

# การวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิดกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

## Analysis of biodiesel as fatty acid ethyl ester (FAEE) by using nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) technique

วุฒิชัย รสชาติ\*

Wuttichai Roschat\*

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร สกลนคร 47000 ประเทศไทย

Chemistry program, Faculty of Science and Technology, Sakon Nakhon Rajabhat University, Sakon Nakhon, 47000 Thailand

ศูนย์ความเป็นเลิศด้านพลังงานทางเลือก สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร สกลนคร 47000 ประเทศไทย

Center of Excellence on Alternative Energy, Research and Development Institute, Sakon Nakhon Rajabhat University,

Sakon Nakhon, 47000 Thailand

\* Corresponding Author: [roschat1@gmail.com](mailto:roschat1@gmail.com)

Received: 1 December 2016; Revised: 6 January 2017; Accepted: 6 January 2017; Available online: 1 April 2017

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการนำเสนอการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลชนิดกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ (%FAEE) ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  เพื่อเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ที่เป็นวิธีการวิเคราะห์ตามมาตรฐานสากล EN14214 ของการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซล จากการศึกษาพบว่าภายใต้การทำปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ กัน ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมีค่า %FAEE ที่ต่างกัน เมื่อนำตัวอย่างทั้งหมดมาวิเคราะห์หา %FAEE ด้วยเทคนิค GC และเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าค่า %FAEE ที่ได้มีค่าแตกต่างกันน้อยมาก ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของทั้งสองวิธีการวิเคราะห์มีค่าเท่า  $\pm 0.63$  นอกจากนี้ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลยังได้รับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยเทคนิค FT-IR และ  $^{13}\text{C-NMR}$  เพื่อเป็นการยืนยันผลการทดลองดังกล่าว ดังนั้นการวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้ในการติดตามความก้าวหน้าของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความสะดวกและรวดเร็วสามารถนำไปต่อยอดในทางอุตสาหกรรมต่อไป

**คำสำคัญ:** ไบโอดีเซล; กรดไขมันเอทิลเอสเทอร์; เอทานอล; นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

### Abstract

This research presents an analysis of biodiesel as fatty acid ethyl ester (% FAEE) by using  $^1\text{H-NMR}$  technique compared with GC technique according to the EN14214 standard methods for bio-auto fuels. Under the various reaction times, biodiesel products were different of %FAEE value. All of the biodiesel products were determined in terms of %FAEE both of GC and  $^1\text{H-NMR}$  technique and the results found that %FAEE were similarly. The standard deviation of the two analytical methods was  $\pm 0.63$ . In addition, biodiesel product was analyzed by FT-IR and  $^{13}\text{C-NMR}$  according to qualitative analysis to confirm the experiment results data. Therefore, the analysis of biodiesel as a FAEE by  $^1\text{H-NMR}$  technique was considered suitable to be applied monitoring the progress of biodiesel synthesis reaction because this technique was quickly and easy for applications in the industrial scale.

**Keywords:** Biodiesel; Fatty acid ethyl ester (FAMEE); Ethanol; Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

## 1. บทนำ

น้ำมันไบโอดีเซลถือได้ว่าเป็นพลังงานทางเลือกและพลังงานทดแทนประเภทพลังงานชีวมวลที่ได้จากพืชน้ำมันต่าง ๆ เช่น ปาล์มน้ำมัน สบู่ดำ ถั่วเหลือง มะพร้าว และเมล็ดยางพาราเป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงน้ำมันที่ใช้แล้วและไขมันสัตว์ น้ำมันไบโอดีเซลสามารถใช้ทดแทนหรือผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่าง ๆ กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงโดยไม่ต้องปรับปรุงเครื่องยนต์ดีเซลแต่อย่างใด [1 – 3] จากรายงานการวิจัยระบุว่า การใช้ น้ำมันไบโอดีเซลจะมีการปลดปล่อยก๊าซมลพิษ เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  และ  $\text{CO}$  ที่เป็นสาเหตุหลักของสภาวะโลกร้อนน้อยกว่าน้ำมันดีเซล ดังนั้นจึงถือได้ว่า น้ำมันไบโอดีเซลนอกจากจะเป็นพลังงานทางเลือกและพลังงานทดแทนแล้วยังถือเป็นพลังงานสะอาด (clean energy) อีกด้วย [4 – 6] กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันนิยมใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่เป็นสารประกอบสายโซ่ยาวไตรกลีเซอไรด์นำมาทำปฏิกิริยากับสารแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก ได้แก่ เมทานอลหรือเอทานอล จะได้สารประกอบกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (fatty acid methyl ester; FAME) หรือกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ (fatty acid ethyl ester; FAEE) ตามลำดับ [7 – 9] ในปฏิกิริยานี้จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ [10 – 13] ในทางอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลนิยมใช้สารแอลกอฮอล์ชนิดเมทานอลเป็นสารเข้าทำปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสารโมเลกุลขนาดเล็ก มีจุดเดือดต่ำ ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) [1, 2, 9] และมีความว่องไวสูงในการเข้าทำปฏิกิริยากับสารไตรกลีเซอไรด์มากกว่าสารเอทานอล อย่างไรก็ตามสารเมทานอลนั้นจัดเป็นสารที่ค่อนข้างมีพิษ (toxic compound) และเป็นสารที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม ด้วยเหตุนี้สารเมทานอลจึงมีราคาที่ไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับราคาน้ำมันปิโตรเลียม ทำให้ส่งผลกระทบต่อกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ในขณะที่สารเอทานอลเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกและพลังงานทดแทนทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น การใช้สารเอทานอลแทนน้ำมันเบนซินโดยตรงหรือผสมกับน้ำมันเบนซินที่เรียกว่า “แก๊สโซฮอล์” (E10, E20, E85) เนื่องจากสารเอทานอลมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันเบนซินและที่สำคัญถือได้ว่าเป็นพลังงานที่สะอาด มีความเป็นพิษน้อยกว่าเมทานอล นอกจากนี้สารเอทานอลมีกระบวนการผลิตที่ใช้วัตถุดิบทางการเกษตร ได้แก่ แป้งจากมันสำปะหลัง ข้าว ข้าวโพด และอ้อยเป็นวัตถุดิบหลักส่งผลโดยตรงต่อราคาพืชผลทางการเกษตรดังกล่าว ทำให้เกษตรกรมีความมั่นคงด้านอาชีพและที่สำคัญประเทศไทยเป็นประเทศที่สามารถผลิตวัตถุดิบดังกล่าวได้เองในปริมาณที่เพียงพอต่อความต้องการทางอุตสาหกรรม ดังนั้นการส่งเสริมการใช้สารเอทานอลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่จะลดการนำเข้าแหล่งพลังงานจากต่างประเทศ ทำให้ประเทศไทยมีความมั่นคงทางพลังงานและทางเศรษฐกิจนำไปสู่การพัฒนาประเทศอย่างยั่งยืนในอนาคต

