

การผลิตไบโอดีเซลจากผลิตผลปาล์มน้ำมัน

ชาคริต ทองอุไร¹ สัมพันธ์ กลิ่นพิกุล² จรรย์ บุญกาญจน์³
และ พิมพรรณ เกียรติชิมกุล⁴

Abstract

Tongurai, C.,¹ Klinpikul, S.,² Bunyakan, C.³ and Kiatsimkul, P.⁴
Biodiesel production from palm oil
Songklanakar J. Sci. Technol., 2001, 23(Suppl.): 831-841

Methyl ester was produced from many sources of oil palm products, namely used frying oil, RBD palm oil, degummed and deacidified palm oil, palm stearin and superhard palm stearin. Production process was a conventional transesterification batch process using methanol as reactant and sodium hydroxide as catalyst. Production procedure consisted of oil preparation, solvent preparation, reaction step, glycerol separation, washing step and finishing step. Thin layer chromatograph was used to determine the composition of product and nearly 100% methyl ester was obtained at a suitable condition. Molar ratio of oil: methanol was about 1:6, which equal to 20% by weight of methanol. Sodium hydroxide was 0.5-1 %wt. of oil. The production temperature was 60-80°C, mixing time was only 15-30 minutes and reaction time was 3-4 hours. Many fuel properties of methyl ester were very close to high-speed diesel such as viscosity, density, heating value and boiling point range. Pour point of methyl ester was higher than diesel owing to the high composition of saturated methyl ester that has a high melting point.

Key words : biodiesel, methyl ester, refined palm oil, palm stearin, transesterification

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand

¹D.Ing.(Chemical Engineering) รองศาสตราจารย์, ²Ph.D.(Chemical Engineering) อาจารย์, ³M.Eng อาจารย์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ⁴D.Eng.(Industrial Engineering and Management), รองศาสตราจารย์, ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

Corresponding e-mail: tchakrit@ratree.psu.ac.th

บทคัดย่อ

ชาคริต ทองอุไร สัมพันธ์ กลิ่นพิกุล จรรย์ บุญกาญจน์ และ พิมพรรณ เกียรติชิมกุล
การผลิตไบโอดีเซลจากผลิตผลปาล์มน้ำมัน

ว.สงขลานครินทร์ วทท. 2544 23(ฉบับพิเศษ): 831-841

เมทิลเอสเทอร์ได้ถูกผลิตจากผลิตผลปาล์มน้ำมันหลายชนิดคือ น้ำมันทอดใช้แล้ว น้ำมันปาล์มรีไฟน์ น้ำมันปาล์มแยกกัมและลดกรดชนิดที่บวม (เกรดบี) ไชปาล์มสเตียรีน และ superhard stearin การผลิตใช้กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบแบทช์ โดยใช้เมทิลแอลกอฮอล์เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาและใช้โซดาไฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรรมวิธีการผลิตอาจแบ่งได้เป็น 6 ขั้นตอนคือ การเตรียมน้ำมัน การเตรียมน้ำมัน การทำปฏิกิริยา การแยกกลีเซอรอล การล้าง และการขจัดน้ำ ผลผลิตถูกตรวจวัดองค์ประกอบด้วยเทคนิค thin layer chromatograph พบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์เกือบ 100% เมื่อการผลิตเหมาะสม โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเมทิลแอลกอฮอล์เป็น 1:6 หรือเมทิลแอลกอฮอล์ประมาณ 20% โดยน้ำหนัก และโซดาไฟ 0.5-1% ของน้ำมัน อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60-80°C โดยมีการกวนประมาณ 15-30 นาที และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่อานาน 3-4 ชั่วโมง เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีสมบัติหลายประการใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว เช่น ความหนืด ค่าความหนาแน่น ค่าความร้อน และช่วงอุณหภูมิการกลั่น แต่จุดไหลเทจะสูงกว่าน้ำมันดีเซลเนื่องจากการมีสัดส่วนเมทิลเอสเทอร์ที่อิ่มตัวที่มีจุดหลอมเหลวสูงในปริมาณที่สูง

ไบโอดีเซลในบทความนี้คือสารประเภทเอสเทอร์ซึ่งไบโอดีเซลในคำจำกัดความของสากลคือ ทรัพยากรหมุนเวียนธรรมชาติ (renewable resource, natural) เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ ไข (น้ำมัน) ริไซเคิลจากการปรุงอาหาร ที่ถูกนำมาแปรรูปเชิงเคมี โดยการทำให้ปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ซึ่งนิยมใช้เมทิลแอลกอฮอล์หรือเอทิลแอลกอฮอล์ ได้เป็นเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่มีการเผาไหม้สะอาด (U.S. Department of Energy, 2000, U.S. Department of Energy, 1999) ไบโอดีเซลจัดอยู่ในกลุ่มน้ำมันดีเซลชีวภาพ (biological diesel oil) ร่วมกับดีโซฮอล (diesohol) น้ำมันดีเซลชีวภาพดิบ (crude biological diesel oil) และ น้ำมันดีเซลชีวภาพบริสุทธิ์ (refined biological diesel oil) (อำพล, 2544)

ในประเทศทางยุโรป และสหรัฐอเมริกา ได้ใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพในรูปแบบของไบโอดีเซลเกือบทั้งหมด เพราะไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ สามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมได้ในทุกสัดส่วนเนื่องจากสมบัติกายภาพคล้ายคลึงกันมาก และสามารถรักษามาตรฐานและคุณภาพได้ดีกว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพชนิดอื่นๆ นอกจากนั้นยังมีผล

ดีต่อสภาพแวดล้อม เช่น ไม่เพิ่มภาวะแก๊สเรือนกระจก (คาร์บอนไดออกไซด์) เพราะพืชมีการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์แสง จึงมีการใช้มากกว่าการปลดปล่อย เมื่อถูกนำไปเป็นเชื้อเพลิง การเผาไหม้จะบริบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซล ซึ่งนำไปสู่การลดเขม่าและควันดำ การลดปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่หมด การลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และการลดสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นที่มาของการเกิดฝนกรด

