

การทำให้บริสุทธิ์และการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของกลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซล

นางสาวเพ็ญ สายหล้า

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PURIFICATION AND ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF CRUDE GLYCEROL
FROM BIODIESEL PRODUCTION

Miss Payia Saila

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การทำให้บริสุทธิ์และการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของ
กลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซล

โดย

นางสาวพเยาว์ สายหล้า

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิณา เสียงเพราะ)

พเยี่ย สายหล้า : การทำให้บริสุทธิ์และการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของกลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซล. (PURIFICATION AND ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF CRUDE GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.มะลิ หุ่นสม, 106 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการทำให้บริสุทธิ์และการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของกลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นสารตั้งต้น ส่วนแรกเป็นการศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการทางเคมี ตัวแปรที่ศึกษา คือชนิดของสารสกัดมีขี้ (เมทานอล เอทานอล และ โพรพานอล) และสารสกัดไม่มีขี้ (เฮกเซนและ ไดเอทิลอีเทอร์) และอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ (0.5-4) พบว่าโพรพานอลที่อัตราส่วนโดยปริมาตรต่อกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2 จะให้กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่มีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 97.85 และการลดลงของสีร้อยละ 94.96 ส่วนที่สองเป็นการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น (ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 7 และ 11) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (0.08-0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร) ชนิดขี้ไฟฟ้า และอัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน (30 60 และ 120 นาที) พบว่าการใช้แพลทินัมเป็นขี้ไฟฟ้าสำหรับสารละลายกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงถึงร้อยละ 97.00 ภายในเวลา 17 ชั่วโมง และเมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบ พบว่าแก๊สไฮโดรเจนช่วยให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าเกิดได้เร็วขึ้นกว่าระบบที่ไม่มีการป้อนแก๊สไฮโดรเจน โดยสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในระบบ เช่น ไกลไซคอล 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออล

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2555.....

5472043623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : CRUDE GLYCEROL / PURIFICATION / ELECTROCHEMICAL /
TECHNIQUE

PAYIA SAILA : PURIFICATION AND ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF
CRUDE GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION. ADVISOR : ASSOC. PROF.
MALI HUMSOM, Ph.D., 106 pp.

This work is carried out to purify and convert crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant to valuable chemical compounds. The first part was the purification of pre-treated crude glycerol by chemical process. The effect of varying the types of polar extract (methanol, ethanol and propanol) and non-polar extract (hexane and diethyl ether) and volume ratio of extract to pre-treated crude glycerol on the purity of purified crude glycerol was investigated. The results demonstrated that the propanol at the volume ratio to pre-treated crude glycerol of 2.0 provided the highest purity of purified crude glycerol of 97.85% with the color reduction of 94.96%. The second part was the synthesis of valuable chemical compounds from purified crude glycerol by electrochemical technique in un-divided electrochemical reactor. Effects of initial pH (1, 7 and 11), current density (0.08-0.27 A/cm²), electrode types and hydrogen feed rate were explored. The results indicated that the use of Pt as electrode, initial pH of 1 and the current density 0.14 A/cm² provided the highest glycerol conversion (97.00 %) within 17 h electrolysis time. The presence of hydrogen gas in the system can enhance a fast conversion and production yield of valuable compounds compared with that in the absence of hydrogen gas. Valuable compounds generated by the electrochemical conversion of purified crude glycerol were glycidol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol and etc.

Department :Chemical Technology..... Student's Signature.....

Field of Study :Chemical Technology..... Advisor's Signature.....

Academic Year :2012.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่านที่กรุณาให้การดูแล คำปรึกษาเนื้อหาในด้านต่างๆ และความช่วยเหลือในงานวิจัย อีกทั้งยังให้ความสะดวกในการปฏิบัติงานตลอดจนอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้จนลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชฐ ประธานกรรมการรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาท และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิณา เสียงเพราะ ที่กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเงินทุนในการทำวิจัยและขอขอบคุณหลักสูตรสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง และศูนย์เครื่องมือวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี

งานวิจัยนี้สำเร็จเรียบร้อยได้ก็ด้วยความเสียสละ ความอนุเคราะห์ และน้ำใจจากบุคคลหลายฝ่าย และทางภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของทุกท่านมา ณ โอกาสนี้ และขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจจนงานวิจัยนี้ลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายกราบขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ณ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สถานการณ์ด้านพลังงานของประเทศไทย.....	4
2.2 สถานการณ์การใช้พลังงานทดแทนของประเทศไทย.....	5
2.3 ความรู้เกี่ยวกับไบโอดีเซล.....	5
2.4 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล.....	6
2.4.1 น้ำมันพืช.....	6
2.4.2 ไบโอดีเซล.....	7
2.4.3 น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	7
2.5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	8
2.5.1 การเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ.....	9
2.5.2 การผลิตไบโอดีเซล.....	10
2.5.3 การนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล.....	10
2.5.4 การกลั่นกลีเซอรอล.....	11
2.6 กลีเซอรอล.....	12

	หน้า
2.6.1 ลักษณะเฉพาะของกลีเซอรอล.....	12
2.6.2 กระบวนการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์.....	14
2.6.3 การจำแนกคุณภาพของกลีเซอรอล.....	16
2.7 การใช้ประโยชน์กลีเซอรอล.....	18
2.7.1 การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางชีวภาพ.....	23
2.7.2 การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.7.3 การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้กระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	25
2.8 ความรู้พื้นฐานทางเคมีไฟฟ้า.....	26
2.8.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า.....	26
2.8.2 การแยกสลายด้วยไฟฟ้า.....	28
2.8.3 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า.....	28
2.8.4 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า.....	29
2.8.5 หลักการอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....	29
2.8.6 สมการเนินสต์.....	30
2.8.7 กฎของโอห์มและกฎของฟาราเดย์.....	31
2.8.8 ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า.....	32
2.8.9 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า.....	32
2.9 กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	34
2.9.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	35
2.9.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	37
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
2.10.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบ.....	38
2.10.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลเป็นสารเพิ่มมูลค่า.....	39
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	42
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย.....	42
3.2 สารเคมี.....	43
3.3 วัสดุดิบ.....	44
3.4 การปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอลดิบ.....	44

	หน้า
3.5 การศึกษาปัจจัยและภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล ดิบที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี.....	45
3.5.1 การสกัดด้วยสารสกัดมีขี้.....	45
3.5.2 การสกัดด้วยสารสกัดไม่มีขี้.....	46
3.6 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการเพิ่มความ บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	47
3.6.1 การศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของ สารละลายกลีเซอรอล.....	47
3.6.2 การศึกษาปัจจัยและภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่า จากกลีเซอรอลทางการค้าและกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการเพิ่มความ บริสุทธิ์.....	48
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	51
4.1 สมบัติของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ.....	51
4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบ ปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี.....	53
4.2.1 ผลของการสกัดด้วยสารสกัดมีขี้และอัตราส่วนการสกัด.....	53
4.2.2 ผลของการสกัดด้วยสารสกัดไม่มีขี้และอัตราส่วนการสกัด.....	55
4.2.3 ผลของการสกัดด้วยสารสกัดมีขี้และไม่มีขี้และอัตราส่วนการสกัดต่อ สีของกลีเซอรอล.....	55
4.3 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	58
4.3.1 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลทางการค้าด้วยกระบวนการ เคมีไฟฟ้า.....	58
ก. ความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลาย กลีเซอรอลทางการค้า.....	58
ข. ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจาก กลีเซอรอลทางการค้า.....	62
4.3.2 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการเพิ่ม ความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	68

	หน้า
ก. ความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลาย กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์.....	68
ข. ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจาก สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์.....	72
ค. ผลของชนิดขี้ไฟฟ้า.....	76
ง. ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า.....	79
จ. ผลของอัตราการป้อนไฮโดรเจน.....	81
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	89
รายการอ้างอิง.....	91
ภาคผนวก.....	97
ภาคผนวก ก.....	98
ภาคผนวก ข.....	102
ภาคผนวก ค.....	104
ภาคผนวก ง.....	105
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	106

สารบัญญัตราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล.....	13
2.2	องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบจากอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล.....	14
2.3	คุณภาพของกลีเซอรอลประเภทต่างๆ.....	14
2.4	ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล.....	19
2.5	การใช้ประโยชน์กลีเซอรอลในอุตสาหกรรม.....	22
4.1	องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันใช้แล้ว เป็นสารตั้งต้น กลีเซอรอลดิบปรับสภาพ และกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการ เพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางเคมี.....	53
4.2	สารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นหลังจากการทำไซคลิกโวลเทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์ โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตรและราคา ในท้องตลาด.....	64
4.3	สารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นหลังจากการทำไซคลิกโวลเทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์ โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความ บริสุทธิ์ ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตรและราคาในท้องตลาด.....	72

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 ปฏิบัติการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์.....	5
2.2 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ.....	9
2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	10
2.4 กระบวนการนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล.....	11
2.5 กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล.....	11
2.6 กระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยการกลั่นสุญญากาศ.....	16
2.7 การเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า.....	16
2.8 การเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยเทคนิคทางเคมีและทางกายภาพ.....	17
2.9 ร้อยละของการใช้งานกลีเซอรอลในอุตสาหกรรม.....	18
2.10 สารเพิ่มมูลค่าที่สังเคราะห์ได้จากกลีเซอรอล.....	23
2.11 กลไกการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็น 1,3-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการทางชีวภาพ.....	24
2.12 กลไกการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออลด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
2.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเป็นไดไฮดรอกซีแอซิโตนด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า.....	26
2.14 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย.....	34
2.15 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	35
2.16 กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบแบ่งแยกโดยทฤษฎีของ Saveant.....	35
2.17 ปฏิบัติการทางเคมีไฟฟ้าของหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์.....	36
2.18 (ก) เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น และ (ข) เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น.....	37
3.1 กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นสารตั้งต้น.....	44
3.2 ลักษณะการแยกชั้นของสารละลายกลีเซอรอลดิบที่ทำการปรับสภาพเบื้องต้นด้วย (ก) กรดฟอสฟอริกเข้มข้น และตามด้วย (ข) โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 12.5 โมลต่อลิตร.....	45
3.3 ลักษณะการแยกชั้นของสารละลายกลีเซอรอลที่สกัดด้วย (ก) สารสกัดมีขี้ และ (ข) สารสกัดไม่มีขี้.....	47

ภาพที่	หน้า
3.4 การต่อขั้วไฟฟ้าเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอล.....	48
3.5 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ (1) เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (2) ขั้วแคโทด (3) ขั้วแอโนด (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) เครื่องกวนสาร (6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (7) ทางน้ำหล่อเย็นเข้า (8) ทางน้ำหล่อเย็นออก.....	50
3.6 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะในขั้นตอนการผ่านแก๊สไฮโดรเจน (1) เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (2) ขั้วแคโทด (3) ขั้วแอโนด (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) เครื่องกวนสาร (6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (7) ทางน้ำหล่อเย็นเข้า (8) ทางน้ำหล่อเย็นออก (9) ท่อผ่านแก๊สไฮโดรเจน.....	50
4.1 องค์ประกอบของ (ก) กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และ (ข) กลีเซอรอลดิบปรับสภาพ.....	53
4.2 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพได้แก่ กลีเซอรอล (■) เถ้า (■) และ สารเจือปนอื่น (□) ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยสารสกัดมีขั้วคือ เมทานอล (แท่งซ้าย) เอทานอล (แท่งกลาง) และ โพรพานอล (แท่งขวา).....	54
4.3 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพได้แก่ กลีเซอรอล (■) เถ้า (■) และ สารเจือปนอื่น (□) ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยสารสกัดไม่มีขั้วคือ เฮกเซน (แท่งซ้าย) และ ไดเอทิลอีเทอร์ (แท่งขวา).....	56
4.4 การลดลงของสีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการสกัดด้วยสารสกัดมีขั้วและไม่มีขั้วได้แก่ เมทานอล (□) เอทานอล (■) โพรพานอล (■) เฮกเซน (■) และ ไดเอทิลอีเทอร์ (■) ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 0.5-4.0.....	57
4.5 สีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วย (ก) โพรพานอล และ (ข) ไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2.0 และ 1.0 ตามลำดับ.....	57
4.6 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วย (ก) โพรพานอล และ (ข) ไดเอทิลอีเทอร์.....	58
4.7 กราฟโพลาริเซชันของน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 7 และ 11 และ ตรวจกรดศักย์ไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที.....	60

ภาพที่	หน้า
4.8 กราฟโพลาริเซชันของสารละลายกลีเซอรอลทางการค้า (—) และน้ำกลั่น (....) ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร และตรวจกรดศักย์ไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที.....	61
4.9 องค์ประกอบของกลีเซอรอลทางการค้าหลังผ่านการทำไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11.....	63
4.10 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลทางการค้า ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	65
4.11 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลทางการค้าด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทดและตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	67
4.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาและสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 7 และ 11 โดยใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	68
4.13 กราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 7 และ 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำการตรวจกรดศักย์ไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และอัตราการกวน 650 รอบต่อนาที.....	70

ภาพที่	หน้า
4.14 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์หลัง ผ่านการทำไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11.....	71
4.15 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบปรับ สภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย กลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัม ใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	73
4.16 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการ การเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการ เคมีไฟฟ้าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11 โดยใช้สารละลาย กลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัม ใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	75
4.17 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ข) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย กลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้ว แอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	77
4.18 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า (ก) แพลทินัม (ข) ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ และ (ค) เหล็กกล้าไร้สนิมต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการ เปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมี ไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด -เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	78

ภาพที่	หน้า
4.19 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบ ปรับสภาพ ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ข) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลา ต่างๆ โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 1 ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็น ขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	82
4.20 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 0.08 แอมแปร์ (ข) 0.14 แอมแปร์ (ค) 0.24 และ (ง) 0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจาก กระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระ บวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความ เป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลท ทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	83
4.21 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการ เพิ่มความบริสุทธิ์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่า กับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรง แพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะ เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	86
4.22 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการ เพิ่มความบริสุทธิ์ (ก) 0 (ข) 0.5 (ค) 2 และ (ง) 5 มิลลิลิตรต่อกรัมต่อร้อยละผลได้ ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่ม ความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรง แพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง.....	87
4.23 กลไกการเปลี่ยนไกลไซคอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล.....	88
ก.1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอล.....	98
ข. กราฟมาตรฐานของการวัดสีด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer.....	103

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

วิกฤตการณ์ด้านพลังงานเป็นปัญหาที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากแหล่งน้ำมันสำรองทั่วโลกกำลังลดน้อยลงและอัตราการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้น้ำมันมีราคาเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงนำไปสู่การให้ความสำคัญในการพัฒนาและส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนเพื่อช่วยลดสัดส่วนการพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งมีปริมาณสำรองลดลงและบางส่วนต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยแหล่งพลังงานทดแทนที่กำลังได้รับความสนใจอยู่ในปัจจุบัน ได้แก่ เชื้อเพลิงชีวภาพ พลังงานน้ำ และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่รัฐบาลให้ความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากสามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล และเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือสาหร่าย ไบโอดีเซลมีสมบัติการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมและสามารถใช้แทนกันได้ ข้อดีของการใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์คือ ประสิทธิภาพการเผาไหม้และดัชนีการหล่อลื่นสูง นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติจึงไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่ก่อให้เกิดปัญหาโลกร้อน โดยประเทศไทยได้ริเริ่มโครงการผลิตไบโอดีเซลครั้งแรกในปี พ.ศ. 2543

การผลิตและการใช้งานไบโอดีเซลจำแนกได้เป็น 3 ประเภท คือ ใช้กับเครื่องยนต์โดยตรง การใช้แบบลูกผสม แต่ไบโอดีเซลที่แท้จริงและเป็นที่ยอมรับในสากลคือ ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ (อาภาณี เหลืองนิมิตชัย, 2549) ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืช ไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล โดยมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติน้ำมันพืชจะประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ ฟอสโฟไลปิด สเตียรอยด์ น้ำ และสิ่งเจือปนอื่นๆ ดังนั้นการนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสายโซ่ตรง โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวคือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl ester) ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ (Methyl esters) หรือเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl esters) หรือไบโอดีเซลและมีผลิตภัณฑ์พลอยได้คือ กลีเซอรอล ซึ่งพบว่าการผลิตไบโอดีเซล 100 ลิตร จะเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้คือ กลีเซอรอลดิบประมาณ 10 ลิตร ในปี พ.ศ.2555 ประเทศไทยมีกำลังการผลิตไบโอดีเซลประมาณ 2.7 ล้านลิตรต่อวัน (พลังงาน, กระทรวง. กรมพัฒนาพลังงานทดแทน, 2555) จึงมีกลีเซอรอลดิบเกิดขึ้นปริมาณ 2.7 แสนลิตรต่อวัน แต่กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเหล่านี้ยังมีคุณภาพต่ำ เนื่องจาก

มีความบริสุทธิ์เพียงร้อยละ 36 จึงไม่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องสำอาง อาหาร และยาได้โดยตรง สามารถนำไปใช้ได้เพียงเป็นปุ๋ย หรืออาหารสัตว์เท่านั้น ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาและพัฒนากระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กลีเซอรอลดิบเหล่านี้ด้วยวิธีการทางกายภาพและทางเคมี

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยวิธีการทางเคมี โดยใช้สารเคมีทั้งชนิดที่มีขี้และไม่ขี้เป็นสารสกัด เพื่อให้ได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 95 เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้ อีกทั้งยังสนใจการสังเคราะห์สารเคมีชนิดต่างๆ จากกลีเซอรอลดิบที่ผ่านกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ เพื่อช่วยเพิ่มมูลค่าให้กลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวมีข้อดี คือดำเนินการได้ง่าย อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน ไม่เกิดกากตะกอน ไม่มีสารเคมีตกค้าง มีประสิทธิภาพสูงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาปัจจัยและวิธีการที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการทางเคมี
2. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับกลีเซอรอลดิบด้วยวิธีการทางเคมี ด้วยการใส่สารสกัดทั้งชนิดมีขี้และไม่ขี้ และสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มความบริสุทธิ์และการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า
2. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอลดิบที่มาจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งใช้น้ำมันใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น เช่น ปริมาณกลีเซอรอล ปริมาณเถ้า และสี
3. ศึกษาปัจจัยและภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี ตัวแปรที่ศึกษาคือ ชนิดของตัวทำละลายมีขี้ ชนิดของตัวทำละลายไม่มีขี้ และอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารละลายกลีเซอรอลและตัวทำละลาย

4. ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลายกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์และกลีเซอรอลทางการค้า
5. ศึกษาการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของกลีเซอรอล ระยะเวลาในการสังเคราะห์ ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า และปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอล
6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบผลของปัจจัยและวิธีการที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น
2. ได้องค์ความรู้ในการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สถานการณ์ด้านพลังงานของประเทศไทย

พลังงานเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจและการดำเนินชีวิตของประชาชนทั่วโลก อีกทั้งยังเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้โลกมีการพัฒนาขับเคลื่อนไปข้างหน้าได้ พลังงานเป็นสินค้าที่มีความเป็นสากลและมีการซื้อขายกันทั่วโลก โดยตัวอย่างที่เห็นได้ชัดเจนคือ น้ำมันปิโตรเลียม และพลังงานประเภทอื่นซึ่งขนย้ายได้ยาก เช่น ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และไฟฟ้า ซึ่งมีการขยายเครือข่ายการขนส่งระหว่างประเทศมากขึ้น ทำให้การค้าพลังงานระหว่างประเทศมีความสำคัญและมีการขยายตัวมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากพลังงานเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจ สังคม และการเมือง แต่การจัดหาพลังงานและการนำไปใช้ต้องอาศัยการลงทุนปริมาณมหาศาล โดยในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา การใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นต้นของไทยซึ่งประกอบด้วย น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน และพลังงานอื่นๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในอัตราเฉลี่ยร้อยละ 4.4 เมื่อประเทศมีการพัฒนาก้าวหน้าขึ้น ทำให้การใช้พลังงานเพิ่มขึ้นด้วย โดยมีการใช้แก๊สธรรมชาติเพิ่มขึ้นมากกว่าเชื้อเพลิงทุกประเภทเฉลี่ยที่ร้อยละ 7.1 เนื่องจากแก๊สธรรมชาติมีราคาถูกกว่าน้ำมันและมีการต่อต้านการใช้งานน้อยกว่าถ่านหิน ทั้งนี้สัดส่วนการใช้แก๊สธรรมชาติได้เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 33 ในปี พ.ศ. 2543 เป็นร้อยละ 44 ในปี พ.ศ. 2554 ในขณะที่สัดส่วนการใช้น้ำมันในช่วงเวลาเดียวกันลดลงจากร้อยละ 50 เหลือเพียงร้อยละ 36 โดยมีการใช้น้ำมันเพิ่มขึ้นเฉลี่ยเพียงร้อยละ 1.4 เท่านั้น ดังนั้นความต้องการใช้พลังงานของไทยจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อขับเคลื่อนการขยายตัวทางเศรษฐกิจของประเทศและการพัฒนาคุณภาพชีวิตที่ดีขึ้นของประชาชน แต่ก็จะเพิ่มขึ้นในอัตราที่ชะลอตัวลงเนื่องจากพลังงานมีราคาสูงขึ้น แต่หากมีการใช้พลังงานอย่างประหยัดและรู้คุณค่าจะช่วยทำให้การใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นต้นของไทยในช่วง 10 ปี ข้างหน้าเพิ่มขึ้นเฉลี่ยเพียงร้อยละ 3.1 เท่านั้น อีกทั้งในปัจจุบันเนื่องจากราคาน้ำมันสูงขึ้นกว่า 10 ปี ที่แล้วกว่า 4 เท่า (พลังงาน, กระทรวง. สำนักนโยบายและยุทธศาสตร์, 2555) และประเทศไทยคาดว่าจะมีปริมาณสำรองของน้ำมันและแก๊สธรรมชาติในส่วนที่พิสูจน์แล้วและส่วนที่คาดว่าจะพบใช้ได้อีกเพียง 12 ปี และ 21 ปี ตามลำดับเท่านั้น (เชื้อเพลิงธรรมชาติ, กระทรวงพลังงาน. กรมธุรกิจพลังงาน, 2554) เพื่อเป็นการสร้างความมั่นคงให้กับประเทศเพิ่มขึ้นหน่วยงานของภาครัฐบาลและเอกชนจึงพยายามแสวงหาแหล่งพลังงานทางเลือกอื่นที่ได้จากธรรมชาติเพื่อเป็นการรองรับความต้องการด้านพลังงานที่เพิ่มขึ้นและเพื่อการพัฒนาคุณภาพชีวิตที่ดีขึ้นของคนภายในประเทศ

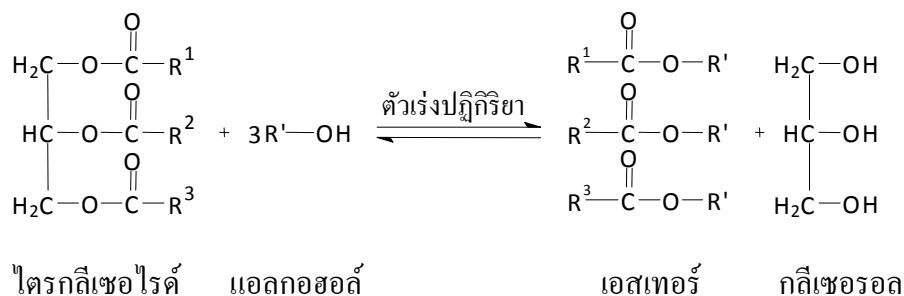
2.2 สถานการณ์การใช้พลังงานทดแทนของประเทศไทย

ประเทศไทยมีการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นหลัก โดยจากข้อมูลในปี พ.ศ. 2554 ที่ผ่านมามีพบว่าพลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นต้นมาจากการนำเข้ากว่าร้อยละ 60 โดยมีสัดส่วนการนำเข้า น้ำมันสูงถึงร้อยละ 85 ของปริมาณการใช้น้ำมันทั้งหมดภายในประเทศและยังมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการพัฒนาพลังงานทดแทนจะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงและพลังงานชนิดอื่นได้ อีกทั้งยังช่วยกระจายความเสี่ยงในการจัดหาเชื้อเพลิงเพื่อการผลิตไฟฟ้าของประเทศ ซึ่งเดิมต้องพึ่งพา แก๊สธรรมชาติเป็นหลักมากกว่าร้อยละ 70 ทำให้พลังงานทดแทนถูกนำมาใช้งานเพื่อผลิตพลังงาน ไฟฟ้าและความร้อนแทนการใช้ น้ำมันดิบ นอกจากนี้การใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ ชีวมวล ขยะ และแก๊สชีวภาพ จะคิดเป็นร้อยละ 13.2 ของการใช้พลังงานทั้งหมดเท่านั้น ในขณะที่การใช้ เชื้อเพลิงชีวภาพซึ่งได้แก่ เอทานอล คิดเป็นร้อยละ 0.6 และไบโอดีเซลร้อยละ 35.7 (พลังงาน, กระทรวงพลังงาน. สำนักนโยบายและยุทธศาสตร์, 2555) หากเทคโนโลยีพลังงานทดแทนเหล่านี้มี ต้นทุนที่ถูกกลงและได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางก็มีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาให้เป็นพลังงาน หลักสำหรับประเทศไทยในอนาคต

