

การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม
โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันร่วมกับการเติมตัวทำละลายร่วม
Development of Biodiesel Production from Palm Fatty Acid Distillate
Using Esterification with Co-solvent Addition

รวมพร นิคม¹, โชคชัย เหมือนมาศ¹, อนิดา เพ็ชรแก้ว¹ และ กิตติภูมิ ศุภลักษณ์ปัญญา^{2*}

Ruamporn Nikhom¹, Chokchai Mueanmas¹, Anida Petchkaew¹ and Kittiphoom Suppalakpanya^{2*}

¹ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ

² คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

¹ Faculty of Engineering, Thaksin University

² Faculty of Agro industry, Rajamangala University of Technology Srivijaya

Received : 18 October 2018

Revised : 17 March 2019

Accepted : 28 March 2019

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ร่วมกับการเติมตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ (Methyl tertiary-butyl ether, MTBE) โดยเลือกใช้ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งมีกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid, FFA) ปริมาณสูง เป็นวัตถุดิบ เนื่องจากมีราคาถูก และไม่ใช้สำหรับเป็นน้ำมันเพื่อการบริโภค ทำการศึกษาผลของปัจจัยการผลิตต่างๆ ได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวทำละลายร่วม ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ จากผลการทดลองพบว่า ที่สภาวะสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 7:1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ปริมาณของตัวทำละลายร่วมร้อยละ 17.5 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ เท่ากับร้อยละ 98.37 โดยน้ำหนัก นอกจากนั้นการเติมตัวทำละลายร่วมในปฏิกิริยาสามารถช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ และร้อยละการเปลี่ยนของสารในกลุ่มกลีเซอไรด์ทั้งหมด ส่งผลให้มีปริมาณเอสเตอริฟิเคชันเพิ่มขึ้นร้อยละ 4.8 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล, ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม, ตัวทำละลายร่วม, เอสเตอริฟิเคชัน

*Corresponding author. E-mail : kit_src@yahoo.com

Abstract

Development of biodiesel production using methyl tertiary-butyl ether (MTBE) as a co-solvent for the esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) has been investigated. The PFAD with a high free fatty acid (FFA) was used as a potential feedstock due to it is a low price and non-edible. The effect of reaction parameters i.e. molar ratio of methanol to FFA, catalyst concentration, reaction time and amount of co-solvent on FFA conversion were studied. The results showed that 98.37% FFA conversion obtained under the condition: 7:1 molar ratio of methanol to FFA, 8 wt.% sulfuric acid, 45 min reaction time and 17.5 wt.% MTBE. Moreover, the presence of co-solvent can be improved the FFA conversion and glycerides conversion leading to increase in ester content of 4.8 wt.% when compared without co-solvent system.

Keywords : biodiesel, palm fatty acid distillate, co-solvent, esterification

บทนำ

พลังงานถือเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตประจำวัน ตลอดจนการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ ปัจจุบันประเทศไทยพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นหลัก โดยเฉพาะน้ำมันดิบ เป็นพลังงานที่มีการนำเข้า และใช้งานในประเทศสูงที่สุด นอกจากนั้นในการใช้งานน้ำมันดิบ ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงดีเซลชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากสามารถใช้ทดแทน หรือผสมกับเชื้อเพลิงดีเซลได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการปรับปรุงเครื่องยนต์ อีกทั้งยังเป็นพลังงานสะอาด ผลิตได้จากพืช และปล่อยไอเสียที่มีอันตรายน้อยกว่าเชื้อเพลิงดีเซล (Reza Miri *et al.*, 2017) อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญในการผลิตไบโอดีเซลคือ ปัญหาด้านปริมาณ และราคาของวัตถุดิบ เนื่องจากการผลิตในเชิงการค้าส่วนใหญ่ต้องใช้น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil, CPO) เป็นวัตถุดิบหลัก และแม้ว่าประเทศไทยจะมีการผลิตน้ำมันปาล์มดิบในปริมาณสูง แต่เป็นการผลิตเพื่อการบริโภคเป็นหลัก ไม่สามารถนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้เพียงพอ จึงต้องหาวัตถุดิบทดแทนอื่นที่มีปริมาณเหมาะสม และไม่กระทบต่อการบริโภค เพื่อเพิ่มศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซล โดยวัตถุดิบที่พบว่ามีความเหมาะสมอย่างหนึ่งคือ ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มเพื่อการบริโภค โดยจะมีประมาณร้อยละ 3 – 10 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบ ในประเทศไทยยังมีการนำส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มมาใช้ประโยชน์น้อย จึงมีราคาถูก ดังนั้นการพัฒนามาเป็นเชื้อเพลิงจึงเป็นประโยชน์ในการสร้างมูลค่าเพิ่มของผลผลิต โดยไม่เบียดเบียนทรัพยากรน้ำมันปาล์มเพื่อการบริโภค และสามารถช่วยลดต้นทุนรวมของการผลิตไบโอดีเซลได้

