



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเกิดตะกอนขาวที่อุณหภูมิเหนือจุดหมอกในไบโอดีเซล  
White Precipitation above Cloud Point in Biodiesel

รศ.ดร.ดวงกมล ณ रणอง  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

RCH  
๑ 153๗  
2556

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน **137839**  
วันเดือนปี - 6 ค.ศ. 2558

12700587  
b.....  
i.....

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

บทที่	หน้า
สารบัญ	I
สารบัญตาราง	III
สารบัญรูป	IV
บทคัดย่อภาษาไทย	V
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	VI
กิตติกรรมประกาศ	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 คำสำคัญของการวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	7
3.1 สารเคมีและตัวอย่าง	7
3.2 วิธีวิเคราะห์	8
3.3 การดูดซับ	9
3.4 การทดสอบเสถียรภาพ	9
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	10
4.1 องค์ประกอบของตัวอย่าง	10
4.2 การบ่งชี้ชนิดของสิ่งเจือปนในตะกอน	13
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรินกลูโคไซด์กับเสถียรภาพของไบโอดีเซล	18

-+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	20
เอกสารอ้างอิง	21
ภาคผนวก ผลผลิตงานวิจัย	22
ประวัตินักวิจัย	23



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552	4
4.1 อิทธิพลของสิ่งเจือปนต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิต่างๆ	19
4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์กับระยะเวลาที่ทำให้ไบโอดีเซลตกตะกอนเมื่อเก็บไว้ที่ 32 °C โดยเป็นการเปรียบเทียบกรณีไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านและผ่านการดูดซับ	19



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
4.1	โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) SG-STD, (b) P-Cake, (c) Washed-P และ (d) Bag-Res ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)	12
4.2	อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดตะกอน โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) CSP-23 และ (b) CSP-32 ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)	12
4.3 (a)	แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.02 นาที โดยสเปกตรัมด้านบน แสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P	14
4.3 (b)	แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.11 นาที โดยสเปกตรัมด้านบน แสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P	15
4.3 (c)	แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.36 นาที โดยสเปกตรัมด้านบน แสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P	16
4.4	แสดง FT-IR สเปกตรัมของ (a) Washed-P และ (b) SG-STD	17

ชื่อโครงการ การเกิดตะกอนขาวที่อุณหภูมิเหนือจุดหมอกในไบโอดีเซล

แหล่งเงิน เงินรายได้ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล.

ประจำปีงบประมาณ 2556

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี

ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2556

หัวหน้าโครงการ รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง สังกัดสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

### บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน แม้จะมีคุณภาพสูง ก็มีปริมาณของสิ่งเจือปนพวกโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ผ่านตามข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน เมื่อตั้งทิ้งไว้จะเกิดตะกอนขาวขึ้นได้ และตะกอนดังกล่าวส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์เมื่อนำไปใช้งาน งานวิจัยนี้ทำการทดลองเพื่อหาสาเหตุของการเกิดตะกอนขาวดังกล่าว โดยเก็บตัวอย่างตะกอนที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกและอุณหภูมิห้องมาทำการวิเคราะห์เพื่อบ่งชี้ชนิดสารด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID, MS และ FT-IR ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์เป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดตะกอนขาวทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง สารกลุ่มโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ไม่ส่งผลต่อการเกิดตะกอนดังกล่าว นอกจากนี้การศึกษาอิทธิพลของปริมาณของสเตอรอลกลูโคไซด์ที่มีต่อระยะเวลาการเกิดตะกอน ซึ่งทำโดยใช้ไบโอดีเซลที่มีปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ แตกต่างกัน ยังแสดงให้เห็นว่าไบโอดีเซลที่มีสเตอรอลกลูโคไซด์เจือปนอยู่มากมีแนวโน้มตกตะกอนเร็วกว่าไบโอดีเซลที่ไม่มีสเตอรอลกลูโคไซด์เจือปน และการลดปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ลงต่ำกว่า 20 ppm ทำให้ไบโอดีเซลมีเสถียรภาพในการเก็บสูงขึ้นอย่างมาก

คำสำคัญ : ตะกอนขาว, ไบโอดีเซล, จุดหมอก, น้ำมันปาล์ม, สเตอรอลกลูโคไซด์

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 และจากคณะกรรมการส่งเสริมการวิจัยแห่งชาติ ทุนงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556

รศ.ดร.ดวงมล ณ ระนอง



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีการใช้ไบโอดีเซลในรูปพลังงานทดแทนเพื่อลดการพึ่งพาด้านพลังงานจากแหล่งน้ำมันปิโตรเลียมเป็นปริมาณมาก จากข้อมูลในรายงานพลังงานของประเทศฉบับปี 2552 ที่จัดทำโดยกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานพบว่าในปี 2552 ประเทศไทยมีการผลิตไบโอดีเซล (B100) ขึ้นใช้ภายในประเทศสูงถึง 560 ล้านลิตร อย่างไรก็ตามแม้ไบโอดีเซลที่ออกจากระบวนการผลิตจะมีสมบัติผ่านเกณฑ์ตามข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน แต่ก็ไม่สามารถส่งต่อให้ลูกค้าได้ในทันที เพราะเมื่อปล่อยทิ้งไว้จะเกิดตะกอนขาวขึ้นในระหว่างการขนส่ง ระหว่างการผสมเป็นน้ำมันดีเซลผสม และระหว่างรอนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งหากตะกอนมีปริมาณมากจะส่งผลให้ระบบเครื่องยนต์ดีเซลอุดตันได้ โดยตะกอนดังกล่าวมีแนวโน้มเกิดง่ายและมีปริมาณมากเมื่ออุณหภูมิของไบโอดีเซลใกล้เคียงกับอุณหภูมิจุดหมอก

ที่ผ่านมาผู้ผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่ได้แก้ปัญหาโดยใช้ถังพักขนาดใหญ่เพื่อรอการตกตะกอนขาว แล้วดูดเอาเฉพาะด้านบนของถังพักไปขายให้ลูกค้าซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย แต่ทำให้ต้องเก็บสินค้าเป็นปริมาณมากและมีการสูญเสียผลิตภัณฑ์ไปกับตะกอนขาวดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าของแข็งสีขาวที่ไม่ละลายในไบโอดีเซลทำให้เครื่องจักรในกระบวนการผลิตเกิดการอุดตันทำให้ต้องมีการซ่อมบำรุงเป็นระยะ เพื่อให้กระบวนการผลิตทำได้อย่างต่อเนื่องและให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงไม่ก่อให้เกิดผลเสียต่อเครื่องยนต์ของผู้บริโภคจึงต้องพัฒนาเทคโนโลยีในการกำจัดสารที่ทำให้เกิดตะกอนขาวดังกล่าว ซึ่งการพัฒนาเทคโนโลยีดังกล่าวให้มีต้นทุนเหมาะสมจำเป็นต้องทราบว่สารชนิดใดที่เป็นต้นเหตุสำคัญของปัญหาดังกล่าว

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อบ่งชี้ว่าสารกลุ่มใดเป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันซึ่งมีคุณสมบัติผ่านตามเกณฑ์ข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน และศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารดังกล่าวที่มีต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บ

### 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 บ่งชี้ชนิดสารที่เป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซล

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารดังกล่าวที่มีต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลในระหว่างการเก็บ

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ตัวอย่างที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ปาล์มน้ำมันเป็นวัตถุดิบ โดยไบโอดีเซลที่ใช้มีปริมาณสิ่งเจือปนจำพวกกลีเซอรไรด์อยู่ในเกณฑ์ที่กระทรวงพลังงานกำหนด การวิเคราะห์เชิงคุณภาพเพื่อบ่งชี้ชนิดสารในตัวอย่างทำโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟแบบ MS และ FT-IR สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณทำโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID

การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารที่ก่อให้เกิดตะกอนขาว ที่มีต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลในระหว่างการเก็บทำที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกของไบโอดีเซล และอุณหภูมิห้อง

### 1.4 คำสำคัญของการวิจัย

ตะกอนขาว, ไบโอดีเซล, จุดหมอก, น้ำมันปาล์ม, สเตอริลกลูโคไซด์  
white precipitate, biodiesel, cloud point, palm oil, steryl glucosides

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

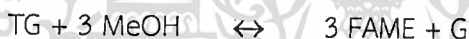
- 1.5.1 ทราบสาเหตุที่แท้จริงของการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลระหว่างการผลิต และระหว่างการเก็บ ซึ่งเป็นข้อมูลพื้นฐานสำคัญที่ใช้ในการพัฒนาเทคโนโลยีในการป้องกันการเกิดตะกอนขาว
- 1.5.2 เมื่อมีการป้องกันการตกตะกอนขาวในการผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรม จะทำให้ไบโอดีเซลและดีเซลผสมในท้องตลาดมีคุณภาพสูง ไม่ส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ของผู้บริโภค
- 1.5.3 เมื่อมีการป้องกันการตกตะกอนขาวในการผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรม จะสามารถใช้ไบโอดีเซลในดีเซลผสมในอัตราส่วนที่สูงขึ้นได้ เป็นผลให้การควบคุมราคาเชื้อเพลิง ราคาปาล์มน้ำมันในตลาดไม่ให้ผันผวนทำได้ง่ายขึ้น เกษตรกรมีรายได้แน่นอนมากขึ้น

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ไบโอดีเซลได้จากการนำน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ซึ่งเป็นสารประเภทไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride; TG) มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) เปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl ester; FAE) ไกลีเซอรอล (glycerol; G) เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยทั่วไปจะใช้เมทานอลหรือเอทานอลเป็นสารคู่ปฏิกิริยา และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้สารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester; FAME) หรือสารประกอบเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid ethyl ester; FAEE) เป็นผลิตภัณฑ์



หลังการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไตรกลีเซอไรด์ ไบโอดีเซลที่ได้จะมีสิ่งเจือปนพวกโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, กลีเซอริน รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย ก่อนนำไปขายจึงต้องทำให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นจนมีปริมาณสิ่งเจือปนต่างๆ ผ่านเกณฑ์มาตรฐานตามตารางที่ 2.1 ซึ่งกำหนดโดยกระทรวงพลังงาน ซึ่งในกระบวนการผลิตโดยทั่วไปจะนำสารผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมาตั้งทิ้งให้เกิดการแยกชั้นของกลีเซอรินกับไบโอดีเซล จากนั้นนำชั้นไบโอดีเซลที่ได้ไปล้างน้ำเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lee และคณะ [1] รายงานว่าตั้งแต่ประมาณปี 2005 เริ่มมีการพบการอุดตัน (filter clogging) ของน้ำมันดีเซลผสม B20 ที่ใช้ในสหรัฐอเมริกาและยุโรป ทั้งนี้ น้ำมันดีเซลผสม B20 นี้ได้จากไบโอดีเซล (B100) ที่ผ่านมาตรฐาน B100 - ASTM D 67512 โดยแนวโน้มการเกิด filter clogging ของน้ำมันดีเซลผสม B20 ไม่สามารถทำนายได้จากคุณสมบัติเกี่ยวกับการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold-flow properties เช่น cloud point, cold filter plugging point) แต่ประเมินได้จาก Filter Blocking Tendency Test (FBT) ตามมาตรฐาน ASTM Method D2068 และยังพบว่า การเกิด filter clogging เกี่ยวข้องกับการมีอยู่ของสารจำพวก steryl glucosides (SGs) และอนุพันธ์ในน้ำมันพืช ตามปกติสารเหล่านี้จะอยู่ในรูป acylated SGs และละลายได้ดีในน้ำมันพืช แต่เมื่อผ่านขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสารเหล่านี้จะเปลี่ยนรูปเป็น non-acylated SGs

บริษัท Archer Daniels Midland Co. (ADM) ตรวจพบการมีอยู่ของ SGs ในตัวอย่างไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมจึงสรุปว่า SGs มีส่วนทำให้สมบัติด้านการไหลของไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมแยลง ทั้งนี้ เพราะ SGs มีจุดหลอมเหลวสูง (240°C) ไม่ละลายในไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสม แต่กระจายอยู่ในไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมในรูปอนุภาคของแข็งขนาดเล็ก (10-15 micron) นอกจากนี้ SGs ปริมาณเล็กน้อย (<100 ppm) ก็ทำให้เกิด cloud-like haze ในไบโอดีเซลได้แม้ที่อุณหภูมิห้อง และ SGs ยังกระตุ้นให้เกิดการรวมตัวหรือตกผลึกของสารเจือปนชนิดอื่นในไบโอดีเซลด้วย เมื่อตั้งไบโอดีเซลที่มี SGs เจือปนทิ้งไว้เป็นเวลานานจึงทำให้เกิดการตกตะกอนที่ก้นภาชนะ

Moreau และคณะ [2] นำตะกอนที่เก็บได้จากส่วนต่างๆ ของอุปกรณ์ในโรงงานผลิตไบโอดีเซล และถึงบรรจระหว่างขั้นตอนในการขนส่ง มาศึกษาสมบัติด้วยเครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง และ mass spectrometry พบว่าตัวอย่างตะกอนเหล่านี้เกือบทุกตัวอย่างมี SGs เป็นองค์ประกอบหลัก (ร้อยละ 68 โดยน้ำหนัก) และมี monoacylglycerols กับ diacylglycerols รวมอยู่ด้วย

Tang และคณะ [3] ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดตะกอนในน้ำมันดีเซลผสม พบว่าปริมาณของตะกอนที่เกิดขึ้นกับ cold soak temperature, cold soak time และร้อยละของไบโอดีเซลที่ใช้ผสม

การศึกษาปรากฏการณ์การเกิดตะกอนดังกล่าวส่วนใหญ่พิจารณาไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองเป็นหลักเนื่องจากสหรัฐอเมริกาและยุโรปใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซล ต่อมาเมื่อ Tang และคณะ [3] ศึกษาปรากฏการณ์ดังกล่าวโดยใช้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากวัตถุดิบต่างชนิดกันจึงพบว่าปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้นกับชนิดของพืชน้ำมันที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลด้วย

ผลการศึกษาสมบัติของตะกอนที่ไม่ละลายในน้ำมันดีเซลผสมหลังผ่านการทำ cold soaking ที่ 4°C ของ Tang และคณะ [4] แสดงว่าตะกอนที่เกิดในน้ำมันดีเซลผสมที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มมีสาเหตุมาจาก monoacylglycerols และปริมาณของตะกอนที่เกิดมีมากกว่าไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลือง แต่ผล

การศึกษาของ Hoed และคณะ [5] และ Bondioli และคณะ [6] แสดงว่าการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันเกิดจาก SGs

จากงานวิจัยข้างต้นทำให้ทราบว่าสาเหตุการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลนอกจากจะขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบแล้วยังขึ้นกับถิ่นกำเนิดของวัตถุดิบ, กระบวนการเตรียมวัตถุดิบ รวมทั้งกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วย



### บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและตัวอย่าง

##### 3.1.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ ได้แก่ sterly glucosides (> 98%) จาก Matreya LLC, heptadecanoic acid methyl ester, *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA; GC derivatization grade), 1, 2, 4-butanetriol, tricaprln, glycerin, monoolein, 1, 3-diolein and triolein จาก Sigma-Aldrich Inc., heptane (AR grade) จาก Fisher Chemical and pyridine (AR grade) จาก RCI Labscan Limited

ตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสาร ได้แก่ hexane, acetone and methanol เกรดการค้า  
ตัวดูดซับที่ใช้ ได้แก่ Magnesol® (D60; The Dallas Group of America)

##### 3.1.2 ตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองเพื่อบ่งชี้สาเหตุของการเกิดตะกอนขาวมี 6 ชนิด ได้แก่ PO-B100, P-Cake, Washed-P, Bag-Res, CSP-23 and CSP-32 โดยมีที่มาและวิธีการเตรียมดังนี้

- PO-B100 คือ ไบโอดีเซลที่ได้จากโรงงานผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันปาล์มและผลพลอยได้จาก การกลั่นน้ำมันปาล์ม เป็นวัตถุดิบ ตั้งอยู่ในประเทศไทย
- P-Cake คือ เค้กที่ได้จากการกรองของผสมกันถึงเก็บไบโอดีเซล ซึ่งของผสมประกอบด้วยไบโอดีเซลและตะกอนที่ไม่ละลายในไบโอดีเซล
- Washed-P คือ สารที่ได้จากการนำ P-Cake มาล้างสิ่งเจือปนออกด้วย hexane, acetone และ methanol
- Bag-Res คือ ของผสมที่เก็บได้จากถุงกรองไบโอดีเซลชั้นสุดท้ายก่อนขึ้นรถบรรทุกน้ำมัน
- CSP-23 คือ ตัวอย่างตะกอนที่เก็บได้ที่ 23 °C จากน้ำมันที่ผ่านการทำ Cold-Soaking ที่ 4 °C นาน 24 ชั่วโมง
- CSP-32 คือ ตัวอย่างตะกอนที่เก็บได้ที่ 32 °C จากน้ำมันที่ผ่านการทำ Cold-Soaking ที่ 4 °C นาน 24 ชั่วโมง

ในการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารเจือปนที่มีต่อระยะเวลาการเกิดตะกอน และเสถียรภาพของไบโอดีเซล จะใช้ตัวอย่างไบโอดีเซลที่มีปริมาณ SG และสารกลุ่มกลีเซอไรด์ต่างกัน ได้แก่ SG(0)-B100, SG(110)-B100, SG(0)-B100L และ SG(110)-B100L โดย “B100L” หมายถึง ไบโอดีเซลที่มีปริมาณของสิ่งเจือปนกลุ่มกลีเซอไรด์มีต่ำ และตัวเลขในเครื่องหมายวงเล็บหลัง SG หมายถึงความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซล หน่วยเป็น ppm

### 3.2 วิธีวิเคราะห์

#### 3.2.1 สารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในไบโอดีเซล ทำโดยใช้วิธีที่กำหนดตามมาตรฐาน EN14103:2003 ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID (GC-17A; Shimadzu) คอลัมน์ที่ใช้ คือ FAME-WAX capillary column (30 m in length, 0.25 mm in internal diameter, 0.25  $\mu$ m in film thickness; Restek) และใช้อิเล็กตรอนเป็นแก๊สพา

#### 3.2.2 สิ่งเจือปนในไบโอดีเซล

การวิเคราะห์ปริมาณสิ่งเจือปนจำพวก กลีเซอริน, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และ สเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล ทำโดยใช้วิธีที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน ASTM D6584 โดยใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID (GC-2010Plus; Shimadzu) คอลัมน์ที่ใช้ คือ ZB-5HT capillary column (20 m in length, 0.32 mm in internal diameter, 0.1  $\mu$ m in film thickness; Phenomenex) และใช้อิเล็กตรอนเป็นแก๊สพา

#### 3.2.3 การบ่งชี้องค์ประกอบโดยแก๊สโครมาโตกราฟแบบ MS

การบ่งชี้ชนิดองค์ประกอบของ Washed-P และสารมาตรฐาน SG (SG-STD) ด้วย MS ทำโดยใช้วิธีที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน ASTM D6584 โดยใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ (6890N; Agilent Technologies) ที่ต่อกับ Mass Spectrometer (5973Network Mass Selective Detector; Agilent Technologies) คอลัมน์ที่ใช้ คือ DB-5 capillary column (30 m in length, 0.25 mm in internal diameter, 0.25  $\mu$ m in film thickness; Phenomenex) และใช้อิเล็กตรอนเป็นแก๊สพา การวิเคราะห์ทำโดยใช้โหมด Electron Impact (EI mode) และสแกนค่า m/z ตั้งแต่ 50 – 500

#### 3.2.4 การบ่งชี้องค์ประกอบโดย FT-IR

การบ่งชี้ชนิดองค์ประกอบของ Washed-P และ SG-STD ด้วยเทคนิค FT-IR ทำโดยใช้เครื่อง FT-IR (IRPrestige-21; Shimadzu) ที่ต่อกับอุปกรณ์เสริมแบบ single reflection attenuated total reflectance