ไบโอดีเซลถูกจัดเป็นส่วนหนึ่งของเป้าหมายพลังงานทดแทนที่สำคัญ โดยกระทรวง พลังงานได้จัดทำแผนพัฒนาและส่งเสริมไบโอดีเซลทั้งในระดับชุมชนและเชิงพาณิชย์ และได้ ส่งเสริมให้มีการผสมไบโอดีเซลในน้ำมันดีเซลร้อยละ 10 (B10) ทั่วประเทศ โดยคาดว่าใน ปี พ.ศ 2564 ความต้องการใช้ไบโอดีเซลจะสูงถึงร้อยละ 25

2.3 ความรู้เกี่ยวกับไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล หมายถึง น้ำมันเชื้อเพลิงที่ผลิตจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันที่ใช้ปรุง อาหารแล้วนำมาแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมี เรียกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification) (ภาพที่ 2.1) เพื่อเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ที่อยู่ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ให้มี สมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ และมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิสูง ได้เป็นน้ำมันชนิดใหม่ที่อยู่ในรูปของ แอลคิลเอสเทอร์ และได้กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ (ชมพูนุท พรเจริญนพ, 2551)



ภาพที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

แอลกอฮอล์ที่ใช้สามารถใช้ได้ทั้งเมทานอลและเอทานอล แต่เนื่องจากเมทานอลมีราคาถูกกว่าเอทานอลจึงมีการใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมากกว่า ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่ใช้ได้แก่ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในทางปฏิบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

2.4 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบหลักหรือสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลคือ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ราคาของวัตถุดิบประเภทน้ำมันหรือไขมันคิดเป็นร้อยละ 0-5 ของราคาไบโอดีเซล วัตถุดิบที่มีคุณภาพต่ำ เช่น ไขมันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ที่มีคุณภาพต่ำ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการต่างๆ สามารถทำให้ต้นทุนการผลิตมีราคาต่ำลง การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชปกติจะมีราคาแพงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณร้อยละ 10-15 ราคาที่สูงของไบโอดีเซลจึงเป็นอุปสรรคสำคัญในการใช้งานเชิงพาณิชย์ มีรายงานว่าน้ำมันที่ใช้แล้วสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลได้ ซึ่งมีข้อดีคือ ราคาถูก แต่ข้อเสียคือ มีการปนเปื้อนมากกว่าน้ำมันพืชที่ยังไม่ได้ใช้ วัตถุดิบประเภทน้ำมันที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันมี 3 ชนิดคือ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.4.1 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลมีหลายชนิด เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม น้ำมันจากเมล็ดฝ้าย และเมล็ดองุ่น นอกจากนี้ยังมีพืชชนิดอื่นๆ ที่สามารถนำมาสกัดน้ำมันเพื่อผลิตไบโอดีเซล เช่น น้ำมันละหุ่ง น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันงา ฯลฯ วิธีการสกัดน้ำมันจากพืชดำเนินการโดยนำพืชหรือวัตถุดิบเหล่านั้นไปบดและสกัดด้วยวิธีซอกซ์ເລັດ (Soxhlet extraction) ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน ส่วนอีกวิธีการคือ การแช่ในตัวทำละลาย จากนั้นนำไปกรอง น้ำมันพืชประกอบด้วยกรดไขมันอิสระที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 14-20 อะตอม ซึ่งมีจำนวนและตำแหน่งของพันธะคู่ที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังมีน้ำ กลิ่น และสิ่งเจือปนอื่นๆ ในน้ำมัน พบว่าน้ำมันจากเมล็ดองุ่นมีชนิดและปริมาณของกรดไขมันดังนี้ กรดโอเลอิก > กรดลิโนเลอิก > กรดลิโนเลนิก > กรดปาล์มิติก น้ำมันดอกคำฝอย (Safflower oil) และน้ำมันลินซีด (Linseed oil) มีกรดลิโนเลอิกและกรดลิโนเลนิกสูง ขณะที่น้ำมันปาล์มมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวสูงคือ กรดปาล์มิติก ประเทศที่นำน้ำมันพืชมาใช้ผลิตไบโอดีเซลแล้ว เช่น ประเทศสหรัฐอเมริกาใช้น้ำมันถั่วเหลือง ประเทศในทวีปยุโรปใช้น้ำมันจากเมล็ดองุ่น ประเทศอินเดียใช้น้ำมันปาล์ม สำหรับประเทศไทยสามารถใช้วัตถุดิบได้หลายชนิด เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง และสบู่ดำ (Rashid และคณะ, 2008)

2.4.2 ไขมันสัตว์

ไขมันสัตว์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ ไขมันไก่ น้ำมันหมูและไขมันวัว พบว่าองค์ประกอบของไขมันสัตว์คือ กรดโอเลอิก (C18:1) ร้อยละ 41-44 กรดปาล์มมิติก (C16:0) ร้อยละ 23 และกรดสเตียริก (C18:0) ร้อยละ 13 โดยองค์ประกอบของไขมันสัตว์กับน้ำมันถั่วเหลืองมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนคือ น้ำมันถั่วเหลืองมีกรดลิโนเลอิก (C18:2) มากที่สุดร้อยละ 52 รองลงมาคือ กรดโอเลอิกร้อยละ 21 และกรดปาล์มมิติกร้อยละ 11 ไขมันไก่มีปริมาณของกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากที่สุดเมื่อเทียบกับไขมันสัตว์ด้วยกัน ส่วนกรดไขมันอิ่มตัวมีปริมาณใกล้เคียงกับน้ำมันหมูและน้ำมันวัว ขณะที่น้ำมันถั่วเหลืองมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวถึงร้อยละ 81 ซึ่งอาจเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองและไบโอดีเซลจากไขมันสัตว์ เนื่องจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวมีส่วนทำให้เกิดการออกซิเดชันเอง (Auto-oxidation) และการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ซึ่งมีส่วนสำคัญต่อเสถียรภาพทางความร้อนของไบโอดีเซล ปริมาณของกรดไขมันอิ่มตัวมีส่วนทำให้เครื่องยนต์เสื่อมสภาพลง ความหนืดของไบโอดีเซลที่มาจากไขมันสัตว์มีค่าสูงกว่าจากน้ำมันถั่วเหลืองเล็กน้อยแต่ยังอยู่ในเกณฑ์ของสมาคมการทดสอบมาตรฐานและวัสดุอเมริกัน (ASTM) เนื่องจากน้ำมันถั่วเหลืองมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวสูงกว่าไขมันสัตว์ การใช้ไขมันสัตว์ในการผลิตไบโอดีเซลมีข้อดีคือ ราคาไม่แพง และหาได้จากโรงงานอุตสาหกรรม แต่มีข้อเสียคือ ไบโอดีเซลที่ได้จะมีจุดเริ่มไหล (Pour point) ต่ำ (Wyatt และคณะ, 2005)

2.4.3 น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว

น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วมีปริมาณกรดไขมันอิสระที่ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลสูงกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งาน ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยการหาค่าความเป็นกรด (Acid value) ด้วยวิธีการไทเทรต (Titration) น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วมีค่าความเป็นกรดและมีความหนืดจลน์ (Kinetic viscosity) สูงกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งาน น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วต้องใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ปริมาณเอสเทอร์มากกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งานประมาณร้อยละ 10 ไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วมีสิ่งเจือปนมากกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ผ่านการใช้งาน แต่มีข้อดีคือ ทำให้ราคาไบโอดีเซลถูกกว่าน้ำมันปิโตรเลียม การใช้วัตถุดิบที่เหลือทิ้ง เช่น น้ำมันจากร้านอาหารหรือโรงงานอุตสาหกรรมมาผลิตไบโอดีเซลจะทำให้ น้ำมันไบโอดีเซลมีราคาถูกและช่วยรัฐบาลแบ่งเบาภาระในการกำจัดวัตถุดิบที่ใช้แล้วเหล่านั้น น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วและไขมันสัตว์ถือว่ามีคุณภาพต่ำกว่าน้ำมันพืชชั้นบริสุทธิ์ในด้านของปริมาณกรดไขมันอิสระ จึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพก่อนนำมาผลิตไบโอดีเซล เช่น ไขมันสัตว์อาจมีการปนเปื้อนของกระดูกและเศษเนื้อทำให้ต้องผ่านการกรองก่อน นอกจากนี้ อาจมีการเอาน้ำออกและกลั่นด้วยไอน้ำ การฟอกสี การเอาน้ำออกทำได้โดยการแยกตามความหนาแน่นโดยใช้ถัง

ในแนวราบ เพื่อลดความเข้มข้นของน้ำในไขมันที่เหลือทิ้งให้เหลือร้อยละ 0.5 การเอาน้ำออกมีความจำเป็นสำหรับน้ำมันปรุงอาหารซึ่งอาจมีน้ำปนอยู่ถึงร้อยละ 3 นอกจากนี้ยังมีการกลั่นด้วยไอน้ำเพื่อทำลายโปรตีนที่เหลืออยู่ในไขมันและการฟอกสีเพื่อเอาโปรตีนที่เนาเปื้อนออก แม้ว่าไขมันสัตว์และน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วจะเป็นแหล่งวัตถุดิบราคาไม่แพงสำหรับผลิตไบโอดีเซลก็ตาม แต่ปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงทำให้วัตถุดิบประเภทนี้ไม่เหมาะกับการผลิตไบโอดีเซลร่วมกับเบสโดยตรง เนื่องจากอาจเกิดสบู่ปะปนออกมา ชนิดของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น น้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ได้ใช้ น้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการใช้งานแล้ว และน้ำมันถั่วเหลืองกลั่นบริสุทธิ์ จะให้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติแตกต่างกันกล่าวคือ ไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ได้ใช้จะมีความเสถียรมากกว่าน้ำมันที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองกลั่นบริสุทธิ์และน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการใช้งานแล้ว เนื่องจากน้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ได้ใช้มีสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant) ตามธรรมชาติ เช่น สารโทโคเฟอรอล (Tocopherol) ซึ่งเป็นสารเพิ่มความเสถียรในน้ำมันและช่วยลดการเกิดออกซิเดชัน ส่วนในน้ำมันถั่วเหลืองกลั่นบริสุทธิ์พบว่ากระบวนการผลิตมีส่วนทำให้เกิดการสูญเสียสารต้านอนุมูลอิสระไปบางส่วนในขั้นตอนการกำจัดกลิ่น ส่วนน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการใช้งานแล้วมีการเกิดออกซิเดชันและการสลายตัวของสารเนื่องจากอุณหภูมิสูง ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไม่พึงประสงค์และความเสถียรของเมทิลเอสเทอร์ลดลง ปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวสูงจะช่วยทำให้การเก็บรักษามีความเสถียรมากขึ้นเมื่อเทียบกับกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น กระบวนการออกซิเดชันเองและการพอลิเมอไรเซชัน (Ferrari และคณะ, 2005)

2.5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล แบ่งออกเป็น 4 ประเภทด้วยกัน คือ

ก. การผลิตไบโอดีเซลแบบกะ (Batch technology) เป็นการผลิตแบบไม่ต่อเนื่องทำให้ผลิตได้คราวละไม่มาก และผลผลิตมีคุณภาพไม่สม่ำเสมอ แต่มีข้อดีคือ ใช้เงินลงทุนต่ำ

ข. แบบทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่อง (Continuous transesterification) เป็นกระบวนการผลิตที่ต้องใช้เงินลงทุนสูงกว่าแบบแรก แต่ให้ผลผลิตที่มีคุณภาพดีกว่า และมีกำลังการผลิตสูงกว่า

ค. แบบต่อเนื่องสองขั้นตอน (2 Step reaction) เป็นกระบวนการที่สามารถใช้ได้กับวัตถุดิบหลายชนิด รวมถึงน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง การทำงานประกอบด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นแรก และการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอีกครั้ง ทำให้ได้ผลผลิตที่มากกว่า 2 ประเภทแรก แต่เงินลงทุนก็สูงขึ้นเช่นกัน

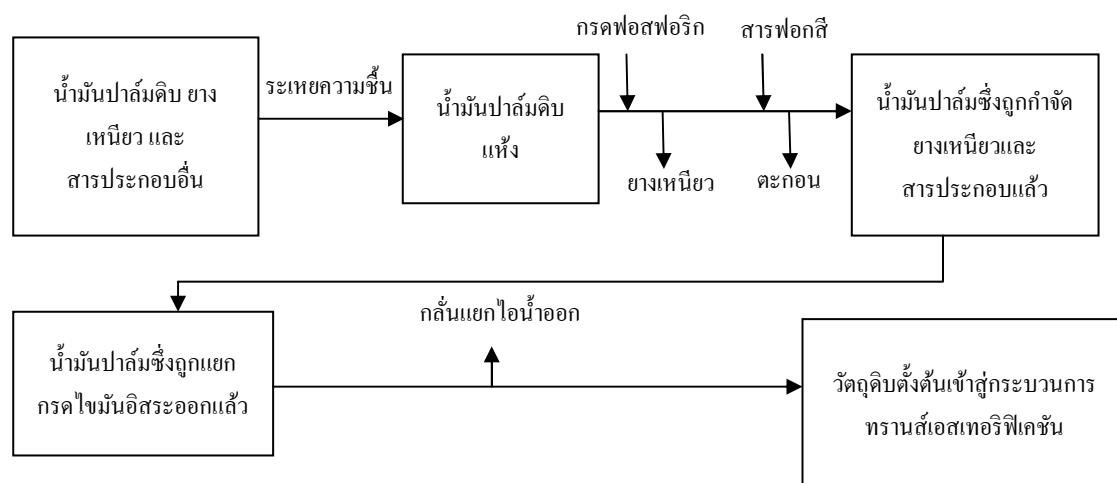
ง. ไมโครเวฟเทคโนโลยี (Microwave technology) เป็นกระบวนการผลิตที่สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นด้วยการใช้คลื่นไมโครเวฟ และใช้พื้นที่ในการติดตั้งน้อย ปัจจุบันกระบวนการดังกล่าวยังคงมีเฉพาะ โครงการนำร่อง (Pilot plant) และใช้เงินลงทุนสูงมาก

การผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันนิยมนใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นโดยทำปฏิกิริยาทางเคมีร่วมกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในการผลิตต้องมีการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์เพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ (Yield) สูงสุดและเกิดการสูญเสียน้อยที่สุด ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา การผสมสารตั้งต้นและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนหลัก คือ กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ การผลิตไบโอดีเซล การนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล และการกลั่นกลีเซอรอล (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.5.1 การเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ

น้ำมันปาล์มดิบที่ได้จากโรงงานสกัด (Crude palm oil, CPO) ประกอบด้วยสารไม่พึงประสงค์ต่อการผลิตไบโอดีเซล เช่น กรดไขมันอิสระ เลซิทีน (Lecithin) เป็นต้น อีกทั้งสมบัติทางกายภาพต่างๆ ของน้ำมันปาล์มดิบ เช่น ความชื้น ยางเหนียว ไข กลิ่น และ สี จะเป็นปัญหาและอุปสรรคต่อการผลิตไบโอดีเซล จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดออกและปรับสภาพก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการผลิตในลำดับต่อไป โดยยางเหนียวและสีของน้ำมันปาล์มดิบจะถูกแยกจากน้ำมันปาล์มดิบโดยการเติมกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) และสารฟอกสี (Bleaching earth) เข้าไปในกระบวนการและคัดแยกโดยเครื่องแยกแรงเหวี่ยงสูง (ภาพที่ 2.2) หลังจากนั้นน้ำมันที่ไม่มียางเหนียวจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแยกกรดไขมันอิสระและน้ำที่ปนอยู่ออกไปโดยการระเหยและความแน่น เพื่อให้ได้วัตถุดิบที่จะใช้เป็นสารตั้งต้น สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป

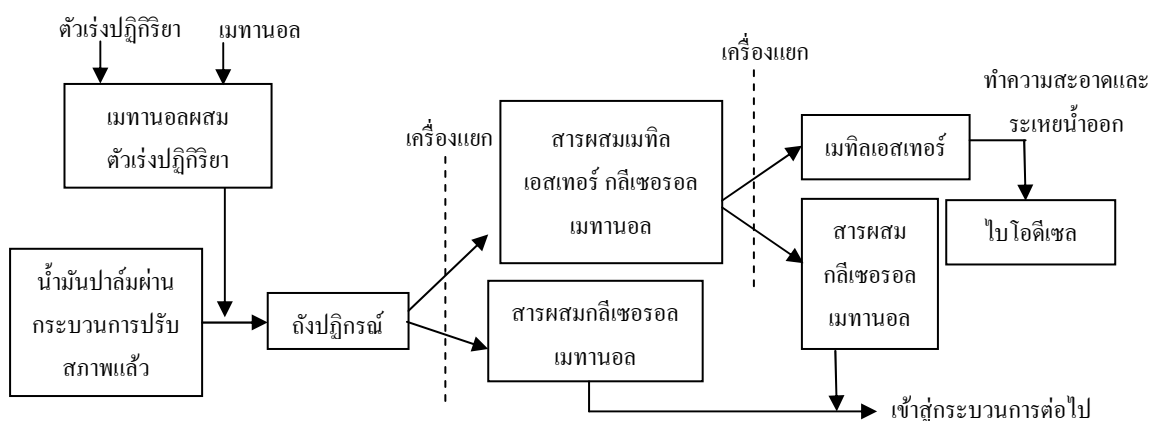


ภาพที่ 2.2 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.5.2 การผลิตไบโอดีเซล

น้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพแล้วจะถูกปั๊มผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (Heat exchanger) เพื่อปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลในสัดส่วนที่เหมาะสมตามการออกแบบ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้ว น้ำมันปาล์มจะถูกทำให้โมเลกุลเล็กลง และผสมอยู่กับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตที่ได้จะถูกนำเข้าสู่กระบวนการคัดแยกสารต่างๆ ออกจากสารเมทิลเอสเทอร์โดยการผ่านเครื่องคัดแยก (Separator)

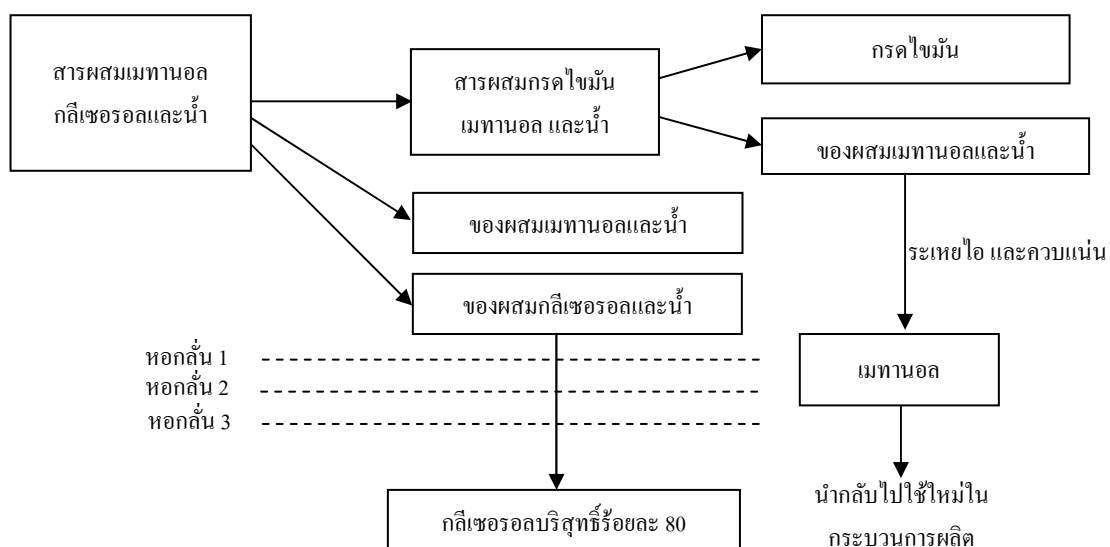
เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จะถูกนำไปผ่านการทำความสะอาดและกำจัดน้ำออก จนได้เมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้ จากกระบวนการดังกล่าวจะมีสารผสมระหว่างเมทานอลกับสารละลายกลีเซอรอลออกจากขั้นตอนการผลิตซึ่งจะถูกนำเข้าสู่กระบวนการคัดแยกต่อไปดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.5.3 การนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล

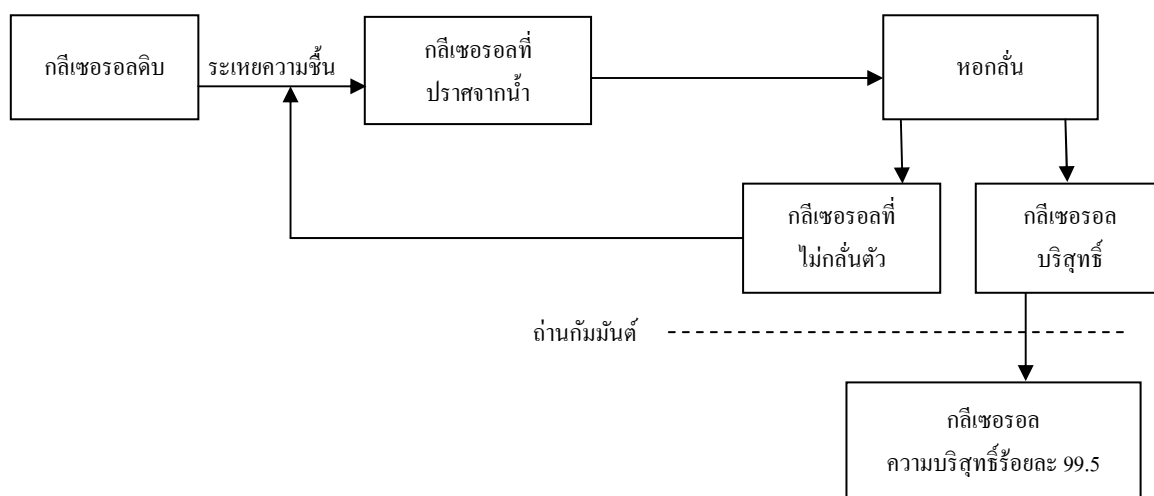
สารผสมที่ถูกแยกออกจากไบโอดีเซลนั้นจะประกอบด้วย เมทานอล กลีเซอรอล น้ำ และกรดไขมัน โดยสารผสมดังกล่าวจะถูกนำไปกลั่นแยกเมทานอล น้ำ และกรดไขมันออกจากกลีเซอรอลในขั้นตอนแรก (ภาพที่ 2.4) จากนั้นกรดไขมันจะถูกแยกออกจากเมทานอลและน้ำโดยการให้ความร้อน ส่วนของผสมระหว่างเมทานอลและน้ำจะถูกนำเข้าสู่หอกลั่นเพื่อแยกเมทานอลบริสุทธิ์และน้ำออกจากกัน เมทานอลที่ได้จะถูกนำไปใช้หมุนเวียนในกระบวนการผลิตซ้ำอีก ส่วนสารผสมระหว่างกลีเซอรอลกับน้ำจะถูกนำไปผ่านกระบวนการระเหยไอน้ำ (Evaporation system) ซึ่งจะทำให้ได้กลีเซอรอลซึ่งมีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 80-88



ภาพที่ 2.4 กระบวนการนำกลับเมทานอลและการปรับปรุงสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.5.4 การกลั่นกลีเซอรอล

กลีเซอรอลดิบที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลยังมีมูลค่าและสามารถนำไปใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมต่อเนื่องได้ เช่น อุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลดิบสามารถทำได้โดยการทำให้บริสุทธิ์โดยกระบวนการกลั่นเพื่อให้ได้กลีเซอรอลเกรดการแพทย์ (Pharmaceutical grade) ซึ่งต้องมีความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลที่ร้อยละ 99.5 ขึ้นไป โดยกลีเซอรอลที่ได้ในขั้นตอนก่อนหน้านี้จะถูกนำมากำจัดน้ำที่ปนอยู่ออกจนหมดภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม เพื่อเป็นการรักษาสสมบัติของผลิตภัณฑ์ จากนั้นกลีเซอรอลที่ปราศจากน้ำจะถูกนำเข้าสู่ระบบหอกลิ้นกลีเซอรอลและกำจัดสี โดยการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ดังแสดงในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.6 กlycerol

glycerol เป็นโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลสามหมู่ มี IUPAC name คือ โพรเพน-1,2,3-ไตรออล (Propane-1,2,3-triol) ซึ่งรู้จักในชื่อทางการค้าคือ กลีเซอริน (Glycerine) 1,2,3-โพรเพนไตรออล (1,2,3-Propanetriol) กลีเซอรินอล (Glyceritol) หรือ ไกลซิลแอลกอฮอล์ (Glycyl alcohol) กลีเซอรอลบริสุทธิ์มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ มีรสหวานเล็กน้อย ละลายได้ดีในน้ำ เมทานอล เอทานอล ไอโซเมอร์ของโพรพานอล บิวทานอล เพนทานอล รวมทั้งฟีนอล ไกลคอล โพรเพนไดออล เอมีน ไม่ละลายในไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ที่มีโซ่ยาว และตัวทำละลายจำพวกเฮโลเจน สมบัติทางกายภาพของ glycerol ดังแสดงในตารางที่ 2.1

glycerol ถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักวิจัยชาวสวีเดนในปี ค.ศ.1779 ซึ่งค้นพบสารที่มีลักษณะเป็นของเหลว มีรสหวานจากปฏิกิริยาการให้ความร้อนน้ำมันมะกอกในภาวะที่มี lead oxide (PbO_2) ต่อมาในปี 1811 นักเคมีชาวฝรั่งเศสได้ให้ชื่อของเหลวที่มีรสหวานนี้ว่า กลีเซอริน โดย glycerol เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้หลักที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ในการผลิตไบโอดีเซล 100 กิโลกรัมจะให้ glycerol ดิบเกิดขึ้น 10 กิโลกรัม (Ayoub และคณะ, 2012) หรือคิดเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก glycerol เป็นวัตถุดิบที่มีการนำไปใช้งานอย่างหลากหลาย เนื่องจากสมบัติทางเคมีและกายภาพที่พิเศษของ glycerol ดังที่กล่าวข้างต้น ดังนั้นจึงถูกนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งนอกจากจะมีประโยชน์ต่อสิ่งแวดล้อมแล้วยังช่วยลดการใช้งานแหล่งวัตถุดิบตั้งต้นจากน้ำมันเชื้อเพลิงและปิโตรเลียมอีกด้วย