ด้วยสาเหตุผลดังกล่าวข้างต้น การสนับสนุนและส่งเสริมการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้สารเอทานอลเป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่จะพัฒนาพลังงานทางเลือกและพลังงานทดแทนของประเทศให้มีความมั่นคงและยั่งยืน อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจำเป็นต้องมีมาตรฐานในการตรวจสอบคุณภาพน้ำมันที่ได้ทั้งทางด้านกายภาพและทางด้านเคมี ปัจจุบันประเทศไทยได้ใช้มาตรฐานอ้างอิงจาก ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials) และ EN14214 (European Standard Methods) สำหรับการวิเคราะห์และตรวจสอบคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล โดยการวิเคราะห์คุณภาพน้ำมันไบโอดีเซลจะมีมาตรฐานหลักและเป็นมาตรฐานที่สำคัญอย่างหนึ่ง ได้แก่ การวิเคราะห์หา %FAME หรือ %FAEE ที่ต้องได้ค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 96.50% การวิเคราะห์นี้จะใช้วิธีการตามมาตรฐาน ASTM D6751 และ EN14214 โดยใช้เครื่อง gas chromatography (GC) และใช้สาร methyl heptadecanoate ( $\text{C}_{17}$ ) ใช้เป็นสาร internal standard ในการอ้างอิง [3, 6] แต่เนื่องด้วยวิธีการนี้มีข้อจำกัดหลายประการ เช่น สาร methyl heptadecanoate มีราคาแพง การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน น้ำมันไบโอดีเซล 1 ตัวอย่างจะใช้เวลาประมาณ 35 – 45 นาที ดังนั้นจึงส่งผลกระทบต่อต้นทุนการวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลเฉลี่ยประมาณ 2,500 – 3,000 บาท ต่อ 1 ตัวอย่าง

การวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (NMR) มีข้อดีหลายประการ ได้แก่ ใช้ระยะเวลาสั้นในการวิเคราะห์เฉลี่ยประมาณ 5 นาที ต่อ 1 ตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องใช้สาร internal standard ในการอ้างอิง แต่จะใช้สาร chloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ ) เป็นตัวทำละลายที่มีสาร tetramethylsilane (TMS) ผสมอยู่และใช้สารนี้เป็นสารอ้างอิงไปในตัว [6, 13, 14] ที่

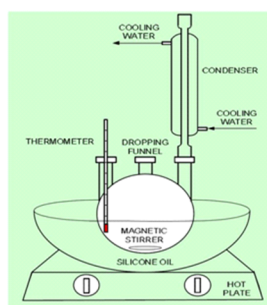
มีราคาถูกกว่าสาร methyl heptadecanoate อย่างมาก ต้นทุนการวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลด้วยเทคนิค NMR เฉลี่ยประมาณ 100 - 200 บาท ต่อ 1 ตัวอย่าง จึงเป็นเทคนิคที่มีความเหมาะสมในการใช้เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล การศึกษาทางด้านจลศาสตร์ (kinetic) การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) กลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanism) การพัฒนาถังปฏิกรณ์ (reactor) ตลอดจนการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) แบบต่าง ๆ เนื่องจากการศึกษาดังกล่าวจำเป็นที่จะต้องเตรียมตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลในปริมาณมาก การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคนี้จึงมีความสะดวก รวดเร็ว และประหยัดกว่าเทคนิควิธีการที่ใช้เครื่อง GC แต่พบว่ามีการใช้เทคนิค NMR วิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAME เท่านั้น ซึ่งยังไม่พบรายงานการวิจัยที่ใช้เทคนิค NMR วิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE อย่างไรก็ตามเมื่อทำการศึกษาหาสภาวะที่ดีที่สุดในการกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้แล้วนั้น ในขั้นสุดท้ายยังมีความจำเป็นที่จะต้องนำตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ดีที่สุดไปวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D6751 และ EN14214 ด้วยเครื่อง GC เพื่อเป็นการยืนยันคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ตามมาตรฐานสากล [6] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเป็นการนำเสนอและเปรียบเทียบการวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิดกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ (FAEE) ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  กับเทคนิค GC เพื่อเป็นทางเลือกหนึ่งในการนำเทคนิคการวิเคราะห์นี้ไปใช้ในการศึกษาพัฒนาและต่อยอดองค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกและพลังงานทดแทนของประเทศไทยต่อไป

