

การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นสารเติมแต่งเชื้อเพลิง The Conversion of Glycerol to Fuel Additives

อติภู เอี่ยมเจริญ และ พิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร

Atipoo Eamcharoen and Pesak Rungrojchaipon

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

วันที่ส่ง : 11 กันยายน 2558 วันที่แก้ไข : 4 กุมภาพันธ์ 2559 วันที่ตอบรับ : 22 ธันวาคม 2559

บทคัดย่อ

กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นวันจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากความต้องการของการใช้พลังงานเชื้อเพลิงที่สูงขึ้นจึงมีกลีเซอรอลเหลืออยู่ในตลาดเป็นปริมาณมาก ทำให้ราคาของกลีเซอรอลลดลง หากมีการทิ้งกลีเซอรอลดิบลงในแหล่งน้ำหรือดิน อาจส่งผลให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นควรจะนำกลีเซอรอลดิบที่เกิดขึ้นจำนวนมากมาใช้ประโยชน์ไม่ทางตรงหรือทางอ้อม หรือควรจะถูกนำมาดัดแปลงหรือปรับปรุง เพื่อเพิ่มมูลค่าด้วยการเปลี่ยนให้เป็นสารใหม่ที่มีมูลค่าสูง และไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นสารเพิ่มคุณภาพให้กับน้ำมันรถยนต์ผ่านวิธีการต่างๆ เช่น etherification, acetylation, acetalation

คำสำคัญ : กลีเซอรอล, ไบโอดีเซล, อีเทอร์ริฟิเคชัน, อะซิทิเลชัน, อะซิทาเลชัน, สารเติมแต่งเชื้อเพลิง

Abstract

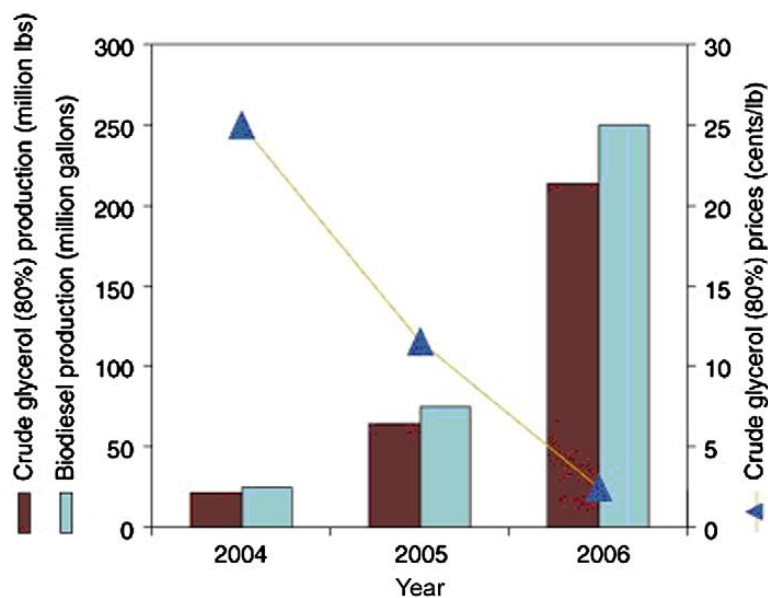
Glycerol can be converted into high value products. In the great demand towards renewable resources, glycerol has proved to have potential to be transformed, to substitute conventional petroleum derived fuel additive. Various tranformation types of oxygenated biocomponents and glycerol transformation into fuel additives are discovered in this paper. Particular focus is given to etherification, acetylation and acetalation processes.

Keywords : Glycerol, biodiesel, etherification, acetylation, acetalation, fuel additive

1. บทนำ

ปัจจุบันมีความต้องการใช้ไบโอดีเซล (biodiesel) มากขึ้นเรื่อยๆทั้งในยุโรป อเมริกา และเอเชีย เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และจัดอยู่ในประเภทเชื้อเพลิงจากชีวมวล (Biomass) ที่ย่อยสลายได้ (Biodegradable) อีกทั้งเมื่อเผาไหม้แล้วก่อให้เกิดแก๊สที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ด้วยน้ำมันดีเซล [1] และการใช้ไบโอดีเซลยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพเครื่องยนต์ในด้านต่างๆ เช่น การหล่อลื่นเลขซีเทนสูง และทำให้เครื่องยนต์มีการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ขึ้น [2-4]

เนื่องจากไบโอดีเซลถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายทำให้เกิดปัญหาขึ้นคือการที่กลีเซอรอล (glycerol) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน (tranesterification) หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) ของน้ำมันพืช [5] ที่ผลิตกลีเซอรอลได้ประมาณ 20% จากการผลิตไบโอดีเซล (biodiesel) และมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นถึง 25% เนื่องจากประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตที่ดีขึ้น แสดงให้เห็นดังรูปที่ 1

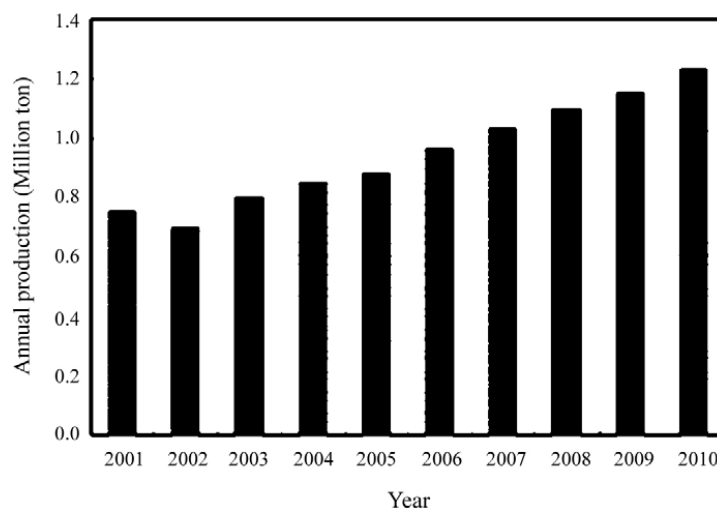


รูปที่ 1. ปริมาณการผลิต และราคาของกลีเซอรอล (glycerol) [5]

ในทวีปยุโรปมีการผลิตไบโอดีเซลมากถึง 5 ล้านตันต่อเดือนในช่วงปี 2006 [6] และในทวีปอเมริกามีการผลิตถึง 300 ล้านตันต่อปีอีกทั้งมีการเพิ่มกำลังการผลิตขึ้นถึง 600 ล้านตันต่อปี [7] และพบว่าในแคนาดาตั้งเป้าว่าจะผลิตไบโอดีเซล (biodiesel) ให้ได้ถึง 500 ล้านตันต่อปี [8] และมาเลเซียตั้งเป้าไว้ที่ 500,000 ตันต่อปี

