

ภาคผนวก ค
ผลงานวิจัยที่มีการเผยแพร่



GLYCEROLYSIS OF CRUDE GLYCEROL DERIVED FROM BIODIESEL PROCESS

Pakamas Chetpattananondh*, Jeerapong Rukprasoot, Charun Bunyakan, Chakrit Tongurai

* Prince of Songkla University, Faculty of Engineering, Thailand

Abstract: *The feasibility of glycerolysis of palm stearin with crude glycerol derived from the production of biodiesel was studied. Monoglyceride was obtained as a major product in the process. Optimum conditions of glycerolysis process were investigated using 2 to 3 moles of crude glycerols (containing NaOH catalyst about 2.8 percents) in relation to palm stearin, subjecting the reaction mixture to a reaction temperature from 180 to 250°C for 15 to 90 minutes under reduced pressure. Up to 65.4 wt% of monoglyceride can be reached under the optimum conditions. Glycerolysis of crude glycerol will make the production of biodiesel more commercially viable.*

Key Words: *Glycerolysis/Glycerol/Monoglyceride/Palm stearin/Biodiesel*

1. INTRODUCTION

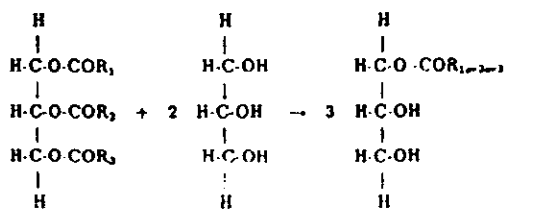
Cost has been a major factor slowing the commercialization of biodiesel. Their current role in the market place is largely tied to environmental concerns and the more stringent government standards [1]. Glycerol is the co-product of the production of biodiesel. If crude glycerol is utilized for production of derivatives of glycerol, such as mono- and diglycerides biodiesel process will be more valuable. Glycerolysis is the transesterification of triglyceride with glycerol to monoglyceride (Equation 1).

of the equilibrium to the right, and thus, higher total monoglycerides [2].

One of the most important factors in the glycerolysis process is the solubility or the degree of contact between the triglyceride and glycerol. The catalyst is used to react with triglyceride to form soap, which promotes the reaction, at least in part, acting as an emulsifier for glycerol in the fat or oil phase. The most common catalyst applied for glycerolysis is sodium hydroxide (NaOH) [3]. Although catalyst must be used, some operating disadvantages accumulate through its use. Catalyst cannot be left unneutralized or unremoved in monoglyceride because it causes reversion. Furthermore, it contributes, in the case of food emulsifier, to problems of soap taste, color stability, and occasionally, when the product is used at higher temperature, to foaming problems [2]. The usual catalyst neutralization technique is with phosphoric acid followed by adsorption of the neutralization product with clays. However, there is an attendant monoglyceride loss in any clay adsorption and filtration treatment.

The increase in the temperature also aids in the mass transfer of the triglyceride to the glycerol phase and to a faster rate of reaction. Nevertheless, due to the decomposition of some fatty acids at high temperatures, an upper limit exists for the temperature. The practical temperature limit for fat glycerolysis is 260°C. The influence of air at any temperature above 200°C is especially undesirable with development of color, and increase in acid and peroxide values observed. Thus, glycerolysis is blanketed with nitrogen gas (carbon dioxide is avoided with alkaline catalysts), otherwise oxidation affords taste and color problems.

There are many commercial applications for the mixed mono- and diglycerides products. Mono- and diglycerides are edible and find use as emulsifiers in food and in the preparation of baked goods. A mixture of mono-, di- and triglycerides is manufactured in large quantities for use in superglycerinated shortenings. Mono- and diglycerides are important modifying agents in the manufacturing of alkyd resins, detergents and other surface-active agents [1]. Beside bulk applications in the food and dairy industry, monoglycerides are used in the pharmaceutical and cosmetic industries [4].



(1)

Glycerolysis reaction is reversible when it is carried out homogeneously (or "near" homogeneously, as under conditions of superemulsification), and is subject to the Law of Mass Action. As a consequence of this, it is obvious that the use of excess of glycerol over the 2 moles theoretically required results in the displacement

Glycerolysis of pure glycerol has been extensively studied while the information on the glycerolysis of crude glycerol derived from the biodiesel is rare. In this work the feasibility of the glycerolysis of palm stearin with crude glycerol derived from the biodiesel process was studied. The results were compared to the glycerolysis with pure glycerol.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Pure glycerol (95% purity) purchased from Witayasom is a commercial grade. The crude glycerol (70% purity) obtained from Department of Chemical Engineering, Prince of Songkla University contains about 3.7% monoglyceride and NaOH catalyst about 2.8% in the form of Na_2O . Palm stearin (iodene value 38) provided by Choemporn Palm Oil Company comprises 98.7% triglyceride and 1.3% diglyceride. Molecular weight of palm stearin calculated from saponification value is 834.

2.2 Equipments

Batch glycerolysis was conducted in two layer-stainless steel reactors (Fig. 1), an inner reactor (capacity of 10 L) with top agitator is for reaction and an insulated outer reactor is for cooling process. The inner reactor is a pressure vessel, capable of withstanding full vacuum as well as positive pressure, which is typically 75 psig, with an inner diameter of 20 cm and a wall thickness of 4 mm. A vacuum pump is used to reduce the pressure inside the pressure vessel to below atmospheric pressure. The condenser, which contains cooling water, is used to condense glycerol and water vapors from the pressure vessel to protect clogging in the vacuum pump. A temperature sensor is attached to the inner reactor to control a gas fire system which locates below the reactor. Control valve of nitrogen gas is on the lid of the reactor.

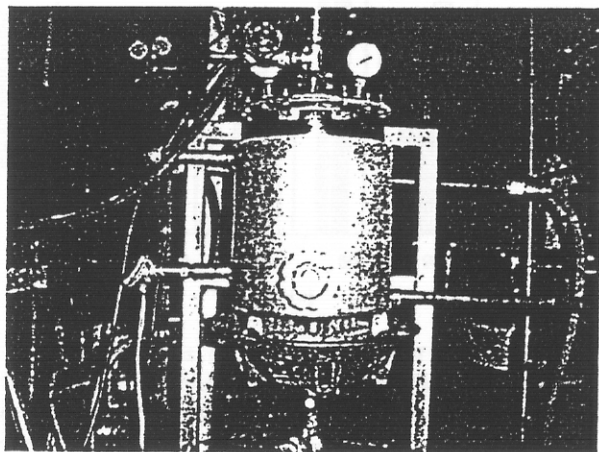


Fig. 1. The system used for glycerolysis process.

2.3 Glycerolysis process

Glycerol and palm stearin (being solid at room temperature) were firstly melted outside the reactor. Melted glycerol was then charged to the reactor following by melted palm stearin via vacuum pump. The mixture was agitated at 200 rpm and heated to 120°C. Then, nitrogen gas was fed to the reactor to protect the reactants from oxidation problem. The mixture was continued heated to desired temperature and that

temperature was maintained until desired time. The operated pressure was at an absolute pressure of 26 cmHg. It is noted that there was no catalyst added for the reaction with crude glycerol and for the reaction with pure glycerol the amount of NaOH was also 2.8%.

2.4 Optimum conditions

The factors to be investigated were reaction temperatures, reaction times, and molar ratios of glycerol to palm stearin. The reaction temperatures were 180, 200, 230 and 250°C. The reaction times were 15, 20, 30, 60 and 90 minutes. The molar ratios of glycerol to palm stearin were 2:1, 2.5:1 and 3:1.

2.5 Reverse reaction

Two sets of experiments were conducted to study the effect of the reverse reaction of glycerolysis. For the first set the reaction mixture from glycerolysis process was rapidly cooled down by cooling water and for the second set there was no cooling water used.

2.6 Analytical methods

The production compositions; monoglycerides (MG), diglycerides (DG), triglycerides (TG), and fatty acid (FA) were analyzed by thin layer chromatography with flame ionization detection (TLC/FID) (Iatroscan MK5, Iatron Laboratories Inc., Tokyo) [5]. The retention time for each composition is shown in Table 1. The DG content was expressed as the sum of the wt% of it regioisomers. The amount of glycerol was determined by sodium periodate oxidation method.

Table 1. Retention time of production compositions obtained by TLC/FID analysis.

Composition	Retention time (min)
TG	0.24
FA	0.29
1,3 DG	0.40
1,2 DG	0.41
MG	0.45

2.7 Statistic analysis

Statistic analyses using analysis of variance (ANOVA) were carried out by Microsoft Excel tool package within 95% confidence interval.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Monoglyceride was a major product obtained by the glycerolysis process as shown in the chromatogram of TLC/FID analysis (Fig. 2).

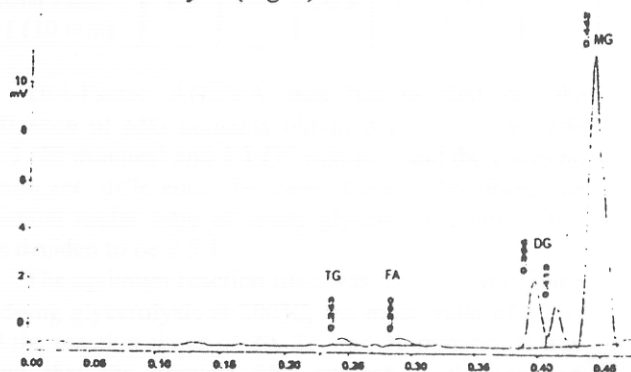


Fig. 2. The chromatogram of TLC/FID analysis, MG = monoglyceride, DG = diglycerides, TG = triglyceride, and FA = fatty acid.

