

การปรับปรุงคุณสมบัติการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล  
โดยสารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง  
IMPROVING COLD FLOW PROPERTY OF BIODIESEL BY POUR  
POINT DEPRESSANTS FROM SOYBEAN OIL

โดย

นางสาวพฤษชา มณีพฤษย์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2555

เรื่อง การปรับปรุงคุณสมบัติการไหลเทของน้ำมันไบโอดีเซล  
โดยสารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง

โดย นางสาวพฤกษา มณีพฤษ์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปรีชา เลิศปรัชญา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เฟื่องปรีชา)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. นงนุช เหมืองสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)  
หัวหน้าภาควิชาเคมี  
วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

ชื่อโครงการ                      การปรับปรุงคุณสมบัติการไหลเทของน้ำมันไบโอดีเซลโดยสารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง

ชื่อนิติคนในโครงการ            นางสาวพฤกษา มณีพฤษย์ เลขประจำตัว 5333098723

อาจารย์ที่ปรึกษา                ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อปรับปรุงการไหลเทที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยได้เลือกใช้น้ำมันจากถั่วเหลืองในการสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท (PPDs) จากสารลดจุดไหลเท 2 ชนิด คือ ไอโซ-โพรพิลเอสเทอร์ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์ ซึ่งได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และโครงสร้างของสารเหล่านี้จะถูกตรวจสอบโดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  จากนั้นปรับปรุงไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยการเติมสารลดจุดไหลเท ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยความเข้มข้น 1% , 10% และ 30% ในกลุ่มของสารลดจุดไหลเทเหล่านี้ ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์เป็น 1:40 ให้ผลดีที่สุดในการปรับปรุงสมบัติการไหลเทที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล ซึ่งที่ความเข้มข้น 30% หรือ 300,000 ppm จุดหมอก (CP) และจุดไหลเท (PP) ลดลง  $7.70 \pm 0.10$  องศาเซลเซียสและ  $7.60 \pm 0.10$  องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนี้ประเภทของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยังส่งผลต่อสมบัติการไหลเทที่อุณหภูมิต่ำ โดยพบว่า เมื่อเติมสารลดจุดไหลเท 2-บิวทิลเอสเทอร์ สามารถลดจุดหมอกและจุดไหลเทได้ดีกว่าการเติมสารลดจุดไหลเท ไอโซ-โพรพิลเอสเทอร์ เมื่อเทียบที่ความเข้มข้น 1% , 10% และ 30% เท่ากัน เนื่องจากโครงสร้างประกอบด้วยสายโซ่กิ่ง ซึ่งอาจแสดงผลของความเกาะเกาะมากกว่าสารลดจุดไหลเทไอโซ-โพรพิลเอสเทอร์ แอลกอฮอล์สายโซ่กิ่งที่มีความเกาะเกาะมากกว่าจึงให้ผลที่ดีที่สุดต่อการปรับปรุงสมบัติการไหลเทที่อุณหภูมิต่ำ

Title IMPROVING COLD FLOW PROPERTY OF BIODIESEL BY POUR POINT  
DEPRESSANTS FROM SOY BEAN OIL

Student name Miss Prueksacha Maneepruek ID 533 30987 23

Advisor Assoc. Prof. Dr. Somchai Pengprecha

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2013

### Abstract

This research aimed to improve the cold flow property of biodiesel. Soybean oil was chosen as a material in producing pour point depressants (PPDs) by using 2 types of PPDs that are isopropyl ester and 2-butyl ester which synthesized by transesterification reaction. Their structures were characterized by  $^1\text{H-NMR}$  technique. After that, PPDs were added at 1%, 10% and 30% to improve the cold flow properties. Among of these additives, the ratio 1:40 of soybean oil per 2-butyl ester gave the best result on improving cold flow property of biodiesel at the 30% concentration of PPDs or 300,000 ppm, cloud point (CP) and pour point (PP) of palm biodiesel were reduced by  $7.70\pm 0.10$  °C and  $7.60\pm 0.10$  °C, respectively. In addition, the cold flow property could be effected by the types of hydrocarbon chain. At the same concentration of isopropyl ester and 2-butyl ester were adding 1% , 10% and 30% , found that adding the 2-butyl ester as the PPDs was more effective reducer in cloud point and pour point because the structure of 2-butyl ester consists of branched chain with more steric effect than isopropyl ester. Therefore, branched chain alcohol gave the best result on improving cold flow property.

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องการปรับปรุงคุณสมบัติการไหลเทของน้ำมันไบโอดีเซลโดยสารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจาก รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำตั้งแต่การเริ่มต้นค้นคว้าหาข้อมูล การทำการทดลอง ตลอดจนวิธีการ แก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปรีชา เลิศปรีชญา และรองศาสตราจารย์ ดร.นงนุช เหมือนสิน ที่ให้ความกรุณาเป็นประธาน และกรรมการสอบโครงการวิจัย รวมถึงการให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ นิสิตบัณฑิตศึกษาในหน่วยงานวิจัยที่ช่วยให้ความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลือในทุกๆด้าน ในการทำงานวิจัยชิ้นนี้เป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความรู้ต่างๆ อันมีประโยชน์เป็นอย่างยิ่งต่อผู้ทำวิจัย รวมทั้งให้การสนับสนุนในด้านต่างๆ ในการทำงานวิจัยนี้ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญรูปประกอบ	ฉ
สารบัญตารางประกอบ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 การนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิง	4
2.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	5
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	6
2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	6
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	9
2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกเอนไซม์	9
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	10
2.4.1 ความชื้นและกรดไขมันอิสระ	10
2.4.2 อัตราส่วนโดยมวลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน	11
2.4.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.4.4 อัตราการกวนผสม	12
2.4.5 เวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา	12
2.5 การทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์	13
2.5.1 การล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ	13
2.5.2 การทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์โดยใช้ตัวดูดซับ	13
2.6 คุณภาพของไบโอดีเซล	14
2.6.1 จุดวาบไฟ	14
2.6.2 ปริมาณน้ำและตะกอน	14

2.6.3 ความหนืดไคน์มาติก	14
2.6.4 เถ้าซัลเฟต	15
2.6.5 ค่าการกักคร่อนแผ่นทองแดง	15
2.6.6 ค่าซีเทน	15
2.6.7 จุดหมอก	15
2.6.8 กากคาร์บอน	15
2.6.9 ปริมาณกรด	15
2.6.10 กลีเซอรินอิสระ	16
2.6.11 กลีเซอรินทั้งหมด	16
2.6.12 ฟอสฟอรัส	16
2.6.13 เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	16
2.7 สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ	18
2.7.1 Cloud point (CP)	18
2.7.2 Pour point (PP)	18
2.8 การปรับปรุงคุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ	18
2.8.1 การผสม fatty acid methyl ethyl ester ในน้ำมันดีเซล	19
2.8.2 winterization	19
2.8.3 การเตรียม fatty acid ที่มีโซ่กิ่ง	19
2.8.4 การใช้สารเติมแต่งทางเคมี	19
2.9 สารลดจุดไหลเท (Pour Point Depressants , PPDs)	19
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
บทที่ 3 ขั้นตอนและวิธีดำเนินงานวิจัย	22
3.1 สารเคมีและเครื่องมือ	22
3.1.1 วัสดุคืบ	22
3.1.2 เครื่องมือ	22
3.1.3 อุปกรณ์	23
3.1.4 เครื่องมือ	23
3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย	24
3.2.1 การสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท Isopropyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง	24

3.2.2 การสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท 2- Butyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง	25
3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลสารลดจุดไหลเท จากน้ำมันถั่วเหลือง	26
3.2.4 การวัดค่าจุดหมอกและจุดไหลเท	28
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย	29
4.1 การตรวจสอบการสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท	29
4.2 การวิเคราะห์สารลดจุดไหลเท	29
4.2.1 วิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$	29
4.2.2 การตรวจสอบสมบัติของสารลดจุดไหลเท	30
4.3 การปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล	31
4.3.1 การปรับปรุงการไหลที่อุณหภูมิต่ำของปาล์มไบโอดีเซล โดย Isopropyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง	34
4.3.2 การปรับปรุงการไหลที่อุณหภูมิต่ำของปาล์มไบโอดีเซล โดย 2- Butyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง	34
4.3.3 เปรียบเทียบสารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อปรับปรุงการไหล ที่อุณหภูมิต่ำ	38
4.4 ค่าความหนืดของไบโอดีเซลจากปาล์มที่ปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ	40
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	41
บรรณานุกรม	42
ภาคผนวก	44
ประวัติผู้วิจัย	52



## สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด	9
ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส กรด และเอนไซม์	12
ตารางที่ 2.3 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลในประเทศไทย	16
ตารางที่ 4.1 แสดงการตรวจสอบสมบัติค่าความเป็นกรดของสารลดจุดไหลเททั้ง 4 อัตราส่วน	30
ตารางที่ 4.2 แสดงการตรวจสอบสมบัติค่าความหนืดของสารลดจุดไหลเททั้ง 4 อัตราส่วน	30
ตารางที่ 4.3 แสดงการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำจาก Isopropyl ester	31
ตารางที่ 4.4 แสดงการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำจาก 2-Butyl ester	35
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าความหนืดของไบโอดีเซลที่ปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ	40

## สารบัญรูปภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 2.1 แผนภาพปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	6
รูปที่ 2.2 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์	6
รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส	7
รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด	8
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification)	10
รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	11
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างโครงสร้างของ PPDs	20
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์สำหรับการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	24
รูปที่ 4.1 แผ่น TLC ที่ทดสอบสารลดจุดเริ่มไหล ประเภทเอสเทอร์ทั้ง 2 ชนิด	29
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารลดจุดไหลเท้อัตราส่วน 1: 30 ของน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท	32
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารลดจุดไหลเท้อัตราส่วน 1: 40 ของน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท	33
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอกเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์	33
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดไหลเทเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์	34
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน 1: 30 ของน้ำมันไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท	36

- รูปที่ 4.7** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน 1: 40 ของน้ำมัน ไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท 36
- รูปที่ 4.8** กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอกระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของน้ำมัน ไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์ 37
- รูปที่ 4.9** กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดไหลเทระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของน้ำมัน ไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์ 37
- รูปที่ 4.10** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 กับอุณหภูมิที่จุดหมอกของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ 38
- รูปที่ 4.11** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 กับอุณหภูมิที่จุดหมอกของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ 39

# บทที่ 1

## บทนำ

ปัจจุบันมีอัตราการใช้พลังงานสูงขึ้นในขณะที่แหล่งพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันดิบมีอยู่อย่างจำกัด ทำให้น้ำมันดิชมียราคาสูงส่งผลกระทบต่อภาคเศรษฐกิจของประเทศ จึงจำเป็นต้องมีการหาแหล่งพลังงานทดแทน หรือพลังงานทางเลือก ทำให้มีการวิจัยพัฒนาและแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ที่สามารถหาได้ในท้องถิ่น หนึ่งในพลังงานทดแทนที่กำลังเป็นที่สนใจในประเทศไทย คือ ไบโอดีเซลที่จะนำมาใช้แทนน้ำมันดิเซล ซึ่งไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่น่าสนใจที่ได้จากการนำน้ำมันพืช เช่น ปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง ทานตะวัน น้ำมันพืช น้ำมันสัตว์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เป็นต้น มาเปลี่ยนให้อยู่ในรูปโมโนอัลคิลเอสเทอร์โดยวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด คือ การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่เป็นกรด เบส หรือเอนไซม์ ปัจจุบันวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยคือปาล์มน้ำมัน ซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่ได้จากธรรมชาติที่สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีการปล่อยมลพิษในปริมาณที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันดิเซล แต่เนื่องด้วยราคาน้ำมันปาล์มดิชมียราคาเพิ่มสูงขึ้นตามความต้องการของตลาด จึงจำเป็นที่จะต้องมีการหาวัตถุดิบทางเลือกอื่นสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเพื่อทดแทนน้ำมันปาล์ม

สำหรับความสามารถในการไหลของน้ำมันน้ำมันไบโอดีเซลเมื่อนำไปใช้กับยานพาหนะในสถานที่ที่มีอุณหภูมิต่ำหรือประเทศที่มีภูมิอากาศหนาว อาจเกิดปัญหาขึ้นเพราะวัตถุดิบในการผลิตเป็นน้ำมันที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) ในปริมาณสูง จึงทำให้มีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำที่ไม่ดี เนื่องจากมีจุดหมอก (cloud point, CP) และจุดไหลเท (pour point, PP) ที่สูงเมื่ออุณหภูมิต่ำมีค่าลดลง จึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมัน ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้สารเติมแต่งทางเคมี (chemical additives) โดยทั่วไปเรียกว่าสารลดจุดไหลเท (pour point depressants, PPDs) และเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำที่ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรม เนื่องจากสารลดจุดไหลเทมีข้อดีคือเป็นวิธีที่สะดวกและประหยัดเนื่องจากใช้เติมลงในน้ำมันไบโอดีเซลในปริมาณที่ต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยชิ้นนี้จึงทำการสังเคราะห์สารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งน้ำมันถั่วเหลืองเป็นไตรกลีเซอไรด์ที่มี

องค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณสูง คือ กรดโอเลอิก (oleic acid) และกรดไขมันซึ่งพันธะคู่มากกว่า 1 ตำแหน่ง (polyunsaturated fatty acid) คือ กรดลิโนเลอิก (linoleic acid)

ในงานวิจัยชิ้นนี้จะทำการสังเคราะห์สารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลืองด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยสารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ได้ในการเติมสารลดจุดไหลเทในอัตราส่วนที่เหมาะสม

### 1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์สารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง
2. ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซลจากปาล์ม โดยใช้สารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ในอัตราส่วนที่เหมาะสมได้

### 1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้สารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลืองเพื่อใช้ในการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์ม

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช หรือ ไขมันสัตว์ นอกเหนือจากดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียม โดยมีคุณสมบัติการเผาไหม้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม โดยทั่วไปแล้วสามารถเปรียบเทียบคุณสมบัติของไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซล และสามารถใช้ทดแทนกันได้ ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกซึ่งคล้ายกับดีเซลจากปิโตรเลียมมาก แต่ก็ยังคงมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันบางข้อ โดยทั่วไปแล้วสามารถเปรียบเทียบคุณสมบัติของไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซลได้ดังนี้

1. ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาดไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ทำให้ไอเสียที่ปล่อยออกจากเครื่องยนต์ไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เมื่อถูกเผาไหม้แล้วกำมะถันจะเปลี่ยนรูปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และกรดซัลฟิวริก หรือกรดกำมะถันตามลำดับ จึงเป็นมลพิษทางอากาศเมื่อฝนตกจะชะล้างมลพิษเหล่านี้เกิดเป็นฝนกรดได้

2. น้ำมันดีเซลไม่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล และมีองค์ประกอบของสารอะโรมาติกถึงร้อยละ 20-40 ขณะที่ไบโอดีเซลไม่มีสารประกอบประเภทอะโรมาติกแต่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลถึงร้อยละ 10-12 ทำให้เมื่อใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิง ไอเสียที่เกิดขึ้นมีปริมาณฝุ่นละอองขนาดเล็กและมีวันค่าต่ำกว่าการใช้้ำมันดีเซล

3. ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซลจึงมีค่าการจุดระเบิดในเครื่องยนต์ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล

4. น้ำมันดีเซลไม่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุลขณะที่ไบโอดีเซลมีพันธะคู่ในน้ำมันพืช ซึ่งมีปริมาณแตกต่างกันตามชนิดของน้ำมันพืช ทำให้ไบโอดีเซลไม่เสถียรตัวเกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซลและมีระยะเวลาเก็บรักษาหลังการผลิตสั้นกว่าน้ำมันดีเซล

5. ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติในการหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดี ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชต่างชนิดกันจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ถึงร้อยละ 94-96% ของน้ำหนักโมเลกุล ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันมีคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีเป็นไปตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบอยู่ ดังนั้นเมื่อนำน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีคุณสมบัติตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบนั้นๆ ด้วย

## 2.1 การนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

การนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงอาจทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูง จึงมีการแก้ไขเพื่อนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ 4 ลักษณะ ดังนี้

1. นำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรง หรือผสมกับน้ำมันดีเซล (Direct use and blending) แต่เนื่องจากน้ำมันพืชมีสมบัติแตกต่างจากน้ำมันดีเซล คือมีค่าความหนืดสูง มียางเหนียว มีกรดไขมันอิสระ ในระหว่างการเก็บรักษาอาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการเผาไหม้ เกิดการสะสมของคาร์บอน ทำให้เกิดปัญหาต่อเครื่องยนต์

