

การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอล Synthesis of Glycerol Carbonate form Glycerol

ธนภรณ์ ลาพรม¹ ปณิธิดา จันทร์พา¹ พรชิตา ชันทอง¹ มณิสรา คำงาม¹ และ ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร^{1*}
Thanaphron Laphrom¹ Panthita Janpa¹ Ponchita Khuntong¹ Manisara Kome-ngan¹
and Pesak Rungrojchaipon¹

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

วันที่ส่งบทความ : 7 มกราคม 2563 วันที่แก้ไขบทความ : 14 พฤษภาคม 2563 วันที่ตอบรับบทความ : 22 พฤษภาคม 2563

Received: 7 January 2020, Revised: 14 May 2020, Accepted: 22 May 2020

บทคัดย่อ

การผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตเพิ่มขึ้นจึงมีการศึกษาถึงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าและมีราคาสูงขึ้นเพื่อรองรับปริมาณกลีเซอรอลที่กำลังเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล โดยบทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และสถานะในการทดลองที่ต่างกันจากงานวิจัยต่าง ๆ เช่น ปฏิกิริยาการคาร์บอกซิเลชัน (Carboxylation) ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคาร์บอกซิเลชัน (Oxidative carboxylation) ปฏิกิริยาฟอสจีนเนชัน (Phosgenation reactions) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) และ ปฏิกิริยาการคาร์บอนิลเลชัน (Carbonylation) เป็นต้น

คำสำคัญ : กลีเซอรอล กลีเซอรอลคาร์บอเนต คาร์บอกซิเลชัน ออกซิเดทีฟคาร์บอกซิเลชัน ฟอสจีนเนชัน ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คาร์บอนิลเลชัน

Abstract

The increase in biodiesel production results in an increase in the amount of glycerol that is a by-product of production. Therefore, there is a study of the possibility of converting glycerol into a more valuable and higher price product. To support the continuously increasing amount of glycerol, the synthesis of glycerol carbonate from glycerol is another option to increase the value of glycerol. This article has gathered information related to the process of the synthesis of glycerol carbonate from glycerol using catalysts, and different experimental conditions from various research such as carboxylation reaction, oxidative

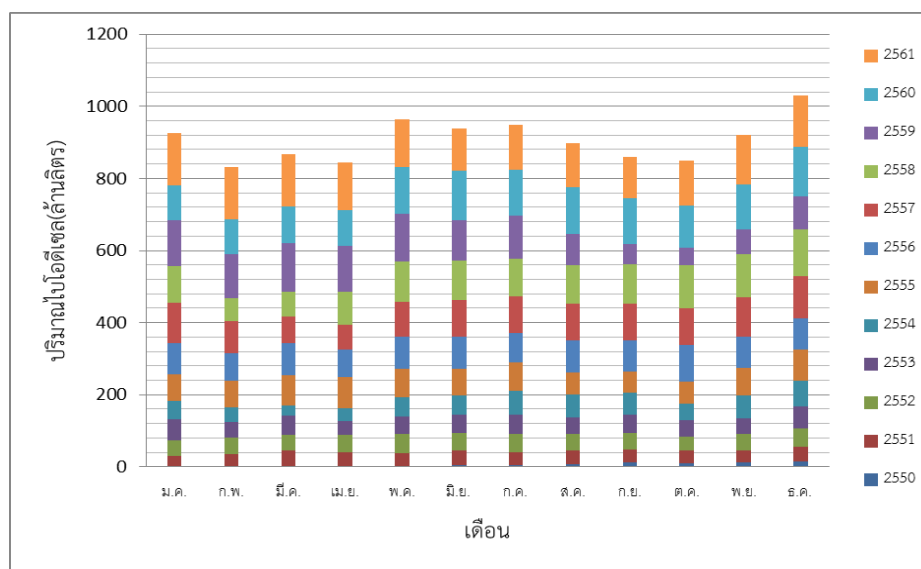
*ที่อยู่ติดต่อ E-mail address: pesak.ru@kmitl.ac.th

carboxylation reaction, phosgenation reactions, transesterification reaction and carbonylation reactions etc.

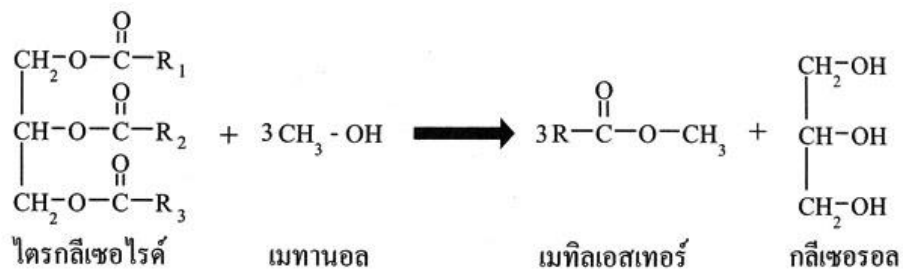
Keywords: Glycerol, Glycerol carbonate, Carboxylation, Oxidative carboxylation, Phosgenation reactions, Transesterification, Carbonylation

1. บทนำ

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนหรือเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ มีคุณสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียมและสามารถใช้ทดแทนกันได้ เนื่องจากพลังงานหลักที่ใช้งานอย่างพลังงานที่ได้จากปิโตรเลียม ถ่านหิน ฟอสซิล และแก๊สธรรมชาติ เริ่มเกิดปัญหาการขาดแคลนเพราะเป็นพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดและมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว ปัจจุบันในประเทศไทยมีแนวโน้มการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้นทุกปี แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1. กราฟแสดงปริมาณไบโอดีเซลรายเดือน ตั้งแต่ปี พ.ศ.2550-2561 [1]



รูปที่ 2. การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ [2]

การพัฒนาอย่างรวดเร็วของการผลิตไบโอดีเซลส่งผลให้เกิดการผลิตกลีเซอรอลร่วมไปด้วย เพราะในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (alcohol) และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือเบส จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ (ester) และผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล (glycerol) [2] แสดงดังรูปที่ 2

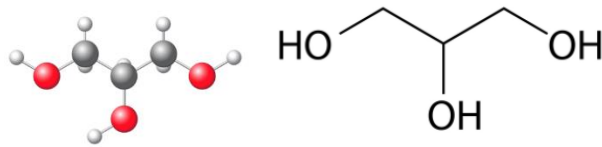
ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลแต่ละครั้งจะทำให้เกิดกลีเซอรอลร้อยละ 10 ของปริมาณไบโอดีเซลทั้งหมด และกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นนั้นจะถูกทิ้งโดยถือว่าเป็นขยะอุตสาหกรรม [2] ดังนั้นเพื่อให้เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลตลอดจนการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า จึงต้องมีการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ามากขึ้น ซึ่งหนึ่งในวิธีที่น่าสนใจ คือการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นกลีเซอรอลคาร์บอนेट เนื่องจากมีการนำกลีเซอรอลคาร์บอนेटไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายในทางอุตสาหกรรม

โดยบทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเตตจากกลีเซอรอล ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีโดยใช้สารตั้งต้นและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ในแต่ละกระบวนการสังเคราะห์มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน แต่ทุกกระบวนการมีจุดประสงค์เดียวกันคือเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นกลีเซอรอลคาร์บอนเตต

2. กลีเซอรอล

กลีเซอรอล หรือกลีเซอริน (Glycerin) ถูกค้นพบครั้งแรก ในปี ค.ศ. 1779 โดยนักเคมีชาวสวีเดนชื่อ Carl W. Scheele โดยกลีเซอรินหรือกลีเซอรอลมาจากคำว่า “glykys แปลว่า หวาน” มีลักษณะเป็นของเหลวใสหนืด ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ มีรสหวานเล็กน้อย ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มของโพลีไฮดริคแอลกอฮอล์ ใช้เป็นสารตั้งต้นสำคัญในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การผลิตสบู่ การผลิตเครื่องสำอาง เป็นต้น [3]