3.1 Effect of temperature and time

The results of glycerolysis of crude glycerol show that for the reaction times between 15 and 20 minutes the greatest MG content in the production was obtained at 200°C (Fig. 3). When increasing the reaction times longer than 20 minutes the highest MG content was observed at 230°C. These results indicate that both temperature and time have effect on the MG content and there is interaction between them. Two-Factor ANOVA was run to test differences between temperatures 200 and 230°C for each reaction time and it found that there was no significant difference between temperature 200 and 230°C for each reaction time. In addition, to determine the optimum temperature of glycerolysis process, not only the maximum yield of MG was considered, but also the heating time to reaction temperature and energy consumption were taken into account. Heating time to reaction temperature was certainly longer and energy consumption was surely greater for higher reaction temperature. Consequently, a faster reaction at a lower temperature is desirable. From this economic point of view, the optimum temperature for the glycerolysis of crude glycerol was 200°C.

Feuge *et al.* [6] reported that the glycerolysis reaction equilibrium was reached at about 200°C. At this temperature the reaction mixture becomes homogeneous resulting to increase the degree of contact between the triglyceride and glycerol. There were some polymerization products formed at the temperature about 250°C. Therefore, Hui [3] also concluded that the most optimum temperature for glycerolysis is about 200°C. The optimum reaction time will be discussed further in the following section.

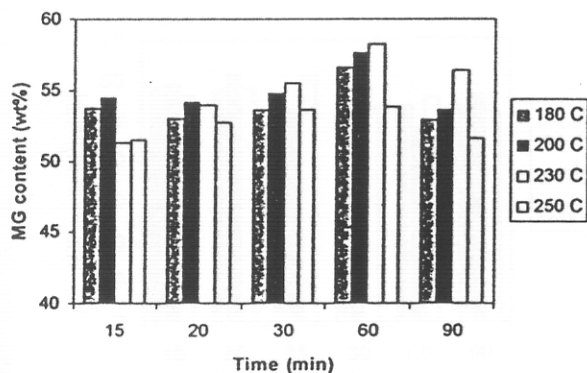


Fig. 3. Time courses of the MG content (wt%) in the production with different temperatures. The molar ratio of crude glycerol to palm stearin = 2:1 (the results were average values from 3 replications).

3.2 Effect of molar ratio of substrates and time

When the ratio 2:1 which is the stoichiometric molar ratio of glycerol to triglyceride required for the formation of MG was employed, the MG content was found to be very low compared to the molar ratios 2.5:1 and 3:1 (Fig. 4). The maximum yield of MG obtained by the ratio 2:1 was only 57.7% at 60 minutes. For the reaction times between 15 and 20 minutes the greatest MG production was observed at the molar ratio 2.5:1 with the maximum yield of 65.4% at 20 minutes. When raising the reaction time longer than 20 minutes the

highest MG content was observed by the ratio 3:1 with the maximum yield of 66.3% at 30 minutes. These means that when the molar ratios were 2:1, 2.5:1 and 3:1, the reaction equilibriums were observed at 60, 20, and 30 minutes, respectively. Therefore, the equilibrium level was reached in a shorter time at the molar ratio of 2.5:1.

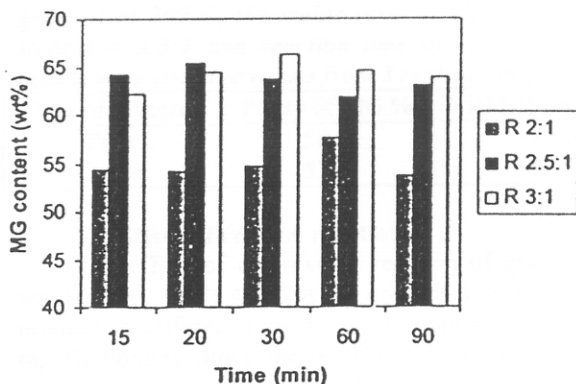


Fig. 4. Time courses of the MG content (wt%) in the production with different molar ratios of crude glycerol to palm stearin, the reaction temperature was 200°C (the results were average values from 3 replications).

The compositions of reaction products at different conditions of glycerolysis of crude glycerol are summarized in Table 2. It can be calculated that the TG conversions were 94.5, 96.5, and 97.8% for the molar ratios of 2:1, 2.5:1, and 3:1, respectively. On the other hand, the crude glycerol conversions were 71, 71.9, and 66.4% for the molar ratios of 2:1, 2.5:1, and 3:1, respectively.

Table 2. The production compositions at different conditions of glycerolysis of crude glycerol, CG = crude glycerol and C = catalyst (the results were average values from 3 replications).

Reaction conditions	Composition (wt%) of production					
	TG	DG	MG	FA	CG	C
Molar ratio 2:1 (60 min)	4.2	29	57.7	1.3	7.1	0.7
Molar ratio 2.5:1 (20 min)	2.5	21.7	65.4	1.5	8.1	0.8
Molar ratio 3:1 (30 min)	1.5	18.1	66.3	1.9	11.3	0.9

One-Factor ANOVA was run to find out the difference of MG contents obtained at the molar ratio 2.5:1 (20 minutes) and 3:1 (30 minutes) and there was no significant difference between them. Therefore, the optimum molar ratio of crude glycerol to palm stearin was decided to be 2.5:1.

The optimum reaction time was further investigated by doing glycerolysis at 200°C, the molar ratio of 2.5:1, and the reaction times of 20, 25, and 30 minutes. It was found that the greatest MG content in the reaction mixture was still observed at the reaction time of 20 minutes (Fig. 5). Therefore, the optimum conditions for glycerolysis of crude glycerol were the reaction temperature of 200°C, the molar ratio of 2.5:1, and the

reaction time of 20 minutes. The finished product which contained 65.4% MG, 21.7% DG, 2.5% TG, 1.5% FA, 8.1% CG, and 0.8% C obtained at the optimum conditions in this study is quite satisfied as in the most manufacturing plant the MG production is obtained only 35-50 % [3, 7, 8].

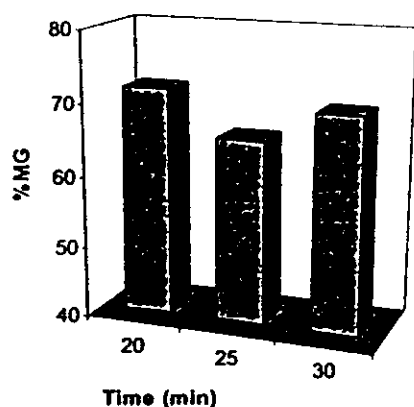


Fig. 5. Effect of reaction time on %MG in the production. The molar ratio of crude glycerol to palm stearin = 2.5:1 and the reaction temperature was 200°C (the results were average values from 3 replications).

3.3 Glycerolysis of pure glycerol

Glycerolysis of pure glycerol were conducted at 200°C using 2 to 3 moles of glycerols for the reaction times from 15 to 90 minutes. The optimum conditions to obtain the maximum yield of MG were also at the molar ratio of 2.5:1 and the reaction time of 20 minutes as shown in Fig. 6.

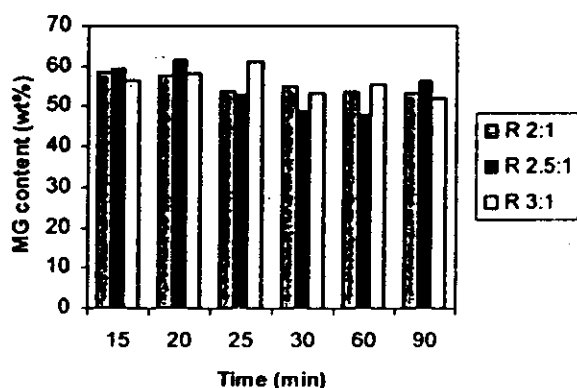


Fig. 6. Time courses of the MG content (wt%) in the production with different molar ratios of pure glycerol to palm stearin, the reaction temperature was 200°C (the results were average values from 3 replications).

Furthermore, glycerolysis of pure glycerol at the optimum conditions was run to compare with glycerolysis of crude glycerol at the optimum conditions. The results are presented in Table 3. Purity and yield of MG obtained from glycerolysis of crude glycerol were a bit lower than glycerolysis of pure glycerol. However, it should be noted that for the experiments to find out the optimum conditions of glycerolysis of crude glycerol, higher MG production (65.4% yield) was obtained. This

due to the crude glycerol used in this experiment and the experiments to find out the optimum conditions were from the different batch of biodiesel resulting to different initial composition of glycerol.

Table 3. Comparison of MG production from glycerolysis of pure glycerol and glycerolysis of crude glycerol at 200°C, the molar ratio of glycerol to palm stearin = 2.5:1 and reaction time of 20 minutes (the results were average values from 3 replications).

Type of glycerol	Purity of MG %	Yield of MG (%)
Pure	58.9	57.8
Crude	53.5	51.3

3.4 Effect of reverse reaction

The effect of the reverse reaction of glycerolysis was studied. Table 4 shows the compositions of reaction mixture at different conditions of cooling down. When rapidly cooling down the reaction mixture from 200 to 75°C with cooling water, %MG reduced from 72.4 to 71.2 which is only 1.2 %MG reduction while when cooling down the reaction mixture from 200 to 75°C without cooling water, %MG reduced from 72.4 to 54.0 which is 18.4 %MG reduction (Table 4 and Fig.7). In addition, the amount of diglyceride and triglyceride increased with 11.9 and 3.8%, respectively (in the case of no cooling water). These results indicated that significant reversion was obtained when cooling down the reaction mixture without cooling water. Sonntag [2] stated that the reversion of glycerolysis can occur to the extent of about 30%. Thus, the mixture reaction should be rapidly cooled to a temperature at which the reversion velocity is nil (below 75°C from this study)

Table 4. The compositions of reaction mixture at different conditions of cooling down, the initial reaction mixture was from glycerolysis at the optimum conditions (the results represented were average values from 3 replications).

