

การสังเคราะห์กรดกลีเซอริกจากกลีเซอรอลดิบซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล

Synthesis of glyceric acid from crude glycerol by-product from biodiesel production

ปรกรณ์ สุระมณี¹, ผศ.ดร.พัชณิดา ธรรมรงค์กิจ^{2,3}, ดร.โรจน์ฤทธิ์ โรจนธเนศ^{2,3} และ ผศ.ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ^{1,3}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับกลีเซอรอลดิบ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เป็นที่ทราบกันว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานทองจะให้กรดกลีเซอริกเป็นผลิตภัณฑ์หลัก สำหรับการศึกษานี้ได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองระดับนาโนที่มีซิเทรตเป็นสารคงสภาพ และใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นเพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยปัจจัยสำคัญที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ความดันแก๊สออกซิเจน ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และความเข้มข้นของเบสที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ผลการศึกษาพบว่าการออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ความดันแก๊สออกซิเจน 3 บาร์ ใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.6 โมลต่อลิตร และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1:1 เป็นภาวะที่ดีที่สุดในการออกซิเดชันกลีเซอรอลบริสุทธิ์ กล่าวคือภายใต้ภาวะดังกล่าวให้การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกเชิงสเปกโตรสโกปีมากที่สุด ในขณะที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลภายใต้ภาวะเดียวกันให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกเชิงสเปกโตรสโกปีต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น

คำสำคัญ กรดกลีเซอริก; ออกซิเดชันของกลีเซอรอล; ทองนาโน

Abstract

This project is aim to create value added to crude glycerol which is a by-product from biodiesel production process. The glycerol oxidation using gold based catalyst would gave glyceric acid as main product. The oxidation of glycerol to glyceric acid was studied by using citrate stabilized gold nanoparticles catalyst. An optimum condition was examined by using pure glycerol as a reactant. Effect of reaction temperature, time, oxygen pressure, catalyst concentration, reactant concentration and base concentration on the glycerol oxidation were investigated. It was found that the oxidation of glycerol at 80°C for 3 hours under 3 bars oxygen using 50 ppm catalyst with 0.6 molar reactant and base to glycerol ratio of 1:1 was the optimum condition owing the highest glycerol conversion and spectroscopic yield of glyceric acid of 35.36% and 22.72% respectively. However, the oxidation of crude glycerol under the same condition exhibited the lower glycerol conversion and spectroscopic yield of glyceric acid compared with pure glycerol oxidation.

Keywords: Glyceric acid; Glycerol oxidation; Nanogold

¹ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

³ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. บทนำ

ในช่วง 30 ปีที่ผ่านมา ราคาเชื้อเพลิงได้ขยับปรับตัวสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว จากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ การเติบโตทางด้านเศรษฐกิจและทางด้านอุตสาหกรรม การสงคราม และการเก็งกำไร พลังงานทางเลือกจึงเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น ไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่ถูกนำมาเข้ามาทดแทนการใช้ น้ำมันดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ การเพิ่มขึ้นของการผลิตไบโอดีเซลทำให้กลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันมีมากเกินความต้องการ กลีเซอรอลเป็นหนึ่งในสารเคมีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง เป็นส่วนประกอบในยาและผลิตภัณฑ์ทางเภสัชกรรม นอกจากนี้กลีเซอรอลยังเป็นโมเลกุลที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารเคมีอื่นๆ ได้อีกหลายชนิด เช่น ออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยนไปเป็นกรดกลีเซอริก และไดไฮดรอกซีแอซิโตน [1-2] การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในรูปสารละลายโดยใช้แพลทินัม และแพลเลเดียมบนตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [3-6] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีความเลือกจำเพาะมากกว่าแพลทินัม เนื่องจากแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า และยังทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกินขั้น (Over-oxidation) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนผสมของแพลเลเดียม ที่ควบคุมภาวะของการทำปฏิกิริยา และความเป็นกรด-เบสของสารละลาย [3] พบการเลือกจำเพาะที่สูงต่อทั้งไดไฮดรอกซีแอซิโตน และกลีเซอรอลดีไฮด์ Prati และคณะ [7-9] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานทองสำหรับการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ รวมไปถึงกลีเซอรอล และไดออล พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนบนตัวรองรับคาร์บอน สามารถออกซิเดชันกลีเซอรอลได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทองจะไม่เกิดปฏิกิริยาหากไม่มีเบสเป็นตัวช่วยสำหรับการออกซิเดชัน [10-11] นอกจากนี้ Comotti และคณะ [12] พบว่าทองที่แขวนลอยอยู่ในน้ำโดยไม่มีตัวรองรับแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองในปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำตาลกลูโคส แต่เนื่องจากความสามารถในการคงตัวต่ำ และ