2. นำน้ำมันพืชไปผ่านกระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) คือการทำให้เกิดการกระจายตัวของน้ำมันด้วยตัวทำละลาย เช่น เมทานอล เอทานอล และ 1-บิวทานอล เพื่อให้มีอนุภาคขนาด 1-150 นาโนเมตร เป็นการแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงของน้ำมันพืชและเพิ่มสมบัติการเผาไหม้ที่ดีขึ้น

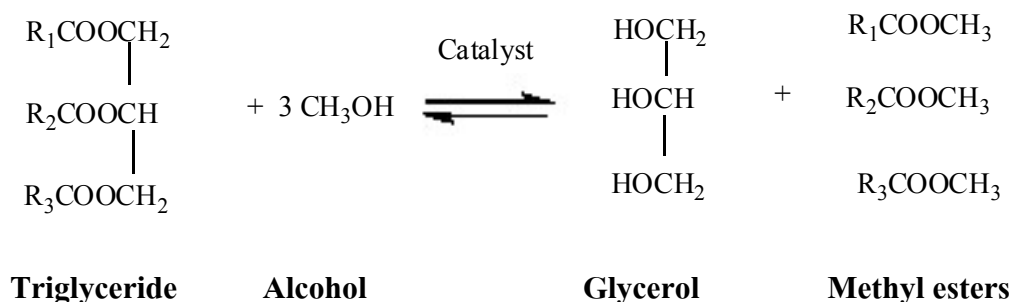
3. นำน้ำมันพืชไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) คือการนำน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไปให้ความร้อนโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะสุญญากาศ ปฏิกิริยาจะซับซ้อนเกิดการแตกตัวได้สารหลายชนิดพร้อมกัน มีความพยายามที่จะนำน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสมาสังเคราะห์เพื่อทดแทนน้ำมันจากปิโตรเลียม ซึ่งจะมีค่าความหนืด ค่าความร้อนและค่าซีเทนใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมากกว่าน้ำมันพืชที่ไม่ผ่านกระบวนการใดๆ

4. นำน้ำมันพืชไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) หรือที่เรียกว่าแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) คือปฏิกิริยาระหว่างไขมันหรือน้ำมันกับแอลกอฮอล์ได้เอสเทอร์ (เอสเทอร์) แกลลีเซอรอล (glycerol)

## 2.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน หรือแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ เป็นเอสเทอร์ตัวใหม่หรือโมโนอัลคิลเอสเทอร์ (mono-alkylester) และกรีเซอรอล เนื่องจากน้ำมันพืชส่วนใหญ่มีความหนืดสูงอีกทั้งยังมีกรดไขมันอิสระ ฟอสโฟไลปิด สเตียรอยด์ น้ำ และสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ เป็นส่วนประกอบทำให้ไม่สามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรง ดังนั้น น้ำมันพืชจึงต้องผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็กในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชจากโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันสายยาวสามสายซึ่งถูกเชื่อมด้วยพันธะเอสเทอร์เข้ากับโมเลกุลกรีเซอรอล 1 โมเลกุล โดยกรดไขมันนี้แตกต่างกันเนื่องจากความยาวของสายโซ่คาร์บอนและตำแหน่งของพันธะคู่ในสายโซ่ น้ำมันพืชจะถูกเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีไปเป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสายยาวซึ่งสามารถเกิดได้ที่ความดันบรรยากาศตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ (ประมาณ 65 องศาเซลเซียส) ดังสมการ





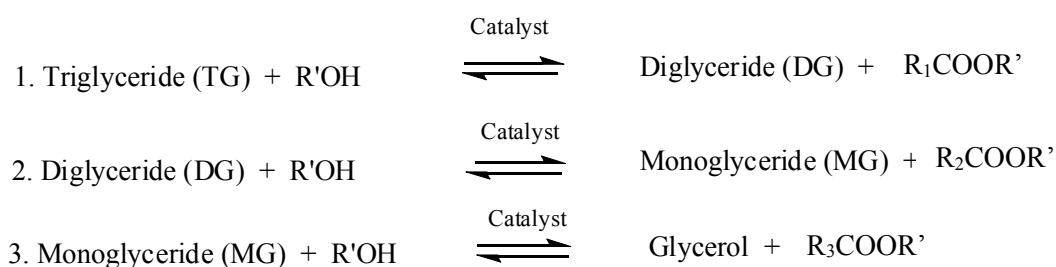
รูปที่ 2.1 แผนภาพปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

### 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบ่งได้เป็น 3 ชนิด

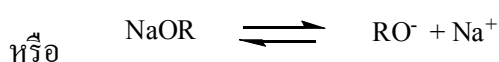
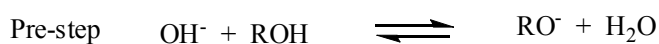
**2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (phase) เหมือนกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาในวัฏภาคของแก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องอยู่ในวัฏภาคของแก๊สด้วย การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธี ดังนี้

2.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานที่มีการใช้มาเป็นเวลานานแล้ว ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จะทำให้เกิดแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอรอล โดยชั้นของกลีเซอรอลจะแยกชั้นอยู่ที่บริเวณด้านล่าง กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิด โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เป็นสารมัธยันต์ (Intermediate)

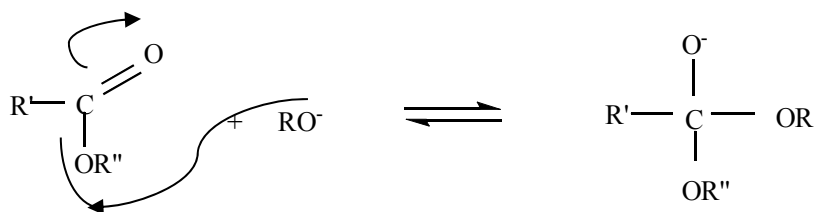


รูปที่ 2.2 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์

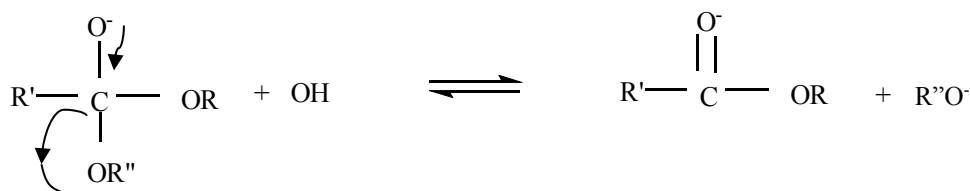
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถผันกลับได้ ดังนั้นการใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากกว่าหนึ่งสมมูลจะทำให้ปฏิกิริยาผันไปข้างหน้าทำให้เกิดเอสเทอร์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเริ่มจากแอลกอฮอล์ไอออนเข้าชนที่ตำแหน่งคาร์บอนิลคาร์บอนของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งทำให้เกิดสารมัธยันต์ลักษณะเป็นเตตระฮีดรัล จากนั้นเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารมัธยันต์กับแอลกอฮอล์ทำให้เกิดแอลกอฮอล์ไอออน และเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสารมัธยันต์ เกิดเป็นเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ดังแสดงในรูปที่ 2.3



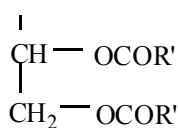
Step 1.



Step 2.



Where  $\text{R}'' = \text{CH}_2 - \text{OCOR}'$



$\text{R}' = \text{Carbon chain of fatty acid}$

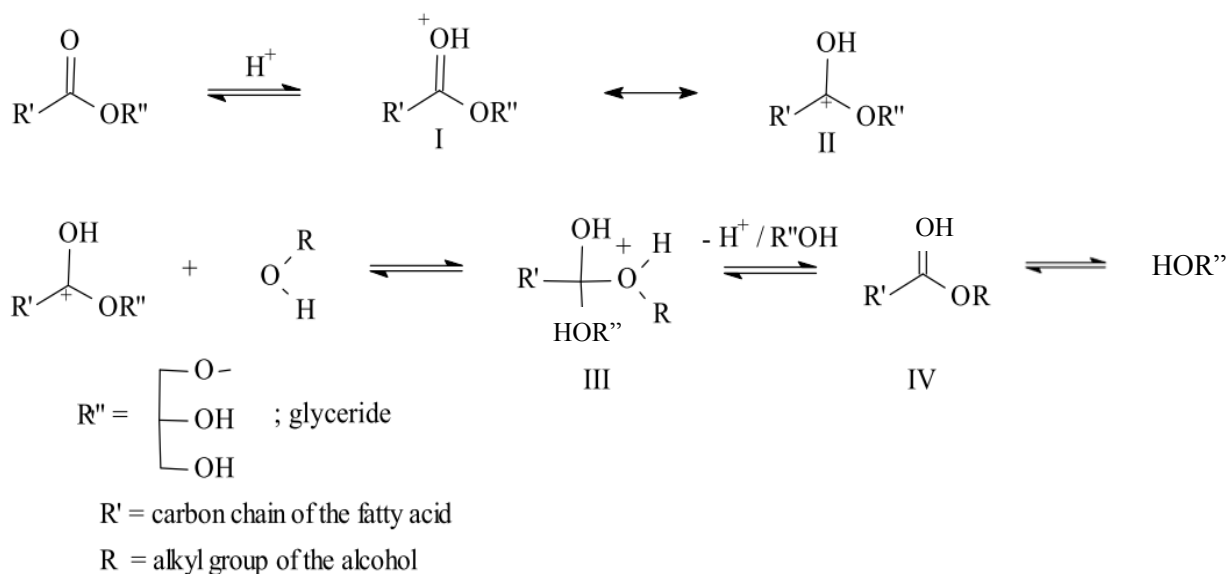
$\text{R} = \text{Alkyl group of alcohol}$

รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

ข้อดีของการใช้ตัวเร่งประเภทนี้คือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีปริมาณมากและมีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของการใช้ตัวเร่งประเภทนี้คือ สารตั้งต้นที่ใช้ต้องบริสุทธิ์ โดยหากสารตั้งต้นที่นำมาใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระปนอยู่จะส่งผลให้เกิดสบู่ในระหว่างการผลิตไบโอดีเซล ทำให้ยากต่อการแยกกลีเซอรอล (ซึ่งเป็นผลผลิตร่วม) ออกจากผลิตภัณฑ์

2.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (เช่น กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟูริก) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อแก้ไขข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส โดยข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณผลได้สูงและยังสามารถใช้กับสารตั้งต้นที่มีคุณภาพด้อยกว่าน้ำมันบริสุทธิ์ได้ (เช่น มีกรดไขมันอิสระปนอยู่) อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ที่ใช้ อีกทั้งต้องใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้กรด Brownsted เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากโปรตอนไปโปรโตเนตที่หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ทำให้เกิดคาร์โบแคทไอออน หลังจากนั้นก็เกิดการชนด้วยนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์เกิด tetrahedral intermediate โดย intermediate จะปล่อยกลีเซอรอลออกมาทำให้เกิดเอสเทอร์ใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ดังแสดงในรูป 2.4



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดชนิดแรกที่มีการศึกษาได้แก่ กรดซัลฟิวริก ผลการศึกษาพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูงมาก (>99%) ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 30 สำหรับแอลกอฮอล์ 3 ชนิด ข้อมูลแสดงดังตารางที่ 2.1

จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้กรดซัลฟิวริกร้อยละ 1 จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานมาก เช่น เมื่อทำปฏิกิริยากับเมทานอลต้องใช้เวลาจนถึง 50 ชั่วโมง

ตารางที่ 2.1 ภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

ปริมาณกรด ซัลฟิวริก	ชนิด แอลกอฮอล์	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
1%	เมทานอล	50	50
1%	เอทานอล	78	18
1%	บิวทานอล	117	3

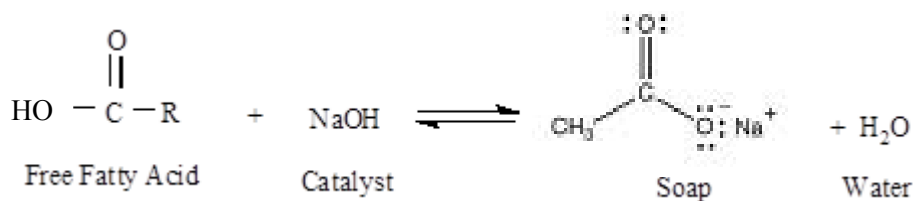
ที่มา: เรื่องวิทย์ (2547)

**2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst)** การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธ์ต่างกัน โดยทั่วไปปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ปฏิกิริยาจะเกิดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน กรดซัลฟิวริกจะเป็นที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเคมี ซึ่งผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการแยกออกจากผลิตภัณฑ์สุดท้าย เพื่อไม่ก่อให้เกิดของเสียต่อสิ่งแวดล้อม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ นั้นไม่ได้ยุ่งยากหรือซับซ้อนในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ เนื่องจากมันสามารถที่จะนำกลับมาใช้ได้ใหม่ เพื่อเป็นการลดต้นทุนและของเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ มักจำเป็นต้องอาศัยภาวะในการทำปฏิกิริยารุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ภายใต้ภาวะความดันสูงและอุณหภูมิสูง

**2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกเอนไซม์** (เช่น โลเปส) โลเปสที่ใช้ในอุตสาหกรรมจะมาจาก จุลินทรีย์หลายชนิด และมีการใช้หลายลักษณะเช่น ในรูปของเอนไซม์อิสระ (Free enzyme) และใน รูปของเอนไซม์ที่ถูกตรึง (Immobilized enzyme) โดยกระบวนการตรึงสามารถทำได้หลากหลาย รูปแบบ อาทิ การตรึงบนตัวรองรับของแข็ง (เช่น บน Polymer) การตรึงโดยอาศัยกระบวนการ Sol-Gel และการตรึงโดยใช้กระบวนการ Cross Link Enzyme Aggregates (CLEA) ซึ่งการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เอนไซม์จะมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีหลายประการอันได้แก่ มีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม และไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการบำบัดของเสีย อีกทั้งยังสามารถ ผลิตไบโอดีเซลได้จากทั้งไตรกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ ดังนั้นจึงสามารถใช้กับสารตั้งต้นที่มี คุณภาพด้อยกว่าน้ำมันบริสุทธิ์ได้ (เช่น มีกรดไขมันอิสระปนอยู่ในปริมาณมาก) อย่างไรก็ตามข้อเสีย ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวคือ มีราคาแพง และปฏิกิริยาใช้เวลานาน

## 2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

**2.4.1 ผลของความชื้นและกรดไขมันอิสระ** สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (NaOH , KOH , คาร์โบเนต เป็นต้น) กลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ที่ใช้ จะต้องไม่มีน้ำเป็นส่วนผสมเพราะน้ำเป็นสาเหตุทำให้เกิดสบู่ขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาดังแสดง ในรูปที่ 2.4 สบู่ที่เกิดขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลง นอกจากนั้นยังส่งผลต่อ คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลคือทำให้ค่าความหนืดสูงขึ้น ทำให้น้ำมันมีลักษณะเป็นเจล และ ยาก ต่อการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอลด้วย

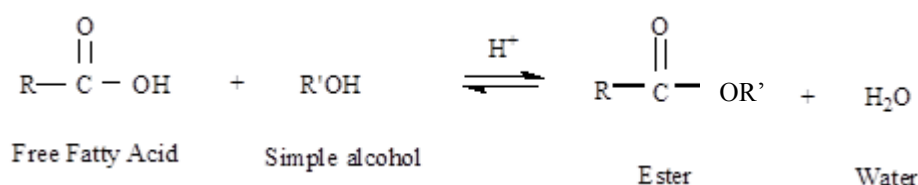


### รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification)

จากรูปนี้จะเห็นได้ว่าปัจจัยที่ทำให้ปฏิกิริยาการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดสบู่ได้นอกจาก น้ำแล้วยังมี กรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid) ที่มีอยู่ในน้ำมันวัตถุดิบ ดังนั้นในการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันวัตถุดิบควรมีค่าความเป็นกรด (Acid

value) ไม่เกิน 4 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม เพราะการมีกรดไขมันอิสระในน้ำมัน วัตถุประสงค์ที่มากเกินไปจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ (ไบโอดีเซล) น้อยลง

แต่สำหรับน้ำมันวัตถุประสงค์ที่ค่าความเป็นกรดสูง (มากกว่า 4 มิลลิกรัมต่อกรัม) จะต้องนำ น้ำมันมาทำการลดค่าความเป็นกรดลง โดยให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งใช้กรดเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา (Acid esterification) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

**2.4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง แอลกอฮอล์ต่อน้ำมันถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลอย่างมากต่อการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับ เพราะฉะนั้นแอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกิริยาจะต้อง ใช้ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามากขึ้นซึ่งก็จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ มากขึ้นเช่นกัน โดยในรูปที่ 2.1 สัดส่วนที่ใช้ในปฏิกิริยาก็คือ 3 โมลของแอลกอฮอล์ต่อ 1 โมลของไตร กลีเซอไรด์ ดังนั้นยิ่งใช้อัตราส่วนมากเท่าไรก็จะทำให้ได้เอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) มากขึ้นเท่านั้น และภายในเวลาที่สั้นลงด้วย อัตราส่วน 6:1 เป็นค่าที่ถูกใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมพบว่าได้ เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์**