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม สามารถทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Chongkhong *et al.*, 2009) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก เนื่องจากองค์ประกอบหลักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม คือกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid, FFA) สูงถึงประมาณร้อยละ 80-95 โดยน้ำหนัก (Abdul Kapor *et al.*, 2017) โดยกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอสเตอริฟิเคชัน (ไบโอดีเซล) และน้ำ ซึ่งเมื่อพิจารณาสมบัติของสารเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระ และแอลกอฮอล์ พบว่า มีความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันได้ไม่มากนัก เนื่องจากสภาพขั้วที่ต่างกัน ตลอดจนความหนืดของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มที่มีค่าสูง ส่งผลให้อัตราการถ่ายโอนมวลในการ

เกิดปฏิกิริยาไม่ดีเท่าที่ควร และจำเป็นต้องใช้ความเร็วรอบในการกวนที่สูงพอ ตลอดจนเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้นเพื่อให้ได้ปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ การเติมตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) จะช่วยให้น้ำมันมีความหนืดลดลง อีกทั้งเพิ่มโอกาสการสัมผัสและรวมตัวกันระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ ถือเป็น การลดข้อจำกัดด้านการถ่ายโอนมวลลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Lodcam, 2009 ; Luu *et al.*, 2014)

ดังนั้นในงานวิจัยจึงสนใจศึกษาพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม โดยใช้ เมทิล บิวทิล อีเทอร์ (Methyl tert-butyl ether, MTBE) เป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจาก เมทิล บิวทิล อีเทอร์ เป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมทั่วไป สามารถหาซื้อได้ง่าย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้น และมีจุดเดือดต่ำ ทำให้ง่ายต่อการแยกคืน ซึ่งนับเป็นการพัฒนาองค์ความรู้ด้านการผลิตไบโอดีเซล และสามารถช่วยให้ประเทศมีความมั่นคงทางด้านพลังงานได้อีกทางหนึ่ง

วิธีดำเนินการวิจัย

วัตถุดิบและสารเคมี

ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มที่ใช้ในการทดลอง จัดซื้อจากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืช น้ำมัน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง กลิ่นฉุน มีสีขาวอมเหลือง ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม พบว่ามีกรดไขมันอิสระเป็นองค์ประกอบหลัก ในสัดส่วนร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก มีปริมาณกลีเซอรไรด์ทั้งหมด ร้อยละ 9.13 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณน้ำร้อยละ 0.15 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งจากข้อมูลองค์ประกอบทางเคมีพบว่า ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้ เนื่องจากมีปริมาณสารตั้งต้นกรดไขมันอิสระสูง และปริมาณความชื้นต่ำ (Habaki *et al.*, 2018; Timyamprasert, 2015) ส่วนสารเคมีที่ใช้ในการทดลองอื่นๆ ได้แก่ เมทานอล เมทิล บิวทิล อีเทอร์ กรดซัลฟิวริก เป็นชนิดเกรดทางการค้า



ภาพที่ 1 ลักษณะทางกายภาพของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มที่ใช้ในการทดลอง

องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ที่ใช้ในการทดลอง	Tay <i>et al.</i> , (2009)	Lokman <i>et al.</i> , (2015)
กรดไขมันอิสระ (ในรูปของกรดปาล์มติก)	90.00	72.7 – 92.6	86.3
โมโน-, ได- และ ไตร-กลีเซอไรด์	9.17	n/a	n/a
กลีเซอรินอิสระ	0.04	n/a	n/a
น้ำ	0.15	0.03 – 0.24	0.089
อื่นๆ	0.68	n/a	n/a

n/a ไม่ปรากฏข้อมูลการวิเคราะห์

วิธีการทดลอง

ศึกษาผลของปัจจัยการผลิตต่างๆ ที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ในช่วง 2:1-12:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากัดซัลฟิวริกในช่วงร้อยละ 2-10 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 20-120 นาที และปริมาณตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ในช่วง ร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม โดยทำการทดลองแบบเปลี่ยนแปลงระดับของปัจจัยที่ศึกษาครั้งละ 1 ปัจจัย (One factor at a time, OFAT) ในขณะที่ปัจจัยอื่นๆ ที่เหลือคงที่ๆ ค่ากลางของช่วงการทดลอง

