



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลของพืชจากไบโอดีเซล
Recovery of Phytosterols and Derivatives from Biodiesel

รศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง และคณะ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย

จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556-2557

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลของพืชจากไบโอดีเซล
Recovery of Phytosterols and Derivatives from Biodiesel

รศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง และคณะ

12869569

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย
จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556-2557

คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ	การนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลของพืชจากไบโอดีเซล
แหล่งเงินทุน	งบประมาณเงินแผ่นดิน สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ประจำปีงบประมาณ	พ.ศ. 2556-2557
ระยะเวลาทำการวิจัย	4 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2559
หัวหน้าโครงการ	รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง
หน่วยงานต้นสังกัด	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

การตกตะกอนที่อุณหภูมิเหนือจุดหมอกในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันในประเทศไทย เกิดเมื่อไบโอดีเซลความเข้มข้นสเตอรอลสูง การลดความเข้มข้นสเตอรอลให้ต่ำกว่า 20 mg/g จะทำให้ไม่เกิดตะกอนขาวแม้ตั้งไว้เป็นเวลานาน การดูดซับโดยใช้ magnesol (MS), tonsil (TS), bleaching earth (BE) และ diatomaceous earth (DA) สามารถลดความเข้มข้นของสเตอรอลในไบโอดีเซลลงได้ โดยมีประสิทธิภาพเรียงตามลำดับ ดังนี้ $MS > TS \approx BE > DA$ เมทานอล, เอทานอล, ไอโซโพรพานอล, สารผสมเฮกเซน-ไอโซโพรพานอล และอะซีโตน สามารถคายซับสเตอรอลออกจากตัวดูดซับได้ โดยไอโซโพรพานอลมีประสิทธิภาพสูงสุดในกรณี MS, TS และ BE แต่เฮกเซน-ไอโซโพรพานอลมีประสิทธิภาพสูงสุดในกรณี DA

BE สามารถดูดซับและคายซับสเตอรอลได้ดีรองจาก MS แต่สามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูกกว่า MS งานวิจัยนี้จึงเลือก BE เป็นตัวดูดซับในการนำกลับสเตอรอลจากไบโอดีเซล สภาวะที่เหมาะสมในขั้นการดูดซับ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 3 wt%, อุณหภูมิ 70 °C และเวลา 60 นาที ในขั้นการคายซับ ควรใช้ไอโซโพรพานอล และกำหนดสัดส่วนน้ำหนักของตัวทำละลายต่อตัวดูดซับ = 50:1, อุณหภูมิ 40 °C และเวลา 5 นาที

เครื่องนำกลับสเตอรอลแบบต่อเนื่องที่ออกแบบในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย ถังดูดซับ, ถังคายซับ และชุดกรอง สามารถลดปริมาณสเตอรอลในไบโอดีเซลได้จนไม่ทำให้เกิดตะกอนขาวขึ้นในไบโอดีเซล และสามารถนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลจากไบโอดีเซลได้เท่ากับ 6.4% ของปริมาณที่มีอยู่ในไบโอดีเซลเริ่มต้น โดยสภาวะที่เหมาะสมของถังดูดซับคือ space time = 0.5 h, อุณหภูมิ 75 °C และ สภาวะที่เหมาะสมของถังคายซับคือ space time = 10 min, อุณหภูมิ 40 °C

คำสำคัญ: น้ำมันปาล์ม, ไบโอดีเซล, การตกตะกอน, การดูดซับ, การคายซับ, สเตอรอล

ABSTRACT

Precipitation above cloud point occurring in biodiesel produced from oil palm (PO-B100) was caused by of steryl glucosides. Precipitation occurred easily in PO-B100 with high concentration of steryl glucosides (C_{SG}). However, it does not occur in PO-B100 with C_{SG} lower than 20 mg/g. Adsorption using magnesol (MS), tonsil (TS), bleaching earth (BE) and diatomaceous earth (DA) reduced C_{SG} in PO-B100 with efficiencies in the order of $MS > TS \approx BE > DA$. Using methanol, ethanol, isopropanol, mixture of hexane-isopropanol and acetone desorbed steryl glucosides with different efficiencies. In the case of MS, TS and BE, isopropanol showed the highest efficiency in desorbing steryl glucosides while in the case of DA, the mixture of hexane-isopropanol showed the highest efficiency.

Although MS had the highest efficiency in adsorption-desorption of steryl glucosides, BE is much cheaper and abundant comparing to MS. Therefore, BE was selected as an adsorbent in the process of recovering steryl glucosides from PO-B100. The best conditions for adsorption were 3 wt% of adsorbent, 70 °C and operation time of 60 min. On the other hand, desorption should be operated using isopropanol as a solvent at mass ratio of isopropanol to adsorbent = 50:1, 40 °C and operation time of 5 min.

The steryl glucosides recovery system consisting of adsorption tank, desorption tank and filtration equipment was designed in this study. This process was successfully applied to decrease the amount of steryl glucosides in biodiesel and no precipitation occurred in the treated biodiesel. The yield of steryl glucosides obtained from the process was 6.4 % at the operating conditions of space time = 0.5 h and temperature = 75 °C for the adsorption tank and space time = 10 min and temperature = 40 °C for desorption tank.

Keywords: Palm oil, Biodiesel, Precipitation, Adsorption, Desorption, Steryl glucosides

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประเภทเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 และ 2557

ขอขอบคุณ บริษัท พลังงานบริสุทธิ์ จำกัด (มหาชน) และ บริษัท บางจากไบโอฟูเอล จำกัด ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างไบโอดีเซล ตัวอย่างเค้กและตะกอนต่าง ๆ ในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ นักศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี สจล. ได้แก่ นายกรณ์มนัส เพชรดี, นายโมเชิต พันธุ์จินตาวรรณ, น.ส.อรุณโรจน์ สุกกระ, น.ส.อินทิรา ลัดลอย, น.ส.ภัทริน เหลืองเถลิงพงษ์, น.ส.สุทธิรัตน์ คำบุง, น.ส.ธัญยิกา สามิภักดิ์, น.ส.ปรีสชน คณะศิริวงษ์, นายกรกต บุญแก้ว, น.ส.นริศรา อยู่สถิตย์, น.ส.สาวิตรี แก้วใจดี และน.ส.หนึ่งฤทัย ช่วยเรือง สำหรับผลการทดลองในส่วนต่าง ๆ ที่ทำให้งานวิจัยนี้บรรลุวัตถุประสงค์



คณะผู้วิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3. ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4. วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1. ทฤษฎี.....	5
2.1.1. ไบโอดีเซล.....	5
2.1.2. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	6
2.1.3. การผลิตไบโอดีเซล.....	6
2.1.4. การดูดซับ.....	9
2.1.5. การคายซับ.....	10
2.2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.3. เอกสารอ้างอิง.....	13
บทที่ 3 การบ่งชี้สาเหตุของการเกิดตะกอนในไบโอดีเซล.....	14
3.1. วิธีดำเนินการวิจัย.....	14
3.1.1. สารเคมีและตัวอย่าง.....	14
3.1.2. วิธีวิเคราะห์.....	15
3.1.3. การดูดซับ.....	15
3.1.4. การทดสอบเสถียรภาพ.....	16
3.2. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	17
3.2.1. องค์ประกอบของตัวอย่าง.....	17
3.2.2. การบ่งชี้ชนิดของสิ่งเจือปนในตะกอน.....	20
3.2.3. ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์กับเสถียรภาพของไบโอดีเซล.....	24
3.3. สรุป.....	26
3.4. เอกสารอ้างอิง.....	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 การดูดซับสเตอร์ริกโกลโคไซด์ในไบโอดีเซลด้วยตัวดูดซับเกรดการค้า.....	28
4.1. วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
4.1.1. สารเคมีและตัวอย่าง.....	28
4.1.2. การวิเคราะห์สมบัติของตัวดูดซับ.....	31
4.1.3. การทดสอบการดูดซับ.....	31
4.1.4. วิธีวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซล.....	31
4.2. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	32
4.2.1. สมบัติของตัวดูดซับ.....	32
4.2.2. สมบัติของไบโอดีเซล.....	33
4.2.3. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวดูดซับในการดูดซับสเตอร์ริกโกลโคไซด์.....	34
4.2.4. อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ SG.....	36
4.2.5. อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ SG.....	38
4.3. สรุป.....	42
4.4. รายการสัญลักษณ์.....	43
บทที่ 5 การคายซับสเตอร์ริกโกลโคไซด์.....	44
5.1. วิธีดำเนินการวิจัย.....	44
5.1.1. สารเคมีและตัวอย่าง.....	44
5.1.2. วิธีทดลอง.....	44
5.2. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	46
5.2.1. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการคายซับของตัวทำละลายอินทรีย์.....	46
5.2.2. อิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการคายซับ.....	48
5.3. สรุป.....	50
5.4. รายการสัญลักษณ์.....	51
บทที่ 6 การนำกลับสเตอร์ริกโกลโคไซด์จากไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง.....	52
6.1. วิธีดำเนินการวิจัย.....	52
6.1.1. การทดสอบประสิทธิภาพระบบนำกลับสเตอร์ริกโกลโคไซด์โดยใช้ระบบแบบต่อเนื่อง.....	52
6.2. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	55
6.2.1. ประสิทธิภาพเครื่องดูดซับ-คายซับ.....	55
6.2.2. การออกแบบระบบนำกลับสเตอร์ริกโกลโคไซด์แบบต่อเนื่อง.....	57
6.3. สรุป.....	58

บทที่ 7 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	59
บทที่ 8 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย.....	60
ภาคผนวก.....	62
ประวัตินักวิจัย.....	89



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1-1 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552.....	5
2.1-2 แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน.....	6
3.2-1 อิทธิพลของสิ่งเจือปนต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	25
3.2-2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์กับระยะเวลาที่ทำให้ไบโอดีเซลตกตะกอน..... เมื่อเก็บไว้ที่ 32 °C	25
4.1-1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแมกนีซอล (Magnesol D60).....	28
4.1-2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของทอนซิล (tonsel optimum 210 FF).....	29
4.1-3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ Bleaching Earth (super premium grade).....	30
4.2-1 ประสิทธิภาพของตัวดูดซับแต่ละชนิดในการดูดซับ SG.....	34
5.2-1 อิทธิพลของปริมาณ IPA ที่มีต่อประสิทธิภาพในการคายซับ SG ออกจาก BE.....	48
5.2-2 อิทธิพลของอุณหภูมิในการคายซับต่อประสิทธิภาพในการคายซับ SG ออกจาก BE.....	48
5.2-3 อิทธิพลของเวลาในการคายซับต่อประสิทธิภาพในการคายซับ SG ออกจาก BE.....	49
6.1-1 สภาวะในส่วนการดูดซับ.....	54
6.1-2 สภาวะในส่วนการคายซับ.....	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1-1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	8
3.2-1 โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) SG-STD, (b) P-Cake, (c) Washed-P..... และ (d) Bag-Res ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)	19
3.2-2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดตะกอน โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์..... (a) CSP-23 และ (b) CSP-32 ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)	19
3.2-3 (a) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบที่เวลา 27.02 นาที ในโครมาโตแกรมในรูปที่ 3.2-1 (c).....	21
3.2-3 (b) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบที่เวลา 27.11 นาที ในโครมาโตแกรมในรูปที่ 3.2-1 (c).....	22
3.2-3 (c) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบที่เวลา 27.36 นาที ในโครมาโตแกรมในรูปที่ 3.2-1 (c).....	23
3.2-4 แสดง FT-IR สเปกตรัมของ (a) Washed-P และ (b) SG-STD.....	24
4.2-1 ลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA.....	32
4.2-2 โครมาโตแกรมของไบโอดีเซลเกรดการค้าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID.....	33
4.2-3 ร้อยละการลดลงของ (■) โมโนกลีเซอไรด์, (■) ไดกลีเซอไรด์ และ (■) ไตรกลีเซอไรด์..... ในไบโอดีเซลเทียบกับ (■) SG	35
4.2-4 ร้อยละการเลือกดูดซับ SG ในไบโอดีเซล.....	35
4.2-5 อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ SG..... ของ (■) MS, (■) TS, (■) BE และ (■) DA	37
4.2-6 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวดูดซับ (■) MS, (■) TS, (■) BE, (■) DA.....	39
4.2-7 ร้อยละการลดลงของ (■) MG, (■) DG, (■) TG, (■) SG หลังผ่านการดูดซับ..... ด้วย (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA	40
4.2-8 ร้อยละการเลือกดูดซับ SG จากการดูดซับด้วย (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA.....	41
5.2-1 ปริมาณ SG ที่คายซับในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ในกรณีตัวดูดซับ..... (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA	47
6.1-1 ระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง.....	53
6.1-2 ระบบคายซับแบบต่อเนื่อง.....	53
6.2-1 ประสิทธิภาพของถังดูดซับแบบต่อเนื่องที่ $\tau = 0.5, 1, 2$ และ $3 h$	56

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันภาครัฐมีนโยบายสนับสนุนการจัดตั้งโรงงานผลิตไบโอดีเซลทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กเพื่อรองรับความต้องการด้านพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น ทำให้ปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตและใช้งานในประเทศเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องมาโดยตลอด รายงานสถานการณ์พลังงานของประเทศไทยฉบับปี 2552 ที่จัดทำโดยกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานรายงานว่าในปี 2552 ประเทศไทยมีการผลิตไบโอดีเซล (B100) ขึ้นใช้ภายในประเทศสูงถึง 560 ล้านลิตร ทั้งนี้เพื่อลดการพึ่งพาด้านพลังงานจากแหล่งน้ำมันปิโตรเลียม จึงเป็นที่แน่นอนว่าปริมาณการผลิตและใช้ไบโอดีเซลในประเทศจะเพิ่มขึ้นเป็นลำดับตามสัดส่วนการพัฒนาด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมของประเทศ อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญของการส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทน คือ ไบโอดีเซลมีต้นทุนการผลิตสูงกว่าน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม ดังนั้นแต่ละปีภาครัฐจึงต้องเสียเงินในการอุดหนุนผู้ผลิตไบโอดีเซลเป็นจำนวนมหาศาล

ที่ผ่านมาการใช้ไบโอดีเซลยังมีปัญหาด้านคุณภาพ โดยเมื่อนำไบโอดีเซลมาตั้งทิ้งไว้จะเกิดตะกอนขึ้น โดยจะเริ่มเกิดจนเห็นชัดเจนภายใน 3-4 วัน และมีปริมาณเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อยังไม่ได้นำไปใช้ และเมื่อนำไบโอดีเซลที่มีอาจเกิดตะกอนได้ไปใช้กับเครื่องยนต์ในรูปของ B100 หรือไบโอดีเซลผสม (B2 - B20) ในระยะยาวจะทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ขึ้นได้ ไบโอดีเซลหรือไบโอดีเซลผสมจึงไม่ได้รับความนิยมจากผู้ใช้เครื่องยนต์ดีเซลเท่าที่ควร นอกจากนี้ยังพบว่าตะกอนที่มีลักษณะคล้ายกันยังเกิดขึ้นและสะสมในกระบวนการผลิต (downstream process) ทำให้เกิดการอุดตันในระบบท่อ ปั๊ม และเครื่องจักรในโรงงานผลิตไบโอดีเซลด้วย จากการศึกษาผลการวิจัยในต่างประเทศที่ศึกษาเกี่ยวกับการเกิดตะกอนในไบโอดีเซลพบว่าตะกอนดังกล่าวเกิดจากสิ่งเจือปนจำพวกสเตอรอลกลูโคไซด์, โมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์ ซึ่งแตกต่างกันตามวัตถุดิบหรือน้ำมันพืชที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล, กระบวนการเตรียมวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล รวมทั้งกระบวนการและสภาวะที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

ที่ผ่านมาโรงงานผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ปาล์มน้ำมันเป็นวัตถุดิบในประเทศไทยหลายแห่งก็ประสบปัญหาการเกิดตะกอนในลักษณะดังกล่าวเช่นกัน แต่ยังไม่มียานวิจัยที่ทำการศึกษาค้นคว้าการตกตะกอนขาวในกรณีของไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันเพื่อบ่งชี้ว่าตะกอนดังกล่าวมีสาเหตุมาจากสารกลุ่มใด งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์แรก คือ การบ่งชี้ชนิดของสารที่เป็นสาเหตุของการเกิดตะกอนในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน วัตถุประสงค์ถัดมา คือ เพื่อพัฒนากระบวนการปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซลไม่ให้เกิดตะกอนขาวที่สามารถใช้เป็นแนวทางในการนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลของพืชจากไบโอดีเซลได้ โดยกระบวนการนำกลับที่พิจารณาในงานวิจัยนี้จะใช้หลักการดูดซับ-คายซับเพื่อให้ได้สารกลุ่มสเตอรอลที่มีคุณค่า ราคาแพง และสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตยาและอาหารเสริมสุขภาพได้ ทั้งนี้เมื่อพิจารณากำลั้งการผลิตไบโอดีเซลในประเทศในปัจจุบันและที่จะเพิ่มขึ้นในอนาคตสามารถกล่าวได้ว่ากระบวนการที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้เพื่อนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลของพืชจากไบโอดีเซลน่าจะเป็นกระบวนการสำคัญในการผลิตสารกลุ่มสเตอรอลในอนาคต

1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1. บ่งชี้ชนิดสารที่เป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซล
- 1.2.2. กำหนดชนิดตัวดูดซับและชนิดตัวทำละลายที่เหมาะสมในการดูดซับและคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซล
- 1.2.3. ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรปฏิบัติงาน (ได้แก่ อุณหภูมิ, ปริมาณตัวดูดซับ และเวลา) ที่มีต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ
- 1.2.4. ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรปฏิบัติงาน (ได้แก่ อุณหภูมิ, ปริมาณตัวทำละลาย และเวลา) ที่มีต่อประสิทธิภาพของการคายซับ
- 1.2.5. ออกแบบและสร้างเครื่องต้นแบบสำหรับนำกลับสเตอรอลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซล

1.3. ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้นำไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน (B100-P) ที่ได้จากโรงงานผลิตไบโอดีเซลในประเทศ และตะกอนขุ่นขาวที่เกิดขึ้นได้ด้วยวิธีต่าง ๆ มาศึกษาชนิดและปริมาณองค์ประกอบเพื่อหาสาเหตุของการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซล จากนั้นทำการทดลองการดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลและการคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ออกจากตัวดูดซับโดยใช้ชุดทดลองแบบกะขนาดเล็กเพื่อเก็บข้อมูลพื้นฐานที่จำเป็นในการออกแบบเครื่องนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลจากไบโอดีเซลที่ใช้หลักการดูดซับ-คายซับ สำหรับตัวดูดซับเกรดการค้าที่นำมาพิจารณาเปรียบเทียบประสิทธิภาพกันมี 4 ชนิด ได้แก่ magensol (MS), tonsil (TS), bleaching earth (BE) และ diatomaceous earth (DA) ในขั้นการคายซับจะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในการแยกสเตอรอลกลูโคไซด์ออกจากตัวดูดซับ โดยตัวทำละลายอินทรีย์ที่พิจารณามี 5 ชนิด ได้แก่ เมทานอล, เอทานอล, โพรพานอล, โพรพานอลผสมเฮกเซน และอะซีโตน

เมื่อทราบชนิดตัวดูดซับที่สามารถดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์ได้และตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีแนวโน้มที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับกระบวนการได้ จะนำตัวดูดซับและตัวทำละลายนั้นมาพิจารณาอิทธิพลของตัวแปรปฏิบัติงานที่มีต่อประสิทธิภาพในการดูดซับและประสิทธิภาพในการคายซับ โดยตัวแปรปฏิบัติงานในขั้นการดูดซับจะพิจารณา อุณหภูมิ, ปริมาณตัวดูดซับ และเวลา และในขั้นการคายซับจะพิจารณาอุณหภูมิ, ปริมาณตัวทำละลาย และเวลา

ไบโอดีเซลก่อนและหลังการปรับปรุงคุณสมบัติจะถูกนำมาวิเคราะห์ปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID ไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติจะถูกนำมาตั้งทิ้งไว้ 5, 10, 20 วัน เพื่อศึกษาเสถียรภาพและลักษณะการเกิดตะกอน สำหรับสารกลุ่มสเตอรอลที่แยกได้จากการคายซับด้วยตัวทำละลายจะถูกนำมาทำปริมาณวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์กลุ่มต่าง ๆ ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID

1.4. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อออกแบบกระบวนการในการปรับปรุงเสถียรภาพไบโอดีเซลที่สามารถนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลของพืชจากไบโอดีเซลได้ด้วยโดยอาศัยหลักการดูดซับ-คายซับ แบ่งเป็นการหาสาเหตุของการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซล, การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับและการคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์โดยใช้ระบบแบบกะเพื่อกำหนดชนิดของตัวดูดซับและชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการคายซับ และการออกแบบและการประเมินประสิทธิภาพของระบบแบบต่อเนื่อง

1.4.1 การบ่งชี้สาเหตุของการเกิดตะกอนในไบโอดีเซล

นำตัวอย่างไบโอดีเซลและตะกอนที่เก็บได้ด้วยวิธีต่างๆ มาวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณขององค์ประกอบ จากนั้นทำการดูดซับเพื่อลดปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล และนำไบโอดีเซลที่มีปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ต่างกันไปทดสอบเสถียรภาพเพื่อพิจารณาอิทธิพลของการมีอยู่ของสเตอรอลกลูโคไซด์ต่อการเกิดตะกอน

1.4.2 การดูดซับ

นำตัวอย่างไบโอดีเซล (B100-P) มาทำการดูดซับในชุดทดลองแบบกะ โดยใช้ตัวดูดซับเกรดการค้า 4 ชนิด ได้แก่ Magnesol (MS), Tonsil (TS), Bleaching Earth (BE) และ Diatomaceous Earth (DE) ปรับอัตราส่วนน้ำหนักของตัวดูดซับกับไบโอดีเซล, อุณหภูมิในการดูดซับ และเก็บตัวอย่างไบโอดีเซลที่ผ่านการดูดซับที่เวลาต่างๆ ไปวัดปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ที่เหลือ และสังเกตการตกตะกอนหลังตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 5, 10 และ 20 วัน

ปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ก่อนและหลังการดูดซับจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID

1.4.3 การคายซับ

นำตัวดูดซับที่ดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์จนอิ่มตัวมาทำการคายซับในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยใช้ชุดทดลองแบบกะ ปรับสัดส่วนน้ำหนักของตัวทำละลายกับตัวดูดซับ, อุณหภูมิในการคายซับ และเก็บตัวอย่างตัวทำละลายอินทรีย์ที่ได้หลังการคายซับที่เวลาต่างๆ ไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณขององค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID

1.4.4. การออกแบบและการประเมินประสิทธิภาพของระบบแบบต่อเนื่อง

กำหนดขนาดของเครื่องต้นแบบให้สามารถรองรับอัตราการป้อนไบโอดีเซลได้ 5 ลิตรต่อชั่วโมง ทำการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของต้นแบบภายใต้สภาวะการปฏิบัติงานต่างๆ เพื่อกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการปฏิบัติงาน โดยติดตามตรวจสอบคุณภาพของไบโอดีเซลหลังการปรับปรุงคุณสมบัติ ตรวจสอบวัดปริมาณและองค์ประกอบของสารกลุ่มสเตอรอลที่นำกลับได้

1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1. องค์ความรู้เกี่ยวกับการดูดซับและคายซับสารกลุ่มสเตอรอลจากไบโอดีเซล ที่เผยแพร่ในวารสารวิชาการและงานประชุมวิชาการเป็นประโยชน์ต่อนักวิจัย นักวิชาการ นิสิต นักศึกษา ในหน่วยงานราชการและบริษัทเอกชน สามารถนำไปพัฒนาต่อยอดเพื่อออกแบบและปรับปรุงหน่วยแยกสเตอรอลจากไบโอดีเซลให้มีประสิทธิภาพสูงและเหมาะสมสำหรับไบโอดีเซลที่ผลิตได้แต่ละแห่งในประเทศไทย
- 1.5.2. ผู้ผลิตไบโอดีเซลมีเทคโนโลยีที่เหมาะสม คุ่มค่าในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล
- 1.5.3. สารกลุ่มสเตอรอลที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอาหารและยาได้
- 1.5.4. ผู้บริโภคมีความเชื่อมั่นในการใช้ไบโอดีเซลและไบโอดีเซลผสมทำให้นโยบายส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนประสบผลสำเร็จ
- 1.5.5. นักศึกษาระดับปริญญาตรีที่เข้าร่วมโครงการมีความรู้เกี่ยวกับกระบวนการดูดซับ-คายซับ ที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมหลายประเภทจึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาบุคลากรเข้าสู่ภาคอุตสาหกรรมของประเทศ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. ทฤษฎี

2.1.1. ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซลเป็นสารประกอบอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl ester) ผลิตได้จากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และน้ำมันพืชใช้แล้ว ปัจจุบันไบโอดีเซลถูกนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกทดแทนการใช้ น้ำมันที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม โดยไบโอดีเซลที่นำมาใช้ในเครื่องยนต์ต้องมีลักษณะและคุณภาพ เป็นไปตามประกาศของกระทรวงพลังงาน (ตารางที่ 2.1-1) อย่างไรก็ตามการใช้ไบโอดีเซลหรือดีเซลผสม (ไบโอดีเซลผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ) ยังมีข้อจำกัดที่สำคัญ คือ ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มักมีสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอนอย่างช้าๆ เมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิต่ำเป็นเวลานาน หากนำไบโอดีเซลที่ยังมีสารดังกล่าว ไปใช้งานจะทำให้เครื่องยนต์ดีเซลเกิดการอุดตันได้

ตารางที่ 2.1-1 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 [1]

ข้อกำหนด	หน่วย	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดลอง
เมทิลเอสเทอร์	%wt	ไม่ต่ำกว่า 96.5	EN 14103
ความหนาแน่นที่ 15 °C	kg/m ³	860-900	ASTM D 1298
ความหนืดที่ 40 °C	cSt	3.5-5.0	ASTM D 445
จุดวาบไฟ	°C	ไม่ต่ำกว่า 120	ASTM D 93
กำมะถัน	%wt	ไม่สูงกว่า 0.001	ASTM D 2622
จำนวนซีเทน		ไม่ต่ำกว่า 51	ASTM D 613
น้ำ	%wt	ไม่สูงกว่า 0.05	EN ISO 12937
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	%wt	ไม่สูงกว่า 0.0024	EN 12662
เสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ 110 °C	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า 10	EN 14112
ค่าความเป็นกรด	mg KOH/g	ไม่สูงกว่า 0.5	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน	g Iodine/100 g	ไม่สูงกว่า 120	EN 14111
เมทานอล	%wt	ไม่สูงกว่า 0.2	EN 14110
โมนอกลิเซอไรด์	%wt	ไม่สูงกว่า 0.8	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์	%wt	ไม่สูงกว่า 0.2	EN 14105
ไตรกลีเซอไรด์	%wt	ไม่สูงกว่า 0.2	EN 14105
กลีเซอรินอิสระ	%wt	ไม่สูงกว่า 0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด	%wt	ไม่สูงกว่า 0.25	EN 14105

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2. ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นการนำน้ำมันพืช, ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้วมาทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ เช่น เมทานอล, เอทานอล ฯลฯ โดยเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ชนิดที่นิยมนำมาใช้มากที่สุดเนื่องจากราคาถูกและทำปฏิกริยาได้เร็ว ตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมใช้ในการทำปฏิกริยามีหลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.1-2

ตารางที่ 2.1-2 แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิกริยาในปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [2]

ชนิดตัวเร่งปฏิกริยา	สารที่นิยมใช้	ข้อดี	ข้อเสีย
base catalyst	NaOH, KOH	ปฏิกริยาเกิดเร็ว	เมื่อมีน้ำและกรดไขมันอิสระมากจะเกิดสบู่
		ราคาถูก	
acid catalyst	H ₂ SO ₄	ใช้ได้กับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิ่มตัวและน้ำในปริมาณสูง	ปฏิกริยาเกิดช้ามาก
enzyme	lipase	สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้	ราคาแพง
heterogeneous catalyst	ZrO ₂ , zeolite	แก้ปัญหาการเกิดสบู่	ราคาแพง

2.1.3. การผลิตไบโอดีเซล

น้ำมันพืช, ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันประกอบอาหารใช้แล้วแต่ละชนิด มีสิ่งเจือปนจำพวกกรดไขมันอิสระ (free fatty acid; FFA) และน้ำในปริมาณต่างกัน เมื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลที่มีสารละลายเบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยาจะทำให้เกิดสบู่ขึ้น และทำให้ได้ไบโอดีเซล (yield of biodiesel) ต่างกันตามไปด้วย ดังนั้นหากสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลมีกรดไขมันเจือปนเป็นปริมาณมากจะทำให้ปริมาณของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ลดลง โดยทั่วไปเมื่อสารตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระมากกว่า 1% จะต้องนำสารตั้งต้นมาทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) [4] เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นสารประกอบอัลคิลเอสเทอร์ก่อน แล้วในขั้นถัดมาจึงทำปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยา

รูปที่ 2.1-1 เป็นแผนภูมิแสดงขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรมที่ใช้ น้ำมันพืชเป็นวัตถุดิบ โดยมีขั้นตอนหลักดังนี้

- การเตรียมวัตถุดิบ

ในขั้นการเตรียมวัตถุดิบจะต้องวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (acid value) และปริมาณของกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) ในน้ำมันพืชก่อน เพื่อนำมาประมาณปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยาที่ต้องใช้เพื่อให้เกิดปฏิกริยาอย่างสมบูรณ์

- การเตรียมสารเร่งปฏิกริยา

การเตรียมสารเร่งปฏิกริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ต้องผสมตัวเร่งปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ในสัดส่วนที่เหมาะสม และต้องระวังไม่ให้มีน้ำปะปนลงไป โดยทั่วไปจะใช้ NaOH 2.5-5 ส่วนละลายในเมทานอล 100 ส่วนโดยน้ำหนัก

- การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

สถานะในการทำปฏิกิริยาโดยทั่วไปที่ความดัน 1 บรรยากาศและอุณหภูมิ 65 °C อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่นิยมใช้กันเท่ากับ 1:6 ถ้าในน้ำมันมีกรดไขมันอิสระในปริมาณมากต้องผ่านปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (esterification reaction) เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้อยู่ในรูปสารประกอบเมทิลเอสเตอร์ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยขณะทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ต้องมีการตรวจสอบเป็นระยะๆ เพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ

- การนำสารละลายแอลกอฮอล์กลับคืน

การทำปฏิกิริยาโดยทั่วไปมักใช้สารละลายแอลกอฮอล์เป็นเมทานอลในปริมาณที่มากเกินไป ดังนั้นหลังทำปฏิกิริยาแล้วจะมีเมทานอลเหลืออยู่ ซึ่งจะถูกนำกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ โดยการกลั่นแยกจากส่วนต่างๆ ต้องระวังไม่ให้มีน้ำปะปนในส่วนของเมทานอลที่กลั่นได้

- การแยกส่วนผลิตภัณฑ์

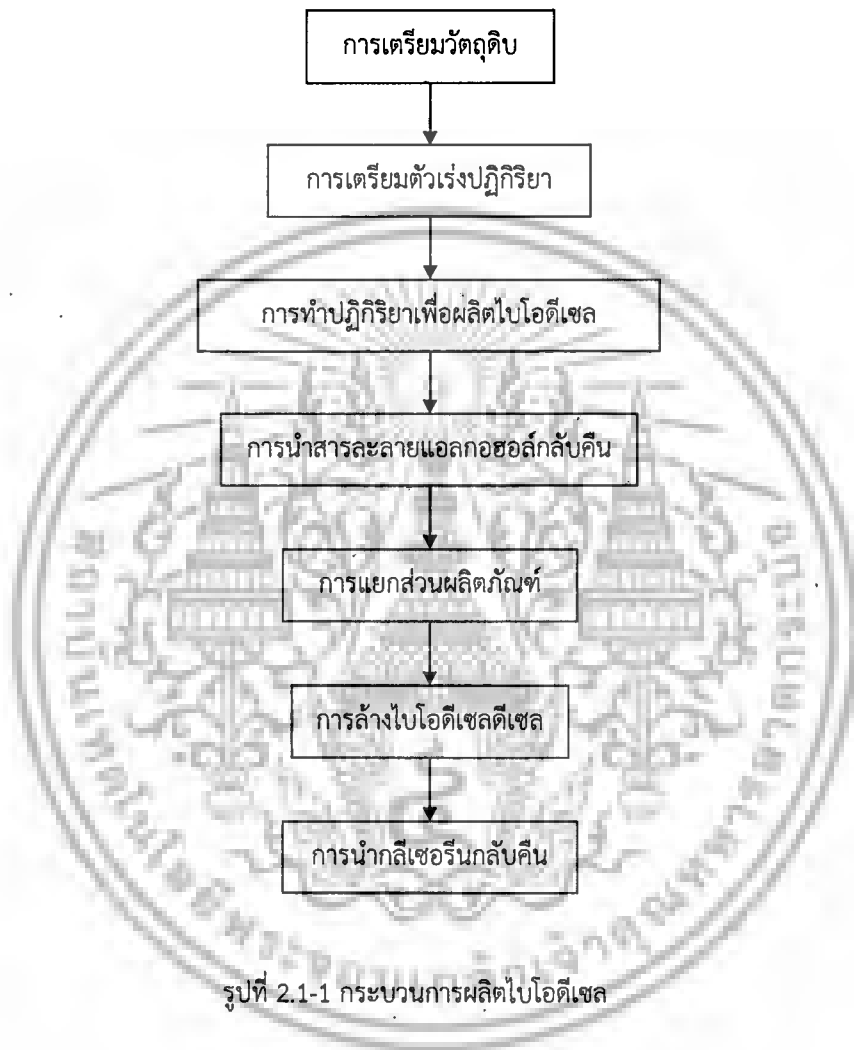
หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแล้ว จะเกิดผลิตภัณฑ์ 2 ส่วน คือ ส่วนของสารเอสเตอร์และส่วนของกลีเซอรอล โดยส่วนของสารเอสเตอร์จะมีสารประกอบจำพวกไบโอดีเซล โมโนกลีเซอไรต์ ไดกลีเซอไรต์ และไตรกลีเซอไรต์ สำหรับส่วนของกลีเซอรอลจะมีสารประกอบจำพวกกรดไขมันอิสระ สบู่ สารเร่งปฏิกิริยาและน้ำ ต้องทิ้งให้แยกชั้นแล้วแยกส่วนของสารเอสเตอร์ที่มีไบโอดีเซลอยู่ ออก หลังจากนั้นส่วนนี้จะถูกส่งไปยังถังล้างไบโอดีเซลต่อไป

