

**ผลกระทบของนิกเกิลอัลลอยในวัสดุเคลือบถังน้ำมัน
ต่อเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซล**
**Effects of Nickel Alloys in Fuel Tank Coating Materials
on Oxidation Stability of Biodiesel**

อุกฤษฏ์ สหพัฒน์สมบัติ¹, ชไมพร สุขแจ่มศรี¹, ยุทธนันท์ บุญยมณีนรัตน์²
สวลี เสนาพิทักษ์² และ สิทธา สุขกลี^{1*}

¹ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย

ถ.พหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

² สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถ.พญาไท ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

* ผู้ติดต่อ: E-mail: sitthas@mtec.or.th, โทรศัพท์: (662) 5646500 ต่อ 4766, โทรสาร: (662) 5646403

บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่ได้รับการสนับสนุนให้ใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลโดยทั่วไปผลิตด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ หรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลรอบสูงได้ อย่างไรก็ตามเนื่องจากไบโอดีเซลผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติจึงง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ประสิทธิภาพของไบโอดีเซลลดลงและมีโอกาสส่งผลเสียต่อการใช้งานในเครื่องยนต์ เช่น การเกิดการอุดตันที่หัวฉีดและระบบจ่ายเชื้อเพลิง และการกัดกร่อนของถังน้ำมัน งานวิจัยนี้ศึกษาผลของนิกเกิลอัลลอย ซึ่งเป็นวัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้ในการเคลือบถังน้ำมันเพื่อป้องกันการกัดกร่อน ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในไบโอดีเซล (B100) การทดลองดำเนินการโดยนำชิ้นงานเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำชนิดที่ใช้ผลิตถังน้ำมันในรถยนต์ทั่วไป ชุบเคลือบด้วยนิกเกิลอัลลอย นำไปจุ่มแช่ในไบโอดีเซลที่ได้รับการกระตุ้นด้วยอนุมูลอิสระ และวิเคราะห์เสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซลที่เปลี่ยนแปลงไป ผลที่ได้สามารถใช้เป็นข้อมูลเพื่อนำไปพัฒนาการชุบเคลือบถังน้ำมันให้สามารถทนการกัดกร่อน และส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันให้น้อยที่สุด เพื่อให้ใช้กับรถยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลได้ต่อไป

คำหลัก: ไบโอดีเซล, นิกเกิลอัลลอย, เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Abstract

Biodiesel is an alternative fuel that has been promoted as a renewable substitute for petroleum-based diesel. Biodiesel is generally produced by transesterification processes. Given its characteristics that closely resemble those of diesel, biodiesel can be utilized in low-speed diesel engines without any modifications, or blended with diesel for high-speed diesel engines. However, since biodiesel is produced from natural feedstock, it can be oxidized easily. Oxidized biodiesel can result in reduced quality and

consequently lead to problems, such as clogging in nozzles and fuel supply systems and corrosion in fuel tank when used in an engine. This study investigates the effects of Nickel alloys, which can be used as corrosion-resistant coating materials in fuel tanks, on the oxidation stability of biodiesel. Specimens from a low-carbon steel fuel tank were coated with Nickel alloys and immersed in neat biodiesel at a controlled temperature. The changes in oxidation stability of biodiesel were monitored. The findings of this study can be incorporated into the development of biodiesel fuel tank coating materials that can improve the corrosion resistance while minimizing the effects on the oxidation stability of biodiesel, ultimately contributing to move effective utilization of biodiesel in engines.

Keywords: Biodiesel, Nickel Alloys, Oxidation Stability

1. บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทย มีความตื่นตัวในเรื่องของพลังงาน มีการหาแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมัน กันอย่างมากมาย โดยเฉพาะ ไบโอดีเซล ได้ถูกนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ในปัจจุบันรัฐบาลกำหนดให้น้ำมันดีเซลที่จำหน่ายอยู่ในท้องตลาดต้องมีส่วนผสมของไบโอดีเซล (B100) ในสัดส่วน 2% (B2) และส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซล B5 นอกจากนี้ยังส่งเสริมการผลิตไบโอดีเซลระดับชุมชนเพื่อลดภาระรายจ่าย และสร้างความมั่นคงทางพลังงานอีกด้วย ปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งที่ไบโอดีเซลได้รับการสนับสนุนคือ การใช้ไบโอดีเซลเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าดีเซล กล่าวคือ ปริมาณไอเสีย เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลดลง [1-4] อย่างไรก็ตามพบว่า คุณสมบัติด้อยบางประการของไบโอดีเซล เช่นค่าความหนืดและความหนาแน่นที่สูงกว่าดีเซล จะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการเผาไหม้ ทำให้สมรรถนะของเครื่องยนต์ต่ำกว่าการใช้ดีเซลเป็นเชื้อเพลิง นอกจากนี้การนำไปใช้ไบโอดีเซลไปใช้งานแทนน้ำมันดีเซลยังคงมีปัญหาการเรื่องความเข้ากันได้ของวัสดุ (Material compatibility) ระหว่างไบโอดีเซลกับชิ้นส่วนต่างๆ ของรถยนต์ เนื่องจากไบโอดีเซลผลิตจากพืชไขมันตามธรรมชาติ ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดพันธะคู่ (Unsaturated Fatty Acids) ซึ่งส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Stability) ทำให้ไบโอดีเซล

เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย โดยเฉพาะเมื่อถูกเก็บรักษาในระยะยาว หรือถูกกระตุ้นด้วยสิ่งต่างๆ เช่น แสง โลหะ หรืออุณหภูมิ เมื่อไบโอดีเซลเกิดการออกซิเดชัน ค่าความเป็นกรดจะเพิ่มสูงขึ้นและส่งผลให้วัสดุที่เป็นโลหะที่สัมผัสกับไบโอดีเซล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถังน้ำมันเชื้อเพลิงเกิดการกัดกร่อนได้ง่าย [5-6] นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีความสามารถในการดูดความชื้นจากบรรยากาศได้ดี (Hygroscopic) เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กรดไขมันอิสระที่ได้จากปฏิกิริยานี้จึงสามารถสร้างปัญหาการกัดกร่อนในถังน้ำมันเชื้อเพลิงเช่นกัน [7-8]

ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาถังน้ำมันเชื้อเพลิงให้ใช้กับไบโอดีเซลได้ แนวทางหนึ่งคือวิธีการชุบเคลือบซึ่งมีข้อดีคือ เป็นการปรับปรุงสมบัติของวัสดุเฉพาะจุดที่สำคัญ (ในกรณีนี้คือผิวเหล็กที่สัมผัสกับน้ำมัน) ดังนั้นเมื่อเทียบกับการผลิตถังน้ำมันเชื้อเพลิงที่โครงสร้างทั้งหมดทำด้วยวัสดุทนการกัดกร่อน แต่มีราคาสูง เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม การปรับสภาพผิวถึงเหล็กด้วยวิธีชุบเคลือบจึงมีความน่าสนใจ เนื่องด้วยราคาที่ไม่แพงนัก รวมถึงโอกาสในการปรับสมบัติวัสดุตามต้องการ อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยอื่นๆ ได้ชี้ให้เห็นว่าโลหะบางชนิดมีส่วนช่วยในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น เหล็ก ทองเหลือง ทองแดง ตะกั่ว ดีบุก และสังกะสี [9-12] ซึ่งการศึกษาในเรื่องของผลกระทบจากวัสดุที่นำมาเคลือบโดยเฉพาะอย่างยิ่งนิกเกิลอัลลอยต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้น ยังมีอยู่อย่างจำกัด จึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้ที่จะศึกษาถึงผลกระทบของ

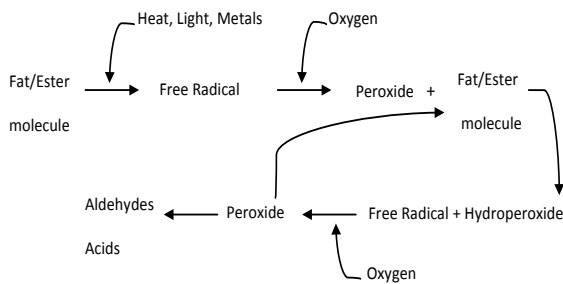
นิกเกิลอัลลอยในวัสดุเคลือบถ้าน้ำมันต่อเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซล

2. เสถียรภาพต่อการเกิด

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซล

2.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

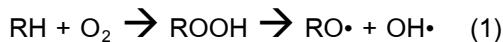
น้ำมันหรือไขมันที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล หากมีองค์ประกอบเป็นกรดไขมันที่มีความไม่อิ่มตัวสูง หรือมีจำนวนพันธะคู่มาก จะเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพหรือเกิดการออกซิเดชันได้ง่าย โดยเฉพาะในสภาวะที่สัมผัสกับอากาศ แสง หรืออุณหภูมิซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญกว่าปัจจัยอื่น ๆ กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแสดงดังรูป 1



รูปที่ 1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การเกิดออกซิเดชันในน้ำมันหรือไขมัน (Fat/Ester molecule) แสดงดังรูปที่ 1 สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระยะดังนี้

2.1.1 ระยะเริ่มต้น (Initiation Phase) ออกซิเจนในอากาศจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่บนสายของกรดไขมัน (RH) ในน้ำมันจนได้สารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) ซึ่งแตกตัวต่อไปได้เป็นอนุมูลอิสระของกรดไขมัน (RO•) และอนุมูลอิสระ hydroxyl (OH•) ดังสมการที่ 1