ปาล์มน้ำมัน (*Elaeis guineensis*) เป็นพืชเศรษฐกิจสำคัญทางภาคใต้ของประเทศไทย กระบวนการผลิตเริ่มจากการหีบผลปาล์มสุกเพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil: CPO) แล้วกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์หรือน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (refined palm oil) จากนั้นจึงผ่านกระบวนการแยกลำดับส่วน (fractionation) เพื่อแยกสเตียรีน (stearin) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงออกจากโอเลอิน (olein) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ สเตียรีนเป็นส่วนหนึ่งของแข็งของน้ำมันปาล์มที่ก่อตัวขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำลง โดยมีส่วนประกอบจำนวนมากเป็นกรดไขมันอิ่มตัว โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดปัลมิติก (palmitic, C16:0) โอเลอินเป็นส่วนของเหลวที่เหลือจากการตกผลึกของสเตียรีน ซึ่ง

มีส่วนประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงกว่า เช่น กรดโอเลอิก (oleic, C18:1) และลิโนเลอิก (linoleic, C18:2) (Cornilius, 1973)

น้ำมันปาล์มเป็นสารอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์จะได้เอสเทอร์ (ester) และกลีเซอรอล (glycerol) จากการวิเคราะห์กรดไขมันของน้ำมันปาล์มพบว่ามีกรดอิ่มตัว เช่น ไมริสติก (myristic, C14:0), บัลมิติก และสเตียริก (stearic, C18:0) รวม 52% ที่เหลือเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว เช่น โอเลอิก, ลิโนเลอิก และลิโนเลนิก (linolenic, C18:3) (โครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็กตามพระราชดำริ, 2531)

เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มจะแสดงให้เห็นว่าเป็นสารผสมของไตรกลีเซอไรด์หลายชนิด ซึ่งเมื่อนำมาผลิตเป็นเอสเทอร์ก็จะได้เอสเทอร์หลายชนิด เช่นเดียวกัน และเอสเทอร์เหล่านี้ก็จะมีสมบัติเชิงกายภาพที่แตกต่างกันไปด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งจุดขุ่น (cloud point) และจุดไหลเท (pour point) ซึ่งแสดงถึงสภาพการเริ่มเกิดเป็นของแข็งและการเป็นของแข็งอย่างบริบูรณ์ ซึ่งเป็นอุปสรรคในการใช้งานเมื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลที่อุณหภูมิต่ำ

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Cvengros และ Povazanec (1996) ได้ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมัน rapeseed โดยใช้โซดาไฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต และได้สรุปว่าน้ำมันที่ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ไม่ควรมีค่าความเป็นกรด (acidity number) สูงกว่า 2 mg KOH/g และปริมาณน้ำต้องไม่เกิน 0.1 wt%. การมีค่าความเป็นกรดเกินปริมาณที่สูงกว่า 2 mg KOH/g อาจแก้ไขได้ด้วยการเพิ่มโซดาไฟ แต่การเกิดปฏิกิริยาจะต่ำลง มีการสูญเสียเมทิลเอสเทอร์ในชั้นของกลีเซอรอลสูงขึ้น และเกิดเจลในชั้นของเมทิลเอสเทอร์ โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดและโซดาไฟจะเกิดเป็นสบู่และสบู่ซึ่งเป็นสารอิมัลซิฟายเมื่อมีในปริมาณที่สูงจะทำให้กลีเซอรอลละลายในชั้นเมทิลเอสเทอร์มากขึ้น ส่งผลให้การแยกกลีเซอรอลโดยแรงโน้มถ่วงโลกทำได้ยากขึ้นเป็นผลให้เกิดสมดุลเร็วขึ้นและหยุดยั้งการเกิดปฏิกิริยา Cvengros

และ Povazanec ได้ทำการกำจัดสบู่ของเกลือโซเดียมโดยการใช้กรดฟอสฟอริกสลายสบู่ให้เป็นกรดไขมันและโซเดียมฟอสเฟตก่อนที่จะทำให้เป็นกลางด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะได้น้ำและสบู่ของเกลือแอมโมเนียม แต่สบู่ของเกลือแอมโมเนียมสามารถเผาไหม้ได้ทำให้ไม่มีปริมาณเกือเหลืออยู่

นอกจากนั้น Cvengros และ Povazanec ได้เสนอความเห็นว่าเป็นกระบวนการผลิตขนาดเล็ก ควรใช้เทคโนโลยีการผลิตที่ความดันต่ำและอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดแอลกอฮอล์ การผลิตขนาดเล็กมีข้อได้เปรียบในการดำเนินการแบบพึ่งตนเองคือ เกษตรกรสามารถส่งวัตถุดิบเข้าโรงงานได้โดยตรงและจะได้ไบโอดีเซลไปใช้ และนำกากที่สกัดน้ำมันแล้วนำไปใช้เป็นอาหารสัตว์ การลงทุนต่ำและดำเนินการได้รวดเร็ว ค่าใช้จ่ายในการขนส่งวัตถุดิบและกากอาหารต่ำ ส่วนการผลิตขนาดใหญ่จะได้คุณภาพของผลผลิตที่สม่ำเสมอ การควบคุมคุณภาพดีกว่า มีความปลอดภัยในการผลิตเนื่องจากไอเมทานอลที่เป็นพิษ และสามารถนำผลผลิตพลอยได้กลีเซอรอลไปดำเนินการต่อไป

Encinar และคณะ (1999) ศึกษาการใช้ไขมันพืชเป็นเชื้อเพลิงเครื่องยนต์ดีเซล สรุปว่าความหนืดของน้ำมันพืชที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10 เท่าจะเป็นสาเหตุทำให้การกระจายตัวเป็นละอองของเชื้อเพลิงไม่ดีพอ ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เกิดการเกาะติดของคาร์บอนที่หัวฉีด และการปนเปื้อนในน้ำมันหล่อลื่น การใช้เอทานอลผลิตเป็นเอทิลเอสเทอร์จะมีข้อดีอยู่ที่ความเสถียรของเอสเทอร์จะต่ำกว่าและมีกากคาร์บอนจากการเผาไหม้สูงกว่า การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟิวริกจะต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า (เช่น 100°C) และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า ปริมาณเมทานอลที่ทำปฏิกิริยาจะอยู่ระหว่าง 15-21% โดยน้ำหนักของน้ำมันพืช หากเมทานอลต่ำกว่าค่า 15% ก็จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไม่บริบูรณ์ หากใช้เมทานอลในปริมาณที่สูงกว่านี้ ก็จะทำให้การแยกชั้นของกลีเซอรอลทำได้ยากเพราะเมทานอลที่เกินพอจะขัดขวางการแยกตัวของกลีเซอรอลโดยแรงโน้มถ่วงโลก และผลได้ของเมทิลเอสเทอร์จะต่ำลง นอกจากนี้การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินพอจะทำให้เกิดอิมัลชันซึ่งจะเพิ่มความหนืดและทำให้เกิดเจล และจะขัดขวางการแยกตัวของกลีเซอรอลเช่นเดียวกัน ซึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่