การดำเนินการทดลองจะทำปฏิกิริยาในขวดกั้นแบนต่อกับชุดควบคุมแอสทอน เพื่อป้องกันการสูญเสียเมทานอลระหว่างทำปฏิกิริยา ให้ความร้อนแก่ระบบโดยใช้อ่างน้ำมัน (Oil bath) และควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นไบโอดีเซลที่ได้ในแต่ละการทดลอง จะทำการหาปริมาณกรดไขมันอิสระ ด้วยวิธีไตเตรท (ASTM D664) และคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ ตามสมการที่ (1)

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ} = \left(1 - \frac{A_o}{A_i}\right) \times 100 \quad \text{----(1)}$$

เมื่อ A_o คือ ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือในผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

A_i คือ ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นในวัตถุดิบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

ทำการวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิต และศึกษาผลของการเติมตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ โดยเปรียบเทียบองค์ประกอบต่างๆ ของไบโอดีเซล ได้แก่ ปริมาณเอสเตอริ กรดไขมันอิสระ สารในกลุ่มกลีเซอไรด์ทั้งหมด ได้แก่ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ในกรณีที่มีการเติม และไม่เติมตัวทำละลายร่วม

จากนั้นศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้น ของไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ที่มีการใช้ตัวทำละลายร่วมในการทำปฏิกิริยา ณ สภาวะการผลิตที่เหมาะสม ตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน ได้แก่ ปริมาณเอสเตอร์ (EN14103) ความหนาแน่น (ASTM D1298) ความหนืด (ASTM D445) ค่าความเป็นกรด (ASTM D664) ปริมาณน้ำ (EN 12937) และค่าการกัดกร่อนแผ่นทองแดง (ASTM D130)

ผลการวิจัย

ผลของปัจจัยการผลิตต่างๆ ที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ในช่วง 2:1-12:1 โดยให้ปัจจัยอื่นๆ คงที่ (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกร้อยละ 6 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมัน ปริมาณตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 นาที และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส) พบว่าเมื่อสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจะเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2(ก) อย่างไรก็ตาม การเพิ่มสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ มากกว่า 7:1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยตามทฤษฎีปริมาณสารสัมพันธ์ ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน จะใช้เมทานอลจำนวน 1 โมล เพื่อทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระ 1 โมล แต่ในทางปฏิบัติจะต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่สูงกว่านั้น (ปริมาณมากเกินพอ) เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ (Chongkhong *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2012) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ที่เหมาะสมการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน จะอยู่ในช่วง 8.8:1 – 28:1 (Chongkhong *et al.*, 2009; Kanjikaew *et al.*, 2018; Prasit and Somnuk, 2017; Timyamprasert *et al.*, 2013) สำหรับสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระที่เหมาะสมในการทดลองนี้ โดยส่งผลกระทบต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระอย่างมีนัยสำคัญ คือ สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เท่ากับ 7:1 ซึ่งมีค่าอยู่ในระดับค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของตัวทำละลายร่วมที่ช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลระหว่างเมทานอล และกรดไขมันอิสระ (Luu *et al.*, 2014)

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริก ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ เมื่อสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เท่ากับ 7:1 ปริมาณตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 นาที และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2(ข) จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณกรดซัลฟิวริกแปรผันโดยตรงกับร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริก ในช่วงร้อยละ 2-10 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก ร้อยละ 97.28-98.48 โดยน้ำหนัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดแก่ จะมีส่วนช่วยให้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเกิดได้ดีขึ้น (Pisarello *et al.*, 2010) โดยจากผลการทดลองปริมาณกรดซัลฟิวริก ที่เหมาะสมคือ ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูงเมื่อเทียบงานวิจัยของ Timyamprasert *et al.* (2013) ที่มีการใช้กรดซัลฟิวริกในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน เท่ากับ ร้อยละ 5.5 โดยน้ำหนักของน้ำมันวัตถุดิบ ทั้งนี้เนื่องจากการเติมตัวทำละลายร่วม จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในปฏิกิริยาเจือจางลง ส่งผลให้ต้องใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามจากการทดลองครั้งนี้