## 2. อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

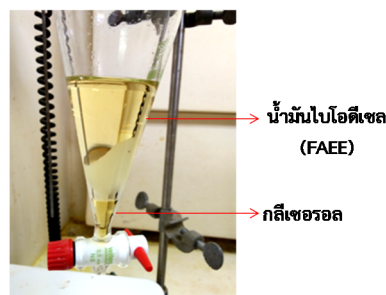
### อุปกรณ์และสารเคมี

งานวิจัยนี้เป็นการวิจัยเชิงทดลองโดยมีอุปกรณ์และสารเคมีดังนี้ สารแคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันปาล์มโอเลอินที่มีค่ากรดไขมันอิสระ (FFAs) เท่ากับ 0.15 wt.% ( $0.3 \text{ mg KOH g}^{-1} \text{ oil}$ ) ใช้เป็นสารตั้งต้นโดยกรดไขมัน (fatty acid) ที่เป็นองค์ประกอบแต่ละชนิดได้รับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC และแสดงในตารางที่ 1 สารเอทานอล 99% ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ใช้เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยา สาร methylheptadecanoate ( $\text{C}_{17}$ ) ใช้เป็นสาร internal standard และสารเฮปเทน ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) ใช้เป็นสารตัวทำละลายในการวิเคราะห์ ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลด้วยเทคนิคด้วย GC สาร chloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ ) ที่มีสาร tetramethylsilane (TMS) ผสมอยู่ใช้เป็นตัวทำละลายและสารอ้างอิงในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลด้วยเทคนิคด้วย NMR

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองการสังเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลประกอบด้วยขวดก้นกลม 3 คอ (3-neck round bottom flask) ต่อกับชุดควบแน่น (condenser) ภายในบรรจุแมกนีติก (magnetic stirrer) โดยที่ชุดอุปกรณ์ดังกล่าววางไว้ใน oil bath ที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (thermocouple) และเตาไฟฟ้าให้ความร้อนแบบกวนได้ (hotplate stirrer) ดังแสดงในภาพที่ 1(a)



(a)



(b)

ภาพที่ 1 (a) แสดงชุดปฏิกรณ์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอินกับสารเอทานอลโดยใช้  $\text{CaO}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE (b) แสดงการแยกชั้นของน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE กับสารประกอบกลีเซอรอลที่เป็น by-product ในกรวยแยกสาร