Cooling down conditions	Composition of reaction mixture (% from TLC/FID)			
	TG	DG	MG	FA
Initial reaction mixture	2.7	23.0	72.4	1.9
Using cooling water for 5 minutes	3.6	23.8	71.2	1.4
No cooling water for 60 minutes	3.7	24.9	69.5	1.9
No cooling water for 120 minutes	5.3	33.4	57.3	4.0
No cooling water for 180 minutes	5.8	34.3	56.0	3.9
No cooling water for 210 minutes	6.5	34.8	54.0	4.7

4. CONCLUSIONS

Crude glycerol derived from the biodiesel process can be used as a substrate in glycerolysis reaction to produce monoglyceride. The optimum conditions for glycerolysis of crude glycerol were the reaction temperature of 200°C, the molar ratio of crude glycerol

to palm stearin 2.5:1, and the reaction time of 20 minutes. The optimum conditions for glycerolysis of pure glycerol were the same. The monoglyceride production, both in terms of % purity and % yield, obtained by glycerolysis of crude glycerol at the optimum conditions in this study was satisfied as compared to glycerolysis of pure glycerol in this study and the most manufacturing plant. Therefore, the glycerolysis of crude glycerol will make two major benefits; firstly, it will make the production of biodiesel more competitive with the existing diesel fuel market and secondly, it will produce monoglyceride which is the most important emulsifier used in food industry with lower cost compared to the conventional process as the crude glycerol can be obtained as a by product from the biodiesel process.

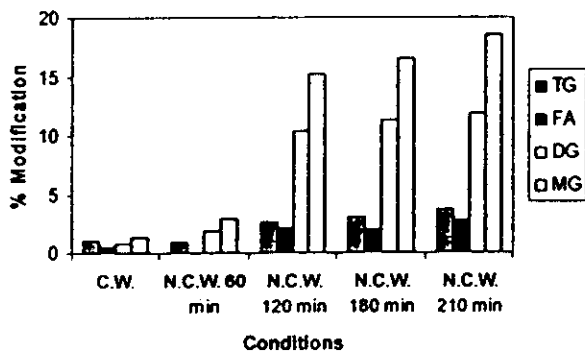


Fig.7 % modification of the compositions of reaction mixture at different conditions of cooling down. C.W. = cooling down by using cooling water and N.C.W. = cooling down without cooling water (the results represented were average values from 3 replications).

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financially supported by Prince of Songkla University (budget year 2003). The Graduate School at Prince of Songkla University provided partial

funding for the student. The Department of Chemical Engineering and the Faculty of Engineering, Prince of Songkla University are gratefully acknowledged for other supports.

6. REFERENCES

- [1] P.R.Muniyappa, S.C.Brammer, H.Noureddini, "Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product", *Bioresource Technology*, Vol.56 1996, pp.19-24.
- [2] N.O.V.Sonntag, "Glycerolysis of Fats and Methyl Esters-Status, Review and Critique", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.59 No.10 October.1982, pp.795A-802A.
- [3] Y.H.Hui, "Bailey's industrial oil and fat products", fifth Edition Volume 4 Edible Oil and Fat Products: Processing Technology, John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [4] U.T.Bornscheuer, "Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols", *Enzyme and Microbial Technology*, Vol.17 July.1995, pp.578-586.
- [5] R.Rosu, Y.Vozaki, Y.Iwasaki, T.Yamane, "Repeated use of immobilized lipase for monoacylglycerol production by solid-phase glycerolysis of olive oil" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.74 No.4, 1997, pp.445-450.
- [6] R.O.Feuge, E.A.Kraemer, A.E.Bailey, "Modification of Vegetable Oils, IV. Reesterification of Fatty Acids with Glycerol" *Oil and Soap*, Vol.22, No.8, 1945, pp.202-207.
- [7] G.P.McNeil, S.Shimizu, T.Yamane, "High-yield enzymatic glycerolysis of fats and oils" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.68 No.1, 1991, pp.1-5.
- [8] G.P.McNeil, T.Yamane, "Further improvements in the yield of monoglycerides during enzymatic glycerolysis of fats and oils" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.68 No.1, 1991, pp.6-10.

Production of Monoglyceride by Glycerolysis of Crude Glycerol from Biodiesel Process and Palm Stearin

Pakamas Chetpattananondh*, Jeerapong Rukprasoot, Charun Bunyakan, Chakrit Tongurai

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University

* pakamas.p@psu.ac.th

ABSTRACT

The feasibility of glycerolysis of crude glycerol derived from biodiesel process and palm stearin was studied. Monoglyceride was obtained as a major product in the process. Optimum conditions of glycerolysis process were investigated using 2 to 3 moles of crude glycerols in relation to palm stearin, subjecting the reaction mixture to a reaction temperature from 180 to 250°C for 15 to 90 minutes under reduced pressure. The optimum conditions for glycerolysis of crude glycerol were the reaction temperature of 200°C, the molar ratio of 2.5:1, and the reaction time of 20 minutes. The yield of monoglyceride obtained from glycerolysis of crude glycerol under the optimum conditions was satisfied as compared to glycerolysis of pure glycerol in this study and the most manufacturing plant. Monoglyceride was purified by crystallization and up to 99% purity could be obtained. Therefore, glycerolysis of crude glycerol will make the production of biodiesel more commercially viable.

Keywords: Monoglyceride, Glycerolysis, Glycerol, Palm stearin, Biodiesel

1. INTRODUCTION

According to the crisis of oil price, biodiesel (methyl ester) is expected to be an alternative diesel fuel. In the production of biodiesel, large amounts of crude glycerol are generated. With the demand for biodiesel predicted to increase greatly, the amount of crude glycerol generated will also rise. Therefore, it would be advantageous if crude glycerol is utilized for production of more valuable products, such as monoglycerides, instead of dumped in landfills.

The interest in monoglycerides resides in their structure comprising an aliphatic lipophilic chain and two hydroxyl groups in the hydrophilic part. This structure causes surfactant action, which stabilizes emulsions (Eychenne and Mouloungui, 1999). Their abilities to form stable emulsions make the monoglycerides suitable as internal and external lubricants in fibre and textile technologies (Awang *et al.*, 2004). In addition, monoglycerides are important

emulsifiers used in food, pharmaceutical and cosmetic industries. In the USA, about 100 million kg are used annually (Bimbaum, 1981). The most common method for production of monoglycerides is glycerolysis (Campbell Timperman *et al.*, 1996). Glycerolysis is the transesterification of triglyceride with glycerol to monoglyceride (Muniyappa *et al.*, 1996). The finished product generally contains 35-50% monoglycerides (Hui, 1996). The rest of it consists mostly of diglycerides, some unreacted triglycerides (10%), residual glycerol (3-4%) and free fatty acid (1-3%).

Conventional batch-type glycerolysis generally involve (a) optimal use of heat and agitation to maximize solubility of glycerol in the fatty phases, (b) use of excess glycerol over theoretical 2 moles required, and removal of excess at the end of the glycerolysis reaction, (c) use of catalyst/emulsifier system without purposeful addition of soap as-is, and (d) catalyst neutralization after completion of

glycerolysis and before glycerol excess removal and cooling (Sonntag, 1982).

Glycerolysis of pure glycerol has been extensively studied while the information on the glycerolysis of crude glycerol derived from the biodiesel is rare. In this work the feasibility of the glycerolysis of crude glycerol derived from the biodiesel process was studied. The results were compared to the glycerolysis of pure glycerol. In addition, the purification processes of monoglycerides were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Pure glycerol (95% purity) purchased from Witayasom is a commercial grade. The crude glycerol (70% purity) obtained from Department of Chemical Engineering, Prince of Songkla University contains about 3.7% monoglyceride and NaOH catalyst about 2.8% in the form of Na_2O . Palm stearin (iodene value 38) provided by Choemporn Palm Oil Company comprises 98.7% triglyceride and 1.3% diglyceride. Molecular weight of palm stearin calculated from saponification value is 834.

2.2 Equipments

Batch glycerolysis was conducted in two layer-stainless steel reactors, an inner reactor (capacity of 10 L) with top agitator is for reaction and an insulated outer reactor is for cooling process. The inner reactor is a pressure vessel, capable of withstanding full vacuum as well as positive pressure, which is typically 75 psig, with an inner diameter of 20 cm and a wall thickness of 4 mm.

A vacuum pump is used to reduce the pressure inside the pressure vessel to below atmospheric pressure. The condenser, which contains cooling water, is used to condense glycerol and water vapors from the pressure vessel to protect clogging in the vacuum pump. A temperature sensor is attached to the inner reactor to control a gas fire system which locates below the reactor. Control valve of nitrogen gas is on the lid of the reactor.

