อเพลิงที่สูงเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยด้วย แต่ในอีกด้านหนึ่งของข้อด้อยนั้น ปฏิกิริยาเอทานอลิซิสจำเป็นต้องใช้พลังงานมากกว่าปฏิกิริยาเมทานอลิซิส เมื่อต้องใช้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาประมาณ 75 องศาเซลเซียส (ใกล้จุดเดือดของเอทานอล) เพื่อให้ได้อัตราการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ที่น่าพึงพอใจ นอกจากนี้ ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับการแยกเฟสเอสเทอร์ และกลีเซอรอลหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันจะแยกออกจากกันได้ยากกว่ามาก และเอทิลเอสเทอร์ละลายในกลีเซอรอลได้มากกว่าเมทิลเอสเทอร์

ปริมาณน้ำที่มีอยู่เพียงเล็กน้อยในสารผสมที่ทำปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอทานอลิซิสที่สูงกว่าปฏิกิริยาเมทานอลิซิส Fillieres และคณะ (1995) รายงานว่า การทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเรพซิดกับเอทานอล 95% (ที่เหลือคืออน้ำ) มีร้อยละการเปลี่ยน (Conversion) เพียงร้อยละ 30 เท่านั้น ซึ่งเปรียบเทียบกับร้อยละการเปลี่ยน 94-95 ภายใต้สภาวะที่ปราศจากน้ำ และต้นทุนของการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ (Absolute ethanol) ยังสูงกว่าการผลิต

เมทานอลอยู่มาก ทำให้เชื้อเพลิงไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยเอทานอลยังไม่สามารถแข่งขันในเชิงเศรษฐศาสตร์ได้กับเมทิลเอสเทอร์

อย่างไรก็ตาม สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ได้ให้ความสนใจอย่างมากกับการผลิตเอทิลเอสเทอร์เพราะเป็นพลังงานหมุนเวียนที่ยั่งยืนอย่างแท้จริงมากกว่าเมทิลเอสเทอร์ และเอทิลเอสเทอร์อาจเป็นทางเลือกที่เหมาะสมมากกว่าในอนาคตได้

โดยทั้งเมทานอลและเอทานอลเป็นสารไวไฟ และเมทานอลเป็นสารพิษ ข้อมูลที่ควรหาเพิ่มเติมอีกก็คือค่าความดันไอซึ่งแปรตามอุณหภูมิ ซึ่งอาจใช้ประโยชน์ในการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ หรือใช้ในการควบแน่นที่ดำเนินการภายใต้สุญญากาศ (ชาคริต และคณะ, 2555)

ตารางที่ 2-5 แสดงคุณสมบัติของเมทานอล และเอทานอล (ชาคริต และคณะ, 2555)

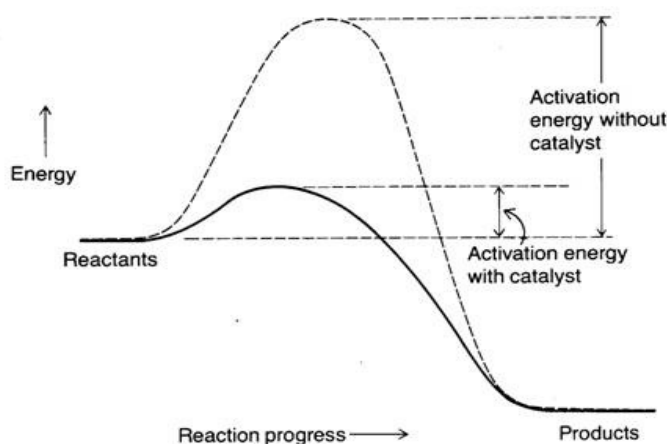
คุณสมบัติ	เมทานอล	เอทานอล
สูตรเคมี	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O
มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)	32.04	46.07
ลักษณะ	ของเหลว ไม่มีสี	ของเหลว ไม่มีสี
ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	0.7918	0.789
จุดเดือด (°C)	65	78
pK _a	15.5	15.9
ความหนืด (Pa.s)	5.9×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻³
ไดโพลโมเมนต์ (D)	1.69	1.69
จุดวาบไฟ (°C)	11-12	13-14
ความดันไอ (kPa: at 20 °C)	13.02	5.95

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

2.7.1 การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาคือการเปลี่ยนอัตราของปฏิกิริยาเคมีเนื่องจากการเข้ามามีส่วนร่วมของสารที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างไปจากสารที่ใช้เป็นตัวทำปฏิกิริยา (Reagent) ก็คือตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีบทบาทในปฏิกิริยาหลายขั้นตอนได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นเรียกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (เชิงบวก) สารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงเรียกว่าสารยับยั้ง (Inhibitor: negative catalyst)

ปฏิกิริยาเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic reaction) จะมีค่าต่ำสุดของพลังงานอิสระการก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (Rate-limiting free energy of activation) ต่ำกว่าค่าต่ำสุดของพลังงานอิสระการก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพประกอบที่ 2-4 ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน และกลไกของการเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลากหลายรูปแบบมาก



ภาพประกอบที่ 2-4 แสดงพลังงานก่อกัมมันต์เคมีของปฏิกิริยาเคมี

(ที่มา: http://hrsbstaff.ednet.ns.ca/benoitn/chem12/kinetics/reaction_progress_curves.htm)

ในมุมมองของจลนพลศาสตร์ ปฏิกิริยาเชิงเร่งปฏิกิริยาก็คือปฏิกิริยาเคมี ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากความถี่ของการสัมผัสหรือการชนกันของสารเข้าทำปฏิกิริยาในขั้นตอนกำหนดอัตรา (Rate-determining step) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้ามามีส่วนเกี่ยวข้องในขั้นตอนที่ช้าที่สุด และอัตราจะถูกกำหนดด้วยจำนวนของตัวเร่งปฏิกิริยา และกัมมันตภาพของมัน ในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การแพร่ของสารเข้าทำปฏิกิริยาที่ไปยังพื้นผิว (Surface) หรือการแพร่ของผลผลิตออกจากพื้นผิวอาจเป็นขั้นตอนการกำหนดปฏิกิริยาแทนได้ ซึ่งอาจเทียบเท่ากับการรวมตัว

ของสารเข้าทำปฏิกิริยาหรือการแตกตัวของผลผลิตกับตัวเร่งปฏิกิริยาในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้

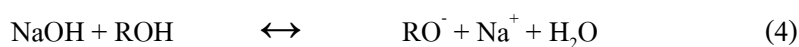
2.7.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยด่าง (Alkaline catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยด่างเป็นประเภทของปฏิกิริยาโดยทั่วไปที่ใช้กันมากที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ข้อดีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่เร่งปฏิกิริยาโดยใช้ด่างที่เหนือกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ให้อัตราการเปลี่ยนที่สูงภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง ใช้เวลาทำปฏิกิริยาที่สั้นกว่า อาจประมาณได้ว่าภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน ปฏิกิริยามทาโนไลซิส (Methanolysis) ที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้เร็วกว่ากรดในปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่สมมูลกันได้ถึงประมาณ 4,000 เท่า นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างมีสภาพกัดกร่อน (Corrosiveness) ต่อเครื่องมืออุตสาหกรรมน้อยกว่า ดังนั้นจึงสามารถใช้ถึงปฏิกรณ์ที่เป็นเหล็กคาร์บอนซึ่งมีราคาถูกกว่า สุดท้าย ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่น้อยกว่าปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) ที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน ดังนั้น จึงสามารถลดขนาดของถังปฏิกรณ์ลงได้

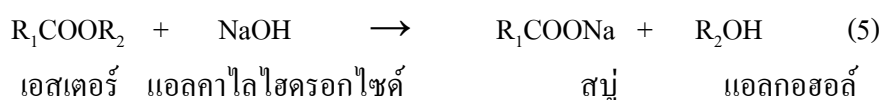
ข้อด้อยที่สำคัญของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างคือ มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด่างต่อกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในสารป้อนสูง นั้นหมายความว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมกับน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระอยู่ต่ำ (น้ำมันที่มีคุณภาพสูง) เท่านั้น ซึ่งราคาน้ำมันก็จะสูงตามคุณภาพไปด้วย การใช้สารป้อนที่มีราคาถูก เช่น น้ำมันทอดใช้แล้ว ไขมันในน้ำเสียซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง หากจะใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยด่างจำเป็นที่จะต้องผ่านขั้นตอนการปรับสภาพการลดกรดไขมันอิสระ หรือใช้กระบวนการเอสเตอริฟิเคชันมาก่อน ทำให้มีค่าใช้จ่ายสูงขึ้น

2.7.2.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยด่างแบบเอกพันธ์ (Homogeneous alkaline catalysis)

ในปัจจุบันโรงงานผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์เกือบทั้งหมดมีการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างแบบเอกพันธ์ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Species) ที่สำคัญคือ แอลคอกไซด์แอนไอออน (Alkoxide anion: RO⁻) จะก่อเกิดจากวิธีการใดวิธีการหนึ่งของกระบวนการข้างล่างนี้

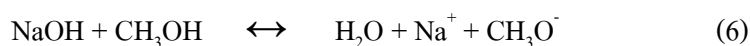


นานมาแล้วที่การผลิตชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจะใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้มาจากปฏิกิริยาแอลคาไลแอลกอฮอล์ (Alkali alcoholate) ปฏิกิริยาที่ (2) หรือโลหะแอลคาไลบริสุทธิ์ (3) โดยมีการโต้แย้งกันว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์ (4) อาจเร่งปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้ จากทั้งสารเข้าทำปฏิกิริยาไตรกลีเซอไรด์และผลผลิตเอสเทอร์ที่ได้ ดังสมการการผลิตสบู่โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์



ในขณะที่เกลือแอลกอฮอล์ (RONa) และโลหะแอลคาไล ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถให้ร้อยละการเปลี่ยนที่สูงอย่างชัดเจน แต่ก็มีราคาสูงและมีความเสี่ยงต่อความปลอดภัยสูงตามไปด้วย จึงทำให้มีความน่าสนใจน้อยลงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์ แต่จากการสำรวจเบื้องต้นของ Wright และคณะ (1944) ทำให้ Mittelbach นำมาแสดงให้เห็นว่าแอลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkali Hydroxide) อาจเป็นทางเลือกที่ใช้งานได้ เพราะมีราคาถูกกว่าและใช้งานได้ง่ายกว่า โดย Caldin และ Long, (1954) เสนอไว้ว่าหากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ละลายในแอลกอฮอล์ จะเกิดเป็นสารละลายที่ประกอบด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide) และ แอลกอฮอล์ไอออน ในสภาวะที่สมดุลกัน (ตามสมการที่ 6) โดยความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ไอออนที่เกิดขึ้นแปรตามความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า pK_a ตามแอลกอฮอล์ที่ใช้ และปริมาณของน้ำที่มีอยู่ ดังตัวอย่างของสารละลาย 0.1 โมลาร์ของ NaOH ในเอทานอลความบริสุทธิ์ 99% ปริมาณ 96% ของค่าทั้งหมดจะอยู่ในรูปของเอทอกไซด์ไอออน (Ethoxide ion) และจะเป็นเช่นเดียวกันสำหรับในเมทานอลบริสุทธิ์ ดังนั้น การไฮโดรไลซิสโดยใช้ค่าเป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นสบู่จะเป็นปฏิกิริยาส่วนน้อยที่เกิดในแอลกอฮอล์ที่ปราศจากน้ำ แต่ Tarasov และคณะ รายงานว่าค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยานี้ มีค่าเพียง 5.5×10^{-2} ซึ่งหมายถึงจะมีการแตกตัวเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

สมการเคมีในการละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล คือ



และสมดุลที่เกิดขึ้นระหว่าง CH_3O^- และ OH^- คือ



เมทอกไซด์ได้รับการยอมรับว่าเป็นด่างที่แรงมาก และว่องไวในการทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยเมทอกไซด์คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ไม่ใช่ไฮดรอกไซด์อย่างที่คนจำนวนมากเข้าใจกันผิด ซึ่งน้ำที่มีอยู่ในระบบทั้งหมดจะช่วยเร่งปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันให้เกิดเร็วขึ้น



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



โซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเป็นพิษต่อมนุษย์โดยทำลายระบบประสาท หากสัมผัสโดยตรงต้องล้างด้วยน้ำโดยเร็ว และต้องสังเกตอาการด้วยตนเองโดยต้องไปพบแพทย์เมื่อมีอาการผิดปกติเพียงเล็กน้อย

นอกจากนี้ การแยกเฟสกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส จะเป็นการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งออกจากเฟสที่เกิดปฏิกิริยา เพราะในระหว่างการเกิดกลีเซอรอลขึ้นนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งได้กระจายตัวไปอยู่ในเฟสกลีเซอรอลและสูญเสยกัมมันตภาพการเกิดปฏิกิริยา และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในเฟสเอสเตอร์จะลดลงตามเวลาของการทำปฏิกิริยาและจะหมดไปหลังจากผ่านเวลาช่วงหนึ่ง โดยการหมดไปของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารผสมไฮดรอกไซด์กับแอลกอฮอล์จะหมดไปเร็วกว่าการหมดไปของตัวเร่งปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ แต่ในเฟสกลีเซอรอลยังคงพบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ อย่างไรก็ตาม เมื่อปล่อยให้เวลาผ่านไปนานขึ้นก็จะไม่พบตัวเร่งปฏิกิริยาในเฟสกลีเซอรอลเช่นกัน เพราะน้ำที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่แยกมาอยู่ในเฟสกลีเซอรอลด้วย เนื่องจากมีสมบัติการมีขั้วที่เหมือนกันทำให้น้ำที่อยู่ที่อยู่ในเฟสกลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันต่อได้อย่างช้า ๆ

การใช้โพแทสเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อดีต่อสิ่งแวดล้อมในการบำบัดตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งหากใช้กรดฟอสฟอริกในการทำให้เป็นกลางในกลีเซอรอลดิบหรือในน้ำล้าง เราจะได้โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ซึ่งสามารถใช้เป็นปุ๋ยได้ ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลผลิตพลอยได้ของการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่เกลือโซเดียมที่เกิดขึ้นนั้นนับว่าเป็นของเสียที่ต้องบำบัดต่อไป อย่างไรก็ตาม ข้อได้เปรียบของ NaOH ที่ดีกว่า KOH ในมุมมองของตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะเสร็จบริบูรณ์ได้เร็วกว่า (Vicente และคณะ, 2004) และ NaOH มีราคาถูกกว่า

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการละลาย NaOH หรือ KOH ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ควรต้องเตรียมแบบใหม่สด เพราะความชื้นในอากาศจะเพิ่มปริมาณน้ำในสารละลายแอลกอฮอล์ และทำให้การแตกตัวเป็นเมทอกไซด์ลดลงได้

ความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่างแบบเอกพันธ์ จะแปรตามปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน ในกรณีที่มีกรดไขมันอิสระต่ำมาก เช่น น้อยกว่าร้อยละ 0.2 อาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์เพียงร้อยละ 0.3 - 0.4 ก็เพียงพอ แต่ในกรณีที่มีกรดไขมันอิสระมีค่าสูงนั้น จำเป็นต้องชดเชยด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น เพื่อให้เพียงพอต่อปฏิกิริยาการทำสะเทินระหว่างกรดไขมันอิสระกับด่าง แล้วยังคงมีปริมาณเหลืออยู่อีกจำนวนมากพอที่จะเร่งปฏิกิริยาต่อไป แต่การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นนั้นจะส่งผลถึงปริมาณของสบู่ที่จะเกิดขึ้นสูงตามไปด้วย โดยมีผลให้มีปริมาณเอสเทอร์หรือกลีเซอไรด์ในเฟสกลีเซอรอลมากขึ้นเกิดการสูญเสียผลได้ (Yield loss) เนื่องจากสบู่จำนวนมากที่เกิดขึ้นจะกระจายไปอยู่ในเฟสกลีเซอรอลมากกว่า แม้จะคิดจากฐานปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดในปริมาณน้ำหนักร้อยละน้อยกว่าเอสเทอร์แล้ว ดังนั้น จึงต้องมีสมการสำหรับการคำนวณปริมาณที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์ ที่จำเป็นต้องใช้สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของวัตถุดิบตั้งต้นประเภทหลากหลายคุณภาพ (Multiple feedstock)

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

ตารางที่ 2-6 แสดงภาพรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นค่าแบบแยกพันธุ์ซึ่งใช้เป็นส่วนมากในปฏิกิริยาแอลกอฮอล์-เอสเทอร์ (Alcoholysis) (ชาคริต และคณะ, 2555)

Catalyst type	Examples	Reaction Conditions	Oils and fats	Alcohols	Ester yields	References
Alkali metal (dissolved in the alcohol)	Metallic sodium	alcohol: oil = 2-4:1 (mol/mol) T = 65-75 °C alcohol: oil = 6:1 (mol/mol) T = 72 °C (2-propanol), t = 3 h T = 105 °C (1-butanol), t = 3 h 0.2 % catalyst by weight of oil	pre-esterified Waste oils linseed oil	methanol 2-propanol 1-propanol	- 87 % 96 %	GB 612,667 (1946) (for soap) Lang et al., (2001) (for biodiesel)
Alkali metal alcoholates and hydroxide	CH ₃ ONa, CH ₃ OK, KOH, NaOH, LiOH KOH	alcohol: oil = 3-5:1 (mol/mol) T = 20-100 °C 0.1-0.5% catalyst by weight of the oil alcohol: oil = 3:1 (mol/mol) T = 20 °C, t = 2 h 1.3-1.7% catalyst by weight of the oil	dried oils and fats vegetable oils, later also recycled flying oil and animal fats	methanol abs. ethanol methanol	98 % -	Bradshaw, (1941) (for soaps) Mittelbach et al., (1986) (for biodiesel)
Aqueous alkali metal hydroxide solutions	40 -55% NaOH or KOH	alcohol: oil = 3-9: 1 (mol/mol) ambient temperature and pressure	also waste oils with up to 20% FFA	Methanol 90 % ethanol		Wimmer, (1991)
Strong organic bases (alkylguanidines)	TBD (1, 5, 7 triazabicyclo. [4.4.0] dec-5-ene) TCG (1,2,3 tricyclohexyl guanidine)	alcohol: oil = 20:1 (mol/mol) T = 70 °C, t = 1 h 5% mol of catalyst	rapeseed oil	methanol	>99 % >97 %	Sercheil et al.,

2.7.2.2 การเร่งปฏิกิริยาดังด้วยต่างแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous alkaline catalysis)

ขณะที่การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์มีข้อดีที่มาก แต่ข้อเสียหลักก็คือตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ยิ่งกว่านั้นยังต้องกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลื้อออกจากผลผลิตเอสเทอร์ ซึ่งโดยทั่วไปจำเป็นต้องผ่านการล้างหลายครั้ง ซึ่งจะเพิ่มต้นทุนการผลิต ดังนั้นจึงมีความพยายามหลากหลายที่จะทำให้ผลผลิตบริสุทธิ์ได้ง่ายขึ้น โดยการใช้ตัวเร่งวิวิธพันธุ์ ซึ่งสามารถนำกลับคืนโดยการตกตะกอน (Decantation) หรือการกรอง (Filtration) หรือ ใช้ในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed) ข้อดีที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีสภาพการกัดกร่อนน้อยกว่า เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และเป็นกระบวนการที่เชื่อมั่นได้สูง

การวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาอัตราการเร่งปฏิกิริยาให้เทียบเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เช่น ระบุผลได้ของไบโอดีเซล การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำ การลดอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน ซึ่งโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะต้องใช้อุณหภูมิในระดับที่สูงมาก (100-250 องศาเซลเซียส) และใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่สูง เพื่อเอาชนะข้อจำกัดในด้านการถ่ายโอนมวลสาร จากความหนืดที่สูงของสารเข้าทำปฏิกิริยาเพื่อเข้าไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เสื่อมสภาพจากน้ำและกรดไขมันอิสระ โดยที่ยังคงความว่องไวในการทำปฏิกิริยาให้มีค่าสูงอยู่

ตารางที่ 2-7 แสดงการเปรียบเทียบข้อดี/ข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์แบบเอกพันธุ์ และแบบวิวิธพันธุ์ (ชาคริต และคณะ, 2555)

	Homogeneous	Heterogeneous
Maximum yield	99.5 %	Above 100 %
Glycerol Quality	Good	Better
Separation & purification steps	Complex	Simple
Waste	Salt and aqueous wastes	No waste stream
Chemicals	Consumption of chemical	No consumption
Operating conditions	Mild conditions T & P	T & P conditions more severe
MeOH/oil reaction	Low	Higher

2.8 การผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลได้มาจากน้ำมันพืช องค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชคือ ไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ไตรกลีเซอไรด์ คือเอสเทอร์ของกลีเซอรอลโดยกลีเซอรอลจัดเป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ OH 3 หมู่อาจเปรียบเทียบได้ว่า ไตรกลีเซอไรด์มีกลีเซอรอลเป็นกระดูกสันหลัง (Backbone) ที่มีโซ่ยาว (Long chain) ของกรดไขมันต่ออยู่ 3 โซ่ อันเป็นที่มาของชื่อ ไตร (Tri-) ซึ่งหมายถึงสาม ในทำนองเดียวกัน ไตรกลีเซอไรด์ก็จะประกอบด้วยกลีเซอรอลต่อกับโซ่ยาวของกรดไขมัน 2 โซ่ และ โมโนกลีเซอไรด์จะมีกรดไขมันต่อกับกลีเซอรอลเพียงโซ่เดียว (Di- = 2, Mono- = 1)

2.8.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน

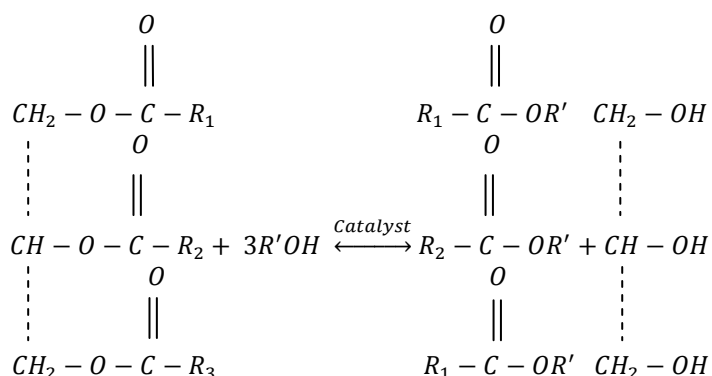
เมื่อน้ำมันมีกรดไขมันอิสระอยู่ในปริมาณที่สูงมากขึ้น ทางเลือกในการผลิตไบโอดีเซลจะมุ่งไปยังการใช้ปฏิกิริยาเคมี 2 ขั้นตอน คือการใช้กระบวนการเอสเตอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นเอสเทอร์ก่อน จนเหลือค่ากรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1% จากนั้นจึงใช้กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด่างในขั้นตอนต่อไป ซึ่งจะได้ผลได้ที่สูงที่สุด

2.8.2 ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification)

เอสเตอริฟิเคชันเป็นกระบวนการทางเคมีสำหรับทำเอสเทอร์ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็น $R''-COOR'$ โดยที่ R' และ R'' ต่างก็เป็นหมู่อัลคิลหรือแอริล (Aryl) วิธีทั่วไปสำหรับเตรียมเอสเทอร์ คือให้ความร้อนแก่กรดคาร์บอกซิลิก ($R''-CO-OH$) พร้อมกับแอลกอฮอล์ ($R'-OH$) ขณะเดียวกันก็จะเกิดน้ำขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแร่ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็ว เอสเทอร์สามารถเกิดได้จากหลายปฏิกิริยา รวมถึงปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับกรดคลอไรด์ ($R''-CO-Cl$) หรือแอนไฮไดรด์ ($R''-CO-O-COR'$) จากการศึกษาในยุคต้นๆ สรุปให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ เกิดจากการรวมกันของหมู่แอริล ($R''-C=O-$) จากกรด ($R''CO-OH$) กับหมู่อัลคอกไซด์ ($R'-O-$) จากแอลกอฮอล์ ($R'-OH$) มากกว่าการรวมตัวกันแบบอื่นๆ (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.8.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (มักจะเรียกว่าแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis)) เป็นปฏิกิริยาของน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ เพื่อทำให้เกิดเอสเทอร์และกลีเซอริน หรือเอสเทอร์และเอสเทอร์ (กรณีเกิดเอสเทอร์ และได- โมโนกลีเซอไรด์) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน มักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาและร้อยละการเปลี่ยน (Conversion) สูง แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible) จึงต้องใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านของผลิตภัณฑ์ (ไบโอดีเซล) ให้มากที่สุด



ภาพประกอบที่ 2-5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์
(ที่มา: Dias และคณะ, 2008)

แอลกอฮอล์ที่ใช้จะเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ หรือทุติยภูมิ สายโซ่ตรงที่มีหมู่ OH เพียง หมู่เดียว มีอะตอมคาร์บอน 1-8 อะตอม ที่นิยมใช้กันก็คือ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล บิวทานอล และ เอมีลแอลกอฮอล์ แต่ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือเมทานอล และเอทานอล โดยเฉพาะ เมทานอล เนื่องจากมีราคาถูก และมีข้อได้เปรียบเชิงฟิสิกส์ และเชิงเคมีในตัวของมันเอง (เป็นแอลกอฮอล์ที่มีขั้วและมีโซ่สั้นที่สุด) ทำให้มันสามารถเกิดปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ ได้อย่างรวดเร็ว และละลายตัวเร่งปฏิกิริยาโซดาไฟได้ง่าย โดยตามสัดส่วนปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) แล้วนั้น การเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์ ในสัดส่วนเพียง 3:1 โมล แต่ในทางปฏิบัติจำเป็นต้องใช้ในสัดส่วนที่สูงกว่า เพื่อผลักดันสมดุลให้เกิดผลได้เป็นเอสเทอร์ ที่มากที่สุด ปฏิกิริยานี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น กรด ต่าง หรือเอนไซม์ โดยต่างที่ใช้ โดยทั่วไปก็เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ สารประกอบคาร์บอนेट สารประกอบออกไซด์ และแอลกอฮอล์ (Alkoxides) ของโซเดียม และ โปแตสเซียม เช่นโซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium methoxide) และโซเดียมเอทอกไซด์ (Sodium ethoxide) เป็นต้น กรดที่มักจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือ กรดกำมะถัน (Sulfuric acid) กรดซัลโฟนิก (Sulfonic acid) และกรดเกลือ (Hydrochloric acid) ส่วนไลเปส (Lipase) ใช้กันเพราะข้อเด่นในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดขึ้นเร็วกว่าที่ใช้กรด และนิยมใช้กันในเชิงพาณิชย์

สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่ง ต้องใช้ไตรกลีเซอไรด์ และแอลกอฮอล์ที่ปราศจากน้ำ เพราะน้ำจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ได้

ดี ปฏิกริยานี้ทำให้เกิดสบู่ และจะทำให้ผลได้ (Yield) ของเอสเทอร์ต่ำลง การแยกเอสเทอร์และกลีเซอรอลทำได้ยากขึ้น รวมไปถึงการล้างน้ำ ซึ่งจะล้างได้ยากมากขึ้นอีก

ปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกริยาจะใช้ได้ดีกับไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอิสระปนอยู่ในจำนวนน้อยๆ แต่ถ้ามีน้ำ และกรดไขมันอิสระสูงมากในไตรกลีเซอไรด์ ควรเลือกใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยาในปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแทน หรือต้องทำไตรกลีเซอไรด์ให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการกลั่นลำดับส่วน หรือผ่านปฏิกริยาสะพอนิฟิเคชันก่อน (เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นสบู่แล้วแยกออกไป) หลังจากนั้นจึงทำปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกริยา

หลังจากการทำปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์แล้ว ผลผลิตที่ได้จะเป็นของผสมที่ประกอบด้วยเอสเทอร์ กลีเซอรอล แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกริยา น้ำ และไตรโค- และโมโนกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกริยาไม่หมด การทำให้ได้เอสเตอร์บริสุทธิ์นั้นไม่ใช่สิ่งที่ยาก เพราะมีสิ่งเจือปน (Impurity) หลายอย่างในเอสเทอร์ เช่น ไค- และโมโนกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ เป็นสาเหตุให้เกิดความขุ่น (Turbidity) ซึ่งเกิดผลึกขึ้นในสารผสมของเอสเตอร์ ปัญหาเช่นนี้พบได้ชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไขมันสัตว์ เช่น ไขมันวัว เป็นต้น (ชาคริต และคณะ, 2555)

2.9 กลูโคไซค์

กลูโคไซค์ คือ สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นสารทุติยภูมิ (Secondary metabolites) ซึ่งเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ มีโครงสร้างซับซ้อนในโมเลกุลประกอบด้วยส่วนของ aglycone จับกับส่วนที่เป็นน้ำตาล (Glycone part หรือ Sugar part) หรือจับกับอนุพันธ์ของน้ำตาลโดยผ่านทาง glycosidic bond 30 (ครณี, 2554)

2.9.1 คุณสมบัติทางกายภาพของกลูโคไซค์

1 มักจะมีรสหวานเพราะมีน้ำตาลเป็นองค์ประกอบ แต่บางชนิดอาจมีรสขม หรือรสอื่นรวมอยู่ด้วย ขึ้นอยู่กับชนิดของ aglycone

2 ละลายได้ดีในเอทานอล และเมทานอล ส่วนใหญ่จะใช้สารผสมของน้ำ และแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย

3 ค่าการละลายของกลูโคไซค์ขึ้นกับชนิดและจำนวนของน้ำตาลในโมเลกุลรวมทั้งความเป็นขั้วของ aglycone

2.9.2 คุณสมบัติทางเคมีของกลูโคไซด์

1. เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ที่ glycosidic bond ซึ่งเป็นจุดเชื่อม aglycone กับน้ำตาลทำให้โมเลกุลแตกออกเป็น aglycone กับน้ำตาลการเกิดไฮโดรไลซิสทำได้ 2 วิธี คือ

- วิธีทางเคมี (Chemical method) ได้แก่ กรด หรือ alkali hydrolysis พบว่า O-, N-, S-glycosides จะถูกไฮโดรไลซ์ได้ด้วยกรดในขณะที่ c-glycosides จะคงตัวกรดการ cleavage พวก c-glycosides ต้องใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันแทนไฮโดรไลซิส

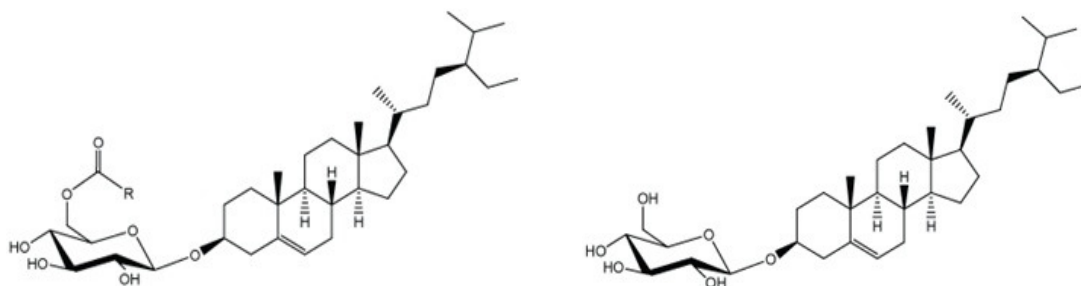
- วิธีทางชีวเคมี (Biochemical method) ได้แก่ enzymatic hydrolysis การไฮโดรไลซิสสารกลุ่ม glycosides ด้วยวิธีนี้ จะต้องใช้เอนไซม์ที่มีความจำเพาะเจาะจง (Specific Hydrolytic enzymes) เช่น การใช้ beta-glycosidase ในการไฮโดรไลซิสพวก glucosides และการใช้ eta-galactosidase ในการไฮโดรไลซิสพวก beta-galactosides

