



กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลดิบ  
ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล  
**Production of Glycerol Carbonate from Crude Glycerol  
Produced from Biodiesel Production**

วรารัตน์ เลิศสนเมธากุล  
**Wararat Lertsonmetakul**

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Engineering in Chemical Engineering  
Prince of Songkla University**

**2553**

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(1)

ชื่อวิทยานิพนธ์	กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จาก กระบวนการผลิตไบโอดีเซล
ผู้เขียน	นางสาววารรัตน์ เลิศสนเมธากุล
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษฎิธา รัตนวิไล) (ดร.สุธรรม สุขมณี)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษฎิธา รัตนวิไล)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ผกามาศ เจษฎ์พัฒนานนท์)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จาก กระบวนการผลิตไบโอดีเซล
ผู้เขียน	นางสาววรารัตน์ เลิศสนมธากุล
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2553

### บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटโดยศึกษาสภาวะที่เหมาะสมจากกลีเซอรอลบริสุทธิ์ หลังจากนั้นจึงดำเนินการผลิตกับกลีเซอรอลดิบ กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งต้องผ่านการแยกสิ่งเจือปนบางส่วนออกก่อนด้วยกรดกำมะถัน 98 %v/v กลีเซอรอลดิบที่ผ่านการแยกสารอินทรีย์ออกแล้ว (Crude Glycerol with Organic Matter Removed, CGMR) มีองค์ประกอบของน้ำ 13.64 %w/w จึงมีการศึกษาผลกระทบของน้ำต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेट ผลการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेट (DMC) ในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटโดยใช้โปตัสเซียมคาร์บอนेटเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมคือ 1:3 ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 91.25 % และเปอร์เซ็นต์ผลได้ (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 92 % การศึกษาผลกระทบของน้ำในกลีเซอรอลซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างน้อยที่สุดควรมีค่าไม่เกิน 2 %w/w สามารถให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 83 % และการศึกษาการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटจากกลีเซอรอลดิบมีสารตั้งต้นคือ CGPG (Crude Glycerol diluted with Pure Glycerol) สามารถเตรียม CGPG โดยนำ CGMR เจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ CGPG ที่เตรียมได้มีปริมาณน้ำเพียง 1.89 %w/w เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยสัดส่วนเชิงโมลของ CGPG ต่อ DMC เท่ากับ 1:3 ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 80.26 % และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 77 % โดยปฏิกิริยานี้ให้ผลพลอยได้คือเมทานอลซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลเพื่อเป็นการลดต้นทุนของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง

คำสำคัญ กลีเซอรอลคาร์บอนेट กลีเซอรอลดิบ ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ไดเมทิลคาร์บอนेट

<b>Thesis Title</b>	Production of Glycerol Carbonate from Crude Glycerol Produced from Biodiesel Production
<b>Author</b>	Miss Wararat Lertsonmetakul
<b>Major Program</b>	Chemical Engineering
<b>Academic Year</b>	2010

### **ABSTRACT**

The purpose of this research is to study the suitable condition in the production of glycerol carbonate with transesterification reaction of the pure glycerol. After obtaining the suitable condition with pure glycerol then applied with crude glycerol was be the next step. The crude glycerol from the production of biodiesel contained contaminates which were separated by using 98 %v/v sulfuric acid then organic matter removed (CGMR) which included 13.64 %w/w of water was achieved. Effect of water content playing role in transesterification reaction was investigated. As a result, the suitable mole ratio of glycerol to dimethyl carbonate, in producing the glycerol carbonate by using potassium carbonate as a catalyst and the reaction was carried out under reflux (73-75°C) for 3 hours, was 1:3. The 91.25 % of glycerol conversion and 92 % yield of glycerol carbonate were obtained. In addition, the result show that water in glycerol should not be more than 2 %w/w in order to avoid reaction effect and yield of glycerol carbonate was approximate, 83 %. Lastly, this research study the production of glycerol carbonate from the crude glycerol diluted with pure glycerol (CGPG). CGPG was prepared by dilute CGMR with pure glycerol; final CGPG contained 1.89 %w/w of water. In producing the glycerol carbonate, the mole ratio of CGPG to DMC was 1:3, 80.26 % of glycerol conversion and 77 % of glycerol carbonate yield were obtained. Advantage of this reaction was methanol which can be use as reactant in biodiesel production.

Keywords: glycerol carbonate, crude glycerol, transesterification, dimethyl carbonate

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิมพ์พรณ มายเออร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาอุทิศเวลาให้คำปรึกษา แนะนำความรู้ในด้านการทำวิจัย เอกสารข้อมูลที่เกี่ยวข้องต่างๆ เป็นอย่างดี รวมทั้งขัดเกลา กระบวนการคิด และให้แนวทางในการแก้ไขปัญหา ตลอดจนตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ คณะอาจารย์กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่สละเวลา และให้ คำแนะนำเพื่อใช้ในการแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณ สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืช น้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์กสิเชอรอลคิบบสำหรับเป็น วัตถุประสงค์ในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ บริษัท พีรพลมายนิ่ง จำกัด จังหวัดสงขลา ที่อนุเคราะห์หินปูนบด ละเอียดสำหรับใช้ทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ บริษัท Huntsman Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่ อนุเคราะห์สารมาตรฐานกสิเชอรอลคาร์บอนเตสำหรับใช้ทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่กรุณาให้ ทุนอุดหนุนในการทำการวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่กรุณาให้ ทุนค่าเล่าเรียน และทุนผู้ช่วยสอนแก่ข้าพเจ้าในระหว่างการศึกษา

ขอขอบพระคุณ บุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และพี่ๆ ที่ให้กำลังใจ และทุนทรัพย์ใน การศึกษามาโดยตลอด ตลอดจนขอบคุณทุกท่านที่มีได้กล่าวมา ณ ที่นี้ด้วย ที่มีส่วนช่วยเป็นกำลังใจ ในการทำวิจัย และให้คำแนะนำทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

วรรัตน์ เลิศสนเมธากุล

## สารบัญ

	หน้า	
สารบัญ	(6)	
รายการตาราง	(7)	
รายการภาพประกอบ	(8)	
คำย่อ	(10)	
บทที่		
1. บทนำ	1	
บทนำต้นเรื่อง	1	
การตรวจเอกสาร	4	
วัตถุประสงค์	20	
ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัย	20	
ขอบเขตการวิจัย	20	
2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	21	
วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมี	21	
วิธีการวิจัย	24	
3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	30	
4. สรุปและข้อเสนอแนะ	49	
บรรณานุกรม	53	
ภาคผนวก	56	
ภาคผนวก ก	วิธีและสถานะที่ใช้วิเคราะห์	57
ภาคผนวก ข	ผลการศึกษาและปฏิบัติกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบ ด้วยวิธีเชิงเคมีและฟิสิกส์อย่างง่าย	85
ภาคผนวก ค	ผลการศึกษาปฏิกิริยาเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น กลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน	89
ภาคผนวก ง	ผลการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยา ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	94
ภาคผนวก จ	ผลการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของกลีเซอรอลดิบ	100
ภาคผนวก ฉ	บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับชาติ	103
ประวัติผู้เขียน	110	
	(6)	

## รายการตาราง

ตาราง	หน้า	
1-1	ราคาของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต (Laboratory grade)	4
1-2	คุณสมบัติต่างๆ ของกลีเซอรอลบริสุทธิ์	5
1-3	องค์ประกอบต่างๆ ในกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	6
2-1	ตารางศึกษาสิ่งเจือปนในชั้น CGMR ที่ได้จากการแยกชั้นสารอินทรีย์โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของกรดกำมะถันที่แตกต่างกัน	24
2-2	ตารางแสดงราคาสารเคมี (Commercial grade) ที่สามารถใช้แยกชั้นสารอินทรีย์	25
2-3	ตารางศึกษาผลผลิตที่ได้โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน	26
2-4	ตารางศึกษาผลเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	28
2-5	ตารางควบคุมปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบ	29
3-1	องค์ประกอบของสิ่งเจือปนใน CG และ CGMR	36
3-2	องค์ประกอบในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 95-100 % และสารตัวอย่างจากการทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS	39
3-3	เปรียบเทียบค่า Retention time ขององค์ประกอบต่างๆ ในสารตัวอย่างด้วยวิธี GC-MS และวิธี GC-FID	41
3-4	ตารางควบคุมปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบ (CGPG)	45
3-5	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ใน CG, CGMR และ CGPG	46
3-6	ค่าใช้จ่ายสารเคมีที่ต้องใช้เพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 1 กิโลกรัม	48
4-1	สรุปผลการทดลองโดยใช้ CGPG เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา	50

## รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1-1 ราคาและปริมาณการผลิตสำหรับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Refined Glycerol) และกลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) ในประเทศสหรัฐอเมริการะหว่างปี 1997-2006	2
1-2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต	3
1-3 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล	4
1-4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์	5
1-5 สูตรโครงสร้างของกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate)	8
1-6 สูตรโครงสร้างของไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC)	9
1-7 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ของการผลิต กลีเซอรอลคาร์บอเนต	10
1-8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (B)	11
1-9 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	13
1-10 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนตกับน้ำ	13
1-11 องค์ประกอบภายในเครื่อง Gas Chromatograph – Mass Spectrometer	14
1-12 องค์ประกอบภายในเครื่อง Gas Chromatograph (GC)	15
2-1 กลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	21
2-2 หินปูนบดละเอียด	21
2-3 Gas Chromatography - Mass Spectrometry และ Gas Chromatograph	23
2-4 Karl Fischer Coulometer และ pH meter	23
2-5 ลักษณะของการติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (Reflux)	27
3-1 การแยกชั้นสารอินทรีย์หลังจากการสลายสบู่ในกลีเซอรอลดิบ	30
3-2 ฟองก๊าซใน CGMR หลังทำให้เป็นกลาง (Neutralized) ด้วยหินปูนบดละเอียด	31
3-3 ลักษณะของ CGMR ที่ผ่านการกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกบางส่วน	31
3-4 สัดส่วนของปริมาตรโดยคร่าวในแต่ละชั้นของ CG เมื่อใช้ความเข้มข้นของ กรดกำมะถันที่แตกต่างกันในการแยกชั้นสารอินทรีย์	32



## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
3-5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์ความสูงของชั้นสาร (% Phase height)	33
3-6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์ของสารละลายกรดกำมะถันต่อกลีเซอรอลดิบที่ใช้	34
3-7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์กลับคืน (% Recover) ของกลีเซอรอล	34
3-8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลและน้ำในชั้นของ CGMR	35
3-9 โครมาโตกราฟแสดงกลีเซอรอลใน CGMR ด้วยวิธี GC-FID (ใช้ความเข้มข้นของกรดกำมะถัน 98 %v/v ในการแยก MONG)	36
3-10 แสดงภาพก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	38
3-11 แสดงโครมาโตกราฟผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยวิธี GC-MS ของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 95-100 % และสารตัวอย่าง	39
3-12 โครมาโตกราฟของสารตัวอย่างจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ด้วยวิธี GC-FID	40
3-13 เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลจากการใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน	42
3-14 ผลได้เชิงโมล (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตและเมทานอลจากการใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน	42
3-15 เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลจากการใช้เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอลที่แตกต่างกัน	44
3-16 ผลได้เชิงโมล (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตและเมทานอลจากการใช้เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอลที่แตกต่างกัน	44
3-17 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอนเนตกับน้ำ	45
3-18 ลักษณะของ CGPG สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา	46
4-1 pilot plant สำหรับกระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตโดยคร่าวๆ	52

## คำย่อ

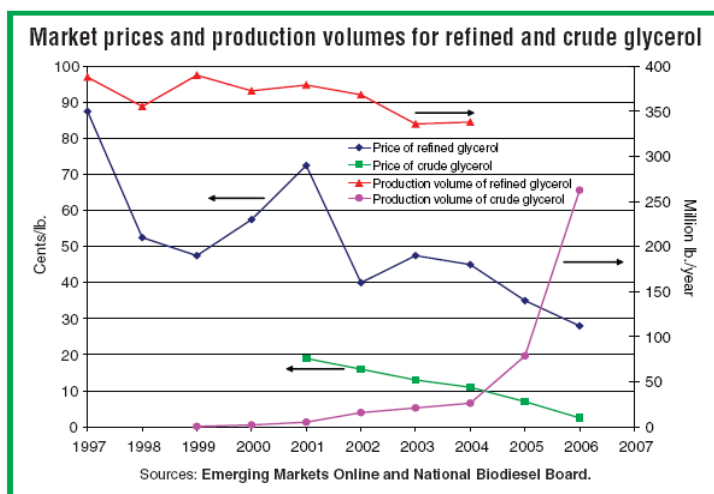
CG	=	Crude Glycerol
CGMR	=	Crude Glycerol with Organic Matter Removed
CGPG	=	Crude Glycerol diluted with Pure Glycerol
DMC	=	Dimethyl Carbonate
GC-FID	=	Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector
GC-MS	=	Gas Chromatograph - Mass Spectrometer
MONG	=	Matter Organic Non-Glycerol
PG	=	Pure Glycerol
Rt.	=	Retention time

# บทที่ 1

## บทนำ

### บทนำต้นเรื่อง

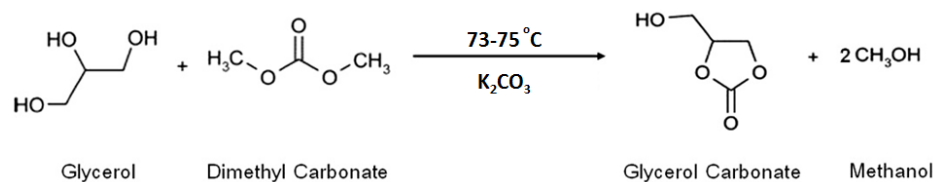
กลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เพื่อผลิตไบโอดีเซล ซึ่งกำลังเป็นภาระของผู้ประกอบการผลิตไบโอดีเซล กล่าวคือ โรงงานต้องมีระบบจัดการกลีเซอรอลดิบที่ผลิตได้มากกว่าร้อยละ 10 ของผลผลิตไบโอดีเซล กลีเซอรอลดิบยังมีการนำไปใช้ประโยชน์ไม่มากนัก นอกเสียจากการนำไปกลั่นเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในรูปของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ปริมาณการสะสมของกลีเซอรอลดิบในอุตสาหกรรมจึงเพิ่มมากขึ้น (นิรมล เรียบร้อยเจริญ, 2549) โดยมีข้อมูลสนับสนุนดังภาพประกอบที่ 1-1 ซึ่งแสดงราคาและปริมาณการผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Refined Glycerol) และกลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในประเทศสหรัฐอเมริกา ระหว่างปี 1997-2006 (Dasari, 2007) พบว่าปริมาณการผลิตกลีเซอรอลดิบสูงขึ้นมากในปี ค.ศ. 2004-2006 แต่ราคากลีเซอรอลดิบกลับลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยปกติแล้วต้นทุนส่วนหนึ่งของการผลิตไบโอดีเซลจะขึ้นอยู่กับราคาผลพลอยได้ของกลีเซอรอล โดยการขายกลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นรายได้ที่สำคัญส่วนหนึ่งของโรงงาน ราคาของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ลดลงอย่างต่อเนื่องนี้ ส่งผลให้ปริมาณการผลิตของกลีเซอรอลบริสุทธิ์เริ่มคงที่และยังเป็นการเพิ่มต้นทุนการผลิตของไบโอดีเซลให้สูงขึ้น ดังนั้น กระบวนการกลั่นกลีเซอรอลดิบเพื่อการค้าอาจไม่ใช่ทางออกที่อุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลต้องการ ด้วยเหตุนี้ จึงจำเป็นต้องมีการคิดค้น วิจัย และพัฒนากระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบให้กลายเป็นผลผลิตที่มีคุณค่ามากขึ้น เพื่อรองรับปัญหาการสะสมของกลีเซอรอลที่จะเพิ่มขึ้นในอนาคต



ภาพประกอบที่ 1-1 ราคาและปริมาณการผลิตสำหรับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Refined Glycerol) และกลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) ในประเทศสหรัฐอเมริกา ระหว่างปี 1997-2006  
ที่มา : Dasari (2007)

ปัญหาสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลที่รอการแก้ไขนี้ หากยังไม่มี การนำ กลีเซอรอลดิบที่ได้ไปใช้ประโยชน์ และจัดการที่ดีแล้ว อาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคต ดังนั้นเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดต่ออุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล ตลอดจนการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า และเป็นการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลดิบ จึงต้องมีการแปรรูปกลีเซอรอลดิบ เป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ที่มีคุณค่ามากขึ้น

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol Carbonate) จากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยมีกลีเซอรอล (Glycerol) และไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate : DMC) เป็นสารตั้งต้น โปตัสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควบคุมที่อุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียส ได้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนต 1 โมล และเมทานอล 2 โมล ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-2 (Rokicki, et al., 2005)



ภาพประกอบที่ 1-2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต  
ที่มา : Rokicki, et al. (2005)

กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีสิ่งเจือปนหลายชนิด ได้แก่ สารอินทรีย์ (โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ ไบโอดีเซล สบู่) เมทานอล และน้ำ จึงต้องมีการแยสิ่งเจือปนเหล่านี้ออกบางส่วนด้วยวิธีเชิงเคมี หรือเชิงฟิสิกส์อย่างง่าย ก่อนการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งในการแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG : Matter Organic Non-Glycerol) ในกลีเซอรอลดิบออกบางส่วนนี้จะใช้วิธี Acidification โดยการเติมกรดให้ทำปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงเพื่อเปลี่ยนสบู่ที่มีอยู่ให้กลายเป็นกรดไขมันและแยกชั้นสารอินทรีย์ออก โดยชั้นบนสุดเป็นชั้นของกรดไขมัน ชั้นกลางเป็นชั้นของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์และน้ำ ส่วนในชั้นล่างสุดเป็นชั้นของตัวเร่ปฏิกิริยาที่ตกตะกอน (Swearingen, 2005)

อย่างไรก็ตาม ชั้นตรงกลางของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ และน้ำ หลังการแยกชั้นสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลดิบ มีแอลกอฮอล์เหลืออยู่น้อยมาก เนื่องจากในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลได้มีการกลั่นแยกแอลกอฮอล์เพื่อนำกลับไปใช้ใหม่แล้วส่วนหนึ่ง และในขั้นตอนแยกชั้นสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลดิบโดยการเติมกรดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ส่งผลให้แอลกอฮอล์ซึ่งมีจุดเดือดต่ำ เช่น เมทานอล จุดเดือดเท่ากับ 64.7 องศาเซลเซียส (<http://en.wikipedia.org/wiki/Methanol>) ระเหยออกจนหมด ดังนั้นสิ่งเจือปนในชั้นตรงกลางที่หลงเหลืออยู่คือน้ำซึ่งมาจากขั้นตอนในกระบวนการล้างไบโอดีเซล อีกทั้งโดยคุณสมบัติทางเคมีของกลีเซอรอลสามารถดูดซับน้ำที่มีอยู่ในอากาศได้อย่างรวดเร็ว ณ อุณหภูมิห้อง ([http://www.sbioinformatics.com/design\\_thesis/Glycerol/Glycerol\\_-2520Properties&uses.pdf](http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Glycerol/Glycerol_-2520Properties&uses.pdf))

กลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่นไม่เป็นพิษต่อคน และสิ่งแวดล้อม (Citterio, 2007) ที่สำคัญมีราคาสูงมาก (ดังแสดงในตารางที่ 1-1) สามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวทำละลายที่ดี เป็นสารเติมแต่ง (Additive) ในอุตสาหกรรมสี ใช้ในอุตสาหกรรมเคมี และพลาสติก เป็นหน่วยพื้นฐานของพอลิเมอร์ หรือสามารถใช้ในทางการแพทย์ (Ochoa-Gómez, et al., 2009) ส่วนเมทานอลสามารถแยกคืนเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) เพื่อผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง

ตารางที่ 1-1 ราคาของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต (Laboratory grade)

บริษัท	Purity	ราคาต่อกิโลกรัม	
TCI EUROPE	> 90 %	528.60 EUR	21,144 บาท
CITY CHEMICAL	-	1,405 USD	45,662 บาท
ABCR GmbH & Co.KG	93 %	740.20 EUR	29,608 บาท

ที่มา : <http://www.tcieurope.eu/en> (สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2553).

<http://www.citychemical.com> (สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2553).

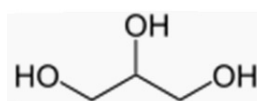
<http://shop.abcr.de> (สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2553).

อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้มีจุดเด่นและแตกต่างจากการศึกษาอื่นๆ โดยการศึกษาอื่นที่มีลักษณะคล้ายกันใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ทั้งหมด แต่ในการศึกษานี้เป็นการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากสารตั้งต้นของกลีเซอรอลดิบ โดยเริ่มจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตโดยมีกลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นก่อน โดยจะศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตที่เหมาะสม และศึกษาผลกระทบของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยา หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วจะทดลองใช้สภาวะนั้นกับกลีเซอรอลดิบ

## การตรวจเอกสาร

### 1. คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล

กลีเซอรอล (Glycerol) หรือกลีเซอริน (Glycerin) มีชื่อทางเคมี (IUPAC) ว่า 1,2,3-Propanetriol มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_3H_5(OH)_3$  มีคุณสมบัติทางกายภาพเป็นของเหลวใส คล้ายน้ำมัน ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความหนืดสูง สามารถละลายในน้ำและเอทานอลได้ดี (Perry and Green, 1997) เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-3 มีรสหวาน ความเป็นพิษต่ำ นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง สบู่ (<http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>)



ภาพประกอบที่ 1-3 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล

ที่มา : <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>

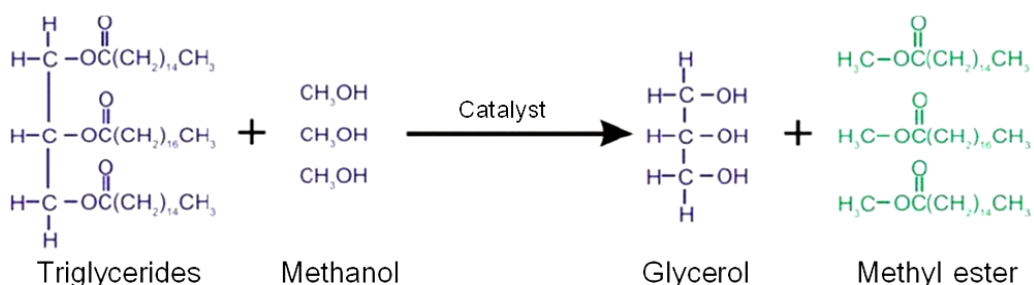
ตารางที่ 1-2 คุณสมบัติต่างๆ ของกลีเซอรอลบริสุทธิ์

คุณสมบัติ	ค่าคงที่
มวลโมเลกุล	92.09382 g/mol
ความหนาแน่น	1.261 g/ml
จุดหลอมเหลว	18°C
จุดเดือด	290°C
ความหนืด	1.5 Pa.s
จุดวาบไฟ	160°C (ระบบปิด)
	176°C (ระบบเปิด)
ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	5 (ที่อุณหภูมิ 20°C)

ที่มา : <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>

## 2. กลีเซอรอลดิบ

กลีเซอรอลดิบเป็นผลพลอยได้ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ทำปฏิกิริยากับเมทานอล (หรือเอทานอล) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต่างดั่งแสดงในภาพประกอบที่ 1-4 ผลผลิตจากปฏิกิริยาคือ เมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล และกลีเซอรอล โดยกลีเซอรอลจากปฏิกิริยาสามารถทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการกลั่นแบบสุญญากาศ (Vacuum distillation) และนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติก ยา อาหาร พอลิเมอร์และเครื่องสำอาง (<http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>)



ภาพประกอบที่ 1-4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์

ที่มา : พิมพรรณ มายเออร์ และคณะ (2552)

กลีเซอรอลคิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นเป็นสีน้ำตาลเข้ม เนื่องจากมีสิ่งเจือปนที่เป็นสารอินทรีย์ปนอยู่ ถ้าสารอินทรีย์เหล่านี้ถูกแยกคืนกลับไปเพื่อเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้จะทำให้ผลได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น (ณัฐพงศ์ เอกวรรณัง และคณะ, 2551) ดังนั้นกลีเซอรอลคิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงต้องนำมาผ่านกระบวนการแยกชั้นสารอินทรีย์ออก เพื่อให้ได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น องค์ประกอบในกลีเซอรอลคิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแสดงได้ดังนี้ (<http://www.vcharkarn.com/vcafe/133243/1>)

- (1) กลีเซอรอล (Glycerol)
- (2) เมทานอล (Methanol)
- (3) เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester)
- (4) เกลือโปตัสเซียม (Potassium salts)
- (5) กรดไขมันอิสระ (FFAs)
- (6) น้ำ

อย่างไรก็ตาม ปริมาณและองค์ประกอบต่างๆ ในกลีเซอรอลคิบจากแต่ละโรงงานย่อมต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาพและกระบวนการที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในแต่ละโรงงาน ในปัจจุบันมีงานวิจัยต่างๆ ที่แสดงองค์ประกอบในกลีเซอรอลคิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลดังข้อมูลในตารางที่ 1-3

ตารางที่ 1-3 องค์ประกอบต่างๆ ในกลีเซอรอลคิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ที่มา	องค์ประกอบต่างๆ (%w/w)				pH (20 % ใน น้ำ)
	กลีเซอรอล	น้ำ	เถ้า	MONG	
Ooi, T.L. และคณะ (2001)	20.20	3.00	64.30	12.40	12.8
Yong, K.C. และคณะ (2001)	17.70	5.90	58.70	17.70	12.8
Kocsisova, T. และคณะ (2006)	50-60	2-3	12-16	23-30	ไม่รายงาน
กันธารส จักรตอน และคณะ (2550)	67	20	11	ไม่รายงาน	8.86



### 3. การแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบ

กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีสิ่งเจือปนหลายชนิด ได้แก่ สารอินทรีย์ (โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ ไบโอดีเซล สบู่) เมทานอล และน้ำ จึงต้องมีการแยสิ่งเจือปนเหล่านี้ออกบางส่วนก่อนด้วยวิธีเชิงเคมี หรือเชิงฟิสิกส์อย่างง่าย ก่อนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेट

กระบวนการแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG : Matter Organic Non-Glycerol) ในกลีเซอรอลดิบ ทำเพื่อเปลี่ยนสบู่ที่มีอยู่ให้กลายเป็นกรดไขมันโดยวิธี Acidification ซึ่งเป็นการเติมสารละลายกรด เช่น กรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) กรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) (กันธารส จักรตอน และคณะ, 2550) หรือกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในกลีเซอรอลดิบ และกวนผสมให้ทำปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงจนกระทั่งของผสมมี pH เท่ากับ หรือต่ำกว่า 2 หลังจากนั้นทิ้งให้ของผสมแยกชั้น หรือนำไปเหวี่ยงแยกด้วย Centrifuge (พงศธร และคณะ, 2550) โดยจะเกิดการแยกเป็น 3 ชั้น ประกอบด้วยชั้นบนสุดเป็นชั้นของกรดไขมัน ชั้นกลางเป็นชั้นของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์และน้ำ ส่วนในชั้นล่างสุดเป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกตะกอน (Swearingen, 2005)

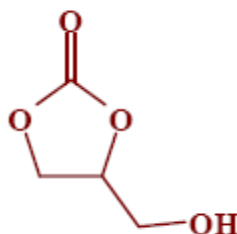
อย่างไรก็ตาม ชั้นกลางของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ และน้ำ หลังการแยกชั้นสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลดิบ มีแอลกอฮอล์เหลืออยู่น้อย เนื่องจากในขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลได้มีการกลั่นแยกแอลกอฮอล์เพื่อนำกลับไปใช้ใหม่แล้วส่วนหนึ่ง และในขั้นตอนแยกชั้นสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลดิบโดยการเติมกรด เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ส่งผลให้แอลกอฮอล์ซึ่งมีจุดเดือดต่ำระเหยออกได้ง่าย มีรายงานว่า จากการวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียมในชั้นของกลีเซอรอลและชั้นของสารอินทรีย์ พบว่า 67 % ของโพแทสเซียมทั้งหมด ปนอยู่ในชั้นของกลีเซอรอล ทั้งนี้อาจเป็นเพราะน้ำในสารละลายกรดกำมะถัน (ที่ใช้แยกสารอินทรีย์ออกจากกลีเซอรอลดิบ) แยกมาอยู่ในชั้นกลีเซอรอล ทำให้โพแทสเซียมละลายอยู่ในชั้นกลีเซอรอลมาก (อมวาศี รักเรือง และคณะ, 2550) อีกทั้งโดยคุณสมบัติทางเคมีของกลีเซอรอลสามารถดูดซับน้ำที่มีอยู่ในอากาศได้อย่างรวดเร็ว ณ อุณหภูมิห้อง ([http://www.sbioinformatics.com/design\\_thesis/Glycerol/Glycerol\\_-2520Properties&uses.pdf](http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Glycerol/Glycerol_-2520Properties&uses.pdf)) จากข้อมูลเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าในชั้นของกลีเซอรอลที่ได้หลังจากการแยกชั้นสารอินทรีย์ออกมีปริมาณน้ำเจือปนมาก เนื่องจากน้ำในสารละลายกรดกำมะถันแยกมาอยู่ในชั้นกลีเซอรอล ซึ่งในทางโรงงานอุตสาหกรรมจะกลั่นแยกกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ต่อไป