เหมาะสมของโซดาไฟคือ 0.5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน นอกจากนั้นได้แสดงความเห็นว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล มีข้อด้อยที่ราคาการผลิตสูง การนำมาใช้จะต้องกำหนดเป็นนโยบายและควรใช้มาตรการการยกเว้นภาษีเข้าร่วมด้วย

Muniyappa และคณะ (1996) ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไขมันวัว ซึ่งพบว่าเกิดสารลักษณะคล้ายเจลในบางการทดลอง และตั้งสมมติฐานว่าอาจมาจากการมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวที่สูง การกวนที่ไม่ดี และค่าการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ ปฏิกิริยาที่ไม่บริบูรณ์และการเกิดปฏิกิริยาผันกลับจะทำให้เกิดโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่มีจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งทำให้เกิดของแข็งหรือชั้นคล้ายเจลได้ง่าย การเป็นเนื้อเดียวกันของแอลกอฮอล์และไตรกลีเซอไรด์มีความสำคัญมาก ซึ่งการกวนและอุณหภูมิที่สูงจะช่วยทำให้การเป็นเนื้อเดียวกันดีขึ้น

Crabbe และคณะ (2001) ได้แสดงความเห็นว่าน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) เป็นน้ำมันพืชที่สำคัญ 1 ใน 4 ของตลาดโลก และมีราคาถูกกว่าน้ำมัน canola น้ำมัน rapeseed และน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งเหมาะสมในการใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล โดย Crabbe และคณะ ได้ผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสรุปว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่เหมาะสมควรใช้สัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเชิงโมลเท่ากับ 40:1 กรดซัลฟิวริก 5% (vol/wt%) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95°C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง

Korbitz (1999) ได้สรุปไว้ว่าในการประชุมปี ค.ศ. 1996 ของ European Commission ได้ตั้งเป้าหมายการใช้ไบโอดีเซลในสัดส่วน 12% ของตลาดภายในปี ค.ศ. 2020 โดยไบโอดีเซลซึ่งมีสมบัติจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลจะมีความปลอดภัยสูงกว่า และน้ำมันจากพืชปราศจากสารกำมะถันทำให้ลดการปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ออกไซด์ลงถึง 99% ลดการปลดปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์ 20% ลดปริมาณไฮโดรคาร์บอน 32% ลดควันดำลงได้ 50% และลดการปลดปล่อยอนุภาคของแข็ง (particulate matter) ลงได้ 39% โดยจะเพิ่มปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ขึ้นเล็กน้อย โดยอุปสรรคหลักในการผลิตไบโอดีเซลจะอยู่ที่การมีราคาวัตถุดิบที่สูง

Altin และคณะ (2001) ได้สรุปว่าเมื่อใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทนดีเซล จะมีการสูญเสียกำลังงานเพียงเล็กน้อย แต่จะมีการปลดปล่อยอนุภาคของแข็ง (particulate matter) ที่สูงกว่า และหากใช้น้ำมันพืชดิบเป็นเชื้อเพลิงจะต้องดัดแปรเครื่องยนต์ดีเซล ส่วนเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันพืชจะมีสมรรถนะของเครื่องยนต์และสมบัติของแก๊สไอเสียที่ปล่อยออกมาใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันดีเซล ดังนั้นจะได้รับยอมรับในการใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้สูงกว่า

อุปกรณ์และวิธีผลิต

น้ำมันปาล์มทอดใช้แล้ว น้ำมันปาล์มดิบเกรดบี (หีบสกัดแบบรวมน้ำมันเปลือกและน้ำมันเมล็ดใน) ที่ผ่านการแยกยางเหนียวและลดกรด น้ำมันปาล์มรีไฟน์ ไชปาล์มสเตียรีนทั้งชนิดปกติ (iodine value 38) และชนิด superhard (iodine value 26) ได้ถูกใช้ในการทดลองนี้ โดยไชปาล์มสเตียรีนได้รับความอนุเคราะห์จาก บมจ. ชุมพร อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จังหวัดชุมพร น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการแยกยางเหนียวและกรด จากศูนย์ศึกษาการพัฒนาพิภพทองฯ จังหวัดนราธิวาส น้ำมันปาล์มที่ใช้ทอดแล้วและน้ำมันปาล์มรีไฟน์จัดซื้อมาจากท้องตลาด เมทิลแอลกอฮอล์และโซดาไฟ ใช้ชนิดเกรดการค้า

การผลิตได้ถูกกระทำด้วยอุปกรณ์ต่างขนาดกัน โดยน้ำมันปาล์มทอดใช้แล้ว น้ำมันปาล์มรีไฟน์ ไชปาล์มสเตียรีนชนิดปกติถูกนำมาผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์ในถังอุปกรณ์ขนาด 40 ลิตร ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการแยกยางเหนียวและลดกรด ถูกผลิตที่ศูนย์ศึกษาการพัฒนาพิภพทองฯ ในถังอุปกรณ์ขนาด 400 ลิตร และไชปาล์มสเตียรีนชนิด superhard ได้ถูกผลิตที่โครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็ก อันเนื่องมาจากพระราชดำริ สำนักวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ชั้นตอน การผลิตจะคล้ายคลึงกันทั้งหมด ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. การเตรียมน้ำมันก่อนทำปฏิกิริยา

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตจะถูกนำมาเตรียมให้เหมาะสมก่อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยหากเป็นน้ำมันปาล์มดิบจะต้อง