2. มี stereoisomers ได้ เช่น alpha-, beta-glycosides ซึ่งกำหนดโดย configuration ของน้ำตาลว่าเป็น alpha หรือ beta-sugars ซึ่งส่วนใหญ่ในขบวนการชีวสังเคราะห์ของ glycosides นั้น UDP-sugar จะมีการกำจัด leaving group ในตำแหน่ง alpha-configuration ออกไปเพื่อจะทำปฏิกิริยากับ aglycone ในตำแหน่ง beta-configuration ดังนั้น glycosides ส่วนใหญ่จึงเป็น beta-glycosides

2.10 อะซิลเลตสเตอรอลกลูโคไซด์ และสเตอรอลกลูโคไซด์ (Acylated sterol glucosides and Sterol glucosides)

Sterol เป็นองค์ประกอบที่กระจายตัวอยู่ในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ สามารถพบได้หลายรูปแบบ เช่น free sterol, acylated (Sterol ester), alkylated (Sterol alkyl), sulfated (Sterol sulfate) หรือพบในลักษณะที่เชื่อมอยู่กับ glucosides หรือที่เรียกว่า sterol glucosides โดยในน้ำมันเมล็ดข้าวโพดจะมีปริมาณ Sterol มากที่สุดถึง 11,800 ppm ส่วนน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันปาล์มจะมีปริมาณ sterol อยู่ 3,600 และ 2,600 ppm ตามลำดับ

ASG และ SG เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ พบได้ในเนื้อเยื่อของพืชหรือน้ำมันพืช ซึ่งพบว่า acylated sterol glucosides (เมื่อ $R=C_mH_nCO-$) ละลายได้ดีในน้ำมันพืช และเมื่อเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล (Transesterification) โดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ASG จะเปลี่ยนรูปแบบไปเป็น SG ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่พบการกระจายตัวอยู่ในน้ำมันไบโอดีเซลมากที่สุด ดังนั้นปริมาณของ SG ในไบโอดีเซลจึงมากกว่าในวัตถุดิบตั้งต้น (Bondioli และคณะ, 2008)



ภาพประกอบที่ 2-6 แสดงโครงสร้างของ β -sitosteryl glucoside ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักของ Acylated sterol glucosides (ซ้าย) Sterol glucosides (ขวา)
(ที่มา: <http://www.matreya.com>)

ในแหล่งวัตถุดิบตั้งต้นจากน้ำมันถั่วเหลือง จะพบปริมาณของ SG มากกว่าพืช น้ำมันชนิดอื่น น้ำมันถั่วเหลือง และ น้ำมันปาล์มจะมีปริมาณของ SG ตั้งแต่ 2300 ppm ขึ้นไป ในขณะที่ น้ำมันเมล็ดข้าวโพด และ น้ำมันเมล็ดทานตะวัน จะมีปริมาณ SG เพียง 500 และ 200 ppm ตามลำดับ เมื่อผ่านกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มาจากน้ำมันถั่วเหลืองดิบจะมีปริมาณของ SG 25-270 ppm ส่วนน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันเมล็ดข้าวโพด และน้ำมันปาล์มจะมีปริมาณของ SG 480 ppm และ 140 ppm (Tang และคณะ, 2010) ตามลำดับ ซึ่งปริมาณ SG ที่แตกต่างกัน อาจจะเป็นผลมาจากวัตถุดิบ กระบวนการและเทคโนโลยีในการผลิตน้ำมันพืช หรือในการผลิตไบโอดีเซลที่ต่างกัน SG มีจุดหลอมเหลวที่ค่อนข้างสูง ประมาณ 240 องศาเซลเซียส (สำหรับ β -sitosteryl glucoside) และความสามารถในการละลายในไบโอดีเซลค่อนข้างต่ำ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดจุดหมอก หรือเกิดการตกตะกอนในน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง รวมไปถึงการเก็บรักษาในอุณหภูมิที่เย็นก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่กระตุ้นให้เกิดการรวมกลุ่มของ SG เป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นได้ (Dunn, 2009)

จากวิจัยพบว่า ตะกอนที่เกิดขึ้นในน้ำมันไบโอดีเซลนั้นไม่ได้มีเพียง SG เป็นส่วนประกอบเท่านั้น ยังพบการมีอยู่ของ ASG และสารประกอบอื่นๆ ด้วย ดังนั้นในบางกรณี ปริมาณของ ASG ก็อาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการรวมตัวของตะกอนได้

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ครณี อนุพันธุ์สกุล (2555) ทำการศึกษาวิธีการลด SG ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากน้ำมันปาล์มดิบด้วยสารดูดซับคือ ซิลิกาและโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต จากการทดลองใน กระบวนการแบบกะในห้องปฏิบัติการ โดยใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบตั้งต้น เปรียบเทียบกับ กระบวนการแบบต่อเนื่องในอุตสาหกรรมจริงโดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (Refined Bleached Deodorized Palm Oil: RBDPO) เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ที่ความเข้มข้นของสารดูดซับ เป็น 0% 1% 10% และ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมันเริ่มต้น โดยเลือกใช้เทคนิค HPLC-ELSD ในการวัดความเข้มข้นของ SG พบว่าสารดูดซับซิลิกาสามารถดูดซับ SG ได้ดีกว่าสารดูดซับอะลูมิโนซิลิเกต และพบว่า การกรองน้ำมัน RBDPO ในกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องนั้นสามารถลดความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซลลงได้ และยังพบอีกว่าเวลาในการแยกชั้นของเฟสกลีเซอรินและเฟสเอสเทอร์ มีผลต่อความเข้มข้นของ SG ซึ่งยิ่งใช้เวลาในการแยกชั้นนานขึ้น ความเข้มข้นของ SG จะมีค่าลดลง

Tang และคณะ (2010) ให้ความสนใจเกี่ยวกับปัญหาของการอุดตันตัวกรอง เชื้อเพลิง (Filter plugging) ในอุตสาหกรรมไบโอดีเซล ซึ่งมีสาเหตุมาจากตัวเชื้อเพลิงตกตะกอน พบว่าตะกอนมีองค์ประกอบหลักคือ SG และ monoacylglycerols ที่มีอยู่ในไบโอดีเซลนั่นเอง โดยผู้วิจัยเลือกใช้วิธี Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID) ในการหาปริมาณของ สารประกอบที่มีอยู่ในไบโอดีเซล พบว่าวิธีการนี้สามารถวัดปริมาณของ SG ได้ในปริมาณที่ต่ำกว่า 15 ppm อีกทั้งผู้วิจัยยังศึกษาถึงวิธีการลดปริมาณของ SG และ acylglycerols ด้วยวิธีการต่างๆ เช่น วิธีการกรองแบบ Room temperature and cold soak filtration กระบวนการดูดซับ (Adsorbent treatment) การหมุนเหวี่ยงแยก (Centrifuge) และกระบวนการกลั่นแยกสุญญากาศ (Vacuum distillation process) ซึ่งผลที่ได้พบว่าทุกวิธีสามารถลดปริมาณของตะกอน SG ได้ แต่กระบวนการกลั่นแยกสุญญากาศ (Vacuum distillation process) มีประสิทธิภาพสูงสุด สามารถลดปริมาณ SG และ acylglycerols ที่มีปริมาณต่ำกว่า 20 ppm ได้

Wang และคณะ (2010) ทำการศึกษาและวิเคราะห์หาปริมาณของ SG ที่อยู่ในไบโอดีเซลด้วย reversed phase HPLC-ELSD โดยในการทดลองเลือกใช้น้ำมันไบโอดีเซล (B100) ที่ได้มาจากน้ำมันถั่วเหลืองในการวิเคราะห์องค์ประกอบของ SG ซึ่งผลจากการทดลองพบว่าการวิเคราะห์ด้วยวิธี HPLC-ELSD สามารถวัดความเข้มข้นของ SG ได้ในปริมาณที่ต่ำกว่า 0.01 mg/ml และพบว่ากระบวนการเหวี่ยงแยก (Centrifuge) ตัวอย่างน้ำมันก่อนนำไปวิเคราะห์ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการวัดปริมาณ SG ด้วยวิธี HPLC-ELSD ได้

Lacoste และคณะ (2009) ทำการศึกษาหาปริมาณของ Free Steryl Glucosides (FSG) และ Esterified Steryl Glucosides (ESG) ในน้ำมันพืชและไบโอดีเซล ซึ่งในการทดลองได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณของ SG และ ESG ในน้ำมันพืช และ fatty acid methyl ester (FAME) โดยต้องทำบริสุทธิ์ (Purification) SG และ ESG ด้วยวิธี Liquid chromatography ใน Silica gel จากนั้นจึงนำตัวอย่างสารที่ได้ไปทำปฏิกิริยาอนุพันธ์แบบ silylation โดยใช้ Hexa Methyl Disilazane (HMDS) เป็น silylating reagents แล้วนำวิเคราะห์ต่อด้วย GC-FID จากทดลองพบว่า การกรองไบโอดีเซลจะช่วยลดปริมาณ SG ลงก็ต่อเมื่อ SG ในไบโอดีเซลมีปริมาณมากกว่า 20 mg/kg ดังนั้นจึงมีการปรับปริมาณของ SG และ ESG ลงเป็น 10 mg/kg และพบว่า การ recovery ได้รับการยอมรับอยู่ระหว่าง 75% และ 90% ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณ โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) 10% เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น

Haupt และคณะ (2009) ศึกษาผลของกระบวนการปรับสภาพน้ำมันและกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีต่อปริมาณของ ASG และ SG โดยขั้นตอนการวิเคราะห์ปริมาณของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันจะเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Solid Phase Extraction (SPE) จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค High Performance Thin-Layer Chromatography (HPTLC) น้ำมันพืชที่สนใจคือ น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมัน rape seed ซึ่งจะทำกรเก็บตัวอย่างน้ำมันในแต่ละขั้นตอนมาวิเคราะห์หาปริมาณของ ASG และ SG ประกอบด้วย ขั้นตอนการกำจัดยางเหนียว (Degumming) การทำให้เป็นกลาง (Neutralization) การฟอกสี (Bleaching) การกำจัดกลิ่น (Deodorization) และการกรอง (Filtration) ผลปรากฏว่าน้ำมันที่ผ่านกระบวนการลดยางเหนียว และกระบวนการฟอกสีแล้ว จะมีปริมาณของ ASG และ SG น้อยมาก และยังพบอีกว่า อัตราส่วนระหว่าง ASG/SG ในน้ำมันถั่วเหลืองจะมีค่ามากกว่าในน้ำมัน rape seed จึงเป็นเหตุผลที่ว่า ทำไมน้ำมันถั่วเหลืองจึงมีความเสี่ยงที่จะก่อให้เกิดปัญหาการตกตะกอนของ SG มากกว่า นอกจากนี้ยังพบอีกว่าปริมาณของ ASG และ SG มีผลต่อความสามารถในการผ่านการกรอง (Filterability) ของไบโอดีเซล โดยถ้ามีปริมาณของ ASG และ SG มาก จะทำให้ความสามารถในการผ่านการกรองของไบโอดีเซลลดลง

Bondioli และคณะ (2008) ศึกษาวิธีการแยก การทำบริสุทธิ์ และวิธีการหาปริมาณ SG ในไบโอดีเซล โดยเลือกใช้น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบ และใช้เทคนิค FT-IR ในการวิเคราะห์หองค์ประกอบในตัวอย่างที่แยกได้จากไบโอดีเซล สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณของ SG ใช้เทคนิค GC และ GC-MS (Mass Spectrometer Detector) พบว่าจะมีปริมาณ SG ในไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์ม 160 mg/kg และการ recovery อยู่ระหว่าง 71% และ 88% โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) 8.5% นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ศึกษาถึงผลของกระบวนการปรับสภาพที่มีต่อปริมาณของ SG ในไบโอดีเซล พบว่าหลังจากสารตัวอย่างผ่านกระบวนการปรับ

สภาพทางเคมีแล้ว จะไม่พบการมีอยู่ของ SG ในขณะที่จะพบ SG ประมาณ 59 mg/kg ในไบโอดีเซลที่สารตัวอย่างผ่านกระบวนการปรับสภาพทางกายภาพ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับสภาพน้ำมันก่อนเข้ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถลดปริมาณ SG ได้

Hoed และคณะ (2008) ซึ่งในการวิเคราะห์ตัวอย่างผู้วิจัยเลือกใช้เทคนิคหลายวิธีคือ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Mass Spectrometry (MS) และ GC ซึ่งพบว่า การวิเคราะห์ด้วย NMR และ MS สามารถแยกแยะองค์ประกอบได้อย่างรวดเร็วและมีความน่าเชื่อถือ โดยไม่ต้องทำการ hydrolysis glucosidic bond สำหรับกระบวนการที่ใช้ GC ในการวิเคราะห์พบว่า การเตรียมตัวอย่างจะเพิ่มประสิทธิภาพในการวัดปริมาณของ SG ในไบโอดีเซล และจากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ SG ในกรณีของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีสารตั้งต้นเป็นน้ำมันปาล์มอยู่ระหว่าง 55 และ 275 mg/kg และสำหรับน้ำมันไบโอดีเซลที่มีสารตั้งต้นเป็นน้ำมันถั่วเหลืองจะพบความเข้มข้นของ SG ต่ำกว่า 158 mg/kg

Robert และคณะ (2008) ทำการศึกษาตัวอย่างของแข็งที่ได้จากไบโอดีเซลด้วยเทคนิค HPLC และ MS โดยในกรณีของ HPLC ได้ทำการทดลองทั้ง HPLC แบบ normal phase และ reverse phase โดยใช้ ELSD หรือ UV detector ที่สภาวะ 205 nm เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ SG ในตะกอนไบโอดีเซล ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน เช่น ชนิดของคอลัมน์ ประเภทของ detector อัตราส่วนและชนิดของตัวทำละลาย ชนิดของเฟสเคลื่อนที่ รวมไปถึง gradient timetable ที่ใช้ พบว่าแต่ละสภาวะจะสามารถแสดงพีคของสารที่วิเคราะห์ได้แตกต่างกัน โดยเทคนิคแบบ normal phase gradient HPLC-ELSD จะแสดงการมีอยู่ของพีค ASG และ SG ซึ่งสามารถแยกออกมาจากสารประเภทอื่น ๆ ที่มีความเป็นขั้วน้อยกว่าได้ เช่น glycerides นอกจากนี้ จากการทดลองจะพบการมีอยู่ของ SG, phytosterol (Sterol ในพืช) ในน้ำมันถั่วเหลืองดิบ และในน้ำมันพืชชนิดอื่นๆ รวมไปถึงในตะกอนไบโอดีเซลด้วย ซึ่งปริมาณ SG ที่พบสูงถึง 68 wt% ของสารตัวอย่าง แต่สำหรับตัวอย่างบางชนิดก็ไม่พบการมีอยู่ของ SG

Verleyen และคณะ (2002) ทำการศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณของ free sterol และ steryl esters ในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าว เป็นต้น ซึ่งในการทดลองทำการแยก Free sterol และ steryl esters ด้วยวิธี silica gel column chromatography โดยใช้ n-hexane/ethyl acetate (90:10 vol/vol) และ n-hexane/diethyl ether/ethanol (25:25:50 by vol) เป็นตัวทำละลายตามลำดับ จากนั้นจะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของ Free sterol และ steryl esters ด้วยเทคนิค GC ซึ่งพบว่าปริมาณและการกระจายตัวของ Sterol มีความแตกต่างกันไปตามชนิดของน้ำมันพืช คือ น้ำมันข้าวโพด และน้ำมัน rape seed จะมีปริมาณของ phytosterol มากที่สุด มีสาเหตุมาจากปริมาณ steryl esters ที่มีมากถึง 56-60% ส่วนน้ำมันพืชชนิดอื่นๆ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมัน

ปาล์ม จะมีปริมาณ steryl esters เพียง 25-40% นอกจากนี้ยังพบว่า การวิเคราะห์ปริมาณ Free sterol และ steryl esters มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) เท่ากับ 1.16% และมีความแม่นยำถึง 93.6-94.1% เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น

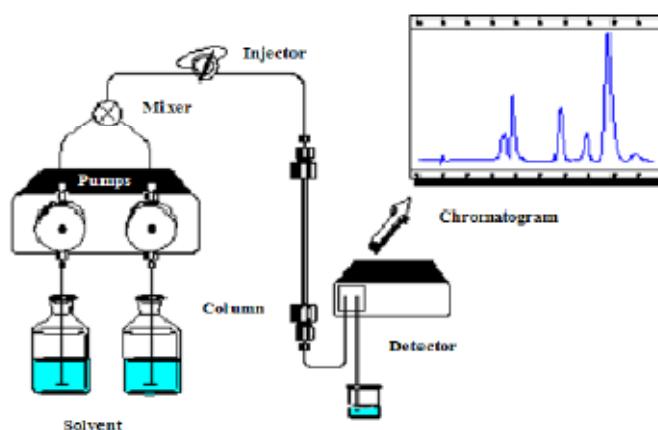
Verleyen และคณะ (2002) ทำการศึกษาผลของกระบวนการปรับสภาพน้ำมันที่มีต่อปริมาณของ Free และ Esterified phytosterol ในน้ำมันข้าวโพด น้ำมันปาล์ม และน้ำมันถั่วเหลือง โดยกระบวนการปรับสภาพจะศึกษาทั้งกระบวนการทางเคมี (Chemical refining) ประกอบด้วย การกำจัดยางเหนียวด้วยน้ำ (Water degumming) การทำให้เป็นกลางด้วยสารเคมี (Chemical neutralization) การฟอกสี (Bleaching) และการกำจัดกลิ่น (Deodorization) และกระบวนการทางกายภาพ (Physical refining) ประกอบด้วย การกำจัดยางเหนียวด้วยกรด (Acid degumming) การฟอกสี (Bleaching) และการกำจัดกลิ่น (Deodorization) ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณของ total sterol, free และ esterified sterol ใช้เทคนิคเดียวกับงานวิจัย พบว่าการกำจัดยางเหนียวด้วยน้ำไม่มีผลต่อปริมาณของ phytosterol แต่สำหรับกระบวนการกำจัดยางเหนียวด้วยกรด และการฟอกสีนั้น พบว่าปริมาณของ Free sterol จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ปริมาณของ steryl ester จะลดลงจาก 59 เป็น 46 mg/100g เนื่องจากกรดจะไปกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา hydrolysis ของ steryl ester นอกจากนั้นยังพบการลดลงของ Free sterol ระหว่างกระบวนการทำให้เป็นกลางจาก 251 เป็น 184 mg/100g ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ปริมาณของ Total sterol ลดลงตามไปด้วยจาก 322 เป็น 257 mg/100g ส่วนปริมาณของ steryl ester ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าไม่มีปฏิกิริยา hydrolysis เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้

Sugawara และ Miyazawa (1999) ศึกษาวิธีการหาปริมาณของ glycolipid (ASG, SG, ceramide monohexoside, monogalactosyldiacylglycerol และ digalactosyl- diacylglycerol) ในพืชที่สามารถรับประทานได้ 48 ชนิดที่พบในประเทศญี่ปุ่น โดยใช้เทคนิค silica-based ในการเตรียมสารตัวอย่างก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค normal phase HPLC-ELSD ซึ่งทั้ง 5 องค์ประกอบของ glycolipid จะถูกแยก และวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้ระบบ binary gradient ประกอบด้วย chloroform และ methanol/water (95:5 v/v) พบว่าเทคนิคนี้สามารถวัดปริมาณของ glycolipid ได้ในช่วงที่กว้างมาก คือ 5 ถึง 645 mg/100 g ซึ่งปริมาณของ glycolipid จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ที่เพาะปลูก สภาพที่ใช้ปลูก รวมไปถึงวันเวลาที่เก็บเกี่ยวด้วย

2.12 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) เป็นเครื่องมือใช้สำหรับแยกสารประกอบที่สนใจที่ผสมอยู่ในตัวอย่าง โดยกระบวนการแยกสารประกอบที่สนใจจะเกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส คือ เฟสอยู่กับที่ (Column) กับเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) ซึ่งสารจะถูกแยกออกมาในเวลาที่แตกต่างกัน โดยสารผสมที่อยู่ในตัวอย่างสามารถถูกแยกออกจากกันได้นั้น ขึ้นอยู่กับความสามารถในการเข้ากันได้ดีของสารนั้นกับ mobile phase หรือ stationary phase สารประกอบตัวไหนที่สามารถเข้ากันได้ดีกับ mobile phase จะเคลื่อนที่ผ่าน column ได้เร็วสารนั้นก็就会被แยกออกมาก่อน ส่วนสารที่เข้ากันได้ไม่ดีกับ mobile phase หรือเข้ากันได้ดีกับ stationary phase จะเคลื่อนที่ผ่าน column ได้ช้า ก็จะถูกแยกออกมาทีหลัง โดยสารที่ถูกแยกออกมาได้นี้จะถูกตรวจวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจวัด สัญญาณที่บันทึกได้จากตัวตรวจวัดจะมีลักษณะเป็นพีก ซึ่งจะเรียกว่าโครมาโตแกรม โดย HPLC สามารถทดสอบได้ทั้งเชิงคุณภาพ และทดสอบเชิงปริมาณ โดยการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน

ปัจจุบันมีการใช้ HPLC ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันมากขึ้น เนื่องจากมีข้อดีว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC คือ ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ไม่ต้องผ่านการทำอนุพันธ์ และใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์สั้นกว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ซึ่งการวิเคราะห์องค์ประกอบของ Sterol ในไบโอดีเซลโดยเทคนิค HPLC ก็มีข้อจำกัดอยู่บ้าง ซึ่งจำเป็นต้องใช้ความชำนาญในการวิเคราะห์ เนื่องจาก Sterol เช่น โคลเลสเตอรอล และองค์ประกอบที่ไม่สามารถแยกออกจากเมทิลเอสเทอร์ได้อย่างสมบูรณ์ (ทรงสุดา, 2551)



ภาพประกอบที่ 2-7 องค์ประกอบของเครื่อง HPLC

(ที่มา: ทรงสุดา, 2551)

2.12.1 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง HPLC

1. Mobile phase / Solvent หรือตัวทำละลายที่ใช้ในการชะหรือแยกตัวอย่าง เป็นเฟสเคลื่อนที่ มีลักษณะเป็นของเหลว ทำหน้าที่ในการนำสารตัวอย่าง และตัวทำละลายเข้าสู่ stationary phase (ในที่นี้คือ คอลัมน์) เพื่อให้เกิดกระบวนการแยกภายในคอลัมน์
2. Degasser ทำหน้าที่กำจัดฟองอากาศ อากาศที่มีอยู่ใน mobile phase เพื่อไม่ให้ ฟองอากาศเข้าสู่ column และ detector
3. Pump ทำหน้าที่ดึงตัวทำละลาย (Mobile Phase) เข้าสู่ระบบ HPLC
4. Injector / Auto sampler ทำหน้าที่ในการฉีดสารตัวอย่างเข้าระบบ HPLC
5. Column หรือจะเรียกว่า stationary phase มีลักษณะเป็นของแข็งหรือเจล เป็น เฟสอยู่กับที่ ทำหน้าที่ให้เกิดกระบวนการแยกของสารที่สนใจ โดยการบวนการแยกเกิดขึ้นระหว่าง mobile phase กับ stationary phase แต่สำหรับ HPLC: Agilent 1100 มีอุปกรณ์เพิ่มเติมที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ Column จึงเรียกว่า column thermostat
6. Detector คือ ตัวตรวจวัดสัญญาณ ทำหน้าที่ในการตรวจวัดสัญญาณของสารที่ สนใจที่ได้จากกระบวนการแยก มีหลายชนิดด้วยกัน การเลือกใช้ขึ้นอยู่กับ ตัวอย่างที่สนใจว่าสามารถตอบสนองกับ Detector ชนิดไหนได้ดี

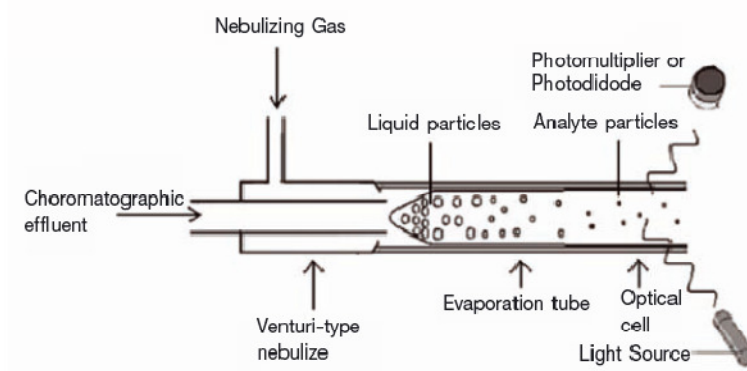
2.13 Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)

Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) เป็น detector สำหรับ HPLC ที่มี ประโยชน์อย่างมากสำหรับงานวิเคราะห์ และวิจัย มีข้อดีเหนือกว่า UV, RI, Fluorescence และ MS จัดเป็น detector ที่สามารถตรวจวัดสารประกอบทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ สามารถตอบสนอง ความต้องการในงานวิเคราะห์ได้หลากหลาย เช่น ยา อาหาร สมุนไพร และผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ โดยใช้เป็น detector สำหรับเครื่องมือวิเคราะห์หลายชนิด อาทิเช่น HPLC SFC และ GPC ข้อดีของ ELSD คือ สามารถวัดสารตัวอย่างที่ไม่ระเหยได้ทุกประเภทได้อย่างถูกต้องและมีความไวสูง โดย ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของสารหรือคุณสมบัติทางแสง และการตอบสนองต่อสารกลุ่มหนึ่งๆ มีความ โกล่เคียงกันหรือเกือบเท่าเทียมกัน ทำให้การวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ (แบบ internal standard) ทำได้ ง่ายขึ้น (ทรงสุดา, 2551)

2.13.1 การทำงานของเครื่อง ELSD

ประกอบด้วยหลักการทำงาน 3 ขั้นตอนด้วยกัน คือ nebulization, mobile phase, evaporation และ detection ตามลำดับ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2-8

1. Nebulization สารตัวอย่างที่ออกมาพร้อมกับ mobile phase ผ่านการแยกจากคอลัมน์จะถูกพ่นด้วย carrier gas คือ N_2 ให้เป็นละอองฝอยที่สม่ำเสมอ
2. Mobile phase evaporation ละอองฝอยที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านท่อ (Evaporation tube หรือ Drift tube) ที่มีระดับความร้อนที่ทำให้ mobile phase สามารถระเหยไปได้หมดจนเหลือแต่ละอองของสารตัวอย่างซึ่งไม่ระเหย



ภาพประกอบที่ 2-8 แสดงหลักการทำงานของ ELSD

(ที่มา: สายคนีย์, 2552)

3. Detection ฝอยละอองของสารตัวอย่างที่ไม่ระเหยจะเคลื่อนที่ออกจากท่อร้อน และไปยังแนวแสงเลเซอร์ เมื่อแสงเลเซอร์ตกกระทบกับอนุภาคละอองฝอยของสารตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงแสง ตัววัดจะวัดปริมาณของแสงที่กระเจิงที่มุม 90 องศา ปริมาณของแสงที่กระเจิงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของอนุภาค และเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสารตัวอย่าง

เอกลักษณ์ของ ELSD เป็นหัวใจสำคัญของการนำไปใช้งานได้หลากหลาย เนื่องจากธรรมชาติของตัวอย่างทุกชนิด สามารถทำให้เป็นอนุภาคได้โดยกระบวนการ nebulization และอนุภาคของสารทุกชนิดสามารถเกิดการกระเจิงแสงได้

2.14 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction: SPE)

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยระบบ gas chromatography (GC) หรือ high pressure liquid chromatography (HPLC) เป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก เนื่องจากสิ่งสกปรกในตัวอย่างสามารถทำให้ column ที่มีราคาแพง และระบบอุดตันได้ ดังนั้นสารตัวอย่างที่นำมาฉีดต้องอยู่ในสภาวะที่เหมาะสม คือ เป็นสารละลายใส ไม่มีสิ่งเจือปน และให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ ในปัจจุบันมีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างมากมาย เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การกรอง การทำปฏิกิริยา และวิธี solid phase extraction เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีความจำเพาะ และความเหมาะสมกับตัวอย่างต่าง ๆ กัน

การเตรียมตัวอย่างเป็นขั้นตอนที่ต้องใช้เวลามาก ประมาณได้เป็น 60-80% ของเวลาทั้งหมดที่นักเคมีใช้ไปกับการวิเคราะห์ ในปัจจุบันมีวิธีมากมายในการเตรียมตัวอย่างสาร อาทิ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การกรอง การทำปฏิกิริยา การตกตะกอน การทำอนุพันธ์ (Derivatize) และวิธี SPE เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีความจำเพาะ และความเหมาะสมกับตัวอย่างต่าง ๆ กัน วิธีที่มักใช้บ่อยมักจะเป็นวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Liquid-Liquid Extraction (LLE)) แต่วิธีนี้อาจพบปัญหาเกี่ยวกับการเกิด emulsion กรณีใช้กับตัวอย่างที่เป็นเนื้อเยื่อ และการที่ต้องใช้เครื่องแก้วมากมายทำให้เป็นการเพิ่มสิ่งสกปรกต่าง ๆ ที่จะมารบกวนการวิเคราะห์ให้มากขึ้น ผลที่ได้อาจไม่ถูกต้อง สารละลายที่ใช้มีราคาแพง และใช้ในปริมาณมาก ดังนั้นเราควรลดปริมาณการใช้ลง และควรคำนึงถึงการทิ้งสารละลายเหล่านั้นหลังการใช้งานว่ามีผลต่อสิ่งแวดล้อมอย่างไรด้วย

(พุทธรักษา, 2549)

2.14.1 เฟสของแข็งที่ใช้ใน SPE

(1) ของแข็งที่มีรูพรุน (Porous sorbent)

- การสกัดสารจะใช้การดูดซับ (Adsorption)
- ความพรุนของของแข็งที่ใช้จากใหญ่ไปเล็ก: macropores, mesopores, micropores
- ประสิทธิภาพของการสกัดจะขึ้นกับขนาดอนุภาค, เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (Pore diameter), ความจุของรูพรุน (Pore volume), พื้นที่ผิว (Surface area), ความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาค (Particle-size distribution)

(2) ของแข็งที่เคลือบด้วยเฟสของเหลว (Solid supported liquid sorbent)

- การสกัดสารจะใช้การดูดซึม (Absorption)
- จัดว่าเฟสที่ใช้สกัดเป็นของแข็ง แต่การสกัดสารจริงๆ เป็นของเหลวที่เคลือบอยู่ และใช้หลักการสกัดเหมือน liquid-liquid extraction

– ของเหลวที่เคลือบแบบ bonded phase จะมีกระบวนการจับสารทั้ง adsorption และ desorption

(3) แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic attraction)

– จากแรงดึงดูดระหว่างประจุของสารกับประจุบนพื้นผิวของ sorbent

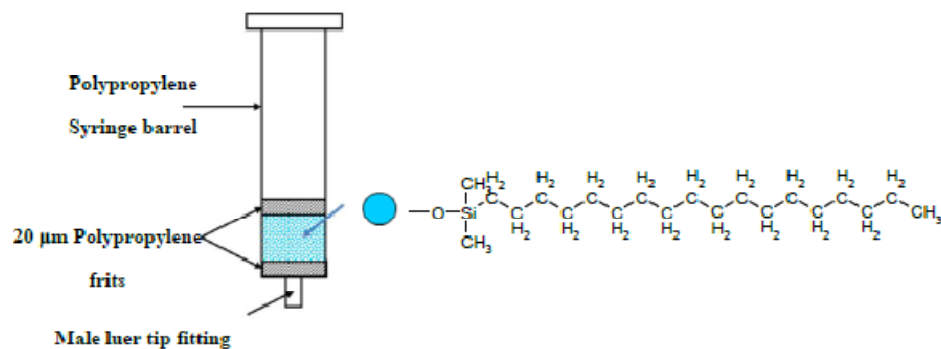
– จากการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange) ของสารกับไอออนบนพื้นผิวของ sorbent

