



**ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว**

**Biodiesel from the Transmethylation of Used Cooking Oil**

**พิชญา แสงศรี**

**Pichaya Sangsri**

**วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา**

**วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี**

**มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์**

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

**Master of Engineering in Chemical Engineering**

**Prince of Songkla University**

**2554**

**ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์**

**(1)**

ชื่อวิทยานิพนธ์                   ไป โอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว  
ผู้เขียน                               นายพิชณะ แสงศรี  
สาขาวิชา                           วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

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

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

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

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

.....กรรมการ  
(ดร.สุธรรม สุขมณี)

.....กรรมการ  
(ดร.ธีระยุทธ หลีวิจิตร)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว
ผู้เขียน	นายพิชญะ แสงศรี
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2553

### บทคัดย่อ

ปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลยังมีราคาสูง เนื่องจากต้นทุนที่สูงและผลพลอยได้กลีเซอรอลที่มีราคาต่ำ งานวิจัยนี้จึงศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแนวทางใหม่ที่สามารลดปริมาณการสะสมของกลีเซอรอลคิบบนโรงงานผลิตไบโอดีเซลผ่านกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการทรานส์เมทิลเลชันนี้ไม่ผลเกิดผลพลอยได้กลีเซอรอลที่มีราคาต่ำ อย่างไรก็ตามผลผลิตจากปฏิกิริยาเป็นของผสมระหว่างเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (Cyclic glycerol carbonate esters of fatty acid, FAGC) ซึ่งเรียกว่า DMC-Biodiesel เป็นของเหลวเนื้อเดียวและสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID ในการยืนยันองค์ประกอบของ DMC-biodiesel หลังจากนั้นศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลกระทบต่อกระบวนการผลิต ได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และทำการวิเคราะห์คุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลพร้อมประเมินผลทางเศรษฐศาสตร์

ผลการศึกษา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์-เมทิลเลชันให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ถึง 98.50 ที่สัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต เป็น 1:9 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง คุณภาพของความหนาแน่นและจุดวาบไฟผ่านมาตรฐานข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด ส่วนค่าความหนืดไม่ผ่านมาตรฐาน ส่วนต้นทุนการผลิตด้วยปฏิกิริยานี้สูงกว่าการผลิตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยสามารถชดเชยด้วยผลพลอยได้ที่มีราคาสูงของกลีเซอรอลคาร์บอเนต

<b>Thesis Title</b>	Biodiesel from the Transmethylation of Used Cooking Oil
<b>Author</b>	Mr. Pichaya Sangsri
<b>Major Program</b>	Chemical Engineering
<b>Academic Year</b>	2010

### **ABSTRACT**

Cost of biodiesel is still high nowadays, because of cost of production is high while cost of by-product (glycerol) is low. The objective of this work is to study feasibility of new biodiesel production process to reduce amount of crude glycerol accumulation in biodiesel plant. The new process is transmethylation of used cooking oil and dimethyl carbonate using sodium methoxide as catalyst. This process doesn't produce glycerol (low cost by-product) but methylester and cyclic glycerol carbonate esters of fatty acid (FAGC), which is called DMC-Biodiesel. These two products are completely mix as homogeneous liquid and can be used as alternative fuel. All components in product of the process were confirmed by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and GC-FID. Moreover, this work studied about factors affecting production process. The factors were molar ratio of use cooking oil to dimethyl carbonate, amount of catalyst and reaction time. In addition, characteristic and properties of biodiesel were studied and economic was evaluated also.

The result showed that optimum condition of transmethylation give 98.50% purity of methylester. Those conditions were 1:9 molar ratio of used frying oil to dimethyl carbonate, 5% catalyst and 8 hours reaction time. Density and flash point of product meet standards of department of energy business. However, viscosity of product had been under the standard requirement because of product were mixed between methylester and fatty acid of glycerol carbonate. Furthermore, cost of production was higher than conventional process but this could be compensated by high cost by-product which is glycerol carbonate.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษฎิธา รัตนวิไลและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พิมพรรณ มายเออร์ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ที่ช่วยกรุณาให้คำแนะนำ ชี้แนะแนวทาง ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัยและการ ตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้แล้วเสร็จโดยสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่สละเวลา และให้ คำแนะนำเพื่อใช้ในการแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ชาคริต ทองอุไร ที่ให้คำแนะนำ ชี้แนะ แนวทาง ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัยหลายๆ ประการ และขอขอบพระคุณสถาน วิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์เงินช่วยเหลือสำหรับค่าการวิเคราะห์ตัวอย่างไบโอดีเซล

ขอขอบพระคุณ บุคลากร พี่ เพื่อน และน้อง ๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความ ช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัย และขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่จัดสรรเงินทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์

ขอกราบขอบพระคุณพ่อ แม่ น้องและทุกคนในครอบครัว ที่ให้การสนับสนุน ช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจมาโดยตลอด จนวิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์

พิชญะ แสงศรี

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(9)
รายการภาพประกอบ	(11)
บทที่ 1 บทนำ	1
บทนำต้นเรื่อง	1
วัตถุประสงค์	5
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
ขอบเขตงานวิจัย	5
การตรวจเอกสารและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	6
บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	19
1. วัสดุ	19
1.1 วัสดุดิบ	19
1.2 สารเคมีและรีเอเจนต์	19
1.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ทั่วไป	20
1.4 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติบางประการของไบโอดีเซลและเครื่องมือวิเคราะห์ห้องค์ประกอบไบโอดีเซล	21
2. วิธีการวิจัย	21
2.1 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิคการไตเตรท	21
2.2 การผลิตและการยืนยันองค์ประกอบไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต	22
2.3 ศึกษาผลของสัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	24
2.4 ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	25

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.5 ศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	27
2.6 การวิเคราะห์สมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel	28
2.7 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน	28
บทที่ 3 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	31
3.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิคการไตเตรท	31
3.2 ผลการขึ้นย่นองค์ประกอบของ DMC-biodiesel จากกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิล คาร์บอเนต	32
3.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$	32
3.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel โดยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$	36
3.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel โดยเทคนิค GC-FID	38
3.3 ผลสัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	42
3.4 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	43
3.5 ผลระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	45
3.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel	47
3.7 ผลการประเมินต้นทุนการผลิต	48

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 4	
สรุปและข้อเสนอแนะ	50
บรรณานุกรม	52
ภาคผนวก	56
ภาคผนวก ก วิธีการเตรียมสารละลายและตัวอย่างการคำนวณ	57
ภาคผนวก ข วิธีการวิเคราะห์ $^1\text{H}$ และ $^{13}\text{C}$ Nuclear Magnetic Resonance และ Gas chromatography (GC-FID)	61
ภาคผนวก ค วิธีวิเคราะห์ลักษณะและคุณภาพด้านเชื้อเพลิงของน้ำมันไบโอดีเซล	73
ภาคผนวก ง บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับชาติ	82
ประวัติผู้เขียน	89



## รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1-1	แสดงแหล่งวัตถุดิบและปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้ว (ล้านลิตร/ปี)	13
2-1	แสดงสารเคมีและรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดลอง	19
2-2	แสดงวัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	2 □
2-3	แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในทดสอบสมบัติของไบโอดีเซลและเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอดีเซล	21
2-4	แสดงสารเคมีสำหรับการไตเตรทกรดไขมันอิสระและความเข้มข้นของสาร	22
2-5	ศึกษาผลกระทบของสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อ DMC ที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	25
2-6	ศึกษาผลกระทบของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	26
2-7	ศึกษาผลกระทบของระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	27
2-8	แสดงราคาวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล	29
2-9	อัตราค่าไฟประเภทกิจการขนาดเล็ก ซึ่งมีความต้องการพลังงานไฟฟ้าเฉลี่ยในเวลา 15 นาทีสูงสุดต่ำกว่า 3 □ กิโลวัตต์ โดยต่อผ่านเครื่องไฟฟ้าเครื่องเดียว	3 □
3-1	แสดงปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว	31
3-2	ตารางเปรียบเทียบค่าเคมีคัลซิฟท์ ( $\delta$ ) ขององค์ประกอบในสารมาตรฐานไบโอดีเซล (ความเข้มข้น 75 □ ppm) และในสารตัวอย่าง DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และจากการทำนายการเรโซแนนซ์ของโปรตอนด้วยโปรแกรม ChemBioDraw	33
3-3	แสดงองค์ประกอบของฟีกใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$	36
3-4	แสดงองค์ประกอบในสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์และ DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค GC-FID	39
3-5	แสดงองค์ประกอบที่พบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ , $^{13}\text{C-NMR}$ และ GC-FID	4 □

## รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
3-6	แสดงสถานะที่เหมาะสมของสัดเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อ DMC ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา	45
3-7	แสดงสถานะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิล-เลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต	46
3-8	แสดงการเปรียบเทียบสมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel และ MeOH-Biodiesel	47
3-9	เปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลระหว่างกระบวนการแบบดั้งเดิมและปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน	49
ก-1	ข้อมูลดิบการวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว	59
ก-2	แสดงการคำนวณปริมาณของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อ DMC ที่ใช้ในการทดลอง	6□
ก-3	แสดงการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง	6□
ข-1	แสดงเคมีคัลลชีฟท์ของโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนพันธะเดี่ยว (H ในหมู่ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ และ CH)	7□
ค-1	แสดงค่าคงที่การคำนวณความหนืด	75
ค-2	แสดงลักษณะและคุณภาพของ DMC-BioD และ MeOH-BioD ที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง	78
ค-3	ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันพ.ศ. 255□	79

## รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่		หน้า
1-1	ข้อมูลราคาขายน้ำมันปาล์มเกรด A จังหวัดสุราษฎร์ธานี	3
1-2	ข้อมูลการผลิตและราคากลิเซอรอลดิบ (Crude glycerol) และกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Refined glycerol) ในประเทศสหรัฐอเมริกา ระหว่างปี 1997-2006	4
1-3	การผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน	6
1-4	การผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	7
1-5	แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) และปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน (Transmethylation)	8
1-6	แสดงกระบวนการ Carboxymethylation ของไดเมทิลคาร์เนต	9
1-7	แสดงกระบวนการ Methylation ของไดเมทิลคาร์เนต	9
1-8	แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันและไดเมทิลคาร์เนต	10
1-9	แสดงสูตรโครงสร้างของไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC)	11
2-1	แสดงการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว	23
3-1	แสดงผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิค TLC-FID	32
3-2	แสดง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสารมาตรฐานไบโอดีเซล (Mixed ME ความเข้มข้น 7500 ppm) และ DMC-biodiesel ตามลำดับ	35
3-3	แสดง $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ DMC biodiesel	37
3-4	แสดง $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของน้ำมันทอดใช้แล้ว	37
3-5	แสดงโครมาโตแกรมของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเตอร์ ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{24}$ )	41
3-6	แสดงโครมาโตแกรมของ DMC-biodiesel	41

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
3-7	แสดงผลของสัดส่วนเชิงโมลน้ำมันต่อไคเมทิลคาร์บอเนต ที่แตกต่างกัน สภาวะการทดลอง: เวลาทำการทดลอง 6 ชั่วโมง ปริมาณตั้งเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักน้ำมัน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชนิดของแข็งและ ของเหลวของโซเดียมเมทอกไซด์ (โซเดียมเมทอกไซด์ 30% ในเมทา- นอล) อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส	43
3-8	แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิล- เอสเทอร์สภาวะการทดลอง: สัดส่วนเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไคเมทิล- คาร์บอเนต เป็น 1:9 เวลาการทดลอง 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75-80 องศา เซลเซียส	44
3-9	แสดงผลของเวลาต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ สภาวะการ ทดลอง : สัดส่วนเชิงโมลน้ำมันต่อไคเมทิลคาร์บอเนต 1:9 ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้วอุณหภูมิ 75-80 องศา เซลเซียส	46
ข-1	แสดงโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างระหว่างเมทิลเอสเทอร์และไตรกลี- เซอไรด์	61
ข-2	แสดงสภาวะการทดสอบหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค <sup>1</sup> H-NMR	62
ข-3	แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟท์ต่างๆ กันของ FAGC โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของ ตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)	63
ข-4	แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟท์ต่างๆ กันของ กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต (GDC) โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)	64
ข-5	แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟท์ต่างๆ กันของ กลีเซอรอลคาร์บอเนต (GC) โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนาย สัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)	66

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
ข-6	แสดงสภาวะการทดสอบหาองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C}$ -NMR	66
ข-7	แสดง $^{13}\text{C}$ สเปกตรัม ของ DMC-BioD ที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอส-เตอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและไดเมทิลคาร์เนต	67
ข-8	แสดงตำแหน่งคาร์บอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของกลีเซอรอลคาร์บอนเตของกรดไขมันโดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)	68
ข-9	แสดงตำแหน่งคาร์บอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของกลีเซอรอลไดคาร์บอนเตโดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)	69
ค-1	แสดงการอ่านค่าความหนาแน่นจาก Hydrometer สำหรับตัวอย่างที่บ แสดง	74
ค-2	แสดงอุปกรณ์วิเคราะห์ความหนืด (Viscometer)	75
ค-3	แสดงอุปกรณ์วิเคราะห์จุดวาบไฟ	77
ค-4	แสดงถ้วยใส่ตัวอย่างพร้อมฝาของอุปกรณ์วิเคราะห์จุดวาบไฟ	78

# บทที่ 1

## บทนำ

### บทนำสั้นเรื่อง

ปัจจุบันความต้องการทางด้านพลังงานมีบทบาทที่เด่นชัดมากขึ้น พลังงานส่วนใหญ่ที่หลายประเทศใช้มาจากน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นทรัพยากรที่มีจำนวนจำกัด ดังนั้นประเทศที่มีกำลังในการผลิตน้ำมันปิโตรเลียมน้อยจึงต้องนำเข้าพลังงานเป็นส่วนใหญ่ ทำให้ในแต่ละปีต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศเป็นจำนวนมาก นอกจากนั้นแล้วการใช้้ำมันปิโตรเลียมยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมหลายด้าน เช่น ปัญหาโลกร้อน มลพิษจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง เป็นต้น ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องมีการแสวงหาพลังงานจากแหล่งอื่นๆ มาใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อลดการใช้พลังงานน้ำมันปิโตรเลียมที่มีจำนวนจำกัดและเป็นการแก้ไขปัญหาด้านพลังงานอย่างยั่งยืน (Erhan, 2005)

วิกฤตพลังงานของโลกเกิดขึ้นหลายครั้ง แต่ทุกครั้งมีความตื่นตัว และมีความพยายามนำพลังงานหมุนเวียนเข้ามาใช้ทดแทนพลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียม ทำให้การวิจัยและการพัฒนาพลังงานทดแทน เพื่อใช้ทดแทนพลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียมถูกสนใจมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง หนึ่งในพลังงานทดแทนที่มีการวิจัย ผลิต และใช้งานอย่างแพร่หลายคือ น้ำมันดีเซลชีวภาพหรือไบโอดีเซล ซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมาก สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยตรงหรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนที่เหมาะสม (Erhan, 2005) ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ทำปฏิกิริยาเคมีด้วยแอลกอฮอล์ (เมทานอลหรือเอทานอล) ที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะเป็นสารเคมีที่เป็นกรด (เอซิดคະຕะลิสต์) หรือสารเคมีที่เป็นเบส (อัลคาไลคະຕะลิสต์) จนได้เอสเตอร์ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล (Marchetti, et al., 2007)

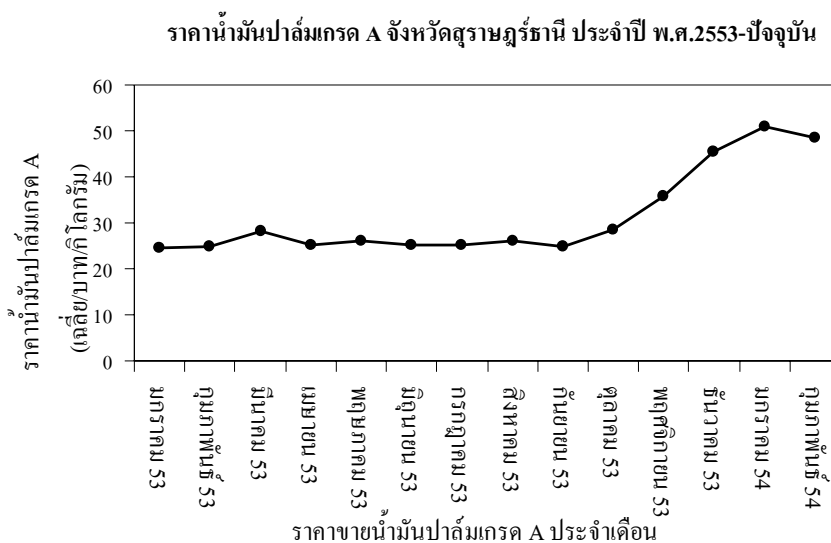
ปัจจุบันต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลยังมีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับต้นทุนการผลิตน้ำมันดีเซลที่กลั่นได้จากน้ำมันดิบ (Krawczyk, 1996) เหตุผลหลักคือราคาของวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีราคาสูงและผันผวนตามความต้องการของผู้บริโภค วัตถุดิบสำคัญในการผลิตไบโอดีเซลคือน้ำมันพืชและไขมันจากสัตว์ น้ำมันพืชสามารถสกัดจากพืชน้ำมันทุกชนิด แต่การพิจารณาเลือกพืชชนิดใดมาใช้ต้องคำนึงถึงปริมาณและองค์ประกอบของน้ำมันในพืชชนิดนั้น รวมทั้งความเหมาะสมของปริมาณการเพาะปลูกพืชน้ำมันในพื้นที่นั้นๆ ด้วย ตัวอย่างเช่น ปาล์ม

น้ำมันปลุกมากในมาเลเซียและประเทศไทย ถั่วเหลืองปลุกมากในประเทศสหรัฐอเมริกา เรพและทานตะวันปลุกมากในกลุ่มประเทศยุโรป เป็นต้น สำหรับประเทศไทยพืชน้ำมันที่ปลุกมากคือปาล์มน้ำมันและมะพร้าว จึงน่าจะเป็นวัตถุดิบสำคัญสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย (<http://edunews.eduzones.com>) อย่างไรก็ตามพืชน้ำมันดังกล่าวมีระยะเวลาในการเก็บเกี่ยวค่อนข้างนานและต้องการการขยายพื้นที่เพาะปลูกให้เพียงพอต่อความต้องการของผู้บริโภค จึงมีการค้นหาแหล่งวัตถุดิบหลักใหม่ๆ เพื่อใช้ผลิตไบโอดีเซล โดยคำนึงถึงต้นทุนและคุณภาพเป็นหลัก

ในปัจจุบันพบว่าราคาน้ำมันปาล์มที่เพิ่มสูงขึ้นดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-1 และปริมาณน้ำมันปาล์มที่ผลิตได้ลดลงสวนทางกับความต้องการของผู้บริโภค ทำให้ประสบปัญหาความขาดแคลนน้ำมันปาล์มอย่างหนัก ดังนั้นการใช้น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลจะเป็นการเพิ่มต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลให้สูงขึ้น เพื่อลดต้นทุนการผลิตในส่วนวัตถุดิบหลัก จึงมีการนำน้ำมันทอดใช้แล้วที่เหลือจากการบริโภคมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

น้ำมันพืชทอดใช้แล้วในประเทศไทยได้จากการบริโภคน้ำมันปาล์มของประชากรในประเทศ หากมีการรวบรวมน้ำมันทอดใช้แล้วอย่างมีระบบก็จะมีปริมาณเพียงพอต่อการผลิตไบโอดีเซลใช้ในครัวเรือนและชุมชน (Canakci, 2007) การใช้ไขมันทอดใช้แล้วแทนน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ควรสนับสนุน เนื่องจากสามารถลดต้นทุนการผลิตประมาณครึ่งหนึ่งจากที่ใช้ไขมันปาล์มบริสุทธิ์ (Zhan et al., 2003; Supple, et al., 1999) และเป็นการส่งเสริมการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า ช่วยลดการนำน้ำมันเก่ากลับมาใช้ซ้ำ เนื่องจากน้ำมันทอดใช้แล้วที่นำกลับมาใช้ซ้ำมีสารพิษก่อมะเร็ง (Carcinogen) อยู่ 2 กลุ่ม คือ อนุมูลอิสระ (Free radicals) และไดออกซิน หากมีการบริโภคซ้ำๆ จะก่อให้เกิดโรคมะเร็งในระบบอวัยวะต่างๆ ในร่างกาย และยังช่วยลดของเสียจากอุตสาหกรรมอาหารในประเทศ (Men et al., 2008)

ต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลนอกจากราคาของวัตถุดิบหลักที่เป็นน้ำมัน ยังมีค่าอุปกรณ์สารเคมีและค่ากระบวนการผลิต (Manufacturing cost) เช่น การนำตัวเร่งปฏิกิริยา (KOH, NaOH หรือ  $H_2SO_4$ ) กลับมาใช้ใหม่ (Catalyst recovery) กระบวนการล้างไบโอดีเซล (Water wash) การทำบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบ (Glycerine purification) การทำบริสุทธิ์ไบโอดีเซล (FAME purification) เป็นต้น ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลให้มีคุณภาพสูงและมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันดิบซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดสิ้นไป ต้องพิจารณาจากต้นทุนข้างต้นเป็นองค์ประกอบรวมด้วย (Zhan et al., 2003)



ภาพประกอบที่ 1-1 ข้อมูลราคาขายน้ำมันปาล์มเกรด A จังหวัดสุราษฎร์ธานี  
ที่มา : สำนักงานการค้าภายในจังหวัดสุราษฎร์ธานี

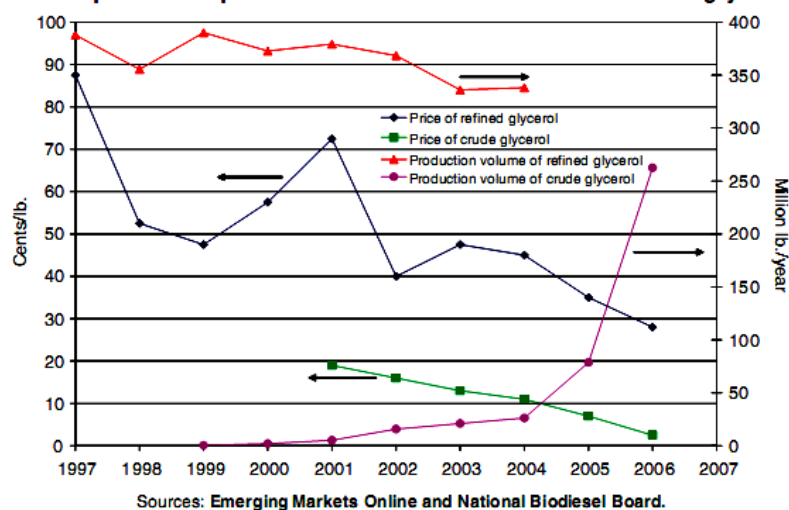
ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปคือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ (เมทานอลหรือเอทานอล) ตามทฤษฎีนั้นปฏิกิริยานี้ให้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล (หรือกลีเซอริน) ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักน้ำมัน เดิมทีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ที่มีราคา สามารถใช้ในอุตสาหกรรมยา อาหาร พอลิเมอร์และพลาสติก แต่ปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลเพื่อตอบสนองความต้องการการใช้พลังงานนั้นมีจำนวนมากขึ้น ส่งผลให้ประสบปัญหาปริมาณกลีเซอรอลล้นตลาดและมีราคาตกต่ำภาพประกอบที่ 1-2 เป็นข้อมูลแสดงปริมาณการผลิตและราคากลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) หรือกลีเซอรอลที่มีสิ่งเจือปนจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับปริมาณและราคาของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Refined Glycerol) ในประเทศสหรัฐอเมริการะหว่างปี 1997-2006 (Dasari, 2007) จากภาพประกอบแสดงให้เห็นว่าปริมาณกลีเซอรอลดิบในตลาดมีเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังปีค.ศ.2004 ในขณะที่เดียวกันราคากลีเซอรอลดิบและบริสุทธิ์ก็มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ปริมาณกลีเซอรอลที่ตกต่ำจึงเป็นอุปสรรคหนึ่งของการผลิตและพัฒนาพลังงานทดแทนไบโอดีเซล และต้องการการแก้ไข

กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลยังมีการนำไปใช้ประโยชน์ได้ไม่มากนัก เนื่องจากยังมีสิ่งเจือปนอยู่ เช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ เกลือที่ได้จากการทำให้เป็นกลาง (Neutralization) ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ น้ำมัน สบู่ และกรดไขมันอิสระ เป็นต้น ในทางกลับกันกลีเซอรอลบริสุทธิ์มีการนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เช่น



อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสาหกรรมยา อาหาร และอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ แต่ขั้นตอนการทำบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบนั้นต้องผ่านการกรอง การเติมสารเคมีเพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมและผ่านกระบวนการกลั่นแบบลดความดัน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ยุ่งยากซับซ้อนและราคาค่อนข้างแพง (Dasari, 2007)

**Market prices and production volumes for refined and crude glycerol**



Sources: Emerging Markets Online and National Biodiesel Board.

