

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट
จากกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटโดยใช้
แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนต
จากกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยใช้
แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A STUDY ON THE OPTIMUM REACTION CONDITIONS OF
GLYCEROL CARBONATE SYNTHESIS FROM REFINED GLYCEROL
AND DIMETHYL CARBONATE CATALYZED BY CaO



A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटจาก
กลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็น
ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย นางสาวพัชริดา ปงสัมฤทธิ์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.กุลนันท์ เกียรติกิตติพงษ์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์



.....ประธานกรรมการ

(ผศ.ดร.กุลนันท์ เกียรติกิตติพงษ์)

.....กรรมการ

(รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

.....กรรมการ

(อ.ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटจากกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
โดย	นางสาวพัชริดา ปุงสัมฤทธิ์
รหัสนักศึกษา	57010872
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2560
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.กุลนันท์ เกียรติกิตติพงษ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันจากสารตั้งต้นคือกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेट และใช้แคลเซียมออกไซด์เร่งการค้ำและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้มีผลพลอยได้ (By-product) เป็นเมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ 98.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งสูงกว่าเร่งการค้ำ และพบว่าพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงน้อยกว่าเร่งการค้ำ โดยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1.904 และ 4.008 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ งานวิจัยแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ตอน ตอนที่ 1 ศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेट การทดลองนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เร่งการค้ำที่สัดส่วนเชิงโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 75 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที พบว่าสัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेट คือ 1 : 5 ได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผัน (Conversion) 93.31 และเปอร์เซ็นต์ผลได้ (Yield) 22.86 ตอนที่ 2 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เร่งการค้ำและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट การทดลองนี้เลือกสัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมจากการทดลอง ตอนที่ 1 คือ 1 : 5 มาใช้ในการทดลอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผัน 96.53 และเปอร์เซ็นต์ผลได้ 51.71 ซึ่งดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เร่งการค้ำ ตอนที่ 3 ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เร่งการค้ำ และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันลดลงจาก 93.31 เป็น 90.71 (เร่งการค้ำ) และลดลงจาก 96.53 เป็น 94.92 (เปลือกหอยแครง) สำหรับเปอร์เซ็นต์ผลได้ลดลงจาก 22.86 เป็น 5.23 (เร่งการค้ำ) และลดลงจาก 51.71 เป็น 3.08 (เปลือกหอยแครง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title A Study on The Optimum Reaction Conditions of Glycerol Carbonate Synthesis from Refined Glycerol and Dimethyl Carbonate Catalyzed by CaO

By Miss Phatcharida Poongsamrit

Student ID. 57010872

Degree Bachelor of Engineering

Program Chemical Engineering

Academic Year 2017

Advisor Asst. Prof. Dr. Kunlanan Kiatkittipong

ABSTRACT

This research studied the suitable conditions of glycerol carbonate synthesis by transesterification of refined glycerol and dimethyl carbonate using commercial grade calcium oxide and calcium oxide from cockle shells as catalysts. The use of dimethyl carbonate as a carbonate source results in methanol as the by-product. The cockle shells derived catalysts have calcium oxide (98.9 wt.%) higher than the commercial grade. However, the surface area of commercial grade calcium oxide is higher than calcium oxide derived from cockle shells (4.008 and 1.904 m²/g, respectively). The research are divided into three parts. Part I: study on the suitable molar ratio of glycerol to dimethyl carbonate. Commercial grade calcium oxide was used as the catalyst. The reaction conditions were catalyst/glycerol molar ratio of 0.1, reaction temperature 75 °C and reaction time 90 min. The optimal molar ratio of glycerol to dimethyl carbonate was 1:5, the conversion of glycerol and yield of glycerol carbonate were 93.31% and 22.86%, respectively. Part II: comparison of catalysts between commercial grade calcium oxide and calcium oxide derived from cockle shells. The suitable molar ratio of the reactants (1:5) from the first part was adopted. The results indicated that the best catalyst was calcium oxide derived from cockle shells. The conversion of glycerol and yield of glycerol carbonate were 96.53% and 51.71%, respectively. Part III: reusability study of calcium oxide catalysts. The results showed that the catalytic activity of commercial grade calcium oxide and calcium oxide derived from cockle shells substantially decreased after reuse. The conversion of glycerol decreased from 93.31% to 90.71% (commercial grade) and 96.53% to 94.92% (cockle shells), and yield of glycerol carbonate decreased from 22.86% to 5.23% (commercial grade) and 51.71 to 3.08% (cockle shells).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จได้อย่างสมบูรณ์ด้วยความกรุณาจากคณาจารย์ และบุคคลหลายท่าน ในการให้ความช่วยเหลือเพื่อจัดทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.กุลนันท์ เกียรติกิตติพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาในการทำปริญญานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ความเอาใจใส่ และแนวคิดในการแก้ปัญหาเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องของ ปริญญานิพนธ์ อีกทั้งยังจัดหาอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ ตลอดจนให้ความรู้ ข้อคิดและประสบการณ์ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ อาจารย์ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์ และคณะกรรมการสอบปริญญานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะในการเขียนปริญญานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา และ รศ.ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ ที่ท่านได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือ และสารเคมี ตลอดจนให้คำแนะนำในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร.วรการ นียากร อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ในรายวิชาต่างๆ แก่ผู้วิจัย ทำให้ผู้วิจัยสามารถนำความรู้มาประยุกต์ปรับใช้กับงานวิจัย ตลอดจนแก้ปัญหาภายในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังสำหรับความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือ และการจัดการเอกสารต่างๆ

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ตลอดจนความรู้ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์

ขอขอบคุณเพื่อนร่วมอาจารย์ที่ปรึกษา ตลอดจนเพื่อนร่วมภาควิชาวิศวกรรมเคมีที่ได้ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจแก่ผู้วิจัยเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดาและครอบครัวที่ได้เปิดโอกาสให้ผู้วิจัยได้รับการศึกษาเล่าเรียน คอยสนับสนุนและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด ทำให้ปริญญานิพนธ์นี้เสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

พัชริดา ปงสัมฤทธิ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 กลีเซอรอล	4
2.2 ไตเมทิลคาร์บอเนต.....	5
2.3 แคลเซียมออกไซด์.....	6
2.4 กลีเซอรอลคาร์บอเนต.....	7
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส.....	8
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	11
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง	11
3.1.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	11
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	11
3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	11
3.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์.....	12
3.3 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต.....	12
3.3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	12
3.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	12
3.3.3 การทดลอง.....	13

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.3.1	ศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอล บริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอเนต.....	13
3.3.3.2	การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์ กลีเซอรอลคาร์บอเนต.....	14
3.3.3.3	ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง.....	14
3.4	การวิเคราะห์ตัวอย่างผลิตภัณฑ์หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	15
3.5	การสร้างกราฟมาตรฐาน	15
บทที่ 4	ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	16
4.1	ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์	16
4.2	ผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์ กลีเซอรอลคาร์บอเนต	16
4.2.1	ผลการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และไดเมทิลคาร์บอเนต.....	16
4.2.2	ผลการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต.....	21
4.2.3	ผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง	23
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	26
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	26
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	27
	เอกสารอ้างอิง	28
	ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	31
	ภาคผนวก ข ผลการทดลองและการคำนวณ	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติของกลีเซอรอลบริสุทธิ์	5
ตารางที่ 2.2 สมบัติของไตรเมทิลคาร์บอเนต	6
ตารางที่ 2.3 สมบัติของกลีเซอรอลคาร์บอเนต	7
ตารางที่ 3.1 สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไตรเมทิลคาร์บอเนตที่ใช้ในการทดลอง	14
ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารประกอบต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่วิเคราะห์ด้วย XRF..	16
ตารางที่ 4.2 รีเทนชันไทม์ของสารต่างๆ ภายในสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยา	17
ตารางที่ ก.1 ปริมาตรสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร	32
ตารางที่ ก.2 ปริมาตรของสารที่ต้องใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ	34
ตารางที่ ข.1 ผลการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสม	40
ตารางที่ ข.2 ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์ จากเปลือกหอยแครง	40
ตารางที่ ข.3 ผลการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง	41

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของโดเมทิลคาร์บอนเนต.....	5
รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต.....	7
รูปที่ 4.1 โครมาโตกราฟของสารตัวอย่างจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	17
รูปที่ 4.2 เเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลที่มีการใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่าง กลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อโดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน	18
รูปที่ 4.3 เเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตที่มีการใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่าง กลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อโดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน	19
รูปที่ 4.4 เเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง.....	22
รูปที่ 4.5 เเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง.....	22
รูปที่ 4.6 เเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง.....	25
รูปที่ 4.7 เเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง.....	25
รูปที่ ก.1 การเตรียมสารมาตรฐาน	33
รูปที่ ก.2 การเตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	34
รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐานกลีเซอรอล	35
รูปที่ ก.4 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต.....	35

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เมื่อปี 2550 ประเทศไทยได้เริ่มต้นผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์เพื่อนำมาผสมในน้ำมันดีเซลในอัตราส่วน 2 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนประเภทดีเซลจากธรรมชาติ ปัจจุบันพบว่าความต้องการใช้ไบโอดีเซลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากการที่รัฐบาลกำหนดปรับเพิ่มสัดส่วนผสมไบโอดีเซลในน้ำมันดีเซลเป็น 7 เปอร์เซ็นต์ ในปี 2560 และเพิ่มเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ ในปี 2561 ซึ่งส่งผลให้อุตสาหกรรมไบโอดีเซลของประเทศไทยมีแนวโน้มเติบโตอย่างต่อเนื่องตามความต้องการใช้ไบโอดีเซลที่มากขึ้น [1]

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลของประเทศไทยในเชิงพาณิชย์ใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไขมันหรือน้ำมัน (Tri-glyceride) กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเบส จะได้กลีเซอรอลดิบเป็นผลพลอยได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ [2] จากความต้องการใช้ไบโอดีเซลของประเทศไทยที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้มีปริมาณของกลีเซอรอลดิบเพิ่มมากขึ้น

ดังนั้นการนำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลไปประยุกต์ใช้จึงได้รับความสนใจ เช่น การใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ได้จากกระบวนการกลั่นกลีเซอรอลดิบให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นในอุตสาหกรรมอาหาร ยา เครื่องสำอาง และสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเคมี [3]

กลีเซอรอลถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเคมีเพื่อผลิตเป็นสารเคมีอื่นๆ เช่น แอโครลีน (Acrolein) โพรพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) อีพิคลอโรไฮดริน (Epichlorohydrin) ไฮโดรเจน และกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate) เป็นต้น [4] โดยเฉพาะอย่างยิ่งการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมพบว่าให้ความคุ้มค่าที่สูงมาก เนื่องจากถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม เพราะเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่ำ และสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ ทำให้เมื่อจำหน่ายจึงมีราคาสูง โดยในการสังเคราะห์นั้นเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนต ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (Heterogeneous basic catalyst) เช่น แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นต้น เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสมีราคาถูก สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ด้วยการกรอง และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ [5]

อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ผ่านมามีข้อจำกัด คือ ถ้าหากใช้สัดส่วนเชิงโมลของไดเมทิลคาร์บอนेटต่อกลีเซอรอลมากเกินไปก็ไม่สามารถเพิ่มอัตราการเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेट และพบว่าถ้าหากอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองสูงกว่า 85 องศาเซลเซียส จะทำให้อัตราการเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेटลดลง เพราะไดเมทิลคาร์บอนेटเกิดการระเหย เนื่องจากจุดเดือดของไดเมทิลคาร์บอนेटเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส [6]

นอกจากนี้ แคลเซียมออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุทางธรรมชาติที่มีส่วนประกอบหลักเป็นแคลเซียมคาร์บอนेट เช่น ปะการัง เปลือกไข่ และเปลือกหอย เป็นต้น มีงานวิจัยค้นพบว่าเปลือกหอยประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอนेट 95 ถึง 99 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [7] และประกอบด้วยแคลเซียมออกไซด์มากกว่าหรือเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [8]

เนื่องจากข้อจำกัดของงานวิจัยที่ผ่านมา ดังนั้นงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट โดยศึกษาสัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมของสารตั้งต้นระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेट และเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट นอกจากนี้ยังพิจารณาการนำกลับมาใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการทดลองกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेट ควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 75 องศาเซลเซียส

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อหาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट

1.2.2 เพื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट

1.2.3 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการใช้สัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่แตกต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า

1.3.2 ศึกษากลีเซอรอลคาร์บอนेटที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง

1.3.3 ศึกษากลีเซอรอลคาร์บอนेटจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4.2 เพื่อเป็นการลดปริมาณกลีเซอรอลที่จะเพิ่มมากขึ้นในอนาคตตามแนวโน้มอุตสาหกรรมไบโอดีเซลของไทยที่มีการเติบโตต่อเนื่อง



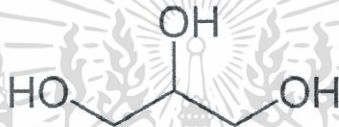
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

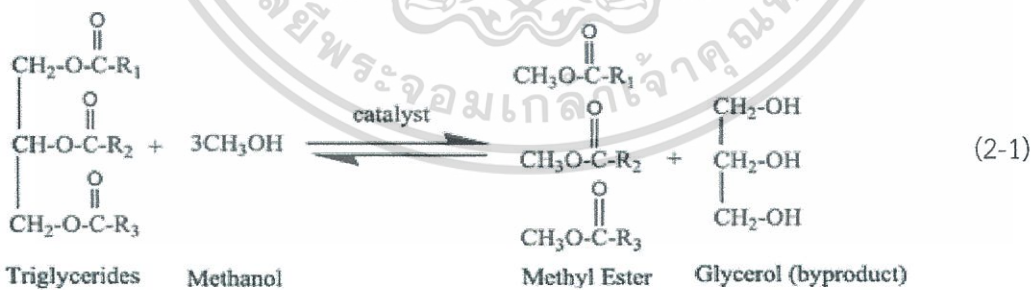
2.1 กลีเซอรอล

กลีเซอรอล หรือกลีเซอริน ชื่อตามระบบ IUPAC ว่า 1,2,3-propanetriol สูตรโมเลกุล $C_3H_5(OH)_3$ โครงสร้างโมเลกุลเป็นพอลิออล ลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส มีความหนืด เฉพาะตัวคล้ายน้ำมัน ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีรสหวาน ภายในโมเลกุลของกลีเซอรอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) 3 หมู่ จึงทำให้ละลายในน้ำและเอทานอลได้ดี สูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.1 [9]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล [9]

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน มีไขมันหรือน้ำมัน และแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลดิบเป็นผลพลอยได้ [2] ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแสดงในสมการที่ 2-1 [9]



กลีเซอรอลดิบที่แยกได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้น โดยทั่วไปเป็นของเหลวหนืด สีน้ำตาลดำมีความบริสุทธิ์อยู่ระหว่าง 70 ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งองค์ประกอบที่เจือปนอยู่ในกลีเซอรอลดิบ ได้แก่ ไตรกลีเซอไรด์คงเหลือ เมทานอลคงเหลือ ไบโอดีเซล สบู่ และอื่นๆ กลีเซอรอลดิบเมื่อนำไปแยกสารอินทรีย์และสิ่งเจือปนออก และนำไปกลั่นแบบสุญญากาศจะได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

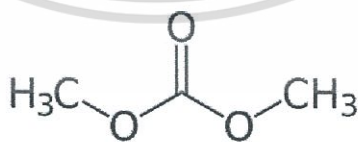
มากยิ่งขึ้น ซึ่งกลีเซอรอลบริสุทธิ์มีสมบัติตามที่แสดงในตารางที่ 2.1 กลีเซอรอลบริสุทธิ์ถูกนำไปใช้กับอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมอาหารใช้เป็นสารให้ความชุ่มชื้น ให้ความหวาน และช่วยถนอมอาหาร อุตสาหกรรมเครื่องสำอางและผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดและดูแลร่างกายใช้เป็นสารหล่อลื่นตัวทำละลาย ให้ความชุ่มชื้น อุตสาหกรรมยาใช้เป็นสารหล่อลื่น และใช้เป็นส่วนผสมของยาที่เป็นน้ำเชื่อม เป็นต้น [9]

ตารางที่ 2.1 สมบัติของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ [9]

สมบัติ	ค่าคงที่
มวลโมเลกุล	92.09 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	1.26 กรัมต่อมิลลิลิตร (ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส)
จุดเดือด	290 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	18.17 องศาเซลเซียส
จุดวาบไฟ	160 องศาเซลเซียส (ถ้วยปิด)
	177 องศาเซลเซียส (ถ้วยเปิด)

2.2 ไดมethylคาร์บอเนต

ไดเมทิลคาร์บอเนต เป็นสารประกอบอินทรีย์ สูตรโมเลกุล $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$ ลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส ไวไฟ ไม่มีสี กลิ่นคล้ายเมทานอล มีความเป็นพิษต่ำ และถูกจัดเป็นสารเคมีสีเขียว (Green reagent) เนื่องจากเป็นตัวทำละลายที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Green solvent) และมีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพสูง สูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.2 ไดมethylคาร์บอเนตเมื่อมีการสูดดมหรือสัมผัส ไม่ก่อให้เกิดอาการระคายเคือง จึงสามารถใช้งานได้อย่างปลอดภัย ซึ่งไดเมทิลคาร์บอเนตมีสมบัติตามที่แสดงในตารางที่ 2.2 [10].



รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของไดเมทิลคาร์บอเนต [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 สมบัติของไดเมทิลคาร์บอเนต [10]

สมบัติ	ค่าคงที่
มวลโมเลกุล	90.08 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	1.07 กรัมต่อมิลลิลิตร
จุดเดือด	90 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	4.6 องศาเซลเซียส
จุดวาบไฟ	21.7 องศาเซลเซียส (ถ้วยเปิด)

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต มี 3 วิธี ดังต่อไปนี้ [11]

2.2.1 สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างฟอสจีน (Phosgene) และเมทานอล ได้กรดไฮโดรคลอริกเป็นผลพลอยได้ วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตที่ใช้ในอดีต ในปัจจุบันไม่เป็นที่นิยมเพราะความเป็นอันตรายและความเป็นพิษสูงของฟอสจีน ปฏิกิริยาแสดงตามสมการที่ 2-2



2.2.2 สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างโพรพิลีนคาร์บอเนต (Propylene carbonate) และเมทานอล ได้โพรพิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้ วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตเชิงพาณิชย์ที่ใช้ในปัจจุบัน ปฏิกิริยาแสดงตามสมการที่ 2-3



2.2.3 สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมทานอลและออกซิเจน วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตเชิงพาณิชย์ที่ใช้ในปัจจุบัน ปฏิกิริยาแสดงตามสมการที่ 2-4



ไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นสารเคมีที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม เช่น เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมสีและการเคลือบ เป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ในการสังเคราะห์โพลีคาร์บอเนต เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซิน และเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เป็นต้น [10]

2.3 แคลเซียมออกไซด์

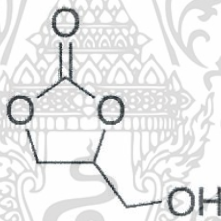
แคลเซียมออกไซด์ ลักษณะเป็นผงสีขาว ในอุตสาหกรรมสามารถผลิตได้จากการเผาหินปูน (Lime stone) ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุทางธรรมชาติ เช่น ปะการัง เปลือกไข่ และเปลือกหอย เป็นต้น เพราะภายใน

โครงสร้างมีชั้นผิวกึ่งเคลือบ (Prismatic layer) ที่ประกอบด้วยสารประกอบเคลือบ ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของแคลไซต์ของแคลเซียมคาร์บอเนต [7]

แคลเซียมออกไซด์นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล และกลีเซอรอลคาร์บอเนต นอกจากนี้สามารถใช้ในอุตสาหกรรมเหล็กเพื่อเป็นตัวดึงสารเจือปนต่างๆ ในกระบวนการผลิตเหล็ก และเป็นสารสำหรับการตกตะกอนของการบำบัดน้ำเสีย [12]

2.4 กลีเซอรอลคาร์บอเนต

กลีเซอรอลคาร์บอเนตหรือสามารถเรียกอีกชื่อว่า 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one สูตรโมเลกุล $C_4H_6O_4$ ลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และสามารถละลายในน้ำได้ สูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.3 กลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นสารเคมีที่นำมาใช้อย่างหลากหลายในอุตสาหกรรม เพราะเป็นสารเคมีที่มีเอกลักษณ์เฉพาะตัว เช่น มีความเป็นพิษต่ำ ความสามารถในการติดไฟต่ำ และสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ เป็นต้น ซึ่งกลีเซอรอลคาร์บอเนตมีสมบัติตามที่แสดงในตารางที่ 2.3 [13]



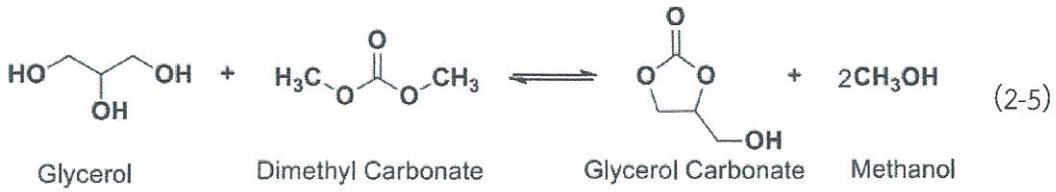
รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอลคาร์บอเนต [13]

ตารางที่ 2.3 สมบัติของกลีเซอรอลคาร์บอเนต [13]

สมบัติ	ค่าคงที่
มวลโมเลกุล	118 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	1.4 กรัมต่อมิลลิลิตร (ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส)
จุดเดือด	110 - 115 องศาเซลเซียส (0.1 มิลลิเมตรปรอท)
จุดวาบไฟ	>190 องศาเซลเซียส