**2.4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา** ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลสามารถแบ่ง ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด หรือ เอนไซม์กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่ง แต่อย่างไรก็ตามกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมัน อิสระในปริมาณมากและมีน้ำผสมอยู่ด้วยการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมกว่า โดยใน ตารางที่ 2.2 คือตารางที่เปรียบเทียบข้อแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์การ เพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสไม่ได้เป็นการช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดมากขึ้น แต่กลับเพิ่มค่าใช้จ่าย ในขั้นตอนของการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาเบสออกจากผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์

ตัวแปร	ตัวเร่งชนิดกรด	ตัวเร่งชนิดเบส	เอนไซม์ไลเปส
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	60-70	55-80	30-40
กรดอิสระในน้ำมัน	เกิดสบู่	เกิดเอสเทอร์	เกิดเอสเทอร์
น้ำในน้ำมัน	มีกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยา	มีกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยา	ไม่มีกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยา
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	ปกติ	ปกติ	สูง
การ Recovery กลีเซอรอล	ยาก	ยาก	ง่าย
การทำให้เมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์	ทำการล้างซ้ำ	ทำการล้างซ้ำ	ไม่ต้องล้าง
ราคา	ถูก	ถูก	ค่อนข้างแพง

ที่มา: Marchetti *et al.* (2005)

**2.4.4 ผลของอัตราการกวนผสมการกวนผสมนับเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญมาก สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เพราะน้ำมันหรือไขมันที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องมีการกวนผสมให้เนื้อสารสัมผัสกันปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงจะเกิดและได้เป็นไบโอดีเซล**

**2.4.5 ผลของเวลาและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา อัตราการเกิดไบโอดีเซลจะแปรผันโดยตรงกับเวลา นั่นคือถ้าเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นก็จะทำให้ได้ปริมาณเอสเทอร์มากขึ้นเช่นกัน อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอย่างมาก อย่างไรก็ตามถ้าเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้เพียงพอ ปฏิกิริยาก็คงจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ภายใต้ อุณหภูมิห้อง แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้เช่น ถ้าเป็นเมทานอลอุณหภูมิที่ใช้คือ 60-70 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ (โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)**

## 2.5 การทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์

การมีแอลกอฮอล์ที่เป็นส่วนเกินจากการทำปฏิกิริยาในน้ำมัน สามารถทำให้เกิดการสึกหรอ ส่วนที่เป็นยางในน้ำมันได้ และมีส่วนทำให้จุดวาบไฟ ของไบโอดีเซลต่ำลงอันอาจมีผลต่อความปลอดภัย และไม่ผ่านมาตรฐานได้ ตามมาตรฐาน ASTM จะให้มีแอลกอฮอล์ปนอยู่ในไบโอดีเซลได้ไม่เกิน 0.2% เท่านั้น การล้างไบโอดีเซลจึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่จะลดปริมาณแอลกอฮอล์ลง นอกจากนี้การล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ ยังสามารถช่วยล้างสิ่งสกปรกอื่นๆ เช่น คราบไขสบู่ในไบโอดีเซลได้ เราจะสังเกตได้ว่าถ้าเราใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป จะเกิดเห็นเป็น 3 ชั้น ได้แก่ ชั้นของไบโอดีเซล ชั้นกลีเซอริน และชั้นของไขสบู่ขาวขุ่น ซึ่งอาจทำให้ปนเปื้อนในไบโอดีเซลด้วย ดังนั้นจึงควรทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้งาน โดยทำได้หลายวิธีดังนี้

### 2.5.1 การล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ

ใช้หลักการของSolvent Extraction คือการสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถทำได้โดยใช้ตัวทำละลายของเหลวชนิดหนึ่งสกัดตัวถูกละลายออกจากของเหลวอีกชนิดหนึ่งมีชื่อเรียกวิธีการสกัดนี้ว่า liquid-liquid extraction โดยการล้างไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์จะใช้น้ำล้างในตอนแรกก่อนที่จะล้างภายในกรวยแยกจะแยกออกเป็น 2 ชั้น โดยชั้นที่ต้องการคือชั้นบนซึ่งเป็นชั้นของเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ส่วนชั้นล่างเป็นกลีเซอริน จากนั้นไขชั้นกลีเซอรินออก แล้วล้างชั้นเมทิลเอสเทอร์ด้วยน้ำ DI อุ่น ซึ่งน้ำนี้เป็นสารที่มีขี้จะละลายได้ดีกับพวกสบู่ซึ่งเป็นสารที่มีขี้เช่นเดียวกัน ทำให้สบู่ตกมาอยู่ชั้นล่างแล้วจึงสามารถไขออกไปได้ทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ขึ้น

### 2.5.2 การทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์โดยใช้ตัวดูดซับ

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า(interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใด ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่าสารถูกดูดซับ(adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ(adsorbent)



## 2.6 คุณภาพของไบโอดีเซล

คุณภาพของไบโอดีเซล มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

**2.6.1 จุดวาบไฟ (Flash point)** มาตรฐาน ASTM D93 ไม่ต่ำกว่า 130°C จุดวาบไฟหมายถึง อุณหภูมิต่ำสุด ณ ความดัน บารอมิเตอร์ 101.3 kPa และสามารถทำให้เกิดประกายไฟได้ ณ อุณหภูมิดังกล่าว โดยทั่วไปจุดวาบไฟของไบโอดีเซลบริสุทธิ์มีค่าสูงกว่า 200°C ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่ม non-flammable แต่อย่างไรก็ตามพบว่า ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลไม่สามารถกำจัดเมทานอลออกไปได้ทั้งหมด จึงเป็นเหตุให้ไบโอดีเซลมีโอกาสติดไฟได้ และจะเป็นอันตรายเพิ่มขึ้นหากจุดวาบไฟต่ำกว่า 130°C และหากมีเมทานอล ผสมในไบโอดีเซลมากเกินไป จะมีผลต่อซีลและชิ้นส่วนยาง (elastomer และ corrode metal components) ดังนั้นในการควบคุมคุณภาพการผลิตไบโอดีเซลควรควบคุมปริมาณเมทานอลไม่ให้มีมากเกินไป

**2.6.2 ปริมาณน้ำและตะกอน (Water and sediment)** มาตรฐาน ASTM D2709 ไม่สูงกว่า 0.05% เป็นการวัดปริมาณน้ำและ ตะกอนของส่วนกลางของไบโอดีเซล ที่มีความหนืดระหว่าง 1.0 - 4.1 ม.ม./วินาที ณ อุณหภูมิ 40°C และความหนาแน่นระหว่าง 700 - 900 ก.ก./ลบ.ม. ผลการวิเคราะห์นี้เป็นการแสดงถึงความสะอาดของเชื้อเพลิง โดยเฉพาะไบโอดีเซล ค่านี้มีความสำคัญมาก เนื่องจากน้ำที่มีอยู่สามารถทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระได้ และทำให้มีการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ภายในถังเก็บ โดยปกติกระบวนการผลิต จะถูกควบคุมปริมาณน้ำตั้งแต่การกำหนดคุณภาพวัตถุดิบ แต่อย่างไรก็ตามพบว่า น้ำอาจเกิดขึ้นได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง แอลกอฮอล์และสารเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ แต่น้ำและสปูจะถูกกำจัดออกเมื่อผ่านการล้างและไล่น้ำ สำหรับตะกอนจะมีผลต่อกรองเชื้อเพลิงอุดตัน ส่งผลกระทบถึงหัวฉีดเชื้อเพลิงและชิ้นส่วนต่าง ๆ ในเครื่องยนต์เสียหายได้

**2.6.3 ความหนืดไคเนมาติก (Kinematic viscosity)** ณ อุณหภูมิ 40°C มาตรฐาน ASTM D445 มีค่าระหว่าง 1.9 - 6.0 ม.ม./วินาที เป็นค่าด้านทานการไหลของของเหลวภายใต้แรงโน้มถ่วง ความหนืดไคเนมาติกสามารถคำนวณได้จากองค์ประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมัน และมีความแปรปรวน  $\pm 15\%$

**2.6.4 เถ้าซัลเฟต (Sulfated ash)** มาตรฐาน ASTM D874 มีค่าไม่เกิน 0.02 % โดยน้ำหนักเถ้าซัลเฟตเป็นดัชนีที่สำคัญในการบ่งถึงปริมาณโลหะตกค้างในไบโอดีเซล ซึ่งได้มาจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง เช่นเกลือของโซเดียมหรือโพแทสเซียม และหากมีวิธีนี้ครอบคลุมถึงปริมาณกำมะถันทั้งหมดในไฮโดรคาร์บอนเหลว วิธีการวิเคราะห์เริ่มจากการให้ความร้อนไบโอดีเซลจาก 25 °C ถึง 400 °C โดยความหนืดมีค่าประมาณ 0.2 ถึง 20 เซนติสโตก ณ อุณหภูมิห้อง

**2.6.5 ค่าการกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper strip corrosion)** มาตรฐาน ASTM D130 กำหนดสูงสุดไม่เกิน No.3 เป็นการทดสอบการกัดกร่อนอุปกรณ์ที่ผลิตจากทองแดงของกรดในไบโอดีเซล โดยส่วนใหญ่ข้อกำหนดนี้จะไม่ผ่านมาตรฐาน หากมีกรดไขมันอิสระในไบโอดีเซลเกินมาตรฐาน

**2.6.6 ค่าซีเทน (Cetane number)** มาตรฐาน ASTM D613 กำหนดค่าต้องไม่น้อยกว่า 47 ค่าซีเทนเป็นการวัดถึงความสามารถในการจุดติดของเครื่องยนต์เปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงอ้างอิง และสามารถคำนวณค่าซีเทนได้แบบง่าย ๆ จากองค์ประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมัน ( $\pm 10\%$ ) แทนการใช้เครื่องมือ ซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูงและเครื่องมือมีราคาแพง

**2.6.7 จุดขุ่น (Cloud point)** มาตรฐาน ASTM D2500 มีความสำคัญมากต่อการใช้งานและการเก็บรักษาไบโอดีเซลในสภาพอากาศเย็น สามารถลดจุดขุ่นได้โดยการเติมสารที่ต้านทานการฟอร์มตัวของผลึกไขมัน หรือการนำน้ำมันพืชที่มีองค์ประกอบกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงมาผสมกับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีองค์ประกอบกรดไขมันอิ่มตัวสูง เพื่อลดจุดขุ่น หรือการกรองแยกส่วนของเอสเทอร์ที่เป็นไขมันออกไป

**2.6.8 กากคาร์บอน (Carbon residue)** มาตรฐาน ASTM D4530 กำหนดให้มีได้ไม่เกิน 0.05 % โดยน้ำหนัก เป็นการวัดปริมาณคาร์บอนที่ตกค้างหลังการเผาไหม้ และคาร์บอนดังกล่าวมีผลเสียต่อการใช้งาน โดยทำให้เกิดการ clogging หัวฉีด

**2.6.9 ปริมาณกรด (Acid number)** มาตรฐาน ASTM D664 กำหนดให้มีได้ไม่เกิน 0.80 mg KOH/g ปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีจะทำให้เกิดการกัดกร่อนชิ้นส่วนในเครื่องยนต์ และทำให้เกิดน้ำเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลกระทบต่อคุณภาพของไบโอดีเซลและการใช้งานในเครื่องยนต์เช่นกัน

**2.6.10 กลีเซอรินอิสระ (Free glycerine)** มาตรฐาน ASTM D6584 กำหนดให้มีได้ไม่เกิน 0.02 % โดยน้ำหนัก กลีเซอรินอิสระแสดงถึงปริมาณโมเลกุลกลีเซอรอลในไบโอดีเซล ซึ่งเกิดจากสาเหตุขั้นตอนการแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลที่ไม่สมบูรณ์ รวมถึงขั้นตอน การล้างน้ำที่ไม่สามารถกำจัดกลีเซอรอลออกไปได้ทั้งหมด

**2.6.11 กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerine)** มาตรฐาน ASTM D6584 กำหนดให้มีได้ไม่เกิน 0.24 % โดยน้ำหนัก กลีเซอรินทั้งหมดเป็นค่าที่แสดงถึงกลีเซอรินอิสระรวมกับกลีเซอรินในไตรกลีเซอไรด์ (ไดกลีเซอไรด์หรือ โมโนกลีเซอไรด์) และปริมาณกลีเซอรินเป็นดัชนีที่แสดงให้เห็นถึงความไม่สมบูรณ์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และมีผลต่อการใช้งานในเครื่องยนต์เนื่องจากจะมีการอุดตันค้ำในห้องเครื่อง

**2.6.12 ฟอสฟอรัส (Phosphorous)** มาตรฐาน ASTM D4951 กำหนดให้มีฟอสฟอรัสไม่เกิน 0.001 % โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ครอบคลุมถึงปริมาณของแบเรียม, แคลเซียม, ทองแดง, แมกนีเซียม, ฟอสฟอรัส, ซัลเฟอร์ และสังกะสี สำหรับฟอสฟอรัสที่พบในไบโอดีเซลมาจากปฏิกิริยาการกำจัดยางเหนียวในน้ำมันพืชที่ไม่สมบูรณ์

**2.6.13 เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน** การเก็บรักษาไบโอดีเซลเป็นเวลานาน จะมีการเสื่อม สภาพของไบโอดีเซล ทำให้คุณภาพด้านน้ำมันเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลลดลง การเสื่อมสภาพดังกล่าวเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น การปนเปื้อนของน้ำ, การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมถึงองค์ประกอบเอสเทอร์กรดไขมันของไบโอดีเซลต่างมีผลต่อความเสถียรของไบโอดีเซลทั้งสิ้น

**ตาราง 2.3** ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลในประเทศไทย (กรมธุรกิจพลังงาน, 2548)

ที่มา: กรมธุรกิจพลังงาน, 2548

ข้อกำหนด	อัตรา	วิธีทดสอบ
ร้อยละเอสเทอร์, %wt.	>96.5	EN 14103
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15°C, (kg/m <sup>3</sup> )	860-900	ASTM D1298
ความหนืดที่อุณหภูมิ 40°C, cSt	3.5-5.0	ASTM D445
จุดวาบไฟ, °C	>120	ASTM D93
เถ้าคาร์บอน, %wt.	<0.30	ASTM D4530
จำนวนซีเทน	>51	ASTM D613
กำมะถัน, %wt.	<0.0010	ASTM D2622
เถ้าซิลิเกต, %wt.	<0.02	ASTM D874
น้ำ, %wt.	<0.050	ASTM D2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด, %wt.	<0.0024	ASTM D5452
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	<96.5	ASTM D130
ความเสถียรต่อออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 110°C, hours	>10	EN 14112 ASTM D664
ค่าความเป็นกรด, mg KOH/g	<0.50	EN 14111
ค่าไอโอดีน, g Iodine/100g	<120	EN 14103
Linolenic acid methyl ester, %wt.	<12.0	EN 14110
เมทานอล, %wt.	<0.20	EN 14105
โมนอกลิเซอไรด์, %wt.	<0.80	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์, %wt.	<0.20	EN 14105
กลีเซอรินอิสระ, %wt.	<0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด, %wt.	<0.25	EN 14105
โลหะหมู่ 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม)	<5.0	EN 14108 และ EN 14109
โลหะหมู่ 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม)	<5.0	EN 14538
ฟอสฟอรัส, %wt.	<0.0010	ASTM D4951

## 2.7 สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำถ้าน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลถ้ามีองค์ประกอบของกรดไขมันอิ่มตัว ในปริมาณสูงจะมีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำที่ไม่ดี จะมีการเพิ่มของความหนืดค่อนข้างสูง จึงต้องมีการทดสอบสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ วิธีการทดสอบที่ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมัน ยึดหลักมาตรฐานที่วางไว้โดย American Society for Testing and Materials (ASTM) ดังนี้

### 2.7.1 Cloud point (CP)

จุดหมอก (Cloud Point) คือ อุณหภูมิที่ไขเริ่มตกผลึกเห็นเป็นฝ้า ตามวิธี ASTM D2500 จุดน้ำมันเป็นฝ้าขุ่น จะสูงกว่าจุดไหลเทเล็กน้อย หรือเท่ากันเลยก็ได้ จุดนี้มีความสำคัญเป็นพิเศษสำหรับน้ำมัน เพราะการที่ไขเริ่มตกผลึกออกมานั้น อาจทำให้หม้อกรองตันได้อย่างรวดเร็ว ทำให้สูบน้ำมันไม่ได้ แม้ว่าตัวน้ำมันเองยังจะไหลได้ก็ตาม