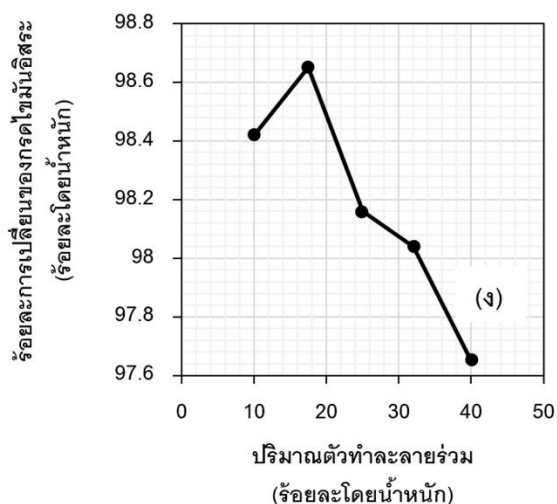
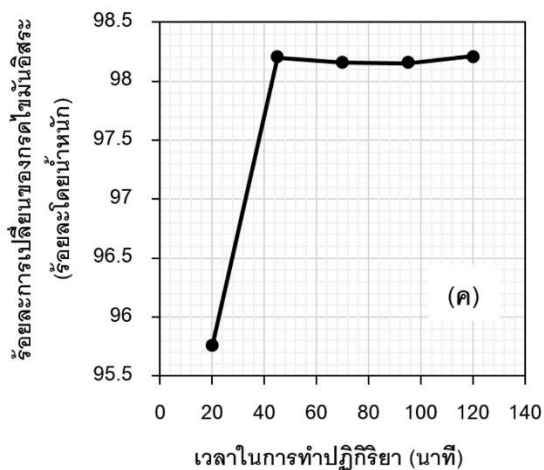
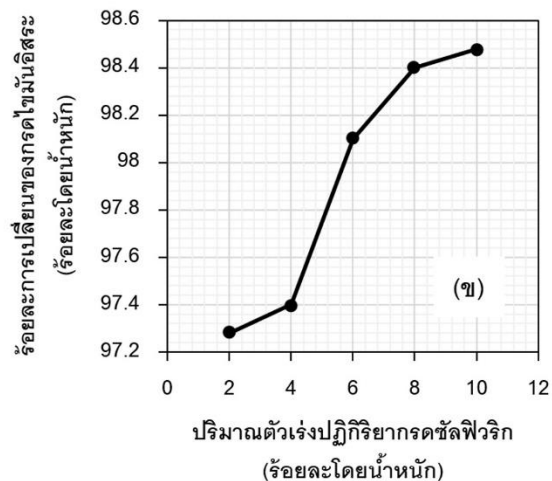
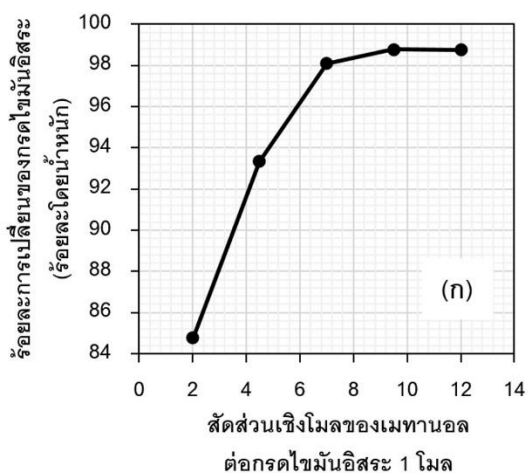
เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม จะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เนื่องจากมีปริมาณกรดในระบบเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแล้ว ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ซึ่งได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ เท่ากับร้อยละ 98.40 โดยน้ำหนัก

ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เท่ากับ 7:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกร้อยละ 6 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ปริมาณตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 2(ค) จากผลการทดลองพบว่า เวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และมีนัยสำคัญในช่วง 20-45 นาทีแรก หลังจากนั้นร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจะมีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ เมื่อเริ่มทำปฏิกิริยาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นผลิตภัณฑ์ในระบบมีปริมาณมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงมาก (Chongkhong *et al.*, 2009) โดยเวลาที่เหมาะสมในการทดลองนี้คือ 45 นาที จากงานวิจัยที่ผ่านมา Timyamprasert *et al.* (2013) พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน กรดไขมันอิสระที่ได้จากขยะน้ำมันปาล์ม คือ 90 นาที และงานวิจัยของ Kanjaikaew *et al.* (2018) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจาก ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม โดยใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลคือ 68 นาที ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองครั้งนี้ จะเห็นได้ว่าใช้เวลาในการผลิตที่น้อยกว่า เนื่องจากตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ จะเพิ่มความสามารถในการละลายระหว่างเมทานอลกับส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ส่งผลให้การถ่ายเทมวลเพื่อทำปฏิกิริยาเกิดได้ดี และเร็วขึ้น (Alhassan *et al.*, 2014; Lodcam, 2009)

ผลของปริมาณตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ เมื่อกำหนดให้สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เท่ากับ 7:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกร้อยละ 6 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 นาที และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 2(ง) พบว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ในช่วง 10-17.5 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวทำละลายรวมจะเพิ่มความสามารถในการถ่ายเทมวลระหว่างส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม และเมทานอล ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Alhassan *et al.*, 2014; Lodcam, 2009) แต่อย่างไรก็ตามปริมาณตัวทำละลายรวมที่สูงกว่าร้อยละ 17.5 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม จะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระลดลง เนื่องจากตัวทำละลายรวมจะเจือจางความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลง ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระลดลงได้ (Fadhil and Mohammed, 2018; Mohammed-Dabo *et al.*, 2012) โดยจากงานวิจัยของ Palipote (2015) พบว่าปริมาณตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ที่เหมาะกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันน้ำมันปาล์ม เท่ากับ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของน้ำมัน Thanh *et al.* (2013) พบว่าตัวทำละลายรวมอะซิโตน ปริมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะช่วยให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเกิดได้ดีขึ้น และ Mongkolbovornkij *et al.* (2010) พบว่าการใช้โกลูอินเป็นตัวทำละลายรวม ร้อยละ 10 โดยปริมาตรของน้ำมัน จะช่วยให้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งเกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นการหาปริมาณการใช้ตัวทำละลายรวมให้เหมาะสมสำหรับแต่ละกระบวนการผลิต จึงเป็นสิ่งที่สำคัญ (Palipote, 2015)

โดยจากผลการศึกษาปัจจัยการผลิตต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ จะได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันร่วมกับการเติมตัวทำละลายรวม ได้แก่

สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 7:1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ปริมาณของตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ร้อยละ 17.5 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ เท่ากับร้อยละ 98.37 โดยน้ำหนัก

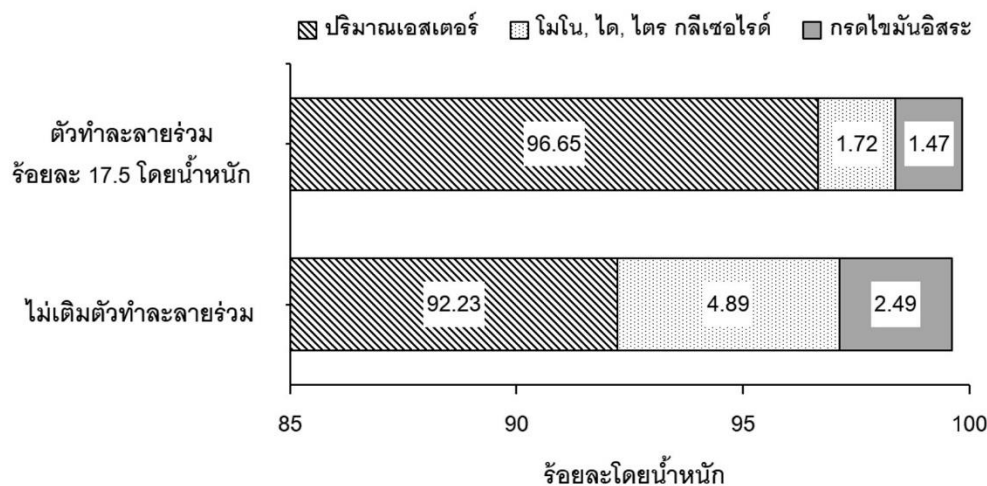


ภาพที่ 2 ผลของปัจจัยการผลิต (ก) สัดส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ (ข) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากัดซัลฟิวริก (ค) เวลาในการทำปฏิกิริยา และ (ง) ปริมาณตัวทำละลายรวม ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ

ผลของการเติมตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ที่มีต่อองค์ประกอบต่างๆ ของไบโอดีเซล

จากการศึกษาผลของการเติมตัวทำละลายรวม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ที่สภาวะการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เมื่อสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 7:1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของส่วน

กลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พบว่าการเติมตัวทำละลายร่วม เมทิลบิวทิล อีเทอร์ ในสัดส่วนร้อยละ 17.5 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม จะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ และสารในกลุ่มกลีเซอไรด์ทั้งหมดไปเป็นเอสเทอร์เพิ่มขึ้น โดยปริมาณเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มขึ้น ร้อยละ 4.8 โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม ดังแสดงในภาพที่ 3 โดยการเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณที่เหมาะสมนอกจากจะช่วยให้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเกิดได้ดีแล้ว ยังส่งผลให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ระหว่างสารในกลุ่มกลีเซอไรด์ (โมโน, ได และไตรกลีเซอไรด์) กับเมทานอล ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นซ้ำ (Miao *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2014) นั้น สามารถเกิดได้ดีและเร็วขึ้น ทำให้องค์ประกอบของกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระถูกเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์มากขึ้น ไบโอดีเซลที่ได้จึงมีความบริสุทธิ์ (ปริมาณเอสเทอร์) มากกว่ากรณีที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม โดยสอดคล้องกับการทดลองของ Thanh *et al.* (2013) ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวทำละลายร่วมอะซิโตน ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 3 ผลของการเติมตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ที่มีต่อองค์ประกอบต่างๆ ของไบโอดีเซล

สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล

สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ณ สภาวะการผลิตที่เหมาะสม แสดงดังตารางที่ 2 โดยพบว่าไบโอดีเซลที่ได้ มีค่าปริมาณเอสเทอร์ ร้อยละ 96.65 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ และมีสมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้น ได้แก่ ค่ากรด ค่าการกักคร่อนแผ่นทองแดง ความหนืด ความหนาแน่น และปริมาณน้ำ เป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลชุมชน แต่อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลที่ได้มีค่ากรด 0.74 mg KOH/g ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ การนำไปใช้งานในรูปของไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ อาจส่งผลให้เกิดการกักคร่อนในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและได้กรองน้ำมันลดลงได้ ซึ่งสาเหตุที่ค่ากรดมีค่าสูง เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ และการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลออกไม่หมด โดยหากต้องการใช้ไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์ จะต้องเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระให้สูงขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน 2 ครั้ง (Photaworn *et al.*, 2017) หรือกำจัดกรดไขมันอิสระออกจากไบโอดีเซล โดยใช้การสะเทินด้วยด่าง (Chongkhong *et al.*, 2009) เป็นต้น

ตารางที่ 2 สมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นของไบโอดีเซล

สมบัติทางเชื้อเพลิง	ไบโอดีเซลจากการทดลอง	เกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์*	เกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลชุมชน*
ปริมาณเอสเตอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก	96.65	≥ 96.5	-
ค่ากรด, mg KOH/g	0.74	≤ 0.50	≤ 0.8
ค่าการกัดกร่อนแผ่นทองแดง, no	no.1	$\leq \text{no. } 1$	$\leq \text{no. } 3$
ความหนืด, cSt	4.37	3.5-5.0	1.9-8.0
ความหนาแน่น, kg/m ³	867	860-900	860-900
ปริมาณน้ำ, ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.05	≤ 0.05	≤ 0.2

* กำหนดโดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน

วิจารณ์ผลการวิจัย

ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวทำละลายร่วม เมทิลบิวทิล อีเทอร์ โดยสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน เนื่องจากเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา หากมีปริมาณมากขึ้น จะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดี (Chongkhong *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตามการใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไป จะเป็นการเพิ่มต้นทุนด้านสารเคมีในกระบวนการผลิตโดยไม่จำเป็น เมื่อเทียบกับร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (Chai *et al.*, 2014)

ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น (Pisarello *et al.*, 2010) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นชนิดกรดแก่ เช่น กรดซัลฟิวริก การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่เพิ่มขึ้น (Timyamprasert, 2015) แต่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป ส่งผลให้ไบโอดีเซลที่ได้มีสีเข้ม (Ding *et al.*, 2012) ถึงแม้ว่าสีที่เข้มขึ้นนี้จะไม่มีผลต่อการเผาไหม้ และสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล แต่อาจส่งผลต่อขั้นตอนการผสมสีเพื่อแยกชนิดของไบโอดีเซลสำหรับการใช้งานประเภทต่างๆ ได้ นอกจากนั้นการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกในปริมาณมาก ส่งผลให้การกำจัดกรดออกจากไบโอดีเซลด้วยวิธีการล้างทำได้ยาก และใช้เวลานานขึ้น

เวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก และเมื่อเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ มีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อมีผลิตภัณฑ์ในระบบมากขึ้น ดังนั้นการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานเกินจุดสมดุล (Equilibrium point) ระหว่างปริมาณสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ในระบบ จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (Nikhom and Tongurai, 2014)

จากผลการทดลอง ตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ปริมาณ ร้อยละ 17.5 โดยน้ำหนัก ช่วยให้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระเกิดได้ดีขึ้น โดยตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ จะเพิ่มความสามารถในการละลายระหว่างเมทานอลกับส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ส่งผลให้การถ่ายเทมวลเพื่อทำปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Alhassan *et al.*, 2014; Lodcam,

2009; Luu *et al.*, 2014) แต่การใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่มากเกินไป จะเป็นการเจือจางความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระลดลงได้ นอกจากนี้การเติมตัวทำละลายร่วม จะช่วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของสารในกลุ่มกลีเซอไรด์ ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดเกิดได้ดีขึ้น เมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม ส่งผลให้มีปริมาณกลีเซอไรด์ที่เหลืออยู่ในไบโอดีเซลต่ำ และได้ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

ไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ที่ได้จากการทดลอง มีสมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลชุมชน แต่อย่างไรก็ตามในการใช้งานจริงในเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำ หรือเครื่องจักรกลทางการเกษตร ควรพิจารณาสมบัติทางเชื้อเพลิงอื่นๆ ให้ครบถ้วนตามเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลชุมชน ได้แก่ จุดวาบไฟ กำมะถัน จำนวนซีเทน เถ้าซัลเฟต กลีเซอรินอิสระ และ กลีเซอรินทั้งหมด สำหรับกรณีที่ต้องการใช้งานไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์จะต้องเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระให้สูงขึ้น เพื่อให้มีกรดไขมันอิสระเหลือตกค้างในไบโอดีเซลน้อยที่สุด มีขั้นตอนการล้างกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ดี เพื่อให้ค่ากรดเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐาน ตลอดจนพิจารณาสมบัติทางเชื้อเพลิงอื่นๆ ตามที่ระบุไว้ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ด้วยเช่นกัน

สรุปผลการวิจัย

ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลได้ โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ร่วมกับการเติมตัวทำละลายร่วม เมทิล บิวทิล อีเทอร์ ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 7:1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที และปริมาณของตัวทำละลายร่วมร้อยละ 17.5 โดยน้ำหนักของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ซึ่งตัวทำละลายร่วมจะมีผลช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น โดยสามารถเพิ่มปริมาณเอสเตอริฟิเคชันได้ ร้อยละ 4.8 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม นอกจากนี้ไบโอดีเซลที่ได้ มีสมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้น ได้แก่ ค่ากรด ค่าการกัดกร่อนแผ่นทองแดง ความหนืด ความหนาแน่น และปริมาณน้ำ เป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลชุมชน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปีงบประมาณ 2560 ตลอดจนการสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย และสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ช่วยให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