(4) Valently bonded to the sorbent

– จากแรงกระทำซึ่งกันและกันระหว่างสารกับตัว sorbent

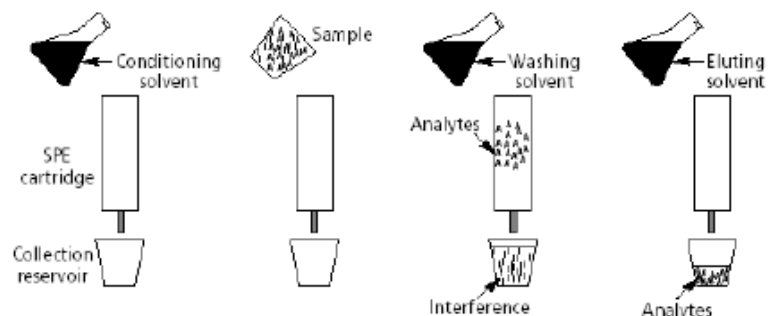
2.14.2 ลักษณะทั่วไปของ SPE

SPE ที่ใช้ทั่วไปจะทำการบรรจุเฟสของแข็ง ในหลอดพลาสติกแบบเข็มฉีดยา และมีตัวกั้น (Frit) ที่ป้องกันการหลอกรั่วของเฟสของแข็งจากหลอดพลาสติกแสดงดังภาพประกอบที่ 2-9



ภาพประกอบที่ 2-9 ลักษณะของแท่ง SPE

(ที่มา: พุทธรักษา, 2549)



ภาพประกอบที่ 2-10 แสดงแผนภาพของการสกัดโดยใช้ SPE

(ที่มา: พุทธรักษา, 2549)

2.14.3 การสกัดโดย SPE มีขั้นตอนตามลำดับดังนี้

(1) Conditioning เป็นการเตรียม sorbent หรือ packing ที่บรรจุอยู่ในแท่ง SPE ให้พร้อมรองรับตัวอย่าง

(2) Loading sample เป็นการใส่ตัวอย่างลงไปเพื่อให้จับกับ Sorbent

(3) Washing เป็นการขจัดเอาสารที่จับกับ sorbent ใต้น้อยหรือจับอยู่ที่ส่วนผิวของ Sorbent ออก ซึ่งขั้นตอนนี้อาจข้ามไปก็ได้

(3.1) กรณีที่ใช้ขั้นตอนนี้ก็ต่อเมื่อ SPE – sorbent มีความจำเพาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์ แต่ SPE – sorbent ไม่เหมาะกับสารรบกวน เราก็จะล้าง (ด้วย solvent ที่เหมาะกับสารรบกวนแต่ไม่เหมาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์) สารรบกวนออกไปก่อน

(3.2) กรณีที่ไม่ใช้ขั้นตอนนี้ก็เพราะ SPE – sorbent มีความเหมาะสมกับสารรบกวน (แต่ไม่เหมาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์) ซึ่งเมื่อทำขั้นตอนที่ 2 แล้ว ก็ข้ามไปทำขั้นตอนที่ 4 ได้เลย

(4) Eluting เป็นการดึงเอาสารที่เราสนใจที่เกาะกับ sorbent ออก เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป โดยใช้สารละลายที่เหมาะสม ละลายที่สนใจวิเคราะห์ออกมา

ตารางที่ 2-8 แสดงข้อดีและข้อด้อยของเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (ศักดิ์ชัยบดี, 2553)

เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง Solid Phase Extraction (SPE)	
ข้อดี	ข้อด้อย
1. ลดปริมาณสารละลายที่จำเป็นต้องใช้ลง	1. ยังมีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์
2. ประหยัดเวลา	2. ขั้นตอนมีหลายกระบวนการ ยุ่งยากในการทำ
3. สามารถใช้กับระบบการเตรียมตัวอย่างแบบอัตโนมัติได้	3. ผู้วิเคราะห์ต้องมีความชำนาญ เพราะต้องเลือกใช้ตัวทำละลาย และกระบวนการให้
4. เลือกใช้ได้กับสารละลายหลายชนิดให้เหมาะกับสารที่สนใจวิเคราะห์	เหมาะสม

2.14.4 การเลือก solvent

การเลือก solvent จะมีผลต่อการเตรียมตัวอย่างในแง่ที่จะได้ตัวอย่างออกมาสะอาดแค่ไหนและได้ค่า recovery เป็นอย่างไร ถ้าเราเลือก solvent ได้เหมาะสมกับ rinse หรือ elute ตัวอย่าง ตัวอย่างก็จะสะอาดและได้ค่า recovery ดี การเลือกสามารถทำได้ง่ายด้วยการทดลองใช้

solvent ที่มี strength ต่างๆ กันเหมือนกับหลักการเลือก solvent และใน column ในระบบ HPLC เรา จะ load สารที่เราสนใจลงไปบน sorbent สารที่เราสนใจควรมีความเข้มข้นพอเหมาะ ต่อไปเราจะ เลือกใช้ solvent เป็นชุดๆ ที่ทราบปริมาตร แล้วค่อยๆ เพิ่ม strength ขึ้นเรื่อยๆ แล้วเก็บแต่ละส่วนมา ตรวจสอบว่าสารที่เราสนใจถูก elute ออกมาเท่าใด

2.14.5 Flow Rate

การที่จะปรับสภาพของ sorbent ให้เรียบร้อยก่อน load ตัวอย่าง การ load ตัวอย่าง และขบวนการ elute จะต้องทำที่อัตราการไหลของ solvent ที่เหมาะสม เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาจาก ตัวอย่างไม่ถูกกักหรือ retain อย่างสมบูรณ์ หรือไม่ถึง equilibrium

โดยทั่วไปแล้ว เราสามารถปรับสภาพ cartridge ได้โดยใช้อัตราการไหลสูงถึง 25 มิลลิลิตร/นาที่ ส่วนการ load ตัวอย่างและการ elute นั้นจะดีที่สุดเมื่อเราใช้อัตราการไหลไม่เกิน 10 มิลลิลิตร/นาที่ แต่ก็เป็นไปได้ที่ค่า recovery อาจยอมรับได้เมื่อเราใช้อัตราการไหลสูงถึง 20 มิลลิลิตร/นาที่ (ซึ่งควรตรวจสอบโดยใช้ standard ก่อน)

กรณีใช้ sorbent ซึ่งเป็นพวก Ion exchange จะแนะนำให้ใช้อัตราการไหลต่ำกว่า เช่น 1-2 มิลลิลิตร/นาที่, Sep-Pak light จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าแบบอื่น ก็ให้ลดอัตราการไหล ลง 3 เท่า

งานวิจัยนี้เลือกใช้ SPE ที่ภายในบรรจุด้วยซิลิกา เนื่องจากซิลิกามีความสามารถในการดูดซับสารที่มีความเป็นขั้วต่ำถึงปานกลาง (ไขมันชนิดต่างๆ) รวมไปถึงสารสกัดจากธรรมชาติ ได้ (เพอซา และปรีซา, ม.ป.ป.) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ใช้น้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมัน ไบโอดีเซลที่มีความเป็นขั้วต่ำ และเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากธรรมชาติ

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

งานวิจัยนี้ได้แบ่งรูปแบบการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้ คือ

1. ศึกษาแนวทางในขั้นตอนการวิเคราะห์ ASG ด้วยเทคนิค HPLC รวมไปถึงศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ควบคู่ไปด้วย
2. ศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในวัตถุดิบ และในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิบ

- (1) น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil: CPO) โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 9.07 ถึง 9.63 ของน้ำหนักน้ำมัน
- (2) น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการกำจัดยางเหนียว (Degummed CPO) คือ CPO ที่ผ่านกระบวนการกำจัดยางเหนียวด้วยการเติมสารละลายกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เพื่อให้ยางเหนียวตกตะกอน และแยกชั้นออกมา โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 7.93 ถึง 8.55 ของน้ำหนักน้ำมัน
- (3) น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการลดกรดไขมันอิสระ (Esterified CPO) คือ CPO ที่ผ่านกระบวนการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) ด้วยการเติมสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ ทำให้เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ใน CPO น้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 1 ของน้ำหนัก CPO โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 1.12 ถึง 1.36 ของน้ำหนักน้ำมัน
- (4) น้ำมันสเตียรีน (Stearin) โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 0.31 ของน้ำหนักน้ำมัน
- (5) น้ำมันโอลีน (Olein) โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 0.1 ของน้ำหนักน้ำมัน

- (6) น้ำมันพืชใช้แล้ว (Used cooking oil) โดยมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 1.54 ของน้ำหนักน้ำมัน

โดย CPO และ used cooking oil ได้รับความอนุเคราะห์จากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ส่วน stearin ขอความอนุเคราะห์จากโรงงานนิวไบ โอติเซล

3.1.2 สารเคมีในขั้นตอนการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ และขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล

- (1) น้ำมันวัตถุดิบ
- (2) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 98% (w/v), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (3) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 98% (w/v), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (4) เมทานอล (CH_3OH) ความเข้มข้น 99.9% (w/v), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (5) เอทานอล (C_2H_5OH) ความเข้มข้น 99.5% (w/v), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (6) โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความบริสุทธิ์ 90% (w/w), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (7) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ 98% (w/w), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (8) โปแตสเซียมเมทอกไซด์ ($KOCH_3$) ความเข้มข้น 32% (w/v), เกรดทางการค้า (Commercial grade)
- (9) โซเดียมเมทอกไซด์ ($NaOCH_3$) ความเข้มข้น 30% (w/v), เกรดทางการค้า (Commercial grade)

3.1.3 สารเคมีในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE และการวิเคราะห์ ASG และ SG

- (1) ตัวอย่างน้ำมันที่ต้องการวิเคราะห์
- (2) คลอโรฟอร์ม (CHCl_3) ความเข้มข้น 99.8% (w/v), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1027 ประเทศไทย
- (3) เมทานอล (CH_3OH) ความเข้มข้น 99.9% (w/v), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1115 ประเทศไทย
- (4) อะซีโตน ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ความเข้มข้น 99.8% (w/v), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1003 ประเทศไทย
- (5) น้ำ (H_2O), เกรด HPLC ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan รหัสสินค้า LC 1210 ประเทศไทย
- (6) สารมาตรฐาน ASG ผลิตโดยบริษัท MATREYA LLC รหัสสินค้า 1118 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- (7) สารมาตรฐาน SG ผลิตโดยบริษัท MATREYA LLC รหัสสินค้า 1117 ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- (1) High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ผลิตโดยบริษัท Agilent รุ่น 1100.
- (2) Solid Phase Extraction (SPE) บรรจุซิลิกา 500 มิลลิกรัม รหัสสินค้า 1020240001 ขนาด 3 มิลลิลิตร ผลิตโดยบริษัท Merck KGaA Co., Ltd. ประเทศเยอรมนี
- (3) กระดาษกรอง Whatman Glass Microfibre Filters GF/C, Cat. No. 1822-070 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร ความละเอียด 1.2 ไมครอน
- (4) ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction pump set)
- (5) อุปกรณ์อื่น ๆ



ภาพประกอบที่ 3-1 ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction pump set)



ภาพประกอบที่ 3-2 HPLC-ELSD

3.3 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา

3.3.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG

3.3.1.1 ศึกษาสถานะการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ด้วยเทคนิค SPE ควบคู่กับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและเปรียบเทียบสถานะเริ่มต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ดังนี้

I. ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE

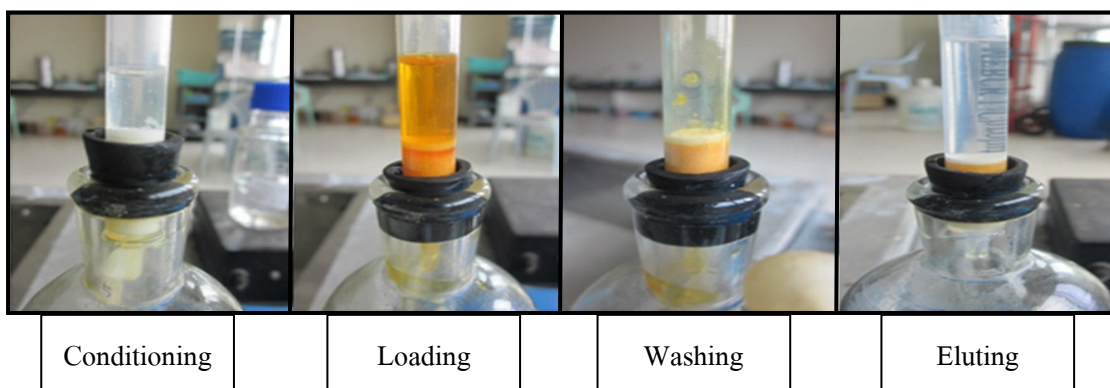
สถานะขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE มีทั้งหมด 2 สถานะ คือ สถานะของ Leray (2003) และของครณี (2554) โดยทั้ง 2 สถานะแตกต่างกันในเรื่องของปริมาณน้ำมันตัวอย่างที่ใช้ และปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ในแต่ละขั้นตอน โดยมีรายละเอียด ดังนี้

สถานะที่ 1 (Leray, 2013) ดังนี้

- | | |
|------------------|--|
| (1) Conditioning | = คลอโรฟอร์ม 5 มิลลิลิตร |
| (2) Loading | = น้ำมันตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร |
| (3) Washing | = คลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร |
| (4) Eluting | = อะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) 15 มิลลิลิตร |

สถานะที่ 2 (ครณี, 2554) ดังนี้

- | | |
|------------------|---|
| (1) Conditioning | = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร |
| (2) Loading | = น้ำมันตัวอย่าง 10 กรัม |
| (3) Washing | = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร |
| (4) Eluting | = อะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) 2 มิลลิลิตร |



ภาพประกอบที่ 3-3 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE

II. ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

สถานะของขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC มีทั้งหมด 2 สถานะ คือสถานะของ Sugawara และ Miyazawa (1999) และของครณี (2554) โดยทั้ง 2 สถานะแตกต่างกันในเรื่อง

อุณหภูมิของคอลัมน์ และอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ Nebulizer, Evaporation รวมไปถึง Gradient program ที่ใช้ก็แตกต่างกัน โดยมีรายละเอียด ดังนี้

สภาวะที่ 1 (Sugawara และ Miyazawa, 1999) ดังนี้

Colum	: LiChroCART® 125-4 LiChrospher® Si 60, 5 µm (Merck)
Detector	: Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)
Mobile Phase	: Solution A: Chloroform : Solution B: Methanol/Water (95/5 v/v)
Gas flow rate	: 1 ml/min
Nebulizer temperature	: 30 องศาเซลเซียส
Evaporation Temperature	: 60 องศาเซลเซียส
Transfer line	: 30 องศาเซลเซียส
Autozero offset	: 0 องศาเซลเซียส
Time constant	: 0 องศาเซลเซียส
Column Temperature	: 40 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3-1 แสดง Gradient Program ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1

ขั้นตอน	เวลา (min)	อัตราการไหล (ml/min)	สารละลาย A (%)	สารละลาย B (%)
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

สภาวะที่ 2 (ครณี, 2554) ดังนี้

Colum	: LiChroCART® 125-4 LiChrospher® Si 60, 5 µm (Merck)
Detector	: Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)
Mobile Phase	: Solution A: Chloroform : Solution B: Methanol/Water (95/5 v/v)

Gas flow rate	: 1 ml/min
Nebulizer temperature	: 70 องศาเซลเซียส
Evaporation Temperature	: 100 องศาเซลเซียส
Transfer line	: 30 องศาเซลเซียส
Autozero offset	: 0 องศาเซลเซียส
Time constant	: 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3-2 แสดง Gradient Program ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 2

ขั้นตอน	เวลา (min)	อัตราการไหล (ml/min)	สารละลาย A (%)	สารละลาย B (%)
1	0	1	99	1
2	15	1	75	25
3	16	1	99	1
4	26	1	99	1

ตารางที่ 3-3 แสดงการทดลองการหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG

การทดลอง	สภาวะ SPE	สภาวะ HPLC
1	1	1
2	1	2
3	2	1
4	2	2

3.3.1.2 ศึกษาปริมาณของตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอน eluting ในการเตรียมสารตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG

การทดลองนี้จะเป็นการศึกษาปริมาณของตัวทำละลายในขั้นตอน eluting ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น และในน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากระดับขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC นั้น เป็นขั้นตอนที่สำคัญ และส่งผลโดยตรงต่อความเข้มข้นของ ASG ที่วิเคราะห์ได้ ซึ่งทำการปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายทั้งหมด 3 ค่า คือ 2, 4 และ 6 มิลลิลิตร ตามลำดับ โดยตัวอย่างน้ำมันที่ทำการศึกษามีดังนี้

(1) CPO

(2) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น esterified CPO

3.3.2 ศึกษาและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมัน วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลในกระบวนการผลิตแบบกะ ที่แตกต่างกันทั้งคุณสมบัติทางเคมี และลักษณะทางกายภาพ เช่น กลิ่น สี ความชื้น ความหนืด และกรดไขมันอิสระแต่คุณสมบัติที่ส่งผลต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอย่างเห็นได้ชัด คือ ปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งอาจจะส่งผลต่อการมีอยู่ของ ASG ที่วิเคราะห์ได้ โดยตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นที่นำมาวิเคราะห์มีทั้งหมด 6 ชนิด ดังแสดงในหัวข้อ 3.1.1

โดยทั่วไป CPO จะประกอบด้วยสารไม่พึงประสงค์ต่อการผลิตไบโอดีเซล เช่น ฟอสฟาไทด์ หรือยางเหนียว และกรดไขมันอิสระ เป็นต้น อีกทั้งคุณสมบัติทางกายภาพต่างๆ ของ CPO เช่น ความชื้น ยางเหนียว ไช กลิ่น สี เป็นต้น ซึ่งเป็นปัญหา และอุปสรรคต่อการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดออก และปรับสภาพเพื่อจะได้กลายเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป

เนื่องด้วยวัตถุดิบตั้งต้นที่นำมาศึกษาจะประกอบไปด้วย CPO และ CPO ที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพ คือ degummed CPO และ esterified CPO ซึ่งมีวิธีและขั้นตอนต่างๆ สำหรับกระบวนการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบเพื่อใช้ในการศึกษา ดังนี้

3.3.2.2 ขั้นตอนการกำจัดยางเหนียว (Degumming)

ฟอสฟาไทด์หรือยางเหนียวเป็นสารประกอบที่มีอยู่ใน CPO ตามธรรมชาติ มีผลทำให้น้ำมันขุ่นในระหว่างการเก็บรักษา และยังช่วยให้เกิดการรวมตัวของน้ำในผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ เพราะมีสมบัติเป็นอิมัลซิฟายเออร์ นอกจากนี้ยังต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากขึ้นในระหว่างกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันหรือกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องกำจัดออก โดยมีขั้นตอนการคำนวณ และขั้นตอนการผลิต ดังนี้

3.3.2.2.1 ขั้นตอนการคำนวณการกำจัดยางเหนียว

กำหนด ใช้ น้ำมันปาล์มดิบ ปริมาณ 710.50 กรัม

ต้องใช้กรดฟอสฟอริก เท่ากับ $(0.1/100) \times 710.50 = 0.711$ กรัมกรดฟอสฟอริก

ต้องใช้น้ำ เท่ากับ $9 \times 0.711 = 6.4$ กรัม

3.3.2.2.2 ขั้นตอนการกำจัดยางเหนียว

- (1) ให้ความร้อนแก่ CPO ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- (2) เติมกรดฟอสฟอริกร้อยละ 0.1 ของน้ำหนัก CPO ผสมในน้ำซึ่งมีปริมาณ 9 เท่าของกรดฟอสฟอริก ตามที่คำนวณ
- (3) ปรับอุณหภูมิเป็น 120 องศาเซลเซียส
- (4) กวนผสมเป็นเวลา 30 นาที
- (5) ใส່กรวยแยก ทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น และไขส่วนที่ไม่ต้องการออก

3.3.2.2 ขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification)

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล กรดไขมันอิสระเป็นอุปสรรคในการทำทรานส์-เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับด่างแก่ได้อย่างรวดเร็วเกิดเป็นสบู่หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลน้อยลง ซึ่งโดยทั่วไป CPO มีค่ากรดไขมันอิสระค่อนข้างสูง (ประมาณร้อยละ 4-8 ของน้ำหนัก CPO) จึงจำเป็นต้องลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบก่อนที่จะเข้าสู่ผลิตไบโอดีเซลต่อไป

การลดกรดด้วยกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน ทำให้ได้ผลได้สูงกว่าการทำสะเทิน เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะเปลี่ยนไปเป็นเอสเตอร์ซึ่งเป็นผลผลิตที่เราต้องการ โดยมีขั้นตอนคำนวณ และขั้นตอนการผลิต ดังนี้

3.3.2.2.1 ขั้นตอนการคำนวณกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน

น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ	เท่ากับ 847.3 กรัมต่อ โมล
น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล	เท่ากับ 32.04 กรัมต่อ โมล
น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันอิสระ	เท่ากับ 270.0 กรัมต่อ โมล
น้ำหนักโมเลกุลของกรดซัลฟิวริก	เท่ากับ 98.08 กรัมต่อ โมล

กำหนด ใช้ degummed CPO ปริมาณ 640.42 กรัม ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ร้อยละ 9.25 ของน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบ

เพราะฉะนั้น มีน้ำมันวัตถุดิบเท่ากับ 640.42 กรัม / 847.3 กรัมต่อโมล = 0.76 โมล
น้ำมันวัตถุดิบ

เนื่องจากใน degummed CPO มีกรดไขมันอิสระอยู่ร้อยละ 9.25 ของน้ำหนักน้ำมัน
คิดเป็น $(9.25/100) \times 640.42$ กรัม = 59.24 กรัม / 270 กรัมต่อโมล = 0.22 โมล

เพราะฉะนั้น มีปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ต้องใช้ เท่ากับ $(0.41 \times 0.22) = 0.09$
โมล $\times 98.08$ กรัมต่อโมล = 8.83 กรัมกรดซัลฟิวริก

ต้องใช้เมทานอลเท่ากับ $10 \times 0.22 = 2.2$ โมล $\times 32.04$ กรัมต่อโมล = 70.49 กรัมเมทา-
นอล

3.3.2.2.2 ขั้นตอนกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน

- (1) วัดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันวัตถุดิบ
- (2) เตรียมน้ำมันวัตถุดิบที่ทราบค่ากรดไขมันอิสระในภาชนะขวดสกรูแคป
- (3) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- (4) เติมกรดซัลฟิวริกปริมาณ 0.41:1 โมลกรดซัลฟิวริกต่อโมลกรดไขมันอิสระ
ตามที่คำนวณ
- (5) เติมเมทานอลปริมาณ 10:1 โมลเมทานอลต่อโมลกรดไขมันอิสระ ตามที่
คำนวณ
- (6) กวนผสมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- (7) ใ้กรวยแยก ทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น และไขส่วนที่ไม่ต้องการออก



ภาพประกอบที่ 3-4 แสดงกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน

3.3.3 ศึกษาผลของชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเมทิลเอสเตอ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะ โดยผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน และส่งผลให้ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้แตกต่างกันด้วย เช่น สี และความหนืด ซึ่งอาจจะส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ได้ โดยน้ำมันไบโอดีเซลที่นำมาวิเคราะห์ทั้งหมด 6 ตัวอย่าง ซึ่งแต่ละตัวอย่างจะผลิตจากน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกันทั้งหมด 6 ชนิด ดังแสดงในหัวข้อ 3.1.1 ดังนี้

- (1) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น CPO
- (2) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น degummed CPO
- (3) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น esterified CPO
- (4) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น stearin
- (5) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น olein
- (6) น้ำมันไบโอดีเซล วัตถุดิบตั้งต้นเป็น used cooking oil

โดยมีขั้นตอนการคำนวณ และขั้นตอนการผลิต ดังนี้

3.3.3.1 ขั้นตอนการคำนวณการผลิตเมทิลเอสเตอ์

แสดงตัวอย่างการคำนวณการผลิตเมทิลเอสเตอ์ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น (MeOH : Oil) = 6:1 โดยใช้วัตถุดิบตั้งต้น คือ esterified CPO และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในปริมาณร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติมในปฏิกิริยาสะเทินกรดไขมันอิสระด้วย

น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ	เท่ากับ 847.3 กรัมต่อ โมล
น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล	เท่ากับ 32.04 กรัมต่อ โมล
น้ำหนักโมเลกุลของ KOH	เท่ากับ 56.00 กรัมต่อ โมล

กำหนด ใช้ esterified CPO ปริมาณ 190.44 กรัม

เพราะฉะนั้น มีน้ำมันวัตถุดิบเท่ากับ $190.44 \text{ กรัม} / 847.3 \text{ กรัมต่อ โมล} = 0.22 \text{ โมล}$

น้ำมันวัตถุดิบ

ต้องใช้เมทานอลเท่ากับ $6 \times 0.22 = 1.32$ โมล $\times 32.04$ กรัมต่อโมล = 42.29 กรัมเมทานอล

เนื่องจากใน esterified CPO ยังมีกรดไขมันอิสระอยู่ ดังนั้นจึงจำเป็นต้อง คำนวณปริมาณต่างหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาสะเทินกรดไขมันอิสระด้วย

โดยไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันอิสระใน esterified CPO ปริมาณ 1.5 กรัม

ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล หรือ 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาณ 0.7 มิลลิลิตร จะมีปริมาณกรดอยู่เท่ากับ 0.7 มิลลิลิตร $\times 0.1$ โมลต่อลิตร / 1.5 กรัม = 0.0467 มิลลิโมลต่อกรัม

คิดเป็นกรดทั้งหมดที่ต้องสะเทิน เท่ากับ 0.0467 มิลลิโมลต่อกรัม $\times 190.44$ กรัมวัตถุดิบ = 8.89 มิลลิโมล

เพราะฉะนั้นต้องใช้ KOH ในการสะเทิน เท่ากับ 8.89 มิลลิโมล $\times 56$ กรัมต่อโมล = 497.84 มิลลิกรัม

KOH ที่ต้องใช้ทั้งหมด เท่ากับ $(1 \times 190.44 / 100) + 0.498$ กรัม = 2.4 กรัม KOH

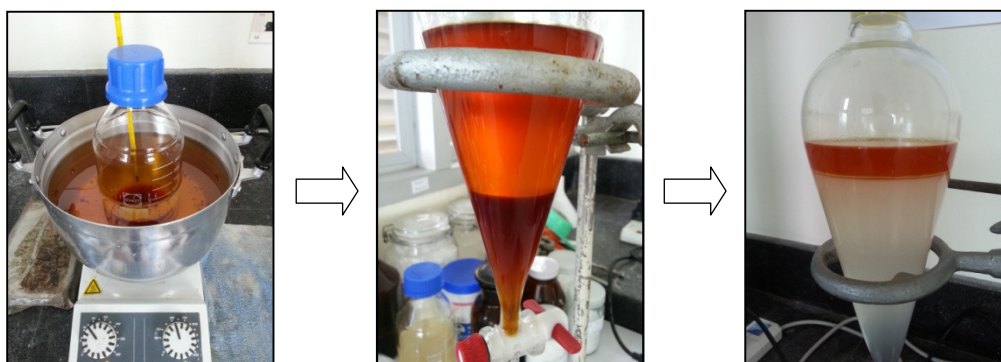
3.3.3.2 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

สำหรับขั้นตอนนี้ วัตถุดิบตั้งต้นที่เข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล มีปริมาณกรดไขมันอิสระค่อนข้างต่ำ (น้อยกว่า หรือประมาณร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบ) ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบก่อนเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล หรือน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำอยู่แล้ว เช่น stearin, olein และ used cooking oil โดยมีขั้นตอน ดังนี้

- (1) วัดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันวัตถุดิบ
- (2) เตรียมน้ำมันวัตถุดิบที่มีกรดไขมันอิสระต่ำในภาชนะขวดสกรูแคป
- (3) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- (4) เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (KOH) ปริมาณร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น (ไม่รวมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาสะเทิน) ตามที่คำนวณ
- (5) เติมแอลกอฮอล์ (เมทานอล) ปริมาณ 6:1 โดยโมลแอลกอฮอล์ต่อโมลน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น ตามที่คำนวณ
- (6) กวนผสมเป็นเวลา 30 นาที

- (7) ใส่กรวยแยก ที่ทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการ (กลีเซอริน) ออก
- (8) ล้างเอสเทอร์ที่ได้จนเป็นกลางด้วยน้ำอุ่น อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- (9) ระเหยน้ำ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

โดยน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันนี้ จะนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ HPLC ต่อไป



ภาพประกอบที่ 3-5 แสดงกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

3.3.4 ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะ โดยทำการศึกษาเมทิลเอสเทอร์ และเอทิลเอสเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น (ไม่รวมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาสะเทิน) โดยแบ่งตัวอย่างไบโอดีเซลเป็น 2 ชุด คือ

3.3.4.1 เมทิลเอสเทอร์ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ มีดังนี้

- (1) โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)
- (2) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- (3) โปแตสเซียมเมทอกไซด์ (KOCH₃)
- (4) โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃)

3.3.4.2 เอทิลเอสเทอร์ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ มีดังนี้

(1) โปแตสเซียมเมทอกไซด์ (KOCH_3)

(2) โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH_3)

สาเหตุที่เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลเมทอกไซด์ในกรณีที่เป็นเอทิลเอสเทอร์นั้น เนื่องจากเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผสมกับแอลกอฮอล์แล้วไม่เกิดน้ำในสารละลาย หรือเกิดในปริมาณที่น้อย แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลไฮดรอกไซด์นั้น เมื่อนำมาผสมกับแอลกอฮอล์แล้วเกิดปฏิกิริยาได้น้ำในสารละลาย ทำให้ในระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเกิดสบู่ขึ้น ส่งผลให้ยากต่อการแยกชั้น

โดยน้ำมันที่ได้ จะนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ HPLC ต่อไป

3.3.5 ศึกษาชนิดของแอลกอฮอล์และอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเอทานอลกับเมทานอลที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะ นอกจากนั้นยังได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ระหว่างเมทานอลกับเอทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิต โดยอัตราส่วนที่เลือกใช้ มีดังนี้

อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ (เมทานอลต่อเอทานอลต่อน้ำมันวัตถุดิบ) คือ

(1) 4:2:1

(2) 3:3:1

(3) 2:4:1

(4) 0:6:1

โดยน้ำมันที่ได้ จะนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ HPLC ต่อไป

3.3.6 ศึกษาระยะเวลาในการเก็บรักษาไบโอดีเซล (Storage Time) และศึกษากระบวนการกรอง (Filtration) ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

น้ำมันไบโอดีเซลที่นำมาศึกษาเป็นน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะโดยจะใช้สภาวะการผลิตไบโอดีเซลของโรงงานนิวาไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานีธานี โดยใช้ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อให้สอดคล้องกับภาคอุตสาหกรรม ซึ่งใช้สภาวะในการผลิตไบโอดีเซลเป็นแบบต่อเนื่อง โดยสภาวะในการผลิตไบโอดีเซลมีดังนี้