กลีเซอรอลกับกลีเซอรินมีความแตกต่างกันที่ความบริสุทธิ์ของสารและการปนเปื้อนสิ่งต่าง ๆ เช่น น้ำ สี เป็นต้น โดยกลีเซอรินจะมีความบริสุทธิ์น้อยกว่า และมีการปนเปื้อนมากกว่ากลีเซอรอลทำให้กลีเซอรอล ส่วนใหญ่ที่มีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 70-80 และกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 80 จะถูกใช้เป็นผลิตภัณฑ์ในเชิงพาณิชย์ โดยโครงสร้างของ กลีเซอรอล [3] แสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3. โครงสร้างของกลีเซอรอล [4]

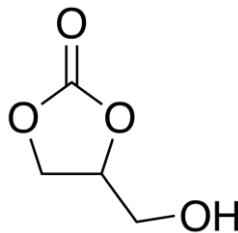
ตารางที่ 1. สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล [5]

สมบัติทางกายภาพและทางเคมี	ข้อมูล
สูตรโมเลกุล	$C_3H_8O_3$
น้ำหนักโมเลกุล	92.09 g/mol
สถานะและสี	ของเหลว ไม่มีสี
ความถ่วงจำเพาะ	1.2605
ค่าดัชนีหักเหแสง	1.4746
จุดหลอมเหลว	17.9 °C
จุดเดือด	290 °C
สมบัติการละลายน้ำใน 100 ส่วน	
น้ำ	ละลายดีมาก
แอลกอฮอล์	ละลายดีมาก
อีเทอร์	ไม่ละลาย
ความร้อนของการหลอมเหลวที่ 18.07 °C	47.49 Cal/g
ความหนืดของกลีเซอรอลที่	
ความบริสุทธิ์ที่ 100 %	100 cP
ความบริสุทธิ์ที่ 50 %	25 cP
การแพร่กระจายใน	
i-Amyl Alcohol	0.12×10^5 cm ² /sec
เอทานอล	0.56×10^5 cm ² /sec
น้ำ	0.94×10^5 cm ² /sec

จากตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล พบว่ามีสูตรโมเลกุลคือ $C_3H_8O_3$ น้ำหนักโมเลกุล 92.09 g/mol ละลายได้ดีทั้งในน้ำและแอลกอฮอล์อย่างเมทานอล เอทานอลและไอโซเมอร์ของโพรพานอล เป็นต้น แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายจำพวกเฮโลเจน เช่น คลอโรฟอร์ม เป็นต้น กลีเซอรอลจึงถูกใช้เป็นตัวทำละลายที่มีประโยชน์สำหรับอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมยาอาหารและเครื่องสำอาง เป็นต้น

3. กลีเซอรอลคาร์บอเนต

กลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate, GC) เป็นสารเคมีที่มีราคาค่อนข้างสูง โดยทางการตลาดของอเมริกันได้กล่าวว่า ราคาของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูงถึง 8141 ดอลลาร์สหรัฐ/ตัน มีโครงสร้าง แสดงดังรูปที่ 4 [6]



รูปที่ 4. โครงสร้างกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

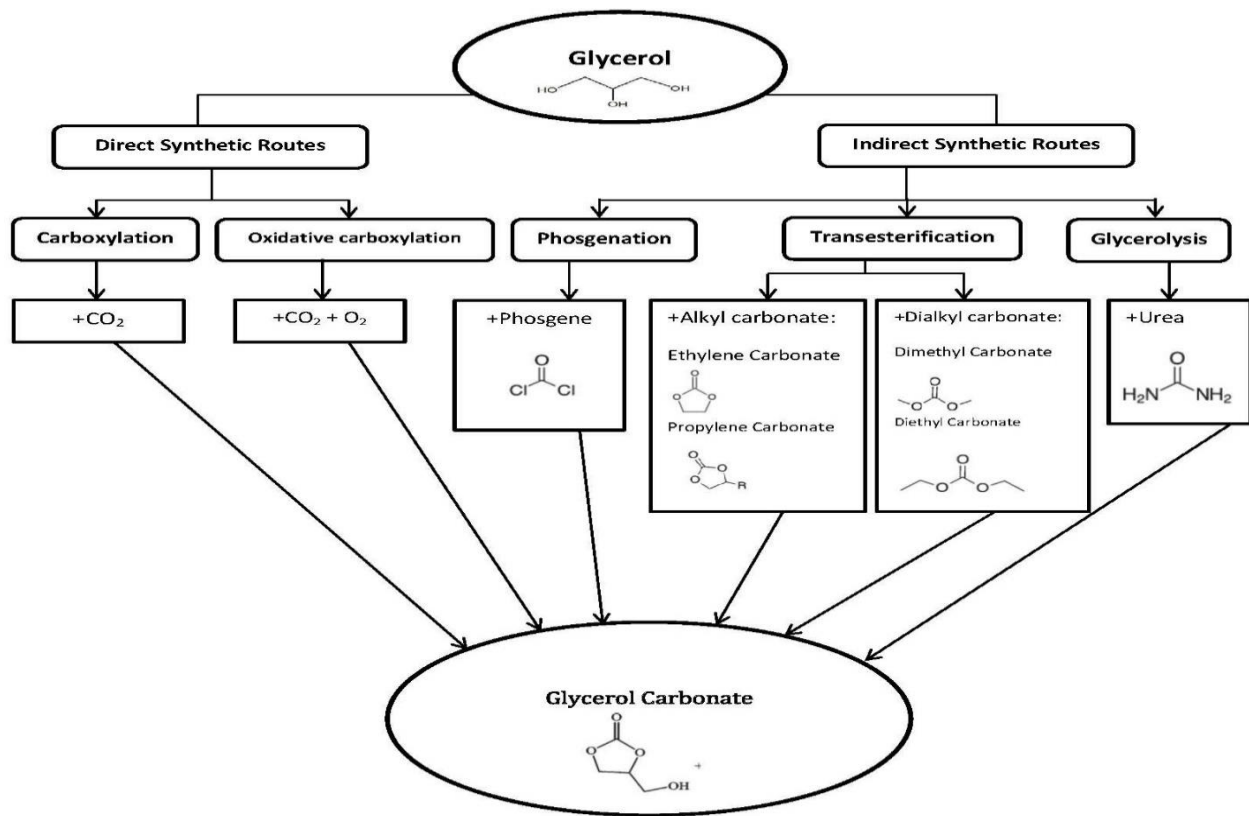
ตารางที่ 2. คุณสมบัติของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต [7]

คุณสมบัติ	ข้อมูล
สูตรโมเลกุล	$C_4H_6O_4$
น้ำหนักโมเลกุล	118.088 g/mol
สถานะและสี	ของเหลว สีไม่มีสี
ความหนาแน่น	1.4 g/cm ³
จุดเดือด	137 °C
ความหนืดไดนามิก	82.706 cSt ที่ 20 °C
การละลายน้ำ	1000 g/L
ความดันไอ	0.93 Pa ที่ 25 °C

จากตารางที่ 2 แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต พบว่ากลีเซอรอลคาร์บอนเนตมีสูตรโมเลกุลคือ $C_4H_6O_4$ น้ำหนักโมเลกุล 118.088 g/mol มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีจุดเดือด 137 °C จุดหลอมเหลว -60 °C ที่ 101.3 hPa และสามารถละลายน้ำได้ กลีเซอรอลคาร์บอนเนตสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้เป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์พอลิเมอร์อย่าง โพลีเอสเตอร์ โพลีคาร์บอนเนต โพลียูรีเทน และโพลีเอไมด์ ใช้เป็นตัวทำละลายในเรซินและพลาสติก เช่น เซลลูโลสอะซิเตส ไนลอน และโพลีอะคริโลไนไตรล์ ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในการผลิตลิเทียมแบตเตอรี่ ใช้เป็นสารที่ทำให้คงรูป (Curing agent) ในการผลิตซีเมนต์และคอนกรีต ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เช่น ยาทาเล็บ ทำให้เล็บไม่แตกหักและความชุ่มชื้น ใช้เป็นเมมเบรนของเหลว (Liquid membrane) ในกระบวนการแยกแก๊ส (Gas separation) ใช้เป็นสารเติมแต่ง (Additive) ในอุตสาหกรรมสี เป็นต้น [8]-[9]

4. การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากกลีเซอรอล

การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นกลีเซอรอลคาร์บอนเนตเป็นทางเลือกที่ดีที่จะช่วยแก้ปัญหาปริมาณกลีเซอรอลในอุตสาหกรรมที่เพิ่มมากขึ้นเกินความต้องการของตลาด ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มสูงขึ้น การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลด้วยการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นกลีเซอรอลคาร์บอนเนต ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีดังนี้ แสดงดังรูปที่ 5

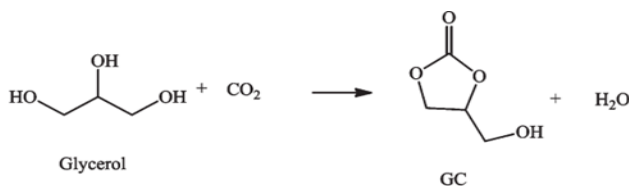


รูปที่ 5. แผนภาพแสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอล [6]

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลนั้นสามารถผลิตได้จาก 2 ทาง ได้แก่ วิธีผลิตกลีเซอรอลโดยตรง (Direct Synthetic Routes) และวิธีผลิตกลีเซอรอลโดยทางอ้อม (Indirect Synthetic Routes) โดยวิธีทั้งสองมีความแตกต่างกันตรงแหล่งคาร์บอนที่เข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล ในวิธีผลิตกลีเซอรอลโดยตรง กลีเซอรอลจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจน หรือทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ในวิธีผลิตกลีเซอรอลโดยทางอ้อมกลีเซอรอลจะทำปฏิกิริยากับสารอนุพันธ์ของคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น ฟอสจีนในปฏิกิริยาฟอสจีนชัน เอทิลีนคาร์บอเนตในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน เป็นต้น อีกทั้งวิธีผลิตกลีเซอรอลโดยทางอ้อมจะให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง เนื่องจากอะตอมคาร์บอนของแหล่งคาร์บอนเป็นนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic) ซึ่งสามารถเกิดพันธะกับอะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลได้ดีอีกด้วย [6]

วิธีผลิตกลีเซอรอลโดยตรง (Direct Synthetic Routes) [8]

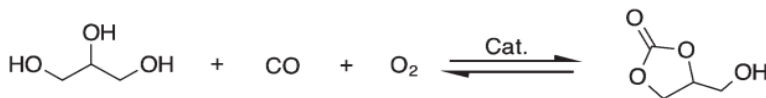
1. ปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน



รูปที่ 6. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 6 ปฏิกิริยานี้มีความปลอดภัย และการทำปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนตและน้ำ ข้อดีของวิธีนี้คือปลอดภัย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่ข้อเสียคือ มีค่าเทอร์โมไดนามิกส์ที่จำกัด (Thermodynamic limited) ส่งผลให้มีปริมาณของกลีเซอรอลคาร์บอเนตค่อนข้างต่ำ และต้องทำภายใต้สภาวะรุนแรง โดยในปี 2010 Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi และคณะ [9] ได้ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต โดยอาศัยปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 3-chloro-1,2-propanediol (HAL) : โพแทสเซียม (ไฮโดรเจน) คาร์บอเนต ที่ 3 : 1 อัตราส่วนโดยโมล ผลการศึกษาพบว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HAL : K_2CO_3 ทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 30 นาที ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 80% และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HAL : $KHCO_3$ ทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 50 นาที ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตต่ำกว่า 60%

2. ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟ คาร์บอกซิเลชัน

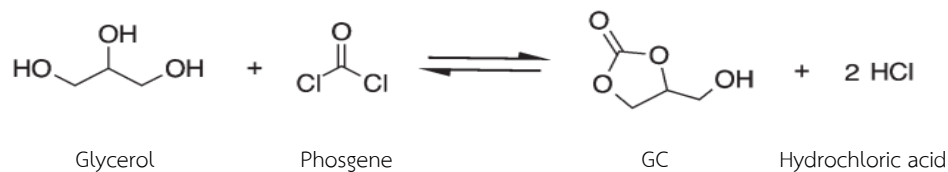


รูปที่ 7. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน

สำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคาร์บอกซิเลชันระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 7 เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง แต่มีข้อเสียคล้ายกับการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลกับฟอสจีน คือ เป็นปฏิกิริยาที่มีความเป็นพิษ อันตราย และเป็นการทำปฏิกิริยาแบบรุนแรง (Supercritical) โดยในปี 1994 J. H. Teles, N. Rieber และ W. Harder [10] ได้ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคาร์บอกซิเลชันระหว่างกลีเซอรอลกับคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน ในตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่ม Ib, กลุ่ม IIb หรือกลุ่ม VIIIb ตั้งแต่อุณหภูมิ 0 ถึง 180 °C ผลการศึกษาพบว่าในสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ อัตราส่วนโมลระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อออกซิเจน เท่ากับ 4 ต่อ 1 ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคปเปอร์ (II) คลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 110 °C ภายใต้ความดันโดยรวม 6 บาร์ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลังจากผ่านไป 63 ชั่วโมง ได้ผลของค่าการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 47% และ กลีเซอรอลคาร์บอเนตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ตรวจพบได้เท่านั้น

วิธีผลิตกลีเซอรอลโดยทางอ้อม (Indirect Synthetic Routes) [8]

1. ปฏิกิริยาฟอสจีนชันระหว่างกลีเซอรอลกับฟอสจีน ดังแสดงในรูปที่ 8

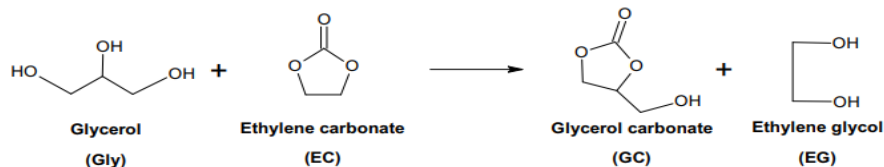


รูปที่ 8. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับฟอสจีน

ซึ่งการทำปฏิกิริยาฟอสจีนขึ้นระหว่างกลีเซอรอลและฟอสจีนเป็นปฏิกิริยาที่สามารถทำได้ง่าย และให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง แต่ข้อเสียของการใช้ฟอสจีนคือ มีความเป็นพิษ อันตรายสูง และไม่ปลอดภัยทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและในระดับอุตสาหกรรม

2. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

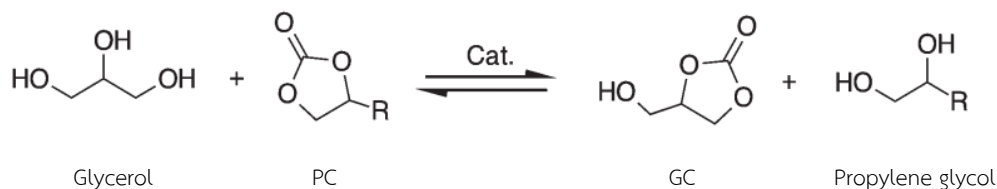
2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับเอทิลีนคาร์บอเนต (Ethylene carbonate, EC)



รูปที่ 9. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับเอทิลีนคาร์บอเนต

ปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับเอทิลีนคาร์บอเนตดังแสดงในรูปที่ 9 ในปีค.ศ. 2010 Climent MJ. และคณะ [11] ได้ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยอาศัยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับเอทิลีนคาร์บอเนตที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ทั่วไปและตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมจากไฮดรอกไซด์ ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในแง่ของควมว่องไวและความจำเพาะ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมจากไฮดรอกไซด์ Al/Ca (AlCaMO) สามารถที่จะกระตุ้นปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (35 °C) ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 0.5% โดยโมลของกลีเซอรอล ในสภาวะที่เหมาะสมคือใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อเอทิลีนคาร์บอเนตเท่ากับ 2 ต่อ 1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ทำให้ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 87.0%