- การล้างไบโอดีเซล

การล้างไบโอดีเซลจะเป็นการล้างสารเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากปฏิกิริยาและสารปนเปื้อนต่างๆ การล้างไบโอดีเซลแบ่งเป็นการล้างแบบเปียก (wet washing method) และการล้างแบบแห้ง (dry washing method) สำหรับการล้างแบบเปียกนั้นนิยมใช้น้ำเป็นตัวล้างเนื่องจากราคาถูก แต่มีข้อเสียคือหลังจากล้างด้วยน้ำต้องมีกระบวนการทำให้แห้ง สำหรับการล้างแบบแห้งนั้นใช้หลักการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับในการกำจัดสิ่งปนเปื้อน ตัวดูดซับที่นิยมใช้คือ แมกนีซอล (magnesol) [6] ซึ่งสามารถกำจัดสารจำพวกโมโนกลีเซอไรต์ ไดกลีเซอไรต์ ไตรกลีเซอไรต์ กรดไขมันอิสระ สบู่ ฯลฯ ได้ อย่างมีประสิทธิภาพและไม่มีปัญหาในการบำบัดน้ำเสีย

- การนำกลีเซอรินกลับคืน

กลีเซอรินที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมักมีความบริสุทธิ์ต่ำ (~60%) เพราะมีน้ำ สารเร่งปฏิกิริยาและสบู่ปะปนอยู่ การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินสามารถทำได้โดยนำกลีเซอรินที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับกรด (เช่น กรดเกลือ, กรดฟอสฟอริก) ปฏิกิริยานี้จะทำให้สบู่เปลี่ยนเป็นกรดไขมันและเกลือ เมื่อตั้งทิ้งไว้จะได้ชั้นกรดไขมันกับชั้นกลีเซอรินแยกกัน โดยทั่วไปกลีเซอรินที่ได้จากวิธีดังกล่าวจะมีความบริสุทธิ์ประมาณ 80-88%



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4. การดูดซับ (adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการที่ถูกนำมาใช้แพร่หลายในอุตสาหกรรม เพื่อกำจัดสารที่มีปริมาณน้อยหรือความเข้มข้นต่ำในสารละลาย ทั้งสถานะของเหลวและแก๊ส เนื่องจากสามารถดำเนินการได้ง่าย โดยทั่วไป ความคุ้มค่าของกระบวนการดูดซับมีขึ้นอยู่กับความสามารถของตัวดูดซับในการดูดซับสารที่ต้องการกำจัด เป็นสำคัญ และตัวดูดซับ (adsorbate) ที่ดีควรมีสมบัติ ดังนี้

- มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูงเพื่อให้มีบริเวณที่สามารถเกิดการดูดซับกับตัวถูกดูดซับได้มาก
- มีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกดูดซับ (selective adsorption) สูง คือ เลือกดูดซับเฉพาะสารที่ต้องการกำจัด เนื่องจากการดูดซับสารอื่นเข้าไปด้วยในเวลาเดียวกันจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับในการดูดซับสารที่ต้องการลดลง
- มีเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมี (physical and chemical stability) สูง คือ คงทนต่อแรงเชิงกลและความร้อนในระหว่างการใช้งาน ไม่เสียรูปทรงง่าย ไม่ถูกกัดกร่อนโดยสารเคมีง่าย และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีง่าย ทำให้สามารถใช้งานได้นาน

ประสิทธิภาพของตัวดูดซับโดยทั่วไปพิจารณาจาก ร้อยละการดูดซับหรือร้อยละการลดลงของตัวถูกดูดซับ (%Adsorption or %Reduction) และปริมาณการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับ (q_t) งานวิจัยนี้พิจารณาการดูดซับ steryl glucosides (SG) เป็นหลักจึงสามารถคำนวณ $\%R_{SG}$ และ q_t ได้จากสมการที่ (2.1-1) และ (2.1-2) ตามลำดับ สำหรับร้อยละการเลือกดูดซับ (%Selectivity) จะพิจารณาจากสัดส่วนปริมาณการดูดซับสารที่ต้องการต่อด้วยปริมาณการดูดซับสารทุกชนิดในสารละลาย ในงานวิจัยนี้พิจารณาการดูดซับ SG, MG, DG และ TG เป็นหลัก จึงสามารถคำนวณ $\%S_{SG}$ ได้จากสมการที่ (2.1-3)

$$\%R_{SG} = \frac{C_{SG,0} - C_{SG}}{C_{SG,0}} \times 100 \quad (2.1-1)$$

$$q_t = \frac{W_{oil}(C_{SG,0} - C_{SG})}{W_{Ad}} \quad (2.1-2)$$

$$\%S_{SG} = \frac{q_{SG}}{q_{SG} + q_{MG} + q_{DG} + q_{TG}} \times 100 \quad (2.1-3)$$

2.1.5. การคายซึบ (desorption)

การคายซึบเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซึบ คือ ตัวถูกดูดซึบที่ติดอยู่ที่ผิวของตัวดูดซึบหลุดออกจากผิวของตัวดูดซึบ การคายซึบจึงทำให้พื้นผิวของตัวดูดซึบที่ว่างสามารถดูดซึบสารใหม่ได้อีกครั้งหนึ่ง ดังนั้นหากการคายซึบตัวถูกดูดซึบไม่มีผลทำให้สมบัติทางเคมีของตัวดูดซึบเปลี่ยนแปลงไป การคายซึบ ก็จะเป็นการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซึบทำให้สามารถนำตัวดูดซึบกลับมาใช้ใหม่ได้ ในกรณีที่ตัวดูดซึบและตัวถูกดูดซึบเป็นสารที่มีราคาแพงและค่าใช้จ่ายในการคายซึบไม่สูงจะทำให้ต้นทุนการดำเนินงานของกระบวนการโดยรวมมีความคุ้มค่ายิ่งขึ้นได้

ประสิทธิภาพของกระบวนการคายซึบสามารถประเมินได้จาก ร้อยละการคายซึบ (%Desorption) ตามสมการที่ (2.1-4) และประสิทธิภาพของกระบวนการดูดซึบ-คายซึบสามารถประเมินได้จากร้อยละผลได้ของตัวถูกดูดซึบที่ต้องการนำกลับ (%Recovery) ตามสมการที่ (2.1-5)

$$\%Desorption = \frac{q_{SG,0} - q_{SG}}{q_{SG,0}} \times 100 \quad (2.1-4)$$

$$\%Recovery = \frac{W_{SG,desorbed}}{C_{SG \text{ in } B100} \times W_{B100}} \times 100 \quad (2.1-5)$$

2.2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lee และคณะ [1] รายงานว่าตั้งแต่ประมาณปี 2005 เริ่มมีการพบการอุดตัน (filter clogging) ของน้ำมันดีเซลผสม B20 ที่ใช้ในสหรัฐอเมริกาและยุโรปทั้งที่น้ำมันดีเซลผสม B20 นี้ได้จากไบโอดีเซล (B100) ที่ผ่านมาตรฐาน B100 - ASTM D 67512 โดยที่แนวโน้มการเกิด 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 steryl glucosides และละลายได้ดีในน้ำมันพืช แต่เมื่อผ่านขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล สารเหล่านี้จะเปลี่ยนรูปเป็น non-acylated steryl glucosides

บริษัท Archer Daniels Midland Co. (ADM) ตรวจพบการมีอยู่ของ steryl glucosides ในตัวอย่างไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมจึงสรุปว่า steryl glucosides มีส่วนทำให้สมบัติด้านการไหลของไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมแย่ลง ทั้งนี้เพราะ SGs มีจุดหลอมเหลวสูง (240°C) ไม่ละลายในไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสม แต่กระจายอยู่ในไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลผสมในรูปอนุภาคของแข็งขนาดเล็ก (10-15 micron) นอกจากนี้ steryl glucosides ปริมาณเล็กน้อย (<100 ppm) ก็ทำให้เกิด cloud-like haze ในไบโอดีเซลได้แม้ที่อุณหภูมิห้อง และ steryl glucosides ยังกระตุ้นให้เกิดการรวมตัวหรือตกผลึกของสารเจือปนชนิดอื่นในไบโอดีเซลด้วย เมื่อตั้งไบโอดีเซลที่มี SGs เจือปนทิ้งไว้เป็นเวลานานจึงทำให้เกิดการตกตะกอนที่ก้นภาชนะ Moreau และคณะ [2] นำตะกอนที่เก็บได้จากส่วนต่างๆ ของอุปกรณ์ในโรงงานผลิตไบโอดีเซล และถึงบรรจระหว่างขั้นตอนในการขนส่ง มาศึกษาสมบัติด้วยเครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟของเหลวประสิทธิภาพสูง และ mass spectrometry พบว่าตัวอย่างตะกอนเหล่านี้เกือบทุกตัวอย่างมี steryl glucosides เป็นองค์ประกอบหลัก (ร้อยละ 68 โดยน้ำหนัก) และมี monoacylglycerols กับ diacylglycerols รวมอยู่ด้วย

Tang และคณะ [3] ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดตะกอนในน้ำมันดีเซลผสมที่ได้จากไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชหลายชนิด พบว่าปริมาณของตะกอนที่เกิดขึ้นกับ cold soak temperature, cold soak time, ร้อยละของไบโอดีเซลที่ใช้ผสม และชนิดของน้ำมันพืชที่ใช้ทำไบโอดีเซล เมื่อ Tang และคณะ [4] ศึกษาสมบัติของตะกอนที่ไม่ละลายในน้ำมันดีเซลผสมหลังผ่านการทำ cold soaking ที่ 4°C พบว่าตะกอนที่เกิดในน้ำมันดีเซลผสมที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มมีสาเหตุมาจากทั้ง steryl glucosides และ mono-acylglycerols และปริมาณของตะกอนที่เกิดมีมากกว่าไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลือง

Lee และคณะ [1, 5] ทดลองกำจัด steryl glucosides และ acylglycerols ในไบโอดีเซลที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ diatomaceous earth (DE), carbon, sugar, glucose, clay, NaCl, citric acid ฯลฯ ด้วยวิธีการต่างๆ และได้เปิดเผยกรณีตัวอย่างที่แสดงขั้นตอน วิธีการ และกระบวนการในการลดค่า FBT ของไบโอดีเซลให้ต่ำกว่า 1.414 (ค่า FBT สูงสุดที่ยอมรับได้) ไว้ในสิทธิบัตร US 2007/0151146A1 [5] ตัวอย่างหนึ่งเป็นการนำไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการกรองมาแล้ว ขั้นตอนหนึ่งมาผ่านเบตของ DE อีกครั้ง สามารถลดปริมาณ steryl glucosides จาก 68 เหลือ 20 ppm และได้ไบโอดีเซลที่มีค่า FBT 1.01 ตัวอย่างหนึ่งเป็นการนำไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองมาผสมกับ DE และปั่นกวน 10 นาที แล้วป้อนของผสมนั้นผ่านเบตของ DE อีกขั้นหนึ่ง สามารถลด FBT ของไบโอดีเซลลง

เหลือ 1.03 ลิทธิบัตรนี้ยังเปิดเผยกรณีตัวอย่างอีกหลายกรณีจึงยืนยันได้ว่าการลดปริมาณ SGs และ acylglycerols ในไบโอดีเซลด้วยการใช้ตัวดูดซับเป็นวิธีที่สามารถเพิ่มเสถียรภาพของไบโอดีเซลได้จริง

คณะผู้วิจัยทำการทดลองเบื้องต้น [6] เพื่อยืนยันสาเหตุการเกิดตะกอนในไบโอดีเซลที่ผลิตในประเทศไทยโดยใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้น (B100-P) เมื่อนำตัวอย่าง B100-P และตัวอย่างตะกอนกันถึง (precipitate) มาตรวจวิเคราะห์ พบว่าตัวอย่าง B100-P มี steryl glucosides, mono-, di-, triglycerides เจือปนอยู่น้อยมาก แต่เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานานจะมีตะกอนของแข็งเกิดขึ้น โดยตะกอนของแข็งดังกล่าวมี steryl glucosides เป็นองค์ประกอบหลัก และมี free sterols, monoglycerides, diglycerides ปนอยู่ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับ steryl glucosides เมื่อนำตัวอย่าง B100-P มาปั่นกวนกับดินฟอกสีเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติไม่เกิดตะกอนขึ้นแม้ตั้งทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 4 สัปดาห์

Phytosterols เป็นองค์ประกอบสำคัญของเยื่อหุ้มเซลล์ของพืชซึ่งมีอยู่ในธรรมชาติมากกว่า 100 ชนิด [7] ปัจจุบันมีรายงานการวิจัยมากมาย [7-8] ที่ชี้ให้เห็นว่าสารกลุ่ม phytosterols มีโครงสร้างคล้ายกับสารกลุ่ม cholesterol ที่มีอยู่ในร่างกายมนุษย์ และการบริโภคสารกลุ่ม phytosterols จะช่วยลดการดูดซึม cholesterol โดยเฉพาะชนิด low density lipoprotein (LDL) ที่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ได้ดี จากข้อดีดังกล่าวจึงมีผู้พยายามสกัดสารกลุ่ม phytosterols จากพืชชนิดต่างๆ เช่น wheat, rye, cereal, oil seedrape เพื่อนำมาเติมลงในอาหารเสริมและยานำมาขายได้ในราคาแพง

จากการทบทวนวรรณกรรมและสารสนเทศที่เกี่ยวข้องกับการเกิดตะกอนในไบโอดีเซลและการใช้ประโยชน์ของสารกลุ่มสเตอรอลของพืชที่ได้กล่าวมาข้างต้น สามารถกล่าวได้ว่าการกำจัดสารสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลด้วยการดูดซับนอกจากจะเป็นการเพิ่มคุณภาพของไบโอดีเซลที่ได้ผลดีแล้ว หากพัฒนาจนสามารถนำกลับสารจำพวกสเตอรอลของพืชให้อยู่ในรูปที่มีคุณค่าและยังใช้ประโยชน์ได้อีก นอกจากจะเป็นการเพิ่มความคุ้มค่าให้กับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแล้ว ยังทำให้อุตสาหกรรมการผลิตอาหารเสริมและยามีวัตถุดิบราคาถูกมาใช้เป็นจำนวนมากขึ้นด้วย

2.3. 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, http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=1566. Accessed 26 Marh 2011.
- [2] Moreau R. A., Scott K. M., Hass M. J. (2008) "The identification and quantification of steryl glucosided 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] Lee I., Mayfield J. L., Pfalzgraf L. M., Solheim L., Bloomer S. (2006) "Processing and producing biodiesel and biodiesel produced there from", U.S. Patent Application US 20070151146A1, filed 12/21/2006
- [6] รายงานการวิจัยที่ยังไม่ได้เผยแพร่
- [7] Moreau R. A., Whitaker B. D., Hicks K. B. (2002) "Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses", Prog. Lipid Res., 41, 457-500.
- [8] Ostlund Jr. R. E. (1999) "Phytosterols in human nutrition", 22, 533-549.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การบ่งชี้สาเหตุของการเกิดตะกอนในไบโอดีเซล

3.1. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยในบทที่ 3 แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ (1) การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของสิ่งเจือปนในไบโอดีเซลและตะกอนที่เก็บจากตัวอย่างโดยวิธีที่แตกต่างกัน, (2) การดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล และ (3) การทดสอบเสถียรภาพของไบโอดีเซลที่มีสิ่งเจือปนในปริมาณที่แตกต่างกัน

3.1.1. สารเคมีและตัวอย่าง

3.1.1.1. 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)

3.1.1.2. ตัวอย่าง

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

- PO-B100 คือ ไบโอดีเซลที่ได้จากโรงงานผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันปาล์มและผลพลอยได้จากการกลั่นน้ำมันปาล์ม 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

สำหรับการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารเจือปนที่มีต่อระยะเวลาการเกิดตะกอน และเสถียรภาพของไบโอดีเซล จะใช้ตัวอย่างไบโอดีเซลที่มีปริมาณ SG และสารกลุ่มกลีเซอไรด์ต่างกัน ได้แก่ SG(0)-B100, SG(110)-B100, SG(0)-B100L และ SG(110)-B100L โดย “B100L” หมายถึง ไบโอดีเซลที่มีปริมาณของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งเจือปนกลุ่มกลีเซอโรลมีต่ำ และตัวเลขในเครื่องหมายวงเล็บหลัง SG หมายถึงความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซล หน่วยเป็น ppm

3.1.2. วิธีวิเคราะห์

3.1.2.1. สารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในไบโอดีเซล ทำโดยใช้วิธีที่กำหนด ตามมาตรฐาน 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 μm in film thickness; Restek) และใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สพา

3.1.2.2. สิ่งเจือปนในไบโอดีเซล

การวิเคราะห์ปริมาณสิ่งเจือปนจำพวก กลีเซอริน, โมโนกลีเซอโรล, ไดกลีเซอโรล, ไตรกลีเซอโรล 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 μm in film thickness; Phenomenex) และใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สพา

3.1.2.3. 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 μm in film thickness; Phenomenex) และใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สพา การวิเคราะห์ทำโดยใช้โหมด Electron Impact (EI mode) และสแกนค่า m/z ตั้งแต่ 50 – 500

3.1.2.4. 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 ทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 4000-650 cm^{-1} ทุก 4 cm^{-1}

3.1.3. การดูดซับ

การดูดซับเพื่อกำจัดสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล ทำโดยนำไบโอดีเซลและตัวดูดซับ Magnesol (ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก) ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 ml และนำไปเขย่าด้วยความเร็วรอบ 210 rpm ในเครื่องเขย่า (4000ic; IKA) ที่ 65 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างน้ำมันก่อนและหลังการดูดซับเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ด้วยวิธีในหัวข้อ 3.2.2

3.1.4. 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 °C

การทดสอบเสถียรภาพของไบโอดีเซล ทำโดยนำไบโอดีเซลมาใส่ขวด และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นสังเกตการเกิดตะกอนบริเวณก้นขวดทุก 30 นาที และบันทึกเวลาที่เริ่มเห็นตะกอน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.2.1. องค์ประกอบของตัวอย่าง

ไบโอดีเซลประกอบด้วยสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAMES) ร้อยละ 98.5 โดยน้ำหนัก และสิ่งเจือปน ได้แก่ กลีเซอริน (G), โมโนกลีเซอไรต์ (MG), ไดกลีเซอไรต์ (DG) และไตรกลีเซอไรต์ (TG) ร้อยละ 0.020, 0.70, 0.18 และ 0.02 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน (ตารางที่ 2.1-1) ผลการวิเคราะห์ปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์พบว่าความเข้มข้นของสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล (C_{SG}) มีค่า 110 mg_{SG}/g ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของสเตอรอลกลูโคไซด์กับปริมาณสิ่งเจือปนจำพวกสารประกอบกลีเซอไรต์ จะเห็นว่าสเตอรอลกลูโคไซด์เป็นสิ่งเจือปนที่มีปริมาณน้อยมากในไบโอดีเซล

เนื่องจากการศึกษาปรากฏการณ์การเกิดตะกอนขาวที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกในไบโอดีเซลหลายชนิด มักได้ข้อสรุปซึ่งสัมพันธ์กับการมีอยู่ของสิ่งเจือปนจำพวก โมโนกลีเซอไรต์, ไดกลีเซอไรต์, ไตรกลีเซอไรต์ และสเตอรอลกลูโคไซด์ ซึ่งอาจเป็นเพียงสารกลุ่มเดียวหรือหลายกลุ่มปนกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจะพิจารณาสารทั้ง 4 กลุ่มที่กล่าวมาเป็นหลัก

รูปที่ 3.2-1 แสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD, P-Cake, Washed-P และ Bag-Res ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID โครมาโตแกรม (a) ของ SG-STD แสดงพีคของสารมาตรฐาน tricaprין ที่เวลา 23.70 นาที และ campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside, β -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, β -sitosteryl glucoside) นอกจากนี้ยังพบพีคขนาดเล็กในช่วง 14.70 – 19.80 นาที ซึ่งเป็นตำแหน่งของสารกลุ่มโมโนกลีเซอไรต์ แต่ไม่พบพีคในช่วงเวลาซึ่งเป็นตำแหน่งของไดกลีเซอไรต์และไตรกลีเซอไรต์ ดังนั้นใน P-Cake จึงมีสารที่เป็นองค์ประกอบหลักอยู่ 2 กลุ่ม คือ สเตอรอลกลูโคไซด์ และ FAME ที่ไม่สามารถแยกออกจากตะกอนของแข็งได้ นอกจากนี้การทำปริมาณวิเคราะห์แสดงว่าใน P-Cake มีสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์อยู่ร้อยละ 13.3 โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาสัดส่วนปริมาณ FAMES ต่อ MG ใน PO-B100 กับสัดส่วนปริมาณ SG ต่อ MG ใน P-Cake สามารถวิเคราะห์ได้ว่าโมโนกลีเซอไรต์ที่ตรวจพบใน 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 β -sitosteryl glucoside

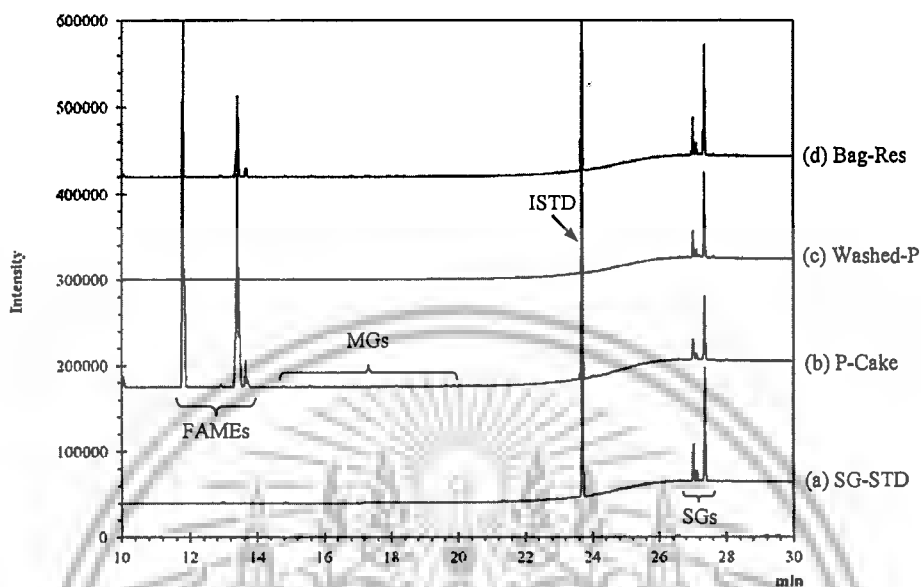
โครมาโตแกรม (d) ของ Bag-Res มีลักษณะเด่นเช่นเดียวกับโครมาโตแกรม (b) ของ P-Cake กล่าวคือ พบพีคขนาดใหญ่ของสารกลุ่มเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและสเตอรอลกลูโคไซด์ และพีคขนาดเล็กของสารกลุ่มโมโนกลีเซอไรต์ โดยไม่พบพีคของสารกลุ่มไดกลีเซอไรต์และไตรกลีเซอไรต์ ผลการทำปริมาณวิเคราะห์พบว่าใน Bag-Res มีสเตอรอลกลูโคไซด์ร้อยละ 48.9 โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์โครมาโตแกรม (d) ทำให้สรุปได้ว่าสารแขวนลอยขนาดเล็กในถังเก็บไบโอดีเซล คือ สารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ ไม่ใช่สารกลุ่มกลีเซอไรต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

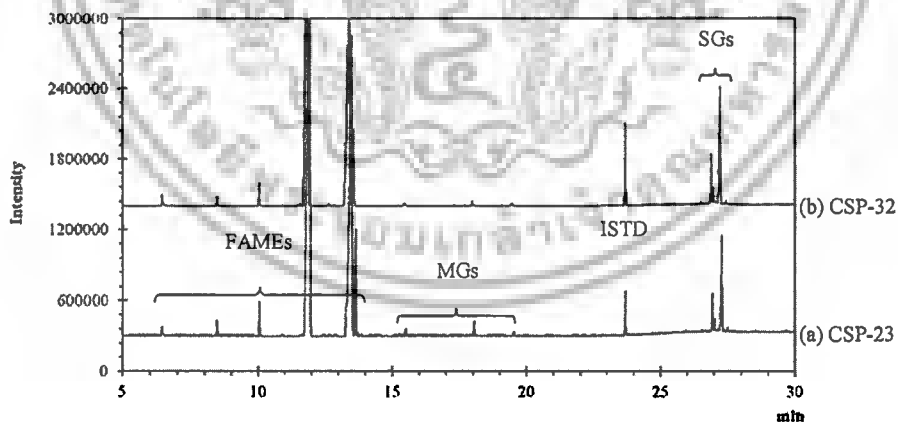
รูปที่ 3.2-2 แสดงโครมาโตแกรมของ CSP-23 และ CSP-32 ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID จากโครมาโตแกรมจะเห็นว่าใน CSP-23 และ CSP-32 มีสเตอรอลกลูโคไซด์และสารกลุ่มเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเป็นองค์ประกอบหลัก มีโมนอกลิเซอไรด์เจือปนในปริมาณน้อยมาก และไม่พบสารกลุ่มไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้คล้ายกับกรณีของ P-Cake และ Bag-Res จึงสรุปได้ว่าโมนอกลิเซอไรด์จำนวนน้อยที่ตรวจพบใน CSP-23 และ CSP-32 น่าจะเป็นโมนอกลิเซอไรด์ซึ่งละลายอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ไม่ใช่ส่วนที่เป็นของแข็งในตะกอน ดังนั้นจึงสรุปว่าตะกอนที่เกิดขึ้นในถังเก็บไบโอดีเซลในช่วงอุณหภูมิ 23 – 32 °C เป็นผลมาจากการรวมตัวของสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ และไม่ได้เกิดจากการรวมตัวกันของสารกลุ่มกลีเซอไรด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2-1 โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) SG-STD, (b) P-Cake, (c) Washed-P และ (d) Bag-Res ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)



รูปที่ 3.2-2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดตะกอน โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ (a) CSP-23 และ (b) CSP-32 ด้วย GC-FID; ใช้ Tricaprin เป็น internal standard (ISTD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2. การบ่งชี้ชนิดของสิ่งเจือปนในตะกอน

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

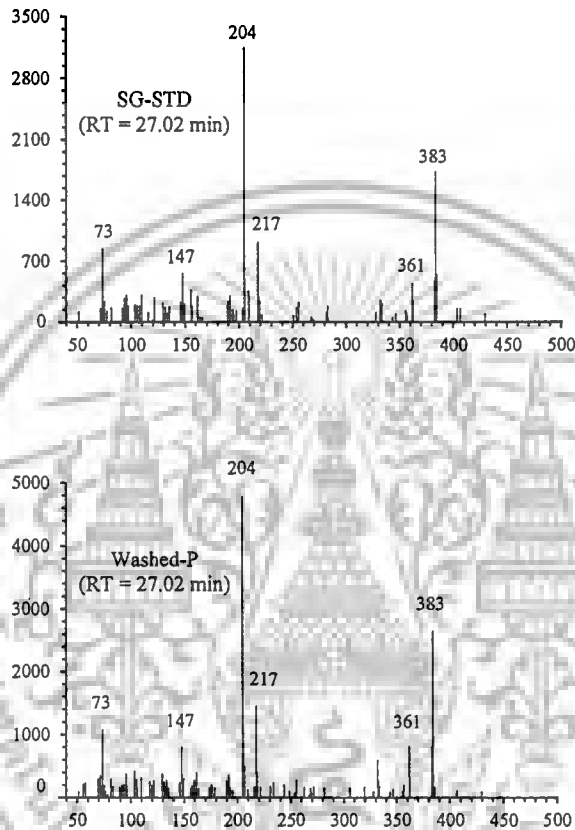
3.2.2.1. ผลการวิเคราะห์ด้วย GC-MS

รูปที่ 3.2-3 (a), (b) และ (c) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบในรูปที่ 3.2-1 ที่เวลา 27.02, 27.11 และ 27.36 นาที ตามลำดับ โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่าง แสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P จะเห็นว่าสเปกตรัมของ SG-STD และ Washed-P มีลักษณะคล้ายกัน มาก 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 β -sitosterol fragment ตามลำดับ [2, 5, 7-8] ซึ่งการพบสเปกตรัมดังกล่าวในพีคเป็นการบ่งชี้ว่าตะกอนมีสเตอรอลกลูโคไซด์ชนิด campesterol glucoside, stigmasterol glucoside และ β -sitosterol glucoside เป็นองค์ประกอบ

3.2.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR

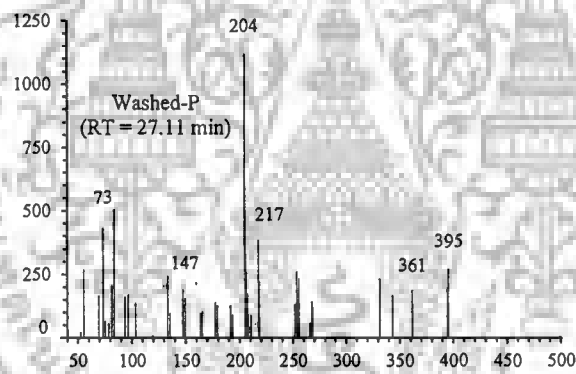
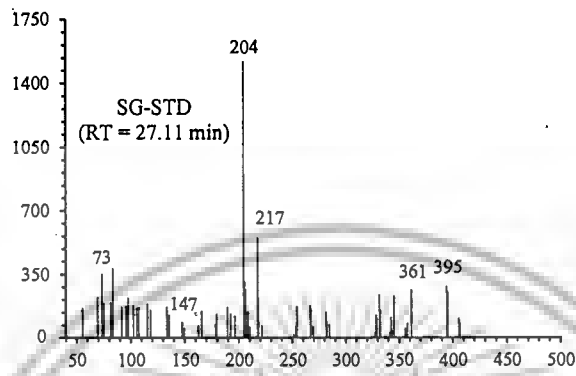
รูปที่ 3.2-4 แสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P และ SG-STD ด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งจะเห็นว่า สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ Washed-P และ SG-STD มีลักษณะเด่นคล้ายกันมาก โดยอาศัยข้อมูลการ บ่งชี้ตำแหน่งของพีคในผลการวิจัยที่มีผู้รายงานไว้ [3, 4, 6, 9, 10] สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ สเปกตรัมทั้งสอง แสดงพีคขนาดใหญ่และกว้างของกลุ่ม OH ที่ตำแหน่ง 3400 cm^{-1} , การสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของ CH_2 ที่ 2935 และ 2871 cm^{-1} , การสั่นแบบงอของ CH_2 และ CH_3 ที่ 1464 , 1446 , 1381 และ 1370 cm^{-1} และการสั่นของกลุ่ม C-O ในช่วง 1185 - 1000 cm^{-1} แต่ไม่พบพีคของการสั่นของกลุ่ม C=O ซึ่งแสดงการมี อยู่ของกลุ่มเมทิลเอสเทอร์, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็น ว่าองค์ประกอบของ Washed-P และ SG-STD มีพันธะเคมีและโครงสร้างเหมือนกัน

ผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1. - 3.2.2. แสดงให้เห็นว่าไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันที่มี คุณภาพผ่านเกณฑ์ตามมาตรฐานในข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน มีสิ่งเจือปนพวกโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลี เซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ในระดับที่สูงกว่าสิ่งเจือปนพวกสเตอรอลกลูโคไซด์ แต่เนื่องจากองค์ประกอบที่ พบใน P-Cake, Bag-Res, CSP-32 และ CSP-23 ส่วนใหญ่เป็นสเตอรอลกลูโคไซด์ และมีสารกลุ่มกลีเซอไรด์ (โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์) น้อยมาก จึงสรุปได้ว่าการเกิดตะกอนในไบโอดีเซลที่ ผลิตจากปาล์มน้ำมันที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกและที่อุณหภูมิห้องซึ่งเกิดระหว่างกระบวนการผลิตและการเก็บ มีสาเหตุมาจากสเตอรอลกลูโคไซด์ไม่ใช่สารกลุ่มกลีเซอไรด์ (โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอ ไรด์)



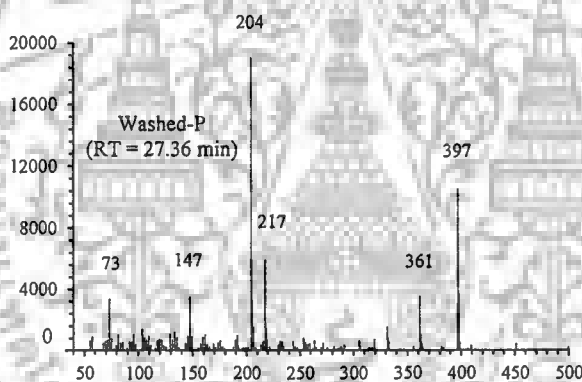
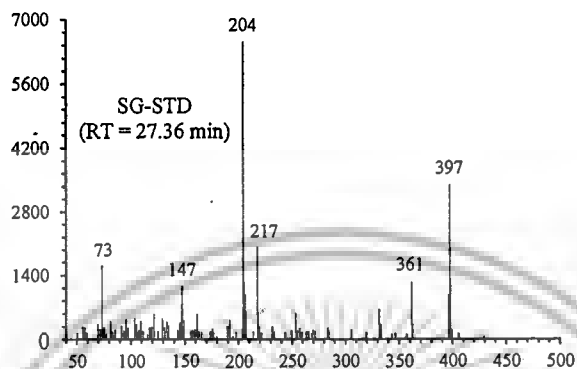
รูปที่ 3.2-3 (a) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบที่เวลา 27.02 นาที ในโครมาโตแกรมในรูปที่ 3.2-1 (c) โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



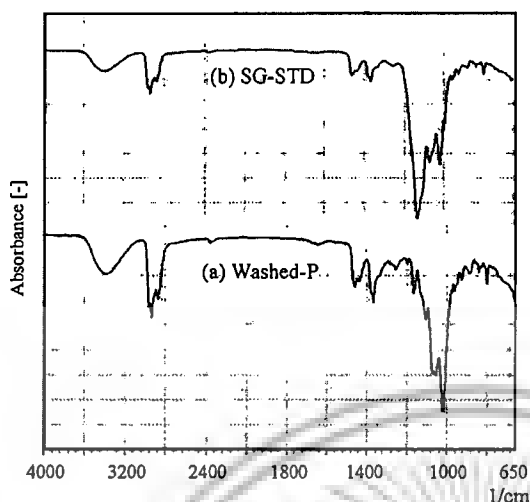
รูปที่ 3.2-3 (b) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบที่เวลา 27.11 นาที ในโครมาโตแกรมในรูปที่ 3.2-1 (c) โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2-3 (c) แสดงแมสสเปกตรัมของพีคที่พบที่เวลา 27.36 นาที ในโครมาโตแกรมในรูปที่ 3.2-1 (c) โดยสเปกตรัมด้านบนแสดงผลการวิเคราะห์ SG-STD และสเปกตรัมด้านล่างแสดงผลการวิเคราะห์ Washed-P

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2-4 แสดง FT-IR สเปกตรัมของ (a) Washed-P และ (b) SG-STD

3.2.3. ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรินกลูโคไซด์กับเสถียรภาพของไบโอดีเซล

ตารางที่ 3.2-1 แสดงอิทธิพลของสิ่งเจือปนจำพวกโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และสเตอรินกลูโคไซด์ต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิต่าง ๆ การเก็บไบโอดีเซล SG(110)-B100 และ SG(110)-B100L ซึ่งเป็นไบโอดีเซลที่มีสเตอรินกลูโคไซด์ 110 mg/g 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 โดยที่ปริมาณของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์ ในช่วงที่ทำการศึกษานี้ไม่ส่งผลต่อการตกตะกอนในไบโอดีเซล ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1. และ 3.2.2.