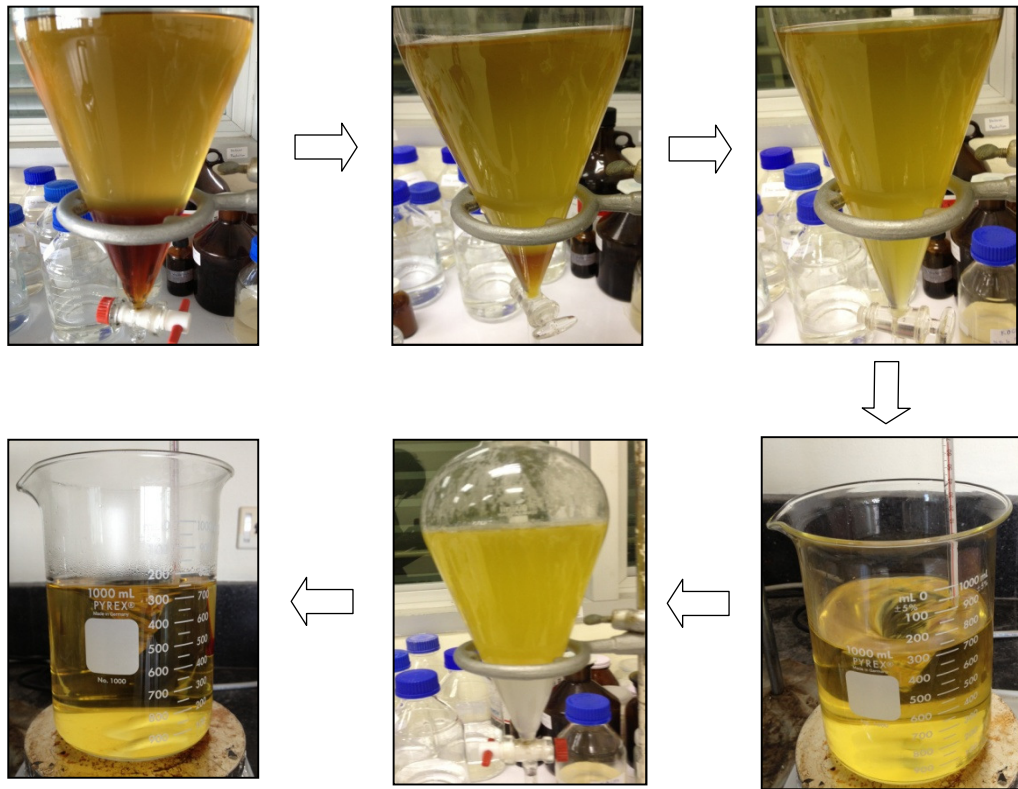
1. น้ำมัน RBDPO ที่ผ่านการกลั่นที่สุญญากาศเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ได้รับการสนับสนุนน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นจากโรงงานนิวาไบโอดีเซล)
2. น้ำมัน RBDPO ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ครั้งที่ 1 โดยใช้เมทานอลร้อยละ 4.5 โดยโมลของน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารละลายเมทิลเลท (NaOCH_3) ร้อยละ 0.3 ของน้ำหนักของน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 64 องศาเซลเซียส กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. ตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้น 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการ (กลีเซอริน) ออก
4. นำน้ำมันที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ครั้งที่ 2 โดยใช้เมทานอลร้อยละ 1.5 โดยโมลของน้ำมันตั้งต้นและ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารละลายเมทิลเลท (NaOCH_3) ร้อยละ 0.15 ของน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้น 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการ (กลีเซอริน) ออก
6. นำน้ำมันที่ได้จากขั้นตอนที่ 5 มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ครั้งที่ 3 โดยไม่มีการเติมเมทานอล หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่ม ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. ตั้งน้ำมันทิ้งไว้ให้แยกชั้น 1 ชั่วโมง และไขส่วนที่ไม่ต้องการ (กลีเซอริน) ออก
8. เก็บน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการหยุดปฏิกิริยาด้วยน้ำในอัตรา 200 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ต่ออัตราการป้อนน้ำมันตั้งต้น 10 ตันต่อชั่วโมง
9. น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการแยกคืนเมทานอล (Methanol recovery) ด้วยความร้อนที่ 90-100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
10. น้ำมันที่ได้ ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของน้ำ ด้วยอัตราการป้อนร้อยละ 10 ของอัตราการป้อนน้ำมันตั้งต้น

11. นำน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มาผ่านการกำจัดน้ำ (Dehydration) โดยให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

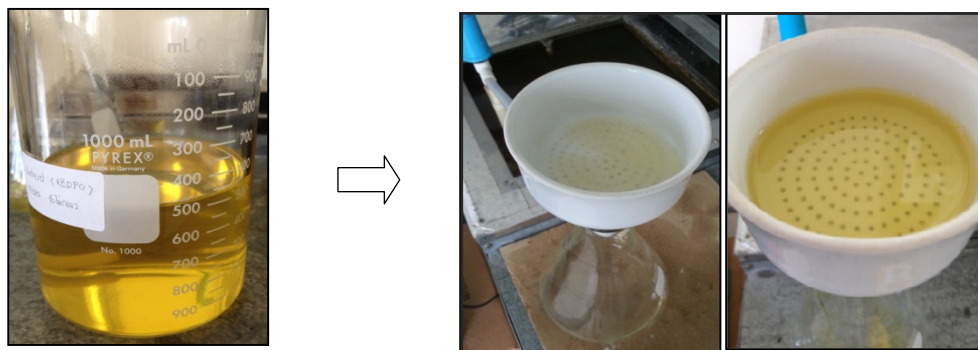
โดยน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จะนำมาทำการเก็บรักษาในภาชนะปิด ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งระยะเวลาที่เลือกใช้ในการศึกษามีทั้งระยะเวลาการเก็บรักษาในระยะสั้น และระยะยาว คือ 0, 3, 7, 14, 21, 30 และ 60 วัน เพื่อศึกษาผลของระยะเวลาในการเก็บรักษาไบโอดีเซลที่มีต่อปริมาณ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล และจะทำการแบ่งไบโอดีเซลที่ได้บางส่วนมาศึกษาผลของการกรองที่มีต่อปริมาณ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลควบคู่ไปด้วย โดยทำการกรองน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้องด้วยกระดาษกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร ความละเอียด 1.2 ไมครอน โดยกระบวนการกรองจะใช้ชุดเครื่องดูดอากาศ (Suction pump set) และทำการกรองหลังจากขั้นตอนกำจัดน้ำในน้ำมันไบโอดีเซลแล้ว หลังจากผ่านกระบวนการกรอง ก็ทำการเก็บรักษาเช่นเดียวกับน้ำมันไบโอดีเซลที่ไม่ได้ผ่านการกรองต่อไป

สำหรับการทดลองนี้ การเก็บตัวอย่างน้ำมันเพื่อนำมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในแต่ละครั้งจะทำการเก็บตัวอย่างน้ำมันโดยใช้หลอดดูด (Dropper) ดูดน้ำมันบริเวณกึ่งกลางของภาชนะในทุกตัวอย่าง

โดยน้ำมันที่ได้ จะนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ HPLC ต่อไป



ภาพประกอบที่ 3-6 แสดงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง โดยใช้สภาวะการผลิต
ของโรงงานนิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี



ภาพประกอบที่ 3-7 แสดงกระบวนการกรองไบโอดีเซลที่ผลิตโดยใช้สภาวะของโรงงาน
นิวไบโอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี ด้วยกระดาษกรองความละเอียด 1.2 ไมครอน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG

4.1.1 ศึกษาสภาวะการวิเคราะห์ ASG ด้วยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและเปรียบเทียบสภาวะเริ่มต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ ASG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

โดยเริ่มต้นศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ควบคู่ไปกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

4.1.1.1 ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

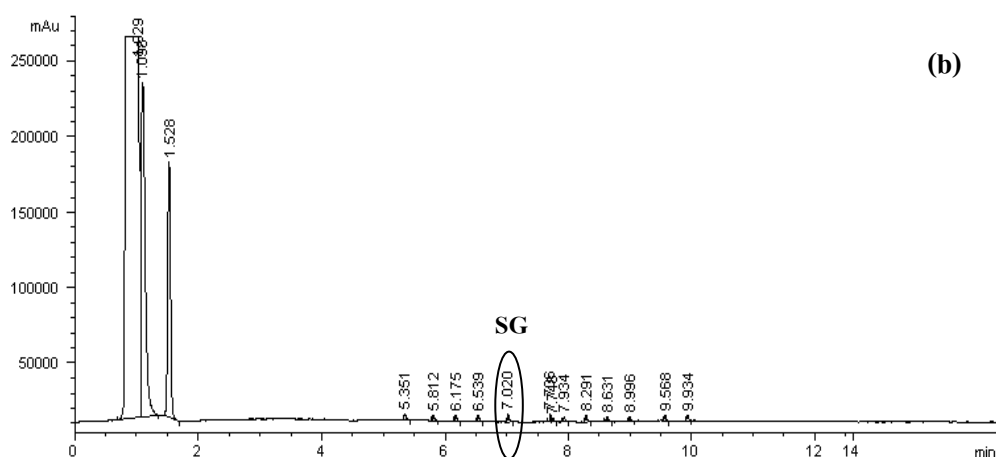
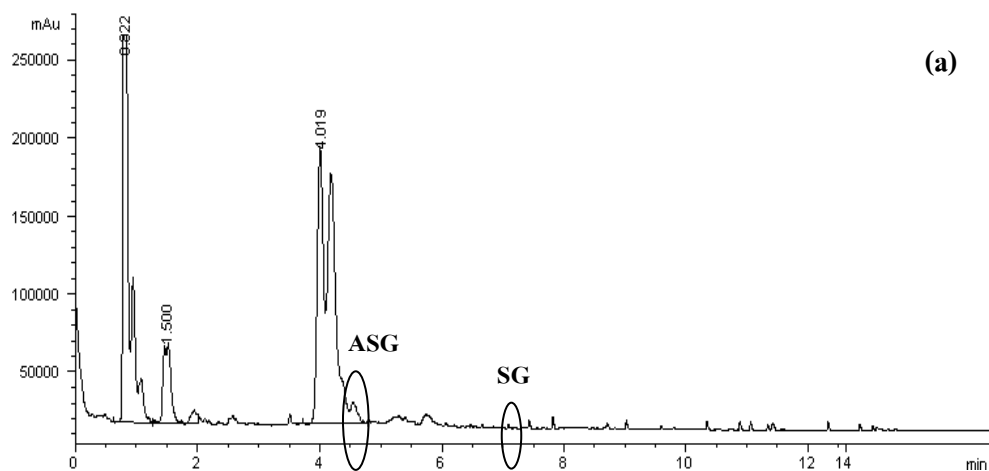
ทำการศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1 เป็นสภาวะเริ่มต้นในการวิเคราะห์ ASG โดยมีตัวอย่างในการวิเคราะห์ คือ CPO, degummed CPO, esterified CPO, olein และ used cooking oil โดยความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วัดได้ในแต่ละตัวอย่างแสดงในตารางที่ 4-1 และโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง CPO และ olein แสดงดังภาพประกอบที่ 4-1 จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของ ASG ใน CPO เท่ากับ 341 ppm มีค่าใกล้เคียงเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Hoed และคณะ (2008) ซึ่งมีความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันปาล์ม 173-352 ppm ส่วนความเข้มข้นของ SG ใน CPO เท่ากับ 79 ppm มีค่าใกล้เคียงเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Hoed และคณะ (2008) ซึ่งมีความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันปาล์มเท่ากับ 8-81 ppm ส่วนตัวอย่าง degummed CPO มีความเข้มข้นของ ASG และ SG สูงกว่า CPO เล็กน้อยที่ 394 ppm และ 93 ppm ตามลำดับ ส่วนตัวอย่างน้ำมันที่เหลือ คือ esterified CPO, olein และ used cooking oil ไม่พบความเข้มข้นของ ASG และสำหรับ SG นั้น พบในตัวอย่าง esterified CPO ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 191 ppm ซึ่งมีค่าสูงกว่าความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันอื่นๆ รองลงมาเป็น used cooking oil และ olein ที่ความเข้มข้น 152 ppm และ 133 ppm ตามลำดับ

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่า ไม่พบความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่าง น้ำมัน esterified CPO, olein และ used cooking oil ที่คาดว่าสามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ได้ ซึ่งไม่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sugawara และ Miyazawa (1999) ที่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ได้ สาเหตุมาจาก ในการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 1 ใช้ตัวอย่าง น้ำมันในขั้นตอน loading เพียงแค่ 1 มิลลิลิตร หรือประมาณ 0.9 กรัม ซึ่งไม่เพียงพอที่จะทำให้ฟีดของ ASG ปรากฏ จึงแก้ปัญหาโดยทดลองใช้ขั้นตอนการทำ SPE สภาวะที่ 2 เนื่องจากใช้ตัวอย่าง น้ำมันในขั้นตอน loading ถึง 10 กรัม ซึ่งใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำมันมากกว่า อาจจะเพียงพอที่จะทำให้ฟีดของ ASG ปรากฏได้ และด้วยสาเหตุนี้ จึงไม่ได้ทำการทดลองที่ 2 ของการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG (ดังแสดงในตารางที่ 3-3) ที่ใช้ขั้นตอนการทำ SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

ตารางที่ 4-1 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

ตัวอย่าง	ASG (ppm)	SG (ppm)
CPO	341	79
degummed CPO	394	93
esterified CPO	Nd.	191
olein	Nd.	133
used cooking oil	Nd.	152

Nd. หมายถึง ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ เนื่องจากไม่ปรากฏฟีดของสารที่สนใจ



ภาพประกอบที่ 4-1 แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน

(a) CPO (b) olein ที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

จากภาพประกอบที่ 4-1 ปรากฏกลุ่มพีคทางด้านซ้ายของโครมาโทแกรม โดยกลุ่มพีคเหล่านี้สันนิษฐานว่า เป็นกลุ่มพีคของสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง เช่น สารละลายอินทรีย์ที่ใช้ละลายตัวอย่างน้ำมัน หรือสารละลายอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายเคลื่อนที่ ซึ่งไม่ได้ถูกดูดซับโดยตัวดูดซับซิลิกาที่บรรจุอยู่ภายในคอลัมน์ ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจจับได้ และแสดงผลออกมาเป็นกลุ่มพีคที่มีช่วง Retention Time (RT) ต่ำๆ ซึ่งอยู่ระหว่าง 0-2 นาที (ดังแสดงในภาคผนวก ข)

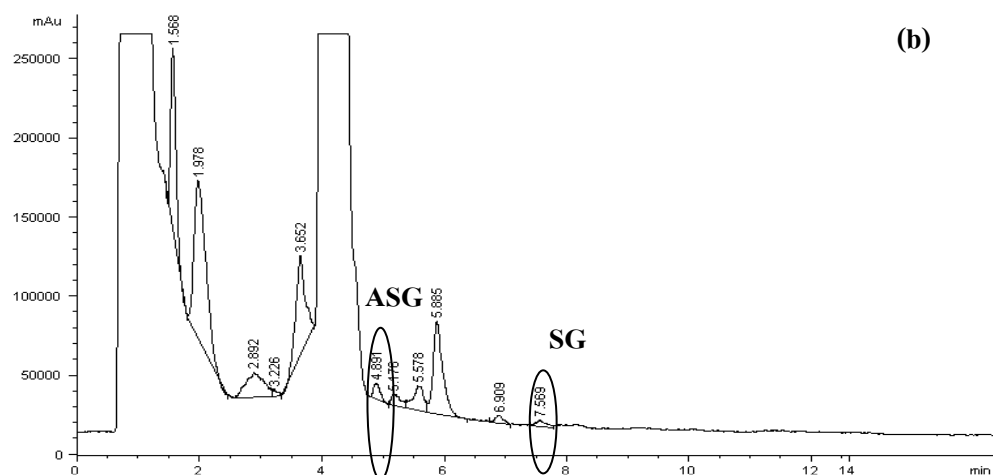
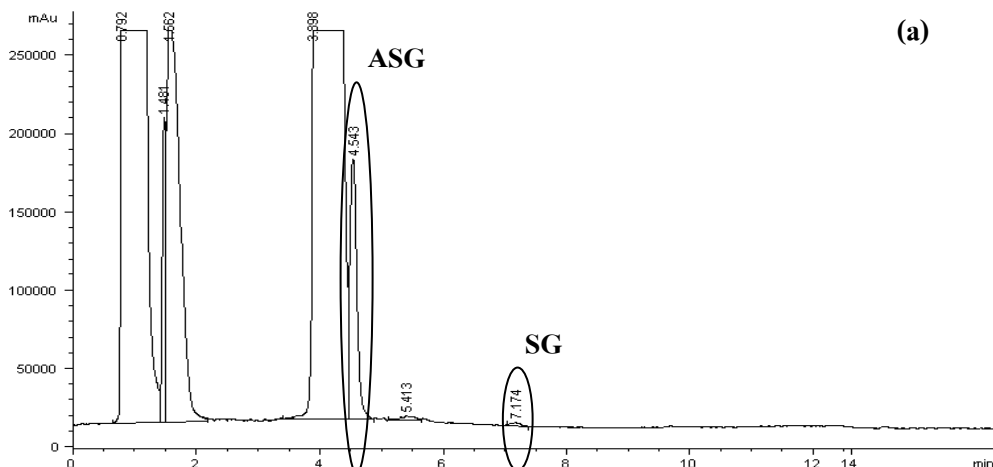
4.1.1.2 ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

หลังจากที่ได้เริ่มต้นทดลองโดยใช้ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 1 และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1 ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น และพบว่าไม่ปรากฏฟิสิกของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันส่วนใหญ่ ในการทดลองนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารที่สนใจ นั่นคือ ASG โดยเลือกใช้ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1 ในการวิเคราะห์ ASG ต่อไป เนื่องจากสภาวะในการทำ SPE สภาวะที่ 2 ใช้ตัวอย่างน้ำมันในขั้นตอน loading ปริมาณถึง 10 กรัม ซึ่งเป็นการใช้ปริมาณตัวอย่างที่มากกว่าสภาวะที่ 1 ถึง 10 เท่าของปริมาณตัวอย่าง (สภาวะที่ 1 ใช้ปริมาณตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร หรือประมาณ 0.9 กรัม) โดยศึกษาตัวอย่างน้ำมันเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 4.1.1.1 ซึ่งความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วัดได้แสดงในตารางที่ 4-2 และผลโครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง degummed CPO และ used cooking oil แสดงดังภาพประกอบที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

ตัวอย่าง	ASG (ppm)	SG (ppm)
CPO	186	Nd.
degummed CPO	224	35
esterified CPO	115	Nd.
olein	Nd.	Nd.
used cooking oil	25	27

Nd. หมายถึง ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ เนื่องจากไม่ปรากฏฟิสิกของสารที่สนใจ



ภาพประกอบที่ 4-2 แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน (a) degummed CPO (b) used cooking oil ที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 1

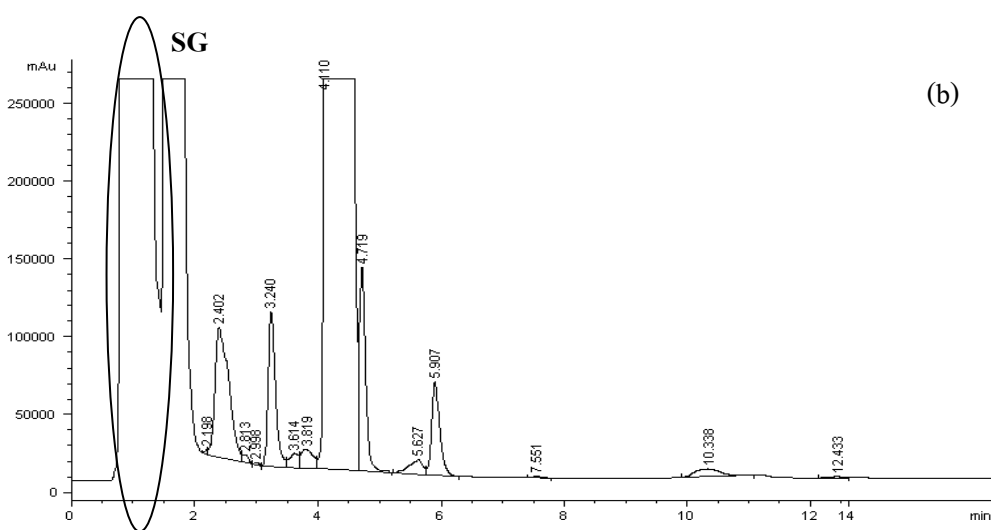
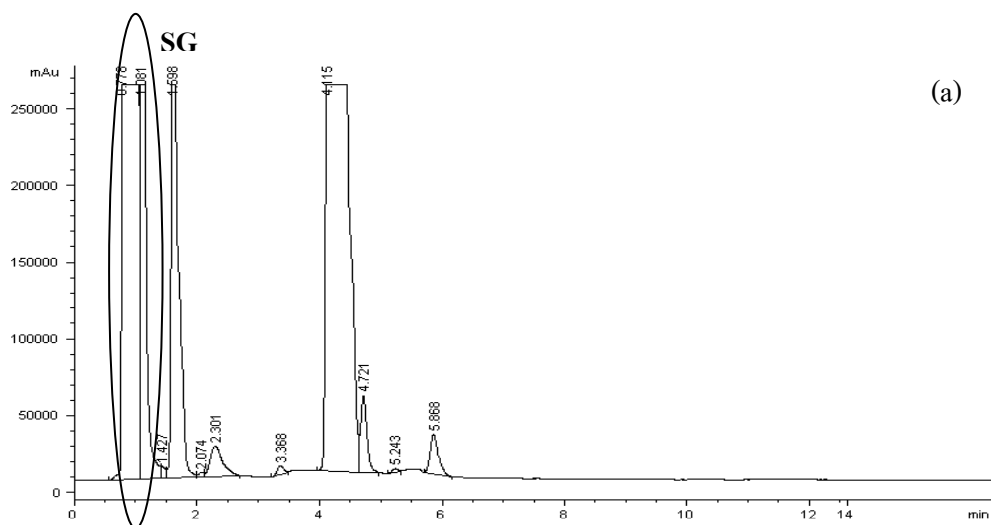
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไม่พบความเข้มข้นของ SG ใน CPO แต่พบความเข้มข้นของ ASG เท่ากับ 186 ppm ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Hoed และคณะ (2008) ซึ่งพบความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันปาล์มเท่ากับ 173-352 ppm และพบว่าในตัวอย่าง degummed CPO มีค่าความเข้มข้นของ ASG สูงกว่าในตัวอย่างน้ำมันอื่นๆ ที่ความเข้มข้น 224 ppm รองลงมาเป็น esterified CPO และ used cooking oil ที่ความเข้มข้น 115 ppm และ 25 ppm ตามลำดับ โดยที่ในตัวอย่าง esterified CPO ไม่พบความเข้มข้นของ SG แต่ในตัวอย่าง degummed

CPO พบความเข้มข้นของ SG เท่ากับ 35 ppm ซึ่งมากกว่าความเข้มข้นของ SG ใน used cooking oil ที่มีความเข้มข้นอยู่ 27 ppm และสำหรับตัวอย่าง olein ไม่พบทั้งความเข้มข้นของ ASG และ SG

และในการทดลองหัวข้อนี้ทำให้ทราบถึงข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE คือ ปริมาณของตัวอย่างน้ำมันที่สามารถ loading ได้ ซึ่งแต่ละตัวอย่างใช้ปริมาณตัวอย่างไม่เท่ากัน โดยที่ตัวอย่างน้ำมันปาล์มดิบสามารถ loading ได้ปริมาณน้อยที่สุด คือ 1.58 กรัม ภายในระยะเวลา ประมาณ 30 นาที เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบมีความหนืดที่สูง ดังนั้นจึงกำหนดให้ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ใช้ตัวอย่างน้ำมันปริมาณ 1.5 กรัมเท่ากันทุกตัวอย่างน้ำมัน และมีการให้ความร้อนตัวอย่างน้ำมันก่อนเริ่มขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ที่อุณหภูมิ ประมาณ 50-60 องศาเซลเซียส เพื่อเป็นการลดความหนืด

4.1.1.3 ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 2

เนื่องจากสภาวะที่ศึกษาก่อนหน้านี้ทั้ง 2 การทดลองนั้นมีบางตัวอย่างที่ไม่พบความเข้มข้นของ ASG และ SG จึงได้ทำการศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 2 ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ต่อไป แต่ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 2 นี้ ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ได้ แต่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ได้เพียงอย่างเดียว เนื่องจากไม่มีเอกสารอ้างอิงถึงช่วงระยะเวลาที่พีคของ ASG ปรากฏในสภาวะนี้ โดยเลือกใช้ตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นเหมือนกับการทดลองหัวข้อ 4.1.1.1 และ 4.1.1.2 โดยผลโครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง CPO และ esterified CPO แสดงดังภาพประกอบที่ 4-3 พบว่าพีคของ SG มีลักษณะเป็นกราฟยอดตัด ซึ่งหมายความว่า ความเข้มข้นของสารที่เราสนใจมีมากเกินกว่าที่ตัวตรวจวัด (detector) จะสามารถตรวจวัดได้ เพราะฉะนั้นค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จึงไม่ถูกต้อง ส่งผลให้ความเข้มข้นของ SG ที่ได้ไม่ถูกต้องตามไปด้วย



ภาพประกอบที่ 4-3 แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างน้ำมัน
 (a) CPO (b) esterified CPO ที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 2

ตารางที่ 4-3 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้ขั้นตอน SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอน HPLC สภาวะที่ 2

ตัวอย่าง	SG (ppm)
CPO	6,959
degummed CPO	1,373
esterified CPO	1,504
olein	719
used cooking oil	778

ความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้แสดงดังตาราง 4-3 ผลที่ได้พบว่าความเข้มข้นของ SG ใน CPO สูงถึง 6,959 ppm ซึ่งมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Hoed และคณะ (2008) ที่มีความเข้มข้นของ SG ในน้ำมันปาล์ม 8-81 ppm รองลงมาก็คือ esterified CPO, degummed CPO, used cooking oil และ olein ที่ความเข้มข้นของ SG เท่ากับ 1,504 ppm, 1,373 ppm, 778 ppm และ 719 ppm ตามลำดับ ซึ่งความเข้มข้นของ SG ที่คำนวณได้มาจากพื้นที่ใต้กราฟซึ่งได้จากกราฟที่มีพีคเป็นลักษณะยอดตัด ทำให้ความเข้มข้นของ SG ที่แสดงในตารางที่ 4-3 ไม่ใช่ความเข้มข้นของ SG ที่ถูกต้องที่มีอยู่ในแต่ละตัวอย่างน้ำมัน

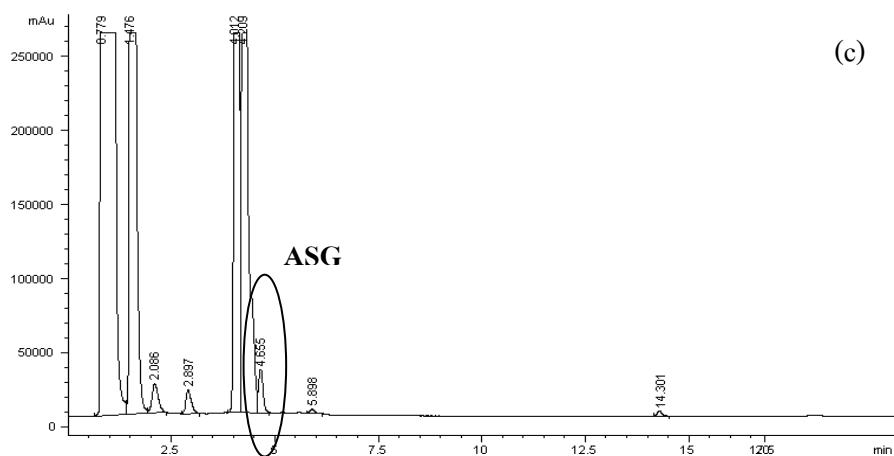
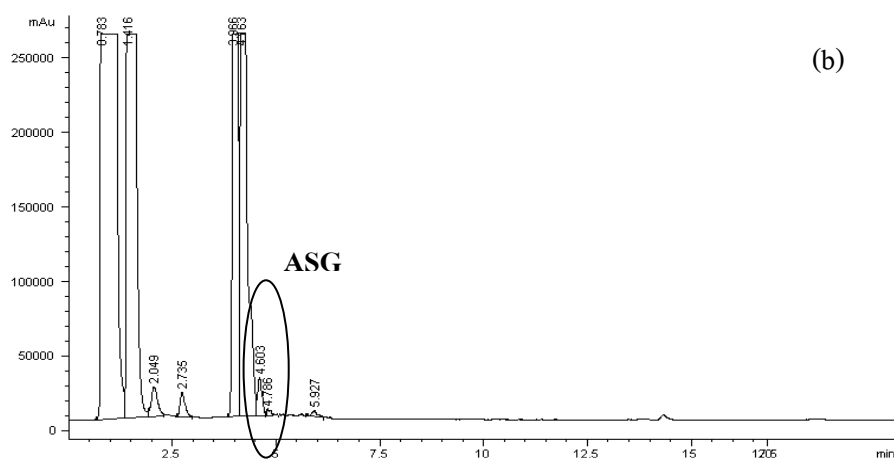
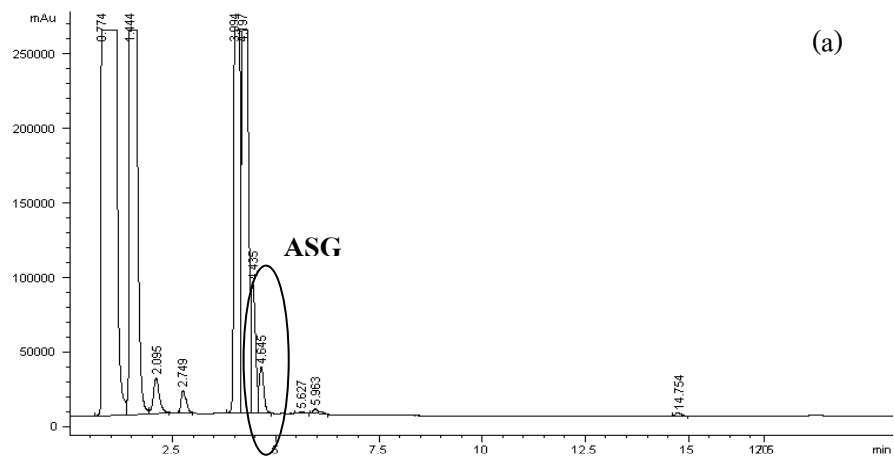
จากการทดลองหัวข้อ 4.1.1.1, 4.1.1.2 และ 4.1.1.3 ได้สภาวะเริ่มต้นในการศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG คือ ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 2 (ครณี, 2554) และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1 (Sugawara และ Miyazawa, 1999)

โดยสาเหตุที่เลือกใช้ขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 2 คือ มีข้อดีตรงที่ใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำมันมากกว่าสภาวะที่ 1 แต่ได้ทำการลดปริมาณลงจาก 10 กรัม เหลือเพียง 1.5 กรัม เนื่องจากข้อจำกัดของน้ำมันปาล์มดิบ (จากหัวข้อที่ 4.1.1.2) และมีการใช้ตัวทำละลายคลอโรฟอร์มในขั้นตอน washing เพียง 2 มิลลิลิตร ซึ่งสำหรับในสภาวะที่ 1 ใช้ตัวทำละลายคลอโรฟอร์มในขั้นตอน washing ถึง 10 มิลลิลิตร ซึ่งอาจจะทำให้สารที่สนใจถูกชะออกไปในขั้นตอนนี้ แต่สภาวะที่ 2 ก็มีข้อเสียตรงที่ใช้ตัวทำละลายอะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) ในขั้นตอน eluting เพียง 2 มิลลิลิตร อาจจะไม่เพียงพอที่จะทำให้สารที่เรานำสนใจถูกชะออกมาหมด จึงจำเป็นที่จะต้องศึกษาปริมาณตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอน eluting ต่อไป

ส่วนสาเหตุที่เลือกใช้ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1 คือ มีข้อดีตรงที่สามารถวิเคราะห์ทั้งความเข้มข้นของ ASG และ SG ได้ในการรัน (Run) เพียงครั้งเดียว และใช้ evaporation temperature กับ nebulizer temperature น้อยกว่าสภาวะที่ 2 แต่ก็มีข้อเสียตรงที่ใช้เวลานานกว่าสภาวะที่ 2 อยู่ประมาณ 5 นาที

4.1.1.4 ศึกษาปริมาณของตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอน Eluting ในการเตรียมสารตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG

เมื่อได้สภาวะเริ่มต้นในการศึกษาความเข้มข้นของ ASG คือ ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE สภาวะที่ 2 และขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC สภาวะที่ 1 แล้ว การทดลองหัวข้อนี้เป็นการศึกษาปริมาณของตัวทำละลายอะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) ในขั้นตอน eluting ของกระบวนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE เนื่องจากขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญ และส่งผลโดยตรงต่อความเข้มข้นของสารที่สนใจ ซึ่งจะทำการปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายทั้งหมด 3 ค่า คือ 2, 4 และ 6 มิลลิลิตร ตามลำดับ โดยตัวอย่างน้ำมันที่นำมาทดสอบ คือ CPO และ น้ำมันไบโอดีเซลที่มีวัตถุดิบตั้งต้นเป็น esterified CPO ซึ่งผลโครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง CPO ที่ใช้ปริมาณตัวทำละลายในขั้นตอน eluting ที่แตกต่างกัน แสดงดังภาพประกอบที่ 4-4 จากโครมาโทแกรม แสดงให้เห็นว่า ในกรณีของ CPO ปริมาณตัวทำละลายละลายอะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) ในขั้นตอน eluting ที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อลักษณะของพีค ASG แต่จะทำให้มีพีครบกวนน้อยลง ส่งผลให้การหาพื้นที่ใต้กราฟทำได้ง่ายขึ้น แต่ไม่ปรากฏพีคของ SG ในทุกตัวอย่างน้ำมัน ความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ได้ แสดงในตารางที่ 4-4



ภาพประกอบที่ 4-4 แสดงโครมาโทแกรมผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง CPO ที่ใช้ปริมาณตัวทำละลายในขั้นตอน eluting ที่ (a) 2, (b) 4 และ (c) 6 มิลลิลิตร

ตารางที่ 4-4 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่ปริมาณตัวทำละลายในขั้นตอน eluting ที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	ปริมาณตัวทำละลาย (ml)	2		4		6	
		ASG	SG	ASG	SG	ASG	SG
CPO		322	Nd.	293	Nd.	313	Nd.
ไบโอดีเซลที่ผลิตจาก esterified CPO		283	Nd.	322	Nd.	283	Nd.