ไม่สามารถนำกลับคืนได้ จึงไม่นิยมนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรม แต่เนื่องจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเคราะห์ได้ในเวลาอันสั้น ไม่สิ้นเปลืองพลังงาน และสามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจสำหรับการศึกษา

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการใช้ทองระดับนาโนที่ไม่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยศึกษาปัจจัยด้านอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ความดันแก๊สออกซิเจน ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และความเข้มข้นของเบสที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริก โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารต้นแบบแล้วเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริกกับกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล

2. วิธีการวิจัย

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นสารคงสภาพเตรียมได้จากการปิเปตสารละลายร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของไฮโดรเจนเตตระคลอโรออเรต ไตรไฮเดรต (Hydrogen tetrachloroaurate trihydrate: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (0.50 มิลลิลิตร) ลงในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายเริ่มมีฟลักซ์ เติมสารละลายโซเดียมซัลเฟต 28.8 มิลลิโมลต่อลิตร (0.94 มิลลิลิตร) รีฟลักซ์ต่ออีก 15 นาที เมื่อครบเวลาจึงหยุดให้ความร้อนแล้วกวนต่อเป็นเวลา 1 คืน

2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทองที่มีฤทธิ์เป็นสารคงสภาพ ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (JEM-2100, JOEL) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอย่างถูกนำไปเจือจาง 10 เท่า ก่อนนำไปหยดและระเหยแห้งบนกริดทองแดงก่อนการวิเคราะห์ ด้านการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ใช้เครื่อง Nanosizer (Nano ZS, Malvern) โดยวัดด้วยแสงเลเซอร์ขนาด 4 มิลลิวัตต์ ด้วยความยาวคลื่น 633 นาโนเมตร

2.3 ปฏิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล

ซังกลีเซอรอล (99.40 %wt, Commercial grade, Suksapan) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ACS grade, Carlo Berba Reagent) ใส่ลงในหลอดแก้วทนความดันขนาด 3.5 x 21.0 เซนติเมตร จากนั้นเปิดตัวเร่งปฏิกิริยาของที่มีฤทธิ์เป็นสารคงสภาพลงไปต่อสายนำแก๊สออกซิเจน แล้วนำหลอดแก้วจุ่มลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ปรับความดัน และกวนด้วยความเร็วสูง เก็บตัวอย่างทุกชั่วโมงเพื่อนำไปวิเคราะห์การดำเนินไปของปฏิกิริยา