2.6.1 ลักษณะเฉพาะของ glycerol

glycerol เป็นสารตั้งต้นหลักที่นิยมนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เนื่องจากมีลักษณะพิเศษเฉพาะทางเคมีและทางกายภาพ (Ayoub และคณะ, 2012) ตารางที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของธาตุชนิดต่างๆ ใน glycerol ดิบที่ได้จากอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล พบว่าธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของ glycerol คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยเฉพาะคาร์บอนซึ่งมีสัดส่วนสูงถึงร้อยละ 52.77 ในขณะที่เดียวกันก็มีปริมาณออกซิเจนสูงเป็นอันดับสองประมาณร้อยละ 36.15 จึงทำให้ glycerol สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนได้ เช่น การใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงแทนแก๊สชีวภาพ (Ayoub และคณะ, 2012) โดยคำว่า กลีเซอริน หมายถึงผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ทางการค้าซึ่งมี glycerol เป็นองค์ประกอบมากกว่าร้อยละ 95 ในขณะที่คำว่า กลีเซอรอล หมายถึง สารประกอบทางเคมีคือ 1,2,3-โพรเพนไตรออลและผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก glycerol ซึ่งไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ

ตาราง 2.1 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล (ปีชานาญ อินทนนท์, 2547)

สมบัติ	ค่า
น้ำหนักโมเลกุล	92.06
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	18.17
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	
ที่ 13.33 กิโลพาสคาล	222.4
ที่ 101.3 กิโลพาสคาล	290
การระเหย (พาสคาล)	
ที่ 100 องศาเซลเซียส	26
ที่ 200 องศาเซลเซียส	6100
แรงตึงผิว ที่ 20 องศาเซลเซียส (มิลลินิวตันต่อเมตร)	63.4
ความหนืด ที่ 20 องศาเซลเซียส (มิลลิพาสคาลวินาที)	1499
อุณหภูมิกลายเป็นไอ (กิโลจูลต่อโมล)	
ที่ 55 องศาเซลเซียส	88.12
ที่ 195 องศาเซลเซียส	76.02
การนำความร้อน	
จุดวาบไฟ (วัตต์ต่อเมตรเคลวิน)	0.28
ระบบเปิด (องศาเซลเซียส)	177
ระบบปิด (องศาเซลเซียส)	199
จุดติดไฟ (องศาเซลเซียส)	204

กลีเซอรอลสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ กลีเซอรอลดิบ กลีเซอรอลที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลสังเคราะห์ทางการค้า ความแตกต่างระหว่างกลีเซอรอลทั้ง 3 ประเภท แสดงดังตารางที่ 2.3 พบว่ากลีเซอรอลที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์และกลีเซอรอลทางการค้าจะมีสมบัติแตกต่างกันน้อย ในขณะที่กลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะมีสมบัติแตกต่างกันมาก โดยกลีเซอรอลที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะต้องผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติให้ใกล้เคียงกับกลีเซอรอลทางการค้ามากที่สุด เนื่องจากการใช้งานบางประเภทต้องการกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูง เช่น การผลิตยา อาหาร และเครื่องสำอาง เป็นต้น โดยกลีเซอรอลดิบจะมีความบริสุทธิ์เพียงร้อยละ 60-80 เนื่องจากมีความชื้น เถ้า สบู่ และสารเจือปนอื่นในมีปริมาณค่อนข้างสูง นอกจากนี้ค่าความเป็นกรดของกลีเซอรอลดิบจะสูงกว่ากลีเซอรอลเกรดอื่น

เล็กน้อย และมีสีค่อนข้างเข้ม โดยกลีเซอรอลดิบที่ได้จากอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์แล้วจะขายสู่ท้องตลาดที่ความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 99.5-99.7

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบจากอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล (You และคณะ, 2008)

ธาตุองค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
คาร์บอน (C)	52.77	1.703
ไฮโดรเจน (H)	11.08	0.051
ไนโตรเจน (N)	<0.0001	<0.0001
กำมะถัน (S)	-	-
ออกซิเจน (O)	36.15	-

ตารางที่ 2.3 คุณภาพของกลีเซอรอลประเภทต่างๆ (Hamizah และคณะ, 2003)

องค์ประกอบ	กลีเซอรอลดิบ	กลีเซอรอลที่เพิ่มความบริสุทธิ์แล้ว	กลีเซอรอลทางการค้า ¹
ปริมาณกลีเซอรอล (ร้อยละ)	60-80	99.1-99.8	99.2-99.98
ปริมาณความชื้น (ร้อยละ)	1.5-6.5	0.11-0.8	0.14-0.29
เถ้า (ร้อยละ)	1.5-2.5	0.054	<0.002
สบู่ (ร้อยละ)	3.0-5.0	0.56	-
ความเป็นกรด-เบส	0.7-1.3	0.10-0.16	0.04-0.07
ปริมาณคลอไรด์ (ส่วนในล้านส่วน)	-	1.0	0.6-9.5
สี	เข้ม	34-45	1.8-10.3

¹ (Mohtar และคณะ, 2001)

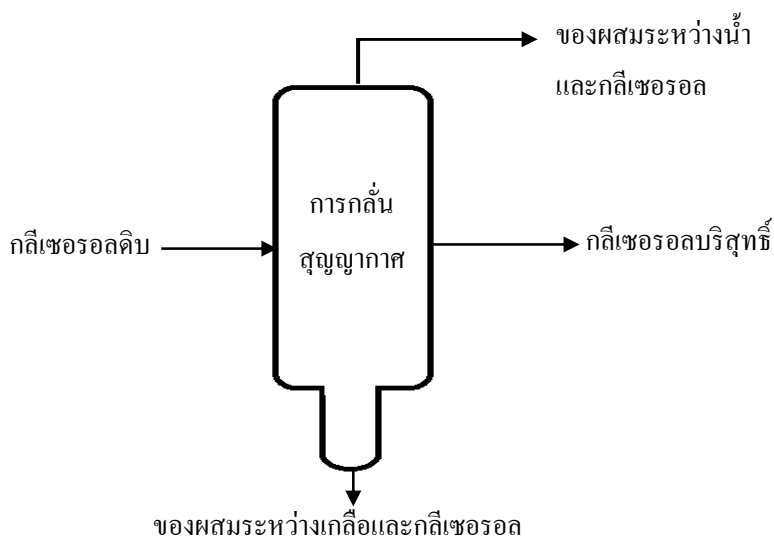
2.6.2 กระบวนการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์

กลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นยังไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ เนื่องจากยังมีสารเจือปนต่างๆ ปะปนอยู่มากมาย เช่น กรดไขมันอิสระ เกลือสบู่ หรือตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการที่นิยมใช้ในการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ในปัจจุบัน คือ การกลั่นแบบสุญญากาศ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการแยกสิ่งเจือปนออกจากกลีเซอรอล แต่กระบวนการนี้ยังมีข้อเสียคือ ต้องใช้พลังงานสูง เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นสารที่มี

ความจุความร้อนจำเพาะสูง ทำให้ต้องใช้พลังงานในการระเหยสูง นอกจากนี้ยังมีวิธีการอื่นอีกมากมายในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล เช่น กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน กระบวนการแยกกรองด้วยไฟฟ้า (Electrodialysis) และเทคนิคทางเคมีและทางกายภาพ

ก. การกลั่นสุญญากาศ (Vacuum distillation)

การกลั่นสุญญากาศเป็นกระบวนการที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงที่ใช้น้ำกลั่นกลีเซอรอลดิบที่มีปริมาณเกลือและสารเจือปนอื่นที่ไม่ใช่กลีเซอรอลเจือปนอยู่ในปริมาณสูง แต่กระบวนการนี้ยังมีข้อจำกัดคือ ใช้พลังงานและต้นทุนในการดำเนินการสูง อีกทั้งยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการขึ้นได้คือ การเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซีของกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสสูงและอุณหภูมิสูงได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิกลีเซอรอล (Polyglycerol) ทำให้ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ส่วนล่างของหอกลั่นสูงขึ้น หรือสามารถเกิดการกำจัดน้ำออกของกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสต่ำเกิดเป็นอะโครลีน (Acrolein) ได้ นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถเกิดการออกซิเดชันเพื่อเกิดเป็นกลีเซอโรส (Glycerose) ซึ่งเป็นของผสมระหว่างกลีเซอรอลดีไฮด์ (Glyceraldehyde) และไดไฮดรอกซีแอซิโตน (Dihydroxyacetone) อย่างไรก็ตามถ้ามีการควบคุมความเป็นกรด-เบสของกลีเซอรอลดิบ อุณหภูมิ และความดัน ในการกลั่นให้เหมาะสมก็จะช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ (Yong และคณะ, 2001) ภาพที่ 2.6 แสดงตัวอย่างของกระบวนการกลั่นกลีเซอรอลแบบสุญญากาศโดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากส่วนบนของหอกลั่นจะเป็นของผสมระหว่างน้ำและกลีเซอรอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากด้านข้างหอกลั่นจะเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และผลิตภัณฑ์ที่ก้นหอกลั่นจะเป็นของผสมระหว่างเกลือและกลีเซอรอล

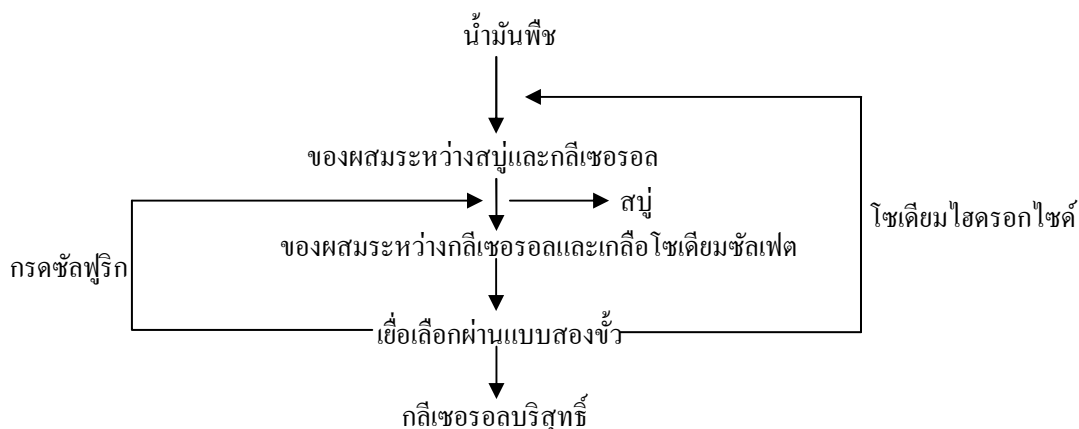


ภาพที่ 2.6 กระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยการกลั่นสุญญากาศ

(Kukk และคณะ, 2011)

ข. กระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodialysis process)

กระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า เป็นกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการแยกไอออนออกจากสารละลายโดยให้ไอออนผ่านเยื่อบางๆ ไปยังขั้วไฟฟ้าที่มีประจุตรงข้ามทำให้สารละลายที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีจำนวนไอออนลดน้อยลง ส่วนประกอบของเซลล์แยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้าคือ เยื่อเลือกผ่านไอออนบวก (Cationic membrane) ซึ่งจะยอมให้ไอออนบวกเคลื่อนที่ผ่านและเยื่อเลือกผ่านไอออนลบ (Anionic membrane) ซึ่งจะยอมให้ไอออนลบเคลื่อนที่ผ่าน ซึ่งส่งผลให้ไอออนถูกแยกออกจากสารละลาย กระบวนการนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย ได้แก่ การบำบัดน้ำเสีย การผลิตน้ำจืดจากน้ำทะเล และยังสามารถใช้ในการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบที่มีสารเจือปนจำพวกเกลืออยู่ในปริมาณสูง ตัวอย่างกระบวนการแสดงดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 การเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า (Schaffner และคณะ, 2003)

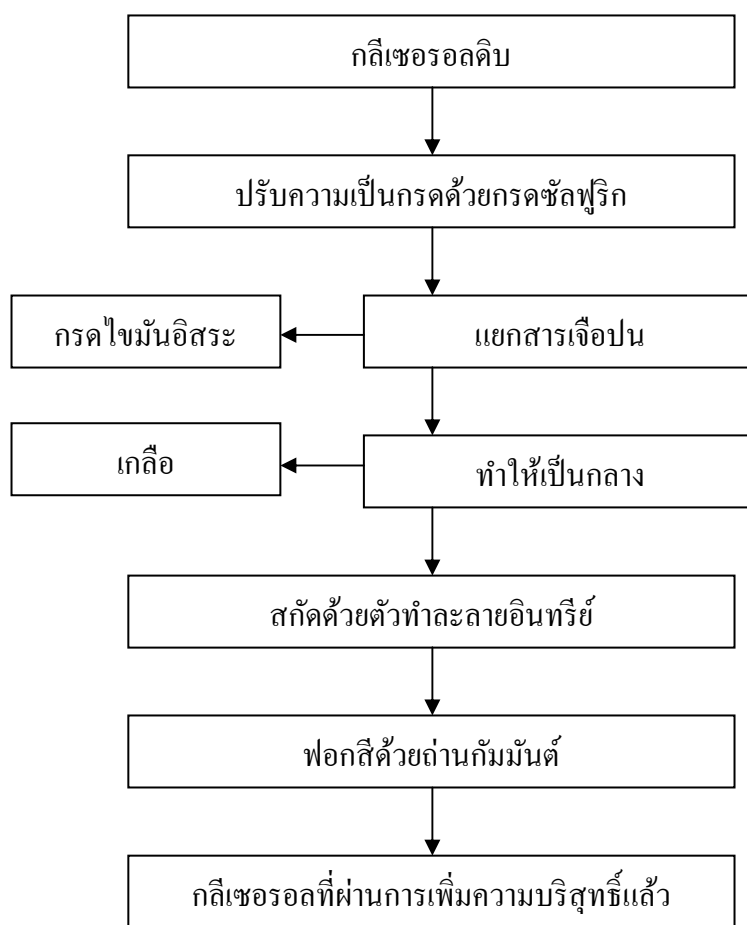
ค. การเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคทางเคมีและทางกายภาพ

การเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยเทคนิคทางเคมีและทางกายภาพเป็นวิธีที่ทำได้ง่ายและสะดวก โดยนำกลีเซอรอลดิบผ่านขั้นตอนต่างๆ เช่น การเติมกรด การระเหย การสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ การใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับ เป็นต้น จำนวนขั้นตอนในการเพิ่มความบริสุทธิ์ขึ้นอยู่กับสมบัติของกลีเซอรอลดิบ ตัวอย่างขั้นตอนการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคทางเคมีและทางกายภาพแสดงดังแผนภาพที่ 2.8

2.6.3 การจำแนกคุณภาพของกลีเซอรอล

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแบ่งกลีเซอรอลออกเป็น 2 ประเภท คือ กลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์

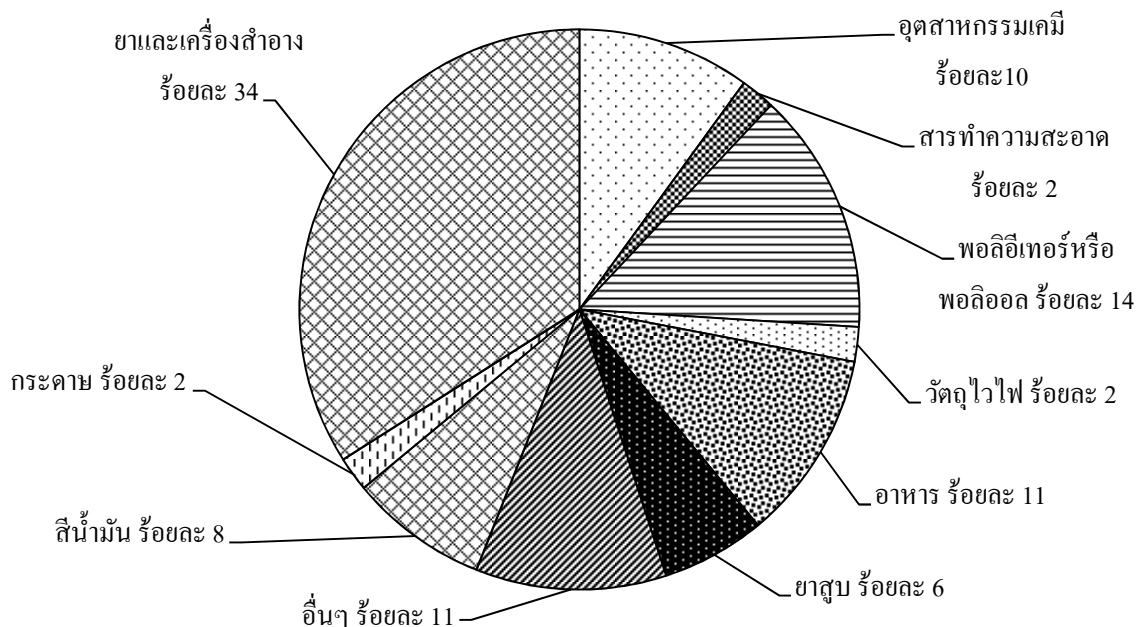
กลีเซอรอลที่ผ่านกรรมวิธีทำให้บริสุทธิ์จึงมีคุณลักษณะเหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมยา อาหาร บุหรี่ วัตถุระเบิด และอุตสาหกรรมอื่นๆ แบ่งออกเป็น 4 ชั้นคุณภาพ คือ ชั้นคุณภาพเคมี (Chemical grade) ชั้นคุณภาพไดนาไมต์ (Dynamite grade) ชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม (Technical grade) และชั้นคุณภาพยา (Pharmaceutical grade) โดยมีเกณฑ์กำหนดชั้นคุณภาพกลีเซอรอลบริสุทธิ์ดังแสดงในตารางที่ 2.4



ภาพที่ 2.8 การเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบด้วยเทคนิคทางเคมีและทางกายภาพ
(Supakarn และคณะ, 2010)

2.7 การใช้ประโยชน์กลีเซอรอล

กลีเซอรอลสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมได้อย่างหลากหลาย ดังภาพที่ 2.9 และตารางที่ 2.5 เนื่องจากมีสมบัติที่สำคัญคือเป็นของเหลวที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษ และเป็นตัวทำละลายที่ดีต่อสารประกอบอินทรีย์และสารอนินทรีย์ นอกจากนี้ยังเป็นสารฮิวเมคแทนซี (Humectancy) คือเป็นสารที่ดูดน้ำจากอากาศเข้าสู่ผิวหนัง สมบัติเหล่านี้ทำให้กลีเซอรอลถูกนำไปเป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น อาหาร เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นอาหารที่ย่อยง่ายและ ไม่เป็นพิษ จึงสามารถนำไปผสมกับน้ำมันพืชหรือสัตว์เพื่อใช้บริโภคได้ นอกจากนี้ยังเป็นส่วนผสมของน้ำเชื่อมในลูกอมหรือใช้เป็นน้ำตาลไอซ์ซึ่งได้ และยังมีเป็นส่วนผสมในยาหลายชนิด เช่น ยาแก้ไอ ยาชา ยาหยอดหู เป็นต้น ส่วนในด้านเครื่องสำอาง กลีเซอรอลจะช่วยรักษาผิวหนังให้ชุ่มชื้น หรืออาจผสมในยาสีฟัน เพื่อให้ฟันเหนียวและช่วยให้ฟันมีความเงางามและยังสามารถนำไปใช้ในกระบวนการผลิตยาสูบ โดยจะนำไปพ่นที่ใบยาสูบก่อนที่จะบรรจุเพื่อป้องกันไม่ให้ยาสูบนั้นแห้งระหว่างการบรรจุ นอกจากนี้ยังเป็นตัวช่วยรักษาความชุ่มชื้นและรสชาติในยาสูบไว้อีกด้วย หรือใช้เป็นสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมการผลิตวัสดุหีบห่อ เนื่องจากกลีเซอรอลจะทำให้ยืดหยุ่น และมีความเหนียวและยังนำไปใช้เป็นสารหล่อลื่นได้ เช่น บีมหรือเครื่องอัดแก๊สออกซิเจน เนื่องจากมีความหนืดสูง และยังสามารถรักษาสภาพเป็นของไหลได้ที่อุณหภูมิต่ำ



ภาพที่ 2.9 ร้อยละของการใช้งานกลีเซอรอลในอุตสาหกรรม (Pagliaro และคณะ, 2008)

ตารางที่ 2.4 ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของกาลีเซอรอล (สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม, 2538)

รายการที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด			
		ชั้นคุณภาพเคมี	ชั้นคุณภาพไดนาไมต์	ชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม	ชั้นคุณภาพยา
1	ค่าของสีโลวิบอนด์สเกลในเซลล์ขนาด 113 มิลลิเมตร ไม่น้อยกว่า	-	(5.0Y+1.2R)	(5.0Y+1.2R)	(5.0Y+1.2R)
2	กลิ่น	ต้องไม่มีกลิ่นแปลกปลอม	ต้องไม่มีกลิ่นแปลกปลอม	ต้องไม่มีกลิ่นแปลกปลอม	ต้องไม่มีกลิ่นแปลกปลอม
3	กาลีเซอริน ไม่น้อยกว่า (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	99.0	99.0	99.0	99.5
4	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ไม่น้อยกว่า - ที่อุณหภูมิ 20/20 องศาเซลเซียส - ที่อุณหภูมิ 25/25 องศาเซลเซียส	1.261 ถึง 1.264 -	1.261 ถึง 1.264 -	1.261 ถึง 1.264 -	- 1.249
5	ความเป็นต่างหรือความเป็นกรด ไม่น้อยกว่า (มิลลิอิกวิวาเลนต์ต่อ 100 กรัม)	0.064	0.32	0.32	-
6	เถ้าซัลเฟต ไม่น้อยกว่า (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	0.01	0.01	0.01	0.01
7	สารหนู ไม่น้อยกว่า (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	2.0	-	-	1.5

ตารางที่ 2.4 ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล (ต่อ)

รายการที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด			
		ชั้นคุณภาพเคมี	ชั้นคุณภาพ ไดนาไมต์	ชั้นคุณภาพ อุตสาหกรรม	ชั้นคุณภาพยา
8	ตะกั่ว ไม่น้อยกว่า (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	1.0	-	-	-
9	โลหะหนักทั้งหมด (เทียบเป็นตะกั่ว) ไม่น้อยกว่า (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	5.0	-	-	5.0
10	คลอไรด์ ไม่น้อยกว่า (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	0.01	0.01	0.001
11	ขีดจำกัดปริมาณคลอไรด์ (Chloride limit)	สารละลายที่ได้ต้องไม่ขุ่น	-	-	-
12	ขีดจำกัดปริมาณคลอไรด์อินทรีย์	สารละลายที่ได้ต้องไม่ขุ่นกว่าสารละลาย อินทรีย์	-	-	-
13	สารประกอบคลอรีน (คำนวณเป็นคลอไรด์) ไม่น้อยกว่า (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	-	-	0.003
14	เหล็ก ไม่น้อยกว่า (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	-	-	2.0	-