Nd. หมายถึง ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ เนื่องจากไม่ปรากฏพีคของสารที่สนใจ

จากตารางที่ 4-4 พบว่า ไม่พบความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันทั้งสอง คือ CPO และ esterified CPO ในทุกปริมาณตัวทำละลาย และความเข้มข้นของ ASG นั้นไม่ได้มีความแตกต่างกันมากนัก โดยอยู่ในช่วง 293-322 ppm สำหรับ CPO และอยู่ในช่วง 283-322 ppm สำหรับไบโอดีเซล แสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวทำละลายที่เพิ่มขึ้น ไม่ได้ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ดังนั้น จากการทดลองนี้ จึงเลือกใช้ตัวทำละลายอะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) ในขั้นตอน eluting ที่ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เนื่องจากเป็นปริมาณตัวทำละลายที่พบพิศรวบถ้วนน้อยที่สุด

เพราะฉะนั้น จากการทดลองในหัวข้อศึกษาสถานะในการวิเคราะห์ ASG เราจะได้สถานะในการศึกษาปริมาณ ASG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล คือ

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE ดังนี้

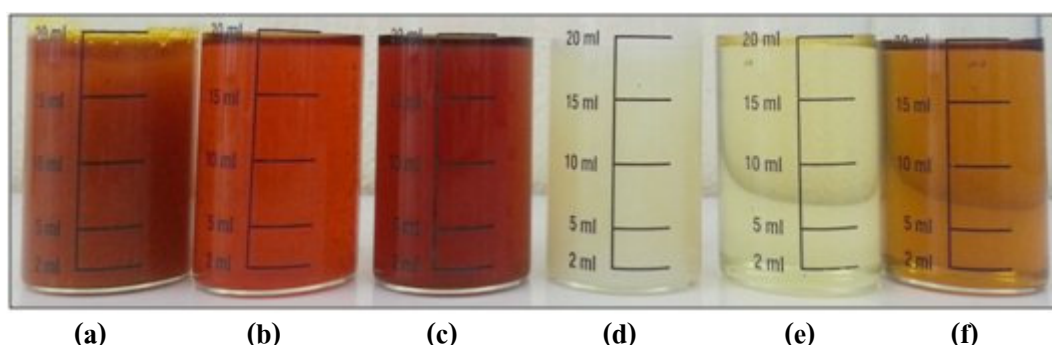
- (1) Conditioning = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร
- (2) Loading = น้ำมันตัวอย่าง 1.5 กรัม
- (3) Washing = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร
- (4) Eluting = อะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) 6 มิลลิลิตร

4.2 ศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซลที่แตกต่างกันทั้งคุณสมบัติทางเคมี และลักษณะทางกายภาพ เช่น กลิ่น สี ความขุ่น ความหนืด และปริมาณกรดไขมันอิสระ ซึ่งตัวอย่างวัตถุดิบตั้งต้นทั้งหมดที่นำมาวิเคราะห์แสดงในภาพประกอบที่ 4-5 และตารางที่ 4-5 แสดงปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในแต่ละตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบ ซึ่งสามารถเรียงลำดับตัวอย่างที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระจากน้อยไปมากได้ ดังนี้

ชนิดของวัตถุดิบ: Olein < Stearin < CPO Esterified < Used cooking oil < CPO Degum < CPO

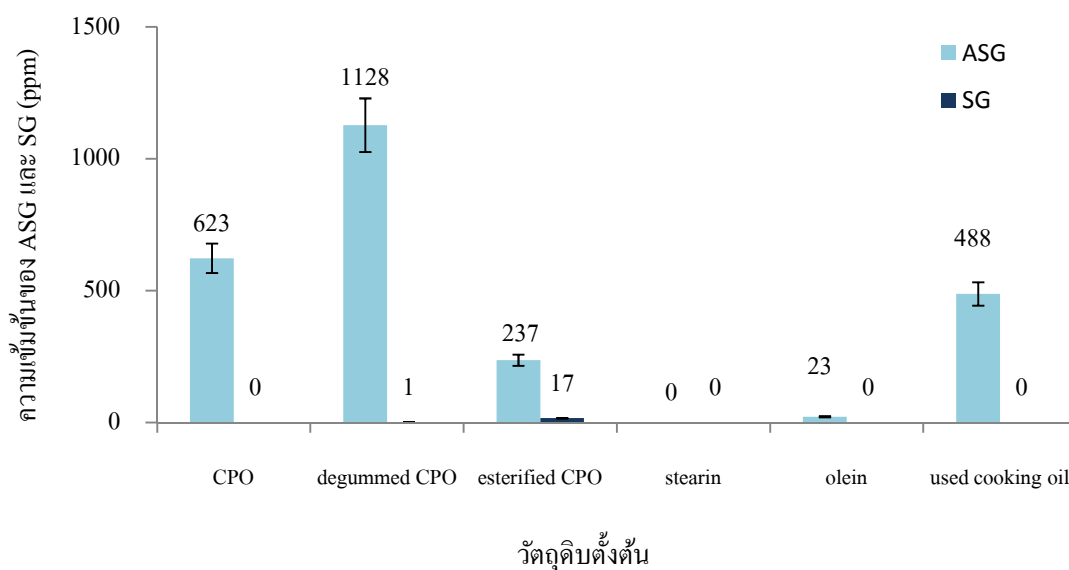
ปริมาณกรดไขมันอิสระใน CPO สามารถเพิ่มขึ้นได้เมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน โดยปริมาณกรดไขมันอิสระสามารถเพิ่มขึ้นได้ถึงร้อยละ 1-3 ของน้ำหนัก CPO ซึ่งปริมาณกรดไขมันอิสระนั้นมีความสำคัญอย่างมากต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง (> 1% โดยน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบ) ทำให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) ส่งผลให้เกิดสบู่ในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล ทำให้ยากต่อการแยกเฟสระหว่างเฟสเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) กับเฟสกลีเซอรอล และทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลน้อยลงในการผลิตส่วนใหญ่จึงจำเป็นต้องลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าต่ำกว่า 1 % โดยน้ำหนักน้ำมันวัตถุดิบก่อนที่จะเข้าสู่ผลิตไบโอดีเซล ซึ่งโดยทั่วไป CPO จะมีค่ากรดไขมันอิสระค่อนข้างสูง (ประมาณ 4-10% โดยน้ำหนัก CPO)



ภาพประกอบที่ 4-5 แสดงวัตถุดิบตั้งต้น คือ (a) CPO (b) degummed CPO (c) esterified CPO (d) stearin (e) olein และ (f) used cooking oil

ตารางที่ 4-5 แสดงปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบตั้งต้น	ร้อยละปริมาณกรดไขมันอิสระ
CPO	9.07-9.63
degummed CPO	7.93-8.55
esterified CPO	1.12-1.36
stearin	0.31
olein	0.1
used cooking oil	1.54



ภาพประกอบที่ 4-6 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น

จากผลการวิเคราะห์ในภาพประกอบที่ 4-6 พบว่า ในตัวอย่างน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง คือ CPO และ degummed CPO พบความเข้มข้นของ ASG ที่สูงกว่าน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำ คือ esterified CPO, stearin, olein และ used cooking oil โดยที่ในตัวอย่าง degummed CPO มีค่าความเข้มข้นของ ASG สูงกว่าตัวอย่างน้ำมันอื่นๆ ที่ 1,128 ppm รองลงมาคือ CPO, used cooking oil และ esterified CPO ที่ความเข้มข้น 623 ppm, 488 ppm และ 237 ppm ตามลำดับ สำหรับ olein พบความเข้มข้นของ ASG เพียงเล็กน้อยที่ 23 ppm และไม่พบ

ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างของ stearin และสำหรับความเข้มข้นของ SG พบว่า มีความเข้มข้นของ SG ใน degummed CPO เพียง 1 ppm ซึ่งน้อยกว่าความเข้มข้นของ SG ใน esterified CPO ที่มีอยู่ 17 ppm และไม่พบความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG โดยกราฟข้างต้นได้มีการแสดงค่า %RSD (Relative Standard Deviation) ในรูปของ error bar ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงการกระจายตัวของข้อมูลที่วัดซ้ำกันหลายๆ ครั้ง และในงานวิจัยนี้มีค่า %RSD ของการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG เท่ากับ 9 และ 2 ตามลำดับ (ดังแสดงในภาคผนวก ก.3) หมายความว่า ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความเที่ยง (Precision) ของการทดลองซ้ำ (หากค่า RSD มีค่าน้อยเท่าใดแสดงว่าผลการทดลองนั้นมีความเที่ยงมากเท่านั้น)

ความเข้มข้นของ ASG ที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่าง CPO มีค่ามากกว่าความเข้มข้นที่พบในงานวิจัยของ Hoed และคณะ (2008) ซึ่งพบ ASG ในตัวอย่างน้ำมันปาล์มเท่ากับ 173-352 ppm แต่ความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่าง CPO มีค่าต่ำกว่างานวิจัยของ Hoed และคณะ (2008) ที่พบความเข้มข้นของ SG เท่ากับ 8-81 ppm

4.3 ศึกษาชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOH และผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบที่แตกต่างกันมีปริมาณผลได้ และความบริสุทธิ์ (ร้อยละของเอสเทอร์) ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4-6 รวมไปถึงลักษณะทางกายภาพของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ก็แตกต่างกัน เช่น กลิ่น สี และความหนืด ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4-7 ซึ่งพบว่าถ้าผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่มีสีเข้ม เมทิลเอสเทอร์ที่ได้ก็มีสีเข้มไปด้วย เช่น เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีสีเข้ม เมทิลเอสเทอร์ที่ได้ก็มีสีเข้มตามไปด้วย ส่วนเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก olein ซึ่งมีสีเหลือง เมทิลเอสเทอร์ที่ได้ก็มีสีเหลืองตามไปด้วย แต่สีของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงไป เช่น ตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นเป็น degummed CPO และที่ผลิตจาก esterified CPO ที่มีสีอ่อนลงจากวัตถุดิบตั้งต้นไปมาก เนื่องจากได้รับความร้อนสูงเป็นระยะเวลาอันยาวนานไปในขั้นตอนการระเหยน้ำออก (หลังจากขั้นตอนการล้าง) เพราะความร้อนจะไปทำลายเม็ดสีที่มีอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ ทำให้สีของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้อ่อนลง

ตารางที่ 4-6 แสดงร้อยละปริมาณผลได้ และร้อยละความบริสุทธิ์ (ร้อยละของเอสเทอร์) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOH และผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน

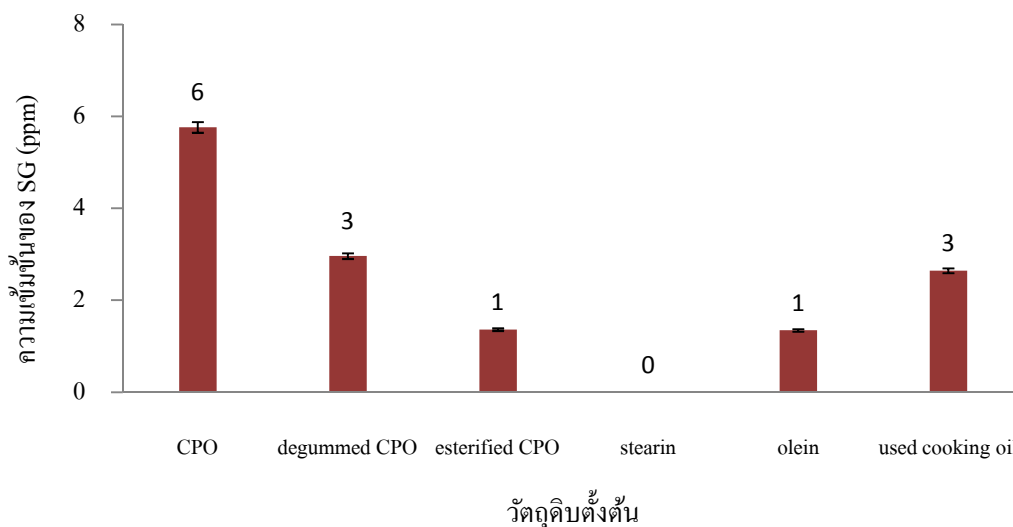
วัตถุดิบตั้งต้น	ร้อยละความบริสุทธิ์
CPO	97.72
degummed CPO	98.95
esterified CPO	98.95
stearin	96.49
olein	96.49
used cooking oil	96.49



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

ภาพประกอบที่ 4-7 แสดงเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน คือ (a) CPO (b) degummed CPO (c) esterified CPO (d) stearin (e) olein และ (f) used cooking oil

จากผลการวิเคราะห์พบว่า ความเข้มข้นของ ASG น้อยมาก (≈ 0 ppm) ในทุกตัวอย่างน้ำมัน และพบว่าความเข้มข้นของ SG ไม่แตกต่างกันมากนักในแต่ละตัวอย่าง คืออยู่ในช่วง 1-3 ppm ยกเว้นในตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ที่มีวัตถุดิบตั้งต้นเป็น CPO มีความเข้มข้นของ SG มากกว่าตัวอย่างอื่นๆ คือ 6 ppm แสดงให้เห็นว่า ปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่แตกต่างกัน ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ SG ในเมทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4-8 โดยมีค่า %RSD ของการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG เท่ากับ 2 ซึ่งความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้ในเมทิลเอสเทอร์ที่มีวัตถุดิบตั้งต้นเป็น CPO มีค่าต่ำกว่าความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้จากงานวิจัยของ Tange และคณะ (2010) ที่ 140 ppm



ภาพประกอบที่ 4-8 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกัน

ในการทดลองห้วข้อนี้ ได้ทำการส่งตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่แตกต่างกันไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ณ ศูนย์วิจัยที่ Eastern Regional Research Center, Agricultural Research Service (ARS), United States Department Of Agriculture (USDA) และผลการเปรียบเทียบความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (Scientific Equipment Center (SEC), Prince of Songkla University) กับที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ณ Regional Research Center, ARS, USDA. แสดงดังตารางที่ 4-7 โดยสภาวะการเตรียมตัวอย่าง และสภาวะการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ที่ทางศูนย์วิจัย ARS ใช้ ดังนี้

สภาวะการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE: ใช้ 6 cc Silica Cartridge (Varian Mega-Bond Elute)

1. ละลายน้ำมันที่ต้องการวิเคราะห์ 1 กรัม ใน 20 มิลลิลิตร คลอโรฟอร์ม
2. Conditioning = คลอโรฟอร์ม 5 มิลลิลิตร
3. Loading = น้ำมันตัวอย่าง 20 มิลลิลิตร
4. Eluting = คลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร ตามด้วยเมทานอล 10 มิลลิลิตรและอะซีโตรไนไตรล์ 10 มิลลิลิตร
5. ปรับปริมาตรด้วย 1 มิลลิลิตร คลอโรฟอร์ม:เมทานอล (85/5 v/v)

สภาวะการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

Detector	: Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)
Mobile Phase	: Solution A: Hexane/Aceticacid : Solution B: Isopropanol (IPA) : Solution C: Water
Flow rate	: 0.5 ml/min

ตารางที่ 4-7 แสดง Gradient Program ที่ศูนย์วิจัย ARS ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

ขั้นตอน	เวลา (min)	อัตราการไหล (mL/min)	สารละลาย A (%)	สารละลาย B (%)	สารละลาย C (%)
1	0	0.5	90	10	0
2	30	0.5	58	40	2
3	40	0.5	45	50	5
4	50	0.5	45	50	5
5	51	0.5	50	50	0
6	52	0.5	90	10	0
7	60	0.5	90	10	0

ตารางที่ 4-8 แสดงการเปรียบเทียบความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC จากศูนย์บริการ SEC และจากศูนย์วิจัย ARS

ตัวอย่าง	ASG (ppm)		SG (ppm)	
	SEC	ARS	SEC	ARS
เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก CPO	Nd.	11	6	Nd.
เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก degummed CPO	Nd.	15	3	Nd.
เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก esterified CPO	Nd.	Nd.	1	Nd.
เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก used cooking oil	Nd.	Nd.	1	Nd.
เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก olein	Nd.	12	2	3
เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก stearin	Nd.	16	Nd.	1

Nd. หมายถึง ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ เนื่องจากมีความเข้มข้นน้อยมาก

จากตารางที่ 4-8 พบว่าความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ได้จากศูนย์ทดสอบทั้ง 2 แห่ง ค่อนข้างน้อย โดยไม่พบความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างที่ทดสอบจากศูนย์บริการ SEC แต่จะพบในตัวอย่างที่ทดสอบจากศูนย์วิจัย ARS สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากกราฟมาตรฐานที่ใช้คำนวณความเข้มข้นของ ASG (ดังแสดงในภาพประกอบ ค-3) ซึ่งต้องใช้พื้นที่ใต้กราฟจากผลโครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ถูกสร้างจากความเข้มข้น ASG ในช่วงความเข้มข้นที่สูง คือ 200–1000 ppm ซึ่งไม่ครอบคลุมความเข้มข้น ASG ที่มีอยู่น้อยในเมทิลเอสเทอร์ ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในเมทิลเอสเทอร์ได้ ผลที่ได้จึงมีค่าประมาณ 0 ppm ส่วนความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์จากศูนย์วิจัย ARS นั้น พบว่าในตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจาก olein มีค่าความเข้มข้นของ SG ใกล้เคียงกับที่วิเคราะห์จากศูนย์วิจัย SEC แต่ไม่สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้น SG ได้ในตัวอย่างน้ำมันส่วนใหญ่ สาเหตุที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้นั้นมีหลายประการ เช่น สภาวะในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันทั้งในเรื่องอุณหภูมิ สภาพอากาศ สภาวะในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ที่แตกต่างกัน รวมไปถึงวัน และเวลาในการวิเคราะห์ เป็นต้น แต่ความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ได้จากศูนย์บริการทั้งสองแห่ง ไม่ได้มีความแตกต่างกันมากนัก

4.4 ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะ และเพื่อให้สอดคล้องกับสถานการณ์ในปัจจุบันที่มีการศึกษาการใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมากยิ่งขึ้น จึงได้ทำการศึกษาไบโอดีเซลทั้งเมทิลเอสเทอร์ และเอทิลเอสเทอร์ เนื่องจากเอทานอลเป็นทางเลือกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งได้จากการหมักเศษเหลือทิ้งจากการเก็บเกี่ยว (เอทานอลชีวภาพ) และสามารถผลิตได้เองภายในประเทศ ถือเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยส่งเสริมรายได้ให้เกษตรกรไทย ซึ่งตรงกันข้ามกับเมทานอลที่ส่วนใหญ่ผลิตมาจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาจากวัตถุดิบตั้งต้น คือ ฟอสซิล เอทานอลมีความเป็นพิษ (Toxicity) น้อยกว่าเมทานอล ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลด้วยเอทานอลจึงปลอดภัยกว่าสำหรับพนักงานที่ทำการผลิตหน้างาน

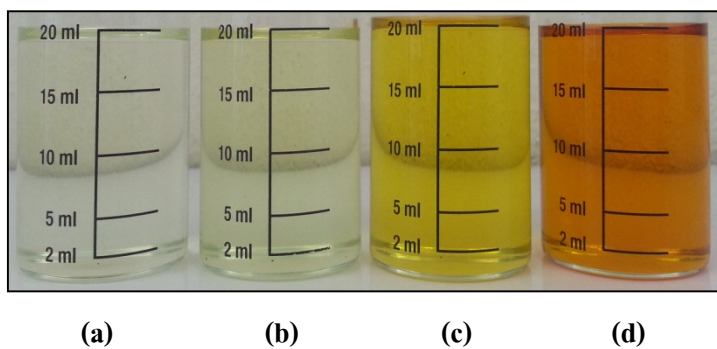
4.4.1 เมทิลเอสเทอร์

โดยการศึกษาหัวข้อนี้มีชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ คือ KOH, NaOH, KOCH₃ และ NaOCH₃ ตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ที่ได้แสดงดังภาพประกอบที่ 4-9 และผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นพบว่า มีความเข้มข้นของ ASG น้อยมาก (≈ 0 ppm) ในทุกตัวอย่างน้ำมัน ส่วนผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG แสดงดังภาพประกอบที่ 4-10 โดยมีค่า %RSD ของการวิเคราะห์เท่ากับ 2 พบว่าความเข้มข้นของ SG ที่พบในแต่ละตัวอย่างค่อนข้างน้อย โดยตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOCH₃, NaOCH₃ และ NaOH มีความเข้มข้นของ SG น้อยมาก (≈ 0 ppm) ส่วนในตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOH ความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้คือ 1 ppm แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของ SG ที่วิเคราะห์ได้ในเมทิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

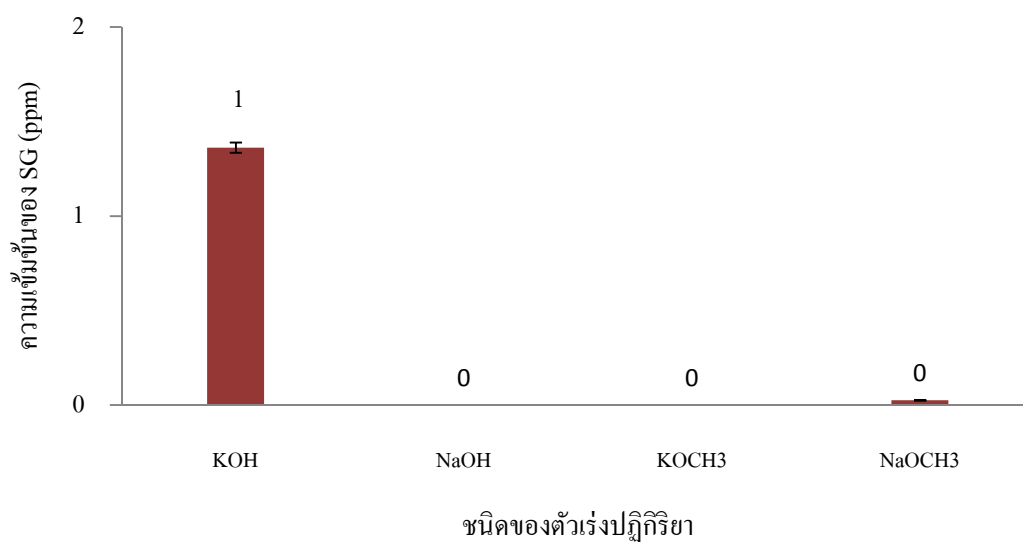
4.4.2 เอทิลเอสเทอร์

โดยการศึกษาหัวข้อนี้จะมชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ 2 ชนิด KOCH₃ และ NaOCH₃ ตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์ที่ได้แสดงดังภาพประกอบที่ 4-11 และผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG แสดงดังภาพประกอบที่ 4-12 โดยมีค่า %RSD ของการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG เท่ากับ 9 และ 2 ตามลำดับ พบว่า ตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOCH₃ มีความเข้มข้นของ ASG และ SG เท่ากับ 78 ppm และ 1 ppm ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าในตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NaOCH₃ ซึ่งมีความเข้มข้นของ ASG และ SG เท่ากับ 180 ppm และ 18 ppm ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่วิเคราะห์ได้ในเอทิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

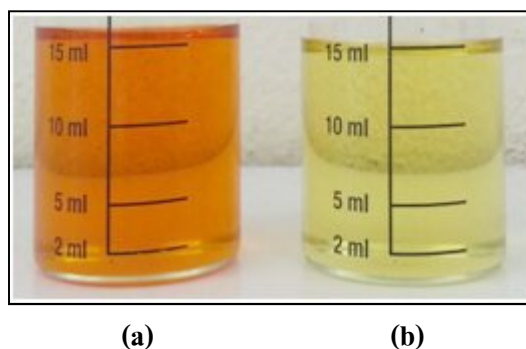
จากผลการทดลองข้างต้น พบความแตกต่างหนึ่งข้อคือ พบการมีอยู่ของ ASG ในเอทิลเอสเทอร์แต่ไม่พบในเมทิลเอสเทอร์ ทั้งนี้จึงตั้งสมมติฐานว่าอาจจะมีสาเหตุมาจากความสามารถในการละลายของ ASG ในเมทิลเอสเทอร์ และเอทิลเอสเทอร์ที่แตกต่างกัน จึงได้ศึกษาชนิดแอลกอฮอล์ และปริมาณของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในหัวข้อต่อไป



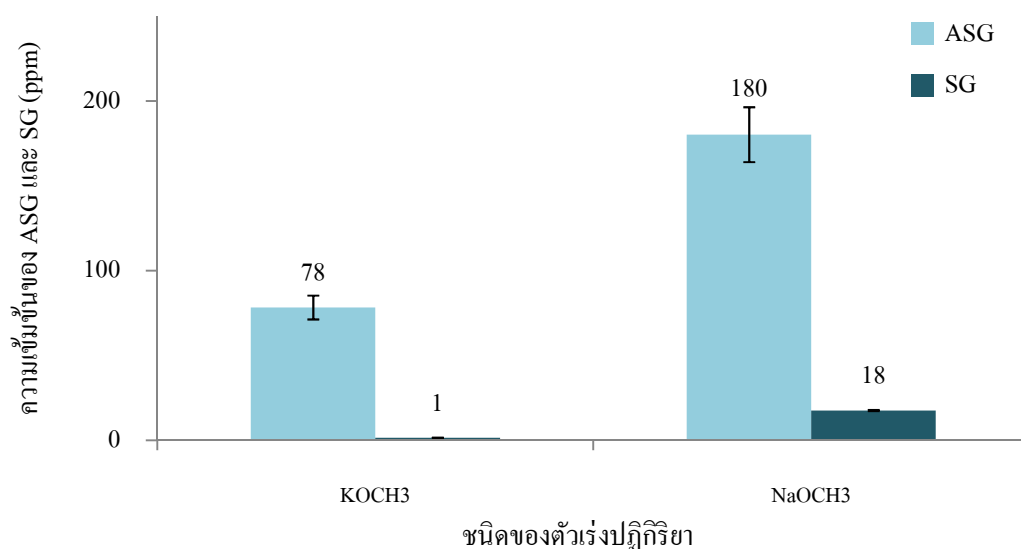
ภาพประกอบที่ 4-9 แสดงเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ (a) KOH (b) NaOH (c) KOCH₃ และ (d) NaOCH₃



ภาพประกอบที่ 4-10 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน



ภาพประกอบที่ 4-11 แสดงเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ (a) KOCH_3 และ (b) NaOCH_3



ภาพประกอบที่ 4-12 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

เนื่องจากการทดลองหัวข้อนี้ ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก น้ำมันวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งไม่รวมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาสะเทิน ซึ่งจะแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในวัตถุดิบนั้นๆ (คู่มือคำนวณได้จากภาคผนวก ค) และได้ทำการเปรียบเทียบความเข้มข้นของ ASG และ SG ในเมทิลเอสเทอร์ และเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน ซึ่งในการวิเคราะห์เชิงเคมีไม่สามารถเปรียบเทียบผลการทดลองได้ เนื่องจากการในศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารที่สนใจในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเค-

ชั้นส่วนใหญ่เป็นจำนวนโมล และในการทดลองนี้เมื่อคำนวณเป็นจำนวนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏว่ามีการเหลื่อมล้ำในปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าจำนวนโมลของโพแทสเซียมน้อยกว่าโซเดียม เนื่องจากโพแทสเซียมมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าโซเดียม (โพแทสเซียม 31 กรัมต่อโมล และ โซเดียม 23 กรัมต่อโมล) และพบว่าจำนวนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลเมทอกไซด์จะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลออกไซด์ เนื่องจากมวลโมเลกุลที่มากกว่า

4.5 ศึกษาชนิดของแอลกอฮอล์ และอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ระหว่างเอทานอลกับเมทานอล ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