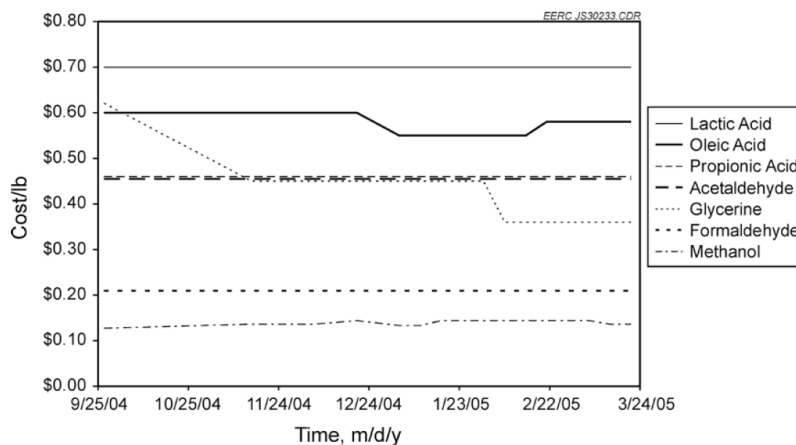
จากทั้งหมดที่กล่าวมาทำให้ไบโอดีเซลถูกผลิตมากขึ้น และเกิดกลีเซอรอลจำนวน 10-20% จากการผลิต [1] ซึ่งการที่กลีเซอรอลถูกผลิตออกมามากเกินความต้องการของตลาด จึงส่งผลทำให้ราคา

กลีเซอรอลตกลงอย่างรวดเร็ว [9, 10] อีกทั้งเมื่อมีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มซึ่งมีราคาถูกกว่าในอดีตจึงทำให้ราคาของกลีเซอรอลยิ่งลดลงไป [10, 11] จาก 0.65 ดอลลาร์ต่อปอนด์ เหลือเพียง 0.35 ดอลลาร์ต่อปอนด์ ดังรูปที่ 3 และยังคงมีแนวโน้มในการลดลงอย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 2. การผลิตกลีเซอรอล (glycerol) ที่เพิ่มขึ้น [5]

เนื่องจากราคาของกลีเซอรอลตกลงมาก จึงทำให้คนเริ่มหันมามองหาการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลด้วยวิธีต่างๆ ทั้งการแปรรูป และปรับปรุงคุณภาพ จากรูปที่ 3 เมื่อมองจากมูลค่าทางการตลาดนั้นจะเห็นว่ามูลค่าของกลีเซอรอลมีราคาขายที่สูงเมื่อเทียบกับสารชนิดอื่นๆ ในช่วงแรก แต่เมื่อการผลิตกลีเซอรอลมีมากขึ้นในช่วงที่ผ่านมาจึงทำให้ราคาลดลงต่ำกว่ากรดโอเลอิก (oleic acid) ในเวลาต่อมาต่ำกว่ากรดโพรพิโอนิก (propionic acid) และอะซีตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ซึ่งราคาของกลีเซอรอลตกลงอย่างเห็นได้ชัด และยังมีแนวโน้มที่ราคาจะตกลงไปจนอาจจะต่ำกว่าฟอร์มาลดีไฮด์ (formaldehyde) หรือ เมทานอล (methanol) อีกด้วย จึงทำให้ผู้ผลิตมีความต้องการที่จะเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลโดยนำเอากลีเซอรอลไปใช้ผลิตเป็นสารชนิดอื่นๆ ซึ่งในบทความนี้จะกล่าวถึงการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลด้วยการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นสารเติมแต่งในเชื้อเพลิง (fuel additives) ดังแสดงในรูปที่ 4

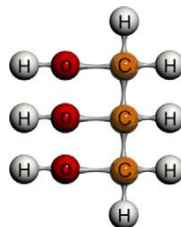


รูปที่ 3. ราคาของสารเคมีในช่วง 25 กันยายน ค.ศ. 2004 ถึง 24 มีนาคม ค.ศ. 2005 [12]



รูปที่ 4. สารเติมแต่งในเชื้อเพลิงทางการค้าทั่วไป [13]

กลีเซอรอล (Glycerol) หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กลีเซอริน (Glycerin) เป็นชื่อที่มาจากคำในภาษากรีกว่า glykys หมายถึงความหวาน กลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลวใส หนืด ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ และมีรสหวานเล็กน้อย กลีเซอรอลเป็นสารจำพวกโพลีไฮดริกแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) ที่มีสูตรโมเลกุลคือ $C_3H_8O_3$ มีน้ำหนักโมเลกุล 92.09 กรัมต่อโมล และมีชื่อทางเคมีว่า 1,2,3-โพรเพนไตรออล (1,2,3-propanetriol) จากภาพโครงสร้างของกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 5 พบว่ากลีเซอรอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ ซึ่งใน 2 หมู่เป็นของไฮดรอกซิลปฐมภูมิ (Primary hydroxyl) และหมู่ไฮดรอกซิลทุติยภูมิ (Secondary hydroxyl) 1 หมู่ [14]



รูปที่ 5. โครงสร้างของกลีเซอรอล [15]

ในปี ค.ศ. 1811 กลิเซอร์อลได้ถูกค้นพบจากการสกัดสบู่ [16] เมื่อถูกค้นพบแล้วจึงได้ถูกนำมาใช้สร้างผลิตภัณฑ์อย่างหลากหลาย เช่น อาหารสารเคมียา [17] จากนั้นจึงมีนักเคมีพยายามที่จะทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการหมัก (fermentation) ได้สำเร็จ [18] ทำให้กลีเซอร์อลสามารถนำไปใช้ในการสร้าง dihydroxyacetone [19] สำหรับวงการเครื่องสำอาง succinic acid [20] citric acid [21] สำหรับวงการอาหาร และ polyhydroxyacanoate [22] สำหรับวงการยา

การปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิง

การปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงได้ถูกแบ่งแยกออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ นั่นก็คือ น้ำมันเบนซิน [23] และดีเซล [24] ซึ่งหลักการในการเผาไหม้นั้นต่างกัน

ในการปรับปรุงคุณภาพนั้นมีหลายเรื่องเช่น ปกป้องเครื่องยนต์จากการกัดกร่อน ป้องกันการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เพิ่มประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ เพิ่มคุณภาพของน้ำมัน ลดราคาต้นทุนในการผลิต ช่วยเพิ่มความสะอาดต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น [25] ซึ่งในทั่วไปแล้วแอลกอฮอล์จะถูกนำมาใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพ [26] และได้มีการนำไปใช้เพื่อลดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไนโตรเจนออกไซด์ (NO) เพื่อคุณภาพของอากาศ [27] อีกทั้งยังมีการทดลองนำไปใช้กับเครื่องบินเจ็ทเพื่อเพิ่มคุณภาพอีกด้วย [28]