(MIRacle ATR; PIKE Technologies, Inc.) ที่มีหัววัดแบบผลึก ZnSe ทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง ในช่วง  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  ทุก  $4\text{ cm}^{-1}$

### 3.3 การดูดซับ

การดูดซับเพื่อกำจัดสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล ทำโดยนำไบโอดีเซลและตัวดูดซับ Magnesol ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 ml และนำไปเขย่าด้วยความเร็วรอบ 210 rpm ในเครื่องเขย่า (4000ic; IKA) ที่  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างน้ำมันก่อนและหลังการดูดซับเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ด้วยวิธีในหัวข้อ 3.2.2

### 3.4 การทดสอบเสถียรภาพ

ไบโอดีเซลที่มีองค์ประกอบต่างกัน ได้แก่ SG(0)-B100, SG(110)-B100, SG(0)-B100L และ SG(110)-B100L ถูกนำมาทดสอบเสถียรภาพเปรียบเทียบกัน โดยกำหนดอุณหภูมิในการทดสอบคงที่ 3 อุณหภูมิ คือ 20, 23 และ  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$

การทดสอบเสถียรภาพของไบโอดีเซล ทำโดยนำไบโอดีเซลมาใส่ขวด และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นสังเกตการเกิดตะกอนบริเวณก้นขวดทุก 30 นาที และบันทึกเวลาที่เริ่มเห็นตะกอน

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์

#### 4.1 องค์ประกอบของตัวอย่าง

ไบโอดีเซลประกอบด้วยสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAMES) ร้อยละ 98.5 โดยน้ำหนัก และสิ่งเจือปน ได้แก่ กลีเซอริน (G), โมโนกลีเซอไรด์ (MG), ไดกลีเซอไรด์ (DG) และไตรกลีเซอไรด์ (TG) ร้อยละ 0.020, 0.70, 0.18 และ 0.02 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน (ตารางที่ 2.1) ผลการวิเคราะห์ปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์พบว่าความเข้มข้นของสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลมีค่า 110 ppm ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของสเตอรอลกลูโคไซด์กับปริมาณสิ่งเจือปนจำพวกสารประกอบกลีเซอไรด์ จะเห็นว่าสเตอรอลกลูโคไซด์เป็นสิ่งเจือปนที่มีปริมาณน้อยมากในไบโอดีเซล

เนื่องจากผลการศึกษาปรากฏการณ์การเกิดตะกอนขาวที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกในไบโอดีเซลหลายชนิด มักได้ข้อสรุปซึ่งสัมพันธ์กับการมีอยู่ของสิ่งเจือปนจำพวก โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และ สเตอรอลกลูโคไซด์ ซึ่งอาจเป็นเพียงสารกลุ่มเดียวหรือหลายกลุ่มปนกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจะพิจารณาสารทั้ง 4 กลุ่มที่กล่าวมาเป็นหลัก

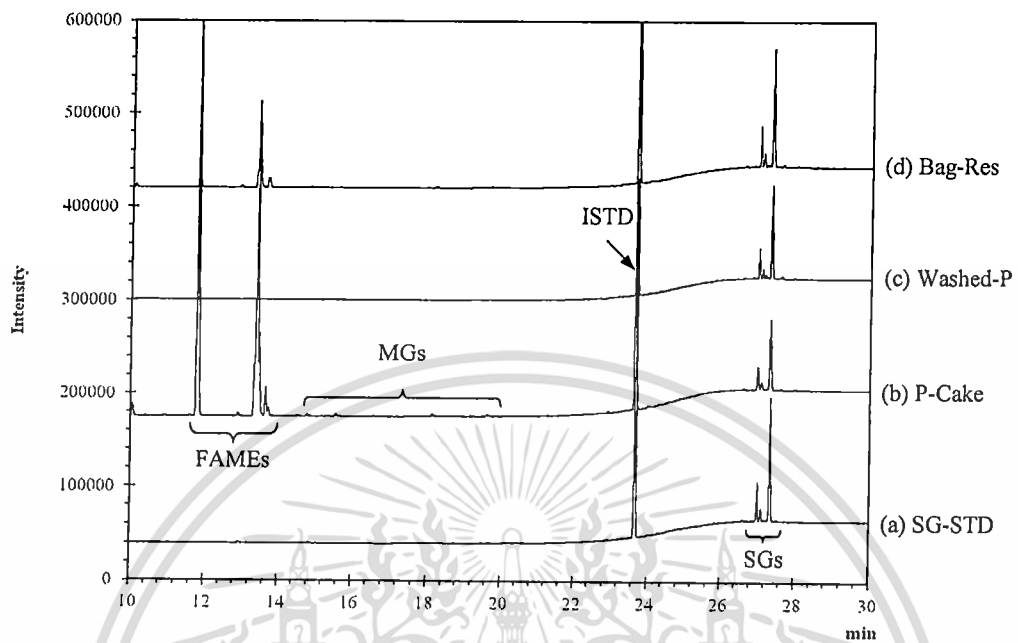
รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD, P-Cake, Washed-P และ Bag-Res ด้วยเครื่องวิเคราะห์ แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID โครมาโตแกรม (a) ของ SG-STD แสดงพีคของสารมาตรฐาน tricaprin ที่เวลา 23.70 นาที และ campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside,  $\beta$ -sitosteryl glucoside ที่เวลา 27.02, 27.11, 27.36 นาที ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาโครมาโตแกรม (b) ของ P-Cake จะพบกลุ่มพีคขนาดใหญ่ 2 กลุ่ม ในช่วงเวลา 11.68 – 13.90 และ 26.94 – 27.44 นาที กลุ่มแรกคือพีคของสารกลุ่ม FAME และกลุ่มที่ 2 เป็นพีคของสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ (campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside,  $\beta$ -sitosteryl glucoside) นอกจากนี้ยังพบพีคขนาดเล็กในช่วง 14.70 – 19.80 นาที ซึ่งเป็นตำแหน่งของสารกลุ่มโมโนกลีเซอไรด์ แต่ไม่พบพีคในช่วงเวลาซึ่งเป็นตำแหน่งของไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ดังนั้นใน P-Cake จึงมีสารที่เป็นองค์ประกอบหลักอยู่ 2 กลุ่ม คือ สเตอรอลกลูโคไซด์ และ FAME ที่ไม่สามารถแยกออกจากตะกอนของแข็งได้ นอกจากนี้ การทำปริมาณวิเคราะห์แสดงว่าใน P-Cake มีสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์อยู่ร้อยละ 13.3 โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาสัดส่วนปริมาณ FAMES ต่อ MG ใน PO-B100 กับสัดส่วนปริมาณ SG ต่อ MG ใน P-Cake สามารถวิเคราะห์ได้ว่าโมโนกลีเซอไรด์ที่ตรวจพบใน P-Cake เป็นองค์ประกอบของเหลวที่ละลายอยู่ใน FAME ไม่ใช่ของแข็ง ดังนั้นสเตอรอลกลูโคไซด์จึงเป็นองค์ประกอบหลักของตะกอนกันถังเก็บไบโอดีเซล

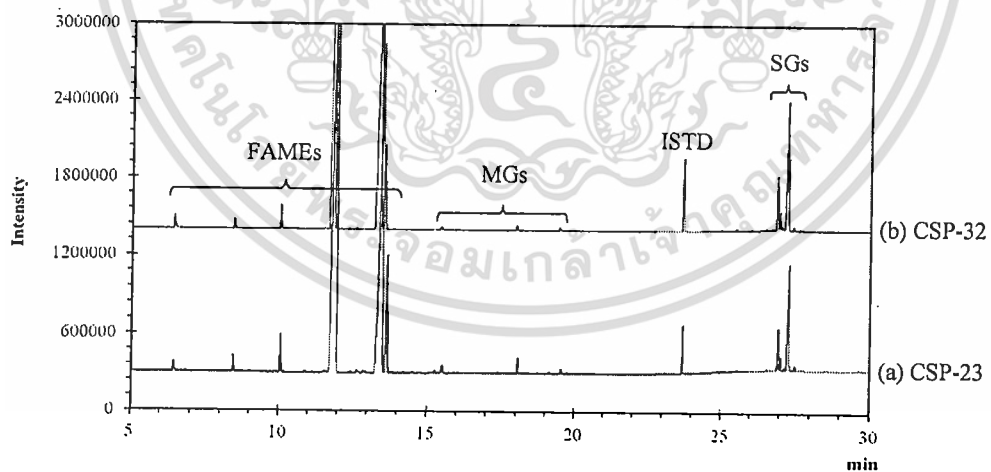
โครมาโตแกรม (c) ของ Washed-P มีลักษณะคล้ายกับโครมาโตแกรม (a) ของ STD-SG คือ มีพีคในช่วงเวลา 26.90 – 27.43 นาที ซึ่งเป็นพีคของสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า Washed-P มีองค์ประกอบ 3 ชนิด คือ campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside และ  $\beta$ -sitosteryl glucoside

โครมาโตแกรม (d) ของ Bag-Res มีลักษณะเด่นเช่นเดียวกับโครมาโตแกรม (b) ของ P-Cake กล่าวคือพบพีคขนาดใหญ่ของสารกลุ่มเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและสเตอรอลกลูโคไซด์ และพีคขนาดเล็กของสารกลุ่มโมนอกลิเซอไรด์ โดยไม่พบพีคของสารกลุ่มไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ผลการทำปริมาณวิเคราะห์พบว่าใน Bag-Res มีสเตอรอลกลูโคไซด์ร้อยละ 48.9 โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์โครมาโตแกรม (d) ทำให้สรุปได้ว่าสารแขวนลอยขนาดเล็กในถังเก็บไบโอดีเซล คือ สารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ ไม่ใช่สารกลุ่มกลีเซอไรด์