2.3 Glycerolysis process

Glycerol and palm stearin (being solid at room temperature) were firstly melted outside the reactor. Melted glycerol was then charged to the reactor following by melted palm stearin via vacuum pump. The mixture was agitated at 200 rpm and heated to 120°C . Then, nitrogen gas was fed to the reactor to protect the reactants from oxidation problem. The mixture was continued heated to desired temperature and that temperature was maintained until desired time. The operated pressure was at an absolute pressure of 26 cmHg. It is noted that there was no catalyst added for the reaction with crude glycerol and for the reaction with pure glycerol the amount of NaOH was also 2.8%.

2.4 Optimum conditions

The factors to be investigated were reaction temperatures, reaction times, and molar ratios of glycerol to palm stearin. The reaction temperatures were 180, 200, 230 and 250°C . The reaction times were 15, 20, 30, 60 and 90 minutes. The molar ratios of glycerol to palm stearin were 2:1, 2.5:1 and 3:1.

2.5 Reverse reaction

Two sets of experiments were conducted to study the effect of the reverse reaction of glycerolysis. For the first set the reaction mixture from glycerolysis process was rapidly cooled down by cooling water and for the second set there was no cooling water used.

2.6 Purification methods

Residual glycerol was removed from the reaction mixture by three separate methods: (1) adding water, heating to 90°C and stirring; (2) washing with droplet of hot water; and (3) adding 1 ml of 35% hydrochloric acid (HCl) following by hot water washing. After that isooctane was added to the reaction mixture in the ratio of 20 g of reaction mixture per 100 ml of isooctane and monoglycerides were further purified by crystallization.

2.7 Analytical methods

The production compositions; monoglycerides (MG), diglycerides (DG), triglycerides (TG), and fatty

acid (FA) were analyzed by thin layer chromatography with flame ionization detection (TLC/FID) (Iatroscan MK5, Iatron Laboratories Inc., Tokyo). The MG and DG contents were expressed as the sum of the wt% of their regioisomers. The amount of glycerol was determined by sodium periodate oxidation method.

2.8 Statistic analysis

Statistic analyses using analysis of variance (ANOVA) were carried out by Microsoft Excel tool package within 95% confidence interval.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of temperature and time

The results of glycerolysis of crude glycerol show that for the reaction times between 15 and 30 minutes the greatest MG content in the production was obtained at 20 minutes at 200°C (Figure 1). When increasing the reaction times longer than 30 minutes the highest MG content was observed at 60 minutes at 230°C. These results indicate that both temperature and time have effect on the MG content and there is interaction between them. Two-Factor ANOVA was run to test differences between temperatures 200 and 230°C for each reaction time and it found that there was no significant difference between temperature 200 and 230°C for each reaction time. In addition, to determine the optimum temperature of glycerolysis process, not only the maximum yield of MG was considered, but also the heating time to reaction temperature and energy consumption were taken into account. Heating time to reaction temperature was certainly longer and energy consumption was surely greater for higher reaction temperature. Consequently, a faster reaction at a lower temperature is desirable. From this point of view, the optimum temperature for the glycerolysis of crude glycerol was 200°C.

Feuge *et al.* (1945) reported that the glycerolysis reaction equilibrium was reached at about 200°C. At this temperature the reaction mixture becomes homogeneous resulting to increase the degree of

contact between the triglyceride and glycerol. Hui (1996) also concluded that the most optimum temperature for glycerolysis is about 200°C.

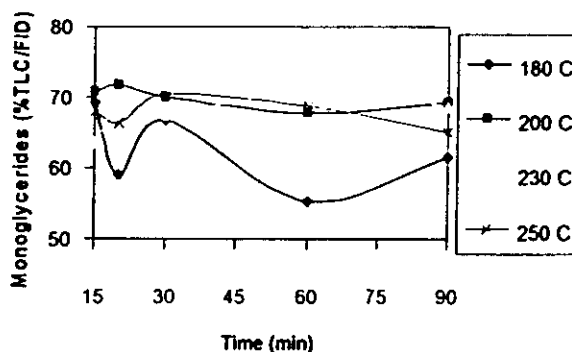


Figure 1. Time courses of the MG content in the production with different temperatures. The molar ratio of crude glycerol to palm stearin = 2.5:1 (the results were average values from 3 replications).

3.2 Effect of molar ratio of substrates and time

When the ratio 2:1 which is the stoichiometric molar ratio of glycerol to triglyceride was employed, the MG yield was found to be very low compared to the molar ratios 2.5:1 and 3:1 (Figure 2). For the reaction times between 15 and 20 minutes the greatest MG yield was observed at the molar ratio 2.5:1 with the maximum yield of 64.1% at 20 minutes. When raising the reaction time longer than 20 minutes the highest MG yield was observed by the ratio 3:1 with the maximum yield of 64.1% at 30 minutes. This means that the equilibrium level was reached in a shorter time at the molar ratio of 2.5:1. In addition, Two-Factor ANOVA was run to find out the differences between the molar ratios 2.5:1 and 3:1 and there was no significant difference between them. Therefore, the optimum molar ratio of crude glycerol to palm stearin was decided to be 2.5:1.

To be summarized, the optimum conditions for glycerolysis of crude glycerol were the reaction temperature of 200°C, the molar ratio of 2.5:1, and the reaction time of 20 minutes. The finished product which contained 65.4% MG, 21.7% DG, 2.5% TG, 1.5% FA, 8.1% crude glycerol, and 0.8% catalyst

obtained at the optimum conditions in this study is quite satisfied as in the most manufacturing plant the MG production is obtained only 35-50 % (Hui, 1996).

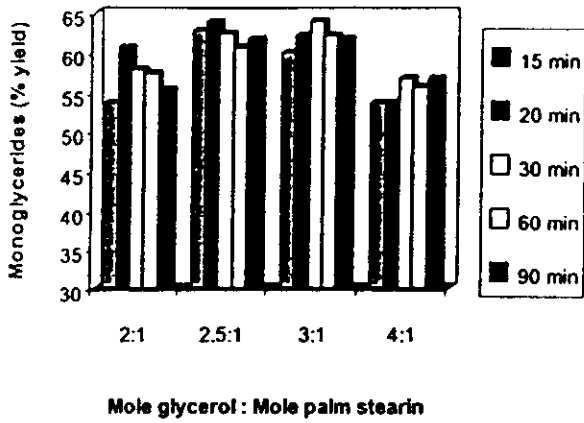


Figure 2. Time courses of the MG yield in the production with different molar ratios of crude glycerol to palm stearin, the reaction temperature was 200°C (the results were average values from 3 replications).

3.3 Glycerolysis of pure glycerol

Glycerolysis of pure glycerol were conducted at 200°C using 2 to 3 moles of glycerols per mole of palm stearin subjecting to the reaction times from 15 to 90 minutes. The optimum conditions to obtain the maximum yield of MG were also at the molar ratio of 2.5:1 and the reaction time of 20 minutes as shown in Figure 3.

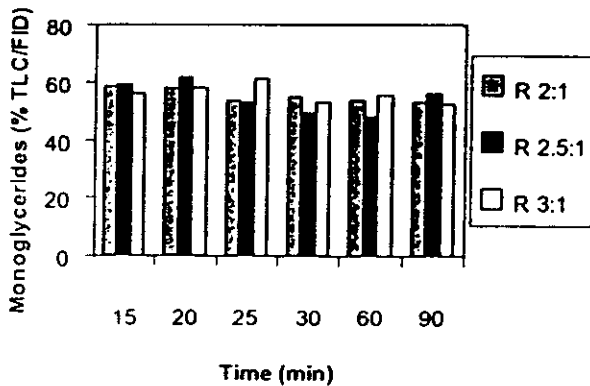


Figure 3. Time courses of the MG content in the production with different molar ratios of pure glycerol to palm stearin, the reaction temperature was 200°C (the results were average values from 3 replications).

Furthermore, glycerolysis of pure glycerol at the optimum conditions was run to compare with glycerolysis of crude glycerol at the optimum conditions. The results are presented in Table 1. Purity and yield of MG obtained from glycerolysis of crude glycerol were a bit lower than glycerolysis of pure glycerol. However, it should be noted that for the experiments to find out the optimum conditions of glycerolysis of crude glycerol, higher MG production yield was obtained. This due to the crude glycerol used in this experiment and the experiments to find out the optimum conditions were from the different batch of biodiesel resulting to different initial composition of glycerol.

Table 1. Comparison of MG production from glycerolysis of pure glycerol and glycerolysis of crude glycerol at 200°C, the molar ratio of glycerol to palm stearin = 2.5:1 and reaction time of 20 minutes (the results were average values from 3 replications).

Type of glycerol	Purity of MG %	Yield of MG (%)
Pure	58.9	57.8
Crude	53.5	51.3

3.4 Effect of reverse reaction

The effect of the reverse reaction of glycerolysis was studied. Table 2 shows the compositions of reaction mixture at different conditions of cooling down. When rapidly cooling down the reaction mixture from 200 to 75°C with cooling water, %MG reduced from 72.4 to 71.2 which is only 1.2 %MG reduction while cooling down the reaction mixture from 200 to 75°C without cooling water, %MG reduced from 72.4 to 54.0 which is 18.4 %MG reduction. In addition, the amount of diglyceride and triglyceride increased with 11.9 and 3.8%, respectively in the case of no cooling water. These results indicated that significant reversion was obtained when cooling down the reaction mixture without cooling water. Sonntag (1982) stated that the reversion of glycerolysis can occur to the extent of about 30%. Thus, the mixture reaction should be

rapidly cooled to a temperature at which the reversion velocity is nil, which was below 75°C from this study.

Table 2. The compositions of reaction mixture at different conditions of cooling down, the initial reaction mixture was from glycerolysis at the optimum conditions (the results represented were average values from 3 replications).