### 2.7.2 Pour point (PP)

จุดเริ่มไหล (Pour point) คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ การทดสอบทำตามวิธี ASTM D97 กล่าวคือ นำน้ำมันใส่หลอดแก้วแล้วแช่ให้เย็นลงเรื่อยๆ และคอยเอาน้ำมันมาตรวจจนถึงจุดที่น้ำมันจะเริ่มแข็งตัว และไม่ไหลเมื่อถือหลอดตามแนวนอนเป็นเวลา 5 วินาที

## 2.8 การปรับปรุงคุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

ตามปกติแล้วจุดหมอก (CP) และจุดเริ่มไหล (PP) ของไบโอดีเซลจะสูงกว่าในน้ำมันดีเซล เนื่องจากการจับตัวกันเป็นผลึก ของโมเลกุลกรดไขมันในเมทิลเอสเทอร์ที่มีความอิ่มตัว ซึ่งโมเลกุลจะอยู่ชิดกันจึงมีความหนาแน่นสูง อาจจะทำให้เกิดปัญหาการอุดตันในไส้กรองเครื่องยนต์ จึงมีวิธีการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล ดังนี้

### 2.8.1 การผสม fatty acid methyl ethyl ester ในน้ำมันดีเซล

เป็นวิธีการที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยการสังเคราะห์ fatty acid methyl/ ethyl ester แล้วนำมาผสมในน้ำมันดีเซล จะได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำดีขึ้น

### 2.8.2 Winterization

Winterization เป็นกระบวนการตกผลึกไขมันที่มีจุดหลอมเหลวสูง และมีปริมาณน้อยออกจากน้ำมัน ทำให้น้ำมันมีความใสป้องกันการเกิดผลึกไขมันแข็งเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิต่ำ เป็นการลดอุณหภูมิที่จุดหมอก (CP) และจุดเริ่มไหล (PP) น้ำมันที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวจะสามารถเก็บในที่อุณหภูมิต่ำได้โดยไม่เกิดไข แต่กระบวนการนี้ไม่เป็นที่นิยมเพราะมีข้อเสียคือผลิตภัณฑ์ที่ได้มี yield ต่ำ เนื่องจากการตกผลึกเอาไขมันบางส่วนออกไป

### 2.8.3 การเตรียม fatty esters ที่มีโซ่กิ่ง

โดยการเปลี่ยนโซ่กิ่งของ methyl esters ให้เป็นหมู่ของแอลกอฮอล์ที่มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เช่น i-propyl, i-butyl หรือ 2-butyl ทำให้เกิดการจับตัวเป็นผลึกยากขึ้น เป็นการลดอุณหภูมิที่ทั้งจุดหมอก และจุดเริ่มไหลของไบโอดีเซล

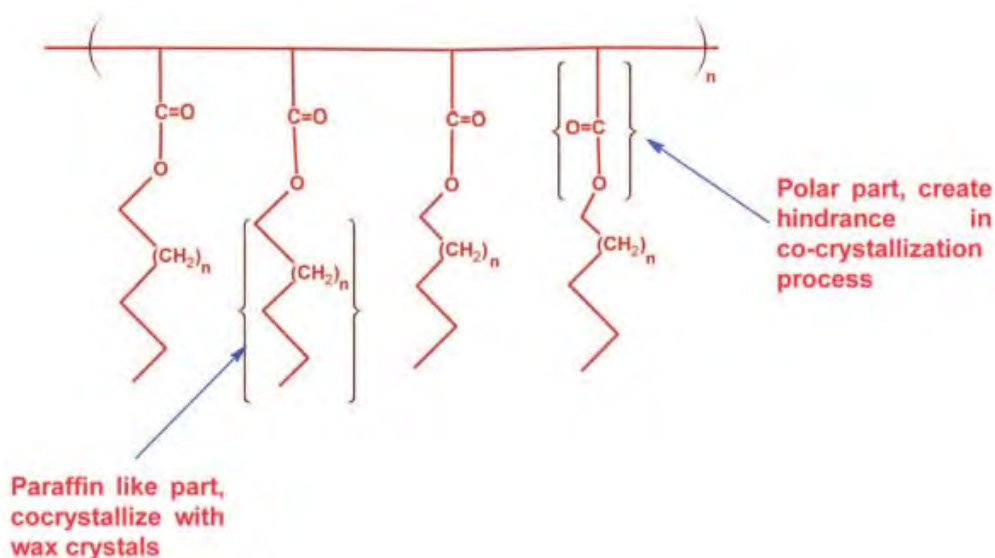
### 2.8.4 การใช้สารเติมแต่งทางเคมี

วิธีนี้เป็นวิธีที่มีความน่าสนใจที่สุดในอุตสาหกรรมไบโอดีเซล เนื่องจากต้นทุนในการผลิตต่ำ และสามารถปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำได้ดี ลดอุณหภูมิที่จุดหมอกและจุดเริ่มไหลได้โดยใช้สารเติมแต่งในปริมาณน้อย

## 2.9 สารลดจุดไหลเท (Pour Point Depressants , PPDs)

วิธีการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำโดยการใส่สารเติมแต่งทางเคมีที่เรียกว่า สารลดจุดไหลเท (Pour Point Depressants, PPDs) เพื่อให้อุณหภูมิที่จุดหมอกและจุดเริ่มไหลมีค่าลดลง โดยสารลดจุดไหลเทนั้นจะมีโมเลกุลที่มีทั้งส่วนที่เป็นน้ำมัน (ไม่มีขี้) และส่วนที่เป็นหมู่ฟังก์ชัน

(มีขั้ว) ซึ่งสารโมเลกุลนี้จะไปขัดขวางการจับตัวกันเป็นผลึกของแข็งในน้ำมัน ทำให้เกิดผลึกของแข็งได้ยากขึ้น ดังตัวอย่างรูป 2.6



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างโครงสร้างของ PPDs

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2003 Kumar และคณะสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันขึ้นกับอัตราส่วนระหว่างกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ระยะเวลา รวมไปถึงสิ่งปนเปื้อนในน้ำมัน โดยใช้น้ำในการล้างไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลเป็น 1:6 โดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะได้ผลผลิตเอสเตอร์สูงประมาณ 93-98%

ในปี 2008 Deshmukh และคณะ ศึกษาสมบัติการไหลและค่าจุดเริ่มไหลของ Nada crude oil โดยสังเคราะห์สารลดจุดเริ่มไหล Poly(n-alkyl acrylates-co-N-hexadecylmaleimide) โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนต่างกันคือ 10, 12, 14, 16 และ 18 อะตอม พบว่า Nada crude oil ที่

เติมสารลดจุดเริ่มไหลที่ใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอมเป็นสารลดจุดเริ่มไหลที่มีประสิทธิภาพที่สุดกล่าวคือ สามารถลดค่าจุดเริ่มไหลได้ 27 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารลดจุดเริ่มไหลที่ 1000 ppm นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ Nada crude oil ที่เติมสารลดจุดเริ่มไหลที่ใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนเพิ่มมากขึ้นจะช่วยลดความหนืดของน้ำมันได้

ปี 2010 Panlek ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซลจากเมล็ดกระบก โดยใช้สารลดจุดไหลเทสังเคราะห์ 4 ชนิด ได้แก่ methyl laurate, methyl stearate, *i*-propyl laurate และ *i*-propyl stearate และ commercial additive 5 ชนิด ได้แก่ CD017, Zenith, Flozol 2251D, Flozol 112 และ kerosene จากการทดลองพบว่าสารลดจุดไหลเทที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดคือ *i*-propyl laurate สามารถลดค่าจุดหมอกได้ 8.7 องศาเซลเซียส และลดค่าจุดไหลเทได้ 9.0 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นของสารลดจุดเริ่มไหล 500,000 ppm สำหรับ commercial additive พบว่า kerosene ให้ผลดีที่สุดในการลดค่าจุดหมอกและจุดเริ่มไหลของไบโอดีเซลจากเมล็ดกระบก

ในปี 2011 Hem Joshi และคณะ ศึกษาการใช้ Ethyl levulinate เจือจางไบโอดีเซลเพื่อปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ กล่าวว่า ไบโอดีเซล คือ mono-alkyl ester ที่มีกรดไขมันโซ่ยาว ซึ่งได้จากน้ำมันของพืช หรือน้ำมันจากสัตว์ เป็นเชื้อเพลิงที่นำมาจากน้ำมันปิโตรเลียมมาทำใหม่ ถือเป็นเชื้อเพลิงทางเลือก เช่น ไบโอดีเซลจากน้ำมันของเมล็ดฝ้าย และ ไขมันของไก่ ซึ่งจะมีคุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำไม่ดี เพราะมีปริมาณของกรดไขมันอิ่มตัวสูง และในการศึกษานี้ จะใช้สารปรับปรุงสมบัตินี้ คือ Ethyl levulinate (ethyl 4-oxopentanoate) โดยจะศึกษา cloud point (CP) , pour point (PP) และ cold filter plugging point (CFPP) ของไบโอดีเซลที่ได้จากเมล็ดฝ้าย และไขมันของไก่ โดยการเติม Ethyl levulinate 2.5 , 5.0 , 10.0 และ 20.0% (Vol) ผลการทดลองพบว่า ที่ 20.0% (Vol) ทำให้ CP ลดลง 4-5°C , PP ลดลง 3-4°C และ CFPP ลดลง 3°C เพราะอิทธิพลของ Ethyl levulinate ในสภาวะกรด จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ของความหนืด และอุณหภูมิที่ต่ำสุดที่น้ำมันจะถูกเป็นไฟ ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของ Ethyl levulinate โดยในการทดลองนี้ Ethyl levulinate จะเป็นตัวที่ทำให้กรดไขมันอิ่มตัวที่อยู่ในส่วนประกอบของไบโอดีเซลเจือจางลง



## บทที่ 3

### ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและเครื่องมือ

##### 3.1.1 วัสดุดิบ

1. น้ำมันถั่วเหลือง ; บริษัท น้ำมันพืชไทย จำกัด
2. น้ำมันปาล์มไบโอดีเซล ; Verasuwan CO.,Ltd.

##### 3.1.2 สารเคมี

1. Chloroform-D: NMR spectroscopy grade; Merck
2. Potassium hydroxide, KOH: Analytical grade; Merck
3. DI water
4. Sodium Sulfate Anhydrous,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : Analytical grade; Carlo erba
5. Sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Analytical grade; Carlo erba
6. Isopropyl alcohol: Analytical grade; Merck
7. Butan-2-ol : analytical grade; Fluka
8. Sodium hydroxide: analytical grade; Merck
9. Hexane: analytical grade; Merck
10. Toluene: Analytical grade; Merck
11. p-Naphtholbenzein: Analytical grade; Carlo erba

### 3.1.3 อุปกรณ์

1. Round bottom flask
2. Reflux condenser
3. Graduated cylinder
4. Beaker
5. Volumetric flask
6. Flask
7. Thermometer
8. Separation funnel
9. Sieve (100, 120meshes)
10. Paper filter: Whatman #1 (125 mm)
11. Syringe
12. Paper indicator
13. Dropper
14. Burette/ Microburette
15. Pipet/ Micropipet

### 3.1.4 เครื่องมือ

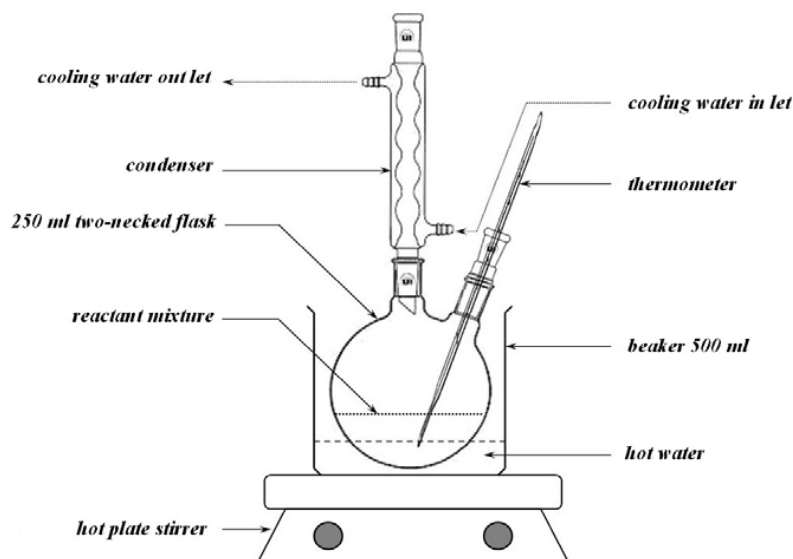
1. เครื่องชั่งไฟฟ้า: Mettler; PB3002-S
2. Rotary evaporator: Model ; Buchi
3. Hot-plate magnetic stirrer: IKA C-MAG HS7
4. Oven: Memmert
5. NMR Spectrometer: Mercury (400 MHz); Varian
6. Cannon Automatic Viscometer: Model CAV-3; Cannon
7. Cloud point and pour point apparatus (ASTM D 2500 and ASTM D 97)

## 3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

### 3.2.1 การสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท Isopropyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง

#### 3.2.1.1 การสังเคราะห์ Isopropyl ester

นำน้ำมันถั่วเหลือง 60 กรัม มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol, IPA) ในขวดก้นกลม ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เป็น 1:30 และ 1:40 ใช้กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid,  $H_2SO_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 2% (1.2 มิลลิลิตร) โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $65^{\circ}C$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทดสอบการเกิดปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างสมบูรณ์ด้วยเทคนิค thin layer chromatography (TLC) โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็น Hexane : Ethyl acetate (90:10%v/v) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปแยกโดยใช้กรวยแยก สารที่ได้จะแยกเป็น 2 ชั้น คือชั้นบนเป็นชั้นของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่น ซึ่งเป็นชั้นที่ต้องการ ส่วนชั้นล่างคือ กลีเซอรินมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาลใสแยกเอาชั้นล่างออก



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์สำหรับการทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

### 3.2.1.2 การทำ Isopropyl ester ให้บริสุทธิ์

กำจัดแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ โดยการล้างด้วยน้ำ DI จากนั้นกำจัดกรด ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2M ล้างสลับกันจนชั้นน้ำใสแล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกำจัดน้ำที่เหลือด้วยโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) แล้วกรองออก จากนั้นนำไประเหยเพื่อกำจัดเฮกเซนที่เติมเข้าไป และความชื้นออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) จากนั้นวิเคราะห์หาองค์ประกอบของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล และหา %Conversion ของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนเป็นไอโซโพรพิลเอสเทอร์ได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

### 3.2.2 การสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท 2-Butyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง

#### 3.2.2.1 การสังเคราะห์ 2-Benzyl ester

โดยใช้น้ำมันถั่วเหลือง 60 กรัม มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับ 2-เบนซิลแอลกอฮอล์ ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองต่อ 2-บิวทานอลเป็น 1:30 และ 1:40 โดยการใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2% โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $65^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทดสอบการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างสมบูรณ์ด้วยเทคนิค thin layer chromatography (TLC) โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็น Hexane : Ethyl acetate (90:10%v/v) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการแยก เช่นเดียวกับข้อ 3.2.1.1

#### 3.2.3.2 การทำ 2-Benzyl ester ให้บริสุทธิ์

ทำการกำจัดกรด ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2M ล้างสลับกับน้ำ DI เพื่อปรับให้ pH เป็นกลาง จนชั้นน้ำใสแล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกำจัดน้ำที่เหลือด้วยโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) แล้วกรองออก จากนั้นนำไประเหยด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน เพื่อกำจัดเฮกเซนที่เติมเข้าไป แล้วจึงทำการวิเคราะห์ปฏิกิริยา เช่นเดียวกับไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง ข้อ 3.2.1.2

### 3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลสารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง

#### 3.2.3.1 การวิเคราะห์หา %Conversion ของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์

ในคำนวณหา %Conversion ของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนไปเป็นไอโซโพรพิลเอสเทอร์ จากการวิเคราะห์กราฟที่ได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  โดยทำการอินทิเกรชันพีคโปรตอนของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ที่  $\delta$  5.0 ppm และพีคของ  $\alpha$ -carbonyl methylene protons ที่ 2.3ppm เพื่อนำมาคำนวณดังสมการ ;

$$\% \text{Conversion} = [(2I_{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2}) / (I_{\text{CH}_2})] \times 100$$

ในส่วนของ %Conversion ของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนไปเป็น 2-บิวทิลเอสเทอร์ จากการวิเคราะห์กราฟที่ได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  โดยทำการอินทิเกรชันพีคโปรตอนของ 2-บิวทิลเอสเทอร์ที่  $\delta$  4.9 ppm และพีคของ  $\alpha$ -carbonyl methylene protons ที่ 2.3ppm เพื่อนำมาคำนวณดังสมการ ;

$$\% \text{Conversion} = [(I_{\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_8)}) / (I_{\text{CH}_2})] \times 100$$