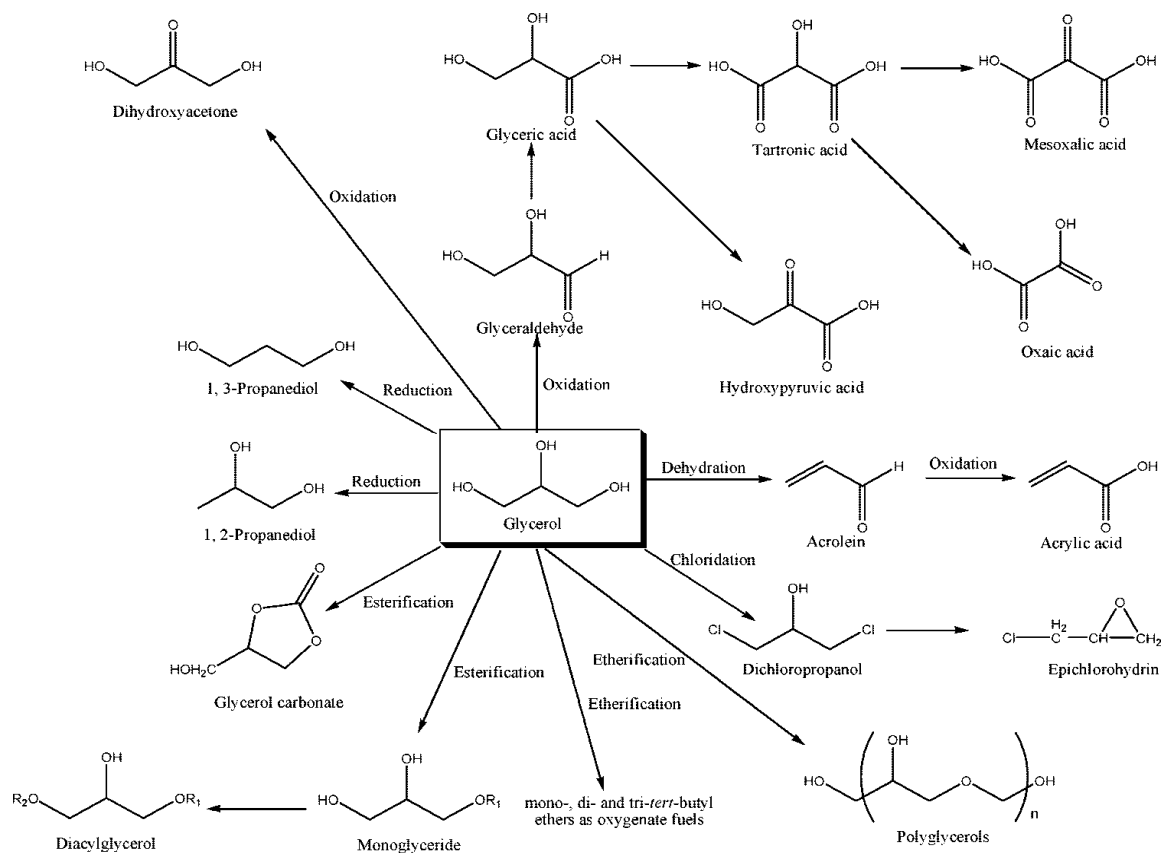
ตารางที่ 2.4 ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล (ต่อ)

รายการที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด			
		ชั้นคุณภาพเคมี	ชั้นคุณภาพไดนาไมต์	ชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม	ชั้นคุณภาพยา
15	ซัลเฟต ไม่น้อยกว่า (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	-	-	-	0.002
16	น้ำตาล	ต้องไม่พบ	-	-	-
17	ขีดจำกัดปริมาณสารรีดิวซ์	สีของสารละลายต้องไม่ เข้มกว่าสีของสารละลาย มาตรฐาน	สีของสารละลายต้องไม่ เข้มกว่าสีของสารละลาย มาตรฐาน	-	-
18	แซพอนิฟิเคชันอิกวีวาเลนต์ ไม่น้อยกว่า (มิลลิอิกวีวาเลนต์ต่อ 100 กรัม)	0.64	0.64	-	-
19	กรดไขมันและเอสเทอร์	-	-	-	ทำปฏิกิริยาพอดีกับ สารละลายโซเดียม ไฮดรอกไซด์ 0.5 โมล ต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ตารางที่ 2.5 การใช้ประโยชน์กสิเคอร์อลในอุตสาหกรรม (Ayoub และคณะ, 2012)

รูปแบบการใช้งาน	การใช้ประโยชน์	รายละเอียด
อุตสาหกรรมเคมี	อุตสาหกรรมสิ่งทอ พลาสติก วัสดุไวไฟ พอลิเมอร์	ผลิตสารต้านเชื้อจุลินทรีย์เคลือบใยผ้า ผลิตไนโตรกลีเซอรินในอุตสาหกรรมผลิตวัตถุไวไฟ ผลิตพอลิกลีเซอรอลเอสเทอร์ (สารหล่อลื่น) พอลิกลีเซอรอลเมทาคริเลท (สารเพิ่มเสถียรภาพในเนื้อไม้)
สารเคมี	สารอินทรีย์ตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมี	สารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ เช่น อะโครลีน ไคคลอโรโพรพานอล 1,2-โพรเพนไดออล 1,3-โพรเพนไดออล สารหล่อลื่นพลาสติกไซเซอร์ เป็นต้น
อุตสาหกรรมยาและผลิตภัณฑ์ดูแลช่องปาก	สารเติมแต่งในยา ผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร เครื่องสำอาง สารเปลี่ยนสีผิว	สารเติมแต่งในน้ำเชื่อม ยาสีฟัน ครีมบำรุงผิว ครีมนวดผม สบู่ และยาอื่นๆ ผสมในเครื่องสำอางเพื่อช่วยเพิ่มความชุ่มชื้น
อาหาร	สารให้ความหวาน สารถนอมอาหาร สารเพิ่มความข้น	สารเพิ่มความข้นในเนย สารเพิ่มความหวานแทนน้ำตาลในอาหารไขมันต่ำ
อาหารสัตว์	อาหารวัว หมู สัตว์ปีก	ใช้เป็นอาหารวัวเพื่อป้องกัน โรคคีโตสิส และใช้เป็นอาหารหมู เนื่องจากกสิเคอร์อลเป็นสารที่ย่อยง่ายและให้พลังงานเทียบเท่ากับข้าวโพดและถั่วเหลือง และใช้เป็นอาหารไก่
พลังงานเชื้อเพลิงแทนแก๊สชีวภาพ	เชื้อเพลิงเหลว โดยสามารถเปลี่ยนเป็นเอทานอลหรือไฮโดรเจนได้ ใช้เป็นเชื้อเพลิงแบบเม็ด	กสิเคอร์อลสามารถเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงเหลวได้ เช่น เอทานอลหรือไฮโดรเจน เชื้อเพลิงอัดเม็ดจากกสิเคอร์อลสามารถใช้แทนถ่านหินได้ และใช้กสิเคอร์อลเป็นสารผสมในแกโซลีนและไบโอดีเซลได้

กลีเซอรอลมีปริมาณการผลิตถึง 2.45 ล้านกิโลกรัม ในปี 2011 (Ayoub และคณะ, 2012) เฉพาะที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นจึงเป็นปริมาณที่มากเกินไปในท้องตลาดซึ่งส่งผลให้ราคาของกลีเซอรอลตกต่ำลงมาก ทำให้มีการคิดค้นพัฒนากระบวนการใหม่เพื่อใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลมากขึ้น ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายกระบวนการ เช่น การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางชีวภาพโดยใช้วิธีการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์ การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า ทั้งนี้เพื่อเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล สารเพิ่มมูลค่าที่ได้จากการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลแสดงดังภาพที่ 2.10



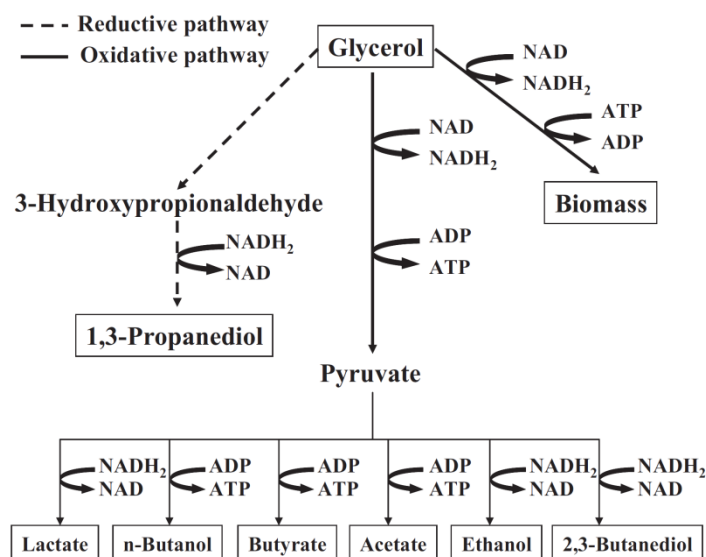
ภาพที่ 2.10 สารเพิ่มมูลค่าที่สังเคราะห์ได้จากกลีเซอรอล (Zheng และคณะ, 2008)

2.7.1 การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางชีวภาพ

การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (Biological conversion) สามารถดำเนินการโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่ไม่ใช้ออกซิเจนในการย่อยสลาย โดยจุลินทรีย์ดังกล่าวจะใช้กลีเซอรอลเป็นแหล่งคาร์บอน (Carbon source) เกิดปฏิกิริยาการสร้างกรด (Acidogenesis) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเริ่มต้นของกระบวนการชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการสร้างมีเทน (Methanogenesis) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวจะเป็นแก๊สชีวภาพ (Biogas) ซึ่งมี

มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตามก็ตีกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลด้วยเชื้อจุลินทรีย์นี้จะต้องใช้กลีเซอรอลที่ค่อนข้างเจือจางและได้แก่ชีวภาพที่มีค่าความร้อนต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงร่วมเพื่อผลิตพลังงานความร้อน

กระบวนการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางชีวภาพ เช่น การผลิต 1,3-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอล (Wong และคณะ, 2011) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เช่น พอลิเอสเทอร์และพอลิยูรีเทน การผลิต 1,3-โพรเพนไดออลด้วยวิธีการทางชีวภาพโดยการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์นั้นสามารถทำได้ในภาวะที่ไม่รุนแรงคือ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยเชื้อจุลินทรีย์ที่นิยมใช้ในการผลิตได้แก่ *Klebsiella sp.*, *Clostridium b.* และ *Citrobacter f.* โดย *Klebsiella sp.* เป็นจุลินทรีย์ที่มีความทนทานต่อกลีเซอรอลที่มีความเข้มข้นสูง ดังนั้นจึงนิยมใช้ในการสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลดิบโดยกระบวนการสังเคราะห์แสดงดังภาพที่ 2.11 เส้นทางการเกิดออกซิเดชันของกลีเซอรอลจะเปลี่ยนไปเป็นกรดและแอลกอฮอล์โดยเอนไซม์กลีเซอรอลดีไฮโดรจีเนส (Glycerol dehydratase, GDH) ส่วนในการเกิดรีดักชัน เอนไซม์นี้ก็จะเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็น 3-ไฮดรอกซีโพรไพโอนัลดีไฮด์ (3-Hydroxypropionaldehyde) ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็น 1,3-โพรเพนไดออลได้ด้วยเอนไซม์ออกซิโดรีดักเทส (1,3-PDO-NAD oxidoreductase)



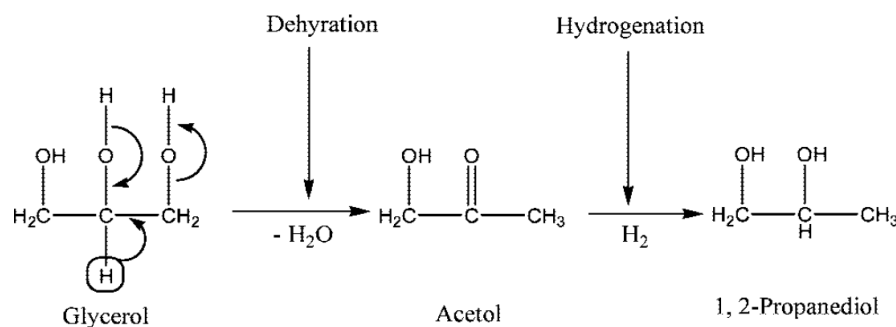
ภาพที่ 2.11 กลไกการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็น 1,3-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (Wong และคณะ, 2011)

2.7.2 การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic conversion) จำแนกได้เป็น 2 แบบ คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลเป็นสาร

ชนิดอื่นที่มีคาร์บอน 3 ตัว และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและสารชนิดอื่นซึ่งจะได้สารชนิดใหม่เป็นผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลจะเป็นปฏิกิริยาที่มีร้อยละการเปลี่ยนสูงและดำเนินการได้ง่าย เช่น การออกซิเดชันกลีเซอรอลด้วยกรดไนตริกจะได้กรดกลีเซอริกเป็นผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของกลีเซอรอลจะได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ อะโครลีนและโพรเพนไดออล

การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม และทองแดงโดยใช้ความดันต่ำ (Dasari และคณะ 2005) ปฏิกิริยาดังกล่าวประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ (ก) การแยกแอซิทอลบริสุทธิ์ออกจากกลีเซอรอลที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 0.65 บาร์ โดยมีทองแดง-โครไมต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ (ข) การเติมไฮโดรเจนในโครงสร้างของแอซิทอลได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,2-โพรเพนไดออล กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 2.12

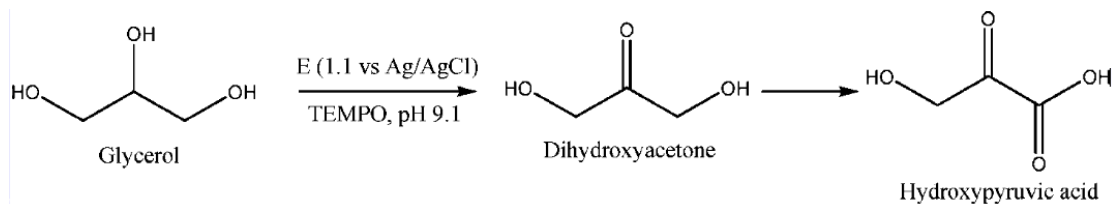


ภาพที่ 2.12 กลไกการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออลด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

(Dasari และคณะ 2005)

2.7.3 การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้กระบวนการเคมีไฟฟ้า

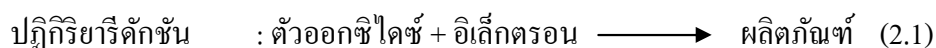
การเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลโดยใช้วิธีการทางเคมีไฟฟ้า (Electrocatalytic conversion) คือการใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาร่วมกับอิเล็กตรอนซึ่งได้จากแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าภายนอก (External power supply) เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์เพิ่มมูลค่า เมื่อกลีเซอรอลเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันจะทำให้ได้สารมัธยันต์ (Intermediate) เช่น ไอออนประจุบวก ประจุลบ หรือแรดิคัล หรืออาจเกิดปฏิกิริยารวมตัวร่วมด้วย ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นสารผลิตภัณฑ์โดยสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เช่น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยกระแสไฟฟ้าได้สารไดไฮดรอกซีแอซิโตน (Dihydroxyacetone) ในภาวะเบสที่ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่ามีการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งที่สองในโมเลกุลของกลีเซอรอลได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซิโตนที่ขั้วแอโนด แต่ถ้าหากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะมีกรดไฮดรอกซีไพรูวิก (Hydroxypyruvic acid) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงดังภาพที่ 2.13 (Ciriminna และคณะ 2006)



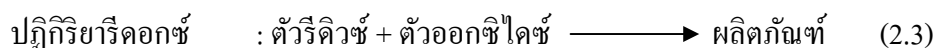
ภาพที่ 2.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเป็นไดไฮดรอกซีแอซิโตนด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Ciriminna และคณะ 2006)

2.8 ความรู้พื้นฐานทางเคมีไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้าเป็นปรากฏการณ์ทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการแบ่งแยกประจุไฟฟ้าและการถ่ายโอนประจุ ซึ่งสามารถเกิดได้ทั้งในวัฏภาคเอกพันธ์ (Homogeneous phase) ในสารละลาย และในวัฏภาควิวิธพันธ์ (Heterogeneous phase) บนผิวของขั้วไฟฟ้า ความเป็นกลางทางไฟฟ้าจะเกิดจากการถ่ายโอนประจุของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ (Half reaction) โดยเฉพาะในกรณีของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction reaction) หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ซึ่งจะเกิดขึ้นที่บริเวณขั้วไฟฟ้าซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายภายในเซลล์และเชื่อมต่อกับเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงภายนอกเพื่อให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้า โดยกระแสไฟฟ้าเป็นตัวทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ซึ่งมีสารตัวหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และสารตัวหนึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) หากแบ่งปฏิกิริยารีดอกซ์นี้ออกเป็นสองส่วนจะได้สองปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีดักชัน (ปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอน) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ปฏิกิริยาการให้อิเล็กตรอน) (Zoski, 2007) ซึ่งแสดงได้ดังนี้



หากรวมสองครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกันและคูณจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้อิเล็กตรอนและรับเท่ากันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้



2.8.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell) คือ วงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด (Electrode) อย่างน้อยสองขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ขั้วแอโนด (Anode) หรือครึ่งเซลล์แอโนดิก (Anodic half cell) และอีกขั้วหนึ่งทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน เรียกว่า ขั้วแคโทด (Cathode) หรือครึ่งเซลล์แคโทดิก (Cathodic half cell) ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วย

ก. สารละลายตัวอย่างหรือสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หรือศึกษาอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การนำไฟฟ้าของสารละลายขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน สารบางชนิดสามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากการถ่ายโอนประจุไฟฟ้าโดยปราศจากอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่า ตัวนำไฟฟ้าทางไอออน (Ionic conductor) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะหมายถึง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้าโดยผ่านทางไอออนต่างๆ ที่อยู่ในสารละลาย ไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการส่งกระแสไฟฟ้าผ่านไประหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ในกระบวนการเคมีไฟฟ้า ซึ่งสมบัติของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาและกระบวนการ ได้แก่ ความเข้มข้น องค์ประกอบ อุณหภูมิและค่าความเป็นกรด-เบส

ข. ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทำหน้าที่ให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าและออกจากเซลล์เคมีไฟฟ้า อิเล็กโทรดประกอบด้วยสองส่วนคือ ตัวนำไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductor) ซึ่งเป็นขั้วโลหะนำไฟฟ้า และตัวนำไฟฟ้าอิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic conductor) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ซึ่งสามารถแบ่งขั้วไฟฟ้าตามวัสดุที่ใช้ได้เป็น 2 ประเภท คือ ขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ (Membrane electrode) และขั้วไฟฟ้าแบบโลหะ (Metal electrode)

นอกจากนี้ถ้าแบ่งขั้วไฟฟ้าตามหน้าที่การใช้งานจะแบ่งได้เป็น 3 ประเภทได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ทำหน้าที่เป็นขั้วทดลองของเซลล์ ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ทำหน้าที่วัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และมักนิยมใช้กับระบบที่มีการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าเท่านั้น ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือ ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ไม่เกิดปฏิกิริยาตอบสนองต่อสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ไม่แปรตามการไหลของกระแสไฟฟ้าภายในวงจร (Bret และ Bret, 1994)

การใช้งานทั่วไปในระบบเคมีไฟฟ้าจะต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าร่วม โดยในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบเรียกว่าขั้วแคโทด และขั้วไฟฟ้าร่วมจะเป็นขั้วบวกเรียกว่าขั้วแอโนด การทำงานของเซลล์อิเล็กโทรไลต์จะอาศัยกระแสไฟฟ้าจากเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าภายนอก เนื่องจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้เอง ซึ่งต่างกับเซลล์แกลวานิก (Galvanic cell) ที่ภายในระบบสามารถเกิดปฏิกิริยาให้กระแสไฟฟ้าได้เอง กระแสไฟฟ้าที่ป้อนกับเซลล์อิเล็กโทรไลต์นั้นต้องเป็นไฟฟ้ากระแสตรง ถ้ามีการใช้กระแสไฟฟ้าจากบ้านเรือนจะต้องมีการแปลงไฟฟ้ากระแสสลับให้เป็นกระแสตรงก่อนโดยผ่านเครื่องทำกระแสตรง (Rectifier) และปรับความต่างศักย์ลดลงให้เหลือประมาณ 6-12 โวลต์ โดยผ่านตัวควบคุมกระแสไฟฟ้า (Rheostat) เพื่อปรับให้ได้ขนาดกระแสไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าตามที่ต้องการ โดยมีแอมมิเตอร์ (Ammeter) และโวลต์มิเตอร์ (Voltmeter) เป็นตัวอ่านค่า ซึ่งทำให้สามารถควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่ได้

2.8.2 การแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)

การแยกสลายด้วยไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยพลังงานจากภายนอก เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้หรือรับอิเล็กตรอนของไอออนหรือสารต่างๆ ที่อยู่ในสารละลายนั้นซึ่งจะพิจารณาจากแรงเคลื่อนไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองการแยกสลายด้วยไฟฟ้าประกอบด้วย เซลล์อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีอิเล็กโทรไลต์ในสภาพของสารละลายหรืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว และมีขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์นั้น ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต่อเข้ากับแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงภายนอก เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าสู่ระบบ จะทำให้กระแสไฟฟ้าผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันกับไอออนที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาที่แคโทดอาจเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นได้ 2 แบบ คือ ไอออนบวกถูกรีดิวซ์เกิดเป็นสารที่ไม่มีประจุ เช่น ไอออนโลหะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะ หรือโมเลกุลของน้ำถูกรีดิวซ์ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลของไฮโดรเจนและไฮดรอกไซด์ไอออน ส่วนปฏิกิริยาที่แอโนดอาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ 2 แบบคือ ไอออนลบถูกออกซิไดซ์เกิดเป็นสารที่ไม่มีประจุ เช่น คลอไรด์ไอออนเป็นแก๊สคลอรีน หรือโมเลกุลของน้ำถูกออกซิไดซ์เป็นโมเลกุลของออกซิเจนและไฮโดรเจนไอออน (Bard และ Faulkner, 2001)

2.8.3 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นจากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ซึ่งคำนวณได้จาก

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (2.4)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าหนึ่งๆ เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ ซึ่งจะสามารถหาศักย์ของขั้วไฟฟ้าได้ต่อเมื่อทราบค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรือเมื่อศักย์ไฟฟ้าอ้างอิงมีค่าเป็นศูนย์ โดยการกำหนดหน้าที่ของขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนไว้อย่างชัดเจนนั้นเพื่อให้สามารถอธิบายผลของศักย์ขั้วไฟฟ้าได้ นิยามของการกำหนดเครื่องหมายศักย์ขั้วไฟฟ้าตาม IUPAC ได้กำหนดว่า “ในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนกับขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าผลลัพธ์ศักย์ของวงจรถือเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้านั้น” ถ้าเครื่องหมายของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้เป็นบวกแสดงว่าวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้างดกล่าวเป็นการต่อแบบเซลล์กัลวานิก การดำเนินไปของปฏิกิริยารีดักชันเป็นไปอย่างต่อเนื่องโดยมีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ทำหน้าที่เป็นแคโทด แต่ในทางกลับกันถ้าศักย์ไฟฟ้าของวงจรเป็นลบแสดงว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด และขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นแอโนด

2.8.4 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า (E°)

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า (Standard potential หรือ E°) เป็นสมบัติทางกายภาพและเป็นสมบัติเฉพาะตัวของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ค่า E° ได้จากการวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้วของเซลล์ซึ่งเกิดจากครึ่งเซลล์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้างกล่าวกับครึ่งเซลล์มาตรฐานของไฮโดรเจนซึ่งมีค่า E° เท่ากับ 0.00 โวลต์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีกัมมันตภาพ (Activity) เป็นหนึ่ง ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ถือเป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า ซึ่งมีลักษณะเฉพาะที่สำคัญดังนี้

- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานถือเป็นค่าศักย์มาตรฐานสัมพัทธ์ เนื่องจากเป็นค่าที่ได้เมื่อขั้วไฟฟ้าหนึ่งของเซลล์ต้องเป็นขั้วไฮโดรเจนเสมอ
- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าต้องได้จากการเขียนปฏิกิริยาครึ่งเซลล์เป็นแบบรีดักชันเท่านั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าจึงถือได้ว่าเป็นค่าศักย์รีดักชันสัมพัทธ์ (Relative reduction potential)
- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเป็นค่าที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามจำนวนโมลที่ใช้ในการปรับสมดุลของสมการครึ่งเซลล์
- ศักย์ไฟฟ้าจะผันแปรไปตามอุณหภูมิ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะเป็นค่าศักย์รีดักชันที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ จะเป็นค่าบ่งชี้ถึงความแรงของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันคือ เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานมีค่าสูงกว่าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่า

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าแสดงถึงแนวโน้มความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าจึงมี 2 แบบ คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน (Standard reduction potential) และ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานออกซิเดชัน (Standard oxidation potential) โดยทั่วไปถ้าพูดถึง E° จะหมายถึงศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน เครื่องหมายของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าจะแสดงเป็นค่าบวกหรือลบ ขึ้นอยู่กับแนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับเกิดการเกิดแบบรีดักชันของไฮโดรเจนไอออน (Zoski, 2007)

2.8.5 หลักการอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

กระแสไฟฟ้าที่ไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำจากจุดหนึ่ง ไปอีกจุดหนึ่งภายในวงจรทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าขึ้น ซึ่งงานที่เกิดขึ้นเป็นการลดค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) ที่อยู่ในเซลล์ไฟฟ้า กรณีของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เป็นแบบผันกลับได้ (Reversible reaction) การลดพลังงานอิสระของกิบส์จะเท่ากับงานที่ได้ดังสมการ (2.5) และ (2.6)

$$-\Delta G = W_{\text{elec}} \quad (2.5)$$

โดยที่ $W_{\text{elec}} = nFE$ (2.6)

จากความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระของกิบส์และค่าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีค่าเท่ากับงานจะได้

$$-\Delta G = nFE \quad (2.7)$$

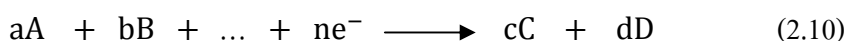
$$\Delta G = -nFE \quad (2.8)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.9)$$