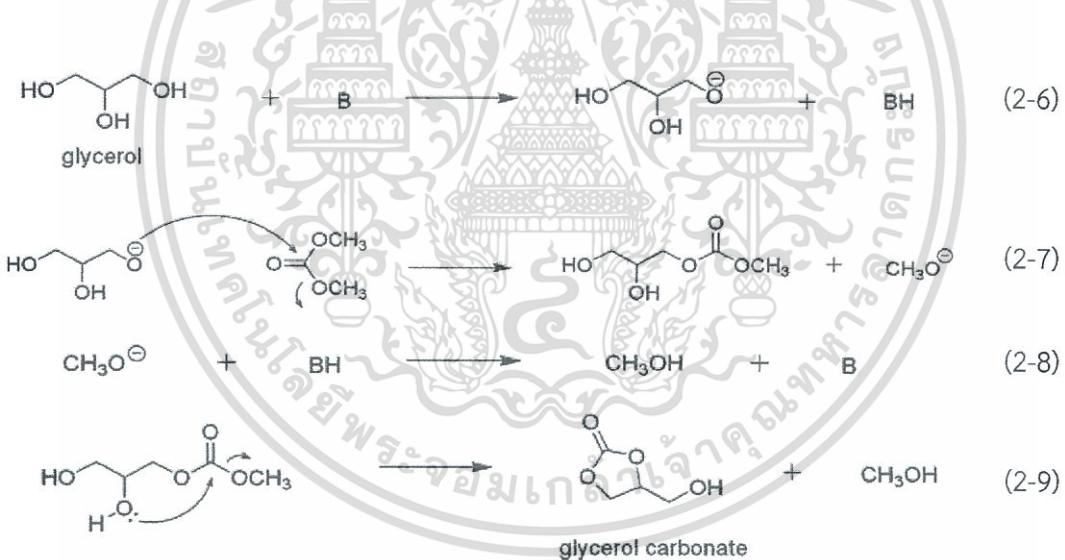
กระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเพราะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย ผลิตภัณฑ์ที่ได้หรือกลีเซอรอลคาร์บอเนตสามารถนำไปแยกสิ่งเจือปนและทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไป จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ได้เมทานอลเป็นผลพลอยได้ ปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 2-5 [5]



กลีเซอรอลคาร์บอเนตถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นสารเคมีแทนเอทิลีนคาร์บอเนต (Ethylene carbonate) และโพรพิลีนคาร์บอเนต ใช้เป็นสารมัธยันตร์สำหรับสังเคราะห์โกลิซิดอล (Glycidol) ใช้ในการสังเคราะห์โพลีเมอร์ เช่น โพลีเอสเตอร์ (Polyester) โพลีคาร์บอเนต (Polycarbonate) และโพลียูรีเทน (Polyurethane) เป็นต้น ใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับแบตเตอรี่อิเล็กโทรไลต์ ใช้เป็นตัวทำละลายที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง และใช้เป็นวัตถุดิบในงานสี การเคลือบ และสารหล่อลื่น [14]

2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [5]



สมการที่ 2-6 เป็นปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอล และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (B) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่แข็งแรงจะรับโปรตอน 1 ตัว จากหนึ่งในสองของหมู่ไฮดรอกซิลหลัก (Primary hydroxyl group) ของกลีเซอรอล ส่งผลให้เกิดเป็นกลีเซอออกไซด์แอนไอออน (Glyceroxide anion) และกรดคอนจูเกต (BH)

สมการที่ 2-7 กลีเซอออกไซด์แอนไอออนจำยอิเล็กตรอนให้คาร์บอนที่หมู่คาร์บอนิลของโมเลกุล ไดเมทิลคาร์บอเนต ส่งผลให้เกิดเป็นสารมัธยันตร์เมทิลกลีเซอริลคาร์บอเนต (Methyl glyceryl carbonate intermediate) และแอนไอออนเมทอกไซด์ (Methoxide anion)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ 2-8 แอนไอออนเมทอกไซด์จากสมการที่ 2-7 ทำปฏิกิริยากับกรดคอนจูเกตที่ได้จากสมการที่ 2-6 ส่งผลให้เกิดเป็นเมทานอล และเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสขึ้นมาใหม่

สมการที่ 2-9 สารมัธยันตร์เมทิลกลีเซอรอลคาร์บอเนตเกิดปฏิกิริยาปิดเป็นวงแหวน (Cyclization- reaction) สาเหตุจากออกซิเจนที่มีประจุลบ (Nucleophilic) ที่หมู่ไฮดรอกซิลหมู่ที่ 2 (Secondary- hydroxyl group) เคลื่อนที่ไปหาคาร์บอนที่หมู่คาร์บอนิล ส่งผลให้เกิดเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนตและเมทานอล

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Rokicki และคณะ [15] สังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไปเป็นสารตั้งต้นด้วยสัดส่วนเชิงโมล 1:3 มีโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสัดส่วนเชิงโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.03 ทำปฏิกิริยาภายใต้การรีฟลักซ์ที่ช่วงอุณหภูมิ 73 ถึง 75 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่ได้ไปแยกไดเมทิลคาร์บอเนตและเมทานอลด้วยการกลั่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การลดความดันที่ 0.5 มิลลิเมตรปรอทและนำไปกรองผ่านเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation-exchanging resin: Amberlit IR 120) เพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 97 เปอร์เซ็นต์ แต่งานวิจัยนี้พบว่ามีข้อด้อยที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารประกอบโลหะหมู่ที่ 1 (Alkali metal) และไอออนไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะพบปัญหาเมื่อทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายผสมอยู่ในผลิตภัณฑ์ เพราะไม่สามารถนำน้ำมาล้างเหมือนกรณีผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ เนื่องจากกลีเซอรอลคาร์บอเนตสามารถละลายในน้ำได้ ทำให้การแยกสารเกิดได้ยากขึ้น จึงเป็นข้อจำกัดหากนำมาผลิตในระดับอุตสาหกรรม จึงต้องมีการทดลองเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่เหมาะสมแทน

Ochoa-Gómez และคณะ [5] ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วงปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:5 สารผสมถูกนำไปปั่นและให้ความร้อน เมื่อให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสัดส่วนเชิงโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.1 เพื่อเริ่มการทำปฏิกิริยา หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไป 90 นาที ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออก นำของเหลวผสมที่กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปทำการระเหยแยกไดเมทิลคาร์บอเนตและเมทานอล จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalyst) ทุกชนิดที่ใช้ทำการทดลอง ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (p-Toluenesulfonic acid) Amberlyst 131 Wet และ Amberlyst 39 Wet ให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลต่ำกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

34 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเตต่ำกว่า 7 เปอร์เซ็นต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอนเนต แมกนีเซียมออกไซด์ Amberlyst A26OH และ Amberjet 4400 OH พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน โดยให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 94.1 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 91.1 เปอร์เซ็นต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส (Homogeneous basic catalyst) ได้แก่ โพแทสเซียมคาร์บอนเนต โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตใกล้เคียงและเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดลองพบว่าแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตระดับอุตสาหกรรม เพราะราคาถูก สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ และแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายด้วยวิธีการกรอง

วรารัตน์ เลิศสนเมธากุล [16] ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้สารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะในการทดลองเหมือน Rokicki และคณะ แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นจากกลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการแยกสารอินทรีย์ออกด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เจือจางกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์แทน พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 80.26 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 77 เปอร์เซ็นต์

วุฒิชัย รสชาติ [6] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากวัสดุธรรมชาติ (เปลือกหอยแครง เปลือกหอยเชอรี่ และเปลือกไข่) ที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตและเปรียบเทียบกับแคลเซียมออกไซด์เกรดวิเคราะห์ โดยกระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ สามารถทำได้โดยนำเปลือกหอยแครง เปลือกหอยเชอรี่ และเปลือกไข่ ไปผ่านกระบวนการบด ร่อน และเผาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส กระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนต ในการทดลองใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อโมเลกุลคาร์บอนเนตเป็น 1:4 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไป 90 นาที ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกล้างด้วยเมทานอล หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแครงดีที่สุดโดยให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 92.1 เปอร์เซ็นต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดวิเคราะห์ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเท่ากับ 78.1 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลัก คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง และการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. เปลือกหอยแครง
2. น้ำกลั่น
3. ซิลิกาเจล

3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ถาดสแตนเลส
2. แท่นอัดไฮดรอลิก
3. เครื่องบดแบบบอล (Ball mill)
4. ตะแกรงร่อน (Sieve) และเครื่องเขย่าตะแกรง (Sieve shaker)
5. ถ้วยเผา (Crucible)
6. เตาเผา
7. ขวดเก็บสารตัวอย่าง
8. เดซิเคเตอร์

3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. นำเปลือกหอยแครงมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นจนสะอาด จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส
2. นำเปลือกหอยแครงที่แห้งมาบดด้วยแท่นอัดไฮดรอลิก และนำไปบดต่อด้วยเครื่องบดแบบบอลเพื่อให้มีความละเอียดมากยิ่งขึ้น จากนั้นกรองผ่านตะแกรงร่อนที่มีขนาด 100 ไมโครเมตร ด้วยการใช้เครื่องเขย่าตะแกรงเพื่อทำการคัดแยกขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นำเปลือกหอยบดไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนให้เป็นแคลเซียมออกไซด์ จากนั้นนำไปเก็บในเดซิเคเตอร์ที่ภายในบรรจุซิลิกาเจลเพื่อป้องกันความชื้น

3.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ทั้งเกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง ด้วยอุปกรณ์ต่างๆ ดังนี้

1. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis: BET) เพื่อตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมออกไซด์
2. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometers: XRF) เพื่อหาองค์ประกอบ และปริมาณสารต่างๆ ในแคลเซียมออกไซด์

3.3 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต

การทดลองนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ การศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอเนตในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต การศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต และศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง

3.3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Glycerol: $C_3H_5(OH)_3$) ความบริสุทธิ์ 99.91 เปอร์เซ็นต์
2. ไดเมทิลคาร์บอเนต ความบริสุทธิ์ 99.85 เปอร์เซ็นต์
3. เมทานอล ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์
4. แคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง
5. ซิลิกาเจล
6. น้ำมันพืช สำหรับเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนไปยังขวดก้นกลม

3.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดก้นกลม 3 คอ (3-neck bottom flask) ขนาด 100 มิลลิลิตร
2. เครื่องควบแน่น
3. เทอร์โมมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องให้ความร้อนและกวนผสม
5. แท่งแม่เหล็กกวนสาร
6. สายยางซิลิโคน
7. จุกปิดเครื่องแก้ว (Glass stopper)
8. บีกเกอร์ ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
9. กระจกบอทวง ขนาด 10 และ 100 มิลลิลิตร
10. ปีเปต ขนาด 1 และ 5 มิลลิลิตร
11. กระจกบอทดัดยา ขนาด 3 มิลลิลิตร
12. กรวยกรอง (Funnel)
13. กระดาษกรอง (Whatman, Grade 1, 11 μm)
14. หัวกรอง 0.45 ไมโครเมตร
15. ขวดเก็บสารตัวอย่าง
16. ชุดขาตั้งและแคลมป์จับ (Stand and clamp)
17. ภาชนะโลหะใส่น้ำมันพืช
18. เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง
19. ตู้อบ
20. เดซิเคเตอร์