เห็นได้ว่าสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบประกอบด้วยน้ำ เถ้า และ MONG ซึ่งเป็นสารประกอบที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เช่น น้ำในกลีเซอรอลดิบมาจากกระบวนการล้างไบโอดีเซล แต่น้ำส่วนใหญ่ในกลีเซอรอลดิบที่แยก MONG ออกแล้วมาจากสารละลายกรดที่ใช้ เถ้าใน

กลีเซอรอลดิบมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และ MONG เป็นสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอลที่ประกอบด้วยกลีเซอไรด์ชนิดต่างๆ และเมทิลเอสเทอร์

#### 4. กลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate)

กลีเซอรอลคาร์บอเนต มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_4H_6O_4$  และสูตรโครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-5 เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 118.09 กรัมต่อโมล จุดเดือดเท่ากับ 128-131 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นเท่ากับ 1.4 กรัมต่อมิลลิลิตร สามารถละลายในน้ำได้ ([http://www.huntsman.com/performance\\_products/Media/JEFFSOL%C2%AE\\_Glycerine\\_Carbonate.pdf](http://www.huntsman.com/performance_products/Media/JEFFSOL%C2%AE_Glycerine_Carbonate.pdf))



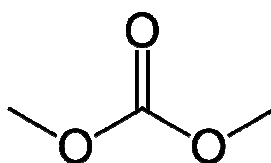
ภาพประกอบที่ 1-5 สูตรโครงสร้างของกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate)

ที่มา : [http://www.huntsman.com/performance\\_products/Media/JEFFSOL%C2%AE\\_Glycerine\\_Carbonate.pdf](http://www.huntsman.com/performance_products/Media/JEFFSOL%C2%AE_Glycerine_Carbonate.pdf)

กลีเซอรอลคาร์บอเนตสามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวทำละลาย เป็นสารเติมแต่ง (Additive) ใช้ในอุตสาหกรรมสี เคมีและพลาสติก ใช้ในการสังเคราะห์สารมัธยันต์ (Intermediate) ของกลีซิดอล (Glycidol) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการทำพอลิเมอร์ (Yoo, et al., 2001) เป็นหน่วยพื้นฐานของพอลิเมอร์ เช่น โพลีเอสเตอร์ (Polyesters) โพลีคาร์บอเนต (Polycarbonates) โพลียูรีเทน (Polyurethanes) และโพลีเอไมด์ (Polyamides) (Ochoa-Gómez, et al., 2009) อาจใช้ในทางการแพทย์ หรือสารเติมแต่งในเครื่องสำอางสำหรับเป็นสารให้ความชุ่มชื้น (Moisturizing agent) (Lelovský, et al., 2009) เนื่องจากกลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นของเหลวที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษต่อคนและสิ่งแวดล้อม (<http://www.ics.trieste.it/Portal/ActivityDocument.aspx?id=5114>)

## 5. ไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate, DMC)

ไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate) หรือมีชื่อย่อว่า DMC มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_3H_6O_3$  มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-6 เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นคล้ายเมทานอล มีจุดเดือด 90.3 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลวเท่ากับ 4.6 องศาเซลเซียส เป็น Green Reagent เนื่องจากเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ([http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl\\_carbonate](http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_carbonate)) สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์แต่ไม่ละลายในน้ำ และถูกจัดให้เป็นของเหลวที่สามารถดีไฟไฟได้ ไม่ทำให้ระคายเคืองเมื่อมีการสูดดมหรือสัมผัส ดังนั้นจึงมีความปลอดภัยในการใช้งาน (Tundo, et al., 2002)



ภาพประกอบที่ 1-6 สูตรโครงสร้างของไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC)

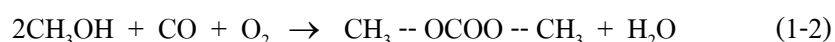
ที่มา : [http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl\\_carbonate](http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_carbonate)

ไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) สามารถผลิตได้จาก 2 วิธี คือ

1. ผลิตจากฟอสจีน (Phosgene) และเมทานอล โดยจะได้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งฟอสจีนเป็นสารที่อันตรายและมีความเป็นพิษสูง ปฏิกริยาดังสมการที่ (1-1)



2. ผลิตจากเมทานอลและคาร์บอนมอนอกไซด์โดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิเดนต์ (Oxidant) ปฏิกริยาดังสมการที่ (1-2)

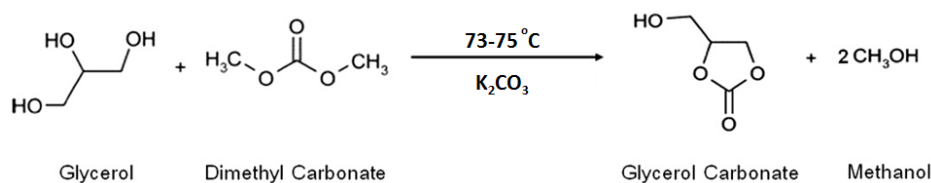


ไดเมทิลคาร์บอเนต ใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมได้หลายอย่าง เช่น เป็นตัวทำละลาย สีทาบ้าน สารยืติดัด อุตสาหกรรมยา (<http://www.nd.edu/~enviro/design/dmc.pdf>)

## 6. การผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

### 6.1 กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต

สำหรับกระบวนการที่ดำเนินการไม่ยุ่งยากมากนัก คือการใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยมีสารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอล และไดเมทิลคาร์บอเนต (ใช้ไดเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไป) โดยใช้โปตัสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาโดยการหล่อเย็นไอของผลผลิตและป้อนกลับ (Reflux) ดำเนินการที่อุณหภูมิไม่สูงมาก (73-75 องศาเซลเซียส) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพียงแค่ 3 ชั่วโมงและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้ง่าย มีราคาไม่แพงจนเกินไป นอกจากนี้ปฏิกิริยายังให้เมทานอลซึ่งเป็นผลผลิตร่วมที่มีมูลค่า แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ ไดเมทิลคาร์บอเนตมีราคาค่อนข้างแพง (ประมาณ 8,000 บาท ต่อ 2 ลิตร) ปฏิกิริยาแสดงในภาพประกอบที่ 1-7 (Rokicki, et al., 2005)



### ภาพประกอบที่ 1-7 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

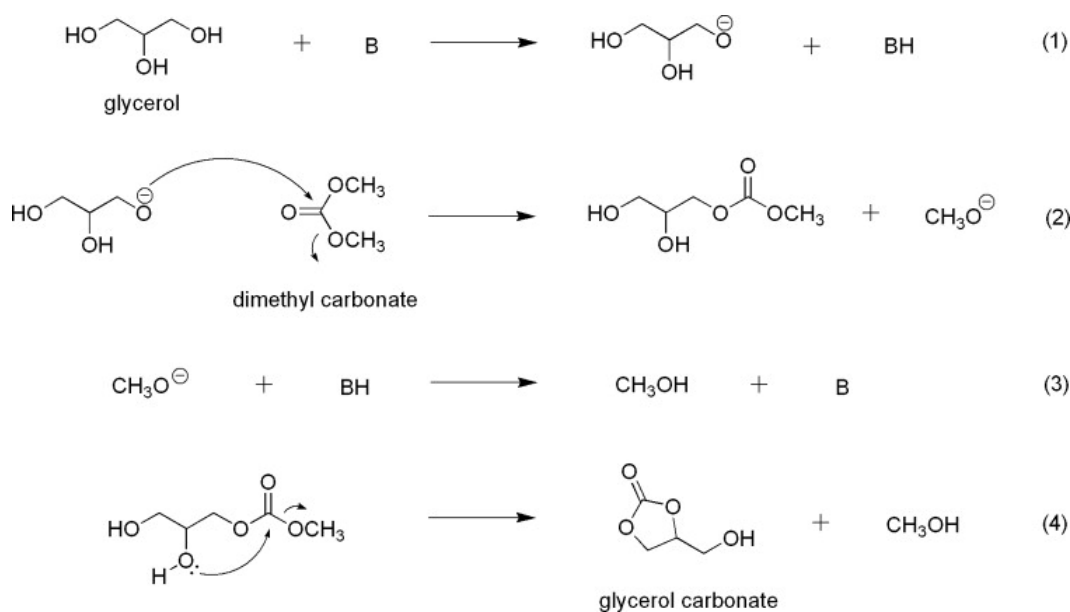
ของการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต

ที่มา : Rokicki, et al. (2005)

### 6.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-8 โดยเมื่อปฏิกิริยาเริ่มขึ้นในขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลของกลีเซอรอลจะเชื่อมต่อกับบริเวณ Catalytic sites ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (B) ที่มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะดึงโปรตอน 1 ตัวจากหมู่ไฮดรอกซิลหมู่แรก (Primary hydroxyl group) ของกลีเซอรอลเกิดเป็นกลีเซอโรกไซด์แอนไอออน (Glyceroxide anion) และกรดคอนจูเกต BH (Conjugated acid) ในขั้นตอนที่ 2 กลีเซอโรกไซด์แอนไอออน (Glyceroxide anion) จะถ่ายอิเล็กตรอนให้กับคาร์บอนที่หมู่คาร์บอนิล (Carbonyl carbon) ของโมเลกุลไดเมทิลคาร์บอเนต ทำให้เกิดสารมัธยันต์ของเมทิลกลีเซอริลคาร์บอเนต (Methyl glyceryl carbonate intermediate) และเมทอกไซด์แอนไอออน (Methoxide anion) ซึ่งในขั้นตอนที่ 3 เมทอกไซด์แอนไอออน (Methoxide anion) จะทำปฏิกิริยากับกรดคอนจูเกต BH (Conjugated acid) ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 เกิดเป็น

เมทานอล (Methanol) และเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (B) ขึ้นใหม่ และในขั้นตอนที่ 4 สารมัธยันต์ของเมทิลกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Methyl glyceryl carbonate intermediate) จะเกิดปฏิกิริยาปิดเป็นวงแหวน (Cyclization reaction) ผ่านออกซิเจนที่มีประจุเป็นลบ (Nucleophilic oxygen) ซึ่งอยู่บนหมู่ไฮดรอกซิลหมู่ที่ 2 (Secondary hydroxyl group) ไปยังคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl carbon) เกิดเป็นโมเลกุลของกลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล (Ochoa-Gómez, et al., 2009)



ภาพประกอบที่ 1-8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (B)

ที่มา : Ochoa-Gómez, et al. (2009)

### 6.3 ข้อดีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ในเชิงอุตสาหกรรม

ในทางอุตสาหกรรม การผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน มีข้อดีดังนี้คือ (Ochoa-Gómez, et al., 2009)

1. ราคาถูก และง่ายต่อการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก
2. ผลิตรักษาหลังทำปฏิกิริยาสามารถกลั่นแยก และทำให้กลีเซอรอลคาร์บอเนตมีความบริสุทธิ์ได้ง่าย ดังเช่นสารตั้งต้น ไคเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไป (จุดเดือดเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท) และผลิตรักษาของเมทานอล (จุดเดือดเท่ากับ 64 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท) ที่เกิดขึ้นต่างก็มีจุดเดือดที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ

กับกลีเซอรอลคาร์บอเนต (จุดเดือดเท่ากับ 137-140 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 0.5 มิลลิเมตรปรอท) ทำให้ง่ายต่อการกลั่นแยกไดเมทิลคาร์บอเนตร่วมกับเมทานอลออกจากกลีเซอรอลคาร์บอเนต

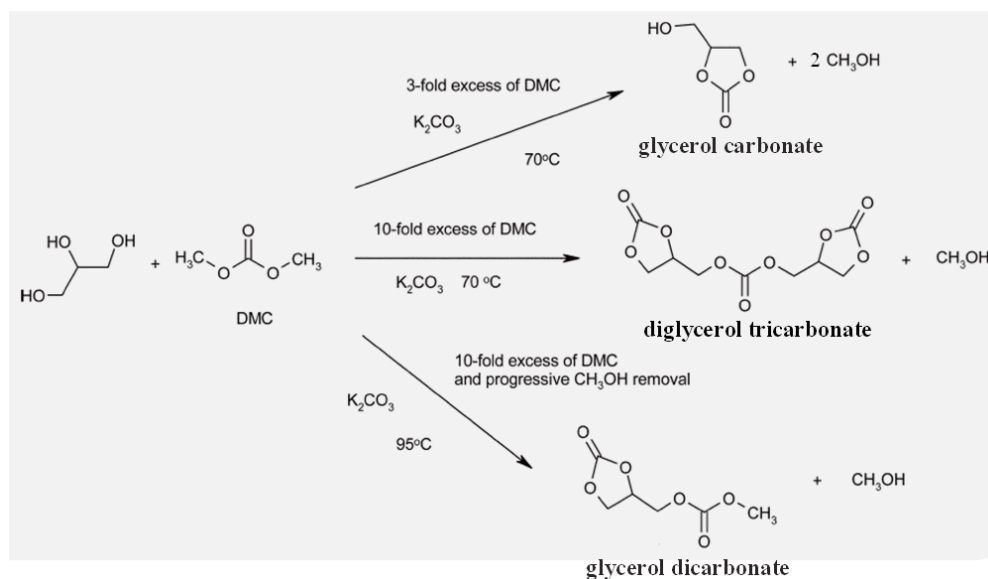
3. เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลเกือบจะ 100 % ซึ่งเป็นผลดีในทางอุตสาหกรรมย่อมหลีกเลี่ยงการกลั่นที่ต้องใช้พลังงานสูงๆ เพื่อแยกกลีเซอรอลและกลีเซอรอลคาร์บอเนตออกจากกันเพราะจุดเดือดของทั้งสองสารค่อนข้างสูง โดยจุดเดือดของกลีเซอรอลเท่ากับ 180 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 2 มิลลิเมตรปรอท และจุดเดือดของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเท่ากับ 137-140 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 0.5 มิลลิเมตรปรอท

4. ใช้เวลาไม่มากในการทำปฏิกิริยา สามารถให้ผลผลิตได้มาก และมีต้นทุนในการลงทุนต่ำ แต่ผลผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตมีราคาที่สูงมาก

## 7. ข้อจำกัดของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต

### 7.1 สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

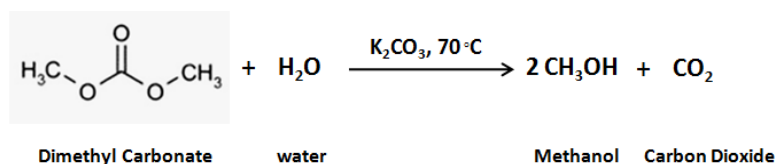
Rokicki และคณะ (2005) กล่าวถึงการใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่แตกต่างกันโดยเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต 1 ต่อ 3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโปตัสเซียมคาร์บอเนต ได้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนตและเมทานอล แต่ถ้าหากใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต 1 ต่อ 10 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโปตัสเซียมคาร์บอเนต ได้ผลผลิตเป็นไดกลีเซอรอลไตรคาร์บอเนต (Diglycerol tricarbonate) และเมทานอล สามารถให้ผลได้ของไดกลีเซอรอลไตรคาร์บอเนต 18 % และยังสามารถกล่าวถึงในแง่ของกรณีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยหากใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต 1 ต่อ 10 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต (Glycerol dicarbonate) และเมทานอล สามารถให้ผลได้ของกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต 34 % ดังแสดงในภาพประกอบที่ 1-9 ดังนั้น ในการศึกษาต้องเลือกสัดส่วนเชิงโมล และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วงที่เหมาะสม เพื่อไม่ให้เกิดผลผลิตที่เราไม่ต้องการ เช่น ไดกลีเซอรอลไตรคาร์บอเนต และกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น



ภาพประกอบที่ 1-9 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น และอุณหภูมิที่แตกต่างกันในการทำปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน  
ที่มา : Rokicki, et al. (2005)

### 8. ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนต

ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างไดเมทิลคาร์บอเนตกับน้ำ โดยมีตัวเร่งปฏิกริยาเป็นโปตัสเซียมคาร์บอเนต หรือพวกสารประกอบคาร์บอเนตของโลหะหมู่ 1 (Alkali Metal Carbonates) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 สัปดาห์ ได้ผลผลิตเป็นเมทานอล 2 โมล และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล โดยมีค่าคอนเวอร์ชันถึง 50 % ดังภาพประกอบที่ 1-10 (Pacheco, M. A., Marshall, C. L., 1997)

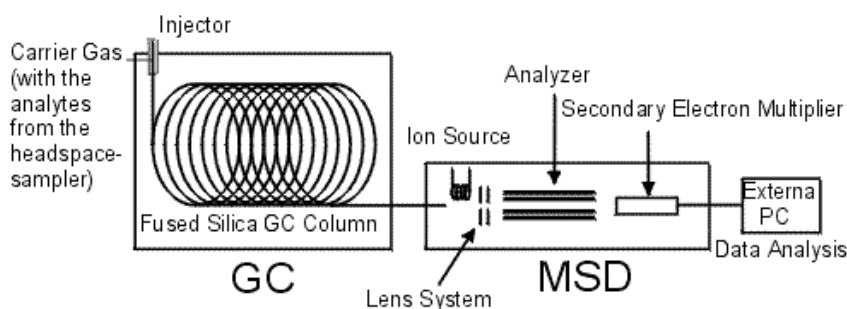


ภาพประกอบที่ 1-10 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนตกับน้ำ  
ที่มา : Pacheco, M. A., Marshall, C. L. (1997)

## 9. เทคนิควิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล ไดมethylคาร์บอเนต กลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล

### 9.1 Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC-MS)

GC-MS เป็นเทคนิคที่เริ่มนิยมนำมาใช้อย่างแพร่หลายมากขึ้น เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถทำนายชนิดขององค์ประกอบที่มีอยู่ในสารได้อย่างค่อนข้างแม่นยำโดยอาศัยการเปรียบเทียบ Fingerprint ของเลขมวล (Mass number) ของสารตัวอย่างนั้นๆ กับข้อมูลที่มีอยู่ นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังมีความสามารถในการวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) และเชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) ได้อย่างถูกต้อง Mass Spectrometer เป็นดีเทคเตอร์ (Detector) ที่ใช้ตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างโดยอาศัยกลไก คือ โมเลกุลขององค์ประกอบที่ถูกแยกออกมาจากสารตัวอย่างโดยเครื่อง GC นั้นจะถูกไอออไนซ์ (Ionized) ในสถานะที่เป็นสุญญากาศแล้วตรวจวัดออกมาเป็นเลขมวล (Mass number) เทียบกับข้อมูลอ้างอิงแล้วแปลผลออกมาเป็นชื่อขององค์ประกอบนั้นๆ



ภาพประกอบที่ 1-11 องค์ประกอบภายในเครื่อง Gas Chromatograph – Mass Spectrometer

ที่มา : [http://www.ipc.uni-tuebingen.de/weimar/research/maintopics/supporting/gc\\_ms.htm](http://www.ipc.uni-tuebingen.de/weimar/research/maintopics/supporting/gc_ms.htm)

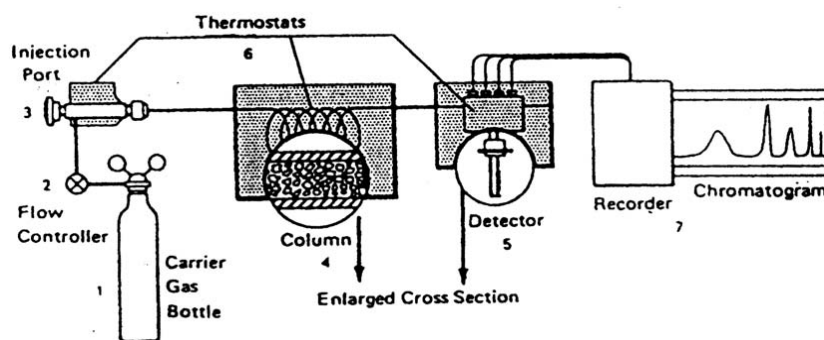
จากภาพประกอบที่ 1-11 สามารถอธิบายหลักการทำงานของเครื่อง GC-MS ได้โดยเริ่มจากนำตัวอย่างฉีดเข้าเครื่อง GC โดยมีแก๊สพา (Carrier Gas) เช่น ก๊าซไนโตรเจน พาสารเข้าสู่คอลัมน์ (Column) จากนั้นสารก็จะถูกแยกออกเป็นองค์ประกอบต่างๆ เมื่อผ่านเข้าสู่คอลัมน์ที่อยู่ใน Oven จากนั้นองค์ประกอบใดที่ถูกแยกออกมาจากคอลัมน์ก่อนก็จะผ่านเข้าไปในส่วนของเครื่อง MS ซึ่งมีสถานะเป็นสุญญากาศ แล้วเข้าไปเจอกับ Ion source ซึ่งจะทำหน้าที่ไอออไนซ์โมเลกุลที่ผ่านเข้ามาให้กลายเป็นประจุ จากนั้นประจุเหล่านี้ก็จะเดินทางผ่านเครื่องคัดเลือกและแยกแยะขนาดของประจุ (Mass analyzer) เพื่อดูว่าประจุเหล่านั้นประกอบไปด้วยขนาดมวลเท่าใดบ้าง ก่อนที่จะเดินทางเข้าสู่เครื่องตรวจวัด (Detector) เพื่อทำการตรวจหาปริมาณของประจุแล้วแปลผลออกมาเป็นปริมาณของ



องค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ในสารตัวอย่างผ่านทางคอมพิวเตอร์ ([http://las.perkinelmer.com/local/Thailand/AS\\_GCMS.htm](http://las.perkinelmer.com/local/Thailand/AS_GCMS.htm))

## 9.2 แก๊สโครมาโตกราฟ (Gas chromatograph, GC)

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคสำหรับแยกสารตัวอย่างที่เป็นสารผสมโดยเปลี่ยนสารผสมให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง แล้วให้อไอของสารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (Stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) หรือ Carrier gas องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่ และการกระจายตัวผ่านเฟสคงที่ต่างกัน จะแยกออกจากกัน โดยองค์ประกอบภายในเครื่อง GC แสดงในภาพประกอบที่ 1-12



ภาพประกอบที่ 1-12 องค์ประกอบภายในเครื่อง Gas Chromatograph (GC)

ที่มา : <http://www.eg.mahidol.ac.th/dept/egche/PDF/ANA/ANA10%20Gas%20Chromatography.Pdf>

ในการวิเคราะห์สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่ Sample injection port สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยเฟสเคลื่อนที่ องค์ประกอบของสารผสมจะแยกออกจากกันเมื่อเคลื่อนผ่านคอลัมน์ และถูกตรวจวัดโดยดีเทคเตอร์ สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จากเครื่องตรวจวัดจะถูกบันทึก และแสดงออกมาในรูปของโครมาโตกราฟ (Chromatograph)

Retention time (RT) คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นับจากเวลาเริ่มต้นของการวิเคราะห์ถึงตำแหน่งเวลาที่ดีเทคเตอร์อ่านค่าสัญญาณสูงสุด (peak) จากการตรวจวัดของสารนั้น ๆ โดย retention time เป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดในสภาวะการวิเคราะห์เดียวกันทั้งชนิดของคอลัมน์ และอุณหภูมิที่ใช้ ค่า retention time ของสารชนิดเดียวกันที่วิเคราะห์ได้ควรจะต้องคงที่ หรือมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ดังนั้น การตรวจพิสูจน์ชนิดของสารองค์ประกอบ

ใดๆ ในของผสมตัวอย่างสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบค่า retention time ระหว่างสารองค์ประกอบในของผสมตัวอย่าง (unknown) กับสารองค์ประกอบมาตรฐาน (แม้ใน อมรสิทธิ์ และคณะ, 2539)

## 10. คอนเวอร์ชัน (Conversion)

คอนเวอร์ชัน คือ อัตราในการเกิดปฏิกิริยาอย่างหนึ่งซึ่งในปฏิกิริยาเคมีโดยมีสารตั้งต้นเป็น A และผลิตภัณฑ์เป็น B แล้วการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้น A เป็นผลิตภัณฑ์ B คือ คอนเวอร์ชัน เช่น คอนเวอร์ชันของสาร A เท่ากับ 70 % หมายความว่า 70 % ของสาร A แปรเปลี่ยนไปเป็นสาร B ([http://en.wikipedia.org/wiki/Conversion\\_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Conversion_(chemistry))) สามารถหาได้จากสมการที่ (1-3)

$$\text{คอนเวอร์ชัน} = \frac{\text{โมลของสารปริมาณจำกัดที่ใช้ไป}}{\text{โมลของสารปริมาณจำกัดที่ป้อนเข้า}} \quad (1-3)$$

ในงานวิจัยนี้ ทำปฏิกิริยาโดยมีกลีเซอรอลเป็นสารปริมาณจำกัด และไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารที่ใช้มากเกินไป ได้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล ดังนั้นสามารถคำนวณคอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลได้ดังแสดงในสมการที่ (1-4)

$$\text{คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล} = \frac{\text{โมลของกลีเซอรอลที่ใช้ไป}}{\text{โมลของกลีเซอรอลที่ป้อนเข้า}} \quad (1-4)$$

## 11. ผลได้ของผลผลิต (Yield)

Yield คือ ปริมาณของผลผลิตที่ได้มาจากปฏิกิริยาเคมี ซึ่งใช้วัดประสิทธิภาพของกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากโมลของผลผลิตที่เกิดขึ้นหารด้วยโมลของผลผลิตตามทฤษฎี และเมื่อคูณด้วย 100 จะได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิต (Percentage yield) ในปฏิกิริยาเคมีมีสารตั้งต้นมากกว่าเท่ากับหนึ่งชนิดมักใช้ในปริมาณมากเกินไป และมีอยู่หนึ่งชนิดที่เป็นสารปริมาณจำกัด (Limiting reactant) โมลของผลผลิตตามทฤษฎีจะหาได้จากโมลของสารปริมาณจำกัดที่ใช้ไป ดังแสดงในสมการที่ (1-5) ผลผลิตตามทฤษฎีที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีควรจะมีค่า 100 % ถ้าผลผลิตที่คำนวณได้มากกว่า 100 % แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่บริสุทธิ์ ([http://en.wikipedia.org/wiki/Yield\\_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Yield_(chemistry)))

$$\text{Yield ของผลผลิต} = \frac{\text{โมลของผลผลิตที่เกิดขึ้น}}{\text{โมลของผลผลิตตามทฤษฎี}} = \frac{\text{โมลของผลผลิตที่เกิดขึ้น}}{\text{โมลของสารปริมาณจำกัดที่ใช้ไป}} \quad (1-5)$$

ในงานวิจัยนี้ ทำปฏิกิริยาโดยมีกลีเซอรอลเป็นสารปริมาณจำกัด และไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารที่ใช้มากเกินไป ได้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล ดังนั้นสามารถคำนวณผลได้เชิงโมลของผลผลิต (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอลได้ ดังแสดงในสมการที่ (1-6) และ (1-7)

$$\text{ผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนต} = \frac{\text{โมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่เกิดขึ้น}}{\text{โมลของกลีเซอรอลที่ใช้ไป}} \quad (1-6)$$

$$\text{ผลได้เชิงโมลของเมทานอล} = \frac{\text{โมลของเมทานอลที่เกิดขึ้น}}{\text{โมลของกลีเซอรอลที่ใช้ไป}} \quad (1-7)$$

## 12. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Mouloungui และคณะ (1998) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยวิธีคาร์บอเนชัน (Carbonation) ของกลีเซอรอล โดยสังเคราะห์จากกลีเซอรอลและเอทิลีนคาร์บอเนตใน Supercritical carbon dioxide medium (SC-CO<sub>2</sub>) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย ภายในรีแอกเตอร์ (reactor) ประกอบด้วย reaction chamber ซึ่งทำจากเม็ดแก้วที่อัดกันแน่น (fixed bed) เป็นระบบปิดซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิและความดัน รักษาระบบโดยขังอะซีโตนไว้ภายในรีแอกเตอร์ (reactor) เนื่องจากอะซีโตนละลายกลีเซอรอลคาร์บอเนตได้มากแต่ละลายกลีเซอรอลได้เล็กน้อย หลังจากนั้นนำกลีเซอรอลคาร์บอเนตมาระเหยตัวทำละลายต่อไป จากการทดลองใช้กลีเซอรอลและเอทิลีนคาร์บอเนต 10.85 mmol และ 6.85 mmol ตามลำดับ ภายใต้ความดัน 13 MPa และอุณหภูมิ 347 K พบว่า ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลต์ (Zeolite) ชนิด Purosiv ได้ผลิตกัมมันต์ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูงที่สุด โดยมีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตถึง 32.15 %

Rokicki และคณะ (2005) พัฒนาวิธีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต โดยใช้วิธีทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยมีกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นในอัตราส่วน 1:3 โมลที่มากเกินไปของไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้โปตัสเซียมคาร์บอเนต (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาโดยการรบกวนใน ช่วงอุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นกลั่นแยกเมทานอลและไดเมทิลคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การลดความดันที่ 0.5 mmHg กลีเซอรอลคาร์บอเนตที่ได้ ถูกกรองโดยเรซินแลกเปลี่ยน