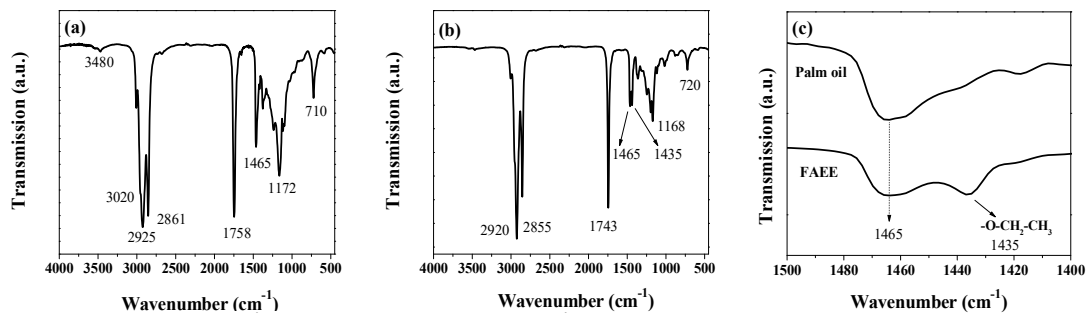
### วิธีดำเนินการวิจัย

ขั้นตอนในการทำปฏิกิริยาเริ่มจากการชั่งสาร CaO ที่ใช้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาตามอัตราส่วนที่กำหนดคือ 6 wt.% เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มใส่ในขวดกัมกลมที่เป็นชุดปฏิกิริยา จากนั้นตวงสารเอทานอลตามอัตราส่วนที่กำหนดคือ 15:1 mol เติมลงไปผสมกับสาร CaO โดยในระหว่างนี้ทำการควบคุมอุณหภูมิที่  $80 \pm 2$  °C จับเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ในขณะที่เดียวกันตวงน้ำมันปาล์มปริมาณ 50 ml อุ่นในสภาวะอุณหภูมิเดียวกันกับสารผสม CaO และสารเอทานอล เมื่อครบกำหนด 30 นาที ทำการเทน้ำมันปาล์มที่อุ่นลงไปผสมกับสารผสม CaO และสารเอทานอลในชุดปฏิกิริยา จับเวลาในการทำปฏิกิริยาตามที่กำหนด ในการทดลองนี้จะทำการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE โดยกำหนดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นแบบกะ (batch reaction) จาก 0 – 6 ชั่วโมง จะได้จำนวนตัวอย่าง 7 ตัวอย่าง (ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0, 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง) เมื่อครบกำหนดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตามที่กำหนด ทำการลดอุณหภูมิของชุดปฏิกิริยาและเทสารผสมออกจากชุดปฏิกิริยาโดยผ่านชุดอุปกรณ์กรองสาร เพื่อทำการกรองเอาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เป็นของแข็งออกจากสารผสม จากนั้นนำสารผสมที่ได้ไปทำการต้มเพื่อระเหยสารเอทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 20 นาที นำสารผสมที่กำจัดสารเอทานอลแล้วใส่ในกรวยแยกสารเพื่อแยกน้ำมันไบโอดีเซลกับสารกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) โดยน้ำมันไบโอดีเซลจะอยู่ชั้นบนและสารกลีเซอรอลจะอยู่ชั้นล่างดังแสดงในภาพที่ 1(b) ทำการแยกเอาส่วนน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ออกมา จากนั้นนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ทำการวิเคราะห์หา %FAEE โดยใช้เทคนิค GC (GC-2010, Shimadzu) และ  $^1\text{H-NMR}$  (Brüker Ascend™ 500 MHz) เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของทั้งสองวิธีการวิเคราะห์นี้ รวมถึงนำตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR (Perkin-Elmer FT-IR) และเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  ตามลำดับ [9, 10]

### 3. ผลและการอภิปรายผลการวิจัย

*การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันปาล์มเปรียบเทียบกับน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ด้วยเทคนิค FT-IR*

การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้เป็นสารตั้งต้นเปรียบเทียบกับน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อศึกษาเปรียบเทียบองค์ประกอบโครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่างทั้งสองชนิดดังแสดงในภาพที่ 2(a-c) โดยเทคนิค FT-IR จะเป็นวิธีการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารประกอบ จากการศึกษาพบว่าน้ำมันปาล์มโอเลอินและน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE จะแสดงพีค FT-IR ที่คล้ายกันประกอบด้วยพีคหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ได้แก่ การสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ C=O ที่  $\sim 1740\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$  และการสั่นแบบยืดแบบสมมาตรและอสมมาตรของหมู่ฟังก์ชัน C—O—C ที่  $\sim 1,300\text{--}1,000\text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังพบพีคการสั่นแบบยืดของหมู่ฟังก์ชัน C—H, —CH<sub>2</sub>— และ —CH<sub>3</sub> ที่  $\sim 2,850\text{--}3,020\text{ cm}^{-1}$  และการสั่นแบบงอ (bending) ที่  $\sim 1,470\text{--}1,435$  และ  $\sim 1,360\text{ cm}^{-1}$  รวมถึงการสั่นแบบแกว่ง (rocking) ของหมู่ฟังก์ชัน (—CH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub> ที่  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  [10, 11]



ภาพที่ 2 แสดงผลการ FT-IR ของ (a) น้ำมันปาล์มโอเลอิน (b) ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE (c) พิกที่ขยายช่วง  $1,400 - 1,500 \text{ cm}^{-1}$  ของตัวอย่างน้ำมันปาล์มโอเลอินและน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE

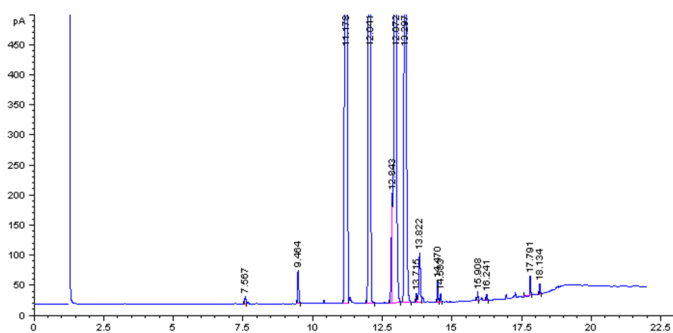
อย่างไรก็ตามพบว่าการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันปาล์มและน้ำมันไบโอดีเซลด้วยเทคนิค FT-IR นี้ สามารถพบพิกที่แตกต่างกันของสารตัวอย่างทั้งสองดังนี้ ตัวอย่างน้ำมันปาล์มจะพบพิกการสั่นแบบยืดและแบบงอของหมู่ฟังก์ชัน —OH ที่  $\sim 3,480 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นของกรดไขมันอิสระ (FFAs) แต่พิกดังกล่าวไม่พบในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล [10] นอกจากนี้ยังพบว่าลักษณะพิกการสั่นแบบยืดและการสั่นแบบงอของหมู่ฟังก์ชัน C—H, —CH₂— และ —CH₃ รวมถึงการสั่นแบบแกว่ง (rocking) ของหมู่ฟังก์ชัน (—CH₂—)<sub>n</sub> ของตัวอย่างน้ำมันปาล์มโอเลอินจะมีลักษณะพิกที่กว้าง (broad) มากกว่าพิกตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่มีลักษณะแหลมคม (sharp) และพบพิกการสั่นแบบงอของหมู่ฟังก์ชัน —CH₂— และ —CH₃ ของตัวอย่างน้ำมันปาล์มโอเลอินที่  $\sim 1,465 \text{ cm}^{-1}$  จะพบพิกการสั่นเพียงพิกเดียว ในขณะที่ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลจะพบพิกการสั่นแยกออกเป็นสองพิกที่  $\sim 1,465 \text{ cm}^{-1}$  และ  $\sim 1,435 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งที่  $\sim 1,435 \text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของ CH₂ และ CH₃ ที่เป็นของสารเอทอกไซด์ —O—CH₂—CH₃ (จากเอทานอล) ดังแสดงในภาพที่ 2 (c) [10] ดังนั้นจากการวิเคราะห์เปรียบเทียบตัวอย่างน้ำมันปาล์มโอเลอินที่เป็นสารตั้งต้นและน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ที่เป็นผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FT-IR เป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ สามารถอธิบายความแตกต่างโครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่างทั้งสองได้ในเบื้องต้น จากข้อมูลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอินกับสารเอทานอลที่เร่งปฏิกิริยาด้วยสาร CaO เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลที่เป็นสารประกอบเอทิลเอสเทอร์ (FAEE) ดังแสดงสูตรโครงสร้างทางเคมีในภาพที่ 4(b)