ผ่านกระบวนการแยกยางเหนียวและลดกรดให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1% ก่อน หากเป็นไฮสเตียรีนจะถูกวัดปริมาณกรดไขมันอิสระก่อน หากมีค่าสูงกว่า 1% จะต้องผ่านกระบวนการลดกรดเช่นเดียวกัน น้ำมันที่ใช้ทอดแล้วจะถูกนำมาขจัดโปรตีนโดยการทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกและล้างด้วยน้ำ วัตถุประสงค์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1% แล้ว จะถูกนำไปขจัดน้ำออกโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C ประมาณ 20 นาที โดยมีการกวนเพื่อให้การระเหยของน้ำเป็นไปได้ทั่วถึงยิ่งขึ้น สำหรับไฮปาล์มสเตียรีนชนิด superhard ซึ่งผลิตที่โครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็ก ได้ถูกขจัดน้ำออกที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้ภาวะสูญญากาศ 600-700 mm Hg

2. การเตรียมสารละลายแอลกอฮอล์

เมทิลแอลกอฮอล์หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าเมทานอล ถูกเลือกใช้เป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อให้เกิดเป็นเมทิลเอสเตออร์ เมทานอลถูกเลือกใช้เพราะมีราคาถูก โซดาไฟ (NaOH) ถูกเลือกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะมีราคาถูก หาได้ง่าย และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว โดยเมทานอลต้องไม่มีน้ำเจือปนมากเกินกว่า 1% การเตรียมสารละลายกระทำโดยการนำโซดาไฟ 2.5-5 ส่วนมาละลายในเมทานอล 100 ส่วนโดยน้ำหนัก ซึ่งปริมาณโซดาไฟที่ใช้แปรตามปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในวัตถุดิบ หากกรดไขมันอิสระมีปริมาณสูงก็ต้องใช้โซดาไฟในสัดส่วนที่สูงตามไปด้วย

3. การทำปฏิกิริยา

น้ำมันที่ถูกขจัดน้ำแล้วถูกทำให้เย็นลงจนมีอุณหภูมิประมาณ 80°C จากนั้นจึงเติมสารละลายแอลกอฮอล์ลงไปอย่างช้าๆ (เติมให้หมดภายใน 10 นาที) สัดส่วนน้ำมันต่อสารละลายแอลกอฮอล์โดยน้ำหนักเท่ากับ 5 ต่อ 1 ทำการกวนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงเป็นเวลาประมาณ 15 นาที ด้วยอัตราการกวนปานกลาง (500 รอบ/นาที) อุณหภูมิในขณะนี้จะลดลงเหลือประมาณ 65°C การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ได้เมทิลเอสเตออร์และกลีเซอรัล แต่ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหยุดการกวนเพื่อแยกผลผลิตตัวใดตัวหนึ่งออก

เมื่อหยุดการกวนกลีเซอรัลซึ่งมีความหนาแน่นสูงกว่า (ประมาณ 1.26 กรัม/มล.) จะแยกชั้นออกจากชั้นเมทิลเอสเตออร์ โดยแยกตัวตกลงมาที่ก้นถัง ดังนั้นในชั้นเมทิลเอสเตออร์จะเหลือกลีเซอรัลอยู่น้อย ปฏิกิริยาการเกิดเมทิลเอสเตออร์ก็จะสามารถดำเนินต่อไปได้อย่างช้าๆ เมื่อทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง น้ำมันจะทำปฏิกิริยาไปมากกว่า 95%

4. การแยกกลีเซอรัล

กลีเซอรัลจะถูกถ่ายออกไปใส่ถังภาชนะโดยการถ่ายออกทางด้านล่างของถังปฏิกรณ์ ในขณะที่ยังร้อนอยู่เพราะหากทิ้งไว้ให้เย็น ชั้นกลีเซอรัลจะกลายเป็นของแข็ง การแยกกลีเซอรัลอาจทำได้ด้วยการถ่ายทั้งชั้นเมทิลแอลกอฮอล์และชั้นกลีเซอรัลใส่ภาชนะและทิ้งไว้ให้เย็นประมาณ 12 ชั่วโมง โดยชั้นกลีเซอรัลจะแข็งตัวเป็นของแข็งเมื่อมีควมเย็น ส่วนเมทิลเอสเตออร์จะยังคงสภาพเป็นของเหลวอยู่ทำการแยกชั้นเมทิลเอสเตออร์ออกและส่งกลับไปถังปฏิกรณ์ใหม่

5. การล้างสิ่งปนเปื้อนออก

ในขณะนี้เมทิลเอสเตออร์ยังถูกปนเปื้อนด้วยสารอื่นๆ เช่น สบู่ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโซดาไฟและกรดไขมันอิสระหรือน้ำมัน กลีเซอรัลที่ละลายอยู่ในชั้นเมทิลเอสเตออร์ โซดาไฟ เมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและน้ำมันที่ทำปฏิกิริยาไม่หมด ดังนั้นจึงต้องทำการขจัดออกด้วยการล้างด้วยน้ำอุ่นหลายครั้ง ซึ่งการล้างครั้งแรกกระทำโดยการพ่นละอองน้ำลงในด้านบนของถังปฏิกรณ์เพื่อให้หยดน้ำเล็กๆ พาสีปนเปื้อนโดยเฉพาอย่างยั้งสบู่ตกลงด้านล่างของถัง ปริมาณน้ำที่ใช้ล้างแต่ละครั้งประมาณ 1/4 ของปริมาณเมทิลเอสเตออร์ ในการล้างครั้งแรกๆ จะไม่มีการกวน เพราะสบู่เป็นสารอิมัลซิฟาย (emulsify) ทำให้เมทิลเอสเตออร์ซึ่งเป็นสารไม่มีขั้ว (non-polar) สามารถรวมตัวกับน้ำซึ่งเป็นสารมีขั้ว (polar) เกิดเป็นสารอิมัลชัน (emulsion) ซึ่งจะรวมเป็นเนื้อเดียวกันและทำให้แยกออกจากกันได้ยาก เมื่อเติมน้ำเพียงพอแล้วและรอให้น้ำแยกชั้นจากเมทิลเอสเตออร์เป็นเวลาพอสมควร (ประมาณ 5-10 นาที) ก็ถ่ายน้ำล้างออกด้านล่าง เติมน้ำอุ่นเพื่อล้างใหม่ การล้างจะกระทำ 4-5 ครั้ง และเพิ่มการกวนในการล้าง