โดยทั่วไปแล้วการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันนั้นมีหลากหลายแบบเช่น metal-base [29-31], oxygenates [32-36], waxdispersant [37], nitrogenates [38], antiknock agents [39, 40], lead scavengers และ fuel dyes [41] จากการเพิ่มสารเคมีเข้าไปปริมาณเล็กน้อยเพื่อผสมกับน้ำมัน [24] ได้มีการทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ซึ่งพบว่าค่าต่างๆของเครื่องยนต์นั้นมีประสิทธิภาพสูงขึ้น [42, 43]

Oxygenate additive คือการเพิ่มคุณสมบัติในการเผาไหม้โดยเพิ่มค่าoctaneในน้ำมันลดมลพิษ และลดการเกิดคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) [24] ซึ่งมีการรายงานว่าการเติมสารจำพวกนี้ 10-25% ลงไปในน้ำมันทำให้ได้ผลดังกล่าว [34] โดยปกติแล้วสารที่ใช้เติมเข้าไปในน้ำมันได้แก่หมู่แอลกอฮอล์ อีเทอร์ และเอสเตอร์ ซึ่งสำหรับแอลกอฮอล์แล้ว ส่วนมากที่ถูกนำมาใช้คือเมทานอล (CH_3OH) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) และโพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) [44]

เอทานอลนั้นถูกผลิตจากกระบวนการหมัก (fermentation) และไฮโดรไลซิส (hydrolysis) จากพืชจำพวก ข้าว มันสำปะหลัง ข้าวโพด ฟาง และไม้ [45-50] ซึ่งเมื่อเติมเอทานอลลงไปเครื่องยนต์สามารถที่จะช่วยลดการเกิดควันดำ และให้พลังงานสูง เกิดแก๊สเรือนกระจกลดลง [45-51] เมื่อเผาไหม้แล้วจะปล่อยสารจำพวกแอลดีไฮด์ (aldehyde) และอะซิติกแอซิด (acetic acid) ออกมาแทน CO_2 [51-53]

เนื่องจากเอทานอลนั้นใช้งานง่ายกว่าสารตัวอื่นจึงได้มีการศึกษาเพื่อหาค่าที่เหมาะสมในการเติมสารปรุงแต่งลงไปให้ได้ค่าการเผาไหม้ที่เหมาะสม และปล่อยสารจำพวก CO, tetrahydrocannabinol (THC), NO_x และปริมาณอากาศต่อน้ำมันเพื่อให้ได้ค่าที่ดีที่สุดสำหรับการใช้งาน [55-58]

Methyl tertiary butyl ether (MTBE) ในปี 1979 นั้นได้ถูกนำมาใช้งานเพื่อเพิ่มความสามารถในการเผาไหม้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถผลิตได้จากเมทานอล (methanol) กับไอโซบิวทีลีน (isobutylene) [57] ได้ง่ายจึงทำให้มีหลายองค์กรเข้ามาศึกษา [60, 61] แต่พบว่า [53]

1. มีมลพิษทางอากาศ เนื่องจากปล่อยสารจำพวก formaldehyde allergenic และcarcinogenic
2. มีเหตุที่สาร MTBE นั้นรั่วไหลเข้าสู่แหล่งน้ำทำให้เป็นพิษ
3. มีความสามารถเพิ่มประสิทธิภาพเครื่องยนต์ได้น้อยจึงใช้ตัวอื่นแทนดีกว่า
4. เกิดอาการปวดหัวมีศรีษะหากลูดดมเข้าไป เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีโอกาสเกิดมะเร็ง

จากนั้นจึงได้มีความพยายามสังเคราะห์สารที่มีสมบัติใกล้เคียงกันแต่มีประสิทธิภาพมากกว่า และปลอดภัยกว่า เช่น ethyl tertiary butyl ether (ETBE), tertiary amyl methyl ether (TAME), tertiary hexyl methyl ether (THEME), diisopropyl ether (DIPE), 2-methoxyethyl acetate (MEA), 1,1-diethoxyethane, dimethyl ether (DME), dibutyl maleate (DBM), tripropylene glycol methyl ether (TGME) [59-81]

สำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันนั้นได้มีการนำเอากลิเซอรอลมาเปลี่ยนเป็น glycerol ethers [36,82] acetyl glycerol [83-86] และglycerol acetal [87-89] อย่างหลากหลายตามสภาพของพื้นที่ นั้นว่าสารชนิดไหนราคาดีกว่ากัน ซึ่งสารที่มีกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นนั้นเมื่อนำมาทำเป็นสารปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจะทำให้มีไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) เพิ่มขึ้น และเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แทนคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และมีหมู่แอลดีไฮด์ (aldehydes) ลดลง [90] และช่วยลดความหนืด และเพิ่มการทนทานความเย็นในไบโอดีเซล (biodiesel) [91] อีกทั้งป้องกันเครื่องน็อค และเพิ่มค่า octane ในน้ำมันเบนซิน [89,92] ทั้งหมดนี้ไม่มีพิษซึ่งสามารถนำมาใช้ทดแทน MTBE และ ETBE [93]

Glycerol ether ที่ได้จากปฏิกิริยา etherification ของกลีเซอรอลสามารถนำไปผสมได้ทั้งน้ำมัน เบนซิน ดีเซล และเครื่องเจ็ท [94] ซึ่งทำให้ลดการใช้น้ำมันลงได้ [95] ช่วยให้ความหนืดลดลง และลดการเกิด NO_x [96]

Glycerol ether [94,97-99] acetyl glycerol [84,86] และ glycerol acetal [87,88] ได้ถูกให้ความสนใจอย่างมากในการเอาไปผสมกับน้ำมันดีเซล เบนซิน และไบโอดีเซลด้วยเหตุผลหลักๆดังนี้

1. เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลทำให้มีปริมาณมาก ราคาถูก และสามารถนำกลีเซอรอลกลับไปใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันได้ ทำให้เกิดการเพิ่มมูลค่าทางการตลาดเพิ่มมากขึ้น
2. เป็นพลังงานรูปแบบใหม่ที่สะอาด ไม่มีมลพิษ และไม่ใช้ทรัพยากรปิโตรเลียม จึงสามารถผลิตได้โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม
3. มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่สูงมาก อีกทั้งยังปรับปรุงน้ำมันได้หลากหลายชนิด