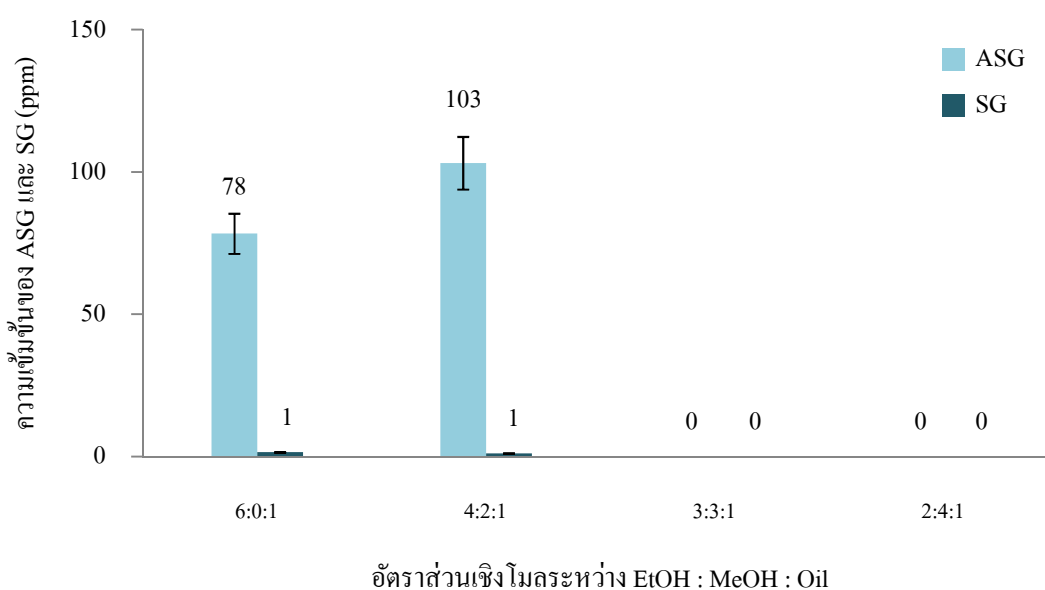
การทดลองนี้เป็นการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น KOH ที่ได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ระหว่างเอทานอลกับเมทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิต โดยอัตราส่วนระหว่างเอทานอลต่อเมทานอลต่อน้ำมันวัตถุดิบ (EtOH : MeOH : Oil) ที่เลือกใช้ คือ 6:0:1, 4:2:1, 3:3:1 และ 2:4:1 ลักษณะตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตโดยใช้อัตราส่วนระหว่าง EtOH : MeOH : Oil ที่แตกต่างกัน แสดงดังภาพประกอบที่ 4-13 ซึ่งหากสังเกตด้วยการเขย่าไบโอดีเซลที่ได้ในแต่ละอัตราส่วนพบว่า ที่อัตราส่วนของเอทานอลมากกว่าเมทานอล เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จะมีลักษณะหนืดกว่าเล็กน้อย



ภาพประกอบที่ 4-13 แสดงตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนระหว่าง EtOH : MeOH : Oil คือ (เรียงจากซ้ายไปขวา) 6:0:1, 4:2:1, 3:3:1 และ 2:4:1

ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG แสดงดังภาพประกอบที่ 4-14 โดยมีค่า %RSD ของการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG เท่ากับ 9 และ 2 ตามลำดับ พบว่ามี

ความเข้มข้นของ ASG ในเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง EtOH : MeOH : Oil = 6:0:1 และ 4:2:1 ที่ความเข้มข้น 78 ppm และ 103 ppm ตามลำดับ ส่วนที่อัตราส่วนเชิงโมล = 3:3:1 มีความเข้มข้นของ ASG น้อยมาก (≈ 0 ppm) และที่อัตราส่วนเชิงโมล = 2:4:1 ไม่พบความเข้มข้นของ ASG และพบว่ามีความเข้มข้นของ SG น้อยที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง EtOH : MeOH : Oil = 6:0:1 และ 4:2:1 ความเข้มข้น 1 ppm เท่ากัน ส่วนที่อัตราส่วนเชิง โมลที่เหลือ ไม่พบความเข้มข้นของ SG



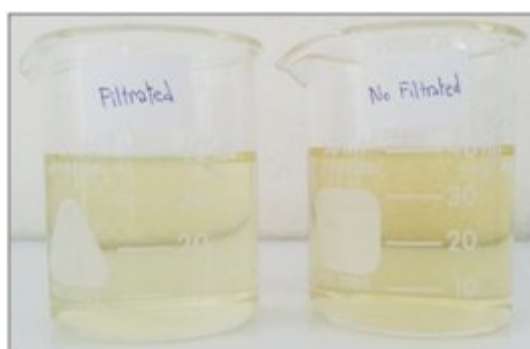
ภาพประกอบที่ 4-14 แสดงความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้ที่อัตราส่วนระหว่าง EtOH : MeOH : Oil ที่แตกต่างกัน

กรณีที่พบความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง EtOH : MeOH : Oil = 6:0:1 และ 4:2:1 นั้น อาจจะมีสาเหตุมาจากระยะเวลาที่ใช้ในการแยกชั้นที่น้อยเกินไป (ประมาณ 1 ชั่วโมง) โดยที่เอทิลเอสเทอร์แยกชั้นได้ยากกว่าเมทิลเอสเทอร์ และใช้เวลาในการแยกชั้นนานกว่า เนื่องจากมวลโมเลกุลของไบโอดีเซลที่เป็นเอทิลเอสเทอร์จะมากกว่าเมทิลเอสเทอร์ เพราะใช้แอลกอฮอล์เป็นเอทานอลซึ่งมีมวลโมเลกุลมากกว่าเมทานอล และที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง EtOH : MeOH : Oil = 6:0:1 และ 4:2:1 นั้น จะมีปริมาณเอทานอลมากกว่าเมทานอล เพราะฉะนั้น เวลาเพียงแค่ว่า 1 ชม. อาจจะไม่เพียงพอต่อการแยกชั้นโดยสมบูรณ์ ทำให้ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน หรือส่วนที่ยังเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (Glycerol, Unsaponification) ยังตกจมไม่หมด จึงพบ ASG และ SG ในอัตราส่วนเชิง โมลที่มีเอทานอลเป็น

ส่วนมาก และสำหรับกรณีที่พบความเข้มข้นของ ASG ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง EtOH : MeOH : Oil = 6:0:1 และ 4:2:1 นั้น อาจจะมีสาเหตุมาจากความสามารถในการละลายของ ASG ในเอทานอลมีมากกว่าในเมทานอล (ASG มีความเป็นขั้วน้อยกว่า SG) เนื่องจากเอทานอลมีความเป็นขั้วน้อยกว่าเมทานอล (ดังแสดงในภาคผนวก จ) ทำให้เอทิลเอสเทอร์มีความเป็นขั้วน้อยกว่าเมทิลเอสเทอร์ จึงพบความเข้มข้นของ ASG ในเอทิลเอสเทอร์ แต่ไม่พบในเมทิลเอสเทอร์

4.6 ศึกษาระยะเวลาในการเก็บรักษาไบอดีเซล (Storage Time) และศึกษากระบวนการกรอง (Filtration) ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบอดีเซล

ปัจจุบันการผลิตไบอดีเซลสามารถผลิตได้จากกระบวนการที่แตกต่างกันทั้งแบบกระบวนการแบบกะ (Batch process) และกระบวนการแบบต่อเนื่อง (Continuous process) สำหรับภาคอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ใช้สภาวะในการผลิตไบอดีเซลเป็นแบบต่อเนื่อง และเพื่อให้สอดคล้องกับการผลิตในระดับภาคอุตสาหกรรม การทดลองนี้จึงเป็นการศึกษาไบอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) ที่ได้จากกระบวนการผลิตแบบกะในระดับห้องปฏิบัติการ โดยจะใช้สภาวะการผลิตของโรงงานนิเวศไบอดีเซล จ.สุราษฎร์ธานี โดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (RBDPO) เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งเป็นน้ำมันที่ได้จากการผ่านกระบวนการกลั่นเพื่อแยกเอากกรดไขมันอิสระ และองค์ประกอบอื่นๆ ออกที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันสูญญากาศ เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง น้ำมันไบอดีเซลที่ได้แสดงดังภาพประกอบที่ 4-15

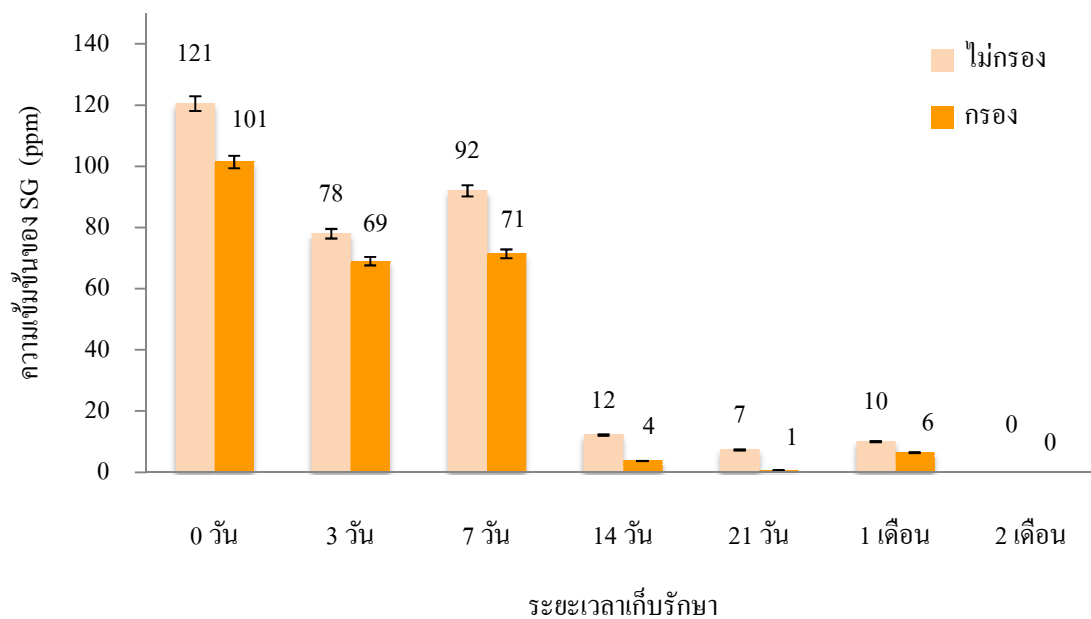


ภาพประกอบที่ 4-15 แสดงตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านกระบวนการกรอง (ซ้าย) และที่ไม่ผ่านกระบวนการกรอง (ขวา) ด้วยกระดาษกรองที่ผลิตโดยใช้สภาวะของโรงงานนิเวศไบอดีเซล

โดยน้ำมันไบอดีเซลที่ได้ถูกนำมาทำการเก็บรักษาในภาชนะปิด ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลาการเก็บรักษาทั้งในระยะสั้น และระยะยาว คือ 0, 3, 7, 14, 21, 30 และ 60 วัน เพื่อ

ศึกษาผลของระยะเวลาในการเก็บรักษาไบโอดีเซล (Storage time) มีต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG และทำการแบ่งไบโอดีเซลที่ได้บางส่วน มาศึกษาผลของการกรองที่มีต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ควบคู่ไปด้วย โดยทำการกรองน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระดาษกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร ความละเอียด 1.2 ไมครอน หลังจากนั้นก็ทำการเก็บรักษาเช่นเดียวกับน้ำมันไบโอดีเซลที่ไม่ได้ผ่านการกรอง และจากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลแสดงในภาพประกอบที่ 4-16 โดยมีค่า %RSD ของการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG เท่ากับ 9.2 ตามลำดับ พบว่า เมื่อเวลาในการเก็บน้ำมันเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของ SG ที่วัดได้มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องทั้งตัวอย่างที่ผ่านการกรอง และตัวอย่างที่ไม่ผ่านการกรอง ความเข้มข้นของ SG ที่วัดได้ลดลงอย่างช้าในช่วง 7 วันแรก และลดลงอย่างรวดเร็วจนเหลือความเข้มข้นของ SG อยู่ในช่วง 4-12 ppm หลังจาก 14 วัน สาเหตุที่ความเข้มข้นของ SG ลดลงอย่างช้า ในช่วง 7 วันแรก และลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 14 วัน สมมติฐานได้ว่า มีการรวมกลุ่มของตะกอนที่เพิ่งเริ่มต้นในช่วงแรก และเมื่อตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นการรวมตัว และตกตะกอนก็จะเร็ว และง่ายขึ้น SG ส่วนใหญ่จึงรวมตัวกับสารประกอบอื่นๆ เช่น โมโน-, ได-, ไตร- กลีเซอไรด์ เป็นต้น กลายเป็นตะกอนตกจมอยู่ที่ก้นภาชนะ ทำให้ความเข้มข้นของ SG ในเมทิลเอสเทอร์ (ไม่รวมตะกอน) ลดลงอย่างต่อเนื่อง

นอกจากนี้ จากผลการทดลองยังพบอีกด้วยว่า ตัวอย่างที่ผ่านการกรองมีความเข้มข้นของ SG น้อยกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการกรอง แสดงให้เห็นว่าความละเอียดของกระดาษกรองที่ใช้ (1.2 ไมครอน) มีความละเอียดพอที่จะกรองขนาดอนุภาคของกลุ่มตะกอนส่วนใหญ่ได้ ส่วนกรณีความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ทั้งตัวอย่างที่ผ่านการกรอง และตัวอย่างที่ไม่ผ่านการกรอง พบว่าน้อยมาก (≈ 0 ppm)



ภาพประกอบที่ 4-16 แสดงความเข้มข้นของ SG ในตัวอย่างน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านการกรอง และที่ไม่ผ่านการกรองด้วยกระดาษกรองที่ระยะเวลาในการเก็บรักษาที่แตกต่างกัน

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

5.1 การศึกษาสภาวะในการวิเคราะห์ ASG

จากการศึกษาและเปรียบเทียบสภาวะเริ่มต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุบดตั้งต้นสำหรับใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซล พบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล คือ

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค SPE (ครณี, 2554) ดังนี้

- (1) Conditioning = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร
- (2) Loading = น้ำมันตัวอย่าง 1.5 กรัม
- (3) Washing = คลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร
- (4) Eluting = อะซีโตน/เมทานอล (9:1 v/v) 6 มิลลิลิตร

ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC (Sugawara และคณะ, 1999) ดังนี้

Colum	: LiChroCART® 125-4 LiChrospher® Si 60, 5 µm (Merck)
Detector	: Evaporative Light Scattering Detector (ELSD)
Mobile Phase	: Solution A: Chloroform : Solution B: Methanol/Water (95/5 v/v)
Gas flow rate	: 1 ml/min
Column Temperature	: 40 องศาเซลเซียส
Nebulizer temperature	: 30 องศาเซลเซียส
Evaporation Temperature	: 60 องศาเซลเซียส
Transfer line	: 30 องศาเซลเซียส
Autozero offset	: 0 องศาเซลเซียส
Time constant	: 0 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 5-1 แสดง Gradient Program ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

ขั้นตอน	เวลา (min)	อัตราการไหล (ml/min)	สารละลาย A (%)	สารละลาย B (%)
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

5.2 ศึกษาและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

จากการศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกันที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่า ปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG อย่างมีนัยสำคัญ

5.3 ศึกษาชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

ได้ทำการศึกษาและเปรียบเทียบความเข้มข้นของ SG ที่มีอยู่ในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แตกต่างกันพบว่า ปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซลอย่างมีนัยสำคัญ

5.4 ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

จากการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ และเอทิลเอสเทอร์พบว่า ความเข้มข้นของ SG ในเมทิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนเอทิลเอสเทอร์พบว่า ความเข้มข้นของ ASG และ SG ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเดียวกัน

5.5 ศึกษาชนิดของแอลกอฮอล์และอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ระหว่างเอทานอลกับเมทานอล ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

จากการศึกษาและวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันเอทิลเอสเทอร์ ที่ได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ระหว่างเอทานอลกับเมทานอลที่ใช้ พบว่าความเข้มข้นของ ASG และ SG ในไบโอดีเซลที่ผลิตจากอัตราส่วนเชิงโมลที่มีปริมาณเอทานอลมากกว่าปริมาณเมทานอล คือ ที่อัตราส่วน 4:2:1 และ 6:0:1 และไม่พบความเข้มข้นของ ASG และ SG ที่อัตราส่วนเชิงโมล 3:3:1 และ 2:4:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่มีปริมาณของเอทานอลเท่ากับหรือน้อยกว่าเมทานอล ทำให้ทราบว่า ปริมาณของเอทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในเอทิลเอสเทอร์

5.7 ศึกษาระยะเวลาในการเก็บรักษาไบโอดีเซล (Storage Time) และศึกษากระบวนการกรอง (Filtration) ที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในน้ำมันไบโอดีเซล

จากการศึกษาความเข้มข้นของ ASG และ SG ในเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้สภาวะการผลิตของโรงงานนิวไบโอดีเซล ทั้งที่ผ่านกระบวนการกรอง และที่ไม่ผ่านกระบวนการกรองด้วยกระดาษกรองความละเอียด 1.2 ไมครอน มาเก็บรักษาในภาชนะปิด ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ระยะเวลาในการเก็บรักษาที่แตกต่างกันพบว่า เมื่อเวลาในการเก็บรักษาน้ำมันเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซลมีค่าลดลง ทั้งตัวอย่างที่ผ่านการกรอง และตัวอย่างที่ไม่ผ่านการกรอง โดยความเข้มข้นของ SG ลดลงอย่างเห็นได้ชัดภายในระยะเวลา 14 วันของการเก็บรักษา ทำให้ทราบว่า ระยะเวลาในการเก็บรักษามีผลต่อความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซล

ข้อเสนอแนะ

1. จากการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG พบว่าความเข้มข้นของ ASG และ SG ในไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นต้องมีการศึกษา และทดลองซ้ำในเรื่องของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ทรูกลไฮดรอกไซด์ และ ทรูกลเมทอกไซด์ เพื่อเป็นการศึกษาในเชิงลึกต่อไป

2. จากการศึกษาชนิด และอัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ระหว่างเอทานอลกับเมทานอลที่ใช้ สามารถตั้งสมมติฐานได้ว่า ปริมาณของเอทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในไบโอดีเซล จำเป็นต้องมีการศึกษา และทดลองซ้ำในเรื่องของความสามารถในการละลายของ ASG และ SG ในไบโอดีเซลที่ใช้ปริมาณเอทานอล และเมทานอลที่แตกต่างกัน และความเป็นขั้วที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ ASG และ SG ในเมทิลเอสเทอร์ และ เอทิลเอสเทอร์ เพื่อเป็นการศึกษาในเชิงลึกต่อไป

3. ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีการใช้ตัวดูดซับที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ความเข้มข้นของ ASG ในตัวดูดซับก็สูงตามไปด้วย และมีความเสี่ยงที่ทำให้การเกิด SG ในไบโอดีเซลสูง และอาจจะทำให้เกิดปัญหาการตกตะกอนมากขึ้นตามไปด้วย สำหรับในอุตสาหกรรม ปัญหานี้ตามมาด้วยค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้นในการแก้ไขปัญหา ดังนั้น ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ควรเลือกตัวดูดซับที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำๆ เพื่อเป็นอีกทางหนึ่งในการลดการเกิด SG เพื่อลดปัญหาการเกิดตะกอน และเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน ซึ่งจะนำมาซึ่งการสูญเสียผลได้ไบโอดีเซล และยังส่งผลให้ยากต่อการแยกชั้น และสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลควรเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรง และความว่องไว ในการทำปฏิกิริยาสูง ซึ่งนอกจากจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์แล้ว ยังเป็นการช่วยลดปัญหาการเกิด SG ในไบโอดีเซลได้อีกด้วย

4. จากการศึกษาวิเคราะห์หาปริมาณของ ASG และ SG โดยใช้สารมาตรฐานเป็นสารอ้างอิง ซึ่งในการทดลองนี้เลือกใช้สารมาตรฐานที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น β -Sitosterol glucoside ซึ่งสารมาตรฐานดังกล่าวนี้เป็นเพียงองค์ประกอบหลักของ ASG และ SG ซึ่งอาจไม่ครอบคลุมองค์ประกอบทั้งหมดได้

5. ในขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างน้ำมันด้วยเทคนิค SPE นั้น เป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมาก ผู้ทำการทดลองต้องใช้ความระมัดระวัง เนื่องจากสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายที่มีพิษ และระเหยง่าย เช่น คลอโรฟอร์ม เมทานอล และอะซีโตน ดังนั้น จึงไม่ควรเตรียมตัวอย่างในขั้นตอนการปรับปริมาตรด้วยคลอโรฟอร์ม 1 มิลลิลิตรทิ้งไว้ แต่ควรเตรียมก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC และผู้ทดลองควรหลีกเลี่ยงการสัมผัส หรือสูดดมสารระเหย

โดยตรง ถ้าจำเป็นก็ควรมีเครื่องป้องกันจากการสัมผัส หรือสูดดมสารระเหยด้วย เช่น ถุงมือ หรือ หน้ากากอนามัย

6. เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC เป็นเทคนิคที่มีความละเอียดอ่อนในเรื่องของสถานะที่ใช้งาน เช่น อุณหภูมิห้อง ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง และสภาพการใช้งานของคอลัมน์ เป็นต้น ดังนั้น จึงควรศึกษาสถานะการทดลอง หรือสถานะการวิเคราะห์ให้ใกล้เคียงตลอดการทดลอง เช่น ระยะเวลาในการล้างคอลัมน์ อุณหภูมิของสารละลายตัวอย่าง เพื่อผลการทดลองที่แม่นยำยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

ชาคริต ทองอุไร, ชเนศ วัชรสุวรรณ, และ รอมพร นิคม. เทคโนโลยีไบโอดีเซล (*Biodiesel Technology*) ฉบับปฏิบัติการจริง. 2555. สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ดรณี อนุพันธ์สกุล. 2554. “การศึกษาวิธีการลด Sterol Glucosides ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล”. วิทยานิพนธ์, วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

“เทคนิคการแยก Separation Techniques”. PowerPoint slides ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

พุทธรักษา วรรณศุภากุล. “การแยกโดยโครมาโทกราฟี Chromatographic Separation”. PowerPoint slides ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

Abidi, S L. 2001. “Chromatographic Analysis of Plant Sterols in Foods and Vegetable Oils.” *Journal of Chromatography. A* 935 (1-2) (November 23): 173–201.

Bondioli, Paolo, Nicoletta Cortesi, and Carlo Mariani. 2008. “Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Biodiesel.” *European Journal of Lipid Science and Technology* 110 (2): 120–126.

Breinhölder, Patrick, Livia Mosca, and Wolfgang Lindner. 2002. “Concept of Sequential Analysis of Free and Conjugated Phytosterols in Different Plant Matrices.” *Journal of Chromatography B* 777 (1–2) (September 25): 67–82.

- Chupka, G. M., L. Fouts, and R. L. McCormick. 2012. "Effect of Low-level Impurities on Low-temperature Performance Properties of Biodiesel." *Energy & Environmental Science* 5 (9) (August 15): 8734–8742.
- Chupka, G. M., J. Yanowitz, G. Chiu, T. L. Alleman, and R. L. McCormick. 2011. "Effect of Saturated Monoglyceride Polymorphism on Low-Temperature Performance of Biodiesel." *Energy & Fuels* 25 (1) (January 20): 398–405.
- Dunn, Robert O. 2009. "Effects of Minor Constituents on Cold Flow Properties and Performance of Biodiesel." *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (6) (December): 481–489.
- Gómez-Coca, Raquel B., María del Carmen Pérez-Camino, and Wenceslao Moreda. 2012. "Specific Procedure for Analysing Steryl Glucosides in Olive Oil." *European Journal of Lipid Science and Technology* 114 (12): 1417–1426.
- Hoed, Vera Van, Nadezhda Zyaykina, Wim De Greyt, Jeroen Maes, Roland Verhé, and Kristof Demeestere. 2008. "Identification and Occurrence of Steryl Glucosides in Palm and Soy Biodiesel." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (8) (August 1): 701–709.
- Jens Haupt, Gerhard Brankatschk, and Dr. Thomas Wilharm. 2009. "Sterol Glucoside Content in Vegetable Oils as a Risk for the Production of Biodiesel – Study of the Technological Chain Impact". Final Report. American Soybean Association (ASA).
- Knothe, Gerhard. 2009. "Improving Biodiesel Fuel Properties by Modifying Fatty Ester Composition." *Energy & Environmental Science* 2 (7): 759.

- Lacoste, Florence, Franck Dejean, Hugues Griffon, and Charlotte Rouquette. 2009. "Quantification of Free and Esterified Steryl Glucosides in Vegetable Oils and Biodiesel." *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (8): 822–828.
- Martínez-Vidal, J. L., A. Garrido-Frenich, M. A. Escobar-García, and R. Romero-González. 2007. "LC–MS Determination of Sterols in Olive Oil." *Chromatographia* 65 (11-12) (June 1): 695–699.
- Mittelbach, M., Remshmidt, C. Biodiesel: The Comprehensive Handbook. Vienna: Boersedruck Ges.m.b.H.,; 2004.
- Moreau, Robert A., Karen M. Scott, and Michael J. Haas. 2008. "The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (8) (August 1): 761–770.
- Pauls, R. E. 2011. "A Review of Chromatographic Characterization Techniques for Biodiesel and Biodiesel Blends." *Journal of Chromatographic Science* 49 (5) (May 1): 384–396.
- Pieber, Bartholomaeus, Sigurd Schober, Christoph Goebel, and Martin Mittelbach. 2010. "Novel Sensitive Determination of Steryl Glycosides in Biodiesel by Gas Chromatography–mass Spectroscopy." *Journal of Chromatography A* 1217 (42) (October 15): 6555–6561.
- Ruiz-Gutiérrez, V, and M.C Pérez-Camino. 2000. "Update on Solid-phase Extraction for the Analysis of Lipid Classes and Related Compounds." *Journal of Chromatography A* 885 (1–2) (July 14): 321–341.

- Sugawara, Tatsuya, and Teruo Miyazawa. 1999. "Separation and Determination of Glycolipids from Edible Plant Sources by High-performance Liquid Chromatography and Evaporative Light-scattering Detection." *Lipids* 34 (11) (November 1): 1231–1237.
- Tang, Haiying, Rhet C. De Guzman, Steven O. Salley, and K. Y. Simon Ng. 2008. "Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4 °C." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (12) (December 1): 1173–1182.
- Tang, Haiying, Rhet De Guzman, Steven Salley, and K. Y. Simon Ng. 2010. "Comparing Process Efficiency in Reducing Steryl Glucosides in Biodiesel." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87 (3) (March 1): 337–345.
- Tang, Haiying, Steven O. Salley, and K.Y. Simon Ng. 2008. "Fuel Properties and Precipitate Formation at Low Temperature in Soy-, Cottonseed-, and Poultry Fat-based Biodiesel Blends." *Fuel* 87 (13–14) (October): 3006–3017.
- Toivo, Jari, Anna-Maija Lampi, Satu Aalto, and Vieno Piironen. 2000. "Factors Affecting Sample Preparation in the Gas Chromatographic Determination of Plant Sterols in Whole Wheat Flour." *Food Chemistry* 68 (2) (February): 239–245.
- Verleyen, T., M. Forcades, R. Verhe, K. Dewettinck, A. Huyghebaert, and W. De Greyt. 2002. "Analysis of Free and Esterified Sterols in Vegetable Oils." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (2) (February 1): 117–122.

Verleyen, T., U. Sosinska, S. Ioannidou, R. Verhe, K. Dewettinck, A. Huyghebaert, and W. De Greyt. 2002. "Influence of the Vegetable Oil Refining Process on Free and Esterified Sterols." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (10) (October 1): 947–953.

Wang, Huali, Haiying Tang, Steven Salley, and K. Y. Simon Ng. 2010. "Analysis of Sterol Glycosides in Biodiesel and Biodiesel Precipitates." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87 (2) (February 1): 215–221.

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 10 เอสเตอร์ฟิเคชัน.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21146>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 20 น้ำมันและไขมัน.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21345>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 21 วัตถุประสงค์พื้นฐาน น้ำมันปาล์ม.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21365>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 24 น้ำมันทอดใช้แล้ว.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21405>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 26 แอลกอฮอล์.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21450>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 28 การเร่งปฏิกิริยาด้วยด่าง (alkaline Catalysis).” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21487>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 29 การเร่งปฏิกิริยาด้วยด่าง (alkaline Catalysis) ต่อ.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21491>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 6 น้ำมันพืชและไบโอดีเซล.” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21097>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“คนธรรมดา ไบโอดีเซล วิจัยเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้ PSU ไบโอดีเซล 7 น้ำมันพืชและไบโอดีเซล (ต่อ).” 2013. เข้าถึงได้จาก: <http://share.psu.ac.th/blog/eng-biodiesel/21114>. (สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2555)

“ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี” 2013. เข้าถึงได้จาก:
<http://www.doa.go.th/palm/linkTechnical/oil%20palm%20processing.html>. (สืบค้นเมื่อ 22 ธันวาคม 2555)

“DaDa Science equipment ELSD-HPLC # 1.” 2013. Accessed September 22.
<http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/9280>.

“DaDa Science equipment ELSD-HPLC # 2.” 2013. Accessed September 22.
<http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/9281>.

“DaDa Science equipment ELSD-HPLC # 3.” 2013. Accessed September 22.
<http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/9282>.

“DaDa Science equipment ทำความรู้จักกับ HPLC.” 2013. Accessed September 22.

<http://share.psu.ac.th/blog/science-equipment/945>.

“Reaction Progress Curves.” 2013. Accessed September 22.

http://hrsbstaff.ednet.ns.ca/benoitn/chem12/kinetics/reaction_progress_curves.htm.