ครั้งหลังๆ ซึ่งสามารถกระทำได้เพราะมีปริมาณสบู่เหลือ น้อยมากแล้ว แต่ในการผลิตเมทิลเอสเตอร์ที่โครงการ ส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็ก ได้กระทำในถึง ปฏิกรณ์ระบบปิดและติดตั้งระบบแยกคีนเมทิลแอลกอฮอล์ จากชั้นเมทิลเอสเตอร์ด้วยการไล่ด้วยอากาศ ดังนั้นจึงแยก คีนเมทานอลในขณะที่เมทิลเอสเตอร์ยังร้อนอยู่ และผ่าน กระแสแก๊สเข้าเครื่องควบแน่นเพื่อให้เมทานอลกลั่นตัวเป็น ของเหลว ซึ่งเมื่อไล่เมทานอลจนไม่มีเมทานอลกลั่นตัวที่ เครื่องควบแน่นแล้วจึงทำการล้างด้วยน้ำต่อไป

6. การขจัดน้ำออกขั้นสุดท้าย

เมื่อล้างสิ่งปนเปื้อนออกหมดแล้ว ขั้นตอนสุดท้าย คือการขจัดน้ำล้างที่หลงเหลือในชั้นเมทิลเอสเตอร์ออก ซึ่ง กระทำโดยการให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 120°C เป็น เวลาอย่างน้อย 20 นาที เมื่อทิ้งไว้ให้เย็นก็สามารถนำไป เก็บเพื่อการใช้งานต่อไป แต่ในการผลิตที่โครงการส่งเสริม

อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็ก การขจัดน้ำกระทำที่ อุณหภูมิ 80°C ภายใต้ภาวะสุญญากาศ 600-700 mm Hg กระบวนการผลิตเมทิลเอสเตอร์ได้แสดงไว้ใน Figure 1

- เมทิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้ถูกนำไปวัดสมบัติต่างๆ ดังนี้
1. ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์ วัดโดยเทคนิค TLC (thin layer chromatograph) โดยใช้ stationary phase: Chromarod-SIII และ 1st mobile phase: n-hexane: diethyl ether: formic acid = 50:20:03, 2nd mobile phase: n-hexane: benzene = 1:1
 2. ชนิดของกรดไขมัน วิเคราะห์โดยการเปลี่ยน เป็นเอสเตอร์ก่อนการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ
 3. ความถ่วงจำเพาะ ตามมาตรฐาน ASTM D 1298
 4. ความหนืด ที่อุณหภูมิ 40°C ตามมาตรฐาน ASTM D 445

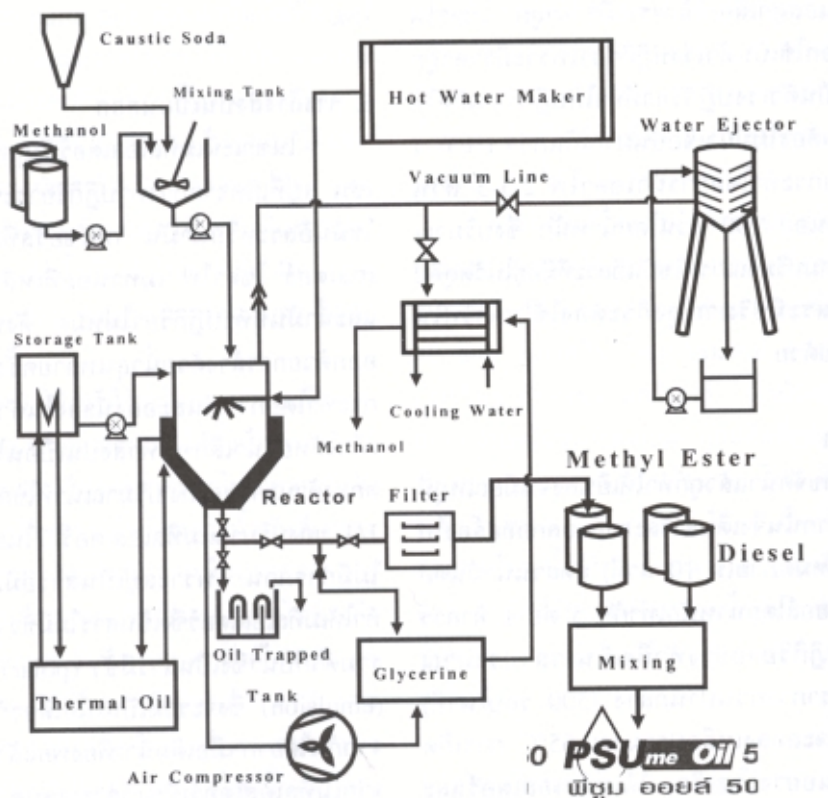


Figure 1 Block diagram for the production of methyl esters from palm stearin.

5. จุดไหลเท ตามมาตรฐาน ASTM D 97
6. ค่า เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามมาตรฐาน ASTM D 482
7. จุดวาบไฟ ตามมาตรฐาน ASTM D 93
8. ช่วงอุณหภูมิการกลั่น ตามมาตรฐาน ASTM D 86
9. ค่าความร้อนสูงกว่า ตามมาตรฐาน ASTM D 240
10. กรดไขมันอิสระ หาเปอร์เซ็นต์ของกรดในรูปกรดโอเลอิก โดยใช้กรรมวิธีของ AOAC (method 940.28, 1990)
11. ค่าไอโอดีน ใช้กรรมวิธีของ IUPAC (method II.D.7, 1979)
12. ค่าซีเทน ส่งไปวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. ตาม ASTM D 613

ผลการทดลองและวิจารณ์

การเปรียบเทียบสมบัติเชิงเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากน้ำมันทอดที่ใช้แล้วกับมาตรฐานน้ำมัน

ดีเซลและน้ำมันไบโอดีเซลที่กำหนดไว้ แสดงใน Table 1 จะเห็นได้ว่าเมทิลเอสเทอร์มีสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก ในด้านความหนืดที่สูงกว่าเล็กน้อย ความหนาแน่นที่อยู่ในระดับเดียวกัน ช่วงจุดเดือดในช่วงเดียวกัน ค่าจุดวาบไฟที่สูงกว่าซึ่งทำให้มีความปลอดภัยในการเก็บรักษาที่ดีกว่า เมทิลเอสเทอร์มีค่าซีเทนที่สูงกว่า โดยค่าซีเทนที่สูงจะทำให้ค่า ignition delay สั้น ทำให้ปริมาณเชื้อเพลิงที่สะสมในห้องเผาไหม้ลดลงก่อนการลุกติดไฟ ทำให้สามารถควบคุมการเผาไหม้ได้ดีขึ้น เป็นผลให้ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มสูงขึ้น แต่จุดไหลเทและจุดชุนของเมทิลเอสเทอร์จะสูงกว่าน้ำมันดีเซลมาก ดังนั้นจึงมีอุปสรรคในการใช้ที่อุณหภูมิต่ำ