#### การวิเคราะห์หาปริมาณ %FAEE ด้วยเทคนิค GC

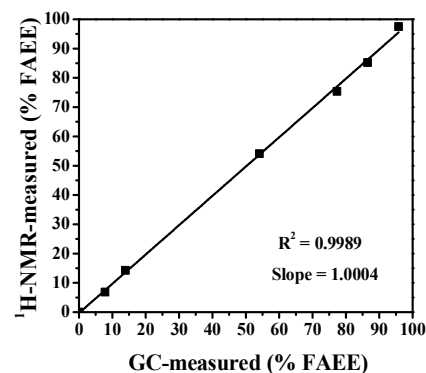
นำตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE จำนวน 7 ตัวอย่าง ทำการวิเคราะห์หา %FAEE โดยใช้เทคนิค GC โดยใช้สภาวะการวิเคราะห์ตามวิธีการมาตรฐาน EN14214 ประกอบด้วย ชนิดคอลัมน์ที่ใช้คือ capillary DB-WAX column (30 m x 0.15 mm) ต่อกับส่วนดีเทคเตอร์ชนิด flame ionization detector อุณหภูมิคอลัมน์โปรแกรมจาก  $180 - 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วยอัตรา  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  การคำนวณ %FAEE ได้ตามสมการที่ 1 ดังนี้ [6, 10]

$$\%FAEE = \frac{(\sum A) - (AIE)}{AIE} \times \frac{CEI \times VIE}{M} \times 100\% \quad (1)$$

เมื่อกำหนดให้  $\sum A$  = ผลรวมพื้นที่พิกของเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น ( $C_{12} - C_{20:1}$ ),  $AIE$  = พื้นที่พิกของ methylheptadecanoate ( $C_{17}$ ) ใช้เป็นสาร internal standard,  $CEI$  = ความเข้มข้นของสารละลาย methylheptadecanoate ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) ที่ใช้,  $VIE$  = ปริมาตรของสารละลาย methylheptadecanoate ที่ใช้ (mL) และ  $m$  = น้ำหนักของสารตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล (mg) ดังแสดงตัวอย่างโครมาโทแกรม GC ของน้ำมันไบโอดีเซลในภาพที่ 3(a)



(a)



(b)

ภาพที่ 3 (a) แสดงโครมาโทแกรมของตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC (b) แสดงกราฟการวิเคราะห์หา %FAEE ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC เทียบกับที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบกรดไขมัน (fatty acid) ของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

| กรดไขมัน (fatty acid)                 | ร้อยละที่เป็นองค์ประกอบ (wt.%) |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| Lauric acid ( $\text{C}_{12:0}$ )     | 0.40                           |
| Myristic acid ( $\text{C}_{14:0}$ )   | 0.90                           |
| Palmitic acid ( $\text{C}_{16:0}$ )   | 36.80                          |
| Stearic acid ( $\text{C}_{18:0}$ )    | 3.50                           |
| Oleic acid ( $\text{C}_{18:1}$ )      | 46                             |
| Linoleic acid ( $\text{C}_{18:2}$ )   | 11.10                          |
| Linoleic acid ( $\text{C}_{18:3}$ )   | 0.40                           |
| Linoleic acid ( $\text{C}_{18:3}$ )   | 0.50                           |
| Arachidic acid ( $\text{C}_{20:0}$ )  | 0.20                           |
| Eicosenoic acid ( $\text{C}_{20:1}$ ) | 0.20                           |

จากตารางที่ 1 พบว่าองค์หลักของน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้คือ oleic acid ( $\text{C}_{18:1}$ ), Palmitic acid ( $\text{C}_{16:0}$ ) และ Linoleic acid ( $\text{C}_{18:2}$ ) ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเปรียบกรดไขมันไม่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มโอเลอินพบว่ามีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเท่ากับ 58.20 wt.% และกรดไขมันอิ่มตัวเท่ากับ 41.80 wt.% ตามลำดับ เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE จำนวน 7 ตัวอย่าง ด้วยเทคนิค GC ตามวิธีการมาตรฐาน EN14214 พบว่าตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้แต่ละตัวอย่างมีค่า %FAEE ที่ต่างกันขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีค่า %FAEE สูงสุดเท่ากับ 96.81% ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงค่า %FAEE ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC และ  $^1\text{H-NMR}$  ของตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลจากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างกัน