ภาพประกอบที่ 1-2 ข้อมูลการผลิตและราคากลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) และกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Refined Glycerol) ในประเทศสหรัฐอเมริกา ระหว่างปี 1997-2006  
ที่มา : Dasari (2007)

งานวิจัยนี้จึงเริ่มการผลิตไบโอดีเซลแนวทางใหม่ที่สามารถลดปริมาณการสะสมของกลีเซอรอลดิบในโรงงานผลิตไบโอดีเซล โดยทำการทดลองด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันระหว่างน้ำมันพืชทอดใช้แล้ว (Triacylglyceride) และไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl carbonate, DMC) เปรียบเทียบปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันดังภาพประกอบที่ 1-5 โดยงานวิจัยนี้มีข้อแตกต่างจากงานวิจัยที่มีการเผยแพร่แล้ว (Fabbri, et al., 2007) คือการใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกกว่าได้แก่ การใช้น้ำมันพืชใช้แล้วร่วมกับการใช้โซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{NaOCH}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NaOCH}_3$  และผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ กระบวนการนี้ไม่ผลิตผลพลอยได้กลีเซอรอลที่มีราคาต่ำ อย่างไรก็ตามผลผลิตจากปฏิกิริยาจะได้เป็นของผสมระหว่าง เมทิลเอสเทอร์ (Fatty acid methyl ester, FAMES) กับ กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (Cyclic glycerol carbonate esters of fatty acid, FAGC) ซึ่ง

เรียกว่า DMC-Biodiesel เป็นของเหลวเนื้อเดียวและสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยไม่ต้องแยก FAGC ออก (Notari and Rivetti, 2010) โดยผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนที่เหมาะสม (Fabbri, et al., 2007)

### วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วร่วมกับไดเมทิลคาร์บอเนตโดยศึกษาปัจจัยด้าน สัดส่วนเชิงโมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและคำนวณต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบสภาวะเบื้องต้นของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการ ทรานส์เมทิลเลชันจากน้ำมันพืชใช้แล้ว
2. ทราบต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน

### ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาองค์ประกอบในน้ำมันไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน
2. ศึกษาผลของสัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต
3. ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
4. ศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
5. ศึกษาสมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน ได้แก่
  - ความหนาแน่น
  - จุดวาบไฟ
  - ความหนืด
6. คำนวณต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน

## การตรวจเอกสาร

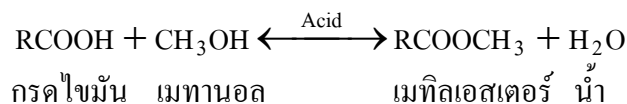
### 1. การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเคมี

ไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์คือน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ซึ่งแปรรูปเป็นอัลคิลเอสเทอร์กรดไขมัน ซึ่งได้มาจากกระบวนการการเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์ระหว่างสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้น (Barnwal and Sharma, 2005) เมทิลเอสเทอร์โดยทั่วไปมีองค์ประกอบที่มีลักษณะโมเลกุลใกล้เคียงกันกับน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลปิโตรเลียมซึ่งสามารถผลิตและพัฒนาได้จากไขมันหรือน้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์ โดยส่วนใหญ่แล้วจะมุ่งไปที่เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์โดยใช้ไตรกลีเซอไรด์ในไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์กับเมทานอลมากที่สุด

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเคมี มี 2 วิธีคือ ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) (Department of alternative energy development and efficiency, Ministry of Energy, 2009)

#### 1.1 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification)

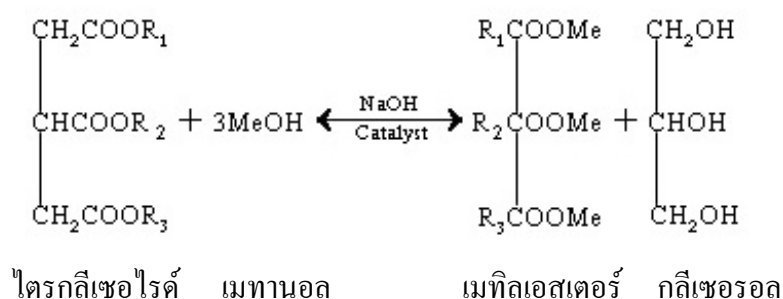
โดยทั่วไปปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันนิยมใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่คือกรดซัลฟิวริก ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไม่เกินอุณหภูมิจุดเดือดของเมทานอล ดังนั้นต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน เพื่อให้ได้เมทิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐานหรือเปอร์เซ็นต์การเกิดเมทิลเอสเทอร์ตามมาตรฐานที่กำหนด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่สามารถย้อนกลับได้ ดังนั้นต้องมีการดึงน้ำออกเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางด้านขวามือเพื่อเพิ่มผลได้ของเมทิลเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสามารถแสดงได้ภาพประกอบที่ 1-3



ภาพประกอบที่ 1-3 การผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

## 1.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์หรือคือการทำปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เพื่อให้เกิดเป็นเอสเทอร์ตัวใหม่หรือที่เรียกว่าการส่งผ่านเพื่อให้ทำปฏิกิริยา โดยนำเอาน้ำมันพืชหรือสัตว์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้เอสเทอร์ซึ่งจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ไบโอดีเซลชนิดเอสเทอร์นี้มีคุณสมบัติที่คล้ายกับน้ำมันดีเซลมาก ผลผลิตของปฏิกิริยาที่กล่าวมาแล้วข้างต้นคือเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ภาพประกอบที่ 1-4 (Ma and Hanna, 1999)



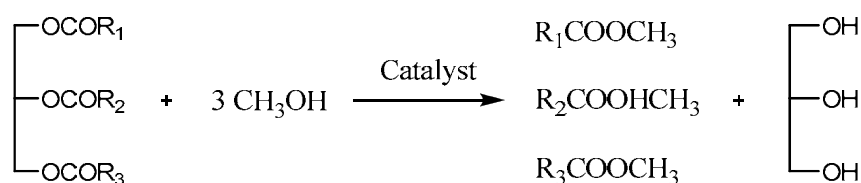
ภาพประกอบที่ 1-4 การผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาสมดุล ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวาทำได้โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาข้างต้นจะเป็นปฏิกิริยารวม ซึ่งจะประกอบด้วยการผันกลับต่อเนื่องคือ จากไตรกลีเซอไรด์ เป็นไดกลีเซอไรด์และเป็นโมโนกลีเซอไรด์ จากคุณมวลสารข้างต้น ต้องการ 3 โมลเมทานอล ต่อ 1 โมลไตรกลีเซอไรด์ จึงใช้เมทานอลมากเกินไปร้อยละ 100 ซึ่งจะให้อัตราการเปลี่ยน (Conversion rate) สูง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง โดยทั่วไปจะนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์หรือเมทอกไซด์ของโลหะหมู่ 2 ซึ่งส่วนอัตราการเปลี่ยนแปลงของการทำปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามเมื่อให้เวลาที่เพียงพอสำหรับปฏิกิริยาก็จะสามารถดำเนินไปสมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิห้อง การผลิตโดยทั่วไปใช้อุณหภูมิจุดเดือดของเมทานอล

## 2. ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน

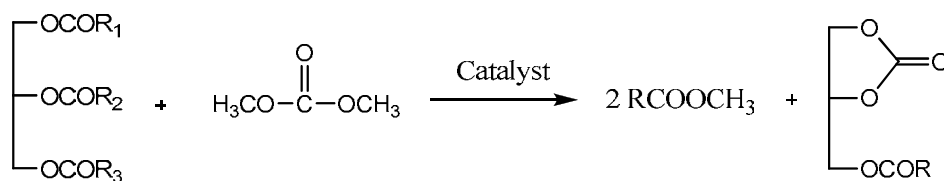
ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปคือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ แต่งานวิจัยนี้ต้องการการผลิต

ไบโอดีเซลแนวทางใหม่ที่สามารถลดปริมาณการสะสมของกลีเซอรอลในโรงงานผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วกับ ไดมethylคาร์บอเนต ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมระหว่างเมทิลเอสเตอร์ (FAME) และกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (FAGC) ซึ่งเรียกว่า DMC-Biodiesel ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-5



ไตรกลีเซอไรด์ เมทานอล

เมทิลเอสเตอร์ กลีเซอรอล



ไตรกลีเซอไรด์ ไดมethyl คาร์บอเนต

เมทิลเอสเตอร์ กลีเซอรอลคาร์บอเนต  
ของกรดไขมัน

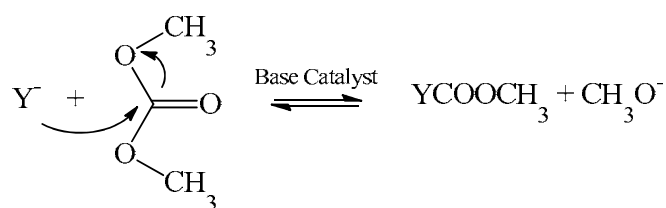
ภาพประกอบที่ 1-5 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) และปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน (Transmethylation)

ที่มา : Fabbri, et al. (2007)

ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันเกิดจากการเคลื่อนย้ายเมทอกไซด์ไอออน ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) จากสารหนึ่งไปยังสารหนึ่ง งานวิจัยนี้สารตั้งต้นที่ผลิต  $\text{CH}_3\text{O}^-$  คือ ไดมethylคาร์บอเนตโดยการเกิด  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ของไดมethylคาร์บอเนตขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะในการทดลอง (ตัวเร่งชนิดเบสและอุณหภูมิ)

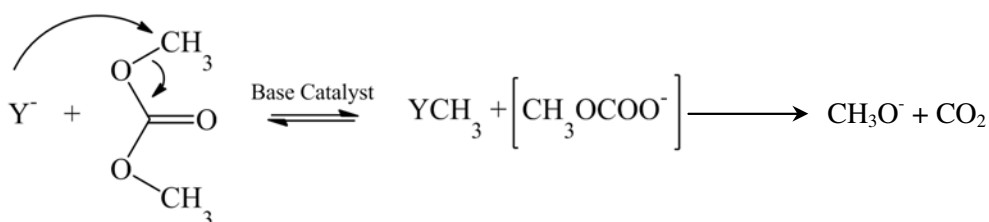
ในปฏิกิริยาที่มีนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile :  $\text{Y}^-$ ) ไดมethylคาร์บอเนตสามารถผลิต  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ได้จาก 2 ปฏิกิริยาดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-6 และ 1-7

2.1 Carboxymethylation (T ประมาณ 90 องศาเซลเซียส) ในสภาวะที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิด  $\text{CH}_3\text{O}^-$  คือ เริ่มต้นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลคาร์บอเนตได้  $\text{CH}_3\text{O}^-$  และ  $\text{YCOOCH}_3$  ซึ่ง  $\text{CH}_3\text{O}^-$  จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์และ  $\text{YCOOCH}_3$  จัดโมเลกุลใหม่แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นโมเลกุลวงแหวนห้าเหลี่ยมของกรดไขมันดังแสดงในกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันในภาพประกอบที่ 1-8 ที่มีเสถียรภาพสูง (Notari and Rivetti, 2010)



ภาพประกอบที่ 1-6 แสดงกระบวนการ Carboxymethylation ของไดเมทิลคาร์บอเนต  
ที่มา: Tundo and Selva (2002)

2.2 Methylation (T > 120 องศาเซลเซียส) ในสภาวะที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิสูงกว่า 120 องศาเซลเซียส (ปกติปฏิกิริยาเกิดที่ประมาณ 160 องศาเซลเซียส) กลไกการเกิด  $\text{CH}_3\text{O}^-$  คือเริ่มต้นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งหมู่เมทิล ( $\text{CH}_3$ ) ของไดเมทิลคาร์บอเนตได้เมทิลคาร์บอเนตไอออน ( $\text{CH}_3\text{OCOO}^-$ ) ซึ่งสามารถสลายตัวต่อ  $\text{CH}_3\text{O}^-$  และ  $\text{CO}_2$  โดย  $\text{CH}_3\text{O}^-$  จะไม่เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่น แต่จะเปลี่ยนเป็นโมเลกุลของเมทานอลแทน ดังนั้นปฏิกิริยานี้เท่านั้นที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้

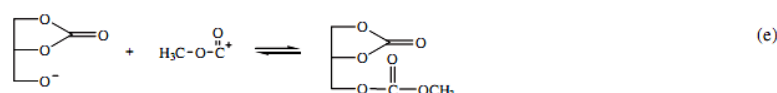
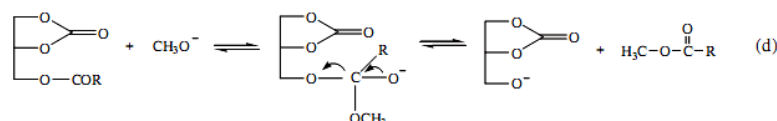
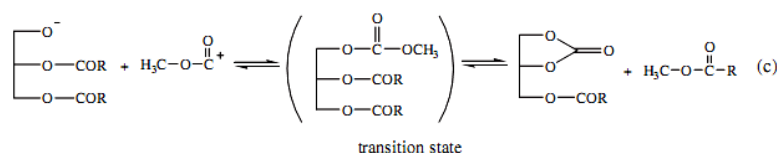
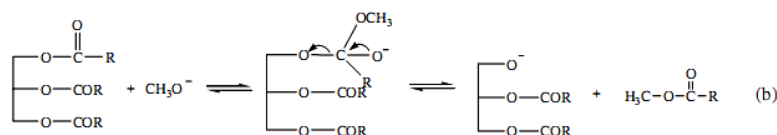
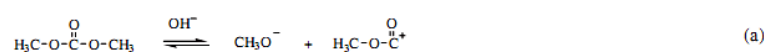


ภาพประกอบที่ 1-7 แสดงกระบวนการ Methylation ของไดเมทิลคาร์บอเนต  
ที่มา: Tundo and Selva (2002)

ปฏิกิริยา Carboxymethylation และ Methylation สามารถผลิต  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ได้ทั้งคู่ โดยสภาวะต้องมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น เนื่องจากปฏิกิริยา Methylation ให้  $\text{CH}_3\text{OCOO}^-$  เป็นผลิตภัณฑ์

ซึ่งสามารถสลายตัวเป็นเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ จึงไม่เหมาะที่จะนำปฏิกิริยานี้มาประยุกต์ใช้ผลิตไบโอดีเซล ส่วนปฏิกิริยา Carboxymethylation ให้ YCOOCH<sub>3</sub> เป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งสามารถเข้าจับกับโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์และจัดตัวใหม่ให้ผลิตเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันของกลีเซอรอลคาร์บอนेट ที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ (Notari and Rivetti, 2010)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันเริ่มต้น ไคเมทิลคาร์บอนेटแตกตัวให้ CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ในสถานะที่มีตัวเร่งเป็นเบส ขั้นแรก CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> เข้าจับตรงตำแหน่งคาร์บอนิลคาร์บอนอะตอมของโมเลกุลน้ำมัน (TG) ได้เป็นโมเลกุลที่ไม่เสถียร และเกิดการจัดรูปใหม่หลุดออกมาเป็นเมทิลเอสเทอร์ 1 โมเลกุล จากนั้นเมทิลคาร์บอนेटไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ได้โมเลกุล transition state ของ ไตรกลีเซอไรด์เกิดการจัดรูปใหม่อีกครั้งได้โมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์อีก 1 โมเลกุลและโมเลกุลวงห้าเหลี่ยมของคาร์บอนेटที่มีเสถียรภาพสูงของกลีเซอรอลคาร์บอนेटของกรดไขมัน (FAGC) ดังนั้นการทำปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันจะให้ FAGC 1 โมล และเมทิลเอสเทอร์ 2 โมล ตามลำดับ (Zhan et al., 2010)

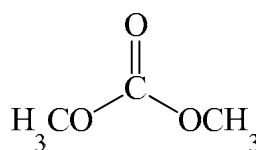


ภาพประกอบที่ 1-8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันและไคเมทิลคาร์บอนेट

ที่มา: Zhan et al. (2010)

### 3. ไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate, DMC)

ไดเมทิลคาร์บอเนตมีสูตรโมเลกุลคือ  $C_3H_6O_3$  มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-9 เป็นของเหลวใส ไม่มีสีมีกลิ่นคล้ายเมทานอลมีจุดเดือด 90.3 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลวเท่ากับ 4.6 องศาเซลเซียส ถูกจัดให้เป็นของเหลวที่สามารถติดไฟได้ไม่ระคายเคืองเมื่อมีการสูดดมหรือสัมผัส โคน เป็นรีเอเจนต์ที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมและสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ปัจจุบันมีการใช้ไดเมทิลคาร์บอเนตในโรงงานอุตสาหกรรมแทนฟอสจีน ( $COCl_2$ ) ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีพิษร้ายแรง (Tundo and Selva, 2002)



ภาพประกอบที่ 1-9 แสดงสูตรโครงสร้างของไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC)

ในอดีตไดเมทิลคาร์บอเนตผลิตจากฟอสจีน (Phosgene) และเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นไฮโดรคลอริก (HCl) ปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ (1-1)



แต่ปัจจุบันไม่นิยมใช้ฟอสจีนซึ่งเป็นสารอันตรายมีพิษสูงเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต แต่ผลิตจากเมทานอลและคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีพิษต่ำกว่าจากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ของชีวมวลแทนการใช้ฟอสจีน โดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนต์ (Oxidant) และคอปเปอร์คลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Delledonne, et al., 2001) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ปลอดภัยมากกว่าเดิมปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ (1-2)





#### 4. ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ผลิตไบโอดีเซลมีทั้งกรดและเบส ตัวอย่างของกรดที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid,  $H_2SO_4$ ) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ) และ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เป็นต้น โดยมักใช้ในกรณีที่น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่นำมาผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง สำหรับเบสที่มีการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) โซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium methoxide,  $NaOCH_3$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) โพแทสเซียมเมทอกไซด์ (Potassium methoxide,  $KOCH_3$ ) โซเดียมเอไมด์ (Sodium amide,  $NaNH_2$ ) และ โพแทสเซียมเอไมด์ (Potassium amide,  $KNH_2$ ) เป็นต้น ซึ่งเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองประเภท พบว่าในกระบวนการผลิตของโรงงานน้ำมันไบโอดีเซลทั่วโลกมักใช้เบสในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ได้สามารถแยกจากกันได้ง่ายเนื่องจากมีความหนาแน่นต่างและสภาพขั้วที่แตกต่างกัน โดยกลีเซอรอลจะมีความหนาแน่นสูงกว่าน้ำมันไบโอดีเซล งานวิจัยนี้จะเลือกใช้เอาโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เมทิลชัน

#### 5. น้ำมันทอดใช้แล้ว

สำหรับประเทศไทย พบว่ามีน้ำมันพืชที่เหลือจากแหล่งใช้น้ำมันทั้งหมดทั่วประเทศมีปริมาณปีละ 74.5 ล้านลิตรต่อปี โดยกลุ่มครัวเรือนมีปริมาณน้ำมันพืชเหลือจากการใช้แล้วมากที่สุดคือ 47.2 ล้านลิตร/ปี รองลงมาได้แก่ สถานประกอบการ 22.5 ล้านลิตร/ปี โรงงานอุตสาหกรรม 3.4 ล้านลิตรและผู้จำหน่ายของทอดในตลาด 1.3 ล้านลิตร/ปี ตามลำดับ แสดงแหล่งวัตถุดิบและปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้ว (ล้านลิตร/ปี) แสดงดังตารางที่ 1-1 หากนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลจะสามารถทดแทนการใช้น้ำมันดีเซลได้มากถึง 1,570 ล้านบาท (คำนวณที่น้ำมันดีเซลราคาลิตรละ 23 บาท) ในขณะเดียวกัน จากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของน้ำมันที่ใช้แล้วพบว่า การนำกลับมาบริโภคใหม่จะส่งผลเสียต่อสุขภาพร่างกาย ทั้งเสี่ยงต่อโรคมะเร็งปอด ความดันโลหิตสูง เป็นพิษต่อระบบสมอง ระบบประสาท ระบบภูมิคุ้มกัน และอวัยวะสำคัญต่างๆ ทั้งยังเป็นสารที่ทำให้เกิดการกลายพันธุ์และก่อมะเร็งระบบฮอร์โมน โดยเฉพาะระบบฮอร์โมนทางเพศ จะทำให้เกิดความผิดปกติต่อระบบสืบพันธุ์ โดยทำให้ตัวอ่อนของทารกในครรภ์ผิดปกติ อีกทั้งยังมีผลกระทบต่อสุขภาพด้านอื่นๆ ตามมา ในส่วนของการกำจัดน้ำทอดใช้ส่วนใหญ่จะถูกส่งไปกำจัดทิ้งที่หลุมขยะถังกลบที่ถูกสุขลักษณะ ซึ่งก็ยังเป็นปัญหาในการกำจัด ดังนั้นจึงควรส่งเสริมและสนับสนุนให้มีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทอดใช้แล้วเพิ่มมากขึ้น (<http://www.thainews70.com>)

การนำน้ำมันพืชทอดใช้แล้วมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลมีปัญหาในการรวบรวม นอกจากนั้นยังมีปัญหาด้านคุณภาพน้ำมัน เนื่องจากน้ำมันได้ผ่านการทอดที่อุณหภูมิสูงมาหลายครั้ง และมีการปนเปื้อนจากกระบวนการทำอาหาร ทำให้ต้องทำการควบคุมคุณภาพน้ำมันทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจึงจะผลิตไบโอดีเซลที่มีคุณภาพตามมาตรฐานกำหนด อีกทั้งไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชที่ยังคุณภาพดี ราคาน้ำมันพืชนั้นมีราคาแพงมากกว่าราคาน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่คุณภาพดีสูงมาก และไม่คุ้มต่อการลงทุนผลิต ดังนั้นจากที่ได้กล่าวข้างต้นการนำน้ำมันพืชทอดใช้แล้ว เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นแนวทางที่สามารถลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล เพราะว่ามีราคาน้ำมันที่ต่ำกว่า แต่คุณลักษณะของน้ำมันทอดใช้แล้วนั้นก็มีความสำคัญต่อการผลิตไบโอดีเซลด้วย เช่น ปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วง 0.7% - 41.8% ปริมาณความชื้นหรือปริมาณน้ำใน น้ำมันอยู่ในช่วง 0.01% - 55.38% ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณความชื้นที่แตกต่างกันส่งผลต่อผลได้ของเมทิลเอสเตอ์ให้แตกต่างกันด้วย (Canakci, 2007)

ตารางที่ 1-1 แสดงแหล่งวัตถุดิบและปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้ว (ล้านลิตร/ปี)

สถานที่	ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว (ล้านลิตร/ปี)
ครัวเรือน	47.2
สถานประกอบการ	22.5
โรงงานอุตสาหกรรม	3.4
ตลาดสด	1.3

ที่มา: <http://www.thainews70.com>

## 6. คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล

จากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันพบว่าไบโอดีเซลที่เกิดขึ้นอาจจะมี โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่สมบูรณ์เกิดขึ้นและปะปนอยู่ในปฏิกิริยาดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการตรวจสอบคุณภาพทางเคมีของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ก่อนนำไปใช้โดยตรวจวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเตอ์, โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ รวมถึงไดเมทิลคาร์บอนเนตที่เหลือในปฏิกิริยา คุณภาพของไบโอดีเซลนอกจากจะขึ้นกับกระบวนการผลิตแล้วยังขึ้นกับชนิดของน้ำมันพืชที่ใช้ เนื่องจากน้ำมันพืชแต่ละชนิดจะประกอบด้วยกรดไขมัน

ประเภทต่างๆ ในปริมาณสัดส่วนที่แตกต่างกันโดยชนิดและปริมาณที่แตกต่างกันนี้จะมีอิทธิพลต่อสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้ ดังนั้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะต้องมีการควบคุมคุณสมบัติต่างๆ ของไบโอดีเซลให้เป็นไปตามข้อกำหนดต่างๆ ที่ตั้งไว้เช่น ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2550 ของกรมธุรกิจพลังงานซึ่งกำหนดตามมาตรฐาน EN14214 ของสหภาพยุโรป ส่วนสหรัฐอเมริกาใช้ข้อกำหนดตามมาตรฐาน ASTM D 6751 ไม่ว่าข้อกำหนดของประเทศใดก็ตามจะพิจารณาถึงการนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพไม่ก่อให้เกิดความเสียหายในการใช้งาน มีความปลอดภัย และไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในข้อกำหนดนั้นจึงแบ่งวิธีทดสอบออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทแรกเป็นการทดสอบคุณสมบัติทางเคมี และกายภาพเช่นการหาค่าความเป็นกรด ปริมาณกากคาร์บอน ปริมาณกำมะถัน ค่าจุลควาไฟฟ้า ค่าความหนืดเป็นต้น อีกประเภทเป็นการทดสอบในการทำงานเช่นการหาค่าซีเทนนัมเบอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ในข้อกำหนดคุณภาพไบโอดีเซล จะบอกถึงวิธีทดสอบมาตรฐานที่ใช้ทุกข้อกำหนด วิธีทดสอบส่วนใหญ่ที่ใช้ได้แก่ American Society for Testing and Material (ASTM) หรือ The European Standard (EN) แสดงรายละเอียดข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันพ.ศ. 2550 ดังตารางที่ ก-3

## 7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Fabbi และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลรูปแบบใหม่จากปฏิกิริยาทรานส์-เมทิลเลชัน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันถั่วเหลืองกับ ไดมethylคาร์บอเนต ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือ DMC-BioD ซึ่งเป็นของผสมระหว่างเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล (Fatty acid methyl ester, FAMES) และสารประกอบกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (Cyclic glycerol carbonate esters of fatty acid, FAGCs) ข้อดีของปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลรูปแบบนี้ คือ ไม่ผลิตกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ราคาต่ำ แต่ให้สารประกอบที่มีมูลค่าสูงกว่า คือ สารประกอบกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่ได้สามารถกลั่นแยกและใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตมอนอเมอร์ เพื่อใช้เป็นสารเติมแต่ง (Additive) หรือสามารถสังเคราะห์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนตได้ นอกจากนี้จุดเดือดของไดเมทิลคาร์บอเนต (90°C) ยังสูงกว่าเมทานอล (64.6°C) ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบทั่วไป ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใหม่นี้จึงมีความปลอดภัยมากกว่า แต่ข้อเสีย คือ ราคาของไดเมทิลคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีราคาสูง

เปรียบเทียบสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของไบโอดีเซล DMC-BioD กับไบโอดีเซลแบบทั่วไป (MeOH-BioD) พบว่า DMC-BioD ที่ผลิตได้นั้นยังคงมีจุดเดือดและความหนืดสูงกว่า

ไบโอดีเซลทั่วไป จึงต้องมีการเพิ่มคุณสมบัติด้วยการผสมเข้ากับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม (Petroleum-diesel) ในอัตราส่วน 20:80 โดยปริมาตร (DMC-BioD:Petroleum-diesel)

Men และคณะ (2008) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว จากการทดสอบ น้ำมันพืชใช้แล้วเบื้องต้น พบว่าควรใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) สภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:9 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1.0 wt% โซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ 50°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที แต่จากการทดลอง พบว่าสัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมเป็น 1:6 ให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 89.8 สมบัติทางเคมี และทางกายภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้สามารถรักษามาตรฐานตาม EN14214 ผลการทดสอบกับเครื่องยนต์สามารถนำไปใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์

Phan (2008) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทอดใช้แล้ว จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยมีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะการทดลอง สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 7:1-8:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 30-50 องศาเซลเซียส คุณสมบัติของน้ำมันเป็นไปตามข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภท เมทิลเอสเทอร์ของกรดไทมัน พ.ศ.2548 ของกรมธุรกิจพลังงานซึ่งกำหนดตามมาตรฐาน EN14214 ของสหภาพยุโรป แต่เนื่องจากไบโอดีเซลที่ได้ปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์สูงจึงมีการผสมในอัตราส่วน 20:80 (B20) พบว่าสามารถใช้งานได้โดยไม่ต้องมีการปรับปรุงเครื่องยนต์

Su และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ของน้ำมันที่ได้จากพืช (น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดเรพ) กับไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) ศึกษาโดยใช้เอนไซม์ไลเปสชนิด Novozym435 (lipase B จาก *Candida antarctica*) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนการใช้ตัวเร่งเบสและกรดตามวิธีการผลิตแบบทั่วไป จากการทดลองพบว่า ไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้ดีกว่าการใช้เมทานอลซึ่งเป็นพิษต่อเอนไซม์ทำให้เอนไซม์ไม่สามารถเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันได้ อีกทั้งปฏิกิริยายังเป็นปฏิกิริยาแบบย้อนกลับ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวไดเมทิลคาร์บอเนตจึงถูกใช้เป็นสารละลายในปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเป็นแบบไม่ย้อนกลับ และไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษต่อเอนไซม์ ให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของน้ำมันสูงถึง 96.4% เมื่อใช้น้ำมันจากเมล็ดฝ้าย