Cooling down conditions	Composition of reaction mixture (% TLC/FID)			
	TG	DG	MG	FA
Initial reaction mixture	2.7	23.0	72.4	1.9
Using cooling water for 5 minutes	3.6	23.8	71.2	1.4
No cooling water for 60 minutes	3.7	24.9	69.5	1.9
No cooling water for 120 minutes	5.3	33.4	57.3	4.0
No cooling water for 180 minutes	5.8	34.3	56.0	3.9
No cooling water for 210 minutes.	6.5	34.8	54.0	4.7

3.5 Purification methods

With the first method for removal of residual glycerol by adding water, heating to 90°C and stirring, the reaction mixture became homogeneous and difficult to be separated (Figure 4a). For the second method by heating the reaction mixture to 90°C and washing with droplet of hot water at 90°C, the reaction mixture was separated into two layers (Figure 4b). The top layer was expected to contain the higher purity of monoglycerides while the residual glycerol was expected to be in the washing water resided in the bottom layer. However, the results show that only 14% of the residual glycerol was removed from the reaction mixture and about 7% of monoglycerides were washed out to the bottom layer as shown in Table 3.

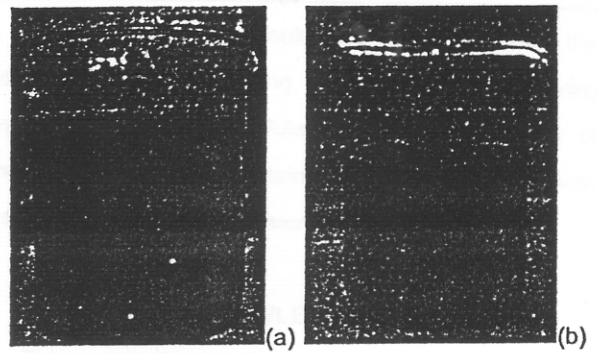


Figure 4. Removal of residual glycerol by (a) adding water, heating to 90°C and stirring and (b) washing with droplet of hot water at 90°C.

Table 3. The amount of monoglycerides and residual glycerol before and after washing with droplet of hot water at 90°C (the results represented were average values from 3 replications).

Conditions	Monoglycerides (% TLC/FID)	Residual glycerol (%)
Initial reaction mixture	62.7	11.2
Top layer	58.2	9.6
Bottom layer	70.7	n.a.

n.a. = not analyze

With the third method by adding 1 ml of 35% HCl following by hot water washing, most of the residual glycerol was removed from the reaction mixture and only 3.9% of monoglycerides were lost in the washing step (Table 4).

Table 4. The amount of monoglycerides and residual glycerol before and after adding 1 ml of 35% HCl following by hot water washing (the results represented were average values from 3 replications).

Conditions	Monoglycerides (% TLC/FID)	Residual glycerol (%)
Initial reaction mixture	61.5	11.2
Top layer	59.1	0.1
Bottom layer	100	n.a.

n.a. = not analyze

The reaction mixture after removal of residual glycerol (20 g) was dissolved into 100 ml of isooctane, heated to 70°C and crystallized at different temperature. The highest yield and purity of monoglycerides were obtained at 36°C as shown in Table 5. That sample was further crystallized and up to 99% purity of monoglycerides was obtained. With GC-MS it was found that the crystals contained about 96% methyl palmitate and 4% methyl stearate.

Table 5. The results of crystallization process.

Phase	Temperature (°C)	Weight (g)	% by weight	% TLC/FID
Crystal	37	1.54	7.70	76
	36	2.04	10.20	85
	35	1.38	6.90	74
	34	1.33	6.65	77
	33	1.01	5.05	59
	32	1.23	6.15	60
	31	0.79	3.95	62
	30	0.30	1.50	72
	29	0.43	2.15	74
	28	0.36	1.80	70
Liquid	28	5.11	25.55	44
Lost	-	4.51	22.40	-

4. CONCLUSIONS

Crude glycerol derived from the biodiesel process can be used as a substrate in glycerolysis reaction to produce monoglycerides. The optimum conditions for glycerolysis of crude glycerol were the reaction temperature of 200°C, the molar ratio of crude glycerol to palm stearin 2.5:1, and the reaction time of 20 minutes. The optimum conditions for glycerolysis of pure glycerol were the same. The monoglyceride production, both in terms of % purity and % yield, obtained by glycerolysis of crude glycerol at the optimum conditions in this study was satisfied as compared to glycerolysis of pure glycerol in this study and the most manufacturing plant.

Residual glycerol could be removed from the reaction mixture by adding 1 ml of 35% HCl following by hot water washing. After that 99% high purity of monoglycerides was obtained by crystallization with using isooctane as a solvent for two times.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financially supported by Prince of Songkla University (budget year 2003). The Graduate School at Prince of Songkla University provided partial funding for the student. The Department of Chemical Engineering and the Faculty of Engineering, Prince of Songkla University are gratefully acknowledged for other supports.

6. REFERENCES

- Awang, R., Ahmad, S., Ibrahim, M.F.W. and Wan Yunus, W.M.Z. (2004), *Synthesis of monoglycerides from dihydroxystearic acid: Effect of reaction parameters*, Malaysian J. Chem., 6(1), 1013-1019.
- Birnbaum, H. (1981), *The monoglycerides: manufacture, concentration, derivatives and applications*, Baker Digest, 55, 6-18.
- Campbell Timperman, K., Choi, J.H. and Jimenez Flores, R. (1996), *Mono- and diglycerides prepared by chemical glycerolysis from a butterfat fraction*, J. Food Sci., 61(1), 44-53.
- Eychenne, V. and Mouloungui, Z. (1999), *High concentration of 1-(3-) monoglycerides by direct partial esterification of fatty acids with glycerol*, Lipid, 11, 424-427.
- Hu, Y.H. (1996), *Bailey's industrial oil and fat products, fifth. Edition Volume 4 Edible Oil and Fat Products: Processing Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Muniyappa, P.R., Brammer, S.C., and Nouredini, H. (1996), *Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product*, Biore. Technol., 56, 19-24.
- Sonntag, N.O.V. (1982), *Glycerolysis of Fats and Methyl Esters-Status, Review and Critique*, J. Am. Oil Chem. Soc., 59(10), 795A-802A.

การปรับปรุงคุณภาพของโมโนกลีเซอไรด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส

Quality Improvement of Monoglycerides from Glycerolysis Reaction

หมกามาต เจษฎ์พัฒนานนท์¹ จีระพงศ์ รุกประสูต¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

E-mail: pakamas.p@psu.ac.th

Pakamas Chetpattananondh¹ Jeerapong Rukprasoot¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112

E-mail: pakamas.p@psu.ac.th

บทคัดย่อ

โมโนกลีเซอไรด์ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสระหว่างกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลและปาล์มสเตียรีนมีความบริสุทธิ์ประมาณ 60-65 เปอร์เซ็นต์ งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของโมโนกลีเซอไรด์โดยใช้กระบวนการ 2 ขั้นตอน คือ การแยกกลีเซอรอลส่วนเกิน และการเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์ การแยกกลีเซอรอลส่วนเกินทำได้โดยการเติมกรดไฮโดรคลอริกตามด้วยการล้างน้ำ ส่วนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์ทำได้โดยการตกผลึกโดยใช้ไอโซออกเทนเป็นตัวทำละลาย โมโนกลีเซอไรด์ที่ได้จากการตกผลึก 2 ครั้งจะมีความบริสุทธิ์ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจัดเป็นโมโนกลีเซอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงในทางการค้า

คำหลัก โมโนกลีเซอไรด์ กลีเซอรอล กลีเซอโรไลซิส ไบโอดีเซล

Abstract

Monoglycerides produced from glycerolysis of crude glycerol derived from biodiesel process and palm stearin were 60-65 percent purity. This research was to improve the quality of monoglycerides by two-step process: removal of residual glycerol and increase of monoglyceride purity. Removal of residual glycerol was done by adding hydrochloric acid following by water washing while increase of monoglyceride purity was done by crystallization with isooctane solvent. Monoglycerides obtained from crystallization for two times were 99 percent purity, which are high purity monoglycerides in commerce.