เปลี่ยนแคทไอออน (Cation-exchanging resin : Amberlit IR 120) เพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาของ โปตัสเซียมคาร์บอเนต พบว่าได้ผลดีเกินกว่าร้อยละ 97 %

Dibenedetto และคณะ (2006) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยเปรียบเทียบวิธีการบอกลีชัน (Carboxylation) และทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยวิธีการบอกลีชันของกลีเซอรอล ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 5 MPa อุณหภูมิ 450 K โดยใช้ Sn-catalyst ของ  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  ปริมาณ 0.78 g (2.61 mmol) และกลีเซอรอล 4 g (43.5 mmol) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  สามารถให้ผลผลิตเกินกว่าร้อยละ 95 % แต่อัตราในการเกิดปฏิกิริยาช้ามาก เนื่องจากต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาถึง 15 ชั่วโมง ส่วนในวิธีทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) กับกลีเซอรอล ในอัตราส่วน 1:1 โมล (ใช้ 22 mmol ทั้งสองชนิด) โดยใช้  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  ปริมาณ 22 mmol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะเดียวกันกับวิธีการบอกลีชัน พบว่าให้คอนเวอร์ชัน (Conversion) ของกลีเซอรอลเท่ากับ 65 % หลังจากเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบวิธีทั้งสองนี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน พบว่าอัตราในการเกิดปฏิกิริยาของวิธีทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไดเมทิลคาร์บอเนตกับกลีเซอรอลช้ากว่าในวิธีการบอกลีชันของกลีเซอรอลและคาร์บอนไดออกไซด์

Kim และคณะ (2007) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยวิธีทรานส์-เอสเตอริฟิเคชันจากกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตใน Tetrahydrofuran (THF) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอนไซม์ไลเปส จาก *Candida antarctica* lipase B (Novozym 435) ใช้ molecular sieves เป็นตัวดักจับเพื่อกำจัดเมทานอลที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไดเมทิลคาร์บอเนต โดยในการทดลองใช้กลีเซอรอล 99% ปริมาณ 0.55 g (6.0 mmol) และไดเมทิลคาร์บอเนตปริมาณ 0.54 g (6.0 mmol) ละลายใน THF ปริมาตร 12 ml ในปฏิกิริยามีการเติมไลเปสจาก *Candida antarctica* lipase B ชนิด Novozym 435 ปริมาณ 0.3 g และ molecular sieves (5Å) ปริมาณ 2 g โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันในช่วง 40-80 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพิ่มประสิทธิภาพต่ออัตราในการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเห็นได้ชัดภายใน 28 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามเมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 60 องศาเซลเซียสพบว่าอัตราในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ซึ่งอาจมาจากเอนไซม์ไลเปสทนต่ออุณหภูมิที่สูงกว่า 60 องศาเซลเซียส จึงทำให้อัตราการในการเกิดปฏิกิริยาต่ำลง

Ochoa-Gómez และคณะ (2009) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยวิธีทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) จากกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด ปฏิกิริยาเกิดในขวดก้นกลม 3 คอ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ใช้ magnetic stirrer, condenser, sampling device และเทอร์โมมิเตอร์ โดยสารผสมถูกให้ความร้อนและกวนอย่างทั่วถึง

โดยความเร็ว 1000 รอบ/นาที เพื่อให้ได้อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป หลังจากปฏิกิริยาผ่านไป 90 นาที ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกและล้างด้วยเมทานอลปริมาตร 100 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง หลังจากนั้นนำของเหลวที่กรองได้ไประเหยเพื่อแยกไดเมทิลคาร์บอเนตและเมทานอลต่อไป พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (Homogeneous basic catalysts) เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) สามารถให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตใกล้เคียงหรือเท่ากับ 100 % สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดเบส (Heterogeneous basic catalysts) เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO), แคลเซียมคาร์บอเนต ( $CaCO_3$ ), แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO), Amberlyst A26 OH และ Amberjet 4400 OH พบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยจะให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 94.1 % และเปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 91.1 % แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนใช้ทำปฏิกิริยา และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalysts) พบว่าทุกชนิดที่ใช้ทดลอง เช่น Sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ), p-Toluene sulfonic acid, Amberlyst 131Wet และ Amberlyst 39Wet ให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลในช่วงต่ำกว่า 35 % และเปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตในช่วงต่ำกว่า 7 %

Climont และคณะ (2009) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยวิธีทรานส์-เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) จากกลีเซอรอลและเอทิลีนคาร์บอเนตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น ออกไซด์ของโลหะหมู่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ผสม โดยก่อนทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเป็นแบบแบทช์ (Batch) ระบบประกอบด้วย magnetic stirrer, condenser และ silicone bath โดยใช้อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen atmosphere) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของ Al/Ca-mixed oxide (AlCaMO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยจะให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 89 % เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 87 % และ selectivity ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูงถึง 98 %

## วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษากระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบ
2. เพื่อศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมและผลกระทบของน้ำต่อกาเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน
3. เพื่อศึกษาผลได้ของผลผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากการใช้สารตั้งต้นกลีเซอรอลดิบ (CGPG) ในการทำปฏิกิริยา

## ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัย

1. เพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่ในการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลดิบจากโรงงานผลิตไบโอดีเซล
2. เพื่อเป็นการลดปริมาณกลีเซอรอลดิบที่กักเก็บในโรงงานผลิตไบโอดีเซล

## ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบ ด้วยวิธีเชิงเคมีและฟิสิกส์อย่างง่าย
2. ศึกษาปฏิกิริยาเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น ไคเมทิลคาร์บอนเนตต่อกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่แตกต่างกัน และทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโปตัสเซียมคาร์บอนเนต
3. ศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยกาผสมน้ำโดยใช้เปอร์เซ็นต์ที่แตกต่างกันในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และทำปฏิกิริยาโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น ไคเมทิลคาร์บอนเนตที่ได้ผลดีจากกิจกรรมที่ 2 เพื่อหาเปอร์เซ็นต์ของน้ำที่ส่งผลน้อยที่สุดกับการเกิดปฏิกิริยา
4. ศึกษาปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบ (CGPG) โดยนำกลีเซอรอลดิบที่ผ่านกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อน และนำไปเจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้มีเปอร์เซ็นต์ของน้ำที่ส่งผลน้อยต่อปฏิกิริยาที่ได้จากกิจกรรมที่ 3 และทำปฏิกิริยาโดยใช้โมลของสารตั้งต้นที่ได้ผลดีจากกิจกรรมที่ 2

## บทที่ 2

### วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

#### 1. วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมี

##### 1.1 วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมี

- กลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol, CG) จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ได้รับความอนุเคราะห์จากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ภาพประกอบที่ 2-1 กลีเซอรอลดิบ (Crude Glycerol) ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

- หินปูนบดละเอียด ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท พีรพลมายนิ่ง จำกัด จังหวัดสงขลา



ภาพประกอบที่ 2-2 หินปูนบดละเอียด

- กรดกำมะถัน (Sulfuric acid,  $H_2SO_4$ ) ความเข้มข้น 98 %
- กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Glycerol,  $C_3H_5(OH)_3$ ) ความเข้มข้น 99.5 %
- ไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl Carbonate, DMC) ความเข้มข้น 99 %
- เมทานอล (Methanol,  $CH_3OH$ ) ความเข้มข้น 99.5 %
- กลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate) ความเข้มข้น 95-100 % ได้รับความ

อนุเคราะห์จากบริษัท Huntsman Corporation, USA

- โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ )
- ไอโซโพรพานอล (Isopropanol,  $C_3H_8O$ ) ความเข้มข้น 99.8 %
- น้ำกลั่น
- น้ำมันพืช (เป็นตัวกลางให้ความร้อนถ่ายเทไปยังขวดก้นกลม)

## 1.2 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ

- ขวดวัดปริมาตร (Volumetric Flask) ขนาด 10, 50 และ 200 มิลลิลิตร
- บีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 25, 100, 1000 มิลลิลิตร
- กระบอกฉีดยา (Syringe) ขนาด 10 มิลลิลิตร และ 50 มิลลิลิตร
- Glass Vials ขนาด 1.5 มิลลิลิตร
- กระดาษวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (Universal Indicator Paper : pH 0-14)
- ขวดก้นกลม 2 คอ (2-Neck round bottom flask)
- เครื่องให้ความร้อนและกวนผสม (Heater & Stirrer)
- คอนเดนเซอร์ (Condenser)
- แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- ภาชนะโลหะ
- สายยางซิลิโคน
- หลอดทดสอบ (Test tube)
- Micropipette Tips ขนาด 200-1000 ไมโครลิตร
- ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 100-1000 ไมโครลิตร
- ครุชีเบิล (Crucible)
- เครื่องชั่งสาร 4 ตำแหน่ง
- เครื่องเหวี่ยงแยก (Centrifuge)



- Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 5890 Series II และ MS ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 5972A)

- Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector (GC-FID) ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 6850A

- Karl Fischer Coulometer ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DL39

- เดซิเคเตอร์ (Dessicator)

- เตาเผา (Furnace)

- เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH-meter) ยี่ห้อ Sartorius

- Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (FT-NMR) ยี่ห้อ Varian รุ่น Unity Inova 500 MHz



ภาพประกอบที่ 2-3 Gas Chromatography - Mass Spectrometry และ Gas Chromatograph

ที่มา : <http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php>



ภาพประกอบที่ 2-4 Karl Fischer Coulometer และ pH meter

## 2. วิธีการวิจัย

### 2.1 ศึกษาและปฏิบัติกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบ ด้วยวิธีเชิงเคมีและฟิสิกส์อย่างง่าย

การทดลองนี้ เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดกำมะถันที่แตกต่างกันในการแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG : Matter Organic Non-Glycerol) ของกลีเซอรอลดิบ (CG) โดยวิธี Acidification เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) ที่ทำให้ในชั้นของกลีเซอรอล (CGMR) มีสิ่งเจือปนปริมาณน้อยที่สุด ดังเช่นมีปริมาณน้ำน้อยที่สุด ปริมาณกลีเซอรอลมากที่สุด และไม่เกิดโพลีกลีเซอรอล (Polyglycerol) ทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่แตกต่างกันคือ 30, 50, 80 และ 98 %v/v ดังแสดงในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 ตารางศึกษาสิ่งเจือปนในชั้น CGMR ที่ได้จากการแยกชั้นสารอินทรีย์โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของกรดกำมะถันที่แตกต่างกัน

ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน (%v/v)	ปริมาตรของกลีเซอรอลดิบที่ใช้ (มิลลิลิตร)
30	1000
50	1000
80	1000
98	1000

ในการทดลองนี้ มีเหตุผลที่เลือกใช้กรดกำมะถันเพื่อแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบ เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ในกลีเซอรอลดิบ) และกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) สามารถให้ผลพลอยได้เป็นโปตัสเซียมซัลเฟต ( $K_2SO_4$ ) ซึ่งเป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายและสามารถใช้ประโยชน์เป็นปุ๋ยได้ ในทางกลับกันมีสารเคมีอื่นที่สามารถใช้ในการแยกชั้นสารอินทรีย์ได้ เช่นกรดไฮโดรคลอริก (HCl) แต่สาเหตุที่ไม่ใช้เนื่องจากถ้าใช้กรดไฮโดรคลอริกสามารถให้ผลพลอยได้เป็นโปตัสเซียมคลอไรด์ (KCl) ซึ่งเป็นสารเคมีที่เป็นอันตราย เมื่อสัมผัสถูกผิวหนังจะก่อให้เกิดการระคายเคือง เป็นผื่นแดง และทำให้ผิวหนังแสบไหม้ได้ (<http://msds.pcd.go.th/searchName.asp?vID=1356>) และในแง่ของราคาดังแสดงในตารางที่ 2-2 กรดกำมะถันมีราคาถูกกว่าและใช้ในปริมาณน้อยกว่ากรณีใช้กรดไฮโดรคลอริก เนื่องจากกรดกำมะถันมี purity 98 % ซึ่งมากกว่ากรณีของกรดไฮโดรคลอริกมาก

ตารางที่ 2-2 ตารางแสดงราคาสารเคมี (Commercial grade) ที่สามารถใช้แยกชั้นสารอินทรีย์

สารเคมี	purity	ปริมาณ	ราคา
กรดกำมะถัน	98 %	30 kg	430 บาท
กรดไฮโดรคลอริก	35 %	30 kg	560 บาท

ที่มา : ห้างหุ้นส่วนจำกัด ไฮซายน์ (ข้อมูล ณ วันที่ 7 มกราคม 2552)

### ขั้นตอนการทดลอง

เตรียมสารละลายกรดกำมะถันตามความเข้มข้นที่แสดงในตารางที่ 2-1 และทำการทดลองโดยค่อยๆ ผสมสารละลายกรดกำมะถันลงในกลีเซอรอลดิบพร้อมกวนผสมอย่างช้าๆ ให้ทั่วถึงโดยใช้แท่งแก้วคน จนกระทั่งของผสมมีพีเอช (pH) เท่ากับหรือต่ำกว่า 2 โดยวัดกับกระดาษวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (Universal Indicator Paper) ที่ให้ของผสมแยกชั้นโดยชั้นของกลีเซอรอล (CGMR) จะอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นของสารอินทรีย์ (MONG) ซึ่งอยู่ส่วนบน และชั้นของเกลือซึ่งอยู่ส่วนล่างสุด หลังจากนั้นทำการแยก CGMR ออกจากชั้นของสารอินทรีย์โดยใช้กระบอกฉีดยา (Syringe) ขนาด 50 มิลลิลิตร ดูด CGMR ในชั้นตรงกลางออก นำ CGMR ที่แยกได้ทำให้เป็นกลาง (Neutralized) ด้วยหินปูนบดละเอียดโดยกวนผสมจนกระทั่งมีพีเอช (pH) อยู่ใน ช่วง 5-7 ตั้งทิ้งไว้แยกสารละลาย CGMR ออกโดยการเหวี่ยงแยกด้วย Centrifuge และกรองด้วยผ้าขาวบางอีกครั้งนำไปวิเคราะห์หองค์ประกอบของน้ำ และกลีเซอรอลโดยวิธีการดังนี้

- วิเคราะห์ปริมาณน้ำในชั้นของกลีเซอรอลด้วยวิธี Karl Fischer titration
- วิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอลด้วยวิธี Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID)

หลังจากได้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่ทำให้ชั้นของ CGMR มีปริมาณนี้น้อยที่สุด ปริมาณกลีเซอรอลมากที่สุด และไม่เกิดโพลีกลีเซอรอล (Polyglycerol) นำ CGMR และกลีเซอรอลดิบ (CG) ไปวิเคราะห์หองค์ประกอบเจือปนอื่นๆ เพิ่มด้วยวิธีการดังนี้

- วิเคราะห์ปริมาณเถ้าด้วยวิธีมาตรฐาน International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980
- วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (MONG) ด้วยวิธีมาตรฐาน International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980
- วิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-ด่าง ด้วย pH meter

## 2.2 ศึกษาปฏิกิริยาเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่แตกต่างกัน

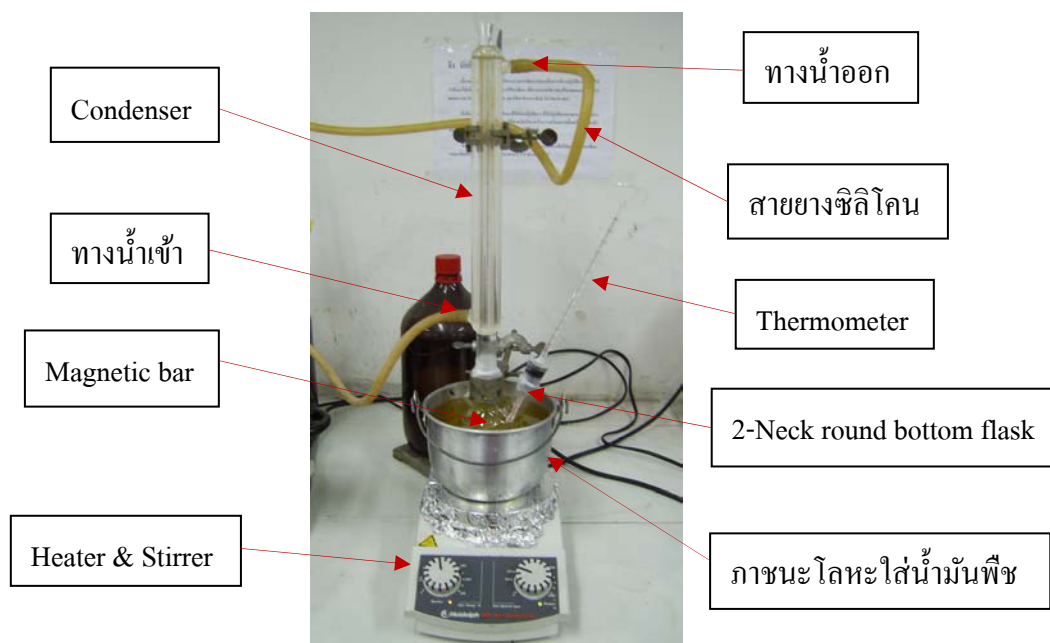
การทดลองนี้ เป็นการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटที่ทำให้ได้ผลผลิตดี ตัวเร่งปฏิกิริยาคือโปตัสเซียมคาร์บอนेट โดยจะศึกษาสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेट (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) ตามลำดับ (โดยกำหนดให้จำนวนชั่วโมงในการศึกษาแต่ละสัดส่วนเชิงโมลมีค่ามากกว่าเท่ากับ 3 ชั่วโมง)

### ขั้นตอนการทดลอง

ซึ่งกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटผสมใส่ในขวดก้นกลม 2 คอ (2-Neck round bottom flask) โดยปริมาณที่ใช้แสดงในตารางที่ 2-3 และติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์โดยใช้เครื่องให้ความร้อนและกวนผสม (Heater & Stirrer), เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer), คอนเดนเซอร์ (Condenser), แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar), สายยางซิลิโคน, Stand, Clamp, Clamp holder และภาชนะโลหะสำหรับใส่น้ำมันพืชเพื่อเป็นตัวกลางในการให้ความร้อนสำหรับทำปฏิกิริยา (ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2-5) เมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง 73-75 องศาเซลเซียส เริ่มทำปฏิกิริยาโดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาโปตัสเซียมคาร์บอนेट กวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและวิเคราะห์องค์ประกอบในผลผลิตเชิงคุณภาพด้วยวิธี GC-MS เพื่อให้ได้ค่า Retention time ขององค์ประกอบในสารตัวอย่าง และวิเคราะห์องค์ประกอบในเชิงปริมาณด้วยวิธี GC-FID

ตารางที่ 2-3 ตารางศึกษาผลผลิตที่ได้โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

สัดส่วนเชิงโมลระหว่าง Glycerol ต่อ DMC	ปริมาณของ Glycerol ที่ใช้	ปริมาณของ DMC ที่ใช้	ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โปตัสเซียมคาร์บอนेट
1 : 1	46.05 กรัม (0.50 mol)	45.04 กรัม (0.50 mol)	2.07 กรัม (14.98 mmol)
1 : 2	30.67 กรัม (0.33 mol)	60.00 กรัม (0.67 mol)	1.38 กรัม (9.98 mmol)
1 : 3	23.03 กรัม (0.25 mol)	67.56 กรัม (0.75 mol)	1.04 กรัม (7.49 mmol)
1 : 4	18.42 กรัม (0.20 mol)	72.06 กรัม (0.80 mol)	0.83 กรัม (5.99 mmol)



ภาพประกอบที่ 2-5 ลักษณะของการติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (Reflux)

### ข้อจำกัดในการทำปฏิกิริยา

1. เนื่องจากในการทำปฏิกิริยา ขวดก้นกลมที่ใช้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร จึงต้องคำนวณปริมาณรวมของสารตั้งต้นกลีเซอรอล และ ไดเมทิลคาร์บอเนตที่ใช้ให้มีปริมาณไม่มากเกินไป จากตารางที่ 2-3 สังเกตได้ว่าแต่ละสัดส่วนเชิงโมลที่ใช้มีโมลของกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตรวมเท่ากับ 1 เนื่องจากต้องการควบคุมปริมาณสารในขวดก้นกลมให้มีน้ำหนักประมาณ 90 กรัม หรือคิดเป็น 90 มิลลิลิตร (มวลโมเลกุลของกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตเท่ากับ 92 และ 90 กรัมต่อ โมล) ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่มากเกินไป

2. การใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เท่ากันในแต่ละการทดลอง เนื่องจากกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (ภาพประกอบที่ 1-8) เห็นได้ว่าในปฏิกิริยาขั้นแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล ดังนั้นในการคิดคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จึงขึ้นอยู่กับจำนวน โมลของกลีเซอรอลด้วยโดยคำนวณจากการเทียบสัดส่วน โมลของกลีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยา (เทียบจากงานวิจัยของ Rokicki, et al., 2005) ซึ่งโดยปกติแล้วการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรใช้ในปริมาณเล็กน้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่เพียงแค่เร่งอัตราในการเกิดปฏิกิริยาเท่านั้น หลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารตัวอื่น กรณีที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจกลายเป็น

สารตั้งต้นสารหนึ่งที่ทำปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป เป็นผลให้ไม่ได้ผลิตตามที่ต้องการได้

### 2.3 ศึกษาผลเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

การทดลองนี้ เป็นการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของน้ำที่ส่งผลน้อยที่สุดกับการเกิดปฏิกิริยาโคคาร์บอนเตให้มีค่ามากกว่า 80 % ศึกษาโดยการผสมน้ำด้วยเปอร์เซ็นต์ที่แตกต่างกันในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และทำปฏิกิริยาโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่ได้ผลดีจากกิจกรรมที่ 2.2 (โดยกำหนดให้จำนวนซ้ำในการศึกษาแต่ละครั้งที่ใช้มีค่ามากกว่าเท่ากับ 3 ซ้ำ)

ตารางที่ 2-4 ตารางศึกษาผลเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

สัดส่วนเชิงโมลระหว่าง Glycerol ต่อ DMC	เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลที่ใช้ (%w/w)
ได้จากกิจกรรมที่ 2.2	1
	2
	3
	4
	5
	6

#### ขั้นตอนการทดลอง

นำกลีเซอรอลบริสุทธิ์ผสมน้ำกลั่นด้วยเปอร์เซ็นต์ที่แตกต่างกัน (ปริมาณที่ใช้แสดงในตารางที่ 2-4) ซ้ำกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ผ่านการผสมน้ำและไดเมทิลคาร์บอนเตใส่ในขวดก้นกลม 2 คอ โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่ได้ผลดีจากกิจกรรมที่ 2.2 และติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2-5) เมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง 73-75 องศาเซลเซียส เริ่มทำปฏิกิริยาโดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาไปตัสเซียมคาร์บอนเต ความผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และวิเคราะห์หองค์ประกอบในผลผลิตด้วยวิธี GC-FID

## 2.4 ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของ CGPG

นำกลีเซอรอลดิบที่ผ่านกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อน (CGMR) และทรานเปอร์เซ็นต์ของน้ำที่แน่นอนแล้ว (วิเคราะห์ด้วยวิธี Karl Fischer titration) เจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้มีเปอร์เซ็นต์ของน้ำที่ส่งผลน้อยต่อปฏิกิริยา (ได้จากกิจกรรมที่ 2.3) ซึ่งจะได้เป็น CGPG สำหรับเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำ CGPG ไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของสิ่งเจือปนต่างๆ (กลีเซอรอล, น้ำ, เถ้า, MONG และ pH) เพื่อใช้สำหรับเตรียมทำปฏิกิริยา โดยการทำปฏิกิริยาตามตารางควบคุมปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบดังแสดงในตารางที่ 2-5 ใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่ได้ผลดีจากกิจกรรมที่ 2.2 และติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2-5) เมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง 73-75 องศาเซลเซียส เริ่มทำปฏิกิริยาโดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาโปตัสเซียมคาร์บอเนต กวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และวิเคราะห์องค์ประกอบในผลผลิตด้วยวิธี GC-FID (โดยกำหนดให้จำนวนซ้ำในการศึกษาแต่ละครั้งที่ใช้มีค่ามากกว่าเท่ากับ 3 ซ้ำ)

ตารางที่ 2-5 ตารางควบคุมปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบ

ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่ใช้แยก MONG	สัดส่วนเชิงโมลของ CGPG ต่อไดเมทิลคาร์บอเนต	เปอร์เซ็นต์ของน้ำใน CGPG
ได้จากกิจกรรมที่ 2.1	ได้จากกิจกรรมที่ 2.2	ได้จากกิจกรรมที่ 2.3

### บทที่ 3

#### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 3.1 ผลการศึกษากระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบด้วยวิธีเชิงเคมี และฟิสิกส์อย่างง่าย

##### 3.1.1 การแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG) ของกลีเซอรอลดิบ (CG) โดยวิธี Acidification

จากผลการศึกษาการแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบด้วยสารละลายกรดกำมะถันเพื่อสลายสบู่ในกลีเซอรอลดิบ โดยตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้นเป็นเวลา 5 วัน พบว่ากลีเซอรอลดิบแบ่งออกเป็น 3 ชั้น แสดงดังภาพประกอบที่ 3-1 โดยชั้นบนสุดเป็นชั้นของสารอินทรีย์ (MONG) ที่ไม่มีขี้ (ประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์ หรือไบโอดีเซล กรดไขมันอิสระ กลีเซอไรด์ชนิดต่างๆ) ชั้นกลางเป็นชั้นกลีเซอรอล หรือ CGMR (ประกอบด้วยกลีเซอรอล น้ำ และเมทานอล) และชั้นล่างสุดเป็นเกลือโพแทสเซียมซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ซึ่งโพแทสเซียมมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ( $\text{KOH}$ ) และซัลเฟตมาจากสารละลายกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

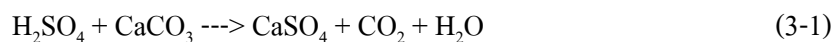


ภาพประกอบที่ 3-1 การแยกชั้นสารอินทรีย์ภายหลังจากการสลายสบู่ในกลีเซอรอลดิบ

หลังจากแยกชั้นของ CGMR ออกมา และทำให้เป็นกลาง (Neutralized) โดยปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ให้อยู่ในช่วง 5-7 โดยใช้หินปูนบดละเอียดประมาณ 85 % (w/w) (เฉลี่ยจากทุกความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-2 สังเกตได้ว่า CGMR เกิดฟองก๊าซขึ้นในขณะที่ทำให้เป็นกลางด้วยหินปูน เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



และแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ที่มีอยู่ในหินปูน เกิดเป็นแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3-1



ภาพประกอบที่ 3-2 ฟองก๊าซใน CGMR หลังทำให้เป็นกลาง (Neutralized) ด้วยหินปูนบดละเอียด

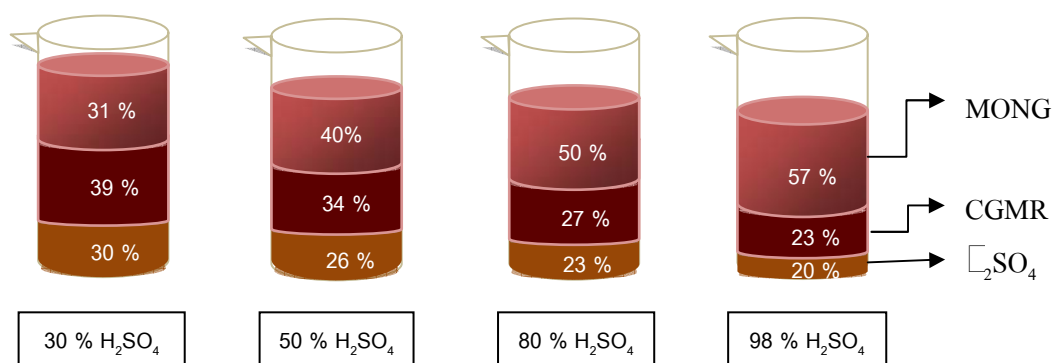
หลังจากนั้นทำการหมุนเหวี่ยงโดยเครื่อง Centrifuge และกรอง CGMR อีกครั้งด้วยผ้าขาวบาง ได้ CGMR ลักษณะเป็นของเหลวสีดำเข้ม ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-3 มีความหนืดน้อยกว่า CG เนื่องจากในขั้นตอนการแยก MONG น้ำทั้งหมดอยู่ในชั้น CGMR โดย CGMR ที่ได้ยังคงมีสิ่งเจือปนหลงเหลืออยู่ หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของสิ่งเจือปนต่างๆ ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.1.2



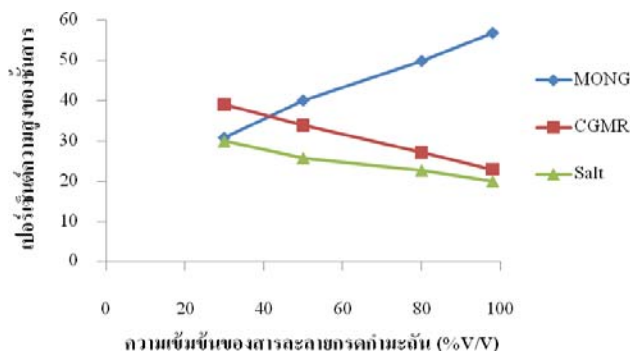
ภาพประกอบที่ 3-3 ลักษณะของ CGMR ที่ผ่านการกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกบางส่วน