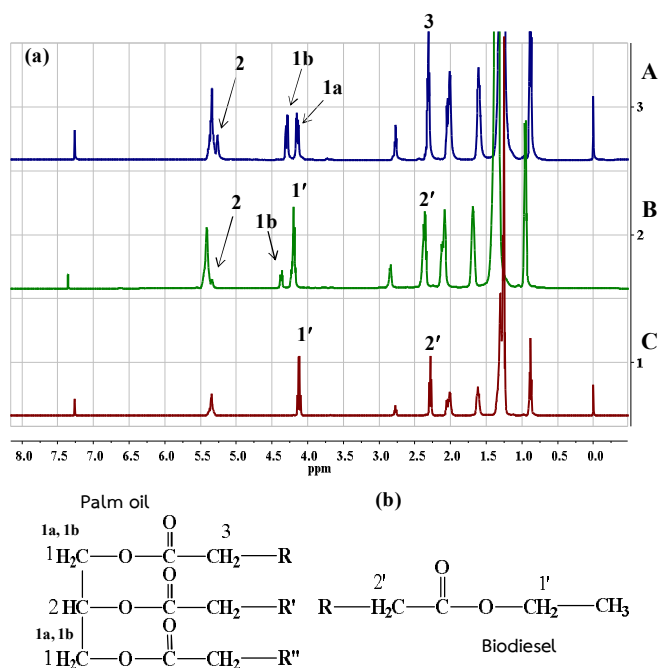
| เวลาที่ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง) | %FAEE                  |                                      |
|------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                              | วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC | วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ |
| 0                            | 0                      | 0                                    |
| 1                            | 7.84                   | 6.87                                 |
| 2                            | 13.92                  | 14.25                                |
| 3                            | 54.06                  | 54.08                                |
| 4                            | 77.34                  | 75.41                                |
| 5                            | 86.50                  | 85.24                                |
| 6                            | 96.81                  | 97.52                                |

#### การวิเคราะห์หาปริมาณ %FAEE ด้วยเทคนิค NMR

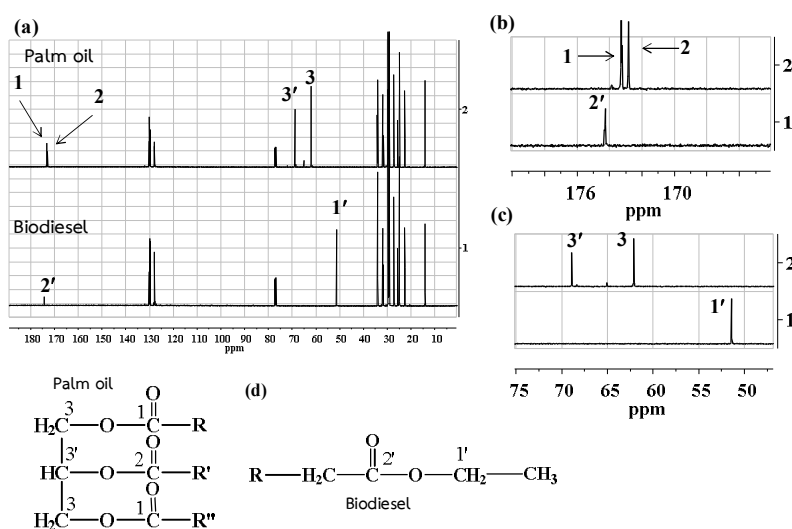
จากการนำตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE จำนวน 7 ตัวอย่าง ทำการวิเคราะห์หาค่า %FAEE ด้วยเทคนิค GC ดังแสดงข้อมูลในหัวข้อ การวิเคราะห์หาปริมาณ %FAEE ด้วยเทคนิค GC แล้วนั้น นำตัวอย่างดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ดังแสดงในภาพที่ 4 จากข้อมูลสามารถอธิบายความแตกต่างของพีค  $^1\text{H-NMR}$  ของสารตัวอย่างได้ดังนี้ สารตั้งต้นน้ำมันปาล์มโอเลอินจะปรากฏพีคที่ค่า chemical shift 4.14 ppm และ 4.28 ppm เป็นพีคของหมู่ methylene ethoxy proton (H หมายเลข 1a และ 1b) ปรากฏ 2 พีคใกล้กัน ส่วนพีค methine proton จะปรากฏที่ 5.34 ppm (H หมายเลข 2) และพีค  $\alpha$ -methylene proton (H หมายเลข 3) จะปรากฏที่ 2.33 ppm ตามลำดับ ในขณะที่น้ำมันปาล์มที่ถูกเปลี่ยนเป็นน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE อย่างสมบูรณ์ จะปรากฏพีคหลักที่เด่นชัดและต่างจากสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มคือที่ค่า chemical shift เท่ากับ 4.12 ppm เป็นพีคของ methylene ethoxy proton (H หมายเลข 1') จะปรากฏเพียงพีคเดียวและจะไม่ปรากฏพีค methine proton ที่ 5.34 ppm แต่ยังคงมีพีค  $\alpha$ -methylene proton (H หมายเลข 2') ปรากฏที่ 2.33 ppm จากความสัมพันธ์และความแตกต่างของพีค  $^1\text{H-NMR}$  ของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มโอเลอินและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE สามารถนำมาคำนวณหา %FAEE ดังแสดงในสมการที่ 2 ดังนี้

$$\%FAEE = \frac{(A_{\text{O-CH}_2-}) - (B_{\text{O-CH}_2-})}{C_{\alpha\text{-CH}_2-}} \quad (2)$$