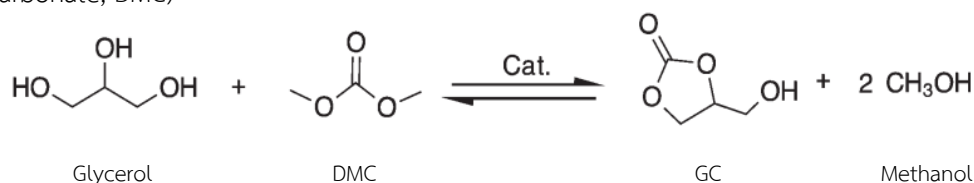
2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับโพรพิลีนคาร์บอเนต (Propylene carbonate, PC) R = CH₃



รูปที่ 10. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับโพรพิลีนคาร์บอเนต

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับแอลคิลคาร์บอเนต เช่น เอทิลคาร์บอเนต ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ คือ กลีเซอรอลคาร์บอเนต และโพรไพลีนไกลคอล ดังแสดงในรูปที่ 10 ข้อดีของวิธีนี้คือ ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง แต่มีข้อเสียคือ การแยกผลิตภัณฑ์ระหว่างกลีเซอรอลคาร์บอเนต และโพรไพลีนไกลคอล (Propylene glycol) ทำได้ยาก เนื่องจากผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดมีจุดเดือดสูง นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าคงที่สมดุลเคมี (Chemical equilibrium constant) มีค่าลดลง

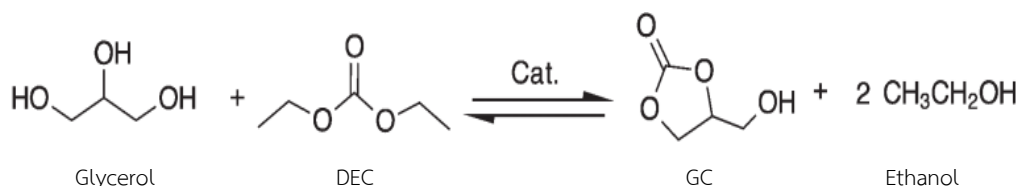
2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl carbonate, DMC)



รูปที่ 11. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไดเมทิลคาร์บอเนต

จากรูปที่ 11 แสดงการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไดเมทิลคาร์บอเนต ในปี 2010 Simanjuntak FSH และคณะ [12] ได้ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยอาศัยปฏิกิริยา ทรานส์- เอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่างกลีเซอรอลกับไดเมทิลคาร์บอเนต ที่ถูกเร่งปฏิกิริยด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์ โดยในงานวิจัยได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทั้งเวลา อุณหภูมิ อัตราส่วน กลีเซอรอลต่อ DMC และปริมาณของ CaO ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ อัตราส่วนความเข้มข้นของกลีเซอรอลต่อไดเมทิลคาร์บอเนตต่อแคลเซียมออกไซด์ เท่ากับ 1:2:0.01 ที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นเวลา 5 นาที โดยจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล เท่ากับ 94% และให้ ปริมาณกลีเซอรอลคาร์บอเนตเท่ากับ 94%

2.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับไดเอทิลคาร์บอเนต (Diethyl carbonate, DEC)



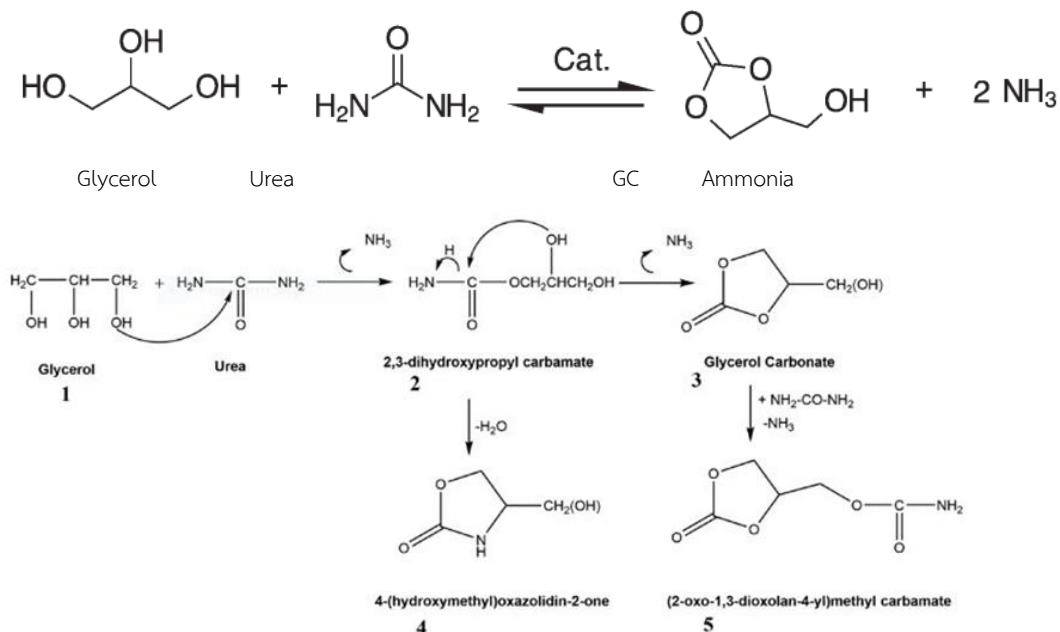
รูปที่ 12. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไดเอทิลคาร์บอเนต

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับไดเอทิลคาร์บอเนต แสดงในรูปที่ 12 เช่น ไดเอทิลคาร์บอเนต ผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นคือกลีเซอรอลคาร์บอเนตและเอทานอล ตามลำดับ โดยวิธีนี้พบว่าข้อดี คือ เป็นปฏิกิริยาที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันสามารถทำได้ง่าย เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าคงที่สมดุลเคมีมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นเอทานอลที่เป็นผลพลอยได้สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้อีกด้วย แต่ข้อเสียของปฏิกิริยานี้ คือ ไดเอทิลคาร์บอเนตที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีราคาแพง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับแอลคิลคาร์บอเนตและปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไดแอลคิลคาร์บอเนต ซึ่งแอลคิลคาร์บอเนต ได้แก่ เอทิลคาร์บอเนตและโพรพิลคาร์บอเนต ส่วนไดแอลคิลคาร์บอเนต ได้แก่ ไดเมทิลคาร์บอเนตและไดเอทิลคาร์บอเนต จากนิยาม $K = \frac{[Product]}{[Reactant]}$ เมื่อ K คือค่าคงที่สมดุลเคมี, [Product] คือความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ ในที่นี้คือกลีเซอรอลคาร์บอเนต, [Reactant] คือความเข้มข้นของสารตั้งต้น ในที่นี้คือกลีเซอรอลกับแอลคิลคาร์บอเนตหรือไดแอลคิลคาร์บอเนต ในปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับแอลคิลคาร์บอเนตเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลเคมีลดลง แสดงว่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ไม่ดี ส่วนในปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไดแอลคิลคาร์บอเนตเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลเคมีเพิ่มขึ้น แสดงว่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ดีสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jiabo Li และTao Wang [13]

3. ปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรีย



รูปที่ 13. การทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับยูเรีย

จากรูปที่ 13 แสดงการทำปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันระหว่างกลีเซอรอลและยูเรีย โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ กลีเซอรอลคาร์บอเนตและแก๊สแอมโมเนีย ปฏิกิริยานี้มีข้อดีคือ ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง แต่ข้อเสียคือ การทำปฏิกิริยาต้องทำในสภาวะสุญญากาศ และการแยกกลีเซอรอล