Ihham และ Saka (2009) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพ (Rapeseed) โดยมีไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะวิกฤต (อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกกะพาสคาล เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 นาที) โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลประมาณร้อยละ 94 ผลพลอยได้ที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือกลีเซอรอลคาร์บอเนตและกรดซิตริก

ลิก (Citramalic Acid) ซึ่งมีมูลค่ามากกว่ากลีเซอรอลที่เป็นพลอยได้จากปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม และมีการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลกับการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะวิกฤต พบว่าให้ผลที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการใช้โดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน

Ilham และ Saka (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแนวทางใหม่ โดยใช้กระบวนการผลิต 2 กระบวนการคือ กระบวนการไฮโดรไลซิสของน้ำมันในน้ำที่สภาวะได้จุดวิกฤติ และกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน โดยมีโดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะเหนือวิกฤต กระบวนการแรกเป็นการไฮโดรไลซิสน้ำมันให้กลายเป็นกรดไขมัน (Fatty acid) ในน้ำที่สภาวะกึ่งวิกฤติ (270 องศาเซลเซียส ความดัน 27 เมกกะพาสกาล เป็นเวลา 25 นาที) หลังจากได้กรดไขมันจากกระบวนการแรกแล้ว นำกรดไขมันมาผ่านกระบวนการที่สองคือ เอสเตอริฟิเคชัน โดยมีโดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะเหนือวิกฤต (300 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกกะพาสกาล เป็นเวลา 15 นาที) เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดได้ของผสมแยกออกเป็นสองชั้น โดยชั้นบนเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และชั้นล่างเป็นน้ำและไกลออกซอล (Glyoxal) ประโยชน์ของการผลิตไบโอดีเซลผ่านกระบวนการทั้งสองคือ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 97 โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม

Tan และคณะ (2010) กล่าวว่าไบโอดีเซลนั้นสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และโดเมทิลคาร์บอเนต ผลผลิตจากปฏิกิริยานี้ไม่ให้กลีเซอรอลที่มีราคาถูกเป็นพลอยได้ แต่จะให้กลีเซอรอล คาร์บอเนต ซึ่งเป็นพลอยได้ที่มีราคาสูงกว่าและการนำไปประยุกต์ใช้นั้นก็หลากหลายมากกว่ากลีเซอรอล เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ ใช้เป็นสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เป็นต้น ในการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลครั้งนี้จะใช้โดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะเหนือวิกฤต โดยปราศจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล โดยวิธีพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM) สภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 380 องศาเซลเซียส สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อโดเมทิลคาร์บอเนต 1:39 เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ประมาณร้อยละ 91

$$\text{ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์} = \frac{\text{น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ (กรัม)}}{\text{น้ำหนักน้ำมันที่ป้อน (กรัม)}} \times 100\%$$

Zhan และคณะ (2010) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับโดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิต

ไบโอดีเซลดังกล่าวแสดง ปริมาณน้ำมันปาล์ม คือ 42.35 กรัม (0.05 โมล) และไดเมทิล-คาร์บอเนต 40.53 กรัม (0.45 โมล) คิดเป็นอัตราส่วนคือ 1:9 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ 4.39 กรัม (0.08 โมล) ประมาณ 8.5 % ต่อน้ำมันปาล์ม โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมงจากสภาวะดังกล่าวสามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 96.2 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับไดเมทิลคาร์บอเนตในช่วงอุณหภูมิ 65-75 องศาเซลเซียส พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งเทียม (Pseudo first-order) โดยมีพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) คือ 79.1 กิโลจูลต่อโมล และแสดงค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา ( $k_p$ ) คือ  $1.26 \times 10^9$  นาที<sup>-1</sup> ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวสามารถนำไปใช้ประยุกต์การผลิตไบโอดีเซลระดับโรงงานในอนาคต

Zhan และคณะ (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) โดยมีเอนไซม์ไลเปสชนิด Novozym 435 และ Lipozyme TL IM เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าจากปฏิกิริยาน้ำมันปาล์มสามารถเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์และไม่ให้กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ แต่ให้กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (FAGC) เป็นผลพลอยได้แทน ยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยานี้ด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตซึ่งเป็นผลพลอยได้จาก FAGC ทำปฏิกิริยากับไดเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไปในระบบ ด้วยเทคนิค GC-MS ซึ่งผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทำให้งานวิจัยนี้มีจุดเด่น คือไม่ให้กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ที่ราคาต่ำ แต่ให้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่มีราคาสูงแทน สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยานี้ คืออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 55 องศาเซลเซียส สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มกับไดเมทิลคาร์บอเนตคือ 1:10 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง พบว่าจากสภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 90.5

Notari and Rivetti (2010) จดสิทธิบัตรเลขที่ US 7,740,710 B2 เกี่ยวกับการใช้ของผสมระหว่างเอสเทอร์ของกรดไขมันและเอสเทอร์ของกรดไขมันของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นเชื้อเพลิงหรือตัวทำละลาย กล่าวถึงความต้องการใช้พลังงานทดแทน (ไบโอดีเซล) ที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้เกิดการสะสมของปริมาณกลีเซอรอลในโรงงานผลิตไบโอดีเซล กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นทำให้ต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น เพราะกระบวนการแยกกลีเซอรอลมีราคาสูง โดยการแยกกลีเซอรอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซลต้องเหลือน้อยกว่า 0.02% โดยน้ำหนักจึงสามารถยอมรับได้ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวเมทิลเอสเทอร์และเอสเทอร์ของกรดไขมันของกลีเซอรอลคาร์บอเนตจึงถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงและใช้เป็นตัวทำละลายโดยไม่ต้องแยกออกจากกัน เอสเทอร์ของกรดไขมันของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเกิดเป็นของผสมรวมกับเมทิลเอสเทอร์ผ่านทางปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ และอัลคิลคาร์บอเนต (ไดเมทิลคาร์บอเนต หรือไดเอทิลคาร์บอเนต) โดยมีเบสเป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Notari and Rivetti, 2004) โดยมีปริมาณเอสเทอร์ของกรดไขมันของกลีเซอรอลคาร์บอนेटที่เกิดอยู่ในช่วง 10-40 % โดยน้ำหนัก ของผสมดังกล่าวสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้เป็นอย่างดี เนื่องจากสามารถให้ค่าความร้อนสุทธิเท่ากับ 36-37 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม มีค่าซีเทนเท่ากับไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการดั้งเดิมคือประมาณ 49 และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพราะกว่าโมเลกุลของของผสมมีปริมาณออกซิเจนสูง (12-15% โดยน้ำหนัก) กว่าไบโอดีเซล (10% โดยน้ำหนัก) ของผสมนี้ยังสามารถใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเหล็ก อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ และใช้เป็นสารหล่อลื่นในกระบวนการตัดเหล็กได้

## บทที่ 2

### วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

#### 1. วัสดุ

1.1 วัตถุดิบ น้ำมันทอดใช้แล้วมีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 % โดยน้ำหนัก จากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์

#### 1.2 สารเคมีและรีเอเจนต์

ตารางที่ 2-1 แสดงสารเคมีและรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีและรีเอเจนต์	บริษัทผู้ผลิต/เกรด/ประเทศ
1. เอทานอล (ความเข้มข้น 95%)	Commercial/Thailand
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.1 นอร์มัล)	Merck/Analytical/Germany
3. ฟีนอล์ฟทาลีน (ความเข้มข้น 1%)	Lab scan/Analytical/Thailand
4. ไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate, DMC, ความเข้มข้น 99%)	Sigma-Aldrich/reagent/Germany
5. โซเดียมเมทอกไซด์ (95% Powder)	Sigma-Aldrich/reagent/Germany
6. โซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล)	Sigma-Aldrich/reagent/Germany
7. น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ยี่ห้ออมรกด (ตัวกลางให้ความร้อน)	บริษัทอมรกด อินดัสตรีส์ จำกัด มหาชน/Food grade/Thailand



### 1.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ทั่วไป

ตารางที่ 2-2 แสดงวัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ	บริษัทผู้ผลิต/ประเทศ
1. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร	-
2. กระบอกตวง ขนาด 50 มิลลิลิตร	-
3. บิวเรต ขนาด 25 หรือ 50 มิลลิลิตร	-
4. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50, 100, 1000 มิลลิลิตร	-
5. ขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 250 มิลลิลิตร	Harmony, Japan
6. บีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 25, 100, 1000 มิลลิลิตร	-
7. คอนเดนเซอร์ (Condenser)	-
8. แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)	-
9. ภาชนะโลหะ	-
10. สายยางซิลิโคน	-
11. หลอดทดสอบ (Test tube)	-
12. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 100-1000 ไมโครลิตร	Labmate, -
13. เครื่องกลั่นแบบลดความดัน (Rotary vacuum evaporator) รุ่น V-700	Bochi Rotavapor, -
14. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง รุ่น BP2100S	Satorius, USA
15. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น BP221S	Satorius, USA
16. ตู้อบ ยี่ห้อ Memmert รุ่น Model 200	Schwabach, Germany
17. ไมโครปิเปต (ขนาด 1000 ไมโครลิตร)	Gilson, France

#### 1.4 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลและเครื่องมือวิเคราะห์ห้องค์ประกอบไบโอดีเซล

ตารางที่ 2-3 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในทดสอบลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลและเครื่องมือวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของไบโอดีเซล

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/ประเทศ
1. เครื่องวัดจุดวาบไฟ มาตรฐาน ASTM D-93	-
2. เครื่องวัดความหนืด มาตรฐาน ASTM D-445	-
3. พิกโนมิเตอร์ (Pycnometer) ขนาด 25 มิลลิลิตร	-
4. เครื่อง TLC-FID Analyser รุ่น Iatroskan MK-5	Iatron, Japan
5. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ( <sup>1</sup> H-NMR) รุ่น Unity Inova 500 MHz	Varain, -
6. เครื่อง Gas Chromatography-FID (GC-FID) รุ่น HP 6890	Agilent Technologies, -
7. เครื่อง Gas Chromatograph-FID (GC-FID) รุ่นHP 7890	Agilent Technologies, -

## 2. วิธีการวิจัย

### 2.1 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิคการไตเตรท

การทดลองนี้เป็นการศึกษาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน โดยใช้เทคนิคการไตเตรท (ตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40) เพื่อควบคุมปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นในน้ำมันทอดใช้แล้วให้น้อยกว่า 1 % โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว หากพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันมากกว่า 1 % จะเจือจางด้วยน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (น้ำมันกรด) จนได้ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันตามต้องการ ก่อนการไตเตรทต้องเตรียมตัวอย่างน้ำมันทอดใช้แล้วโดยการกรองด้วยผ้าขาวบาง เพื่อกำจัดตะกอนที่เป็นเศษอาหารหรือสิ่งสกปรกออกและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำที่ได้จากการประกอบอาหารออก ให้มีสิ่งสกปรกและน้ำในน้ำมันทอดใช้แล้วน้อยที่สุด หลังผ่านขั้นตอนการกรองแล้ว นำน้ำมันมาหาปริมาณกรดไขมันอิสระโดยวิธีการไตเตรทดังแสดงในขั้นตอนการทดลองข้างล่าง

### ขั้นตอนการทดลอง

เตรียมสารเคมีสำหรับการไตเตรทให้ได้ความเข้มข้นดังแสดงในตารางที่ 2-4 ซึ่งตัวอย่างน้ำมันทอดใช้แล้วให้ได้น้ำหนักแน่นอน 1-10 กรัม ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เตรียมสารละลายแอลกอฮอล์โดยการปรับสภาพให้เป็นกลางด้วยเบส โดยเติมฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยด เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล หยดฟีนอล์ฟทาลีนที่ละหยดพร้อมทั้งเขย่าจนได้สีชมพูถาวร (เดิมสีเหลืองส้ม) เติมแอลกอฮอล์ที่มีสภาพเป็นกลาง 50 มิลลิลิตร ลงในน้ำมันทอดใช้แล้ว เขย่าอย่างแรงให้น้ำมันทอดใช้แล้วละลายในแอลกอฮอล์ ไตเตรทสารละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล จนกระทั่งได้สีชมพูถาวรอีกครั้ง คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระจากสมการ 2.1 การคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระแสดงในภาคผนวก ก.

$$\% \text{กรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{ปริมาณ NaOH (ml)} \times \text{ความเข้มข้น NaOH (N)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว (กรัม)}} \quad (2.1)$$

ตารางที่ 2-4 แสดงสารเคมีสำหรับการไตเตรทกรดไขมันอิสระและความเข้มข้นของสาร

สารเคมีสำหรับการไตเตรท	ความเข้มข้น
1. แอลกอฮอล์	95 % โดยปริมาตร
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	0.1 นอร์มอล*
3. ฟีนอล์ฟทาลีน	1 % ละลายในเอทานอล

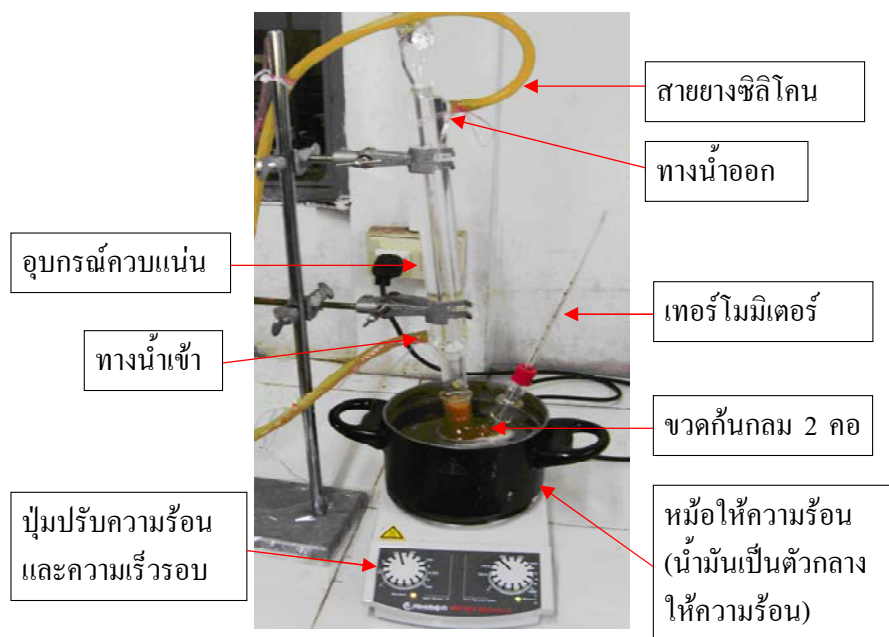
\* วิธีการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอลแสดงไว้ในภาคผนวก ก

## 2.2 การผลิตและการยืนยันองค์ประกอบของ DMC-biodiesel จากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว

### ขั้นตอนการทดลอง

ดำเนินปฏิกิริยาในขวดแก้วก้นกลม 2 คอ ขนาดปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ เทอร์โมมิเตอร์ คอนเดนเซอร์ แท่งแม่เหล็ก สายยางซิลิโคน ชุดขาดังข้างต้น โดยใช้เครื่องให้ความร้อนและกวนผสมและภาชนะสำหรับใส่น้ำมันพืชเพื่อเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนระหว่างทำปฏิกิริยา การจัดอุปกรณ์รีฟลักซ์ทั้งหมดแสดงดังภาพประกอบที่ 2-1 ชุดคอนเดนเซอร์มีน้ำหล่อเย็นไหลผ่านตลอดการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ไดเมทิลคาร์บอเนตที่ระเหยขึ้นไปควบแน่นกลับสู่ระบบตลอดการทำปฏิกิริยา เริ่มกระบวนการ โดยป้อนน้ำมันทอดใช้แล้ว (100 กรัม,

0.11 โมล) และไดเมทิลคาร์บอเนต (36.6 กรัม, 0.44 โมล) โดยมีของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ 5 % โดยน้ำหนักน้ำมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 75-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (Fabbri, et al., 2007) และมีการกวนผสมอย่างสม่ำเสมอด้วยแท่งแม่เหล็ก เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยวิธีการกรองแบบลดความดัน เพื่อแยกเอาตัวเร่งออกก่อนนำไประเหย หลังการกรองของผสมเสร็จสิ้น นำของผสมไประเหยไดเมทิลคาร์บอเนต ที่มากเกินพอด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดันที่ความดัน 70 เซนติเมตรปรอท และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิควบแน่นถูกควบคุมที่ 10 องศาเซลเซียส ได้ของผสมที่ปราศจากไดเมทิลคาร์บอเนต (ของผสมไม่ผ่านขั้นตอนการล้างด้วยน้ำ) นำของผสมที่ได้ยืนยันองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID เพื่อยืนยันว่าองค์ประกอบใน DMC-biodiesel คือ เมทิลเอสเทอร์ (FAME) กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (FAGC) กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต (GDC) และกลีเซอรอลคาร์บอเนต (GC) ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 2-1 ชุดการทดลองปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว

### 2.3 ศึกษาผลของสัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนตที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

การทดลองนี้ เป็นการศึกษาผลของสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนตที่ให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ดีที่สุด โดยมีโซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{NaOCH}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาผลของสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนตที่อัตราส่วน 1:2 ถึง 1:15 ตามลำดับ (กำหนดให้ศึกษาแต่ละการทดลองซ้ำมากกว่าหรือเท่ากับ 3 ครั้ง)

#### ขั้นตอนการทดลอง

ชั่งน้ำมันทอดใช้แล้วไคเมทิลคาร์บอเนตและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 5% ของ 1. ของแข็งโซเดียมเมทอกไซด์ 2. ของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ 30% ในเมทานอล) โดยปริมาณที่ใช้แสดงในตารางที่ 2-5 เริ่มด้วยการอุ่นน้ำมันทอดใช้แล้วให้ได้อุณหภูมิประมาณ 70-75 องศาเซลเซียส เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยา โดยนำโซเดียมเมทอกไซด์ที่กวนผสมกับไคเมทิลคาร์บอเนตที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วก้นกลม 2 ลอ ขนาดปริมาตร 250 มิลลิลิตร ซึ่งต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์ที่มีน้ำหล่อเย็นไหลผ่านตลอดการทำปฏิกิริยา ดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 75-80 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง (Fabbi, et al., 2007) และมีการกวนผสมอย่างสม่ำเสมอด้วยแท่งแม่เหล็ก เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดนำของผสมที่ได้กรองและกลั่นตามสภาวะการทดลองในกิจกรรมที่ 2.2 หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซล และวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (FAME) ไตรกลีเซอไรด์ (TG) ไดกลีเซอไรด์ (DG) โมโนกลีเซอไรด์ (MG) กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (FAGC) กลีเซอรอลไคคาร์บอเนต (GDC) และกลีเซอรอลคาร์บอเนต (GC) ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  และ GC-FID ตามลำดับ

ตารางที่ 2-5 ศึกษาผลกระทบของสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สัดส่วนเชิง โมลของ Oil : DMC	ปริมาณน้ำมันทอด ใช้แล้วที่ใช้	ปริมาณ DMC ที่ใช้	*ปริมาณ โซเดียม เมทอกไซด์
1:2	45.00 กรัม (0.05 mol)	9.00 กรัม (0.10 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)
1:3	45.00 กรัม (0.05 mol)	13.50 กรัม (0.15 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)
1:4	45.00 กรัม (0.05 mol)	18.00 กรัม (0.20 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)
1:6	45.00 กรัม (0.05 mol)	27.00 กรัม (0.30 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)
1:9	45.00 กรัม (0.05 mol)	40.50 กรัม (0.45 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)
1:12	45.00 กรัม (0.05 mol)	54.00 กรัม (0.60 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)
1:15	45.00 กรัม (0.05 mol)	67.50 กรัม (0.75 mol)	2.25 กรัม (0.04 mol)

กำหนด DMC คือ ไดเมทิลคาร์บอเนต

\*ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 1. โซเดียมเมทอกไซด์บริสุทธิ์ (ของแข็ง) 2. โซเดียมเมทอกไซด์ 30% ในเมทานอล (ของเหลว)

#### 2.4 ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

การทดลองนี้ เป็นการศึกษ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ดีที่สุด โดยศึกษาที่ปริมาณต่างๆ กันในช่วง 1-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน และทำปฏิกิริยาโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่ได้ผลดีที่สุดจากกิจกรรมที่ 2.3 (กำหนดให้ศึกษาแต่ละการทดลองซ้ำมากกว่าหรือเท่ากับ 3 ครั้ง)

ตารางที่ 2-6 ศึกษาผลกระทบของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้ว ต่อไดเมทิลคาร์บอเนต	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักน้ำมัน)
ได้จากกิจกรรมที่ 2.3	1 (0.45 กรัม)
	2 (0.90 กรัม)
	4 (1.80 กรัม)
	5 (2.25 กรัม)
	6 (2.70 กรัม)
	8 (3.60 กรัม)
	10 (4.50 กรัม)

#### ขั้นตอนการทดลอง

ซึ่งน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต ตามกิจกรรมที่ 2.3 โดยอุ่นน้ำมันให้ได้ อุณหภูมิประมาณ 70-75 องศาเซลเซียส เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ ก่อนทำปฏิกิริยา โดยการกวนผสมกับไดเมทิลคาร์บอเนตที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ ใน ปริมาณที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2-6 หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วก้น กลม 2 คอ ปริมาตร 250 มิลลิลิตรซึ่งต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์ที่มีน้ำหล่อเย็นไหลผ่านตลอดการทำ ปฏิกิริยา ดังภาพประกอบที่ 2-1 ดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 75-80 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาใน การทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และมีการกวนผสมอย่างสม่ำเสมอด้วยแท่งแม่เหล็ก เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดนำ ของผสมที่ได้กรองและกลั่นตามสภาวะการทดลองในกิจกรรมที่ 2.2 หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ สมบัติบางประการของน้ำมันไบโอดีเซล และวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์, ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน, กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต และกลีเซอรอลคาร์บอเนต ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  และGC-FID ตามลำดับ

## 2.5 ศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

การทดลองนี้ เป็นการศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาที่เวลาต่างๆ กัน ในช่วง 2-10 ชั่วโมง โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต และปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ที่ให้ผลดีที่สุดจากกิจกรรมที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ (กำหนดให้ศึกษาแต่ละการทดลองซ้ำมากกว่าหรือเท่ากับ 3 ครั้ง)

ตารางที่ 2-7 ศึกษาผลกระทบของระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนักน้ำมัน)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
ได้จากกิจกรรมที่ 2.3	ได้จากกิจกรรมที่ 2.4	2
		4
		6
		8
		10

### ขั้นตอนการทดลอง

ชั่งน้ำมันทอดใช้แล้วไดเมทิลคาร์บอเนต และปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ ตามกิจกรรมที่ 2.4 และ 2.5 โดยอุ่นน้ำมันให้ได้อุณหภูมิประมาณ 70-75 องศาเซลเซียส เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ก่อนการทำปฏิกิริยา โดยการกวนผสมกับไดเมทิลคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วก้นกลม 2 คอ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ซึ่งต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์ที่มีน้ำหล่อเย็นไหลผ่านตลอดการทำปฏิกิริยา ดังภาพประกอบที่ 2-1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 2-7 ดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 75-80 องศาเซลเซียส และมีการกวนผสมอย่างสม่ำเสมอด้วยแท่งแม่เหล็ก เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดนำของผสมที่ได้กรองและกลั่นตามสภาวะการทดลองในกิจกรรมที่ 2.2 หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซล และวิเคราะห์หาปริมาณปริมาณเมทิลเอสเทอร์, ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน, กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต และกลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  และ GC-FID ตามลำดับ



## 2.6 การวิเคราะห์สมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel

วิเคราะห์สมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel โดยตระหนักถึงความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ เช่นค่าความหนืดที่มากเกินไป จะส่งผลต่อพฤติกรรมการฉีดสเปรย์ของเชื้อเพลิง ค่าจุดวาบไฟที่ต่ำหรือสูงไป จะส่งผลให้การจุดระเบิดเชื้อเพลิงง่ายหรือยากเกินไป ดังนั้นงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์สมบัติเพียงบางประการที่ส่งผลต่อการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซลได้แก่

\*1. ค่าความหนาแน่น ที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส ด้วยพิคโนมิเตอร์ ด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D1298

\*2. ค่าความหนืด ด้วย Viscometer ตามมาตรฐาน ASTM D-445 (Viscometer No.100 P897 อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส Calibration Constant of the Viscometer เท่ากับ 0.01531 cSt/s

\*3. จุดวาบไฟ ด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D-93 โดยใช้ Pensky Martens Close Cup  
\*วิธีการวิเคราะห์โดยละเอียดแสดงในภาคผนวก ค.