“SAkChAibOrDeE VCharKarn เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction, SPE).” 2013. Accessed September 22. <http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/16587>.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ

สารเคมี

1. ไอโซโพรพานอลแอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร และเก็บสารละลายในขวดแก้ว
3. ฟีนอล์ฟทาลีน ความเข้มข้นร้อยละ 1

วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำมันที่ต้องการวิเคราะห์ให้ได้น้ำหนัก 1-10 กรัม ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมไอโซโพรพานอลแอลกอฮอล์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร พร้อมหยดฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยด ลงในตัวอย่างน้ำมัน เขย่าให้เข้ากัน โดยให้น้ำมันละลายในแอลกอฮอล์เป็นเนื้อเดียวกัน
3. ไตเตรทสารละลายตัวอย่างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล โดยขณะไตเตรทต้องเขย่าสารละลายตัวอย่างให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จนกระทั่งสารละลายเป็นสีชมพูถาวร
4. คำนวณกรดไขมันอิสระ จากสูตร

$$\%FFA = \frac{\text{ปริมาณต่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)} \times \text{ความเข้มข้นสารละลายต่าง (นอร์มอล)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน (กรัม)}}$$

ภาคผนวก ข

การตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ (Proximate analysis) โดยใช้ไมโครเวฟ

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

อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้

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

วิธีการตรวจสอบ

1. ชั่งไบโอดีเซลใส่หลอดเหยียงรูปกรวย 20 กรัม หรือประมาณ 24 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายเมทานอล+โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 3 กรัม หรือประมาณ 4 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
3. นำเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในไมโครเวฟ โดยใช้ความร้อนต่ำที่สุด (90 วัตต์) เวลา ประมาณ 1.5 นาที
4. ทิ้งให้เกิดการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซล และกลีเซอรอล
5. อ่านปริมาณกลีเซอรอลที่ได้ โดยดูจากสเกลของหลอดเหยียงรูปกรวย แล้วนำค่าที่ได้ไปอ่านค่าปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือในไบโอดีเซลจากตาราง ข-2 แล้วนำมาเข้าสู่

$$\text{ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล (\%)} = 100 - \text{ปริมาณกลีเซอรอลที่เหลือในไบโอดีเซล}$$



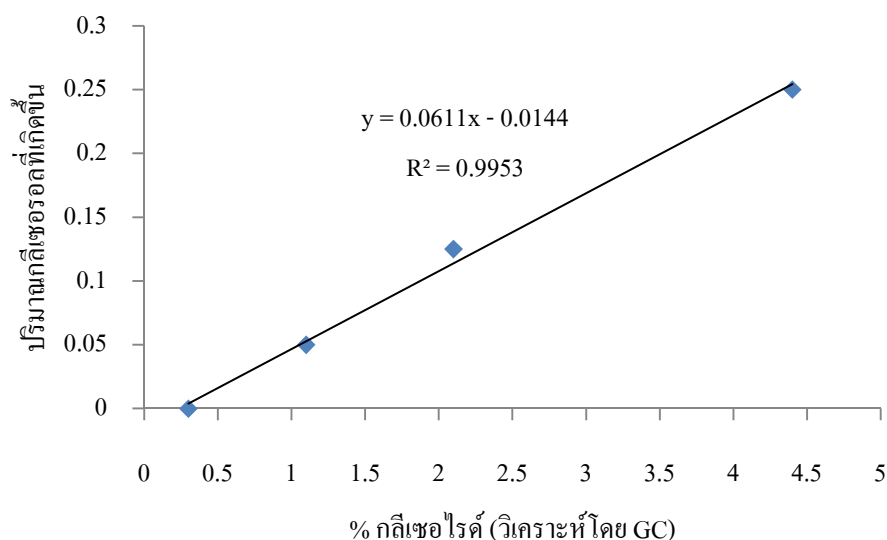
รูปที่ ข-1 แสดงกระบวนการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ

จากการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ โดยใช้ไมโครเวฟ ที่มีปริมาณกลีเซอรอลต่างๆ กัน ได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.1 ซึ่งสามารถสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังภาพที่ ข-1

ตารางที่ ข-1 แสดงผลการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณ โดยใช้ไมโครเวฟ ที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกัน

ตัวอย่าง	กลีเซอไรด์ (%) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC	ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิด (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 ข-2 แสดงกราฟมาตรฐานจากการตรวจสอบคุณภาพไบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ไมโครเวฟ

หมายเหตุ ในกลีเซอรอลที่เห็นไม่ได้เป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ แต่มีเมทานอลละลายอยู่จำนวนหนึ่ง และกลีเซอรอลจำนวนหนึ่งละลายในไบโอดีเซลได้ ดังนั้นการทดสอบนี้จึงเป็นค่าโดยประมาณเท่านั้น แต่อาจเป็นเครื่องบ่งชี้คุณภาพที่ตรวจได้รวดเร็ว และเป็นการกั่นกรอง (Screen test) ก่อนส่งตรวจที่ห้องปฏิบัติการมาตรฐานอีกส่วนหนึ่งด้วย จุดเด่นคือ ตรวจสอบได้เองง่าย ๆ และราคาถูกรู้ผลเร็ว

ตารางที่ ข-2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นกับปริมาณกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซล

ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น (มิลลิลิตร)	ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซล (%)
0.05	1.05
0.1	1.87
0.15	2.69
0.2	3.51
0.25	4.33
0.3	5.15

ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น (มิลลิลิตร)	ปริมาณกลีเซอไรด์ที่เหลือในไบโอดีเซล (%)
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 ข

วิธีคำนวณวัตถุดิบ และสารเคมีที่ต้องใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

ในที่นี้ขอยกตัวอย่างการคำนวณการผลิตเอทิลเอสเตอ์ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเอทานอลต่อเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบ (EtOH : MeOH : Oil) = 2:4:1

สภาวะที่ใช้

1. อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเอทานอลต่อเมทานอลต่อน้ำมันวัตถุดิบ (Esterified CPO ปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.2 ของน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ) เท่ากับ 2:4:1
2. ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียมเมทอกไซด์ (KOCH_3) ปริมาณร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมันปาล์มดิบ
3. เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที
4. อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

วิธีการคำนวณ

เมื่อ	น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ	เท่ากับ 847.3 กรัมต่อโมล
	น้ำหนักโมเลกุลของเอทานอล	เท่ากับ 46.07 กรัมต่อโมล
	น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล	เท่ากับ 32.04 กรัมต่อโมล
	น้ำหนักโมเลกุลของ KOCH_3	เท่ากับ 70.00 กรัมต่อโมล

กำหนดให้ น้ำมันวัตถุดิบหนัก 250 กรัม

เพราะฉะนั้น จะมีน้ำมันวัตถุดิบเท่ากับ 250 กรัม / 847.3 กรัมต่อโมล = 0.295 โมล

น้ำมันวัตถุดิบ

ต้องใช้เอทานอลเท่ากับ $4 \times 0.295 = 1.18$ โมล = 1.18 โมล $\times 46.07$ กรัมต่อโมล = 54.36 กรัมเอทานอล

เนื่องจากในวัตถุดิบยังมีกรดไขมันอิสระอยู่ ดังนั้นจึงจำเป็นต้อง คำนวณปริมาณเบสหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในกระบวนการสะเทินกรดด้วย

สมมติให้

ในการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันอิสระใช้น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดแล้ว ปริมาณ 1.5 กรัม

ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล หรือ 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาณ 0.7 มิลลิลิตร จะมีปริมาณกรดอยู่ เท่ากับ $0.7 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.1 \text{ โมลต่อลิตร} / 1.5 \text{ กรัม} = 0.0467 \text{ มิลลิโมลต่อกรัม}$

คิดเป็นกรดทั้งหมดที่ต้องสะเทิน เท่ากับ $0.0467 \text{ มิลลิโมลต่อกรัม} \times 250 \text{ กรัม}$ วัตถุุดิบ = 11.68 มิลลิโมล

เพราะฉะนั้นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสะเทิน เท่ากับ $11.675 \text{ มิลลิโมล} \times 70 \text{ กรัมต่อโมล} = 817.25 \text{ มิลลิกรัม}$

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ทั้งหมด เท่ากับ $(1 \times 250 / 100) + 0.81725 \text{ กรัม} = 3.32 \text{ กรัม}$

แต่ KOCH_3 ที่ใช้นั้น เป็นสารละลายร้อยละ 32 โดยน้ำหนักสารละลาย KOCH_3 ในเมทานอล เพราะฉะนั้นต้องคำนวณน้ำหนักจริงๆที่ต้องใช้ โดย

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจริงที่ต้องใช้ เท่ากับ $3.32 \text{ กรัม} \times 100 \text{ กรัม} / 32 \text{ กรัม} = 10.375 \text{ กรัมสารละลาย}$

ปริมาณเมทานอลในสารละลาย KOCH_3 เท่ากับ $10.375 \text{ กรัม} \times 68 \text{ กรัม} / 100 \text{ กรัม} = 7.055 \text{ กรัม}$ คิดเป็นโมล คือ $7.055 \text{ กรัม} / 32.04 \text{ กรัมต่อโมล} = 0.22 \text{ โมล}$

เพราะฉะนั้น ปริมาณเมทานอลที่ต้องใช้จริง เท่ากับ $(2 - 0.22 \text{ โมล}) \times 0.295 \text{ โมล}$ วัตถุุดิบ = $0.5251 \text{ โมล เมทานอล} \times 32.04 \text{ กรัมต่อโมล} = 16.82 \text{ กรัมเมทานอล}$

สรุป ปริมาณน้ำมันวัตถุุดิบ และสารเคมีที่ต้องใช้

น้ำมันวัตถุุดิบ	=	250	กรัม
KOCH_3	=	10.375	กรัม
เอทานอล	=	54.36	กรัม
เมทานอล	=	16.82	กรัม

ภาคผนวก ก

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 $C_1V_1 = C_2V_2$

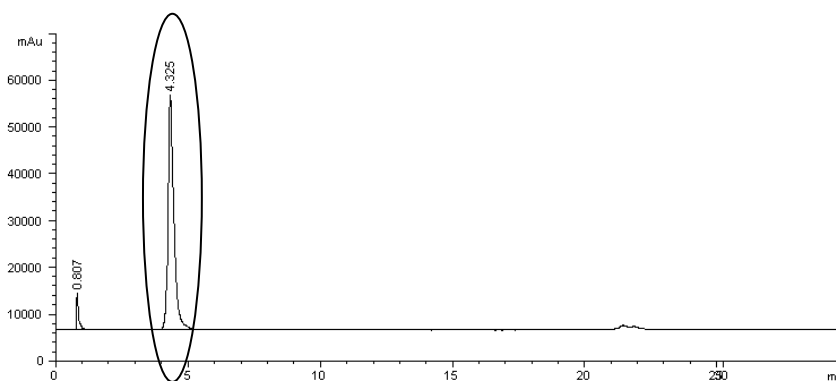
สารมาตรฐาน SG

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

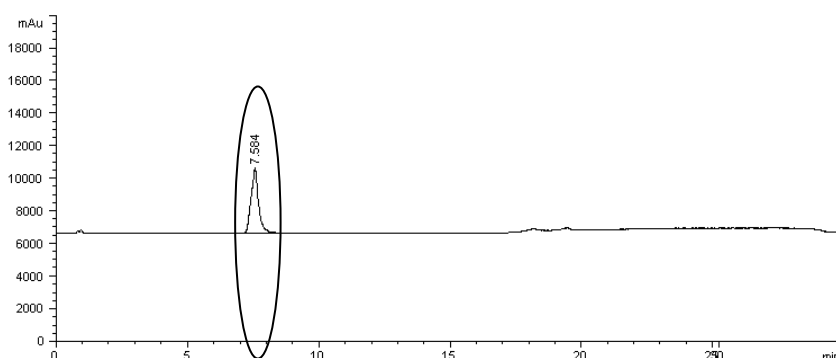
- (1) คำนวณปริมาณสารมาตรฐาน และปริมาณตัวทำละลายคลอโรฟอร์มต่อเมทานอลต่อน้ำ (2:1:0.1 v/v) ที่ต้องใช้ โดยปริมาณสารมาตรฐาน และปริมาณตัวทำละลายที่คำนวณได้ เท่ากับ 0.002966 กรัม และ 2.966 กรัม ตามลำดับ

- (2) ชั่งสารมาตรฐานให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณไว้ ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 10 มิลลิลิตร
- (3) เติมน้ำทำละลาย ในที่นี้ใช้คลอโรฟอร์มต่อเมทานอลต่อน้ำ (2:1:0.1 v/v/v) ให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณไว้
- (4) เขย่าให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- (5) เตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้นอื่นๆ ที่ต้องการ โดยการเจือจางจากสารมาตรฐานความเข้มข้น 1000 ppm ที่ได้ต่อไป จากสูตร $C_1V_1 = C_2V_2$

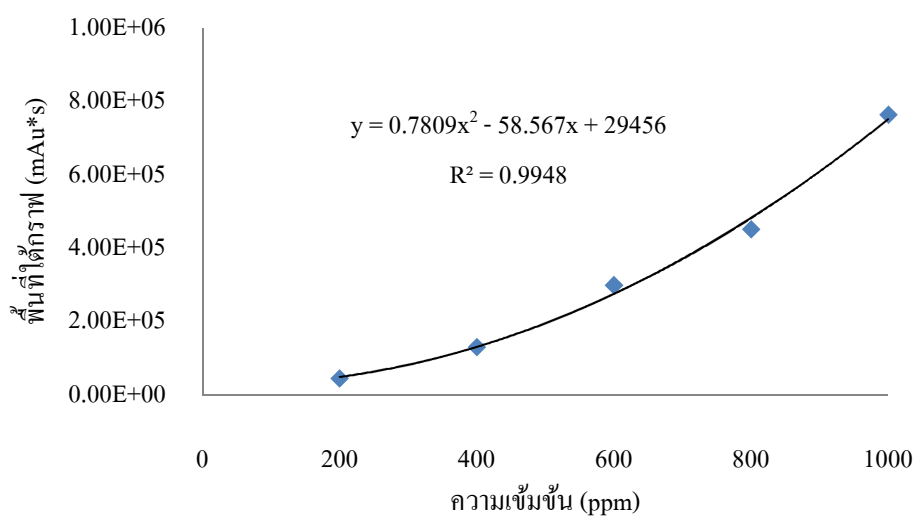
2. กราฟมาตรฐาน (Calibration Curve)



ภาพประกอบที่ ค-1. แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน ASG ที่ความเข้มข้น 1000 ppm



ภาพประกอบที่ ค-2. แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG ที่ความเข้มข้น 400 ppm

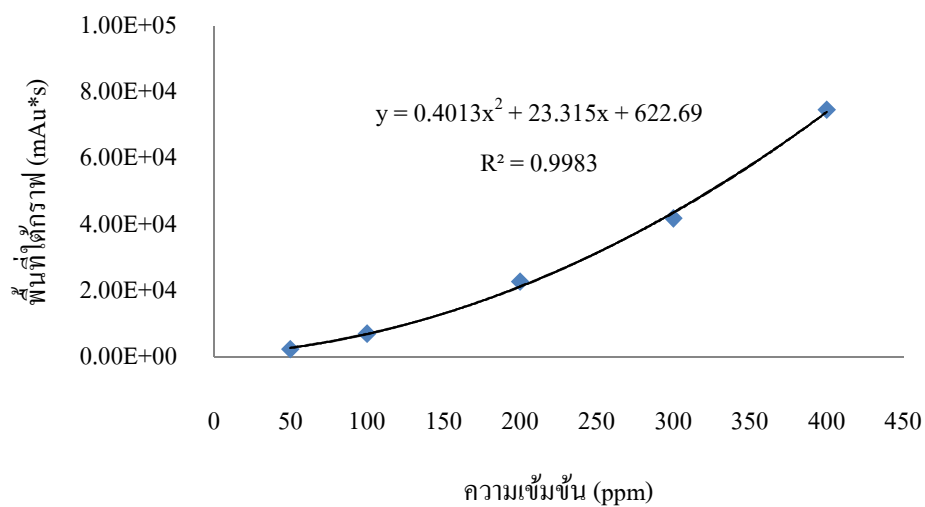


ภาพประกอบที่ ค-3 แสดงกราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน ASG

ตารางที่ ค-1 แสดงพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน 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

ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ ASG ได้ ในกรณีที่ พื้นที่ใต้กราฟมีค่าน้อยกว่า 28,357.88 mAu*s



ภาพประกอบที่ ค-4 แสดงกราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน SG

ตารางที่ ค-2 แสดงพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน 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

ไม่สามารถคำนวณความเข้มข้นของ SG ได้ในกรณีพื้นที่ใต้กราฟมีค่าน้อยกว่า 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.)

กรณี การทดสอบแบบที เมื่อทราบผลการวิเคราะห์ที่เป็นค่าจริง ใช้กับข้อมูล 1 ชุด เป็นการทดสอบสมมติฐานเพื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของข้อมูลชุดนั้นกับค่าที่แท้จริงซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับโดยใช้วิธีทางสถิติคำนวณค่า t จากผลการวิเคราะห์แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า t ในตาราง ค.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

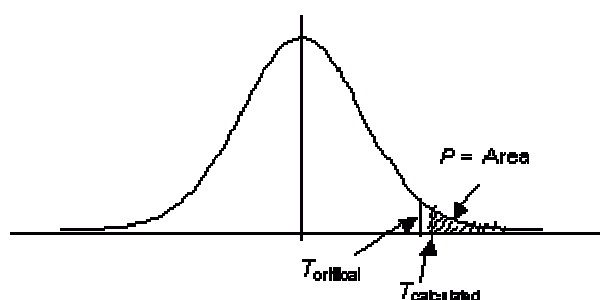
$t_{cal} > t_{0.05, v=n-1}$ แสดงว่าวิธีที่ใช้วิเคราะห์ให้ผลแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากค่าจริง

3.5 การทดสอบสมมติฐาน (Hypothesis Testing) เป็นการทดสอบทางสถิติที่สนใจเกี่ยวกับสมมติฐานหลัก (Null Hypothesis: H_0 มักจะเป็นแนวความคิดเดิมที่มีอยู่ในปัจจุบัน) และสมมติฐานรอง (Alternative Hypothesis: H_a มักจะมีเครื่องหมาย $<$, $>$ หรือ \neq ซึ่งจะต้องตรงข้ามกับ H_0) ว่า สมมติฐานหลักจะถูกยอมรับหรือถูกปฏิเสธ ถ้าถูกยอมรับก็แปลว่าสมมติฐานเป็นจริง หรือถ้าถูกปฏิเสธก็แปลว่าสมมติฐานนั้นไม่เป็นจริง มีการกำหนดค่านัยสำคัญ (Significant Value) เพื่อที่จะบอกยอมรับหรือปฏิเสธสมมติฐานหลัก เรียกว่า Probability Value (P-Value) ซึ่งจะอ้างอิงอยู่กับค่า α โดยที่ P-Value คือค่าจริง (Actual) ของ probability ซึ่งได้จากการคำนวณ ส่วน α คือเส้นกำหนดหรือจุดแบ่งระหว่างการยอมรับ หรือปฏิเสธสมมติฐานหลัก

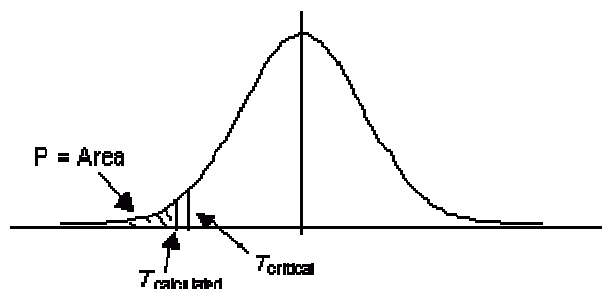
โดยจะยอมรับสมมติฐานหลัก ถ้า P-Value มากกว่า α และปฏิเสธ ถ้า P-Value เท่ากับหรือน้อยกว่า α (ฉลอง, ม.ป.ป.)

การคำนวณหาค่า P-Value มีทั้งหมด 3 กรณี ตามการกำหนดรูปแบบการทดสอบสมมติฐาน คือ

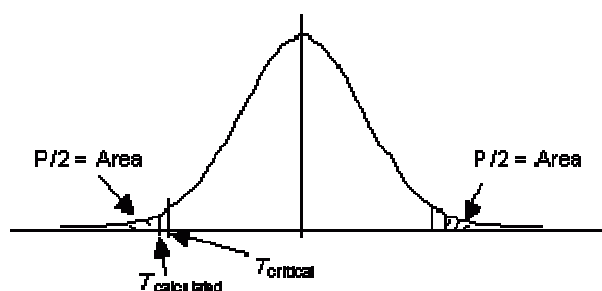
1. กรณีการทดสอบมากกว่า (Upper-Tailed Test) ค่า P-value จะเท่ากับพื้นที่ด้านขวามือของค่า t ที่คำนวณได้ (t_{cal}) ในกรณีนี้ α ก็จะเท่ากับพื้นที่ตั้งแต่ขวามือของค่า t_{cal} ไปจนสุดขอบ



2. กรณีการทดสอบน้อยกว่า (Lower-Tailed Test) ค่า P-value จะเท่ากับพื้นที่ด้านซ้ายมือของ $-t$ ที่คำนวณได้ (t_{cal}) ในกรณีนี้ α ก็จะเท่ากับพื้นที่ตั้งแต่ซ้ายมือของค่า t_{cal} ไปจนสุดขอบ



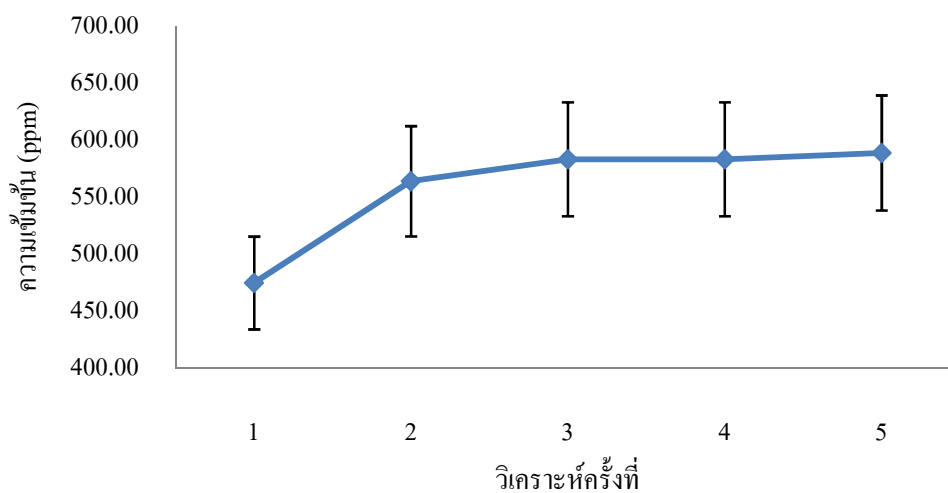
3. กรณีการทดสอบไม่เท่ากับ (Two-Tailed Test) ค่า P-value จะเท่ากับผลรวมของพื้นที่ด้านซ้ายมือของ $-t$ และทางขวามือของ t ที่คำนวณได้ ในกรณีนี้ α ก็จะเท่ากับสองเท่าของพื้นที่ตั้งแต่ซ้ายมือของค่า $-t_{cal}$ หรือ t_{cal} ไปจนสุดขอบ



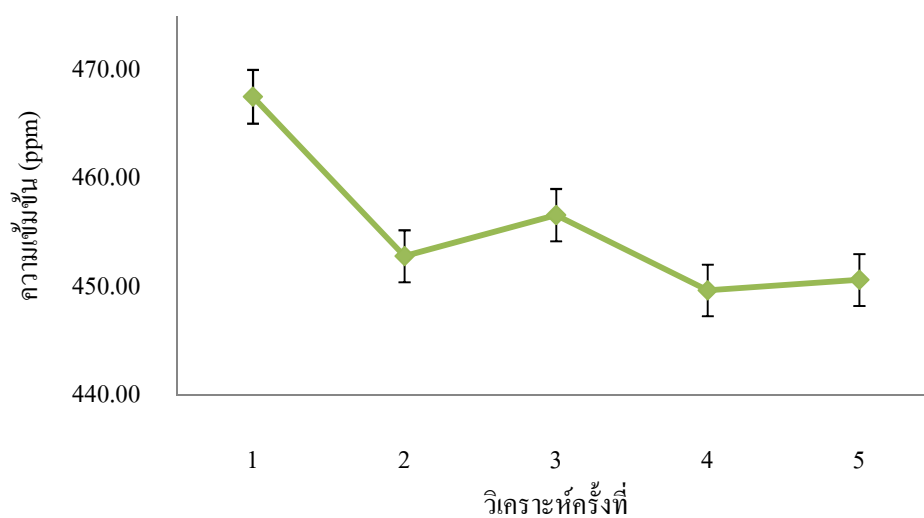
ดังนั้นค่า α คือ พื้นที่ใต้กราฟ เมื่อใช้ค่า t_{cal} ซึ่งก็คือเกณฑ์ หรือ Limit นั้นเอง ส่วน P-Value คือพื้นที่ใต้กราฟ เมื่อใช้ค่า ซึ่งก็คือค่า Actual ที่ได้จากการวิเคราะห์จากข้อมูลจริง

ตารางที่ ค-3 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ (พารเมศ, 2545)

ระดับชั้นความเสรี, ν $\nu = N - 1$	ระดับความเชื่อมั่น				
	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 ค-5 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ



ภาพประกอบที่ ค-6 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ความเข้มข้น 500 ppm ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ

ตารางที่ ค-4 แสดงผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น 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

สำหรับ ASG กำหนด $\mu = 500$ ppm

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

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

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

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

$$t_{0.05, \nu=4} = 2.78 \text{ (จากตารางที่ ค-3)}$$

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

P-Value: สำหรับค่า P-Value ที่ $t_{cal} = 2.75$ นั้นจะไม่สามารถหาได้โดยตรงจากตารางที่ ค-3 จึงจำเป็นต้องมีการหาค่าความน่าจะเป็นด้วยการปรับค่าระหว่างจุดทั้งสองเชิงเส้นตรง ดังนี้

กำหนด $\alpha = 0.05$, $H_0: \mu = 500$ ppm, $H_a: \mu \neq 500$ ppm

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

$$t_{0.1,4} = 2.13$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{P-0.05}{0.1-0.05} = \frac{2.78-2.75}{2.78-2.13}$$

$$\text{จะได้} \quad P(t \geq 2.75) = 0.052$$

P-Value > 0.05 หมายความว่า ความแตกต่างที่เกิดขึ้น ไม่นับสำคัญ สามารถยอมรับสมมติฐานหลักได้

ตารางที่ ค-5 แสดงผลของการวิเคราะห์ความเข้มข้น 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 $\mu = 500$ ppm

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

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

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

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

$$t_{0.05, v=4} = 2.78 \text{ (จากตารางที่ ค-3)}$$

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

P-Value: สำหรับค่า P-Value ที่ $t_{cal} = -13.71$ (กรณีเครื่องหมายติดลบ ค่าที่เปิดจากตารางจะใช้เครื่องหมายลบเหมือนกันหรือไม่คิดเครื่องหมายก็ได้ ให้ทำเป็นค่าสัมบูรณ์ เช่น ค่า $t_{cal} = -13.71$ จะได้ $|-13.71| = 13.71$) นั้นจะไม่สามารถหาได้โดยตรงจากตารางที่ ค.3 จึงจำเป็นต้องมีการหาค่าความน่าจะเป็นด้วยการปรับค่าระหว่างจุดทั้งสองเชิงเส้นตรง ดังนี้

กำหนด $\alpha = 0.05$, $H_0: \mu = 500 \text{ ppm}$, $H_a: \mu \neq 500 \text{ ppm}$

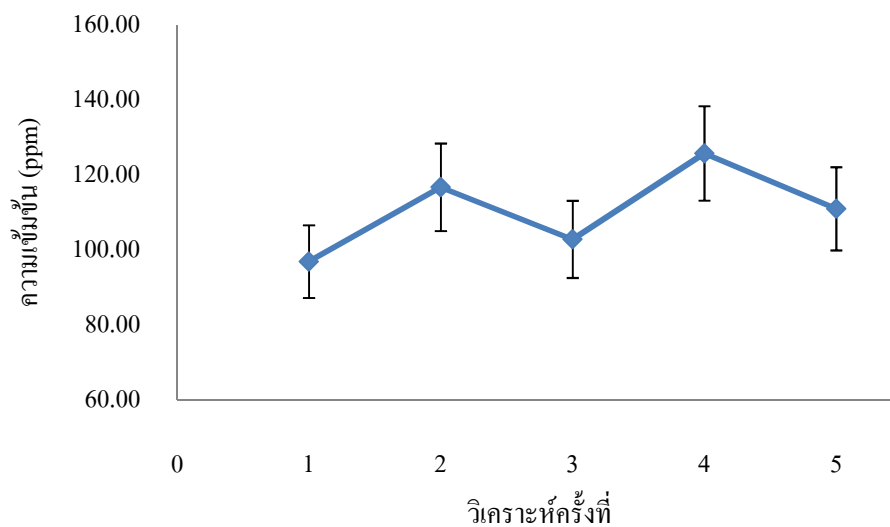
$$t_{0.001, 4} = 8.610$$

$$t_{0.002, 4} = 7.173$$

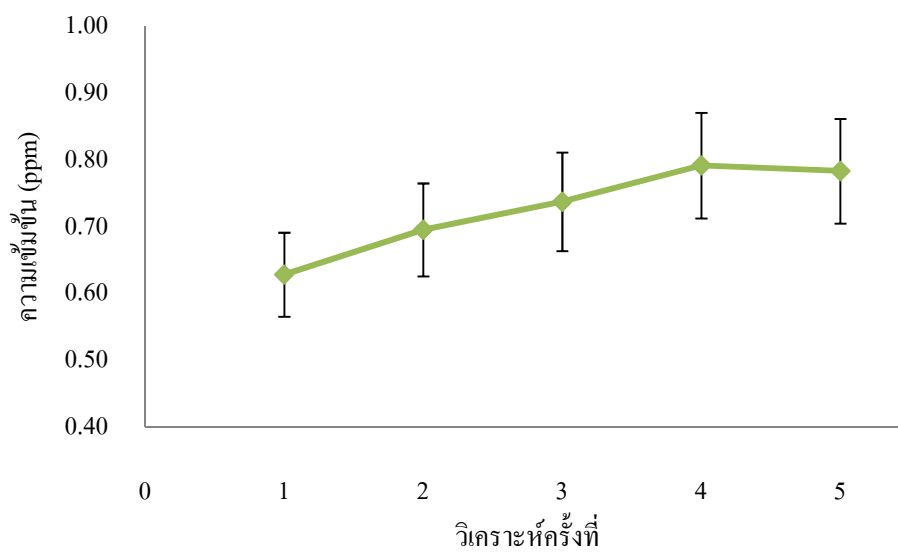
$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{P-0.001}{0.002-0.001} = \frac{8.610-13.71}{8.610-7.173}$$

$$\text{จะได้} \quad P(t \geq 13.71) = |-0.003| = 0.003$$

$P\text{-Value} < 0.05$ หมายความว่า ความแตกต่างที่เกิดขึ้นมีนัยสำคัญ ปฏิเสธสมมติฐานหลัก โดยที่ผลที่วิเคราะห์ได้มีค่าน้อยกว่าค่าจริง



ภาพประกอบที่ ค-7 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ASG ใน CPO ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ



ภาพประกอบที่ ค-8 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ SG ใน CPO ด้วยเทคนิค HPLC ที่การวิเคราะห์ 5 ซ้ำ

ตารางที่ ค-6 แสดงค่า % Relative Standard Deviation ของการวิเคราะห์ความเข้มข้น ASG และ SG ที่วิเคราะห์ในตัวอย่าง CPO 5 ซ้ำ

ตัวอย่าง	ครั้งที่	ASG		SG	
		RT	ppm	RT	ppm
CPO	1	4.658	96.90	7.354	0.63
	2	4.687	116.76	7.37	0.70
	3	4.671	102.86	7.383	0.74
	4	4.684	125.77	7.387	0.79
	5	4.681	111.01	7.38	0.78

สำหรับ ASG

กำหนด ค่าจริง: $\mu = 173$ ppm (Hoed และคณะ, 2008)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{553.30}{5} = 110.66$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{516.20}{4}} = \sqrt{129.05} = 11.36$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 = \frac{11.36}{110.66} \times 100 = 10.26$$

$$t_{cal} = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{SD} = (110.66 - 173) \frac{\sqrt{5}}{11.36} = -12.27$$

$$t_{0.05, v=4} = 2.78 \text{ (จากตารางที่ ค-3)}$$

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

P-Value: สำหรับค่า P-Value ที่ $t_{cal} = -12.27$ (กรณีเครื่องหมายติดลบ ค่าที่เปิดจากตารางจะใช้เครื่องหมายลบเหมือนกันหรือไม่คิดเครื่องหมายก็ได้ ให้ทำเป็นค่า

สัมบูรณ์ เช่น ค่า $t_{cal} = -12.27$ จะได้ $|-12.27| = 12.27$ นั้นจะไม่สามารถหาได้โดยตรงจากตารางที่ ค.3 จึงจำเป็นต้องมีการหาค่าความน่าจะเป็นด้วยการปรับค่าระหว่างจุดทั้งสองเชิงเส้นตรง ดังนี้

กำหนด $\alpha = 0.05$, $H_0: \mu = 500 \text{ ppm}$, $H_a: \mu \neq 500 \text{ ppm}$

$$t_{0.001,4} = 8.610$$

$$t_{0.002,4} = 7.173$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{P-0.001}{0.002-0.001} = \frac{8.610-12.27}{8.610-7.173}$$

$$\text{จะได้} \quad P(t \geq 13.71) = |-0.002| = 0.002$$

P-Value < 0.05 หมายความว่า ความแตกต่างที่เกิดขึ้นมีนัยสำคัญ ปฏิเสธสมมติฐานหลัก โดยที่ผลที่วิเคราะห์ได้มีค่าน้อยกว่าค่าจริง

สำหรับ SG

กำหนด ค่าจริง: $\mu = 8 \text{ ppm}$ (อ้างอิง: Hoed และคณะ, 2008)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{2,277.45}{5} = 0.73$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{0.018}{4}} = \sqrt{0.0045} = 0.07$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0.07}{0.73} \times 100 = 9.27$$

$$t_{cal} = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{SD} = (0.73 - 8) \frac{\sqrt{5}}{0.07} = -232.23$$

$$t_{0.05, \nu=4} = 2.78 \text{ (จากตารางที่ ค-3)}$$

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

P-Value: สำหรับค่า P-Value ที่ $t_{cal} = -232.23$ (กรณีเครื่องหมายติดลบ ค่าที่เปิดจากตารางจะใช้เครื่องหมายลบเหมือนกันหรือไม่คิดเครื่องหมายก็ได้ ให้ทำเป็นค่าสัมบูรณ์ เช่น ค่า $t_{cal} = -232.231$ จะได้ $|-232.23| = 232.23$) นั้นจะไม่สามารถหาได้โดยตรงจากตารางที่ ค.3 จึงจำเป็นต้องมีการหาค่าความน่าจะเป็นด้วยการปรับค่าระหว่างจุดทั้งสองเชิงเส้นตรง ดังนี้