2.1.2 ระยะทวีคูณ (Propagation Phase) เป็นระยะที่อนุมูลอิสระ เปอร์ออกไซด์ (ROO•) ซึ่งไวต่อการออกซิไดซ์เข้าทำปฏิกิริยากับกรดไขมันในไบโอดีเซลตัวอื่น ๆ (RH) อย่างรวดเร็ว (Autocatalytic Auto-Oxidation) แบบปฏิกิริยาลูกโซ่ ซึ่งจะยิ่งเพิ่มอนุมูล

อิสระของกรดไขมัน (R•) มากขึ้นและเกิดการออกซิไดซ์ต่อเนื่องอย่างรวดเร็วแสดงได้ดังสมการที่ 2



2.1.3 ระยะสิ้นสุด (Termination Phase) เมื่อความเข้มข้นของอนุมูลอิสระของกรดไขมัน (R•) เพิ่มสูงขึ้นอนุมูลอิสระของกรดไขมันเข้าทำปฏิกิริยากันเอง ดังสมการที่ 3 และ 4 ทำให้สูญเสียมูลออกซิเจนและสิ้นสุดการออกซิไดซ์ แล้วขบวนการออกซิเดชันจะสิ้นสุดลง



ผลที่เกิดจากการเกิดออกซิเดชันคือไฮโดรเปอร์ออกไซด์ สามารถแตกตัวออกได้เป็น กรดไขมันอิสระ อนุพันธ์แอลดีไฮด์ คีโตน แอลกอฮอล์ และบางครั้งอาจจะจับตัวกันเป็นพอลิเมอร์ [5,8] ซึ่งจะส่งผลเสียต่อการใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลกระทบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันของไบโอดีเซลต่อเครื่องยนต์

ผลิตภัณฑ์	ผลกระทบ
เปอร์ออกไซด์	- การเปราะบางของชิ้นส่วนยางบางชนิด
กรดไขมัน	- การกัดกร่อนของชิ้นส่วนโลหะ - การเกิดสนิม
Soluble polymers	- การเกิดยางเหนียว
Insoluble polymers	- การอุดตันในหัวฉีด และชิ้นส่วนอื่น ๆ ของเครื่องยนต์

2.2 วิธีการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

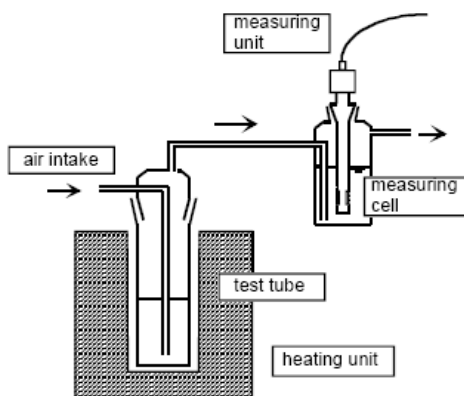
2.2.1 การวัดระดับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Value: PV)

คือ จำนวนที่เทียบเท่ากับระดับของเปอร์ออกไซด์ในน้ำมัน 1 กรัม โดยตัวอนุมูลอิสระเปอร์ออกไซด์นั้นเป็นตัวที่เกิดขึ้นในระยะเริ่มต้นของการเกิดออกซิเดชัน ยิ่งค่าเปอร์ออกไซด์สูง แสดงว่าน้ำมันเกิดการเสื่อมสภาพไปมาก แต่อย่างไรก็ตามค่าเปอร์ออกไซด์นั้นก็ไม่สามารถบอกถึงการเกิดออกซิเดชันในไบโอดีเซลได้ทั้งหมดเพราะอนุมูลเปอร์ออกไซด์นั้น

สามารถเกิดเป็นสารอย่างอื่นได้ เช่นเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชัน ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ทั้งหมด

2.2. 2 ดัชนีการวัดค่าออกซิเดชัน (Oxidation Stability Index: OSI)

คือหลักการการทดสอบหาค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยเครื่อง Rancimat ดังรูปที่ 2 ตามมาตรฐาน EN14112 คือการให้อากาศไหลผ่านไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราการไหลคงที่ (10 ลิตร/ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิเฉพาะ (110 องศาเซลเซียส) ในระหว่างที่ไบโอดีเซลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะปล่อยไอของสารที่เกิดขึ้นใหม่รวมทั้งอากาศด้วย ทั้งไอของสารและอากาศจะไหลผ่านไปยังขวดที่ใส่น้ำซึ่งเป็นน้ำ DI หรือน้ำกลั่น และมีขั้วอิเล็กโทรดสำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) และจะเชื่อมต่อกับอุปกรณ์การวัดและบันทึกผล ซึ่งเครื่องจะเริ่มบันทึกเมื่อค่าการนำไฟฟ้าเริ่มเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดขึ้นเนื่องจากสารตัวอย่างถูกออกซิไดซ์จนเกิดการสลายตัวเป็นไอของกรดและถูกดูดซับในน้ำได้ วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน น้ำมันไบโอดีเซลควรมีระยะเวลาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Induction Period: IP) มากกว่า 10 ชั่วโมง