เนื่องจากอุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิในสายการผลิตภายในโรงงานในประเทศไทย มีค่าเฉลี่ย ≥ 32 °C จึงทำการทดสอบเสถียรภาพของไบโอดีเซลเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 32 °C โดยเปรียบเทียบกรณีไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการผลิต (โดยไม่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol: Fresh) และไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol (Treated) ซึ่งมีความเข้มข้นของสเตอรินกลูโคไซด์ 110 และ 20 mg/g ตามลำดับ พบว่าได้ผลดังตารางที่ 3.2-2 คือ ไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol จะตกตะกอนขึ้นภายใน 1 วัน แต่ไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับสภาพด้วย Magnesol จนมีสเตอรินกลูโคไซด์ 20 mg/g จะไม่ตกตะกอนแม้ตั้งทิ้งไว้นานกว่า 60 วัน

ตารางที่ 3.2-1 อิทธิพลของสิ่งเจือปนต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิต่าง ๆ

	Minor component				Precipitation time [h]		
	MG [%wt]	DG [%wt]	TG [%wt]	SG [mg/g]	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 3.2-2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์กับระยะเวลาที่ทำให้ไบโอดีเซลตกตะกอนเมื่อเก็บไว้ที่ 32 °C โดยเป็นการเปรียบเทียบกรณีไบโอดีเซลที่ไม่ผ่านและผ่านการดูดซับ

	Unit	Fresh	Treated
SG content	[mg/g]	110	20
Precipitation time	[day]	1	> 60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3. สรุป

งานวิจัยนี้ศึกษาปรากฏการณ์การเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันซึ่งมีกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรต์, ไดกลีเซอไรต์ และไตรกลีเซอไรต์ อยู่ในระดับที่ผ่านเกณฑ์ตามข้อกำหนดของกระทรวงพลังงาน พบว่าสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์ (campe-, stigma- and β -sitosteryl glucosides) เป็นสาเหตุสำคัญของการตกตะกอนในไบโอดีเซลระหว่างการเก็บ ทั้งที่อุณหภูมิใกล้จุดหมอกและที่อุณหภูมิห้อง โดยไบโอดีเซลที่มีความเข้มข้นของสเตอรอลกลูโคไซด์สูงจะมีเสถียรภาพต่ำ และเกิดตะกอนภายในระยะเวลาสั้นเมื่อเทียบกับไบโอดีเซลที่มีความเข้มข้นของสเตอรอลกลูโคไซด์ต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าการลดความเข้มข้นของสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลให้เหลือต่ำกว่า 20 mg/g จะทำให้ไบโอดีเซลที่ได้มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิห้องสูงขึ้นอย่างมาก



3.4. 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 sterol 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 sterol glucosides in palm and soy biodiesel", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85, 701–709.
- [6] Bondioli P., Cortesi N., Mariani C. (2008) "Identification and quantification of sterol glucosides in biodiesel", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 120–126.
- [7] Oliveira L., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Cordeiro N., Torres I. C., Evtuguin D. (2005) "Sterol glucosides from banana plant *Musa acuminata* Colla var cavendish", *Ind. Crops. Prod.*, 22, 187–192.
- [8] Phillips K. M., Ruggio D. M., Ashraf-Khorassani M. (2005) "Analysis of sterol glucosides in foods and dietary supplements by solid-phase extraction and gas chromatography", *J. Food Lipids*, 12, 124–140.
- [9] Wang H., Tang H., Salley S., Ng K. Y. S. (2010) "Analysis of sterol glycosides in biodiesel and biodiesel precipitates", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 87, 215–221.
- [10] Lepage M. (1964) "Isolation and characterization of an esterified form of sterol glucoside", *J. Lipid Res.*, 5, 587–592.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

การดูดซับสเตอรินกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลด้วยตัวดูดซับเกรดการค้า

4.1. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยในบทที่ 4 จะพิจารณาประสิทธิภาพในการดูดซับสเตอรินกลูโคไซด์ของตัวดูดซับเกรดการค้า 4 ชนิด ได้แก่ Magnesol (MS), Tonsil (TS), Bleaching Earth (BE) และ Diatomaceous Earth (DE) โดยแบ่งการทดลองเป็น 2 ส่วน คือ การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ และการดูดซับสเตอรินกลูโคไซด์ในระบบแบบกะ

4.1.1. สารเคมีและตัวอย่าง

4.1.1.1. สารเคมี

- Heptadecanoic acid methyl ester, 1,2,4-butane triol, tricaprin, glycerol, monoolein, 1,3-diolein, triolein และ N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA; GC derivatization grade) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ซื้อมาจากบริษัท Sigma-Aldrich Inc.
- Steryl glucosides (ความบริสุทธิ์ $\geq 98\%$) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ซื้อมาจาก Matreya LLC
- ตัวทำละลายที่ใช้ คือ Heptane (AR grade; Fisher Chemical) และ Pyridine (AR grade; Merck)

4.1.1.2. ตัวอย่าง

- ไบโอดีเซลเกรดการค้า เป็นไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ (PO-B100)
- ตัวดูดซับเกรดการค้า ได้แก่ magnesol (MS), tonsil (TS), bleaching earth (BE), diatomaceous earth (DA) สมบัติของตัวดูดซับแต่ละชนิดที่ได้รับจากผู้ผลิตแสดงดังตารางที่ 4.1-1, 4.1-2 และ 4.1-3

ตารางที่ 4.1-1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแมกนีซอล (Magnesol D60)

parameter	specification
assay(ignited basis)	%MgO 15.0 min.
	%SiO ₂ 67.0 min.
%loss on ignition @ 900°C (dry basis)	15.0 max.
%SO ₄ by weight (dry basis)	2.5 max.
%loss on drying @ 105°C (as packaged)	14.0 max.
surface area (m ² /g, B.E.T.)	300 min.
typical mean value (microns)	50-70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1-2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของทอนซิล (tonsil optimum 210 FF)

physical/chemical characteristics		
apparent bulk density	g/l	550
free moisture (2 h, 110 °C)	%	~10
loss on ignition (predried, 2 h, 1000 °C)	%wt	8.0
pH (10% suspension, filtered)	-	2.2-4.8
acidity	mg KOH/g	4.5
chloride content	mg Cl/g	0.5
surface area (B.E.T.)	m ² /g	200
microbore volume		
0-80 nm	ml/g	0.29
0-25 nm	ml/g	0.25
0-14 nm	ml/g	0.23
particle size		
> 150 microns	%wt	5
> 100 microns	%wt	17
> 63 microns	%wt	29
> 45 microns	%wt	40
> 25 microns	%wt	60
chemical analysis (dried at 110°C for 2 hours)		
SiO ₂	%wt	66.8
Al ₂ O ₃	%wt	14.2
Fe ₂ O ₃	%wt	3.7
CaO	%wt	1.1
MgO	%wt	2.3
Na ₂ O	%wt	0.8
K ₂ O	%wt	2.2
loss on ignition	%wt	8.0
total	%wt	99.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1-3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ Bleaching Earth (super premium grade)

typical properties		
pH (2% suspension)	-	3
free moisture	%	12
bulk density	kg/m ³	570
surface area (B.E.T.)	m ² /g	320
sieve analysis		
passing 100 mesh (147 microns)	%wt	99
passing 200 mesh (74 microns)	%wt	92
passing 300 mesh (53 microns)	%wt	78
passing 400 mesh (38 microns)	%wt	65
chemical analysis		
SiO ₂	%wt	77.0
Al ₂ O ₃	%wt	9.5
Fe ₂ O ₃	%wt	2.1
CaO	%wt	3.0
MgO	%wt	0.7
Na ₂ O	%wt	0.2
K ₂ O	%wt	0.2
loss on ignition	%wt	7.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2. การวิเคราะห์สมบัติของตัวดูดซับ

องค์ประกอบทางเคมีของตัวดูดซับจะวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (SRS3400; Siemens) สำหรับสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับจะวิเคราะห์โดยเครื่อง Scanning Electron Microscope (EVO[®]MA10; ZEISS) สมบัติความพรุนของตัวดูดซับจะวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดซับ-คายซับที่สมดุลอุณหภูมิคงที่ของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่อง BELSORP-max (BEL Japan) และนำผลที่ได้ไปคำนวณค่าพื้นที่ผิวสัมผัสต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับและค่าปริมาตรรูพรุนทั้งหมดด้วย BET plot

4.1.3. การทดสอบการดูดซับ

นำตัวดูดซับไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 h เพื่อกำจัดความชื้น และนำน้ำมัน PO-B100 (80 ml) มาอุ่นให้ได้อุณหภูมิที่ต้องการ จากนั้นจึงผสมตัวดูดซับที่ผ่านการอบแล้วกับน้ำมัน PO-B100 แล้วนำไปเขย่าในเครื่องเขย่าพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ต้องการ (4000ic, IKA) โดยกำหนดอัตราการเขย่าเท่ากับ 230 rpm

อุณหภูมิ และปริมาณตัวดูดซับในน้ำมัน (PO-B100) ถูกปรับเปลี่ยนในช่วง 65 – 80 °C และ 0.1 – 4.0 wt% ตามลำดับ

ในการทดลองจะเก็บตัวอย่างน้ำมันก่อนและหลังการดูดซับเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ FAME, โมโนกลีเซอไรต์ (MG), ไดกลีเซอไรต์ (DG), ไตรกลีเซอไรต์ (TG), กลีเซอรอล (G) และสเตอรอลโคโคไซด์ (SG) ตามวิธีการในหัวข้อ 4.1.5.

การประเมินประสิทธิภาพการดูดซับ (adsorption efficiency) ทำโดยพิจารณา ร้อยละการลดลงของปริมาณสเตอรอลโคโคไซด์ (R_{SG} ; สมการที่ 4.1-1), ปริมาณการดูดซับสเตอรอลโคโคไซด์ต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับ (q_{SG} ; สมการที่ 4.1-2), ค่าการเลือกดูดซับสเตอรอลโคโคไซด์ (S_{SG} ; สมการที่ 4.1-3) สำหรับการคำนวณร้อยละการลดลงของ MG, DG, TG และ G รวมทั้งปริมาณการดูดซับ MG, DG, TG และ G จะทำเช่นเดียวกับการคำนวณ R_{SG} และ q_{SG}

$$R_{SG} = \frac{(C_{SG,0} - C_{SG,t})}{C_{SG,0}} \times 100 \tag{4.1-1}$$

$$q_{SG} = \frac{W_{B100}(C_{SG,0} - C_{SG,t})}{W_{ads}} \tag{4.1-2}$$

$$S_{SG} = \frac{q_{SG}}{q_{SG} + q_{MG} + q_{DG} + q_{TG}} \tag{4.1-3}$$

4.1.4. วิธีวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซล

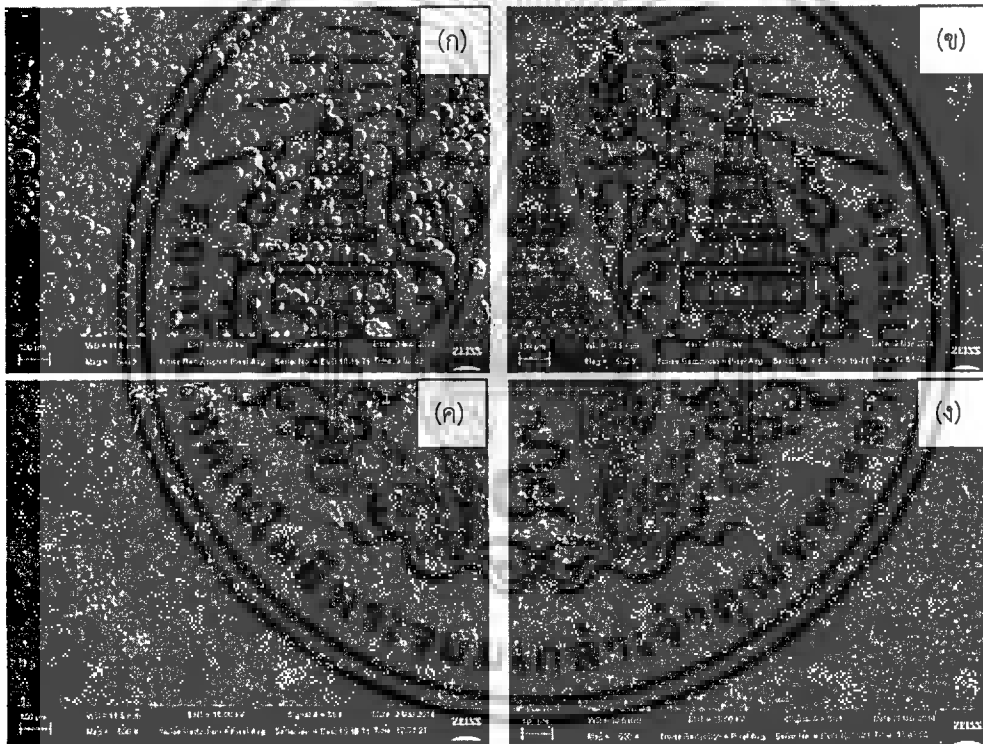
การวิเคราะห์หาปริมาณ FAME, Glycerol, MG, DG, TG และ SG ในตัวอย่างทำตามขั้นตอนที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.1.2.1 และ 3.1.2.2

4.2. ผลการทดลองและวิจารณ์

4.2.1. สมบัติของตัวดูดซับ

จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวตัวดูดซับ ได้แก่ MS, TS, BE และ DA ด้วยเครื่อง scanning electron microscope (SEM) แสดงผลตามรูปที่ 4.2-1

จากรูปที่ 4.2-1 พบว่าลักษณะพื้นผิวของ MS แตกต่างจากตัวดูดซับตัวอื่นคือมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมเล็ก ซึ่งต่างจาก TS, BE และ DA ที่มีขนาดเล็กกว่าและมีลักษณะคล้ายกัน คือ เป็นผงลักษณะรูปทรงไม่แน่นอน



รูปที่ 4.2-1 ลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA ได้จากการถ่ายด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) กำลังขยาย 500 เท่า

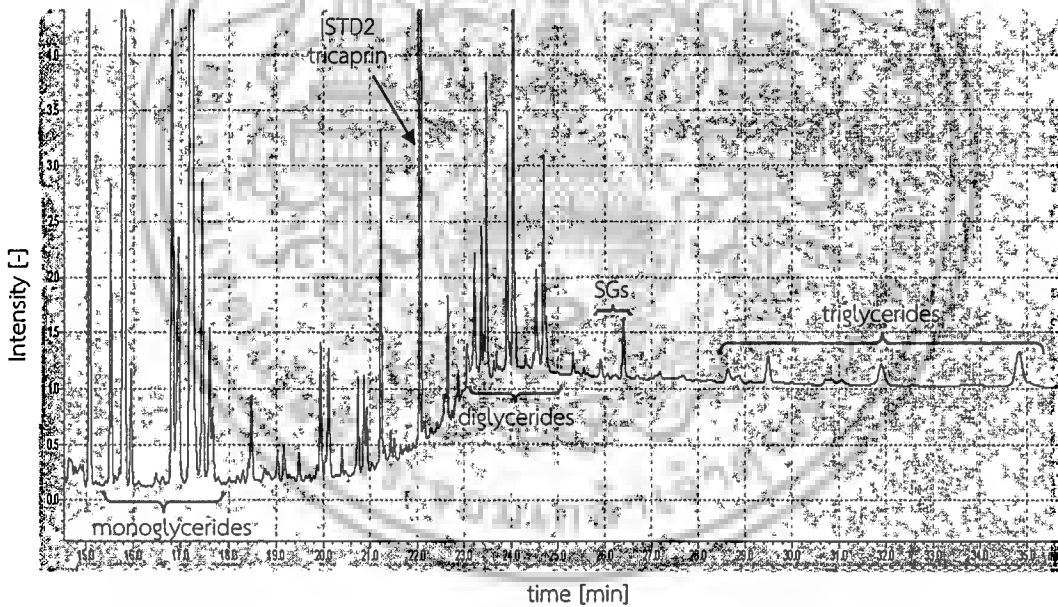
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2. สมบัติของไบโอดีเซล

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของ PO-B100 ด้วย GC-FID พบว่าใน PO-B100 มี FAME (fatty acid methyl ester) เท่ากับ 96.5%wt ซึ่งมีค่าเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐาน EN-14214

รูปที่ 4.2-2 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐาน EN-14105 จากรูปจะเห็นว่า PO-B100 มีโมโนกลีเซอไรด์ (พีกในช่วงเวลา 15.4 – 7.8 นาที), ไดกลีเซอไรด์ (พีกในช่วงเวลา 23.2 – 24.8 นาที) และไตรกลีเซอไรด์ (พีกในช่วงเวลา 28.6 – 35 นาที) เจือปนอยู่ด้วย เมื่อทำปริมาณวิเคราะห์พบว่าใน PO-B100 มี MG, DG และ TG เป็นไปตามข้อกำหนดของมาตรฐาน EN-14214 นอกจากนี้พีกของสารกลุ่มกลีเซอไรด์แล้วยังมีพีกในช่วงเวลา 25.8 – 26.6 นาที ซึ่งเป็นกลุ่มพีกของ SG ผลการทำปริมาณวิเคราะห์พบว่าใน PO-B100 ที่ใช้มี SG เข้มข้น 97 mg/g

เนื่องจาก PO-B100 มีทั้ง MG, DG, TG และ SG ดังนั้นในการทดสอบการดูดซับ SG จึงจำเป็นต้องพิจารณาทั้งร้อยละการดูดซับ SG ควบคู่กับการเลือกดูดซับของ SG ด้วย



รูปที่ 4.2-2 โครมาโตแกรมของไบโอดีเซลเกรดการค้าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID

4.2.3. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวดูดซับในการดูดซับสเตอริลกลูโคไซด์

ตารางที่ 4.2-1 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพของ MS, TS, BE และ DA ในการดูดซับ SG ในไบโอดีเซลเกรดการค้า เมื่อทำการทดลองด้วยระบบแบบกะภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ SG ($C_{SG,0}$) เท่ากับ 97 $\mu\text{g/g}$, อุณหภูมิ 65 $^{\circ}\text{C}$, ปริมาณตัวดูดซับ 1 wt%, เวลา 1 ชั่วโมง

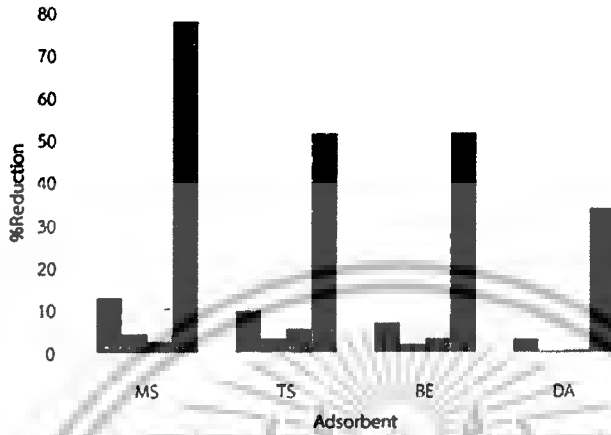
เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของ SG ที่เหลือในไบโอดีเซลหลังการดูดซับ (C_{SG}), ปริมาณ SG ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับ (q_{SG}) และร้อยละการลดลงของ SG ในไบโอดีเซลหลังผ่านการดูดซับ (R_{SG}) จะเห็นได้ว่า MS เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงสุด TS และ BE เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพรองลงมา และทั้ง TS และ BE มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน โดย DA เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพต่ำที่สุดในตัวดูดซับที่นำมาพิจารณาทั้ง 4 ชนิด

รูปที่ 4.2-3 และ รูปที่ 4.2-4 แสดงปริมาณการดูดซับสิ่งเจือปนกลุ่ม MG, DG และ TG เปรียบเทียบกับปริมาณการดูดซับ SG ในรูปของร้อยละการลดลงของ MG, DG, TG และ SG และร้อยละการเลือกดูดซับของ SG ตามลำดับ จะเห็นได้ว่านอกจาก SG แล้ว ตัวดูดซับ MS, TS และ BE ยังสามารถดูดซับ MG, DG และ TG ได้ด้วย ในขณะที่ DA ดูดซับได้เพียง MG และ TG โดยไม่ดูดซับ DG อย่างไรก็ตามแม้ว่าความเข้มข้นของ SG ในไบโอดีเซลมีค่าต่ำกว่า MG และ DG แต่ตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิดก็ให้ร้อยละการลดลงของ MG, DG และ TG ต่ำกว่าร้อยละการลดลงของ SG จึงหมายความว่าตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิดสามารถนำมาใช้ในการลดปริมาณ SG ใน PO-B100 ได้

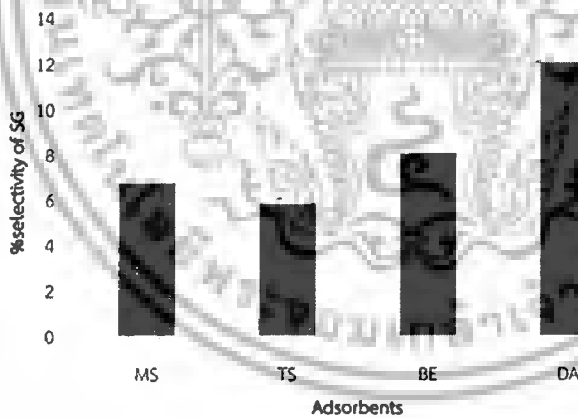
รูปที่ 4.2-4 แสดงว่า DA เป็นตัวดูดซับที่เลือกดูดซับ SG สูงสุด โดยมีค่า S_{SG} เท่ากับ 12.47% และ BE, MS และ TS มีค่า S_{SG} รองลงมาตามลำดับ

ตารางที่ 4.2-1 ประสิทธิภาพของตัวดูดซับแต่ละชนิดในการดูดซับ SG เมื่อทำการทดลองที่สภาวะ $C_{SG,0} = 97 \mu\text{g/g}$, $T = 65 ^{\circ}\text{C}$, $W_{ad} = 1 \text{ wt}\%$ และ $t_{ad} = 1 \text{ h}$

ตัวดูดซับ / ประสิทธิภาพ	MS	TS	BE	DA
$C_{SG,t}$ [$\mu\text{g/g}$]	21.75	47.52	47.30	64.91
q_{SG} [$\text{mg}_{SG}/\text{g}_{Ad}$]	7.58	5.01	5.03	3.27
R_{SG} [%]	77.58	51.01	51.24	33.08



รูปที่ 4.2-3 ร้อยละการลดลงของ (■) โมโนกลีเซอไรต์, (■) ไดคกิลีเซอไรต์ และ (■) ไดคกิลีเซอไรต์ ในไบโอดีเซลเทียบกับ (■) SG ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{ad} = 1\text{ \%wt}$, $t_{ad} = 1\text{ h}$)



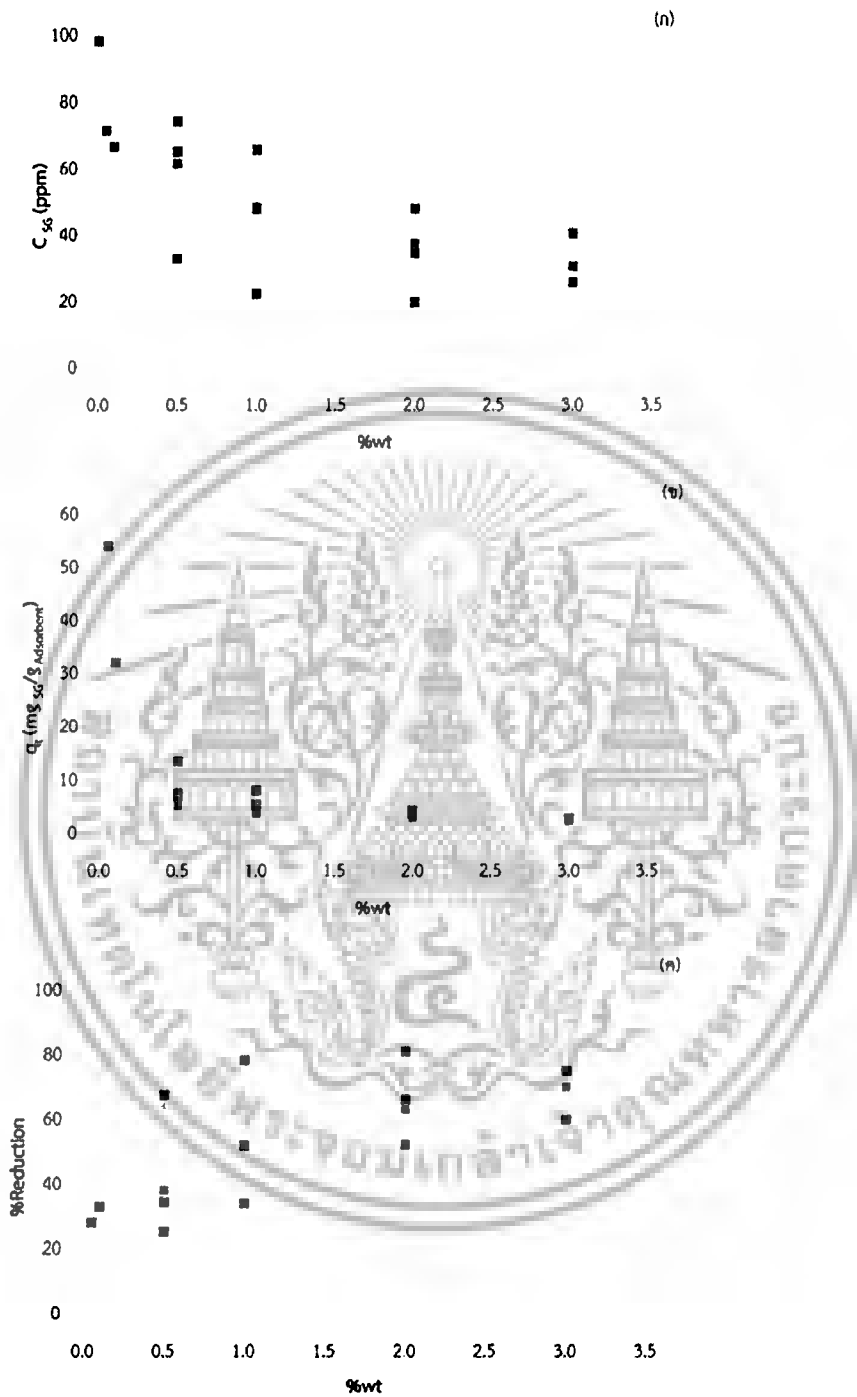
รูปที่ 4.2-4 ร้อยละการเลือกดูดซับ SG ในไบโอดีเซล ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{ad} 1\text{ \%wt}$, $t_{ad} = 1\text{ h}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.4. อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ SG

การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ SG ของ MS, TS, BE และ DA ทำที่อุณหภูมิ 65 °C คงที่ และปรับเปลี่ยนปริมาณตัวดูดซับ กรณีตัวดูดซับ MS ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ คือ 0.05, 0.1, 0.5, 1 และ 2 wt% สำหรับตัวดูดซับ TS, BE และ DA ซึ่งมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณ SG ต่ำกว่า MS ดังนั้นจึงกำหนดปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ เป็น 0.5, 1, 2 และ 3 wt%

รูปที่ 4.2-5 แสดงอิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ SG ของตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิดเปรียบเทียบกัน จะเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทำให้ความเข้มข้นของ SG ที่เหลือในไบโอดีเซลหลังการดูดซับ (C_{SG}) ลดลง และร้อยละการลดลงของปริมาณ SG ในไบโอดีเซลหลังผ่านการดูดซับ (R_{SG}) เพิ่มขึ้น แต่ไม่มีตัวดูดซับใดที่กำจัด SG ได้ทั้งหมด ($C_{SG} \approx 0 \mu\text{g/g}$, $R_{SG} \approx 100\%$) จึงหมายความว่า การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิดสามารถกำจัด SG ในไบโอดีเซลได้มากขึ้นแต่ไม่มีตัวดูดซับชนิดใดสามารถดูดซับ SG ออกจากไบโอดีเซลได้ทั้งหมด MS สามารถลด C_{SG} ลงจนเหลือน้อยที่สุด $\approx 20 \mu\text{g/g}$ TS และ BE สามารถลด C_{SG} ลงจนเหลือน้อยที่สุด $\approx 25\text{--}30 \mu\text{g/g}$ ในขณะที่ DA ลด C_{SG} ลงได้ต่ำสุดเพียง $\approx 40 \mu\text{g/g}$ และเมื่อพิจารณาปริมาณ SG ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับ (q_{SG}) จะพบว่าการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทำให้ q_{SG} ลดลง หมายความว่า การใช้ปริมาณตัวดูดซับที่มากเกินไป แม้สามารถลด SG ลงได้มากขึ้น แต่ก็ทำให้ความคุ้มค่าต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับลดลง ดังนั้นการกำหนดปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสมจะต้องพิจารณาจาก C_{SG} สูงสุดที่ไม่ทำให้เกิดการตกตะกอนได้



รูปที่ 4.2-5 อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ SG ของ (■) MS, (■) TS, (■) BE และ (■) DA ($C_{SG,0} = 97 \mu\text{g/g}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{ad} = 1 \text{ h}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

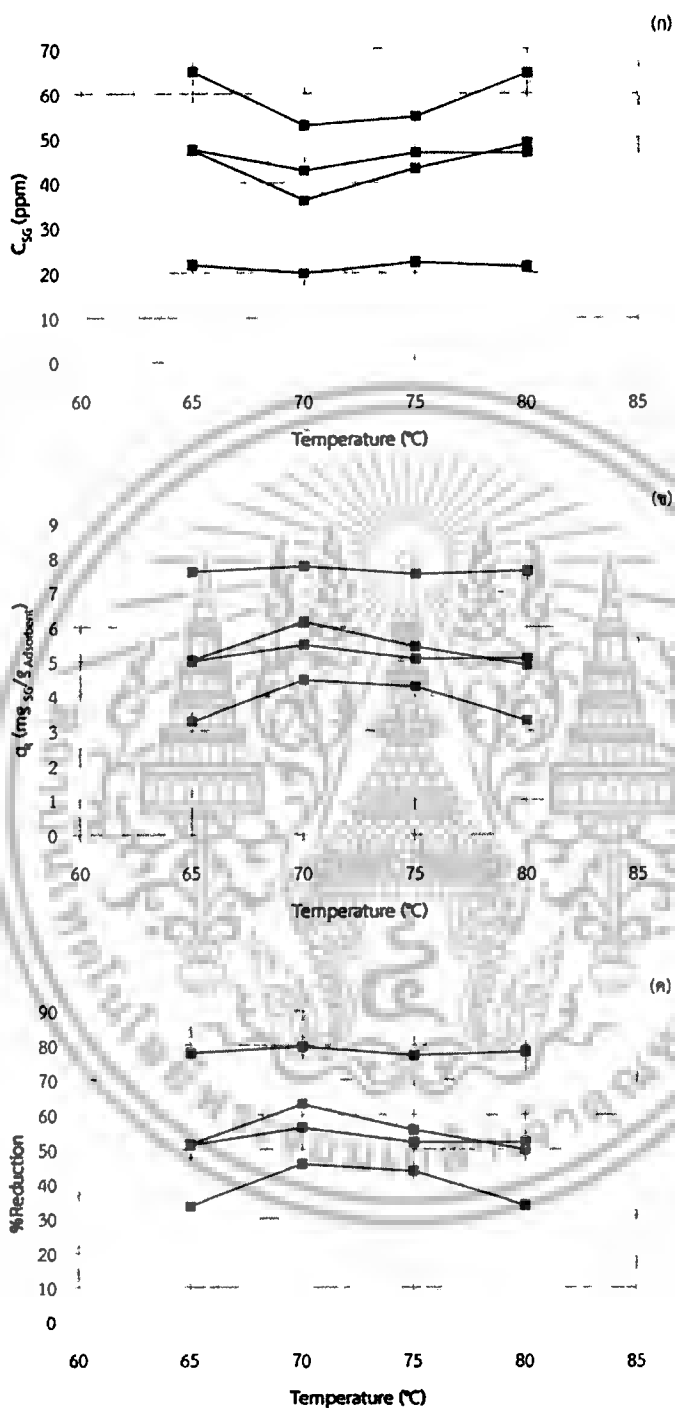
4.2.5. อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ SG

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ SG ทำการทดลองโดยใช้ปริมาณตัวดูดซับคงที่เท่ากับ 1 wt% เวลา 1 h และปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 65–80 °C

รูปที่ 4.2-6 (ก)-(ค) แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อการดูดซับ SG ของ BE และ DA แต่ไม่มีผลในกรณีของ MS และ TS อุณหภูมิที่ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับ SG ของ BE และ DA สูงสุด คือ 70 °C