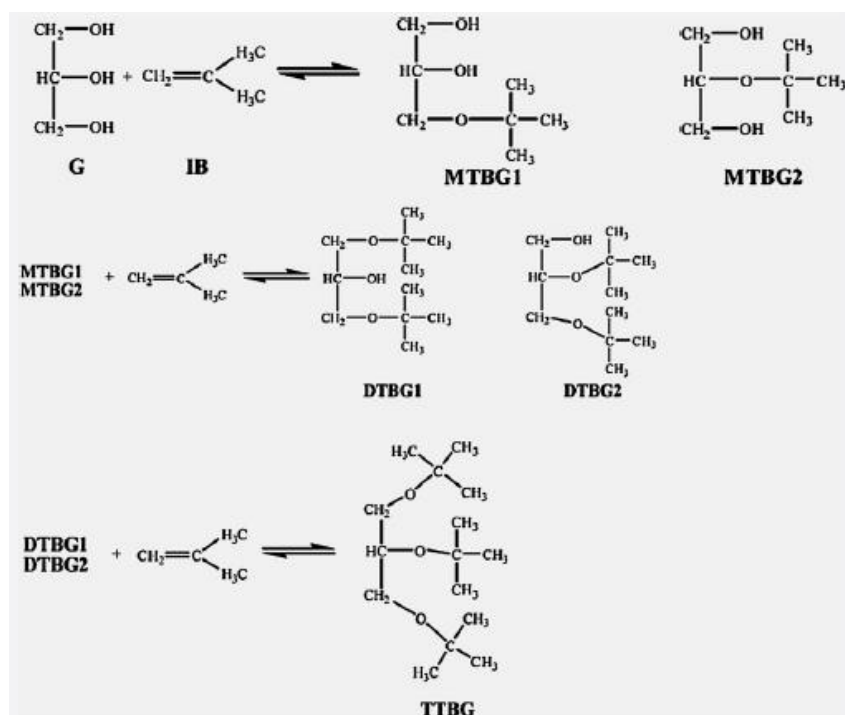
ในการนำกลีเซอรอลไปปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันนั้นสามารถนำเอากลิเซอรอลไปผ่านกระบวนการต่างๆได้หลายวิธี เช่น etherification, acetylation, acetalation ในรายละเอียดดังต่อไปนี้

2. การเกิดปฏิกิริยา

2.1 Etherification

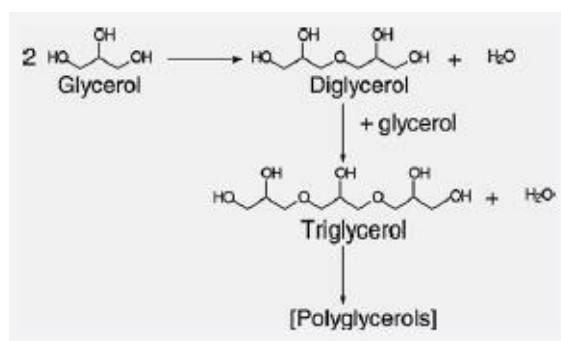
2.1.1 Etherification เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนสารจำพวกแอลกอฮอล์หรือโมเลกุลที่มีหมู่ -OH ไปเป็นอีเทอร์ สำหรับปฏิกิริยา Etherification ระหว่างกลีเซอรอล กับไอโซบิวทิลีน (Isobutylene) ในปีค.ศ. 2008 มีการศึกษาจากคณะวิจัยของ Melero พบว่าในกระบวนการสังเคราะห์จะเกิดผลิตภัณฑ์คือสาร Mono-tert-

butylglycerols (MTBG), Di-tert-butylglycerols (DTBG), Tri-tert-butylglycerol (TTBG) ดังในสมการที่ 1 สาร MTBG และ DTBG มีไอโซเมอร์หลากหลายแบบเช่น mono- และ di-tert-butyl-ethers ซึ่งสาร MTBG นั้นเป็นสารที่ไม่ต้องการ สารที่ต้องการคือ TTBG และ DTBG เนื่องจาก MTBG มีหมู่ tert-butyl เพียงแค่หมู่เดียวทำให้เพิ่มคุณภาพน้ำมันได้เพียงเล็กน้อยผู้วิจัยจึงมีความต้องการ TTBG และ DTBG ที่สูงกว่า อุนหนุมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 60-90 องศาเซลเซียส โดยไอโซบิวทิลีนที่อยู่ในสภาวะของเหลวจะถูกฉีดเข้าไปที่ถังปฏิกรณ์ซึ่งมีกลีเซอรอล และตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์จากนั้นเพิ่มอุนหนุมิของระบบจนทำให้สารละลายทั้งหมดกลายเป็นไอโดยใช้เวลาประมาณ 1-4 ชั่วโมง นักวิจัยได้ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างไอโซบิวทิลีน กับกลีเซอรอลทั้ง อุนหนุมิ และแรงดันต่างๆเพื่อให้ได้ปริมาณของ TTBG และ DTBG ที่มากที่สุด [6] ในปีค.ศ. 2006 คณะวิจัยของ Karinen ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยานี้โดยใช้ Amberlyst-35 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วน IB : GLY เท่ากับ 1 : 4.5 ในช่วงอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่า conversion สูงมากกว่า 95% และยังได้ผลิตภัณฑ์เป็น TTBG และ DTBG รวมเกือบ 100% [100] ต่อมาปีค.ศ. 2007 คณะวิจัยของ Klepačova ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ทั้ง zeolite และ amberlyst ในช่วงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แต่กลับพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าไม่เกิด TTBG เลยแม้แต่น้อย [97] และในปี 2008 คณะวิจัยของ Luque ได้ทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วน IB : GLY เท่ากับ 1 : 3 ในช่วงอุณหภูมิ 100-120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็น MTBG ถึงมากกว่า 99% แต่ไม่ได้ DTBG หรือ TTBG เลย [85]



สมการที่ 1. การผลิต TTBG ผ่านปฏิกิริยา etherification [6]

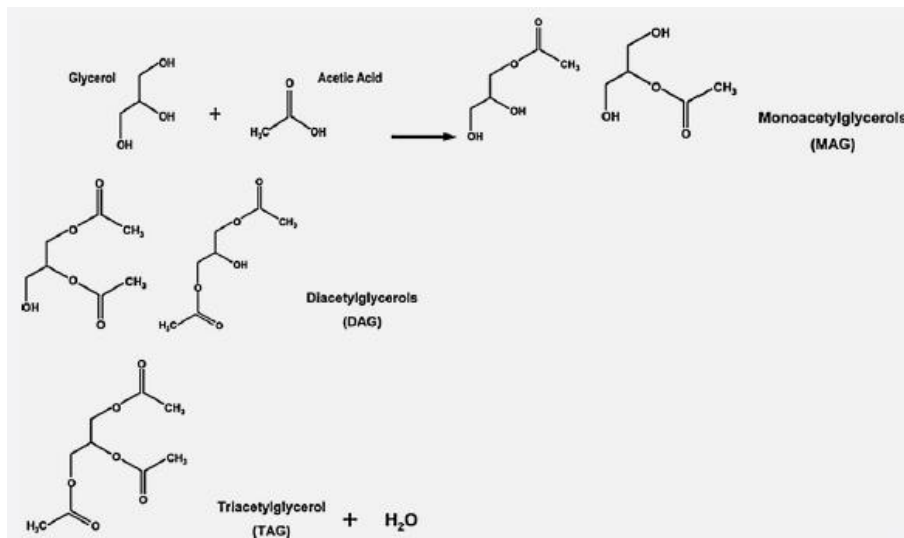
2.1.2 ปฏิกิริยา etherification ของกลีเซอรอลอีกแบบนั้น สามารถเกิดขึ้นได้โดยใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นซึ่งกลุ่มวิจัยของ Clacens ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา etherification ของกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น โดยปฏิกิริยาทำภายใต้ความดันบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 533 K ในเตาปฏิกรณ์แบบ Batch โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ 2% ต่อน้ำหนักสาร จากการทดลองนี้ใช้กลีเซอรอลไปถึง 80% และสามารถเปลี่ยนไปเป็นไตรกลีเซอรอลถึง 90% [101, 102] ในปีค.ศ. 2008 คณะวิจัยของ Agnieszka ได้ทำการทดลองโดยใช้ CaO-based เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองนี้เป็น diglycerol ถึง 52% และ triglycerol ถึง 48% [103] และในปีเดียวกันคณะวิจัยของ Richter ได้ทำการทดลองโดยใช้ Cesium hydrogen carbonate (CsHCO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงพบว่ามี conversion ถึง 100% และเกิดเป็น diglycerol เพียงแค่ 10% เท่านั้น ที่เหลือเกิดจึงเป็น polyglycerol [104]