## 2.7 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน

การคำนวณค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน มีเงินลงทุนเริ่มต้นและค่าใช้จ่าย แบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ดังนี้

### 1. ค่าใช้จ่ายคงที่ (Fixed Cost)

ก. ค่าเสื่อมราคา (Depreciation)

ข. อัตราดอกเบี้ยเงินฝากออมทรัพย์

ค. ภาษีและมูลค่าซาก (Tax and Salvage Value)

} ไม่นำมาคิด

### 2. ค่าใช้จ่ายผันแปร (Variable Cost) ประกอบด้วย

ก. ค่าต้นทุนวัตถุดิบได้แก่ น้ำมันทอดใช้แล้ว ไคเมทิลคาร์บอเนต โซเดียมเมทอกไซด์ 30 % ในเมทานอลและปริมาณน้ำหล่อเย็น

ข. ค่าพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ค. ค่าบำรุงรักษา (ค่าบำรุงรักษาวัสดุและอุปกรณ์) ประมาณได้ 1,000 บาทต่อปี

ง. \*ค่าแรงงานขั้นต่ำ 176 บาทต่อวัน

ที่มา: \*สำนักงานปลัดกระทรวงแรงงาน สำนักเศรษฐกิจการแรงงาน สำนักงานคณะกรรมการ  
ค่าจ้าง วันที่ 23 มีนาคม 2554

ดำเนินการคำนวณต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันระดับห้องปฏิบัติการ โดยไม่คิดต้นทุนในส่วนค่าใช้จ่ายคงที่

### 1. ต้นทุนด้านวัตถุดิบ

กำหนดให้ใช้วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลต่อ 1 กิโลกรัม มีต้นทุนดังแสดงในตารางที่ 2-8

ตารางที่ 2.8 แสดงราคาวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบและสารเคมี	ราคา (บาท/กิโลกรัม)
น้ำมันทอดใช้แล้ว*	16*
ไดเมทิลคาร์บอเนต	3,742
โซเดียมเมทอกไซด์ 30 % ในเมทานอล	92.31
ปริมาณน้ำหล่อเย็น**	0.021

ที่มา: \*สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมันมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ณ วันที่ 24 กุมภาพันธ์ 2554

ที่มา: \*\* (Suthamma, 2007)

### 2. ต้นทุนด้านพลังงาน

กำหนดให้แหล่งพลังงานทั้งหมดในกระบวนการผลิตมาจากไฟฟ้า ซึ่งใช้ราคาพลังงานตามแบบอัตราช่วงเวลาของการใช้ (Time of use rate, TOU) (การไฟฟ้าส่วนภูมิภาค, 2548) โดยแสดงอัตราค่าไฟดังแสดงในตารางที่ 2-9 และกำหนดให้ดำเนินปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงต่อการผลิต 1 หน่วย ค่าพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบเบทซ์คำนวณจากสมการที่ 2-2

$$\text{Cost} = W \times C \quad (2-2)$$

เมื่อ  $C$  = ค่าพลังงานไฟฟ้า (กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง)

$W$  = กำลังไฟฟ้า (กิโลวัตต์)

ตารางที่ 2-9 อัตราค่าไฟประเภทกิจการขนาดเล็ก ซึ่งมีความต้องการพลังงานไฟฟ้าเฉลี่ยในเวลา 15 นาทีสูงสุดต่ำกว่า 30 กิโลวัตต์ โดยต่อผ่านเครื่องไฟฟ้าเครื่องเดียว

อัตราการใช้พลังงานไฟฟ้า	ค่าพลังงานไฟฟ้า (กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง)
150 หน่วยแรก (หน่วยที่ 0-150)	1.80
250 หน่วยแรก (หน่วยที่ 151-400)	2.78
เกิน 400 หน่วยขึ้นไป (หน่วยที่ 401-เป็นต้นไป)	2.98

### บทที่ 3

#### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

##### 3.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิคการไทเตรท

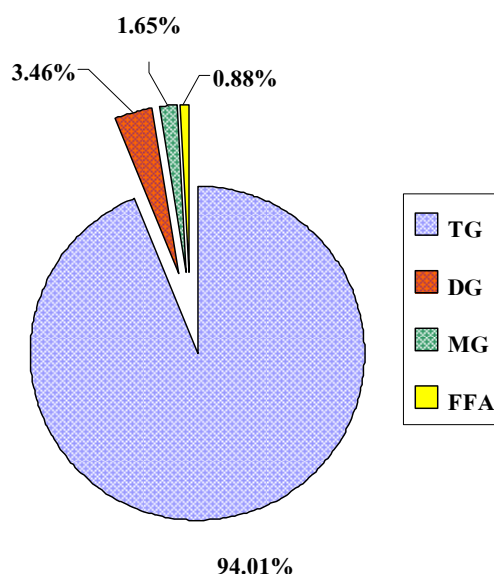
จากตารางที่ 3-1 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิคการไทเตรท พบปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว 0.55% โดยน้ำหนัก (ต้องการควบคุมปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นให้น้อยกว่า 1% โดยน้ำหนักน้ำมันน้ำมันทอดใช้แล้วตามกิจกรรมที่ □ เนื่องจากผลของกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำในน้ำมันทอดใช้แล้วจะส่งผลให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ (Ma, et al., 1998; Vicente, et al., 2006)

จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวให้ผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันทอดใช้แล้วก่อนทำปฏิกิริยาโดยเทคนิค TLC-FID พบว่าองค์ประกอบหลักในน้ำมันทอดใช้แล้วประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ 94.01% ไดกลีเซอไรด์ 3.46% โมโนกลีเซอไรด์ 1.65% และกรดไขมันอิสระ 0.88% โดยน้ำหนัก (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-1 ดังนั้นจากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้สามารถนำน้ำมันทอดใช้แล้วไปดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันได้โดยตรง

ตารางที่ 3-1 แสดงปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว

ครั้งที่	น้ำหนักน้ำมัน (g)	ปริมาณ NaOH (ml)	%FFA*
1	5.60	1.00	0.54
□	5.50	1.50	0.58
3	5.55	11.50	0.53
เฉลี่ย	5.55	1.00	0.55

กำหนด %FFA คือ %กรดไขมันอิสระ โดยน้ำหนักน้ำมัน



ภาพประกอบที่ 3-1 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยเทคนิค TLC-FID

### 3.2 ผลการยืนยันองค์ประกอบของ DMC-biodiesel จากกระบวนการทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต

ผลของปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันที่สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1: 4 โซเดียมเมทอกไซด์ 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว เวลาการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส (สถานะที่ใช้ดำเนินปฏิกิริยานี้อ้างอิงจากงานวิจัยของ Fabbri และคณะ (007) ที่ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสูงที่สุด) ยืนยันองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID ตามลำดับ เพื่อยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันขึ้นจริง

#### 3.2.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าเมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของ  $^1\text{H-NMR}$  ระหว่างสารมาตรฐานของไบโอดีเซล (ความเข้มข้น 7500 มิลลิกรัม/ลิตร) และ DMC-biodiesel ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-□ พบว่าสเปกตรัมของสารมาตรฐานของไบโอดีเซลปรากฏสัญญาณเมทิลโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์ที่  $\delta 3.65$  ส่วนใน DMC-biodiesel ปรากฏสัญญาณโปรตอนที่แยกจากกัน 3 พีค ของเมทิลโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์ที่

δ 3.63 เอทิลลินคาร์บอเนตโปรตอนของกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันที่ δ5.15 และเมทิลโปรตอนของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต ที่ δ3.76 สามารถสรุปองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ที่ปรากฏที่ค่าเคมีคัลซิฟต์ต่างๆ กันดังแสดงในตารางที่ 3-□

ตารางที่ 3-□ ตารางเปรียบเทียบค่าเคมีคัลซิฟต์ (δ) ขององค์ประกอบในสารมาตรฐานไบโอดีเซล (ความเข้มข้น 7500 มิลลิกรัม/ลิตร) และใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR และจากการทำนายการเรโซแนนซ์ของโปรตอนด้วยโปรแกรม ChemBioDraw

Peak	เคมีคัลซิฟต์ (δ, ppm)		
	Std. FAME	DMC-biodiesel	ChemBioDraw
เมทิลเอสเทอร์	3.65	3.63	3.65
FAGC	-	5.15	4.79
GDC	-	3.76	3.79

กำหนด            Std.FAME            คือ สารมาตรฐานไบโอดีเซล (ความเข้มข้น 7500 ppm)  
                          FAGC                            คือ กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน  
                          GDC                                    คือ กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต  
                          ChemBioDraw    คือการทำนายการเรโซแนนซ์ของโปรตอนด้วยโปรแกรม ChemBioDraw

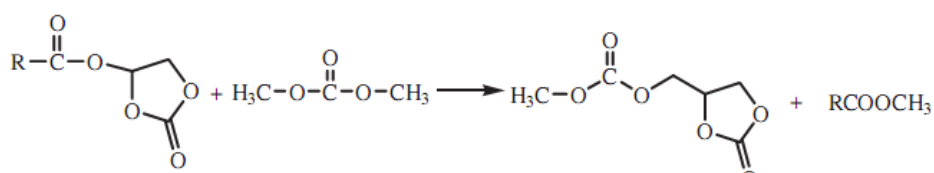
จากตารางที่ 3-□ สารมาตรฐานของไบโอดีเซลไม่ปรากฏสัญญาณเอทิลลินคาร์บอเนตโปรตอนที่ δ5.15 ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันและที่ δ3.76 ของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต เนื่องจากไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Conventional Process) นั้นได้ผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล (กลีเซอรอลถูกแยกออก) ทำให้สารมาตรฐานของไบโอดีเซลปรากฏสัญญาณของเมทิลโปรตอนเพียงพีคเดียว

สัญญาณเอทิลลินคาร์บอเนตโปรตอนของกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันที่ δ5.15 ปรากฏสัญญาณเป็นสามยอด (Triplet) ซึ่งเป็นไปในการทำงานเดียวกับสัญญาณของเมทิลลินคาร์บอเนตโปรตอนของกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันที่ δ 4.79 ด้วยการทำนายการเรโซแนนซ์ในสถานะที่ไม่มีตัวทำลายด้วยโปรแกรม ChemBioDraw แสดงตำแหน่งเมทิลลินคาร์บอเนตโปรตอนที่ให้สัญญาณดังภาพประกอบที่ ข-3 ค่าเคมีคัลซิฟต์ที่แตกต่างกัน เนื่องจากผล

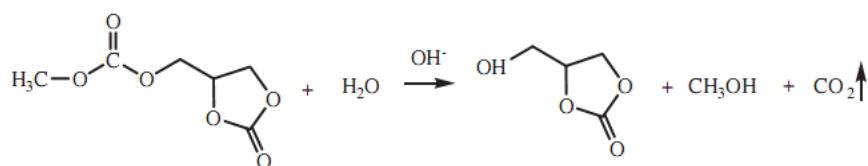
ของแรงแวนเดอร์วาลส์ ผลแอนไอโซทรอปิก สภาพขั้ว และพันธะไฮโดรเจน (พิมพ์จิต และ วัชรินทร์, [54])

สัญญาณเมทิลโปรตอนของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตที่  $\delta$  3.76 ใน DMC-biodiesel นั้นให้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบสัญญาณเมทิลโปรตอนของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตที่  $\delta$  3.70 (Rokicki, et al., [005]) และเป็นไปในทำนองเดียวกับสัญญาณของเมทิลโปรตอนของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตที่  $\delta$  3.79 ด้วยการทำนายการเรโซแนนซ์ในสถานะที่ไม่มีตัวทำละลายด้วยโปรแกรม ChemBioDraw แสดงตำแหน่งเมทิลโปรตอนที่ให้สัญญาณดังภาพประกอบที่ ข-4 จากผลการวิเคราะห์ DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สรุปว่าใน DMC-biodiesel มีองค์ประกอบหลักคือ เมทิลเอสเทอร์ กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันและกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต

จากการเปรียบเทียบสัญญาณเมทิลโปรตอนโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตที่  $\delta$  3.63 และ  $\delta$  3.76 ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3- $\square$  ยืนยันได้ว่าสัญญาณเมทิลโปรตอนทั้งสองเป็นของโมเลกุลเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลกระทบของโครงสร้างโมเลกุลที่มีสิ่งแวดล้อมต่างกันระหว่างโมเลกุล  $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{R}$  (เมทิลเอสเทอร์) และโมเลกุล  $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{OR}$  (กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต) เมื่อ R คือหมู่แอลคิลแสดงดังสมการที่ 3-1 สัญญาณเมทิลโปรตอนของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตจะเรโซแนนซ์ที่สนามต่ำลง (เคมีคัลชิฟท์สูงขึ้น) ด้วยผลการเหนี่ยวนำ (Inductive effect) คือถ้าโปรตอนมีพันธะกับอะตอมคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่หรืออะตอมที่ดึงอิเล็กตรอน เช่น F, Cl, Br, I, O หรือ N หมู่แทนที่หรืออะตอมเหล่านี้จะดึงอิเล็กตรอน โดยการเหนี่ยวนำเข้าหาตัวเองทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของโปรตอนนั้น ลดลงมีผลทำให้โปรตอนถูกกำบังน้อยลง จึงเรโซแนนซ์ที่สนามต่ำลง (พิมพ์จิต และ วัชรินทร์, [54])



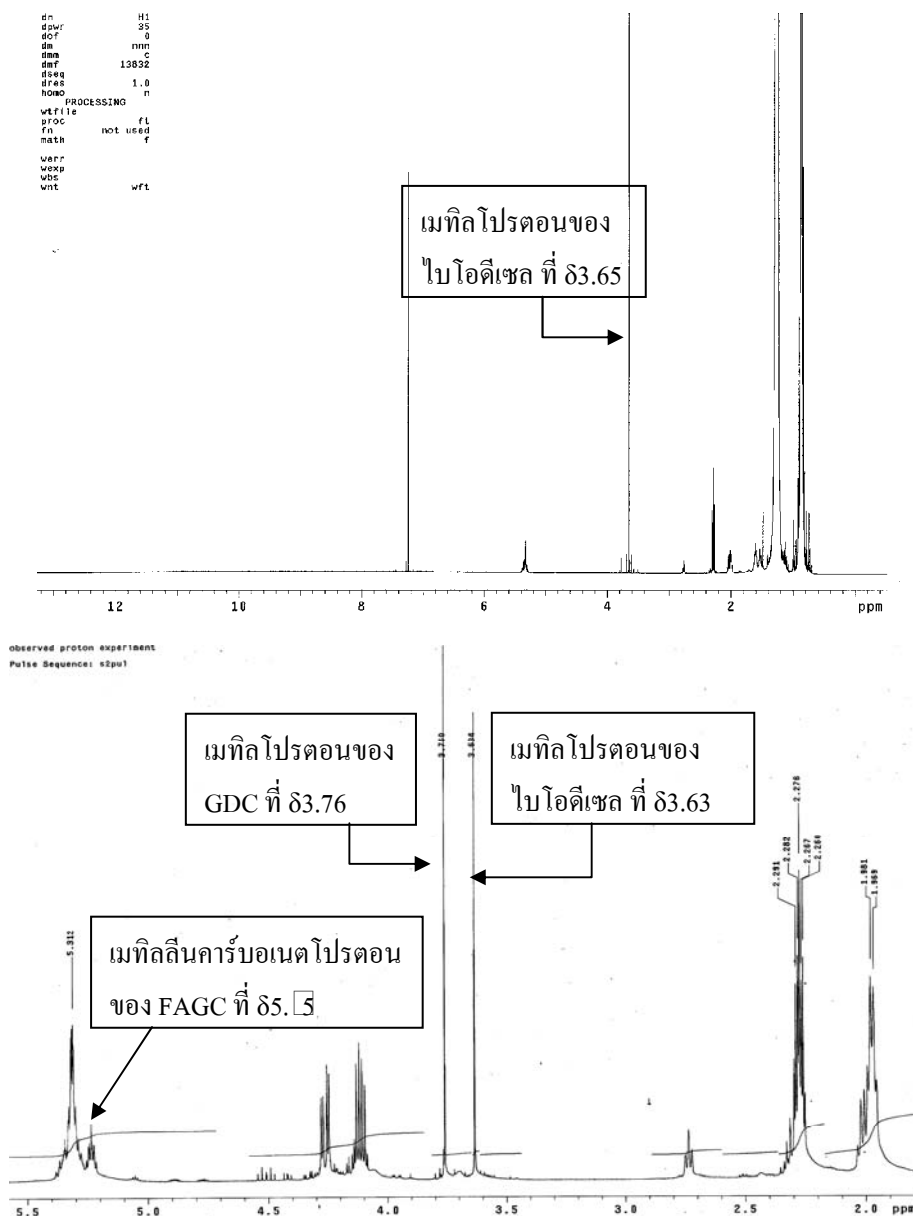
กลีเซอรอลคาร์บอเนต    ไดเมทิล คาร์บอเนต    กลีเซอรอล ไดคาร์บอเนต    เมทิลเอสเทอร์    3-1  
ของกรดไขมัน



กลีเซอรอลไดคาร์บอเนต

กลีเซอรอลคาร์บอเนต

3-□



ภาพประกอบที่ 3-□ แสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารมาตรฐานไบโอดีเซล (Mixed ME ความเข้มข้น 7500 □m) และ DMC-biodiesel ตามลำดับ



### 3.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel โดยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$

เทคนิค  $^{13}\text{C NMR}$  สามารถเกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ได้ แต่มีความไวต่ำกว่าโปรตอน ประมาณ 5,700 เท่า สัญญาณของ  $^{13}\text{C}$  จึงอ่อนมากเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณของโปรตอน (พิมพ์จิต และ วัชรินทร์, [54])

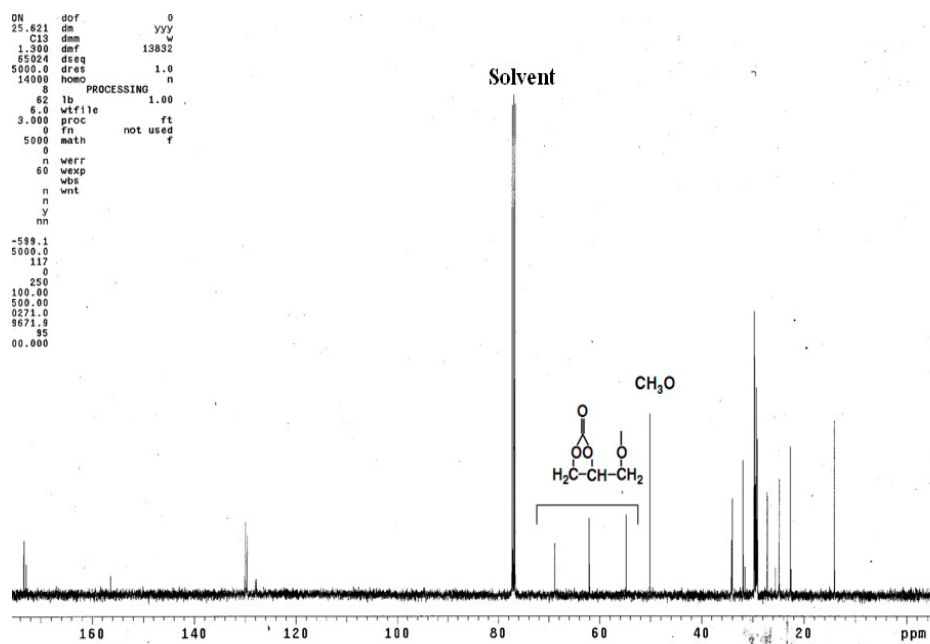
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เพื่อยืนยันองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ให้มีความน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น เนื่องจากองค์ประกอบหลักใน DMC-biodiesel คือ เมทิลเอสเทอร์ กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันและกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต ซึ่งองค์ประกอบหลักสองตัวหลังนั้นไม่มีสารมาตรฐานมาเปรียบเทียบว่าเป็นสารนั้นจริง จึงต้องมีการยืนยันโครงสร้างของทั้งสองด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  โดยจะนำผลการวิเคราะห์ของทั้งสองเทคนิค ( $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$ ) มาพิจารณาประกอบกัน

จากภาพประกอบที่ 3-3 แสดงสัญญาณคาร์บอนของเมทิลเอสเทอร์ ที่  $\delta 50.80$  และ สัญญาณคาร์บอนของวงแหวนคาร์บอเนต (กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน) สามพีคที่แยกจากกันที่  $\delta 54.81$ ,  $\delta 60.05$  และ  $\delta 68.83$  ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณคาร์บอนของน้ำมันทอดใช้แล้วดังภาพประกอบที่ 3-4 พบว่าไม่ปรากฏสัญญาณคาร์บอนของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-BioD จากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันถั่วเหลืองและไดเมทิลคาร์บอเนต (Fabbri, et al., [007]) และเป็นไปในทำนองเดียวกับสัญญาณคาร์บอนของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันด้วยการทำนายการเรโซแนนซ์ในสภาวะที่ไม่มีตัวทำละลายด้วยโปรแกรม ChemBioDraw แสดงตำแหน่งคาร์บอนที่ให้สัญญาณดังภาพประกอบที่ ข-8 และจากตารางที่ 3-3 สามารถสรุปสัญญาณคาร์บอนใน DMC-biodiesel ที่ปรากฏที่ค่าเคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันเปรียบเทียบกับงานของ Fabbri และคณะ ([007]) และโปรแกรม ChemBioDraw

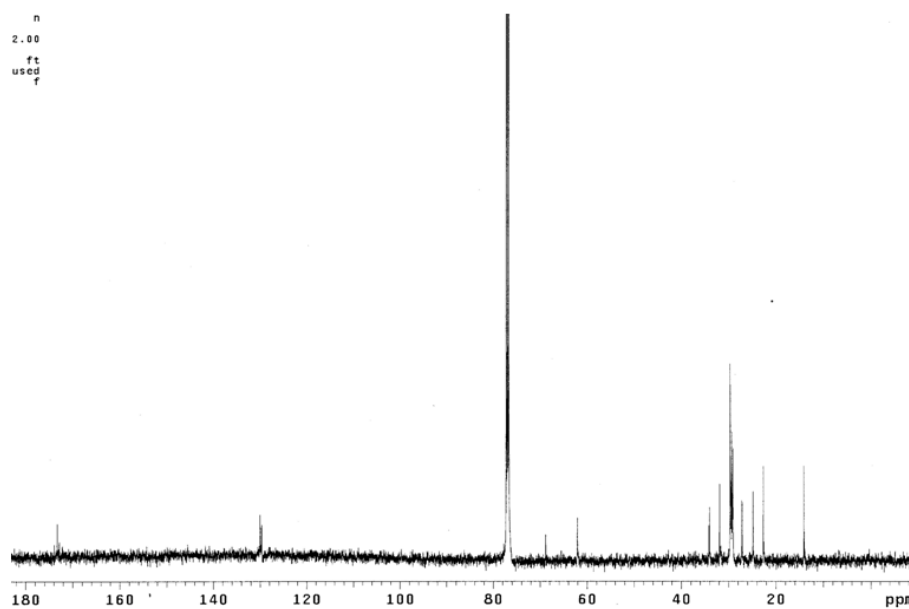
ตารางที่ 3-3 แสดงองค์ประกอบของพีคใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$

พีค	ค่าเคมีคัลชิฟต์ ( $\delta$ , ppm)		
	DMC biodiesel	Fabbri และคณะ ([007])	โปรแกรม ChemBioDraw
เมทิลเอสเทอร์	50.80	50.00	51.10
กลีเซอรอลคาร์บอเนต	54.81	63.00	60.50
ของกรดไขมัน (3 พีคที่แยกจากกัน)	60.05	66.10	68.40
	68.83	74.30	70.80

ที่มา: Fabbri และคณะ ([007])



ภาพประกอบที่ 3-3 แสดง  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของ DMC biodiesel



ภาพประกอบที่ 3-4 แสดง  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของน้ำมันทอดใช้แล้ว

### 3.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel โดยเทคนิค GC-FID

การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค GC-FID (วิเคราะห์เชิงคุณภาพ) ใช้สภาวะการวิเคราะห์แตกต่างจากการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิค GC-FID (วิเคราะห์เชิงปริมาณ) โดยแสดงสภาวะการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID ที่แตกต่างกันไว้ในภาคผนวก ข

การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค GC-FID (วิเคราะห์เชิงคุณภาพ) ตามสภาวะในภาคผนวก ข สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบทั้งหมดใน DMC-biodiesel ที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต (ไตรกลีเซอไรด์ (TG), ไดกลีเซอไรด์ (DG), โมโนกลีเซอไรด์ (MG), เมทิลเอสเทอร์ (FAME), กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (FAGC), กลีเซอรอลคาร์บอเนต(GC) และกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต (GDC)) ในการวิเคราะห์เพียงครั้งเดียว ซึ่งเป็นข้อดีที่เทคนิคก่อนหน้านี้ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

จากภาพประกอบที่ 3-5 และ 3-6 แสดงการเปรียบเทียบโครมาโตแกรมระหว่างโครมาโตแกรมของของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์และ DMC-biodiesel โดยโครมาโตแกรมของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ ( $C_{10}$ -  $C_{14}$ ) ที่มี methyl heptadecanoate ( $C_{17}$ ) เป็นสารมาตรฐานภายใน แสดงดังภาพประกอบที่ 3-5 แสดงพีคองค์ประกอบหลักในเมทิลเอสเทอร์โดยปรากฏที่ค่า Retention time ในช่วง 3.50- 14.00 นาที ( $C_{10}:0$  ที่ 3.63,  $C_{11}:0$  ที่ 5.11,  $C_{14}:0$  ที่ 6.65,  $C_{16}:0$  ที่ 7.98,  $C_{17}:0$  ที่ 8.59,  $C_{18}:0$  ที่ 9.18,  $C_{10}:1$  ที่ 10.18,  $C_{10}:0$  ที่ 10.55,  $C_{11}:1$  ที่ 11.83,  $C_{11}:0$  ที่ 11.83,  $C_{14}:1$  ที่ 13.53 และ  $C_{14}:0$  ที่ 13.81)

จากภาพประกอบที่ 3-6 แสดงโครมาโตแกรมของ DMC-biodiesel ปรากฏพีคที่ค่า Retention time ในช่วง 5.00 - 14.00 นาที ซึ่งเมื่อเทียบกับกับโครมาโตแกรมของสารมาตรฐาน พบว่าเป็นพีคองค์ประกอบหลัก ( $C_{11}$   $C_{14}$ ) ในเมทิลเอสเทอร์ และจากภาพประกอบที่ 3-6 ปรากฏพีคที่ค่า Retention time 15.60 และ 17.01 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับโครมาโตแกรมของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ไม่ปรากฏพีคที่ค่า Retention time นี้ คาดว่าเป็นพีคของกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักในไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองและไดเมทิลคาร์บอเนต (Fabbri, et al., 2007) และจากการวิเคราะห์องค์ประกอบในไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์มและไดเมทิลคาร์บอเนต (Zhang, et al., 2010)

อย่างไรก็ตามจากภาพประกอบที่ 3-6 ปรากฏพีคที่ค่า Retention time 3.46 และ 4.61 คาดว่าเป็นพีคของกลีเซอรอลคาร์บอเนต และกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต (Zhang, et al., 2010) และให้ผลที่

จากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวในหัวข้อ 3.□1, 3.□□ และ 3.□3 สามารถยืนยันองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID โดยสรุปองค์ประกอบที่พบดังแสดงในตารางที่ 3-5

ตารางที่ 3-5 แสดงองค์ประกอบที่พบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID

เทคนิค	องค์ประกอบใน DMC-biodiesel			
	FAME	FAGC	GDC	GC
$^1\text{H-NMR}$	พบ	พบ	พบ	ไม่พบ
$^{13}\text{C-NMR}$	พบ	พบ	ไม่พบ	ไม่พบ
GC-FID	พบ	พบ	พบ	พบ