### 3.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันในการแยกชั้นสารอินทรีย์

ในการศึกษาทุกความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันได้การแยกชั้นของสารอินทรีย์ในลักษณะเดียวกันหมดคือแบ่งเป็น 3 ชั้น แตกต่างที่ปริมาณของสารในแต่ละชั้น และปริมาณรวมของสารละลายทั้งหมดไม่เท่ากัน เนื่องจากใช้ปริมาณของสารละลายกรดกำมะถันไม่เท่ากันในแต่ละขวด ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-4 โดยเป็นการกะปริมาณคร่าวๆ ด้วยการใช้ไม้บรรทัดวัดระดับความสูงในแต่ละชั้นและเทียบสัดส่วนออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ของความสูงของชั้นสาร (% Phase height) เนื่องจากการแยกสารในแต่ละชั้นมาวัดปริมาณค่อนข้างทำได้ยาก ซึ่งชั้นบนสุดเป็นของสารอินทรีย์ (MONG) ชั้นกลางเป็นของ CGMR และชั้นล่างสุดเป็นเกลือโพแทสเซียมซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) โดยสรุปเปอร์เซ็นต์ของความสูงของชั้นสาร (% Phase height) ในแต่ละชั้นดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-5 ซึ่งเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์ของชั้นสารอินทรีย์ (MONG) เพิ่มมากขึ้น แต่เปอร์เซ็นต์ของชั้น CGMR และเกลือ (Salt) ลดลง เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันมีค่ามาก ย่อมหมายถึงมีปริมาณน้ำในสารละลายน้อยซึ่งทำให้การแยกชั้นของ CGMR และเกลือออกจากชั้นของ MONG ได้ยากเพราะสารละลายโดยรวมมีความหนืดสูง และสังเกตได้ว่าหลังการแยกชั้นแล้ว เปอร์เซ็นต์ของชั้น CGMR ที่ได้มีน้อยลงเป็นผลมาจากมีปริมาณน้ำในชั้น CGMR น้อย ซึ่งน้ำส่วนใหญ่มาจากการเตรียมสารละลายกรดกำมะถัน

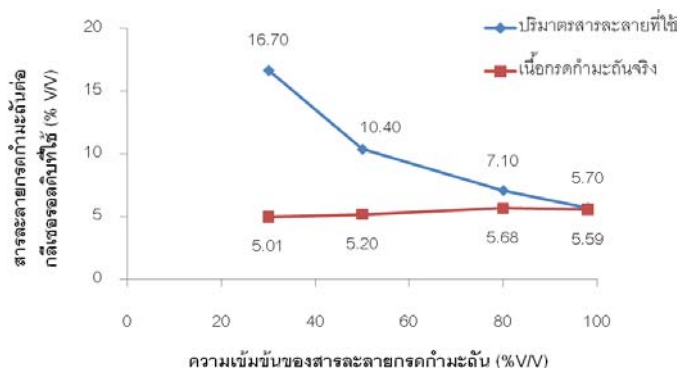


ภาพประกอบที่ 3-4 สัดส่วนของปริมาตร โดยคร่าวในแต่ละชั้นของ CG เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดกำมะถันที่แตกต่างกันในการแยกชั้นสารอินทรีย์

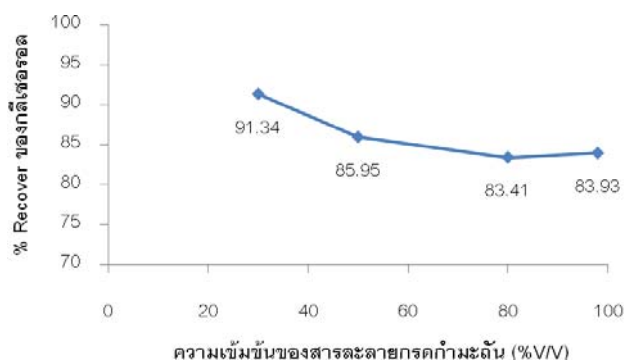


ภาพประกอบที่ 3-5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคสและเปอร์เซ็นต์ความสูงของชั้นสาร (% Phase height)

จากผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคสที่แตกต่างกัน (30, 50, 80 และ 98 %v/v) ในการแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG) ของกลีเซอรอลดิบพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคสเพิ่มมากขึ้น ปริมาตรของสารละลายกรดกลูโคสต่อกลีเซอรอลดิบ (% v/v) ที่ใช้ลดน้อยลงดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-6 ซึ่งเห็นได้ถึงความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคสที่ใช้นั้นแตกต่างกัน แต่ในความเป็นจริงแล้วมีเนื้อสารของกรดกลูโคสจริงอยู่ในช่วง 5.01-5.68 %v/v ซึ่งไม่แตกต่างกันมากนัก แสดงให้เห็นว่าปริมาณเนื้อกรดกลูโคสที่ใกล้เคียงกันนี้ทำให้ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของกลีเซอรอลดิบเท่ากับ 2 เพื่อให้เกิดการแยกชั้นสารอินทรีย์ (ในการศึกษาใช้วัตถุดิบเริ่มต้นของกลีเซอรอลดิบจากแหล่งเดียวกัน) และจากภาพประกอบที่ 3-7 เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคสน้อยลง แนวโน้มของเปอร์เซ็นต์กลับคืน (% Recover) ของกลีเซอรอลกลับเพิ่มมากขึ้น โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคส 30 %v/v สามารถให้เปอร์เซ็นต์กลับคืนของกลีเซอรอลสูงถึง 91.34 % แต่มีองค์ประกอบของน้ำสูงที่สุด (25.22 %w/w) และองค์ประกอบของกลีเซอรอลต่ำที่สุด (62.24 %w/w) อาจเป็นผลมาจาก เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคสน้อยย่อมหมายถึงมีปริมาณน้ำในสารละลายมากซึ่ง น้ำเป็นตัวเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกชั้นสารอินทรีย์ให้มากขึ้นได้ เนื่องจากสารละลายมีความหนืดสูง ทำให้เกิดการแยกชั้นได้ยาก แต่อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกลูโคส 98 %v/v เปอร์เซ็นต์กลับคืนของกลีเซอรอล (83.93 %) น้อยกว่า แต่สามารถให้ปริมาณองค์ประกอบของน้ำเพียง 13.64 %w/w และให้องค์ประกอบของกลีเซอรอลสูงถึง 67.11 %w/w



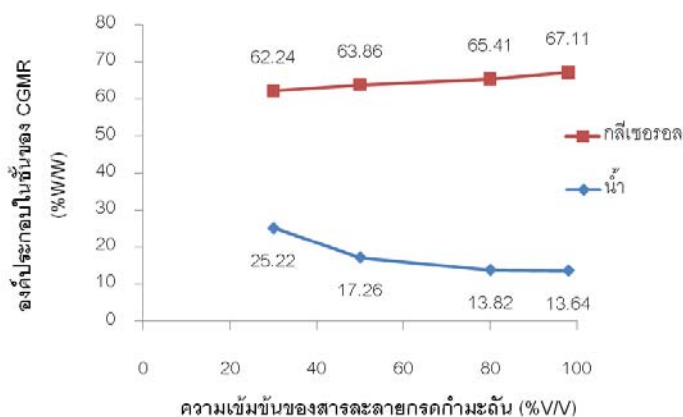
ภาพประกอบที่ 3-6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์ของสารละลายกรดกำมะถันต่อกลีเซอรอลคืบที่ใช้



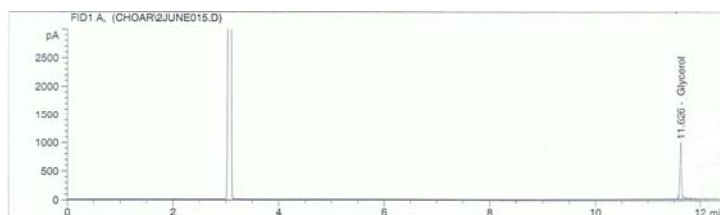
ภาพประกอบที่ 3-7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์กลับคืน (% Recover) ของกลีเซอรอล

จากภาพประกอบที่ 3-8 เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดกำมะถันเพิ่มขึ้น สามารถเพิ่มปริมาณของกลีเซอรอล และลดปริมาณน้ำในชั้น CGMR ได้ โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดกำมะถัน 98 %v/v ในชั้น CGMR มีสิ่งเจือปนปริมาณน้อยที่สุด สามารถให้ปริมาณกลีเซอรอลได้สูงถึง 67.11 %w/w และปริมาณน้ำ 13.64 %w/w โดยไม่พบฟิสิกของโพลีกลีเซอรอล (Polyglycerol) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-9 ฟิสิกของกลีเซอรอลปรากฏที่ค่า Retention time เท่ากับ 11.626 นาที และเมื่อนำมาศึกษาองค์ประกอบของสิ่งเจือปนของถั่วและ MONG เพิ่มเติมดังแสดงในตารางที่ 3-1 โดยมีการแสดงข้อมูลจากเอกสารอ้างอิงอื่นๆ ที่ได้กล่าวไว้ในส่วนของบทที่ 1 (ตารางที่ 1-3) พบว่าเมื่อ

เปรียบเทียบ CG กับ CGMR เห็นได้ว่า CGMR มีความบริสุทธิ์มากขึ้นโดยปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มจาก 43.77 %w/w เป็น 67.11 %w/w และปริมาณ MONG น้อยลงจาก 39.69 %w/w เป็น 13.51 %w/w ส่วนปริมาณน้ำและเถ้าไม่แตกต่างกันมากนัก ข้อมูลในตารางที่ 3-1 แสดงให้เห็นว่ากระบวนการสลายสบู่วัยวิธี Acidification สามารถแยกคืน MONG ได้ประมาณ 65 %w/w และ 35 %w/w ของ MONG ยังคงเหลืออยู่ในชั้นของ CGMR จากองค์ประกอบใน MONG ที่วิเคราะห์ได้แสดงถึงศักยภาพในการแยกคืน MONG มาใช้ประโยชน์ โดยมีความเป็นไปได้ที่จะแยก MONG ออกจากกลีเซอรอลดิบ (ตารางที่ 3-1 ในกลีเซอรอลดิบมีปริมาณ MONG ถึง 39.69 %w/w) และใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพื่อลดต้นทุนและเพิ่มปริมาณผลผลิตไบโอดีเซลแก่ผู้ประกอบการ โดยมีรายงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่าราคาของวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลอาจมีค่าสูงถึง 70-75% ของราคาค้นทุนไบโอดีเซล (Xue, 2006) ซึ่งอาจเป็นข้อมูลที่สนับสนุนแนวคิดของการแยกคืน MONG เพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล คิดว่าสูญเสีย MONG ไปใน CGMR ซึ่งมีราคาต่ำ นอกจากนี้การแยกคืน MONG ยังช่วยลดปริมาณสิ่งเจือปนบางส่วนในกลีเซอรอลดิบ ทำให้สารป้อนสำหรับกระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบมีคุณภาพดีขึ้น และกระบวนการแยกคืน MONG ด้วยการสลายสบู่วัยวิธีกรดกำมะถัน มีต้นทุนต่ำและขั้นตอนไม่ยุ่งยาก



ภาพประกอบที่ 3-8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันและเปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลและน้ำในชั้นของ CGMR



ภาพประกอบที่ 3-9 โครมาโตกราฟแสดงกลีเซอรอลใน CGMR ด้วยวิธี GC-FID  
(ใช้ความเข้มข้นของกรดกำมะถัน 98 %v/v ในการแยก MONG)

ตารางที่ 3-1 องค์ประกอบของสิ่งเจือปนใน CG และ CGMR

ประเภท กลีเซอรอล	องค์ประกอบต่างๆ (% w/w)				***pH	ที่มา
	กลีเซอรอล	น้ำ	เถ้า	**MONG		
CG	20.20	3.00	64.30	12.40	12.8	Ooi, T.L. และคณะ (2001)
CG	17.70	5.90	58.70	17.70	12.8	Yong, C. และคณะ (2001)
CG	50-60	2-3	12-16	23-30	ไม่รายงาน	ocsisova, T. และคณะ (2006)
CG	67	20	11	ไม่รายงาน	8.86	คันธารส จักรดอน และคณะ (2550)
CG	43.77	10.88	5.66	39.69	8.98	งานวิจัยนี้
*CGMR	67.11	13.64	5.74	13.51	5.27	งานวิจัยนี้

CG = Crude Glycerol

\*CGMR = Crude Glycerol with Organic Matter Removed

\*\*MONG = Matter Organic Non-Glycerol

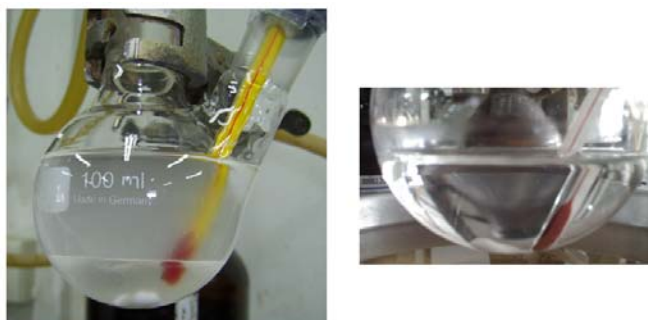
\*\*\*pH ได้จากเตรียม CG หรือ CGMR 20 % โดยน้ำหนักในน้ำ (ภาคผนวก ก)

ปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตจากสารตั้งต้นที่หลากหลาย ดังนั้นองค์ประกอบของสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากแต่ละแหล่งผลิตจึงแตกต่างกันมากซึ่งเห็นได้จากผลการศึกษาที่แสดงในตารางที่ 3-1 ค่า pH ของกลีเซอรอลดิบ (CG) มีค่าสูงประมาณ 8.98 เนื่องจากการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างและสบู่ซึ่งเป็นผลผลิตข้างเคียงในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล แต่ค่า pH ของ CGMR มีค่าต่ำกว่าประมาณ 5.27 เนื่องจากใช้สารละลายกรดกำมะถันในกระบวนการแยก MONG และทำให้ pH อยู่ในช่วง 5-7 ด้วยหินปูน เห็นได้ว่าสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบ (CG) ประกอบด้วยน้ำที่ได้จากกระบวนการล้างไบโอดีเซล (แต่น้ำที่เพิ่มขึ้นใน CGMR มาจากสารละลายกรดกำมะถันที่ใช้แยกชั้นสารอินทรีย์) ได้มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และ MONG ประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์ กรดไขมันอิสระ กลีเซอไรด์ชนิดต่างๆ ทั้งนี้ไม่พบเมทานอลใน CGMR (จากภาพประกอบที่ 3-9) เนื่องจากโดยปกติแล้วเมทานอลจะถูกแยกคืนเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลและในขั้นตอนการแยกชั้นสารอินทรีย์ โดยใส่สารละลายกรดกำมะถันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน อาจทำให้เมทานอลซึ่งมีจุดเดือดต่ำ (ประมาณ 64.7 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 atm) ระเหยออกจนหมด

จากผลการศึกษา น้ำเป็นสิ่งเจือปนใน CGMR ที่สามารถนำมาศึกษาได้ ดังนั้นจึงมีการศึกษาอิทธิพลของน้ำต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนต และได้เลือกใช้ความเข้มข้นของกรดกำมะถัน 98 %v/v ในการแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG) ของกลีเซอรอลดิบเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบต่อไป (การศึกษาในหัวข้อ 3.1 นี้สามารถดูผลการศึกษาและข้อมูลดิบได้ที่ภาคผนวก ข)

### 3.2 ผลการศึกษาปฏิกิริยาเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไคเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน

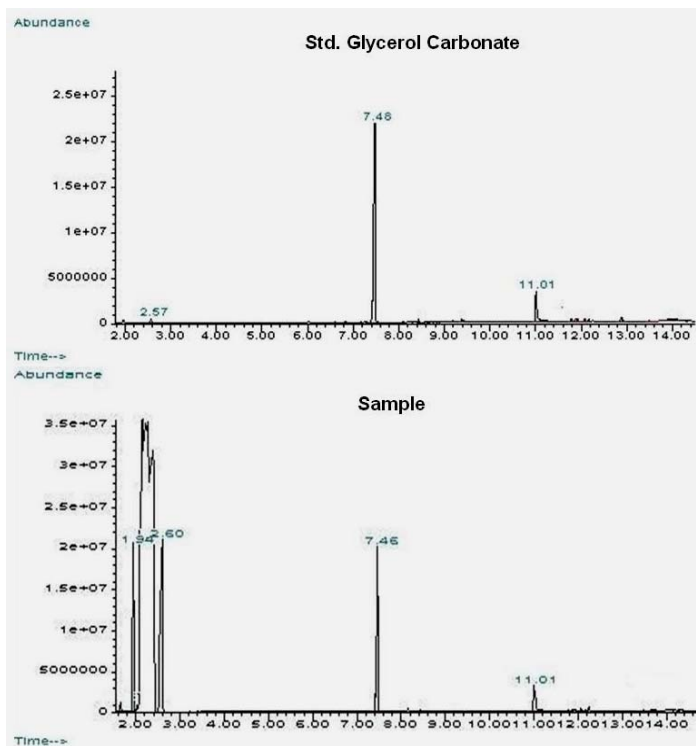
จากภาพประกอบที่ 3-10 ก่อนการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาไปตัสเซียมคาร์บอนเนตเพื่อทำปฏิกิริยา สารตั้งต้นยังคงแยกเป็น 2 ชั้นอย่างเห็นได้ชัดโดยชั้นล่างเป็นของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และชั้นบนเป็นของไคเมทิลคาร์บอนเนต แต่หลังจากใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง สารตัวอย่างจากการทำปฏิกิริยามีลักษณะเป็นสารละลายเนื้อเดียว ใสไม่มีสี



ภาพประกอบที่ 3-10 แสดงภาพก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของผลผลิตในเชิงคุณภาพด้วยวิธี GC-MS พบว่าโครมาโตกราฟเปรียบเทียบระหว่างสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Std. Glycerol carbonate) และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยา (Sample) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-11 มีองค์ประกอบของสาร 3 ชนิด ปรากฏที่ค่า Retention time ใกล้เคียงกัน โดยในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตพบพีค (Peak) จำนวน 3 พีค ปรากฏที่ Retention time เท่ากับ 2.57, 7.48 และ 11.01 นาที ส่วนในสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาพบพีค (Peak) จำนวน 4 พีค ปรากฏที่ Retention time เท่ากับ 1.94, 2.60, 7.46 และ 11.01 นาที ซึ่งเมื่อวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยเปรียบเทียบแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) ของพีคองค์ประกอบในสารตัวอย่างจากเลขมวล (mass number) หรือมวลต่อประจุ ( $m/z$ ) ของส่วนย่อยที่ได้จากการแตกหักโมเลกุลของสารกับข้อมูลแมสสเปกตรัมอ้างอิง (Mass Spectral Library) ในคอมพิวเตอร์ แล้วแปลผลออกมาเป็นชื่อขององค์ประกอบของสาร (ดูแมสสเปกตรัมได้จากภาคผนวก ก ภาพประกอบที่ ก8-ก11) สามารถสรุปองค์ประกอบของพีคในสารตัวอย่างที่ปรากฏที่ค่า Retention time นั้นๆ ดังแสดงในตารางที่ 3-2





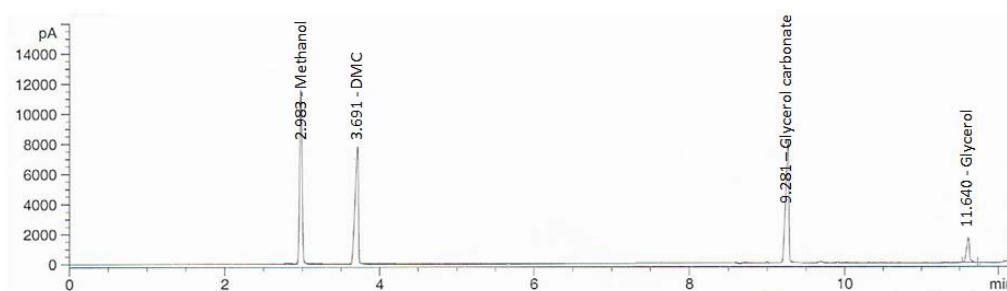
ภาพประกอบที่ 3-11 แสดงโครมาโตกราฟผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยวิธี GC-MS ของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต 95-100 % และสารตัวอย่าง

ตารางที่ 3-2 องค์กรประกอบในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต 95-100 % และสารตัวอย่างจากการทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS

Peak	Retention time (min.)	
	Std. Glycerol carbonate	Sample
Methanol	-	1.94
DMC	2.57	2.60
Glycerol carbonate	7.48	7.46
Glycerol	11.01	11.01

จากตารางที่ 3-2 สารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนेटไม่ปรากฏพีคของเมทานอล เนื่องจากกระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटในทางการค้าจะมีการกลั่นแยกเมทานอล และ ไดมethyl-carbonate ออก เพื่อให้กลีเซอรอลคาร์บอนेटมีความบริสุทธิ์มากขึ้น และ ไดมethyl-carbonate ที่กลั่นแยกได้สามารถนำมาหมุนเวียนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटได้อีกส่วน เมทานอลที่กลั่นแยกได้อาจนำไปขายต่อเพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटได้อีก จากภาพประกอบที่ 3-11 ยังคงปรากฏพีคของกลีเซอรอล ( $R_t = 11.01$  min) ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนेट เนื่องจากจุดเดือดของกลีเซอรอล (290 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 atm) มีค่าสูงกว่าจุดเดือดของกลีเซอรอลคาร์บอนेटมาก (128-131 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 atm) ซึ่งการกลั่นแยกกลีเซอรอลคาร์บอนेटออกจากกลีเซอรอลทำได้ยาก เนื่องจากกลีเซอรอลคาร์บอนेटค่อนข้างหนืด โดยความหนืดเท่ากับ 61 CentiStokes ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส (Huntsman Corporation, 2007) ดังนั้นกระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटในทางการค้าจะตัดปัญหาการกลั่นแยกระหว่างกลีเซอรอล และกลีเซอรอลคาร์บอนेटออก โดยในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेटต้องทำให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลสูงๆ เพื่อลดปริมาณสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่หลงเหลืออยู่ในผลผลิตให้มีปริมาณน้อย

จากภาพประกอบที่ 3-12 แสดงโครมาโตกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์เชิงปริมาณขององค์ประกอบในสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-FID ซึ่งค่า Retention time ที่วิเคราะห์ได้แตกต่างจากในวิธี GC-MS ดังแสดงการเปรียบเทียบในตารางที่ 3-3 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความแตกต่างกันของเครื่อง GC คอลัมน์ (Column) และสภาวะการทดลองที่ใช้ในการวิเคราะห์ส่งผลให้ค่า Retention time คลาดเคลื่อนจากเดิมได้

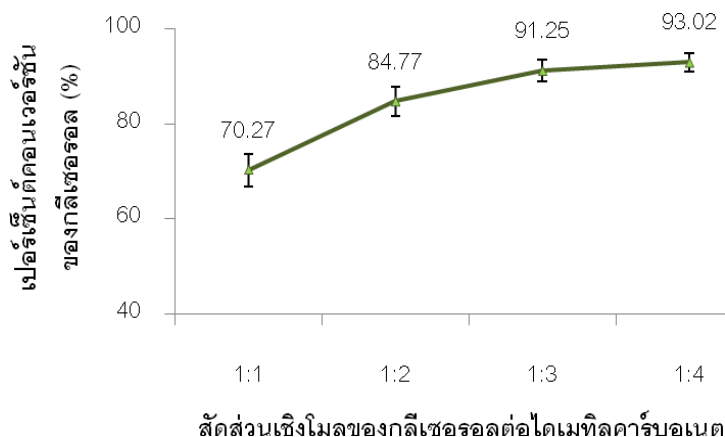


ภาพประกอบที่ 3-12 โครมาโตกราฟของสารตัวอย่างจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยวิธี GC-FID

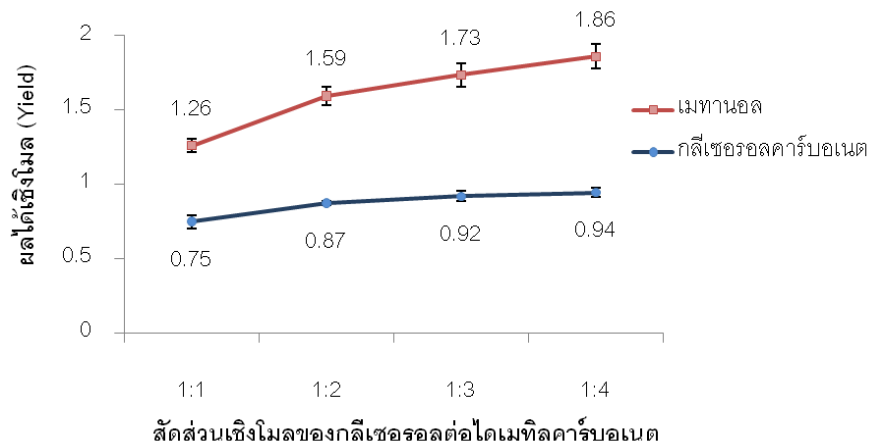
ตารางที่ 3-3 เปรียบเทียบค่า Retention time ขององค์ประกอบต่างๆ ในสารตัวอย่างด้วยวิธี GC-MS และวิธี GC-FID

Peak	Retention time (min.)	
	GC-MS	GC-FID
Methanol	1.94	2.98
DMC	2.60	3.69
Glycerol carbonate	7.46	9.28
Glycerol	11.01	11.64

จากภาพประกอบที่ 3-13 เมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลก็เพิ่มมากขึ้นด้วย โดยเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นตั้งแต่ 1:3 ขึ้นไป ทำให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลมีค่ามากกว่า 90 % เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) ดังนั้นเมื่อกลีเซอรอลเจอกับไดเมทิลคาร์บอนेटที่มากเกินไปจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาไปทางผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นซึ่งเป็นผลให้ปริมาณของสารตั้งต้นกลีเซอรอลลดลง เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลจึงมีค่ามากขึ้น และเห็นได้ว่าที่สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटระหว่าง 1:3 และ 1:4 พบว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นประมาณ 2 % ซึ่งเมื่อดูข้อมูลประกอบกับภาพประกอบที่ 3-14 เห็นได้ว่าผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอนेटเพิ่มขึ้นเพียง 2 % เช่นกันซึ่งมีค่าไม่มากนัก



ภาพประกอบที่ 3-13 เปอร์เซนต์คอรอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลจากการใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อโดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน (ข้อมูลเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลอง 4 ซ้ำ สามารถดูข้อมูลดิบได้จากภาคผนวก ค)

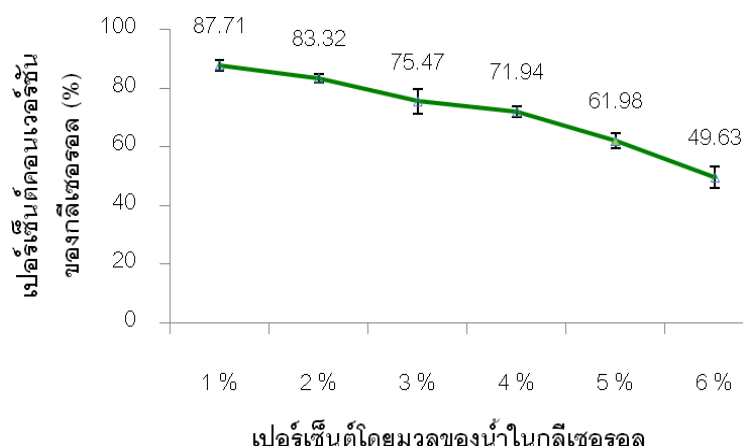


ภาพประกอบที่ 3-14 ผลได้เชิงโมล (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตและเมทานอลจากการใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อโดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน (ข้อมูลเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลอง 4 ซ้ำ สามารถดูข้อมูลดิบได้จากภาคผนวก ค)