สมการที่ 2. การผลิต polyglycerol [101]

2.2 Acetylation / Esterification

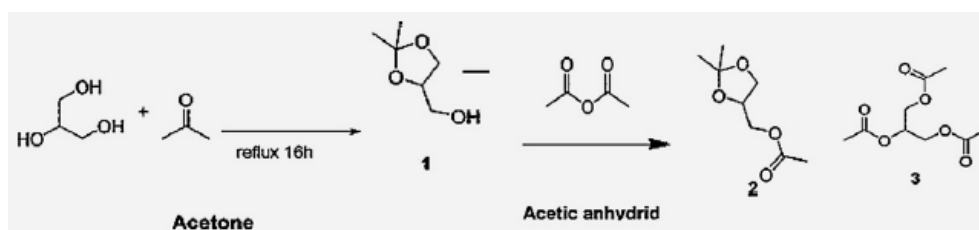
อะซิไทเลชันเป็นปฏิกิริยาแทนที่ไฮโดรเจนของหมู่ -OH ด้วยสารหมู่อะซิติก (acetyl group CH_3CO) ส่วนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นกระบวนการที่แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิกกลายเป็นเอสเทอร์โดยหมู่จากการศึกษาของ Melero ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับอะซิติกได้ผลิตภัณฑ์คือ monoacetylglycerol (MAG) diacetylglycerol (DAG) และ triacetylglycerol (TAG) โดยทำปฏิกิริยาดำเนินการด้วยชุดปฏิกรณ์แบบ Teflon lined stainless steel autoclave ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส และใช้ความเข้มข้นของกรดอะซิติกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 9 : 1 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่ามีการใช้กลีเซอรอลไปมากกว่า 90% เกิดเป็น di และ triacetylglycerol มากกว่า 85% [83] ในปีค.ศ. 2008 คณะวิจัยของ Gonc ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ทั้ง zeolite และ amberlyst ในช่วงอุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่อผ่านไป 30 นาที ผลการทดลองโดยใช้ zeolite ให้ผลที่ค่อนข้างแตกต่างจาก amberlyst ที่ให้ผลดีขึ้นอย่างต่อเนื่อง [84] และในปีเดียวกันคณะวิจัยของ Luque ได้ทำการทดลองโดยใช้ AA : GLY เท่ากับ 3 : 1 ในอุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Starbon -400- SO_3H ปริมาณ 0.2 กรัม พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มี triacetyl glycerol ถึง 75% [85] อีกปีต่อมาคณะวิจัยของ Ferreira ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ได้ทำการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแต่ 0.6 wt% จนถึง 5.4 wt% พบว่าช่วงที่ใส่แคตตาลิส 1.9 wt% ได้ผลการทดลองที่ดีที่สุด [86]



สมการที่ 3. การผลิต TAG ผ่านปฏิกิริยา acetylation [83]

2.3 Acetalation

Garcia E ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา acetalation ระหว่างกลีเซอรอล กับอะซีโตนโดยมี *p*-toluene sulfamic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาทำโดยการรีฟลักซ์ของผสม 16 ชั่วโมง จากนั้นหยุดปฏิกิริยาด้วย Na_2CO_3 เพื่อทำให้สารที่ได้เป็นกลางจากนั้นเติม acetic anhydride ในสารละลายเพื่อทำปฏิกิริยากับสาร (เบอร์ 1 จากสมการที่ 4) แล้วจึงนำน้ำของผสมไปล้างด้วย NaHCO_3 เมื่อสารทั้งหมดแห้งจะเกิดเป็นสารผสมระหว่าง acetal glycerol (เบอร์ 2 จากสมการที่ 4) และ triacetyl glycerol (เบอร์ 3 จากสมการที่ 4) [105]



สมการที่ 4. การผลิต acetal glycerol และ triacetyl glycerol [105]

เมื่อนำเอากลิเซอรอลมาทำปฏิกิริยากับสารหลายชนิดเช่น isobutylene, acetic acid, glycerol, acetone, acetic anhydride ผ่านปฏิกิริยาต่างๆ จะได้สารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันได้มากมายแต่จากการทดลองต่างๆพบว่าการผลิตผ่านปฏิกิริยาต่างๆ ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นไม่ได้ผลิตกันที่ที่ต้องการ 100% จึงยังต้องหาวิธีหรือสภาพที่จะทำให้ได้สารที่เราต้องการนั้นสูงขึ้นจะเห็นได้จากตารางผลการทดลองดังต่อไปนี้

3. ผลการทดลอง

ตารางที่ 1. ปริมาณผลิตภัณฑ์จากกลีเซอรอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยา	Glycerol conversion	Selectivity	อ้างอิง
Etherification ของ glycerol + isobutylene	Ar-SBA-15	100%	DTBG+TTBG=90%	6
	Polyseccharide	66%	MTBG>99%	85
	Starbon -400-SO ₃ H + Amberlyst-35	68%	MTBG+DTBG=100%	97
	Amberlyst-35	>95%	TTBG47% DTBG50% MTBG3%	100
Etherification ของ glycerol + glycerol	Cecium บน MCM-14	80%	DG+TG=90%	101,102
	CaO ในเบส	90%	DG52% TG48%	103
	Cecium hydrogen carbonate (CsHCO ₃)	100%	DG10%	104
Acetylation/Esterification ของ glycerol + acetic acid	PMo+NaUSY zeolite	68%	DAG59% TAG2%	83
	Amberlyst-15	97%	DAG54% TAG13%	84
	Polyseccharide+ Starbon -400-SO ₃ H	100%	DAG+TAG=75%	85
	Ar-SBA-15 F-SBA-15	90%	DAG+TAG=85%	86
Acetalation ของ glycerol + acetone + acetic anhydride	P-toluene sulfamic	100%	Acetal glycerol + triacetyl glycerol=90%	105