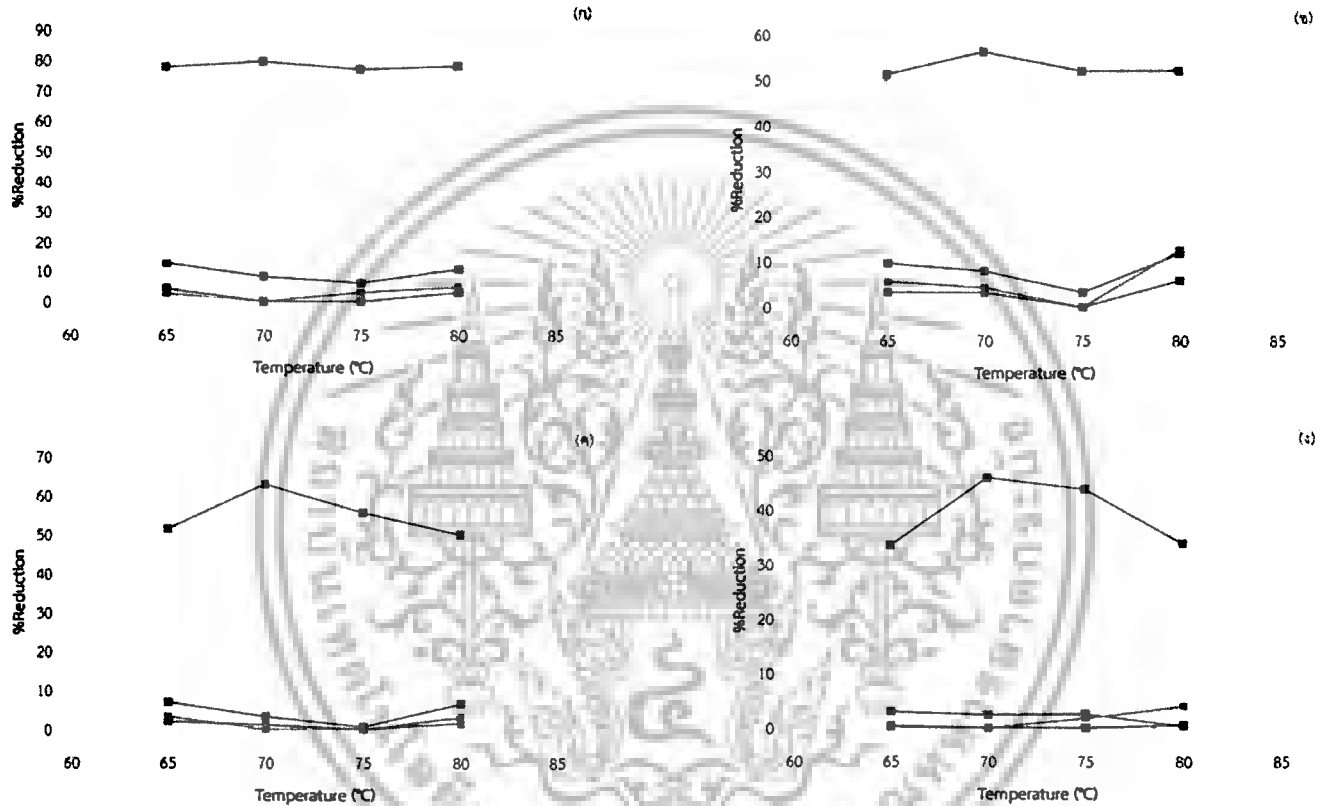
รูปที่ 4.2-7 (ก)-(ง) แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการลดลงของ MG, DG และ TG และรูปที่ 4.2-8 (ก)-(ง) แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเลือกดูดซับ SG จะเห็นได้ว่าในกรณี MS, TS และ BE ควรกำหนดอุณหภูมิการดูดซับที่ 75 °C เพื่อให้ได้ S_{SG} สูงสุด แต่กรณี DA ควรกำหนดอุณหภูมิการดูดซับที่ 80 °C เพื่อให้ได้ S_{SG} สูงสุด



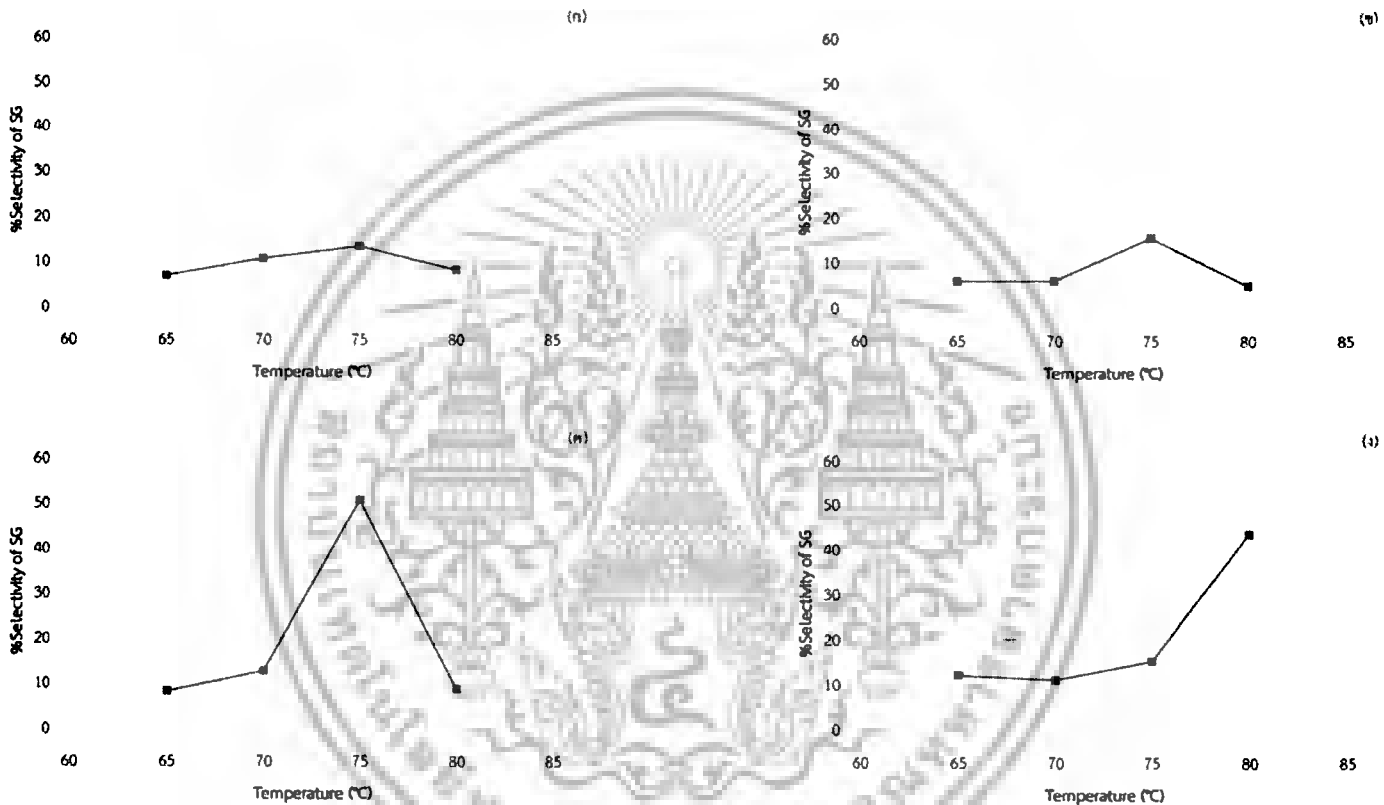


รูปที่ 4.2-6 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวดูดซับ (■) MS, (■) TS, (■) BE, (■) DA ($C_{Sc,0} = 97 \mu\text{g/g}$, $T = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{ad} = 1 \text{ wt}\%$, $t_{ad} = 1 \text{ h}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2-7 ร้อยละการลดลงของ (■) MG, (■) DG, (■) TG, (■) SG หลังผ่านการดูดซับด้วย (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA (T = 65-80 °C, W_{ad} = 1 %wt, t_{ad} = 1 h)



รูปที่ 4.2-8 ร้อยละการเลือกดูดซับ SG จากการดูดซับด้วย (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA ($T = 65-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{ad} = 1\%\text{wt}$, $t_{ad} = 1\text{ h}$)

4.3. สรุป

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวดูดซับ MS, TS, BE และ BE เปรียบเทียบกันโดยพิจารณาค่าความเข้มข้นของ SG ที่เหลือในไบโอดีเซลหลังการดูดซับ (C_{SG}), ปริมาณ SG ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ (q_{SG}) และร้อยละการลดลงของปริมาณ SG ในไบโอดีเซลหลังผ่านการดูดซับ (R_{SG}) พบว่า MS เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงสุด หรือสามารถลด C_{SG} ลงจนเหลือต่ำสุดเพียง 20 $\mu\text{g/g}$ รองลงมาคือ TS และ BE ซึ่งมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน สามารถลด C_{SG} ลงเหลือ 25–30 $\mu\text{g/g}$ ส่วน DA มีประสิทธิภาพต่ำสุด ลด C_{SG} ลงเหลือ 40 $\mu\text{g/g}$ แต่เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกดูดซับ SG (S_{SG}) จะได้ว่า DA ให้ค่า S_{SG} สูงที่สุด อุณหภูมิมีอิทธิพลต่อการดูดซับ SG ของ BE กับ DA แต่ไม่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ SG ของ MS กับ TS โดยพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้งานของตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิด มีค่าในช่วง 70–80 °C



4.4. รายการสัญลักษณ์

$C_{SG,0}$	ความเข้มข้นเริ่มต้น	$\mu\text{g/g}$
C_{SG}	ความเข้มข้นของสเตอรินกลูโคไซด์	$\mu\text{g/g}$
q_t	ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ	mg/g_{ads}
W_{ad}	น้ำหนักของตัวดูดซับ	g
W_{oil}	น้ำหนักของน้ำมัน	g
t_{ad}	เวลาในการดูดซับ	h
t_{de}	เวลาในการคายซับ	h



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

การคายซ์สเตอร์ลกลูโคไซด์

5.1. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยในบทที่ 5 จะพิจารณาประสิทธิภาพของตัวทำละลายอินทรีย์ในการคายซ์สเตอร์ลกลูโคไซด์ จากตัวดูดซับเกรดการค้าทั้ง 4 ชนิดที่ใช้ในบทที่ 4 แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการคายซ์ของตัวทำละลายต่างชนิดกัน และ (2) การกำหนดสภาวะที่ในการคายซ์

5.1.1. สารเคมีและตัวอย่าง

5.1.1.1. สารเคมีที่ใช้

- สารเคมีที่ใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์เป็นชนิดเดียวกับที่ใช้ในหัวข้อ 4.1.1.1.

5.1.1.2. ตัวอย่าง

- ไบโอดีเซลเกรดการค้า เป็นไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบ (PO-B100)
- ตัวดูดซับเกรดการค้า ได้แก่ magnesol (MS), tonsil (TS), bleaching earth (BE) และ diatomaceous earth (DA)
- ตัวทำละลายอินทรีย์เกรดการค้า ได้แก่ เมทานอล (MeOH), เอทานอล (EtOH), ไอโซโพรพานอล (IPA), สารละลายผสมของเฮกเซน-ไอโซโพรพานอล สัดส่วน 1:1 โดยปริมาตร (Hexane-IPA) และ อะซิโตน (Acetone)

5.1.2. วิธีทดลอง

5.1.2.1. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการคายซ์ของตัวทำละลายอินทรีย์

ขั้นแรกทำการดูดซับ SG ในไบโอดีเซลเกรดการค้า ที่ 65 °C ก่อน แล้วจึงแยกตัวดูดซับที่เติมไปด้วย SG ออกจากไบโอดีเซล และนำมาคายซ์ในตัวทำละลายอินทรีย์ในชั้นถัดมา

ขั้นการดูดซับ ทำโดยอุ่นไบโอดีเซลที่ 65 °C และใส่ตัวดูดซับ (MS, TS, BE และ DA) ปริมาณ 3 wt% ลงในไบโอดีเซล จากนั้นเขย่าของผสมในเครื่องเขย่าสารที่อุณหภูมิ 65 °C และ ความเร็วรอบ 230 rpm เป็นเวลา 2 h จากนั้นแยกตัวดูดซับออกจากไบโอดีเซลโดยกรองผ่านกระดาษกรองที่มีรูพรุนขนาด 0.2 µm ด้วยระบบกรองสุญญากาศ

ขั้นการคายซ์ ทำโดยนำตัวดูดซับที่แยกได้ใส่ลงใน Erlenmeyer flask แล้วเติมตัวทำละลายให้ได้ สัดส่วนตัวดูดซับ 0.25 wt% จากนั้นเขย่าของผสมในเครื่องเขย่าสารที่อุณหภูมิ 60 °C และ ความเร็วรอบ 230 rpm เมื่อครบ 2 h จึงแยกตัวดูดซับออกจากตัวทำละลายโดยกรองผ่านกระดาษกรองที่มีรูพรุนขนาด 0.2 µm ด้วยระบบกรองสุญญากาศ นำของเหลวที่ได้จากการกรองไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ในเครื่องระเหยที่ความดันสุญญากาศ อุณหภูมิ 60 °C จนกว่าตัวทำละลายจะระเหยออกทั้งหมด

เก็บตัวอย่างที่ได้ไปทำปริมาณวิเคราะห์หาปริมาณของ FAMES, SG, MG, DG และ TG ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟแบบ FID ตามวิธีการที่อธิบายในบทที่ 3 และ 4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.1.2.2. การกำหนดสภาวะในการคายซับ

เมื่อพิจารณาผลการทดลองในบทที่ 4 และ บทที่ 5 หัวข้อ 5.1.2.1. ทำให้สรุปว่า BE เป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลในไบโอดีเซล ดังนั้นการทดลองในหัวข้อ 5.1.2.2. จะพิจารณาเฉพาะ BE เท่านั้น

ขั้นแรกทำการดูดซับ SG ในไบโอดีเซลเกรดการค้ำ ที่ 75 °C ก่อน แล้วจึงแยก BE ที่เติมไปด้วย SG ออกจากไบโอดีเซล และนำมาคายซับในตัวทำละลายอินทรีย์ในขั้นถัดมา

ขั้นการดูดซับ ทำโดยอุ่นไบโอดีเซลที่ 75 °C และใส่ตัวดูดซับ (BE) ปริมาณ 3 wt% ลงในไบโอดีเซล จากนั้นเขย่าของผสมในเครื่องเขย่าสารที่อุณหภูมิ 75 °C และ ความเร็วรอบ 230 rpm เป็นเวลา 1 h จากนั้นแยกตัวดูดซับออกจากไบโอดีเซลโดยการเหวี่ยงแยก (Centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 4,500 rpm เป็นเวลา 20 นาที

ขั้นการคายซับ ทำโดยนำตัวดูดซับที่แยกได้ใส่ลงใน Erlenmeyer flask แล้วเติมตัวทำละลายในสัดส่วนตัวดูดซับ:ตัวทำละลาย ที่กำหนด จากนั้นเขย่าของผสมในเครื่องเขย่าสารที่ความเร็วรอบ 230 rpm และอุณหภูมิที่กำหนด เมื่อครบ 2 h จึงแยกตัวดูดซับออกจากตัวทำละลายโดยการเหวี่ยงแยก และนำของเหลวที่ได้จากการแยกไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ในเครื่องระเหยที่ความดันสูญญากาศ อุณหภูมิ 60 °C จนกว่าตัวทำละลายจะระเหยออกทั้งหมด

เก็บตัวอย่างที่ได้ไปทำปริมาณวิเคราะห์หาปริมาณของ SG ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟแบบ FID ตามวิธีการที่อธิบายในบทที่ 3 และ 4

ตัวแปรปฏิบัติการที่พิจารณาในขั้นการคายซับ คือ ปริมาณตัวทำละลาย, อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการคายซับ โดยกำหนดช่วงที่พิจารณา ดังนี้

- สัดส่วนของตัวทำละลายต่อตัวดูดซับ [wt:wt] 50:1, 100:1, 200:1
- อุณหภูมิ [°C] 40, 50, 60, 70
- เวลาที่ใช้ในการคายซับ [min] 5, 10, 50, 45

การประเมินประสิทธิภาพในการคายซับพิจารณาได้จาก ความเข้มข้นของ SG ในตัวทำละลายหลังการคายซับ, ปริมาณที่ถูกคายซับออกมา ($Q_{SG, de}$), ร้อยละการคายซับ (D_{SG}) และร้อยละผลได้ (Y_{SG}) ซึ่งค่า $Q_{SG, de}$, D_{SG} และ Y_{SG} คำนวณได้จากสมการที่ (5.2-1), (5.2-2) และ (5.2-3) ตามลำดับ

$$Q_{SG, de} = C_{SG, in solvent} \times W_{solvent} \quad (5.2-1)$$

$$D_{SG} = \frac{Q_{SG, de}}{Q_{SG, in adsorbent}} \times 100 \quad (5.2-2)$$

$$Y_{SG} = \frac{C_{SG, in solvent} W_{Solvent}}{C_{SG, in B100} W_{B100}} \times 100 \quad (5.2-3)$$

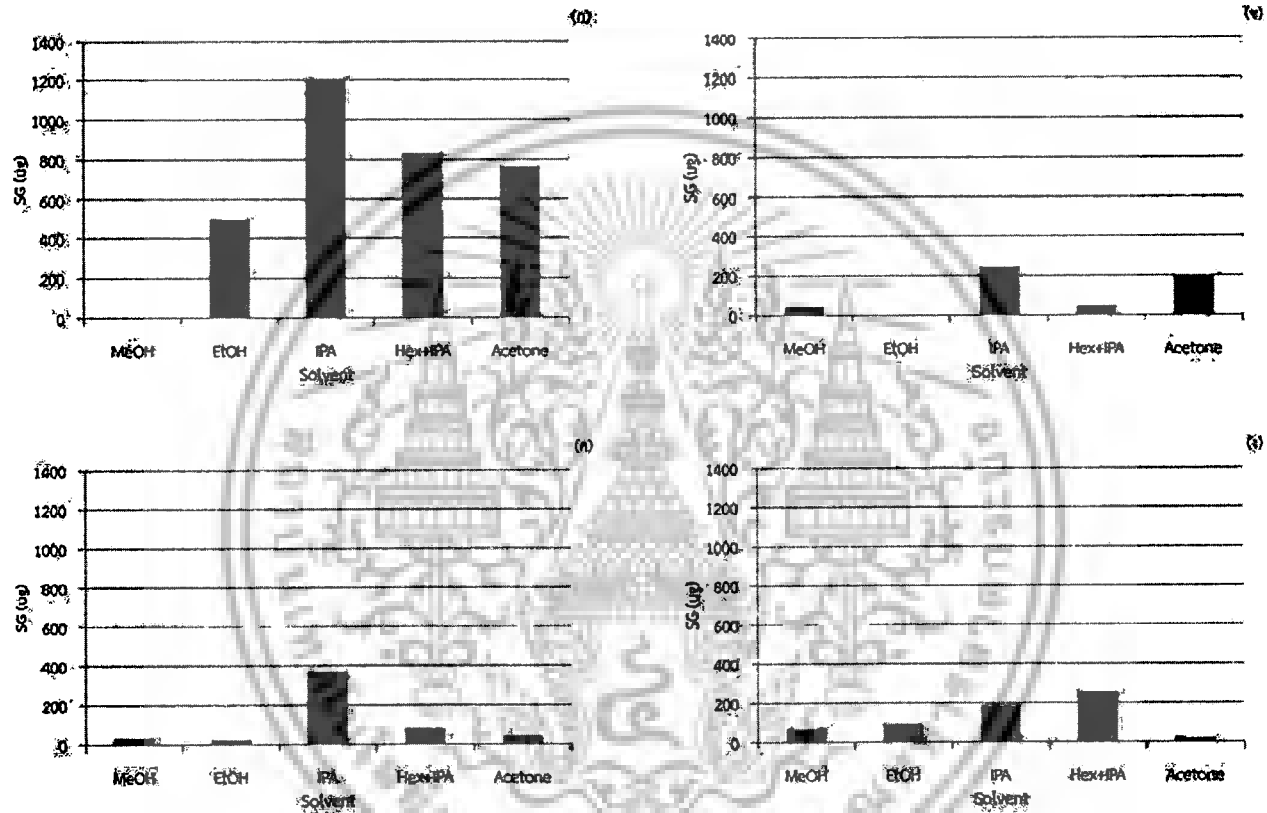
5.2. ผลการทดลองและวิจารณ์

5.2.1. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการคายซับของตัวทำละลายอินทรีย์

รูปที่ 5.2-1(ก), (ข), (ค) และ (ง) แสดงปริมาณ SG ที่คายซับออกมาในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ (MeOH, EtOH, IPA, Hexane-IPA และ Acetone) เปรียบเทียบกัน เมื่อใช้ตัวดูดซับ MS, TS, BE และ DA ตามลำดับ เนื่องจากในขั้นการดูดซับได้กำหนดสถานะในการดูดซับ SG ที่สภาวะเดียวกันทุกชนิดตัวดูดซับ ปริมาณ SG ที่ถูกดูดซับในตัวดูดซับ (Q_{SG}) ซึ่งขึ้นกับประสิทธิภาพของตัวดูดซับ ดังนั้น Q_{SG} ของตัวดูดซับแต่ละชนิดจึงมีค่าไม่เท่ากัน การประเมินประสิทธิภาพการคายซับของตัวทำละลายแต่ละชนิดจะพิจารณาเฉพาะแต่ละกรณีของตัวดูดซับแต่ละชนิดโดยไม่นำประสิทธิภาพในกรณีที่ใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกันมาเปรียบเทียบกัน

ประสิทธิภาพของตัวทำละลายในการคายซับ SG เมื่อพิจารณาจากปริมาณ SG ในสารละลายที่ได้หลังการคายซับเสร็จสิ้น ($Q_{SG \text{ in solvent}}$) ตามรูปที่ 5.2-1 แสดงได้ข้อสรุปว่า

- 1) IPA เป็นตัวทำละลายที่สามารถคายซับ SG ออกมาได้มากที่สุดในกรณีตัวดูดซับ MS, TS และ BE แต่ในกรณีของตัวดูดซับ DA ควรเลือกใช้ Hexane-IPA เป็นตัวทำละลายในการคายซับ SG
- 2) ลำดับความสามารถของตัวทำละลายในการคายซับ SG ในกรณีตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ เป็นดังนี้
MS: IPA > Hexane-IPA > Acetone > EtOH; MeOH ไม่สามารถคายซับ SG ออกมาได้
TS: IPA > Acetone > Hexane-IPA > MeOH; EtOH ไม่สามารถคายซับ SG ออกมาได้
BE: IPA > Hexane-IPA > Acetone > MeOH > EtOH
DA: Hexane-IPA > IPA > EtOH > MeOH > Acetone



รูปที่ 5.2-1 ปริมาณ SG ที่คายขับในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ในกรณีตัวดูดซับ (ก) MS, (ข) TS, (ค) BE และ (ง) DA
 ($T_{Ad} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{ad} = 0.25\text{ \%wt}$, $t_{ad} = 2\text{ h}$, $T_{de} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{de} = 2\text{ h}$)

5.2.2. อิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการคายซั้บ

แม้ว่าผลการทดลองในบทที่ 4 และหัวข้อ 5.2.1 แสดงให้เห็นว่า MS เป็นตัวดูดซั้บที่สามารถนำกลับ SG ได้สูงสุดก็ตาม แต่เนื่องจาก MS เป็นตัวดูดซั้บมีใช้อยู่ไม่มากในประเทศไทย แต่ BE ซึ่งมีประสิทธิภาพในการนำกลับ SG เป็นลำดับรองลงมา สามารถหาซื้อได้ง่าย ราคาไม่แพง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือก BE มาใช้ในการนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซล โดยเลือก IPA ที่มีประสิทธิภาพในการนำกลับ SG สูงสุด มาเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 5.2-1 แสดงอิทธิพลของปริมาณ IPA ที่มีต่อประสิทธิภาพในการคายซั้บ SG จาก BE กรณีที่ทำการดูดซั้บที่สภาวะเดียวกัน ($W_{BE} = 3 \text{ wt\%}$, $C_{SG,0} = 143 \text{ }\mu\text{g/g}$, $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$) และทำการคายซั้บที่ $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 h จากข้อมูลดังกล่าวทำให้ทราบว่าปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้มีอิทธิพลต่อปริมาณ SG ที่คายซั้บออกมาได้น้อยมาก จึงควรเลือกใช้สัดส่วนที่ใช้ตัวทำละลายน้อยที่สุด คือ 50:1 ในการคายซั้บ

ตารางที่ 5.2-1 อิทธิพลของปริมาณ IPA ที่มีต่อประสิทธิภาพในการคายซั้บ SG ออกจาก BE

IPA : BE [wt:wt]	$q_{SG, de}$ [μg]	D_{SG} [%]	Y_{SG} [%]
50 : 1	661.42	83.12	57.82
100 : 1	638.40	80.23	55.80
200 : 1	649.81	81.66	56.80

ตารางที่ 5.2-2 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิในการคายซั้บต่อประสิทธิภาพในการคายซั้บ SG จาก BE กรณีที่ทำการดูดซั้บที่สภาวะเดียวกัน ($W_{BE} = 3 \text{ wt\%}$, $C_{SG,0} = 125.4 \text{ }\mu\text{g/g}$, $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$) และทำการคายซั้บโดยใช้ IPA:BE = 50 (wt:wt) นาน 2 h จากข้อมูลดังกล่าวทำให้ทราบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิ $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมีค่าต่ำที่สุดในช่วงที่ทำการทดลอง ทำให้ประสิทธิภาพในการคายซั้บสูงสุด ดังนั้นจึงควรกำหนดอุณหภูมิในการคายซั้บเป็น $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

ตารางที่ 5.2-2 อิทธิพลของอุณหภูมิในการคายซั้บต่อประสิทธิภาพในการคายซั้บ SG ออกจาก BE

T [$^{\circ}\text{C}$]	$q_{SG, de}$ [μg]	D_{SG} [%]	Y_{SG} [%]
40	290.36	39.54	28.94
50	243.69	33.18	24.29
60	286.05	38.995	28.51
70	166.08	22.61	16.56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5.2-3 แสดงอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการคายซับต่อประสิทธิภาพในการคายซับ SG จาก BE กรณีที่ทำการดูดซับที่สภาวะเดียวกัน ($W_{BE} = 3 \text{ wt}\%$, $C_{SG,0} = 125.4 \text{ }\mu\text{g/g}$, $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$) และทำการคายซับโดยใช้ IPA:BE = 50 (wt:wt) และกำหนดอุณหภูมิในการคายซับเป็น $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ จากข้อมูลดังกล่าวทำให้ทราบว่าเวลาในช่วง 5 – 45 นาที สามารถคายซับ SG ได้ใกล้เคียงกัน จึงควรทำการคายซับโดยใช้เวลาน้อยที่สุด คือ 5 นาที

ตารางที่ 5.2-3 อิทธิพลของเวลาในการคายซับต่อประสิทธิภาพในการคายซับ SG ออกจาก BE

t [min]	$q_{SG, de}$ [μg]
5	248.43
10	231.98
20	193.65
45	194.25



5.3. สรุป

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวทำละลายอินทรีย์ (เมทานอล, เอทานอล, ไอโซโพรพานอล, สารผสมเฮกเซน-ไอโซโพรพานอล และอะซีโตน) ในการคายซับสเตอริลกลูโคไซด์ พบว่า ไอโซโพรพานอลสามารถคายซับสเตอริลกลูโคไซด์ออกจาก magnesol, tonsil และ bleaching earth ได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ แต่ในกรณี diatomaceous earth ตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพสูงสุด คือ สารผสมเฮกเซน-ไอโซโพรพานอล

Bleaching earth สามารถดูดซับและคายซับสเตอริลกลูโคไซด์ได้โดยตรงจาก magnesol แต่หาได้ง่ายในประเทศไทย และมีราคาถูก งานวิจัยนี้จึงกำหนด bleaching earth เป็นตัวดูดซับเพื่อใช้นำกลับสเตอริลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซล ปริมาณตัวทำละลาย, อุณหภูมิ และเวลาในการคายซับมีผลต่อประสิทธิภาพในการคายซับสเตอริลกลูโคไซด์ออกจาก bleaching earth น้อยมาก ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณตัวทำละลายน้อยที่สุด อุณหภูมิต่ำสุด และเวลาสั้นสุดในการคายซับสเตอริลกลูโคไซด์ ซึ่งได้แก่ สัดส่วนน้ำหนักของตัวทำละลายต่อตัวดูดซับ = 50 : 1, อุณหภูมิ 40 °C และเวลา 5 นาที



5.4. รายการสัญลักษณ์

$Q_{SG, de}$	ปริมาณ SG ที่ถูกคายซับออกมาในตัวทำละลาย	μg
$Q_{SG, in adsorbent}$	ปริมาณ SG ที่ถูกดูดซับในตัวดูดซับก่อนนำมาคายซับ	μg
$C_{SG \text{ in solvent}}$	ความเข้มข้นของสเตอริลกลูโคไซด์ในตัวทำละลาย	$\mu\text{g-SG/g-solvent}$
D_{SG}	ร้อยละการคายซับ	%
Y_{SG}	ร้อยละผลได้ของสเตอริลกลูโคไซด์	%
W_{solvent}	น้ำหนักของตัวทำละลาย	g
t_{ad}	เวลาในการดูดซับ	h
t_{de}	เวลาในการคายซับ	h, min



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

การนำกลับสเตอริลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

6.1. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยในบทที่ 6 เป็นการออกแบบและกำหนดขนาดของอุปกรณ์ในระบบนำกลับสเตอริลกลูโคไซด์ที่ทำงานแบบต่อเนื่อง เมื่อใช้ดินฟอสและไอโซโพรพานอลเป็นตัวดูดซับและตัวทำละลาย (อ้างอิงจากข้อมูลในบทที่ 4 และ 5) จากนั้นจึงทำการทดสอบประสิทธิภาพของระบบที่ออกแบบขึ้น

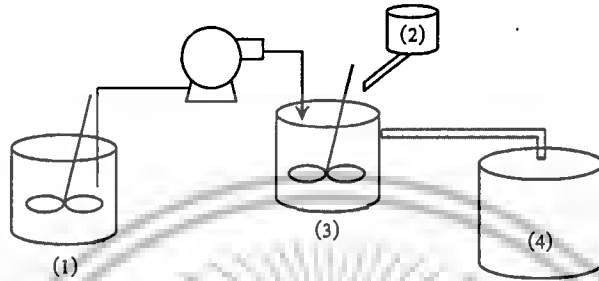
6.1.1. การทดสอบประสิทธิภาพระบบนำกลับสเตอริลกลูโคไซด์โดยใช้ระบบแบบต่อเนื่อง

6.1.1.1. อุปกรณ์

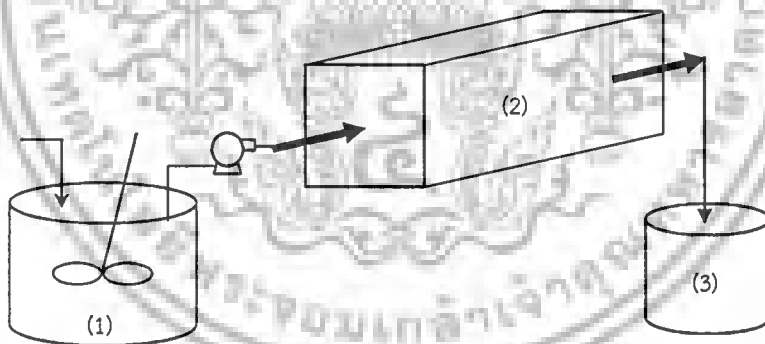
ระบบการนำกลับสเตอริลกลูโคไซด์แบบต่อเนื่อง แบ่งเป็น ส่วนการดูดซับ และส่วนการคายซับ โดยมีรายละเอียดดังนี้

ระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง (รูปที่ 6.1-1) ประกอบด้วย (1) ถังอุ้มนไบโอดีเซล, (2) ถังเก็บตัวดูดซับ, (3) ถังดูดซับ และ (4) ถังตกตะกอน โดยถังดูดซับ (3) ที่ใช้เป็นถังกวนที่มีการป้อนสารเข้าและดึงสารออกอย่างต่อเนื่อง ในการดำเนินงานจะใช้ปั๊มดูดสารเพื่อป้อนไบโอดีเซลในถังอุ้มน (1) และใช้ระบบป้อนของแข็งเพื่อดึงตัวดูดซับจากถังเก็บ (2) ป้อนเข้าสู่ถังดูดซับ (3) โดยจะมีการกวนผสมและให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องทั้งในถังอุ้มนไบโอดีเซล (1) และถังดูดซับ (3) และมีการให้ความร้อนแก่ท่อที่เชื่อมต่อระหว่างอุปกรณ์แต่ละอันเพื่อรักษาอุณหภูมิไบโอดีเซลในท่อให้ได้ตามต้องการ ไบโอดีเซลที่ผ่านการกำจัดสเตอริลกลูโคไซด์แล้วพร้อมทั้งตัวดูดซับที่ผ่านการใช้งานแล้วจะไหลออกจากถังดูดซับ (3) เข้าสู่ถังตกตะกอน (4) เพื่อแยกตัวดูดซับออกจากไบโอดีเซล ตัวดูดซับที่แยกออกได้จะถูกป้อนเข้าสู่ถังคายซับในหัวข้อที่ 6.1.2.2. ต่อไป

ระบบคายซับแบบต่อเนื่อง (รูปที่ 6.1-2) ประกอบด้วย (1) ถังคายซับ, (2) ชุดกรอง และ (3) ถังพักตัวทำละลายใช้แล้ว ในการดำเนินงานจะป้อนตัวทำละลายและตัวดูดซับที่ได้หลังการแยกออกจากไบโอดีเซลเข้าสู่ถังคายซับ (1) จากนั้นของผสมที่ผ่านกระบวนการคายซับแล้วจะถูกป้อนเข้าสู่ชุดกรอง (2) เพื่อแยกตัวดูดซับออกจากตัวทำละลายใช้แล้ว และตัวทำละลายที่ผ่านการใช้งานแล้วจะเข้าสู่ถังพักตัวทำละลายเพื่อรอการนำไประเหยแยกและนำกลับมาใช้ใหม่ต่อไป



รูปที่ 6.1-1 ระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง ประกอบด้วย (1) ถังอุ้มน้ำไอโอดีเซล, (2) ถังเก็บตัวดูดซับ, (3) ถังดูดซับ และ (4) ถังตกตะกอน



รูปที่ 6.1-2 ระบบคายน้แบบต่อเนื่อง ประกอบด้วย (1) ถังคายน้, (2) ชุตรอง, (3) ถังพักตัวทำละลายใช้แล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.1.1.2. สภาวะการทดลอง