รูปที่ 2 การหาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้เครื่อง Rancimat

3. ผลของโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

มีการศึกษาถึงผลกระทบของโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมาเป็นเวลานาน โดยส่วนใหญ่เน้นเกี่ยวกับผลกระทบของบรรจุภัณฑ์โลหะ

ต่อการเกิดออกซิเดชันของอาหาร และผลิตภัณฑ์จำพวกนม เนย ไขมัน และน้ำมันชนิดต่างๆ เช่น มีการศึกษาพบว่า โลหะเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และพบว่าทองแดงเป็นโลหะที่เร่งการเกิดออกซิเดชันมากที่สุด [11,12] อย่างไรก็ตาม อัตราการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นแตกต่างกันในกรณีที่โลหะเป็นสารละลายและกรณีที่โลหะเป็นของแข็ง (Sheet Metal) [11] ตัวอย่างเช่นทองแดงเป็นโลหะที่มีความไวสูงต่อการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่ว่าจะอยู่ในรูปสารละลายหรือของแข็ง ส่วนเหล็กที่อยู่ในรูปสารละลายจะมีความไวสูงต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าที่อยู่ในรูปของแข็ง นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของถังน้ำมันซึ่งทำจากโลหะต่อการเกิดออกซิเดชันในน้ำมันไบโอดีเซล [15] โดยศึกษาค่าเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Value) ที่เปลี่ยนแปลง ซึ่งพบว่า ค่าเปอร์ออกไซด์ของไบโอดีเซลที่เก็บอยู่ในถังทองแดงมีค่ามากกว่าของไบโอดีเซลที่เก็บในถังเหล็ก อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างผลของโลหะ และจำนวนไขมันไม่อิ่มตัวในตัวโครงสร้างของน้ำมันเองแล้ว พบว่าการมีอยู่ของโลหะส่งผลต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันน้อยกว่ามาก [12]

4. การเคลือบผิวโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อน

ได้มีงานวิจัยต่างๆ ที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิง ถังน้ำมันจะมีอัตราการกัดกร่อนที่สูง จึงได้เริ่มมีการวิจัยค้นคว้าพัฒนาวัสดุเคลือบผิวเพื่อเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน เช่น การเคลือบเหล็กด้วยอะลูมิเนียม [16] ซึ่งพบว่าอะลูมิเนียมมีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนในน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลที่ดี อย่างไรก็ตามการเคลือบอะลูมิเนียมบนผิวเหล็กจะใช้วิธีชุบแบบจุ่มร้อน ซึ่งใช้พลังงานมากและมักใช้เฉพาะกับเหล็กแผ่นที่ยังไม่ได้ทำการขึ้นรูป อีกทั้งการเชื่อมเหล็กอะลูมิเนียมเพื่อการขึ้นรูปถึงเหล็กทำได้โดยยาก อีกวิธีการหนึ่งที่ได้มีการศึกษาคือ การเคลือบผิวเหล็กด้วยเรซินซึ่งมีส่วนประกอบของ Phenoxy Resin, Polyvinyl Butyral และ Blocked Isocyanate [17] จากการศึกษาได้พบว่าเรซินดังกล่าว

ซึ่งมีความหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร สามารถป้องกันเหล็กในสภาวะอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสจากการกัดกร่อนเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 70 วัน วิธีการผลิตนี้สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ หากแต่ต้องทำการชุบเคลือบก่อนการขึ้นรูปตัวถึงน้ำมัน นอกจากนี้อายุการใช้งานของผิวเคลือบแบบนี้ อาจจะไม่ยืนยาวนัก (ประมาณ 1 ปี) [18]