คาร์บอนไดออกไซด์จากแอมโมเนียต้องทำในสถานะแก๊ส โดยในปี 2013 Z.Lujun และคณะ [14] ได้ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์จากยูเรียและกลีเซอรอล ด้วยการใช้ความร้อนจากรังสีไมโครเวฟและไมฉายรังสีไมโครเวฟ โดยจะทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันคือ ZnSO_4 , ZnCl_2 , CuSO_4 และ MgSO_4 อัตราส่วนโดยมวลของยูเรียต่อกลีเซอรอล กำลังไฟฟ้าของเครื่องไมโครเวฟ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากัน พบว่า ZnSO_4 มีประสิทธิภาพที่สุด ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 80.6% จากนั้นจึงทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้ ZnSO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่ปริมาณของ ZnSO_4 เท่ากับ 2.8% โดยโมลของกลีเซอรอล อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.3 ต่อ 1 กำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ 600 วัตต์ อุณหภูมิ 150 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 100 นาที เป็นสภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์ 93.7% ต่อมาในปี 2018 ศิริลักษณ์ สงวนศักดิ์ และ สุวิมล ขำเนตร [15] ได้ทำการวิจัยศึกษากระบวนการสังเคราะห์ กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีกลีเซอรอลกับยูเรียเป็นสารตั้งต้น ใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาในสภาวะไมโครเวฟ โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์ ได้แก่ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อยูเรีย กำลังไฟฟ้าของเครื่องไมโครเวฟ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ผลจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ต่อ 1 กำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ 450 วัตต์ อุณหภูมิ 160 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่ 2 เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอล และเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 40 นาที เป็นสภาวะที่ดีที่สุดที่จะทำให้การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (Conversion) 97.90 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity) 52.46 เปอร์เซ็นต์ และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์ (Yield) 51.36 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งในปีเดียวกัน ภณทิรา ศรีพลวารี และสุพรรณิ บุคตาวงษ์ [16] ได้ทำการวิจัยศึกษากระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์จากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันโดยมีกลีเซอรอลกับยูเรียเป็นสารตั้งต้น ใช้ KMnO_4 -Zeolite 13X ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีจุ่มซุบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์ กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อยูเรีย กำลังไฟฟ้าของเครื่องไมโครเวฟ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ผลจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้ KMnO_4 -Zeolite 13X ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีจุ่มซุบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ต่อ 1 กำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ 450 วัตต์ ช่วงอุณหภูมิ 120-160 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KMnO_4 -Zeolite 13X ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีจุ่มซุบ 2 เปอร์เซ็นต์ของกลีเซอรอล และเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 40 นาที เป็นสภาวะที่ดีที่สุดที่จะทำให้การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล 97.92 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์ 75.38 เปอร์เซ็นต์ และนอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์จากสารตั้งต้นและตัวเร่งอื่น ๆ ที่มีการรวบรวมไว้ดังแสดงในตารางที่ 3 และมีการเปรียบเทียบข้อดีข้อด้อยของปฏิกิริยาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนไดออกไซด์แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 3. การเปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์กลีเซอรอลคาร์บอนेटโดยใช้สารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
ZnCl ₂	150	600	1:1 (Urea)	40 min	2.8 mol%	-	Y=60.3	[14]
MgSO ₄	150	600	1:1 (Urea)	40 min	2.8 mol%	-	Y=57.2	[14]
CuSO ₄	150	600	1:1(Urea)	40 min	2.8 mol%	-	Y=53.1	[14]
ZnSO ₄	150	600	1.3:1 (Urea)	100 min	2.8 mol%	-	Y=93.7	[14]
Homogeneous base catalyst								
K ₂ CO ₃	73–75	-	3:1 (DMC)	3	4.5 wt%	-	Y= 97	[17]
K ₂ CO ₃	71–76	-	3:1 (DMC)	5	4.5 wt%	-	N.A.	[17]
K ₂ CO ₃	75	-	5:1 (DMC)	1.5	15 wt%	-	Y= 100	[17]
K ₂ CO ₃	73–75	-	10:1 (DMC)	48	4.5 wt%	-	Y= 18 ^c	[17]
K ₂ CO ₃	73–75	-	3:1 (DEC)	4	3 mol%	-	Y= 97	[17]
KOH	75	-	5:1 (DMC)	1.5	6 wt%	-	Y= 100	[17]
NaOH	75	-	5:1 (DMC)	1.5	4 wt%	-	Y= 98.5	[17]
Triethylamine	68–88	-	4:1 (DMC)	2.5	10 mol%	-	Y= 98	[17]
N-heterocyclic carbenes	Room temperature	-	3.5:1 (DMC)	0.33	2.6 mol%	-	Y= 95.7	[17]
1,3-Dichlorodistannoxanes	100	-	5:1 (DEC)	2	0.5 mol%	-	Y= 99.1	[17]
Ionic liquidtetra-n-butylammonium	120	-	2:1 (DMC)	6	3.3 mol%	-	Y= 92	[17]
Ionic liquid (BMIM-2-CO ₂)	74	-	3.2:1 (DMC)	1.33	1 mol%	-	Y= 100	[17]
Ionic liquid (BMIM-2-CO ₂)	74	-	3.2:1(DMC) ^d	5	5 mol%	-	Y= 93	[17]
Ionic liquid [Mor1,4][N(CN) ₂]	120	-	3:1 (DMC)	13	17 mol%	-	Y= 95	[17]
Ionic liquid ([TMA][OH])	80	-	3:1 (DMC)	1.5	1 mol%	-	Y= 47 ^e , C= 95	[17]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
Calcium complex $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)(\text{OCO}_2\text{CH}_3)$	75	-	2:1 (DMC)	0.5	0.01 wt%	-	Y= 91.4	[17]
Calcium complex $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)(\text{OCO}_2\text{CH}_3)$	75	-	2:1 (DMC)	0.5	0.01 wt%	-	Y= 41.8	[17]
Homogeneous acid catalyst H_2SO_4	75	-	5:1 (DMC)	1.5	10 mol%	-	Y= 3.5	[17]
p-Toluenesulfonic acid	75	-	5:1 (DMC)	1.5	10 mol%	-	Y= 4.3	[17]
Heterogeneous base catalyst CaO^f	75	-	5:1 (DMC)	1.5	6 wt%	-	Y= 91.1	[17]
CaO	60	-	1:1 (DMC)	2	2 mol%	-	Y= 69	[17]
CaO	75	-	2:1 (DMC)	0.5	3 mol%	-	Y= 90.2	[17]
CaO^f	75	-	2:1 (DMC)	0.5	3 mol%	-	Y= 94	[17]
CaO	35	-	2:1 (EC)	0.25	0.5 wt%	-	Y= 81	[17]
CaO	35	-	2:1 (EC)	1	0.5 wt%	-	Y= 83	[17]
Calcium complex $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$	60	-	2.5:1 (DMC)	3	8 mol%	-	fY= 95	[17]
CaCO_3^f	75	-	5:1 (DMC)	1.5	3 mol%	-	Y= 90.6	[17]
Na_2O	75	-	2:1 (DMC)	0.5	3 mol%	-	Y= 92.6	[17]
ZnO	75	-	2:1 (DMC)	0.5	3 mol%	-	Y= 0.5	[17]
MgO^f	75	-	2:1 (DMC)	3	3 mol%	-	Y= 10.2	[17]
MgO	50	-	2:1 (EC)	5	7 wt%	-	Y= 78	[17]
$\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	180	-	1:1 (DMC)	15	6 mol%	-	Y= 65	[17]
Mg/La mixed oxides	85	-	2:1 (DMC)	1	5 wt%	-	Y= 65	[17]
$\text{Mg}_1 + \text{xCa} \text{1 xO}_2$ mixed oxides	70	-	2:1 (DMC)	1.5	15 wt%	-	Y= 100	[17]