การกำหนดสภาวะที่ใช้ในการปฏิบัติงานเครื่องดูดซับและเครื่องคายซับ ทำโดยอ้างอิงผลการทดลองในบทที่ 4 สำหรับดินฟอกสี และไอโซโพรพานอล ซึ่งเป็นตัวดูดซับและตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในกลุ่มที่เลือกมาทำการศึกษา ตารางที่ 6.1-1 และ 6.1-2 แสดงสภาวะที่ถูกกำหนดขึ้นสำหรับระบบแต่ละส่วน

ตารางที่ 6.1-1 สภาวะในส่วนการดูดซับ

$C_{SG,0}$ (mg/kg)	108-148
$(C_{SG,0})_{Avg}$ (mg/kg)	125
Temperature of B100 feed tank ($^{\circ}C$)	85
Temperature of adsorber ($^{\circ}C$)	75
Temperature of BE feed tank ($^{\circ}C$)	30 (T_{room})
Flow rate of B100 feed (L/h)	6
Loading amount of BE (%wt)	3
Space time (τ , h)	0.5, 1, 2, 3
Operating time (h)	6τ

ตารางที่ 6.1-2 สภาวะในส่วนการคายซับ

Temperature of desorber ($^{\circ}C$)	40
Flow rate of solvent (L/h)	6
Ratio of solvent to adsorbent (wt:wt)	50
Space time (τ , h)	0.1
Operating time (h)	6τ

6.1.1.3. วิธีวิเคราะห์

ส่วนการดูดซับ จะเก็บไปไอติเซลที่ออกจากถังดูดซับ (รูปที่ 6.1-1 (3)) ไปทำปริมาณวิเคราะห์ตามวิธีในบทที่ 4 และเก็บไปไอติเซลส่วนบนในถังตกตะกอน (รูปที่ 6.1-1 (4)) หลังตั้งทิ้งไว้นาน 1 ชม. ใส่ในขวดแก้วใส เพื่อสังเกตความใสของไปไอติเซลและตะกอนกันภาชนะโดยใช้การมองด้วยตาเปล่า

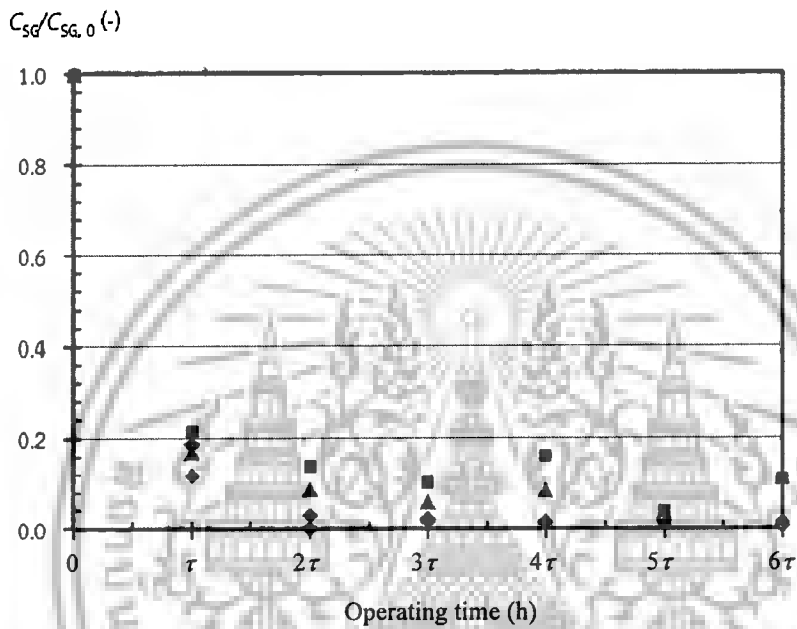
ส่วนการคายซับ จะเก็บสารละลายที่ออกจากถังคายซับ (รูปที่ 6.1-2 (1)) ไปทำปริมาณวิเคราะห์ตามวิธีในบทที่ 5

6.2. ผลการทดลองและวิจารณ์

6.2.1. ประสิทธิภาพเครื่องดูดซับ-คายซับ

รูปที่ 6.2-1 แสดงค่าความเข้มข้นของสเตอรินกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการดูดซับตั้งแต่เริ่มเดินเครื่องระบบเพื่อทำการดูดซับ จะเห็นว่าในช่วงแรกหลังเริ่มเดินเครื่อง (0 - 2T) ความเข้มข้นของสเตอรินกลูโคไซด์จะมีค่าประมาณ 20 % ของปริมาณที่มีในสายป้อน และจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ความเข้มข้นของสเตอรินกลูโคไซด์ในขาออกจะเริ่มคงที่เมื่อเดินระบบผ่านไปแล้วนานกว่า 2T หมายความว่าระบบจะเริ่มเข้าสู่สภาวะคงตัวหลังจากดำเนินการไปแล้วนานประมาณ 2T ทั้งนี้ระยะเวลาที่ระบบต้องการเพื่อเข้าสู่สภาวะคงตัวขึ้นกับค่า τ ของระบบ ในทุกกรณีเครื่องดูดซับสามารถลดปริมาณสเตอรินกลูโคไซด์จนเหลือน้อยกว่า 20 mg/kg ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเครื่องดูดซับที่ดำเนินการที่สภาวะ τ ตั้งแต่ 0.5 ชม. สามารถลดปริมาณสเตอรินกลูโคไซด์ลงไปได้จนถึงระดับที่ไม่ทำให้เกิดตะกอนขาวได้ สอดคล้องกับการสังเกตด้วยตาซึ่งพบว่าไบโอดีเซลที่ผ่านการกำจัดสเตอรินกลูโคไซด์ในทุกกรณีมีลักษณะใสและไม่มีตะกอนนอนก้นที่ก้นของภาชนะบรรจุ แม้ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานานกว่า 1 สัปดาห์

การทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องคายซับที่สภาวะที่กำหนดตามตารางที่ 6.1-2 พบว่าเครื่องคายซับเข้าสู่สภาวะคงตัวหลังเริ่มดำเนินการประมาณ 20 นาที และสามารถนำกลับสารกลุ่มสเตอรินกลูโคไซด์ได้ 6.4% ของปริมาณที่มีอยู่ในไบโอดีเซล



รูปที่ 6.2-1 ประสิทธิภาพของถังดูดซับแบบต่อเนื่องที่ $\tau = (\blacklozenge) 0.5, (\blacktriangle) 1, (\blacksquare) 2$ และ $(\blacklozenge) 3$ h

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.2.2. การออกแบบระบบนำกลับสเตอริลกลูโคไซด์แบบต่อเนื่อง

การนำระบบที่ออกแบบขึ้น (รูปที่ 6.1-1 และ 6.1-2) ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตจริง สามารถติดตั้งถังดูดซับต่อจากหორะเหยน้ำได้โดยตรง โดยไม่จำเป็นต้องมีถังอุ่นไปโอติเซล (รูปที่ 6.1-1 (1)) และควรติดตั้งเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อปรับอุณหภูมิของไปโอติเซลที่ออกจากหอระเหยน้ำให้เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมกับการปฏิบัติงานของถังดูดซับ นอกจากนี้ยังสามารถติดตั้งถังคายซับต่อเนื่องกับถังดูดซับได้โดยไม่ต้องติดตั้งถังตกตะกอน (รูปที่ 6.1-1 (4)) ดังนั้นการติดตั้งระบบดังกล่าวเข้ากับกระบวนการที่ใช้ในการผลิตในโรงงานที่มีอยู่ในปัจจุบันจึงทำได้ไม่ยาก และมีต้นทุนในการติดตั้งไม่สูงมากนัก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.3. สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบและทดสอบประสิทธิภาพระบบนำกลับสเตอริลกลูโคไซด์แบบต่อเนื่อง ที่ประกอบด้วย ถังดูดซับแบบถังกวนต่อเนื่อง และถังคายซับแบบถังกวนต่อเนื่อง เมื่อใช้ดินฟอกสีเป็นสารดูดซับและไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลาย โดยอ้างอิงข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับและการคายซับในบทที่ 4 และ 5 พบว่าระบบที่ออกแบบขึ้นสามารถกำจัดสเตอริลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลได้ดี ไบโอดีเซลที่ผ่านการดูดซับมีปริมาณสเตอริลกลูโคไซด์ต่ำจนไม่เกิดการตกตะกอน แม้ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานาน (มากกว่า 1 สัปดาห์) และระบบสามารถนำกลับสารกลุ่มสเตอริลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซลได้เท่ากับ 6.4% ของปริมาณที่มีอยู่ในไบโอดีเซลเริ่มต้น โดยสภาวะที่เหมาะสมของถังดูดซับคือ space time = 0.5 h, อุณหภูมิ 75 °C และ สภาวะที่เหมาะสมของถังคายซับคือ space time = 10 min, อุณหภูมิ 40 °C



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 7

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมันมีเสถียรภาพต่ำ เมื่อตั้งทิ้งไว้อาจเกิดการตกตะกอนสีขาวที่อุณหภูมิเหนือจุดหมอกได้ ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวสัมพันธ์กับปริมาณที่มีอยู่ของสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซล การลดปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ให้มีความเข้มข้นต่ำกว่า 20 mg/g จะไม่ทำให้เกิดตะกอนขาวขึ้นในไบโอดีเซลแม้ตั้งไว้เป็นเวลานาน

ตัวดูดซับ magnesol, tonsil, bleaching earth และ diatomaceous earth สามารถลดปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลได้ โดยมีลำดับประสิทธิภาพจากสูงสุดไปต่ำสุด คือ

magnesol > tonsil \approx bleaching earth > diatomaceous earth

ตัวทำละลายอินทรีย์ (เมทานอล, เอทานอล, ไอโซโพรพานอล, สารผสมเฮกเซน-ไอโซโพรพานอล และอะซีโตน) สามารถใช้ในการคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ได้ โดยที่ไอโซโพรพานอลสามารถคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ออกจาก magnesol, tonsil และ bleaching earth ได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวทำละลายชนิดอื่น แต่สารผสมเฮกเซน-ไอโซโพรพานอลสามารถคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ออกจาก diatomaceous earth ได้มากที่สุด

Bleaching earth สามารถดูดซับและคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ได้ดีรองจาก magnesol แต่หาได้ง่ายกว่า และมีราคาถูก จึงควรใช้ bleaching earth เป็นตัวดูดซับเพื่อใช้นำกลับสเตอรอลกลูโคไซด์จากไบโอดีเซลในขั้นตอนการดูดซับ ปริมาณตัวดูดซับ, อุณหภูมิ และเวลาในการดูดซับมีผลต่อประสิทธิภาพ (ร้อยละการดูดซับ, ร้อยละการเลือกดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์) โดยที่สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ คือ ปริมาณตัวดูดซับ 3 wt%, อุณหภูมิ 70 °C และเวลา 60 นาที ในขั้นตอนการคายซับ ปริมาณตัวทำละลาย, อุณหภูมิ และเวลาในการคายซับมีผลต่อประสิทธิภาพในการคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ออกจาก bleaching earth น้อยมาก ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณตัวทำละลายน้อยที่สุด อุณหภูมิต่ำสุด และเวลาสั้นสุดในการคายซับสเตอรอลกลูโคไซด์ ซึ่งได้แก่ สัดส่วนน้ำหนักของตัวทำละลายต่อตัวดูดซับ = 50 : 1, อุณหภูมิ 40 °C และเวลา 5 นาที

การประยุกต์ใช้ระบบที่ออกแบบขึ้นในงานวิจัยนี้กับกระบวนการผลิตจริง ทำได้โดยติดตั้งถังดูดซับต่อจากเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนหลังหორะเหยน้ำ และติดตั้งถังคายซับต่อกับถังดูดซับโดยตรง สภาวะที่เหมาะสมของถังดูดซับคือ space time = 0.5 h, อุณหภูมิ 75 °C และ สภาวะที่เหมาะสมของถังคายซับคือ space time = 10 min, อุณหภูมิ 40 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 8

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

8.1. วารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor

- 8.1.1. Duangkamol Na-Ranong, Prakob Kitchaiya “Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage” *Fuel*, 122 (2014) 287 – 293 (ISI, Scopus; IMF2012 = 3.357)
- 8.1.2. Duangkamol Na-Ranong, Pattarin Laungthaleongpong, Suttirat Khambung “Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth” *Fuel*, 143 (2015) 229 – 235 (ISI, Scopus; IMF2013 = 3.406)

8.2. การประชุมวิชาการระดับชาติ

- 8.2.1. อรุณโรจน์ สุกกระ, กรณ์มนัส เพชรดี, โฆษิต พันธุ์จันทวารรณ และ ดวงกมล ณ ระนอง “สเตอรอลกลูโคไซด์กับการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 23, ขอนแก่น, 17 – 18 ตุลาคม 2556, หน้า 14-15
- 8.2.2. อินทิรา ลัดลอย, อรุณโรจน์ สุกกระ และ ดวงกมล ณ ระนอง “การจำลองการดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลในหอดูดซับแบบเบดบรรจุ” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 23, ขอนแก่น, 17 – 18 ตุลาคม 2556, หน้า 64 – 65

8.3. การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- 8.3.1. D. Na-Ranong, P. Kitchaiya, R. Yuangsawad, “Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel by adsorption on an acid treated resin” Proceedings of the 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012) and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2012) , 25 – 29 Aug. 2012, Czech Republic. (Scopus)
- 8.3.2. Ratanaporn Yuangsawad, Suttirat Khambung, Pattarin Laungthaleongpong and Duangkamol Na-Ranong “Removal of steryl glucosides in biodiesel using diatomaceous earth as adsorbent” to be presented at the 10th International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection, Slovenia, June 27th to June 30th, 2017 (To be indexed in Web of Science)

8.4. การจัดงานเผยแพร่ผลงานประจำปี

- 8.4.1. งานเผยแพร่ผลงานวิจัย (ประจำปี 2556 และ 2557) จัดโดย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 8.5. ปรินญาณินพนธ์ หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต จำนวน 5 เรื่อง
- 8.5.1. ปีการศึกษา 2555: การลดปริมาณสเตอริกกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลด้วยวิธีดูดซับแบบกะ
 - 8.5.2. ปีการศึกษา 2555: การจำลองกระบวนการดูดซับเพื่อกำจัดสเตอริกกลูโคไซด์
 - 8.5.3. ปีการศึกษา 2556: การลดปริมาณสเตอริกกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลโดยใช้ตัวดูดซับเกรดการค้า
 - 8.5.4. ปีการศึกษา 2557: การคายซับสเตอริกกลูโคไซด์จากดินฟอกสี
 - 8.5.5. ปีการศึกษา 2558: การฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับที่ใช้กำจัดสเตอริกกลูโคไซด์ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
- 8.6. บัณฑิตสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี จำนวน 9 คน
- 8.6.1. ปีการศึกษา 2555: นายกรณ์มนัส เพชรดี, นายโฆษิต พันธุ์จินดาวรรณ
 - 8.6.2. ปีการศึกษา 2555: นางสาวอรุณโรจน์ สุกกระ, นางสาวอินทริลา ลัดลอย
 - 8.6.3. ปีการศึกษา 2556: นางสาวภัทริน เหลืองเกลิงพงษ์
 - 8.6.4. ปีการศึกษา 2557: นางสาวฐายิกา สามภักดิ์, นางสาวปรีสชน คณะศิริวงษ์
 - 8.6.5. ปีการศึกษา 2558: นางสาวสาวิตรี แก้วใจดี, นางสาวหนึ่งฤทัย ช่วยเรือง
- 8.7. ต้นแบบเครื่องนำกลับสเตอริกกลูโคไซด์จากไบโอดีเซลที่ทำงานแบบต่อเนื่อง 1 ชุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

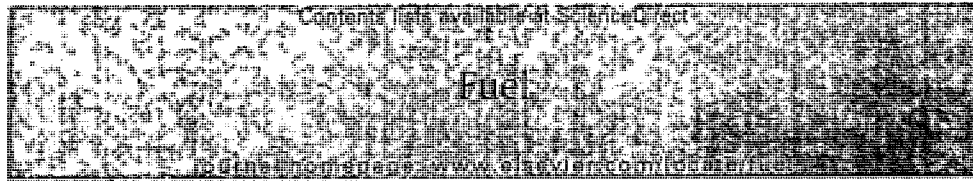


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.
หลักฐานอ้างอิงของผลผลิตในบทที่ 7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage



Duangkamol Na-Ranong*, Prakob Kitchaiya

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1, Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

HIGHLIGHTS

- Precipitation above cloud point occurred in PO-B100 meeting EN-14214.
- Precipitates from a storage tank, a filter bag and after cold-soak were identified.
- Precipitation in PO-B100 was resulted from steryl glucosides, not monoglycerides.
- Reduction of SG from 110 to 20 ppm significantly improved stability of PO-B100.
- Temperature did not affect the composition of precipitates.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 October 2013
Received in revised form 15 December 2013
Accepted 4 January 2014
Available online 23 January 2014

Keywords:
Steryl glucosides
Palm oil
Biodiesel
Precipitation

ABSTRACT

Precipitation of a white solid in palm oil based biodiesel (PO-B100) can be found even in PO-B100 that contains minor contaminants (i.e. mono-, di- and triglycerides) within the limitation according to EN-14214 and Thailand's regulation. To identify compounds causing this precipitation, the precipitates collected at the temperature near cloud point and at room temperature were characterized using a gas chromatograph-flame ionization detector, gas chromatograph-mass spectrometry and fourier transform-infrared. The result indicated that the compounds causing the precipitation were steryl glucosides, not glycerides, regardless of temperature. Therefore, effect of steryl glucosides on precipitation time was further investigated using PO-B100s with different amounts of steryl glucosides, mono-, di- and triglycerides. The result revealed that precipitation time of the PO-B100 with high concentration of steryl glucosides was much less than the one without steryl glucosides and decreasing steryl glucosides concentration to 20 ppm significantly improved storage stability of PO-B100. In addition, the precipitation time was not influenced by concentration of mono-, di- and triglycerides.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biodiesel or fatty acid methyl ester (FAME) has become a promising green and renewable fuel. It is synthesized from vegetable oils, wasted cooking oils and animal fats. To increase income of farmers in rural area and to decrease country's dependency on petroleum fuel, several countries in South East Asia have set their policies on increasing plantation area of oil palm for biodiesel production. Research and development have been focusing on how to enhance overall process efficiency for obtaining high quality biodiesel; including strain development, plantation, harvest, palm oil production, biodiesel production and by-product and waste utilization. Recently, palm oil and by-products from palm

oil refinery process have been mainly used as a raw material for production of biodiesel, called palm oil based-biodiesel (PO-B100), in these countries. Unfortunately, there have been troubles in production line and controlling quality of products due to white precipitate formation. The white precipitate accumulates in pipeline, pumps and downstream equipments hence laborious maintenance is required. Moreover, the precipitation gradually occurs during storage even at room temperature and even in PO-B100 that meets the specification of widely used standards such as ASTM D 6751 and EN-14214. The use of PO-B100 or diesel blends, which may further have the white precipitate, will cause deposition or plugging in an engine system, especially a modern model. To avoid these problems, biodiesel producers have to store their products in a large vessel for several days and pump PO-B100 only from the top layer of the storage tank through a filter bag to eliminate fine particles suspending in the biodiesel before transferring to their

* Corresponding author. Tel./fax: +66 23298360x169.

E-mail addresses: dnanranong@hotmail.com, knduangk@kmitd.ac.th (D. Na-Ranong).

Nomenclature

W_{SG}	weight of steryl glucosides (μg)
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 monoglycerids 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

preparation of CSP-23 was adapted from Tang's work [6,11]. 30 ml of PO-B100 in a glass bottle was refrigerated at 4 °C for 24 h. The bottle was removed from the refrigerator and then left at 23 °C for 24 h. The upper layer biodiesel was removed carefully. The mixture in the bottom layer was then centrifuged at 23 °C to separate precipitates from biodiesel. The obtained sample was named as "CSP-23". This sample represented the precipitate formed at temperature near cloud point. To investigate the effect of temperature on composition of precipitate, the precipitate formed at 32 °C after cold-soaking at 4 °C for 24 h was prepared. This sample represented the precipitate formed at room temperature and was named as "CSP-32".

To investigate the effect of minor components on precipitation time, the storage stability test described in Section 2.4 was performed using biodiesel containing different amounts of SG and glycerides; SG(0)-B100, SG(110)-B100, SG(0)-B100L and SG(110)-B100L. The number in the bracket after SG represents the concentration of SG in ppm and the letter "L" after B100 means the PO-B100 containing low concentration of glycerides. SG(0)-B100 was the biodiesel collected from the upper layer of a vessel after storing PO-B100 for 2 months. SG(110)-B100 was PO-B100 as obtained. SG(0)-B100L was prepared from transesterification of SG(0)-B100 with methanol. SG(110)-B100L was prepared by the following steps. Washed-P was dissolved in warmed methanol (200 ppm, 45 °C) and the solution was shaken at 220 rpm for 1 h. B100L was continuously stirred in a round bottom flask at 65 °C. The calculated amount of this Washed-P solution in methanol was slowly added to the heated B100L in order to obtain B100L with SG content of 110 ppm, SG(110)-B100L. Finally, methanol solvent was totally evaporated at 65 °C under vacuum condition.

2.1.2. Reagents and chemicals

Steryl glucoside standard (SG-STD) with purity higher than 98% supplied by Matreya LLC, heptadecanoic acid methyl ester, 1, 2, 4-butanetriol, tricaprln, *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA; GC derivatization grade), glycerin, monoolein, 1, 3-diiolein and triolein supplied from Sigma-Aldrich Inc., heptane (AR grade) supplied by Fisher Chemical and pyridine (AR grade) supplied by RCI Labscan Limited were used in gas chromatograph analysis. Commercial grade hexane, acetone and methanol supplied from local suppliers were used in the P-Cake washing process.

2.1.3. Adsorbent

Magnesol® (D60; The Dallas Group of America) used as an adsorbent was dried at 110 °C overnight in an oven and stored in a desiccator before being used in adsorption treatment.

2.2. Analytical methods

2.2.1. GC-FID analysis

2.2.1.1. Fatty acid methyl esters. The content of fatty acid methyl esters (FAMES) in PO-B100 was analyzed according to EN14103:2003 using a gas chromatograph (GC-17A; Shimadzu). Peak separation was achieved using a FAME-WAX capillary column (30 m in length, 0.25 mm in internal diameter, 0.25 μm in film thickness; Restek). Column oven temperature was held at 130 °C for 1 min, ramped to 225 °C at 6 °C/min, and held at 225 °C for 10 min. Temperatures of both the detector and the injection were 250 °C. He (99.999%; Prax Air, Thailand) was used as a carrier gas.

2.2.1.2. Minor components. The contents of free glycerin, mono-, di- and tri-glycerides and steryl glucosides in PO-B100, P-Cake, Washed-P, Bag-Res and CSP were analyzed by the method adapted from ASTM D6584, similar to the one used in Tang's work [13]. 1, 2, 4-butanetriol in pyridine (1 mg/ml) was used as an internal standard (ISTD1) for quantitative analysis of free glycerin. Tricaprin in

pyridine (8 mg/ml) was used as an internal standard (ISTD2) for quantitative analysis of mono-, di-, triglycerides and steryl glucosides.

Stock solution of steryl glucosides (100 μg/ml) was prepared from Washed-P and pyridine. To obtain the calibration curve of SG over the range of 5 – 20 μg, the SG stock solution (50, 100, 150 and 200 μl) was mixed with pyridine to obtain total volume of 330 μl. 20 μl of ISTD2 solution was added and the mixture was then silylated with MSTFA (200 μl) at 60 °C for 60 min. After complete silylation, 4 ml of heptane was added to the vial. 1 μl of the solution was injected to GC-FID for the quantitative analysis. The obtained calibration curve was a straight line expressed as $W_{SG} = 219.6 \times (A_{SG}/A_{ISTD2})$ with $R^2 = 0.995$.

To measure the amount of SG in solid samples (P-Cake, Washed-P, Bag-Res and CSP), the solid samples were firstly dissolved with pyridine to obtain the ratio of solid sample per pyridine as 1 mg/ml. Since the accurate amount of SG was obtained only when SG was completely derivatized by MSTFA, the appropriate amount of dissolved solid sample in pyridine prepared above should be taken to mix with pyridine to obtain the total volume of 330 μl. In such a condition, only three sharp peaks appear in the zone of SG peaks, $RT = 26.90$ – 27.50 min. Similar to the procedure used in calibration curve preparation, the 330 μl of the obtained solution was mixed with ISTD2 solution (20 μl) and MSTFA (200 μl), complete silylated at 60 °C for 60 min, added 4 ml of heptane and then injected to GC-FID.

For quantitative analysis of SG content in PO-B100, 130 μl of PO-B100 was mixed with pyridine (200 μl), ISTD2 solution (20 μl) and MSTFA (200 μl). The mixture was silylated at the same condition used in solid sample analysis before injected to GC-FID.

Analysis was conducted using a gas chromatograph (GC-2010Plus; Shimadzu) connected with an OCI injector (OCI/PTV-2010; Shimadzu). Peak separation was achieved using a ZB-5HT capillary column (20 m in length, 0.32 mm in internal diameter, 0.1 μm in film thickness; Phenomenex).

2.2.2. GC-MS analysis

Samples (Washed-P and SG-STD) were silylated with MSTFA and injected to the gas chromatograph (6890 N; Agilent Technologies) equipped with a 5973 Network Mass Selective Detector (Agilent Technologies). Peak separation was achieved using a DB-5 capillary column (30 m in length, 0.25 mm in internal diameter, 0.25 μm in film thickness; Agilent J&W). Column oven temperature was held at 65 °C for 1 min and ramped to 170 °C at 10 °C/min, to 270 °C at 8 °C/min, to 320 °C at 10 °C/min and held at 320 °C for 30 min. Temperatures of both the injector and the detector were 320 °C. Temperatures of the transfer line of mass spectrometer and ion source were maintained at 330 and 230 °C, respectively. Analysis was performed in an electron impact (EI) mode with scanning from 50 to 500 m/z.

2.2.3. FT-IR analysis

Spectra of Washed-P and SG-STD were measured using the Fourier transform infrared spectrophotometer (IRPrestige-21; Shimadzu) equipped with a single reflection attenuated total reflectance accessory (MIRacle ATR; PIKE Technologies, Inc.). The FT-IR spectra were taken using a ZnSe crystal in the range of 4000–650 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1} .

2.3. Adsorption treatment

Adsorption treatment was performed to remove SG in PO-B100. The mixture of PO-B100 and adsorbent (0.1 wt%) was prepared in a 125 ml Erlenmeyer flask. The flask was shaken in an orbital shaker (4000i; IKA) at 65 °C for 6 h with the shaking rate of 210 rpm. The samples taken before and after the adsorption treatment were

filtered through a 0.45 μm nylon filter and used for the quantitative analysis of SG content.

2.4. Storage stability test

Storage stabilities at 20, 23 and 32 $^{\circ}\text{C}$ 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 ≥ 96.5 mass%, glycerin ≤ 0.020 mass%, monoglycerides ≤ 0.80 mass%, diglycerides ≤ 0.20 mass%, triglycerides ≤ 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 β -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 β -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 β -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	35.1	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

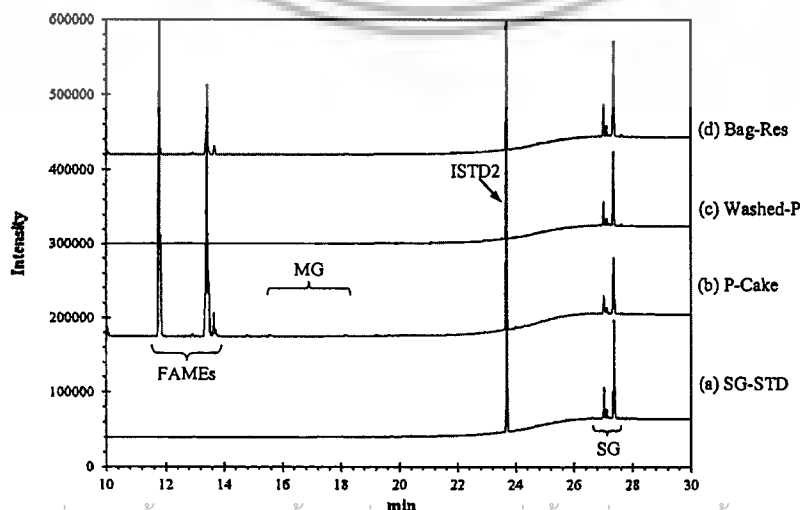


Fig. 1. GC-FID chromatograms of (a) SG-STD, (b) P-Cake, (c) Washed-P and (d) Bag-Res; tricaprin was used as an internal standard.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

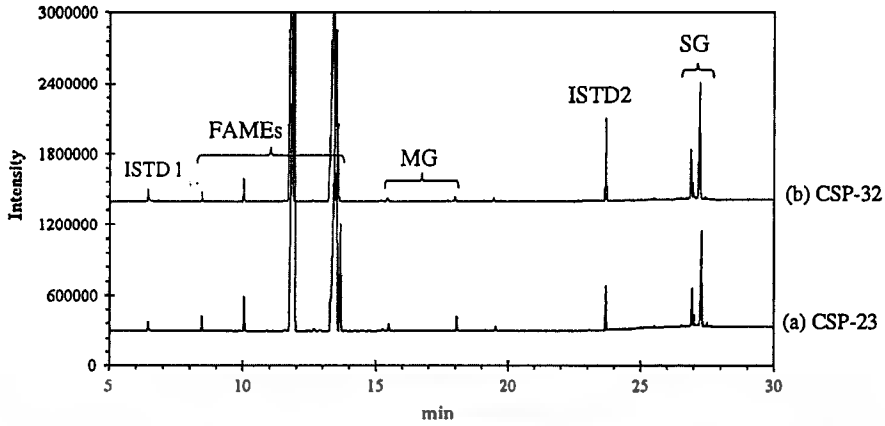


Fig. 2. Effect of temperature on composition of precipitate. GC-FID chromatograms of (a) CSP-23 and (b) CSP-32; tricaprinn was used as an internal standard.

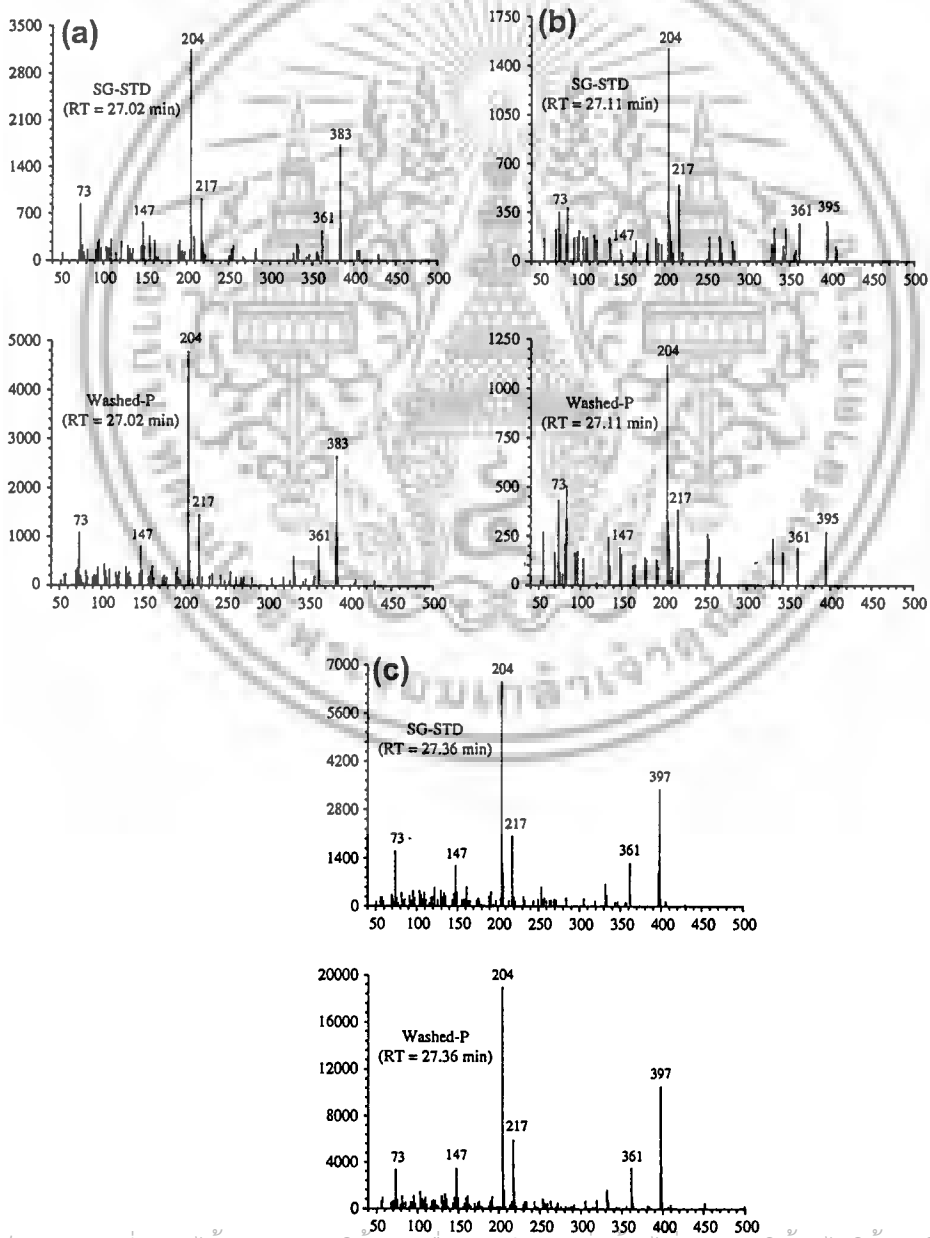


Fig. 3. Mass spectra of the peaks corresponding to retention time (RT) (a) 27.02, (b) 27.11 and (c) 27.36 min.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรออกตีพิมพ์หรือโฆษณาการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

considering the amounts of FAMES, MG and SG in PO-B100 and Bag-Res (Table 2), the result also indicated that the solid suspended in the PO-B100 storage tank was also steryl glucosides, not glycerides.

Fig. 2 shows chromatograms of CSP-23 and CSP-32 analyzed by GC-FID. In these chromatograms, steryl glucosides and FAMES were observed as major components and trace of monoglycerides was detected without di- and triglycerides. Similar to the cases of P-Cake and Bag-Res, trace amount of monoglycerides in both cold soak precipitates should be the one dissolved in FAMES remaining in the samples rather than in the precipitates. This result indicated that the precipitates formed in PO-B100 during storage in the temperature range of 23–32 °C were due to steryl glucosides, not glycerides.