อีกวิธีที่น่าสนใจและมีความเป็นไปได้สูงคือการเคลือบเหล็กโดยมีนิกเกิลอัลลอยเป็นวัสดุเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless-deposition) จากการศึกษา งานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่านิกเกิลอัลลอยไม่ทำปฏิกิริยากับไบโอดีเซล [18,19] และมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนในสภาวะสารละลายกรดที่ดี นอกจากนี้ นิกเกิลอัลลอยยังมีความแข็งแรงที่สูง การเคลือบ นิกเกิลอัลลอยจึงสามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรง ทนทานให้กับเหล็กอีกทางหนึ่ง [20-21] สำหรับกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้านั้น มีจุดเด่นคือสามารถทำการชุบเคลือบที่อุณหภูมิต่ำ และการเคลือบสามารถทำได้โดยง่ายกับทั้งเหล็กที่ขึ้นรูปแล้วและยังไม่ได้ขึ้นรูป โดยให้ชั้นเคลือบโลหะที่สามารถควบคุมความหนาและความสม่ำเสมอได้ดี โดยในช่วงประมาณ 10 ปี ที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาเทคนิคการเคลือบผิวอย่างต่อเนื่องโดยมุ่งเน้นพัฒนาวัสดุเคลือบที่มีโครงสร้างทางจุลภาคที่ควบคุมได้ และมีสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนและสมบัติทางกลที่ดีสำหรับการใช้งานทางวิศวกรรมต่างๆ

5. วิธีการทดลอง

การทดสอบผลกระทบของนิกเกิลอัลลอยในวัสดุเคลือบถึงน้ำมันต่อเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซลล้วน (B100) ทำโดยการนำเอาชิ้นงานขนาด 2X5 เซนติเมตร ที่ตัดจากถึงน้ำมันซึ่งทำจากเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ มาทำการชุบด้วยนิกเกิลอัลลอยโดยวิธีไม่ใช้กระแสไฟฟ้า จากนั้นนำไปจุ่มแช่ในไบโอดีเซลล้วนปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่บรรจุอยู่ในขวดแก้ว โดยการทดสอบนี้ได้ปรับปรุงจากมาตรฐาน ASTM G31-72 [22] ไบโอ

ดีเซลที่ใช้ทดสอบในงานวิจัยนี้มีค่าคุณสมบัติก่อนการทดลองแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของไบโอดีเซลก่อนการทดสอบ

Properties of B100	Method	Value
Methyl Ester Content (%wt.)	EN 14103	97.32
Density (g/cm ³)	ASTM D 4052	0.87
Kinematic viscosity @ 40 °C (mm ² /s)	ASTM D 445	4.48
Flash Point (°C)	ASTM D 93	183.00
Water Content (ppm)	ASTM D 6304	514.9
Oxidation Stability (Hour)	EN 14112	53.70
Acid Value (mg KOH/g)	ASTM D 664	0.29
Gross Heat (MJ/kg)	ASTM D 240	39.3
Cloud Point (°C)	ASTM D 2500	20.00

ตัวอย่างการทดสอบมีทั้งหมด 7 ตัวอย่าง ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่ม ตามชนิดของชิ้นงานที่นำไปจุ่มแช่ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ลักษณะตัวอย่างทดสอบ

ตัวอย่างที่	ลักษณะการทดสอบ
1	แช่ชิ้นงานเหล็กชุบนิกเกิลอัลลอยซึ่งมีส่วนผสมของฟอสฟอรัส
2	(Ni:P~75:25 %)
3	แช่ชิ้นงานเหล็กชุบนิกเกิลอัลลอยซึ่งมีส่วนผสมของฟอสฟอรัสและทังสเตน
4	(Ni:P:W~84:14:2 %)
5	แช่ชิ้นงานเหล็กที่ไม่มีการชุบเคลือบผิว
6	
7	ไม่มีการจุ่มแช่ชิ้นงาน (ไบโอดีเซลล้วน)

โดยขณะทดสอบจะมีการควบคุมอุณหภูมิของไบโอดีเซลให้อยู่ที่ 60 องศาเซลเซียส เพื่อเป็นการจำลองสถานการณ์ให้เหมือนกับการใช้งานจริงที่โดยทั่วไปอุณหภูมิของน้ำมันเชื้อเพลิงในถังน้ำมันของรถยนต์เซลระบบคอมมอนเรล (Commonrail) ขณะถูกใช้งานจะมีอุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส [23] ระหว่างทำการจุ่มแช่ชิ้นงานจะมีการทดสอบค่า

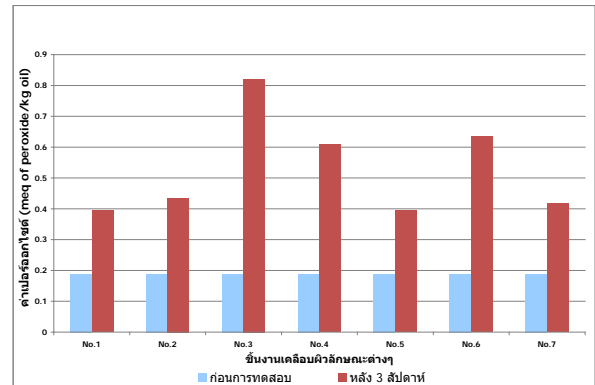
Oxidation Stability ของไบโอดีเซลที่เปลี่ยนแปลงไปทุกสัปดาห์ด้วยวิธี Rancimat และทดสอบค่า Peroxide Value ภายหลังจากเสร็จสิ้นการทดลอง เพื่อวิเคราะห์ว่าชิ้นงานโลหะที่แช่อยู่ในไบโอดีเซลมีผลต่อการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซลหรือไม่