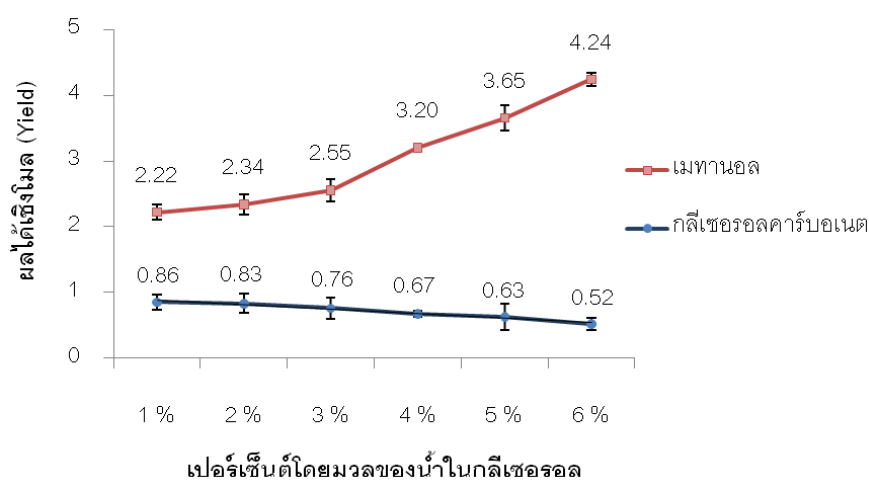
ในการศึกษานี้สรุปได้ว่าควรใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไคเมทิลคาร์บอเนตเท่ากับ 1:3 ในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากสารตั้งต้นของไคเมทิลคาร์บอเนตมีราคาแพง ถ้าใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น 1:4 อาจเป็นการสิ้นเปลืองสารเคมีและผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเพิ่มขึ้นเพียงแค่ 2 % เมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไคเมทิลคาร์บอเนต 1:3 สามารถให้ผลผลิตเชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 0.92 ซึ่งคิดเป็น 92 % (ตามปฏิกิริยาของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเกิดขึ้น 1 โมล) และผลผลิตเชิงโมลของเมทานอลเท่ากับ 1.73 ซึ่งคิดเป็น 86.5 % (ตามปฏิกิริยาเมทานอลเกิดขึ้น 2 โมล) เมทานอลที่เกิดขึ้นนี้อาจนำไปกลั่นแยกให้บริสุทธิ์สำหรับขายหรือเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งเป็นการลดต้นทุนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง

### 3.3 ผลการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

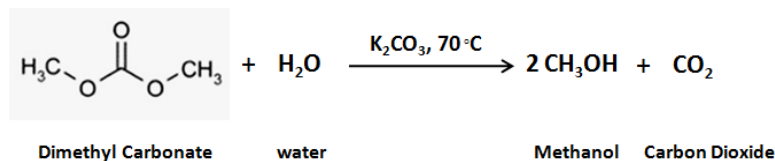
จากผลการศึกษาดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-15 และ 3-16 เมื่อเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตมีค่าลดลง โดยในการศึกษานี้ได้ยึดค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตควรมีค่ามากกว่า 80 % ดังนั้นจากผลการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลบริสุทธิ์ควรมีค่าไม่เกิน 2 %w/w สามารถให้คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 83.32 % และผลผลิตเชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 0.83 ซึ่งคิดเป็น 83 % (ตามปฏิกิริยาของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเกิดขึ้น 1 โมล) และจากภาพประกอบที่ 3-16 เมื่อเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น แต่ผลผลิตเชิงโมลของเมทานอลกลับมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ทั้งนี้อาจเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไคเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไปกับน้ำที่ใส่ลงไปดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-17 ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโปตัสเซียมคาร์บอเนต หรือพวกสารประกอบคาร์บอเนตของโลหะหมู่ 1 (Alkali Metal Carbonates) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 สัปดาห์ได้ผลผลิตเป็นเมทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันถึง 50 % (Pacheco, et al., 1997)



ภาพประกอบที่ 3-15 เปอร์เซ็นต์คาร์บอนเวอรัชันของกลีเซอรอลจากการใช้  
เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอลที่แตกต่างกัน  
(ข้อมูลเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลอง 4 ซ้ำ สามารถดูข้อมูลดิบได้จากภาคผนวก ง)



ภาพประกอบที่ 3-16 ผลได้เชิงโมล (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตและเมทานอลจากการใช้  
เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอลที่แตกต่างกัน  
(ข้อมูลเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลอง 4 ซ้ำ สามารถดูข้อมูลดิบได้จากภาคผนวก ง)



ภาพประกอบที่ 3-17 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนตกับน้ำ

### 3.4 ผลการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลดิบ

ขั้นตอนนี้สามารถทำการศึกษาได้โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งประกอบด้วยความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่ควรใช้แยก MONG จากกลีเซอรอลดิบ สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต และเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาซึ่งได้จากกาสรุปผลการศึกษาที่ผ่านมาแล้วในหัวข้อที่ 3.1, 3.2 และ 3.3 ดังแสดงในตารางที่ 3-4

ตารางที่ 3-4 ตารางควบคุมปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบ (CGPG)

ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่ใช้แยก MONG	เปอร์เซ็นต์ของน้ำใน CGPG	สัดส่วนเชิงโมลของ CGPG ต่อ DMC
98 %v/v (ได้จากกิจกรรมที่ 3.1)	ไม่เกิน 2 %w/w (ได้จากกิจกรรมที่ 3.3)	1 : 3 (ได้จากกิจกรรมที่ 3.2)

ในขั้นตอนการเตรียม CGPG เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ CGMR ที่ผ่านการแยกสารอินทรีย์ออกโดยความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน 98 %v/v (ใช้ CGMR จากกิจกรรมที่ 3.1) เจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีน้ำตาลอ่อน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-18 โดยการเตรียม CGPG ปริมาณ 100 กรัมสามารถใช้ประโยชน์ CGMR ได้ถึง 14.66 กรัม หรือคิดเป็น 14.66 %w/w ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในสารตั้งต้น CGPG สำหรับทำปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ CG และ CGMR ในแบทช์ (Batch) เดียวกันแสดงในตารางที่ 3-5 CGPG ที่เตรียมได้มีปริมาณกลีเซอรอลถึง 95.18 %w/w และปริมาณน้ำ 1.89 %w/w ซึ่งเป็นไปตามตารางควบคุมปฏิกิริยา (ต้องมีน้ำไม่เกิน 2 %w/w) ส่วนสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (MONG) พบในปริมาณน้อยเพียง 0.9 %w/w และปริมาณเถ้าที่ได้น้อยกว่าของ CG และ CGMR เนื่องจาก CGPG

ค่อนข้างบริสุทธิ์มากกว่า ส่วนค่า pH เท่ากับ 5.69 ซึ่งมีความเป็นกรดอ่อนๆ (สามารถดูการคำนวณและการเตรียม CGPG ได้จากภาคผนวก จ)



ภาพประกอบที่ 3-18 ลักษณะของ CGPG สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 3-5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ใน CG, CGMR และ CGPG

ประเภท กลีเซอรอล	องค์ประกอบต่างๆ (% w/w)				pH
	กลีเซอรอล	น้ำ	เถ้า	**MONG	
PG	99.50	0.47	0.01	0.02	6.70
CG	43.77	10.88	5.66	39.69	8.98
*CGMR	67.11	13.64	5.74	13.51	5.27
***CGPG	95.18	1.89	2.03	0.90	5.69

PG = Pure Glycerol (99.50 % w/w)

CG = Crude Glycerol

\*CGMR = Crude Glycerol with Organic Matter Removed

\*\*MONG = Matter Organic Non-Glycerol

\*\*\*CGPG = Crude Glycerol Diluted with Pure Glycerol

pH ได้จากเตรียม CG, CGMR หรือ CGPG 20 % โดยน้ำหนักในน้ำ (ภาคผนวก ก)



หลังจากใช้สารตั้งต้น CGPG ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของ CGPG ต่อไคเมทิลคาร์บอเนต 1:3 สามารถให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 80.26 % ส่วนผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอลเท่ากับ 0.77 และ 2.26 ตามลำดับ จากผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการใช้ประโยชน์ CGMR ที่ได้จากกลีเซอรอลดิบ 14.66 %w/w เป็นส่วนผสมในสารตั้งต้น CGPG ในการทำปฏิกิริยาสามารถให้ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตถึง 77 % และผลได้เชิงโมลของเมทานอลซึ่งเกินมา 0.26 โมล (ตามปฏิกิริยาต้องเกิด 2 โมล) เป็นผลมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.3 ผลผลิตของเมทานอลที่ได้นี้อาจนำไปกลั่นแยกให้บริสุทธิ์สำหรับขายหรือเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งเป็นการลดต้นทุนในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง (ข้อมูลเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลอง 4 ซ้ำ สามารถดูข้อมูลดิบได้จากภาคผนวก จ)

### 3.5 มูลค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์สำหรับการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต 1 กิโลกรัม

#### - ราคาสารเคมี [ข้อมูล ณ วันที่ 7 มกราคม 2552]

1. ราคากลีเซอรอลดิบ	5	บาท/กิโลกรัม
2. ราคากลีเซอรอลบริสุทธิ์	50	บาท/กิโลกรัม
3. ราคาไคเมทิลคาร์บอเนต	3,742	บาท/กิโลกรัม
4. ราคากรดกำมะถัน	430	บาท (30 กิโลกรัม)
5. ราคาโปตัสเซียมคาร์บอเนต	178	บาท/กิโลกรัม

#### - ปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้เพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต 1 กิโลกรัม

1. ปริมาณกลีเซอรอลดิบ	149.09	กรัม
2. ปริมาณกลีเซอรอลบริสุทธิ์	217.91	กรัม
3. ปริมาณไคเมทิลคาร์บอเนต	745.86	กรัม
4. ปริมาณกรดกำมะถัน	12.82	กรัม
5. ปริมาณโปตัสเซียมคาร์บอเนต	11.50	กรัม

ตารางที่ 3-6 ค่าใช้จ่ายสารเคมีที่ต้องใช้เพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 1 กิโลกรัม

สารเคมี	ค่าใช้จ่าย (บาท)
กลีเซอรอลดิบ	0.75
กลีเซอรอลบริสุทธิ์	10.90
ไดเมทิลคาร์บอนเนต	2,791
กรดกำมะถัน	0.18
โปตัสเซียมคาร์บอนเนต	2.05
รวมค่าใช้จ่ายทั้งหมด	2,804.88

จากตารางที่ 3-6 แสดงถึงต้นทุนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตปริมาณ 1 กิโลกรัม โดยคิดจากกรณีใช้ CGPG และไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็นสารตั้งต้น ต้องใช้ต้นทุนค่าใช้จ่ายสารเคมีทั้งหมดรวมประมาณ 2,804.88 บาท (ยังไม่ได้คำนวณในเรื่องของพลังงาน) ในขณะที่ราคาขายจากบริษัทในต่างประเทศ (แสดงในตารางที่ 1-1) ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต (Purity มากกว่า 90 %) ปริมาณ 1 กิโลกรัมอยู่ในช่วง 20,000-50,000 บาท แม้ว่ากลีเซอรอลคาร์บอนเนตที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 77 % แต่ยังมีองค์ประกอบของเมทานอลเจือปนอยู่ โดยสามารถแยกเมทานอลออกโดยการกลั่นเพื่อขายหรือใช้ประโยชน์อื่นต่อไปได้ งานวิจัยนี้จึงแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตซึ่งใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ

## บทที่ 4

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### สรุป

1. จากผลการศึกษาการแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG) ของกลีเซอรอลดิบ (CG) โดยวิธี Acidification พบว่ากลีเซอรอลดิบแบ่งออกเป็น 3 ชั้น โดยชั้นบนสุดเป็นชั้นของสารอินทรีย์ (MONG) ที่ไม่มีขี้ ชั้นกลางเป็นชั้นกลีเซอรอล หรือ CGMR และชั้นล่างสุดเป็นเกลือโพแทสเซียม ซัลเฟต หลังจากแยกชั้นของ CGMR และทำให้เป็นกลางโดยปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วง 5-7 ใช้ หินปูนบดละเอียดเฉลี่ยประมาณ 85 %w/w เห็นได้ว่าการแยกชั้น MONG ช่วยลดปริมาณสิ่งเจือปน บางส่วนในกลีเซอรอลดิบ ทำให้สารตั้งต้นสำหรับกระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบมีคุณภาพดีขึ้น และข้อดีของกระบวนการแยกชั้น MONG ด้วยการสลายสบู่ด้วยกรดกำมะถัน คือมีต้นทุนต่ำ และขั้นตอนไม่ยุ่งยาก

2. จากผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่แตกต่างกัน (30, 50, 80 และ 98 %v/v) ในการแยกชั้นสารอินทรีย์ของ CG พบว่าความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่เหมาะสมคือ 98 %v/v ให้เปอร์เซ็นต์กลับคืนของกลีเซอรอล 83.93 % พบองค์ประกอบของน้ำใน CGMR เพียง 13.64 %w/w และให้องค์ประกอบของกลีเซอรอลใน CGMR สูงถึง 67.11 %w/w อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน 98 %v/v มีข้อดีคือไม่ต้องเตรียม สารละลายกรดกำมะถันและใช้ปริมาณน้อยเพียง 5.7 ml ต่อกลีเซอรอลดิบ 100 ml แต่มีข้อเสียคือ ปริมาณของชั้น CGMR ที่ได้มีน้อยมีค่าประมาณ 23 % เมื่อเทียบกับชั้นสารอื่นในขวดเดียวกัน

3. จากผลการศึกษาปฏิกิริยาเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไดมethylคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมคือ 1:3 โดยให้ เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 91.25 % สามารถให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของกลีเซอรอล- คาร์บอนเนตและเมทานอล 92 % และ 86.5 % ตามลำดับ

4. จากผลการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ค่าที่เหมาะสมคือควรมีเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลไม่เกิน 2 %w/w โดยเมื่อมีเปอร์เซ็นต์ของน้ำ ในกลีเซอรอล 2 %w/w สามารถให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 83.32 % เปอร์เซ็นต์ ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตถึง 83 % และผลผลิตเชิงโมลของเมทานอลมีค่า 2.34 (ตามทฤษฎี

ควรได้ 2 โมล) ทั้งนี้เมทานอลที่เกินมาอาจเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไปที่ไต่ลงไป เกิดเป็นเมทานอลขึ้น

5. การศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของกลีเซอรอลดิบโดยมี CGPG และไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมและผลการศึกษาได้ 2 ข้อดังนี้

5.1 ในการเตรียม CGPG ปริมาณ 100 กรัม สามารถใช้ประโยชน์จาก CGMR ถึง 14.66 กรัม หรือคิดเป็น 14.66 %w/w ได้สารตั้งต้น CGPG ที่มีองค์ประกอบของกลีเซอรอล และน้ำ 95.18 และ 1.89 %w/w ตามลำดับ (CGMR ได้จากการใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน 98 %v/v ในการแยกชั้นสารอินทรีย์)

5.2 จากการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของ CGPG ใช้สัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมของ CGPG ต่อ DMC เท่ากับ 1:3 อุณหภูมิอยู่ในช่วง 73-75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 สรุปผลการทดลองโดยใช้ CGPG เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

ผลการศึกษา	เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล	ผลผลิตเชิงโมล	
		เมทานอล	กลีเซอรอลคาร์บอเนต
CGPG : DMC 1 : 3	80.26	2.26	0.77

**ข้อดีและข้อเสียระหว่างการใช้กลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น**

ข้อดี

1. กลีเซอรอลดิบ มีราคาถูกกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์
2. เป็นการช่วยลดปริมาณของกลีเซอรอลดิบซึ่งยังมีการนำไปใช้ประโยชน์ไม่มากนัก นอกจากการกลั่นให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้ประโยชน์

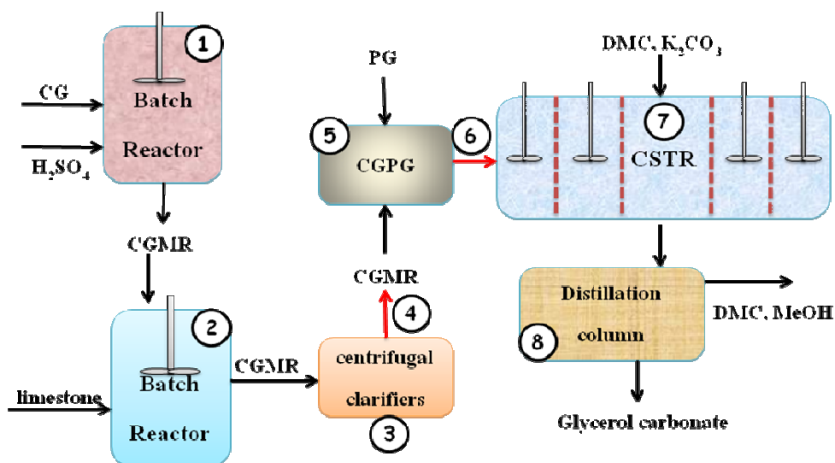
### ข้อเสีย

1. เสียค่าใช้จ่ายในกระบวนการแยกสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบขั้นต้น
2. กลีเซอรอลดิบต้องผ่านการวิเคราะห์ห้องค้ประกอบของสิ่งเจือปนต่างๆหลายขั้นตอนเพื่อคุณภาพสมบัติก่อนการใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับทำปฏิกิริยา
3. การทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบ (CGPG) ได้ผลผลิตน้อยกว่ากรณีใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นประมาณ 6 %

### ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากในขั้นตอนการแยกชั้นสารอินทรีย์โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน 98 %v/v ได้ปริมาณของชั้น CGMR น้อยมีค่าประมาณ 23 % เมื่อเทียบกับชั้นสารอื่นและความสูงของชั้น CGMR น้อยประมาณ 4.6 cm (ดูข้อมูลได้จากภาคผนวก ข) ทำให้ขั้นตอนในการดูด CGMR โดยใช้กระบอกฉีดยาดูดขึ้นมาได้ยาก ดังนั้นในการศึกษานี้เสนอแนะให้ทำการแยกชั้นสารอินทรีย์ในขวดแก้วทรงสูง พื้นที่หน้าตัดน้อย ซึ่งจะทำให้ความสูงของชั้น CGMR เพิ่มมากขึ้น และสามารถดูด CGMR ออกมาได้ง่ายขึ้น
2. เนื่องจากกลีเซอรอลดิบมีความหนืดสูงมาก ทำให้การกวนผสมอย่างทั่วถึงโดยใช้แท่งแก้วคนกับสารละลายกรดกำมะถันทำได้ยาก และปริมาตรของกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในการศึกษาค่อนข้างสูง (1000 ml) นอกจากนี้ระยะเวลาในการแยกชั้น 4-5 วัน ซึ่งในระดับอุตสาหกรรมถือว่าเป็นระยะเวลาที่ค่อนข้างนาน ดังนั้นในขั้นตอนนี้ควรให้ความร้อนด้วย Heater โดยใช้อุณหภูมิค่าประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส เพื่อช่วยลดความหนืดของกลีเซอรอลดิบลง ทำให้กวนผสมกับสารละลายกรดกำมะถันได้ง่ายขึ้น สารละลายผสมกันได้ทั่วถึงมากกว่า และเมื่อความหนืดลดลงอาจทำให้ระยะเวลาในการแยกชั้นของสารอินทรีย์เร็วมากขึ้นด้วย แต่ทั้งนี้ควรควบคุมอุณหภูมิไม่ให้ความร้อนสูงมากเกินไปเนื่องจากอาจเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของกลีเซอรอลทำให้เกิดโพลีกลีเซอรอล (Polyglycerol) โดยสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่เป็นค่า
3. ในขั้นตอนการกำจัดน้ำใน CGMR นอกจากวิธีการเจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ การกลั่นเพื่อแยกน้ำออกอาจเป็นทางเลือกหนึ่งแต่ทำได้ค่อนข้างยากและโดยธรรมชาติของกลีเซอรอลสามารถดูดน้ำในอากาศได้ ดังนั้นในขั้นตอนนี้อาจต้องศึกษาวิธีการกำจัดน้ำเพิ่มมากขึ้น โดยอาจใช้คุณสมบัติทางกายภาพของสารดูดซับความชื้นเข้าช่วย เช่น ซิลิกาเจล แคลเซียมออกไซด์ และสารดูดความชื้นจากธรรมชาติ (Natural Clay) และอาจปรับปรุงสีของ CGMR ได้โดยการใส่ผงถ่านดูดซับสี

4. หากมีการพัฒนาระบบให้ใช้งานได้ในระดับอุตสาหกรรม อาจมีการจัดทำ pilot plant คร่าวๆ ได้ดังภาพประกอบที่ 4-1 โดยหมายเลข 1 ใช้ระบบปฏิบัติการแบบกะ (Batch reaction system) เป็นขั้นแรกของกระบวนการแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบ (CG) โดยการเติมกรดกำมะถัน และพักทิ้งไว้ให้แยกชั้น หลังจากนั้นแยก CGMR ออกมาเพื่อทำให้เป็นกลางด้วยหินปูน (หมายเลข 2) โดยใช้ระบบปฏิบัติการแบบกะ หลังจาก CGMR มีค่า pH อยู่ในช่วง 5-7 แยกสารละลายส่วนบนของ CGMR ซึ่งอาจมีตะกอนของหินปูนบดอยู่ โดยนำไปหมุนเหวี่ยงด้วย centrifugal clarifiers (หมายเลข 3) แยก CGMR เพื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำและกลีเซอรอล (หมายเลข 4) สำหรับคำนวณปริมาณกลีเซอรอลบริสุทธิ์ (PG) สำหรับใช้เจือจางได้เป็น CGPG (หมายเลข 5) และนำไปทำปฏิกิริยาแบบ CSTR (Continuous stirred tank reactors) เพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยการเติมไดเมทิลคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาโปตัสเซียมคาร์บอเนต (หมายเลข 7) ที่อุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียส โดยในการทำปฏิกิริยาเป็นการให้ความร้อนและกวนผสมให้ทั่วถึงตลอดระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ของผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์มีองค์ประกอบเหมือนกัน หลังจากนั้นแยกของผสมด้วยการกลั่น (หมายเลข 8) เพื่อแยกไดเมทิลคาร์บอเนตและเมทานอลออกไปพร้อมกันและทำให้ได้กลีเซอรอลคาร์บอเนตที่บริสุทธิ์มากขึ้น



ภาพประกอบที่ 4-1 pilot plant สำหรับกระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยคร่าวๆ

## บรรณานุกรม

- คันธารส จักรตอน ชิดารัตน์ เดิมผล สิทธิพันธ์ ท่อแก้ว และสินศุภา จุ้ยจุลเจิม. พ.ศ. 2550. การทำ  
กลีเซอรินให้บริสุทธิ์จากผลพลอยได้ของอุตสาหกรรมการผลิตดีเซลชีวภาพ. ศูนย์  
นวัตกรรม พลังงานและสิ่งแวดล้อม. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องครักษ์.
- พงศธร มหาสวัสดิ์ และอมวสี รักเรือง. พ.ศ. 2550. ผลผลิตที่มีคุณค่าจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จาก  
กระบวนการผลิตไบโอดีเซล. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัย  
สงขลานครินทร์.
- พิมพ์พรณ มายเออร์ สุกฤทธิรา รัตนวิไล และชาคริต ทองอุไร. พ.ศ. 2552. การศึกษาการผลิตเอทาน  
อลจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตปาล์มไบโอดีเซล. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- แม่น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. พ.ศ. 2539. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. โรง-  
พิมพ์ชวนพิมพ์. กรุงเทพฯ.
- สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. 2549. วิจัยสารผลิตพลาสติกย่อยสลายได้  
จากน้ำทิ้งไบโอดีเซล. [http://www.tistr.or.th/tistr/code/tistrorg/news\\_letter/nl\\_200612.pdf](http://www.tistr.or.th/tistr/code/tistrorg/news_letter/nl_200612.pdf)  
(สืบค้นเมื่อ 5 กุมภาพันธ์ 2552).
- อมวสี รักเรือง พงศธร มหาสวัสดิ์ อังคณา ผ่องผุด และพิมพ์พรณ มายเออร์. พ.ศ. 2550. ความ  
เป็นไปได้ในการแปรรูปกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้เป็นผลผลิตที่มี  
มูลค่าด้วยกระบวนการทางชีวภาพ. โครงการ ครงงานอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษา  
ปริญญาตรี (IRPUS).
- Citterio, A. 2007. Valorization of Glycerol and Proteins-Technological Perspectives and  
Innovations. Dept. Chemistry, Materials and Engineering Chemistry. Polytechnic of  
Milan.
- Climent, M.J., Corma, A., Frutos, P.D., Iborra, S., Noy, M., Velly, A., and Concepción, P. 2009.  
Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and  
carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. Journal  
of Catalysis 269 2010: 140–149.
- Dasari, M.A. 2007. Crude Glycerol Potential Described, Feedstuffs, 79(43): 1-3.

- Fabbri, D., Bevoni, V., Notari, M., and Rivetti, F. 2006. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel* 86 2007: 690–697.
- Hach Company. 2007. Karl Fischer Volumetric Titration Theory and Practice. [http://www.hach-lange.ma/countrysites/action\\_q/download%3Bdocument/DOK\\_ID/14788120/type/pdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/3o3EQxUOZZG\\_qY\\_FR0uNyrBOSzk/M/\\_1xw](http://www.hach-lange.ma/countrysites/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14788120/type/pdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/3o3EQxUOZZG_qY_FR0uNyrBOSzk/M/_1xw) (สืบค้นเมื่อ 15 กุมภาพันธ์ 2553).
- Hautfenne, A. 1980. International Union of Pure and Applied Chemistry, pp.1939-1954. Britain: Pergamon Press Ltd.
- Huntsman Corporation. 2007. Technical Bulletin JEFFSOL® GLYCERINE CARBONATE, from [http://www.huntsman.com/performance\\_products/Media/JEFFSOL%C2%AE\\_Glycerine\\_Carbonate.pdf](http://www.huntsman.com/performance_products/Media/JEFFSOL%C2%AE_Glycerine_Carbonate.pdf) (สืบค้นเมื่อ 12 กุมภาพันธ์ 2553).
- Kocsisova, T, Cvengroš, J. 2006. G-Phase from methyl ester production-splitting and refining, *Petroleum & Coal*, 48(2): 1-5.
- Lelovský, M., and Kaszonyi, A. 2009. Glycerol carbonate from bioglycerol. Department of Organic Technology, Faculty of Chemical and Food Technology. 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21-22, 2009.
- Márquez-Alvarez, C., Sastre, E., and Pérez-Pariente, J. 2004. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. *Topics in Catalysis* 2004, 27: 105-117.
- Ochoa-Gómez, J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., et al. 2009. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Applied Catalysis A: General* 366 2009: 315–324.
- Ooi, T.L., Yong, K.C., Dzulkefly, K., Wanyunus, W.M.Z., and Hazimah, A.H. 2001. Crude glycerol recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research*. 13(2): 16-22.
- Pacheco, M. A., and Marshall, C. L. 1996. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy & Fuels* 1997, 11,no.1: 2-29.



- Patent No. US 6,316,641. Yoo, J., Mouloungui, Z., and Gaset, A. (2001). Method for producing an epoxide, in particular of glycidol, and installation for implementation.
- Perry, R.H. and D.W. Green. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook. pp2-39. New York: McGraw-Hill.
- Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P., and Sobiecki, M. 2005. Hyperbranched Aliphatic Polyethers Obtained from Environmentally Benign Monomer : Glycerol Carbonate. Green Chem 2005, 7: 529-539.
- Swearingen, T. 2005. Separation the glycerin by phosphoric acid, from [http://journeytoforever.org/biodiesel\\_glycsep.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_glycsep.html) (สืบค้นเมื่อ 18 มิถุนายน 2549).
- Xue, F., Zhang, X., Luo, H. and Tan, T. 2006. A new method for preparing raw material for biodiesel production. Process Biochem. 41(7): 1699-1702.
- Yong, K.C., Ooi, T.L., Dzulkefly, K., Wanyunus, W.M.Z., and Hazimah, A.H. 2001. Refining of crude glycerole recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. Journal of Oil Palm Research. 13(2): 39-44.
- <http://www.nd.edu/~enviro/design/dmc.pdf> (สืบค้นเมื่อ 22 มกราคม 2553).
- <http://www.vcharkarn.com/vcafe/133243/1> (สืบค้นเมื่อ 22 มกราคม 2553).
- <http://www.tcieurope.eu/en> (สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2553).
- <http://www.citychemical.com> (สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2553).
- <http://shop.abcr.de> (สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2553).
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> (สืบค้นเมื่อ 7 ธันวาคม 2552).
- [http://las.perkinelmer.com/local/Thailand/AS\\_GCMS.htm](http://las.perkinelmer.com/local/Thailand/AS_GCMS.htm) (สืบค้นเมื่อ 8 กุมภาพันธ์ 2553).
- [http://www.ipc.uni-tuebingen.de/weimar/research/maintopics/supporting/gc\\_ms.htm](http://www.ipc.uni-tuebingen.de/weimar/research/maintopics/supporting/gc_ms.htm) (สืบค้นเมื่อ 8 กุมภาพันธ์ 2553).
- <http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php> (สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2553).
- <http://msds.pcd.go.th/searchName.asp?vID=1356> (สืบค้นเมื่อ 26 พฤษภาคม 2553).
- <http://www.duocore.tv/story.php?id=3836> (สืบค้นเมื่อ 27 พฤษภาคม 2553).

## ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

### วิธีและสถานะที่ใช้วิเคราะห์

#### 1. การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนेटด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ )



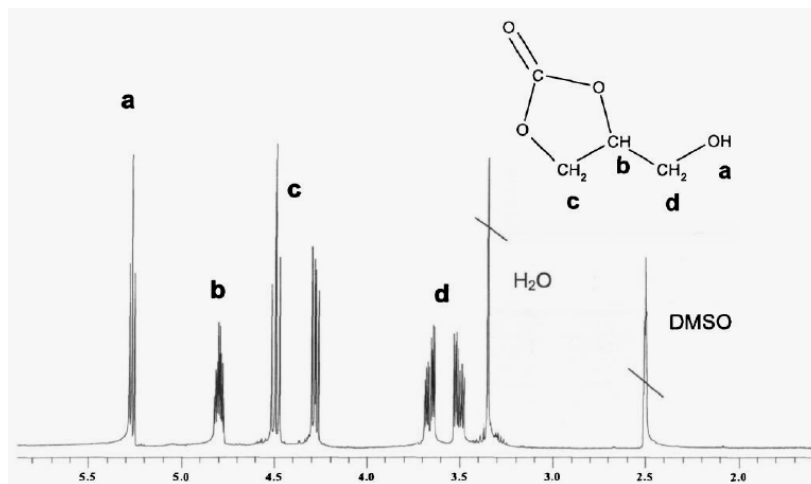
ภาพประกอบที่ ก-1 Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (FT-NMR)

ที่มา : <http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php> (สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2553).