กำหนด FAME คือ เมทิลเอสเทอร์

FAGC คือ กลิเซอรอลคาร์บอนेटของกรดไขมัน

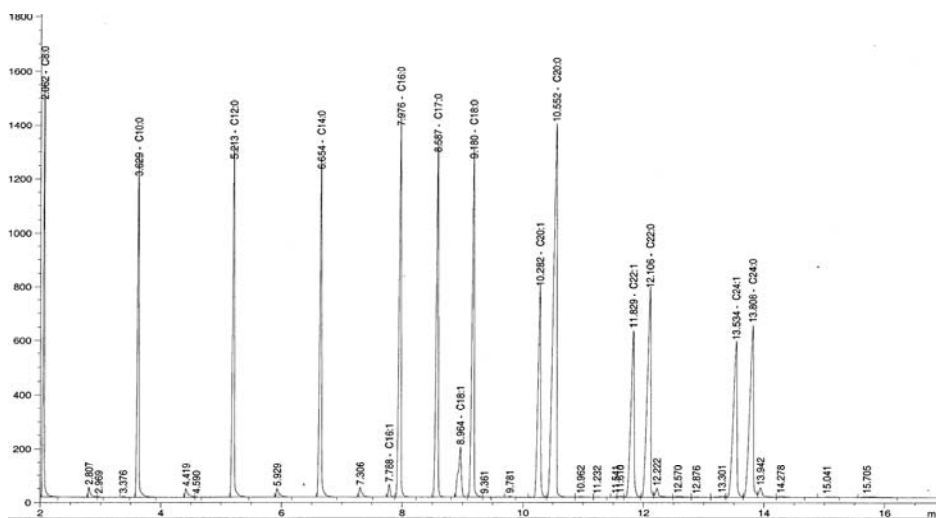
GDC คือ กลิเซอรอลไดคาร์บอนेट

GC คือ กลิเซอรอลคาร์บอนेट

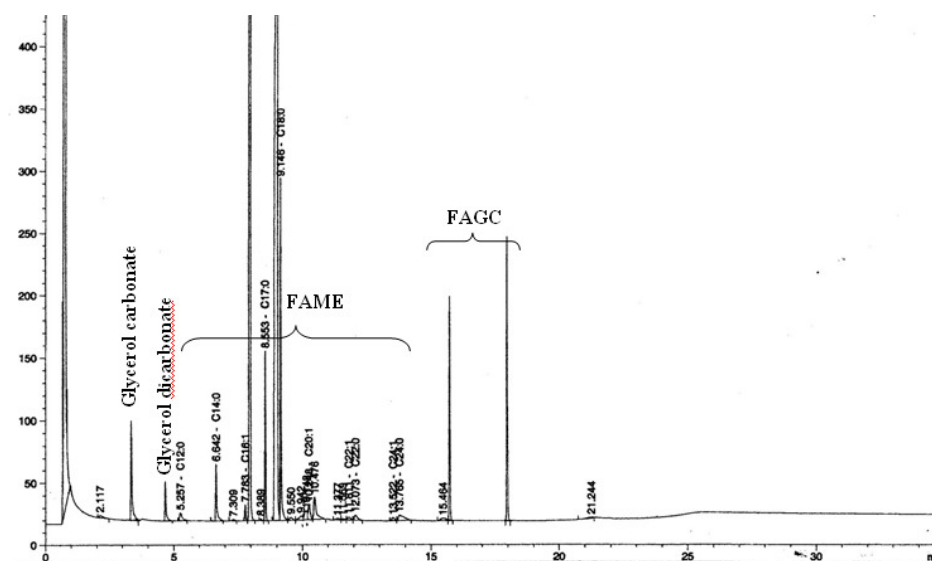
จากตารางที่ 3-5 พบว่าเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สามารถวิเคราะห์ DMC-biodiesel พบองค์ประกอบเป็น เมทิลเอสเทอร์ กลิเซอรอลคาร์บอนेटของกรดไขมันและกลิเซอรอลไดคาร์บอนेट แต่วิเคราะห์ไม่พบกลิเซอรอลคาร์บอนेट และจากการวิเคราะห์ DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  พบองค์ประกอบเป็น เมทิลเอสเทอร์ กลิเซอรอลคาร์บอนेटของกรดไขมัน ซึ่งทำให้การยืนยันผลจากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  น่าเชื่อถือมากขึ้น ส่วนการวิเคราะห์ DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค GC-FID พบองค์ประกอบเป็น เมทิลเอสเทอร์ กลิเซอรอลคาร์บอนेटของกรดไขมัน กลิเซอรอลไดคาร์บอนेटและกลิเซอรอลคาร์บอนेट ในความเป็นจริงเทคนิค GC-FID สามารถยืนยันองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ได้ทั้งหมด ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพหากมีสารมาตรฐานมาเปรียบเทียบ แต่เนื่องจากไม่มีสารมาตรฐานจึงได้เลือกเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID มาเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กัน เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือ

ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าสภาวะการทดลองด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันสามารถเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์และไม่มีกลิเซอรอลเป็นผลพลอยได้แต่ให้กลิเซอรอล

คาร์บอนेटของกรดไขมันเป็นพลอยได้ที่มีมูลค่าสูงแทน โดยกลีเซอรอลคาร์บอนेटของกรดไขมันสามารถทำปฏิกิริยากับไดเมทิลคาร์บอนेटที่มากเกินไปในปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรอลไดคาร์บอนेट โดยกลีเซอรอลไดคาร์บอนेटสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเป็นกลีเซอรอลคาร์บอนेट เป็นพลอยได้ที่มีราคาสูงกว่ากลีเซอรอล (Zhang. et al., [10]) แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ 3-1 และ 3-2 ดังนั้นปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันจึงถูกใช้เพื่อผลิตไบโอดีเซล โดยใช้สารเริ่มต้นเป็นน้ำมันทอดใช้แล้วและ DMC และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป



ภาพประกอบที่ 3-5 แสดงโครมาโตแกรมของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)



ภาพประกอบที่ 3-6 แสดงโครมาโตแกรมของ DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค GC-FID

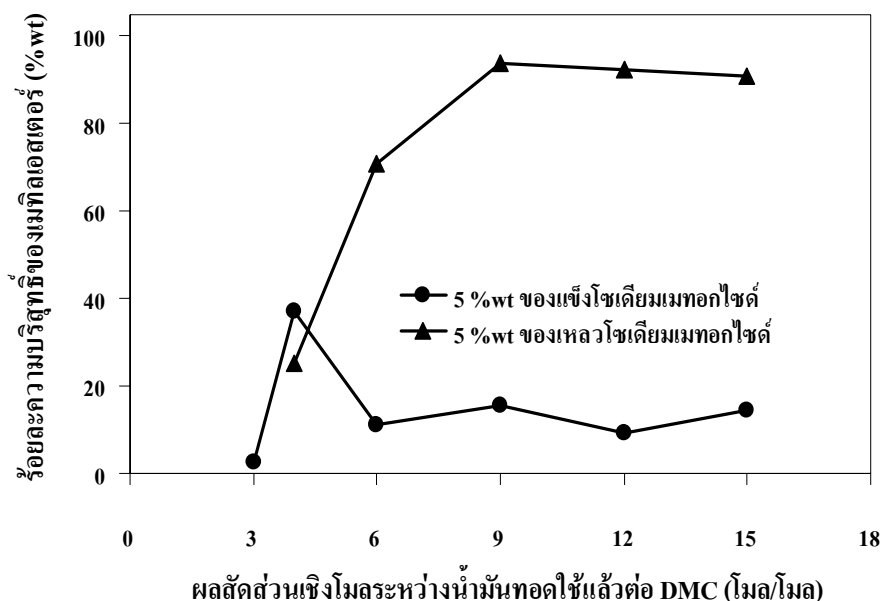
### 3.3 ผลสัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนตที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อไคเมทิลคาร์บอเนตเป็นผลกระทบที่สำคัญต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน ปฏิกิริยานี้ใช้น้ำมัน 1 โมล ทำปฏิกิริยากับไคเมทิลคาร์บอเนต □ โมล จะให้ผลิตภัณฑ์เป็น □ โมล และ 1 โมล ของเมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันแต่ปฏิกิริยาสามารถผันกลับได้ ดังนั้นจึงเติมไคเมทิลคาร์บอเนตให้มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มาก จากภาพประกอบที่ 3-7 พบว่าเมื่อสัดส่วนเชิงโมลเพิ่มขึ้นจาก 1:3 - 1:15 ทำให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากโมลไคเมทิลคาร์บอเนตที่มากขึ้น ส่งผลให้เกิดการชนกันระหว่างโมเลกุลน้ำมันและไคเมทิลคาร์บอเนตมากขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นและเร็วขึ้นด้วยตามหลักการทฤษฎีการชน (Zhang. et al., ๒010) แต่ถ้าเพิ่มสัดส่วนเชิงโมลมากเกินไปจะทำให้สิ้นเปลืองสารโดยใช้เหตุ หากลดสัดส่วนเชิงโมลจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าและเกิดไม่สมบูรณ์ อีกทั้งยังเป็นการเจือจางความเข้มข้นของระบบทำให้อัตราการชนกันระหว่างโมเลกุลน้ำมัน ไคเมทิลคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยา โซเดียมเมทอกไซด์ (Zhang. et al., ๒010) จากภาพประกอบที่ 3-7 แสดงผลเมื่อเพิ่มสัดส่วนเชิงโมลมากขึ้นจาก 1:9- 1:15 จะทำให้กราฟมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย

ผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง โซเดียมเมทอกไซด์ 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว พบว่าโซเดียมเมทอกไซด์จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดี (Inactive) โดยพบว่าให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ต่ำ (ร้อยละความบริสุทธิ์ที่สูงที่สุด คือ 36.99) อาจเนื่องมาจากโซเดียมเมทอกไซด์ เป็นโมเลกุลที่มีขั้ว โดยปกติสามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น เมทานอล แต่ในงานวิจัยใช้ตัวทำละลายเป็นไคเมทิลคาร์บอเนต ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ทำให้โซเดียมเมทอกไซด์ไม่ละลายในไคเมทิลคาร์บอเนต

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณกลีเซอรอลด้วยวิธีการไตเตรท (มอก.336 (๒3)) ในตัวอย่าง DMC-biodiesel เมื่อใช้ของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ไม่พบกลีเซอรอลใน DMC-biodiesel ซึ่งยืนยันได้ว่าไม่เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันร่วมในปฏิกิริยาการผลิต DMC-biodiesel ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน

ดังนั้นสัดส่วนเชิงโมลน้ำต่อทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนต ที่เหมาะสม คือ 1: 9 และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล) 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 6 ชั่วโมง จากสภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวสามารถให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด (93.89%)

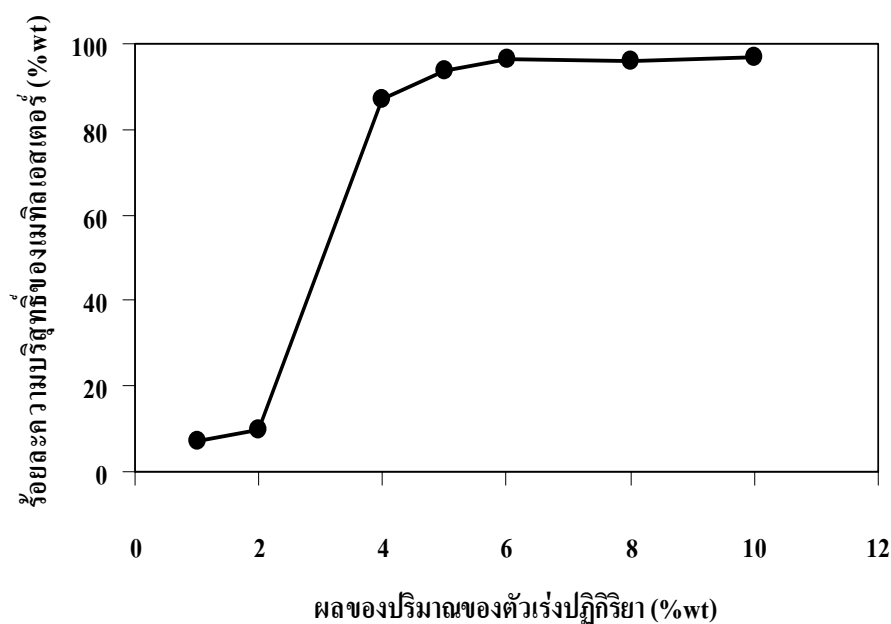


ภาพประกอบที่ 3-7 แสดงผลของสัดส่วนเชิง โมลน้ำมันต่อไดเมทิลคาร์บอเนต ที่แตกต่างกัน สภาวะ การทดลอง: เวลาทำการทดลอง 6 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักน้ำมัน โดยมี ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชนิดของแข็งและของเหลวของ โซเดียมเมทอกไซด์ (โซเดียมเมทอกไซด์ 30% ในเมทานอล) อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส

### 3.4 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

จากภาพประกอบที่ 3-8 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเทอร์ที่โซเดียมเมทอกไซด์ 1-10 % โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว พบว่าปริมาณตัวเร่งน้อย กว่า □ โดยน้ำหนักจะให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่า 10 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันโดยแตกตัวให้ basic sites และเข้าจับกับไดเมทิล- คาร์บอเนต เพื่อเร่งให้ ไดเมทิลคาร์บอเนตแตกตัวได้เมทอกไซด์ไอออน ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) และเมทอกไซด์ ไอออน เข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้เป็นไบโอดีเซล (Tundo and Selva, [10]; Zhang, et al., [10]) ดังนั้นปริมาณตัวเร่งที่น้อยจะเกิดเมทอกไซด์ไอออนน้อยและให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเทอร์น้อยตามไปด้วย แต่เมื่อปริมาณตัวเร่งเพิ่มขึ้นจาก □4 % โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้ แล้วปริมาณเมทิลเอสเทอร์กลับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ผลเนื่องจาก basic sites ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วและมากขึ้นด้วย (Zhang, et al., [10]) ส่งผลให้กราฟในช่วงนี้มีความ

ชั้นสูง ผลการศึกษาเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว เป็นต้นไป พบว่าปริมาณตัวเร่งที่เพิ่มขึ้น ไม่ส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นมากกว่านี้ได้อีก เนื่องจากปริมาณตัวเร่งมากพอสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต ดังนั้นการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จะส่งผลทำให้ระบบมีความหนืดมากขึ้น และทำให้การกวนผสมเป็นไปได้ยากและยากต่อการแยกตัวเร่งที่มากเกินไปออก เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง ดังนั้นเพื่อเลี่ยงปัญหาดังกล่าวและเป็นการลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยานี้ เป็น โซเดียมเมทอกไซด์ 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว



ภาพประกอบที่ 3-8 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์  
 สภาวะการทดลอง: สัตเชิง โมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต เป็น 1:9 เวลาการทดลอง 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส



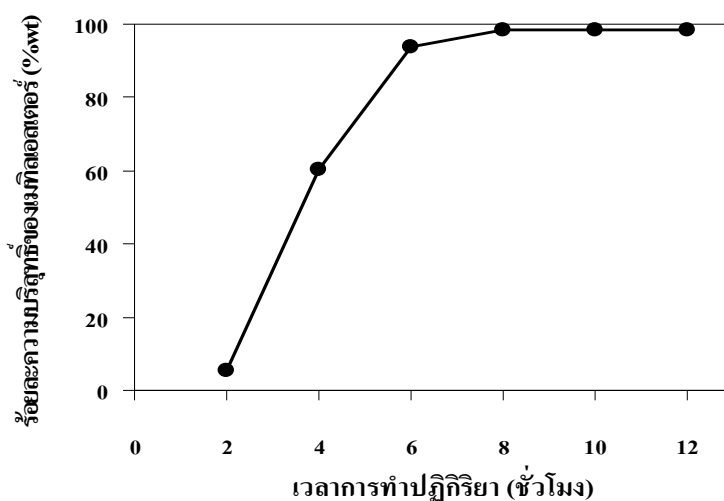
### 3.5 ผลระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

ขั้นตอนนี้ทำการศึกษาโดยใช้สภาวะที่เหมาะสม ซึ่งประกอบด้วยสัดส่วนเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ โดยได้สรุปผลไว้ในหัวข้อที่ 3.3 และ 3.3 และดังแสดงในตารางที่ 3-6

ตารางที่ 3-6 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของสัดส่วนเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา

สัดส่วนเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา
1:9 (จากกิจกรรมที่ 3.3)	5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว (จากกิจกรรมที่ 3.4)	75-80 องศาเซลเซียส (คงที่ตลอดการทดลอง)

จากภาพประกอบที่ 3-9 แสดงผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน ที่ช่วงเวลา  $\square$  1 ชั่วโมง พบว่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อใช้เวลาจาก  $\square$  6 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มเวลาการทำปฏิกิริยาจาก 6-1 ชั่วโมง พบว่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์มีค่ามากกว่า 93.00 และค่อนข้างคงที่ เพื่อเป็นการประหยัดพลังงานและลดต้นทุนการผลิต ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว คือ 8 ชั่วโมง ซึ่งให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง (98.50%)



ภาพประกอบที่ 3-9 แสดงผลของเวลาต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ สภาวะการทดลอง : สัดส่วนเชิงโมลน้ำมันต่อไดเมทิลคาร์บอเนต 1:9 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักน้ำมัน ทอดใช้แล้วอุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส

จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต พบว่า สามารถเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันทอดใช้แล้วเป็นเมทิลเอสเทอร์และผลพลอยได้ที่มีราคา สูงขึ้น (กลีเซอรอลคาร์บอเนต) โดยมีสภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในตารางที่ 3-7 จากผลการศึกษา แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการใช้ประโยชน์ของน้ำมันทอดใช้แล้วและสามารถลดการสะสมของ กลีเซอรอลในโรงงานอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่งด้วย

ตารางที่ 3-7 แสดงสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของ น้ำมันทอดใช้แล้วและไดเมทิลคาร์บอเนต

สัดส่วนเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาในการทำปฏิกิริยา	อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา
1:9 (จากกิจกรรมที่ 3.3)	5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว (จากกิจกรรมที่ 3.4)	8 ชั่วโมง (จากกิจกรรมที่ 3.5)	75-80 องศาเซลเซียส (คงที่ตลอดการทดลอง)

### 3.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel

การศึกษาสมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel เหตุผลเพื่อพิจารณาว่าสมบัติของ DMC-Biodiesel นั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเชื้อเพลิงได้หรือไม่ จากการศึกษาสมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel เปรียบเทียบกับ MeOH-Biodiesel ดังแสดงในตารางที่ 3-8 พบว่าค่าความหนืดของ DMC-Biodiesel สูงกว่า MeOH-Biodiesel และสูงกว่ามาตรฐานที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด สามารถอธิบายผลว่าความหนืดที่สูงกว่ามาตรฐาน เนื่องจากผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์-เมทิลเลชันเป็นของผสมระหว่าง DMC-Biodiesel และกลีเซอรอลคาร์บอนเนตของกรดไขมัน การมีกลีเซอรอลคาร์บอนเนตของกรดไขมัน ในของผสมนั้นทำให้ความหนืดสูง เพราะมวลโมเลกุลของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตของกรดไขมัน (80 Da) มีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับมวลโมเลกุลของ FAME ในของผสมนั้น ผลของความหนืดที่สูงเกินมาตรฐานจะส่งผลให้เมื่อนำ DMC-Biodiesel ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลจะทำให้ขั้นตอนการฉีดเชื้อเพลิงเพื่อจุดระเบิดนั้นทำได้ยากและทำให้เครื่องยนต์มีปัญหา อย่างไรก็ตามเพื่อแก้ปัญหานี้จึงมีการผสมน้ำมันดีเซลลงไปในอัตราส่วนที่เหมาะสม 10/80 โดยปริมาตร DMC Biodiesel / Petroleum diesel (Fabbri, et al., 2007) ซึ่งจะให้ค่าความหนืดหลังผสมมีค่าใกล้เคียงมาตรฐานข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 3-8 ส่วนสมบัติข้ออื่นนั้น (ความหนาแน่นและจุดวาบไฟ) พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับ MeOH Biodiesel และมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน

จากเหตุผลและข้อมูลดังกล่าวคาดหวังว่า DMC-Biodiesel ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยานี้จะสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนพลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียม

ตารางที่ 3-8 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel และ MeOH-Biodiesel

ลักษณะและคุณภาพ	DMC Biodiesel*	DMC Biodiesel <sup>a</sup>	MeOH Biodiesel <sup>b</sup>	กรมธุรกิจพลังงาน
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15°C, กก/ลบ.ม	878	887	881-889	ไม่ต่ำและไม่สูงกว่า 860-900
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C, เซนติสโตกส์	5.4	5.6	3.8-4.3	ไม่ต่ำและไม่สูงกว่า 3.5-5.0
จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส	170	160	117-179	ไม่ต่ำกว่า 100

\*DMC-Biodiesel ได้จากสภาวะการทดลองสัดส่วนเชิงโมลน้ำมันทอดใช้แล้วแล้ดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:9 ปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล) 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว เวลาการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส

ที่มา: DMC-Biodiesel <sup>a</sup> (Fabbri, et al., 2007); MeOH-Biodiesel <sup>b</sup> (Graboski MS et al., 1998)

ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (BS50)

### 3.7 ผลการประเมินต้นทุนการผลิต

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันดังแสดงในตารางที่ 3-7 ทำให้สามารถประเมินต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลระดับห้องปฏิบัติการจากน้ำมันทอดใช้แล้วปริมาณ 1 ลิตร โดยไม่คิดต้นทุนในส่วนค่าใช้จ่ายคงที่ดังกล่าวไว้ในบทที่ 4 หัวข้อที่ 4.7

จากตารางที่ 3-9 และภาพประกอบที่ 3-10 แสดงราคาในการผลิตไบโอดีเซลของทั้งสองกระบวนการส่วนใหญ่มาจากราคาวัตถุดิบหลัก อย่างไรก็ตามราคาในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน (353.8 บาท/ ลิตร) สูงกว่ากระบวนการผลิตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Conventional Process) (286บาท/ ลิตร) มาก เนื่องจากราคาไดเมทิลคาร์บอเนตที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับเมทานอล แต่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันให้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล คาร์บอเนตที่มีราคาสูง (ราคาขายจากบริษัทในต่างประเทศอยู่ในช่วง 50,000-80,000 บาทต่อกิโลกรัม ความบริสุทธิ์มากกว่า 93%โดยน้ำหนัก) (<http://www.citychemical.com>) ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันสามารถผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตและกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันคิดเป็นร้อยละเชิงมวลเท่ากับ 0.07, 0.40 และ 5.60 (Fabbri, et al., 2007) ทำให้คาดหวังว่าในอนาคตหากมีการพัฒนากระบวนการผลิตให้สามารถแยกกลีเซอรอลคาร์บอเนตมาใช้ประโยชน์ได้ จะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล

ตารางที่ 3-9 เปรียบเทียบค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลระหว่างกระบวนการผลิตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน

ค่าใช้จ่าย	ปฏิกิริยา ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน บาท/ ลิตร	ปฏิกิริยา ทรานส์เมทิลเลชัน บาท/ ลิตร
วัตถุดิบ		
- น้ำมัน	3.63	11.07
- แอลกอฮอล์	35.41 (Methanol)	331.55 (DMC)
- ตัวเร่งปฏิกิริยา	6.8 (KOH)	10.65 (NaOCH <sub>3</sub> )
รวมค่าใช้จ่ายทั้งหมด	47.86	353.28

\*สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน: สัดส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มและเมทานอลเป็น 1:6 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1% โดยน้ำหนักน้ำมัน เวลาการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส  
ที่มา: Darnoko and Cheryan (2000)

## บทที่ 4

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### สรุป

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไคเมทิลคาร์บอเนตโดยมีของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าการผลิตไบโอดีเซลแนวทางใหม่ที่สามารถลดการสะสมของกลีเซอรอลในโรงงานอุตสาหกรรมได้ โดยเริ่มปฏิกิริยาด้วยน้ำมันทอดใช้แล้วที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระประมาณ 0.55% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว ดังนั้นในการทดลองไม่ต้องเจือจางน้ำมันทอดใช้แล้วด้วยน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์สามารถนำน้ำมันทอดใช้แล้วไปทำปฏิกิริยาได้โดยตรง ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันโดยการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และ GC-FID ซึ่งสรุปผลว่าองค์ประกอบหลักใน DMC-Biodiesel เป็น เมทิลเอสเทอร์ (FAME), กลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมัน (FAGC), กลีเซอรอลคาร์บอเนต (GC) และกลีเซอรอลไคคาร์บอเนต (GDC) ตามลำดับ โดยกลีเซอรอลไคคาร์บอเนตเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลคาร์บอเนตของกรดไขมันกับไคเมทิลคาร์บอเนตและกลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอลไคคาร์บอเนต ส่วนร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์วิเคราะห์ด้วยวิธี Internal standard โดยมี Methyl heptadecanoate ( $\text{C}_{17}$ ) เป็นสารมาตรฐานภายใน สำหรับตัวแปรดำเนินการต่างๆ ที่ส่งผลกระทบต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนตปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา จากการทดลองสามารถสรุปสถานะที่เหมาะสมในการผลิต DMC-Biodiesel ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันทอดใช้แล้วและไคเมทิลคาร์บอเนตได้ดังนี้ สัดส่วนเชิงโมลน้ำต่อทอดใช้แล้วต่อไคเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:9 ปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล) 5% โดยน้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 75-80 องศาเซลเซียส จากสถานะที่เหมาะสมนี้สามารถให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ถึง 98.50

สำหรับการวิเคราะห์สมบัติบางประการของ DMC-Biodiesel ตามมาตรฐาน ASTM พบว่าค่าจุดวาบไฟ 172 องศาเซลเซียส และค่าความหนาแน่น 878 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร ณ อุณหภูมิ 15

องศาเซลเซียส นั้นผ่านมาตรฐานตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด แต่ความหนืดที่ 5.4 เซนติสโตกส์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสไม่ผ่านมาตรฐานตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด (มีค่าระหว่าง 3.5-5.0 เซนติสโตกส์ ตามมาตรฐาน ASTM D 445) ดังนั้นคาดหวังว่า DMC-Biodiesel ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยานี้จะสามารถช่วยลดการใช้เชื้อเพลิงจากพลังงานน้ำมันปิโตรเลียมได้ และผลการประเมินต้นทุน พบว่าต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันปริมาณ 1 ลิตร (ระดับห้องปฏิบัติการ) มีค่าใช้จ่ายในการผลิตประมาณ 2353 บาท/ลิตร สูงกว่ากระบวนการผลิตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งใช้ค่าใช้จ่ายเพียง 28 บาท/ลิตร (ไม่รวมค่าอุปกรณ์) เนื่องจากราคาต้นทุนของวัตถุดิบด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน (ไดเมทิลคาร์บอเนต) สูงกว่าราคาเมทานอลมาก ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันอาจไม่คุ้มค่าในการลงทุน หากจะให้การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยานี้มีความน่าสนใจมากขึ้น ต้องมีการแยกกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่เป็นผลพลอยได้มาใช้ประโยชน์

#### ข้อเสนอแนะ

1. ค่าความหนืดที่ไม่ผ่านมาตรฐานนั้นสามารถแก้ไขได้โดยการนำ DMC-Biodiesel ผสมกับ Petroleum diesel โดยศึกษาอัตราส่วนในการผสมที่เหมาะสมของ DMC-biodiesel / Petroleum diesel ที่อัตราส่วนต่างๆ เพื่อให้สามารถลดการใช้พลังงานจากปิโตรเลียมให้ได้มากที่สุด และควรศึกษาการเผาไหม้ของ DMC-Biodiesel ว่าส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากน้อยเพียงใด

2. เนื่องจากตัวเร่งที่ใช้แล้วเป็นของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ (30% ในเมทานอล) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว (Homogeneous) ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากตัวอย่างได้ยาก อีกทั้งยังมีราคาแพงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสทั่วไป เช่น NaOH หรือ KOH ดังนั้นควรจะศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมัน (อาจเป็นวัตถุดิบอื่นนอกจากน้ำมันทอดใช้แล้ว) โดยใช้ตัวเร่งที่มีราคาถูกกว่า เช่น NaOH หรือ KOH

3. หากต้องการผลิต DMC Biodiesel ให้คุ้มต่อการลงทุนในระดับอุตสาหกรรม ต้องมีการศึกษากระบวนการกลั่นแยกผลพลอยได้ที่มีราคาแพง (กลีเซอรอลคาร์บอเนต) ออกมาใช้ประโยชน์ให้ได้มากที่สุด

### บรรณานุกรม

- กรมธุรกิจพลังงาน. 2550 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. ๒๕๕๐. <http://elaw.doeb.go.th> (Accessed March 18, 2010)
- พิมพ์จิตร ตามพวรรณ และ วัชรินทร์ รุกขไชยศิริกุล. 2552. สเปกโทรสโกปีของสารอินทรีย์. พิมพ์ครั้งที่ 3. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Barnwal, B. K. and Sharma, M. □2005. □rospects of Biodiesel □roduction from Vegetable Oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 9(4): 363-378.
- Berchmans, H. J. and Hirata, S. 2008. Biodiesel □roduction from Crude *Jatropha Curcas L.* Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids. *Bioresource Technology*; 99(6): 1716-1721.
- Canakci, M. 2007. The □otential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks. *Bioresource Technology*; 98(1): 183-190.
- Darnoko, D. and Cheryan, M. 2000. Kinetics of □alm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *JAACS*; 77(12): 1263-1267.
- Dasari, M.A. 2007. Crude Glycerol □otential Described, *Feedstuffs*, 79(43): 1-3.
- Delledonne, D., Rivetti, F. and Romano, U. 2001. Developments in the □roduction and Application of Dimethyl Carbonate. *Applied Catalysis A: General*; 221(1-2): 241-251.
- Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy. 2009. Biodiesel. <http://www.dede.go.th/dede/index.php?id=595> (สืบค้นเมื่อ 23 มีนาคม 2554)



- Erhan, S. Z. 2005. Industrial Used of Vegetable Oils. First Edition. United States of America. AOCS PRESS.
- Fabbri, D., Bevoni, V., Notari, M. and Rivetti, F. 2007. Properties of a Potential Biofuel Obtained from Soybean Oil by Transmethylation with Dimethyl Carbonate. Fuel; 86: 690-697.
- Graboski, M. S. and McCormick, R. L. 1998. Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines. Prog Energy Combust Sci; 24:125-64.
- Ilham, Z. and Saka, S. 2009. Dimethyl carbonate as potential reactant in Non-Catalytic Biodiesel Production by Supercritical Method. Bioresource Technology; 100: 1793-1796.
- Ilham, Z. and Saka, S. 2010. Two-Step Supercritical Dimethyl Carbonate Method for Biodiesel Production from Jatropha Curcas Oil. Bioresource Technology; 101: 2735-2740.
- Krawczyk, T. 1996. Biodiesel. INFORM; 7(8): 801-822.
- Ma, F. and Hanna, M. A. 1999. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology; 70(1): 1-15.
- Ma, F., Clements, L. D. and Hanna, M. A. 1998. The Effect of Catalyst, Free Fatty Acids and Water on Transesterification of Beef Tallow. Industrial & Engineering Chemistry Research; 41(5): 1261-1264.
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F. 2007. Possible Methods for Biodiesel Production. Renewable and Sustainable Energy Reviews; 11(6): 1300-1311.
- Meng, X., Chen, G. and Wang, Y. 2008. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil via Alkali Catalyst and Its Engine Test. Fuel Processing Technology; 89(9): 851-857.