6. ผลการทดลอง

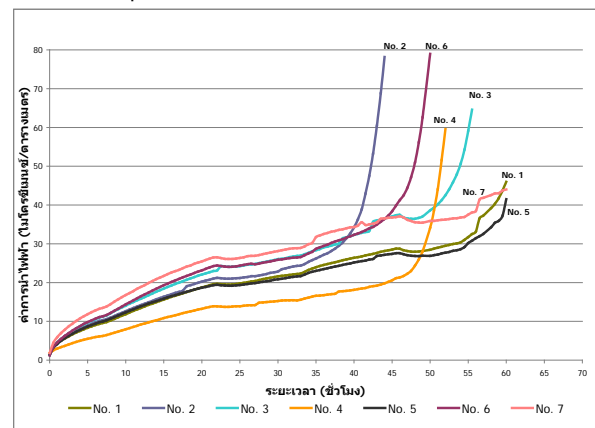
จากการทดสอบการจุ่มแช่ชิ้นงานในไบโอดีเซลเป็นระยะเวลา 3 สัปดาห์ ผลการทดสอบค่า เปอร์ออกไซด์ (แสดงดังรูปที่ 3) พบว่าค่าเปอร์ออกไซด์ของไบโอดีเซลในทุกกลุ่มตัวอย่างมีค่าสูงกว่าค่า เปอร์ออกไซด์ ก่อนการทดสอบ แสดงว่าการให้ความร้อนกับไบโอดีเซลเป็นระยะเวลาหนึ่ง สามารถทำให้ไบโอดีเซลเกิดการเสื่อมสภาพได้ ซึ่งสังเกตได้อย่างชัดเจน อย่างไรก็ตาม หากเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างทดสอบในแต่ละกลุ่มเพื่อวิเคราะห์หาผลกระทบของนิกเกิลอัลลอย โดยพิจารณาอ้างอิงจากตัวอย่างที่ 7 ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ไม่ได้มีการสัมผัสกับโลหะแล้ว พบว่ากลุ่มของไบโอดีเซลที่จุ่มแช่ด้วยเหล็กชุบนิกเกิลอัลลอยที่มีส่วนผสมของฟอสฟอรัสและสังกะสี (ตัวอย่างที่ 3 และ 4) มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพมากกว่ากลุ่มตัวอย่างอื่น ๆ รองลงมาคือกลุ่มของไบโอดีเซลที่จุ่มแช่ด้วยเหล็กที่ไม่มีการชุบเคลือบผิว (ตัวอย่างที่ 5 และ 6) และอันดับสุดท้ายคือกลุ่มของไบโอดีเซลที่จุ่มแช่ด้วยเหล็กชุบนิกเกิลอัลลอยที่มีส่วนผสมของฟอสฟอรัส (ตัวอย่างที่ 1 และ 2) โดยในกลุ่มตัวอย่างนี้จะสังเกตได้ค่อนข้างชัดเจนว่าโลหะประเภทเหล็กชุบนิกเกิลอัลลอยดังกล่าวไม่ได้ส่งผลเร่งให้ไบโอดีเซลเกิดการเสื่อมสภาพเร็วกว่าเดิม

หากพิจารณาค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) ของตัวอย่างที่เกิดขึ้นขณะทำการทดสอบ Oxidation Stability ด้วยวิธี Rancimat (แสดงดังรูปที่ 4) จะสังเกตได้ว่าในระยะเริ่มต้น ซึ่งเป็นช่วงที่ไบโอดีเซลเริ่มเปลี่ยนแปลงและมีค่าเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น (แต่ยังไม่มากพอที่จะเกิดการครีในปริมาณที่ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว) ค่าการนำไฟฟ้าจะมีความสอดคล้องกับค่าเปอร์ออกไซด์ กล่าวคือตัวอย่างที่มีค่าเปอร์ออกไซด์ สูงจะมีแนวโน้มที่จะมีค่าการนำไฟฟ้า

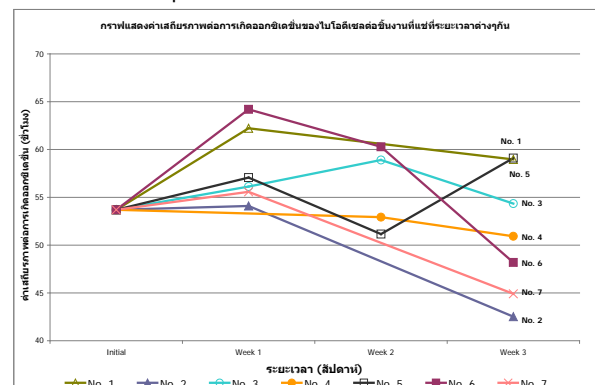
ในระยะแรกสูงด้วยดังเห็นได้จากตัวอย่างที่ 3, 4 และตัวอย่างที่ 6 อย่างไรก็ตาม ผลการทดสอบพบว่าตัวอย่างที่ 5 มีค่าการนำไฟฟ้าและค่าเปอร์ออกไซด์ที่ไม่สอดคล้องกับข้อสังเกตข้างต้น