Mg/Zr/Sr mixed oxides	90	-	5:1 (DMC)	1.5	0.1 wt%	-	Y= 56 ^e , C= 96	[17]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
Mg/Al/Zr mixed oxides	75	-	5:1 (DMC)	1.5	7 wt%	-	Y= 94	[17]
Al/Mg hydrotalcite ^f	50	-	2:1 (EC)	5	7 wt%	-	Y= 82	[17]
Al/Mg hydrotalcite ^f (rehydrated)	50	-	2:1 (EC)	5	0.5 wt%	-	Y= 68	[17]
Al/Mg hydrotalcite ^f	35	-	2:1 (EC)	1	0.5 wt%	-	C= 57	[17]
Al/Li hydrotalcite ^f	35	-	2:1 (EC)	1	0.5 wt%	-	Y= 85	[17]
Al/Ca hydrotalcite ^f	35	-	2:1 (EC)	1	0.5 wt%	-	Y= 87	[17]
Mg/Al hydrotalcite	100	-	5:1 (DMC)	1	54 wt%	DMF	Y= 75	[17]
Mg/Al hydrotalcite	100	-	5:1 (DMC)	2	54 wt%	DMF	Y= 99	[17]
Mg/Al hydrotalcite	100	-	5:1 (DMC)	3	54 wt%	-	Y= 82	[17]
Mg/Al hydrotalcite	100	-	5:1 (DMC)	9 ^g	11 wt%	-	Y= 98	[17]
Mg/Al hydrotalcite- hydromagnesium 0.1 g	100	-	5:1 (DMC)	1.16	54 wt%	DMF	Y= 88	[17]
Mg/Al hydrotalcite- hydromagnesium 0.5 g	100	-	5:1 (DMC)	9 ^g	27 wt%	DMF	Y= 71	[17]
Mg/Al hydrotalcite ^f	100	-	3:1 (DMC)	2	10 wt%	-	Y= 66	[17]
Mg/Al hydrotalcite ^f doped with nickel	100	-	3:1 (DMC)	2	10 wt%	-	Y= 55	[17]
Mg/Al hydrotalcite (rehydrated)	130	-	17:1 (DEC)	10	16 wt%	-	Y= 65	[17]
Mg/Al hydrotalcite supported on α -Al ₂ O ₃ ^f	130	-	21:1 (DEC)	8	2.16 g/g (continuous system)	DMSO	Y= 84 ^c	[17]
Mg/Al hydrotalcite supported on carbon nanofiber ^f	130	-	17:1 (DEC)	2	16 wt%	-	Y= 58 ^c	[17]
Mg/Al hydrotalcite	140	-	5:1 (DEC)	3	54 wt%	DMF	Y= 77	[17]
Zeolite (NaY) ^f	70	-	3:1 (DMC)	4	10 wt%	Methanol	Y= 80	[17]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
KF/hydroxyapatite	78	-	2:1 (DMC)	0.83	3 wt%	-	Y= 99	[17]
NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	78	-	2:1 (DMC)	1	3 wt%	-	Y= 97 ^h	[17]
K ₂ CO ₃ /MgO	80	-	2.5:1 (DMC)	2	1 wt%	-	Y= 99	[17]
Extruded CaO-based/Al ₂ O ₃	80	-	3:1 (DMC)	5	15 mol%	-	Y= 90.57	[17]
Ionic liquids (Tri-n-butylamine immobilized on mesoporous MCM41)	80	-	2:1 (EC)	1.5	9 wt%	-	Y= 79 ^h	[17]
Amberlyst 131wet	75	-	5:1 (DMC)	1.5	10 mol%	-	Y= <5	[17]
Amberlyst 39wet	75	-	5:1 (DMC)	1.5	10 mol%	-	Y= 6.2	[17]
Enzymatic catalyst								
C. A. lipase B immobilized on Novozym 435	60	-	1:1 (DMC)	30	54 wt%	THF	Y= 88, C= 94	[17]
C. A. lipase B immobilized on Novozym 435	70	-	10:1 (DMC)	48	5 wt%	-	Y= 80, C= 93	[17]
C. A. lipase B immobilized on Novozym 435	60	-	2:1 (DMC)	48	75 g/L	Acetonitrile	Y= 96.25	[17]
C. A. lipase B immobilized on Novozym 435	50	-	3:1 (DMC)	12	5 wt%	t-butano	Y= 95, C=nearly 100	[17]
C. A. lipase B immobilized on Novozym 435	60	-	1.5:1 (DMC)	14	54 wt%	t-butanol	C= 94.85	[17]
A. N. lipase immobilized on magnetic nano particles	60	-	10:1 (DMC)	6	2–8 wt%	-	Y= 41.3, C= 48.6, S= 85	[17]
A. N. lipase (free enzyme)	60	-	10:1 (DMC)	4	12 wt%	-	Y= 59.3, C= 74, S= 80.3	[17]
A. N. lipase (cross-linked enzyme aggregates on magnetic particles)	60	-	10:1 (DMC)	6	28.6 wt%	-	Y= 55, C= 61, S= 90	[17]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
A. N. lipase immobilized on magnetic nano particles	60	-	10:1 (DMC) ⁱ	6	5 wt%	-	Y= 32.4 ^h , C= 36, S= 90	[17]
A. N. lipase immobilized on magnetic nano particles	60	-	10:1 (DMC) ^j	6	5 wt%	-	Y= 41.4 ^h , C= 45, S= 92	[17]
A. N. lipase immobilized on magnetic nano particles	60	-	10:1 (DMC) ^j	6	5 wt%	-	Y= 25.7 ^h , C= 27, S= 95	[17]
ZnCl ₂	150	-	1:1 (Urea)	2	-	-	Y=72.1	[18]
ZnSO ₄	150	-	1:1 (Urea)	2	-	-	Y=73.9	[18]
Zn(NO ₃) ₂	150	-	1:1 (Urea)	2	-	-	Y=74.1	[18]
Zn(OAc) ₂	150	-	1:1 (Urea)	2	-	-	Y=72.5	[18]
ZnO + NH ₄ OAc (1/4)	150	-	1:1 (Urea)	2	-	-	Y=71.6	[18]
trisodium phosphate	70		2(DMC)	1	3 wt%	-	Y=99.5	[19]
CaO	75	-	1:5(DMC)	1.5	6.1 wt%	-	Y=64.1	[20]
CaO	75	-	1:5(DMC)	1.5	6.1 wt%	-	Y=91.1	[20]
CaO	95	-	1:3.5(DMC)	1.5	3.66 wt%	-	Y=95.3	[20]
CaO	75	-	1:2(DMC)	30 (min)	1.8 wt%	-	Y=94	[20]
CaO	75	-	1:2(DMC)	30 (min)	1.8 wt%	-	Y=90.2	[20]
CaO	65	60- 75	1:2 (DMC)	5min	1 wt%	-	Y = 93.4	[20]
ammonium and imidazolium-based ionic liquids (ILs)	120	-	1:1(DEC)	2	0.5%mol	-	C=28.90, Y=28.00, S=96.90	[21]
ammonium and imidazolium-based ionic liquids (ILs)	120	-	1:2(DEC)	2	0.5%mol	-	C=93.50, Y=88.70, S=94.90	[21]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
ammonium and imidazolium-based ionic liquids (ILs)	120	-	1:3(DEC)	2	0.5%mol	-	C=96.00, Y=78.10, S=81.40	[21]
ammonium and imidazolium-based ionic liquids (ILs)	120	-	1:4(DEC)	2	0.5%mol	-	C=92.91, Y=72.92, S=78.50	[21]
Na ₂ SiO ₃	95	175	1:4(DMC)	15 min	5wt%	-	Y=94.3	[22]
Zn-Al LDH	120	1000	1:3 (DMC)	60 min	0.5 g	-	C = 93	[23]
MAPA	75	50	1:2 (DMC)	15 min	6 wt%	-	C = 99	[24]
tetra-n-butyl ammoniumbromide	120	-	1:2 (DMC)	6	3.3 mol%	-	Y= 92	[15,16]
CaO	60	-	1:2.5 (DMC)	2	4 mol%	Benzene	Y = 95	[15,16]
KF/hydroxyapatite	78	-	1:2 (DMC)	1	3 wt%	-	Y =99	[15,16]
Calcinedhydrotalcite-hydromagnesite	100	-	1:5 (DMC)	0.5	-	DMF	Y= 79	[15,16]
Lipase (Aspergillus- niger)	60	-	1:10 (DMC)	4	12 wt%	-	Y= 59	[15,16]
lipase (Novozyme435)	60	-	10:1 (Corn oil:DMC)	15	10 wt%	-	Y= 62	[15,16]
lipase (Novozyme 435)	60	-	1:6 (soybean oil : DMC)	48	10 wt%	tert- Butanol	Y= 92	[15,16]
Lipases (Lipozyme)	50	-	1:21 (camellia oil:DEC)	24	-	-	Y = 95	[15,16]
Amberlyst A26 HCO ₃ ⁻	80	-	1:2 (EC)	1	-	-	Y= 88	[15,16]
Zeolite	80	-	1:2 (EC)	2	-	-	Y =81	[15,16]
RNX-MCM41	80	-	1:2 (EC)	1.5	-	-	Y = 92	[15,16]
Amberlyst A26 OH ⁻	40	-	1:1.5 (EC)	1	-	-	-	[15,16]
Amberlyst A26 HCO ₃ ⁻	80	-	1:2 (EC)	1	-	-	Y = 81	[15,16]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
CuCl	110	-	Excess CO and O ₂	2	10 mol%	-	Y = 47	[15,16]
CuCl	130	-	Excess CO and O ₂	1	11 mol%	-	Y = 96	[15,16]
PdCl ₂ (phen) +KI	140	-	Excess CO and O ₂	2	0.25 mol% PdCl ₂ (phen) + 2.5 mol% KI	-	Y = 85	[15,16]
-	80	-	5 : 1.5 : 3 : 1 (Et ₃ N:CuBr ₂ :S: glycerol)	21		DMF or DMSO	Y = 92	[15,16]
-	20	-	5 : 1 : 5 (K ₂ CO ₃ :Se: glycerol)	6		DMF	Y = 83	[15,16]
n-Bu ₂ Sn(OMe) ₂	180	-	Excess CO ₂	15		MeOH	Y = 7	[15,16]
n-Bu ₂ SnO	80	-	Excess CO ₃	4		-	Y = 35	[15,16]
RhCl ₃ + PPh ₃ + KI	75	-	Excess CO ₄	30		-	Y = 80	[15,16]
KOH then HCl	80	-	1 : 3 : 3 (K ₂ CO ₃ :HCl: Glycerol)	30		-	Y = 80	[15,16]
Calcined manganese sulfate	150	-	1 : 1 (urea)	2	-	-	Y = 61	[15,16]
Zinc sulfate	140	-	1 : 1 (urea)	2	-	-	Y = 86	[15,16]
CaO, La ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , and Al ₂ O ₃	150	-	1 : 1.5 (urea : 1,2-diols)	3	-	-	Y = 28-93	[15,16]
γ-Zirconium phosphate	145	-	-	-	-	-	-	[15,16]
Calcined Zn hydrotalcite	145	-	-	-	-	-	-	[15,16]
Co ₃ O ₄ /ZnO nanodispersion	145	-	-	-	-	-	-	[15,16]