- Notari, M. and Rivetti, F. 2010. Use of Mixture of Esters of Fatty Acid as Fuel or Solvent. Patent No. Us 7,740,710 B2. to Polimeri Europa S.p.A.
- Han, A. N. and Han, T. M. 2008. Biodiesel Production from Waste Cooking Oils. Fuel; 87 (17-18): 3490-3496.
- Rokicki, G., Rakoczy, J., Barzuchowski, J. and Sobiecki, M. 2005. Hyperbranched Aliphatic Polyethers Obtained from Environmentally Benign Monomer: Glycerol Carbonate. Green Chem; 7: 529-539.
- Su, E.-Z., Zhang, M.-J., Zhang, J.-G., Gao, J.-F. and Wei, D.-Z. 2007. Lipase-Catalyzed Irreversible Transesterification of Vegetable Oils for Fatty Acid Methyl Esters Production with Dimethyl Carbonate as the Acyl Acceptor. Biochemical Engineering Journal; 36 (2): 167-173.
- Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzalez-Gomez, E. and Leahy J. J. 1999. The Effect of Steam Treating Waste Cooking Oil on the Yield of Methyl Ester. JAOCS; 79(2): 175-178.
- Suthamma, Y. and Chumnong S. 2007. A Study of Ethanol Production Cost for Gasoline Substitution in Thailand and Its Competitiveness. Thammasat Int J Sc Tech 12 (2007) 69–80.
- Tan, K. T., Lee, K. T. and Mohamed, A. R. 2010. Optimization of Supercritical Dimethyl Carbonate (SCDMC) Technology for the Production of Biodiesel and Value-Added Glycerol Carbonate. Fuel; 89 (12): 3833-3839.
- Tundo, J. 2002. The Chemistry of Dimethyl Carbonate. Accounts of Chemical Research; Vol.35, No. 9.
- Vicente, G., Martinez, M. and Aracil, C. 2006. A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain. Energy & Fuel; 20: 394-398.

- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., and Kates, M. 2003. Biodiesel Production from Waste Cooking oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis. *Bioresource Technology*; 90: 229-240.
- Zhang, L., Sheng, B., Xin, Z., Liu, Q. and Sun, S. 2010. Kinetics of Transesterification of Palm Oil and Dimethyl Carbonate for Biodiesel Production at the Catalysis of Heterogeneous Base Catalyst. *Bioresource Technology*; 101(21): 8144-8150.
- Zhang, L., Sun, S., Xin, Z., Sheng, B. and Liu, Q. 2010. Synthesis and Component Confirmation of Biodiesel from Palm Oil and Dimethyl Carbonate Catalyzed by Immobilized-Lipase in Solvent-Free System. *Fuel*; 89(12): 3960-3965.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. and Kates, M. 2003. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis. *Bioresource Technology*; 90(3): 229-240.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. and Kates, M. 2003. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. *Bioresource Technology*; 89(1): 1-16.

<http://edunews.eduzones.com> (Accessed March 20, 2011)

<http://www.thainews70.com> (Accessed March 20, 2011)

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

### วิธีการเตรียมสารละลายและตัวอย่างการคำนวณ

1. การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 0.1 นอร์มอล

หน่วยความเข้มข้นนอร์มอล (N) คือการใช้กรัมสมมูลในการคำนวณหาความเข้มข้นแทนกรัมสูตร (มวลโมเลกุล) เนื่องจากกรัมสมมูลของ NaOH คือ 40 กรัม เท่ากับมวลโมเลกุลของ NaOH ดังนั้น NaOH 0.01 M = 0.01 N เตรียมโดยชั่ง NaOH ปริมาณ 0.4 กรัม ละลายในน้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร เก็บสารละลาย NaOH ในขวดแก้ว

2. การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

$$\% \text{กรดไขมันอิสระ (FFA)} = \frac{\text{ปริมาณ NaOH (ml)} \times \text{ความเข้มข้น NaOH (N)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักน้ำมันทอดใช้แล้ว (กรัม)}} \quad (\text{ก-1})$$

ข้อมูลการไตเตรทหากรดไขมันอิสระครั้งที่ 1

$$V_{\text{NaOH}} \text{ ที่ใช้ในการไตเตรทน้ำมันทอดใช้แล้ว 5.60 กรัม} = 12.00 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\% \text{FFA} = \frac{12.00 \times 0.01 \times 25.6}{5.60} = 0.54\%$$

ข้อมูลการไตเตรทหากรดไขมันอิสระครั้งที่ 2

$$V_{\text{NaOH}} \text{ ที่ใช้ในการไตเตรทน้ำมันทอดใช้แล้ว 5.50 กรัม} = 12.50 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\% \text{FFA} = \frac{12.50 \times 0.01 \times 25.6}{5.50} = 0.58\%$$

ข้อมูลการไตเตรทหากรดไขมันอิสระครั้งที่ 3

$$V_{\text{NaOH}} \text{ ที่ใช้ในการไตเตรทน้ำมันทอดใช้แล้ว 5.55 กรัม} = 11.50 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\% \text{FFA} = \frac{11.50 \times 0.01 \times 25.6}{5.55} = 0.53\%$$

$$\text{ค่าเฉลี่ย \%FFA} = \frac{0.54 + 0.58 + 0.53}{3} = 0.55\%$$

ตารางที่ ก-1 ข้อมูลดิบการวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว

น้ำหนักน้ำมัน(g)	ปริมาณ NaOH (ml)	ความเข้มข้น NaOH	%FFA
5.60	12.00	0.01	0.54
5.50	12.50	0.01	0.58
5.55	11.50	0.01	0.53
			เฉลี่ย 0.55

### 3. การคำนวณหาปริมาณของสารที่ต้องใช้ในการทดลองปฏิบัติการทรานส์เมทิลเลชัน

#### 3.1 การคำนวณหาปริมาณของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต

เมื่อกำหนดให้

น้ำมันทอดใช้แล้ว	=	Used Frying Oil (UFO)
ไดเมทิลคาร์บอเนต	=	Dimethyl Carbonate (DMC)
โซเดียมเมทอกไซด์	=	$\text{NaOCH}_3$
มวลโมเลกุลของ DMC	=	90 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของน้ำมันทอดใช้แล้ว	=	900 กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ $\text{NaOCH}_3$	=	54 กรัมต่อโมล

#### (1) การคำนวณสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต

##### ตัวอย่างการคำนวณ

เมื่อสัดส่วนเป็น 1:15 โมลต่อโมล คิดเป็นกรัมได้  $(1 \times 900) : (15 \times 90)$  กรัมต่อกรัม

หรือ 1:1.5 กรัมต่อกรัม

ในการทดลองใช้น้ำมัน 45 กรัม  $\therefore$  ใช้ DMC  $1.5 \times 45 = 67.50$  กรัม

เมื่อสัดส่วนเป็น 1:12 โมลต่อโมล คิดเป็นกรัมได้  $(1 \times 900) : (12 \times 90)$  กรัมต่อกรัม

หรือ 1:1.2 กรัมต่อกรัม

ในการทดลองใช้น้ำมัน 45 กรัม  $\therefore$  ใช้ DMC  $1.2 \times 45 = 54.00$  กรัม

ที่สัดส่วนอื่นๆ สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกันนี้ดังแสดงไว้ในตาราง ก-2

ตารางที่ ก-2 แสดงการคำนวณปริมาณของน้ำมันทอดใช้แล้วต่อ DMC ที่ใช้ในการทดลอง

สัดส่วนเชิงโมล โมล/โมล	สัดส่วนเชิงน้ำหนัก กรัม/กรัม	น้ำหนัก UFO กรัม	น้ำหนัก DMC กรัม
1:2	45 : 0.2×45	45.00	9.00
1:3	45 : 0.3×45	45.00	13.50
1:4	45 : 0.4×45	45.00	18.00
1:6	45 : 0.6×45	45.00	27.00
1:9	45 : 0.9×45	45.00	40.50
1:12	45 : 1.2×45	45.00	54.00
1:15	45 : 1.5×45	45.00	67.50

(2) การคำนวณหาปริมาณตัวเร่งโซเดียมเมทอกไซด์

การทดลองใช้ปริมาณตัวเร่งที่แตกต่างกันในช่วง 1-10 % โดยน้ำหนักน้ำมัน โดยตัวเร่งมีทั้งของแข็งโซเดียมเมทอกไซด์ และของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ 30% ในเมทานอล

**ตัวอย่างการคำนวณ**

ในกรณีเป็นของแข็งโซเดียมเมทอกไซด์

-5% โซเดียมเมทอกไซด์

น้ำมันทอดใช้แล้ว 100 กรัม ใช้โซเดียมเมทอกไซด์ 5 กรัม

น้ำมันทอดใช้แล้ว 45 กรัม ใช้โซเดียมเมทอกไซด์  $\frac{5 \times 45}{100} = 2.25$  กรัม

-10% โซเดียมเมทอกไซด์

น้ำมันทอดใช้แล้ว 100 กรัม ใช้โซเดียมเมทอกไซด์ 10 กรัม

น้ำมันทอดใช้แล้ว 45 กรัม ใช้โซเดียมเมทอกไซด์  $\frac{10 \times 45}{100} = 4.50$  กรัม

ในกรณีเป็นของเหลวโซเดียมเมทอกไซด์ 30% ในเมทานอล

-5% โซเดียมเมทอกไซด์

มีโซเดียมเมทอกไซด์ 30 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม

มีโซเดียมเมทอกไซด์ 2.25 กรัม ในสารละลาย  $\frac{100 \times 2.25}{30} = 7.50$  กรัม

∴ ชั่งสารละลาย 7.5 กรัม มี โซเดียมเมทอกไซด์ 2.25 กรัม

-10% โซเดียมเมทอกไซด์

มีโซเดียมเมทอกไซด์ 30 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม

มีโซเดียมเมทอกไซด์ 4.50 กรัม ในสารละลาย  $\frac{100 \times 4.50}{30} = 15.00$  กรัม

∴ ชั่งสารละลาย 15.00 กรัม มีโซเดียมเมทอกไซด์ 4.50 กรัม

ที่ปริมาณอื่นๆ สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกันนี้ดังแสดงไว้ในตาราง ก-3

ตาราง ก-3 แสดงการคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักน้ำมัน)	ปริมาณของแข็ง NaOCH <sub>3</sub> (กรัม)	ปริมาณของเหลว NaOCH <sub>3</sub> 30% ในเมทานอล (กรัม)
1	$\frac{1 \times 45}{100} = 0.45$	$\frac{100 \times 0.45}{30} = 1.50$
2	$\frac{2 \times 45}{100} = 0.90$	$\frac{100 \times 0.90}{30} = 3.00$
4	$\frac{4 \times 45}{100} = 1.80$	$\frac{100 \times 1.80}{30} = 6.00$
5	$\frac{5 \times 45}{100} = 2.25$	$\frac{100 \times 2.25}{30} = 7.50$
6	$\frac{6 \times 45}{100} = 2.75$	$\frac{100 \times 2.75}{30} = 9.17$
8	$\frac{5 \times 45}{100} = 3.60$	$\frac{100 \times 3.60}{30} = 12.00$
10	$\frac{10 \times 45}{100} = 4.50$	$\frac{100 \times 4.50}{30} = 15.00$

\*ในกรณีต้องการลดปริมาณน้ำมันและไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถคำนวณปริมาณตัวเร่งที่ลดลงได้  
ด้วยการคำนวณที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยการคำนวณขึ้นกับปริมาณน้ำมันที่ใช้



## ภาคผนวก ข

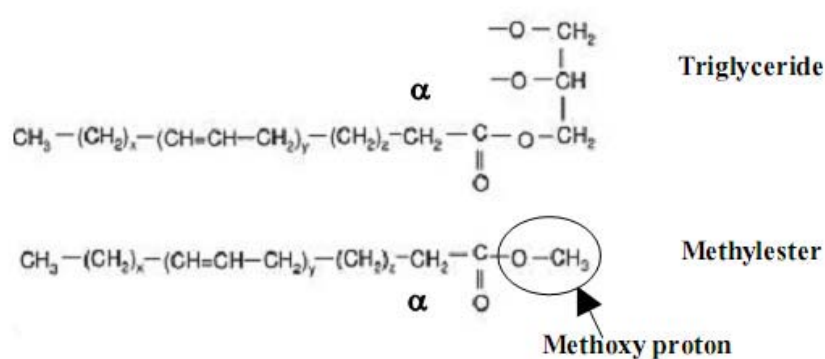
## วิธีการวิเคราะห์ $^1\text{H}$ และ $^{13}\text{C}$ Nuclear Magnetic Resonance และ Gas chromatography (GC-FID)

### 1. การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

เทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาร้อยละผลได้ (%yield) ของเมทิลเอสเทอร์ (Fatty acid methyl ester) ในไบโอดีเซลเพื่อสังเกตว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลมีในปริมาณที่ผ่านมาตรฐานจนสามารถจะวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID โดยไม่ส่งผลกระทบต่อเครื่อง GC-FID และใช้วิเคราะห์ห้องค์ประกอบไบโอดีเซลในเชิงคุณภาพได้อีกด้วย

ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันระหว่างน้ำมันทอดใช้แล้วต่อไดเมทิลคาร์บอเนต สามารถคำนวณร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์โดยนำค่าอินทิเกรชันของเมทอกซีโปรตอน ( $-\text{OCH}_3$ ) ในโมเลกุลเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันและนำค่าอินทิเกรชันของแอลฟาคาร์บอนิลเมทิลีนโปรตอน ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) ซึ่งมีทั้งในเมทิลเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ แสดงตำแหน่งดังภาพประกอบที่ ข-1 มาคำนวณตามสมการที่ ข-1

$$\% \text{yield} = 100 \left[ \frac{2 \left( \text{Integration value} - \text{OCH}_3 \right)}{3 \left( \text{Integration value} - \text{CH}_2 \right)} \right] \quad \text{ข-1}$$



ภาพประกอบที่ ข-1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างระหว่างเมทิลเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์

การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ทั้งหมดในงานวิจัยนี้  
วิเคราะห์โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยมีสถานะในการวิเคราะห์  
ดังแสดงในภาพประกอบที่ข-2



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110  
Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University  
Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-003T ฉบับที่ 6 บังคับใช้ 20/10/53

เลขที่ 0290/54 หน้า 1/1

#### รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า: นายพิชณะ แสงศรี  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ: 0244/54

วันที่รับตัวอย่าง: 25 มกราคม 2554

วันที่ขอใช้บริการฯ: 25 มกราคม 2554

ผู้ทดสอบ: นางรุสนี กุลวิจิตร

วันที่ทำการทดสอบ: 28 มกราคม 2554

วิธีการทดสอบ: In house method refer to WI-RES-NMR-001 และ REF-RES-NMR-023

เครื่องมือทดสอบ: Fourier Transform NMR Spectrometer 500 MHz, Model UNITY INOVA, Varian

เทคนิคการทดสอบ:  $^1\text{H}$  observed experiment


สถานะการทดสอบ: ชนิดของ probe: ID      ตัวทำละลาย :  $\text{CDCl}_3$

รายละเอียดตัวอย่าง: ไบโอดีเซล      จำนวน: : 5 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
1	1% NaOMe (I) (119)	6.95
2	2% NaOMe (I) (119)	9.60
3	4% NaOMe (I) (119)	90.50
4	6% NaOMe (I) (119)	96.62
5	8% NaOMe (I) (119)	96.15

แสดงดังสเปกตรัมที่แนบและอ้างถึงไครกทอรี: 0244\_54phitchaya

  
(นายเวียงชัย จงศิริคุณกุล)

ผู้ช่วยหัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

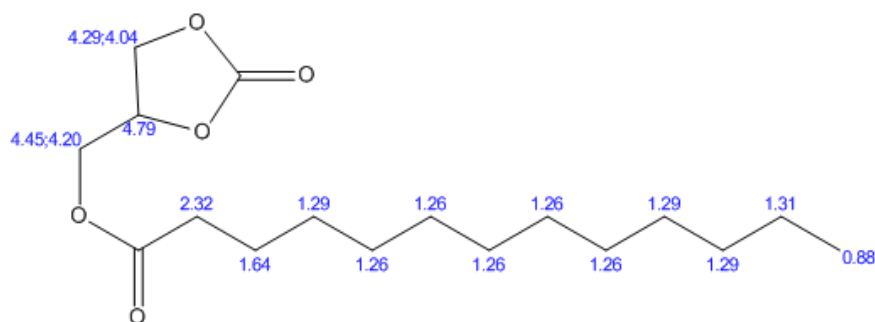
๗ มกราคม 2554

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพื่อบางส่วน  
ยกเว้นที่ทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

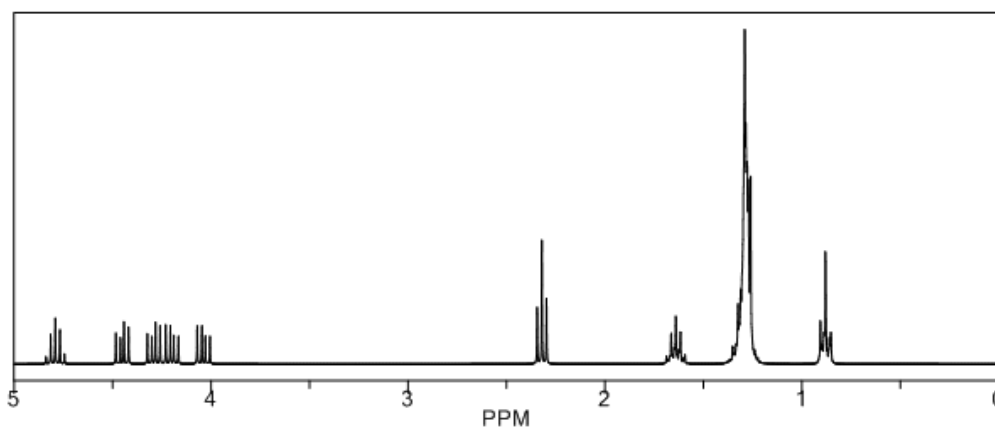
ภาพประกอบที่ ข-2 แสดงสภาวะการทดสอบหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใน DMC-biodiesel ด้วย  
เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

จากภาพประกอบที่ ข-3, ข-4 และ ข-5 คือการใช้โปรแกรม ChemBioDraw เพื่อแสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของ FAGC, GDC และ GC (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง) เป็นการประมาณค่าโดยใช้ข้อมูลจากหนังสือเรียน “สเปกโทรสโกปีของสารอินทรีย์” คณะวิทยาศาสตร์ ในหัวข้อนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ข้อมูลดังกล่าวจะนำไปวิเคราะห์พร้อมกับผลจากการวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการประกอบในDMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

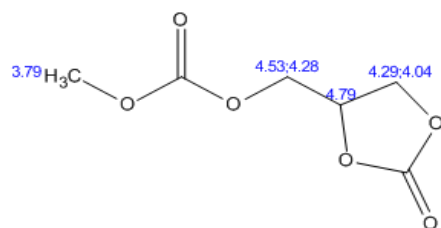
### ChemNMR $^1\text{H}$ Estimation



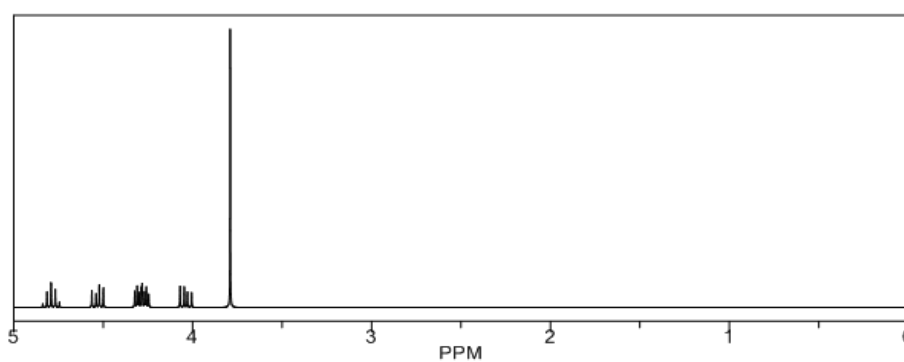
Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



ภาพประกอบที่ ข-3 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของ FAGC โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)  
ที่มา: โปรแกรม ChemBioDraw คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

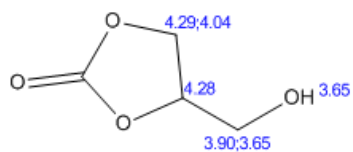
ChemNMR  $^1\text{H}$  Estimation

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**

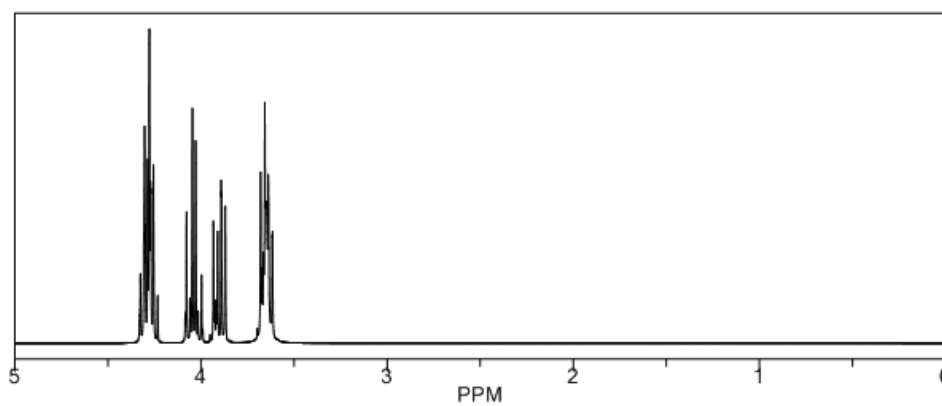


ภาพประกอบที่ ข-4 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของ กลีเซอรอล ไดคาร์บอเนต (GDC) โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของ ตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)

ที่มา: โปรแกรม ChemBioDraw คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ChemNMR  $^1\text{H}$  Estimation

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



ภาพประกอบที่ ข-5 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของ กลีเซอรอล คาร์บอเนต (GC) โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)

ที่มา: โปรแกรม ChemBioDraw คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## 2. การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C}$ -NMR

การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$ -NMR ทั้งหมดในงานวิจัยนี้ วิเคราะห์โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยมีสถานะในการวิเคราะห์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ ข-6



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
 ชั้น 1 อาคารบริหารการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อําเภหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110  
 Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University  
 Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6984-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-003T ฉบับที่ 6 บังคับใช้ 20/10/53

เลขที่ 0727/54 หน้า 1/1

### รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า: นายพิชญา แสงศรี  
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ: 0719/54

วันที่รับตัวอย่าง: 8 มีนาคม 2554

วันที่ขอใช้บริการฯ: 8 มีนาคม 2554

ผู้ทดสอบ: นางรุสนี กุลวิจิตร และ นายวิรัตน์ รอดเกลี้ยง

วันที่ทำการทดสอบ: 10 มีนาคม 2554

วิธีการทดสอบ: In house method refer to WI-RES-NMR-001

เครื่องมือทดสอบ: Fourier Transform NMR Spectrometer 500 MHz, Model UNITY INOVA, Varian

เทคนิคการทดสอบ:  $^{13}\text{C}$  observed experiment

สถานะการทดสอบ: ชนิดของ probe: ID ตัวทำละลาย :  $\text{CDCl}_3$

รายละเอียดตัวอย่าง: ไบโอดีเซล จำนวน: : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง
1	119 10% (s)

แสดงถึงสเปกตรัมที่แนบและอ้างถึงในเรกทอรี: 0719\_54pichaya

(นางรุสนี กุลวิจิตร)