3.3.3 การทดลอง

3.3.3.1 ศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอเนต

การทดลองนี้เป็นการศึกษาหาสัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่ให้ผลผลิตเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่ดีที่สุด สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่ศึกษา 1:1 1:3 และ 1:5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น กำหนดสัดส่วนเชิงโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอล เท่ากับ 0.1

ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าตามสัดส่วนเชิงโมลที่กำหนดในตารางที่ 3.1 ใส่ลงในขวดก้นกลม 3 คอ

2. ติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนेट โดยใช้เครื่องให้ความร้อนและกวนผสม เทอร์โมมิเตอร์ เครื่องควบแน่น และแท่งแม่เหล็กกวนสาร โดยนำขวดก้นกลม 3 คอ วางในภาชนะโลหะที่เติมน้ำมันพืชไว้สำหรับเป็นตัวกลางในการให้ความร้อนเพื่อทำปฏิกิริยา

3. ทำการให้ความร้อนและกวนผสมสาร เพื่อให้ได้อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

4. เมื่ออุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เติมไดเมทิลคาร์บอนेटเพื่อเริ่มต้นทำปฏิกิริยาและจับเวลา 90 นาทีในการทำปฏิกิริยา

5. ทำการเก็บตัวอย่างทุก 30 นาที โดยการเก็บตัวอย่างนั้นต้องมีการกรองผ่านหัวกรอง (กรณีไม่ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ) หรือกระดาษกรอง (กรณีนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ) ก่อนทุกครั้ง เนื่องจากมีตัวเร่งปฏิกิริยาติดมากับตัวอย่างผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่ใช้ในการทดลอง

สัดส่วนเชิงโมล กลีเซอรอล : ไดเมทิล คาร์บอนेट	กลีเซอรอล (มิลลิลิตร)	ไดเมทิลคาร์บอนेट (มิลลิลิตร)	แคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้า (กรัม)
1 : 1 (0.50 : 0.50)	37.15	42.85	2.85
1 : 3 (0.25 : 0.75)	17.94	62.96	1.38
1 : 5 (0.17 : 0.83)	11.82	68.18	0.91

3.3.3.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट

การทดลองนี้เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट โดยขั้นตอนการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.3.3.1 แต่เปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงแทน การทดลองนี้เลือกใช้สัดส่วนเชิงโมลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.3.1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงก่อนนำมาใช้ต้องผ่านการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

3.3.3.3 ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง

การทดลองนี้เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วกลับมาใช้ซ้ำโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่กรองแยกได้จากการเก็บตัวอย่างและที่เหลืออยู่ภายในขวดก้นกลม 3 คอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยามาทำการล้างด้วยเมทานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร จำนวน 5 ครั้ง หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ โดยขั้นตอนการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.3.3.1 กำหนดอัตราการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง

3.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างผลิตภัณฑ์หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง 3.3.3.1, 3.3.3.2 และ 3.3.3.3 นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่คงเหลือ และตรวจสอบปริมาณการเกิดของผลิตภัณฑ์ จากนั้นนำไปคำนวณเปอร์เซ็นต์การแปลงผันและเปอร์เซ็นต์ผลได้

3.5 การสร้างกราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐานมีเพื่อใช้เปรียบเทียบหาปริมาณสารที่ได้ระหว่างสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง เนื่องจากผลที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเป็นพื้นที่ใต้กราฟของสารแต่ละชนิด ซึ่งไม่สามารถบอกปริมาณของสารตั้งต้นที่คงเหลือและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ จึงต้องมีการสร้างกราฟมาตรฐานที่มีความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นเพื่อใช้สำหรับหาปริมาณของสารตั้งต้นที่คงเหลือและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยกราฟมาตรฐานที่สร้างขึ้นนั้นต้องมีความเข้มข้นครอบคลุมสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์เพื่อให้สามารถนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาเปรียบเทียบและหาความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดได้ โดยกราฟมาตรฐานที่สร้างนั้นมีสารมาตรฐานจำนวน 5 ความเข้มข้น ได้แก่ 10, 20, 40, 80 และ 160 กรัมต่อลิตร ซึ่งกระบวนการเตรียมสารมาตรฐานแสดงในภาคผนวก ก.

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองมี 2 ชนิด คือ แคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของพบว่าแคลเซียมออกไซด์ทั้ง 2 ชนิด เป็นผงของแข็งสีขาวที่มีความละเอียด มีน้ำหนักเบา ซึ่งง่ายต่อการฟุ้งกระจาย และพบว่าแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้ามีพื้นที่ผิวมากกว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง โดยมีพื้นที่ผิว 4.008 และ 1.904 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงมีสารประกอบต่างๆ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.1 โดยพบปริมาณแคลเซียมออกไซด์ในเปลือกหอยแครงที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มากกว่าในเกรดการค้า

ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารประกอบต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่วิเคราะห์โดย XRF

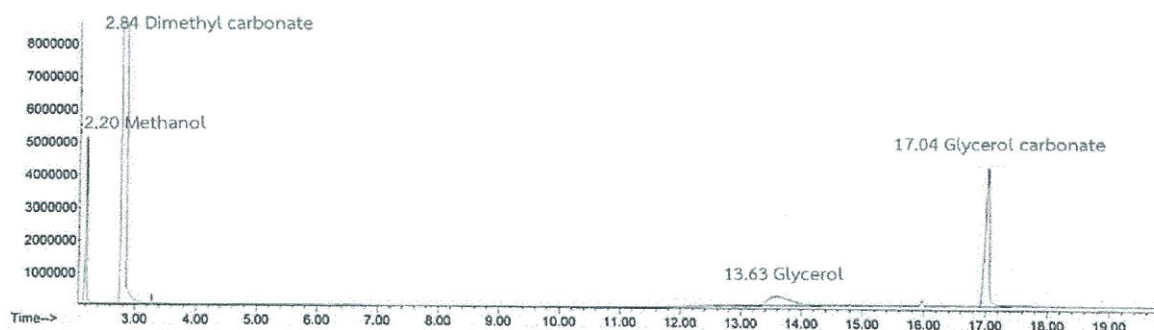
แคลเซียมออกไซด์	สารประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)						
	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	SO ₃	Al ₂ O ₃
เกรดการค้า	93.500	4.700	0.708	0.236	0.169	0.346	0.202
สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง	98.900	0.242	0.289	0.190	0.137	-	-

4.2 ผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต

4.2.1 ผลการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอเนต

รูปที่ 4.1 แสดงผลโครมาโตกราฟของสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยในรูปปรากฏพีก (Peak) ของสารจำนวน 4 พีกที่มีค่ารีเทนชันไทม์ของสารต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 โครมาโตกราฟของสารตัวอย่างจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ตารางที่ 4.2 รีเทนชันไทม์ของสารต่างๆ ภายในสารตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยา

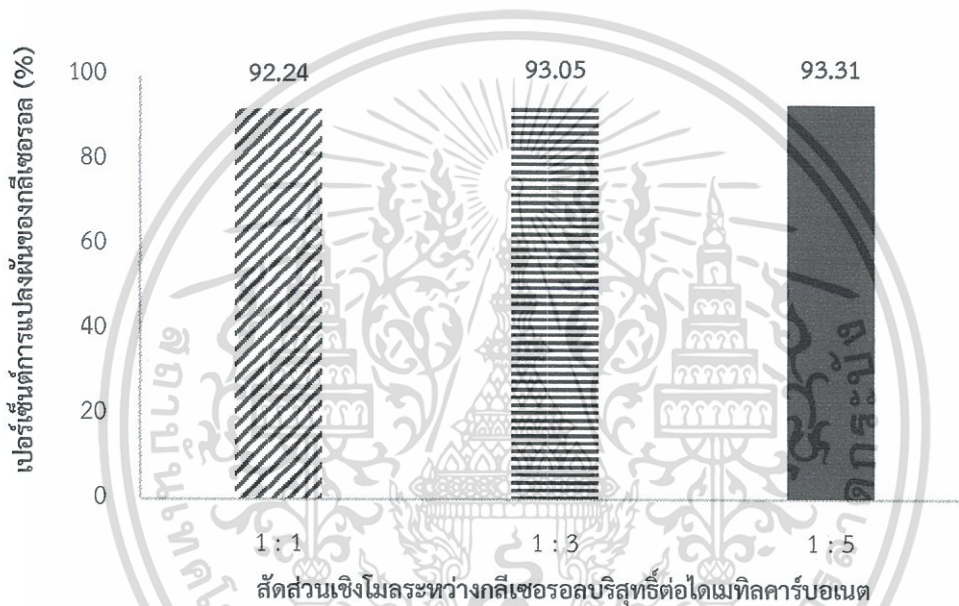
พิกของสาร	รีเทนชันไทม์ (นาที)
เมทานอล	2.20
ไดเมทิลคาร์บอเนต	2.84
กลีเซอรอล	13.63
กลีเซอรอลคาร์บอเนต	17.04

จากรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่ามีพิกของกลีเซอรอลคาร์บอเนตและเมทานอล ซึ่งสารทั้งสองเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต ซึ่งปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 4-1



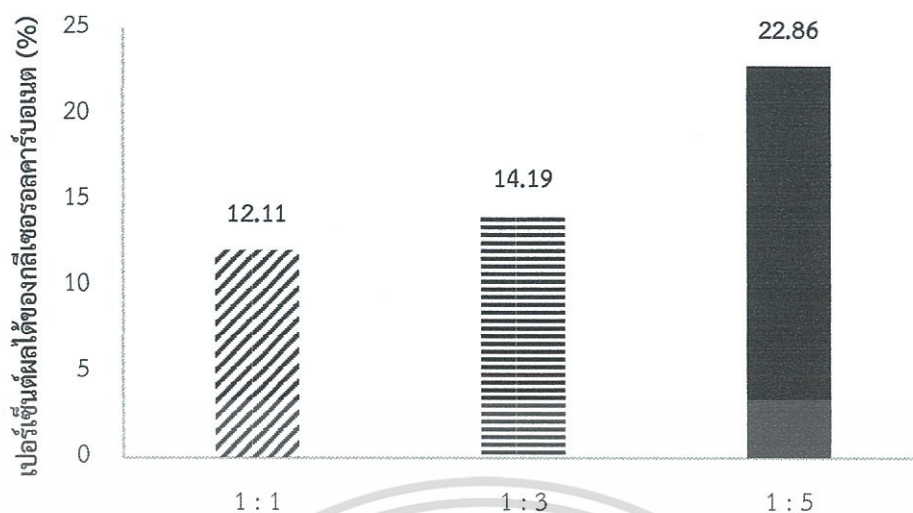
จากการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอเนตในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต พบว่าเมื่อสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตเพิ่มมากขึ้น เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลก็จะเพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.2 เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) ดังแสดงในแสดงสมการที่ 4-1 เมื่อกลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับไดเมทิลคาร์บอเนตที่มากเกินไปจะส่งผลให้ปฏิกิริยาไปทางผลิตภัณฑ์มากขึ้น กลีเซอรอลที่เป็นสารตั้งต้นจึงมีปริมาณลดลง ซึ่งทำให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น จากรูปเมื่อเปรียบเทียบสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่ 1:3 และ 1:5 พบว่าสัดส่วนเชิงโมลระหว่าง กลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนต 1:5 มีเปอร์เซ็นต์การ

แปลงผืนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจากที่สัดส่วน 1:3 ประมาณ 0.26 เปอร์เซ็นต์ โดยให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผืนของกลีเซอรอล 93.31 และ 93.05 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และเมื่อทำการหาเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेटพบว่าสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेट 1:5 มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेटเพิ่มขึ้นจากที่สัดส่วน 1:3 ประมาณ 8.67 เปอร์เซ็นต์ โดยให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 22.86 และ 14.19 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จึงสามารถสรุปได้ว่าควรเลือกสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่ 1:5 เนื่องจากให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेटมากกว่าที่สัดส่วนอื่น



รูปที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การแปลงผืนของกลีเซอรอลที่มีการใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

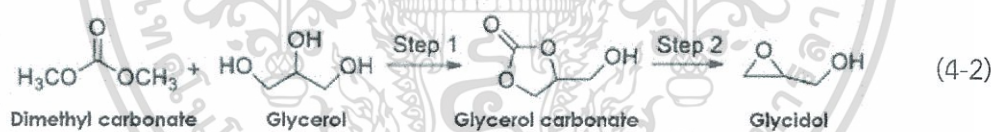


อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลคาร์บอนเนตต่อไดเมทิลคาร์บอนเนต

รูปที่ 4.3 เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตที่มีการใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลคาร์บอนเนตต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน

จากผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลสูง แต่ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตน้อย อาจมีสาเหตุจาก

1. เกิดกระบวนการสังเคราะห์ไกลซิดอล โดยตรงจากกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอนเนต



กระบวนการสังเคราะห์ไกลซิดอลโดยปกตินั้นเกิด 2 ขั้นตอน คือกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอนเนตทำปฏิกิริยากันได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลคาร์บอนเนต และจากกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเกิดเป็นไกลซิดอล ดังแสดงในสมการ 4-2 แต่ในปัจจุบันมีกระบวนการใหม่ที่มีชื่อว่า One-pot ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์ไกลซิดอลโดยตรงจากกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอนเนต ดังแสดงในสมการ 4-3 [17] โดยมีงานวิจัยที่ใช้กระบวนการ One-pot ในการสังเคราะห์ไกลซิดอล ดังนี้

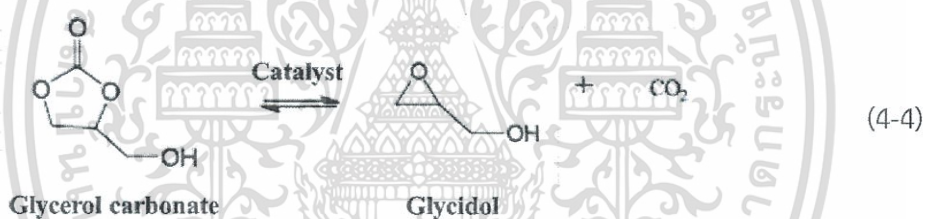
Bai และคณะ ทำการสังเคราะห์ไกลซิดอลโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็น 1:2 ใช้โซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

90 นาที พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 94.7 เปอร์เซ็นต์ และได้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของไกลซิดอลและกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Selectivity) เป็น 80.7 และ 19.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และได้ทำการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลระหว่างไดเมทิลคาร์บอเนตต่อกลีเซอรอล ที่ภาวะการทดลองเหมือนข้างต้นที่กล่าวไป พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของไกลซิดอลลดลง [17]

Algoufi และคณะ ทำการสังเคราะห์ไกลซิดอลโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:2 ใช้ 30%KF/sepiolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 99 เปอร์เซ็นต์ เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของไกลซิดอล 82.3 เปอร์เซ็นต์ และได้ทำการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลระหว่างไดเมทิลคาร์บอเนตต่อกลีเซอรอล ที่ภาวะการทดลองเหมือนข้างต้นที่กล่าวไป พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอเนตเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของไกลซิดอลลดลง [18]

2. กลีเซอรอลคาร์บอเนตเกิดปฏิกิริยาสลายตัว (Decomposition) เป็นไกลซิดอล



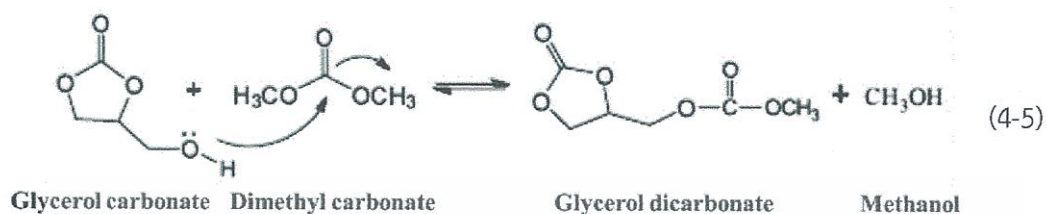
ในงานวิจัยของ Hou และคณะ และ Liu และคณะ พบว่ากลีเซอรอลคาร์บอเนตสามารถเกิดปฏิกิริยาสลายตัวเป็นไกลซิดอลได้ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความแรงของเบสสูง (Basic strength) ดังแสดงในสมการที่ 4-4 [19]

Liu และคณะ ทำการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:3 ใช้ 15%KF/ γ -Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 96.1 เปอร์เซ็นต์ และได้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอเนต ไกลซิดอล และกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตเป็น 98.1, 1.5 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ [19]

Hou และคณะ ทำการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:3 ใช้สตรอนเชียมออกไซด์ 0.5 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีเมทานอลเป็นตัวทำละลาย ทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 79 เปอร์เซ็นต์ และได้เปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของ

กลีเซอรอลคาร์บอเนต 80 เปอร์เซ็นต์ และมีเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของไกลซิดอล 20 เปอร์เซ็นต์ จากการเกิดปฏิกิริยาสลายตัวของกลีเซอรอลคาร์บอเนต [20]

3. กลีเซอรอลคาร์บอเนตทำปฏิกิริยากับไดเมทิลคาร์บอเนตเกิดเป็นกลีเซอรอลไดคาร์บอเนต

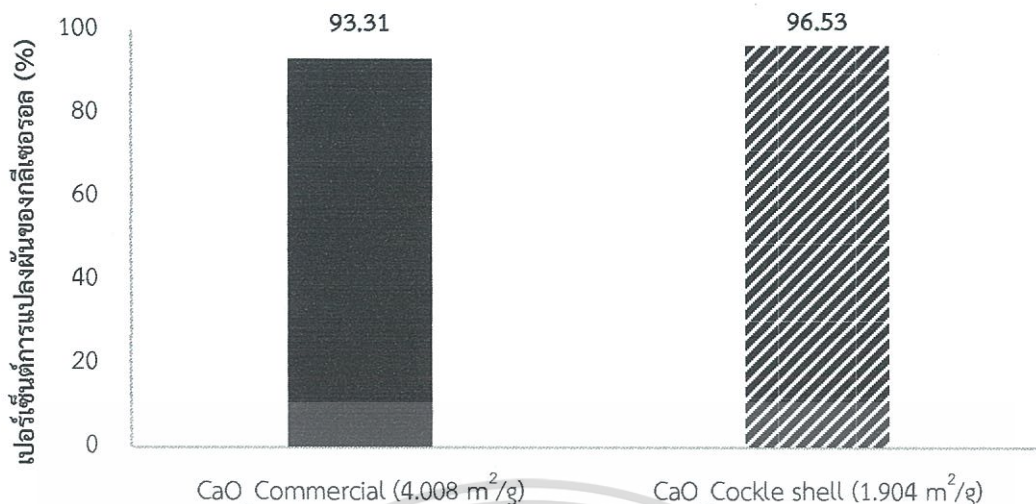


Liu และคณะ พบว่ากลีเซอรอลคาร์บอเนตที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตนั้น สามารถทำปฏิกิริยากับไดเมทิลคาร์บอเนตที่มีปริมาณมากเกินไปเป็นกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตได้ ดังแสดงในสมการที่ 4-5 [19]

4.2.2 ผลการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต

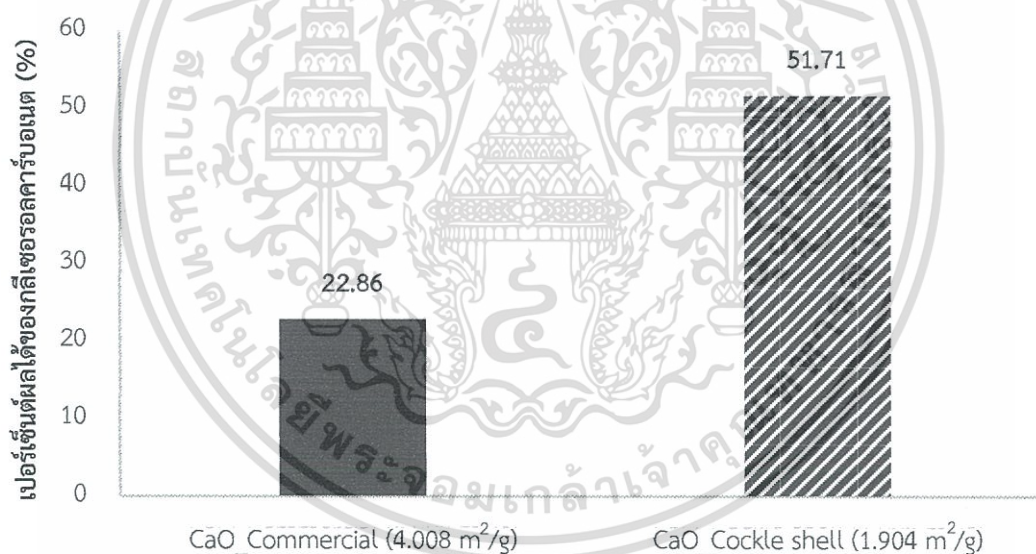
การศึกษานี้เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ระหว่างแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนต โดยการทดลองนี้นำสัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอล บริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตที่ 1:5 จากการศึกษา 4.2.1 มาใช้ในการทดลอง

จากรูปที่ 4.4 เป็นการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ต่างชนิดกันในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอเนตเป็น 1:5 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการทำปฏิกิริยาจะให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าเพียงเล็กน้อย โดยให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 96.53 เปอร์เซ็นต์ และพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า โดยให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 51.71 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5



ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง

รูปที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์การแปลงพื้นของกลีเซอรอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง



ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง

รูปที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ พบว่าแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า มีพื้นที่ผิวมากกว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่ออัตราการเกิดของปฏิกิริยา โดยเมื่อพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มพื้นที่สัมผัสให้กับสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้น แต่จากผลการศึกษาพบว่า เปอร์เซ็นต์การแปลงผันและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต ดังแสดงในรูป 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ ที่เกิดจากการใช้แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผลการทดลองที่ดีกว่า แม้พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์จะน้อยกว่า แสดงว่าพื้นที่ผิวไม่ได้ส่งผลต่อการทำการปฏิกิริยา