ตารางที่ 2. ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์จากกลีเซอรอลต่างๆ

ปฏิกิริยา	ประโยชน์
Etherification ของ glycerol + isobutylene	1. เพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล 2. เพิ่มความต้านทานความเย็น 3. ลดสารพิษในน้ำมัน 4. ลดความหนืดในน้ำมัน 5. เพิ่มค่า octane 6. เพิ่มมูลค่าทางการตลาด 7. ลด cloud point ในน้ำมันไบโอดีเซล 8. ช่วย antiknocking ในน้ำมันเบนซิน
Etherification ของ glycerol + glycerol	สารหล่อลื่นอย่างดี
Acetylation/Esterification ของ glycerol + acetic acid	1. เพิ่มความต้านทานความเย็น 2. ลดความหนืดในน้ำมัน 3. antiknocking ในน้ำมันเบนซิน
Acetalation ของ glycerol + acetone + acetic anhydride	1. Oxidative stable 2. สารเพิ่มความหนืด 3. เป็นสารที่ไม่เพิ่มความหนาแน่นในน้ำมัน

4. สรุป

จากบทความนี้แสดงให้เห็นถึงปริมาณกลีเซอรอลที่มีมากจนล้นตลาดเนื่องจากการผลิตไบโอดีเซล และทำให้ราคาของกลีเซอรอลนั้นตกลงด้วย เราจึงควรที่จะนำเอากลีเซอรอลมาเปลี่ยนเป็นสารชนิดต่างๆ ซึ่งในที่นี้ได้เน้นเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันซึ่งก็คือน้ำมันเบนซิน ดีเซล และไบโอดีเซล เนื่องจากถ้าเราผลิตไบโอดีเซลแล้วได้กลีเซอรอล เราสามารถนำเอากลีเซอรอลไปเพิ่มคุณภาพให้กับน้ำมันไบโอดีเซลได้อีก โดยผ่านกระบวนการต่างๆที่ได้นำเสนอไป

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร, สายรุ้ง ชาวสุภา. 2555. เทคนิคการตรวจวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง, 21(2), 66-77. [Pesak Rungrojchaipon and Sairoong Saowsupa. 2012. Techniques for Determination of Methyl Ester in Biodiesel Journal of Science Ladkrabang, 21(2), 66-77. (in Thai)]
- [2] Pramanik, T. and Tripathi, S. 2005. Biodiesel: clean fuel of the future. Hydrocarbon Process, 84, 49-54.
- [3] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G. and Chodorge, J.A. 2005. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catal Today, 106, 190-2.

- [4] Woo, C. 2007. Clean fuel trends in Asia: contribution of MTBE. *Hydrocarbon Process*, 86, 85–8.
- [5] Yazdani, S.S. and Gonzalez, R. 2007. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr Opin Biotechnol.*, 18, 213–219.
- [6] Melero, J.A., Vicente, G. and Morales, G. 2008. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal. A.*, 346, 44–51.
- [7] Bowman, M., Hilligoss, D., Rasmussen, S. and Thomas, R. 2006. Biodiesel: a renewable and biodegradable fuel. *Hydrocarbon Process*, 85, 103–206.
- [8] Smith, C. 2004. Biodiesel revolution gathering momentum. Available at: <http://www.straight.com/print/3568> [Accessed on 18/8/2015].
- [9] Kenkel, P. and Holcomb, R. 2008. Feasibility of on-farm or small scale oilseed processing and biodiesel. Global Bioenergy Partnership.
- [10] Paliagro, M. and Rossi, M. 2008. The future of glycerol: new uses of a versatile raw material. *RSC Green Chem.* 5, 212–8.
- [11] Nilles, D. 2006. Combating the glycerin glut. *Biodiesel Mag.*, 6, 5–6.
- [12] Lemke, D. Syrupy Sweet Fuel: Biodiesel Processing Is Yielding Surpluses of Glycerin That May Be Burned for Energy. *Ag Innovation News* 2007, 16, 1.
- [13] <http://montgomerynews.com/content/articles/2011/06/08/auto/doc4de68550f33712750276941.jpg>
- [14] Available at: <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> [Accessed on 18/8/2015].
- [15] Norhasyimi, R.A., Zuhairi, A., Abdullah, A., Abdul, and Mohamed, R. 2010. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 987–1000.
- [16] Gesslein, B.W. 1999. Humectants in personal care formulation: a practical guide. Marcel Dekker, 95–96.
- [17] Duane, T.J. and Katherine, A.T. 2007. The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environ. Prog.*, 26, 338–348.
- [18] Yang, G., Tian, J., Li, J. 2007. Fermentation of 1,3-propanediol by a lactate deficient mutant of *Klebsiella oxytoca* under microaerobic conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73, 1017–1024.

- [19] Gatgens, C., Degner, U., Bringer-Meyer, S. and Herrmann, U. 2007. Biotransformation of glycerol to dihydroxyacetone by recombinant *Gluconobacter oxydans* DSM 2343. *Appl. Microbiol. Biot.*, 76, 553–559.
- [20] Song, H. and Lee, S.Y. 2006. Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme Microb. Technol.*, 39, 352–361.
- [21] Imandi, S.B., Bandaru, V.R., Somalanka, S.R. and Garapati, H.R. 2007. Optimization of medium constituents for the production of citric acid from byproduct glycerol using Doehlert experimental design. *Enzyme Microb. Technol.*, 40, 1367–1372.
- [22] Solaiman, D.K., Ashby, R.D., Foglia, T.A. and Marmer, W.N. 2006. Conversion of agricultural feedstock and coproducts into poly(hydroxyalkanoates). *Appl. Microbiol. Biot.*, 71, 783–9.
- [23] Wang, S., Guin, J.A., Xinhe, B. and Yide, X. 2004. Synthesis of gasoline additives from methanol and olefins over sulfated silica. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 439–444.
- [24] Ribeiro, N.M., Pinto, A.C. and Quintella, C.M. 2007. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. *Energy Fuels*, 21, 2433–2445.
- [25] Available at: <http://www.chevron.com/products/oronite/products/fuel-additives.html> [accessed 18/8/2015].
- [26] Rakopoulos, C.D., Rakopoulos, D.C., Hountalas, D.T., Giakoumis, E.G. and Andritsakis, E.C. 2008. Performance and emissions of bus engine using blends of diesel fuel with biodiesel of sunflower or cottonseed oils derived from Greek feedstock. *Fuel*, 87, 147–157.
- [27] Lin, C.Y. and Chen, W.C. 2006. Effects of potassium sulfide content in marine diesel fuel oil on emission characteristics of marine furnaces under varying humidity of inlet air. *Ocean Eng.*, 33, 1260–1270.
- [28] Forester, D.R., Robert, S.D.C., Manka, J.S. and Malik, B.B. 2003. Jet fuel additive concentrate composition and fuel composition and methods thereof. US Patent, WO2003106595.
- [29] Burtscher, H., Matter, U. and Skillas, G. 1999. The effect of fuel additives on diesel engine particulate emissions. *J. Aerosol Sci.*, 30, S851–S852.
- [30] Jelles, S.J., Krul, R.R., Makkee, M. and Moulijn, J.A. 1999. The influence of NO_x on the oxidation of metal activated diesel soot. *Catal Today*, 53, 623–630.
- [31] Yang, H.H., Lee, W.J., Mi, H.H., Wong, C.H. and Chen, C.B. 1998. PAH emissions influenced by Mn-based additive and turbocharging from a heavy-duty diesel engine. *Environ. Int.*, 24, 389–403.