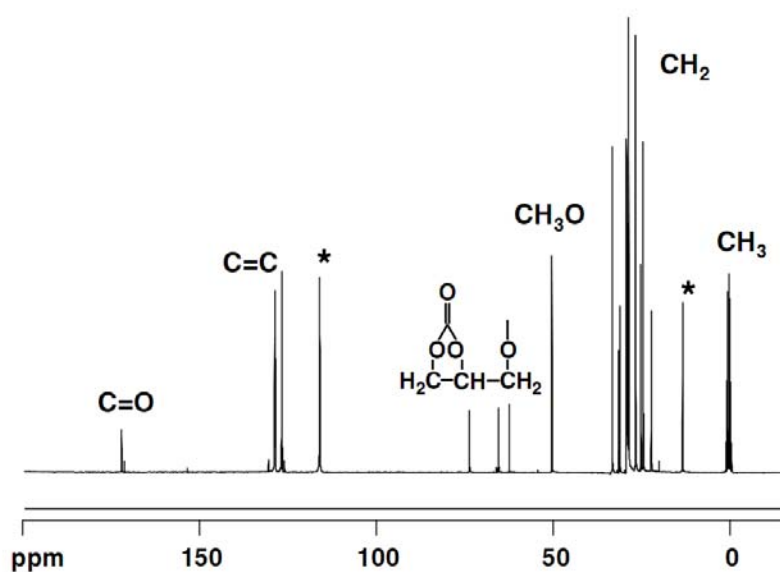
หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์

15 มีนาคม 2554

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำซ้ำบนห้องนางสาว  
 สกวันทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

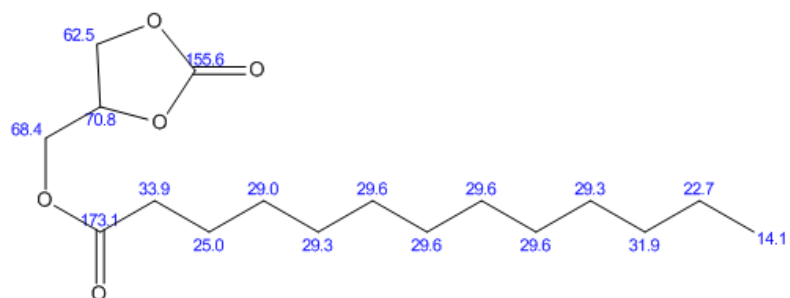
ภาพประกอบที่ ข-6 แสดงสถานะการทดสอบหาองค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$ -NMR

จากภาพประกอบที่ ข-8 และ ข-9 คือการใช้โปรแกรม ChemBioDraw เพื่อแสดงตำแหน่งคาร์บอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของ FAGC และ GDC (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง) เป็นการประมาณค่าโดยใช้ข้อมูลจากหนังสือเรียน “สเปกโทรสโกปีของสารอินทรีย์” คณะวิทยาศาสตร์ ในหัวข้อนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ข้อมูลดังกล่าวจะนำไปวิเคราะห์ร่วมกับผลจากการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบในDMC-biodiesel ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$ -NMR

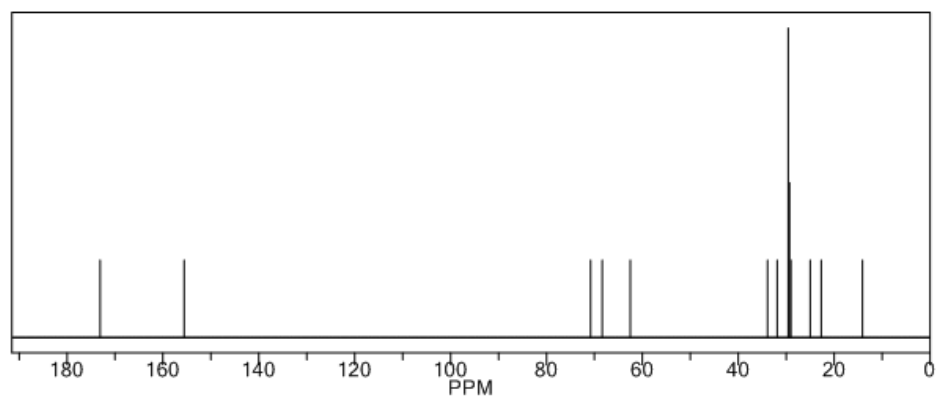


ภาพประกอบที่ ข-7 แสดง  $^{13}\text{C}$  สเปกตรัม ของ DMC-BioD ที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและไดเมทิลคาร์บอนेट

ที่มา: (Fabbri. et al, 2007)

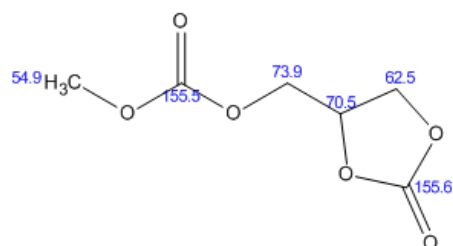
ChemNMR  $^{13}\text{C}$  Estimation

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**

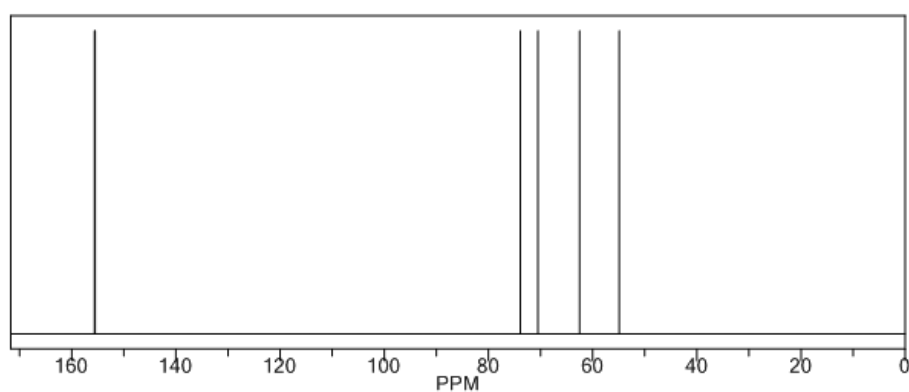


ภาพประกอบที่ ข-8 แสดงตำแหน่งคาร์บอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลชิฟต์ต่างๆ กันของ FAGC โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง) ที่มา: โปรแกรม ChemBioDraw คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ChemNMR  $^{13}\text{C}$  Estimation

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



ภาพประกอบที่ ข-9 แสดงตำแหน่งคาร์บอนที่ปรากฏสัญญาณที่เคมีคัลลิต์ต่างๆ กันของ GDC โดยใช้โปรแกรม ChemBioDraw ทำนายสัญญาณ (ไม่มีผลของตัวทำละลายมาเกี่ยวข้อง)  
ที่มา: โปรแกรม ChemBioDraw คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ตารางที่ ข-1 แสดงเคมีคัลลิตี้ของโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนพันธะเดี่ยว (H ในหมู่ CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> และ CH)

CH <sub>3</sub>	$\delta$	CH <sub>2</sub>	$\delta$	CH	$\delta$
CH <sub>3</sub> -C	0.9	C-CH <sub>2</sub> -C	1.4	C-CH-C	1.5
CH <sub>3</sub> -C-C=C	1.1	C-CH <sub>2</sub> -C-C=C	1.7		
CH <sub>3</sub> -C-O	1.3	C-CH <sub>2</sub> -C-O	1.9	C-CH-C-O	2.0
CH <sub>3</sub> -C=C	1.6	C-CH <sub>2</sub> -C=C	2.3		
CH <sub>3</sub> -Ar	2.3	C-CH <sub>2</sub> -Ar	2.7	C-CH-Ar	3.0
CH <sub>3</sub> -C(=O)-R	2.2	C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-R	2.4	C-CH-C(=O)-R	2.7
CH <sub>3</sub> -C(=O)-Ar	2.6			C-CH-C(=O)-Ar	3.3
CH <sub>3</sub> -C(=O)-OR	2.0	C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-OR	2.2		
CH <sub>3</sub> -C(=O)-OAr	2.4				
CH <sub>3</sub> -C(=O)-NR	2.0	C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-NR	2.2		
CH <sub>3</sub> -O-R	3.3	C-CH <sub>2</sub> -O-R	3.4	C-CH-O-R	3.7
		C-CH <sub>2</sub> -O-H	3.6	C-CH-O-H	3.9
CH <sub>3</sub> -O-C=C	3.8				
CH <sub>3</sub> -O-Ar	3.8	C-CH <sub>2</sub> -O-Ar	4.3		
CH <sub>3</sub> -O-C(=O)-R	3.7	C-CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-R	4.1	C-CH-O-C(=O)-R	4.8
CH <sub>3</sub> -N	2.3	C-CH <sub>2</sub> -N	2.5	C-CH-N	2.8
CH <sub>3</sub> -N <sup>+</sup>	3.3				
CH <sub>3</sub> -N-Ar	3.0				
CH <sub>3</sub> -S	2.1	C-CH <sub>2</sub> -S	2.4	C-CH-S	3.2
		C-CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	4.4	C-CH-NO <sub>2</sub>	4.7
CH <sub>3</sub> -C-NO <sub>2</sub>	1.6	C-CH <sub>2</sub> -C-NO <sub>2</sub>	2.1		
CH <sub>3</sub> -C=C-C(=O)-	2.0	C-CH <sub>2</sub> -C=C-C(=O)-	2.4		
C=C(CH <sub>3</sub> )-C(=O)-	1.8	C=C(CH <sub>2</sub> )-C(=O)-	2.4		
CH <sub>3</sub> -F	4.26				
CH <sub>3</sub> -Cl	3.02	C-CH <sub>2</sub> -Cl	3.6		
CH <sub>3</sub> -Br	2.65	C-CH <sub>2</sub> -Br	3.5	C-CH-Br	4.3
CH <sub>3</sub> -I	2.16	C-CH <sub>2</sub> -I	3.2	C-CH-I	4.3
		C-CH <sub>2</sub> -C≡N	2.3	C-CH-C≡N	2.7
CH <sub>3</sub> -N-C(=O)-R	2.9			C-CH-N-C(=O)-R	4.1

ที่มา: หนังสือเรียน “สเปกโทรสโกปีของสารอินทรีย์” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ เขียนโดย พิมพ์จิตร และ วชรินทร์ พิมพ์ครั้งที่ 3 (2542)

### 3. การวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel ด้วยเทคนิค GC-FID

ในงานวิจัยนี้ เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย GC-FID ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและปริมาณโดยจะวิเคราะห์องค์ประกอบของสารทั้งใน DMC-biodiesel คือ ไตรกลีเซอไรด์ (TG), ไดกลีเซอไรด์ (DG), โมโนกลีเซอไรด์ (MG), เมทิลเอสเทอร์ (FAGC), กลีเซอรอล คาร์บอนเนตของกรดไขมัน (FAGC), กลีเซอรอล คาร์บอนเนต (GC) และ กลีเซอรอล ไดคาร์บอนเนต (GDC) ตามลำดับ โดย DMC-biodiesel ที่นำมาวิเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เมทิลชันของน้ำมันทอดใช้แล้ว และไดเมทิลคาร์บอนเนตสถานะการทดลองดังแสดงในหัวข้อที่ 2.2

#### 3.1 สถานะการทดลองของแก๊สโครมาโตกราฟี ยี่ห้อ Agilent รุ่น HP 7890A

การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี โดยมีคอลัมน์เป็น Select™ Biodiesel ความยาวของคอลัมน์ 10 เมตร×320 ไมโครเมตร (I.D.) ×0.1 ไมโครเมตร (ความหนาของชั้นฟิล์ม)

สถานะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

ปริมาณสารตัวอย่าง: 1 ไมโครลิตร

อุณหภูมิของ Injector: 290°C (แก๊สตัวพา (N<sub>2</sub>) 2 มิลลิลิตร/นาที ที่อุณหภูมิ 20 °C)

อุณหภูมิของ Detector: 300°C (make up gas 30 มิลลิลิตร/นาที)

อุณหภูมิของ Oven: อุณหภูมิเริ่มต้น 210°C คงที่ไว้เป็นเวลา 12 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วย อัตรา 20°C / นาที จนถึง 250°C และคงที่ไว้เป็นเวลา 8 นาที

Split ratio: 50:1

#### 3.2 สถานะการทดลองของแก๊สโครมาโตกราฟี ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6890

เนื่องจากองค์ประกอบใน DMC-biodiesel บางตัวมีจุดเดือดสูงกว่าอุณหภูมิของคอลัมน์ Select™ Biodiesel ซึ่งคอลัมน์นี้สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุดคือ 270 องศาเซลเซียส ดังนั้นการวิเคราะห์องค์ประกอบใน DMC-biodiesel จะต้องใช้แก๊สโครมาโตกราฟีที่มีคอลัมน์เป็น DB-5HT ความยาวของคอลัมน์ 15 เมตร×0.32 ไมโครเมตร (I.D.) ×1 ไมโครเมตร (ความหนาของชั้นฟิล์ม) ซึ่งคอลัมน์นี้สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุดคือ 400 องศาเซลเซียส ทำให้องค์ประกอบทุกตัวใน DMC-biodiesel สามารถกลายเป็นไอและปรากฏออกมาในโครมาโตแกรมครบทุกตัวภายในการวิเคราะห์ครั้งเดียว

สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

ปริมาณสารตัวอย่าง: 1 ไมโครลิตร

อุณหภูมิของ Injector: 100°C (แก๊สตัวพา (H<sub>2</sub>) 3 มิลลิลิตร/นาที ที่อุณหภูมิ 20 °C)

อุณหภูมิของ Detector: 380°C (make up gas 40 มิลลิลิตร/นาที)

อุณหภูมิของ Oven: อุณหภูมิเริ่มต้น 180°C คงที่ไว้เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วย อัตรา 7°C / นาที จนถึง 230°C จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วย อัตรา 10°C / นาที จนถึง 370°C และคงที่ไว้เป็นเวลา 5 นาที

Split ratio: 50:1

### วิธีการเตรียมตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล

ซึ่งตัวอย่างไบโอดีเซล 0.05 กรัมในขวด vial. ขนาด 1 มิลลิลิตร เติมสารละลายมาตรฐาน n-heptadecanoate. (1 กรัมใน 100 มิลลิลิตร n-heptane)

### การคำนวณร้อยละความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล

ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์จะแสดงเป็นสัดส่วนในรูปของปริมาณร้อยละ ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ ข-2

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad \text{ข-2}$$

$\sum A$  = พื้นที่ใต้กราฟทั้งหมดที่วิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (C<sub>14:0</sub> ถึง C<sub>24:1</sub>)

$A_{EI}$  = พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานเมทิลเฮปตะเดคคาโนเอต (C<sub>17</sub>)

$C_{EI}$  = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลเฮปตะเดคคาโนเอต (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)

$V_{EI}$  = ปริมาตรของสารละลายเมทิลเฮปตะเดคคาโนเอต (มิลลิลิตร)

$m$  = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (มิลลิกรัม)

## ภาคผนวก ก

### วิธีวิเคราะห์สมบัติด้านเชื้อเพลิงของน้ำมันไบโอดีเซล

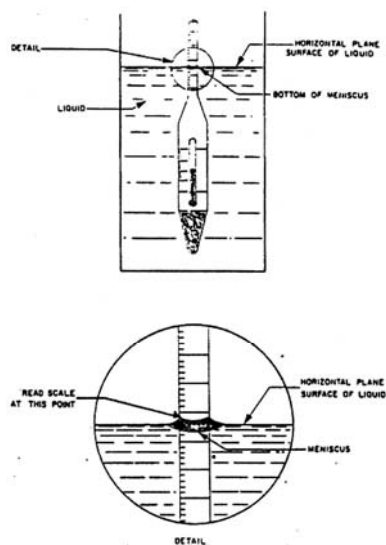
1. การวิเคราะห์หาความหนาแน่นโดยวิธี Hydrometer (Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API )

#### อุปกรณ์

1. Hydrometer ต้องได้ตามมาตรฐาน ASTM
2. เทอร์โมมิเตอร์ต้องได้ตามมาตรฐาน ASTM
3. กระจกบอกตวงเส้นผ่าศูนย์กลางภายในอย่างน้อย 25 มิลลิเมตร ต้องใหญ่กว่าเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกของ Hydrometer ที่ใช้ และมีความสูงพอเหมาะให้ Hydrometer ลอยในตัวอย่าง โดยมีระยะห่างระหว่างกันของ Hydrometer และกระจกบอกตวง อย่างน้อย 25 มิลลิเมตร
4. อ่างควบคุมอุณหภูมิ

#### วิธีวิเคราะห์

1. ปรับอุณหภูมิของตัวอย่าง กระจกบอกตวง และเทอร์โมมิเตอร์ ให้มีอุณหภูมิเท่ากัน
2. เทตัวอย่างลงในกระจกบอกตวงที่สะอาดและแห้งสนิท ถ้ามีฟองที่ผิว ให้ใช้กระดาษกรองและที่ผิวให้ฟองอากาศหมดไป
3. วางกระจกบอกตวงในแนวตั้ง ต้องไม่มีกระแสลม และไม่สั่นสะเทือน อุณหภูมิห้องต้องไม่เปลี่ยนแปลงตลอดการทดลอง
4. ค่อยๆ วาง Hydrometer ลงในตัวอย่าง พร้อมกับคนตัวอย่างด้วยเทอร์โมมิเตอร์ บันทึกอุณหภูมิ แล้วเอาเทอร์โมมิเตอร์ออก
5. กด Hydrometer ลงในตัวอย่างประมาณสองสเกล แล้วปล่อยทันที ก้านของ Hydrometer ที่อยู่เหนือของเหลวจะต้องแห้ง และ Hydrometer จะต้องนิ่ง และลอยอย่างอิสระ ไม่สัมผัสกับกระจกบอกตวง
6. อ่านค่าความหนาแน่นจาก Hydrometer



ภาพประกอบที่ ค-1 แสดงการอ่านค่าความหนาแน่นจาก Hydrometer สำหรับตัวอย่างที่บดแสง

## 2. การวิเคราะห์หาความหนืดโดยใช้ Viscometer (ASTM-D455)

### วิธีวิเคราะห์

1. เติมตัวอย่างน้ำมันลงไปใน viscometer ภาพประกอบที่ ค-2
2. ใช้จุกยางอุดตัวอย่างน้ำมันที่ตำแหน่งหลอดเล็กๆ จนผิวน้ำมันที่ดูคขึ้นมาอยู่เหนือขีดบน (ขีด E ดังภาพ) จากนั้นปล่อยของไหลให้ไหลลงไปโดยดึงจุกยางออก
3. จับเวลาเมื่อของไหลไหลภายใต้แรงโน้มถ่วงโลกผ่านขีด E และหยุดจับเวลาจนกระทั่งของไหลไหลผ่านขีดล่าง F ในเครื่องวัดความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส
4. คำนวณหาค่า Kinematics viscosity ได้จากสมการ ค-1

$$V = ct \quad (\text{ค-1})$$

โดยที่

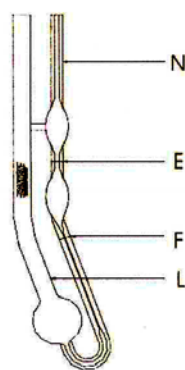
$V$  = Kinematic viscosity (cSt)

$C$  = ค่าคงที่จากการทำมาตรฐานของเครื่อง (cSt/s) ดังตารางที่ ค-1

$t$  = เวลาที่ใช้ในการไหล (วินาที)

ตารางที่ ค-1 แสดงค่าคงที่การคำนวณความหนืด

Size No.	Approximate Const, cSt/s	Kinematic viscosity Range, cSt	Inside Diameter of Tube (R; mm)	Inside Diameter of Tube (N, E, and P; mm)	Bulb Volume; ml ( $\pm 5\%$ )	
					D	C
25	0.002	0.5-2	0.30	2.6-3.0	3.1	1.6
50	0.004	0.8-4	0.44	2.6-3.0	3.1	3.1
75	0.008	1.6-8	0.54	2.6-3.2	3.1	3.1
100	0.015	3-15	0.63	2.8-3.6	D	C
150	0.035	7-35	0.78	2.8-3.6	3.1	3.1
200	0.1	20-100	1.01	2.8-3.6	3.1	3.1
300	0.25	50-250	1.27	2.8-3.6	3.1	3.1
350	0.5	100-500	1.52	3.0-3.8	3.1	3.1
400	1.2	240-1200	1.92	3.0-3.8	3.1	3.1
450	2.5	500-2500	2.35	3.5-4.2	3.1	3.1
500	8	1600-8000	3.20	3.7-4.2	3.1	3.1
600	20	4000-20000	4.20	4.4-5.0	4.3	3.1



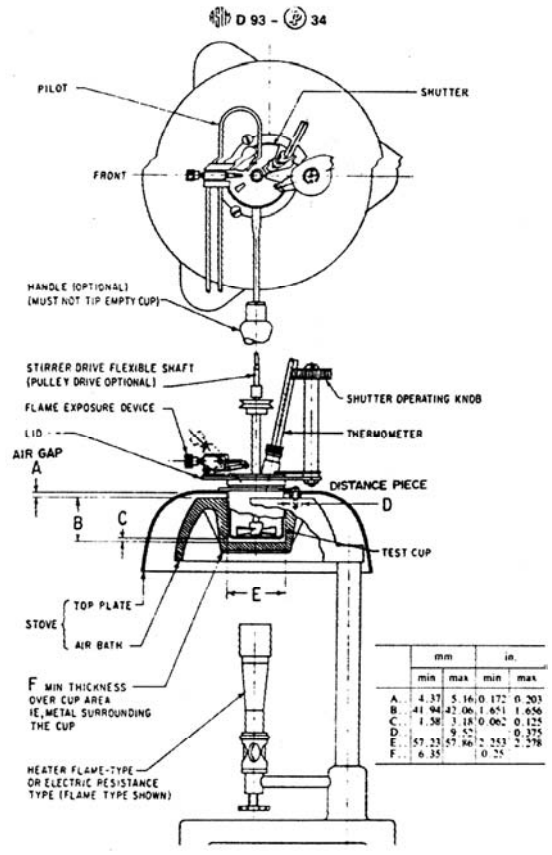
ภาพประกอบที่ ค-2 แสดงอุปกรณ์วิเคราะห์ความหนืด (Viscometer)

### 3. การวิเคราะห์หาจุดวาบไฟโดยใช้ Pensky Martens Close Cup (ASTM D-93)

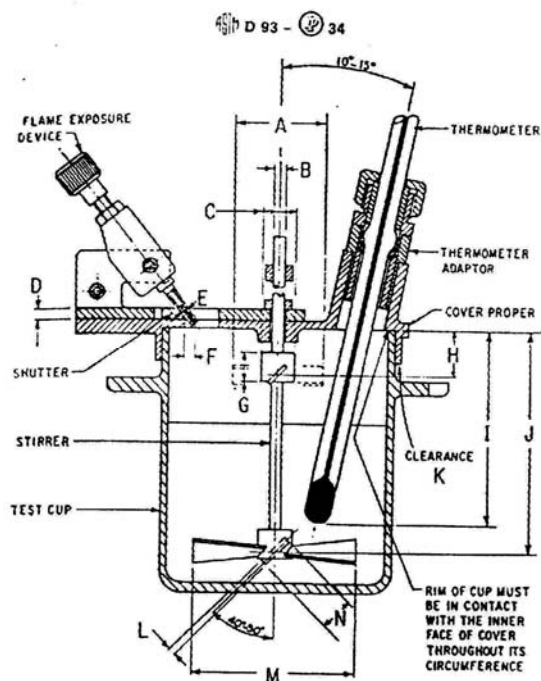
#### วิธีวิเคราะห์

1. เติมน้ำมันที่จะทำการทดลองลงในถ้วยจนถึงขีดที่กำหนดให้
2. วางถ้วยน้ำมันลงในช่องถ่ายเทความร้อนให้กับถ้วยน้ำมัน ปิดฝาและสังเกตดูว่าฝาปิดด้วยอุปกรณ์ทดลองอยู่ในตำแหน่งที่ล็อกหรือไม่
3. นำเทอร์โมมิเตอร์ที่มีสเกลสูง (มากกว่า 100 องศาเซลเซียส) ใส่งลงไปในช่องเสียบเทอร์โมมิเตอร์
4. จุดไฟที่หัวพ่นแก๊สแล้วปรับให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร
5. เสียบปลั๊กและเปิดเตาให้ร้อนน้ำมันในถ้วยพร้อมกับกวนน้ำมัน ให้ความร้อนด้วยอัตราความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที จนใกล้จะถึงจุดวาบไฟ จึงค่อยๆ ลดอัตราความร้อนลง ให้มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5-6 องศาเซลเซียส/นาที ตลอดการทดสอบ
6. เมื่ออุณหภูมิของน้ำมันที่อ่านจากเทอร์โมมิเตอร์ได้ประมาณ 65 องศาเซลเซียส ก็ปิดมือหมุนทำให้เปลวไฟจุ่มลงในถ้วยน้ำมันแล้วแช่ไว้ประมาณ 1 วินาที แล้วปล่อยมือบิดให้กลับตำแหน่งเดิม ในขณะที่ทำการทดสอบใบพัดกวนน้ำมันจะหยุดโดยอัตโนมัติ ปิดมือหมุนทดสอบทุกครั้งทีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส คอยสังเกตดูเปลวไฟในถ้วยน้ำมัน ถ้าเห็นมีแสงสว่างวาบขึ้นมาแล้วดับไป นั่นคือ จุดวาบไฟ ให้ความร้อนไปเรื่อยๆ ในอัตราเดิม ทำการทดสอบเช่นเดิมทีมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส ถ้าเห็นว่าการลุกไหม้ของเปลวไฟนาน 3-5 วินาที นั่นคือ จุดติดไฟ





ภาพประกอบที่ ค-3 แสดงอุปกรณ์วิเคราะห์อุณหภูมิ



ภาพประกอบที่ ค-4 แสดงถ้วยใส่ตัวอย่างพร้อมฝาของอุปกรณ์วิเคราะห์จุดวาบไฟ

ตารางที่ ค-2 แสดงสมบัติของ DMC-BioD และ MeOH-BioD ที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง

Properties	Unit	MeOH-Biodiesel	DMC-BioD	DMC-BioD/D-2 20/80 v/v
Cetane number		50.9 (45.8–56.9) <sup>a</sup>	50.1 <sup>b</sup>	52
Density at 15 °C	kg m <sup>-3</sup>	0.885 (0.881–0.889) <sup>a</sup>	0.887	0.847
Flash point (closed cup)	°C	131 (117–179) <sup>a</sup>	160	95
Gross heat value	MJ kg <sup>-1</sup>	38.80 <sup>a</sup>	38.77 <sup>b</sup>	
Net (lower) heat value	MJ kg <sup>-1</sup>	35.55 <sup>a</sup>	36.31	
Vacuum distillation	°C	340 (315–350) (T90) <sup>a</sup>	469 (T95)	350 (T95)
Kinematic viscosity at 40 °C	cSt	4.1 (3.8–4.3) <sup>a</sup>	5.6 <sup>b</sup>	3.3
CFPP (cold filter plugging point)	°C	-4.4 (-4 to 1) <sup>a</sup>	0	-5
Pour point	°C	-3.8 (-7 to +19) <sup>a</sup>	-2 <sup>b</sup>	
Acid number	mg KOH g <sup>-1</sup>	<0.5 <sup>c</sup>	0.3 <sup>b</sup>	
Sulphate ashes	% mass	<0.02 <sup>c</sup>	0.002 <sup>b</sup>	
Lubricity	WS 1.4 μm	209	213	

Some properties of a 20/80 DMC-BioD/D-2 petroleum diesel blend are reported.