องค์ประกอบของคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ในเมทิลเอสเทอร์ได้จากการประมาณค่าจากการคำนวณสัดส่วนของเมทิลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ ผลการวิเคราะห์จะสอดคล้องกับองค์ประกอบของไบโอดีเซลสากล เมทิลเอสเทอร์มีองค์ประกอบไฮโดรเจนประมาณ 12% ใกล้เคียงกับดีเซลซึ่งมีค่า 13% มีองค์ประกอบคาร์บอน 77% ซึ่งต่ำกว่าน้ำมันดีเซลซึ่งมีค่า 87% และมีองค์ประกอบของออกซิเจนประมาณ

Table 1 Comparison of diesel fuel and biodiesel property

Standard Test	ASTM D975	ASTM PS121	Thai Regulation	
Fuel	Diesel Fuel	Biodiesel	High Speed Diesel	Methyl Ester from Used Frying Oil
Major Substance	Hydrocarbon C10-C21	Fatty Acid Methyl Ester C12-C22		Fatty Acid Methyl Ester C14-C18
Higher Heating Value, MJ/kg			44.3	38.6
Kinematic Viscosity, cSt @ 40°C	1.3-4.1	1.9-6.0	1.8-4.1	6.0
Specific gravity, kg/l @ 60°C	0.85	0.88	0.81-0.87	0.86
Water Content, ppm by wt	161	0.05% max	0.05% max	-
Carbon, wt%	87	77		76.75(cal.)
Hydrogen, wt%	13	12		12.12(cal.)
Oxyen, wt%	0	11		11.13(cal.)
Sulfur, wt%	0.05 max	0	0.05 max	-
Boiling Point Range, °C	188-343	182-338		170-359
Flash Point, °C	>52	100-170	>52	172
Cloud Point, °C	-15 to 5	-3 to 12		5
Pour Point, °C	-35 to -15	-15 to 6	10<	3
Cetane Number	>47		>47	60

11% ในขณะที่ดีเซลมีค่าเป็นศูนย์ การมีองค์ประกอบคาร์บอนที่น้อยกว่าเป็นสาเหตุให้เมทิลเอสเทอร์มีค่าความร้อนในระดับที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10%

จุดขุ่นและจุดไหลเทที่สูงของเมทิลเอสเทอร์มาจากธรรมชาติของชนิดเมทิลเอสเทอร์ที่มาจากการดัดไขมันชนิดต่างๆ กัน Table 2 แสดงจุดหลอมเหลวของเอสเทอร์ชนิดต่างๆ และ Table 3 แสดงองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์และไฮปาล์มสเตียรีน

จะเห็นได้ชัดเจนว่าเอสเทอร์ที่ผลิตจากการดัดไขมันชนิดอิ่มตัว (saturated fatty acid) เช่น เมทิลปัลมิเตท เมทิลสเตียเรท เมทิลไมริสเตท จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าเอสเทอร์ที่ผลิตจากการดัดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) เช่น เมทิลโอเลเอท เมทิลเลโนลิเอท ดังนั้นหากวัตถุดิบที่นำมาผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์มีสัดส่วนของกรดไขมันอิ่มตัวสูง เช่น ไฮปาล์มสเตียรีนก็จะได้เมทิลเอสเทอร์ที่มีจุดไหลเทสูงไปด้วย

เปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมัน จะขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์หลายประการ เช่น ปริมาณ

เมทานอลที่ทำปฏิกิริยาซึ่งต้องใช้มากเกินพอประมาณ 100% ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโซดาไฟซึ่งจะใช้ในปริมาณที่มากขึ้น หากน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วและเวลาในการกวน จากการวิเคราะห์ผลผลิตที่ได้ด้วยเทคนิค thin layer chromatograph จะแสดงให้เห็นว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ อาจมีน้ำมันไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ ปะปนอยู่ โดย Figure 2 ได้แสดงโครมาโตแกรมของการผลิตที่มีการกวนมากเกินไปของการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเกรดบี ซึ่งกวนอย่างต่อเนื่องในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ การกวนอย่างต่อเนื่องจะทำให้กลีเซอรอลที่เกิดไม่แยกชั้นตกลงมาด้านล่าง และเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ทำให้มีไตรกลีเซอไรด์เหลือในผลผลิตสูงถึง 11%

Figure 3 แสดงโครมาโตแกรมของผลผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มเกรดบีเช่นเดียวกัน แต่กวนเพียง 15 นาที และทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งได้เมทิลเอสเทอร์ 100%

Table 2 Melting Point of Methyl Esters (Formo, 1954.)

Methyl Ester	Formula	Melting Point °C
Methyl Myristate	$C_{14}H_{28}O_2CH_3$	18.8
Methyl Palmitate	$C_{16}H_{32}O_2CH_3$	30.6
Methyl Stearate	$C_{18}H_{36}O_2CH_3$	39.1
Methyl Oleate	$C_{18}H_{34}O_2CH_3$	-19.8
Methyl Linoleate	$C_{18}H_{32}O_2CH_3$	-35.0

Table 3 Composition of Methyl Esters from RBD Palm Oil and Palm Stearin

	RBD Palm Oil	Palm Stearin
Methyl Myristate, %wt	1.19	0.05
Methyl Palmitate, %wt	27.10	69.12
Methyl Palmitoleate, %wt	1.78	0.21
Methyl Stearate, %wt	7.25	7.63
Methyl Oleate, %wt	42.93	21.72
Methyl Linoleate, %wt	18.68	1.27
Methyl Linolenate, %wt	1.07	0.00
Cloud Point, °C	10	19
Pour Point, °C	7	18