- [32] Gonzalez-Olmos, R. and Iglesias, M. 2008. Thermodynamics and kinetics of fuel oxygenate adsorption into granular activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2556–2561.
- [33] Huang, Z., Lu, H. and Jiang, D. 2005. Performance and emissions of a compression ignition engine fueled with diesel/oxygenate blends for various fuel delivery advance angles. *Energy Fuels*, 19, 403–410.
- [34] Marchetti, A.A., Knize, M.G., Chiarappa-Zucca, M.L., Pletcher, R.J. and Layton, D.W. 2003. Biodegradation of potential diesel oxygenate additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME). *Chemosphere*, 52, 861–8.
- [35] Nord, K.E. and Haupt, D. 2005. Reducing the emission of particles from a diesel engine by adding an oxygenate to the fuel. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6260–6265.
- [36] Nouredдини, H. 2000. Production of oxygenated biodiesel fuel of low cloud point. US Patent 6015440-A.
- [37] Yu-hui, G. and Ben-xian, S. 2006. QSAR Research of the activity of span surfactants as wax antissettling additives for diesel. *Energy Fuels*, 20, 1579–1583.
- [38] Suzuki, K., Yuge, K., Uchikawa, K. and Kakugawa, K. 2005. Effect of fuel additives on reduction of smoke and particulate matter and stabilization of cycle-to-cycle variation. *J. Jpn. Pet Inst.*, 48, 229–236.
- [39] Suppes, G.J., Goff, M. and Burkhart, M.L. 2000. Multifunctional diesel fuel additives from triglycerides. *Energy Fuels*, 15, 151–157.
- [40] Zinenko, S.A., Egorov, S.A. and Makarov, A.A. 2002. Miakron-2000 cetane-number-increasing additive for diesel fuels. *Chem. Tech. Fuel Oil*, 38, 303–308.
- [41] Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_additive [accessed 18/8/2015].
- [42] Sood, J., Rose, G. and Rahkamo, R. 1998. Gasoline, the environment and economics. *Hydrocarbon Process*, 77, 120C.
- [43] Satgé, de.Caro.P., Mouloungui, Z., Vaitilingom, G. and Berge, J.C. 2001. Interest of combining an additive with diesel–ethanol blends for use in diesel engines. *Fuel*, 80, 565–574.
- [44] Demirbas, A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy. Convers. Manage.* 49, 2106–2116.
- [45] Wheals, A.E., Basso, L.C., Alves, D.M.G. and Amorim, H.V. 1999. Fuel ethanol after 25 years. *Trends Biotechnol.*, 17, 482–7.
- [46] Quintero, J.A., Montoya, M.I., Sa´nchez, O.J., Giraldo, O.H., Cardona, C.A. 2008. Fuel ethanol production from sugarcane and corn: comparative analysis for a Colombian case. *Energy*, 33, 385–399.

- [47] Prasad, S., Singh, A. and Joshi, H.C. 2007. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resour. Conserv. Recycl.*, 50, 1–39.
- [48] Patzek, T. and Anti, S.M., Campos, R. 2005. Ethanol from corn: clean renewable fuel for the future, or drain on our resources and pockets. *Environ. Dev. Sust.*, 7, 319–336.
- [49] Kadam, K.L. 2002. Environmental benefits on a life cycle basis of using bagasse-derived ethanol as a gasoline oxygenate in India. *Energy Policy*, 30, 371–384.
- [50] Hu, Z., Tan, P. and Pu, G. 2006. Multi-objective optimization of cassava-based fuel ethanol used as an alternative automotive fuel in Guangxi, China. *Appl. Energy*, 83, 819–840.
- [51] He, B.Q., Jian-Xin, W., Hao, J.M., Yan, X.G. and Xiao, J.H. 2003. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels. *Atmos. Environ.*, 37, 949–957.
- [52] Pouloupoulos, S. and Philippopoulos, C. 2000. Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exhaust emissions. *Atmos. Environ.*, 34, 4781–4786.
- [53] Interagency assessment of oxygenated fuels. 1997. Council NSaT.
- [54] Zervas, E., Montagne, X. and Lahaye, J. 2002. Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2414–2421.
- [55] Shi, X., Yu, Y. and He, H. 2005. Emission characteristics using methyl soyate–ethanol–diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel*, 84, 1543–1549.
- [56] Corro, G. and Ayala, E. 2008. Bioethanol and diesel/bioethanol blends emissions abatement. *Fuel*, 87, 3537–3542.
- [57] Choi, C.Y. and Reitz, R.D. 1999. An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions. *Fuel*, 78, 1303–1317.
- [58] Fernando, S. and Hanna, M. 2004. Development of a novel biofuel blend using ethanol and ‘Biodiesel’ diesel microemulsions: EB-diesel. *Energy Fuels*, 18, 1695–1703.
- [59] Franklin, P.M., Koshland, C.P., Lucas, D. and Sawyer, R.F. 2000. Clearing the air: using scientific information to regulate reformulated fuels. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3857–3863.
- [60] Romanow. 1999. Perception becomes reality. *Hydrocarbon Process*, 78, 13.
- [61] Oxyfuels information needs. 1996. Agency USEP.
- [62] Achten, C., Kolb, A. and Püttmann, W. 2001. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany. *Atmos. Environ.*, 35, 6337–6365.