<sup>a</sup> Mean values (interval values in parenthesis) from Ref. [22].

<sup>b</sup> Values from Ref. [13].

<sup>c</sup> Specifications from EN-142114.

ที่มา: (Fabbri, et al, 2007)

**ตารางที่ ก-3** ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน  
พ.ศ. 2550

ที่	ข้อกำหนด	อัตราสูง-ต่ำ		วิธีทดสอบ
1	เมทิลเอสเตอร์ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methyl Ester, % wt.)	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN14103
2	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15°C, กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (Density at 15°C, Kg/m <sup>3</sup> )	ไม่ต่ำกว่าและ ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D1298
3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C, เซนติ สโตกส์ (Viscosity at 40°C, cSt)	ไม่ต่ำกว่าและ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
4	จุดวาบไฟองศาเซลเซียส (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
5	กำมะถันร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D2622
6	กากถ่านร้อยละโดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10% distillation residue, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D4530
7	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
8	เถ้าซัลเฟตร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulfated Ash, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
9	น้ำร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D2709
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมดร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Contaminate, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D5452
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130
12	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยา	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112

ที่	ข้อกำหนด	อัตราสูง-ต่ำ		วิธีทดสอบ
	ออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส, ชั่วโมง (Oxidation Stability at 110°C, hours)			
13	ค่าความเป็นกรดมิลลิกรัมไปตัสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Value, mgKOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
14	ค่าไอโอดีน กรัมไอโอดีน/100กรัม (Iodine Value, g Iodine/100g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolenic Acid Methyl Ester, % wt.)	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16	เมทานอล ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17	โมนอกลิเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18	ไดกลิเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Diglyceride, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
19	ไตรกลิเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Free Glycerin, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Glycerin, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม) มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I Metals (Na+K) mg/kg) โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group II Metals (Ca+Mg) mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108และ EN 14109 pr EN 14538

ที่	ข้อกำหนด	อัตราสูง-ต่ำ		วิธีทดสอบ
23	ฟอสฟอรัส ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Phosphorus, % wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		

ที่มา : กรมธุรกิจพลังงาน (2550)

ภาคผนวก ง

บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

**FEASIBILITY OF BIODIESEL PRODUCTION FROM TRANSMETHYLATION OF  
USED COOKING OIL**



ICET2011-142

### FEASIBILITY OF BIODIESEL PRODUCTION FROM TRANSMETHYLATION OF USED COOKING OIL

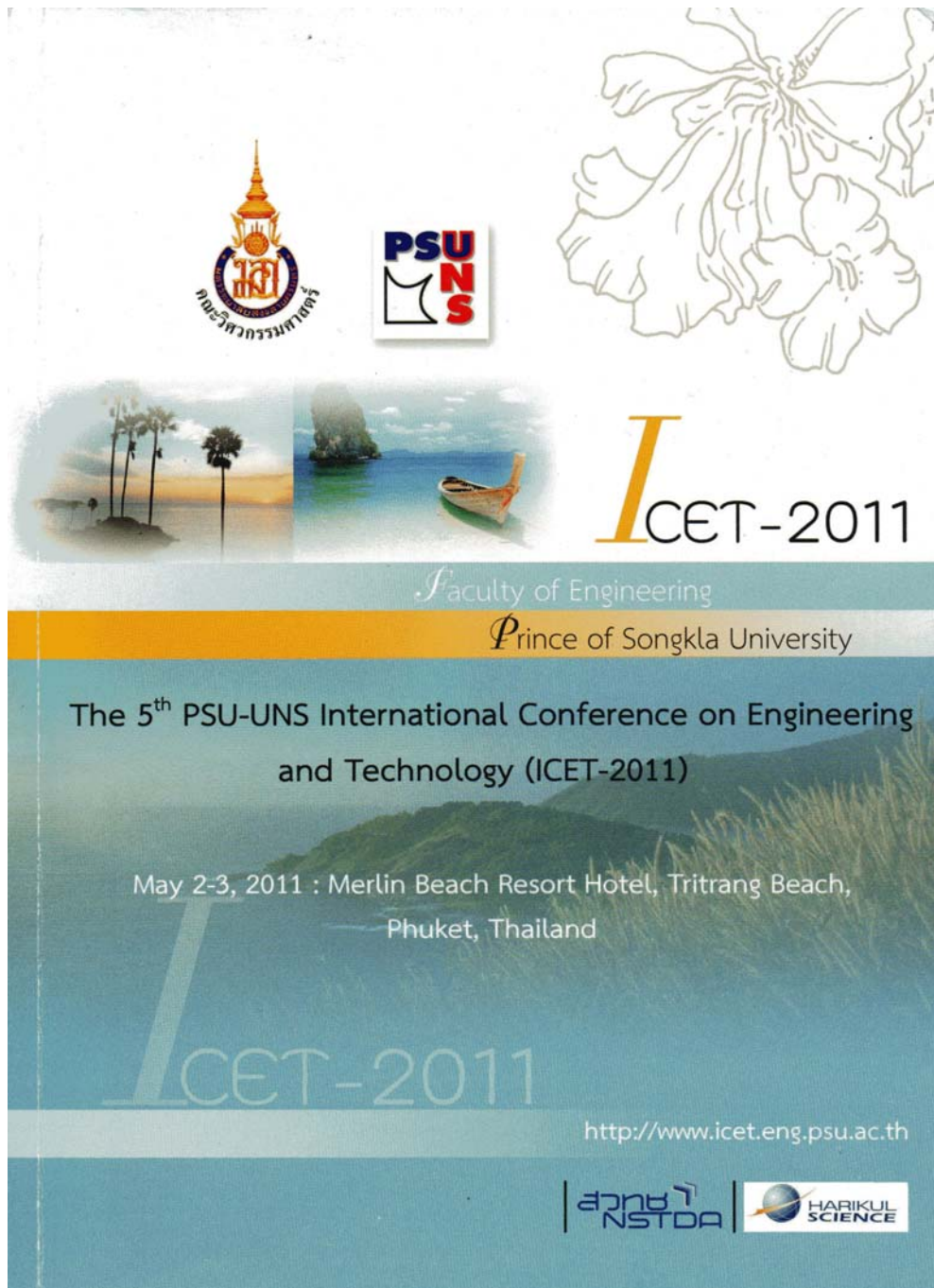
Pichaya Sangsri\*, Sukritthira Ratanawilai, Pim-phan Meyer, Chakrit Tongurai  
Prince of Songkla University, Faculty of Engineering, Thailand

\*E-mail: lala2527@hotmail.com

#### Abstract

In this study, the transesterification of used frying oil to produce biodiesel was studied in utilizing dimethyl carbonate. To carry out the reaction used Frying oil, dimethyl carbonate and liquid sodium methoxide catalyst (5%wt) were mixed in a batch reactor controlled under 75-80 °C for 6 hours. Molar ratio of the oil to dimethyl carbonate was 1:9. The product from this reaction is called DMC-Biodiesel and its composition was simply determined by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and GC-FID. The results showed that the reaction could convert triglyceride to methyl ester. Moreover, the basic properties such as density and flash point of DMC-BioD are comparable to that of methyl ester. However, DMC-biodiesel has a higher viscosity than methyl ester. This is possibly because of ring molecule structure of a co-product, fatty acid glycerol carbonate (FAGC).

**Key Words:** Biodiesel/ Dimethyl Carbonate/ Glycerol/ Transesterification



The poster features a white background with a large, faint outline of a flower in the top right corner. In the top left, there are two logos: a circular emblem with a golden stupa and Thai text, and a square logo with 'PSU' in blue and 'UNS' in red. Below these are two small landscape photos: palm trees on a beach and a boat on a tropical sea. The main title 'ICET-2011' is written in a large, stylized font, with the 'I' in orange and 'CET-2011' in black. Below the title, the text 'Faculty of Engineering' and 'Prince of Songkla University' is displayed in a serif font. The main event title 'The 5<sup>th</sup> PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011)' is centered in a bold sans-serif font. Below that, the dates and location 'May 2-3, 2011 : Merlin Beach Resort Hotel, Tritrang Beach, Phuket, Thailand' are listed. A large, faint 'ICET-2011' watermark is visible in the background. At the bottom right, the website 'http://www.icet.eng.psu.ac.th' is provided. The footer contains two logos: 'NSTDA' in Thai and English, and 'HARIKUL SCIENCE' with a globe icon.

Faculty of Engineering  
Prince of Songkla University

The 5<sup>th</sup> PSU-UNS International Conference on Engineering  
and Technology (ICET-2011)

May 2-3, 2011 : Merlin Beach Resort Hotel, Tritrang Beach,  
Phuket, Thailand

<http://www.icet.eng.psu.ac.th>

NSTDA | HARIKUL SCIENCE





The 5<sup>th</sup> PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011), Phuket, May 2-3, 2011  
 Prince of Songkla University, Faculty of Engineering  
 Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

# FEASIBILITY OF BIODIESEL PRODUCTION FROM TRANSMETHYLATION OF USED COOKING OIL

Pichaya Sangsri\*, Sukritthira Ratanawilai, Pim-phan Meyer, Chakrit Tongurai  
 Prince of Songkla University, Faculty of Engineering, Thailand  
 \* email: lala2527@hotmail.com

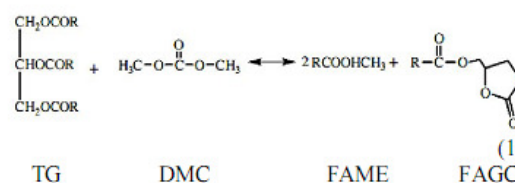
**ABSTRACT:** In this study, the transesterification of used frying oil to produce biodiesel was studied in utilizing dimethyl carbonate. To carry out the reaction used Frying oil, dimethyl carbonate and liquid sodium methoxide catalyst (5%wt) were mixed in a batch reactor controlled under 75-80 °C for 6 hours. Molar ratio of the oil to dimethyl carbonate was 1:9. The product from this reaction is called DMC-Biodiesel and its composition was simply determined by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and GC-FID. The results showed that the reaction could convert triglyceride to methyl ester. Moreover, the basic properties such as density and flash point of DMC-BioD are comparable to that of methyl ester. However, DMC-biodiesel has a higher viscosity than methyl ester. This is possibly because of ring molecule structure of a co-product, fatty acid glycerol carbonate (FAGC).

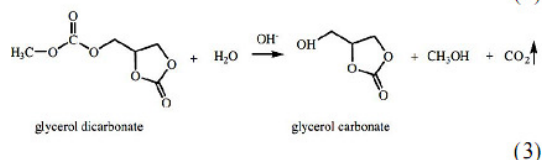
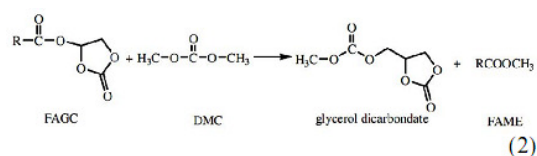
**Key words:** Biodiesel, Dimethyl Carbonate, Glycerol, Transmethylation

## 1. INTRODUCTION

With increased demand for fossil energy, decreased petroleum reserves and environmental recognition of pollution, global warming continues to increase. Therefore, research and development of alternative fuels has attracted significant attention [1]. One such alternative fuel is biodiesel. Biodiesel is not obtain from fossil resources. It is biodegradable and nontoxic fuel. Nowadays, biodiesel has been widely produced by conventional production process and has been used in many countries. In this process, biodiesel was obtained together with glycerol through the transesterification of triglycerides (animal oils or vegetable oils) with alcohols (methanol and ethanol) in the presence of inorganic basic or acid catalysts (KOH, NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) with homogeneous or heterogeneous method. The stoichiometry of transesterification need to have 3 mol of alcohols and 1 mol of triglyceride to give 3 mol of fatty acid methyl ester and 1 mol of glycerol (10%wt respect

to oil) [2]. Several years ago, crude glycerol in biodiesel industry was accumulated by increasing of demand for petroleum energy. Crude glycerol, obtained from conventional biodiesel production process, is little value because of its impurities (used of catalysts, waste water after neutralization, residual methanol, methyl esters, oil/fat, soap and free fatty acids). On the other hand, refine glycerin is a very important industrial feedstock and widely use in pharmaceutical, food, drug, cosmetic and many other industries. In particular, the byproduct glycerol produced in the transesterification reaction needs to be separated and refined, which is costly and technically difficult [3]. To avoid these problems, alternatives of alcohols have been researched in recent years. It has been considered that dimethyl carbonate (DMC) could be applied as reactant for transesterification process because of its physical properties compared with methanol, environmental inertness, chemical reactivity and all of these do not produce glycerol as little value byproduct (Fig 1). Currently, DMC is produced from phosgene and methanol, with HCl produced as a side product. Phosgene is an extremely toxic compound and dangerous chemical. At the present, methanol, oxygen and carbon monoxide was used to produce DMC which the reaction path safe more than using of phosgene [4].





The reaction between used frying oil and DMC produces a mixture of fatty acid methyl ester (FAME) and cyclic glycerol carbonate esters of fatty acid (FAGC), known as DMC-biodiesel [5]. In this paper, the biodiesel production without glycerol as side-product was prepared by transmethylation of used frying oil and DMC in the present liquid sodium methoxide ( $\text{NaOCH}_3$  30% in methanol) as catalyst.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and GC-FID technique was used for analyze and confirm the component in biodiesel produced from transmethylation.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Materials

Used frying oil was obtained from Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops (Prince of Songkla University). DMC (technical pure) and the standard substances for GC analysis were all purchased from Sigma. The catalyst,  $\text{NaOCH}_3$  was purchased from Sigma.

### 2.2 Preparation of transmethylation of used frying oil with DMC

A 250 ml two-neck glass flask connecting with a reflux condenser and a thermocouple probe was used for the transmethylation. The magnetic stirring rate was 750 rpm. The reaction procedure was as follows: First, liquid sodium methoxide catalyst (5% wt respect to oil) was dissolved in DMC (24.3 g, 0.27 mole) before being poured in a batch reactor containing used frying oil (27 g, 0.03 mole). The mixture was heated to 75-80 °C for 6 hours. The molar ratios of used frying oil and DMC varied from 1:2 to 1:15 while the amount of liquid sodium methoxide catalyst was ranging from 1%wt to 10 % wt of oil. The reaction was kept at desired temperature.

At the end, the liquid sodium methoxide catalyst was removed by filtration and the unreacted DMC was eliminated by vacuum distillation at vacuum pressure of 65 mmHg, 80 °C.

### 2.3 Analysis of DMC-biodiesel

The content of DMC-biodiesel was analyzed by a GC-7890 gas chromatography (Agilent 7890A) equipped with a Select<sup>TM</sup> Biodiesel for FAME column (capillary column, length 30 m x 320  $\mu\text{m}$  I.D. x 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, Varian Part No.CP-9080). Initial column temperature was 210 °C and kept it for 12 minutes the column was raised to 250 °C at the rate of 20 °C/min and

maintained this temperature for 8 minutes. The temperature of the injector and the flame ionization detector (FID) was 290 and 300 °C, respectively. The content of FAME was quantitatively determined by using the concentration of methyl heptadecanoate (C17:0, internal standard).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Calculation yield of transmethylation reaction

Spectroscopic methods used to analysis of biodiesel are proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ). In this research, the yield of methyl ester was calculated by the following equation (4) and (5). Calculation of %yield of methyl ester by  $^1\text{H-NMR}$  relate integrated area of the signs due to  $\alpha$ -carbonyl methylene protons which can occur in triglycerides and methyl ester ( $\delta 2.3$ ) with integrated area of methoxy proton of the methyl ester ( $\delta 3.7$ ). The results found %yield of methyl ester is 93.89% [6].

$$C = 100 \times \left[ \frac{2A_{-\text{OCH}_3}}{3A_{-\text{CH}_2}} \right] \quad (4)$$

Where

$C$	=	percentage conversion of triglycerides to corresponding methyl esters
$A_{-\text{OCH}_3}$	=	integration value of the methoxy protons of the methyl esters and
$A_{-\text{CH}_2}$	=	integration value of methylene protons

The methyl ester content ( $C$ ) expressed as a fraction in percent, is calculated using the following formula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (5)$$

Where

$\sum A$	=	the total peak area from the FAME C <sub>14:0</sub> to C <sub>24:1</sub>
$A_{EI}$	=	the peak area of methyl heptadecanoate
$C_{EI}$	=	the concentration, in mg/mL, of the methyl heptadecanoate solution
$V_{EI}$	=	the volume, in mL, of the methyl heptadecanoate solution
$m$	=	the mass, in mg, of the sample

### 3.2 $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ and GC-FID analysis of DMC biodiesel

Figure 1 shows that the spectrum of  $^1\text{H NMR}$  has peak at  $\delta 3.6$  and  $\delta 3.7$ . These peaks appear from the vibration of  $-\text{OCH}_3$  which is the characteristic functional group of methyl ester and glycerol dicarbonate (GDC) respectively [7]. The occurrence of methoxy peak could demonstrate that the transmethylation can be used for biodiesel production.



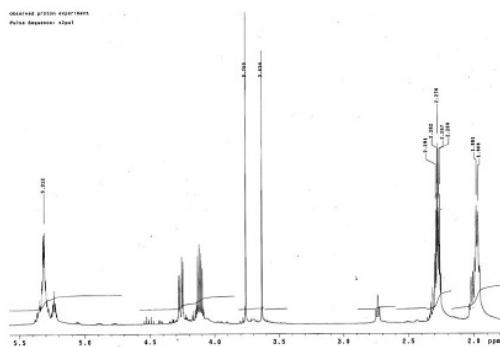


Fig.1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of DMC-biodiesel

Furthermore, the occurrence of biodiesel can be confirmed with investigation of byproduct FAGC and GDC by  $^{13}\text{C}$  NMR spectrometry in  $\text{CDCl}_3$ . The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum exhibits signals generated by the carbon atom of the fatty acid hydrocarbon chain, the methyl group of FAME, and three distinctive peaks of FAGC at 54.8 ppm, 60.1 ppm and 68.8 ppm (Fig.2). And the next peak at 171.5 ppm of carbonyl carbon refers to carbon atoms of 2-oxo-1 ring and 3-dioxolan of FAGC. From all above, it can be confirmed that, triglyceride can be converted to methyl ester without glycerol (low value by-product) by transesterification reaction. Moreover, this reaction produced FAGC which can react with excess DMC to produce glycerol dicarbonate as shown in equation (2), and glycerol dicarbonate can react with water to produce glycerol carbonate (high value by-product when compare with glycerol) as shown in equation (3) [8].

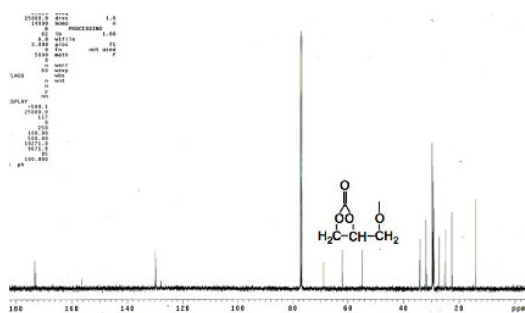


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of DMC biodiesel

Gas chromatography (GC) was used to confirm all of component in biodiesel. Analysis of mixture determining ester, mono-, di-, triglyceride, FAGC, glycerol dicarbonate and glycerol carbonate was carried out in one run.

### 3.3 Reaction of used frying oil with DMC

#### 3.3.1. Effect of molar ratio of used frying oil and DMC on the yield of methyl ester

Molar ratio of oil to DMC is an important factor that affects to %yield of biodiesel produced from transesterification reaction. Description of transesterification reaction is 1 mol oil react with 2 mol DMC produce 2 mol and 1 mol of methyl ester and FAGC, respectively. Because transesterification reaction is a reversible reaction, therefore, it is necessary to add excess DMC to accelerate the rate of a forward reaction. Figure 3 shows that %yield of methyl ester increase when molar ratio of oil to DMC increase (3:1-15:1). The highest %yield of methyl ester is 93.89% at molar ratio of oil to DMC 9:1 and 6 hours. However, %yield of methyl ester slightly decrease at molar ratio of oil to DMC 12:1 and 15:1. Since more DMC will dilute system, as a result DMC will reduce the chances of collision between oil and  $\text{NaOCH}_3$  catalyst. Hence the optimum ratio of oil to DMC was 9:1. On the other hand, when pure  $\text{NaOCH}_3$  in the form of solid was used as catalyst in transesterification reaction, it was observed that the catalyst was inactive due to its low solubility in DMC. Nonetheless, the oil can be converted to methyl ester by this reaction, the %yield of methyl ester is very low. In this work, the liquid  $\text{NaOCH}_3$  30% in methanol was applied as the catalyst [5].

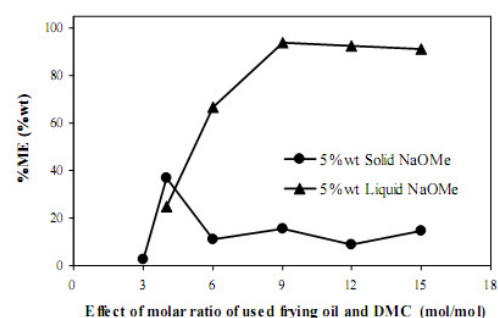


Fig.3. Effect of molar ratio used frying oil with DMC on the yield of methyl ester. Reaction condition: amount of 5%wt solid  $\text{NaOCH}_3$  and 5%wt liquid  $\text{NaOCH}_3$  respect to oil; reaction time 6 h.

#### 3.3.2. Effect of amount of $\text{NaOCH}_3$ on the yield of methyl ester

From figure 4, the effect of amount of  $\text{NaOCH}_3$  on %yield of methyl ester was studied in range of 1-10%wt  $\text{NaOCH}_3$ . The study showed that if amount of  $\text{NaOCH}_3$  is less than 2%wt, %yield of methyl ester will be less than 10%. Since catalyst are able to accelerate reaction by decomposition to basic sites and then combine with DMC. After that DMC decompose to methoxide ion ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) and biodiesel will be produced from methoxide ion and triglyceride. Therefore, the smaller the amount of catalyst, the smaller the amount of methyl ester. On the other hand, when %wt of catalyst is higher from 2%-4% amount of methyl ester dramatically increase, due to basic sites of catalyst increase. However, when %wt.

Catalyst is more than 5% amount of methyl ester will not be changed because of catalyst is enough for biodiesel production by transesterification of oil and DMC. In addition, increasing catalyst will gain viscosity of system. High viscosity causes more difficulty in mixing and complicate separation of catalyst after finish reaction. Hence, 5%wt.  $\text{NaOCH}_3$  will be chosen to avoid these problems and to reduce cost of production.

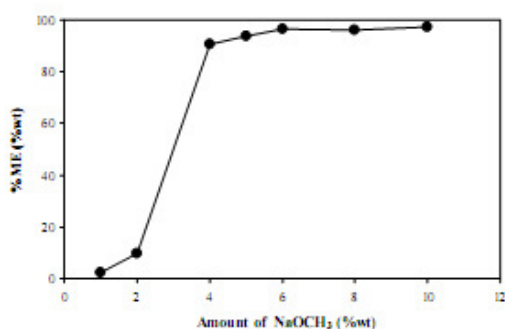


Fig.4. Effect of amount of  $\text{NaOCH}_3$  on the yield of methyl ester. Reaction condition: molar ratio of used frying oil and DMC: 1:9; reaction time 6 h.

### 3.3.3. Effect of reaction time on the yield of methyl ester

Transesterification reaction time was studied from 2-12 hours. It was found that %yield of methyl ester increase within 2-6 hours and be stable after 6 hours as shown in figure 5. The highest %yield of methyl ester is 93.89% at reaction time is 6 hours. As a result, the optimum reaction time is 6 hours to save time energy and cost of production.

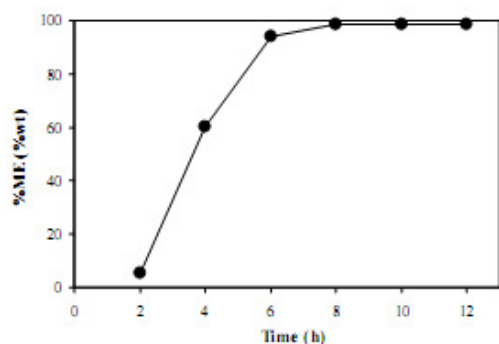


Fig.5. Effect of reaction time on the yield of methyl ester. Reaction condition: molar ratio of used frying oil and DMC: 1:9; amount of  $\text{NaOCH}_3$ : 5%wt respect to oil

## 4. CONCLUSIONS

The transesterification of used frying oil and DMC can be used to produce biodiesel as an alternative energy. This reaction can reduce the accumulation of glycerol in biodiesel industries as compared to the conventional biodiesel production process.

From the reaction conditions (molar ratio of used frying oil to DMC, amount of  $\text{NaOCH}_3$  and reaction time) on methyl ester yield were investigated, the optimum condition was identified. The information from

these conditions can be used as an alternative method to produce biodiesel.

## 5. ACKNOWLEDGEMENTS

The researchers would like to thank the Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops, and grateful to the Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, and the Graduate School, Prince of Songkla University, for their kind supports.

## 6. REFERENCES

- [1] S. Z. Erhan, "Industrial Used of Vegetable Oils", AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005, pp. 42-89.
- [2] M. Notari, F. Rivetti, "Use of a Mixture of Esters of Fatty Acids as Fuel or Solvent", Patent NO. WO2004/052874 to Polimeri Europa, 2004.
- [3] M. Dasari, "Crude Glycerol Potencial Described", *Feedstuffs reprint*, 2007
- [4] P. Tundo. "The Chemistry of Dimethyl Carbonate", *Accounts of Chemical Research*, 2002, Vol. 35, No. 9.
- [5] D. Fabbri, V. Bevoni, M. Notari and F. Rivetti, "Properties of a Potential Biofuel Obtained from Soybean Oil by Transesterification with DimethylCarbonate", *J. Fuel*, 2007, Vol. 86, pp. 690-697.
- [6] G. Gelbard, O. Bres, R. M. Vergas, F. Vielfaure, and U. F. Schuchardt, "<sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol", *JAOCS*, 72, 1995, 1239-12.
- [7] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski and M. Sobiecki, "Hyperbranched Aliphatic Polyethers Obtained from Environmentally Benign Monomer: Glycerol Carbonate", *Green Chemistry*, 2005.
- [8] L. Zhang, B. Sheng, Z. Xin, Q. Liu and S. Sun, "Kinetic of Transesterification of Palm Oil and Dimethyl Carbonate for Biodiesel Production at the Catalysis of Homogeneous Base Catalyst", *J. Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, pp. 144-150.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายพิชณะ แสงศรี  
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5110120029  
 วุฒิการศึกษา  

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (วิทยาศาสตร์เคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549

## ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนค่าเล่าเรียน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2551-2552  
 ทุนผู้ช่วยสอน บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2551-2552

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Pichaya Sangsri, Sukritthira Ratanawilai, Pim-phan Meyer and Chakrit Tongurai. 2011. Feasibility of Biodiesel Production from Transmethylation of Used Cooking Oil. Proceeding of 2011 International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011), Phuket, Thailand, May 2-3, 2011, pp. 144.