รูปที่ 3 ผลการค่าเปอร์ออกไซด์ของไบโอดีเซลหลังจากนำชิ้นงานที่ทำการเคลือบผิวต่างๆ ไปจุ่มแช่เป็นระยะเวลา 3 สัปดาห์



รูปที่ 4 ค่าการนำไฟฟ้าของไบโอดีเซลหลังจากนำชิ้นงานที่ทำการเคลือบผิวต่างๆ ไปจุ่มแช่เป็นระยะเวลา 3 สัปดาห์



รูปที่ 5 ค่าเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันของไบโอดีเซลต่อชิ้นงานที่แช่ที่ระยะเวลาต่างๆกัน

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบ Oxidation Stability ด้วยวิธี Rancimat ตั้งแต่เริ่มการทดสอบจนถึงระยะเวลา 3 สัปดาห์ (แสดงดังรูปที่ 5) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของระยะเวลาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Induction Period) ไม่มีแนวโน้มลดลงหรือเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากการที่ผู้ผลิตไบโอดีเซลเติมสาร ป้องกันการเกิดเสถียรภาพต่อการออกซิเดชัน (Antioxidant) ลงในไบโอดีเซล ทำให้ไบโอดีเซลสามารถคงสภาพเดิมได้ สังเกตได้จากการค่า Induction Period ก่อนการทดสอบที่มีค่าสูงถึง 53 ชั่วโมง ซึ่งโดยปกติไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มดิบจะมี Induction Period อยู่ในช่วง 8-10 ชั่วโมงและจะลดลงตามเวลา นอกจากนี้ยังพบว่าค่า Induction Period ของไบโอดีเซลที่แช่ในชั้นงานตัวอย่างต่างๆ จากการทดสอบ ไม่มีความสัมพันธ์กับค่า เปอร์ออกไซด์ กล่าวคือ ตัวอย่างที่มีค่า เปอร์ออกไซด์ เพิ่มขึ้นมากหลังจากแช่ ชั้นงานเป็นระยะเวลา 3 สัปดาห์ไม่ได้หมายความว่า ค่า Induction Period จะลดลงมากแต่อย่างใด สามารถอธิบายได้ว่าขณะทำการทดสอบ Oxidation Stability ซึ่งเป็นสภาวะการเร่งให้ไบโอดีเซลเกิดการเสื่อมสภาพนั้น จะมีการเกิดค่า เปอร์ออกไซด์ ขึ้นในช่วงแรกและค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง หลังจากนั้นเมื่อถึงระยะเวลาที่เหมาะสมค่า เปอร์ออกไซด์ จะเปลี่ยนสภาพเป็นกรด ค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เวลา ณ ตำแหน่งนี้เองที่เรียกว่า Induction Period อย่างไรก็ตามค่าเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นไม่ได้เปลี่ยนสภาพเป็นกรดเสมอไป ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้ค่า เปอร์ออกไซด์ ของตัวอย่างจากการทดลองครั้งนี้ สอดคล้องกับ Conductivity แต่ไม่สอดคล้องกับค่า Induction Period จากการทดสอบ ด้วยวิธี Rancimat

7. สรุป

จากการทดสอบการจุ่มแช่ชั้นงานที่ทำด้วยเหล็กชุบนิเกิลอัลลอยในไบโอดีเซลและตรวจสอบคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นระยะเวลา 3 สัปดาห์ สรุปได้ดังนี้

1. เหล็กชุบนิเกิลอัลลอยที่มีส่วนผสมของ ฟอสฟอรัสและทังสเตนมีแนวโน้มส่งผลให้ไบโอดีเซลเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น แต่สำหรับเหล็กชุบนิเกิลอัลลอยที่มีส่วนผสมของฟอสฟอรัสเพียงอย่างเดียว นั้น จะไม่ส่งผลต่อการเร่งการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซล ดังนั้น การชุบเคลือบถังน้ำมันด้วยนิเกิลอัลลอยที่มีส่วนผสมของฟอสฟอรัสเพียงอย่างเดียวจึงอาจเป็นเป็นวิธีที่เหมาะสมในการป้องกันการกัดกร่อนของถังน้ำมันสำหรับไบโอดีเซล