#### 3.2.3.2 การหาค่าความเป็นกรด โดยวิธี Color-Indicator Titration (ASTM D974)

##### วิธีวิเคราะห์

1. เตรียมตัวทำละลายไทเทรชัน (Titration Solvent) โดยผสมโทลูอีน 250 มิลลิลิตรลงในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 247.5 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 2.5 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
2. เตรียมสารละลายอินดิเคเตอร์พาราแนพทอลเบนซีน (p-Naphtholbenzein) โดยละลายพาราแนพทอลเบนซีน 0.5 กรัมในตัวทำละลายไทเทรชัน 100 มิลลิลิตร
3. ทำตัวควบคุมโดยปิเปตตัวทำละลายไทเทรชัน 25 มิลลิลิตร และสารละลายอินดิเคเตอร์พาราแนพทอลเบนซีน 0.125 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปกรวย นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ จนสารละลายเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเขียว บันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็น B

4. ชั่งตัวอย่างไบโอดีเซลที่ผ่านการคูดซบแล้ว 2 กรัม ปิเปตตัวทำละลายไทเทรชัน 25 มิลลิลิตรและสารละลายอินดิเคเตอร์ฟาราแนพทอลเบนซีน 0.125 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปกรวย นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ จนสารละลายเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเขียว บันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็น A

#### วิธีคำนวณค่าความเป็นกรด

$$\text{Acid Number} = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W}$$

A = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการไทเทรตตัวควบคุม (มิลลิลิตร)

M = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ (โมลาร์)

W = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

#### 3.2.3.3 การหาค่าความหนืด (ASTM D 445)

นำสารตัวอย่าง 7 ml ใส่ในหลอด Viscometer แล้วนำไปควบคุมอุณหภูมิในอ่างน้ำที่ 40°C คูสารตัวอย่างเหนือขีดแรกของหลอด Viscometer จึงปล่อยของเหลวให้ไหลลงพร้อมเริ่มจับเวลาจนกระทั่งของเหลวไหลผ่านขีดที่ 2 จึงหยุดเวลา สามารถหาค่าความหนืดได้ดังสมการ

$$\text{Viscosity} = Ct$$

C = ค่าคงที่ของ viscometer tube ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ )

t = เวลาที่ของเหลวไหลจากขีดที่ 1 จนขีดที่ 2

### 3.2.4 การวัดค่าจุดหมอกและจุดเริ่มไหล

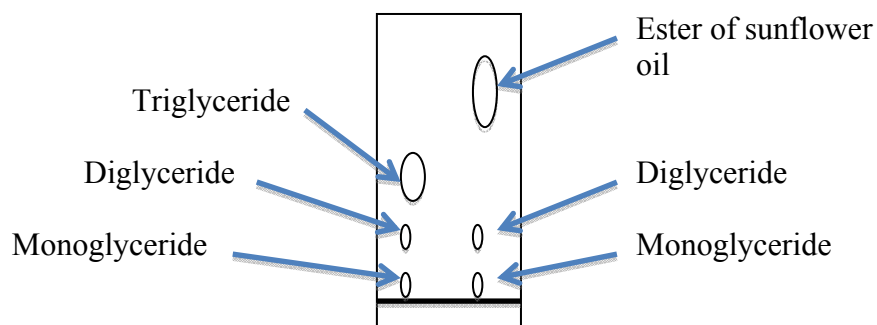
นำไป โอดีเซลมาตรฐานจากน้ำมันปาล์มมาเติมสารลดจุดเริ่มไหลทั้ง 2 ชนิด อัตราส่วนน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 1:30 และ 1:40 ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ความเข้มข้น 0, 10,000, 100,000 และ 300,000ppm. คิดเป็น 0% , 1% , 10% และ 30%จากนั้นวัดค่าจุดหมอกและจุดเริ่มไหลตามวิธีตามมาตรฐาน ASTM D2500 และ ASTM D97 ตามลำดับ

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

#### 4.1 การตรวจสอบการสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท

การตรวจสอบปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไบโอดีเซลและสารลดจุดไหลเทจากน้ำมันถั่วเหลือง เพื่อตรวจสอบว่าไตรกลีเซอไรด์ได้เปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์อย่างสมบูรณ์ โดยเทคนิค thin layer chromatography (TLC) พบว่าผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ทั้ง 2 มีผล TLC ดังรูป



รูปที่ 4.1 แผ่น TLC ที่ทดสอบสารลดจุดไหลเท ประเภทเอสเทอร์ทั้ง 2 ชนิด

#### 4.2 การวิเคราะห์สารลดจุดไหลเท

##### 4.2.1 วิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$

ตรวจสอบสารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เป็น 1:30 และ 1:40 และในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองต่อ 2-บิวทานอลเป็น 1:30 และ 1:40 โดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่า จะต้องไม่พบพีกคู่อยู่ที่  $\delta 4.0\text{ppm}$  เนื่องจากเป็นพีกของไตรกลีเซอไรด์ จะพบพีกในเอสเทอร์ทั้ง 2 ชนิด คือ พีกโปรตอนของเมทิลีน ที่  $\delta 2.3\text{ppm}$  และพบพีกที่เด่นชัดของสารลดจุดไหลเทแต่ละตัว ดังนี้ โปรตอนของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ที่  $\delta 5.0\text{ppm}$  และโปรตอนของ 2-บิวทิลเอสเทอร์ที่  $\delta 4.9\text{ppm}$



#### 4.2.2 ตรวจสอบสมบัติของสารลดจุดไหลเท

การตรวจสอบสมบัติของสารลดจุดไหลเททั้ง 2 ตัว เพื่อป้องกันการเกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ โดยทำการวัดค่าความเป็นกรด คือ ตรวจสอบกรดที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยา เพื่อป้องกันการกัดกร่อนเครื่องยนต์ ซึ่งตามมาตรฐาน ไบโอดีเซลต้องมีค่าไม่เกิน 0.5 จากการตรวจสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D97 ค่าที่ได้จากสารที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 3 ชนิด มีค่าตามตารางที่ 4.1 ในส่วนของความหนืดของไบโอดีเซล วัดโดยวิธีมาตรฐาน ASTM D445 วัดที่อุณหภูมิ 40°C โดยค่าที่ได้เป็นดังตาราง 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงการตรวจสอบสมบัติค่าความเป็นกรดของสารลดจุดไหลเททั้ง 4 อัตราส่วน

สารลดจุดไหลเท	ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)
Isopropyl ester 1:30	0.48
Isopropyl ester 1:40	0.24
2-Butyl ester 1:30	0.43
2- Butyl ester 1:40	0.14

ตารางที่ 4.2 แสดงการตรวจสอบสมบัติค่าความหนืดของสารลดจุดไหลเททั้ง 4 อัตราส่วน

สารลดจุดไหลเท	ค่าความหนืด (cSt)
Isopropyl ester 1:30	0.11
Isopropyl ester 1:40	0.08
2- Butyl ester 1:30	0.08
2- Butyl ester 1:40	0.04

### 4.3 การปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล

#### 4.3.1 การปรับปรุงการไหลที่อุณหภูมิต่ำของปาล์มไบโอดีเซล โดย Isopropyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง

ทำการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ โดยการเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ของน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลเอสเทอร์ ที่พบว่ามีค่าจุดหมอกและจุดไหลเทเป็น 11.1°C และ -9.1 °C ตามลำดับ และสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:40 ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ จากน้ำมันถั่วเหลืองที่มีจุดหมอก(CP) และจุดไหลเท (PP) คือ 9.9°C และ -13.3°C ตามลำดับ เติมลงในน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานจากน้ำมันปาล์ม ใน 3 ความเข้มข้นคือ 10,000, 100,000 และ 300,000 ppm. คิดเป็น 1% , 10% และ 30% สามารถลดจุดหมอกและจุดไหลเทได้ดังตารางที่ 4.3

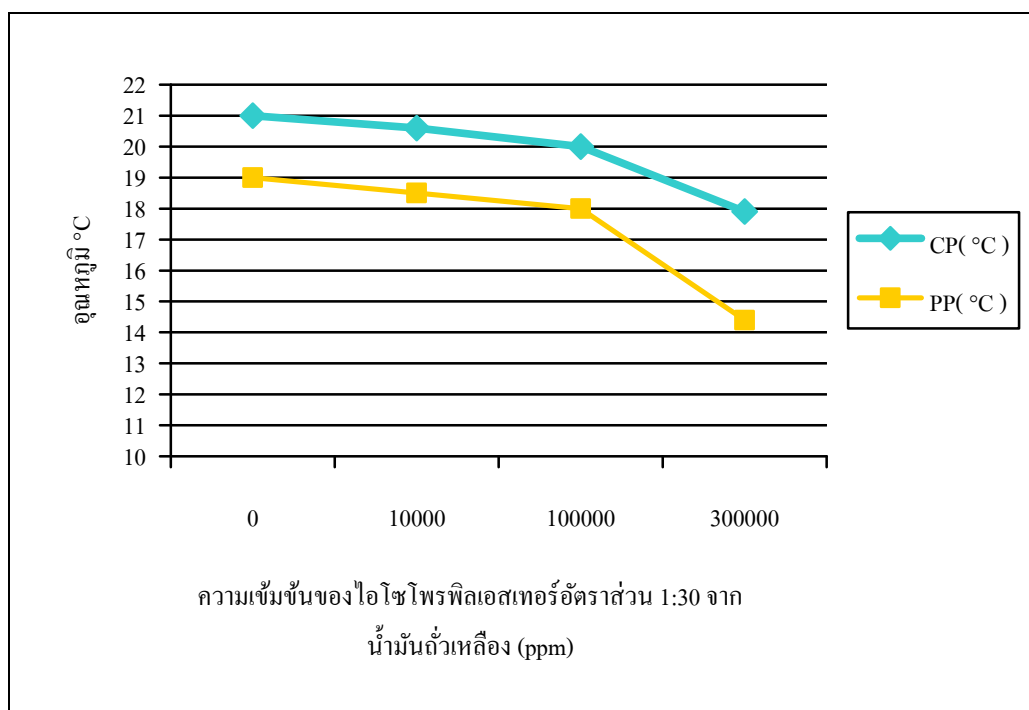
ตารางที่ 4.3 แสดงการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของสารลดจุดไหลเท Isopropyl ester

	จุดหมอก (Cloud Point) °C	จุดไหลเท (Pour Point) °C	$\Delta CP(^{\circ}C)$	$\Delta PP(^{\circ}C)$
biodiesel	21.0	19.0	0.0	0.0
Isopropyl ester 1:30	11.1	-9.1	9.9	28.1
10,000 ppm	20.6	18.5	0.4	0.5
100,000 ppm	20.0	18.0	1.0	1.0
300,000 ppm	17.9	14.4	3.1	4.6
Isopropyl ester 1:40	9.9	-13.3	11.1	32.3
10,000 ppm	19.6	18.4	1.4	0.6
100,000 ppm	18.8	16.4	2.2	2.6
300,000 ppm	17.5	13.3	3.5	5.7

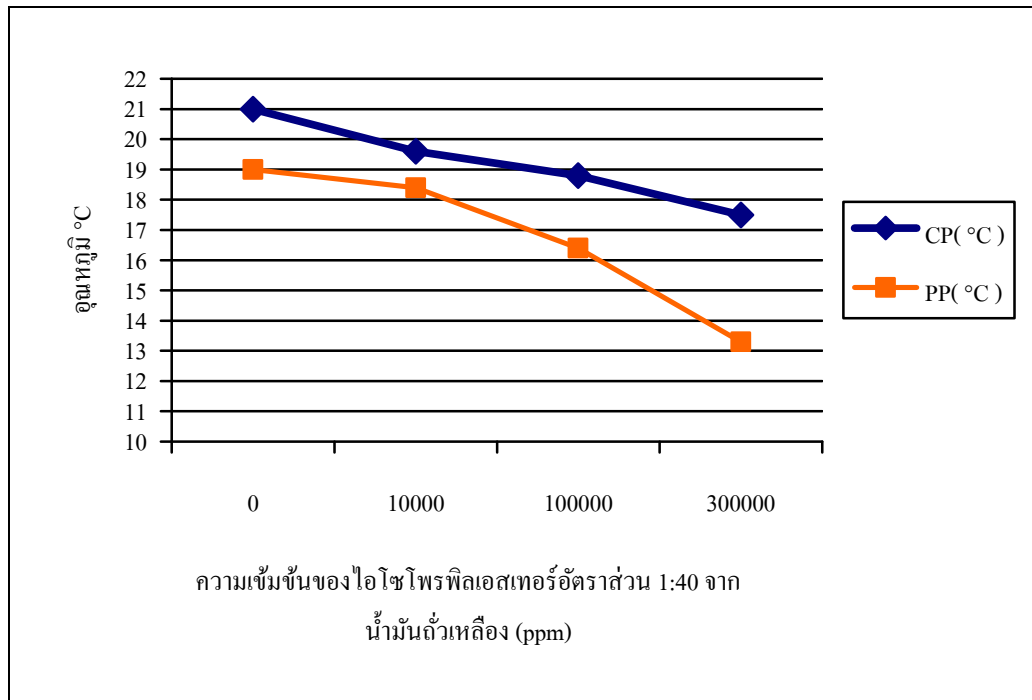
จากผลการทดสอบสามารถวัดจุดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มได้เป็น 21.0 °C และ 19.0 °C ตามลำดับ ไอโซโพรพิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วน 1:30 ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 11.1 °C ( $\Delta CP = 9.9^{\circ}C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น -9.1 °C ( $\Delta PP = 28.1^{\circ}C$ ) และไอโซโพรพิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วน 1:40 ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 9.9°C ( $\Delta CP = 11.1^{\circ}C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น -13.3 °C ( $\Delta PP = 32.3^{\circ}C$ )

จากนั้นเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ลงในไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ที่ความเข้มข้น 10,000 ppm (1%) ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 20.6 °C ( $\Delta CP = 0.4^{\circ}C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น 18.5 °C ( $\Delta PP = 0.5^{\circ}C$ ) เมื่อเทียบกับการเติมสารลดจุดไหลเท 1:40 ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าสามารถทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงได้มากกว่าเดิม เป็น 19.6 °C ( $\Delta CP = 1.4^{\circ}C$ ) และ 18.4 °C ( $\Delta CP = 0.6^{\circ}C$ ) และเมื่อเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ที่ความเข้มข้น 100,000 ppm (10%) ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 20.0 °C ( $\Delta CP = 1.0^{\circ}C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น 18.0 °C ( $\Delta PP = 1.0^{\circ}C$ )

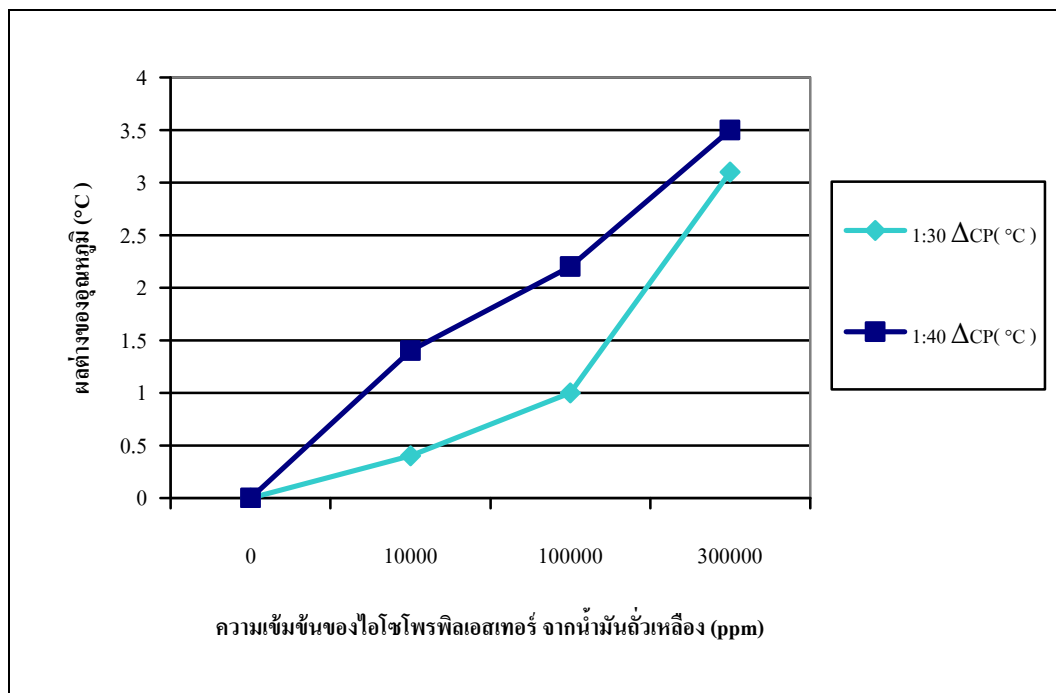
เมื่อเทียบกับการเติมสารลดจุดไหลเท 1:40 ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าสามารถทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงได้มากกว่าเดิม เป็น 18.8 °C ( $\Delta CP = 2.2^{\circ}C$ ) และ 16.4 °C ( $\Delta CP = 2.6^{\circ}C$ ) และเมื่อเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1: 30 ที่ความเข้มข้น 300,000 ppm (30%) ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 17.9 °C ( $\Delta CP = 3.1^{\circ}C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น 14.4 °C ( $\Delta PP = 4.6^{\circ}C$ ) เมื่อเทียบกับการเติมสารลดจุดไหลเท 1:40 ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าสามารถทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงได้มากกว่าเดิม เป็น 17.5 °C ( $\Delta CP = 3.5^{\circ}C$ ) และ 13.3 °C ( $\Delta CP = 5.7^{\circ}C$ )