กำหนด $\alpha = 0.05$, $H_0: \mu = 500 \text{ ppm}$, $H_a: \mu \neq 500 \text{ ppm}$

$$t_{0.001, 4} = 8.610$$

$$t_{0.002, 4} = 7.173$$

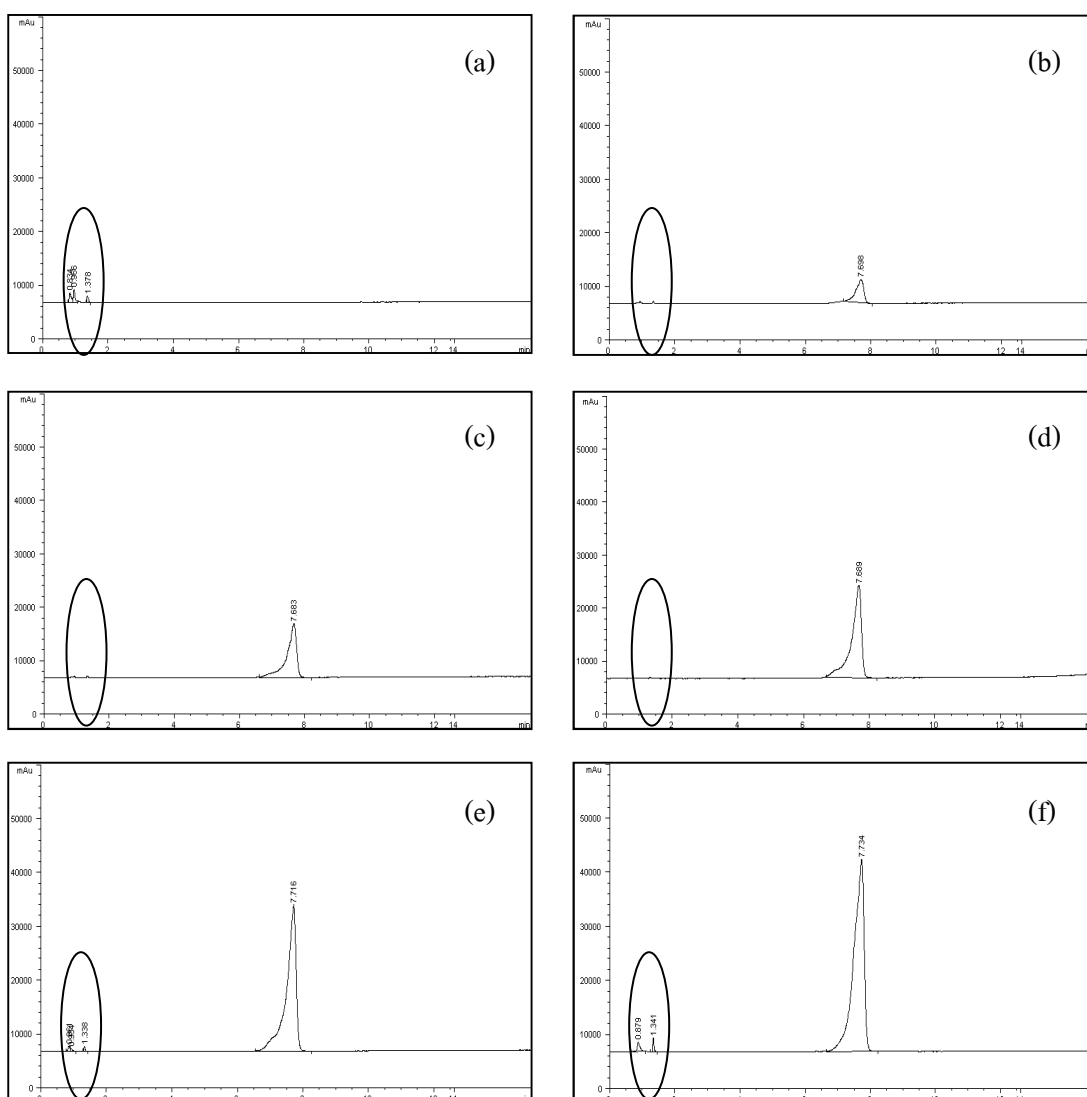
$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{P-0.001}{0.002-0.001} = \frac{8.610-232.23}{8.610-7.173}$$

$$\text{จะได้} \quad P(t \geq 13.71) = |-0.15| = 0.15$$

P-Value > 0.05 หมายความว่า ความแตกต่างที่เกิดขึ้น ไม่มีนัยสำคัญ สามารถยอมรับสมมติฐานหลักได้

ภาคผนวก ข

โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG



ภาพประกอบที่ ข-1 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน SG ที่ความเข้มข้น (a) 0 ppm, (b) 200 ppm, (c) 400 ppm, (d) 600 ppm, (e) 800 ppm และ (f) 1,000 ppm

จากภาพประกอบที่ ฅ-1 แสดงให้เห็นว่า กลุ่มฟิคทางด้านซ้ายมือของโครมาโทแกรม ไม่ได้เป็นสารประกอบของสารมาตรฐาน SG เนื่องจาก เมื่อความเข้มข้นของสารมาตรฐาน SG เพิ่มขึ้น ลักษณะของฟิคดังกล่าวไม่ได้มีขนาดเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่มีขนาดค่อนข้างคงที่ จึงสันนิษฐานว่า กลุ่มฟิคที่เกิดขึ้น เป็นกลุ่มฟิคของสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง เช่น สารละลายอินทรีย์ที่ใช้ละลายตัวอย่างน้ำมัน หรือสารละลายอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายเคลื่อนที่

ภาคผนวก ง

วิธีเลือก SPE

หลักการเลือก SPE หลักการเลือก Sorbent นั้นให้ดูว่าสารที่เราสนใจเป็นพวกที่ละลายน้ำหรือไม่ละลายน้ำ (Hydrophilic หรือ Hydrophobic) ให้เลือก sorbent ที่มี polarity ตรงกับสารที่ต้องการแยก เช่น ถ้ามีสารที่ละลายได้ดีในน้ำเป็นพวกที่มีประจุก็สามารถแตกตัวที่ค่า PH หนึ่ง ตัวอย่างนี้จะใช้ sorbent เป็น ion exchanger โดยใช้ anion สำหรับสารที่มีประจุลบ และ cation สำหรับสารที่มีประจุบวก ตัวอย่างการเลือก cartridge หรือ solvent แสดงดังตารางที่ ง-1

ตารางที่ ง-1 ตารางแนะนำการเลือกใช้ Sep-Park Cartridges (เพอซา และปรีซา, ม.ป.ป.)

Sorbent หรือ Packing Material	คุณสมบัติที่ผิว	การวิเคราะห์ที่ใช้
C ₁₈	Hydrophobic bonded silica	<ul style="list-style-type: none"> -แยกสาร Hydrophobic ออกจาก aqueous -ยา และ metabolite ของยาในเลือด น้ำเหลือง และปัสสาวะ -สารอินทรีย์ปริมาณน้อยในตัวอย่างน้ำ น้ำเสีย -กรดอินทรีย์ ในพวกเครื่องดื่มและไวน์ -Peptide ในตัวอย่างเลือด น้ำเหลือง และของเหลวในร่างกาย
C ₈	Hydrophobic non-polar bonded	<ul style="list-style-type: none"> -แยกสาร Hydrophobic ออกจาก aqueous -ใช้เมื่อต้องการให้สาร retain น้อยลงกว่าแบบ C₁₈ -ยา และ metabolite ของยาในเลือด น้ำเหลือง และปัสสาวะ -Peptide ในตัวอย่างเลือด น้ำเหลือง และของเหลวในร่างกาย

Sorbent หรือ Packing Material	คุณสมบัติที่ผิว	การวิเคราะห์ที่ใช้
Silica	Hydrophilic Polar (Neutral)	<ul style="list-style-type: none"> - แยกสารที่มีความเป็นขั้วต่ำถึงปานกลางออกจากสารละลาย non-aqueous - วิตามิน A, D, E, K - ยาฆ่าแมลง - ไขมันชนิดต่างๆ - สารสกัดจากธรรมชาติ pigment จากพืช - สารอินทรีย์สังเคราะห์
Florisil	Hydrophilic Polar (Slightly basic)	<ul style="list-style-type: none"> - แยกสารละลายที่มี polarity ต่ำถึงปานกลางออกจากสารละลาย non-aqueous - วิตามิน AOAC และ EPA - ตัวอย่างที่มีไขมันสูง - ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช ในอาหารและอาหารสัตว์ - สาร Polychlorinated biphenyls ใน Transformer oil
Alumina A	Hydrophilic Polar (Acidic)	<ul style="list-style-type: none"> - แยกสาร Hydrophilic ออกจากสารละลาย non-aqueous - มีสมบัติเป็น Cation exchanger เล็กน้อย
Alumina N	Hydrophilic Polar (Neutral)	<ul style="list-style-type: none"> - แยกสาร Hydrophilic ออกจากสารละลาย non-aqueous - ยาฆ่าวัชพืช ปิโตรเลียม และน้ำมัน - สารผสมในอาหาร และสารอินทรีย์สังเคราะห์

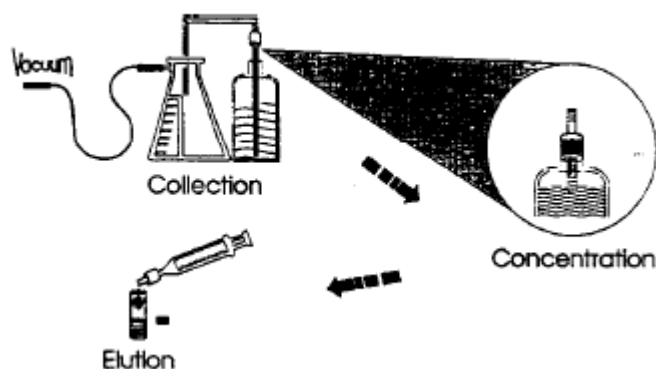
Sorbent หรือ Packing Material	คุณสมบัติที่ผิว	การวิเคราะห์ที่ใช้
Alumina B	Hydrophilic Polar (Basic)	<ul style="list-style-type: none"> -แยกสาร Hydrophilic ออกจากสารละลาย non-aqueous -มีสมบัติเป็น Cation exchange เล็กน้อย -ยาม่าแมลง ยาม่าวัชพืช น้ำเสีย -พวก steroid ต่างๆ
Accell plus CM	Hydrophilic Polar (acidic) Cation exchange	<ul style="list-style-type: none"> -แยกพวก Ion ที่มีประจุบวก ในสารละลาย aqueous หรือ non-aqueous -สกัด โปรตีน เอนไซม์ และ Immunoglobulin ต่างๆ ที่มีสถานะเป็นด่างอ่อน -สารอินทรีย์สังเคราะห์ -แยก Peptide ขนาดต่างๆ
Accell Plus QMA	Hydrophilic Polar (Basic) Anion exchange	<ul style="list-style-type: none"> -แยก Ion ที่มีประจุลบในสารละลาย aqueous หรือ non-aqueous -สกัด โปรตีน เอนไซม์ ที่มีฤทธิ์เป็นกรด และกรดอ่อน -แยก Immunoglobulin ต่างๆ -แยก Peptide ขนาดต่างๆ -แยก pigment ที่มีฤทธิ์เป็นกรดจากไวน์ น้ำผลไม้ อาหาร -แยกสารพวก Phenolic ต่างๆ
Aminopropyl NH ₂	Hydrophilic moderately polar (Slightly basic)	<ul style="list-style-type: none"> -ใช้เป็น weak anion exchanger -ยาและ metabolite ของยา -อุตสาหกรรมปิโตรเลียม และ lube oil -Saccharides -สารพวก Phenol และ pigment พวก Phenolic

Sorbent หรือ Packing Material	คุณสมบัติที่ผิว	การวิเคราะห์ที่ใช้
Diol	Hydrophobic moderately non-polar neutral phase	-วิเคราะห์สารที่ละลายใน aqueous หรือ organic -ธาตุที่มีปริมาณน้อยในน้ำ -ยาปฏิชีวนะในเครื่องสำอาง -แยก Peptide และ โปรตีนต่างๆ
Cyanopropyl CN	Hydrophobic moderately non-polar (Neutral)	-วิเคราะห์สารที่ละลายใน aqueous หรือ organic -ยาและ metabolite ของยา จากน้ำในส่วนต่างๆ ของร่างกาย -metabolite จากเชื้อราและผลิตภัณฑ์จากการหมัก -ยาฆ่าแมลง -Peptide ที่มีโครงสร้างเป็นสาร Hydrophobic

1. หลักการใช้งานทั่วไปของ Sep-Pak Cartridge

- 1.1 การทำความสะอาดตัวอย่าง เป็นวิธีที่ใช้มากที่สุดในการกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการออกจากตัวอย่าง เพื่อเพิ่มความถูกต้องแม่นยำในการคำนวณทางด้านปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งจะใช้ได้ดีกับตัวอย่างที่มีปริมาณน้อย
- 1.2 การเตรียมสารตัวอย่างที่ยุ่งยากซับซ้อน อาทิเช่น ตัวอย่างที่มีโปรตีนสูง ได้แก่ ตัวอย่างประเภทเนื้อเยื่อต่างๆ ซึ่งก่อนที่จะนำตัวอย่างผ่าน sep-pak ต้องมีการปรับสภาพของตัวอย่างให้เหมาะสมเสียก่อน โดยทำให้เนื้อเยื่ออยู่ในรูปของสารละลายโดยการนำไปย่อย เป็นต้น สารที่ได้หลังจากการย่อยมักจะประกอบไปด้วยสารประกอบหลายชนิดที่มีคุณสมบัติต่างกัน ถ้านำมาฉีดเข้าสู่ระบบโดยไม่ผ่าน sep-pak อาจเกิดปัญหาจากการแยกฟิสิกส์ไม่ชัดเจน
- 1.3 การเตรียมสารตัวอย่างที่มีปริมาณต่ำ ได้แก่ ตัวอย่างทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การวิเคราะห์หา polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) ในแหล่งน้ำธรรมชาติ เป็นต้น วิธีนี้ทำโดยนำน้ำตัวอย่างปริมาณมาก (ประมาณ 500-1000 ml) ผ่าน sep-pak โดยใช้ vacuum pump ทำการ pump ด้วยอัตราที่

เหมาะสมเพื่อเก็บตัวอย่างให้อยู่ใน sep-pak หลังจากนั้นจึงทำการชะสารตัวอย่างออกจาก sep-pak



ภาพประกอบที่ ง-1 แสดงขั้นตอนการใช้ Sep-Pak สำหรับสารตัวอย่างปริมาณต่ำ (ที่มา: Baker, 1991)

นอกจากนั้นยังสามารถใช้ sep-pak ในการเตรียมสารตัวอย่างปริมาณต่ำที่มีอยู่ในอากาศในการวิเคราะห์ทางด้านสิ่งแวดล้อมโดยเลือกใช้ sep-pak ที่จำเพาะสำหรับตัวอย่างที่เป็นก๊าซ อาทิเช่น การใช้ sep-pak DNPH สำหรับเตรียมสารจำพวก Aldehyde, Ketone เป็นต้น

ภาคผนวก จ

คุณสมบัติของตัวทำละลาย

ตารางที่ จ-1 แสดงคุณสมบัติของตัวทำละลาย

ตัวทำละลาย	สูตร โครงสร้าง	จุดเดือด (°C)	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)	ความหนาแน่น (g/ml)
Pentane	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	36	1.84	0.626
Cyclopentane	C_5H_{10}	40	1.97	0.751
Hexane	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	69	1.88	0.655
Cyclohexane	C_6H_{12}	81	2.02	0.779
Benzene	C_6H_6	80	2.3	0.879
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	111	2.38	0.867
1,4-Dioxane	$\text{/}-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}\backslash$	101	2.3	1.033
Chloroform	CHCl_3	61	4.81	1.498
Diethyl ether	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	35	4.3	0.713
Dichloromethane (DCM)	CH_2Cl_2	40	9.1	1.327
Tetrahydrofuran (THF)	$\text{/}-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\backslash$	66	7.5	0.886
Ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	77	6.02	0.894
Acetone	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	56	21	0.786
Dimethylformamide (DMF)	$\text{H-C(=O)N(CH}_3)_2$	153	38	0.944
Acetonitrile (MeCN)	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	82	37.5	0.786
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	$\text{CH}_3\text{-S(=O)-CH}_3$	189	46.7	1.092
Formic acid	H-C(=O)OH	101	58	1.210

ตัวทำละลาย	สูตร โครงสร้าง	จุดเดือด (°C)	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)	ความหนาแน่น (g/ml)
<i>n</i> -Butanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	118	18	0.810
Propylene carbonate	C ₄ H ₆ O ₃	240	64.0	1.205
Isopropanol (IPA)	CH ₃ -CH(-OH)-CH ₃	82	18	0.785
<i>n</i> -Propanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	97	20	0.803
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	79	24.55	0.789
Methanol	CH ₃ -OH	65	33	0.791
Acetic acid	CH ₃ -C(=O)OH	118	6.2	1.049
Nitromethane	CH ₃ -NO ₂	100– 103	35.87	1.137
Water	H-O-H	100	80	1.000

(ที่มา: <http://en.wikipedia.org/wiki/Solvent>)

ภาคผนวก ฉ

บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

2013 International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies (2013 AEDCEE)

Proceeding of Abstracts

May 30-31, 2013
 Pullman Bangkok King Power Hotel
 Bangkok, Thailand

Co-Organized by

- Research and Development Institute, Thaksin University, THAILAND
- Universite de Moncton, CANADA
- University of Maryland, USA
- National Research Council of Thailand (NRCT), THAILAND
- Faculty of Science, Thaksin University, THAILAND
- Research Center in Energy and Environment, Thaksin University, THAILAND

Acylated Sterol Glucosides in Palm Oil as a Risk for Biodiesel Production

Jessadajan Kaewchada^{1,*}, Sukritthira Ratanawilai¹ and Chakrit Tongurai¹

¹Chemical Engineering Department, Engineering Faculty, Prince of Songkla University, Thailand

*E-mail address: Jessadajan@hotmail.com

ABSTRACT

Acylated sterol glucosides (ASG) are soluble in vegetable oil and during transesterification process (biodiesel process) ASG can be converted to sterol glucosides (SG). SG is a minor component of the cause of filter plugging problem in vehicles using biodiesel. Amount of ASG and SG in crude palm oil refining process and biodiesel process were investigated. ASG and SG were separated and determined by using technique Solid Phase Extraction (SPE) combined with normal phase High Performance Liquid Chromatography – Evaporative Light Scattering Detector (HPLC-ELSD) in one run. The concentrations of ASG (including SG) depend on the kind of raw materials and the process technology of biodiesel productions.

Keyword: Acylated sterol glucosides, Sterol glucosides, Biodiesel.

INTRODUCTION

Biodiesel is an alternative fuel mainly because it is renewable, biodegradable and environmentally friendly, and also can be manufactured from common feedstocks such as vegetable oils and animal fats. Biodiesel is produced by the transesterification of fats and oils with an alcohol using a base catalyst. [1] The content of insoluble contaminants in biodiesel is a cause of problems in vehicles due to clogging of the engine filters. [2] These problems are connected to the presence of sterol glucosides (SG) even when the levels of SG found in biodiesel were less than 100 mg/kg.

During the transesterification process by using alkaline catalysts. Acylated sterol glucosides (ASG) can be converted into SG due to the ester bond between the glucose and the fatty acid is broken. Therefore, the SG concentration in biodiesel is normally higher than that in the feedstock oils. Both ASG and SG are very high melting compounds. The acylated form melts around 197–200 °C, while

SG require heating to at least 252–254 °C (for sitosteryl glucoside isolated from soybean oil). ASG and SG are naturally present in animal fat and vegetable oils (Fig. 1), as derivatives of sterols. SG is the white solids at ambient temperature. Because of their limited solubility in biodiesel, SG may precipitate depending on their level in the biodiesel and on the temperature of the sample. [3]

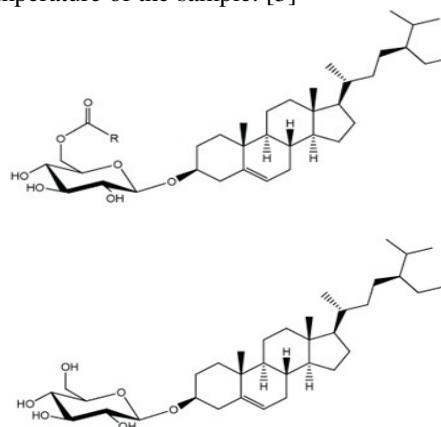


Fig. 1 Structure of (a) acylated sterol Glucosides (ASG) and (b) sterol glucosides (SG)

Solid phase extraction (SPE) on silica cartridge is the novel pre-fractionation techniques used to isolated of ASG and SG from the sample because it short retention time and using less solvent. Solvents used for ASG and SG recovery are polar solvents such as acetone/methanol 9:1 v/v or chloroform/methanol/DI water 2:2:0.1 (v/v/v).

High performance liquid chromatography (HPLC) is a test method to determine the free and total glyceride contents in biodiesel because of advantages such as no derivatization of samples, shorter analysis times, and direct applicability to most biodiesel fuels and all neutral lipid classes.

However, recently HPLC combined with evaporative light scattering detector (ELSD) was applied successfully in the quantification of ASG and SG. The few methods described recently involve the

separation of the ASG and SG from the methyl esters by SPE, followed by HPLC–ELSD.

The early literature (Wang H., *et al.*, 2010) analysis with HPLC-ELSD and a high carbon load reversed phase column - Altech C18-HL (250x4.6 mm i.d., 5 μ m) with guard column (7.5x4.6 mm i.d., 5 μ m) as the stationary phase. Use a binary gradient solvent system. Mobile phase solvents were methylene chloride (Phase A) and methanol (Phase B). The samples were analyzed with a gradient of chloroform/methanol, good separation SG was obtained.

A first objective of this study was to develop and validate analysis method for the detection and quantification of ASG and SG by technique SPE combined with HPLC-ELSD in one run, either in palm oils or biodiesel samples.

MATERIAL AND METHODE

A. Chemical

Crude palm oil and used oil were obtained from Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crop. Faculty of Engineering, Prince of Songkla University. ASG and SG standard (98+ %) were purchased from Matreya. (10 mg, catalog no. 1118 and 25 mg, catalog no. 1117 respectively); Chloroform and Methanol (HPLC grade) were purchased from RCI Labscan Limited. The ASG was dissolved in Chloroform and SG was dissolved in Chloroform/methanol/ DI water 2:2:0.1 v/v. Solid Phase Extraction (SPE) 500 mg, product number 1020240001 from, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

B. Methodology

Crude palm oil refining process including degum and esterification process (deacid) before transesterification process (biodiesel process).

C. Solid Phase Extraction (SPE)

In this experiment the oil sample was passed the 500 mg silica bed cartridge, conditioned with chloroform 2 ml. 1.5 g of oil sample was added in SPE cartridge and washed the uninterested by 2 ml chloroform. For eluting step, acetone/methanol (9:1 v/v) was added and the eluted was collected. The solvent was removed at 120°C. After remove solvent, the sample was adjusted the volume to

1 ml by chloroform before analysis ASG and SG content with HPLC method.

D. HPLC condition [4]

The HPLC system consisted of a sample injector (100 Agilent 1100). The ELSD detector kept at an evaporation temperature of 60°C and (1.0 L/min) for nebulization gas (nitrogen). The HPLC column was a LiChrospher Si 60 (5 μ m, 125 x 4 mm i.d., Merck). The mobile phase was chloroform and methanol/water (95:5, v/v) (Table 1), and the flow rate was 1.0 mL/min. injection volume was 20 μ l.

Table1. Elution program for a binary gradient system

Step	Time (min)	A (%)	B (%)
1	0	99	1
2	15	75	25
3	20	10	90
4	25	10	90
5	30	99	1

Solvents: (A) chloroform; (B) methanol/water (95:5, v/v).

RESULTS AND DISCUSSION

E. HPLC Calibration

The calibration curve of ASG and SG are show in Figure 2. The result show that the experimental data point obtain linear equation of ASG, $y = 1147.8x + 27323$ and linear equation of SG, $y = 875.7x - 13234$, where y is the peak area (mAu*s) and x represents the concentration (ppm). The regression results also show good regression statistics, with a coefficient of correlation (R^2) are 0.998 and 0.988 for ASG and SG respectively.

The ASG and SG concentration in Crude palm oil (CPO) and biodiesel (Methyl ester: ME) from CPO were investigated. The retention time of ASG standard and SG standard peak were 5.025 min and 6.976 min respectively. These peaks are comparable to the results of Sugawara *et al.* [4], which the retention time of ASG and SG standard peaks were about 5 and 8 min respectively.

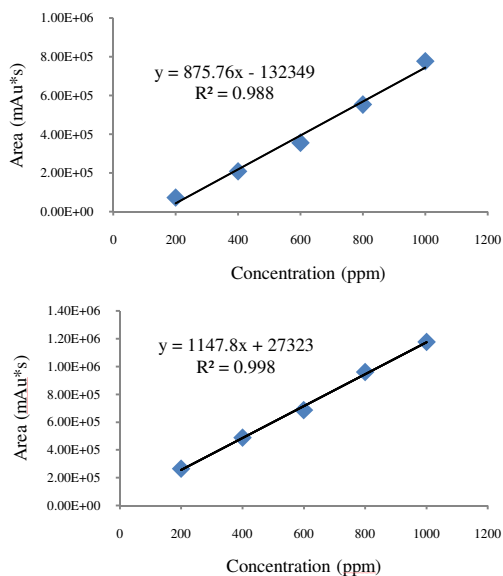


Fig.2 Illustration of (a) ASG and (b) SG calibration data

The ASG and SG concentration in Crude palm oil (CPO) and biodiesel (Methyl ester: ME) from CPO were investigated. The retention time of ASG standard and SG standard peak were 5.025 min and 6.976 min respectively. These peaks are comparable to the results of Sugawara *et al.* [4], which the retention time of ASG and SG standard peaks were about 5 and 8 min respectively.

Figure 5 and 6 show the chromatogram of CPO and biodiesel from CPO respectively. That can be seen the ASG peak. It can be estimated the ASG concentration in CPO and biodiesel samples were 161.35 and 22.76 ppm (Table 2) respectively. The ASG concentration in CPO is comparable to Hoed *et al.* [2], which the result was 173 ppm. However, no SG peak was detected in both of sample. The low SG concentration in biodiesel sample may be cause of SG was removed with drain water in washing step in biodiesel process.

The ASG and SG concentration were showed in Table 2. The ASG content in CPO was decreased after crude palm oil refining process. And ASG concentration in ME from CPO (22.76 ppm) was decreased from CPO deacid (46.9 ppm) because of ASG can be converted into SG after transesterification process.

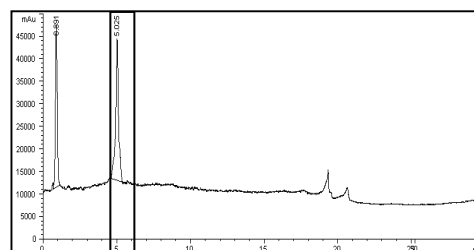


Fig.3 Illustration of HPLC-ELSD chromatogram of ASG standard

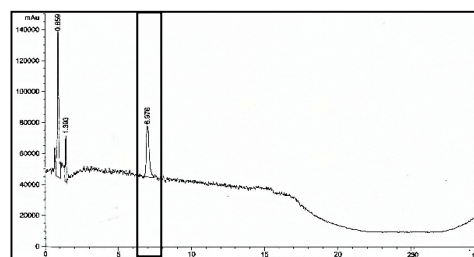


Fig.4 Illustration of HPLC-ELSD chromatogram of SG standard

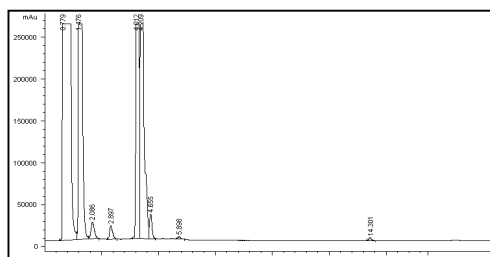


Fig.5 Illustration of HPLC-ELSD chromatogram of CPO

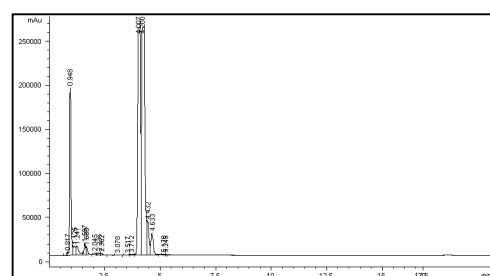


Fig.6 Illustration of HPLC-ELSD chromatogram of biodiesel

Table2. Analysis of ASG and SG content in palm oil and Biodiesel samples

Sample	ASG (ppm)	SG (ppm)
CPO	161.35	nd
CPO degum	198.53	32.69
CPO deacid	46.9	nd
CPO ME	22.76	nd

nd: not detected.

CONCLUSION

The direct pre-sample by technique SPE combine with HPLC-ELSD is a rapid method that can analyze ASG and SG concentration in CPO, CPO refining process and biodiesel process. The limitation of this method is that applicable for the high SG concentration in sample. The SPE step can be studied more strengthen in order to find the analysis interest of lower concentration of SG in sample.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Graduated school of Faculty of Engineering and especially the specialized R&D for alternative energy from palm oil and oil crops, National Science and Technology Development Agency, for their support.

REFERENCES

- [1] Wang, H., Tang, H., Salley, S., & Ng, K. Y. S. (2009). Analysis of Sterol Glycosides in Biodiesel and Biodiesel Precipitates. *J Am Oil Chem Soc*, 87, 215-221.
- [2] Hoed, V.V., Zyaykina N., Grey, W.D., Maes, J., Verhe, R. & Demeestere, K. (2008). Identification and Occurrence of Steryl Glucosides in Palm and Soy Biodiesel. *J Am Oil Chem Soc*, 85, 701-709.
- [3] Lacoste, F., Dejean, F., Griffon, H. & Rouquette, C. (2009). Quantification of free and esterified steryl glucosides in vegetable oils and biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 111, 822-828.
- [4] Sugawara, T. & Miyazawa, T. (1999). Separation and Determination of Glycolipids from Edible Plant Sources by High-Performance Liquid Chromatography and Evaporative Light-Scattering Detection. *Lipids*, 34, 1231-1237.
- [5] Tang, H., Guzman, F., Salley, S.O., Ng, K. Y. S. (2010). Comparing Process Efficiency in Reducing Steryl Glucosides in Biodiesel. *J Am Oil Chem Soc*, 87, 337-345.
- [6] Dunn, R. O. (2009). Effect of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Process in Energy and Combustion Science*, 35, 481-489.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวเจษฎาจารย์ แก้วชะฉา		
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5410120027		
วุฒิการศึกษา			
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา	
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2552	

ทุนที่ได้รับระหว่างการศึกษา

- ทุนผู้ช่วยสอน ปีการศึกษา 2554

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Kaewchada, J., Ratanawilai, S. and Tongural, C. 2013. Acylated Sterol Glucosides in Palm Oil as a Risk for Biodiesel Production. Proceeding of the 2013 International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economics (2013 AEDCEE), Bangkok, Thailand, May 30-31, 2013,