Keywords: Monoglycerides Glycerol Glycerolysis Biodiesel

1. บทนำ

จากวิกฤติการณ์ราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกที่สูงขึ้น การผลิตเชื้อเพลิงทดแทนจากพืชเกษตรเช่น ปาล์ม มะพร้าว กล้วย หรือ น้ำมันใช้แล้วจึงเป็นทางเลือกหนึ่ง ไบโอดีเซล (เมทิลเอสเตอร์) ซึ่งผลิตโดยกระบวนการทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน เป็นเชื้อเพลิงที่ได้รับการพิสูจน์มาแล้วว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้ดี ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นจะเกิดกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ ถ้าเราสามารถนำกลีเซอรอลดิบที่ไม่ต้องผ่านการทำความสะอาดใดๆ มาทำปฏิกิริยาให้เกิดเป็นผลผลิตที่มีราคาสูงขึ้น เช่น โมโนกลีเซอไรด์ ก็จะทำให้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีคุณค่าทางเศรษฐศาสตร์มากยิ่งขึ้น

เราสามารถนำโมโนกลีเซอไรด์ไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย เช่น ใช้เป็นอิมัลซิไฟเออร์ในอุตสาหกรรมยา อาหาร และเครื่องสำอาง ใช้เป็นสารหล่อลื่นในอุตสาหกรรมเส้นใยและสิ่งทอ เป็นต้น [1] การผลิตโมโนกลีเซอไรด์ในระดับอุตสาหกรรมจะใช้วิธีกลีเซอโรไลซิส [2] ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและไตรกลีเซอไรด์ [3] ผลผลิตที่ได้โดยทั่วไปจะประกอบด้วย 35-50 เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์ 10 เปอร์เซ็นต์ไตรกลีเซอไรด์ 3-4 เปอร์เซ็นต์กลีเซอรอล 1-3 เปอร์เซ็นต์กรดไขมันอิสระ และโคกลีเซอไรด์ [4]

Arrowsmith และ Ross [5] ได้ใช้ไขมันวัวและกลีเซอรอลทำปฏิกิริยาที่ 210-220 องศาเซลเซียส ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลไขมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังทำปฏิกิริยาเสร็จก็ทำการลดอุณหภูมิและปล่อยให้กลีเซอรอลแยกชั้นตกลงมาตามแรงโน้มถ่วงของโลก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้มีสภาพเป็นกลางโดยการเติมกรดอะซิติกลงไป ทำการกลั่นโดยใช้อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และใช้ความดัน 1 มิลลิเมตรปรอท ได้โมโนกลีเซอไรด์สูงถึง 87 เปอร์เซ็นต์ของสารเริ่มต้น

Gooding และ Valleich [6] ใช้ 450 ส่วนของน้ำมันถั่วลิสงทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสกับ 300 ส่วนของกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 170-205 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลผลิตที่ได้หลังทำปฏิกิริยาจะถูกทำให้เป็นกลางด้วยกลีเซอรอลคลอไรด์ที่ 150 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะถูกแยกออกมาด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก โซเดียมคลอไรด์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการถูกทำให้เป็นกลางและจะไปรวมอยู่ในชั้นของกลีเซอรอลที่แยกออกมา ในชั้นของเอสเทอร์จะมีกลีเซอรอลเหลืออยู่ประมาณ 27.2 เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอลทั้งหมดที่ใช้ และมีโมโนกลีเซอไรด์สูงถึง 80-82 เปอร์เซ็นต์

ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตโมโนกลีเซอไรด์ในช่วง 10 ปีที่ผ่านมาจะเน้นไปที่การสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วยการใช้เอโนไซม์ซึ่งจะได้โมโนกลีเซอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์ 70-99 เปอร์เซ็นต์ [7-9] แต่การผลิตแบบต่อเนื่องยังเป็นไปได้ยาก ในทางอุตสาหกรรมนั้น หลังจากทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส กลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะถูกแยกออกจากผลผลิตโดยแรงโน้มถ่วงของโลกหรือโดยการกลั่นสุญญากาศ โมโนกลีเซอไรด์จะถูกทำให้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นโดยการกลั่นสุญญากาศ [3, 4] หรือการกลั่นแบบโมเลกุล (Molecular distillation) [2, 4]

สำหรับงานวิจัยนี้ในเบื้องต้นได้มีการศึกษาการนำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลมาทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสกับปาล์มสเตอริน ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือใช้อัตราส่วน 2.5 โมลกลีเซอรอลดิบต่อ 1 โมลปาล์มสเตอริน ทำปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที ได้ผลผลิตที่มีโมโนกลีเซอไรด์ประมาณ 60-65 เปอร์เซ็นต์ [10] ส่วนบทความนี้จะกล่าวถึงกระบวนการปรับปรุงผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสเพื่อให้ได้โมโนกลีเซอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 สารเคมี

วัตถุดิบในการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสได้แก่กลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลของภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 70 เปอร์เซ็นต์ มีโมโนกลีเซอไรด์ 3.7 เปอร์เซ็นต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.8 เปอร์เซ็นต์ และโซปาล์มสเตอรินจากบริษัทชุมชนพรอุตสาหกรรม น้ำมันปาล์ม ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลคำนวณจากค่าสปอนนิฟิเคชันเท่ากับ 834 ประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ 98.7 เปอร์เซ็นต์ และไดกลีเซอไรด์ 1.3 เปอร์เซ็นต์

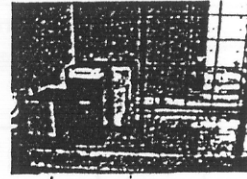
กรดไฮโดรคลอริก 35 เปอร์เซ็นต์ใช้ในการกำจัดกลีเซอรอลออกจากผลผลิต และไอโซออกเทนใช้เป็นตัวทำละลายในการตกผลึก

2.2 อุปกรณ์

การทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสใช้ถึงปฏิกรณ์ขนาด 10 ลิตร เป็นถังสแตนเลส 2 ชั้น โดยชั้นในใช้สำหรับทำปฏิกิริยา ส่วนชั้นนอกใช้สำหรับการหล่อเย็นเมื่อทำปฏิกิริยาลิ้นสุด ให้ความร้อนทางด้านล่างถึงปฏิกรณ์โดยใช้แก๊ส มีตัวคักจับสารที่ระเหยจากถัง

ปฏิกรณ์ 2 ตัว โดยใช้น้ำแข็งผสมเกลือ

การกลั่นสุญญากาศใช้ชุดกลั่นที่ประยุกต์จากอุปกรณ์ทดสอบการระเหยของน้ำมันตาม ASTM D86 (รูปที่ 1) ส่วนการตกผลึกโมโนกลีเซอไรด์ทำในอ่างควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 1 ชุดกลั่นสุญญากาศ

2.3 การทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส

ทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสโดยใช้อัตราส่วน 2.5 โมลกลีเซอรอลดิบต่อ 1 โมลปาล์มสเตอริน ทำปฏิกิริยาที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วยการลดอุณหภูมิจาก 200 องศาเซลเซียสเป็น 75 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 5 นาที โดยใช้น้ำหล่อเย็น

2.4 การแยกกลีเซอรอลส่วนเกิน

ศึกษาการแยกกลีเซอรอลออกจากผลผลิตที่ได้ 5 วิธีคือ (1) ล้างด้วยน้ำ (2) ล้างด้วยหยดน้ำร้อน (3) เค็มกรดไฮโดรคลอริกที่ปริมาณต่างๆ และ (4) เค็มกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิกรัมตามด้วยการกลั่นสุญญากาศ (5) เค็มกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิกรัมตามด้วยการล้างด้วยน้ำร้อน

2.5 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์

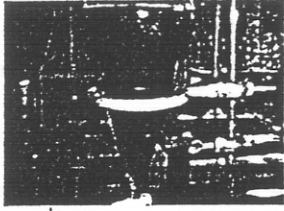
วิธีการตกผลึกโดยใช้ไอโซออกเทนเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 20 กรัมผลผลิตต่อ 100 มิลลิกรัมไอโซออกเทน นำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ควบคุมอุณหภูมิตกผลึกตามต้องการเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นดูของเหลวออกจากส่วนผลึกด้วยหลอดหยด ส่วนของผลึกนำไปกรองด้วยผ้ากรองภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลกพร้อมกับใช้แรงบีบให้ไหลออกมาภายใน 5 นาที นำของเหลวที่ผ่านการกรองไปรวมกับของเหลวที่ได้จากหลอดหยดเพื่อนำไปตกผลึกต่อที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1 องศาเซลเซียส ส่วนของผลึกจะค้างอยู่บนผ้ากรอง นำผลึกที่ได้จากการตกผลึกที่ 36 องศาเซลเซียสไปทำการตกผลึกซ้ำ โดยละลายผลึก 2 กรัมในไอโซออกเทน 10 มิลลิกรัม อุณหภูมิได้สารละลายใส แล้วนำไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้สารจะเกิดการแข็งตัวทั้งหมด

2.6 วิธีการวิเคราะห์

องค์ประกอบของผลผลิตที่ได้คือ โมโนกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ ถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง Thin layer chromatography/Flam ionization detection (TLC/FID) ปริมาณกลีเซอรอลวิเคราะห์โดยวิธีหมอก. 336 [11] อุณหภูมิในการตกผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) องค์ประกอบของผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography/Mass Spectrometer (GC/MS)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

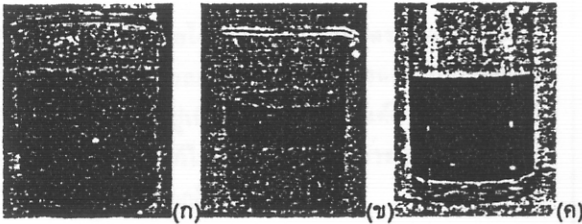
ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิสมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีการแยกชั้นระหว่างไซปาล์มสเดयरินกับกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยากลิเซอโรไลซิส

3.1 การแยกกลีเซอรอลออกจากผลผลิต

นำผลผลิตที่ได้มาให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส วิธีที่ 1 ล้างด้วยน้ำร้อนประมาณ 90 องศาเซลเซียส พร้อมกับทำการกวน จะได้ของผสมแสดงดังรูปที่ 3ก เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานานก็จะไม่เกิดการแยกชั้น วิธีที่ 2 ล้างด้วยหยดน้ำร้อน 90 องศาเซลเซียส โดยการใช้หลอดหยดค่อยๆ หยดน้ำร้อนให้กระจายทั่วผิวหน้าของของผสม จะเกิดการแยกชั้นดังแสดงในรูปที่ 3ข เราคาดว่าสารชั้นบนน่าจะมีโมโนกลีเซอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ส่วนสารชั้นล่างน่าจะมีกลีเซอรอลที่ถูกล้างออกไปกับน้ำ แต่ผลปรากฏว่ากลีเซอรอลถูกล้างออกไปเพียง 14 เปอร์เซ็นต์ และมีโมโนกลีเซอไรด์ 7 เปอร์เซ็นต์ที่หายไปกับน้ำล้างด้วย (ตารางที่ 1)