รูปที่ 4.2 แสดงโครมาโตแกรมของ CSP-23 และ CSP-32 ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ FID จากโครมาโตแกรมจะเห็นว่าใน CSP-23 และ CSP-32 มีสเตอรอลกลูโคไซด์และสารกลุ่มเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเป็นองค์ประกอบหลัก มีโมนอกลิเซอไรด์เจือปนในปริมาณน้อยมาก และไม่พบสารกลุ่มไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้คล้ายกับกรณีของ P-Cake และ Bag-Res จึงสรุปได้ว่าโมนอกลิเซอไรด์จำนวนน้อยที่ตรวจพบใน CSP-23 และ CSP-32 น่าจะเป็นโมนอกลิเซอไรด์ซึ่งละลายอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ไม่ใช่ส่วนที่เป็นของแข็งในตะกอน ดังนั้นจึงสรุปว่าตะกอนที่เกิดขึ้นในถังเก็บไบโอดีเซลในช่วงอุณหภูมิ 23 – 32 °C เป็นผลมาจากการรวมตัวของสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ และไม่ได้เกิดจากการรวมตัวกันของสารกลุ่มกลีเซอไรด์



รูปที่ 4.1 โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) SG-STD, (b) P-Cake, (c) Washed-P และ (d) Bag-Res ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)



รูปที่ 4.2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดตะกอน โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) CSP-23 และ (b) CSP-32 ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)

## 4.2 การบ่งชี้ชนิดของสิ่งเจือปนในตะกอน

การบ่งชี้ชนิดของสิ่งเจือปนที่ทำให้เกิดการตกตะกอนในไบโอดีเซล ทำโดยวิเคราะห์เปรียบเทียบตะกอนที่ผ่านการล้าง (Washed-P) กับสารมาตรฐานของสเตอรอลกลูโคไซด์ (SG-STD) ด้วยเทคนิค GC-MS และ FT-IR

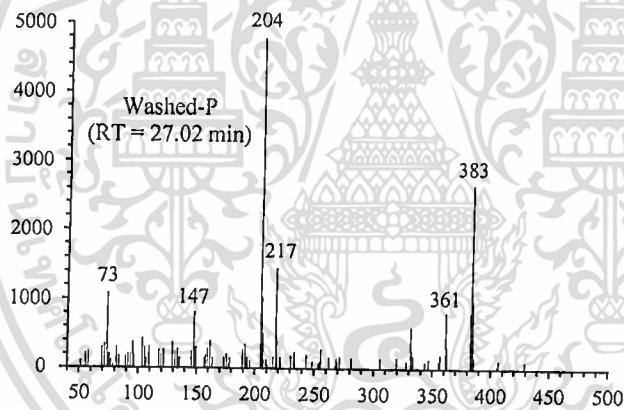
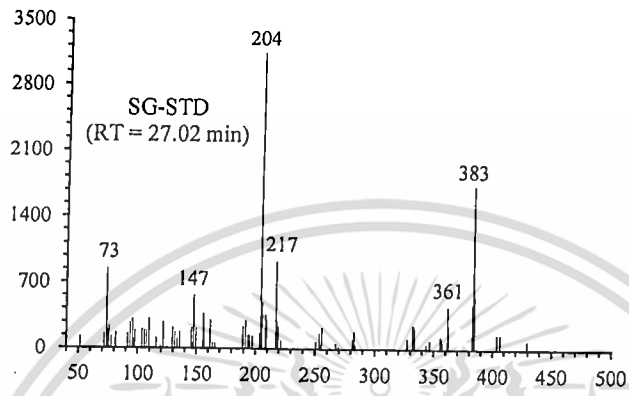
### 4.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย GC-MS

รูปที่ 4.3 (a), (b) และ (c) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.02, 27.11 และ 27.36 นาที ตามลำดับ โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P จะเห็นว่าสเปกตรัมของ SG-STD และ Washed-P มีลักษณะคล้ายกันมาก สามารถสรุปได้ว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน โดย  $m/z$  ratio เท่ากับ 361, 217 และ 147 เป็นอนุพันธ์ tetratrimethylsilyl (TMS) ของ glucose fragment [7, 8] และ  $m/z$  ratio เท่ากับ 383, 395 และ 397 เป็นอนุพันธ์ TMS ของ campesterol, stigmasterol และ  $\beta$ -sitosterol fragment ตามลำดับ [2, 5, 7-8] ซึ่งการพบสเปกตรัมที่ตำแหน่งดังกล่าวในพีคเป็นการบ่งชี้ว่าในตะกอนมี campesterol glucoside, stigmasterol glucoside และ  $\beta$ -sitosterol glucoside เป็นองค์ประกอบ

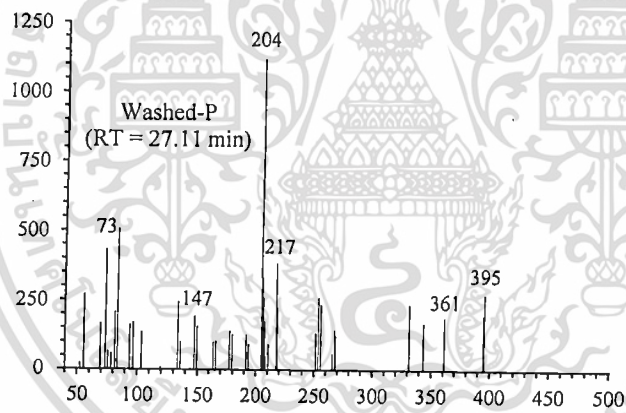
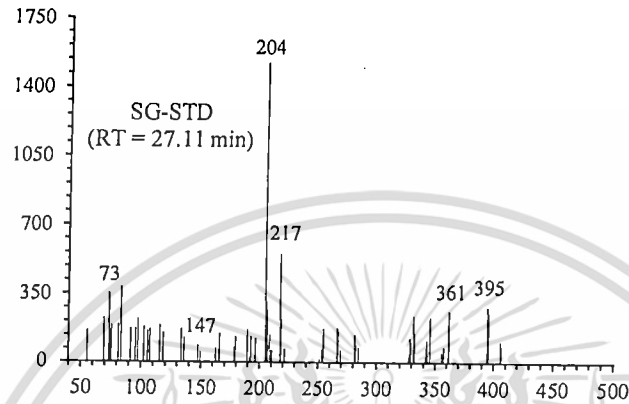
### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR

รูปที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P และ SG-STD ด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งจะเห็นว่าสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ Washed-P และ SG-STD มีลักษณะเด่นคล้ายกันมาก โดยอาศัยข้อมูลการบ่งชี้ตำแหน่งของพีคในผลการวิจัยที่มีผู้รายงานไว้ [3, 4, 6, 9, 10] สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ สเปกตรัมทั้งสองแสดงพีคขนาดใหญ่และกว้างของกลุ่ม OH ที่ตำแหน่ง  $3400\text{ cm}^{-1}$ , การสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของ  $\text{CH}_2$  ที่  $2935$  และ  $2871\text{ cm}^{-1}$ , การสั่นแบบงอของ  $\text{CH}_2$  และ  $\text{CH}_3$  ที่  $1464$ ,  $1446$ ,  $1381$  และ  $1370\text{ cm}^{-1}$  และการสั่นของกลุ่ม C-O ในช่วง  $1185\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  แต่ไม่พบพีคของการสั่นของกลุ่ม C=O ซึ่งแสดงการมีอยู่ของกลุ่มเมทิลเอสเตอร์, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของ Washed-P และ SG-STD มีพันธะเคมีและโครงสร้างเหมือนกัน

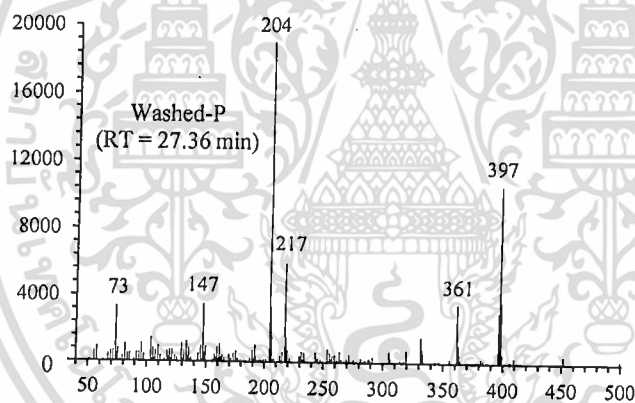
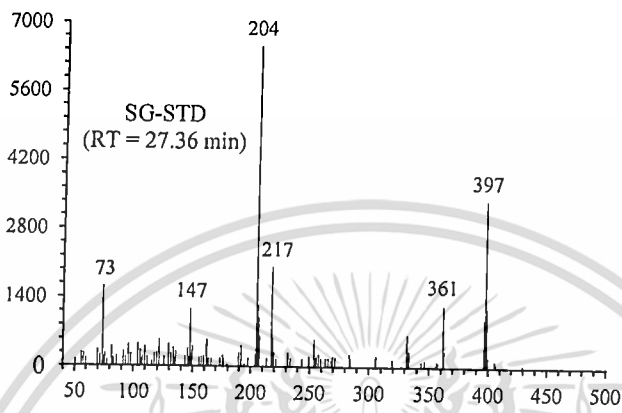
ผลการทดลองในหัวข้อ 4.1 – 4.3 แสดงให้เห็นว่าไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันที่มีคุณภาพผ่านเกณฑ์ตามมาตรฐานในข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน มีสิ่งเจือปนพวกโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ในระดับที่สูงกว่าสิ่งเจือปนพวกสเตอรอลกลูโคไซด์ แต่เนื่องจากองค์ประกอบที่ตรวจพบใน P-Cake, Bag-Res, CSP-32 และ CSP-23 ส่วนใหญ่เป็นสเตอรอลกลูโคไซด์ และมีโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์น้อยมาก จึงสรุปได้ว่าการตกตะกอนในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกและที่อุณหภูมิห้องซึ่งเกิดระหว่างกระบวนการผลิตและการเก็บ มีสาเหตุมาจากสเตอรอลกลูโคไซด์ ไม่ใช่โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์