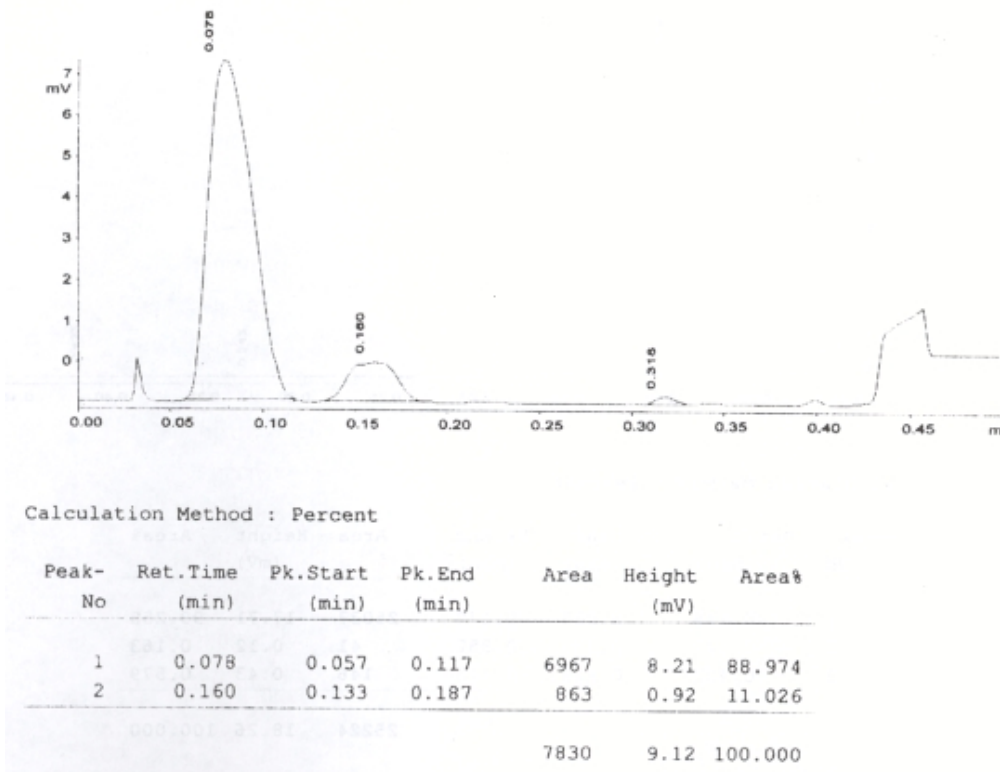


Figure 2 Chromatogram of biodiesel produced from palm oil grade B, 3 hr. continuous stir.

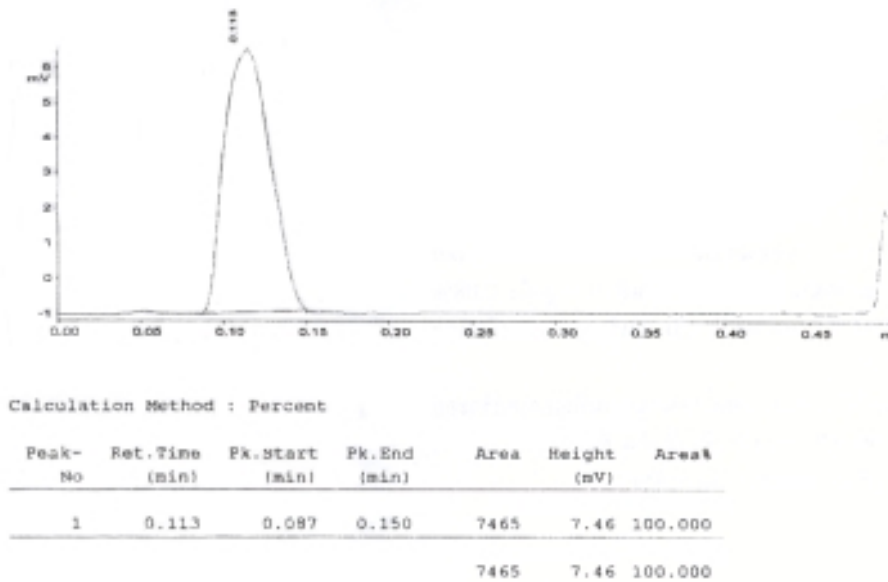


Figure 3 Chromatogram of biodiesel produced from palm oil grade B, 15 min stir and 3 hr. reaction time.

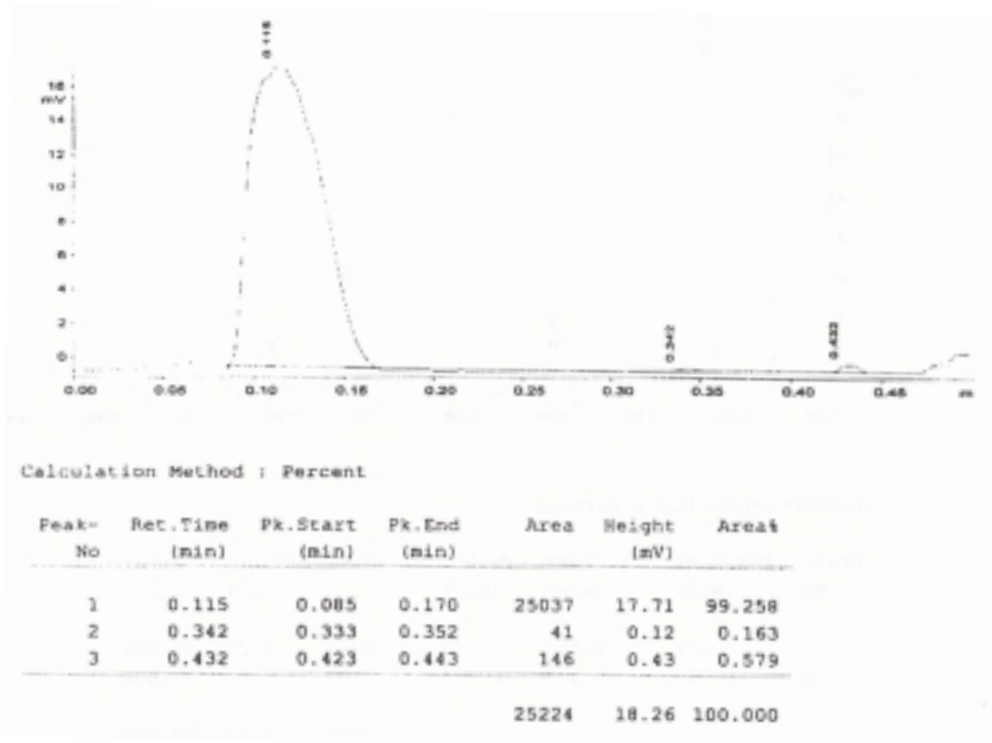


Figure 4 Chromatogram of biodiesel produced from palm stearin, 15 min stir and 3 hr. reaction time.