รูปที่ 3 การแยกกลีเซอรอลออกจากผลผลิต (ก) ล้างด้วยน้ำ (ข) ล้างด้วยหยดน้ำร้อน และ (ค) เดิมกรดไฮโดรคลอริก

ตารางที่ 1 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลก่อนและหลังการล้างด้วยหยดน้ำร้อน

สภาวะ	โมโนกลีเซอไรด์ (% TLC/FID)	กลีเซอรอล (%)
ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยา	62.7	11.2
สารชั้นบน	58.2	9.6
สารชั้นล่าง	70.7	ไม่ได้วิเคราะห์

วิธีที่ 3 การเติมกรดไฮโดรคลอริกที่ปริมาณต่างๆ โดยใช้ผลผลิต 100 กรัม พบว่าเมื่อเติมกรดจะเกิดการแยกชั้นดังรูปที่ 3ค โดยการเติมกรด 4 มิลลิลิตร จะสามารถกำจัดกลีเซอรอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาได้เกือบสมบูรณ์ การเติมกรดมากกว่า 4

มิลลิลิตร ปริมาณกลีเซอรอลที่อยู่ในสารชั้นล่างไม่เปลี่ยนแปลงไปจากการเติมกรดปริมาณ 4 มิลลิลิตรมากนัก (ตารางที่ 2)

ตารางที่ 2 การกำจัดกลีเซอรอลโดยการเติมกรดไฮโดรคลอริกที่ปริมาณต่างๆ

กรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)	สารชั้นล่าง		
	น้ำหนัก (กรัม)	กลีเซอรอล (% TLC/FID)	กลีเซอรอล (กรัม)
1	6.52	80.29	5.23
2	10.11	78.37	7.92
3	13.22	72.04	9.52
3.5	14.41	68.70	9.90
4	15.79	71.25	11.25
4.5	16.64	67.62	11.25
5	17.45	64.41	11.24
5.5	18.17	62.34	11.33
6	18.63	60.36	11.24

เมื่อนำสารชั้นบนไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์จาก TLC/FID ได้ผลดังตารางที่ 3 พบว่าเมื่อเติมกรดตั้งแต่ 2 มิลลิลิตรเป็นต้นไป เปอร์เซ็นต์โมโนกลีเซอไรด์มีแนวโน้มที่จะลดลง ดังนั้นแม้การเติมกรดในปริมาณที่สูงขึ้นจะช่วยกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินได้มากขึ้นแต่ก็ทำให้ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ลดลงด้วย จึงเลือกการเติมกรดเพียง 1 มิลลิลิตร ในการกำจัดกลีเซอรอลออกจากผลผลิต

ตารางที่ 3 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ในผลผลิตเมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกที่ปริมาณต่างๆ เพื่อกำจัดกลีเซอรอล

สภาวะ	โมโนกลีเซอไรด์ (% TLC/FID)
ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยา	62
เติมกรด 1 มิลลิลิตร	62
เติมกรด 2 มิลลิลิตร	53
เติมกรด 3 มิลลิลิตร	51
เติมกรด 4 มิลลิลิตร	37

วิธีที่ 4 การเติมกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตรตามด้วยการกลั่นสุญญากาศ โดยสารที่นำมากลั่นมี pH เท่ากับ 6 ซึ่งมีความสอดคล้องกับ Hui [4] ที่กล่าวว่าการเติมกรดเพื่อปรับสภาพให้เป็นกลางควรปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 5-7 เพื่อกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินก่อนการกลั่น ในการทดลองเราใช้ตัวอย่างผลผลิตประมาณ 30 กรัมเนื่องจากถ้าใช้ปริมาณสารมากกว่านี้ ในระหว่างการกลั่นสารจะเดือดทะลักออกมา อุณหภูมิที่ใช้เริ่มต้นที่ 250 องศาเซลเซียส โดยพบว่าเมื่อใช้ความดันที่ 110 มิลลิเมตรปรอท สารจะเริ่มระเหยออกมา ความดันต่อมาก็คือ 20 มิลลิเมตรปรอท หากทำการลดความดันลงมากกว่านี้ก็จะเกิดฟองเดือดทะลักออกมาจนไม่สามารถกลั่น

ต่อได้ ผลการทดลองที่ความดัน 110 มิลลิเมตรปรอท กลั่นแยก กลีเซอรอลออกมาได้บางส่วน และที่ความดัน 20 มิลลิเมตรปรอท จะแยกกลีเซอรอลออกมาได้เกือบหมด เหลือกลีเซอรอลที่แยก ออกมาไม่ได้ประมาณ 0.90 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4) แต่ใน ขณะเดียวกันก็มีโมโนกลีเซอไรด์บางส่วนปะปนไปกับเฟสของกลี- เซอรอลที่กลั่นแยกออกมา ข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าการกลั่น สดุดญากาศแบบที่ได้ออกมาจะไม่เหมาะที่จะใช้แยกกลีเซอรอลส่วน เกินออกจากผลผลิต

ตารางที่ 4 ข้อมูลจากการเค็มกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิกรัมตาม ด้วยการกลั่นสดุดญากาศ

ความดัน (มิลลิเมตร ปรอท)	เฟส	น้ำหนัก (%)	กลีเซอรอล (%)	โมโนกลี-เซอไรด์ (% TLC/FID)
110	ที่กลั่นได้	5.18	56.31	0
	ที่เหลือจาก การกลั่น	93.24	2.81	38.87
	สูญเสียบ	1.58	-	-
20	ที่กลั่นได้	12.59	82.82	67.82
	ที่เหลือจาก การกลั่น	84.97	0.90	16.04
	สูญเสียบ	2.44	-	-

วิธีที่ 5 การเค็มกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิกรัมตามด้วยการล้าง ด้วยน้ำร้อน พบว่าสามารถกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินได้เกือบหมด โดยยังเหลือกลีเซอรอลอยู่เพียง 0.13 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ในขณะที่ ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ก็ไม่ได้ออกมา (ตารางที่ 5) ดังนั้นจึง เลือกรูปแบบนี้ในการกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกิน

ตารางที่ 5 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลก่อนและหลังการ เค็มกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิกรัมตามด้วยการล้างด้วยน้ำร้อน

สภาวะ	โมโน-กลีเซอไรด์ (%) TLC/FID)	กลี-เซอรอล (%)	น้ำหนัก (%)
ผลผลิตที่ได้จากการทำ ปฏิกริยา	62	11.23	100
เฟสโมโนกลีเซอไรด์หลัง เค็มกรด	62	6.41	94.72
เฟสกลีเซอรอลหลังเค็ม กรด	100	-	-
เฟสโมโนกลีเซอไรด์หลัง ล้างน้ำ	59	0.13	86.61
เฟสกลีเซอรอลหลังล้างน้ำ	100	-	-

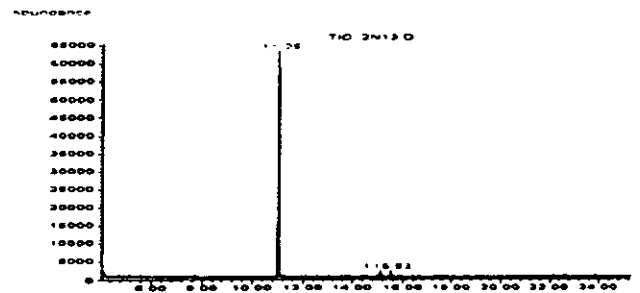
3.2 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์

นำผลผลิตที่ผ่านขั้นตอนการกำจัดกลีเซอรอลส่วนเกินไป วิเคราะห์ด้วยวิธี DSC เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก พบว่าอุณหภูมิ ของการเกิดผลึกอยู่ที่ประมาณ 38 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการ ตกผลึกจริงๆ พบว่าจะเริ่มเกิดผลึกที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 36 องศาเซลเซียสจะเกิดผลึกมากที่สุดและความ บริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์ก็มากที่สุดด้วย (ตารางที่ 6) ส่วนการ สูญเสียที่สูงถึง 22.40 เปอร์เซ็นต์ น่าจะเกิดจากผลึกที่ติดไปกับผ้า กรอง เมื่อนำผลึกที่ได้จากการตกผลึกที่ 36 องศาเซลเซียสไปทำ การตกผลึกครั้งที่สอง พบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) เท่ากับ 76 เปอร์เซ็นต์ และโมโนกลีเซอไรด์มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจัดว่ามีความบริสุทธิ์สูงในทางการค้า

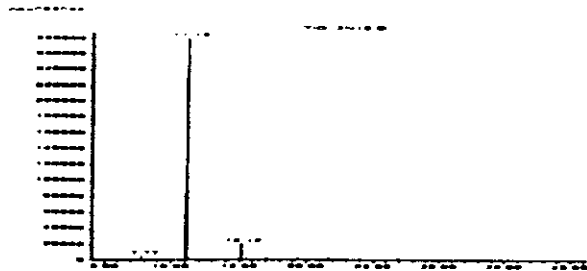
ผลึกที่ได้จากการตกผลึกครั้งแรกที่ 36 องศาเซลเซียสและ การตกผลึกครั้งที่ 2 เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย GCMS ซึ่งจะต้องมี การทำปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของเมทิลเอสเทอร์ก่อน พบว่าผลึกที่ได้ จากการตกผลึกครั้งแรกจะเป็นโมโนปาล์มมิเทค ส่วนผลึกที่ได้จาก การตกผลึกครั้งที่สองจะเป็นโมโนปาล์มมิเทคเป็นส่วนใหญ่โดยมี โมโนสเตียเรตบ้างเล็กน้อย ดังโครมาโตแกรมในรูปที่ 4 และ 5 และ ผลในตารางที่ 7