งานวิจัยของสุภกร บุญยีน และคณะ ทำการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยพบว่า เมื่อเผาเปลือกหอยที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กและอนุภาคจะเกิดการจับตัวเป็นก้อน เมื่อทำการตรวจวัดพื้นที่ผิวจึงได้ค่าพื้นที่ผิวน้อย แต่ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่ได้มีปริมาณสูง ซึ่งปริมาณแคลเซียมออกไซด์ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลได้ของไบโอดีเซล [21]

ดังนั้นในผลการศึกษาสาเหตุที่ทำให้แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงมีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า คือ ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ เพราะแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูงกว่าแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และนอกจากนี้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของ กลีเซอรอลคาร์บอนเนตที่ได้นั้นมีค่าน้อย ซึ่งเกิดจากการที่กลีเซอรอลคาร์บอนเนตเกิดปฏิกิริยาสลายตัวเป็นไกลซิโดล [19,20]

4.2.3 ผลการศึกษาคความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง

การศึกษานี้เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง โดยการทดลองใช้สัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไตรเมทิลคาร์บอนเนตที่ 1:5

จากรูปที่ 4.6 พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำลดลงเพียงเล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง เมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง มีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลลดลงจาก 93.31 เป็น 90.71 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 2.79 เปอร์เซ็นต์) สำหรับแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และลดลงจาก 96.53 เป็น 94.92 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 1.68 เปอร์เซ็นต์) สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง และพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอล

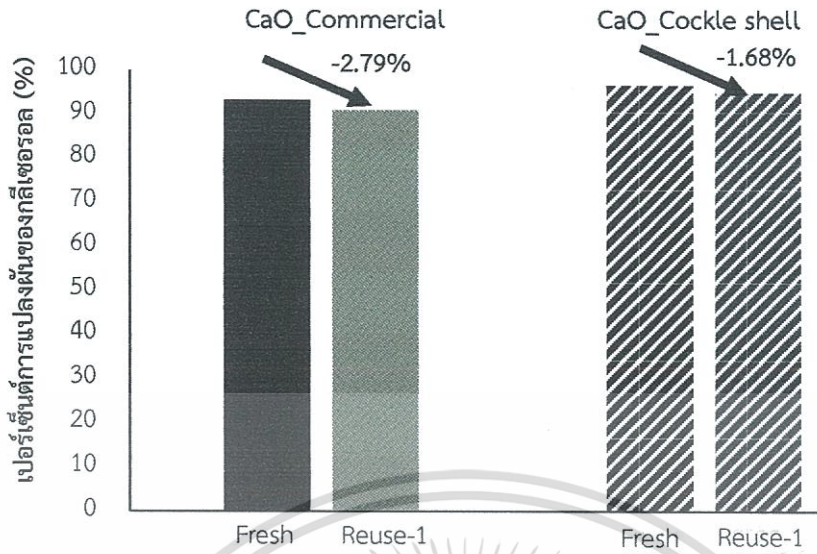
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนเนตจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำลดลงในปริมาณมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง เมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตลดลงจาก 22.86 เป็น 5.23 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 77.13 เปอร์เซ็นต์) สำหรับแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และลดลงจาก 51.71 เป็น 3.08 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 94.05 เปอร์เซ็นต์) สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง ดังแสดงในรูปที่ 4.7

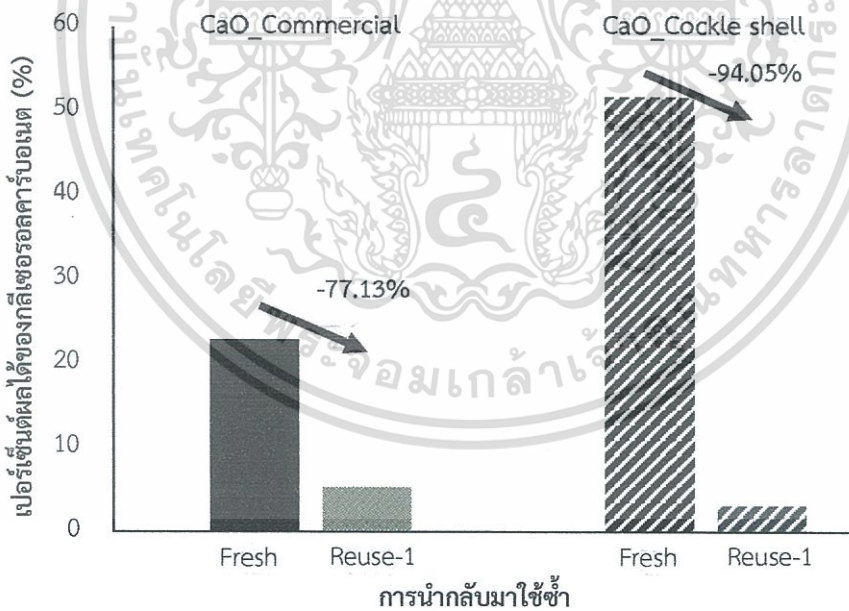
จากงานวิจัยของวุฒิชัย รสชาติ [6] พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ลดลงอาจเกิดจากการที่แคลเซียมออกไซด์ทำปฏิกิริยากับความชื้นและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้เกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) และแคลเซียมคาร์บอนเนต ดังแสดงในสมการที่ 4-6 และ 4-7 ตามลำดับ



ซึ่งความแรงความเบสจัดเรียงได้ดังนี้ $\text{CaCO}_3 \ll \text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO}$ [5] ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ มีบางส่วนเกิดการเปลี่ยนเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอนเนต จะทำให้ความแรงความเบสมีค่าลดลง ซึ่งความแรงความเบสส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนต และนอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบของเหลว ได้แก่ กลีเซอรอล ไดมethylคาร์บอนเนต กลีเซอรอลคาร์บอนเนต และเมทานอลจะไปเคลือบบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็นการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยา และยังส่งผลให้ความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง



การนำกลับมาใช้ซ้ำ
รูปที่ 4.6 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์
กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง



รูปที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเมตจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์
กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสมระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และไดเมทิลคาร์บอนेटในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เกรดการค้า พบว่าสัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटที่เหมาะสมคือ 1:5 เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ เมื่อกลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับไดเมทิลคาร์บอนेटที่มากเกินไปจะส่งผลให้ปฏิกิริยาไปทางผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 93.31 เปอร์เซ็นต์ และให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 22.86 เปอร์เซ็นต์

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेट โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ต่อไดเมทิลคาร์บอนेटคือ 1:5 จากการศึกษาแรก พบว่าการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงให้ผลดีกว่าเกรดการค้า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูงกว่าเกรดการค้า ซึ่งปริมาณแคลเซียมออกไซด์ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์ กลีเซอรอลคาร์บอนेट โดยผลการศึกษาพบว่าให้เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล 96.53 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 51.71 เปอร์เซ็นต์

จากการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง พบว่าเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ กลีเซอรอลคาร์บอนेटของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครงเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง มีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของ กลีเซอรอลลดลงจาก 93.31 เป็น 90.71 เปอร์เซ็นต์ สำหรับแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และลดลงจาก 96.53 เป็น 94.92 เปอร์เซ็นต์ สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง ส่วนเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนेटลดลงจาก 22.86 เป็น 5.23 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 77.13 เปอร์เซ็นต์) สำหรับแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า และลดลงจาก 51.71 เป็น 3.08 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 94.05 เปอร์เซ็นต์) สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์อาจทำปฏิกิริยากับความชื้นและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตตามลำดับ ซึ่งทำให้ความแรงความเบสมีค่าลดลง โดยที่ความแรงความเบสส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต นอกจากนี้ สารประกอบของเหลว ได้แก่ กลีเซอรอล ไดมethylคาร์บอเนต กลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล จะไปเคลือบบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็นการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และทำให้ความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตได้น้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. จากการทดลองคาดว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นไกลซิโดลและกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตได้ จึงควรมีการเตรียมสารมาตรฐานไกลซิโดลและกลีเซอรอลไดคาร์บอเนตเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารที่เกิดขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตมีภาวะการทดลองที่ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ไกลซิโดลด้วยปฏิกิริยา One-pot ซึ่งถ้าทำการวิเคราะห์และพบว่ามีสารสังเคราะห์ไกลซิโดลในปริมาณที่มากกว่าหรือใกล้เคียงกับกับปริมาณกลีเซอรอลคาร์บอเนตที่เกิดขึ้น แสดงว่าภาวะในการทดลองยังไม่เหมาะสม จำเป็นต้องหาภาวะในการทดลองใหม่เพื่อสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตให้มากกว่าการเกิดไกลซิโดล เนื่องจากต้องการกลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

2. แคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองอาจจะต้องทำการอบให้นานมากขึ้น เพื่อไล่ความชื้นที่แคลเซียมออกไซด์ดูดเข้ามา เนื่องจากความชื้นมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์ไปเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีความแรงของเบสน้อยกว่าแคลเซียมออกไซด์ [5]

3. ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมี (Chemical kinetics) เพื่อให้ทราบความว่องไวของปฏิกิริยา จึงอาจจำเป็นต้องมีการออกแบบการทดลองและใช้อุปกรณ์ในการทดลองที่เหมาะสมขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] นรินทร์ ต้นไพบูลย์. “อุตสาหกรรมไบโอดีเซล.” วิจัยกรุงศรี, พฤษภาคม 2560. หน้า 1-6.
- [2] กระทรวงพลังงาน. “กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.biofuel-dede.com/รอบรู้เชื้อเพลิง/กระบวนการผลิตไบโอดีเซล>. 2560.
- [3] สัจจิรา พรหมเชื้อ, วิชญ์ ออมทรัพย์สิน, เพ็ญศิริ จำรัสฉาย, วัชร ศรีรักษา. “การวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์.” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : http://www.doa.go.th/doaresearch/files/473_2550.pdf. 2550.
- [4] Mbamalu, V.C. “Glycerin and the market.” M.Eng. Thesis of University of Tennessee at Chattanooga. 2013.
- [5] Ochoa-Gómez, J.R., et al., "Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate by Transesterification: Catalyst Screening and Reaction Optimization." *Applied Catalysis A: General*, vol. 366, no. 2, 2009. pp. 315-324.
- [6] Roschat, W. “Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate via Transesterification Reaction Catalyzed by CaO from Natural Sources as Green and Economical Catalysts.” Ph.D. Thesis of Suranaree University of Technology. 2015.
- [7] สุกกร บุญยี่น และคณะ. “การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย” *Thai Journal of Science and Technology*, ปีที่ 4, ฉบับที่ 2, พฤษภาคม 2558. หน้า 115-122.
- [8] อัจฉรา อิมคำ พุฒคำ, อภิพงษ์ พุฒคำ. “การสังเคราะห์และคุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล” *Naresuan University Journal: Science and Technology*, ปีที่ 22, ฉบับที่ 3, 2557. หน้า 29-46.
- [9] Mario Pagliaro, Michele Rossi. *The Future of Glycerol*. 2nd Edition. The Royal Society of Chemistry. Royal Society of Chemistry. 2010.
- [10] Tundo, P., Selva, M. "The Chemistry of Dimethyl Carbonate." *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, 2002. pp.706-716.
- [11] เขมมาชาติ ศรีบุญขำ. “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบเพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2557.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [12] โศรดา ขุนโพร. “รู้จักสารเคมีในฝนหลวง” วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ, ปีที่ 65, ฉบับที่ 203, มกราคม 2560. หน้า 16-18.
- [13] Ochoa-Gómez, J.R., et al. "A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical" *Org. Process Res. Dev.*, vol 16, no. 3, 2012. pp 389-399.
- [14] Nghi T. Nguyen, Yasar Demirel. *A Novel Biodiesel and Glycerol Carbonate Production Plant*. Yasar Demirel Publications. 2011.
- [15] Rokicki, G., et al. "Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate." *Green Chem.*, vol. 7, 2005 pp. 529-539.
- [16] วรรัตน์ เลิศสนเมธากุล. “กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล”วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2553.
- [17] Bai, R., et al. “One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over a highly efficient and easily available solid catalyst NaAlO_2 .” *Green Chem.*, vol. 15, 2013 pp. 2929-2934.
- [18] Algoufi, Y.T., et al. “One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over KF/sepiolite catalyst.” *Applied Catalysis A: General*, vol. 487, 2014. pp. 181-188.
- [19] Liu, Z., et al. “Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol and Dimethyl Carbonate over $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst.” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, No.1, 2014 pp. 152-160.
- [20] Hou, Z., et al. “Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate to Glycerol Carbonate over Na-Based Zeolites.” *Chin. J. Chem. Catal.*, vol. 33, No. 11, 2012 pp. 1772-1777.
- [21] สุภกร บุญยืน. “การสังเคราะห์ตัวเร่งวิวิธพันธ์จากเปลือกหอยเหลือทิ้งเพื่อใช้เตรียมไบโอดีเซล” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, ปีที่ 21, ฉบับที่ 6, 2556. หน้า 527-532.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารภายในสารตัวอย่างจำนวน 4 สาร ได้แก่ กลีเซอรอล ไดเมทิลคาร์บอเนต กลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล โดยการวิเคราะห์ปริมาณสารที่ผลิตได้ และสารที่คงเหลือหลังจากทำปฏิกิริยาสามารถทำได้ โดยสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อเปรียบเทียบหาปริมาณสารที่ได้อยู่ระหว่างสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง

ก.1 การเตรียมสารมาตรฐานและการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน

1. กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ความบริสุทธิ์ 99.91 เปอร์เซ็นต์
2. ไดเมทิลคาร์บอเนต ความบริสุทธิ์ 99.85 เปอร์เซ็นต์
3. กลีเซอรอลคาร์บอเนต ความบริสุทธิ์ 95.00 เปอร์เซ็นต์
4. เมทานอล ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์
5. ไอโซโพรพานอล ความบริสุทธิ์ 99.90 เปอร์เซ็นต์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐาน

1. ไมโครปิเปต ช่วง 10-100 และ 100-1000 ไมโครลิตร
2. ไมโครปิเปตทิป ขนาด 200 และ 1000 ไมโครลิตร
3. ขวดเก็บสารมาตรฐาน
4. เครื่องเขย่าสาร (Vortex mixer)

การเตรียมสารมาตรฐานและการวิเคราะห์

การเตรียมสารมาตรฐานต้องเตรียมให้สารนั้นมีความเข้มข้นครอบคลุมสารตัวอย่างเพื่อให้สามารถนำพื้นที่ได้กราฟที่ได้มาเปรียบเทียบและหาความเข้มข้นของสาร โดยขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

1. เตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร โดยภายในสารมาตรฐานประกอบด้วยกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ไดเมทิลคาร์บอเนต กลีเซอรอลคาร์บอเนต และเมทานอล และใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายปรับปริมาตรจนถึง 1.5 มิลลิลิตร จากนั้นทำการผสมสารให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าสาร ปริมาตรสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานแสดงในตารางที่ ก.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 ปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร

สารมาตรฐาน	ปริมาตรที่ใช้ (มิลลิลิตร)
กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ความบริสุทธิ์ 99.91 เปอร์เซ็นต์	0.19
ไดเมทิลคาร์บอนเนต ความบริสุทธิ์ 99.85 เปอร์เซ็นต์	0.22
กลีเซอรอลคาร์บอนเนต ความบริสุทธิ์ 95.00 เปอร์เซ็นต์	0.18
เมทานอล ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์	0.30
ไอโซโพรพานอล ความบริสุทธิ์ 99.90 เปอร์เซ็นต์	0.60

1.1 การคำนวณปริมาณของสารที่ต้องใช้

- สารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อลิตร

สารละลาย 1,000 มิลลิลิตร ใช้สารมาตรฐาน 160 กรัม

สารละลาย 1.50 มิลลิลิตร ใช้สารมาตรฐาน $\frac{160 \times 1.5}{1,000} = 0.2400$ กรัม

- ปริมาณกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่ต้องใช้

มีกลีเซอรอลอยู่จริง 99.91 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม

ต้องการกลีเซอรอล 0.24 กรัม ต้องใช้สารละลาย $\frac{100 \times 0.24}{99.91} = 0.2402$ กรัม

หรือใช้สารละลาย 0.19 มิลลิลิตร

- ปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนตที่ต้องใช้

มีไดเมทิลคาร์บอนเนตอยู่จริง 99.85 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม

ต้องการไดเมทิลคาร์บอนเนต 0.24 กรัม ต้องใช้สารละลาย $\frac{100 \times 0.24}{99.85} = 0.2404$ กรัม

หรือใช้สารละลาย 0.22 มิลลิลิตร

- ปริมาณกลีเซอรอลคาร์บอนเนตที่ต้องใช้

มีกลีเซอรอลคาร์บอนเนตอยู่จริง 95.00 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม

ต้องการกลีเซอรอลคาร์บอนเนต 0.24 กรัม ต้องใช้สารละลาย $\frac{100 \times 0.24}{95.00} = 0.2526$ กรัม

หรือใช้สารละลาย 0.18 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ปริมาตรเมทานอลที่ต้องใช้

มีเมทานอลอยู่จริง 99.99 กรัม

ในสารละลาย

100 กรัม

ต้องการเมทานอล 0.24 กรัม

ต้องใช้สารละลาย $\frac{100 \times 0.24}{99.99} = 0.2400$ กรัม

หรือใช้สารละลาย 0.30 มิลลิลิตร



รูปที่ ก.1 การเตรียมสารมาตรฐาน (1) การใช้ไมโครปิเปตในการเตรียมสาร

(2) การผสมสารให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าสาร

2. นำสารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อลิตร จากข้อ 1. มาใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานอีกจำนวน 4 ความเข้มข้น คือ 10, 20, 40 และ 80 กรัมต่อลิตร โดยคำนวณหาปริมาณของสารที่ต้องใช้จากสารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อลิตร ได้จากสมการที่ ก-1 และปริมาณของสารที่ต้องใช้แสดงในตารางที่ ก.2 และทำการเติมไอโซโพรพานอลเพื่อปรับปริมาตรเป็น 1.5 มิลลิลิตร

$$\frac{C_2 \times V_2}{C_1} = V_1 \quad (\text{ก-1})$$

โดย C_1 : ความเข้มข้นสารละลายก่อนเจือจาง

C_2 : ความเข้มข้นสารละลายหลังเจือจาง

V_1 : ปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง

V_2 : ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 ปริมาตรของสารที่ต้องใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ

สารมาตรฐานความเข้มข้น (กรัม/ลิตร)	ปริมาตรที่ต้องใช้จากสารมาตรฐานความเข้มข้น 160 กรัมต่อ ลิตร (มิลลิลิตร)
10	0.09
20	0.19
40	0.38
80	0.75
160	ใช้จากการเตรียมในข้อ 1.

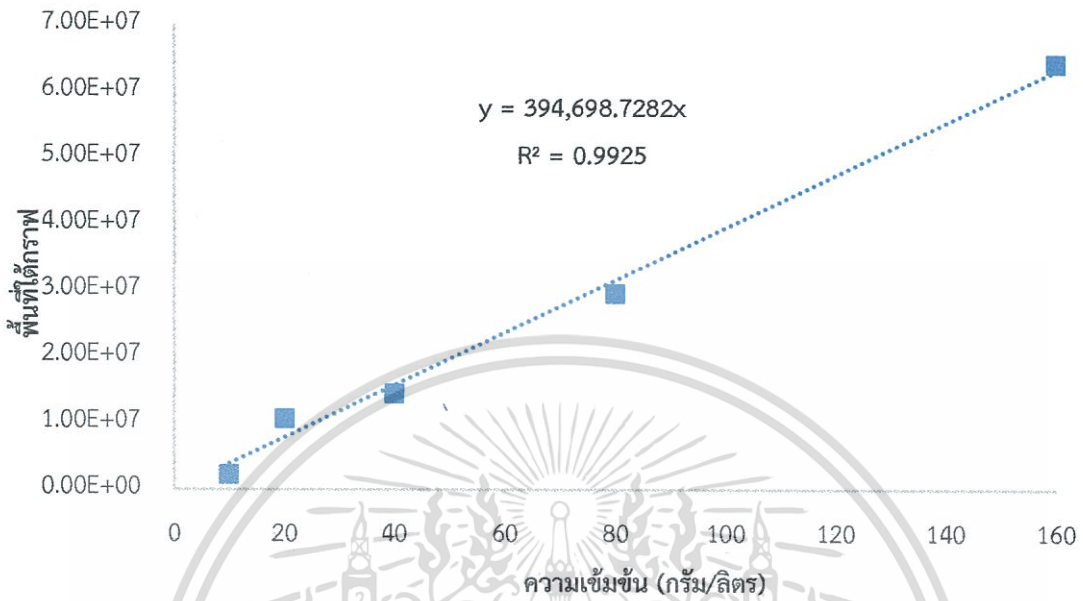


รูปที่ ก.2 การเตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ (1) การเตรียมสารมาตรฐาน
(2) สารมาตรฐานความเข้มข้น 10, 20, 40, 80 และ 160 กรัมต่อลิตร