Figure 4 แสดงโครมาโตแกรมของผลผลิตไบโอดีเซลจาก superhard stearin ซึ่งมีผลผลิตไตรกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์เจือปนอยู่เล็กน้อย

ปริมาณเถ้าที่อยู่ในเมทิลเอสเทอร์จะแปรตามการปนเปื้อนของสบู่ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณโซดาไฟที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนการล้าง เมื่อใช้โซดาไฟ 1% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ปริมาณเถ้าก่อนล้างอาจสูงถึง 0.08% แต่เมื่อล้างด้วยน้ำหลายครั้ง ปริมาณเถ้าจะลดลงเหลือน้อยกว่า 0.008%

ผลได้ (yield) โดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์จะอยู่ระหว่าง 90-97% ของวัตถุดิบเริ่มต้น ซึ่งขึ้นอยู่กับขั้นตอนการทำปฏิกิริยาและกระบวนการล้าง

สรุป

การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากผลผลิตน้ำมันปาล์มชนิด

ต่างๆ สามารถกระทำได้โดยการปรับคุณสมบัติให้เหมาะสมก่อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณน้ำและปริมาณกรดไขมันอิสระ ความบริสุทธิ์ของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสัดส่วนเมทานอลที่ควรเกินพอ 100% ตัวเร่งปฏิกิริยาโซดาไฟที่เหมาะสมกับปริมาณกรดไขมันอิสระ อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วและเวลาในการกลั่นสารปนเปื้อนที่พบอยู่โดยทั่วไปคือ ไตรกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ รวมทั้งไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งสารปนเปื้อนนี้จะแสดงถึงปฏิกิริยาที่เกิดไม่บริสุทธิ์ ส่วนสมบัติเชิงเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์จะใกล้เคียงกับสมบัติเชิงเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ทั้งด้านความหนืด ความถ่วงจำเพาะ ช่วงอุณหภูมิการกลั่น แต่สัดส่วนของคาร์บอนที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลในเมทิลเอสเทอร์ประมาณ 11% ส่งผลให้ค่าความร้อนของไบโอดีเซลต่ำกว่า สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่ดีกว่าอีกก็คือ การมีค่าซีเทนและจุดวาบไฟที่สูงกว่า ทำให้มีสมรรถนะการเผาไหม้สูงและความปลอดภัยในการขนส่งและเก็บรักษา

สูงกว่า ข้อด้อยหลักของเมทิลเอสเทอร์คือการมีจุดไหลเทที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลอันเป็นสาเหตุให้ไม่สามารถใช้ที่อุณหภูมิต่ำได้ การมีจุดไหลเทสูงมาจากสมบัติเชิงกายภาพของเมทิลเอสเทอร์ชนิดที่มาจากกรดไขมันอิ่มตัว สัดส่วนเมทิลเอสเทอร์ประเภทไม่อิ่มตัวที่สูงขึ้นจะทำให้จุดไหลเทยิ่งสูงขึ้น เช่น เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากไฮปาล์มสเตียรีนจะมีจุดไหลเทสูงมาก

การผสมเมทิลเอสเทอร์กับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว จะช่วยลดจุดไหลเทของเชื้อเพลิงให้ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ สัดส่วนการผสมสามารถทำได้ในทุกระดับ เพราะเมทิลเอสเทอร์และดีเซลหมุนเร็วละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และการเติมสารเติมแต่ง (additive) อาจช่วยลดจุดไหลเทให้ต่ำลงได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากภาควิชาวิศวกรรมเคมี จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ และจากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ขอขอบคุณ บมจ. ชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จังหวัดชุมพร ที่ให้ความอนุเคราะห์วัสดุดิบและข้อมูล ขอขอบคุณ ศูนย์ศึกษาการพัฒนาพิภพทอง อันเนื่องมาจากพระราชดำริ จังหวัดนราธิวาส และโครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็ก อันเนื่องมาจากพระราชดำริ สำนักวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่และวัสดุดิบในการทดลอง ขอขอบคุณ คณะอุตสาหกรรมเกษตรและห้องปฏิบัติการสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. ในการช่วยวิเคราะห์ผลการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

โครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็กตามพระราชดำริ. 2531. รายงานฉบับสมบูรณ์เรื่องโครงการแปรรูปผลิตภัณฑ์และพัฒนาด้านการตลาดของโรงงานหีบน้ำมันปาล์มขนาดเล็กอันเนื่องมาจากพระราชดำริ. สงขลา: มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

- อำพล เสนาณรงค์. 2544. พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวกับการพัฒนาน้ำมันดีเซลจากน้ำมันปาล์ม. วารสารนันทรี ปีที่ 48, ฉบับ ก.ค.-ก.ย.: 2-6.
- Altin, R. Cetinkaya, S. and Yucesu, H.S. 2001. The Potential of Using Vegetable Oil Fuels as Fuel for Diesel Engines. *Energy Conversion and Management* 2001, 42: 529-538.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 1990. *Official Methods of Analysis*. Volume 2. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Inc.
- Cornilius, J. A. 1973. Palm Oil Fractionation - An Introductory Note. *Oil Palm News*. No.15, 16-17.
- Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., and Ishizaki, A. 2001. Biodiesel Production from Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties. *Process Biochemistry* 2001, 37: 65-71.
- Cvengros, J. and Povazanec, F. 1996. Production and Treatment of Rapeseed Oil Methyl Esters as Alternative Fuels for Diesel Engines. *Bioresource Technology* 1996, 55: 145-152.
- Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Sabio, E. and Ramiro, M.J. 1999. Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara Cardunculus* L. *Oil. Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 2927-2931.
- Formo, M.W. 1979. *Physical Properties of Fats and Fatty Acids*. 4th ed. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, pp. 193.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). 1979. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*. Part I. 6th ed. Oxford: Pergamon Press.
- Korbitz, W. 1999. Biodiesel Production in Europe and North America, an Encouraging Prospect. *Renewable Energy*. 1999, 16: 1078-1083.
- Muniyappa, P.R., Brammer, S.C. and Nouredini, H. 1996. Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-product. *Bioresource Technology*, 56, 19-24.
- U.S. Department of Energy, 1999. *Biofuelsnews*, Volume 2, Number 3, Summer.
- U.S. Department of Energy, 2000. *Biodiesel*, May, 2000.