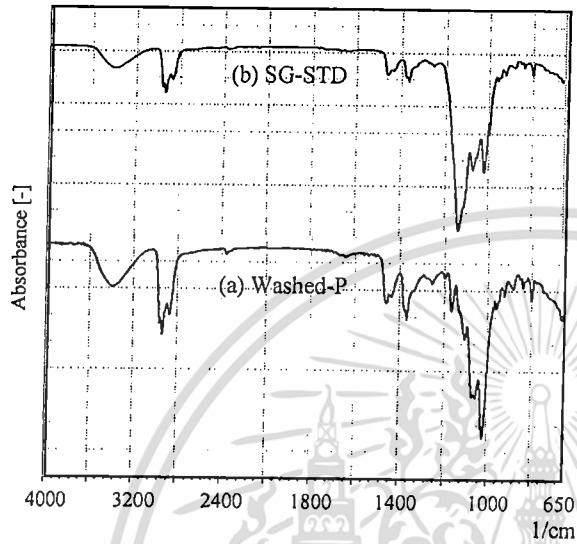
รูปที่ 4.3 (a) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.02 นาที โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P



รูปที่ 4.3 (b) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.11 นาที โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P



รูปที่ 4.3 (c) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 4.1 ที่เวลา 27.36 นาที โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P



รูปที่ 4.4 แสดง FT-IR สเปกตรัมของ (a) Washed-P และ (b) SG-STD

#### 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรินกลูโคไซด์กับเสถียรภาพของไบโอดีเซล

ตารางที่ 1 แสดงอิทธิพลของสิ่งเจือปนจำพวกโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และสเตอรินกลูโคไซด์ ต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิต่างๆ การเก็บไบโอดีเซล SG(110)-B100 และ SG(110)-B100L ซึ่งเป็นไบโอดีเซลที่มีสเตอรินกลูโคไซด์ 110 ppm ไว้ที่อุณหภูมิ 20, 23 and 32 °C จะทำให้เกิดตะกอนขึ้นภายใน 3.5, 4 และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ แต่สำหรับไบโอดีเซลที่ไม่มีสเตอรินกลูโคไซด์ SG(0)-B100 และ SG(0)-B100L จะไม่เกิดตะกอนขึ้นแม้เวลาผ่านไปถึง 24 ชั่วโมง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเกิดตะกอนมีความสัมพันธ์กับการมีอยู่ของสเตอรินกลูโคไซด์ และปริมาณของโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ในช่วงที่ทำการศึกษาไม่ส่งผลต่อการตกตะกอนในไบโอดีเซล ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 4.1 และ 4.2

เนื่องจากอุณหภูมิห้องของประเทศไทย หรืออุณหภูมิในสายการผลิตในโรงงานทั่วไป มีค่าเฉลี่ยมากกว่าหรือเท่ากับ 32 °C จึงทำการทดสอบเสถียรภาพของไบโอดีเซลเมื่อเก็บไว้ที่ 32 °C โดยเปรียบเทียบกรณีไบโอดีเซลที่ได้จากการผลิต (โดยไม่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol: Fresh) และไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol (Treated) ซึ่งมีความเข้มข้นของสเตอรินกลูโคไซด์ 110 และ 20 ppm ตามลำดับ พบว่าได้ผลดังตารางที่ 2 คือไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol จะตกตะกอนขึ้นภายใน 1 วัน แต่ไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol จนมีสเตอรินกลูโคไซด์ 20 ppm จะไม่ตกตะกอนแม้ตั้งทิ้งไว้นานกว่า 60 วัน

ตารางที่ 4.1 อิทธิพลของสิ่งเจือปนต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิต่างๆ

	Minor component				Precipitation time [h]		
	MG [%wt]	DG [%wt]	TG [%wt]	SG [ppm]	20 °C	23 °C	32 °C
SG(0)-B100	0.70	0.18	0.02	0	> 24		
SG(110)-B100				110	3.5	4	10
SG(0)-B100L	0.10	0.00	0.01	0	> 24 h		
SG(110)-B100L				110	3.5	4	10

ตารางที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์กับระยะเวลาที่ทำให้ไบโอดีเซลตกตะกอนเมื่อเก็บไว้ที่ 32 °C โดยเป็นการเปรียบเทียบกรณีไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านและผ่านการดูดซับ

	Unit	Fresh	Treated
SG content	[ppm]	110	20
Precipitation time	[day]	1	> 60

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการทดลองเพื่อศึกษาปรากฏการณ์การเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน ซึ่งมีสิ่งเจือปนพวกโมโนกลีเซอไรด์ไดกลีเซอไรด์ , และไตรกลีเซอไรด์ ในระดับที่ผ่านเกณฑ์ตามข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน พบว่าสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ (campe-, stigma- and  $\beta$ -sitosteryl glucosides) เป็นสาเหตุสำคัญของการตกตะกอนในไบโอดีเซลในระหว่างการเก็บ ทั้งที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอก และที่อุณหภูมิห้อง โดยไบโอดีเซลที่มีสเตอรอลกลูโคไซด์เข้มข้นจะมีเสถียรภาพต่ำ และเกิดตะกอนในระยะเวลาสั้นเมื่อเทียบกับไบโอดีเซลที่มีสเตอรอลกลูโคไซด์ต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าการลดปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ลงเหลือต่ำกว่า 20 ppm จะทำให้ไบโอดีเซลมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิห้องสูงขึ้นอย่างมาก

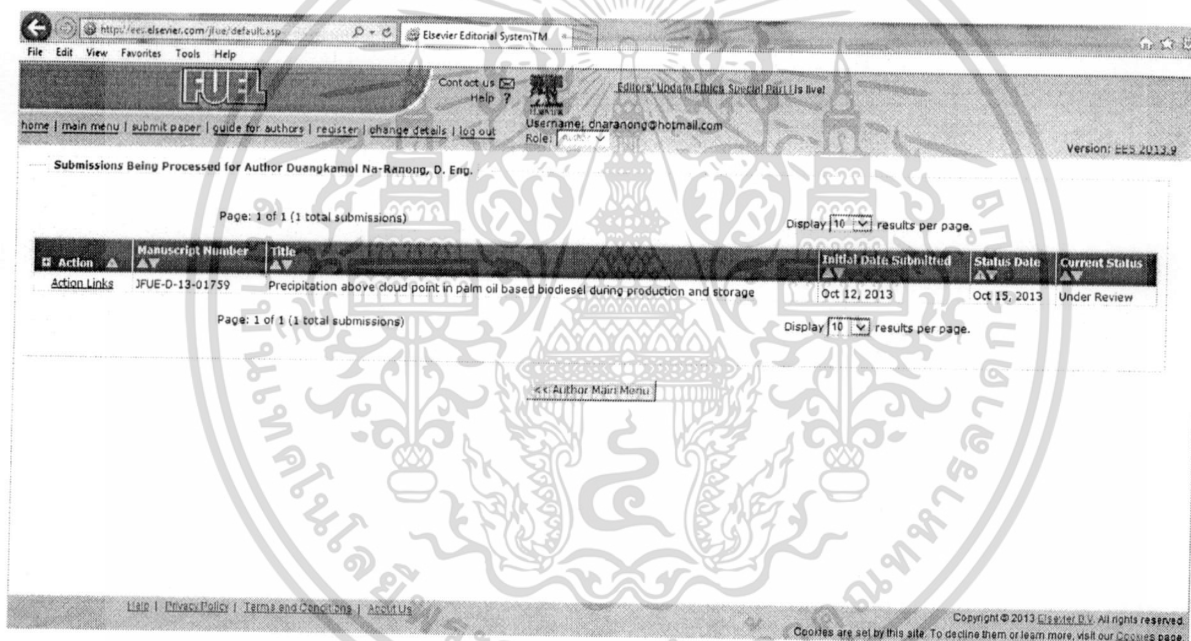


## เอกสารอ้างอิง

- [1] Lee I., Pfalzgraf L.M., Poppe G.B., Powers E., Haines T. (2007) "The role of sterol glucosides on filter plugging", *Biodiesel Magazine*, 4, 105–12.
- [2] Moreau R.A., Scott K.M., Hass M.J. (2008) "The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85, 761–770.
- [3] Tang H.Y., Salley S.O., Ng K.Y.S. (2008) "Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends" *Fuel* 87, 13–14, 3006–3017.
- [4] Tang H.Y., De Guzman R.C., Salley S.O., Ng K.Y.S. (2008) "Formation of insolubles in palm oil-, yellow grease-, and soybean oil-based biodiesel blends after cold soaking at 4 °C", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85, 1173–1182.
- [5] Hoed V. V., Zyaykina N., Greyt W. D., Maes J., Verhé R., Demeestere K. (2008) "Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85, 701–9.
- [6] Bondioli P., Cortesi N., Mariani C. (2008) "Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel" *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 120–6.
- [7] Oliveira L., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Cordeiro N., Torres I. C., Evtuguin D. (2005) "Steryl glucosides from banana plant *Musa acuminata* Colla var cavendish" *Ind. Crops. Prod.*, 22, 187–92.
- [8] Phillips K. M., Ruggio D. M., Ashraf-Khorassani M. (2005) "Analysis of steryl glucosides in foods and dietary supplements by solid-phase extraction and gas chromatography" *J. Food Lipids*, 12, 124–40.
- [9] Wang H, Tang H, Salley S, Ng KYS. Analysis of sterol glycosides in biodiesel and biodiesel precipitates. *J Am Oil Chem Soc* 2010; 87: 215–21.
- [10] Lepage M. Isolation and characterization of an esterified form of steryl glucoside. *J Lipid Res* 1964; 5: 587–92.

ภาคผนวก  
ผลผลิตงานวิจัย

ผลผลิตจากงานวิจัย ได้แก่ บทความวิชาการ เรื่อง Precipitation above cloud point in palm oil based during production and storage ส่งตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ชื่อ Fuel (ฐานข้อมูล ISI) สถานภาพ กำลังพิจารณา



Submissions Being Processed for Author Duangkamol Na-Ranoog, D. Eng.

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
<a href="#">Action Links</a>	JFUE-D-13-01759	Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage	Oct 12, 2013	Oct 15, 2013	Under Review

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

[Author Main Menu](#)

Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. Cookies are set by this site. To decline them or learn more, visit our Cookies page.

## ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาว ดวงกมล ณ ระนอง  
(ภาษาอังกฤษ) Ms. Duangkamol Na Ranong
2. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ระดับ 9
3. สถานที่ทำงาน สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
เลขที่ 1, ซอยฉลองกรุง 1, แขวงลาดกระบัง, เขตลาดกระบัง, กทมฯ 10520  
โทรศัพท์ 02-329-8360-3 ต่อ 169 โทรศัพท์มือถือ 089-761-4283  
โทรสาร 02-329-8360-3 ต่อ 4  
E-mail knduangk@kmitl.ac.th

#### 4. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	ระดับปริญญา	สาขาวิชา	สถาบันการศึกษา
2537	วศ.บ.	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2541	M.Eng.	Chemical Engineering	Tokyo Institute of Technology
2545	D.Eng.	Chemical Engineering	Tokyo Institute of Technology

#### 5. สาขาที่มีความชำนาญพิเศษ

Heterogeneous Catalysis  
Reaction Engineering and Chemical Reactor Design  
Adsorption  
Biomass Utilization  
Process Simulation

#### 6. ประสบการณ์ผลงานวิจัย

##### 6.1 หัวหน้าโครงการ

- โครงการ “การใช้ประโยชน์จากสารเคมีในเปลือกหอยนางรมเพื่อกำจัดโลหะหนักและฟอสเฟตในน้ำเสีย” สกว. ฝ่ายเกษตร

- โครงการ “Production of Useful Chemicals from Heterogeneous Catalytic Reaction of Palm Oil Mill Waste Water” สกว. ฝ่ายอุตสาหกรรม
- โครงการ “Hydrogen Production by Steam Reforming of Bioethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for PEM Fuel Cell Application” MTEC
- โครงการ “Performance of Heterogeneous Catalytic Reactors Under Unsteady Condition” สกว. ฝ่ายวิชาการ

## 6.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

### 6.2.1 แหล่งทุนย้อนหลัง 5 ปี

- Oyster Shells: From Waste to Useful Chemicals, TRF, ก.ย. 2552 – ก.ย. 2553
- 20 L/h-Scale Production of 25%w/w TAPP Solution Using Continuous Reactor, MTEC, มี.ค. 2552 – ก.พ. 2553
- Designment and Development of Machine for Recovery of Thermo-responsive Skim Latex Flocculant, MTEC, มี.ค. 2552 – ก.ค. 2552
- Production of useful chemicals from heterogeneous catalytic reaction of palm oil mill waste water, TRF, มิ.ย. 2550 – มิ.ย. 2552
- Recovery and Processing of Skim Natural Rubber, MTEC, ม.ค. 2550 – ธ.ค. 2550
- Process for Producing High Quality Gasoline from Biomass Wastes, Japan Society for the Promotion of Science: JSPS, พ.ย. 2548 – ต.ค. 2550
- โครงการ “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียด้วยวิธีโซล-เจลสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ” ทุนโครงการวิจัย เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ประจำปีงบประมาณ 2554
- เรื่อง “การปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์เพื่อการลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์” ทุนโครงการวิจัย เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ประจำปีงบประมาณ 2553
- เรื่อง “การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์: จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา” ทุนโครงการวิจัยเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ประจำปีงบประมาณ 2552
- เรื่อง “การไฟโพลีซิลิไซด์เหลือทิ้งทางการเกษตรด้วยกระบวนการแบบต่อเนื่อง” ทุนโครงการวิจัยเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ประจำปีงบประมาณ 2551

- เรื่อง "การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากของเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มเพื่อนำกลับสารเคมีมูลค่าสูง" ทุนโครงการวิจัยเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. ประจำปีงบประมาณ 2550

#### 6.2.2 ผลงานวิจัยย้อนหลัง 5 ปี

##### วารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- Takuya Yoshikawa, Duangkamol Na-Ranong, Teruoki Tago and Takao Masuda, "Oxidative Cracking of Aromatic Compounds Related to Lignin Constituents with Steam Using  $ZrO_2-Al_2O_3-FeO_x$  Catalyst", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 53 (2010) 178-183. (IMF = 0.591)
- Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, Prakob Kitchaiya and Takashi Aida, "Application of Periodic Operation to Kinetic Study of NO-CO Reaction over  $Rh/Al_2O_3$ " *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 275-286. (IMF = 1.707)
- Ratanaporn Yuangsawad, Walirat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong, "Improving of Zr-FeOx catalyst for recovering useful chemicals from palm shell derived bio-oil" *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 13 (2009) 18-23
- Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, Teruoki Tago, and Takao Masuda "Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts" *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25 (2008) 426-430. (IMF = 0.747)
- Piyawat Supphasirongjaroen, Piyasan Praserttham, Joongjai Panpranot, Duangkamol Na-Ranong, Okorn Mekasuwandumrong "Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub> prepared by solvothermal method" *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 622-627. (IMF = 1.707)
- Duangkamol Na-Ranong, Yuichi Saito, Takanori Yotsumoto, Mohammad Kazemeini and Takashi Aida, "A simulated countercurrent moving bed reactor for oxidation of CO at low concentration of  $Pt/Al_2O_3$ " *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159 (2006) 805-808. (IMF = 0.489)

#### การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- Ratiporn Chantayapaibool, Pasinee Saeng-arakul, Nuntaporn Trisinsomboon, Ratanaporn Yuangsawad and Duangkamol Na-Ranong "Synthesis of  $\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$  Nanofibers by Electrospinning Technique" *the 22<sup>nd</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22)*, Maastricht, the Netherlands, Sep, 2012
- D. Na-Ranong, P. Kitchaiya and R. Yuangsawad "Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel by adsorption on an acid treated resin" *the anniversary 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15<sup>th</sup> Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012*, Prague, Czech Republic, Aug, 2012
- D. Na-Ranong and R. Yuangsawad, "Removal of phosphate in wastewater using an oyster shell derived  $\text{CaO}$ " *the anniversary 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15<sup>th</sup> Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012*, Prague, Czech Republic, Aug, 2012
- Preeyaporn Puangkamlai, Ratanaporn Yuangsawad, Duangkamol Na-Ranong, "Preparation of  $\text{CaO}$  Catalysts from Oyster Shell Waste for Transesterification of Palm Oil with Methanol" *The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE)*, Thailand, 2010
- Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong, "The Possibility of the Useful Chemicals Production from Sewage Sludge Derived Oil" *The 2nd Thammasat University International Conference on Chemical, Environmental and Energy Engineering*, Thailand, 2009
- Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong "Catalytic decomposition of model compounds over zirconia supporting iron oxide catalyst" *15th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) in Conjunction with the 22nd Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE) Innovations for Sustainable for Sustainable Future*, Malaysia, 2008
- Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai, Prakob Kitchaiya, Teruoki Tago, and Takao Masuda "Improving of  $\text{Zr-FeOx}$  catalyst for

recovering useful chemicals from palm shell derived bio-oil" *The 1st Thammasat University International Conference on Chemical, Environmental and Energy Engineering*, Thailand, 2008

- Duangkamol Na-Ranong, Ratanporn Yuangsawad, Tago Teruoki, and Masuda Takao "Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts" *The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis*, Korea, 2007

- Makoto Takahashi, Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, Takashi Aida "Effect of cycling period for NO-CO system added oxygen over noble metal catalysts" *Chemical Reaction Engineering XI Green Chemical Reactor Engineering*, Spain, 2007

- Na-Ranong Duangkamol, Yuangsawad Ratanporn, 麓恵理, 舟井啓, 多湖輝興, 増田隆夫 "Recovery of useful chemicals from palm wastes using iron oxide based catalysts" *The 99<sup>th</sup> Symposium on Catalysis*, 28-29 April 2007, Kobe, Japan)

- Makoto Takahashi, Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, and Takashi Aida "Cyclic Concentration Forcing of NO-CO-O<sub>2</sub> Reaction Over Supported Noble Metal Catalysts" *Fifth international conference on Unsteady-State Processes in Catalysis (USPC5)*, Osaka, Japan, 2006

- Takahashi Makoto, Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad and Aida Takashi "Effect of addition of O<sub>2</sub> on behavior of NO-CO reaction over supported noble metal catalysts" *SCEJ 38<sup>th</sup> Autumn Meeting* (Fukuoka, 2006)

- Kimura Kori, Yotsumoto Takanori, Yuangsawad R., Na-Ranong D. and Aida Takashi "Oxidation of H<sub>2</sub>/CO gas mixture over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a simulated moving bed reactor" *SCEJ 38<sup>th</sup> Autumn Meeting* (Fukuoka, 2006)

#### วารสารวิชาการระดับชาติ

- รัตนากร ยวงสวัสดิ์, ชยกร บวรณยศ, สุรางคณา ฉายชวงษ์, ศุภวรรณ นิธิยะ, ดวงกมล ณระนอง "การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดไขมันปาล์มกับเอทานอลโดยซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่ผ่านการปรับสมบัติ" *วิศวกรรมลาดกระบัง ปีที่ 29 ฉบับที่ 3, 2555, 67-72*

- รัตนาภร ขวงสวัสดิ์, วลัยรัตน์ จันทระอัมพร และ ดวงกมล ณ ระนอง “การเตรียมวัสดุดูดซับจากเปลือกหอยนางรมเหลือทิ้งเพื่อใช้กำจัดฟอสเฟตในน้ำเสีย” วิศวกรรมลาดกระบังปีที่ 28 ฉบับที่ 4, 2554, 31-36
  - Walairat Suksamai, Chalida Teerasaksakulchai, Chonlasek Chankanithiran, Santi Wattananusorn and Duangkamol Na-Ranong, "Kinetics Study of Sucrose Inversion Using Ion Exchange Resin as a Catalyst" Ladkrabang Engineering Journal 43 (2552) 43-48
  - ชัยวุฒิ สายแสงธรรม, ดวงกมล ณ ระนอง, สุรพิชญ ลอยกุลนันท์, ฉวีวรรณ คงแก้ว "การพัฒนากระบวนการแบบต่อเนื่องเพื่อนำกลับสารเคมีที่ใช้ในการผลิตน้ำยางชั้นจากยางน้ำยาง" วิศวกรรมลาดกระบัง ปีที่ 26 ฉบับที่ 1, 2552
  - ประมินทร์ ขวัญอน, พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์, ดวงกมล ณ ระนอง "การเตรียมซีโอไลต์ชนิดเอบนตัวรองรับอะลูมินาเมมเบรนเพื่อแยกเอทานอล-น้ำ" วิศวกรรมลาดกระบัง ปีที่ 25 ฉบับที่ 3, 2551, 48-53
  - ดวงกมล ณ ระนอง, ณัฐนิชา ณัฐนรากร, สุชาดา ที่รัก, วิศรุต ใหญ่ยอด, อาภาภรณ์ จันทระปรีกษ์, กันยรัตน์ บัวเกตุ, พัฒนา เอี่ยมวิลาวุฒย์ และพรสวรรค์ กาญจนวณิชย์กุล "การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเพื่อใช้ผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ" วิศวกรรมลาดกระบัง ปีที่ 24, ฉบับที่ 2, 2550
- การประชุมวิชาการระดับชาติ
- ทฤษฎี ไทโยกรรณ์ และ ดวงกมล ณ ระนอง “การศึกษาหากลั่นแบบมีปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างโอเลอินกับเมทานอล” จะนำเสนอในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 23, 17-18 ตุลาคม 2556
  - อรุณโรจน์ สุกกระ, กรณ์มนัส เพชรดี, โฆษิต พันธุ์จินดาวรรณ และ ดวงกมล ณ ระนอง “สเตรอลกลูโคไซด์กับการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน” จะนำเสนอในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 23, 17-18 ตุลาคม 2556
  - อินทิรา ลัดลอย , อรุณโรจน์ สุกกระ และ ดวงกมล ณ ระนอง “การจำลองการดูดซับ สเตอริลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลในหลอดดูดซับแบบเบดบรรจุ” จะนำเสนอในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 23, 17-18 ตุลาคม 2556