3.2. Identification of minor components

To identify the components in the precipitate, SG-STD and Washed-P were comparatively analyzed using GC-MS and FT-IR techniques.

3.2.1. GC-MS analysis

Fig. 3(a–c) shows mass spectra corresponding to the peaks observed at 27.02, 27.11 and 27.36 min in the GC-FID chromatograms of SG-STD and Washed-P. At each retention time, the mass spectra of SG-STD and Washed-P were similar and could be considered as the same compounds. Identification of m/z ratio as fragment of tetramethylsilyl (TMS) derivatives was performed by comparing with literature [3,5,14,15]. The peaks at m/z ratios of 361, 217, 204 and 147 corresponding to TMS glucose fragment [14,15] were observed. The peaks at m/z ratios of 383, 395 and 397 are the characteristic fragments of campesterol, stigmasterol and β -sitosterol, respectively [3,5,14,15]. These results indicated the presentation of campesteryl glucoside, stigmasteryl glucoside and β -sitosteryl glucoside in the precipitates.

3.2.2. FT-IR analysis

Fig. 4 shows the FT-IR spectra of Washed-P and SG-STD. Identification of absorbed peaks was performed by comparing with literature [4,6,11,16,17]. Characteristics of both spectra were similar. Both spectra had a broad peak of OH stretching vibration around 3400 cm^{-1} , asymmetric and symmetric vibration of CH_2 at $2935\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$, bending vibration of CH_2 and CH_3 at 1464 , 1446 , 1381 , and 1370 cm^{-1} and vibration of C–O moiety in the range

of $1185\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. No peak attributed to C=O functional group, indicating methyl esters, mono-, di- and triglycerides, was observed in the spectrum of Washed-P. These results revealed that the components in Washed-P and SG-STD had almost the same chemical bonds and structures.

The results in Sections 3.1–3.2 clearly showed that in high quality PO-B100, meeting EN14105 and Thailand's regulation, there were the unreacted and incompletely reacted glycerides with the amount much higher than the amount of SG. However, SG was detected as a major component while trace amount of monoglycerides was detected in P-Cake, Bag-Res and cold-soak precipitates. These results indicated that the precipitation in PO-B100 at the temperature near cloud point and at the ambient temperature during production and storage was due to the presence of SG, not the presence of neither unreacted nor incompletely reacted glycerides. This finding was consistent well with the results reported by Hoed et al. and Bondioli et al. [3,4] who investigated the precipitation in palm oil derived biodiesel at room temperature. However, it was inconsistent with the result reported by Tang et al.; the precipitates in palm oil based B100 and palm oil based diesel blends obtained at 4–23 °C after cold soaking at 4 °C were monoglycerides, not SG [11]. Tang et al. considered the inconsistency of their finding with the results reported by Hoed et al. and Bondioli et al. as a result of different oil treatments and biodiesel production techniques.

3.3. Relation between SG content and precipitation time

Table 3 summarizes the contents of mono-, di-, triglycerides and steryl glucosides in the biodiesels used to performed storage stability test and the precipitation time of each sample. After storing biodiesel at 20, 23 and 32 °C, the precipitation was observed in biodiesel containing high level of steryl glucosides, SG(110)-B100 and SG(110)-B100L, within 3.5, 4 and 10 h, respectively. However, no precipitate was observed in the biodiesel without steryl glucosides, SG(0)-B100 and SG(0)-B100L, after storing for 24 h. This observation agreed well with the results discussed in Sections 3.1–3.2. Moreover, concentration of mono-, di- and triglycerides did not affect precipitation time or storage stability of biodiesel.

Since normal ambient temperature in production plants in Thailand is 32 °C or higher, storage stability of PO-B100 at 32 °C before and after treating PO-B100 with Magnesol® ($C_{SG} = 110\text{--}20\text{ ppm}$, respectively) was further investigated. Table 4 summarizes the SG content and the precipitation time of fresh and treated

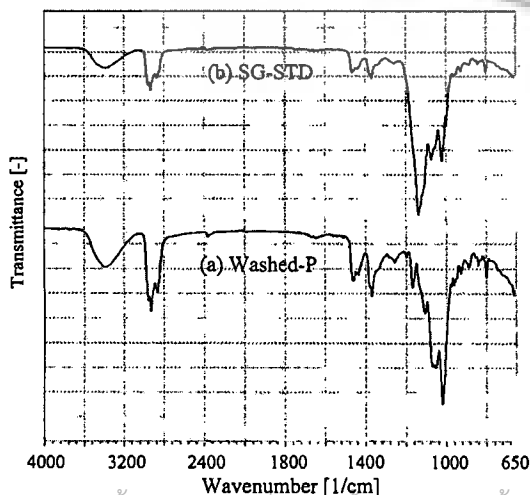


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) Washed-P and (b) SG-STD.

Table 3

Effect of minor components on storage stability of biodiesel at different temperatures.

	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	>24	>24
SG(110)-B100	0.70	0.18	0.02	110	3.5	4	10
SG(0)-B100L	0.10	0.00	0.01	0	>24	>24	>24
SG(110)-B100L	0.10	0.00	0.01	110	3.5	4	10

Table 4

Relation between SG content and precipitation time after storing fresh and treated PO-B100 at 32 °C.

	Fresh	Treated
SG content (ppm)	110	20
Precipitation time (day)	1	>60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาดูงานเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PO-B100. After storing for several days, white precipitate was observed at the bottom of the fresh PO-B100 bottle within 1 day while no precipitate was observed in the treated PO-B100 bottle even after 60 days of storage. It can be seen from Table 4 that the fresh PO-B100 contains 110 ppm of SG which is 5.5 times of the amount of SG in the treated PO-B100. This should be the reason why the phenomena of precipitation in the fresh and treated PO-B100 were different.

4. Conclusions

The compounds leading to precipitation in palm oil based biodiesel (PO-B100) containing contaminants, mono-, di- and triglycerides, within the specification according to EN-14214 and Thailand's regulation have been identified. Mixture of campe-, stigma- and β -sitosteryl glucosides was the main cause of the precipitation during storage at temperature near cloud point and at room temperature. Storage stability of PO-B100 at 20–32 °C was further evaluated. PO-B100 with high concentration of steryl glucosides had stability lower than the one without steryl glucosides. In contrast, the amount of mono-, di- and triglycerides did not influence the storage stability of PO-B100. Moreover, the stability of PO-B100 at normal ambient temperature was improved after decreasing steryl glucosides concentration to 20 ppm.

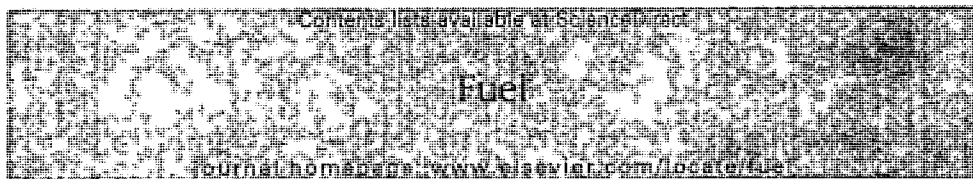
Acknowledgements

Financial supports from National Research Council of Thailand (Project No. 82392) and Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang are gratefully acknowledged. The author would also like to acknowledge Ms. K. Taorat for her assistance in preparing the samples for GC-MS analysis and Dr. W. Chandra-ambhorn for her assistance in preparing manuscript.

References

- [1] Lee J, Pfalzgraf LM, Poppe GB, Powers E, Haines T. The role of sterol glucosides on filter plugging. *Biodiesel Mag* 2007;4:105–12.
- [2] Lacoste F, Dejean F, Griffon H, Rouquette C. Quantification of free and esterified steryl glucosides in vegetable oils and biodiesel. *Eur J Lipid Sci Technol* 2009;111:822–8.
- [3] Hoed VV, Ziyaykina N, Greyt WD, Maes J, Verhé R, Demeestere K. Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2008;85:701–9.
- [4] Bondioli P, Cortesi N, Mariani C. Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. *Eur J Lipid Sci Technol* 2008;110:120–6.
- [5] Moreau RA, Scott KM, Haas MJ. The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2008;85:761–70.
- [6] Tang H, Salley SO, Ng KYS. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel* 2008;87:3006–17.
- [7] Lin H, Haagensohn DM, Wiesenborn DP, Pryor SW. Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel. *Fuel* 2011;90:1771–7.
- [8] Chupka GM, Yanowitz J, Chiu G, Alleman TL, McCormick RL. Effect of saturated monoglyceride polymorphism on low-temperature performance of biodiesel. *Energy Fuels* 2011;25:398–405.
- [9] Chupka GM, Fouts L, McCormick RL. Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. *Energy Environ Sci* 2012;5:8734–42.
- [10] Dunn RO. Effect of monoacylglycerols on the cold flow properties of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2012;89:1509–20.
- [11] Tang H, Guzman RCD, Salley SO, Ng KYS. 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* 2008;85:1173–82.
- [12] Moser BR. Influence of blending canola, palm, soybean and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. *Energy Fuels* 2008;22:4301–6.
- [13] Tang H, Guzman RD, Salley S, Ng KYS. Comparing process efficiency in reducing steryl glucosides in biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2010;87:337–45.
- [14] Oliveira L, Freire CSR, Silvestre AJD, Cordeiro N, Torres IC, Evtuguin D. Steryl glucosides from banana plant *Musa acuminata* Colla var cavendish. *Ind Crops Prod* 2005;22:187–92.
- [15] Phillips KM, Ruggio DM, Ashraf-Khorassani M. Analysis of steryl glucosides in foods and dietary supplements by solid-phase extraction and gas chromatography. *J Food Lipids* 2005;12:124–40.
- [16] 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.
- [17] Lepage M. Isolation and characterization of an esterified form of steryl glucoside. *J Lipid Res* 1964;5:587–92.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth



Duangkamol Na-Ranong*, Pattarin Laungthaleongpong, Suttirat Khambung

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1, Chalokkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

HIGHLIGHTS

- Post-treatment to remove steryl glucosides (SG) from biodiesel (B100) was proposed.
- SG was effectively removed by using magnesium silicate and bleaching earth at 65–80 °C.
- Magnesium silicate had overall performance in SG removal higher than bleaching earth.
- The proposed method could reduce SG to below 20 mg kg⁻¹ within 10 min.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 June 2014
Received in revised form 14 November 2014
Accepted 17 November 2014
Available online 27 November 2014

Keywords:
Steryl glucosides
Biodiesel
Adsorption
Magnesium silicate
Bleaching earth

ABSTRACT

Steryl glucosides (SG) may cause problems including accumulation in downstream equipment in production line, storage stability of biodiesel and filter plugging in a diesel engine. In this study, adsorption was used as a post-treatment method to reduce the amount of SG in biodiesel. Commercial grade magnesium silicate (MS) and bleaching earth (BE) were selected as potential adsorbents for SG removal and their performances were evaluated comparatively. To investigate effects of important operating parameters (adsorption time, adsorbent loading and temperature), batch adsorption experiment was performed using palm oil based biodiesel containing 97.6 mg kg⁻¹ of SG as a feedstock. The results revealed that efficiency in SG removal of MS was higher than that of BE. In the tested range of 65–80 °C, by treating with 1 wt% of adsorbent, MS could reduce about 81.4–82.5% of SG, whereas BE could reduce only about 48.6–58.9% of SG. Only at low adsorbent loading, the efficiencies of both MS and BE were significantly affected by temperature and then reached the maximum values at temperatures around 70–75 °C. Due to the adsorption treatment, mono-, di- and triglycerides were simultaneously removed and the maximum selectivities towards SG adsorption of MS and BE were 11.8% and 13.5%, respectively. In addition, this adsorption treatment provides the higher efficiency in reduction of the concentration of SG (approx. 20 mg kg⁻¹ within 10 min), comparing to a conventional method.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Generally, biodiesel is commercialized as diesel blends, i.e., B2–B20, which is a mixture of petroleum diesel and 2–20 vol% of biodiesel. Although the quality of biodiesel to be blended with petroleum diesel is controlled by stringent ASTM D 6751 or EN-14214, white solid precipitates were found in biodiesel and diesel blends during storage, especially at relatively low temperature [1]. The use of biodiesel containing the white precipitates or biodiesel, in which white precipitates will further form, may cause filter plugging in engine systems [2,3].

Depending on type of raw material, raw material treatment and biodiesel production process, steryl glucosides (SG) and glycerides (monoglycerides; MG and diglycerides; DG) are two main groups of chemicals that have been considered as a cause of this precipitation [1–10]. Steryl glucosides naturally present in plant oils as free steryl glucosides (SG) and acylated steryl glucoside (ASG) at different amounts. For examples, crude palm oils from Malaysia contain 8–81 mg kg⁻¹ of SG and 173–352 mg kg⁻¹ of ASG, while the one from India contains much higher SG and ASG; 686 mg kg⁻¹ of SG and 2,212 mg kg⁻¹ of ASG [11,12]. In addition, the concentration of SG in biodiesel may be higher than that of raw materials since the bond between glucose and fatty acid in molecule of ASG is easily broken under alkaline condition during transesterification [3]. MG and DG are formed from incomplete transesterification of triglycerides (TG) and remain in biodiesel.

* Corresponding author. Tel./fax: +66 23298360x169.
E-mail addresses: dnanarong@hotmail.com, knduangk@kmitl.ac.th (D. Na-Ranong).

Nomenclature

$C_{SG,0}$	initial concentration of SG in biodiesel (mg kg^{-1})	S_{SG}	selectivity towards SG adsorption (%)
$C_{SG,t}$	concentration of SG in biodiesel at time "t" (mg kg^{-1})	t_{ads}	adsorption time (min)
q_t	amount of component "i" adsorbed on an adsorbent ($\text{mg}_i \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$)	W_{ads}	mass of adsorbent (g)
R_i	reduction amount of component "i" (%)	W_{B100}	mass of biodiesel (kg)

The precipitation in soybean-derived biodiesel related to the presence of SG and might occur even in biodiesel containing SG with the concentration as low as 35 ppm [1]. The precipitation in biodiesel produced from palm oil also related to the presence of SG [3–5]. Moreau et al. [2] reported that the precipitates collected from equipment in supply chain of soybean-derived biodiesel consisted of MG and DG. Tang et al. [6,7] investigated the precipitation at low temperature in biodiesel produced from various raw materials. They found that the precipitates in biodiesel from soybean oil was SG, from poultry fat and palm oil mainly consisted of MG and from cottonseed oil was a mixture of SG and MG. Some recent publications indicated that saturated MG led to precipitation in biodiesels produced from canola oil and/or soybean oil and influenced cold flow properties of these biodiesels [8–10].

In Thailand, biodiesel is mainly produced from palm oil and by-products from palm oil refinery process [13]. White precipitation was observed over a wide range of temperature in many commercial plants and hence additional maintenance is required to maintain high processing efficiency. Furthermore, even the quality of biodiesel fulfilled the requirements of Thailand's regulation, which is similar to EN-14214, fine particles suspending in biodiesel have been occasionally found after storing the biodiesel for several days. In such a case, biodiesel must be reprocessed. The previous work focusing on precipitation in palm oil-based biodiesel (PO-B100) revealed that the precipitates formed in PO-B100 were SG and their compositions were not influenced by storage temperature (20–32 °C) [5]. Therefore, a process to remove SG with reasonable cost is necessary.

Few works focusing on the removal of SG from biodiesel were reported in literature [14–20]. Lee et al. [14] disclosed that filtering crude biodiesel through a bed of sugar, NaCl, citric acid, or diatomaceous earth could reduce SG from 174 ppm to 22–39 ppm. Tang et al. [15] applied cold-soak filtration, adsorption, centrifugation and vacuum distillation to the reduction of SG in biodiesel produced from soybean oil and cottonseed oil. Among these four methods, only vacuum distillation could completely remove SG from biodiesel, while the others could reduce the concentration of SG to as low as 20 ppm but could not further reduce the concentration of SG to below this soluble content. However, vacuum distillation reduced the oxidation stability of biodiesel due to losing of tocopherol, natural antioxidant. Other available approaches are based on enzymatic transformation of insoluble SG into soluble forms, i.e., ASG and free sterols. Enzyme with capable of acylating SG could transform SG in fatty acid alkyl esters (FAAE) into ASG and could reduce at least 20–80% of SG presenting in FAAE [16]. Enzymatic hydrolysis of SG into glucose and sterols could reduce SG up to 81% [17]. SG in biodiesel was also successfully removed by using at least one of enzymes that can acylate and/or hydrolyze SG [18,19].

In order to remove SG from biodiesel by vacuum distillation, biodiesel must be heated to 130–150 °C and vaporized under high vacuum condition (3×10^{-3} torr) [15]. In the case of cold-soak filtration, biodiesel must be refrigerated at 4 °C for 24 h [15]. To apply this cold-soak filtration condition to reduce SG in PO-B100,

which has cloud point around 17 ± 1 °C [21], cold-soak temperature cannot be set to be as low as 4 °C and cold-soak time must be prolonged to obtain filterable size of particles. Enzymatic transformation of SG into ASG at 50 °C requires at least 22–43 h of reaction time [16]. To remove SG by enzymatic hydrolysis, an emulsifier is required and must be removed after the reaction [17]. Moreover, a mixture of biodiesel, water, emulsifier and enzyme must be heated to 87 °C for 7 h and pH of the mixture must be carefully controlled at 5.5. Among these techniques, adsorption provides the highest feasibility for industrial scale application, especially when the selected adsorbent has high efficiency and is inexpensive. Magnesol[®], a commercial synthetic magnesium silicate, showed good performance in biodiesel dry washing process [22–26]. Berrios and Skelton [24] reported that 0.75 wt% of Magnesol[®] was enough to reduce soap and glycerol in biodiesel produced from refined and used cooking oils to fulfill standard EN-14214 and removal of methanol by preheating crude biodiesel enhanced performance of Magnesol[®]. Faccini et al. [25] demonstrated that using 1 wt% of Magnesol[®] significantly reduced acid value, soap, potassium, water and methanol but slightly reduced free glycerol, MG, DG and TG in crude biodiesel produced from soybean oil. Bleaching earth, mainly consisting of silica, is commonly used in industrial process to purify vegetable oils [27]. It has high removal efficiencies for color materials and can also remove pigments, soap, trace metals, phospholipids, oxidation products and polyaromatics from palm oil [28–30].

In this study, adsorption was used as a post-treatment to reduce SG in high quality biodiesel. Magnesol[®] and commercial bleaching earth were considered as adsorbents with potential to selectively adsorb SG in biodiesel. The main objectives were to demonstrate the feasibility of using these adsorbents to remove SG from biodiesel and to investigate the effects of important operating parameters, including adsorption time, adsorbent loading and temperature, on performance of these selected adsorbents.

2. Materials and methods

2.1. Materials

PO-B100 was taken from the outlet stream of the vacuum drying unit, where water remaining in biodiesel after wet washing was removed. The temperature of as received PO-B100 was 75 °C and was carefully kept above 70 °C to prevent solid formation in PO-B100 before adsorption experiments.

Magnesium silicate (MS) or Magnesol[®] obtained from The Dallas Group of America and local bleaching earth (BE), synthesized from Montmorillonite, provided by Bornet Corporation were used. MS and BE were dried at 110 °C in an oven for 24 h and stored in a desiccator before being used in adsorption experiments.

Heptadecanoic acid methyl ester, 1,2,4-butanetriol, tricaprins, N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA; GC derivatization grade), glycerol, monoolein, 1,3-diolein and triolein supplied from Sigma-Aldrich Inc., steryl glucosides ($\geq 98\%$) supplied

by Matreya LLC, heptane (AR grade) supplied by Fisher Chemical and pyridine (AR grade) supplied by Merck were used in gas chromatograph analysis.

2.2. Characterization of adsorbents

Composition of the adsorbents was measured by an X-ray Fluorescence Spectrometer using SRS3400 (Siemens). Morphologies of the adsorbents were observed by a scanning electron microscope using EVO[®]MA10 (ZEISS). Porous properties of the adsorbents were analyzed from nitrogen adsorption–desorption isotherm obtained from BELSORP-max (BEL Japan, Inc.). BET plot was used to calculate specific surface area and total pore volume.

2.3. Adsorption treatment

2.3.1. Batch adsorption

PO-B100 was heated and stirred in a hot oil bath to attain the desired temperature for adsorption test. Adsorbent was mixed with 80 ml of hot PO-B100 in a 250 ml Erlenmeyer flask and shaken in an orbital shaker (4000ic, IKA) at 220 rpm. Adsorption temperature was varied from 65 to 80 °C and the amount of adsorbent was varied from 0.1 to 4.0 wt%. Samples were taken before and after adsorption for analysis of MG, DG, TG, glycerol and SG. The amount of biodiesel retained in the adsorbent was calculated from the difference between adsorbent weights before and after adsorption at 80 °C, 30 min.

2.3.2. Evaluation of adsorption performance

Performance of adsorbents in SG removal was evaluated based on the following parameters; reduction amount of SG (R_{SG} ; Eq. (1)), adsorption capacity of SG (q_{SG} ; Eq. (2)) and selectivity towards SG adsorption (S_{SG} ; Eq. (3)). Reduction amounts and adsorption capacities of MG, DG and TG were also calculated in the similar manner.

$$R_{SG} = \frac{(C_{SG,0} - C_{SG,t})}{C_{SG,0}} \times 100 \quad (1)$$

$$q_{SG} = \frac{W_{B100}(C_{SG,0} - C_{SG,t})}{W_{ads}} \quad (2)$$

$$S_{SG} = \frac{q_{SG}}{q_{SG} + q_{MG} + q_{DG} + q_{TG}} \quad (3)$$

2.4. Analytical methods

Amounts of FAME, glycerol, MG, DG, TG and SG were quantified using a gas chromatograph connected with flame ionized detector (GC-FID). Equipment and conditions used were reported previously [5].

The amount of fatty acid methyl esters (FAME) was analyzed by using heptadecanoic acid methyl ester with purity of 98.6% as an internal standard, ISTD. Samples for analysis were prepared by adding 0.1 g of biodiesel and 0.1 g of ISTD into a 10 ml volumetric flask and heptane was added to make up the volume of the solution to be 10 ml.

Concentrations of glycerol, MG, DG and TG were analyzed following ASTM D6584.

Quantification of SG was performed by the method adapted from ASTM D6584, similar to the one used in the previous work [5]. Tricaprin (8 mg ml⁻¹ in pyridine) was used as an internal standard (ISTD2). Calibration curve of SG in PO-B100 matrix was made. 250 μl of a mixture of biodiesel (130 μl), ISTD2 (20 μl) and SG (5–20 μg) in pyridine was prepared. The mixture was silylated with MSTFA (350 μl) at 60 °C. After complete silylation, heptane (6 ml) was added to the vial. 1 μl of silylated solution was injected to GC-FID. The obtained calibration curve was a straight line

expressed as $W_{SG} = 119.2 \times (A_{SG}/A_{ISTD2})$ with $R^2 = 0.992$. For quantitative analysis of SG in samples, pyridine (200 μl) and ISTD2 (20 μl) were added to 130 μl of individual sample. It was silylated and analyzed with the same procedure used in calibration curve preparation.

Acid values of PO-B100 before and after the adsorption treatment were measured according to ASTM D974.

3. Results and discussion

3.1. Properties of adsorbents

Composition analysis by XRF technique revealed that MS mainly consisted of SiO₂ (67.5 wt%) and MgO (26.6 wt%) with trace amount of Al₂O₃ (0.312 wt%), while BE was composed of SiO₂ (76.1 wt%) and Al₂O₃ (10.3 wt%) with trace of MgO (1.41 wt%). SEM images of MS and BE are shown in Fig. 1. Fig. 1(a) shows that the particles of MS were sphere with diameters in the range of 1–60 μm. In Fig. 1(b), no agglomeration of fine particles was observed on the surface of MS. On the other hand, the agglomeration of flake-like particles was examined in SEM images of BE, Fig. 1(c) and (d). Fig. 2 presents N₂ adsorption–desorption isotherm plots of MS and BE. Both isotherms were classified as Type IV according to IUPAC system. MS had specific surface area (S_{BET}) of 445.4 m² g⁻¹, while S_{BET} of BE was 55.8 m² g⁻¹. Total pore volumes of MS and BE were 0.5725 and 0.1752 cm³ g⁻¹, respectively. It should be noted that S_{BET} of MS was almost 8 times of that of BE and total pore volume of MS was about 3 times larger than that of BE.

3.2. Properties of PO-B100

As reported in Table 1, PO-B100 feedstock contained 98.2 mass% of FAME, had acid value of 0.29 mg KOH g⁻¹ and contained MG, DG and TG with the amounts of 0.681, 0.073 and 0.039 mass%, respectively. These properties met the requirements of EN-14214. In addition, PO-B100 feedstock contained 97.6 mg kg⁻¹ of SG, which was much less than the amounts of MG, DG and TG. Furthermore, appearance of PO-B100 feedstock was bright and clear. However, when the temperature of PO-B100 feedstock was kept below 65 °C, white solid suspension could be observed within 1–2 h.

After adsorption using the highest value of adsorbent loading in this study (4 wt%), samples of PO-B100 were collected for measurements of FAME, acid value and other minor components in order to investigate the effect of adsorbent on these properties. As presented in Table 1, all treated PO-B100 contained FAME with the amounts of 97.4–98.4 mass%. Acid values of all samples were in the range of 0.34–0.43 mg KOH g⁻¹. Although all treated samples had acid values slightly higher than the feedstock, all acid values were within the specification of EN-14214. As for minor components, the concentrations of MG and SG were significantly reduced, while the concentrations of DG and TG were slightly decreased. These results indicated that the adsorption treatment using MS and BE not only reduced the amount of SG but also lowered the amounts of MG, DG, and TG in PO-B100.

3.3. Adsorption of steryl glucosides

In order to avoid the interference from the white solid formation aforementioned in Section 3.2, adsorption experiment must not be performed at the temperature below 65 °C. It should be noted that the selected testing temperature ranging from 65 to 80 °C is reasonable in the aspect of energy consumption even the temperature of transesterification in biodiesel production process is generally set at 60–70 °C [31]. Since, in wet washing process,

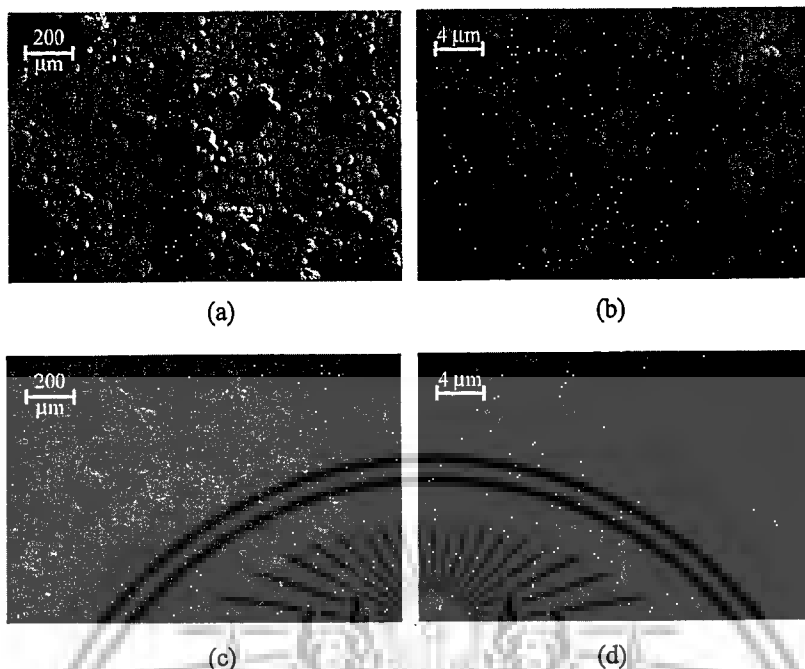


Fig. 1. SEM images: (a and b) MS and (c and d) BE.

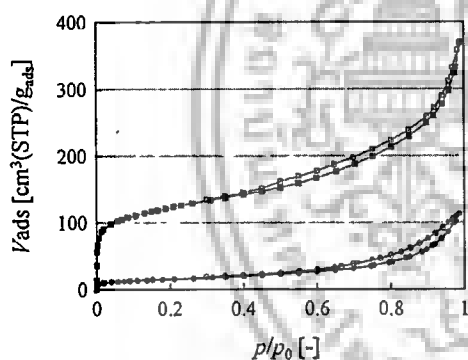


Fig. 2. Nitrogen adsorption–desorption isotherms: (■) MS-adsorption, (□) MS-desorption, (●) BE-adsorption and (○) BE-desorption.

crude biodiesel is usually washed with hot deionised water and finally dried at 130–150 °C under vacuum condition [32], the adsorption unit can be installed in the process after vacuum drying unit without additional energy requirement. In the case of dry washing process, crude biodiesel is treated with selected adsorbent and subsequently heated to 65 °C or above in order to remove the remaining alcohol [32]. Therefore, additional energy is required to increase the temperature of PO-B100 to the adsorption temperature (around 65–80 °C).

Table 1

Properties of PO-B100 before and after treating with MS and BE, comparing with EN-14214.

	EN-14214	PO-B100 feedstock	MS (4 wt%, 1 h)			BE (4 wt%, 1 h)		
			65	70	80	65	70	80
FAME (mass%)	≥96.5	98.2	97.6	98.4	97.4	98.1	98.1	97.4
Acid value (mg-KOH/g)	≤0.5	0.29	0.38	0.37	0.37	0.43	0.34	0.34
Glycerol (mass%)	≤0.02	0	–	–	–	–	–	–
Monoglycerides (mass%)	≤0.80	0.681	0.473	0.460	0.409	0.595	0.606	0.612
Diglycerides (mass%)	≤0.20	0.073	0.070	0.070	0.066	0.068	0.066	0.071
Triglycerides (mass%)	≤0.20	0.039	0.036	0.035	0.033	0.037	0.035	0.034
Total glycerol (mass%)	≤0.25	0.188	0.135	0.131	0.117	0.166	0.168	0.170
Steryl glucosides (mg kg ⁻¹)	No spec	97.6	11.9	11.7	9.2	14.4	13.6	16.4

3.3.1. Effect of adsorption time on steryl glucosides adsorption

Fig. 3 shows time dependences of concentration of SG in PO-B100 after treating PO-B100 with 1 wt% of adsorbents. For both MS and BE cases, concentration of SG decreased rapidly within 5 min and slight decrease was further observed in 5–30 min. These profiles indicated that the adsorption of SG rapidly occurred and almost reached the equilibrium within 30 min. Comparison of the profile obtained at 65 °C with the one obtained at 80 °C revealed that temperature slightly affected the adsorption rate of MS but did not affect the adsorption rate of BE. By comparing the final concentration of SG in PO-B100, it should be noted that the efficiency of MS in reducing SG was higher than the efficiency of BE. In the case of MS, concentration of SG was reduced to about 20 mg kg⁻¹ and q_{SG} was 7.91 mg_{SG} g_{ads}⁻¹. On the other hand, in the case of BE, concentration of SG was reduced to about 50 mg kg⁻¹ and q_{SG} was 4.68 mg_{SG} g_{ads}⁻¹, which was only 59.2% of the capacity of MS.

Discussion on the performance of each adsorbent in the following Sections 3.3.2–3.3.4, was based on the data taken after 1 h of adsorption, which was reasonably considered as the performance at the equilibrium of adsorption.

3.3.2. Effect of adsorbent loading on steryl glucosides adsorption

Fig. 4(a) shows the concentration of SG in PO-B100, after PO-B100 feedstock was treated with various amounts of MS. The

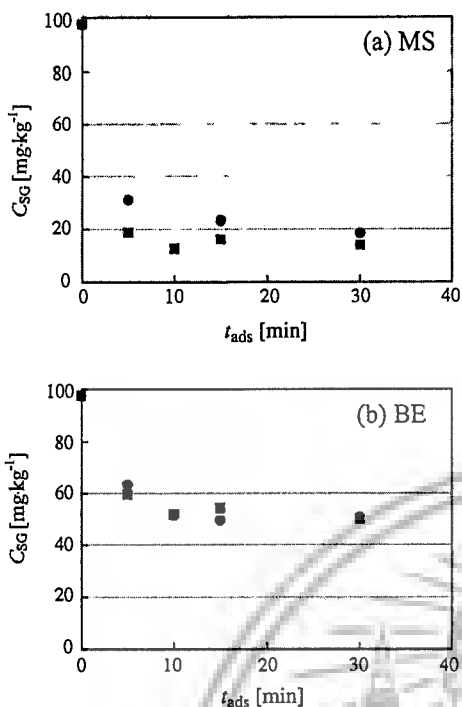


Fig. 3. Concentration profiles of steryl glucosides in PO-B100 after treated with (a) MS and (b) BE at (●) 65 and (■) 80 °C ($W_{ads} = 1 \text{ wt\%}$).

increase in adsorbent loading from 0.1 to 1.0 wt% resulted in lowering concentration of SG, which means that larger amount of SG was removed. However, when the loadings were further increased to 2 and 4 wt%, concentrations of SG were almost constant at about 9 mg.kg^{-1} . This characteristic was observed at all temperatures in the tested range. In addition, similar characteristic was also observed in the case of BE as shown in Fig. 4(b). Nevertheless,

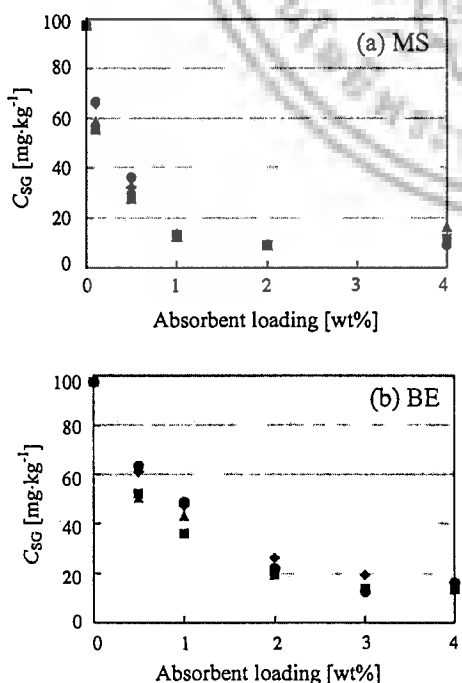


Fig. 4. Adsorption isotherms of steryl glucosides in PO-B100 for (a) MS and (b) BE at temperatures of (◆) 65, (■) 70, (▲) 75 and (●) 80 °C; $t_{ads} = 60 \text{ min}$.

the removal of SG was limited at approximately 13 mg.kg^{-1} . By comparing the amounts of SG remaining in PO-B100 after treating with MS and BE, more loading of BE was required in order to remove the same amounts of SG. This result agreed well with the adsorption capacity calculated in Section 3.3.1.