2. อุณหภูมิในการเก็บและการใช้งานไบโอดีเซล เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ไบโอดีเซลเสื่อมสภาพ ดังนั้น เพื่อเป็นการป้องกันปัญหาที่อาจเกิดขึ้นจากการใช้ไบโอดีเซลคุณภาพต่ำในเครื่องยนต์ จึงควรเก็บรักษาไบโอดีเซลในที่อุณหภูมิต่ำ โดยหลีกเลี่ยงแสงแดด และ ความร้อน

8. กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยพัฒนาและวิศวกรรม จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ รหัสโครงการ P-00-30268 ประจำปีงบประมาณ 2551 คณะผู้วิจัยจึงขอขอบคุณศูนย์ ฯ มา ณ โอกาสนี้

9. เอกสารอ้างอิง

- [1] Lapuerta, M., Armas, O. and Fernandez, J. (2007) Effect of biodiesel on diesel engine emissions, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, pp. 198-223.
- [2] Bozbas, K. (2005) Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1-12.
- [3] Srivastava, A. and Prasad, R. (1999) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 4, pp. 111-133.
- [4] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, กระทรวงพลังงาน (2551) . แผนพลังงานทดแทนปี 2551-2554.
- [5] Takei, Y. (2007). JAMA's recommendation of biodiesel specification, paper presented in *The*

APEC Workshop on the Establishment of the Guidelines for the Development of Bio Diesel Standards in the APEC Region, 25-26 Oct 2007.

[6] สมนึก จรุงจิตเสถียร (2008). การใช้ B100 ตามรอยเท้าพ่อ การใช้ไบโอดีเซลชุมชน B100 กับเครื่องยนต์สูบเดี่ยวและผลต่อการใช้งานระยะยาว , ประชุมสัมมนาเชิงวิชาการ NSTDA Annual Conference 2008, 24–26 Mar 2551.

[7] Bondioli, P. Gasparoli, A., Lanzani, A., Fedeli, E., Veronese, S. And Sala, M. (1995). "Storage Stability of Biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 72(6), pp. 699-705.

[8] Bouaid, A., Martinez, M. and Aracil, Jose. (2007) Long Storage Stability of Biodiesel from Vegetable and Used Frying Oils, *Fuel*, Vol. 86, pp. 2596-2602.

[9] Kaul, S., R.C. Saxena, A. Kumar, M.S. Negi, A.K. Bhatnagar, H.B. Goyal, and A.K. Gupta (2007). Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 303-307.

[10] Jarviste, R.T., Muoni, R.T., Soone, J.H., and Riisalu, H.J. (2008). Diesel Fuel Oxidation in Storage, *Solid Fuel Chemistry* , vol. 42(2), pp. 123-127.

[11] King, A.E., Roschen, H.L, and Irwin, W.H. (1993). The Accelerating Effect of Metals on the Development of Peroxides in Oils and Fats, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 10 (11), pp. 204-207.

[12] Kothe., G., and Dunn, R.O. (2006). Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 80 (10), pp. 1021-1026.

[13] Prankl, H., (1998). Oxidation Stability of Fatty Acid Methyl Esters, paper presented in 10th

European Conference on Biomass for Energy and Industry, Wurzburg, Germany.

[14] Waynick, J.A., (2005). Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products, *The Coordinating Research Council view*, SwRI Project No. 08-10721.

[15] Canakci, M., Monyem, A., and Van Gerpen J., (1999) Accelerate Oxidation Processes in Biodiesel, *Transactions of ASAE*, vol. 42, pp.1565-1572.

[16] Hot Dip Aluminized Steel Sheet-An Excellent Material for Fuel Tank Application, *SAE International*, March 1999, 1999-01-0022.

[17] Badyrka et al. Coating Resistant to Bio-diesel Fuels – US Patent # 2008/0227897 A1, (Sep 18, 2008).

[18] Jarviste, R.T., Muoni, R.T., Soone, J.H., and Riisalu H.J. (2008). Diesel Fuel Oxidation in Storage, *Solid Fuel Chemistry*, vol. 42(2), pp. 123-127.

[19] Kaul, S., Saxena, R.C., Kumar, A., Negi, M.S., Bhatnagar, A.K., Goyal, H.B. and Gupta, A.K. (2007). Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 303-307.

[20] Schuh, C.A., Nieh, T.G., and Iwasaki, H. (2003). The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni, *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 431-443.

[21] Baudrand, D. and BengstoJ, N. (1995). Electroless plating processes: developing technologies for electroless nickel, palladium and gold, *Metal Finishing*, vol. 93, pp. 55-57.

[22] ASTM G31-72 (2004). Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.

[23] Yamane, K., Kawasaki, K., Sone, K., Hara, T. and Prakoso, T. (2007). Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emission characteristics, *Int. J. Engine Res.*, vol. 8, pp. 307-319.