เมื่อ	ΔG	ค่าพลังงานอิสระของกิบส์หน่วย (จุดต่อ โมล)
	ΔG^0	พลังงานอิสระของกิบส์ของสารที่ภาวะมาตรฐาน (จุดต่อ โมล)
	W_{elec}	งานไฟฟ้าที่เกิดที่เซลล์ไฟฟ้า (จูล)
	n	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (กรัมสมมูลต่อ โมล)
	F	ค่าคงตัวของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อกรัมสมมูล)
	E	ค่าศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)
	E^0	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์)

2.8.6 สมการเนินสต์ (Nernst equation)

จากปฏิกิริยาของ Van't Hoff ในเทอมการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาที่อยู่ในภาวะสมดุล ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์จะเขียนได้เป็น



ถ้าความเข้มข้นของสารละลายไม่สูงมากนัก กัมมันตภาพของสารต่างๆ ในปฏิกิริยาจะมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นในหน่วยโมลต่อลิตร ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) กับกัมมันตภาพเริ่มต้นและกัมมันตภาพของผลิตภัณฑ์สามารถเขียนได้เป็น

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.11)$$

เมื่อ $[C]^c [D]^d$ กัมมันตภาพของผลิตภัณฑ์

$[A]^a [B]^b$ กัมมันตภาพของสารตั้งต้น

เมื่อแทนสมการ (2.9) ลงในสมการ (2.11) จะได้

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.12)$$

สมการเนินสต์สามารถใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้หาแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เมื่อทราบกัมมันตภาพของสารต่างๆ ในปฏิกิริยา อุณหภูมิและค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน จะสังเกตเห็นว่า ถ้ากัมมันตภาพเป็นหนึ่ง ค่า E จะเท่ากับค่า E^0 ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น คือศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า (Electrode potential) นั่นเอง

หากพิจารณาทั้งเซลล์ไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย 2 ครึ่งเซลล์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเป็น

$$E_{\text{cell}} = E_1 - E_2 = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (2.13)$$

นอกจากนี้เซลล์เคมีไฟฟ้ายังเหมือนกับอุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆ คือ มีความต้านทาน ดังนั้นต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าจำนวนหนึ่งเพื่อเอาชนะความต้านทานภายในและทำให้เกิดการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า ซึ่งศักย์ไฟฟ้านี้เรียกว่า ศักย์ของโอห์ม (Ohmic potential, E_R) ดังสมการ (2.14)

$$E_R = IR \quad (2.14)$$

เมื่อ I คือ ความเข้มกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)

R คือ ความต้านทานของเซลล์ (โอห์ม)

ดังนั้นหากต้องการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทั้งหมดให้ถูกต้องจะต้องรวมค่าศักย์ไฟฟ้าของโอห์มด้วยดังสมการ (2.15) (Bard และ Faulkner, 2001)

$$E_{\text{cell}} = E_1 - E_2 + E_R = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} + E_R \quad (2.15)$$

2.8.7 กฎของโอห์มและกฎของฟาราเดย์

กฎของโอห์ม (Ohm's law) กล่าวว่า กระแสไฟฟ้าจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับแรงเคลื่อนไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้า (E) แต่เป็นสัดส่วนผกผันกับความต้านทาน (R) ดังสมการ (2.16)

$$I = \frac{E}{R} \quad (2.16)$$

ถ้าเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์จะทำให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อความต้านทานคงที่ ในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์มากพอถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว (Decomposition potential) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้

กฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกระแสไฟฟ้ากับปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้า กล่าวคือ ปริมาณกระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ หรือ 96,485 คูลอมบ์ สามารถทำให้สารถูกแยกสลายด้วยไฟฟ้าได้ปริมาณ 1 กรัมสมมูล โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับประจุไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์และระยะเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านระบบ กฎของฟาราเดย์มี 2 ข้อ คือ

กฎข้อที่ 1 ปริมาณสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนประจุซึ่งผ่านให้กับระบบ

กฎข้อที่ 2 ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้าในปริมาณที่เท่ากันให้แก่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกัน ปริมาณของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักสมมูลของสารนั้น

จากกฎทั้งสองข้อของฟาราเดย์สามารถแสดงอยู่ในรูปสมการดังนี้

$$m = \frac{zM_{\text{wit}}}{nF} \quad (2.17)$$

เมื่อ m จำนวน โมลของสารที่ถูกใช้ปฏิกิริยาหรือที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

s สัมประสิทธิ์มวลสารสัมพันธ์ของชนิดสารเคมี

M_w	น้ำหนักอะตอมหรือน้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
i	กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)
t	เวลาที่ใช้ (วินาที)

จากกฎของโอห์มและกฎของฟาราเดย์สามารถนำมาใช้ในหลักการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้าได้ การทำปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้าต้องปรับกระแสไฟฟ้าให้มีปริมาณพอเหมาะเพื่อไม่ใช้เวลานานเกินไป การปรับกระแสไฟฟ้าให้พอเหมาะทำได้โดยปรับค่าศักย์ไฟฟ้าและความต้านทานของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนเกินค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว เนื่องจากอาจทำให้ไอออนอื่นในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ด้วย ดังนั้นการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสจำเป็นต้องศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า เพื่อให้ได้ภาวะการทดลองที่เหมาะสม (Bard และ Faulkner, 2001)

2.8.8 ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า

ประสิทธิภาพของกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency) เนื่องจากกระแสไฟฟ้าเป็นต้นทุนที่มีมูลค่าสูงที่สุด ดังนั้นกระบวนการที่สามารถใช้กระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพจึงเป็นกระบวนการที่มีความเหมาะสมซึ่งประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าหาได้จากสมการ

$$\text{ประสิทธิภาพ} = \frac{\text{มวลที่ได้จริงจากกระบวนการ}}{\text{มวลที่ได้จากทฤษฎี}} \quad (2.18)$$

ซึ่งมวลที่ได้จากทฤษฎีสามารถคำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์

2.8.9 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์มีดังนี้

1. ตัวแปรทางไฟฟ้า (Electrical parameters)

ก. ศักย์ไฟฟ้า โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าจะมีผลต่อทิศทางการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งพิจารณาในรูปผลต่างของศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วกับศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้ส่วนมากได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0 โวลต์
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโรเมล (Standard calomel electrode, SCE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.245 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเงิน-เงินคลอไรด์ (Silver-silver chloride electrode) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็น 0.222 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน

ข. ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าหรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและศักย์ไฟฟ้าหรือชนิดของปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นในระบบ

ค. ประจุไฟฟ้า (Charge) หรือปริมาณไฟฟ้า (Quantity of electricity, Q) เป็นความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับเวลาซึ่งแสดงปริมาณสารที่เกิดขึ้น ซึ่งจะแปรผันตรงกับปริมาณประจุตามกฎของฟาราเดย์

2. ตัวแปรขั้วไฟฟ้า (Electrode parameter)

- ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย เนื่องจากการกระจายตัวของประจุที่บริเวณดังกล่าวจะแตกต่างจากบริเวณที่ห่างออกจากขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการแบ่งแยกประจุไฟฟ้าต่างกันขึ้นกับความจุไฟฟ้าและความยากง่ายของการถ่ายโอนประจุเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า หลักการทำงานของขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายหรือรับอิเล็กตรอนของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารเคมีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

- พื้นที่ผิวและรูปร่างของขั้วไฟฟ้า ถ้าขั้วไฟฟ้าที่ใช้มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับสารละลายในเซลล์จะส่งผลให้สารละลายในเซลล์เกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง และความเข้มข้นของสารในบริเวณที่ห่างออกจากขั้วไฟฟ้าเกือบจะไม่เปลี่ยนแปลง ส่งผลให้กระแสไฟฟ้าที่ช่วยปรับปริมาณประจุที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงศักย์ของขั้วไฟฟ้าต่ำลงด้วย

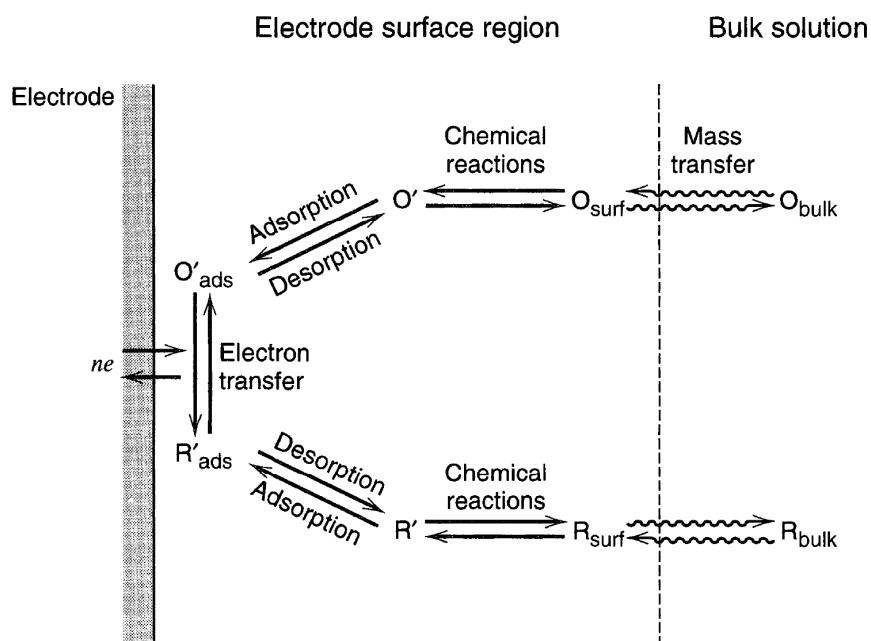
3. ตัวแปรสารละลาย (Solution parameter) ได้แก่ สมบัติของสารละลายมีผลต่อปฏิกิริยาและการทำงานของระบบ เช่น ความเข้มข้นสารละลาย ความเป็นกรด-เบส ค่าการนำไฟฟ้า ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ และสารอื่นที่ปนอยู่ในสารละลาย เช่น ตัวทำละลาย

4. ตัวแปรการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer parameter) ในการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยขั้นตอนที่เปลี่ยนตัวออกซิไดส์ในสารละลายให้เป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสารต่างๆ ที่อยู่ในสารละลายในเซลล์เคมีไฟฟ้าสามารถเกิดได้ 3 กลไก คือ การไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) ไอออนหรือสารแต่ละตัวอาจเกิดการเคลื่อนที่โดยกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งหรือเกิดหลายกระบวนการก็ได้ การถ่ายโอนมวลในเซลล์เคมีไฟฟ้าจะเกิดอย่างต่อเนื่อง แสดงในภาพที่ 2.14

- ไมเกรชัน เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลาย ไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทด ส่วนไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามความต่างศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น ส่งผลให้การไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่ประจุเท่ากันจำนวนมากอยู่รวมกันจะเกิดการไมเกรชันแบบ

แข่งขันทำให้เกิดการสูญเสียกระแสไฟฟ้าส่วนหนึ่งในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

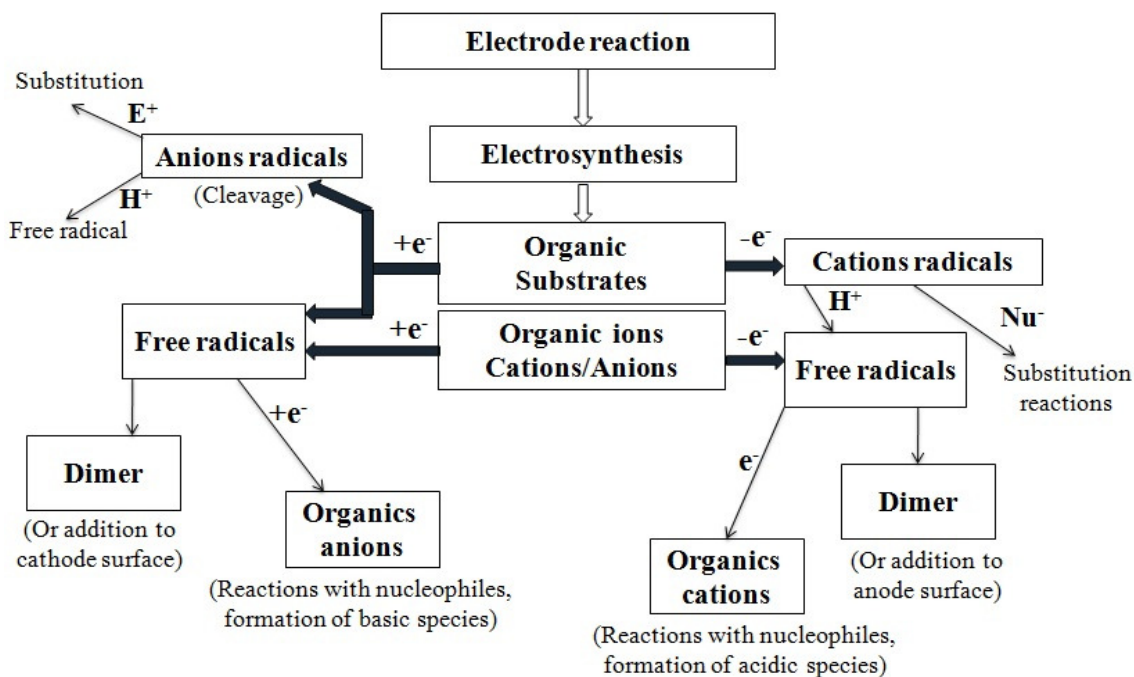
- การแพร่ เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ จนไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในสารละลาย อัตราเร็วในการแพร่จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารในระบบ
- การพา เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้าซึ่งเกิดขึ้นจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย และอาจเกิดขึ้นได้ในหลายรูปแบบ เช่น การถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และปฏิกิริยาการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า



ภาพที่ 2.14 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย (Bard และ Faulkner, 2001)

2.9 กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrosynthesis)

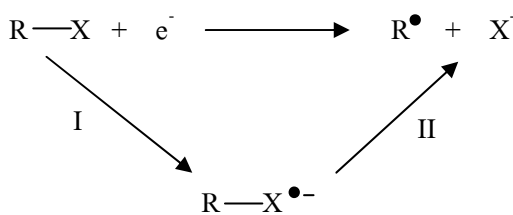
สารอินทรีย์ต่างๆ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสามารถของโมเลกุล ไอออน หรือเรดิคัลที่จะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาร่วมกับอิเล็กตรอนจากแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงภายนอก เมื่อสารดังกล่าวเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะได้สารตัวกลางเกิดขึ้น เช่น ไอออนบวก ไอออนลบ เรดิคัล และเรดิคัลที่มีประจุซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.15 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากการเติมอิเล็กตรอนให้แก่สารอิเล็กโตรฟิลิก (Electrophilic substance, E^+) ให้กลายเป็นสารนิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic substance, Nu^-) หรือในทางกลับกันเพื่อกำจัดอิเล็กตรอนออกจากสารนิวคลีโอฟิลิก ให้กลายเป็นสารอิเล็กโตรฟิลิก



ภาพที่ 2.15 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Bard และ Faulkner, 2001)

2.9.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารอินทรีย์จะมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบแบ่งแยกและทำให้เกิดการแตกพันธะเคมี จากทฤษฎีของ Saveant เสนอว่าการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในขั้นแรกจะทำให้เกิดการแตกพันธะเคมีซึ่งจะเป็นขั้นกำหนดการเกิดปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในขั้นแรกนั้นจะเป็นสารมัธยันต์และสามารถเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในขั้นต่อไป ดังภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบแบ่งแยกโดยทฤษฎีของ Saveant (Belkacem และคณะ, 2008)

ความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับปฏิกิริยาเคมีคือ กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอน การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาทางเคมีเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพื่อสร้างพันธะเคมีได้แก่พันธะโควาเลนต์หรือพันธะไอออนิก แต่สำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้านั้นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะ

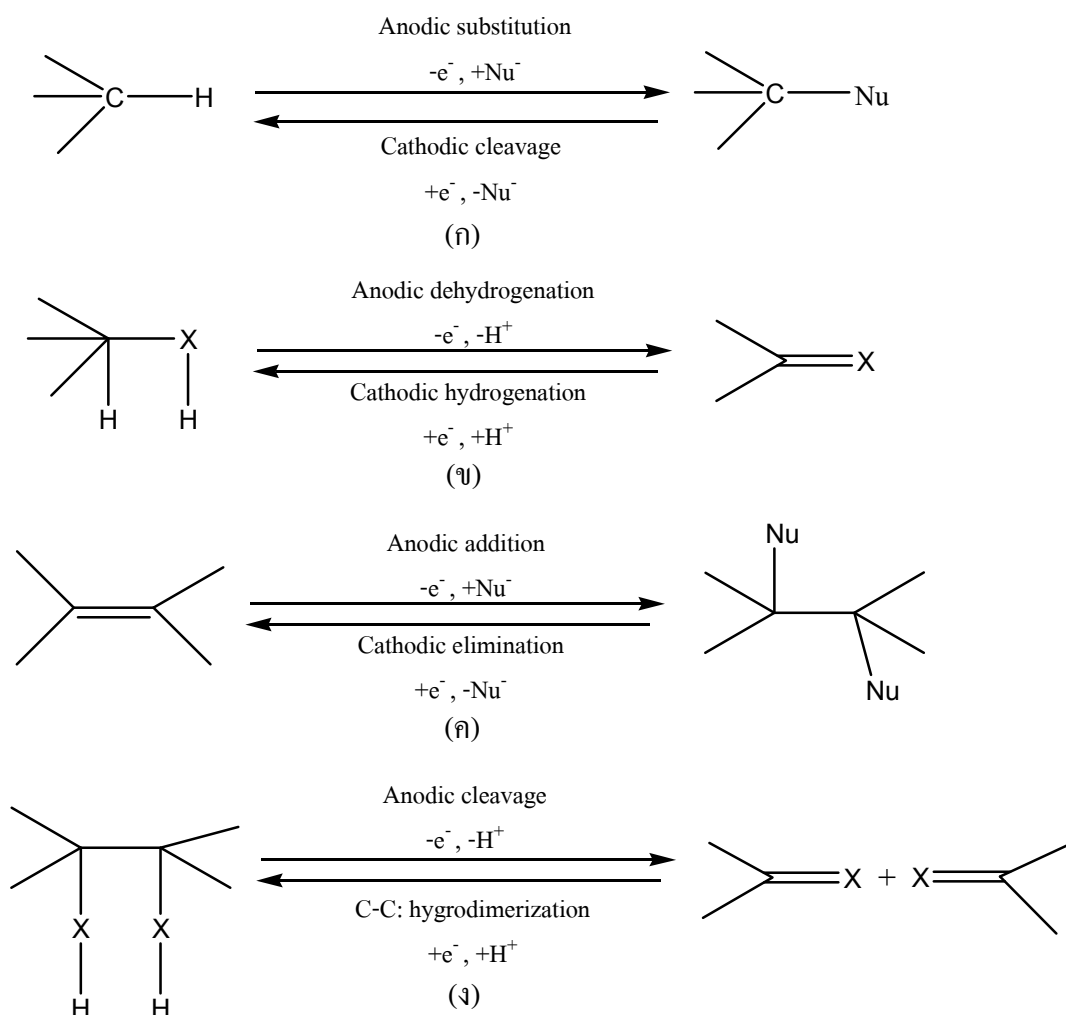
ไม่ทำให้เกิดพันธะเคมี โดยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารอินทรีย์สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มหลัก ตามการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ดังภาพที่ 2.17

ก. ปฏิกิริยาการแทนที่ที่ขั้วแอโนด (Anodic substitution) และปฏิกิริยาการแตกพันธะที่ขั้วแคโทด (Cathodic cleavage)

ข. ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด (Anodic dehydrogenation) และปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด (Cathodic hydrogenation)

ค. ปฏิกิริยาการเติมที่ขั้วแอโนด (Anodic addition) และปฏิกิริยาการกำจัดที่ขั้วแคโทด (Cathodic elimination)

ง. ปฏิกิริยาการแตกพันธะที่ขั้วแอโนด (Anodic cleavage) และปฏิกิริยาการสร้างพันธะที่ขั้วแคโทด (Cathodic C,C-bond-forming reaction)

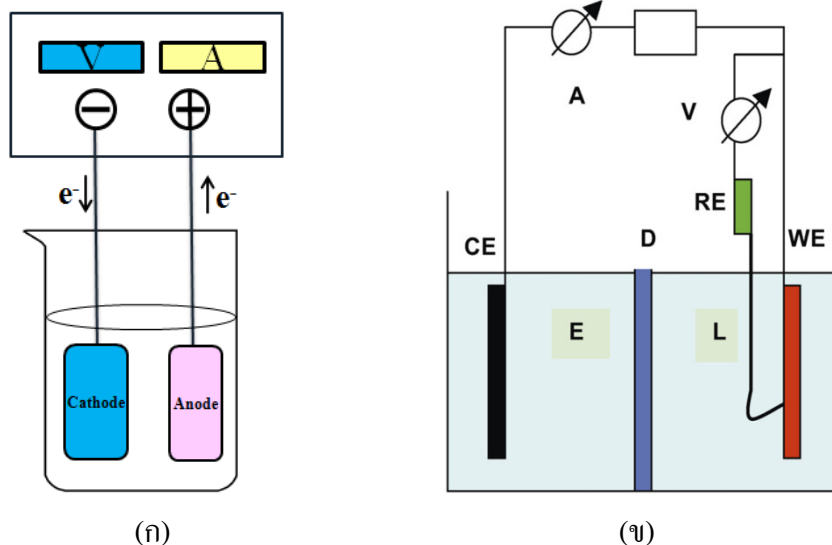


ภาพที่ 2.17 ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ (Schafer, 2011)

ประสิทธิภาพของกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายชนิด ได้แก่ ชนิดของขั้วไฟฟ้า ตัวทำละลายและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าของระบบ ความเป็นกรด-เบสของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิ และการออกแบบและจัดรูปแบบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

2.9.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้คือ เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบสองมิติ (Two-dimensional electrode) ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟาร่วม เนื่องจากการดำเนินการและการควบคุมปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทำได้ง่าย รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้านั้นเป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ (Batch cell) โดยอาจเป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น (Undivided electrochemical cell) หรือเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น (Divided electrochemical cell)



ภาพที่ 2.18 (ก) เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น และ (ข) เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น (Schafer, 2011)

ก. เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้นเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบง่าย ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว และภาชนะสำหรับบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้อาจมีลักษณะเป็นเส้นลวด แผ่นสี่เหลี่ยม แท่งสี่เหลี่ยม แท่งทรงกระบอก หรือแผ่นตะแกรงทรงกระบอก หรือของเหลว เช่น ปรอท นอกจากนี้การจัดระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองควรจัดให้มีระยะห่างน้อยที่สุด เพื่อกำจัดผลของความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์ และความร้อนที่เกิดขึ้นจากการผ่านของกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้เพื่อให้ได้พื้นที่ทำงานของขั้วไฟฟ้ามากอาจทำการเชื่อมต่อแบบขนาน

เนื่องจากการเกิดชั้นฟิล์มขึ้นที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในระหว่างการแยกสลายด้วยกระแสไฟฟ้า เป็น การสูญเสียพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา

ข. เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น หากปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าร่วมหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าร่วมมีผลรบกวนการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการทำให้ต้องแยกปฏิกิริยาทั้งสองออกจากกัน เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น ประกอบด้วยภาชนะสำหรับบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกแยกออกจากกันด้วยเยื่อเลือกผ่าน เป็นฝั่งแอโนดและฝั่งแคโทด การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วไฟฟ้าและเยื่อเลือกผ่านที่ใช้ โดยเยื่อเลือกผ่านแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ เยื่อเลือกผ่านไอออนลบ (Anion-exchange membrane) และเยื่อเลือกผ่านไอออนบวก (Cation-exchange membrane) โดยเยื่อเลือกผ่านไอออนลบจะยอมให้ไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ผ่านเท่านั้น และเยื่อเลือกผ่านไอออนบวกจะมีลักษณะตรงข้ามคือ จะยอมให้ไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ผ่านได้

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.10.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบ

Anand และคณะ (2012) เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้สารตั้งต้นน้ำมันที่ต่างชนิดกันคือ สบู่ดำ ถั่วเหลือง ดอกทานตะวัน รำข้าว และเมล็ดฝ้าย และใช้ตัวทำละลายคือ เฮกเซน เฮปเทน ออกเทน และอีเทอร์ ในการสกัด จากนั้นทำการหมักด้วยเชื้อ *C.freundii* เพื่อนำไปใช้ในการผลิต 1,3-โพรเพนไดออล พบว่าปริมาณ 1,3-โพรเพนไดออลที่ผลิตได้จากกลีเซอรอลดิบที่สกัดด้วยเฮกเซนและอีเทอร์มีค่าเท่ากับ 23.31 ± 0.69 และ 23.40 ± 0.87 กรัมต่อลิตร ซึ่งปริมาณ 1,3-โพรเพนไดออลที่ผลิตจากกลีเซอรอลดิบเหล่านี้ต่ำกว่าปริมาณ 1,3-โพรเพนไดออลที่ผลิตจากกลีเซอรอลเชิงพาณิชย์เพียงเล็กน้อย