3.3.3. Effect of temperature on steryl glucosides adsorption

As shown in Fig. 5(a) and (b), for both MS and BE, temperature significantly affected the reduction amount of SG only at low adsorbent loading and the temperature effect became insignificant when the adsorbent loading was high. For example, in the case that 0.1 wt% of MS was used, the SG removal efficiency increased when temperature was elevated from 65 to 70 °C and decreased when the temperature was further increased from 70 to 80 °C. Insignificant effect of temperature was observed when the MS loading was 1 wt% and higher as the efficiencies seemed to be constant over the entire observed temperature range. When BE was used as adsorbent, similar characteristic was also observed, but at different adsorbent loading.

Generally, adsorption is exothermic and hence the adsorbed amount of adsorbate at equilibrium decreases with increasing of adsorption temperature. However, the effect of temperature on SG adsorption observed in this study deviated from the behavior of an ideal adsorption system. This observation implies that adsorption of other species presenting in PO-B100 simultaneously occurred and affected the performance of MS and BE in reducing SG. Although understanding of these competitive adsorptions might be useful for adsorbent design, it is difficult to obtain informative results in the system containing several species like PO-B100. Therefore, the effect of adsorption of some minor components, which are regulated by ASTM D 6751 and EN-14214, on SG adsorption was investigated and discussed in Section 3.3.4.

3.3.4. Effect of some minor components on steryl glucosides adsorption

Table 2 summarizes the performance of MS and BE in terms of R_i and q_i obtained, after PO-B100 feedstock was treated with 1 wt%

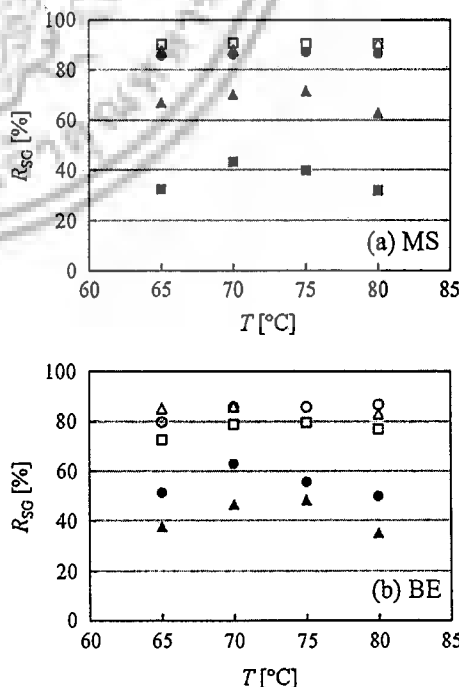


Fig. 5. Effect of temperature on adsorption of steryl glucosides for (a) MS and (b) BE with various adsorbent dosages: (■) 0.1, (▲) 0.5, (●) 1, (□) 2, (○) 3 and (△) 4 wt%; $t_{ads} = 60 \text{ min}$.

Table 2
Performance of adsorbents in reducing SG, MG, DG and TG; $t_{ads} = 60$ min, adsorbent loading = 1 wt%.

T (°C)	MS								BE							
	R_i (%)				q_i (mg/g _{ads})				R_i (%)				q_i (mg/g _{ads})			
	R_{SG}	R_{MG}	R_{DG}	R_{TG}	q_{SG}	q_{MG}	q_{DG}	q_{TG}	R_{SG}	R_{MG}	R_{DG}	R_{TG}	q_{SG}	q_{MG}	q_{DG}	q_{TG}
65	81.5	12.7	3.8	0.6	8.0	86.8	2.7	0.2	52.3	6.7	1.4	1.3	5.1	45.8	1.0	0.5
70	81.4	10.0	1.1	0.5	7.9	68.2	0.8	0.2	58.9	6.3	1.3	1.1	5.7	43.2	0.9	0.4
75	81.4	8.4	0.1	4.8	7.9	57.5	0.1	1.9	49.5	4.5	0.0	0.0	4.8	31.0	0.0	0.0
80	82.5	9.8	1.1	3.2	8.0	66.8	0.8	1.3	48.6	5.1	0.0	1.4	4.7	34.4	0.0	0.6

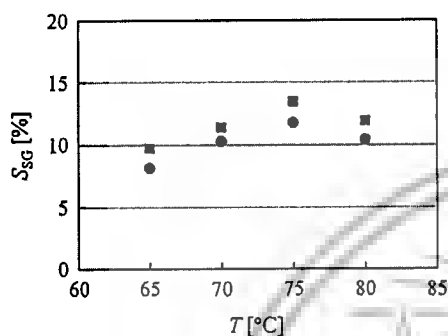


Fig. 6. Selectivity towards steryl glucosides adsorption of (●) MS and (■) BE; $V_{ads} = 1$ wt%, $t_{ads} = 60$ min.

of each adsorbent for 60 min at various temperatures. In MS cases, the adsorption treatment reduced about 81.4–82.5% of SG and 8.4–12.7% of MG in PO-B100, while DG and TG were slightly reduced (less than 5%). When BE was used as an adsorbent, similar characteristic of the performance was observed but with less R_{SG} , R_{MG} and R_{DG} . Only 48.6–58.9% of SG, 4.5–6.7% of MG and less than 1.5% of DG and TG were removed. The reduction of glycerides in FAME by adsorption treatment using Magnesol® was also previously reported [24,26]. However, in these works, crude biodiesel containing larger amount of MG, DG and TG was used.

To investigate the effect of adsorption of MG, DG and TG on SG adsorption, adsorption capacity of each species and the selectivity towards SG adsorption were calculated. As presented in Table 2, for both MS and BE cases, the amount of MG adsorbed on the adsorbent was much larger than the amounts of SG, DG and TG. Fig. 6 shows that the selectivity towards SG adsorption of BE was slightly higher than MS and both adsorbents had selectivity towards SG lower than 15%. The maximum selectivities towards SG adsorption of BE (13.5%) and MS (11.8%) were obtained at the temperature of 75 °C. As reported in Section 3.3.2, the minimum concentration of SG after adsorption treatment was limited to 9 mg kg⁻¹ for MS and 13 mg kg⁻¹ for BE. These results indicated that this limitation should be considered as a result of adsorption equilibrium in competitive adsorption between SG and other glycerides. Therefore, the amounts of MG, DG and TG in biodiesel feedstock should be an important factor for the success of adsorptive removal of SG by the treatment using MS and BE.

3.4. Comparison of adsorption with a conventional method

In commercial plants, biodiesel leaving from the vacuum drying unit is stored at room temperature in a large storage tank for several days and only biodiesel in the top layer of the tank is pumped through a filter bag in order to prevent occurrence of precipitation in biodiesel. From GC-FID analysis, it was found that the concentration of SG in PO-B100 was reduced from 97.6 to about 40 mg kg⁻¹ after treatment by this conventional method. No white solid particle suspending in PO-B100 was observed by naked eyes, even it was stored at room temperature for a few days. However, white

precipitates of SG were found at the bottom of the storage tank. This result indicated that concentration of SG was still higher than the soluble content in biodiesel (20 ppm, [15]).

This work has demonstrated that MS and BE were the effective adsorbents for the removal of SG from PO-B100. By loading enough amount of adsorbent (≥ 1 wt% for MS and ≥ 3 wt% for BE), the adsorption could reduce the concentration of SG in PO-B100 from 97.6 to be as low as 20 mg kg⁻¹ within 10 min. Therefore, this adsorption treatment could significantly shorten the time to reduce SG, comparing with the conventional method. In addition, it was found that, using the minimum required amount of adsorbent (1 wt% of MS and 3 wt% of BE), the amounts of PO-B100 lost due to sorption in the adsorbent was 1.27 wt% for MS and 1.93 wt% for BE.

Since the selected adsorbents showed high efficiency in SG removal with short operating time at the temperature in the range of 65–80 °C, this adsorption treatment does not require additional energy if it is applied to wet-washed biodiesel and requires some amount of energy in the case of application to dry-washed biodiesel, as discussed in Section 3.3. Therefore, this method should be the promising method used to remove SG in biodiesel comparing with the conventional one.

4. Conclusions

Commercial grade magnesium silicate (MS) and bleaching earth (BE) were successfully applied as adsorbents for reducing steryl glucosides (SG) in palm oil based biodiesel. By loading enough amount of adsorbents (≥ 1 wt% for MS and ≥ 3 wt% for BE), adsorption treatment could reduce the concentration of SG from 97.6 mg kg⁻¹ to as low as 20 mg kg⁻¹ within 10 min at the temperature in the range of 65–80 °C. The maximum selectivities towards SG adsorption, with respect to mono-, di- and triglycerides, of MS and BE were about 11.8% and 13.5%, respectively. Although adsorption treatment using MS and BE slightly affected FAME content and acid value of biodiesel, the properties of the treated biodiesels were in the acceptable range according to EN-14214. The proposed adsorption treatment should be a promising method used to remove SG from biodiesel in an industrial scale operation because it provided high efficiency in SG removal and required short operating time as well as low energy consumption.

Acknowledgements

Financial supports from National Research Council of Thailand (Project No. 82392) and Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang are gratefully acknowledged. The authors also gratefully acknowledge Dr. W. Chandra-ambhorn for her assistance in manuscript preparation.

References

- [1] Lee I, Pfalzgraf LM, Poppe CB, Powers E, Haines T. The role of steryl glucosides on filter plugging. *Biodiesel Mag* 2007;4:105–12.

- [2] Moreau RA, Scott KM, Haas MJ. The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2008;85:761–70.
- [3] Hoed VV, Ziyakina N, Greyt WD, Maes J, Verh e R, Demeestere K. Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2008;85:701–9.
- [4] Bondioli P, Cortesi N, Mariani C. Identification and quantification of sterylglucosides in biodiesel. *Eur J Lipid Sci Technol* 2008;110:120–6.
- [5] Na-Ranong D, Kitchaiya P. Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage. *Fuel* 2014;122:287–93.
- [6] Tang H, Guzman RCD, Salley SO, Ng KYS. 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* 2008;85:1173–82.
- [7] Tang H, Salley SO, Ng KYS. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel* 2008;87:3006–17.
- [8] Lin H, Haagenson DM, Wiesenborn DP, Pryor SW. Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel. *Fuel* 2011;90:1771–7.
- [9] Chupka GM, Fouts L, McCormick RL. Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. *Energy Environ Sci* 2012;5:8734–42.
- [10] Dunn RO. Effect of monoacylglycerols on the cold flow properties of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2012;89:1509–20.
- [11] Murui T, Siew YH. Effect of refining process on the content of sterylglucosides and alcohols in palm oil. *J Jpn Oil Chem Soc* 1997;45:683–6.
- [12] Phillips KM, Ruggio DM, Ashraf-Khorassani M. Analysis of steryl glucosides in foods and dietary supplements by solid phase extraction and gas chromatography. *J Food Lipids* 2005;12:124–40.
- [13] Thailand: Department of Energy Business, Ministry of Energy <<http://www.doeb.go.th/info/data/dataoil/SaleB100.pdf>> [accessed 22.05.14].
- [14] Lee I, Mayfield JL, Pfalzgraf LM, Solheim L, Bloomer S. Processes of producing biodiesel and biodiesel produced therefrom; 2007 [US20070151146A1].
- [15] Tang H, Guzman RD, Salley S, Ng KYS. Comparing process efficiency in reducing steryl glucosides in biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2010;87:337–45.
- [16] Brask J, Nielsen PM. Enzymatic removal of steryl glycosides in fatty acid alkyl esters; 2010 [WO2010102952A1].
- [17] Aguirre A, Peiru S, Eberhardt F, Vetcher L, Cabrera R, Menzella HG. Enzymatic hydrolysis of steryl glucosides, major contaminants of vegetable oil-derived biodiesel. *Appl Microbiol Biotechnol* 2014;98:4033–40.
- [18] SOE JB. Method. WO/2010/004423.
- [19] Menzella H, Peiru S, Vetcher L. Enzymatic removal of steryl glycosides. WO 2013/138671 A1.
- [20] Sohling U, Ruf F, Niembro JAO, Vargas RC, Bello J. Process for removing steryl glycosides from biodiesel. US 20110154723A1.
- [21] Moser BR. Influence of blending canola, palm, soybean and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. *Energy Fuels* 2008;22:4301–6.
- [22] Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA, Sulaiman NMN. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Appl Energy* 2011;88:4239–51.
- [23] Bryan T. Adsorbing it all. *Biodiesel Mag* 2005(March):40–3.
- [24] Berrios M, Skelton RL. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chem Eng J* 2008;144:459–65.
- [25] Faccini CS, Cunha MED, Moraes MSA, Krause LC, Manique MC, Rodrigues MRA, et al. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. *J Braz Chem Soc* 2011;22:558–63.
- [26] Manique MC, Faccini CS, Onorevoli B, Benvenuti EV, Caram o EB. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel* 2012;92:56–61.
- [27] Hussin F, Aroua MK, Daud WMAW. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: a review. *Chem Eng J* 2011;170:90–106.
- [28] Rossi M, Gianazza M, Alamprese C, Stanga F. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chem* 2003;82:291–6.
- [29] Wei PC, May CY, Ngan MA, Hock CC. Degumming and bleaching: effect on selected constituents of palm oil. *J Oil Palm Res* 2004;16:57–63.
- [30] Lin SW, Yoo CK. Adsorption isotherms for removal of iron, copper, phosphorus and oxidation products from crude palm oil using natural and acid-activated clays. *J Oil Palm Res* 2007;19:356–63.
- [31] Leung DYC, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy* 2010;87:1083–95.
- [32] Stojkovi c JJ, Stamenkovi c OS, Povrenovi c DS, Veljkovi c VB. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:1–15.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



สเตอรอลกลูโคไซด์กับการเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซลที่ผลิตจากปาล์มน้ำมัน

อรุณโรจน์ สุกกระ, กรรณิภรณ์ เพชรดี, โสมชิต พันธุ์จินดาวรรณ และ ดวงกมล ณ ระนอง*

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

บทคัดย่อ

ปรากฏการณ์การเกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซล (B100) ที่อุณหภูมิห้องทำให้การควบคุมคุณภาพ B100 ทำได้ยากและหากมีปริมาณมากจะทำให้เครื่องยนต์อุดตัน งานวิจัยนี้ทำการทดลอง เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเตอรอลกลูโคไซด์ใน B100 (C_{SG}) กับ เวลาที่ทำให้เกิดตะกอนขาว (t_p) โดยใช้ B100 ที่มีปริมาณสิ่งเจือปนพวกโมโนกลีเซอไรด์ (MG), ไดกลีเซอไรด์ (DG), และไตรกลีเซอไรด์ (TG) ผ่านข้อกำหนดของกรมธุรกิจพลังงาน และทดลองกำจัดสเตอรอลกลูโคไซด์ (SG) ด้วยตัวดูดซับ Magnesol พบว่า B100 ที่มี C_{SG} สูงจะเกิดตะกอนเร็ว โดย C_{SG} เท่ากับ 10 ppm เป็นจุดเปลี่ยนทำให้ไม่เกิดตะกอนขาวแม้ตั้งไว้นาน 27 ชั่วโมง และการดูดซับโดยใช้ Magnesol สามารถกำจัด SG จนมีปริมาณต่ำกว่า 10 ppm ได้ โดยสิ่งเจือปนจำพวก MG, DG และ TG มีผลทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ (ปริมาณการดูดซับ SG, ร้อยละการลด SG และค่าการเลือกดูดซับ SG) ลดลง

1. บทนำ

ปัจจุบันคุณภาพของ B100 ที่จะนำไปใช้ผลิตดีเซลผสมถูกควบคุมโดยข้อกำหนดของกรมธุรกิจพลังงานซึ่งมีการจำกัดปริมาณของสิ่งเจือปนพวก MG, DG และ TG ที่อาจทำให้ B100 หรือดีเซลผสมเกิดตะกอนขึ้นได้ อย่างไรก็ตามพบว่าแม้ B100 มีคุณภาพผ่านเกณฑ์ดังกล่าวก็ยังสามารถเกิดตะกอนขึ้นเมื่อผ่านไปเป็นเวลานาน และตะกอนขาวทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ได้จึงต้องมีการกำหนดสัดส่วนของ B100 ในดีเซลผสมไว้ไม่เกินร้อยละ 5

งานวิจัยในต่างประเทศรายงานว่า B100 และ B20 ที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลือง และมีคุณภาพสูงผ่านเกณฑ์ ASTM D6751 จะเกิดตะกอนขาวขึ้นเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานาน โดยปรากฏการณ์นี้สัมพันธ์กับการมีอยู่ของ SG ใน B100 [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากปัจจุบันยังไม่มีเกณฑ์กำหนดปริมาณ SG ที่ใช้ควบคุมคุณภาพ B100 และยังไม่มีการศึกษาอย่างเป็นระบบเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ SG ใน B100 กับเวลาที่ทำให้เกิดตะกอนขาว ($C_{SG}-t_p$) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่าง C_{SG} กับ t_p เพื่อนำผลที่ได้มาเป็นแนวทางในการกำหนด C_{SG} สูงสุดที่ยอมรับได้ใน B100 ที่จะไม่ส่งผลทำให้เกิดตะกอนขาว และการอุดตันในเครื่องยนต์ขึ้น

Lee และคณะ [1] รายงานว่าการดูดซับโดยใช้ diatomaceous earth (DE) เป็นหนึ่งในเทคนิคที่สามารถใช้ลดปริมาณ SG ใน B100 ลงได้ และ B100 ที่ผ่านการดูดซับจะมีค่า Filter Blocking Tendency (FBT) ลดลง เกิดตะกอนขาวเข้ามา งานวิจัยนี้จึงทำการดูดซับเพื่อลดปริมาณ SG ใน B100 และเปรียบเทียบการเกิดตะกอนขาวระหว่าง B100 กับ B100 ที่ผ่านการดูดซับ รวมทั้งศึกษาอิทธิพลของสิ่งเจือปนจำพวก MG, DG และ TG ใน B100 ที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัด SG

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 การเกิดตะกอนขาวใน B100

เตรียม B100 ที่มี SG เข้มข้น 0, 10, 20, 30, 40 และ 60 ppm แซในถังน้ำควบคุมอุณหภูมิ ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) และสังเกตลักษณะ B100 ทุก 15 นาที เพื่อบันทึกเวลาที่ B100 เกิดการขุ่นและตกตะกอน

2.2 การดูดซับแบบกะ

การดูดซับทำโดยนำ B100 (25 g) และ Magnesol (0.1 wt%) ใส่ในขวดรูปชมพู่ และเขย่าที่อุณหภูมิ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบ 210 รอบต่อนาที นาน 360 นาที และเก็บตัวอย่างนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ SG, MG, DG และ TG โดยใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID (GC-FID)

B100 ที่ใช้ทดสอบมี 2 ชนิด ซึ่งมีปริมาณของสิ่งเจือปนพวก MG, DG และ TG ต่างกัน คือ B100(H) ที่มีสิ่งเจือปนมาก และ B100(L) ที่มีสิ่งเจือปนน้อย

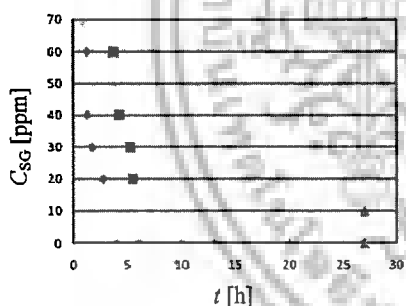
2.3 การประเมินประสิทธิภาพการดูดซับ

ประสิทธิภาพการดูดซับพิจารณาจากปริมาณการดูดซับ, ระยะเวลาการกำจัด SG และค่าการเลือกดูดซับ

3. ผลการทดลอง

3.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง C_{SG} กับ t_p

รูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อตั้ง B100 ทิ้งไว้จะทำให้เริ่มขุ่นก่อนแล้วจึงตกตะกอน โดย B100 ที่มีปริมาณ SG เท่ากับ 60, 40, 30 และ 20 ppm จะเริ่มขุ่นเมื่อตั้งไว้นาน 1.25, 1.25, 1.75 และ 2.75 ชั่วโมง ตามลำดับ และจะเกิดตะกอนเมื่อตั้งไว้นาน 3.75, 5.50, 5.25 และ 4.25 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยเมื่อ B100 มี SG เข้มข้น 10 ppm ยังคงใสและไม่เกิดตะกอนแม้เวลาผ่านไปนาน 27 ชั่วโมง จึงกล่าวได้ว่าความเข้มข้น 10 ppm มีค่าใกล้เคียงหรือต่ำกว่าค่าการละลายของ SG ใน B100



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ SG กับระยะเวลาที่เกิดตะกอนขาวใน B100; (◆) เวลาที่ B100 เริ่มขุ่น; (■) เวลาที่เกิดตะกอนขาว; (▲) B100 ไม่ขุ่นและไม่มีตะกอนขาว

3.2 การดูดซับแบบกะ

ตารางที่ 1 แสดงผลที่ได้จากการทำปริมาณวิเคราะห์ด้วย GC-FID พบว่า B100(H) และ B100(L) มีปริมาณของ MG, DG และ TG เป็นไปตามข้อกำหนดที่ใช้ควบคุมคุณภาพ B100 ของกรมธุรกิจพลังงาน และมีปริมาณ SG อยู่ในระดับใกล้เคียงกัน คือ 75 และ 81 ppm เมื่อนำ B100(H) และ B100(L) ไปทำการดูดซับด้วย Magnesol จะทำให้ปริมาณ SG ลดเหลือ 61 และ 26 ppm ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบ

ประสิทธิภาพการดูดซับในกรณี B100(H) กับ B100(L) พบว่า MG, DG และ TG มีส่วนลดประสิทธิภาพของ Magnesol ในการกำจัด SG

นอกจากนี้เมื่อทำการทดลองโดยเพิ่มปริมาณ Magnesol พบว่าสามารถลดความเข้มข้น SG ลงเหลือ 10 ppm ได้ ซึ่งเป็นระดับความเข้มข้นที่ไม่ก่อให้เกิดปัญหาตะกอนขาว

ตารางที่ 1 ปริมาณของ SG, MG, DG และ TG ใน B100

สิ่งเจือปน	ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน*	B100(H)	B100(L)
MG (%mass)	0.8	0.704	0.108
DG (%mass)	0.2	0.177	0.00011
TG (%mass)	0.2	0.022	0.006
SG (ppm)	Before	81	75
	After	61	26

* กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552

4. สรุปผลการทดลอง

ปริมาณ SG ใน B100 มีผลต่อระยะเวลาที่ทำให้ B100 ขุ่นและเกิดตะกอนขาว โดยความเข้มข้นที่ไม่ทำให้ B100 ขุ่นหรือเกิดตะกอนขาวแม้ตั้งไว้ที่ 20 °C นานกว่า 27 ชั่วโมง คือไม่เกิน 10 ppm การดูดซับโดยใช้ Magnesol สามารถลด SG ลงจนอยู่ในระดับที่ไม่ทำให้ B100 ขุ่นและเกิดตะกอนขาวได้ โดย MG, DG และ TG ที่เจือปนใน B100 ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการลด SG ของ Magnesol ต่ำลง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนงบประมาณบางส่วน จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2556)

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Lee I, Pfalzgraf L.M., Poppe GB, Powers E, Haines T. The role of sterol glucosides on filter plugging, Biodiesel Magazine 4, 105-112.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



การจำลองการดูดซับสเตอริลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลในหอดูดซับแบบเบดบรรจุ

อินทิรา ลัดลอย , อรุณโรจน์ สุกกระ และ ดวงกมล ณ ระนอง

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง 10520

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการทดลองเพื่อหาไอโซเทอร์มการดูดซับ SG ในไบโอดีเซล (B100) ของเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดแคทไอออน และสร้างแบบจำลองเพื่อใช้อธิบายพฤติกรรมของหอดูดซับแบบเบดบรรจุโดยอ้างอิงแบบจำลองของ Klinkenberg ผลการทดลองได้สมการไอโซเทอร์ม คือ $q_e = 0.052C_e - 0.07$ เมื่อประเมินประสิทธิภาพของหอดูดซับโดยใช้กราฟเบรทท์วูร์ทซ์ที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองที่สร้างขึ้นพบว่าหอดูดซับที่มี space time 212 นาที จะต้องกำหนดระยะเวลาปฏิบัติการต่อรอบเป็น 47 ชั่วโมง

1. บทนำ

สเตอริลกลูโคไซด์ (steryl glucoside: SG) เป็นองค์ประกอบส่วนน้อย (minor component) ที่ทำให้เกิดตะกอนขาวในไบโอดีเซล (B100) หรือดีเซลผสม ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเครื่องยนต์ดีเซล [1] ที่ผ่านมามีการทดสอบการลดปริมาณ SG ใน B100 ที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลือง (SBO-B100) โดยใช้การดูดซับ การทำให้เย็นและนำมากรอง การเหวี่ยงแยกหนีสุนัขกลาง และการกลั่นภายใต้สุญญากาศ [2] พบว่าทุกวิธีสามารถลด SG ลงจนมีความเข้มข้นประมาณ 20 ppm ซึ่งเป็นระดับที่ต่ำพอที่จะไม่เกิดการตกตะกอนขาวใน SBO-B100

ไบโอดีเซลในประเทศไทยส่วนใหญ่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม และผลพลอยได้จากการกลั่นน้ำมันปาล์ม (PO-B100) จึงมีสมบัติต่างจาก SBO-B100 เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพ และความคุ้มค่าในการดำเนินงานของแต่ละวิธีข้างต้นอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับนำมาแก้ปัญหาการเกิดตะกอนขาวใน PO-B100 ในประเทศ ที่ผ่านมามีคณะผู้วิจัยได้ศึกษาการดูดซับ SG โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดแคทไอออนพบว่าสามารถทำให้ปริมาณ SG ลดลงเหลือประมาณ

20 ppm ซึ่ง B100 ที่ได้จะไม่เกิดตกตะกอนขาวแม้เก็บไว้นาน 60 วัน

การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ที่สามารถอธิบายพฤติกรรมของหอดูดซับภายใต้สภาวะต่างๆ ได้อย่างแม่นยำ จะช่วยประหยัดค่าใช้จ่าย และเวลา ในการกำหนดขนาดของหอดูดซับ ออกแบบระบบ รวมทั้งทำให้การปรับเปลี่ยนสภาวะการดำเนินงานทำได้ง่าย งานวิจัยนี้ทำขึ้นเพื่อศึกษาการดูดซับ SG ใน PO-B100 โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดแคทไอออนโดยใช้ระบบแบบกะและแบบต่อเนื่อง เพื่อสร้างสมการไอโซเทอร์มการดูดซับ และสร้างแบบจำลองทำนายพฤติกรรมของหอดูดซับแบบเบดบรรจุ

2. วิธีการดำเนินงาน

- 2.1 การดูดซับแบบกะ ทำโดยนำตัวดูดซับและ PO-B100 ใส่ในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่าที่อุณหภูมิ 65 °C จากนั้นเก็บตัวอย่างที่เวลาต่างๆ ไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ SG
- 2.2 การดูดซับแบบต่อเนื่อง ทำโดยป้อน PO-B100 ผ่านท่อสแตนเลสที่ภายในบรรจุตัวดูดซับ ควบคุมอุณหภูมิของเบดให้คงที่เท่ากับ 65 °C และกำหนด space time เป็น 5 นาที
- 2.3 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของหอดูดซับ เมื่อกำหนดให้หอดูดซับที่พิจารณาเป็นแบบแบบเบดบรรจุ แบบจำลองจึงประกอบด้วยชุดสมการดังนี้

- สมการดุลมวลสาร

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

- สมการไอโซเทอร์มการดูดซับ (การทดลองหัวข้อ 2.1)

$$q_e = 0.052C_e - 0.07$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลเฉลยของสมการตามแบบจำลองของ Klinkenberg ทำให้ได้กราฟเบรททอร์จ ดังสมการ

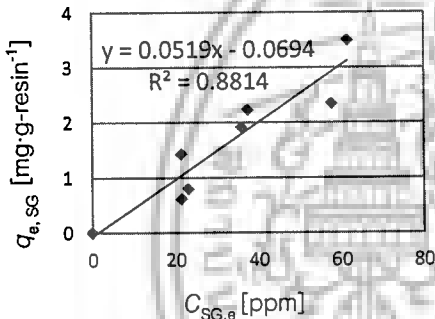
$$\frac{C}{C_F} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}}) \right]$$

3. ผลการศึกษา

3.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับ

รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับและความเข้มข้นของ SG ใน PO-B100 ที่สมดุลการดูดซับ เมื่อนำข้อมูลมาสร้างสมการอธิบายไอโซเทอร์มการดูดซับ จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นดังสมการที่ (1)

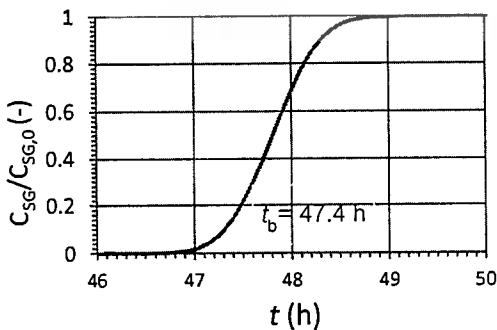
$$q_e = 0.052C_e - 0.07 \quad (1)$$



รูปที่ 1 การดูดซับ SG ใน PO-B100 โดยเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดแคทไอออน (อุณหภูมิ 65°C)

3.2 กราฟเบรททอร์จที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

เมื่อทำการทดลองโดยใช้หอดูดซับแบบเบดบรรจุ (ขนาด space time = 5 นาที) และนำรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความ



รูปที่ 2 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ SG ที่ปากทางออก

ของหอดูดซับแบบเบดบรรจุ ขนาด space time = 212 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้มข้นของ SG (C_{SG}) ที่ปากทางออกของหอดูดซับมาใช้ปรับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง และนำแบบจำลองที่ได้ไปใช้คำนวณกราฟเบรททอร์จสำหรับหอดูดซับขนาดใหญ่ที่มี space time = 212 นาที จะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2 เนื่องจากความเข้มข้นของ SG สูงสุดใน PO-B100 ที่จะไม่ทำให้เกิดการตกตะกอนใน 1 สัปดาห์ คือ 20 ppm จึงกำหนดให้เวลาเบรททอร์จ (t_b) เป็นเวลาที่ $C_{SG} = 20$ ppm พบว่ามีค่าเท่ากับ 47.4 ชั่วโมง

4. สรุปผลการทดลอง

การดูดซับสเตอรอลกลูโคไซด์ในไบโอดีเซลด้วยตัวดูดซับแบบเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดแคทไอออน ที่อุณหภูมิ 65 °C มีไอโซเทอร์มเป็นสมการเส้นตรง $q_e = 0.052C_e - 0.07$ แบบจำลองของ Klinkenberg สามารถสร้างกราฟเบรททอร์จของหอดูดซับได้แม่นยำและนำไปใช้ทำนายประสิทธิภาพการทำงานของหอดูดซับขนาดใหญ่ได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนงบประมาณบางส่วน จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ทุนงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2556) และคณะวิศวกรรมศาสตร์ จล.

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Lee I, Pfalzgraf L.M., Poppe GB, Powers E, Haines T. The role of sterol glucosides on filter plugging, *Biodiesel Magazine* 4, 105-112.
- [2] H. Tang, R. Guzman, S. Salley, and K. Y. S. Ng, Comparing Process Efficiency in Reducing Steryl Glucosides in Biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*. vol.87, 2009. pp. 337-345.

Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel by adsorption on an acid treated resin

D. Na-Ranong, P. Kitchaiya, ¹R. Yuangsawad

Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand; tel. +66 23298360 ext.169, e-mail:

knduangk@kmitl.ac.th; ¹Division of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Krungthep, 2 Nanglinchee Rd., Thungmahamek, Satorn, Bangkok 10120 Thailand

Due to the depletion of fossil fuel and environmental problems, fatty acid methyl esters (FAMES) synthesized from vegetable oils, generally called biodiesel, has become promising green and renewable fuel. In Thailand and other countries in South East Asia, palm oil (PO) is an important raw material for biodiesel production. Although this region has high capacity of palm oil plantation, the consumption amount of palm oil based biodiesel (PO-B100) is limited. This is because PO-B100 has low storage stability and the use of PO-B100 may cause engine filter plugging due to precipitate formation. Blending of PO-B100 and mineral diesel with the limit of 5 percent is commercialized. To overcome this limitation, it is necessary to develop an economical process for preventing the precipitate formation. In the last few years, several works reported that the filter plugging tendency of various types of biodiesel closely relates to the presence of steryl glucosides (SGs) [1, 2]. The presence of SGs in biodiesels or diesel blends even less than 100 ppm may seriously cause the filter plugging problem. On the contrary, Tang et al. [3] reported that the insoluble matters found in PO-based biodiesel blends were attributed to monoglycerides, not SGs. This should be resulted from the difference of feedstock and production conditions. The main objectives of the present work are to identify the minor components causing the precipitate formation in PO-B100 and to remove the components from PO-B100 by selective adsorption using an acid treated resin (H-resin).

The precipitate collected from the bottom of PO-B100 storage tank and PO-B100 samples were obtained from a typical biodiesel production plant in Thailand. They were characterized using GC-FID, GC-MS and FT-IR techniques. To improve the storage stability of PO-B100, selective adsorption by the H-resin was conducted. Adsorption capacity of the H-resin was measured under isothermal condition using batch adsorption experiments. The performance of H-resin for treating PO-B100 was evaluated using a stainless tube packed with H-resin. The breakthrough curves were measured under various operating conditions (e.g. temperature, residence time in the adsorbent bed). The SGs content in the taken samples were determined according to a modified ASTM D6584 [4] with GC (Shimadzu GC-2010Plus) connected with an OCI injector and FID detector.