ตารางที่ 6 การตกผลึกโมโนกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

เฟส	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนัก (กรัม)	น้ำหนัก (%)	โมโนกลีเซอไรด์ (% TLC/FID)
ผลึก	37	1.54	7.70	76
	38	2.04	10.20	85
	35	1.38	6.90	74
	34	1.33	6.65	77
	33	1.01	5.05	59
	32	1.23	6.15	60
	31	0.79	3.95	62
	30	0.30	1.50	72
	29	0.43	2.15	74
	28	0.36	1.80	70
ของเหลว	28	5.11	25.55	44
สูญเสียบ		4.51	22.40	-



รูปที่ 4 โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ด้วย GCMS ของการตก ผลึกครั้งแรกที่อุณหภูมิ 36 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5 โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ด้วย GC/MS ของการตกผลึกครั้งที่สองที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 7 องค์ประกอบของผลึกที่ได้จากการตกผลึกครั้งแรกและครั้งที่สอง

ผลึก	ส่วนประกอบ	ชนิดเมทิลเอสเทอร์	เปอร์เซ็นต์
ที่ได้จากการตกผลึกครั้งแรก	1	เมทิลปาล์มมิเทค	94.3
	2	ไม่สามารถระบุได้	3.2
	3	ไม่สามารถระบุได้	2.5
ที่ได้จากการตกผลึกครั้งที่ 2	1	ไม่สามารถระบุได้	0.4
	2	เมทิลปาล์มมิเทค	95.6
	3	เมทิลสเตียเรท	4.0

4. สรุป

โมโนกลีเซอไรด์ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาไกลเซอไรไลซิซระหว่างกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลและปาล์มสเตียรีนมีความบริสุทธิ์ประมาณ 60-65 เปอร์เซ็นต์ เราสามารถเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์โดยใช้กระบวนการ 2 ขั้นตอน คือ การแยกกลีเซอรอลส่วนเกิน และการเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์ การแยกกลีเซอรอลส่วนเกินทำได้โดยการเติมกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร คมด้วยการล้างน้ำ ส่วนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของโมโนกลีเซอไรด์ทำได้โดยการตกผลึกโดยใช้ไอโซออกเทนเป็นตัวทำละลาย ตกผลึกครั้งแรกที่อุณหภูมิ 36 องศาเซลเซียส ได้ความบริสุทธิ์ 85 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นผลึกของโมโนปาล์มมิเทค ตกผลึกครั้งที่ 2 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสได้ความบริสุทธิ์ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งประกอบไปด้วยโมโนปาล์มมิเทคเป็นส่วนใหญ่มีโมโนสเตียเรทบ้างเล็กน้อย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ทั่วประเทศทั่วไป ประจำปี 2546 ในส่วนของนักศึกษาได้รับการสนับสนุนบางส่วนจากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และคณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในด้านอื่นๆ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Awang, R., Ahmad, S., Ibrahim, M.F.W. and Wan Yunus, W.M.Z. 2004. Synthesis of monoglycerides from dihydroxystearic acid: Effect of reaction parameters. *Malaysian Journal of Chemistry*, 6(1): 1013-1019.
- [2] Campbell Timperman, K., Choi, J.H. and Jimenez Flores, R. 1996. Mono- and diglycerides prepared by chemical glycerolysis from a butterfat fraction. *Journal of Food Science*. 61(1): 44-53.
- [3] Muniyappa, P.R., Brammer, S.C., and Nouredini, H. 1996. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology*, 56: 19-24.
- [4] Hui, Y.H. 1996. *Bailey's industrial oil and fat products, fifth Edition Volume 4 Edible Oil and Fat Products: Processing Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- [5] Arrowsmith, C.J. and Ross, J. 1945. US Patent 2,383,581, Aug 28, 1945.
- [6] Gooding, C.M. and Valteich, H.W. 1940. US Patent 2,197,340, April 16, 1940.
- [7] Yang, Y.C., Vall, S.R. and Ju, Y.H. 2003. A process for synthesizing high purity monoglycerides. *Journal of Chinese Institute Chemical Engineers*. 34(6): 617-623.
- [8] Yu, C.C., Lee, Y.S., Cheon, B.S. and Lee, S.H. 2003. Synthesis of glycerol monostearate with high purity. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 24(8): 1229-1231.
- [9] Bornscheuer, U.T. 1995. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. *Enzyme and Microbial Technology*. 17: 578-586.
- [10] Chelpattanandh, P., Rukprasoot, J., Bunyakan, C., Tongurai, C. 2005. Glycerolysis of crude glycerol derived from biodiesel process. *PSU-UNS International Conference on Engineering and Environment - ICEE-2005, Novi Sad, May 18-20, 2005*.
- [11] มอก. 336 2523. กลีเซอริน มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

แบบขอความเห็นคณะกรรมการวิชาการคณะวิศวกรรมศาสตร์

เรื่อง พิจารณานุมัติทุนผู้ช่วยสอนระดับปริญญาตรี ให้แก่นักศึกษาภาควิชาวิศวกรรมเคมี ประจำปีการศึกษา-
ศึกษาที่ 2/2548 เพิ่มเติม

เรียน ดร.จันทิมา ชั่งสิริพร

ความเป็นมา

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี เสนอรายชื่อนักศึกษาเพื่อขอรับทุนผู้ช่วยสอน ประจำปีการศึกษาที่ 2/2548
จำนวนทั้งสิ้น 10 คน ตามรายละเอียดที่แนบ และรองคณบดีฝ่ายวิชาการฯ ขอให้ภาควิชาฯ ระบุรายวิชาที่ช่วย
สอน ภาระงานปฏิบัติและจำนวนชั่วโมงต่อสัปดาห์ ให้คณะฯ พิจารณาต่อไป

เอกสารประกอบการพิจารณา รายชื่อนักศึกษาสมัครขอรับทุนผู้ช่วยสอน จำนวน 1 แผ่น

ประเด็นที่น่าเสนอ

พิจารณานุมัติทุนผู้ช่วยสอนระดับปริญญาตรี ให้แก่นักศึกษาภาควิชาวิศวกรรมเคมี จำนวน 10 คน
ประจำปีการศึกษาที่ 2/2548

ผลการพิจารณา

เห็นชอบ/ลายมือชื่อ	ไม่เห็นชอบ/ลายมือชื่อ	ความเห็นอื่น/เพิ่มเติม
		

โปรดส่งผลการพิจารณาคืนกิจการนักศึกษา ภายในวันที่ 10 ตุลาคม 2548 จักขอบคุณยิ่ง

กิจการนักศึกษา

6 ตุลาคม 2548

D: committee:academic48

รายชื่อนักศึกษาสมัครขอรับทุนผู้ช่วยสอน ประจำปีการศึกษาที่ 2/2548 เพิ่มเติม

ชื่อ-สกุล	รหัสนักศึกษาGPA.สะสม	รายวิชาและระดับชั้นที่ช่วยสอน	รายวิชาและระดับชั้นที่เกี่ยวข้อง	รายวิชาที่ช่วยสอน	ลักษณะงาน	จำนวน ชม. ต่อสัปดาห์
<u>ภาควิชาวิศวกรรมเคมี</u>						
1. นายกสิณ พรพิทักษ์ธรรม	4510016	3.12 230-322 (B+) 231-204 (B) 230-342 (B+)	231-321(A) 230-213(A) 231-323 (B)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
2. นางสาวกฤษติ สันติวงศ์สถิตย์	4510044	3.36 230-342(B+) 230-213 (B+) 231-204(B+)	230-322(A) 230-313(B+) 231-321(A)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
3. นายคำรณ หุ่นทองคำ	4510067	3.30 230-342(B) 230-212(B+) 230-202(B)	230-341(B)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
4. นางสาวเป็สวเทียน จริกานต์สุวรรณ	4510363	3.10 231-244(B+) 230-342 (A)	231-204(B+) 230-333 (B)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
5. นายนรเศรษฐ โพธิ์ทอง	4510500	3.63 230-462(A) 231-244(A) 230-313(A)	231-204(A) 231-321 (A) 230-342(A)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
6. นายสุทธิศักดิ์ ศรีสุวรรณ	4510620	2.95 231-204(A) 231-323(C+) 230-213(C+)	230-202(C+) 230-211(C)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
7. นางสาวสุนารี วุฒธรรม	4510622	3.50 230-333(B+) 230-323(A) 231-204(A)	230-213(A) 230-322(A) 231-204(A)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
8. นายอภินาจ จันทรสุข	4510699	3.59 230-202(A) 231-323(A) 231-321(A)	ไม่ระบุ	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
9. นายอภินท เมฆกาทอง	4510700	3.36 230-202(A) 230-342(B+) 231-204(A)	230-211(B+) 230-313(B) 230-213(B)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4
10. นางสาวอัสมา ทะอิมะ	4510728	3.30 230-202(B+) 231-204(A) 231-244(B+)	230-212(B) 231-204(A) 230-211(B)	230-342,231-244	คุมปฏิบัติการ ตรวจสอบการบ้าน ตรวจสอบ Quiz	4