- Abdul Kapor, N. Z., Maniam, G. P., Rahim, M. H. A., & Yusoff, M. M. (2017). Palm fatty acid distillate as a potential source for biodiesel production-a review. *Journal of Cleaner Production*, 143, 1-9.
- Alhassan, Y., Kumar, N., Bugaje, I. M., Pali, H. S., & Kathkar, P. (2014). Co-solvents transesterification of cotton seed oil into biodiesel: Effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters. *Energy Conversion and Management*, 84, 640-648.
- Chai, M., Tu, Q., Lu, M., & Yang, Y. J. (2014). Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology*, 125, 106-113.
- Chongkhong, S., Tongurai, C., & Chetpattananondh, P. (2009). Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy*, 34(4), 1059-1063.
- Ding, J., Xia, Z., & Lu, J. (2012). Esterification and Deacidification of a Waste Cooking Oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for Biodiesel Production. *Energies*, 5(8), 2683-2691.
- Fadhil, A.B., & Mohammed, H.M. (2018). Co-solvent transesterification of bitter almond oil into biodiesel: optimization of variables and characterization of biodiesel. *Transport*, 33(3), 686-698.
- Habaki, H., Hayashi, T., & Egashira, R. (2018). Deacidification process of crude inedible plant oil by esterification for biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3054-3060.
- Kanjaikaew, U., Tongurai, C., Chongkhong, S., & Prasertsit, K. (2018). Two-step esterification of palm fatty acid distillate in ethyl ester production: Optimization and sensitivity analysis. *Renewable Energy*, 119, 336-344.
- Lodcam, T. (2009). Alkali-catalyzed transesterification of waste cooking oil with cosolvent. (Master's Degree), Chulalongkorn University.
- Lokman, I. M., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2015). Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(11), 1857-1864.
- Luu, P. D., Takenaka, N., Van Luu, B., Pham, L. N., Imamura, K., & Maeda, Y. (2014). Co-solvent Method Produce Biodiesel form Waste Cooking Oil with Small Pilot Plant. *Energy Procedia*, 61, 2822-2832.
- Miao, X., Li, R., & Yao, H. (2009). Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 50(10), 2680-2684.
- Mohammed-Dabo, I.A., Ahmad, M.S., Hamza, A., Muazu, K., & Aliyu, A. (2012). Cosolvent transesterification of *Jatropha curcas* seed oil. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 3(4), 42-51.
- Mongkolbovornkij, P., Champreda, V., Sutthisripok, W. & Laosiripojana, N. (2010) Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO_2 (with WO_3 -, SO_4 -and TiO_2 -): Effects of co-solvent adding and water removal. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1510-1516.

- Nikhom, R., & Tongurai, C. (2014). Production development of ethyl ester biodiesel from palm oil using a continuous deglycerolisation process. *Fuel*, *117*, 926-931
- Palipote, S. (2015). Effect of MTBE on Transesterification of Esterified Palm Oil. (Master's Degree), Prince of Songkla University. (in Thai)
- Photaworn, S., Tongurai, C., & Kungsanunt, S. (2017). Process development of two-step esterification plus catalyst solution recycling on waste vegetable oil possessing high free fatty acid. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *118*, 1-8.
- Pisarello, M. L., Dalla Costa, B., Mendow, G., & Querini, C. A. (2010). Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials: Kinetic studies and analysis of secondary reactions. *Fuel Processing Technology*, *91*(9), 1005-1014.
- Prasit, T., & Somnuk, K. (2017). Circulation Biodiesel Production Process from Palm Fatty Acid Distillate Using Helical Static Mixer. *Journal of Innovative Technology Research*, *1*(1), 99-108. (in Thai)
- Reza Miri, S. M., Mousavi Seyedi, S. R., & Ghobadian, B. (2017). Effects of biodiesel fuel synthesized from non-edible rapeseed oil on performance and emission variables of diesel engines. *Journal of Cleaner Production*, *142*, 3798-3808.
- Silva, P. L., Silva, C. M., Guimarães, L., & Pliego, J. R. (2014). Acid-catalyzed transesterification and esterification in methanol: a theoretical cluster-continuum investigation of the mechanisms and free energy barriers. *Theoretical Chemistry Accounts*, *134*(1), 1591.
- Tay, B., Tay yen ping, B., & Yusof, M. (2009). Characteristics and Properties of Fatty Acid Distillates from Palm Oil. *Oil Palm Bulletin*, *59*, 5-11.
- Thanh, L.T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., & Bandow, H. (2013). A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel – Optimization and practical application. *Fuel*, *103*, 742-748.
- Timyamprasert, A., Punsuvon, V., and Chunkao, K. (2013). Use of Waste Palm Oil in Wastewater Pond to Prepare Community Biodiesel. *Burapha Science journal*, *18*(2), 215-221.
- Timyamprasert, A. (2015). Optimization for Community Biodiesel Production from Waste Palm Oil via Two-Step Catalyzed Process. *Journal of Materials Science and Engineering A* *5*, 5-6, 245-251.