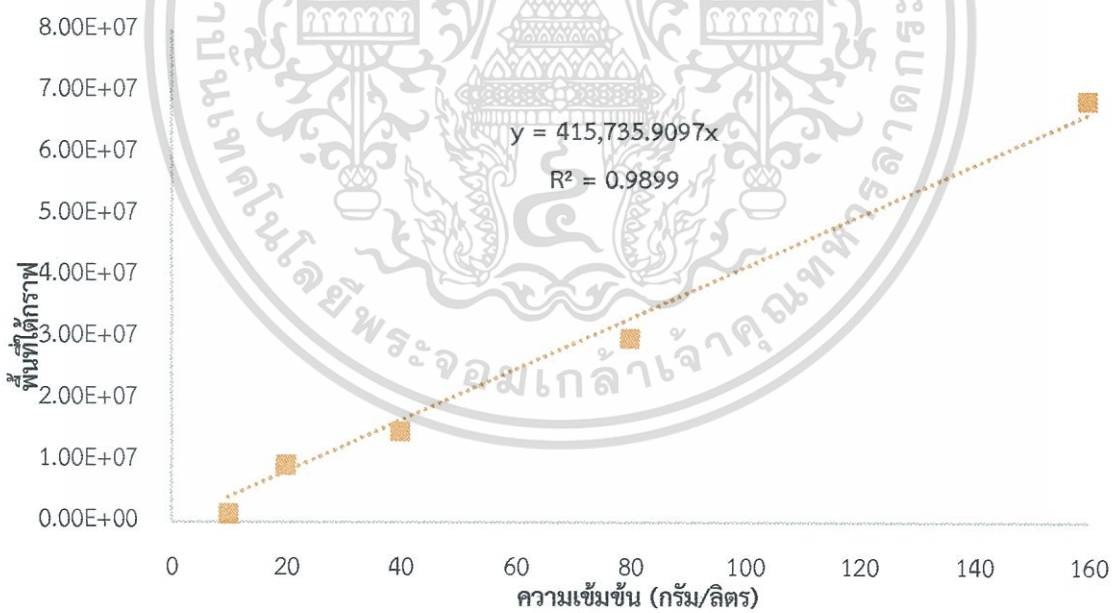
3. นำสารมาตรฐานความเข้มข้น 10, 20, 40, 80 และ 160 กรัมต่อลิตร อย่างละ 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบและนำมาสร้างกราฟมาตรฐาน โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทำตามภาวะที่กำหนด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก.2 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐานกลีเซอรอลและกลีเซอรอลคาร์บอนเนต



รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐานกลีเซอรอล



รูปที่ ก.4 กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก.3 การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมาขจัดละ 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสาร โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทำตามภาวะที่กำหนด และภายในสารตัวอย่างจะต้องมีปริมาณของกลีเซอรอล บริสุทธิ์ ไดมethylคาร์บอนेट กลีเซอรอลคาร์บอนेट และเมทานอล อยู่ภายในช่วงของสารมาตรฐานที่เตรียมไว้

ก.4 ภาวะในการทดลองของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Agilent รุ่น GC G1530 N MS G2573A

Oven

- Initial temperature: 45 °C
 - Maximum temperature: 250 °C
 - Post temperature: 45 °C
 - Run time: 20.17 min
 - Ramps:
- | # | Rate (°C/min) | Final temperature (°C) |
|---|---------------|------------------------|
| 1 | 10.00 | 100 |
| 2 | 30.00 | 250 |

Inlet

- Mode: Split
- Initial temperature: 250°C
- Pressure: 7.11 psi
- Split ratio: 100:1
- Split flow: 101 mL/min
- Total flow: 101 mL/min
- Gas type: Helium

Capillary column

- Model number: 122-7032
- DB-WAX
- Max temperature: 260 °C
- Nominal length: 30 m
- Nominal diameter: 0.250 mm
- Nominal film thickness: 0.25 µm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Detector

- Mode: Constant flow
- Initial flow: 1 mL/min
- Mass spectrometer detector



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ผลการทดลองและการคำนวณ

กำหนดให้

Ratio	= สัดส่วนเชิงโมลระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์และ ไตรเมทิลคาร์บอเนต
Glycerol	= กลีเซอรอลบริสุทธิ์
Glycerol Carbonate	= กลีเซอรอลคาร์บอเนต
Catalyst	= ตัวเร่งปฏิกิริยา
CaO_Corn	= แคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า
CaO_Cockle	= แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง
Reuse	= การนำกลับมาใช้ซ้ำ
Mole _{in}	= โมลของสารตั้งต้นขาเข้า (mole/L)
Mole _{out}	= โมลของสารทั้งหมดขาออกหลังการทำปฏิกิริยา (mole/L)
Mole _{Glycerol,in}	= โมลของกลีเซอรอลขาเข้า (mole/L)
Mole _{Glycerol,out}	= โมลของกลีเซอรอลขาออก (mole/L)
Mole _{Glycerol carbonate,out}	= โมลของกลีเซอรอลคาร์บอเนตขาออก (mole/L)
%Conversion	= เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล
%Yield	= เปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.1 การคำนวณผลการทดลอง

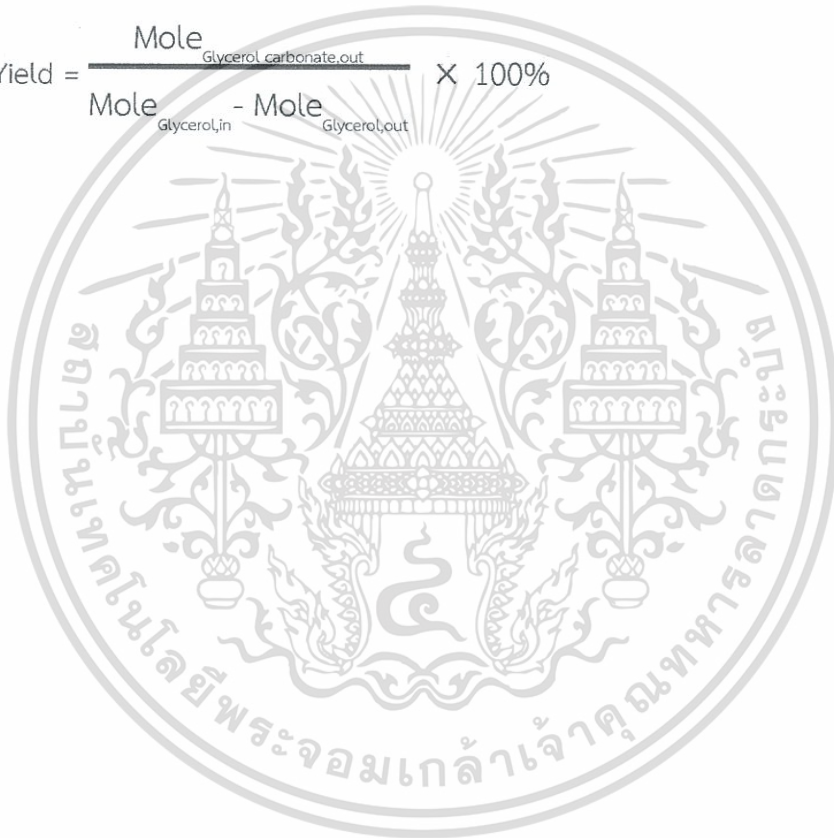
แบ่งการคำนวณออกเป็น 2 อย่าง

1. การคำนวณเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของกลีเซอรอล (% Conversion)

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{Mole}_{\text{Glycerol,in}} - \text{Mole}_{\text{Glycerol,out}}}{\text{Mole}_{\text{Glycerol,in}}} \times 100\%$$

2. การคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนต (% Yield)

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{Mole}_{\text{Glycerol carbonate,out}}}{\text{Mole}_{\text{Glycerol,in}} - \text{Mole}_{\text{Glycerol,out}}} \times 100\%$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 ผลการศึกษาสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่เหมาะสม

Ratio	Time (min)	Mole _{in} (mole/L)	Mole _{out} (mole/L)		% Conversion	% Yield
		Glycerol	Glycerol	Glycerol Carbonate		
1:1	30	6.365	0.949	0.15	85.09	2.68
	60	6.365	0.807	0.24	87.31	4.34
	90	6.365	0.494	0.71	92.24	12.11
1:3	30	3.074	0.409	0.16	86.70	5.87
	60	3.074	0.379	0.21	87.66	7.80
	90	3.074	0.214	0.41	93.05	14.19
1:5	30	2.025	0.277	0.18	86.34	10.26
	60	2.025	0.235	0.28	88.40	15.50
	90	2.025	0.135	0.43	93.31	22.86

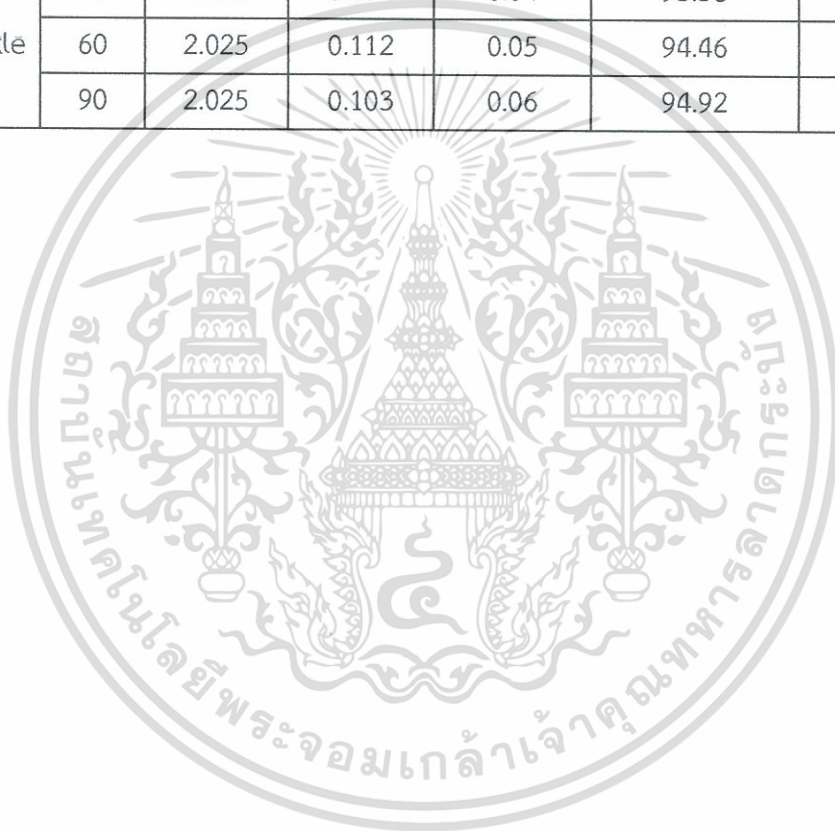
ตารางที่ ข.2 ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าและที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแครง

Catalyst	Time (min)	Mole _{in} (mole/L)	Mole _{out} (mole/L)		% Conversion	% Yield
		Glycerol	Glycerol	Glycerol Carbonate		
CaO_Com	30	2.025	0.277	0.18	86.34	10.26
	60	2.025	0.235	0.28	88.40	15.50
	90	2.025	0.135	0.43	93.31	22.86
CaO_Cockle	30	2.025	0.131	0.18	93.51	9.28
	60	2.025	0.117	0.35	94.22	18.22
	90	2.025	0.070	1.01	96.53	51.71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.3 ผลการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำ 1 ครั้ง

Catalyst (Reuse)	Time (min)	Mole _{in} (mole/L)	Mole _{out} (mole/L)		% Conversion	% Yield
		Glycerol	Glycerol	Glycerol Carbonate		
CaO_Com	30	2.031	0.275	0.05	86.46	2.67
	60	2.031	0.202	0.06	90.03	3.18
	90	2.031	0.189	0.10	90.71	5.23
CaO_Cockle	30	2.025	0.134	0.04	93.38	1.96
	60	2.025	0.112	0.05	94.46	2.43
	90	2.025	0.103	0.06	94.92	3.08



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้