The contents of glycerol, mono-, di-, and triglycerides in the obtained PO-B100 were acceptable according to ASTM D6584. Figure 1 showed the GC-FID chromatogram of the precipitate and that of the SGs standard. The precipitate consists of several forms of SG without the presence of monoglycerides. Therefore, selective adsorption of SGs from FAMES on the H-resin was further investigated. Figure 2 shows the typical time dependence of the SGs adsorption on the H-resin in batch isothermal adsorption. The SGs adsorption capacity of the H-resin was 128 mg_{SGs}-g_{resin}. To regenerate the adsorbent, we also investigated the desorption of SGs using several organic solvents. This result will be discussed in the presentation.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

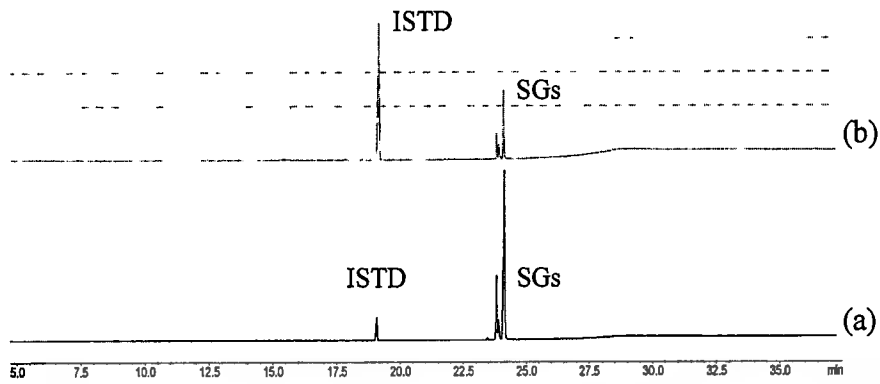


Fig. 1 GC-FID chromatograms of (a) precipitate collected from the bottom of the PO-B100 storage tank, (b) SGs standard; Tricaprin in pyridine was used as internal standard

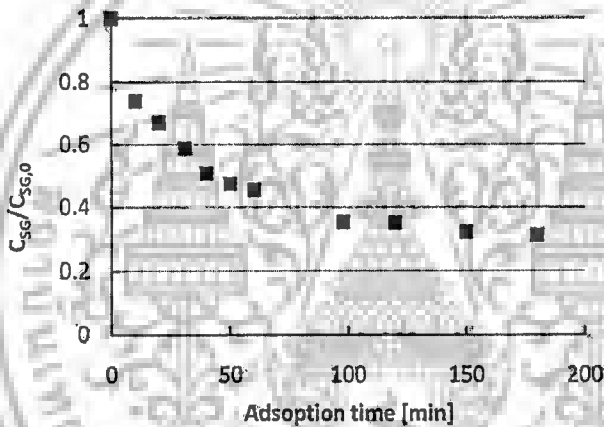


Fig. 2 Adsorption of SGs on H-resin at 328 K

References

- [1] Lee I., Pfalzgraf L.M., Poppe G.B., Powers E., Haines T., (2007) Biodiesel Magazine, <http://www.biodieselmagazine.com/articles/1566/the-role-of-sterol-glucosides-on-filter-plugging/>. Accessed 2011
- [2] Lacoste F., Dejean F., Griffon H. and Rouquette C., (2009) Eur. J. Lipid Sci. Technol., 111, 822.
- [3] Tang H., Guzman R. D., Salley S., Simon Ng K. Y., (2008) J. Am. Oil Chem. Soc., 85, 1173.
- [4] Tang H., Guzman R. D., Salley S., Simon Ng K. Y., (2010) J. Am. Oil Chem. Soc., 87, 337.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

REMOVAL OF STERYL GLUCOSIDES IN BIODIESEL USING DIATOMACEOUS EARTH AS ADSORBENT

Ratanaporn Yuangsawad, Suttirat Khambung, Pattarin Laungthaleongpong and Duangkamol Na-Ranong

CORRESPONDENCE ADDRESSES: Ratanaporn Yuangsawad, D.Eng., Lecturer, Rajamangala University of Technology Krungthep, Faculty of Engineering, Division of Chemical Engineering, 2 Nanglinchii, Sathorn, Bangkok, 10120, Thailand, e-mail: y.ratanaporn@gmail.com, Suttirat Khambung, B. Eng., Assistant, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 1, Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand, e-mail: s.khambung@gmail.com, Pattarin Laungthaleongpong, B. Eng., Assistant, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 1, Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand, e-mail: pattarin08@gmail.com, Duangkamol Na-Ranong, D. Eng., Associate Professor, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 1, Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand, e-mail: dnanarong@hotmail.com

Abstract

Steryl glucosides (SG) causes precipitation in biodiesel. In this study, SG was removed from palm oil biodiesel (PO-B100) by adsorption using diatomaceous earth (DE). Effects of adsorbent loading and temperature on the efficiency of DE in SG removal were investigated in the ranges of 0.5 – 3 wt% and 65 – 80 °C, respectively. Using PO-B100 containing 97.6 mg/kg of SG as a feedstock, adsorption of SG reached its equilibrium within 1 h. DE showed the best performance at 3 wt% and 80 °C, where 70.4 % of SG was removed, with the maximum selectivity towards SG adsorption of 43.3 %, with respect to mono-, di- and triglycerides. The spent DE was regenerated by desorption at 65 °C using several organic solvents (e.g. methanol, ethanol, isopropanol, hexane-isopropanol (Hex-IPA) and acetone). Based on the amount of SG desorbed from the spent DE, Hex-IPA was considered as the best solvent for the regeneration step.

Keywords: adsorption, biodiesel, diatomaceous earth, desorption, steryl glucosides

1 INTRODUCTION

Biodiesel is widely used as renewable fuel. In commercial scale production, it is generally produced from transesterification of vegetable oils and by-products from vegetable oil refinery plants with methanol using a basic catalyst and is obtained as a mixture of fatty acid methyl esters (FAME). After the transesterification, crude biodiesel is obtained from gravimetric phase separation between glycerol and FAME. In order to remove contaminants, including catalyst, glycerol, soap, salts and methanol, the crude biodiesel is then washed with hot water. In the last step, the washed biodiesel is then heated under vacuum in order to remove the remaining water. To be used as an alternative fuel, biodiesel (B100) must have the amount of minor contaminants within the specification according to ASTM D 6751 or EN-14214.

Many researchers reported observation of white solid precipitates in high quality biodiesel produced from various types of vegetable oil [1-6]. This white precipitate make biodiesel became

turbid and can be observed within an hour after storing the biodiesel at room temperature. The amount of the precipitate and the speed of its formation depend on raw material as well as the conditions used in the production process.

In the case of palm oil derived biodiesel (PO-B100), this precipitation is mainly due to steryl glucosides (SG) and might be accelerated by the co-existing monoglycerides and diglycerides [6-8]. Since this white precipitate leads to laborious maintenance of production lines in biodiesel plants and causes plugging in diesel engine system, SG must be removed from PO-B100, even there is no standard to control the amount of SG in PO-B100.

Adsorption was reported as a promising post-treatment method using to remove SG from PO-B100 [9-10]. To design an adsorption process with reasonable operating cost, it is necessity to find a cheap adsorbent which has high efficiency in SG removal and can be easily regenerated.

Diatomaceous earth (DE) is widely used as a cheap natural adsorbent for many applications. Therefore, this study aimed to investigate the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

feasibility DE for removing SG from PO-B100. Performance of DE in SG removal and effects of two important operating parameters of adsorption treatment (adsorbent loading and adsorption temperature) on the efficiency of DE in SG removal were investigated. Regeneration of the spent DE was performed by desorption using several organic solvents and the efficiencies of the organic solvents in desorption of SG were comparatively evaluated.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Chemicals

Palm oil based biodiesel (PO-B100) obtained from a commercial biodiesel production plant in Thailand was used as received. The temperature of PO-B100 was carefully maintained above 70 °C in order to prevent the formation of solid particles before adsorption test. DE was dried in an oven at 110 °C for 24 h before being used in the adsorption test. Commercial grade methanol, ethanol, isopropanol, hexane and acetone purchased from local suppliers were used as received, for regeneration of the spent DE.

2.2 Characterization of DE

Composition of DE was analysed using X-ray Fluorescence Spectrometer (SRS3400; Siemens). Morphological structure of DE was analysed by a scanning electron microscope (EVO[®]MA10; ZEISS). N₂ adsorption-desorption isotherm was performed using a BELSORP-max (BEL Japan, Inc.). Specific surface area, total pore volume and mean pore diameter were calculated using Brunauer, Emmett and Teller (BET) method.

2.3 Batch Adsorption

PO-B100 was heated and continuously stirred in a hot oil bath to attain the desired temperature for adsorption test. 80 ml of the hot PO-B100, transparent without presenting of any solids, was mixed with DE in a 250 ml Erlenmeyer flask and shaken in an orbital shaker (4000ic; IKA) at 220 rpm. Adsorbent loading was varied from 0.5 to 3 wt% and adsorption temperature was varied from 65 to 80 °C. The amounts of SG in PO-B100 before and after adsorption were quantified using a gas chromatograph equipped with flame ionized detector (GC-FID).

Efficiency of DE in SG removal was evaluated from reduction amount of SG (R_{SG} , Eq. (1)), selectivity towards SG removal (S_{SG} , Eq. (2)) and SG adsorption capacity (q_{SG} , Eq. (3)). Amounts of monoglycerides (MG), diglycerides

(DG) and triglycerides (TG) adsorbed on DE were calculated from Eq. (3).

$$R_{SG} = \frac{C_{SG,0} - C_{SG,1}}{C_{SG,0}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{SG} = \frac{q_{SG}}{q_{SG} + q_{MG} + q_{DG} + q_{TG}} \times 100 \quad (2)$$

$$q_i = \frac{W_{B100}(C_{i,0} - C_{i,1})}{W_{ads}} \quad (3)$$

2.4 Regeneration of Spent DE

Methanol, ethanol, isopropanol, a mixture of equal volume of hexane and isopropanol (Hex-IPA) and acetone were used to desorb SG from the spent DE. In order to compare the desorption efficiencies of these organic solvents, adsorption of SG in PO-B100 was performed (65 °C, 3 wt% and 2 h) and the spent DE was then separated from PO-B100 by vacuum filtration through a filter paper (pore diameter of 0.2 µm). The solid cake remaining on the filter paper, the spent DE, was mixed with the solvent (0.25 wt%) and the mixture was shaken at 65 °C for 2 h. Then, vacuum filtration through 0.2 µm filter paper was used to separate the solvent from the regenerated DE and the organic solvent was removed from the filtrate by heating at 60 °C in a vacuum oven. Total amount of SG desorbed from the spent DE was quantified using a GC-FID.

2.5 Analytical Methods

Amounts of FAME, glycerol, MG, DG, TG and SG were quantified using a GC-FID. Equipment and conditions used were the same as previous work [9]. Quantification of SG was performed by the method adapted from ASTM D6584, similar to the one used in the previous work [9]. Tricaprin (8 mg/ml in pyridine) was used as an internal standard (ISTD2). Calibration curve of SG in PO-B100 matrix was made. 250 µl of a mixture of biodiesel (130 µl), ISTD2 (20 µl) and SG (5–50 µg) in pyridine was prepared. The mixture was silylated with N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA, 350 µl) at 60 °C. After complete silylation, heptane (6 ml) was added to the vial. 1 µl of silylated solution was injected to the GC-FID. The obtained calibration curve was a straight line expressed as $W_{SG} = 119.2(A_{SG}/A_{ISTD2})$; $R^2 = 0.992$. For quantitative analysis of SG in samples, pyridine

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(200 μl) and ISTD2 (20 μl) were added to 130 μl of each sample. It was silylated and analyzed with the same procedure used in the preparation of calibration curve.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Properties of Diatomaceous Earth

Composition analysis by XRF revealed that DE consisted of SiO_2 (75.13 wt%), Al_2O_3 (12.12 wt%), Fe_2O_3 (9.25 wt%) with trace amount of K_2O (2.25 wt%). Figure 1 shows that DE has a flake-like broken structure. DE contains nearly regular array of submicron pores with diameters in the order of about 0.5 – 1 μm . The result obtained from N_2 adsorption-desorption isotherm revealed that DE had adsorption isotherm of Type IV according to IUPAC system and DE had BET specific surface area, total pore volume and mean pore diameter of 25.4 m^2/g , 0.0298 cm^3/g and 4.69 nm, respectively.

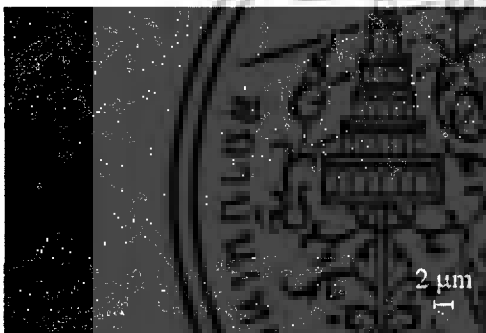


Figure 1. SEM image of diatomaceous earth

3.2 Properties of PO-B100

Quantitative analysis using GC-FID revealed that the composition of PO-B100 fulfilled the requirements of ASTM D 6751 and EN-14214. It contained FAME, glycerol, mono-, di- and triglycerides with the amounts of 97.1, 0, 0.7, 0.18 and 0.02 mass%, respectively. Quantitative analysis of SG confirmed that PO-B100 contained SG with very low concentration (97.6 mg/kg). Moreover, it was found that PO-B100 became highly turbid due to the formation of fine particles within 1 h after the temperature of PO-B100 was reduced to the room temperature, about 30 $^{\circ}\text{C}$.

3.3 Efficiency of DE in Adsorption of SG

Adsorption of SG on DE was investigated in the temperature range of 65-80 $^{\circ}\text{C}$. Firstly, time required to reach the equilibrium of adsorption was measured at the lowest temperature (65 $^{\circ}\text{C}$).

At this temperature, after PO-B100 was treated with DE (1 wt%), the concentration of SG decreased rapidly in the first 10 min and it became constant at around 64.9 mg/kg within 1 h. Accordingly, time to reach the equilibrium of SG adsorption was considered as 1 h and the performance of DE evaluated at 1 h will be used for further discussion in this work.

Effect of Adsorbent Loading

Figure 2(a) shows the amount of SG removed from PO-B100 (R_{SG}) by DE when PO-B100 was treated with various amounts of DE. R_{SG} increased with the increase of adsorbent loading from 0.5 to 3.0 wt%. However, the effect at higher temperature (80 $^{\circ}\text{C}$) was slightly more significant comparing with the effect in the lower range of temperatures (65-75 $^{\circ}\text{C}$). Figure 2(b) shows that the amount of SG adsorbed on DE (q_{SG}) decreased with the increase of adsorbent loading. The effect in the range of lower adsorbent loading (0.5-1.0 wt%) was more significant comparing with the effect in the range of higher adsorbent loading (1.0-3.0 wt%). The lowest concentration of SG (28.9 mg/kg) in PO-B100 was obtained after adsorption at 80 $^{\circ}\text{C}$ and 3.0 wt%, corresponding to $R_{\text{SG}} = 70.4\%$.

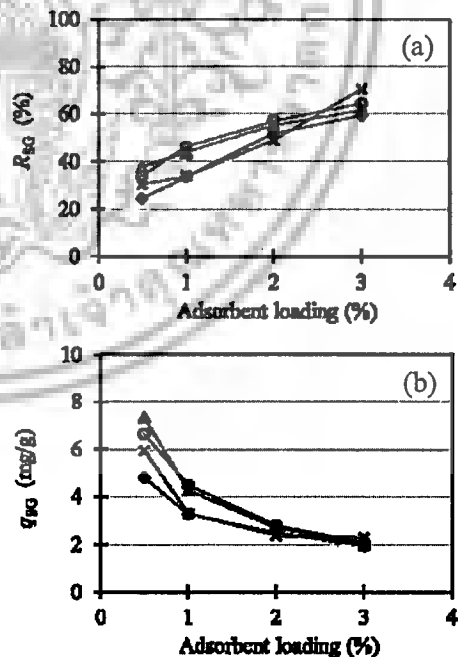


Figure 2. Effects of adsorbent loading on efficiency of DE in SG removal at T (\blacklozenge) 65, (\circ) 70, (\triangle) 75, (\times) 80 $^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{SG},0} = 97.6 \text{ mg/kg}$

Effect of Adsorption Temperature

Figure 3 reveals that effect of temperature on q_{SG} was significant at low adsorbent loading (0.5-1.0 wt%) and the effect became insignificant when the adsorbent loading was 2.0 wt% and higher. At low adsorbent loading, q_{SG} reached the maximum values at temperature around 70-75 °C. This similar characteristic was also observed when magnesium silicate or bleaching earth was used as adsorbent for removing SG from PO-B100 [9]. This characteristic implied that some other minor components presenting in PO-B100 were simultaneously adsorbed on DE while SG adsorption occurred.

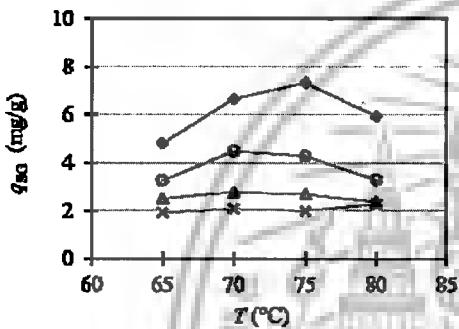


Figure 3. Effect of temperature on efficiency of DE in SG removal at $W_{ads} = (\diamond) 0.5, (\circ) 1, (\Delta) 2, (\times) 3$ wt%; $C_{SG,0} = 97.6$ mg/kg

3.4 Effect of DE on Other Components

Since biodiesel has many minor components and quantification of all the minor components is difficult, MG, DG and TG, which are strictly controlled according to ASTM D 6751 and EN-14214, were quantified and their effects on SG adsorption by DE were further discussed in this study. Figure 4 shows the reduction amounts of SG, MG, DG and TG when PO-B100 was treated with DE (1 wt%) at various temperatures. At these conditions, more than 30 % of SG was removed whereas less than 4 % of MG, DG and TG were removed from PO-B100. As shown in Figure 5, the selectivity of DE towards SG adsorption (S_{SG}) at temperatures in the range of 65-75 °C was small (around 11.0-15.2 %). This small value of S_{SG} indicated that DE was mostly occupied by MG, DG and TG. This result suggested that to obtain high efficiency of DE in SG removal in this range of adsorption temperature, the amounts of MG, DG and TG in biodiesel feedstock must be low enough, to

reduce competitive effect from MG, DG and TG adsorptions. In contrast, when the adsorption was performed at the higher temperature (80 °C), S_{SG} was as high as 43.3%.

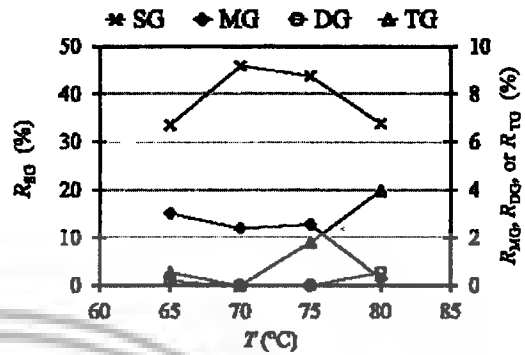


Figure 4. Effect of adsorption temperature on reductions of SG, MG, DG and TG ($C_{SG,0} = 97$ mg/kg, adsorbent loading = 1 wt%)

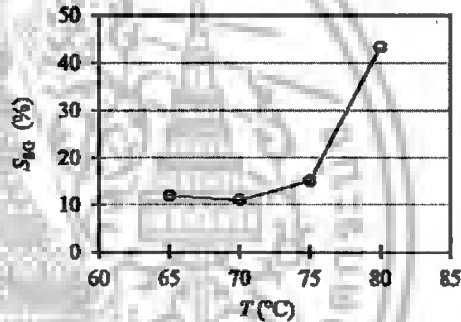


Figure 5. Selectivity towards SG adsorption; $W_{ads} = 1$ wt%, $C_{SG,0} = 97.6$ mg/kg

3.5 Regeneration of Spent DE

Since SG is one derivative of sterol and it has high value, desorption of SG from the spent DE should be challenged. As presented in Table 1, Hex-IPA was the best solvent that can be used to desorb SG from the spent DE in the regeneration step. However, desorption at this condition could desorb only 4.4 % of the adsorbed SG. Since it is well known that SG has very specific molecular structure and has extremely low solubility in commonly used solvents, the low efficiency in SG desorption was considered as a result of the low solubility of SG in Hex-IPA. To increase the amount of SG that can be recovered in the regeneration step, continuous desorption should be performed.

Table 1. Desorption of SG ($W_{ads} = 0.25$ wt%, $T_{des} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{des} = 2\text{ h}$)

Solvent	$W_{SG, des}$ (μg)
methanol	66.8
ethanol	86.4
isopropanol	185.9
Hex-IPA	253.2
acetone	19.7

4 CONCLUSIONS

Diatomaceous earth was used as adsorbent to reduce the amount of steryl glucosides (SG) in palm oil based biodiesel. At $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 3 wt%, it could remove up to 70.4 % of SG presenting in a feedstock containing 97.6 mg/kg of SG and it had the selectivity towards SG adsorption, with respect to mono-, di- and triglycerides, of 43.3 %. A mixture of equal volume of hexane and isopropanol was the best solvent for regeneration of the spent diatomaceous earth.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial supports from National Research Council of Thailand and Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang are gratefully acknowledged.

NOMENCLATURES

A_{SG} area under the peaks of SG ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)
 A_{ISTD2} area under the peaks of ISTD2 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)
 $C_{i,0}$ initial concentration of "i" (mg/kg)
 $C_{i,t}$ concentration of "i" at any time (mg/kg)
 q_i amount of "i" adsorbed on DE (mg/g-DE)
 R_{SG} reduction amount of SG (%)
 S_{SG} selectivity to SG removal (%)
 T adsorption temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 T_{des} desorption temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 t adsorption time (h)
 t_{des} desorption time (h)
 W_{ads} weight of DE (g)
 W_{B100} weight of PO-B100 (g)

Subscript

DG diglycerides
 MG monoglycerides
 SG steryl glucosides
 TG triglycerides

REFERENCES

[1] I. Lee, L. M. Pfalzgraf, G. B. Poppe, E. Powers, and T. Haines, "The role of sterol

glucosides on filter plugging," *Biodiesel Magazine*, Vol. 4, pp. 105–112, 2007.

[2] R. A. Moreau, K. M. Scott, and M. J. Haas "The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 85, pp. 761–770, Aug. 2008.

[3] H. Tang, S. O. Salley, K. Y. Simon Ng, "Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends," *Fuel*, Vol. 87, pp. 3006–3017, Oct. 2008.

[4] H. Wang, H. Tang, S. Salley, and K. Y. Simon Ng, "Analysis of sterol glycosides in biodiesel and biodiesel precipitates," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 87, pp. 215–221, Feb. 2010.

[5] H. Tang, R. C. De Guzman, S. O. Salley, and K. Y. S. Ng, "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*, Vol. 85, pp. 1173–1182, Dec. 2008.

[6] D. Na-Ranong, and P. Kitchaiya, "Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage," *Fuel*, Vol. 122, pp. 287–293, Apr. 2014.

[7] R.O. Dunn, "Effect of monoacylglycerols on the cold flow properties of biodiesel," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 89, pp. 1509–1520, Aug. 2012.

[8] V. Plata, P. Gauthier-Maradei, and V. Kafarov, "Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel," *Fuel*, Vol. 144, pp. 130–136, Mar. 2015.

[9] D. Na-Ranong, P. Laungthaleongpong, and S. Khambung, "Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth," *Fuel*, Vol. 143, pp. 229–235, Mar. 2015.

[10] V. Plata, D. Haagensohn, A. Daldelen, D. Wiesenborn, and V. Kafarov, "Improvement of palm oil biodiesel filterability by adsorption methods," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 92, pp. 893–903, Jun. 2015.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

1. หัวหน้าโครงการ

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2537
Master of Engineering	Chemical Engineering	Tokyo Institute of Technology	2541
Doctor of Engineering	Chemical Engineering	Tokyo Institute of Technology	2545

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ

Heterogeneous Catalytic Reaction Engineering, Catalytic Reactor Design

รางวัลด้านวิชาการ/ด้านวิจัย/งานสร้างสรรค์ (ด้านศิลปะ หรืออื่นๆ) ที่ได้รับ

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	สถาบันที่ให้
2542	การเสนอผลงานดีเด่นในงานประชุมวิชาการของสมาคมวิศวกรรมเคมีสาขาคั้นโต	สมาคมวิศวกรรมเคมีประเทศไทย (สาขา คั้นโต)

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้ทุน
2537	ทุนศึกษาต่อระดับปริญญาโทและเอก โครงการพัฒนาอาจารย์	ทบวงมหาวิทยาลัย
2547	Hitachi Research Scholarship	The Hitachi Scholarship Foundation
2548-2549	JSPS Postdoctoral Fellowship	Japan Society for the Promotion of Science

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับนานาชาติ)

1. Duangkamol Na-Ranong, Pattarin Laungthaleongpong, Sutirat Khambung "Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth" *Fuel*, 143 (2015) 229-235 (ISI, Scopus; IF2013 = 3.406)
2. Duangkamol Na-Ranong, Prakob Kitchaiya "Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage" *Fuel*, 122 (2014) 287 – 293 (ISI, Scopus; IF2012 = 3.357)
3. Yoshikawa, T., Na-Ranong, D., Tago, T., Masuda, T. "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. (IF = 0.541)
4. 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. (IF = 1.707)
5. 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. (IF = 0.747)
6. Piyawat Supphasrironjaroen, Piyasan Praserttham, Joongjai Panpranot, Duangkamol Na-Ranong, Okorn Mekasuwandumrong "Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano- TiO_2 prepared by solvothermal method" *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 622-627. (IF = 1.707)
7. 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. (IF = 0.489)
8. Duangkamol Na-Ranong, Attasak Jaree, Robert R. Hudgins, Hector M. Budman, Peter L. Silveston and Michael Menzinger, "Amplification of Periodic Temperature Disturbances in a Packed-Bed Reactor: CO Oxidation over $CuO-Al_2O_3$ Catalyst" *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81 (2003) 1215-1221. (IF = 0.463)
9. Takao Ohmori, Duangkamol Na-Ranong, Takuji Yamamoto, Akira Endo, Takaji Akiya, and Masaru Nakaiwa, "Periodic and Recycling Operations in a Chemical Reaction Process for Production of Light Olefins" *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 29 (2003) 374-377. (IF = 0.327)
10. Duangkamol Na-Ranong, Takashi Aida, and Hiroo Niiyama, "Application of Periodic Operation to Kinetic Study for NO-CO Reaction over Pt/Al_2O_3 " *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 103-110. (IF = 3.166)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. Takashi Aida, Duangkamol Na-Ranong, Ryuichi Kobayashi, and Hiroo Niiyama, "Effects of diffusion and adsorption-desorption on periodic operation performance of NO-CO reaction over supported noble metal catalysts" *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 4449-4457. (IF = 1.775)

การเสนอผลงานวิชาการ (ระดับนานาชาติ)

1. Duangkamol Na-Ranong, Nattawat Nonthanasin and Krittin Binabdullah Synthesis and characterizations of molecularly imprinted polymer for sterol separation, 64th Canadian Chemical Engineering Conference, Niagara Falls, ON, Canada, October 19-22, 2014
2. Kaori Nakamura, Shinichi Koguchi and Duangkamol Na-Ranong, "Esterification of alcohols (or steryl glucosides) with carboxylic acids using ionic liquids as a solvent/catalyst", the 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE23) and 7th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE7), Bangkok, Thailand, 2014.
3. Duangkamol Na-Ranong, Laungthaleongpong Pattarin, Khambung Sutirat "Comparing efficiencies of selected ion exchange resins in removing steryl glucosides in biodiesel", the 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2014), Prague, Czech Republic, August, 2014.
4. Ratiporn Chantayapaibool, Pasinee Saeng-arayakul, Nuntaporn Trisinsomboon, Ratanaporn Yuangsawad and Duangkamol Na-Ranong. "Synthesis of CeO₂ZrO₂ Nanofibers by Electrospinning Technique" *the 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22)*, Maastricht, the Netherlands, Sep, 2012
5. 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 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012*, Prague, Czech Republic, Aug, 2012
6. D. Na-Ranong, R. Yuangsawad, "Removal of phosphate in wastewater using an oyster shell derived CaO" *the anniversary 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012*, Prague, Czech Republic, Aug, 2012
7. Preeyaporn Puangkamlai, Ratanaporn Yuangsawad, Duangkamol Na-Ranong, "Preparation of CaO Catalysts from Oyster Shell Waste for Transesterification of Palm Oil with Methanol" *The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE)*, Thailand, 2010

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

1. สิ่งประดิษฐ์ "เครื่องแยกและนำกลับโพลิเมอร์ที่ไวต่อความร้อนแบบต่อเนื่อง"

เลขที่คำขอ 0901000967

ผู้ร่วมประดิษฐ์ สุรพิชญ ลอยกุลนันท์, ฉวีวรรณ คงแก้ว, ดวงกมล ณ ระนอง, ชัยวุฒิ สายแสงธรรม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ผู้ร่วมวิจัย 1

รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	เคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2526
วท.ม.	เทคโนโลยีชีวภาพ	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2531
Ph.D.	วิศวกรรมเคมีและชีวเคมี	The University of Iowa, USA	2538

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ

Reaction Engineering, Mass Transfer, Renewable Energy and Chemicals

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับนานาชาติ)

1. Kitchaiya P.; Intanakul P.; Krairiksh M.; Enhancement of Enzyme Hydrolysis of Lignocellulosic Wastes by Microwave Pretreatment Under Atmospheric Pressure, Journal of Wood Chemistry and Technology, 2003, Vol. 23, p. 217-225.
2. Faisal H. Syed, Prakob Kitchaiya, Kyle L. Jensen, Tiejun Zhang, Cory B. Phillips, and Ravindra Datta, "Kinetics and Thermodynamic of MTBE Reaction, Kinetics of Tertiary Alkyl Ether Synthesis", in Handbook of MTBE and Other Oxygenates, Edited by S. Halim Hamid, Mohammad Ashraf Ali, Chemical Industries Series/ 101, Marcel Dekker, Inc., 2004, p. 223-256.
3. Sirisomboon, P.; Kitchaiya, P.; Pholpho T. and Mahuttanyavanitch W.; Physical and Mechanical Properties of Jatropha Curcas L. Fruits, Nuts and Kernels, Biosystems Engineering, 2007, Vol. 97, p. 201-207.
4. Na-Ranong, D.; Yuangsawad, R.; Kitchaiya, P.; Aida, T.; Application of periodic operation to kinetic study of NO-CO reaction over Rh/Al₂O₃, Chemical Engineering Journal, 2009, Vol.146, 275-286.
5. Sirisomboon, P.; Kitchaiya, P.; Physical Properties of Jatropha curcas L. Kernels After Heat Treatments, Biosystems Engineering, 2009, Vol. 102, p. 244-250.

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

1. อนุสิทธิบัตรเลขที่ 3193 เรื่อง "เครื่องผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง"

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ผู้ร่วมวิจัย 2

ผศ.ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์
ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	เคมีวิศวกรรม	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2539
วศ.ด.	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2545

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ

Catalysis, Environmental Catalysis, Adsorption, Porous Materials and Applications

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับนานาชาติ)

1. Weerawat Clowutimon, Sutasinee Neramittagapong, Piyasan Praserthdam, Pornsawan Assawasaengrat "Synthesis of Beta Zeolite from bagasse fly ash " The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2010), 22-23 November 2010
2. Pongsert Sriprom, Sutasinee Neramittagapong, Arthit Neramittagapong, Pornsawan Assawasaengrat "Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using Catalytic Wet Oxidation" The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2010), 22-23 November 2010
3. Weerawat Clowutimon, Pornsawan Assawasaengrat, Deacha Chatsiriwech "Adsorption of Congo red on modify rice husk silica" The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2010), 22-23 November 2010
4. Weerawat Clowutimon, Prakob Kitchaiya, Pornsawan Assawasaengrat "ADSORPTION OF FREE FATTY ACID FROM CRUDE PALM OIL ON MAGNESIUM SILICATE DERIVED FROM RICE HUSK" Engineering Journal, Vol 15, No 3, July 2011

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติ)

1. พรสวรรค์ ภาณุจนวนิชย์กุล, ศิริรัตน์ สุริโย, ปิยะสาร ประเสริฐธรรม "การปรับปรุงความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ภายใต้สภาวะที่มีน้ำและอุณหภูมิสูง" การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 14, 1-3 ธันวาคม 2547
2. ประมินทร์ ขวัญนอน, พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์, ดวงกมล ณ ระนอง "การเตรียมซีโอไลต์ชนิดเฮบนตัวรองรับอะลูมินาเมมเบรนเพื่อแยกเอทานอล-น้ำ" วิศวกรรมลาดกระบัง ปีที่ 25 ฉบับที่ 3 เดือนกันยายน 2551

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. วรช แพทย์รังสี, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์ “การดูดซับกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้แมกนีเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์จากแคลบ” การประชุมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18, 20-21 ตุลาคม 2551
4. สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์, นิพนธ์ สิงห์ศักดิ์ดา, สุกัญญา การวิไลโรจนกุล, สุนทร จันทร์ราษฎร์, นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ “การสังเคราะห์โคมพอลิเอเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (อะลูมิเนียม, นิกเกิล, เซอร์โคเนียม) ฟอสเฟต” การประชุมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18, 20-21 ตุลาคม 2551
5. ศศิธร อินทรชิต, สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์ “การสังเคราะห์โคมพอลิเอเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยชานอ้อย” การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 8, 25-27 มีนาคม 2552
6. สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์, ศศิธร อินทรชิต, ปฏิพัทธ์ เคนนาดี, จักริ โสธิดา, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์, อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ “การสังเคราะห์โคมพอลิเอเทอร์จากเมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีต้าและซีโอไลต์วายที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยชานอ้อย” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 19, 26 -27 ตุลาคม 2552
7. พงษ์เสริฐ ศรีพรหม, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์, อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์, สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ “การกำจัดแอนิซีนในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันแบบเปียกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 19, 26 -27 ตุลาคม 2552
8. พิณเทพ เศรษฐโกคิน, พุทธชาติ จันทร์เมือง, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์, สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ “การดูดซับกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวดูดซับซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยชานอ้อย” วิศวกรรมสารลาดกระบัง ปีที่ 27 ฉบับที่ 1 เดือน มีนาคม 2553
9. ณพงค์ เทียรหมโรจนกุล, วีระวัฒน์ คลอวุฒิมันตร์, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์ “การดูดซับกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยผลิตภัณฑ์จากแคลบ” วิศวกรรมสารลาดกระบัง ปีที่ 27 ฉบับที่ 2 เดือน มิถุนายน 2553
10. ขวัญปวีณ์ สิทธิเชตรกรณ์, ช่อทิพย์ ทองอ่อน, นราทิพย์ เจตติลภวารการ, นิชนันท์ อารังกขกร, วีระวัฒน์ คลอวุฒิมันตร์, พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์ “การศึกษาการดูดซับและการคายซับแคโรทีนอยด์จากน้ำมันปาล์มดิบ” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 20, 22-23 พฤศจิกายน 2553
11. พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์, วีระวัฒน์ คลอวุฒิมันตร์ “การดูดซับสี้อมด้วยตัวดูดซับจากธรรมชาติ” วิศวกรรมสารลาดกระบัง ปีที่ 27 ฉบับที่ 4 เดือน ธันวาคม 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้