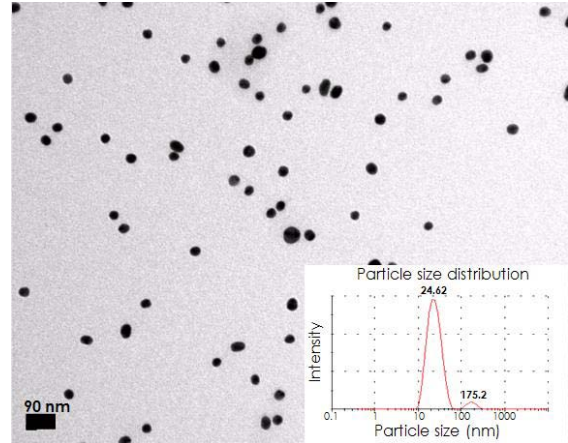
2.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้เครื่องลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง (HPLC, Spectra system, Thermo scientific) สารตัวอย่างถูกกรองด้วยแผ่นกรองไนลอน ความละเอียด 0.2 ไมโครเมตร จากนั้นนำมาเจือจางด้วยสารละลาย 0.1 โมลต่อลิตรของกรดซัลฟิวริก ให้เจือจางลง 5 เท่า หลังจากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูงที่ประกอบไปด้วยคอลัมน์ Aminex HPX-87H (Bio-Rad) ที่อุณหภูมิ 328 เคลวิน โดยใช้ 5 มิลลิโมลต่อลิตรของกรดซัลฟิวริกเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 210 นาโนเมตร ผลิตภัณฑ์ที่แยกได้สามารถยืนยันด้วยสารมาตรฐานและเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Liquid chromatography-mass spectrometry: LC-MS)

3. ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากข้อมูลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่

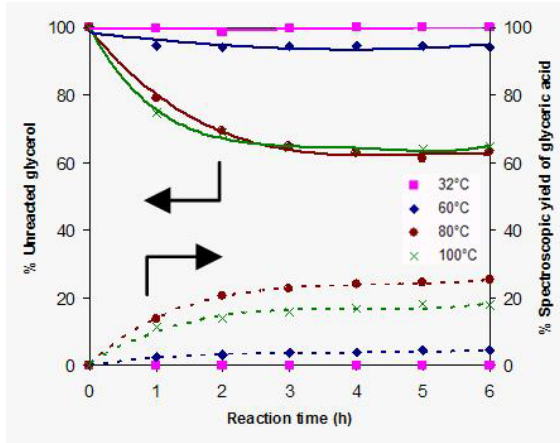


รูปที่ 1 รูปถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนที่วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใสสีแดง และมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมที่กระจายทั่วทั้งพื้นที่ โดยวัดขนาดอนุภาคเฉลี่ยได้ 20.51 นาโนเมตร ดังรูปที่ 1 เมื่อตรวจสอบด้วยเครื่อง Nanosizer พบว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-60 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

3.2 ผลของอุณหภูมิ

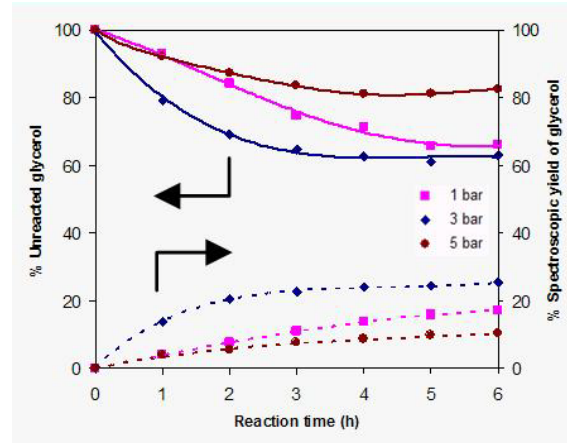
ผลจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิต่างๆ (32 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส) แสดงในรูปที่ 2 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลใช้เวลา 6 ชั่วโมง ความดัน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.6 โมลต่อลิตร และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 พบว่าที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลอย่างมีนัยสำคัญ การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะเป็นไปอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 100 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงมีการแข่งขันในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งเอื้อต่อการเกิดออกซิเดชันเกินขั้น ดังจะเห็นได้จากร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก ที่ลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากผลที่ได้แสดงให้เห็น



รูปที่ 2 ผลของอุณหภูมิต่อการออกซิเดชันกลีเซอรอล ว่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและพบกรดกลีเซอริกมากที่สุด จึงเลือกใช้อุณหภูมินี้ในการทดลองต่อไป