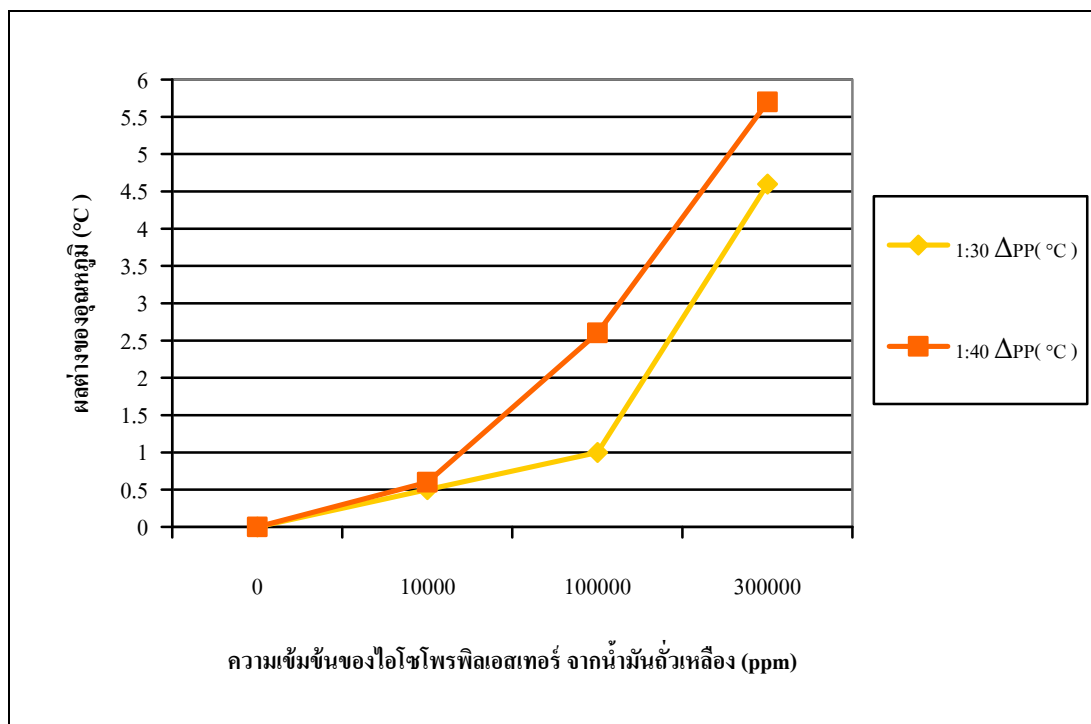
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารลดจุดไหลเทจากการสังเคราะห์อัตราส่วน 1: 30 ของน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารลดจุดไหลเทจากการสังเคราะห์อัตราส่วน 1: 40 ของน้ำมันถั่วเหลืองต่อไอโซโพรพิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอกเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์



**รูปที่ 4.5** กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดไหลเท  
เปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์

เมื่อเปรียบเทียบพบว่า การเติมสารลดจุดไหลเทที่ความเข้มข้น 10,000 ppm, 100,000 ppm และ 300,000 ppm ให้แนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือ สารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ในอัตราส่วน 1:40 มีคุณสมบัติสามารถลดจุดไหลเทได้ดีกว่าไอโซโพรพิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ในอัตราส่วน 1:30 ที่ความเข้มข้นเดียวกัน

#### 4.3.2 การปรับปรุงการไหลที่อุณหภูมิต่ำของพาล์มไบโอดีเซล โดย 2- Butyl ester จากน้ำมันถั่วเหลือง

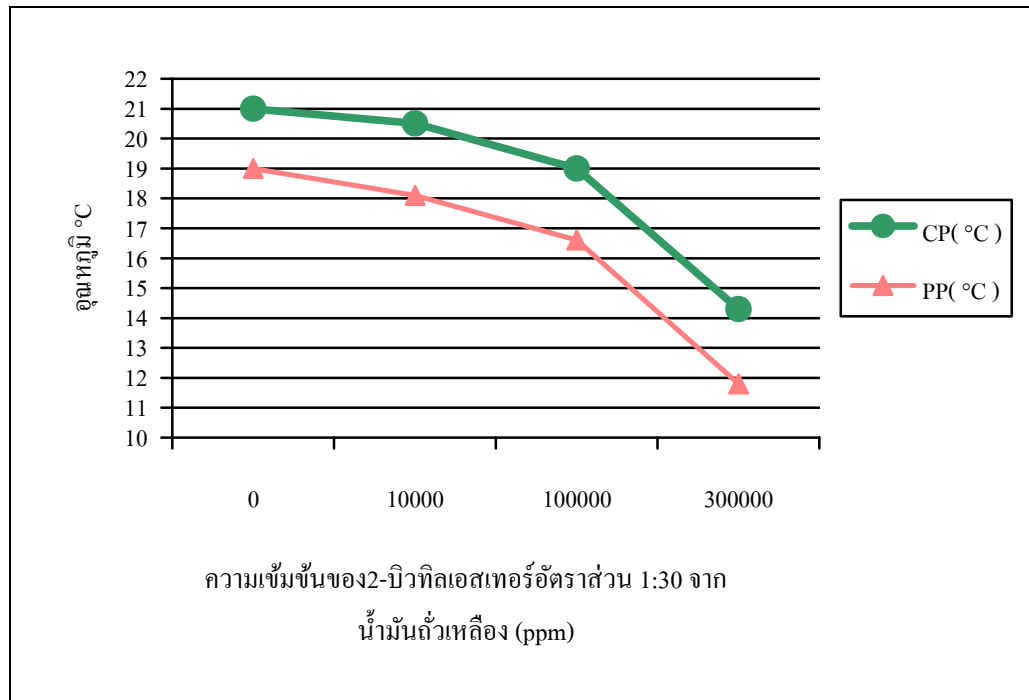
ทำการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ โดยการเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ของ 2- บิวทิลเอสเทอร์ จากน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งมีจุดหมอก (CP) และจุดไหลเท (PP) คือ 0.9°C และ -0.7°C ตามลำดับ และสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:40 ของ 2- บิวทิลเอสเทอร์ จากน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งมีจุดหมอก (CP) และจุดไหลเท (PP) คือ 0.9°C และ -0.7°C ตามลำดับ เติมลงในน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานจากน้ำมันปาล์ม ใน 3 ความเข้มข้นคือ 10,000, 100,000 และ 300,000 ppm. คิดเป็น 1%, 10% และ 30% สามารถลดจุดหมอกและจุดไหลเทได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของสารลดจุดไหลเท 2-Butyl ester

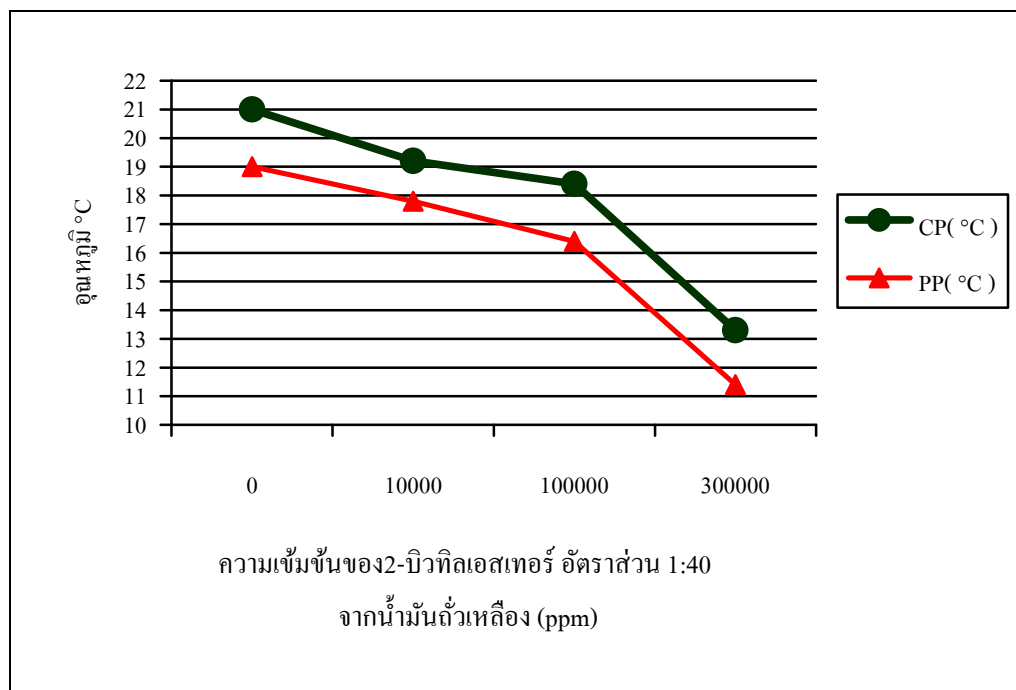
	จุดหมอก (Cloud Point) °C	จุดไหลเท (Pour Point) °C	$\Delta CP$ (°C)	$\Delta PP$ (°C)
biodiesel	21.0	19.0	0.0	0.0
2- Butyl ester 1:30	10.8	-15.3	10.2	34.3
add 10,000 ppm	20.5	18.1	0.5	0.9
add 100,000 ppm	19.0	16.6	2.0	2.4
add 300,000 ppm	14.3	11.8	6.7	7.2
2- Butyl ester 1:40	9.0	-18.2	12.0	37.2
add 10,000 ppm	19.2	17.8	1.8	1.2
add 100,000 ppm	18.4	16.4	2.6	2.6
add 300,000 ppm	13.3	11.4	7.7	7.6

จากผลการทดสอบสามารถวัดจุดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มได้เป็น 21.0 °C และ 19.0 °C ตามลำดับ 2-บิวทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วน 1:30 ทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงเป็น 10.8°C ( $\Delta CP = 10.2^\circ C$ ) และ -15.3°C ( $\Delta PP = 34.3^\circ C$ )ตามลำดับ และในอัตราส่วน 1:40 ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 9.0°C ( $\Delta CP = 12.0^\circ C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น -18.2°C ( $\Delta PP = 37.2^\circ C$ )

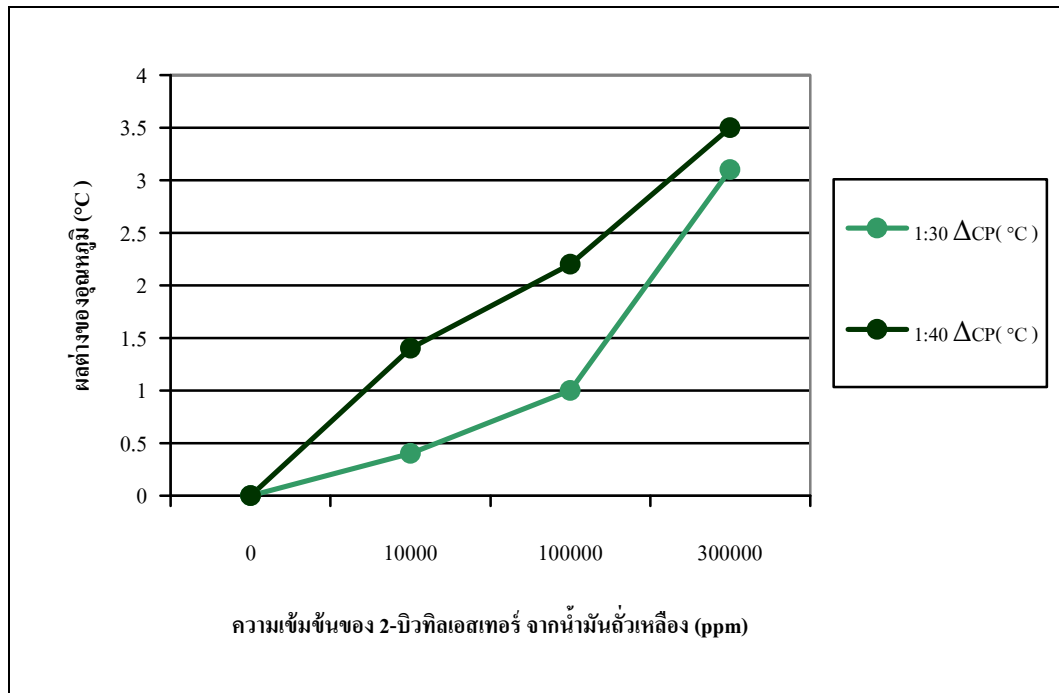
จากนั้นเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ลงในไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ที่ความเข้มข้น 10,000 ppm (1%) ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 20.5 °C ( $\Delta CP = 0.5^\circ C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น 18.1 °C ( $\Delta PP = 0.9^\circ C$ ) เมื่อเทียบกับการเติมสารลดจุดไหลเท 1:40 ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าสามารถทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงได้มากกว่าเดิม เป็น 19.2 °C ( $\Delta CP = 1.8^\circ C$ ) และ 17.8 °C ( $\Delta CP = 1.2^\circ C$ ) และเมื่อเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ที่ความเข้มข้น 100,000 ppm (10%) ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 19.0 °C ( $\Delta CP = 2.0^\circ C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น 16.6 °C ( $\Delta PP = 2.4^\circ C$ ) เมื่อเทียบกับการเติมสารลดจุดไหลเท 1:40 ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าสามารถทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงได้มากกว่าเดิม เป็น 18.4 °C ( $\Delta CP = 2.6^\circ C$ ) และ 16.4 °C ( $\Delta CP = 2.6^\circ C$ ) และเมื่อเติมสารลดจุดไหลเทอัตราส่วน 1:30 ที่ความเข้มข้น 300,000 ppm (30%) ทำให้จุดหมอกลดลงเป็น 14.3 °C ( $\Delta CP = 6.7^\circ C$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น 11.8 °C ( $\Delta PP = 7.2^\circ C$ ) เมื่อเทียบกับการเติมสารลดจุดไหลเท 1:40 ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าสามารถทำให้จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงได้มากกว่าเดิม เป็น 13.3 °C ( $\Delta CP = 7.7^\circ C$ ) และ 11.4 °C ( $\Delta PP = 7.6^\circ C$ )



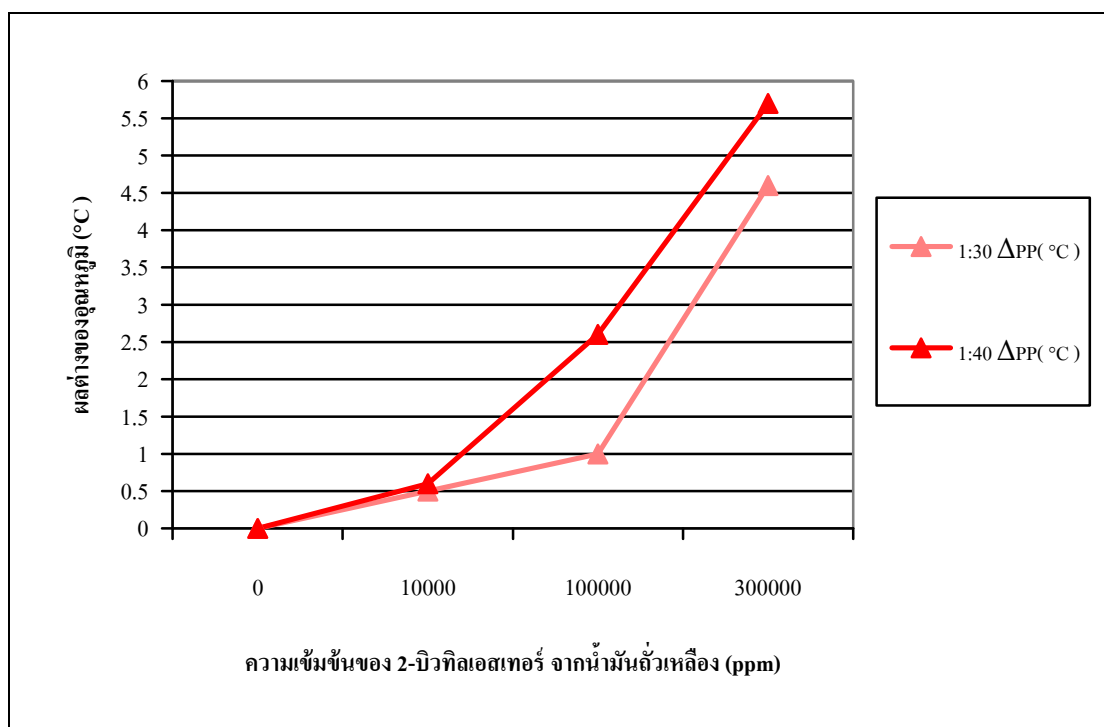
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน 1: 30 ของน้ำมันไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน 1: 40 ของน้ำมันไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดหมอก  
ระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของน้ำมันไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์