เมื่อ  $A_{\text{O-CH}_2-}$  คือพื้นที่ใต้พีคของ methylene ethoxy proton (H หมายเลข 1') ของผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ที่ค่า chemical shift เท่ากับ 4.12 ppm ในขณะที่  $B_{\text{O-CH}_2-}$  คือพื้นที่ใต้พีคของ methylene ethoxy proton (H หมายเลข 1b) ของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มที่ค่า chemical shift เท่ากับ 4.28 ppm และ  $C_{\alpha\text{-CH}_2-}$  คือพื้นที่ใต้พีคของ  $\alpha$ -methylene proton (H หมายเลข 2') ของผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ปรากฏที่ 2.33 ppm เนื่องจากพื้นที่ใต้พีคของ methylene ethoxy proton (H หมายเลข 1') เป็นอัตราส่วน 1 : 1 กับพื้นที่ใต้พีค  $\alpha$ -methylene proton (H หมายเลข 2') ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่เกิดไม่สมบูรณ์จะปรากฏพีค methylene ethoxy proton (H หมายเลข 1b) ที่เป็นของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มทำให้อัตราส่วนของ H หมายเลข 1' กับ H หมายเลข 2' ไม่เท่ากับ 1 : 1 อัตราส่วนที่ลดลงดังกล่าวแปรผันโดยตรงกับการลดลงของ %FAEE ตามลำดับดังแสดงในภาพที่ 4(a) (พีค B)



ภาพที่ 4 (a) แสดงพิกัด  $^1\text{H-NMR}$  ของ A) สารตั้งต้นน้ำมันปาล์มโอเลอิน B) ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ยังไม่สมบูรณ์ (น้ำมันปาล์มโอเลอิน + น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE) C) ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สมบูรณ์ (น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE) (b) แสดงสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มโอเลอินและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE



ภาพที่ 5 (a) แสดงพิกัด  $^{13}\text{C-NMR}$  (b) และ (c) แสดงพิกัดขยาย  $^{13}\text{C-NMR}$  ของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มโอเลอินและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE (d) แสดงสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มโอเลอินและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE

ในการงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์  $^{13}\text{C-NMR}$  เพื่อเป็นการเปรียบเทียบและยืนยันผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ดังแสดงในภาพที่ 5 พบว่าค่า chemical shift ของคาร์บอนอะตอมทั้งของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มีค่าแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเจน กล่าวคือสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มหรือไตรกลีเซอไรด์พบคาร์บอนอะตอมของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl carbon atom:  $\text{C=O}$ ) จะประกอบด้วย central carbonyl carbon ( $^2\text{C=O}$ ) ที่



172.90 ppm และ terminal carbonyl carbon ( $^1\text{C}=\text{O}$ ) ที่ 173.40 ppm ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบอะตอมคาร์บอนของ terminal methylene methoxy ( $^3\text{CH}_2$ ) ที่ 68.89 ppm และ central methine methoxy ( $^3\text{CH}$ ) ที่ 62.11 ppm ในขณะที่ผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE จะพบ carbonyl carbon atom ( $^2\text{C}=\text{O}$ ) ตำแหน่งเดียวที่พิกัด 174.45 ppm และ methylene ethoxy carbon atom ( $^1\text{CH}_2$ ) ที่ 51.75 ppm ในกรณีนี้จะไม่ปรากฏพิกัดของ central methine methoxy และ central carbonyl carbon เนื่องจากโครงสร้างสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ถูกตัดโครงสร้างออกเป็นสามโมเลกุล ดังนั้นจึงไม่มีโครงสร้างของคาร์บอนอะตอมที่เป็นแบบ central atom ข้อมูลการวิเคราะห์สารตั้งต้นน้ำมันปาล์มและน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$ -NMR สามารถอธิบายโครงสร้างของสารตั้งต้นน้ำมันปาล์มและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ได้อย่างดีในเชิงคุณภาพวิเคราะห์ซึ่งเป็นข้อมูลที่ใช้สนับสนุนการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR

#### การเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาปริมาณ %FAEE ด้วยเทคนิค GC และ $^1\text{H}$ -NMR

จากการเปรียบเทียบการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR และ GC ที่แสดงในตารางที่ 2 ผลปรากฏว่าทั้งสองวิธีการวิเคราะห์ให้ผลเชิงปริมาณที่ใกล้เคียงกันและเมื่อนำผลของสองวิธีมาพล็อตกราฟจะได้กราฟเป็นเส้นตรงมีค่าความชัน (slope) และค่า  $R^2$  เท่ากับ 1.004 และ 0.9989 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 3(b) จะเห็นได้ว่าทั้งสองวิธีการวิเคราะห์ให้ผลที่ใกล้เคียงกันมาก โดยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation: SD) ของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR เทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ที่เป็นการวิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐานสากล EN14214 มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ  $\pm 0.63$  (2.07%) หมายความว่า การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR ค่า %FAEE ที่คำนวณได้จะมีค่า  $\pm 0.63$  เมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในงานวิจัยนี้สามารถวิเคราะห์หา %FAEE ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR เพื่อติดตามการเกิดปฏิกิริยาในการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE เนื่องจากวิธีการดังกล่าวเป็นวิธีการที่รวดเร็วในการวิเคราะห์ใช้เวลาประมาณ 5 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง สะดวกกว่าวิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ที่ใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 30 – 45 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง และค่า %FAEE ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

## 4. สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลชนิดกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ (%FAEE) ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR วิธีการวิเคราะห์ดังกล่าวใช้ระยะเวลาสั้นเฉลี่ยประมาณ 5 นาที ต่อ 1 ตัวอย่าง และผลที่ได้นำมาเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ที่เป็นวิธีการวิเคราะห์ตามมาตรฐานของผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซล จากการศึกษาพบว่าตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างกันจะมีค่า %FAEE ที่ต่างกัน เมื่อนำตัวอย่างทั้งหมดมาวิเคราะห์หา %FAEE ด้วยเทคนิค GC และเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR พบว่าค่า %FAEE ที่ได้ของทั้งสองวิธีมีค่าแตกต่างกันน้อยมาก ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของทั้งสองวิธีการวิเคราะห์มีค่าเท่า  $\pm 0.63$  ดังนั้นจากข้อมูลงานวิจัยทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้ว่า วิธีการวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR เป็นอีกหนึ่งเทคนิคที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับวิธีการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน EN14214 ด้วยเทคนิค GC และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$ -NMR มีความเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้ในการติดตามความก้าวหน้าของปฏิกิริยาการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาและการศึกษาทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดังกล่าว ตลอดจนการควบคุมและออกแบบถึงปฏิกิริยาเนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความสะดวกและรวดเร็ว ที่สำคัญสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลชนิด FAEE ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไปได้อีกด้วย

## 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านพลังงานทางเลือก มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการพลังงานทดแทน หน่วยวิจัยวัสดุสำหรับพลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ

แห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช) และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันปาล์มโอเลอินและผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซล

## 6. References

- [1] G. Chen, R. Shan, J. Shi, B. Yan, Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts, *Bioresour Technol.* 171 (2014) 428 – 432.
- [2] W. Roschat, M. Kacha, B. Yoosuk, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment, *Fuel.* 98 (2012) 194 – 202.
- [3] W. Roschat, T. Siritanon, B. Yoosuk, V. Promarak, Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Energy Convers Manage.* 119 (2016) 453 – 462.
- [4] Y.M. Dai, J.S. Wu, C.C. Chen, K.T. Chen, Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a  $\text{LiAlO}_2$  catalyst, *Chem Eng J.* 280 (2015) 370 – 376.
- [5] M.J. Abedin, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, M.F.M. Sabri, S.M.A. Rahman, A. Sanjid, I.M.R. Fattah, Production of biodiesel from a non-edible source and study of its combustion and emission characteristics: A comparative study with B5, *Renew Energy.* 88 (2016) 20 – 29.
- [6] W. Roschat, T. Siritanon, B. Yoosuk, V. Promarak, Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst, *Energy Convers Manage.* 108 (2016) 459 – 467.
- [7] H.V. Lee, J.C. Juan, Y.H. Taufiq-Yap, Preparation and application of binary acidbase  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$  catalyst for biodiesel production, *Renew Energy.* 74 (2015) 124 – 132.
- [8] Z. Sajid, F. Khan, Y. Zhang, Process simulation and life cycle analysis of biodiesel production, *Renew Energy.* 85 (2016) 945 – 952.
- [9] W. Roschat, T. Siritanon, T. Kaewpuang, B. Yoosuk, V. Promarak, Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method, *Bioresour Technol.* 209 (2016) 343 – 350.
- [10] W. Roschat, T. Siritanon, B. Yoosuk, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand, *Renew Energy.* 101 (2017) 937 – 944.
- [11] S.N.A.M. Hassan, M.A.M. Ishak, K. Ismail, S.N. Ali, M.F. Yusop, Comparison study of rubber seed shell and Kernel (*Heve brasiliensis*) as raw material for bio-oil production, *Energy Proced.* 52 (2014) 610 – 617.
- [12] N.A. Portela, E.C.S. Oliveira, A.C. Neto, R.R.T. Rodrigues, S.R.C. Silva, E.V.R. Castro, P.R. Filgueiras, Quantification of biodiesel in petroleum diesel by  $^1\text{H-NMR}$ : evaluation of univariate and multivariate approaches, *Fuel.* 166 (2016) 12 – 18.
- [13] M.W. Azeem, M.A. Hanif, J.N. Al-Sabahi, A.A. Khan, S. Naz, A. Ijaz, Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil, *Renew Energy.* 86 (2016) 124 – 132.
- [14] B. Gurunatha, A. Ravi, Process optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst, *Bioresour Technol.* 190 (2015) 424 – 428.