3.3 ผลของความดันแก๊สออกซิเจน

การศึกษาผลของความดันแก๊สออกซิเจนที่ความดัน 1 3 และ 5 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 50 ส่วนในล้านส่วน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3 การลดลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็นไปอย่างคงที่ตั้งแต่ชั่วโมงแรกเมื่อใช้ความดัน 1 บาร์ ส่วนเมื่อใช้ความดันออกซิเจนที่ 3 บาร์ สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วใน 3 ชั่วโมงแรกและลดลงอีกเล็กน้อยเมื่อเวลาผ่านไป แต่หากใช้ความดันออกซิเจนที่ 5 บาร์ การเปลี่ยนแปลงกลับเกิดขึ้นลดลงแม้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาถึง 6 ชั่วโมง ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความดันส่งผลทำให้การแลกเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนที่บริเวณผิวหน้าและการถ่ายโอนมวลระหว่างสารตั้งต้นเกิดได้ยากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้

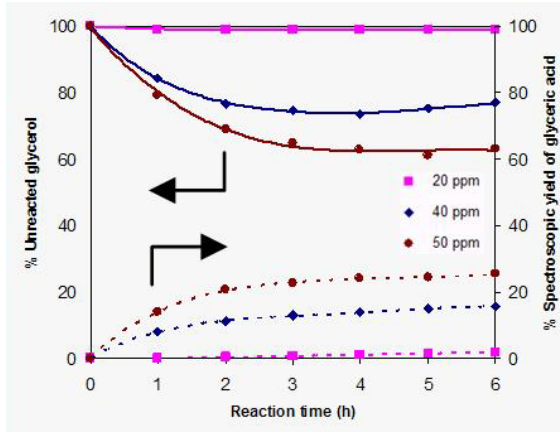


รูปที่ 3 ผลของความดันของออกซิเจนต่อการออกซิเดชันกลีเซอรอล

น้อยลง ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้น สอดคล้องกันกับปริมาณของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ถูกใช้ไป โดยที่ความดัน 3 บาร์มีอัตราการเพิ่มขึ้นของปริมาณกรดกลีเซอริกอย่างรวดเร็วและพบกรดกลีเซอริกมากที่สุด

3.4 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

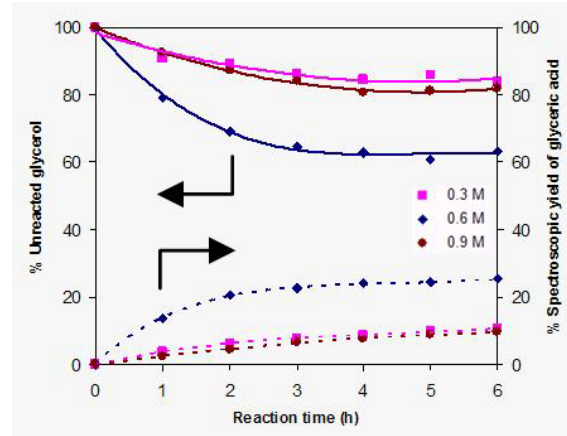
การศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 20 40 และ 50 ส่วนในล้านส่วน ที่มีต่อออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 20 ส่วนในล้านส่วน ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกลีเซอรอลอย่างมีนัยสำคัญ แต่การใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่า 20 ส่วนในล้านส่วน พบการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกลีเซอรอลมากขึ้น และพบมากที่สุดเมื่อใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50 ส่วนในล้านส่วน ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้นเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกลีเซอรอลที่ถูกใช้ไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เข้มข้นมากกว่า 50 ส่วนในล้านส่วน อนุภาคจะมีความเสถียรน้อยกว่า เป็นผลให้เกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ตกตะกอนได้ง่ายขึ้น จึงเลือกภาวะความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50 ส่วนในล้านส่วน เพื่อใช้ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไป



รูปที่ 4 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการออกซิเดชันกลีเซอรอล

3.5 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ ใช้กลีเซอรอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลีเซอรอลที่ 0.3 0.6 และ 0.9 โมลต่อลิตร โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ภาวะอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ เวลาในการทดลอง 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50 ส่วนในล้านส่วนโดย ดังรูปที่ 5 พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 0.6 โมลาร์ ให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและปริมาณกรดกลีเซอริกมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากการทดลองใช้อัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ฉะนั้นความเข้มข้นของเบสที่ใช้เท่ากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล จึงทำให้เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาณเบสที่ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยดึงโปรตอนออกจากกลีเซอรอลในขั้นเริ่มต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันมีน้อยกว่า อีกทั้งความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลต่ำเกินไป แต่เมื่อทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็น 0.9 โมลต่อลิตร

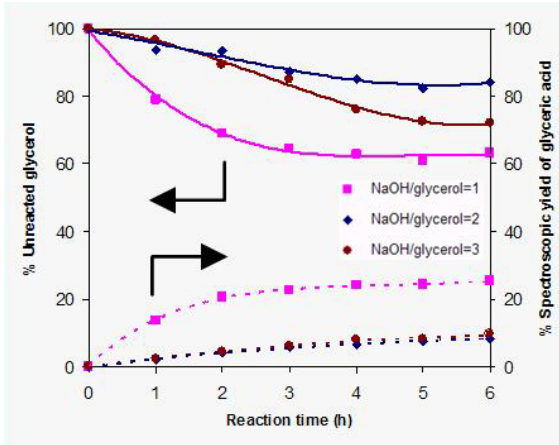


รูปที่ 5 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการออกซิเดชันกลีเซอรอล

ปริมาณเบสที่มากกว่าทำให้ความสามารถในการคงสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ 0.6 โมลต่อลิตร จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล

3.6 ผลของความเข้มข้นของเบส

เนื่องจากปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้นั้น กลีเซอรอลจะต้องถูกดีไฮโดรจีเนตเป็นกลีเซอโรลเดสเสียก่อน ซึ่งจะต้องเกิดในสารละลายที่มีความเป็นเบสเท่านั้น ฉะนั้นปริมาณของเบสจึงมีความเกี่ยวข้องกันโดยตรงกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยความเข้มข้นของเบสนี้แสดงในรูปของอัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอล (NaOH/glycerol) ซึ่งในการทดลองนี้ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ใช้เวลาในการทดลอง 6 ชั่วโมง ใช้ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น 0.6 โมลต่อลิตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้น 50 ส่วนในล้านส่วน โดยได้กำหนดอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ใช้ให้เป็น 1 2 และ 3 โดยโมล ผลปรากฏว่าการใช้อัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ใช้เท่ากับ 1 2 และ 3 โดยโมล ให้การลดลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเกิดการกรดกลีเซอริกมากที่สุด ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้น กลีเซอรอลที่ใช้เป็น 2 และ 3 โดยโมล ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลเกิดขึ้นได้น้อยลง ดังแสดง



รูปที่ 6 ผลของความเข้มข้นของเบสต่อการออกซิเดชันกลีเซอรอล

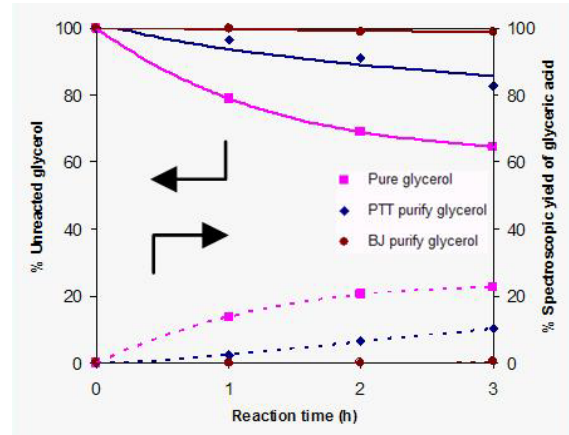
ในรูปที่ 6 ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีสารคงสภาพเป็นซีเทรตซึ่งมีความแข็งแรงในการล้อมรอบต่ำ เมื่อสัมผัสกับสารละลายที่มีความเป็นเบสสูงทำให้ความสามารถในการคงสภาพของอนุภาคของคอลลอยด์ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวสัมผัสต่อหน่วยปริมาตรจึงน้อยลง ทำให้ความสามารถที่จะเร่งปฏิกิริยาลดลง