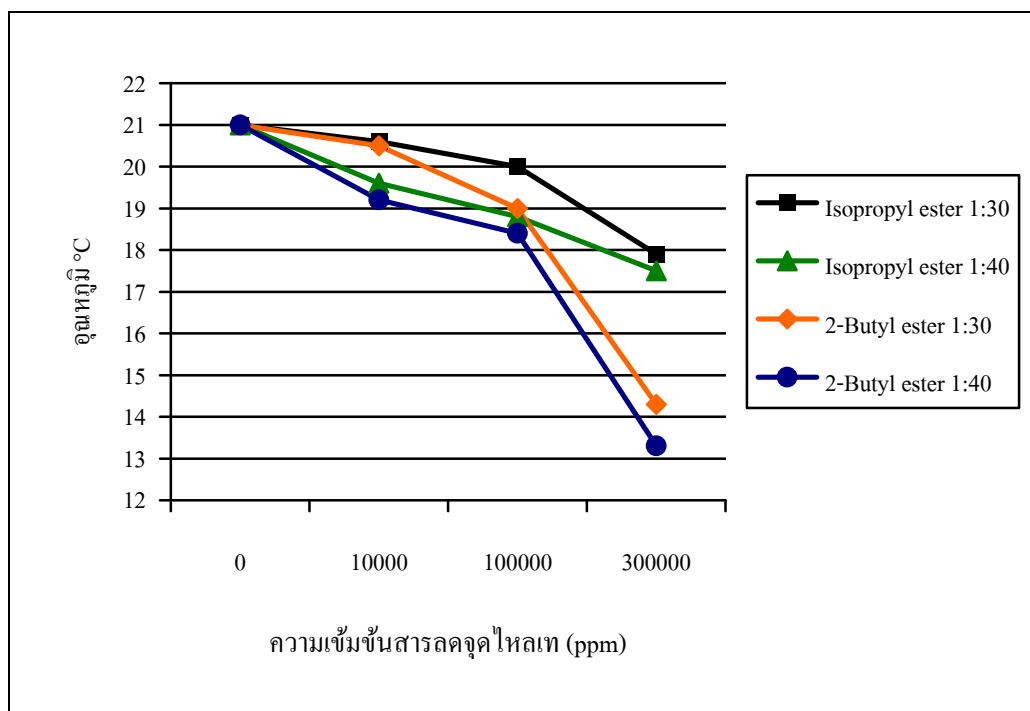
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดไหลเท  
ระหว่างอัตราส่วน 1: 30 และ 1: 40 ของน้ำมันไบโอดีเซลต่อ 2-บิวทิลเอสเทอร์



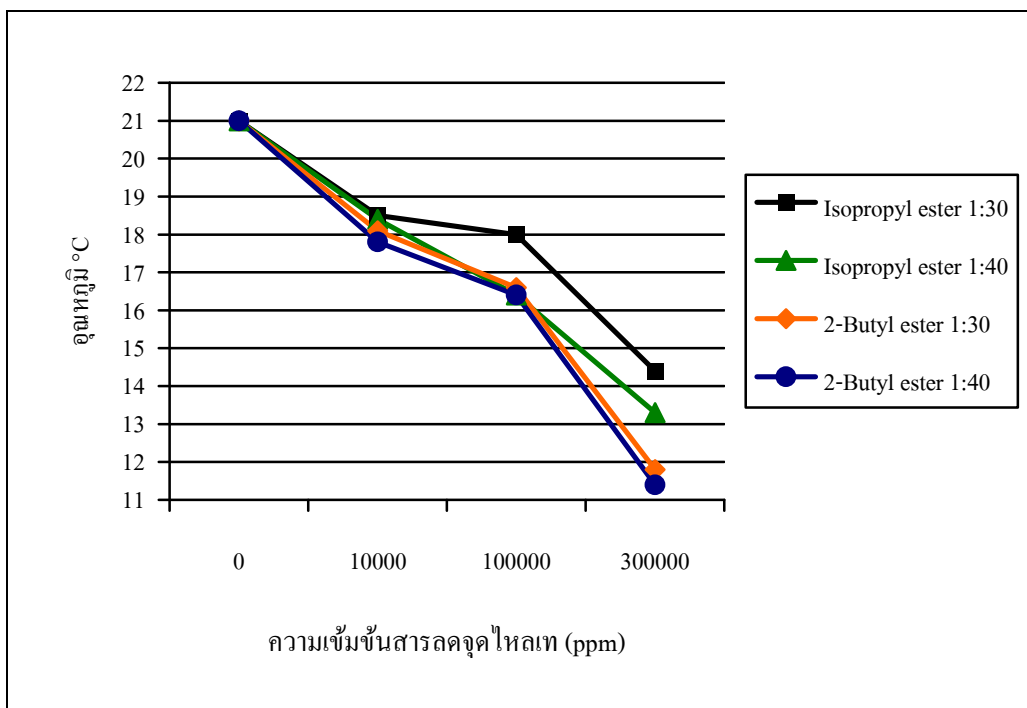
เมื่อเปรียบเทียบพบว่าการเติมสารลดจุดไหลเท 2-บิวทิลเอสเทอร์ ที่ความเข้มข้น 10,000 ppm, 100,000 ppm และ 300,000 ppm ให้แนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือ สารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ได้ ในอัตราส่วน 1:40 มีคุณสมบัติสามารถลดจุดไหลเทได้ดีกว่าที่สังเคราะห์ได้ ในอัตราส่วน 1:30 ที่ความเข้มข้นเดียวกัน

#### 4.3.3 เปรียบเทียบสารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อปรับปรุงการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิที่จุดหมอก และจุดไหลเท ที่ลดลงของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ที่เติมสารลดจุดไหลเททั้ง 2 ชนิด คือ ไอโซโพรพิลเอสเทอร์ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 ดังกราฟที่ 4.9



**รูปที่ 4.10** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 กับอุณหภูมิที่จุดหมอกของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ



**รูปที่ 4.11** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์ และ 2-เบนซิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 กับอุณหภูมิที่จุดไหลเทของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

จากกราฟ รูป 4.9 และ 4.10 พบว่าเมื่อเติมสารลดจุดไหลเทที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสองชนิด ในอัตราส่วน 1:30 และ 1:40 ทำให้จุดหมอก และจุดไหลเทของไบโอดีเซลลดต่ำลง และต่ำที่สุดที่ความเข้มข้น 30% (300,000 ppm) เนื่องจากโครงสร้างที่มีกิ่งของสารลดจุดไหลเทที่ผสมอยู่จะทำให้ไบโอดีเซลจับตัวกันเป็นผลึกยากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง และจากการทดลองพบว่า 2-บิวทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วน 1:40 สามารถลดจุดหมอกและจุดไหลเทได้มากที่สุด เนื่องจากโครงสร้างมีความกะกะ และมีกิ่งมากกว่า ไอโซโพรพิลเอสเทอร์ อุณหภูมิจึงลดลงน้อยกว่า และอัตราส่วน 1:40 สามารถลดจุดหมอกและจุดไหลเทได้ดีกว่า เนื่องจากเกิดเบนซิลเอสเทอร์ได้มากกว่าที่อัตราส่วน 1:30

#### 4.4 ค่าความหนืดของไบโอดีเซลจากปาล์มที่ปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำแล้ว

ในการนำไบโอดีเซลไปใช้งานนั้นมีมาตรฐานกำหนดความหนืดของไบโอดีเซล ASTM D445 วัดที่อุณหภูมิ 40°C จึงต้องทำการตรวจสอบความหนืดจากไบโอดีเซลที่ปรับปรุงแล้ว โดยทำการตรวจสอบไบโอดีเซลที่เติมสารลดจุดไหลเทที่ความเข้มข้น 40% เพราะมีประสิทธิภาพในการลดจุดหมอกและจุดไหลเทที่ดีที่สุด ผลที่ได้เป็นดังตารางที่ 4.3 พบว่า เมื่อปรับปรุงด้วยสารลดจุดไหลเท ความเข้มข้น 40% แล้วไบโอดีเซลที่ได้เป็นไปตามมาตรฐาน

ตาราง 4.3 แสดงค่าความหนืดของไบโอดีเซลที่ปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

สารตัวอย่าง	ความหนืด
ไบโอดีเซลที่ปรับปรุงด้วย Isopropyl ester	4.49 ± 0.01
ไบโอดีเซลที่ปรับปรุงด้วย 2- Butyl ester	4.66 ± 0.02

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองการปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล จากน้ำมันถั่วเหลือง ทำโดยสังเคราะห์สารลดจุดไหลเท ในส่วนของไอโซพริพิลเอสเทอร์ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์ สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองกับไอโซพริพิลแอลกอฮอล์ และ 2-บิวทานอล ตามลำดับ โดยใช้ น้ำมันถั่วเหลืองทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ที่อัตราส่วนน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 1:30 และ 1:40 โดยใช้กรดซัลฟิวริก ปริมาณ 2% โดยน้ำหนักของน้ำมัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิรีฟลักซ์ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบคุณสมบัติของปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเทคนิค TLC ผลที่ได้คือ ไม่มีไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของน้ำมันเหลืออยู่ในปฏิกิริยา และจากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่า %Conversion ของไตรกลีเซอไรด์ ของ ไอโซพริพิลเอสเทอร์ อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 เป็นร้อยละ 90 และ 98 ตามลำดับ และ 2-บิวทิลเอสเทอร์อัตราส่วน 1:30 และ 1:40 เป็นร้อยละ 92 และ 98 ตามลำดับ

จากนั้นจึงนำสารลดจุดไหลเททั้ง 2 ชนิด 2 อัตราส่วนที่สังเคราะห์ขึ้น ไปปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซลมาตรฐานจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ความเข้มข้น 1% , 10% และ 30% แล้ววัดจุดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซล โดยวิธีมาตรฐาน ASTM จากการทดลองพบว่า จุดหมอกและจุดไหลเทลดลงมากที่สุดเมื่อใช้ความเข้มข้นมากที่สุดคือ 40% ค่าที่ได้คือ เมื่อเติมไอโซพริพิลเอสเทอร์ อัตราส่วน 1:30 จุดหมอกลดลงเป็น  $17.9^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{CP} = 3.1^{\circ}\text{C}$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น  $14.4^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{PP} = 4.6^{\circ}\text{C}$ ) และเมื่อเติมไอโซพริพิลเอสเทอร์ อัตราส่วน 1:40 จุดหมอกลดลงเป็น  $17.5^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{CP} = 3.5^{\circ}\text{C}$ ) และจุดไหลเทลดลงเป็น  $13.3^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{PP} = 5.7^{\circ}\text{C}$ ) เมื่อเติม 2-บิวทิลเอสเทอร์ อัตราส่วน 1:30 จุดหมอกลดลงเป็น  $14.3^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{CP} = 6.7^{\circ}\text{C}$ ) ในขณะที่จุดไหลเทลดลงเป็น  $11.8^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{PP} = 7.2^{\circ}\text{C}$ ) และเมื่อเติม 2-บิวทิลเอสเทอร์ อัตราส่วน 1:40 จุดหมอกลดลงเป็น  $13.3^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{CP} = 7.7^{\circ}\text{C}$ ) ในขณะที่จุดไหลเทลดลงเป็น  $11.4^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta\text{PP} = 7.6^{\circ}\text{C}$ ) ซึ่งจากค่าที่ได้พบว่า 2-บิวทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วน 1:40 มีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจากโครงสร้างที่มีกิ่งมากกว่าไอโซพริพิลเอสเทอร์จะทำให้ไบโอดีเซลจับตัวกันเป็นผลึกยากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง ในขณะที่ไอโซพริพิลก็มีความเกาะกันแต่ความยาวกิ่งน้อยกว่า ดังนั้น 2-บิวทิลเอสเทอร์จึงให้ผลที่ดีกว่าในการ ปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล

## บรรณานุกรม

- Bhale, P. V.; Deshpande, N. V.; Thombre, S. B., Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy* **2009**, *34* (3), 794-800.
- Deshmukh, S.; Bharambe, D. P., Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. *Fuel Processing Technology* **2008**, *89* (3), 227-233.
- Joshi, H.; Moser, R.; Toler, J.; Smith, F.; Walker, T., Ethyl levulinate : Apotential bio-based diluent for biodiesel ehich improves cold flow properties . *Biomass Bioenergy* **2011** , 3262-3266
- Kleinová, A.; Paligová, J.; Vrbová, M.; Mikulec, J.; Cvengros, J., Cold flow properties of fatty esters. *Process Safety and Environmental Protection* **2007**, *85* (5), 390-395.
- Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* *87* **2012** , 1083-1095.
- Moser, R.; Erhan, S., Synthesis and evaluation of a series of  $\alpha$ -hydroxy ethers derived from isopropyl oleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006** , *83* (11), 959-963.
- Panlek, D., Improving cold flow property of biodiesel from *Irvingia malayana* Oliv. ex A. Benn. seeds. Master Thesis, Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, **2010**.
- Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N.P.; Sarin, R.; Malhotra, R.K.; Kundu, K., Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point . *Energy fuels* **2009** , 2016-2021.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Matheus, R., Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazil Chemistry Society* **9** **1998** , 199-210.

Soni, H. P.; Kiranbala; Bharambe, D. P., Performance-based designing of wax crystal growth inhibitors. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (6), 3930-3938.

ภาคผนวก

## การคำนวณ

### 1. การคำนวณ %Conversion of PPDs จาก $^1\text{H-NMR}$

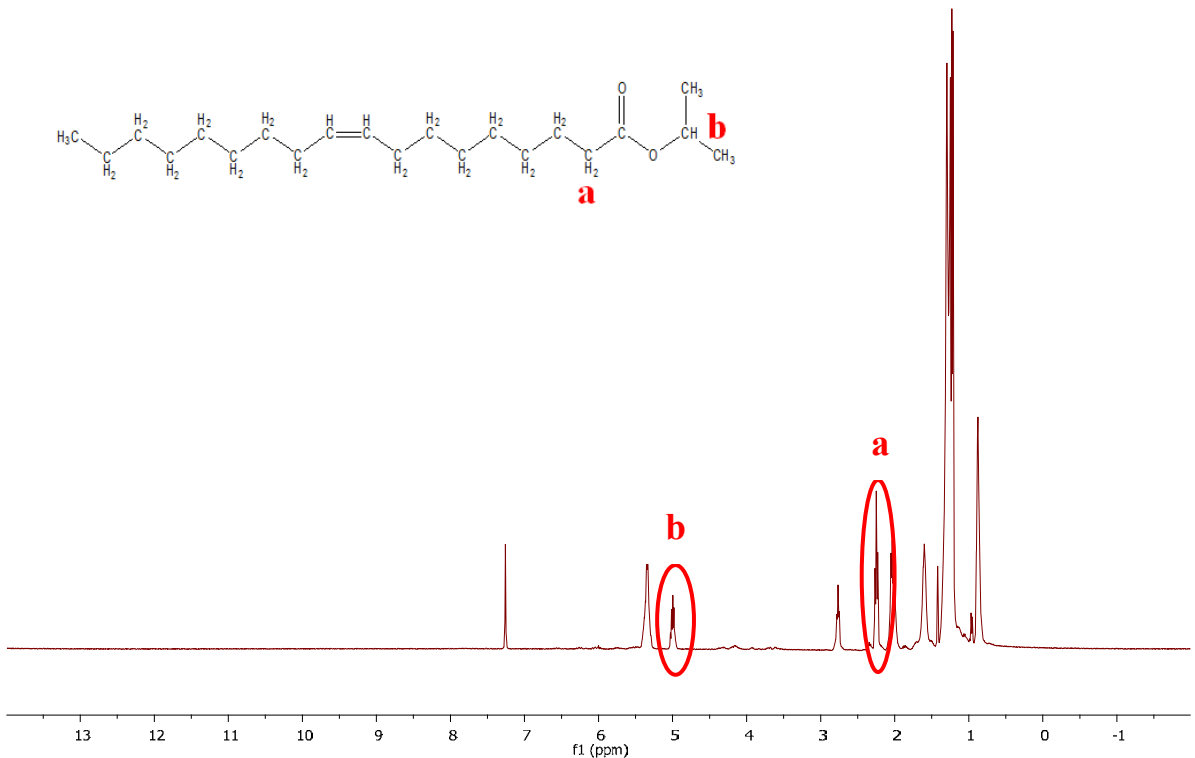
#### 1.1 ไอโซโพรพิลเอสเทอร์ จากน้ำมันถั่วเหลือง

$$\% \text{Conversion} = \left[ \frac{2I_{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2}}{I_{\text{CH}_2}} \right] \times 100$$