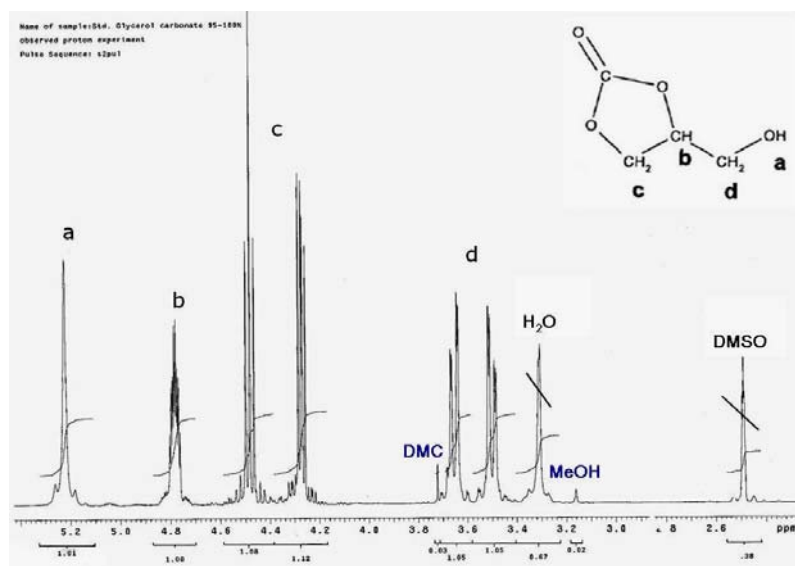
#### ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (FT-NMR) ยี่ห้อ Varian รุ่น Unity Inova 500 MHz

เนื่องจากสารมาตรฐานของกลีเซอรอลคาร์บอนेटมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 95-100 % และการนำไปวิเคราะห์ต้องทราบค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นที่แน่นอนสำหรับใช้เตรียมสารมาตรฐาน จึงวิเคราะห์หาความเข้มข้นคร่าวๆ ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 95-100 % ด้วยวิธี  $^1\text{H-NMR}$  (สถานะในการทดสอบแสดงในภาพประกอบที่ ก-4) ซึ่งได้สเปกตรัมดังแสดงในภาพประกอบที่ ก-3 และใช้การเปรียบเทียบกับสเปกตรัมอ้างอิงของกลีเซอรอลคาร์บอนेटจากวิธี  $^1\text{H-NMR}$  (Rokicki, et al., 2005) ดังแสดงในภาพประกอบที่ ก-2



ภาพประกอบที่ ก-2 สเปกตรัมอ้างอิงของกลีเซอรอลคาร์บอเนต ด้วยวิธี  $^1\text{H-NMR}$   
ที่มา : Rokicki, et al. (2005)



ภาพประกอบที่ ก-3 สเปกตรัมของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต 95-100 % ด้วยวิธี  $^1\text{H-NMR}$

ตารางที่ ก-1 ตารางเปรียบเทียบค่าเคมีคัลชิฟต์ (Chemical shift) ของสเปกตรัมอ้างอิง และสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ของกลีเซอรอลคาร์บอนेटด้วยวิธี  $^1\text{H-NMR}$

พีค/สาร	สเปกตรัมอ้างอิง (Rokicki, et al., 2005)	สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์	
	เคมีคัลชิฟต์ (ppm)	เคมีคัลชิฟต์ (ppm)	พื้นที่ใต้พีค
a	5.29	5.22	1.01
b	4.76-4.81	4.77-4.80	1.00
c	4.28, 4.48	4.27, 4.48	1.12, 1.08
d	3.50, 3.65	3.50, 3.65	1.05, 1.05
DMC	-	3.72	0.03
MeOH	-	3.16	0.02

จากตารางที่ ก-1 แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 95-100 % (ภาพประกอบที่ ก-3) ที่ส่งวิเคราะห์มีพีคของไดเมทิลคาร์บอนेट และเมทานอลเพิ่มขึ้นมาจากสเปกตรัมอ้างอิงของกลีเซอรอลคาร์บอนेट (ภาพประกอบที่ ก-2) ซึ่งในวิธี  $^1\text{H-NMR}$  สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารได้คร่าวๆ โดยคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคและจำนวนโปรตอน ( $^1\text{H}$ ) ที่ทำให้เกิดพีคที่ค่าเคมีคัลชิฟต์นั้น โดยใช้สมการที่ (ก-1)

$$\% A = \frac{\frac{\text{Area}_A}{\text{number}^1\text{H}_A}}{\frac{\text{Area}_A}{\text{number}^1\text{H}_A} + \frac{\text{Area}_B}{\text{number}^1\text{H}_B} + \frac{\text{Area}_C}{\text{number}^1\text{H}_C}} \quad (\text{ก-1})$$

ความหมายของสัญลักษณ์:

Area	=	พื้นที่ใต้พีค
$\text{number}^1\text{H}$	=	จำนวนโปรตอน
Subscript A, B, C	=	พีคตัวแทนของสาร A, B และ C

จากสมการที่ (ก-1) สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์คร่าวๆ ของกลีเซอรอลคาร์บอนेटในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนेट 95-100 % ได้ดังนี้

$$\% \text{Glycerol\_Carbonate} = \frac{\frac{1}{1}}{\frac{1}{1} + \frac{0.03}{6} + \frac{0.02}{3}} = 98.85\%$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตมีค่าเท่ากับ 98.85 % โดยจะ  
ใช้เป็นค่าความเข้มข้นเริ่มต้นสำหรับเตรียมสารมาตรฐานในวิธี GC-FID ต่อไป



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University

Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-003I/T ฉบับที่ 5 มีฉบับใช้ 29/05/52

เลขที่ 1490/52 หน้า 1/1

รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นางสาววารัตน์ เกศสนเมฆากุล  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ : 1563/52

วันที่รับตัวอย่าง : 12 มิถุนายน 2552

วันที่ขอใช้บริการฯ : 12 มิถุนายน 2552

ผู้ทดสอบ : นางรุสนี กุลวิจิตร

วันที่ทำการทดสอบ : 18 มิถุนายน 2552

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

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

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

สภาวะการทดสอบ : ชนิดของ probe : ID ตัวทำละลาย :  $\text{DMSO}-d_6$

รายละเอียดตัวอย่าง : Standard Glycerol Carbonate 95-100% จำนวน : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง
1	Std. Glycerol carbonate 95-100%

แสดงผังสเปกตรัมที่แนบและอ้างถึงไคลเรททอรี: 1563\_52wararut

(นางสาวพิชรา สุกลรัตน์)

ผู้ตรวจสอบ

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน  
ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ภาพประกอบที่ ก-4 สภาวะการทดสอบสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยวิธี  $^1\text{H-NMR}$

## 2. การวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยเทคนิค Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC-MS)



ภาพประกอบที่ ก-5 Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC-MS)

ที่มา : <http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php> (สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2553).

### ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

GC: Hewlett Packard 5890 Series II และ MS: Hewlett Packard 5972A

ในงานวิจัยนี้ เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยวิธี GC-MS ได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างในเชิงคุณภาพก่อนการวิเคราะห์ด้วยวิธี GC-FID โดยจะวิเคราะห์องค์ประกอบภายในสารตัวอย่างจำนวน 4 สารด้วยกัน คือ กลีเซอรอล, ไดเมทิลคาร์บอเนต, กลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล โดยเปรียบเทียบโครมาโตกราฟ และแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) ระหว่างสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Std. Glycerol carbonate) และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยา (Sample) โดยการเปรียบเทียบแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) ของพีคองค์ประกอบในสารตัวอย่างจากเลขมวล (mass number) หรือมวลต่อประจุ ( $m/z$ ) ของส่วนย่อยที่ได้จากการแตกหักโมเลกุลของสารกับข้อมูลแมสสเปกตรัมอ้างอิง (Mass Spectral Library) ในคอมพิวเตอร์แล้วแปลผลออกมาเป็นชื่อขององค์ประกอบของสาร โดยมีข้อมูลการวิเคราะห์ดังนี้

- สภาวะการทดสอบของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตและสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS แสดงในภาพประกอบที่ ก-6
- โครมาโตกราฟผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตและสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS แสดงในภาพประกอบที่ ก-7
- แมสสเปกตรัมขององค์ประกอบกลีเซอรอลคาร์บอเนต ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS แสดงในภาพประกอบที่ ก-8



- แมสสเปกตรัมขององค์ประกอบเมทานอล ในข้อมูลแมสสเปกตรัมอ้างอิงจากคอมพิวเตอรื และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS แสดงในภาพประกอบที่ ก-9
- แมสสเปกตรัมขององค์ประกอบไดเมทิลคาร์บอนเนต ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS แสดงในภาพประกอบที่ ก-10
- แมสสเปกตรัมขององค์ประกอบกลีเซอรอล ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS แสดงในภาพประกอบที่ ก-11



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

F-RES-0031/T ฉบับที่ 5 บังคับใช้ 29/05/52

เลขที่ 1369/52 หน้า 1/1

#### รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า : นางสาววรารัตน์ เลิศสนเมธากุล  
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
 เลขที่ไปขอใช้บริการ : 1497/52 (อ้างอิงบันทึกงานบริการศึกษาวิธีการทดสอบเลขที่ 030/52)  
 วันที่รับตัวอย่าง : 2 พฤษภาคม 2552  
 วันที่ขอใช้บริการ : 8 มิถุนายน 2552  
 ผู้ทดสอบ : นางสาวพิมพ์พิมล เพ็ญจำรัส  
 วันที่ทำการทดสอบ : 5-6 มิถุนายน 2552  
 วิธีการทดสอบ : อ้างอิง WI-RES- GC-MS-001  
 เครื่องมือทดสอบ : HP 5890 Gas Chromatograph –HP 5972 Mass Selective Detector  
 เทคนิคการทดสอบ : Gas Chromatography – Mass Spectrometry

สภาวะการทดสอบ :      **Gas Chromatograph**      **Mass Spectrometer**  
 Inlet temperature: 250 °C, carrier (He) flow 1.0 ml/min, split ratio 50:1      Ionization mode: Electron Ionization  
 Oven initial temperature: 45 °C      Acquisition mode : Scan, 28-500 amu  
 Ramp to 100 °C at 10 °C / minute      Solvent delay time: 1.50 minutes  
 Ramp to 255 °C 10 minutes at 30 °C / minute      Transfer line temperature : 255 °C  
 Column: HP-INNOWAX, 30 m., film thickness 0.25 µm, ID. 0.32 mm

รายละเอียดตัวอย่าง : สารเคมี      จำนวน : 2 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ :

ที่	ตัวอย่าง	ไฟล์ข้อมูล	เวลา(นาที)	พื้นที่ %	ส่วนประกอบ
1	Std. Glycerol carbonate 95-100%	GLYN5.D	2.572	0.622	Methyl carbonate
2	Sample 112	SAM112N6.D	2.595	46.298	Methyl carbonate

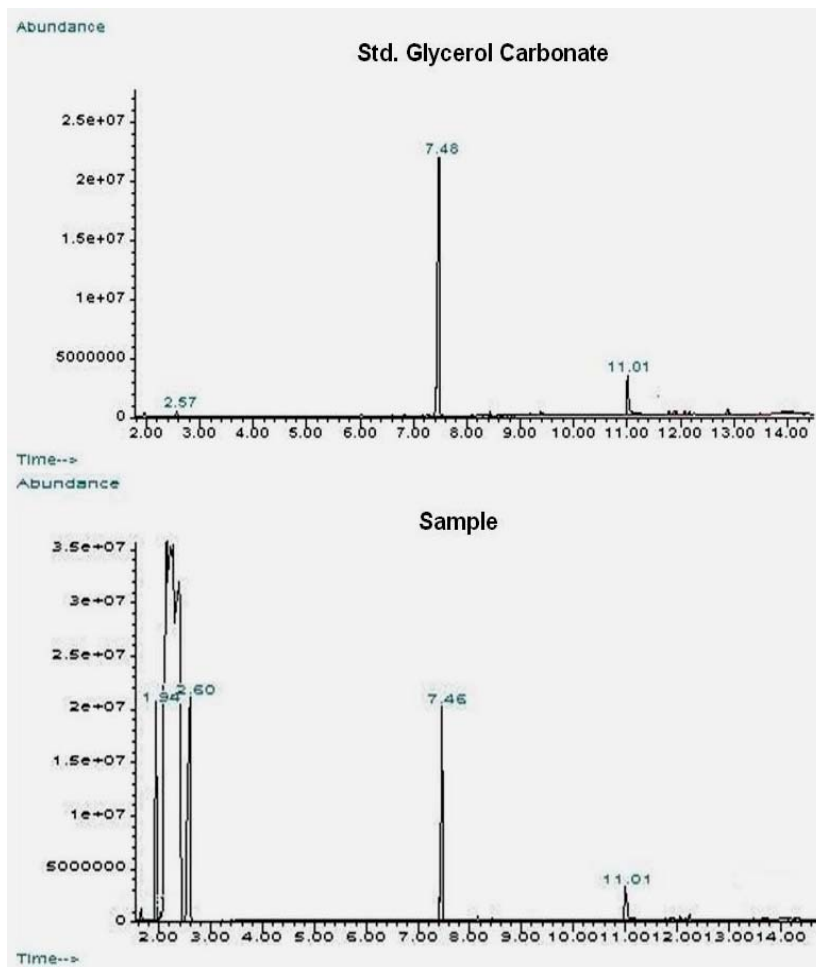
อ้างอิงข้อมูลดิบที่โฟลเดอร์ 1497\_52

(นางรุสนี กุลวิจิตร)

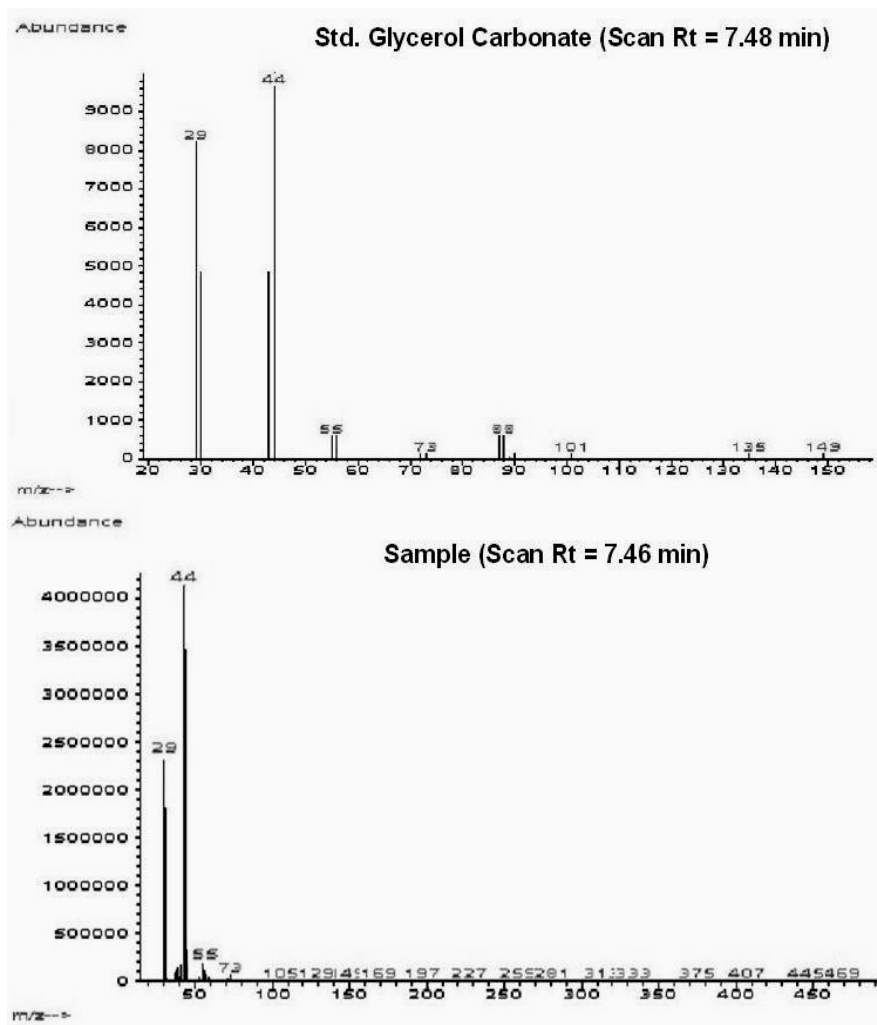
ผู้ตรวจสอบ

**หมายเหตุ** รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพื่อขงส่วน  
 ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

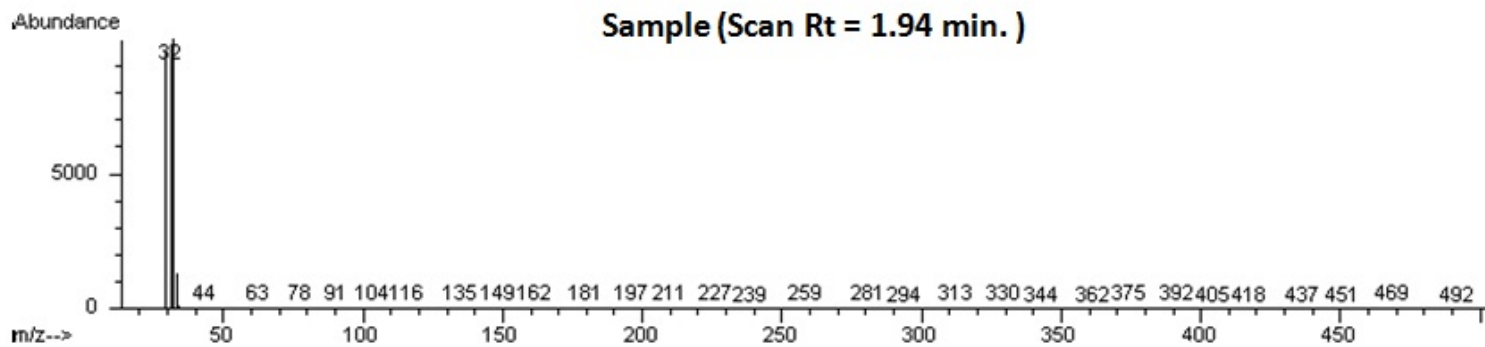
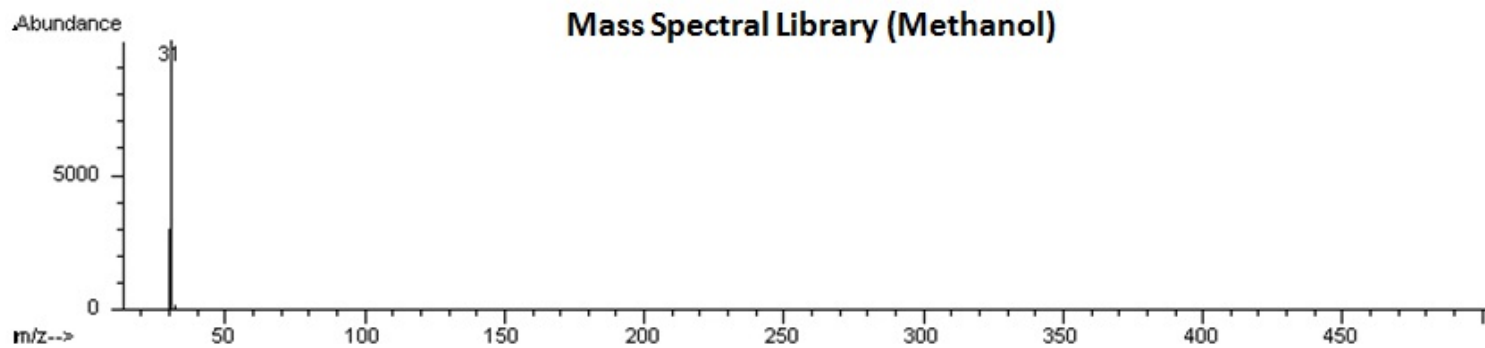
ภาพประกอบที่ ก-6 สภาวะการทดสอบของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตและ  
 สารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS



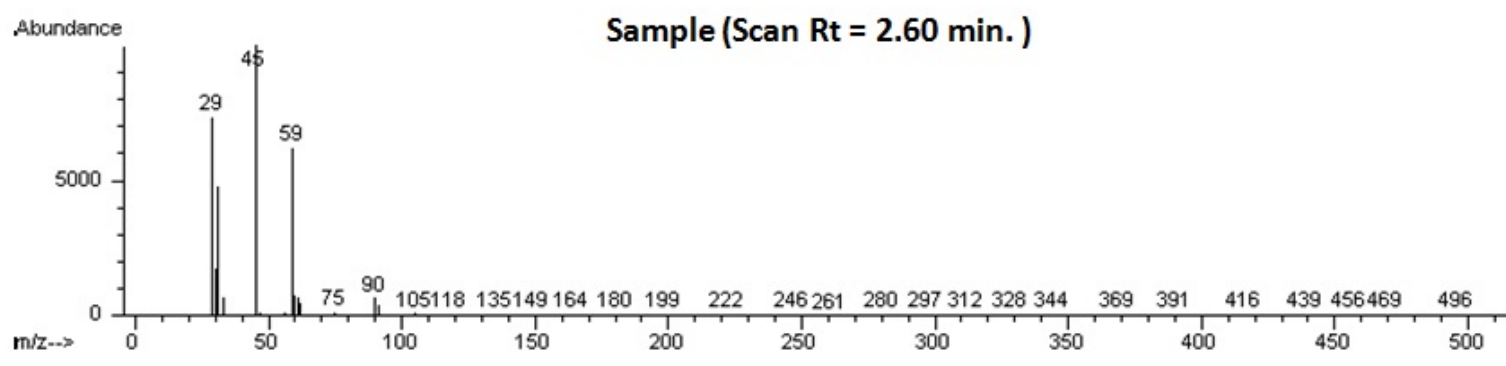
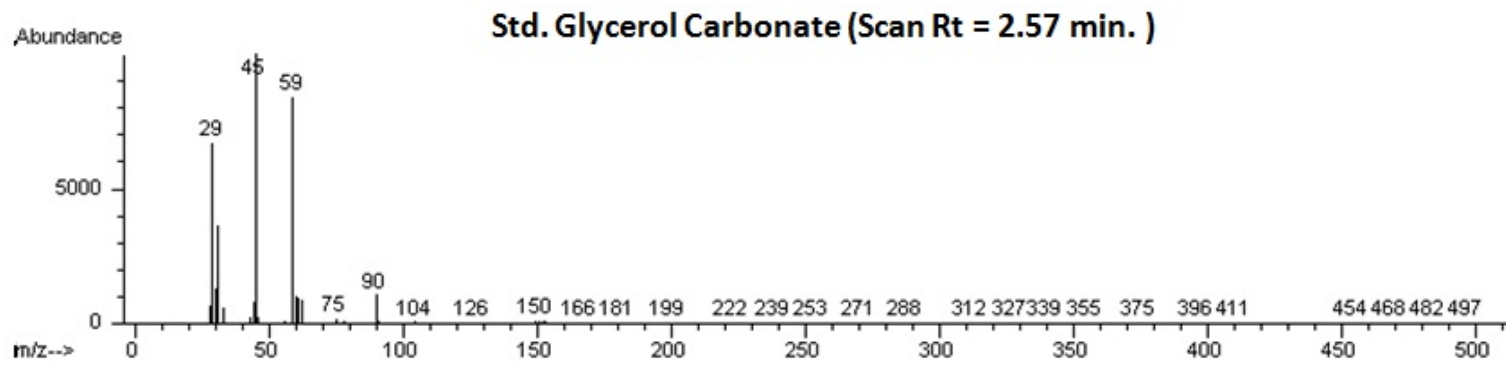
ภาพประกอบที่ ก-7 โครมาโตกราฟผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารมาตรฐาน กลีเซอรอลคาร์บอเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS



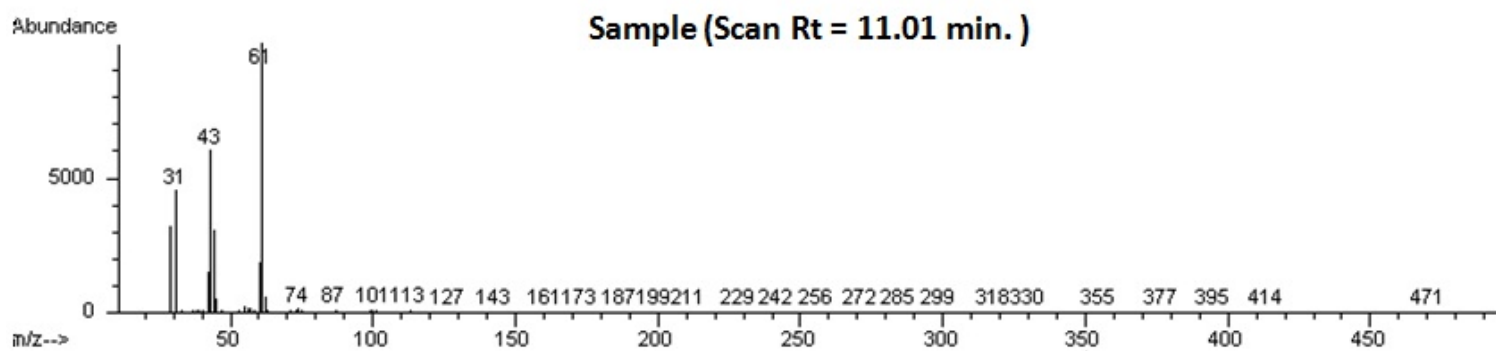
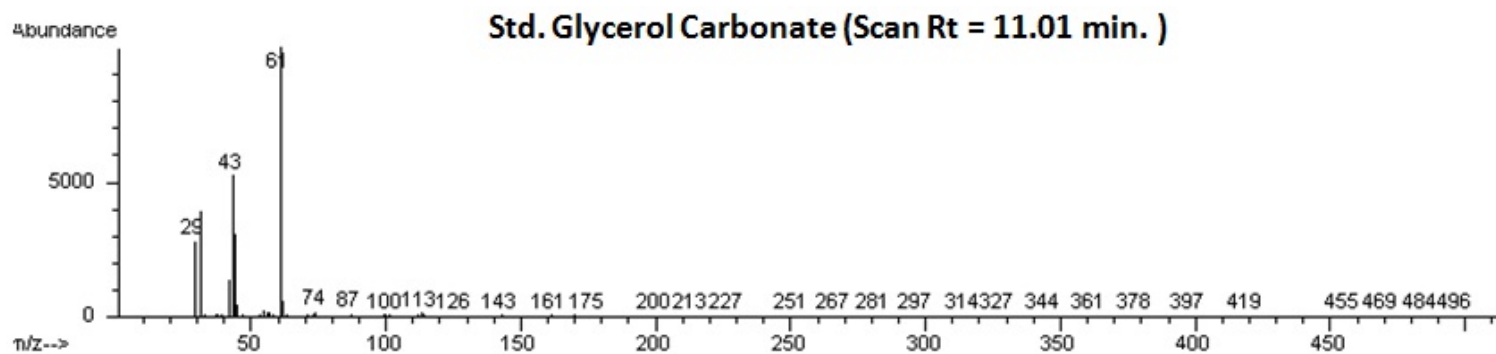
ภาพประกอบที่ ก-8 แสดงแมสสเปกตรัมขององค์ประกอบกลีเซอรอลคาร์บอเนต  
 ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS



ภาพประกอบที่ ก-9 แมสสเปกตรัมขององค์ประกอบเมทานอล  
 ในข้อมูลแมสสเปกตรัมอ้างอิงจากคอมพิวเตอร์ และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS



ภาพประกอบที่ ก-10 แสดงแมสสเปกตรัมขององค์ประกอบไดเมทิลคาร์บอเนต  
 ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS



ภาพประกอบที่ ก-11 แสดงแมสสเปกตรัมขององค์ประกอบกลีเซอรอล  
ในสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนต และสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาด้วยวิธี GC-MS

### 3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector (GC-FID)



ภาพประกอบที่ ก-12 Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector (GC-FID)

ที่มา : <http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php> (สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2553).

#### ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

Gas Chromatography-Flame Ionization Detector ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 6850A

ในงานวิจัยนี้ เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยวิธี GC-FID ได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยจะวิเคราะห์ห้องประกอบของสารจำนวน 4 สารด้วยกัน คือ กลีเซอรอล, ไดมethylคาร์บอเนต, กลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล โดยสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์นั้นสามารถแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 ชนิด คือ

3.1 การวิเคราะห์กลีเซอรอลในสารตัวอย่าง CG, CGMR และ CGPG

3.2 การวิเคราะห์ทั้ง 4 สารที่กล่าวข้างต้นในคราวเดียวกัน ในสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในบทที่ 3 หัวข้อ 3.2, 3.3 และ 3.4

#### 3.1 การวิเคราะห์กลีเซอรอลในสารตัวอย่าง CG, CGMR และ CGPG

สภาวะการทดลองของ Gas Chromatograph ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6850

##### Oven

- Initial temperature : 45 °C

- Maximum temperature : 250 °C

- Ramps :

#	Rate (°C/min)	Final temperature (°C)
1	10.00	100
2	30.00	250



Post temperature : 45 °C

Run time : 12.20 min

**Inlet**

- Mode : Split
- Initial temperature : 250 °C
- Pressure : 7.37 psi
- Split ratio : 50:1
- Split flow : 74.9 ml/min
- Total flow : 79.3 ml/min
- Gas type : Helium

**Capillary Column**

- Model Number : HP 19091N-113E
- HP Innowax Polyethylene Glycol
- Max temperature : 260 °C
- Nominal length : 30 m
- Nominal diameter : 0.32 mm
- Nominal film thickness : 0.25 µm
- Mode : Constant flow
- Initial flow : 1.5 ml/min

**Detector**

- Flame Ionization Detector (FID)
- Temperature : 270 °C
- Hydrogen flow : 30 ml/min
- Air flow : 300 ml/min
- Makeup flow : 25 ml/min
- Makeup gas type : Nitrogen

### สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ความเข้มข้น 99.5 %
- เมทานอล ความเข้มข้น 99.5 %

### การเตรียมสารมาตรฐานและการวิเคราะห์

1. เตรียม Stock. ความเข้มข้น 180 g/L ปริมาตร 25 ml ของสารละลายมาตรฐานกลีเซอรอล โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย

#### 1.1 การคำนวณหาปริมาณน้ำหนักกลีเซอรอลที่ต้องใช้

ในสารละลาย 1000 ml ต้องใช้กลีเซอรอล  $180 \text{ g}$

ในสารละลาย 25 ml ต้องใช้กลีเซอรอล  $\frac{(25\text{ml})(180\text{g})}{1000\text{ml}} = 4.5 \text{ g}$

มีเนื้อสารกลีเซอรอลจริงอยู่  $99.5 \text{ g}$  จากสารละลาย  $100 \text{ g}$

ต้องการเนื้อสารกลีเซอรอล  $4.5 \text{ g}$  ต้องใช้สารละลาย  $\frac{(4.5\text{g})(100\text{g})}{99.5 \text{ g}} = 4.52 \text{ g}$

1.2 ชั่งกลีเซอรอลบริสุทธิ์ความเข้มข้น 99.5 % ปริมาณ 4.52 กรัม ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml

#### 1.3 ใส่ตัวทำละลายเมทานอลจนถึงขีดระดับปริมาตรและเขย่าให้ผสมกันทั่วถึง

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานจำนวน 5 ความเข้มข้นดังนี้คือ 20, 40, 80, 120 และ 180 g/L ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml โดยใช้สารละลายจาก Stock. 180 g/L ที่เตรียมไว้ในข้อ 1 โดยคำนวณจากสมการที่ (ก-2) และปริมาณที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ ก-2

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (\text{ก-2})$$

โดย  $C_1$  ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น

$V_1$  ปริมาตรของสารละลายที่ใช้โดยเอาจากความเข้มข้น  $C_1$

$C_2$  ความเข้มข้นของสารละลายสุดท้ายที่ต้องการ

$V_2$  ปริมาตรของสารละลายสุดท้ายที่ต้องการ

ตารางที่ ก-2 ปริมาตรที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml

ขวดวัดปริมาตรที่	ความเข้มข้นสารมาตรฐาน (g/L)	ปริมาตรที่ใช้ (ml) จาก Stock. 180 g/L
1	20	1.11
2	40	2.22
3	80	4.44
4	120	6.67
5	180	ใช้จาก Stock ในหัวข้อ 1

- ใส่ตัวทำละลายเมทานอลโดยเติมให้ถึงขีดของขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml และเขย่าให้ผสมกันทั่วถึง

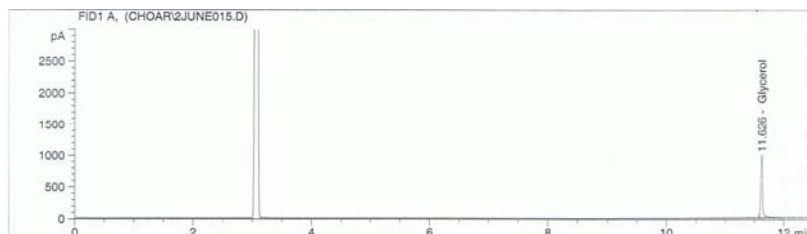
3. วิเคราะห์สารละลายมาตรฐานขวดละ 1 ไมโครลิตร ด้วย Gas Chromatography โดยวิเคราะห์ตามสภาวะที่กำหนดไว้ข้างต้น

#### การเตรียมสารตัวอย่างและการวิเคราะห์

1. นำสารตัวอย่างของ CG, CGMR และ CGPG มาเจือจางด้วยตัวทำละลายเมทานอล 20 เท่า โดยใช้ปริมาตรสารตัวอย่าง 0.5 ml และเมทานอล 9.5 ml

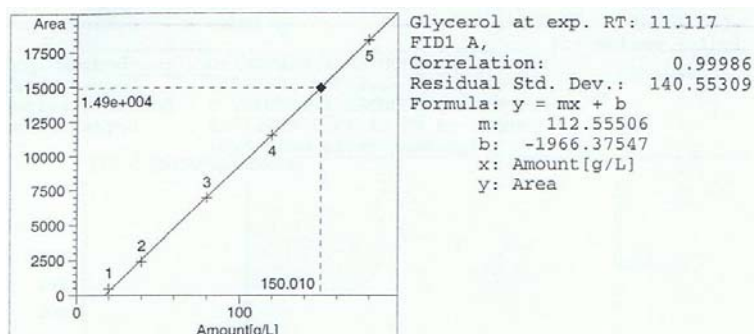
2. วิเคราะห์สารตัวอย่างขวดละ 1 ไมโครลิตร ด้วย Gas Chromatography โดยวิเคราะห์ตามสภาวะที่กำหนดไว้ข้างต้น โดยสารตัวอย่างจะต้องมีปริมาณกลีเซอรอลอยู่ในช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทั้ง 5 ที่เตรียมไว้

### ลักษณะโครมาโตกราฟของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง CG, CGMR และ CGPG



ภาพประกอบที่ ก-13 ลักษณะโครมาโตกราฟของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง CG, CGMR และ CGPG

### ลักษณะของ Calibration curve ของกลีเซอรอลที่ได้จากวิธี GC-FID



ภาพประกอบที่ ก-14 ลักษณะ Calibration curve ของการวิเคราะห์กลีเซอรอลที่ได้จากวิธี GC-FID

3.2 การวิเคราะห์กลีเซอรอล ไดมethylคาร์บอนेट กลีเซอรอลคาร์บอนेटและเมทานอลในสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันในบทที่ 3 หัวข้อ 3.2, 3.3 และ 3.4

สภาวะการทดลองของ Gas Chromatograph ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6850

Oven

- Initial temperature : 45 °C

- Maximum temperature : 250 °C

- Ramps :

#	Rate (°C/min)	Final temperature (°C)
1	10.00	100
2	30.00	250

Post temperature : 45 °C

Run time : 12.20 min

### **Inlet**

- Mode : Split
- Initial temperature : 250 °C
- Pressure : 7.37 psi
- Split ratio : 50:1
- Split flow : 74.9 ml/min
- Total flow : 79.3 ml/min
- Gas type : Helium

### **Capillary Column**

- Model Number : HP 19091N-113E
- HP Innovax Polyethylene Glycol
- Max temperature : 260 °C
- Nominal length : 30 m
- Nominal diameter : 0.32 mm
- Nominal film thickness : 0.25 µm
- Mode : Constant flow
- Initial flow : 1.5 ml/min

### **Detector**

- Flame Ionization Detector (FID)
- Temperature : 270 °C
- Hydrogen flow : 30 ml/min
- Air flow : 300 ml/min
- Makeup flow : 25 ml/min
- Makeup gas type : Nitrogen

### สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

- กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ความเข้มข้น 99.5 %
- ไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) ความเข้มข้น 99 %
- เมทานอล ความเข้มข้น 99.5 %
- กลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate) ความเข้มข้น 98.85 %
- ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) ความเข้มข้น 99.8 %

### การเตรียมสารมาตรฐานและการวิเคราะห์

1. เตรียม Stock. ความเข้มข้น 160 g/L ปริมาตร 25 ml ของสารละลายมาตรฐานกลีเซอรอล ไดเมทิลคาร์บอเนต กลีเซอรอลคาร์บอเนตและเมทานอล รวมกัน โดยใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลาย (ปริมาณสารที่ต้องใช้สรุปในตารางที่ ก-3)

#### 1.1 การคำนวณหาปริมาณสารที่ต้องใช้

ในสารละลาย 1000 ml ต้องใช้สารมาตรฐาน	160 g
ในสารละลาย 25 ml ต้องใช้สารมาตรฐาน	$\frac{(25\text{ml})(160\text{g})}{1000\text{ml}} = 4 \text{ g}$

#### - กลีเซอรอลที่ต้องใช้

มีเนื้อสารกลีเซอรอลจริงอยู่ 99.5 g จากสารละลาย	100 g
ต้องการเนื้อสารกลีเซอรอล 4 g ต้องใช้สารละลาย	$\frac{(4\text{g})(100\text{g})}{99.5 \text{ g}} = 4.02 \text{ g}$

#### - ไดเมทิลคาร์บอเนตที่ต้องใช้

มีเนื้อสารไดเมทิลคาร์บอเนตจริงอยู่ 99 g จากสารละลาย	100 g
ต้องการเนื้อสารไดเมทิลคาร์บอเนต 4 g ต้องใช้สารละลาย	$\frac{(4\text{g})(100\text{g})}{99 \text{ g}} = 4.04 \text{ g}$

#### - เมทานอลที่ต้องใช้

มีเนื้อสารเมทานอลจริงอยู่ 99.5 g จากสารละลาย	100 g
ต้องการเนื้อสารเมทานอล 4 g ต้องใช้สารละลาย	$\frac{(4\text{g})(100\text{g})}{99.5 \text{ g}} = 4.02 \text{ g}$

- กลิเซอรอลคาร์บอนเนตที่ต้องใช้

มีเนื้อสารกลิเซอรอลคาร์บอนเนตจริงอยู่ 98.85 g จากสารละลาย 100 g

ต้องการเนื้อสารกลิเซอรอลคาร์บอนเนต 4 g ต้องใช้สารละลาย  $\frac{(4g)(100g)}{98.85g} = 4.05 g$

ตารางที่ ก-3 น้ำหนักสารที่ต้องใช้ในการเตรียม Stock. ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน 160 g/L ในขวดวัดปริมาตร 25 ml

สารมาตรฐาน	น้ำหนักที่ใช้ (กรัม)
กลิเซอรอลบริสุทธิ์ความเข้มข้น 99.5 %	4.02
ไดเมทิลคาร์บอนเนตความเข้มข้น 99 %	4.04
เมทานอลความเข้มข้น 99.5 %	4.02
กลิเซอรอลคาร์บอนเนตความเข้มข้น 98.85 %	4.05

1.2 ใส่ตัวทำละลายไอโซโพรพานอลจนถึงขีดระดับปริมาตรและเขย่าให้ผสมกันทั่วถึง

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานจำนวน 5 ความเข้มข้นดังนี้คือ 10, 20, 40, 80 และ 160 g/L ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml โดยใช้สารละลายจาก Stock. 160 g/L ที่เตรียมไว้ในข้อ 1 โดยคำนวณจากสมการที่ (ก-2) และปริมาณที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ ก-4

ตารางที่ ก-4 ปริมาตรที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml

ขวดวัดปริมาตรที่	ความเข้มข้นสารมาตรฐาน (g/L)	ปริมาตรที่ใช้ (ml) จาก Stock. 160 g/L
1	10	0.63
2	20	1.25
3	40	2.50
4	80	5.00
5	160	ใช้จาก Stock ในหัวข้อ 1

- ใส่ตัวทำละลายไอโซโพรพานอลโดยเติมให้ถึงขีดของขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml และเขย่าให้ผสมกันทั่วถึง

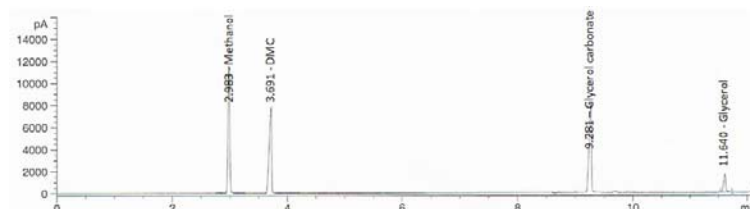
3. วิเคราะห์สารละลายมาตรฐานขวดละ 1 ไมโครลิตร ด้วย Gas Chromatography โดยวิเคราะห์ตามสภาวะที่กำหนดไว้ข้างต้น

#### การเตรียมสารตัวอย่างและการวิเคราะห์

1. นำสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยามาเจือจางด้วยตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 20 เท่า โดยใช้ปริมาตรสารตัวอย่าง 0.5 ml และไอโซโพรพานอล 9.5 ml

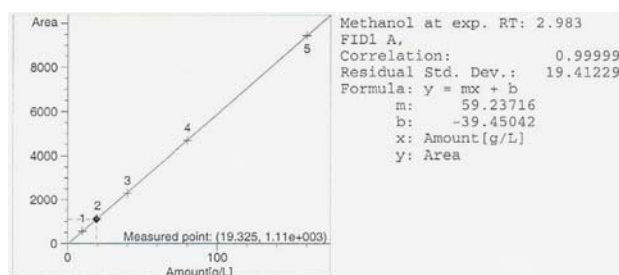
2. วิเคราะห์สารตัวอย่างขวดละ 1 ไมโครลิตร ด้วย Gas Chromatography โดยวิเคราะห์ตามสภาวะที่กำหนดไว้ข้างต้น โดยในสารตัวอย่างจะต้องมีปริมาณกลีเซอรอล ไคเมทิลคาร์บอเนต กลีเซอรอลคาร์บอเนตและเมทานอลอยู่ในช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทั้ง 5 ที่เตรียมไว้

#### ลักษณะโครมาโตกราฟของสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยา



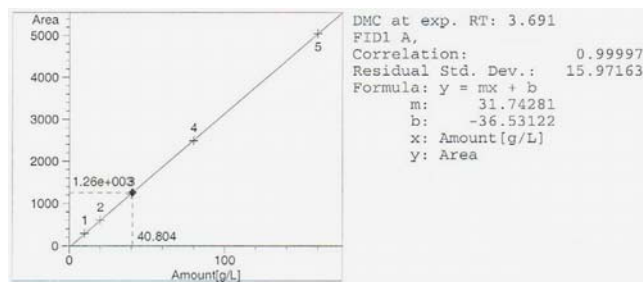
ภาพประกอบที่ ก-15 ลักษณะ โครมาโตกราฟของกลีเซอรอลในสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

#### ลักษณะของ Calibration curve ของสารมาตรฐานที่ได้จากวิธี GC-FID

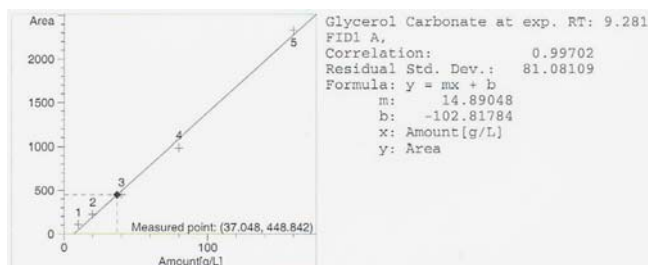


ภาพประกอบที่ ก-16 ลักษณะ Calibration curve ของเมทานอลที่ได้จากวิธี GC-FID

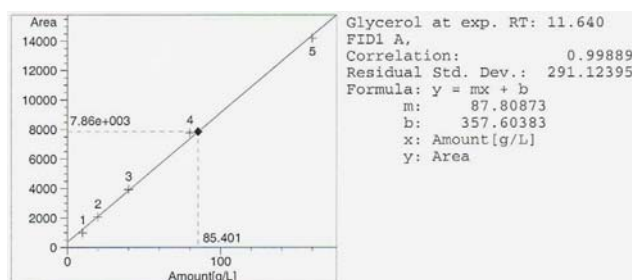




ภาพประกอบที่ ก-17 ลักษณะ Calibration curve ของไดเมทิลคาร์บอเนตที่ได้จากวิธี GC-FID



ภาพประกอบที่ ก-18 ลักษณะ Calibration curve ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่ได้จากวิธี GC-FID



ภาพประกอบที่ ก-19 ลักษณะ Calibration curve ของกลีเซอรอลที่ได้จากวิธี GC-FID

#### 4. การวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่องคาลฟีเซอร์ (Karl Fischer Coulometer)

เทคนิคนี้ ใช้วิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของน้ำใน CG, CGMR และ CGPG



ภาพประกอบที่ ก-20 Karl Fischer Coulometer

##### ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

Karl Fischer Coulometer ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DL39

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ : เมทานอลความเข้มข้น 99.5 %

##### การเตรียมสารตัวอย่างและการวิเคราะห์

กรณีสารตัวอย่างมีองค์ประกอบของน้ำเกิน 5 %w/w ต้องเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอลให้มีปริมาณน้ำน้อยกว่า 5 %w/w เนื่องจากเครื่องสามารถวิเคราะห์ได้แม่นยำในสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้ำน้อยมากๆ และสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ควรมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ในช่วง 5-7 จุดยุติของการไทเทรตของเครื่องถึงจะมีค่าคงที่ที่แน่นอน (Hach Company, 2007) หลังจากนั้นนำสารไปวิเคราะห์โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้

1. เปิดเครื่องคาลฟีเซอร์ กดที่ปุ่ม Run หน้าจอจะขึ้นคำว่า Method และกดที่ปุ่ม Run อีกครั้ง โดยให้เครื่อง Pretitration ให้เสร็จ
2. ดูเครื่องหมายที่หน้าจอให้อยู่ในแนวตั้งหรือแนวนอน ( ↑ , → ) เท่านั้นถึงเริ่มการวิเคราะห์ได้
3. กดปุ่ม i เพื่อเช็คค่า Capacity (ถ้าค่าต่ำกว่า 500 ควรเปลี่ยนน้ำยาคาลฟีเซอร์)
4. กดปุ่ม Run จะขึ้นคำว่า Sample ให้กดปุ่ม F3
5. กดที่ปุ่ม OK จำนวน 2 ครั้ง

6. ล้างกระบอกฉีดยา (Syringe) ด้วยเมทานอล และกลั้วกระบอกฉีดยาด้วยสารตัวอย่างที่เราจะวิเคราะห์

7. ใส่สารตัวอย่างในกระบอกฉีดยาปริมาตร 5 ml และซับปลายเข็มด้วยกระดาษทิชชู

8. เปิดเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

9. ชั่งทั้งกระบอกฉีดยา และกดปุ่ม Tare

10. นำกระบอกฉีดยาไปฉีดเข้าเครื่องคาลพิชเซอร์โดยหยดสารตัวอย่างประมาณ 2-3 หยด

11. กดปุ่ม OK เพื่อให้เครื่องไทเทรต พร้อมนำกระบอกฉีดยาไปชั่งที่เครื่องชั่ง เพื่อจดน้ำหนักที่หายไป ซึ่งเป็นน้ำหนักของสารที่เราหยดลงในเครื่องคาลพิชเซอร์

12. เครื่องคาลพิชเซอร์จะขึ้นให้ใส่น้ำหนัก และกดปุ่ม OK จะได้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง

13. กรณีวิเคราะห์หลายครั้งให้กลับไปเริ่มวิเคราะห์ที่ข้อ 9 ใหม่ เมื่อได้จำนวนซ้ำที่เราต้องการวิเคราะห์ ให้กดปุ่ม  $\bar{X}$  เพื่อดูค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

14. ลบข้อมูลการวิเคราะห์ซ้ำทุกครั้งโดยกดปุ่ม Result และเลือก Statistics series กดปุ่ม OK และปุ่ม Yes

15. ปิดเครื่อง โดยกดปุ่ม Run ตามด้วยปุ่ม Reset

\*\*\* กรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล ต้องทำการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในเมทานอลที่ใช้เป็นตัวเจือจาง เพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณน้ำที่แท้จริงในสารตัวอย่าง

**สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างกรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล**

กำหนดให้	A	ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ใช้ในการเจือจาง
	B	ปริมาตรของเมทานอลที่ใช้ในการเจือจาง
	C	ปริมาตรรวม (สารตัวอย่าง + เมทานอล)
	D	เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล
	E	เปอร์เซ็นต์ของน้ำในเมทานอล

- หาปริมาตรรวมของน้ำทั้งหมดในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล

$$(D/100)*(C) = F$$

- หาปริมาณน้ำในเมทานอล

$$(E/100)*(B) = G$$

- หาปริมาณของน้ำเฉพาะในสารตัวอย่าง

$$F - G = H$$

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของน้ำ (%w/w) ในสารตัวอย่าง =  $(H / A) * 100$

### 5. การวิเคราะห์ปริมาณเถ้า (Ash) ในกลีเซอรอลด้วยวิธีมาตรฐาน International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980

เทคนิคนี้ ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของเถ้าใน CG, CGMR และ CGPG ซึ่งทำการทดสอบโดยการเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 750 องศาเซลเซียส โดยสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลจะถูกเผาไหม้ไปจนหมดเหลือเพียงเถ้า ซึ่งสารอินทรีย์ที่หายไปนี้ก็คือ MONG นั่นเอง (Hautfenne, 1980)

#### วิธีการวิเคราะห์มีดังนี้

1. นำครุชิวเบิล (Crucible) เข้าเตาเผาโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที เพื่อไล่ความชื้นที่มีอยู่ในครุชิวเบิลออกให้หมด รอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส
2. นำครุชิวเบิลไปใส่ในเดซิกเคเตอร์ (Dessicator) รอให้อุณหภูมิของครุชิวเบิลเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง
3. ชั่งน้ำหนักครุชิวเบิลด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งและจดค่าไว้
4. ใส่สารตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ในครุชิวเบิล โดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งและจดค่าไว้
5. นำครุชิวเบิลเข้าเตาเผาอีกครั้ง โดยเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
6. รอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส และนำครุชิวเบิลไปใส่ในเดซิกเคเตอร์ (Dessicator) รอให้อุณหภูมิของครุชิวเบิลเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง และนำไปชั่งด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง พร้อมจดค่า

#### สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของเถ้าในสารตัวอย่าง

กำหนดให้	$M_1$	มวลของครุชิวเบิล (Crucible); กรัม
	$M_2$	มวลของครุชิวเบิล (Crucible) รวมกับเถ้า; กรัม
	$M_3$	มวลของครุชิวเบิล (Crucible) รวมกับกลีเซอรอลก่อนเผา; กรัม

$$\text{ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของเถ้า (\%w/w) ในสารตัวอย่าง} = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_3 - M_1)} \times 100$$



ภาพประกอบที่ ก-21 ลักษณะของเถ้า (Ash) ที่ได้จากการเผา CG, CGMR และ CGPG

#### 6. การคำนวณปริมาณสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (MONG) ด้วยวิธีมาตรฐาน International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980

เทคนิคนี้ ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของเถ้าใน CG, CGMR และ CGPG โดยในทางอุตสาหกรรม Matter Organic Non-Glycerol หรือ MONG สามารถหาได้โดยการนำ 100 ลบด้วย เปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบของสารต่างๆ ในกลีเซอรอลที่วิเคราะห์ได้ เช่น กลีเซอรอล น้ำ และเถ้า (Hautfenne, 1980)

##### สูตรการคำนวณปริมาณสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (MONG) ในสารตัวอย่าง

กำหนดให้	X	เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลในสารตัวอย่าง (%w/w)
	Y	เปอร์เซ็นต์ของเถ้าในสารตัวอย่าง (%w/w)
	Z	เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง (%w/w)

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของ MONG (%w/w) ในสารตัวอย่าง =  $100 - (X + Y + Z)$

#### 7. การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยเครื่อง pH-meter



ภาพประกอบที่ ก-22 pH-meter ยี่ห้อ Sartorius

การเตรียมสารตัวอย่างของ CG, CGMR และ CGPG ปริมาณ 20 %w/w โดยน้ำหนักในน้ำ

- ชั่งสารตัวอย่างปริมาณ 20 กรัม ละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร และผสมให้ทั่วถึง

#### วิธีการวิเคราะห์มีดังนี้

1. นำขั้วอิเล็กโทรดจุ่มลงในสารละลายบัฟเฟอร์ pH เท่ากับ 4 และเช็คค่า pH ว่าเท่ากับ 4 หรือไม่ ถ้าไม่เท่ากันให้ทำการ Calibrate เครื่องใหม่ หลังจากนั้นล้างขั้วอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น และซับด้วยกระดาษทิชชู

2. นำขั้วอิเล็กโทรดจุ่มลงในสารละลายบัฟเฟอร์ pH เท่ากับ 7 และเช็คค่า pH ว่าเท่ากับ 7 หรือไม่ ถ้าไม่เท่ากันให้ทำการ Calibrate เครื่องใหม่ หลังจากนั้นล้างขั้วอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น และซับด้วยกระดาษทิชชู

3. นำขั้วอิเล็กโทรดจุ่มลงในสารตัวอย่างที่เตรียมไว้ รอจนกว่าค่า pH จะนิ่ง และขึ้นตัวอักษร S ที่หน้าจอ และจดบันทึกค่า หลังจากนั้นล้างขั้วอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น และซับด้วยกระดาษทิชชู และปิดเครื่อง

## ภาคผนวก ข

ผลการศึกษาและปฏิบัติการกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบ  
ด้วยวิธีเชิงเคมีและฟิสิกส์อย่างง่าย

เมื่อกำหนดให้

Actual Sulfuric	= เนื้อกรดกำมะถันจริงในสารละลาย (%v/v)
% Analytical Glycerol	= เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอลที่วิเคราะห์ได้
CGMR	= Crude Glycerol with Organic Matter Removed
CG + Sulfuric sol.	= กลีเซอรอลดิบรวมกับสารละลายกรดกำมะถัน (ml)
Components in CGMR	= องค์ประกอบของสิ่งเจือปนใน CGMR (%w/w)
Glycerol	= กลีเซอรอล
% Glycerol Recover	= เปอร์เซ็นต์กลับคืนของกลีเซอรอล
Limestone : CGMR	= เปอร์เซ็นต์ของหินปูนต่อ CGMR (% w/w)
MONG	= Matter Organic Non-Glycerol
Phase height	= ระดับความสูงของชั้นสาร (cm)
% Phase height	= เปอร์เซ็นต์ความสูงของชั้นสารเทียบกับความสูงของสารละลาย
Salt	= เกลือซัลเฟต
Sulfuric : CG	= เปอร์เซ็นต์สารละลายกรดกำมะถันต่อกลีเซอรอลดิบ (% v/v)
Sulfuric Conc.	= ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน (% v/v)
Total	= รวมทั้งหมด
% Theoretical Glycerol	= เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอลที่ควรได้ตามทฤษฎี
Volume	= ปริมาตรของสาร (ml)
Water	= น้ำ
Water in Sul. Sol.	= ปริมาณน้ำในสารละลายกรดกำมะถัน (ml , g)
Weight	= น้ำหนักสาร (g)

หมายเหตุ : ใช้ในตารางของภาคผนวก ข-1 ถึง ข-3

ตารางที่ ข-1 แสดงผลการศึกษการใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่แตกต่างกันในการแยกชั้นสารอินทรีย์

Sulfuric Conc. (% v/v)	Volume (ml)		Sulfuric : CG (% v/v)	Actual Sulfuric (% v/v)	Limestone : CGMR (% w/w)	Components in CGMR (% w/w)	
	CG	Sulfuric				Water	Glycerol
30	1000	167	16.70	5.01	85	25.22	62.24
50	1000	104	10.40	5.20	83	17.26	63.86
80	1000	71	7.10	5.68	87	13.82	65.41
98	1000	57	5.70	5.59	84	13.64	67.11



ตารางที่ ข-2 แสดงผลการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของความสูงของชั้นสาร (% Phase height) และปริมาตรในแต่ละชั้นของสาร

Sulfuric Conc. (% v/v)	Phase height (cm.)				% Phase height			Volume (ml)			
	MONG	CGMR	Salt	Total	MONG	CGMR	Salt	CG + Sulfuric sol.	MONG	CGMR	Salt
30	6.8	8.6	6.6	22.0	30.9	39.1	30.0	1167.0	360.7	456.2	350.1
50	8.4	7.1	5.4	20.9	40.2	34.0	25.8	1104.0	443.7	375.0	285.2
80	10.1	5.5	4.6	20.2	50.0	27.2	22.8	1071.0	535.5	291.6	243.9
98	11.4	4.6	4.0	20.0	57.0	23.0	20.0	1057.0	602.5	243.1	211.4

ตารางที่ ข-3 แสดงผลการหาเปอร์เซ็นต์กลับคืน (% Recover) ของกลีเซอรอล โดยเทียบจากกลีเซอรอลที่คาดไว้ตามทฤษฎี