Hazimah และคณะ (2003) ศึกษาการนำกลีเซอรอลและไดกลีเซอรอลจากกากกลีเซอรอลซึ่งเกิดจากการผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์จากสวீทวอเตอร์ (Sweet water) โดยในการทำงานจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลัก คือ การสกัดด้วยกรด-เบส โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2 และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 และนำไปกลั่นในระบบสุญญากาศที่ความดัน 0.1-3 มิลลิบาร์ อุณหภูมิ 140-160 องศาเซลเซียส ซึ่งที่ภาวะดังกล่าวจะนำกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.1-99.8 และมีสิ่งเจือปนคือน้ำร้อยละ 0.11-0.80 เถ้าร้อยละ 0.054 และสบู่ร้อยละ 0.56

Javani และคณะ (2012) ศึกษาการผลิตเกลือโพแทสเซียมฟอสเฟตคุณภาพสูงที่เกิดระหว่างขั้นตอนการผลิตสบู่โดยการปรับสภาพให้มีความเป็นกรดและการทำให้เป็นกลาง โดยเริ่มจากการปรับความเป็นกรด-เบสของกลีเซอรอลดิบให้มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9.67 ด้วยโซเดียม

ไฮดรอกไซด์หลังจากนั้นปรับให้มีความเป็นกรดเท่ากับ 4.67 ด้วยกรดฟอสฟอริก ซึ่งเกลือโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต โพแทสเซียมฟอสเฟต และกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.98.05 และ 96.08 ตามลำดับ

Ooi และคณะ (2001) ศึกษาการนำกลับกลีเซอรอลดิบจากของเสียกลีเซอรอลซึ่งมาจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต โดยการทำงานประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะเป็นการแยกเกลือด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 6 ขั้นตอนที่สองจะเป็นการแยกสกัดกรดไขมันด้วยตัวทำละลายหลาย ตัวแปรที่ศึกษาคือผลของความเป็นกรด-เบสต่อการนำกลับกลีเซอรอลดิบในขั้นตอนแรก พบว่าความเป็นกรด-เบสจะไม่มีผลต่อการแยกไขมันอิสระ แต่มีผลอย่างมากต่อการแยกกลีเซอรอล เถ้า เกลือ รวมถึงสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Matter organic non-glycerol, MONG) ปริมาณกรดซัลฟูริกที่มากเกินไปจะมีผลอย่างมากต่อการลดลงของเกลือในกลีเซอรอลดิบ โดยภาวะที่เหมาะสมจะสามารถนำกลับกลีเซอรอลดิบได้ร้อยละ 51.4 และพบว่ากระบวนการดังกล่าวเหมาะสำหรับการนำกลับกลีเซอรอลดิบจากสารละลายกลีเซอรอลเจือจางร้อยละ 10-20 และมีเกลือโซเดียมคลอไรด์ประมาณร้อยละ 60-70

Yong และคณะ (2001) ศึกษาการนำกลับกลีเซอรอลจากกากกลีเซอรอลที่เหลือจากการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ของอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซลโดยใช้การกลั่นในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120-126 องศาเซลเซียส ความดัน 0.04-0.4 มิลลิบาร์ และควบคุมค่าความเป็นกรด-เบสของสารระหว่างกรกลั่นให้มีค่าน้อยกว่า 5 เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดฟอง พบว่าสามารถนำกลับกลีเซอรอลได้ประมาณ 141.8 กรัมต่อกิโลกรัมของกากกลีเซอรอล ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลร้อยละ 96.6 และมีสิ่งปนเปื้อนคือเถ้า น้ำและสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอลร้อยละ 0.03 1 และ 2.4 ตามลำดับและมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3.5

2.10.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลเป็นสารเพิ่มมูลค่า

Chbihi และคณะ (1999) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าของ 1,3-โพรเพนไดออลในตัวกลางภาวะกรดและเบสโดยการใส่แพลทินัมและทองเป็นขั้วไฟฟ้าพบว่าขั้วไฟฟ้าทองจะทำให้เกิดการออกซิเดชันของ 1,3-โพรเพนไดออล เป็นกรดมาโลนิก ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมจะทำให้เกิดการแตกตัวของ 1,3-โพรเพนไดออล เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ฟอรัมาลดีไฮด์ กรดมาโลนิก และคาร์บอนไดออกไซด์

Ciriminna และคณะ (2006) ศึกษาปัจจัยสำคัญในการใช้กระแสไฟฟ้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลให้เป็น 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซีโตน โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็น 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซีโตนนั้นเป็นปฏิกิริยาที่ไม่มีของเสียปล่อยทิ้ง และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่สูงคือประมาณ 1.1 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์ในสารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และใช้สารละลายคาร์บอนเตเข้มข้น 0.2 โมลต่อ

ลิตรเป็นบัฟเฟอร์ ปรับให้มีความเป็นกรด-เบสประมาณ 9.1 โดยมี 2,2,6,6-เตตระเมทิลพิเพอริดีน-1-ออกซิล เข้มข้น 0.0075 โมลต่อลิตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกลีเซอรอลจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็น 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซีโตน ที่ขั้วแอโนดแต่เนื่องจากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานจึงมีกรดไฮดรอกซีโพรวิกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

Grace และคณะ (2006) ศึกษาเปรียบเทียบการเกิดอันตรกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและพอลิแอนีลีนที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt(0)) แพลทินัม-แพลเลเดียม (Pt-Pd(0)) และแพลทินัม-แพลเลเดียมที่มีรูทึบ (Pt-Pd/Ru(0)) บนขั้วไฟฟ้าอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบนขั้วไฟฟ้า ITO/พอลิแอนีลีน/Pt-Pd(0)/Ru(0) > ITO/พอลิแอนีลีน/Pt-Pd(0) > ITO/พอลิแอนีลีน/Pt(0) และพบว่าเมื่อความเข้มข้นกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นกระแสไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลก็จะเพิ่มขึ้น

Gonzalez และคณะ (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการหมักกลีเซอรอลด้วยเชื้อ *E. coli* สายพันธุ์ MC4100 W3100 และ ATCC 11303 แบบไม่ใช้ออกซิเจนภายในถังปฏิกรณ์ 6 ถังแบบต่อเนื่อง โดยใช้กลีเซอรอลเข้มข้น 110 มิลลิโมลต่อลิตร อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อัตราการกวน 200 รอบต่อนาที พบว่าเกิด 1,2-โพรเพนไดออลเท่ากับ 0.5 ± 0.15 มิลลิโมลต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบปิดที่มีความเป็นเบส ความเข้มข้นของโพแทสเซียมและฟอสเฟตสูง และความเข้มข้นของกลีเซอรอลต่ำจะทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนสูง

Gong และคณะ (2009) ศึกษาผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลด้วยปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชัน (Dehydroxylation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO₃/ZrO₂ และใช้ตัวทำละลายคือ DMI ซัลโฟเลน (Sulfolane) เอทานอล และน้ำ และใช้ตัวทำละลายร่วมระหว่าง DMI-น้ำ DMI-เอทานอล และเอทานอล-น้ำ พบว่าตัวทำละลายที่สามารถแตกตัวให้โปรตอนได้ (Protic solvent) เช่น น้ำหรือเอทานอล ช่วยทำให้เกิด 1,3-โพรเพนไดออลได้ ส่วนตัวทำละลายร่วมที่มีตัวทำละลายที่ให้โปรตอนได้ก็จะมีผลต่อความจำเพาะเจาะจงในการเกิด 1,3-โพรเพนไดออล เช่นกัน ตัวทำละลายเอทานอลและตัวทำละลายร่วมที่มีเอทานอลจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงกว่าตัวทำละลายที่ไม่มีเอทานอล

Gandarias และคณะ (2010) สังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซัลโฟลีน (Pt/ASA) ที่อุณหภูมิ 493 เคลวิน ความดัน 45 บาร์ ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจน พบว่าบริเวณกรด (Acid site) ของตัวรองรับจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นแอซีทอล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการเปลี่ยนแอซีทอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล นอกจากนี้ยังพบว่าแพลทินัมยังช่วยทำให้เกิดการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นแอซีทอลได้เร็วขึ้น แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ASA จะไม่เหมาะในการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอล เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้

เกิดการแตกพันธะระหว่างคาร์บอน (C-C bond) จึงมีความเจาะจงในการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลต่ำ และผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นคือ 1-โพรเพนไดออล

Hiremath และคณะ (2011) ศึกษาการสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสบู่ดำ ด้วยเชื้อ *K.pneumoniac* ATCC 15380 ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในถังปฏิกรณ์ขนาด 10 ลิตร โดยใช้กลีเซอรอลเข้มข้นร้อยละ 5 โดยมวลต่อปริมาตรทั้งสารละลายกลีเซอรอล บริสุทธิ์และกลีเซอรอลดิบ หมักที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส อัตราการกวน 200 รอบต่อนาที และค่าความเป็นกรด-เบส เริ่มต้น 8.0 พบว่าที่ภาวะเหมาะสมได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 1,3-โพรเพนไดออลถึง 56 กรัมต่อลิตร อัตราการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลของ 1,3-โพรเพนไดออลต่อโมลของกลีเซอรอลเท่ากับ 0.85 และ 1,3-โพรเพนไดออลที่แยกได้จากกระบวนการหมักนี้มีปริมาณร้อยละ 34 ซึ่งมีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 99.7 โดย 1,3-โพรเพนไดออลเหล่านี้เมื่อทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์กับกรดเทอราฟทาสิก (Terephthalic acid) และจะได้ผลิตภัณฑ์คือ พอลิไตรเมทิลีนเทอราฟทาเลต (Polytrimethylene terephthalate)

Posada และคณะ (2012) ศึกษาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารเพิ่มมูลค่า คือ อะโครลีน 1,2-โพรเพนไดออล เอทานอล 1,3-โพรเพนไดออล กรดดี-แลคติก (D-lactic acid) กรดซักซินิก (succinic acid) กรดโพรไพโอนิก (propionic acid) และ พอลิ-3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต (poly-3-hydroxybutyrate) โดยเริ่มจากการวิเคราะห์และออกแบบกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้โปรแกรม แอสเพนพลัส (Aspen Plus, Aspen Technology, Inc., USA) ซึ่งจะพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์เป็นสำคัญ เช่น อุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนร้อยละผลได้ ปริมาณผลผลิตที่ได้ พลังงานที่ใช้ ต้นทุนการผลิต ปริมาณและความคุ้มค่าของสารผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้และสารผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากกระบวนการผลิต พบว่ากระบวนการที่ออกแบบนี้สามารถผลิตสารเพิ่มมูลค่าเหล่านี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพและคุ้มค่างับต้นทุนการผลิต

Steinmetz และคณะ (2013) ศึกษาการวัดปริมาณอะโครลีนซึ่งเกิดขึ้นจากการเผาไหม้กลีเซอรอลดิบที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับหม้อต้มไอน้ำ โดยเก็บตัวอย่างและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography-mass spectrometry) พบว่าการเผาไหม้กลีเซอรอลดิบที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงนั้นจะผลิตอะโครลีนเพียง 15 ส่วนในพันล้านส่วน และสารอินทรีย์อื่นที่ระเหยได้ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เชื้อเพลิงอื่น เช่น แก๊สธรรมชาติ ดังนั้นจึงสามารถใช้กลีเซอรอลดิบเป็นเชื้อเพลิงให้กับหม้อต้มไอน้ำเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้เป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลดิบอีกแนวทางหนึ่ง

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงทดลองในห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบให้มากกว่าร้อยละ 95 โดยกลีเซอรอลดิบที่ใช้เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิต จากนั้นทำการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า เพื่อนำผลการทดลองที่ได้ไปใช้เป็นข้อมูลในระดับขยายส่วนหรือใช้เพื่อประโยชน์ทางการศึกษาต่อไป โดยขั้นตอนการทดลองมีรายละเอียดดังนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

3.1.1 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการทางเคมี

- ตู้อบ (Drying Oven) ยี่ห้อ Termaks รุ่น Series TS 8000
- เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Sartorius
- เตาเผาอุณหภูมิสูง ยี่ห้อ Carbolite Model: 111/14(201)
- นาฬิกาจับเวลา
- เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ
- เครื่องเขย่า (Shaker) ยี่ห้อ CTL orbital รุ่น SK3
- กระดาษวัดความเป็นกรด-เบส ยี่ห้อ Macherey-Nagel

3.1.2 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

- ตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 31.82 ตารางเซนติเมตร (ตะแกรงเล็ก) และ 121.38 ตารางเซนติเมตร (ตะแกรงใหญ่)
- ตะแกรงไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ (Ti/RuO_2) พื้นที่ผิว 26.8 ตารางเซนติเมตร
- ตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) พื้นที่ผิว 29.79 ตารางเซนติเมตร
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
- เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH-meter) ยี่ห้อ Enviroscience รุ่น sensION378
- เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าขนาด 500 มิลลิลิตร
- เครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงขนาด 10 แอมแปร์ (Power supply) รุ่น ZS 3205-2X
- เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)

- เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Sartorius
- กระดาษวัดความเป็นกรด-เบส ยี่ห้อ Macherey-Nagel
- เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ
- เครื่อง Potentiostat/Galvanostatic ยี่ห้อ Auto Lab รุ่น PG stato

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์

- เครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatography) รุ่น HP1100 บริษัท Agilent technology
- เครื่อง GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) รุ่น G3174A บริษัท Agilent

3.2 สารเคมี

3.2.1 การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการทางเคมี

- กรดฟอสฟอริกเข้มข้น (Conc.H₃PO₄) (Qrec, 85%)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Merck, 98%)
- เมทานอล (CH₃OH) (Merck, 99.99%)
- เอทานอล (C₂H₅OH) (Merck, 99.99%)
- โพรพานอล (n-C₃H₇OH) (Fisher, 99.99%)
- เฮกเซน (C₆H₁₄) (Honeywell, 99.79%)
- ไดเอทิลอีเทอร์ (C₄H₁₀O) (Panreac, 99.7%)
- โซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ (Anhydrous Na₂SO₄) (Qrec, 99%)

3.2.2 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

- 1,2-โพรเพนไดออล (C₃H₈O₂) (Fluka, 99.8%)
- 1,3-โพรเพนไดออล (C₃H₈O₂) (Fluka, 99.8%)
- กลีเซอรอลเชิงพาณิชย์ (Merck, AR grade, 99%)
- น้ำกลั่น (HPLC grade)
- กรดซัลฟูริกเข้มข้น (Conc.H₂SO₄) (Fisher, 98%)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Merck, 98%)
- ไกลไซคอล (C₃H₆O₂) (Aldrich, 96%)
- อะซีทอล (C₃H₆O₂) (Aldrich, 90%)
- อะโครลีน (C₃H₄O) (Merck, 99%)
- เอทิลีนไกลคอล (C₂H₆O₂) (Qrec, 99.5%)

- แก๊สไฮโดรเจน (H_2)

(Praxair, 99.99%)

3.3 วัตถุดิบ

กลีเซอรอลดิบจากบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล มีลักษณะเป็นของแข็งกึ่งของเหลวสีน้ำตาล และมีคราบไขมันปะปนอยู่ ดังแสดงในภาพที่ 3.1

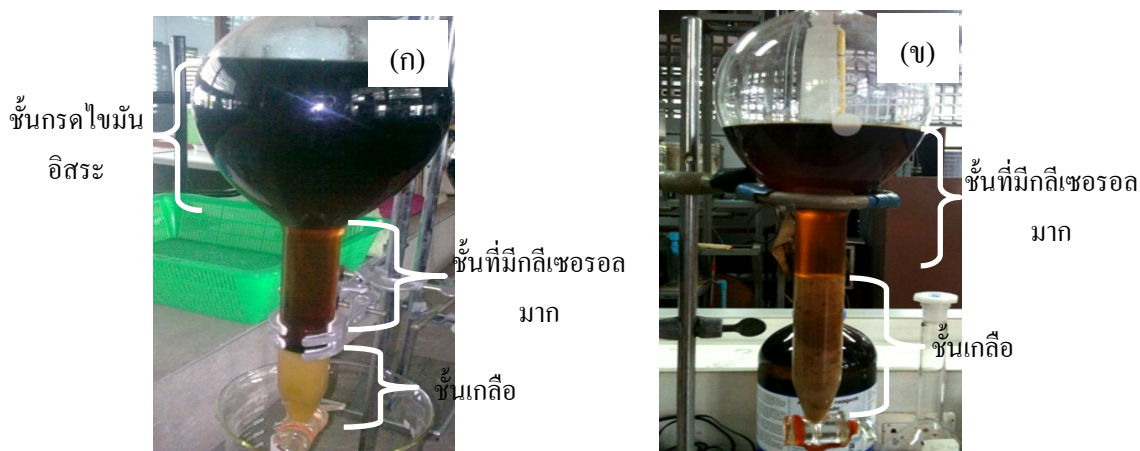


ภาพที่ 3.1 กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว เป็นสารตั้งต้น

3.4 การปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอลดิบ (Manosak และคณะ, 2010)

1. บรรจุกลีเซอรอลดิบในบีกเกอร์ประมาณ 500 กรัม นำไปให้ความร้อนประมาณ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้กลีเซอรอลดิบอ่อนตัว และอยู่ในสถานะของเหลว และทิ้งไว้ให้เย็น
2. เติมกรดฟอสฟอริกเข้มข้นเพื่อปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าประมาณ 2.5 คนให้เข้ากัน และนำไปใส่กรวยแยก ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแยกชั้นอย่างสมบูรณ์
3. เมื่อครบกำหนดเวลาจะได้สารละลายที่แยกออกเป็น 3 ชั้น ชั้นบนเป็นชั้นของกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid layer) ชั้นกลางเป็นชั้นที่มีกลีเซอรอลอยู่มาก (Glycerol-rich layer) และชั้นล่างเป็นชั้นของเกลือ (Salt-rich layer) ดังภาพที่ 3.2 (ก)
4. แยกสารชั้นบนและชั้นล่างออกจากของเหลวชั้นกลางซึ่งเป็นชั้นที่มีกลีเซอรอลอยู่มาก

5. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 12.5 โมลต่อลิตร ในชั้นที่มีกลีเซอรอลมาก จนมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 คนให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแยกชั้นอย่างสมบูรณ์ ดังภาพที่ 3.2 (ข)
6. เทแยกของเหลวชั้นบนที่มีกลีเซอรอลมากไปอบที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง
7. เติมโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ 15 กรัมต่อลิตร เพื่อคูดน้ำออกจากกลีเซอรอล เขย่าจนโซเดียมซัลเฟตจับกันเป็นเม็ดและกรองแยกโซเดียมซัลเฟตออก
8. นำสารละลายกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้นแล้วมาวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล เถ้า และสารเจือปนตามภาคผนวก ก. และปริมาณสีตามภาคผนวก ข.



ภาพที่ 3.2 ลักษณะการแยกชั้นของสารละลายกลีเซอรอลดิบที่ทำการปรับสภาพเบื้องต้นด้วย (ก) กรดฟอสฟอริกเข้มข้น และตามด้วย (ข) โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 12.5 โมลต่อลิตร

3.5 การศึกษาปัจจัยและภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี

3.5.1 การสกัดด้วยสารสกัดมีขี้

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้นแล้วปริมาตร 25 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร
2. เติมเมทานอลปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ในข้อ 1 (คิดเป็นอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.5:1 โดยปริมาตร)
3. นำไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
4. นำสารละลายใส่ในกรวยแยกและตั้งทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของสารละลาย โดยสารละลายชั้นล่างจะเป็นชั้นที่มีเกลือมากและสารละลายชั้นบนจะเป็นสารละลายผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล ดังภาพที่ 3.3 (ก)

5. เทแยกสารละลายชั้นบนออกและนำไปอบไล่เมทานอลที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. วิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล เถ้า และสารเจือปนตามภาคผนวก ก. และปริมาณสีตามภาคผนวก ข.
7. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนชนิดของสารสกัดมีขี้วัวเป็นเอทานอล และโพรพานอล และปรับอัตราส่วนของสารสกัดต่อสารละลายกลีเซอรอลปรับสภาพเท่ากับ 1:1 2:1 3:1 และ 4:1 ตามลำดับ

3.5.2 การสกัดด้วยสารสกัดไม่มีขี้วัว

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลคิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้นแล้วปริมาตร 25 มิลลิลิตรในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร
2. เติมเฮกเซนปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ในข้อ 1 (คิดเป็นอัตราส่วนระหว่างเฮกเซนต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.5:1 โดยปริมาตร)
3. นำไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
4. นำสารละลายใส่ในกรวยแยกและตั้งทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของสารละลาย โดยชั้นล่างจะเป็นชั้นของสารละลายกลีเซอรอล ส่วนชั้นบนจะเป็นชั้นของกรดไขมันอิสระที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายไม่มีขี้วัว ดังภาพที่ 3.3 (ข)
5. เทแยกสารละลายชั้นล่างหรือชั้นของสารละลายกลีเซอรอลไปอบที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. วิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล เถ้า และสารเจือปนตามภาคผนวก ก. และปริมาณสีตามภาคผนวก ข.
7. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนชนิดของสารสกัดไม่มีขี้วัวเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และปรับอัตราส่วนของสารสกัดต่อสารละลายกลีเซอรอลปรับสภาพเท่ากับ 1:1 2:1 3:1 และ 4:1 ตามลำดับ

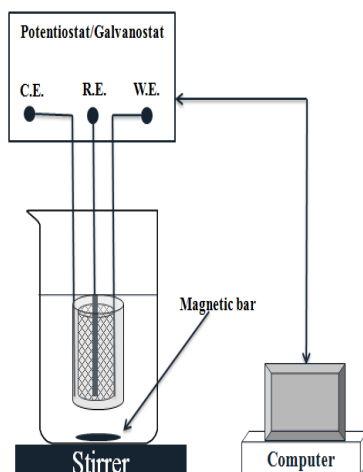


ภาพที่ 3.3 ลักษณะการแยกชั้นของสารละลายกลีเซอรอลที่สกัดด้วย (ก) สารสกัดมีข้าว และ (ข) สารสกัดไม่มีข้าว

3.6 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

3.6.1 การศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลายกลีเซอรอล

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร
2. ปรับค่าความเป็นกรดของสารละลายกลีเซอรอลให้มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น
3. นำสารละลายกลีเซอรอลที่ผ่านการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นแล้วต่อเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ดังภาพที่ 3.4 โดยใช้ตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 31.82 ตารางเซนติเมตรเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 121.38 ตารางเซนติเมตรเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และทำการตรวจการศักย์ไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจการ (Scan rate) 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และอัตราการปั่นกววน 650 รอบต่อนาที
4. ทำการทดลองซ้ำโดยปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายกลีเซอรอลให้เท่ากับ 7 และ 11 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
5. ทำการทดลองซ้ำโดยใช้กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ภาวะที่ดีที่สุดจากข้อ 3.5



ภาพที่ 3.4 การต่อขั้วไฟฟ้าเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอล

3.6.2 การศึกษาปัจจัยและภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลทางการค้าและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์

ก. ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร
2. ปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้เท่ากับ 1 ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น
3. นำกลีเซอรอลต่อเข้ากับอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.5 โดยใช้ตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 31.82 ตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 121.38 ตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแอโนด
4. ป้อนกระแสไฟฟ้าตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เก็บตัวอย่างสารละลายกลีเซอรอลครั้งละ 5 มิลลิลิตร และทำการทดลองเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. วิเคราะห์ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง HPLC (ภาคผนวก ก.1)
6. ทำการทดลองซ้ำโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 และ 11 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตรเป็นสารปรับความเป็นกรด-เบส

ข. ผลของชนิดข้าวไฟฟ้า

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ที่ผ่านการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นที่เหมาะสมจากข้อ ก.
2. นำกลีเซอรอลต่อเข้ากับอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.5 เปลี่ยนชนิดข้าวแคโทดที่ทำการศึกษาคือ ตะแกรงแพลทินัม ตะแกรงไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ และตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม และใช้ตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 121.38 ตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแอโนด
3. ป้อนกระแสไฟฟ้าตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เก็บตัวอย่างสารละลายกลีเซอรอลครั้งละ 5 มิลลิลิตร และทำการทดลองเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. วิเคราะห์ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง HPLC (ภาคผนวก ก.1)

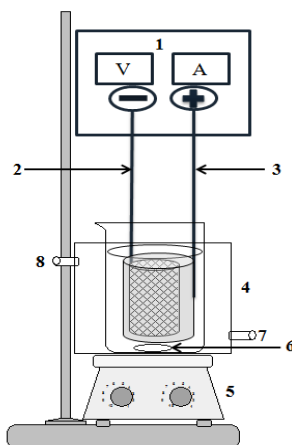
ค. ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ที่ผ่านการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นที่เหมาะสมจากข้อ ก.
2. นำกลีเซอรอลต่อเข้ากับอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.5 โดยใช้ข้าวไฟฟ้าที่เหมาะสมจากข้อ ข. เป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 121.38 ตารางเซนติเมตรเป็นขั้วแอโนด
3. ป้อนกระแสไฟฟ้าตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำการศึกษาคือ 0.08-0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เก็บตัวอย่างสารละลายกลีเซอรอลครั้งละ 5 มิลลิลิตร และทำการทดลองเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. วิเคราะห์ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง HPLC (ภาคผนวก ก.1)