- [63] Arp, H.P.H., Fenner, K. and Schmidt, T.C. 2005. Predicting methyl tert-butyl ether, tert-butyl formate, and tert-butyl alcohol levels in the environment using the fugacity approach. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3237–3244.
- [64] Arp, H.P.H. and Schmidt, T.C. 2004. Air and water transfer of MTBE, its degradation products, and alternative fuel oxygenates: the role of temperature. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5405–5412.
- [65] Gonzalez-Olmos, R. and Iglesias, M. 2008. Study of fuel oxygenates solubility in aqueous media as a function of temperature and tert-butyl alcohol concentration. *Chemosphere*, 71, 2098–2105.
- [66] Kolb, A. and Püttmann, W. 2006. Comparison of MTBE concentrations in groundwater of urban and nonurban areas in Germany. *Water Res.*, 40, 3551–3558.
- [67] Rosell, M., Lacorte, S. and Barceló, D. 2006. Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade. *Trends Anal. Chem.*, 25, 1016–1029.
- [68] Rosell, M., Lacorte, S. and Barceló, D. 2006. Simultaneous determination of methyl tertbutyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system purge-and-trap gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1132, 28–38.
- [69] Schmidt, T.C., Haderlein, S.B., Pfister, R. and Forster, R. 2004. Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply. *Water Res.* 38, 1520–1529.
- [70] Werner, I., Koger, C.S., Deanovic, L.A. and Hinton, D.E. 2001. Toxicity of methyl-tert-butyl ether to freshwater organisms. *Environ. Pollut.*, 111, 83–88.
- [71] Bradley, P.M., Landmeyer, J.E. and Chapelle, F.H. 2001. Widespread potential for microbial MTBE degradation in surface-water sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 658–662.
- [72] Deeb, R.A., Hu, H.Y., Hanson, J.R., Scow, K.M. and Alvarez-Cohen, L. 2000. Substrate interactions in BTEX and MTBE mixtures by an MTBE-degrading isolate. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 312–317.
- [73] Purswani, J., Pozo, C., Rodriguez-Diaz, M. and Gonzalez-Lopez, J. 2008. Selection and identification of bacterial strains with methyl-tert-butyl ether, ethyl-tertbutyl ether, and tert-amyl methyl ether degrading capacities. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 2296–2303.
- [74] Chang, P.B.L. and Young, T.M. 2000. Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. *Water Res.*, 34, 2233–2240.

- [75] Hong, S., Zhang, H., Duttweiler, C.M. and Lemley, A.T. 2007. Degradation of methyl tertiarybutyl ether (MTBE) by anodic Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.*, 144, 29–40.
- [76] Salari, D., Daneshvar, N., Aghazadeh, F. and Khataee, A.R. 2005. Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ process. *J. Hazard. Mater.*, 125, 205–210.
- [77] Sutherland, J., Adams, C. and Kekobad, J. 2005. Treatability of alternative fuel oxygenates using advanced oxidation, air stripping, and carbon adsorption. *J. Environ. Eng. ASCE.*, 131, 623–631.
- [78] Lee, S-W. and Satio, Y. 2005. Experimental investigation of the characteristics of an NO_x reduction system for a dimethyl ether engine. *Proc. Inst. Mech. Eng. D. J. Aut. Eng.*, 219, 89–96.
- [79] Ntziachristos, L., Samaras, Z. and Pistikopoulos, P. and Kyriakis, N. 2000. Statistical analysis of diesel fuel effects on particle number and mass emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5106–5114.
- [80] Yanfeng, G., Shenghua, L., Hejun, G., Tiegang, H. and Longbao, Z. 2007. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions. *Appl. Therm. Eng.*, 27, 202–207.
- [81] Ying, W., Longbao, Z., Hewu, W. 2006. Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels. *Atmos. Environ.*, 40, 2313–2320.
- [82] Gupta, V.P. 1995. Glycerine ditertiary butyl ether preparation. US Patent, 5,476,971.
- [83] Melero, J.A., van, Grieken. R., Morales, G. and Paniagua, M. 2007. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energy. Fuels.*, 21, 1782–1791.
- [84] Goncalves, V.L.C., Pinto, B.P., Silva, J.C. and Mota, C.J.A. 2008. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal. Today*, 133–135, 673–677.
- [85] Luque, R., Budarin, V., Clark, J.H. and Macquarrie, D.J. 2008. Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials. *Appl. Catal. B*, 82, 157–162.
- [86] Ferreira, P., Fonseca, I.M., Ramos, A.M., Vital, J. and Castanheiro, J.E. 2009. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. *Catal. Commun.*, 10, 481–484
- [87] Delfort, B., Durand, I. and Jaecker, A. 2001. Diesel fuel compositions with reduced particulate emission, containing carbonate esters of glycerol acetal derivatives. EP, 1, 321,503-A.
- [88] Delfort, B., Durand, I. and Jaecker, A. 2005. Diesel fuel compositions containing glycerol acetals for particulate emission reduction. US Patent, 6, 890, 364.

- [89] Delfort, B., Durand, I. and Jaecker, A. 2001. Fuel additive of an ether and group 2 a metal salt. EP Patent, 1,321,502-A.
- [90] Kesling, S., Karas, L.J. and Liotta, F.J. 1994. Diesel fuel. US Patent, 5,308,365.
- [91] Margolese, D., Melero, J.A., Christiansen, S.C., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D. 2000. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.*, 12, 2448–2459.
- [92] Wessendorf, R. 1995. Derivatives of glycerol as components of fuels. *Petrochemie*, 48, 138–143.
- [93] Weirauch, W. 2002. HP Impact. *Hydrocarbon Process*, 81, 21.
- [94] Bradin, D., Grune, G.L. and Trivette, M. 2007. Alternative fuel composition for use in gasoline, diesel, marine diesel, jet and flexible fuel engines, comprises fuel/alcohol blend and glycerol ether or mixture of glycerol ethers. US Patent, WO2007061903-A1.
- [95] Hazel, C.J. and Williamson, I.V. 2002. Fuel composition. US Patent, 607,445.
- [96] Bradin, D.S. 1996. Fuel additive composition useful in bio-diesel fuels comprises fatty acid alkyl ester(s), glyceryl ether(s) and tri-glyceride(s). US Patent, 5,578,090-A.
- [97] Klepáčová, K., Mravec, D., Kaszonyi, A. and Bajus, M. 2007. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Appl. Catal. A*, 328, 1–13.
- [98] Praveen, R.M., Brammer, S.C. and Nouredini, H. 1996. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresour. Technol.*, 56, 19–24.
- [99] Klepáčová, K., Mravec, D., Bajus, M. 2005. tert-Butylation of glycerol catalysed by ionexchange resins. *Appl. Catal. A*, 294, 141–147.
- [100] Karinen, R.S. and Krause, A.O.I. 2006. New biocomponents from glycerol. *Appl. Catal. A*, 306, 128–133.
- [101] Clacens, J.M., Pouilloux, Y. and Barrault, J. 2002. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Appl. Catal. A*, 227, 181–190.
- [102] Clacens, J.M., Pouilloux, Y. and Barrault, J. 2000. Synthesis and modification of basic mesoporous materials for the selective etherification of glycerol. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 687–695.
- [103] Agnieszka, M.R., Johannes, D.M., Bonny, W.M., Kuipers, B.H. and Erne, B.M. 2008. Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: new mechanistic aspects and related colloidal particle formation. *Chem. Eur. J.*, 14, 2016–2024.
- [104] Richter, M., Krisnandi, Y.K., Eckelt, R. and Martin, A. 2008. Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO₃. *Catal. Commun.*, 9, 2112–2116.

- [105] Garcia, E., Laca, M., Perez, E., Garrido, A. and Peinado, J. 2008. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. *Energy Fuels*, 22, 4274–4280.