• Maneewan Tonpoo, Manita Prasongjareoun, Rattanaporn Yuangsawad and Duangkamol Na-Ranong "Recovery of dl-limonene from used tires by pyrolysis" การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19, กายจนบุรี, 2009

• รัตนากร ยวงสวัสดิ์ และดวงกมล ณ ระนอง "จลนพลศาสตร์ของการสลายตัวขององค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $ZrO_2 \cdot FeO_x$ " การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18, พัทยา, 2008

• กันยรัตน์ บัวเกตุ, เยาวเรศ จันทรโอภากร, ละอองตา ธนชัยวัฒน์ และดวงกมล ณ ระนอง, "อิทธิพลของตัวส่งเสริมต่อการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni/Al_2O_3$  ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ" การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18, พัทยา, 2008

• รัตนากร ยวงสวัสดิ์, ดวงกมล ณ ระนอง "การปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลาปาล์มน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $ZrO_2 \cdot FeO_x$ " การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17, เชียงใหม่, 2007

• รัตนากร ยวงสวัสดิ์, ดวงกมล ณ ระนอง, Takanori Yotsumoto, Kaori Kimura และ Takashi Aida "ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดเคลื่อนที่จำลอง" การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 16, กรุงเทพมหานคร, 2006

#### สิทธิบัตร:

• สิ่งประดิษฐ์ "เครื่องแยกและนำกลับโพลีเมอร์ที่ไวต่อความร้อนแบบต่อเนื่อง" เลขที่คำขอ 0901000967 ผู้ร่วมประดิษฐ์ สุรพิชญ ลอยกุลนันท์, ฉวีวรรณ คงแก้ว, ดวงกมล ณ ระนอง และชัยวุฒิ สายแสงธรรม

• สิ่งประดิษฐ์ "กระบวนการนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์จากน้ำมันชีวภาพ" เลขที่คำขอ 1201004932 ผู้ร่วมประดิษฐ์ ดวงกมล ณ ระนอง, กษมาวรรณ เตารัตน์, ประกอบ กิจไชยา และรัตนากร ยวงสวัสดิ์

## Nomenclature

$W_{SG}$	weight of steryl glucosides ( $\mu\text{g}$ )
$A_{SG}$	area under the peaks of steryl glucosides ( $\mu\text{V s}$ )
$A_{ISTD2}$	area under the peak of tricaprin ( $\mu\text{V s}$ )

customers. In Thailand, even biodiesel producers have included this procedure in their processes and the government also set the goal to commercialize B10, petroleum diesel blending with 10% of PO-B100, over the whole country within 2012, this goal was not successfully implemented. This is resulted from the occurrence of gradual formation of this precipitate. Therefore, the regulation used at present controls the amount of PO-B100 that can be blended with petroleum diesel to be not more than 5%. To overcome this limitation, it is necessary to develop an economical process for preventing this precipitate formation. The main component that causes this problem under Thailand's climate condition has to be clarified to accomplish this goal.

Precipitation in B100 meeting ASTM D 6751 and B20 made from biodiesel meeting ASTM D 6751 has been reported since 2006 in North America, where soybean oil is mainly used as a feedstock for biodiesel production [1]. This precipitation occurs above cloud point (CP) of B100 leading to filter plugging in vehicle engines. Moreover, precipitation occurrence cannot be predicted by cold flow properties of B100 or B20. Archer Daniels Midland Co. (ADM) found that this phenomenon closely related to the presence of steryl glucosides (SG) in biodiesel [1]. Steryl glucosides gradually agglomerated and formed cloud like small particles, due to its low solubility in biodiesel, even in B100 with SG concentration as low as 35 ppm.

Naturally, plant oils contain several types of steryl glucoside (SG) and acylated steryl glucoside (ASG) with different amounts [2]. During transesterification in biodiesel production, ASG is converted to SG. Therefore, the amount of SG in biodiesel increases and may be higher than that of the originated oil. Depending on plant oil, oil refinery process and biodiesel production process, the amount of SG varies from several ppm to several thousands ppm [3,4].

Monoglycerides (MG) and diglycerides (DG) may cause precipitation in biodiesel from other sources such as soybean oil, canola oil and cotton seed oil [5–10]. Moreau et al. [5] analysed the precipitates collected from various equipments in biodiesel supply chain and found that some samples consisted of monoglycerides and diglycerides without steryl glucosides. They claimed that the samples used in their study were likely from soybean oil derived biodiesel. Tang et al. [6] indicated that the precipitate from poultry fat based biodiesel mainly consisted of monoglycerides while the one from cottonseed oil based biodiesel contained both steryl glucosides and monoglycerides.

Some recent studies showed that saturated monoglycerides (SMG) had negative effect on low-temperature performance of biodiesel (i.e. cloud point, final melting temperature and cold soak filtration time) and potentially contributed to the precipitate formation above cloud point in biodiesels from canola oil and soybean oil [7–10]. X-ray powder diffraction and differential scanning calorimetry results showed that phase transformation, from metastable SMG into the more stable but less soluble one, occurred when concentration of SMG was above the eutectic point and the effect on low-temperature performance became more significant [8].

In literature, there are few works focusing on the precipitation in PO-B100 and diesel blends derived from palm oil. Hoed et al. [3] measured the amount of SG in hazy biodiesel produced from refined bleached deodorized palm oil (RBD-PO) and reported that

industrial grade RBD-PO-B100 samples contained SG with the amount varying from 55 to 275 ppm. They also identified the main components of the filter cake obtained from filtering biodiesel in a storage tank and of the washed filter cake using nuclear magnetic resonance and mass spectroscopy techniques. The results indicated that the precipitation related to the presence of SG in biodiesel. Bondioli et al. also identified SG as the main component causing precipitation in biodiesel produced from palm oil [4]. However, Tang et al. found that the precipitate formed in PO-B100 after cold soaking at 4 °C for 24 h consisted of monopalmitin, monosterin and monoolein and concluded that the precipitations in PO-B100 and in diesel blends derived from palm oil was resulted from these monoglycerides, not SG [11].

In commercial biodiesel plants located in Thailand, the precipitation in PO-B100 was found in wide range of temperature. It may gradually occur even at 32 °C which is much higher than the cloud point of PO-B100 ( $CP_{PO-B100} = 17 \pm 1$  °C, [12]). To design an economical process for preventing this precipitation, it is necessary to clarify the compound leading to the precipitation which may not be the same at different regions of temperature. Although there are many works focusing on precipitation above cloud point in biodiesel from different sources in literature, predicting the precipitation in PO-B100 from these published results is difficult. This is because the phenomenon is complicated and sensitively influenced by several factors including composition of fatty acid methyl esters, the presence of other impurities and the temperature range. In addition, biodiesels used in these works had cloud point much lower than the cloud point of PO-B100. No comparative study on the precipitation at different temperatures, near cloud point and higher, was reported for PO-B100 in literature. In this study, the precipitation in PO-B100 meeting EN-14214, similar to the specification regulated in Thailand, has been investigated. The objectives of this work were to identify the compounds causing the precipitation near cloud point and room temperature and to investigate how their concentrations affect the precipitation.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

#### 2.1.1. Samples

To identify the compounds causing the precipitation, PO-B100, P-Cake, Washed-P, Bag-Res, CSP-23 and CSP-32 were characterized. All the samples were obtained from a commercial scale biodiesel production plant in Thailand. Palm oil based biodiesel (PO-B100) was clear light yellowish liquid and was used as received. A mixture of precipitate and biodiesel in the bottom layer of the PO-B100 storage tank was filtered to separate biodiesel from the precipitate. The obtained cake was named as "P-Cake". To remove all biodiesel remained in the cake, P-Cake was washed several times by hexane. Acetone and methanol were also used to wash other polar contaminants that might remain in P-Cake. After washing and subsequent drying at room temperature, the obtained solid was light gray powder and named as "Washed-P". Residue from the filter bag obtained from final filtration step, filtration of the biodiesel pumped from the upper layer of the PO-B100 storage tank through the filter bag before transferring to transportation trucks, was used as received and named as "Bag-Res". Cold-soaking method for

filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  nylon filter and used for the quantitative analysis of SG content.

#### 2.4. Storage stability test

Storage stabilities at 20, 23 and 32 °C of samples, SG(0)-B100, SG(110)-B100, SG(0)-B100L and SG(110)-B100L, were comparatively investigated. Precipitate formation at the bottom of the bottles was observed every 30 min and the time that precipitate appeared was recorded.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Composition of samples

Quantitative analysis using GC-FID revealed that PO-B100 contained FAMES, glycerin, monoglycerides (MG), diglycerides (DG) and triglycerides (TG) with the concentrations of 98.5, 0.020, 0.70, 0.18 and 0.02 mass%, respectively. Composition of fatty acid methyl ester in PO-B100 is presented in Table 1. This result indicated that the quality of PO-B100 was acceptable according to EN-14214 and Thailand's regulation; FAMES  $\geq 96.5$  mass%, glycerin  $\leq 0.020$  mass%, monoglycerides  $\leq 0.80$  mass%, diglycerides  $\leq 0.20$  mass%, triglycerides  $\leq 0.20$  mass%. In addition, PO-B100 also contained SG with the concentration of 110 ppm, which was much less than the concentrations of mono-, di- and triglycerides.