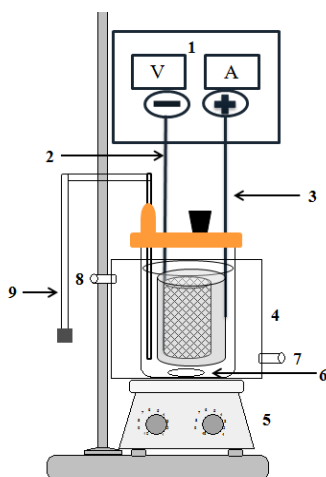
ง. ผลของอัตราการป้อนไฮโดรเจน

1. บรรจุสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ที่ผ่านการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นที่เหมาะสมจากข้อ ก. ไปผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหลเท่ากับ 25 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 60 และ 120 นาที ตามลำดับ

2. นำกลีเซอรอลต่อเข้ากับอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.6 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมจากข้อ ข. เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด และตะแกรงแพลทินัมพื้นที่ผิว 121.38 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วแอโนด
3. ป้อนกระแสไฟฟ้าตรงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมจากข้อ ค. เก็บตัวอย่างสารละลายกลีเซอรอลครั้งละ 5 มิลลิลิตร และทำการทดลองเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. วิเคราะห์ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง HPLC (ภาคผนวก ก.1)



ภาพที่ 3.5 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ (1) เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (2) ขั้วแคโทด (3) ขั้วแอโนด (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) เครื่องกวนสาร (6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (7) ทางน้ำหล่อเย็นเข้า (8) ทางน้ำหล่อเย็นออก



ภาพที่ 3.6 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะในขั้นตอนการผ่านแก๊สไฮโดรเจน (1) เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (2) ขั้วแคโทด (3) ขั้วแอโนด (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) เครื่องกวนสาร (6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (7) ทางน้ำหล่อเย็นเข้า (8) ทางน้ำหล่อเย็นออก (9) ท่อผ่านแก๊สไฮโดรเจน

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบด้วยกระบวนการทางเคมี โดยใช้สารสกัดชนิดต่างๆ และศึกษาการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านกระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า ผลการทดลองที่ได้และการวิเคราะห์ผลมีดังนี้

4.1 สมบัติของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น พบว่ากลีเซอรอลดิบจะมีความหนืดสูง มีสภาพเป็นเบส มีความหนาแน่นสูงกว่าน้ำเล็กน้อย มีปริมาณกลีเซอรอลร้อยละ 29.8 ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐาน BS 2621:1979 ประมาณ 2.68 เท่า และมีปริมาณสารเจือปนอื่นร้อยละ 62.3 ซึ่งสูงกว่ามาตรฐานประมาณ 6.2 เท่า และมีสีน้ำตาลเข้ม เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบ พบว่านอกจากกลีเซอรอลดิบจะประกอบด้วยกลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบหลักแล้วยังประกอบด้วยสารเจือปนหลายชนิดจำพวก กรดไขมันและอนุพันธ์ของกรดไขมัน เช่น กรดลอริก (Lauric acid) เมทิลมายริสเทต (Methyl myristate) กรดมายริสติก (Myristic acid) เมทิลปาล์มิโทเลต (Methyl palmitoleate) เมทิลปาล์มิเตต (Methyl palmitate) กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) เมทิลลิโนเลต (Methyl linoleate) กรดโอเลอิก (Oleic acid) เมทิลสเตียเรต (Methyl stearate) และอื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ก) ดังนั้นจึงต้องมีการปรับสภาพเบื้องต้นเพื่อให้กลีเซอรอลดิบมีสิ่งเจือปนลดลงและมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

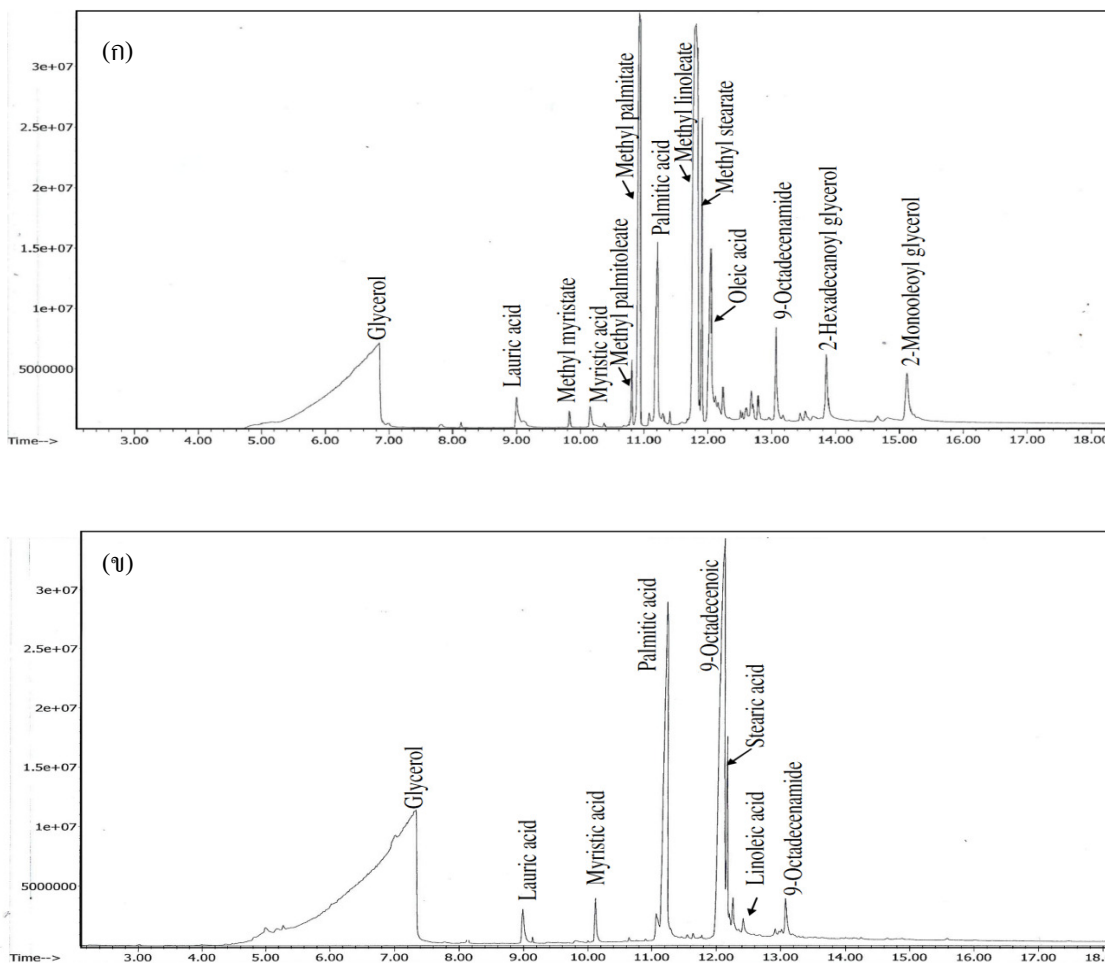
เมื่อวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้น (ซึ่งต่อไปนี้จะเรียกว่า กลีเซอรอลดิบปรับสภาพ) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่ากลีเซอรอลมีความเข้มข้นลดลง 2.2 เท่า ความหนืดเพิ่มขึ้น 1.11 เท่า ปริมาณสารเจือปนลดลง 2.52 เท่า และมีเถ้าเพิ่มขึ้น 2.96 เท่า และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพพบว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพยังประกอบด้วยกลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบหลักโดยมีกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 51.88 ดังแสดงในภาพที่ 4.1 (ข) โดยสิ่งเจือปนที่ถูกแยกออกด้วยการปรับสภาพเบื้องต้นด้วยกรด เช่น เมทิลมายริสเทต เมทิลปาล์มิโทเลต เมทิลปาล์มิเตต กรดโอเลอิก และเมทิลสเตียเรต เป็นต้น

ตารางที่ 4.1. องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ไขมันใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น กลีเซอรอลดิบปรับสภาพ และกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางเคมี

องค์ประกอบ	ค่ามาตรฐาน BS 2621:1979 (Ooi และคณะ 2001)	กลีเซอรอลดิบ	กลีเซอรอลดิบ ปรับสภาพ	กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความ บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางเคมี	
				การสกัดด้วย โพรพานอล ¹	การสกัดด้วย ไดเอทิลอีเทอร์ ²
ความเป็นกรด-เบส		9.5-9.8	7.0-7.2	5.5-6.0	5
กลีเซอรอล (ร้อยละ)	≥80	29.8 ± 0.14	51.88 ± 0.16	97.85 ± 0.03	86.57 ± 1.7
เถ้า (ร้อยละ)	≤10	7.90 ± 0.5	23.37 ± 1.08	0.86 ± 0.07	12.40 ± 0.06
สารเจือปน (ร้อยละ)	≤10	62.3 ± 1.04	24.75 ± 0.16	1.29 ± 0.05	1.03 ± 0.31
ความหนาแน่นที่ 20 องศา เซลเซียส (กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร)		1.03 ± 0.02	1.273 ± 0.03	1.276 ± 0.05	1.271 ± 0.017
ความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกส์)		48.3 ± 0.17	53.8 ± 1.29	69±0.74	78±1.12
สี (หน่วยสี Pt-Co)		484,855 ± 10,499	221,575 ± 7,257	15,440 ± 1,072	6,570 ± 64

¹ กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยโพรพานอลที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้นเท่ากับ 2.0

² กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้นเท่ากับ 1.0



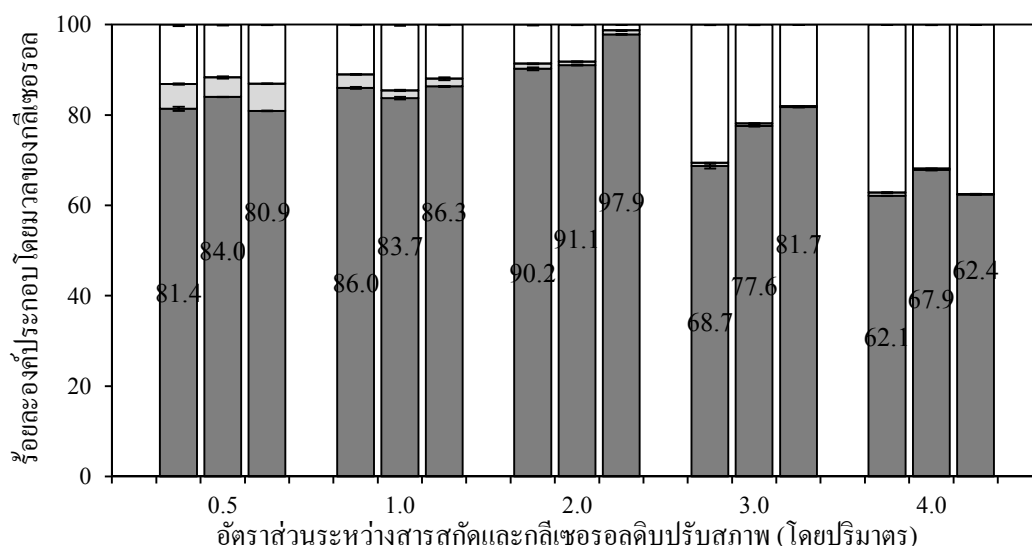
ภาพที่ 4.1 องค์ประกอบของ (ก) กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และ
(ข) กลีเซอรอลดิบปรับปรุงสภาพ

4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการทางเคมี

4.2.1. ผลของการสกัดด้วยสารสกัดมีขี้ผึ้งและอัตราส่วนการสกัด

การเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบปรับปรุงสภาพจะดำเนินการโดยการสกัดด้วยสารสกัดมีขี้ผึ้ง ได้แก่ เมทานอล เอทานอล และ โพรพานอล โดยสารสกัดมีขี้ผึ้งจะละลายได้ในกลีเซอรอลแต่ไม่ละลายเกลือทำให้สามารถแยกเกลือออกจากชั้นของกลีเซอรอลได้ เมื่อนำของผสมกลีเซอรอลและสารสกัดไปอบเพื่อไล่สารสกัดออกจะได้ชั้นกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ในที่นี้จะศึกษาอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับปรุงสภาพในช่วง 0.5-4 ระยะเวลาในการสกัด 4 ชั่วโมง และเขย่าที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที

ภาพที่ 4.2 แสดงปริมาณกลีเซอรอล เถ้า และสารเจือปนอื่นในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเมื่อผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยสารสกัดมีข้าวทั้ง 3 ชนิดคือ เมทานอล เอทานอล และ โพรพานอล พบว่าปริมาณเถ้าในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะลดลงเมื่อใช้สารสกัดมากขึ้น เนื่องจากเกลือในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพจะไม่ละลาย (หรือละลายเล็กน้อย) ในสารสกัด มีข้าวส่งผลให้มีเกลือตกค้างในชั้นกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการสกัดลดลง เมื่อพิจารณาปริมาณสารเจือปนอื่นซึ่งได้แก่ น้ำและสารอินทรีย์อื่นที่ไม่ใช่กลีเซอรอลและความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ พบว่าการใช้สารสกัดมีข้าวทั้ง 3 ชนิด ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 0.5-2 จะส่งผลต่อปริมาณสารเจือปนอื่นและความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพอย่างเด่นชัด กล่าวคือเมื่อปริมาณสารสกัดเพิ่มขึ้นปริมาณสารเจือปนอื่นจะลดลงส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจนถึงที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2 จากนั้นปริมาณสารเจือปนอื่นจะเพิ่มสูงขึ้นและความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพจะลดลง ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกเกิดจากปริมาณสารสกัดที่มากจะสามารถแยกสิ่งเจือปนออกจากกลีเซอรอลได้มาก แต่เมื่อเพิ่มสารสกัดมากกว่าปริมาณที่เหมาะสม สารสกัดที่มากเกินไปอาจไปตกค้างและเจือจางกลีเซอรอลได้ ส่งผลให้ปริมาณสารเจือปนอื่นเพิ่มสูงขึ้นและความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพลดลง เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเดียวกัน พบว่าการใช้สารสกัดมีข้าวเป็น โพรพานอลให้กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์มากกว่าสารสกัดมีข้าวตัวอื่นคือ ร้อยละ 97.9 เนื่องจากโพรพานอลมีสภาพข้าวต่ำกว่าเมทานอลและเอทานอล (สภาพข้าวของเมทานอล เอทานอล และ โพรพานอลมีค่าเท่ากับ 5.1 5.2 และ 4.0 ตามลำดับ (Byers และคณะ, 2003)) จึงละลายเกลือและสารเจือปนอื่นได้น้อยกว่า



ภาพที่ 4.2 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพได้แก่ กลีเซอรอล (■) เถ้า (■) และสารเจือปนอื่น (□) ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยสารสกัดมีข้าวคือ เมทานอล (แห้งซ้าย) เอทานอล (แห้งกลาง) และ โพรพานอล (แห้งขวา)

4.2.2. ผลของการสกัดด้วยสารสกัดไม่มีขี้และอัตราส่วนการสกัด

การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพด้วยสารสกัดไม่มีขี้จะดำเนินการโดยใช้สารสกัด 2 ชนิด ได้แก่ เฮกเซน และไดเอทิลอีเทอร์ โดยสารสกัดไม่มีขี้จะละลายสารที่ไม่มีขี้ออกจากชั้นกลีเซอรอล เช่น กรดไขมัน ทำให้ได้ชั้นกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพจะศึกษาในช่วง 0.5-4 ระยะเวลาในการสกัด 4 ชั่วโมง และเขย่าที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที

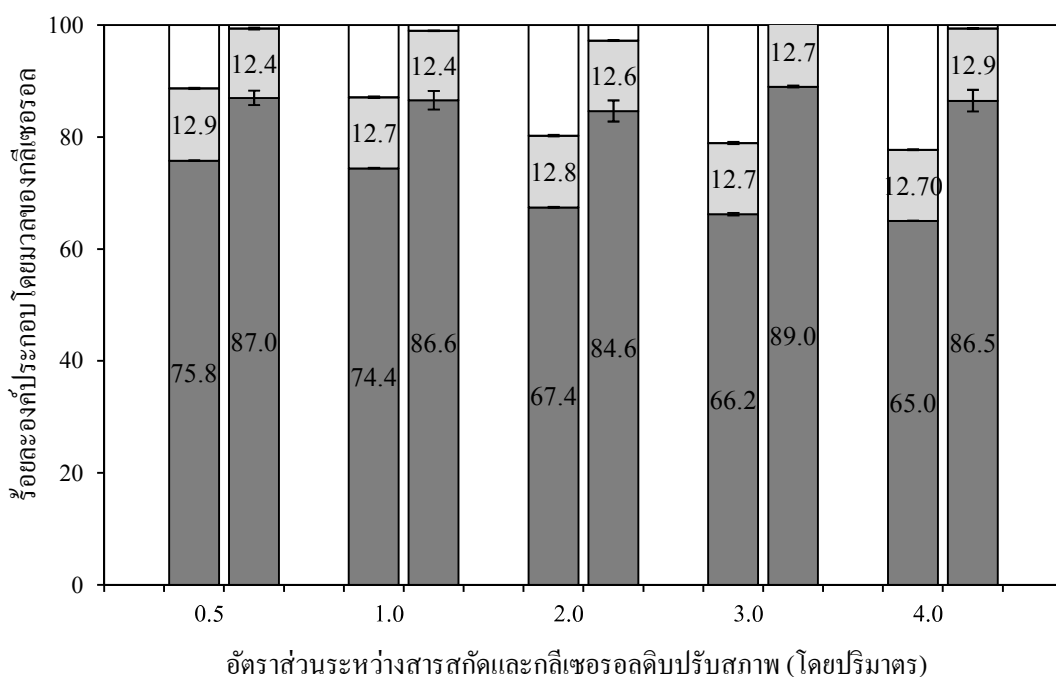
ภาพที่ 4.3 แสดงปริมาณกลีเซอรอล เถ้า และสารเจือปนอื่นในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเมื่อผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยสารสกัดไม่มีขี้ พบว่าปริมาณเถ้าในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่อัตราส่วนต่างๆ จะมีค่าใกล้เคียงกันคือ ประมาณร้อยละ 12-13 เนื่องจากสารสกัดไม่มีขี้จะแยกสกัดได้เฉพาะสารที่ไม่มีขี้ เช่น กรดไขมันอิสระ ส่งผลให้ยังมีการตกค้างของเกลืออยู่ในชั้นกลีเซอรอล เมื่อพิจารณาปริมาณสารเจือปนอื่นซึ่งได้แก่ น้ำและสารอินทรีย์อื่นที่ไม่ใช่กลีเซอรอลและความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ พบว่าอัตราส่วนระหว่างสารสกัดที่เป็นเฮกเซนและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเพิ่มขึ้น ปริมาณสารเจือปนอื่นจะเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพลดลง เนื่องจากเฮกเซนมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ (ร้อยละการละลายของเฮกเซนเท่ากับ 0.001 (Byers และคณะ, 2003)) และสารสกัดที่มากกว่าปริมาณที่เหมาะสมอาจไปตกค้างและเจือจางกลีเซอรอลได้ โดยการใช้สารสกัดเฮกเซนที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 0.5 จะให้ปริมาณสารเจือปนต่ำที่สุดและเมื่อใช้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารสกัด พบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเพิ่มขึ้นจะให้ปริมาณสารเจือปนอื่นลดลงและค่อนข้างคงที่ที่ทุกอัตราส่วนส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเพิ่มขึ้น เนื่องจากไดเอทิลอีเทอร์มีความสามารถในการละลายน้ำได้มากกว่าเฮกเซน (ร้อยละการละลายของไดเอทิลอีเทอร์มีค่าเท่ากับ 6.89 (Byers และคณะ, 2003)) การสกัดด้วยไดเอทิลอีเทอร์จึงสามารถแยกน้ำออกจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพได้มากกว่าความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลจึงเพิ่มขึ้น

4.2.3. ผลของการสกัดด้วยสารสกัดมีขี้และไม่มีขี้และอัตราส่วนการสกัดต่อสีของกลีเซอรอล

ภาพที่ 4.4 แสดงผลของชนิดของสารสกัดและอัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพต่อการลดลงของสีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ พบว่าสีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยสารสกัดที่ใช้จะลดลงมากถึงร้อยละ 91.03-97.03 เนื่องจากสารสกัดดังกล่าวสามารถแยกโมเลกุลที่ทำให้เกิดสีออกจากชั้นกลีเซอรอล ส่งผลให้ความเข้มสีของกลีเซอรอลลดลง โดยเมื่อใช้สารสกัดไม่มีขี้ คือ ไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 1.0 จะทำให้สีของกลีเซอรอลดิบลดลงมาก

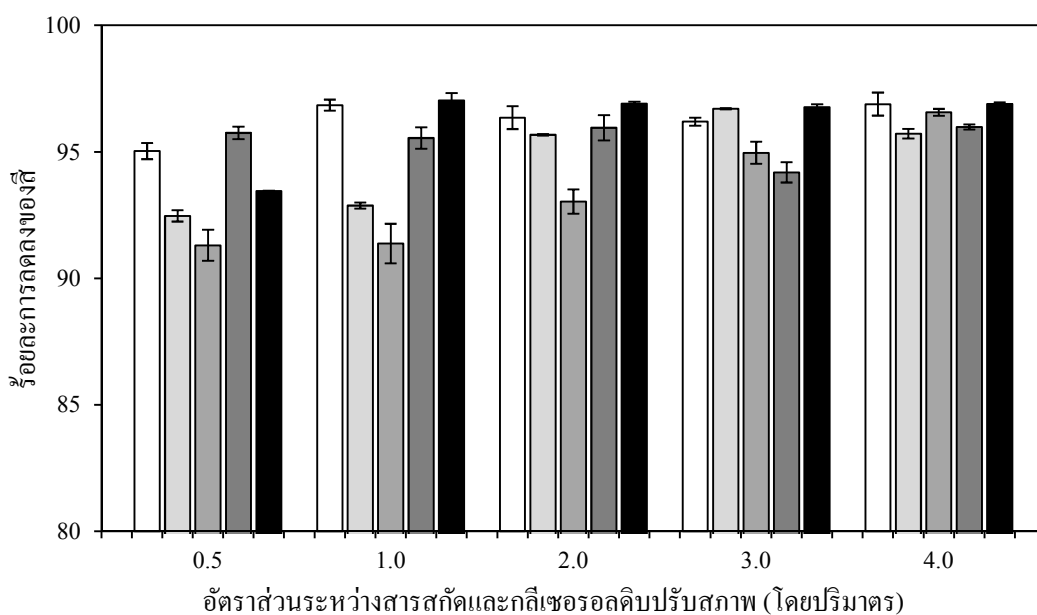
ถึงร้อยละ 97.03 ส่วนการใช้สารสกัดมีขี้คือ เมทานอลที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 0.5 จะให้การลดลงของสีมากถึงร้อยละ 94.96

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าสารสกัดที่ทำให้กลีเซอรอลดิบปรับสภาพมีความบริสุทธิ์มากที่สุด คือ โพรพานอลที่อัตราส่วนระหว่างโพรพานอลและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2.0 (ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลร้อยละ 97.85) แต่สารสกัดที่ให้ร้อยละการลดลงของสีมากที่สุดคือ ไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วนระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 1.0 (การลดลงของสีร้อยละ 97.03) โดยเมื่อเปรียบเทียบสมบัติของกลีเซอรอลที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยโพรพานอลและไดเอทิลอีเทอร์กับกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ (ตารางที่ 4.1) พบว่าความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลเมื่อใช้สารสกัดเป็นโพรพานอล กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97.85 หรือคิดเป็นการเพิ่มขึ้นประมาณ 1.88 เท่า ปริมาณเถ้าร้อยละ 0.86 หรือคิดเป็นการลดลง 27.17 เท่า และปริมาณสารเจือปนร้อยละ 1.29 หรือคิดเป็นการลดลง 19.18 เท่า ส่วนสีลดลง 14.35 เท่า และเมื่อใช้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารสกัดจะทำให้กลีเซอรอลดิบปรับสภาพมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 96.57 ซึ่งเป็นการเพิ่มขึ้น 1.66 เท่า ปริมาณเถ้าร้อยละ 12.40 หรือคิดเป็นการลดลง 1.88 เท่า และปริมาณสารเจือปนร้อยละ 1.03 ซึ่งเป็นการลดลง 24.03 เท่า ส่วนสีลดลงมากถึง 33.73 เท่า โดยกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการสกัดด้วยสารทั้ง 2 ชนิดจะมีความหนืดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

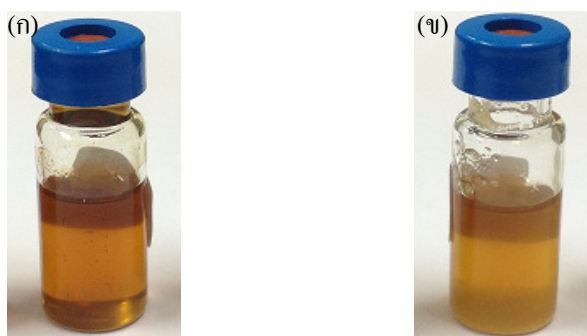


ภาพที่ 4.3 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ ได้แก่ กลีเซอรอล (■) เถ้า (■) และ สารเจือปนอื่น (□) ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยสารสกัดไม่มีขี้คือ เฮกเซน (แห้งซ้าย) และ ไดเอทิลอีเทอร์ (แห้งขวา)