Sulfuric Conc. (% v/v)	CG		Sulfuric (ml)	Water in Sul. Sol. (ml , g)	Weight (g)			% Theoretical Glycerol	% Analytical Glycerol	% Glycerol Recover
	ml	g			Glycerol	Water	Total			
30%	1000	1220	167	116.90	533.99	249.64	783.63	68.14	62.24	91.34
50%	1000	1220	104	52.00	533.99	184.74	718.73	74.30	63.86	85.95
80%	1000	1220	71	14.20	533.99	146.94	680.93	78.42	65.41	83.41
98%	1000	1220	57	1.14	533.99	133.88	667.87	79.95	67.11	83.93

หมายเหตุ ค่าที่ใช้ประกอบในการคำนวณตารางที่ ข-3 มีดังนี้

องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบ (CG) พบว่ามีน้ำ 10.88 %w/w และกลีเซอรอล 43.77 %w/w (ได้จากการวิเคราะห์)

ความหนาแน่นของกลีเซอรอลดิบ = 1.22 (Ma et al., 2008)

### ภาคผนวก ค

## ผลการศึกษาปฏิกิริยาเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่แตกต่างกัน

เมื่อกำหนดให้

Average	= ค่าเฉลี่ย
CGPG	= Crude Glycerol Diluted with Pure Glycerol
DMC	= ไดเมทิลคาร์บอเนต
Glycerol	= กลีเซอรอล
Gly_Carb	= กลีเซอรอลคาร์บอเนต
% Glycerol Conversion	= เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล
Mass balance	= การควบคุมมวลสารที่เข้าและออกจากการทำปฏิกิริยา
% Mass balance	= เปอร์เซ็นต์ของมวลสารที่ป้อนเข้าเทียบกับมวลสารที่ออก
Mass <sub>in</sub>	= มวลรวมของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า (g/L)
Mass <sub>out</sub>	= มวลรวมของสารทั้งหมดที่ออกจากการปฏิกิริยา (g/L)
MeOH	= เมทานอล
Mole <sub>in</sub>	= โมลรวมของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า (mole/L)
Mole <sub>out</sub>	= โมลรวมของสารทั้งหมดที่ออกจากการปฏิกิริยา (mole/L)
Ratio	= สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไดเมทิลคาร์บอเนต
Repeat NO.	= ครั้งที่ของการทำปฏิกิริยาซ้ำในสภาวะเดิม
S.D.	= ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
% Water	= เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลบริสุทธิ์
Yield	= ผลได้เชิงโมลของผลิตภัณฑ์ (mole)

หมายเหตุ : ใช้ในตารางของภาคผนวก ค-1 ถึง ค-4, ง-1 ถึง ง-6 และ จ-3

ตารางที่ ค-1 แสดงผลการศึกษากาไรใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 1

Ratio	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
1 : 1	1	6.36	6.37	1.89	4.42	5.38	3.24	70.26	1.20	0.73	1158.56	1126.94	97.27
	2	6.40	6.34	1.63	3.90	6.27	3.57	74.53	1.32	0.75	1159.14	1122.76	96.86
	3	6.36	6.37	2.16	3.78	5.27	3.41	66.05	1.26	0.81	1158.68	1109.90	95.79
	4	6.35	6.38	1.89	3.96	5.62	3.16	70.24	1.26	0.71	1158.74	1083.14	93.48
	<b>Average</b>								70.27	1.26	0.75	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								3.46	0.05	0.04	<b>S.D.</b>		1.70

ตารางที่ ค-2 แสดงผลการศึกษากาไรใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 2

Ratio	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance			
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance	
1 : 2	1	4.15	8.29	0.68	5.49	5.25	3.02	83.71	1.51	0.87	1127.75	1080.57	95.82	
	2	4.15	8.29	0.51	5.43	5.73	3.21	87.80	1.57	0.88	1127.78	1097.41	97.31	
	3	4.13	8.30	0.79	5.19	5.50	2.95	80.86	1.65	0.88	1127.76	1064.82	94.42	
	4	4.13	8.30	0.55	5.03	5.88	3.05	86.70	1.64	0.85	1127.25	1051.69	93.30	
	<b>Average</b>								84.77	1.59	0.87	<b>Average</b>		
<b>S.D.</b>								3.13	0.06	0.01	<b>S.D.</b>			1.74

ตารางที่ ค-3 แสดงผลการศึกษากาไรใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนเตในสัดส่วน 1 ต่อ 3

Ratio	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
1 : 3	1	3.08	9.22	0.16	6.50	5.13	2.69	94.67	1.76	0.92	1112.95	1081.93	97.21
	2	3.08	9.22	0.31	6.37	4.59	2.54	90.04	1.65	0.92	1112.93	1048.58	94.22
	3	3.08	9.22	0.30	6.78	4.70	2.43	90.10	1.70	0.87	1112.72	1075.36	96.64
	4	3.07	9.21	0.30	6.52	5.07	2.66	90.19	1.83	0.96	1111.06	1090.68	98.17
	<b>Average</b>								91.25	1.73	0.92	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								2.28	0.08	0.04	<b>S.D.</b>		1.68

ตารางที่ ค-4 แสดงผลการศึกษาการใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนเตในสัดส่วน 1 ต่อ 4

Ratio	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
1 : 4	1	2.44	9.77	0.22	7.10	4.30	2.10	91.06	1.93	0.94	1104.25	1044.70	94.61
	2	2.45	9.77	0.21	7.37	4.32	2.20	91.57	1.93	0.98	1104.13	1080.55	97.86
	3	2.45	9.76	0.13	7.35	4.15	2.12	94.76	1.79	0.91	1103.66	1056.50	95.73
	4	2.44	9.77	0.13	7.48	4.14	2.15	94.70	1.79	0.93	1104.47	1071.63	97.03
	<b>Average</b>								93.02	1.86	0.94	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								1.98	0.08	0.03	<b>S.D.</b>		1.43

ภาคผนวก ง

ผลการศึกษาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

ตารางที่ ง-1 แสดงผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลเท่ากับ 1 %w/w

% Water	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
1 (%w/w)	1	3.07	9.21	0.36	6.43	6.09	2.23	88.41	2.24	0.82	1111.05	1070.30	96.33
	2	3.07	9.21	0.40	6.04	6.12	2.41	86.82	2.30	0.90	1111.04	1061.12	95.51
	3	3.07	9.21	0.31	6.53	6.31	2.31	89.81	2.29	0.84	1111.02	1091.14	98.21
	4	3.07	9.21	0.44	6.75	5.39	2.25	85.80	2.05	0.85	1111.01	1085.66	97.72
	<b>Average</b>								87.71	2.22	0.86	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								1.77	0.12	0.04	<b>S.D.</b>		1.24

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3



ตารางที่ ง-2 แสดงผลการศึกษการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลเท่ากับ 2 %w/w

% Water	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
2 (%w/w)	1	3.07	9.21	0.50	6.40	6.17	2.06	83.85	2.40	0.80	1111.04	1062.30	95.61
	2	3.07	9.21	0.56	6.06	6.31	2.15	81.71	2.52	0.86	1111.05	1053.55	94.82
	3	3.06	9.21	0.52	6.27	5.71	2.17	82.87	2.25	0.85	1110.96	1051.49	94.65
	4	3.07	9.21	0.46	6.80	5.71	2.11	84.86	2.19	0.81	1111.01	1085.93	97.74
	<b>Average</b>								83.32	2.34	0.83	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								1.35	0.15	0.03	<b>S.D.</b>		1.42

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไคเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3

ตารางที่ ง-3 แสดงผลการศึกษการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลเท่ากับ 3 %w/w

% Water	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
3 (%w/w)	1	3.07	9.20	0.71	6.76	5.64	1.78	77.03	2.38	0.75	1111.08	1064.00	95.76
	2	3.07	9.21	0.63	6.55	6.62	1.92	79.49	2.71	0.78	1111.06	1085.13	97.67
	3	3.06	9.21	0.74	6.40	5.65	1.78	75.83	2.43	0.77	1110.96	1035.18	93.18
	4	3.07	9.21	0.94	6.70	5.71	1.60	69.54	2.68	0.75	1111.05	1060.04	95.41
	<b>Average</b>								75.47	2.55	0.76	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								4.24	0.17	0.02	<b>S.D.</b>		1.84

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไคเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3

ตารางที่ ง-4 แสดงผลการศึกษการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลเท่ากับ 4 %w/w

% Water	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
4 (%w/w)	1	3.07	9.21	0.92	6.66	6.86	1.48	69.92	3.20	0.69	1111.07	1078.98	97.11
	2	3.07	9.21	0.80	6.39	7.29	1.46	74.07	3.21	0.64	1111.04	1054.13	94.88
	3	3.07	9.20	0.89	6.17	6.86	1.47	70.96	3.14	0.67	1111.10	1030.60	92.75
	4	3.07	9.21	0.83	6.53	7.28	1.54	72.82	3.26	0.69	1110.95	1079.05	97.13
	<b>Average</b>								71.94	3.20	0.67	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								1.86	0.05	0.02	<b>S.D.</b>		2.10

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไคเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3

ตารางที่ ง-5 แสดงผลการศึกษการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลเท่ากับ 5 %w/w

% Water	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance		
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance
5 (%w/w)	1	3.07	9.21	1.06	6.23	7.59	1.18	65.42	3.78	0.59	1111.03	1039.75	93.58
	2	3.07	9.21	1.22	6.55	6.53	1.18	60.32	3.53	0.64	1111.07	1050.52	94.55
	3	3.07	9.21	1.23	6.41	6.35	1.17	59.91	3.45	0.64	1111.06	1031.62	92.85
	4	3.07	9.21	1.16	6.37	7.36	1.26	62.26	3.85	0.66	1111.06	1063.66	95.73
	<b>Average</b>								61.98	3.65	0.63	<b>Average</b>	
<b>S.D.</b>								2.51	0.19	0.03	<b>S.D.</b>		1.25

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไคเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3

ตารางที่ ง-6 แสดงผลการศึกษการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลเท่ากับ 6 %w/w

% Water	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance				
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance		
6 (%w/w)	1	3.07	9.21	1.44	6.47	6.70	0.89	53.15	4.11	0.55	1111.04	1034.40	93.10		
	2	3.08	9.20	1.68	6.81	6.04	0.71	45.48	4.32	0.51	1111.14	1044.01	93.96		
	3	3.07	9.20	1.60	6.73	6.24	0.80	47.97	4.23	0.54	1110.91	1046.71	94.22		
	4	3.07	9.21	1.48	6.86	6.86	0.80	51.92	4.31	0.50	1110.92	1066.80	96.03		
	<b>Average</b>								49.63	4.24	0.52	<b>Average</b>			94.33
	<b>S.D.</b>								3.54	0.10	0.02	<b>S.D.</b>			1.23

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิง โมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อ ไคเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3

## ภาคผนวก จ

### ผลการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของกลีเซอรอลดิบ

การศึกษานี้เป็นการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของสารตั้งต้น CGPG และ ไคเมทิลคาร์บอเนต โดยการเตรียม CGPG จะใช้ CGMR ที่ผ่านการแยกสารอินทรีย์ออกโดยความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถัน 98 %v/v ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของ CGMR พบว่ามีปริมาณน้ำ 13.64 %w/w แต่จากการศึกษาอิทธิพลของน้ำในกลีเซอรอลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันพบว่าต้องมีปริมาณน้ำในกลีเซอรอลไม่เกิน 2 %w/w ถึงจะส่งผลต่อปฏิกิริยาน้อย ดังนั้นส่วนนี้จะเป็นการเตรียม CGPG โดยลดคำนวณปริมาณของ CGMR ที่ต้องใช้ในการเจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์โดยคร่าวๆ ดังนี้

- ถ้าต้องการเตรียม CGPG ปริมาตร 100 ml แต่ต้องให้มีปริมาณน้ำไม่เกิน 2 %w/w

กำหนดให้	$C_1$	= ความเข้มข้นของน้ำใน CGMR
	$V_1$	= ปริมาตรของ CGMR ที่ต้องใช้
	$C_2$	= ความเข้มข้นของน้ำใน CGPG (ไม่เกิน 2 %w/w)
	$V_2$	= ปริมาตรของ CGPG ที่ต้องการเตรียม

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$(13.64 \%w/w) V_1 = (2 \%w/w)(100 \text{ ml})$$

$$V_1 = 14.66 \text{ ml}$$

ดังนั้น ในการเตรียม CGPG ปริมาตร 100 ml ต้องใช้ปริมาตรของ CGMR 14.66 ml และ ปริมาตรของกลีเซอรอลบริสุทธิ์เท่ากับ  $100 - 14.66 = 85.34 \text{ ml}$

หลังจากเตรียม CGPG และนำไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของน้ำด้วย Karl Fischer Coulometer พบว่าได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ จ-1 และสรุปผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบสิ่งเจือปนใน CG, CGMR และ CGPG ในตารางที่ จ-2

ตารางที่ จ-1 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของน้ำด้วย Karl Fischer Coulometer

Capacity ของเครื่อง Karl Fischer Coulometer = 957 - 959

สารตัวอย่าง	การวิเคราะห์ครั้งที่	น้ำหนักสาร (g)	ปริมาณน้ำ (% w/w)
CGPG	1	0.0203	1.97
	2	0.0231	1.90
	3	0.0242	1.81
	Average		1.89
	S.D.		0.08

ตารางที่ จ-2 แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของสิ่งเจือปนใน CG, CGMR และ CGPG

ประเภท กลีเซอรอล	องค์ประกอบต่างๆ (% w/w)				pH
	กลีเซอรอล	น้ำ	เถ้า	**MONG	
CG	43.77	10.88	5.66	39.69	8.98
*CGMR	67.11	13.64	5.74	13.51	5.27
***CGPG	95.18	1.89	2.03	0.90	5.69

CG = Crude Glycerol

\*CGMR = Crude Glycerol with Organic Matter Removed

\*\*MONG = Matter Organic Non-Glycerol

\*\*\*CGPG = Crude Glycerol Diluted with Pure Glycerol

ตารางที่ จ-3 แสดงผลการศึกษานิวเคลียร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของกลีเซอรอลดิบโดยใช้ CGPG เป็นสารตั้งต้น

	Repeat NO.	Mole <sub>in</sub> (mole/L)		Mole <sub>out</sub> (mole/L)				% Glycerol Conversion	Yield (mole)		Mass balance				
		Glycerol	DMC	Glycerol	DMC	MeOH	Gly_Carb		MeOH	Gly_Carb	Mass <sub>in</sub> (g/L)	Mass <sub>out</sub> (g/L)	% Mass balance		
CGPG	1	3.07	9.21	0.63	6.41	5.36	1.89	79.43	2.20	0.77	1111.03	1028.95	92.61		
	2	3.07	9.21	0.59	6.59	5.59	1.87	80.92	2.25	0.75	1110.99	1045.97	94.15		
	3	3.07	9.20	0.65	6.50	5.66	1.86	78.85	2.34	0.77	1111.08	1045.49	94.10		
	4	3.07	9.21	0.56	6.62	5.65	1.96	81.83	2.25	0.78	1111.06	1060.16	95.42		
	<b>Average</b>								80.26	2.26	0.77	<b>Average</b>			94.07
	<b>S.D.</b>								1.36	0.06	0.01	<b>S.D.</b>			1.15

หมายเหตุ : ใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น CGPG ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตในสัดส่วน 1 ต่อ 3



**ภาคผนวก จ****บทความที่เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับชาติ**

ผลกระทบของน้ำและสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต  
ที่มีผลต่อการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต

(Effects of water and mole ratio of glycerol to dimethyl carbonate  
on glycerol carbonate production)

**ผลกระทบของน้ำและสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่มีผลต่อการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต**

Effects of water and mole ratio of glycerol to dimethyl carbonate on glycerol carbonate production

วารัตน์ เลิศสนเมธากุล<sup>1</sup> พิมพรรณ มายเออร์<sup>1</sup> และสุกฤทธิรา รัตนวิไล<sup>1</sup>

Wararat Lertsonmetakul<sup>1</sup>, Pim-phan Meyer<sup>1</sup> and Sukritthira Ratanawilai<sup>1</sup>

**บทคัดย่อ**

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตและเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล จากการศึกษากลีเซอรอลหลังแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบมีปริมาณน้ำ 13.64 % จากการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้โปตัสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่เหมาะสมคือ 1:3 การศึกษาผลกระทบของน้ำซึ่งเป็นสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลควรมีค่าไม่เกิน 2 % ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลเท่ากับ 83.32 % และผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเท่ากับ 0.83

**คำสำคัญ :** กลีเซอรอลคาร์บอเนต กลีเซอรอล ไดเมทิลคาร์บอเนต ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

**Abstract**

The objective of this research is to obtain the suitable condition in producing an glycerol carbonate and adding the value of glycerol. As a result of the glycerol residue from an organic separation of crude glycerol, 13.64 % of water content was obtained. In addition, the suitable mole ratio of glycerol to dimethyl carbonate, in producing the glycerol carbonate with transesterification reaction by using potassium carbonate as a catalyst and the reaction was carried out under reflux (73-75°C) for 3 hours, was 1:3. In addition, the water effect that is the impurity in glycerol, should not be more than 2%. The 83.32 % of glycerol conversion and 0.83 mole of glycerol carbonate yield were obtained.

**Keywords :** glycerol carbonate, glycerol, dimethyl carbonate, transesterification

<sup>1</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา 90112 ประเทศไทย

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



บทความวิจัยและงานสร้างสรรค์  
Proceedings

*Creative Economy*

การประชุมวิชาการและแสดงผลงานวิจัยสร้างสรรค์ ศิลปกรวิจัย ครั้งที่ 3  
28-29 มกราคม 2553 ณ ศูนย์ศิลปวัฒนธรรมเฉลิมพระเกียรติ 6 รอบพระชนมพรรษา  
มหาวิทยาลัยศิลปากร พระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม

## ผลกระทบของน้ำและสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่มีผลต่อการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต

Effects of water and mole ratio of glycerol to dimethyl carbonate on glycerol carbonate production

วรวรัตน์ เลิศสนเมธากุล<sup>1</sup> พิมพรรณ มายเออร์<sup>1</sup> และสุกฤทธิรา รัตนวิไล<sup>1</sup>

Wararat Lertsonmetakul<sup>1</sup>, Pim-phan Meyer<sup>1</sup> and Sukritthira Ratanawilai<sup>1</sup>

### บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตและเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล จากการศึกษาการกลีเซอรอลหลังแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบที่มีปริมาณน้ำ 13.64 % จากการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้โปตัสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่เหมาะสมคือ 1:3 การศึกษาผลกระทบของน้ำซึ่งเป็นสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลควรมีค่าไม่เกิน 2 % ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลเท่ากับ 83.32 % และผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเท่ากับ 0.83

**คำสำคัญ :** กลีเซอรอลคาร์บอเนต กลีเซอรอล ไดเมทิลคาร์บอเนต ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

### Abstract

The objective of this research is to obtain the suitable condition in producing an glycerol carbonate and adding the value of glycerol. As a result of the glycerol residue from an organic separation of crude glycerol, 13.64 % of water content was obtained. In addition, the suitable mole ratio of glycerol to dimethyl carbonate, in producing the glycerol carbonate with transesterification reaction by using potassium carbonate as a catalyst and the reaction was carried out under reflux (73-75°C) for 3 hours, was 1:3. In addition, the water effect that is the impurity in glycerol, should not be more than 2%. The 83.32 % of glycerol conversion and 0.83 mole of glycerol carbonate yield were obtained.

**Keywords :** glycerol carbonate, glycerol, dimethyl carbonate, transesterification

### คำนำและวัตถุประสงค์

กลีเซอรอลดิบเป็นผลพลอยได้ซึ่งผลิตได้มากกว่าร้อยละ 10 ของผลผลิตไบโอดีเซลและมีการนำไปใช้ประโยชน์ไม่มากนัก ดังนั้นปริมาณการสะสมของกลีเซอรอลดิบในอุตสาหกรรมจึงเพิ่มมากขึ้นและเป็นปัญหาที่รบกวนแก้ไขสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล กลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ราคาสูง ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น สารเติมแต่ง ส่วนประกอบของเครื่องสำอาง ใช้ในอุตสาหกรรมสี เคมีและพลาสติก

<sup>1</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา 90112 ประเทศไทย

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



วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือเพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และไดเมทิลคาร์บอนเนตในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้โปตัสเซียมคาร์บอนเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 1 โมลและเมทานอล 2 โมล แสดงดังรูปที่ 1 (Rokicki, et al., 2005) ซึ่งผลงานวิจัยดังกล่าวไม่ได้ศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนต ในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอนเนตที่เหมาะสม และศึกษาผลกระทบของน้ำต่อปฏิกิริยา เนื่องจากในความเป็นจริง เฟสของกลีเซอรอลหลังแยกชั้นสารอินทรีย์ในกลีเซอรอลดิบมีสิ่งปนเปื้อนของน้ำซึ่งเกิดจากในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซล งานวิจัยนี้อาจเป็นแนวทางในการนำไปประยุกต์ใช้ผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากกลีเซอรอลดิบโดยอาจนำกลีเซอรอลดิบผ่านกระบวนการกลั่นให้บริสุทธิ์ก่อนทำปฏิกิริยา

### อุปกรณ์และวิธีการ

1. ศึกษาองค์ประกอบของสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลดิบที่ได้จากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยแยกชั้นสารอินทรีย์ (MONG : Matter Organic Non-Glycerol) ของกลีเซอรอลดิบด้วยการใช้กรดกำมะถัน 98 % ปรับ pH = 2 ทิ้งให้แยกชั้น วิเคราะห์องค์ประกอบของสิ่งเจือปนทั้งก่อนและหลังการแยกชั้น โดยวิเคราะห์กลีเซอรอลด้วย GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector) วิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยวิธี Karl Fischer Titration วิเคราะห์ปริมาณเถ้า และ MONG ด้วยวิธีมาตรฐาน (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1980)
2. ศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยา ตามสัดส่วนที่กำหนดดังตารางที่ 1 ทำปฏิกิริยาด้วยการรีฟลักซ์ (Reflux) ใช้อุณหภูมิ 73-75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ศึกษาผลกระทบของน้ำต่อปฏิกิริยาด้วยการผสมน้ำปริมาณ 1, 2, 3, 4, 5, 6 % โดยมวลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และทำปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะการทดลองและสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่ได้ผลดีจากกิจกรรมที่ 2

### ผลและวิจารณ์

จากการศึกษาพบว่ากลีเซอรอลดิบที่แยก MONG ออกมีความบริสุทธิ์มากขึ้น (ดังตารางที่ 2) โดยปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มจาก 43.77 % เป็น 67.11 % และปริมาณของ MONG น้อยลง เห็นได้ว่าสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบประกอบด้วยน้ำที่ได้จากกระบวนการล้างไบโอดีเซล เถ้าจากตัวเร่งปฏิกิริยาและ MONG (เมทิลเอสเตอ์ กลีเซอไรด์ ชนิดต่างๆ) จึงได้ศึกษาอิทธิพลของน้ำต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

จากรูปที่ 2 (ก) และ (ข) พบว่าเมื่อใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนต 1:3 และ 1:4 ทำให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลและผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเริ่มคงที่ (ต่างกันประมาณ 2 %) ดังนั้นจึงเลือกใช้สัดส่วนเชิงโมล 1:3 เนื่องจากสารตั้งต้นไดเมทิลคาร์บอนเนตมีราคาแพง ถ้าใช้สัดส่วนเชิงโมล 1:4 จะเป็นการสิ้นเปลืองสารเคมีและผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตก็เพิ่มขึ้นไม่มากนัก

จากรูปที่ 2 (ค) และ (ง) พบว่าเมื่อใช้เปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอลมากกว่า 2 % ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลและผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเริ่มน้อยกว่า 80 % ซึ่งเริ่มส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาดังนั้นเปอร์เซ็นต์ของน้ำซึ่งเป็นสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลควรมีค่าไม่เกิน 2 % และจากรูปที่ 2 (ง) พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ของน้ำในกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นแต่ผลผลิตของเมทานอลเพิ่มขึ้นอย่างมาก ทั้งนี้อาจเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (ดังรูปที่ 3) ของไดเมทิลคาร์บอนเนตที่มากเกินไป (Pacheco, M. A., Marshall, C. L., 1997)



## บทสรุป

จากการศึกษาสิ่งปนเปื้อนของน้ำในเฟสของกลีเซอรอลที่ได้จากการแยกชั้นสารอินทรีย์ของกลีเซอรอลดิบ พบว่ามีปริมาณน้ำ 13.64 % จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตพบว่าควรใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตเท่ากับ 1:3 ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 91.25 % ผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเท่ากับ 0.92 และจากการศึกษาผลกระทบของน้ำต่อปฏิกิริยาโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นเท่ากับ 1:3 พบว่าเปอร์เซ็นต์ของน้ำซึ่งเป็นสิ่งเจือปนในกลีเซอรอลควรมีค่าไม่เกิน 2 % ได้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล 83.32 % ผลได้เชิงโมลของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเท่ากับ 0.83

## คำขอบคุณ

ผู้วิจัยขอขอบคุณผศ.ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และดร.พิมพ์พรณ มายเออร์ ที่ให้คำปรึกษาตลอดจนเสนอแนะแนวทางและการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นจากการทดลอง ขอขอบคุณบุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมีที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ขอขอบคุณสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์กลีเซอรอลดิบ และบริษัท Huntsman Corporation, USA ที่อนุเคราะห์สารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

## เอกสารอ้างอิง

- Pacheco, M. A., Marshall, C. L. 1996. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy & Fuels* 1997, 11,no.1: 2-29.
- Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P., and Sobiecki, M. 2005. Hyperbranched Aliphatic Polyethers Obtained from Environmentally Benign Monomer : Glycerol Carbonate. *Green Chem* 2005, 7: 529-539.

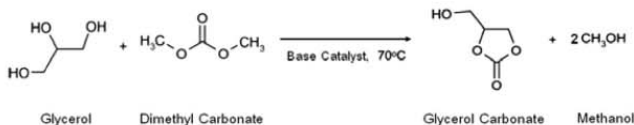
ตารางที่ 1 แสดงสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนต	ปริมาณปอดัสเซียมคาร์บอนเนตที่ใช้ (g)
1 : 1	2.07
1 : 2	1.38
1 : 3	1.04
1 : 4	0.83

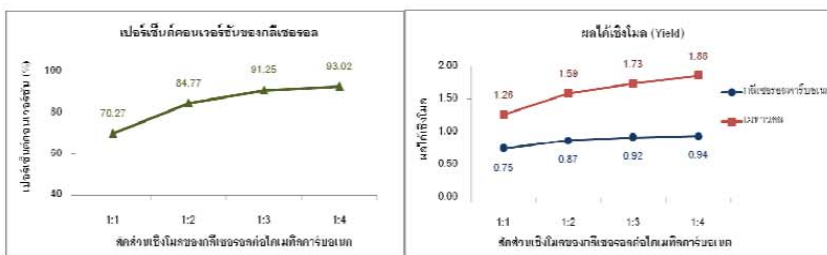
ตารางที่ 2 แสดงผลการศึกษาค่าประกอบของสิ่งปนเปื้อนในกลีเซอรอลดิบทั้งก่อนและหลังการแยกชั้นสารอินทรีย์<sup>3</sup>

ประเภทของกลีเซอรอล	องค์ประกอบของสิ่งเจือปน (%w/w)			
	กลีเซอรอล	น้ำ	เถ้า	MONG
กลีเซอรอลดิบ	43.77	10.88	5.66	39.69
กลีเซอรอลดิบที่แยก MONG ออกแล้ว	67.11	13.64	5.74	13.51



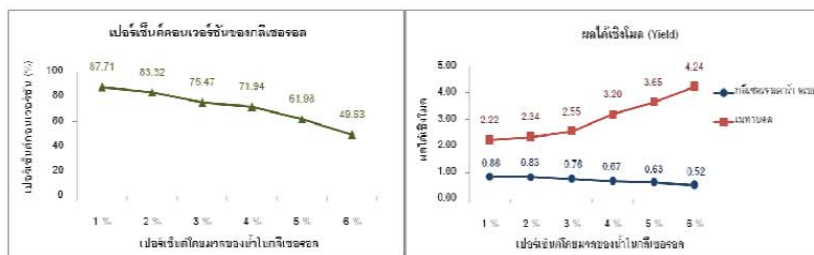


รูปที่ 1 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Rokicki, et al., 2005)



(ก)

(ข)



(ค)

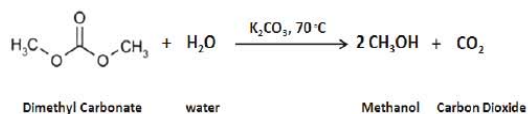
(ง)

รูปที่ 2 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลกับสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต

(ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลได้เชิงโมล (Yield) กับสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนต

(ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลกับเปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอล

(ง) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลได้เชิงโมล (Yield) กับเปอร์เซ็นต์โดยมวลของน้ำในกลีเซอรอล



รูปที่ 3 แสดงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไดเมทิลคาร์บอเนตกับน้ำ



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาววรารัตน์ เลิศสนเมธากุล	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5110120111	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550

## ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนค่าเล่าเรียน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนผู้ช่วยสอน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์