In literature, the precipitation at the temperature near cloud point in various types of biodiesel was considered involving the existence of at least one of SG, mono-, di- and triglycerides

[1,3,4–10]. Therefore, the existence of these compounds will be focused in this study.

Fig. 1 shows the chromatograms of SG-STD, P-Cake, Washed-P and Bag-Res analyzed by GC-FID. In Chromatogram (a), SG-STD, the peak at 23.70 min was attributed to tricaprin (ISTD2) while the peaks at 27.02, 27.11 and 27.36 min were attributed to campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside and  $\beta$ -sitosteryl glucoside, respectively. In Chromatogram (b), P-Cake, two groups of large peaks were observed in the ranges of 11.68–13.90 and 26.94–27.44 min. The first group was attributed to FAMES and the second one was attributed to steryl glucosides: campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside and  $\beta$ -sitosteryl glucoside. Tiny peaks of monoglycerides were also observed in the range of 15.50–18.25 min. Di- and triglycerides were not found in this chromatogram. The result obtained from quantitative analysis of FAMES, MG and SG in PO-B100 and P-Cake is presented in Table 2. P-Cake contained 13.3 mass% of steryl glucosides. FAMES detected mainly in the rest should be the biodiesel that could not be completely removed from P-Cake by filtration. By comparing the relative amounts of FAMES – MG and of SG – MG in PO-B100 and in P-Cake, monoglycerides detected in P-Cake should be the one dissolved in biodiesel remaining in the sample rather than in the precipitate. Therefore, steryl glucosides group compound was considered as the main component causing the precipitation in the storage tank of PO-B100. Similar to Chromatogram (a), there were only three peaks in the range of 26.90–27.43 min appearing in Chromatogram (c), Washed-P. This means that Washed-P consisted of steryl glucosides; campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside and  $\beta$ -sitosteryl glucoside. Characteristic of Chromatogram (d), Bag-Res, was similar to that of Chromatogram (b), P-Cake. FAMES, steryl glucosides and trace amount of monoglycerides were observed without existence of di- and triglycerides. Quantitative analysis revealed that Bag-Res consisted of 48.9 mass% of steryl glucosides. By

Table 1  
Fatty acid methyl ester composition in PO-B100.

Compound		(mass%)
Methyl laurate	12:0	0.86
Methyl myristate	14:0	2.14
Methyl palmitate	16:0	44.85
Methyl palmitoleate	16:1	0.27
Methyl stearate	18:0	5.26
Methyl oleate	18:1	45.64
Methyl linoleate	18:2	0.47
Methyl linolenate	18:3	0.51
Saturated methyl ester	–	53.11
Unsaturated methyl ester	–	46.89

Table 2  
Compositions of PO-B100, P-Cake, Bag-Res, CSP-23 and CSP-32.

	FAME (mass%)	MG (mass%)	SG (mass%)
PO-B100	98.5	0.70	0.011
P-Cake	85.1	0.60	13.3
Bag-Res	50.2	0.36	48.9
CSP-23	91.5	0.62	6.9
CSP-32	85.6	0.59	12.4

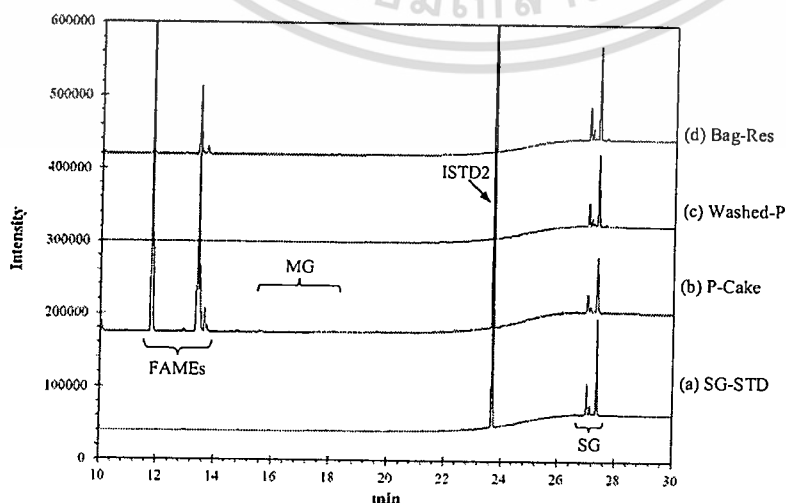


Fig. 1. GC-FID chromatograms of (a) SG-STD, (b) P-Cake, (c) Washed-P and (d) Bag-Res; tricaprin was used as an internal standard. โยชนด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

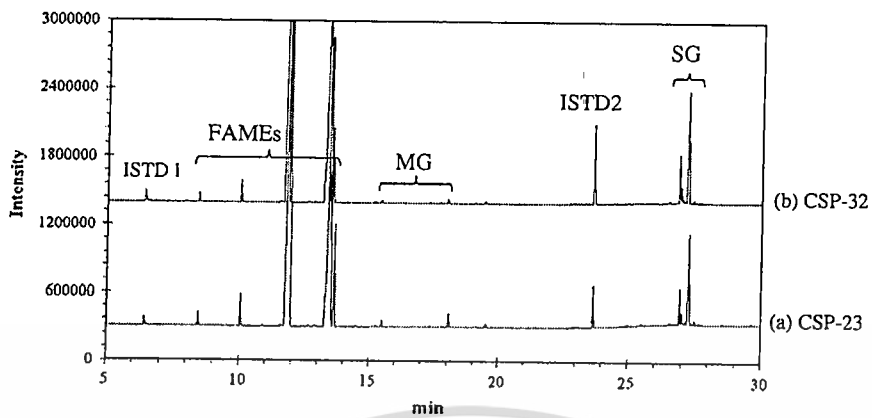


Fig. 2. Effect of temperature on composition of precipitate. GC-FID chromatograms of (a) CSP-23 and (b) CSP-32; tricaprinn was used as an internal standard.

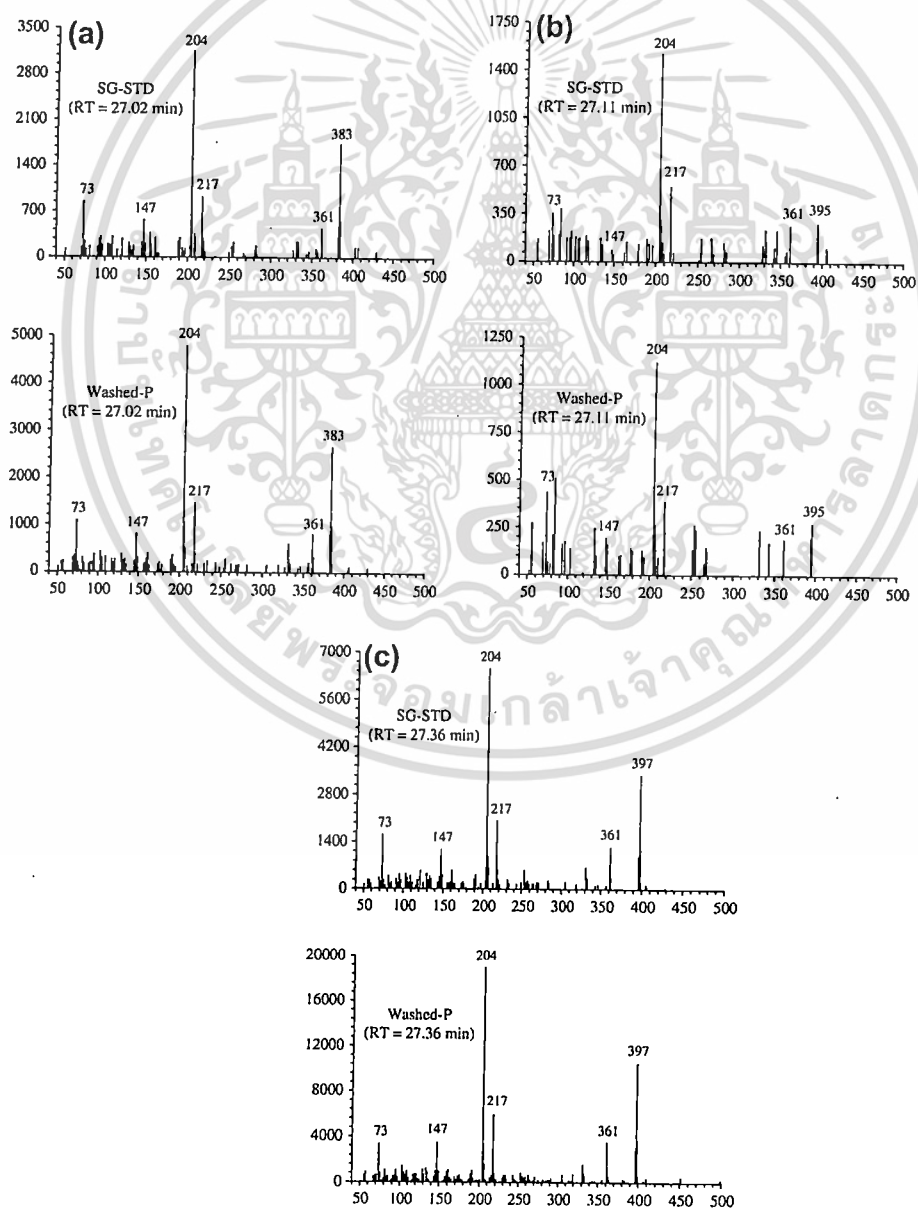


Fig. 3. Mass spectra of the peaks corresponding to retention time (RT) (a) 27.02, (b) 27.11 and (c) 27.36 min. เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของสถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจันทบุรี และใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้