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าภาวะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล และเกิดกรดกลีเซอริกมากที่สุด ที่ร้อยละ 35.36 และ 22.73 ตามลำดับ คือ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.6 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 จึงนำภาวะนี้ไปใช้ในการศึกษาการออกซิเดชันกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล

3.7 ผลของแหล่งที่มาของกลีเซอรอล

หลังจากการศึกษาการออกซิเดชันและหาภาวะที่เหมาะสมโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นแบบแล้วนั้น จึงได้ทำการศึกษาผลของการใช้กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้วของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) (PTT) และจากบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด

(มหาชน) (BJ) ซึ่งมีปริมาณกลีเซอรอลอยู่ร้อยละ 90.10 และ 84.40 โดยน้ำหนักตามลำดับ พบว่าเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง ความดัน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของ



รูปที่ 7 ผลของแหล่งที่มาของกลีเซอรอลต่อการออกซิเดชันกลีเซอรอล

สารตั้งต้นกลีเซอรอล 0.6 โมลต่อลิตร และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1 แสดงดังรูปที่ 7 พบว่าการใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ พบการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลมาก ส่วนกลีเซอรอลจากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) พบการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลน้อยกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น แต่หากเปลี่ยนเป็นกลีเซอรอลจาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ที่ได้มากจากน้ำมันพืชที่ผ่านการปรุงอาหารมาแล้ว จะไม่เกิดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเลย ทั้งนี้อาจเนื่องจากน้ำมันที่ผ่านการปรุงอาหารมาแล้วนั้น มีสิ่งปนเปื้อน รวมไปถึงไอออน และสารเคมีต่างๆ ซึ่งยากแก่การกำจัดออกจึงอาจส่งผลทำให้สิ่งปนเปื้อนเหล่านี้เข้าไปรบกวนการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. สรุป

จากการทดลองทั้งหมดสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมของออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองนาโนที่มีซีเทรตเป็นสารคงสภาพคือที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของ

สารตั้งต้น 0.6 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล 35.36 ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก 22.72 การใช้กลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นยังให้การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล และผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกจากการออกซิเดชันที่น้อยกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์อยู่มาก

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยพลังงาน และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มอบทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] R. Luque, L. Herrero-Davila, J.M. Campelo, J.H. Clark, J.M. Hidalgo, D. Luna, J.M. Marinas and A.A. Romero, Energ. Environ. Sci. 1 (2008): 542.
- [2] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski and F. Lindner, Green Chem. 10 (2008): 13
- [3] R. Garcia, M. Besson and P. Gallezot, Appl. Catal. A: Gen. 127 (1995): 165.
- [4] P. Fordham, R. Garcia, M. Besson and P. Gallezot, Stud. Surf. Sci. Catal. 101 (1996): 161.
- [5] H. Kimura, A. Kimura, I. Kokubo, T. Wakisaka and Y. Mitsuda, Appl. Catal. A: Gen. 95 (1993): 143.
- [6] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kasumi and Y. Inaya, Appl. Catal. A: Gen. 96 (1993): 217.
- [7] G. C. Bond and D. Thompson, Rev. Sci. Eng. 41 (1993): 143.
- [8] L. Prati and M. Rossi, J. Catal. 176 (1998): 552.
- [9] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Colluccia and G. Martra, Catal. Today 61 (2000): 165.
- [10] F. Porta and L. Prati, J. Catal. 224 (2004): 397.
- [11] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Lennon, F. Porta, L. Prati and A. Villa, Catal. Lett. 108 (2006): 147.
- [12] M. Comotti, C. D. Pina, R. Matarrese and M. Rossi, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004): 5812.