$I_{\text{OCH}_3}$  = Integration value ของโปรตอนของไอโซโพรพิล พบพีคที่  $\delta$  5.0 ppm

$I_{\text{CH}_2}$  = Integration value ของโปรตอนของเมทิลีน พบพีคที่  $\delta$  2.3 ppm

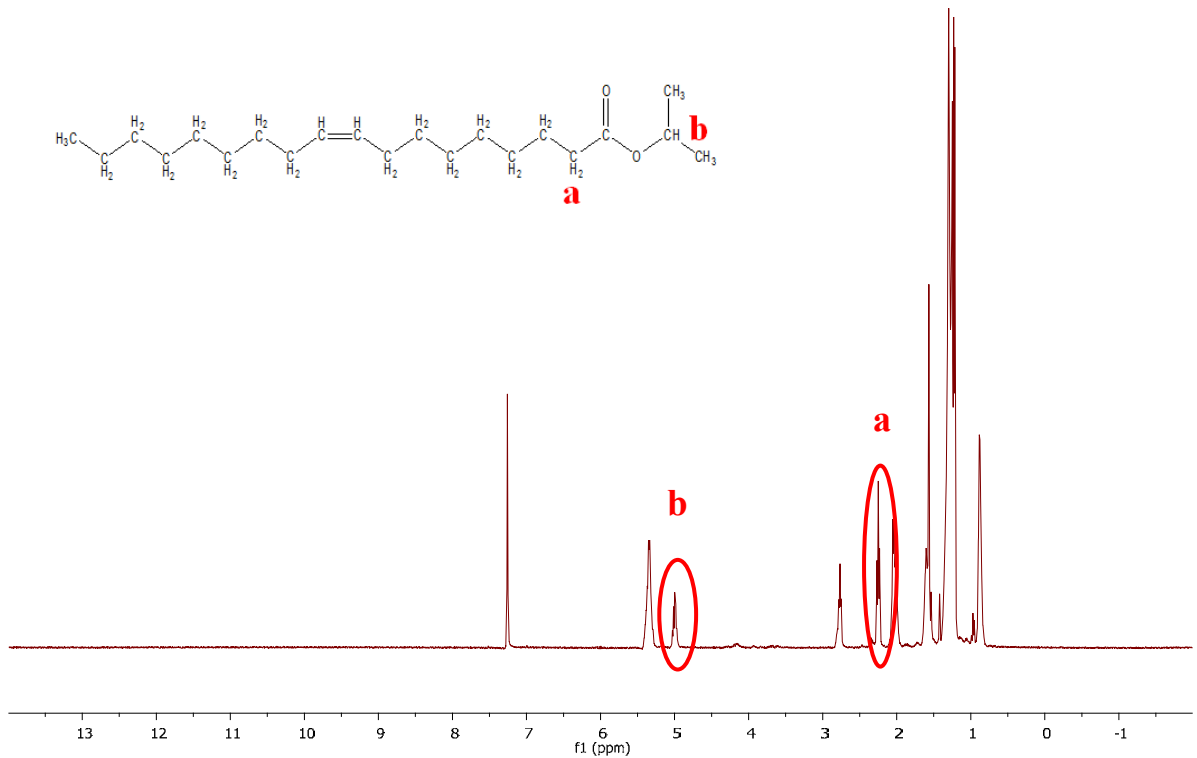
PROTON\_01  
IPA 1:30



$$\begin{aligned} \% \text{ conversion ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ 1:30} &= [(0.45 \times 2) \div (1.00)] \times 100 \\ &= 90.0\% \end{aligned}$$



PROTON\_01  
IPA 1:40



$$\begin{aligned} \% \text{ conversion ของไอโซโพรพิลเอสเทอร์ 1:40} &= [(0.49 \times 2) \div (1.00)] \times 100 \\ &= 98.0\% \end{aligned}$$

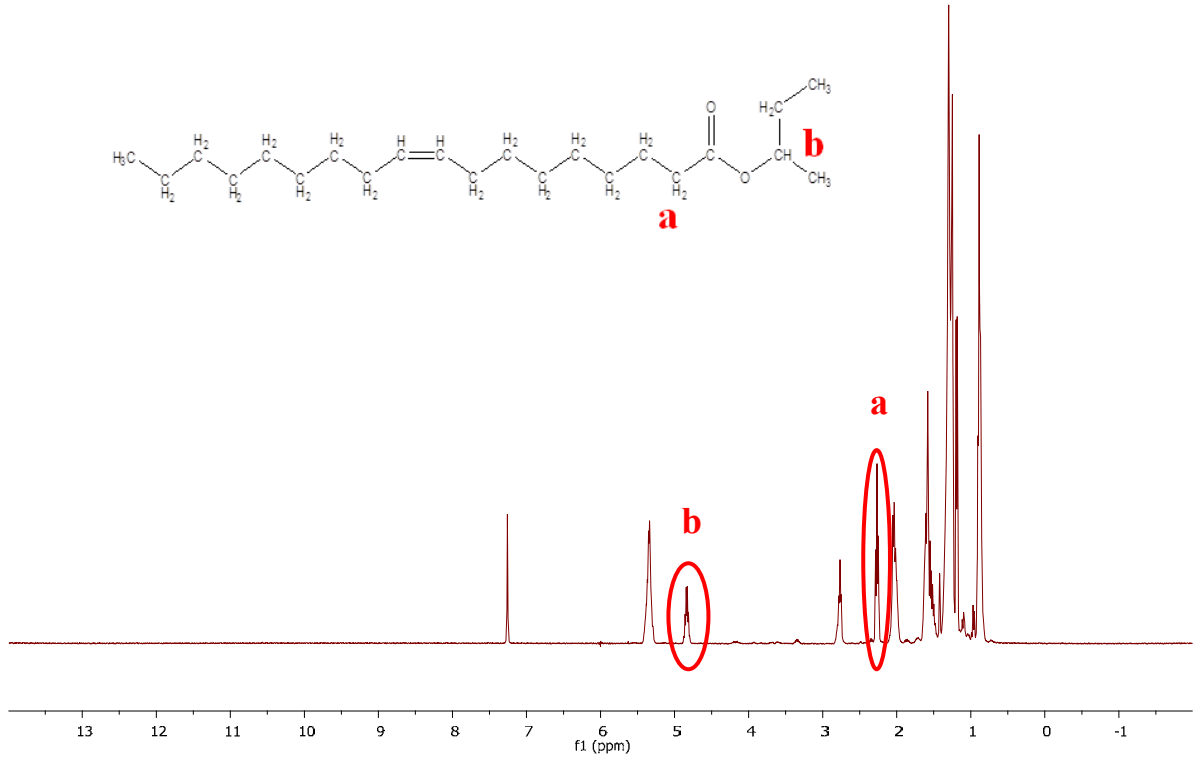
## 1.2 2- บิวทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลือง

$$\% \text{Conversion} = [(I_{\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_8)}) / (I_{\text{CH}_2})] \times 100$$

$I_{\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_8)}$  = Integration value ของโปรตอนของ 2- บิวทิลเอสเทอร์ พบพีคที่  $\delta$  4.9 ppm

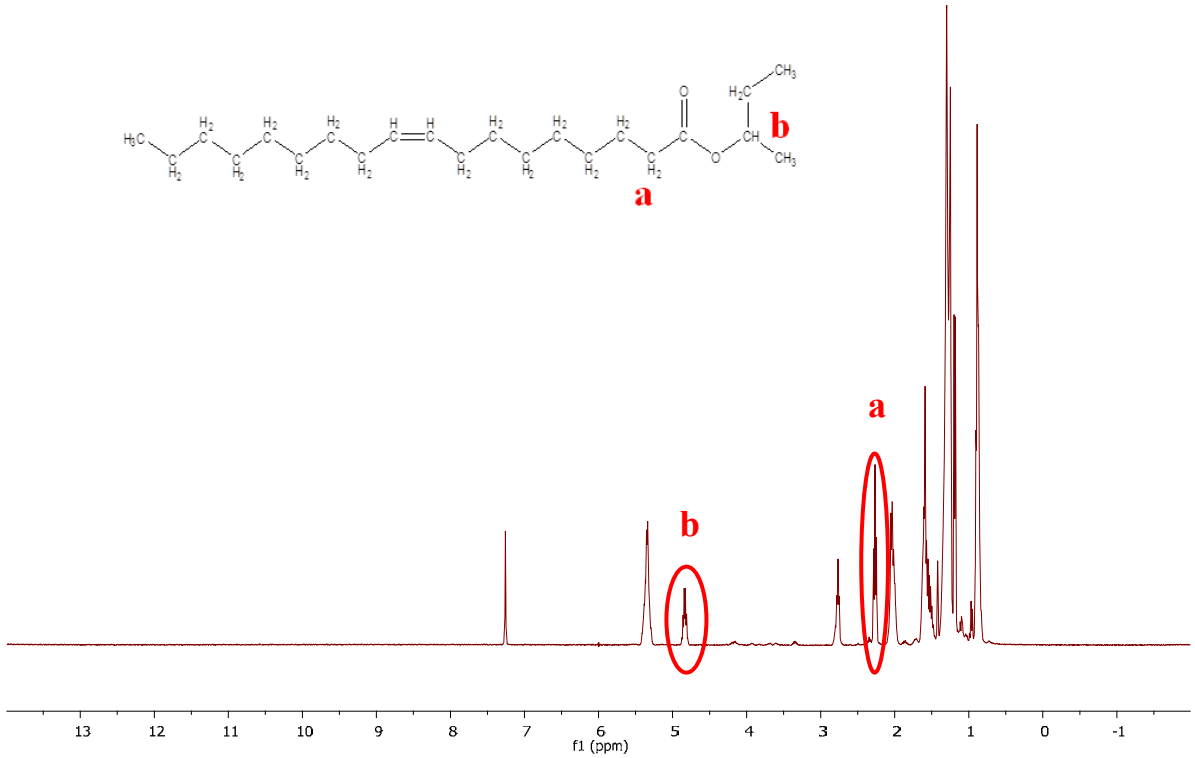
$I_{\text{CH}_2}$  = Integration value ของโปรตอนของเมทิลีน พบพีคที่  $\delta$  2.3 ppm

PROTON\_01  
B 1:30



$$\begin{aligned} \text{\% conversion ของ 2- บิวทิลเอสเทอร์ 1:30} &= [(0.46 \times 2) \div (1.00)] \times 100 \\ &= 92.0\% \end{aligned}$$

PROTON\_01  
B 1:40



$$\begin{aligned} \% \text{ conversion ของ 2- บิวทิลเอสเทอร์ 1:40} &= [(0.49 \times 2) \div (1.00)] \times 100 \\ &= 98.0\% \end{aligned}$$

การคำนวณค่าความหนืดของน้ำมัน

$$\text{Viscosity} = Ct$$

C = ค่าคงที่ของ viscometer tube ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ )

t = เวลาที่ของเหลวไหลจากขีดที่ 1 จนขีดที่

ตารางแสดง ค่าความหนืดของน้ำมันที่คำนวณได้จากสารลดจุดไหลเทและน้ำมันปาล์มที่ได้รับการปรับปรุงแล้ว

สารตัวอย่าง	เวลา 1 (วินาที)	เวลา 2 (วินาที)	เวลาเฉลี่ย (วินาที)	ค่าคงที่ของ tube	ค่าความหนืด (cSt)
ไอโซโพรพิลเอสเทอร์	147.7	147.3	147.5	0.035	4.77 ± 0.20
2-เบนซิลเอสเทอร์	80.8	80.1	80.45	0.035	2.52 ± 0.35
ปาล์มไบโอดีเซลที่ปรับปรุง ด้วยไอโซโพรพิลเอสเทอร์	136.9	138.0	137.45	0.035	4.56 ± 0.55
ปาล์มไบโอดีเซลที่ปรับปรุง ด้วย 2-เบนซิลเอสเทอร์	130.3	130.1	130.2	0.035	4.41 ± 0.10

### วิธีคำนวณค่าความเป็นกรด

$$\text{Acid Value} = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W}$$

A = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการไทเทรตตัวควบคุม (มิลลิลิตร)

M = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ (โมลาร์)

W = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

ตารางแสดง ค่าความเป็นกรดของน้ำมันที่คำนวณได้จากสารลคจุดไหลเท

สารตัวอย่าง	ครั้งที่	ปริมาตร เริ่ม (ml)	ปริมาตร สิ้นสุด (ml)	ปริมาตรที่ใช้ (ml)	ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)
Standard	1	0.00	0.05	0.05	
	2	0.10	0.15	0.05	
	3	0.20	0.25	0.05	
	ปริมาตรเฉลี่ย			0.05	-
ไอโซพริลเอสเทอร์ 1:30	1	0.30	0.55	0.25	
	2	0.60	0.85	0.25	
	3	1.00	1.20	0.20	
	ปริมาตรเฉลี่ย			0.23	$0.48 \pm 0.02$
ไอโซพริลเอสเทอร์ 1:40	1	1.50	1.60	0.10	
	2	2.00	2.10	0.10	
	3	2.50	2.60	0.10	
	ปริมาตรเฉลี่ย			0.10	$0.24 \pm 0.00$
2-เบนซิลเอสเทอร์ 1:30	1	10.00	10.15	0.15	
	2	10.50	10.70	0.20	
	3	12.00	12.20	0.20	
	ปริมาตรเฉลี่ย			0.18	$0.43 \pm 0.02$
2-เบนซิลเอสเทอร์ 1:40	1	15.00	15.10	0.10	
	2	17.00	17.10	0.10	
	3	17.50	17.60	0.10	
	ปริมาตรเฉลี่ย			0.10	$0.14 \pm 0.00$

การหาค่าจุดหมอกและจุดไหลเทหลังการปรับปรุงด้วยสารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์

	จุดหมอก (Cloud Point) °C				จุดไหลเท (Pour Point) °C			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
biodiesel	21.0	21.0	21.0	21.0 ± 0.00	19.0	19.0	19.0	19.0 ± 0.00
Isopropyl ester 1:30	10.9	11.1	11.3	11.1 ± 0.16	-9.2	-9.1	-9.0	-9.1 ± 0.08
10,000 ppm	20.7	20.7	20.4	20.6 ± 0.14	18.8	18.2	18.5	18.5 ± 0.24
100,000 ppm	19.9	19.8	20.3	20.0 ± 0.22	17.9	18.3	17.8	18.0 ± 0.21
300,000 ppm	18.1	17.9	17.7	17.9 ± 0.16	14.1	14.6	14.7	14.4 ± 0.26
Isopropyl ester 1:40	9.8	9.9	10.0	9.9 ± 0.08	-13.5	-13.3	-13.1	-13.3 ± 0.16
10,000 ppm	19.4	19.5	19.9	19.6 ± 0.21	18.5	18.3	18.4	18.4 ± 0.08
100,000 ppm	18.5	19.1	18.8	18.8 ± 0.25	16.1	16.2	16.9	16.4 ± 0.36
300,000 ppm	17.5	17.3	17.7	17.5 ± 0.16	13.0	13.4	13.5	13.3 ± 0.22

การหาค่าจุดหมอกและจุดไหลเทหลังการปรับปรุงด้วยสารลดจุดไหลเทไอโซโพรพิลเอสเทอร์

	จุดหมอก (Cloud Point) °C				จุดไหลเท (Pour Point) °C			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
biodiesel	21.0	21.0	21.0	21.0 ± 0.00	19.0	19.0	19.0	19.0 ± 0.00
2-Butyl ester 1:30	10.2	10.3	10.9	10.8 ± 0.31	-15.5	-15.1	-15.3	-15.3 ± 0.16
10,000 ppm	20.2	20.5	20.8	20.5 ± 0.46	18.2	18.0	18.1	18.1 ± 0.08
100,000 ppm	18.7	18.9	19.4	19 ± 0.29	16.4	16.4	16.9	16.6 ± 0.23
300,000 ppm	14.4	14.4	14.1	14.3 ± 0.14	12.0	11.6	11.8	11.8 ± 0.16
2-Butyl ester 1:40	9.0	9.3	8.7	9.0 ± 0.24	18.1	18.0	18.5	-18.2 ± 0.23
10,000 ppm	19.5	19.2	18.9	19.2 ± 0.24	18.1	17.6	17.7	17.8 ± 0.22
100,000 ppm	18	18.1	19.1	18.4 ± 0.50	16.5	16.0	16.7	16.4 ± 0.29
300,000 ppm	13.5	13.2	13.2	13.3 ± 0.14	11.5	11.5	11.2	11.4 ± 0.14

## ประวัติผู้วิจัย

นางสาวพุกษชา มณีพุกษ์ รหัสประจำตัว 5333098723 เกิดเมื่อวันที่ 26 กันยายน พ.ศ. 2534 ที่จังหวัด สระบุรี สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนก วิทยาศาสตร์ – คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนบดินทรเดชา (สิงห์ สิงหเสนี) เมื่อปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต เอกโท ผู้ประกอบการธุรกิจ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 157/82 หมู่ 9 ต.ขุนโขลน อ.พระพุทธบาท จ.สระบุรี 18120