Type of catalysts	Reaction conditions						Performance ^b Y/C/S(%)	References
	Temperature (°C)	watt	Molar ratio (carbonate: glycerol)	Reaction time (h)	Catalyst loading ^a (wt or mol%)	Solvent		
Gold, gallium, and zinc supported on oxides and zeolite ZSM-5	150	-	1 : 1.5 (urea)	4	-	-	Y = 55	[15,16]
calcined La ₂ O ₃	140	-	1 : 3 (urea)	1	-	-	Y = 91	[15,16]
Ionic liquids immobilized onto a structurally modified Merrifield peptide resin	140	-	1 : 1 (urea)	6	0.5 wt%	-	Y = 46	[15,16]
Ca(OH) ₂	-	450	1 : 1 (urea)	40	2	-	Y = 51.36 S=52.46 C= 97.90	[15]
KMnO ₄ -Zeolite	-	450	1 : 1 (urea)	40	2	-	C= 97.92 S=75.38	[16]

Note:Y=yield of glycerol carbonate ,C=conversion of glycerol, S=selectivity of glycerol carbonate, DMC=dimethyl carbonate, DEC=diethyl carbonate, EC=ethylene carbonate. C.A.=candida antarctica, A.N.=aspergillus niger.

^a (Amount of catalyst/amount of glycerol) x 100%.

^b Y=(g glycerol carbonate produced/g glycerol_{initial}) x100%, C=(glycerol_{initial}-glycerol_{residual})/glycerol_{initial}x100%, S= Y/C.

^c By-product diglycerol tricarboxylate was formed.

^d Crude glycerol obtained from industrial biodiesel plant was used.

^e By-product glycidol was formed.

^f Calcination of catalyst at 450 °C ≤T≤ 900 °C for 3 h to overnight.

^g Reaction was scaled-up.

^h Yield is calculated from Y=C*S.

ⁱ Crude glycerol obtained from transesterification of residual sun-flower oil was used.

^j Crude glycerol obtained from transesterification of crude sun-flower oil was used.

การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล

การเปลี่ยนแปลง (Conversion) คืออัตราในการเกิดปฏิกิริยาอย่างหนึ่งในปฏิกิริยาเคมีโดยมีสารตั้งต้นเป็น A และผลิตภัณฑ์เป็น B แล้วการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้น A เป็นผลิตภัณฑ์ B คือ การ-

เปลี่ยนแปลง เช่น การเปลี่ยนแปลงของสาร A เท่ากับ 70% หมายความว่า 70% ของสาร A เปลี่ยนแปลงไปเป็นสาร B [8],[25]

$$\text{การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (\%)} = \frac{C_{\text{กลีเซอรอลเริ่มต้น}} - C_{\text{กลีเซอรอลที่เหลือ}}}{C_{\text{กลีเซอรอลเริ่มต้น}}} \times 100$$

เมื่อ $C_{\text{กลีเซอรอลเริ่มต้น}}$ คือความเข้มข้นของกลีเซอรอลในสารตัวอย่างตอนเริ่มต้น
 $C_{\text{กลีเซอรอลที่เหลือ}}$ คือความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่าง

ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) คือ สัดส่วนของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่เกิดขึ้นต่อปริมาณสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไป [8],[26]

$$\text{ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต (\%)} = \frac{\text{Mol ของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตที่เกิดขึ้น}}{\text{Mol ของกลีเซอรอลที่ใช้ไป}} \times 100$$

ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

ผลผลิต (Yield) คือปริมาณของผลผลิตที่ได้มาจากการปฏิกิริยาเคมี ซึ่งใช้วัดประสิทธิภาพของกระบวนการสังเคราะห์ [8],[25] ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต = การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล × ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต

ตารางที่ 4. เปรียบเทียบข้อดี ข้อด้อยของปฏิกิริยาการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนต

ปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อด้อย
ปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน (กลีเซอรอลกับคาร์บอนไดออกไซด์)	1.ปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	1.มีค่าอุณหภูมิศาสตร์ที่จำกัด ส่งผลให้มีปริมาณของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตค่อนข้างต่ำ 2.ต้องทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะรุนแรง
ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟ คาร์บอกซิเลชัน (กลีเซอรอลกับคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน)	1.ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตสูง	1.มีความเป็นพิษและอันตราย 2.เป็นการทำปฏิกิริยาแบบรุนแรง
ปฏิกิริยาฟอสจีนชัน (กลีเซอรอลกับฟอสจีน)	1.ปฏิกิริยาสามารถทำได้ง่าย 2.ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตสูง	1.มีความเป็นพิษ อันตรายสูง และไม่ปลอดภัยทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและในระดับอุตสาหกรรม

ปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อด้อย
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (กลีเซอรอลกับแอลคิลคาร์บอเนต)	1.ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง	1.การแยกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทำได้ยาก เนื่องจากผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดมีจุดเดือดสูง 2.เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าคงที่สมดุลทางเคมีมีค่าลดลง
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (กลีเซอรอลกับไดแอลคิลคาร์บอเนต)	1.ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม 2.ได้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง 3.การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันสามารถทำได้ง่าย 4.เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าคงที่สมดุลทางเคมีมีค่าเพิ่มขึ้น 5.เอทานอลที่เป็นผลพลอยได้สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	1.ไดเอทิลคาร์บอเนตที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีราคาแพง
ปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน (กลีเซอรอลกับยูเรีย)	1.ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูง	1.การทำปฏิกิริยาต้องทำในสภาวะสุญญากาศ 2.การแยกกลีเซอรอลคาร์บอเนตออกจากแอมโมเนียต้องทำในสถานะแก๊ส

5. สรุป

ในกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนตสามารถทำได้หลายวิธี โดยในบทความนี้ได้รวบรวมกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนต เช่น ปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟ คาร์บอกซิเลชัน ปฏิกิริยาฟอสจีเนชัน ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน เป็นต้น ซึ่งในแต่ละกระบวนการสังเคราะห์มีทั้งข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน แต่ทุกกระบวนการมีจุดประสงค์เดียวกันคือเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนต ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล โดยสามารถพิจารณาเปรียบเทียบจากตัวแปรต่างๆ เช่น อัตราส่วนของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย อุณหภูมิ ความดัน เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2557. ปริมาณการผลิตไบโอดีเซล (B100) ของประเทศไทย. แหล่งข้อมูล : https://www.dede.go.th/more_news.php?cid=88&filename=index. ค้นเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม 2562.
- [2] จักรพงษ์ ไชยบุรี และ สรพงษ์ แสงสุวรรณ. 2556. การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/CaO ในตัวทำละลายร่วม. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.*, 41(1), 176-182. [Chakpong Chaiburi and Sorpong Sangsuwan. 2013. Biodiesel Production from Refined Palm Oil Using KF/CaO Catalyst in a Co-Solvent. *KKU Science Journal*, 41(1), 76-182. (in Thai)]
- [3] บางจากไบโอฟูเอล. 2559. กลีเซอรอล. แหล่งข้อมูล : <http://www.bangchakbiofuel.co.th/products/glycerin>. ค้นเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม 2562.
- [4] Chemical formula and model of glycerol molecule vector image, แหล่งข้อมูล : <https://www.vectorstock.com/royalty-free-vector/chemical-formula-and-model-of-glycerol-molecule-vector-4577987>. ค้นเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม 2562.
- [5] ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร. 2557. กลีเซอรอล : การใช้ประโยชน์เพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน. *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*, 23(2), 140-159. [Pesak Rungrojchaipon. 2014. Glycerol: Utilization for Hydrogen Production. *Journal of Science Ladkrabang*, 23(2), 140-159. (in Thai)]
- [6] Teng, W. K., Ngoh, G. C., Yusoff, R., and Aroua, M. K. 2014. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*. 88(1), 484-497.
- [7] Product safety summary for glycerine carbonate, แหล่งข้อมูล : https://www.jciabigdr.jp/jciabigdr/doc/gps_jips_paper/636491947816028867_PSS_for_Glycerine_carbonate_v_2.0_EN_p_rotegido.pdf. ค้นเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม 2562.
- [8] แพรพรรณ ศรีสอาน. 2560. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลและไดเมทิลคาร์บอเนตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมฟอสเฟต. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. [Parephan Srisaant. 2017. Transesterification of Glycerol and Dimethyl Carbonate using Sodium Phosphate as a solid Catalyst. M.Eng. Thesis, Chemical Engineering, Chulalongkorn University. (in Thai)]
- [9] Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, José R. Ochoa-Gómez, Amaia Pesquera-Rodríguez, Camilo Ramírez-López, Ainhoa Alonso-Vicario and Jesús Torrecilla-Soria. 2010. Solvent-free synthesis of glycerol carbonate and glycidol from 1,2-propanediol and potassium (hydrogen) carbonate. *J. Chem. Technol Biotechnol*. 85, 1663-1670.

- [10] Joaquim, H.T., Norbert, R. and Wolfgang, H. PREPARATION OF GLYCERYL CARBONATE. U.S patent no. 5,359,094. Oct. 25, 1994
- [11] Maria, J.C., Avelino, C., Pilar D.F., Sara, I., Maria, N., Alexandra, V. and Patricia, C. 2010. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts the role of acid– base pairs. *Journal of Catalysis*, 269, 140–149.
- [12] Fidelis, S.H.S., Tae, K.K., Sang, D.L., Byoung, S.A., Hoon, S.K. and Hyunjoo, L. 2011. CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. *Applied Catalysis A: General*, 401(1–2), 220- 225.
- [13] Li, J. and Wang, T. 2011. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *J. Chem. Thermodynamics*. 43, 7313-736.
- [14] Lujun, Z., Zhaofu, Z., Congyi, W., Qingli, Q., Jun, M., Long, J. and Buxing, H. 2018. Microwave assisted synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea. *Pure and Applied Chemistry*, 90(1), 1–6.
- [15] ศิริลักษณ์ สงวนศักดิ์ และ สุวิมล ขำเนตร. 2561. การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลและยูเรียโดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. [Siriluk Saguansak and Suvimon Komnate 2018. Synthesis of glycerol carbonate from Glycerol and urea by using calcium hydroxide obtained from eggshells as catalysts. Thesis. Bachelor of Science. Major Industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. (in Thai)]
- [16] ภัณทิรา ศรีพลวารี และ สุพรรณิ บุคดาวงษ์. 2561. การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลและยูเรียโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) บนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X ที่ให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง. [Puntira Sriponwaree and Supanee Budawong 2018. Synthesis of glycerol carbonate from Glycerol and urea by using calcium hydroxide obtained from eggshells as catalysts. Thesis. Bachelor of Science. Major Industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. (in Thai)]
- [17] Wai, K.T., Gek, C.N., Rozita, Y. and Mohamed, K.A. 2014. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*, 88, 484–497.

- [18] Yohana, K.E., Min, S.K., Jisik, C. Jungho, J., Sang, D.L. and Hyunjoo, L. 2017. Consecutive carbonylation and decarboxylation of glycerol with urea for the synthesis of glycidol via glycerol carbonate. *Catalysis Today*, 293(294), 136-141.
- [19] Patrick, U.O., Ahmad, Z.A. and Bassim, H.H. 2016. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 1–8.
- [20] Wai, K.T., Gek, C.N., Rozita, Y. and Mohamed, K.A. 2016. Microwave-assisted transesterification of industrial grade crude glycerol for the production of glycerol carbonate. *Chemical Engineering Journal*, 284, 469-477.
- [21] Zati, I.I., Nor, A.S., Yatimah, A., Mohamed, K.T.A. and Rozita, Y. 2016. Production of Glycerol Carbonate from Glycerol with Aid of Ionic Liquid as Catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 297, 128-138.
- [22] Song, W., Lanlan, X., Patrick, U.O., Sanxi, L. and Chengcheng, T. 2018. Microwave-assisted transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over sodium silicate catalyst in the sealed reaction system. *Energy Conversion and Management*, 164, 543-551.
- [23] Prakruthi, H.R., Prakash, B.S.J. and Bhat, Y.S. 2015. Microwave assisted synthesis of glycerol carbonate over LDH catalyst : Activity restoration through rehydration and reconstruction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, 214–220.
- [24] Changmai, B., Ikbai B.L. and Lalthazuala, R. 2019. Microwave-assisted synthesis of glycerol carbonate by the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using *Musa acuminata* peel ash catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102, 276–282.
- [25] วรรัตน์ เลิศสนเมธากุล. 2553. กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. [Wararat Lertsonmetakul. 2010. Production of Glycerol Carbonate from Crude Glycerol Produced from Biodiesel Production. Thesis. Chemical Engineering, Chemical Engineering, Prince of Songkla University. (in Thai)]
- [26] MO Memoir. 2559. ค่า Selectivity. แหล่งข้อมูล : tamagozilla.blogspot.com/2016/03/pyrolysis-and-waste-heat-recovery-mo_3.html. ค้นเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม 2562.