ภาพที่ 4.5 แสดงสีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยโพรพานอลและไดเอทิลอีเทอร์ พบว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการสกัดด้วยไดเอทิลอีเทอร์ (ภาพที่ 4.5 (ข)) จะมีสีอ่อนกว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการสกัดด้วยโพรพานอล (ภาพที่ 4.5 (ก)) ดังนั้นการศึกษาส่วนต่อไปจะเลือกใช้กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยสารสกัดมีขี้วัวคือ โพรพานอล ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2.0 ไปใช้ในการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่า เนื่องจากสารสกัดดังกล่าวให้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากที่สุดคือ ร้อยละ 97.85

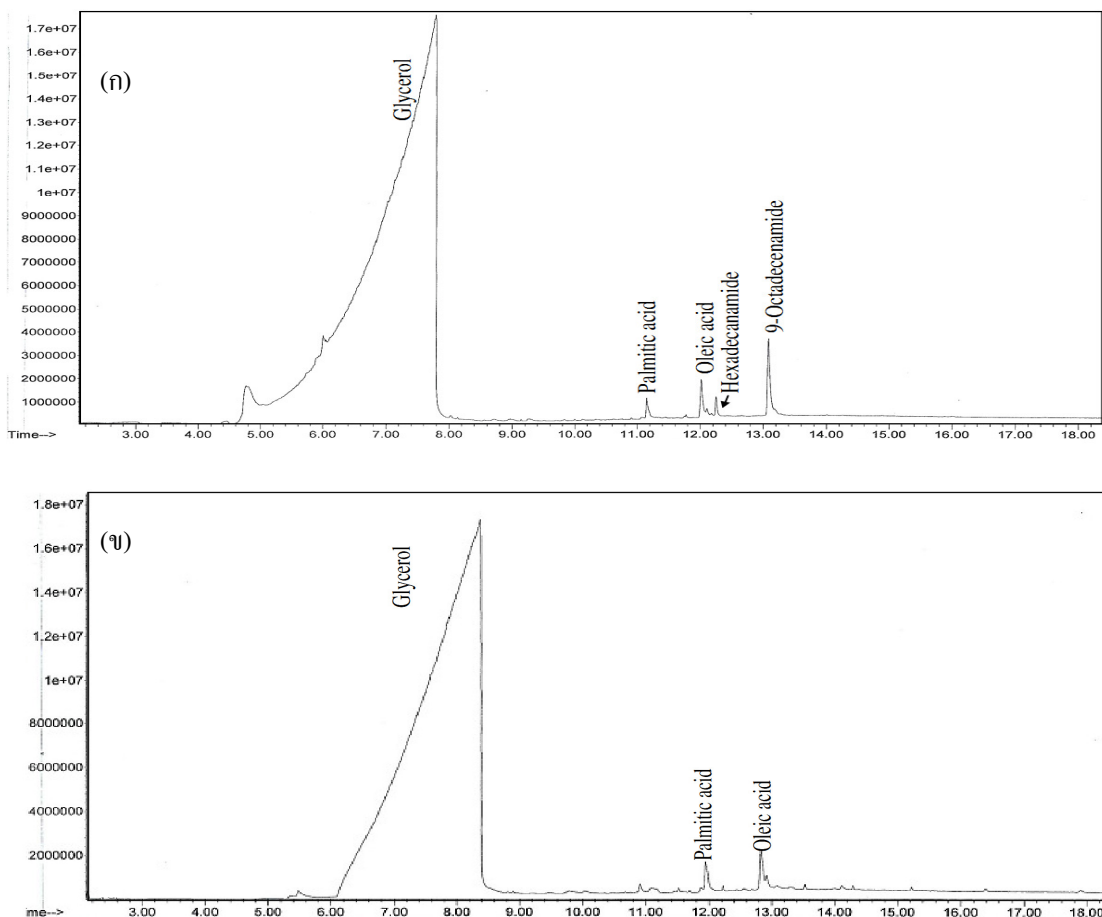


ภาพที่ 4.4 การลดลงของสีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการสกัดด้วยสารสกัดมีขี้วัวและไม่มีขี้วัวได้แก่ เมทานอล (□) เอทานอล (■) โพรพานอล (■) เฮกเซน (■) และไดเอทิลอีเทอร์ (■) ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 0.5-4.0



ภาพที่ 4.5 สีของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วย (ก) โพรพานอล และ (ข) ไดเอทิลอีเทอร์ ที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2.0 และ 1.0 ตามลำดับ

ภาพที่ 4.6 แสดงองค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยโพรพานอลและ ไดเอทิลอีเทอร์ พบว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์มีสิ่งเจือปนลดลงเป็นอย่างมากเมื่อเทียบกับกลีเซอรอลดิบปรับสภาพก่อนการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ภาพที่ 4.1 (ข))



ภาพที่ 4.6 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วย (ก) โพรพานอล และ (ข) ไดเอทิลอีเทอร์

4.3 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

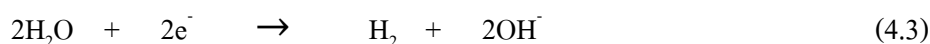
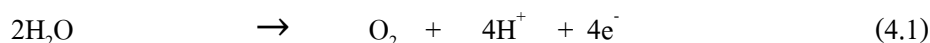
4.3.1 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลทางการค้าด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

ก. ความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลายกลีเซอรอลทางการค้า

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลจะดำเนินการโดยใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat โปรแกรม ไชคลิก โวแทมเมทรี โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลทางการค้าความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1.7 และ 11 อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที และทำการตรวจกราฟศักย์ไฟฟ้าในช่วง

+2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

ภาพที่ 4.7 แสดงกราฟโพลาริเซชันของน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 7 และ 11 พบว่าน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (บริเวณ I) ที่ศักย์ไฟฟ้า +1.27 โวลต์ ตามปฏิกิริยาที่ (4.1) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สออกซิเจน และเริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (บริเวณ II) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.24 โวลต์ ตามปฏิกิริยา (4.2) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจน สำหรับน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า +0.82 โวลต์ ตามปฏิกิริยาที่ (4.1) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สออกซิเจน และเริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้า -1.04 โวลต์ ตามปฏิกิริยา (4.3) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจน สำหรับน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 จะแสดงพีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของน้ำในช่วงที่ศึกษา

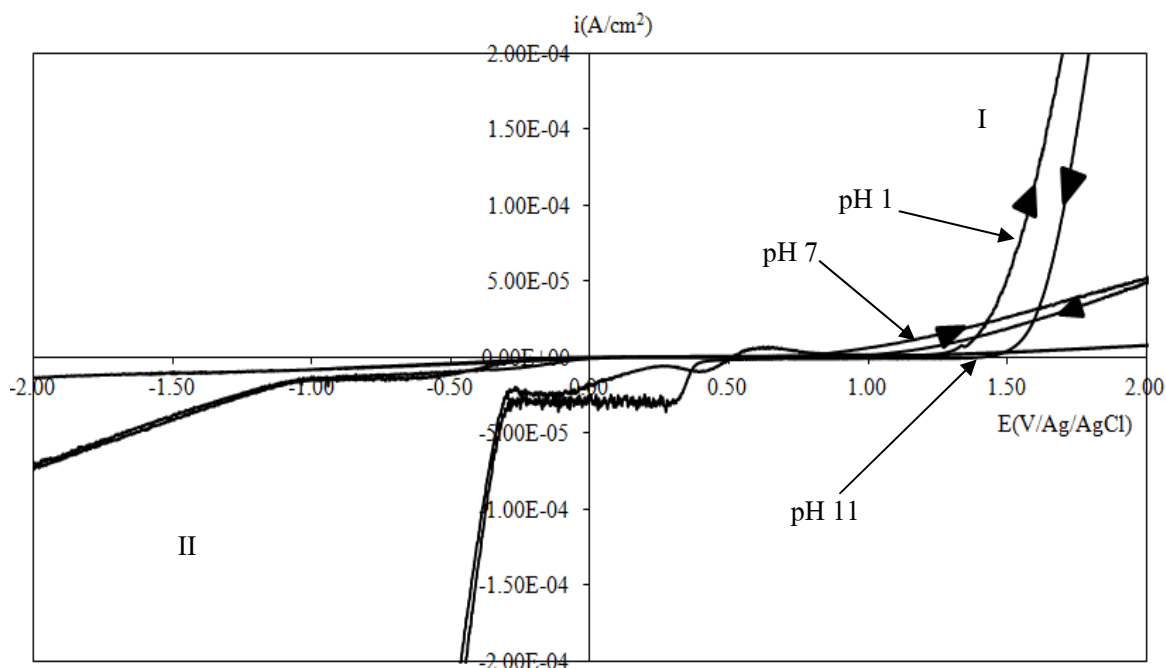


ภาพที่ 4.8(ก) แสดงกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 พบว่าจะปรากฏพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลหลายพีก สำหรับการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าจะปรากฏพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันถึง 2 พีกคือ (พีก I) ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.558 โวลต์ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.056 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (พีก II) ในช่วงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.90 -1.10 โวลต์ เป็นพีกที่มีลักษณะซ้อนอยู่ใกล้กับช่วงการออกซิเดชันของน้ำจึงทำให้ปรากฏไม่ชัดเจน (Roquet และคณะ, 1994) และเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงกว่า +1.15 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (ช่วง III) เป็นแก๊สออกซิเจน สำหรับการตรวจกรดแบบย้อนกลับจะปรากฏพีกการดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิวของแพลทินัม (Roquet และคณะ, 1994) (พีก IV) ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.347 โวลต์ และให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ -0.011 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และปรากฏพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (พีก V) ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.296 โวลต์ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.056 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าต่ำกว่า 0 โวลต์ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าอย่างมาก (ช่วง VI) เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับโพลาริเซชันของน้ำที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 แล้วพบว่าพีก I II และ V เป็นพีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล แสดงว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ในภาวะกรดหรือที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1

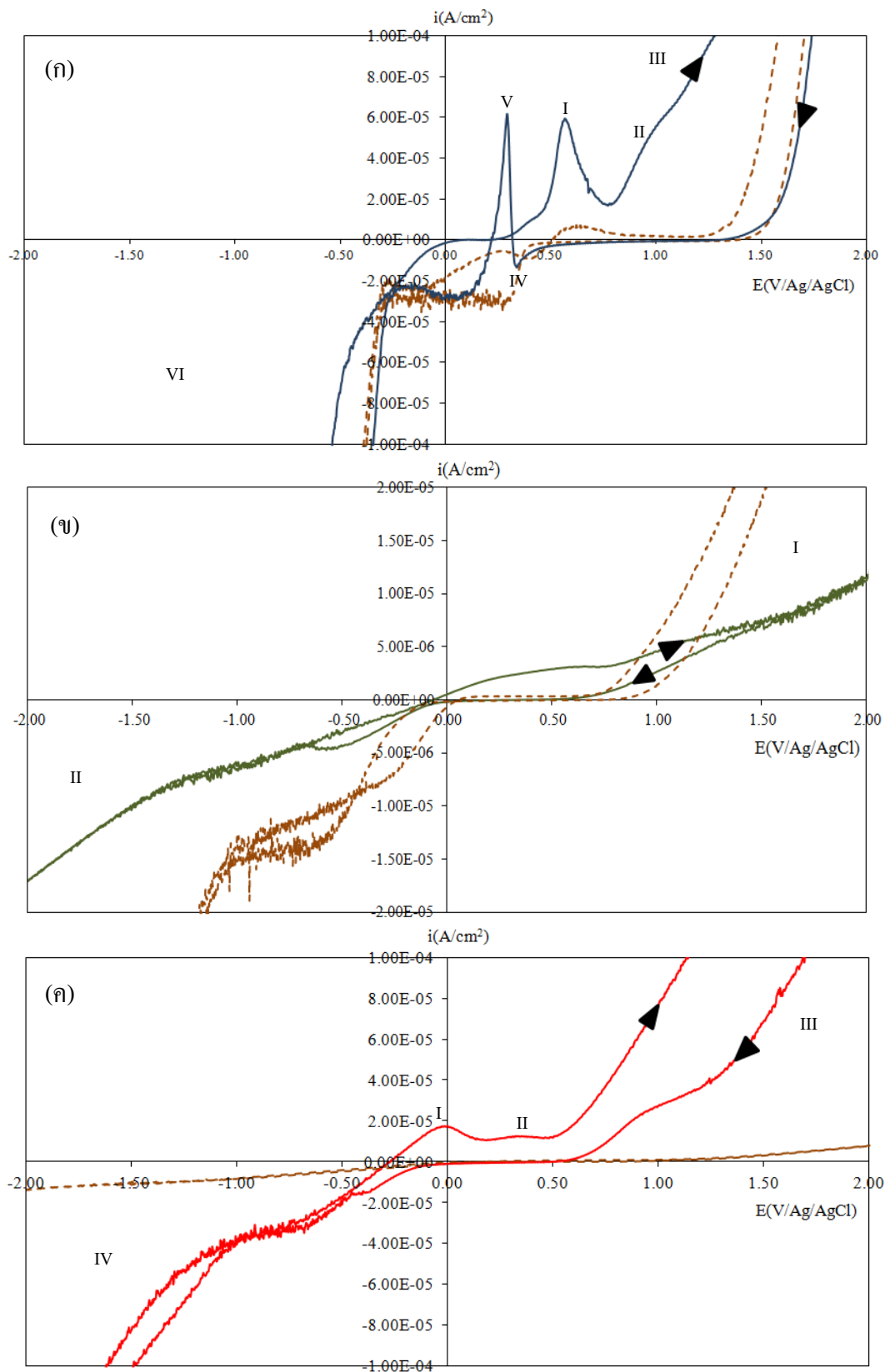
ภาพที่ 4.8(ข) แสดงกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 พบว่าจะไม่ปรากฏพีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทำการศึกษาอย่างชัดเจน พบแต่การเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าในช่วงกว้างๆ เท่านั้น และจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเป็น

แก๊สออกซิเจนเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า +0.75 โวลต์ และปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าต่ำกว่า -0.10 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับโพลาริเซชันของน้ำที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 แสดงว่ากลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 เกิดปฏิกิริยาได้บ้างแต่ไม่เด่นชัดนัก

ภาพที่ 4.8(ค) แสดงกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 สำหรับการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าจะปรากฏพิกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน 2 พิกได้แก่ (พิก I) มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ -0.015 โวลต์ และให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 0.072 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (พิก II) ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.32 โวลต์ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.013 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงกว่า +0.50 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเป็นแก๊สออกซิเจน (ช่วง III) สำหรับการตรวจกรดแบบย้อนกลับจะไม่ปรากฏพิกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันอย่างชัดเจน และเมื่อศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า 0.00 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจน (ช่วง IV) เมื่อเปรียบเทียบกับโพลาริเซชันของน้ำที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 พบว่าพิก I และ II เป็นพิกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล แสดงว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ในภาวะเบสหรือที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11



ภาพที่ 4.7 กราฟโพลาริเซชันของน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 7 และ 11 และตรวจกรดศักย์ไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อัตราการกวาด 650 รอบต่อนาที



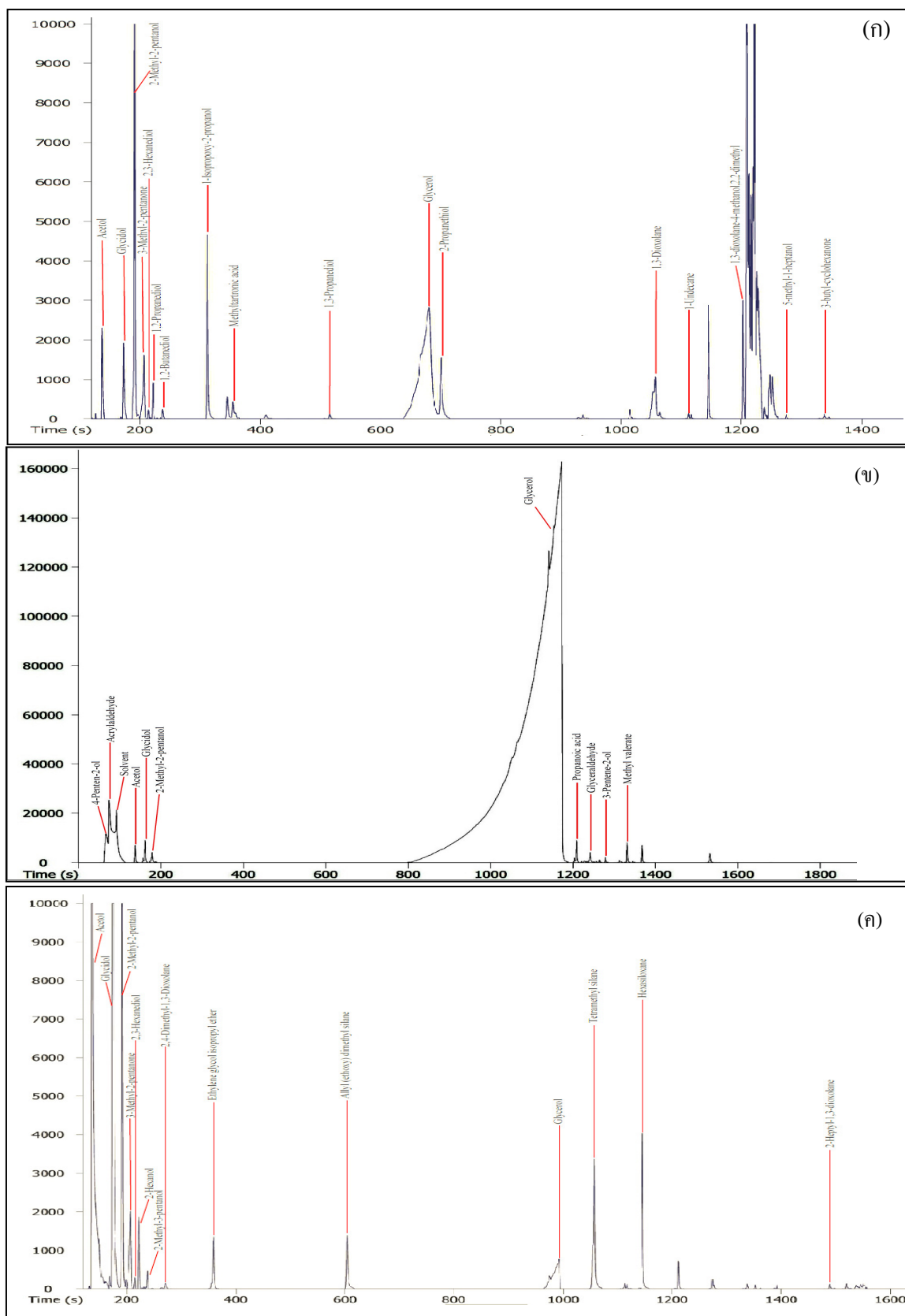
ภาพที่ 4.8 กราฟโพลาริเซชันของสารละลายกลีเซอรอลทางคาร์บอนเส้นใย (—) และน้ำกลั่น (---) ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร และตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจวัด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที อัตราการกวาด 650 รอบต่อนาที

เมื่อนำสารละลายที่ได้จากการทดลองไปทดสอบด้วยเครื่อง GC-MS เพื่อหาชนิดของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในสารละลายกลีเซอรอลเมื่อผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า พบว่ากระบวนการเคมีไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารเพิ่มมูลค่าหลายชนิดดังแสดงในภาพที่ 4.9 และตารางที่ 4.2 โดยสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในภาวะกรด เช่น อะซิทอล 1,2-โพรเพนไดออล ไกลไซดอล (Glycidol) 1,3-โพรเพนไดออล และ 1,3-ไดออกโซเลน (1,3-Dioxolane) เป็นต้น ส่วนสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในภาวะกลาง เช่น อะซิทอล ไกลไซดอล อะโครลีน กรดโพรพานอิก และกลีเซอรอลดีไฮด์ เป็นต้น และสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในภาวะเบส เช่น อะซิทอล ไกลไซดอล 2-เมทิล-2-เพนทานอล (2-methyl-2-pentanol) 2,3-เฮกเซนไดออล (2,3-Hexanediol) และ 2,4-ไดเมทิล-1,3-ไดออกโซเลน (2,4-dimethyl-1,3-dioxolane) เป็นต้น แสดงว่าการทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยน กลีเซอรอลเป็นสารเพิ่มมูลค่าได้ ซึ่งสารเพิ่มมูลค่าส่วนใหญ่ เช่น อะซิทอล อะโครลีน และไกลไซดอล เกิดจากการกำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอล (Dehydrate) และสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่อเนื่องได้เป็นสารเพิ่มมูลค่าอื่น เช่น 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออล เป็นต้น (Nimlos และคณะ, 2006)

ข. ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลทางการค้า

จากการศึกษากราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลทางการค้าแสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้โดยเฉพาะในภาวะกรดแก่และเบสแก่ เพื่อศึกษาร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ชนิดและปริมาณของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นที่ความเป็นกรด-เบสต่างๆ การทดลองจึงดำเนินการโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลทางการค้า โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทดและตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.10 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลทางการค้า พบว่าเมื่อระบบมีความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 การเปลี่ยนของกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 85 ภายใน 8 ชั่วโมง และเมื่อระยะเวลาผ่านไปนานขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น โดยการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เมื่อระยะเวลาผ่านไป 13 ชั่วโมง ซึ่งอาจเกิดจากในภาวะที่มีความเป็นกรดสูง กลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำจากโมเลกุลหรือการออกซิเดชันส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของกลีเซอรอลเท่ากับ 7 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเป็นร้อยละ 28 ที่เวลา 8 ชั่วโมง แสดงว่าเมื่อสารละลายกลีเซอรอลมีความเป็นกลางปฏิกิริยาอาจเกิดได้น้อยลง



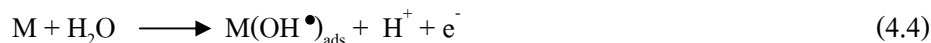
ภาพที่ 4.9 องค์ประกอบของกลีเซอรอลทางการค้าหลังผ่านการทำไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11

ตารางที่ 4.2 สารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นหลังจากการทำไซคลิกโวลเทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์ โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตรและราคาในท้องตลาด

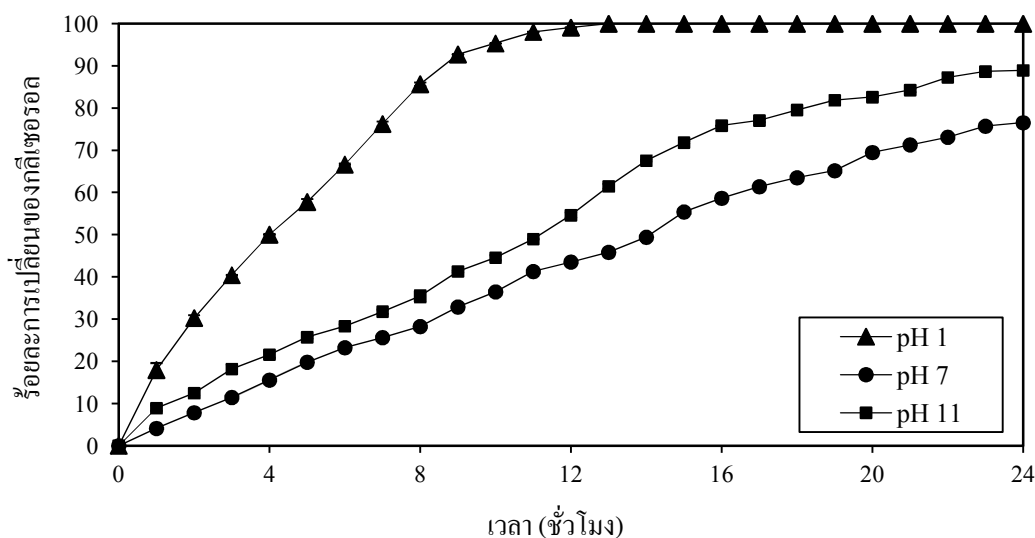
Chemical substances	pH 1	pH 7	pH 11	USD (purity, %) [CAS no.]
Acetol/ hydroxyacetone	✓	✓	✓	55.63/100g(90%) ^a [116-09-6]
Glycidol	✓	✓	✓	61.13/100g(96%) ^b [556-52-5]
2-methyl-2-pentanol	✓	✓	✓	79.23/10g(99%) ^c [590-36-3]
3-methyl-2-pentanone	✓		✓	381.84/25g(99%) [565-61-7]
2,3-hexanediol	✓		✓	80.96/1mL(99%) ^c [617-30-1]
1,2-propanediol	✓			95.05/500mL(>99.5%) ^c [57-55-6]
1,2-butanediol	✓			174.94/1L(>98.0%) ^d [584-03-2]
1-isopropoxy-2-propanol	✓			213.45/1g(98%) ^c [3944-36-3]
Methyltartronic acid	✓			N/A [595-48-2]
1,3-propanediol	✓			48.18/100g(98%) ^c [504-63-2]
1,3-dioxolane	✓			165.51/1L(99%) ^c [646-06-0]
1-undecane	✓			N/A [1120-21-4]
1,3-dioxolane-4-methanol,2,2-dimethyl	✓			49.23/100g(98%) ^c [100-79-8]
5-methyl-1-heptanol	✓			894.0/1mL(96%) ^c [57803-73-3]
3-butyl-cyclohexanone	✓			N/A [39178-69-3]
2,4-dimethyl-1,3-dioxane			✓	105.04/10g ^c [766-20-1]
Ethylene glycol isopropyl ether			✓	65.04/1L(99%) ^c [109-59-1]
2-hexanol			✓	262.96/100g(>98%) ^c [626-93-7]
Tetramethylsilane			✓	57.99/25g (>99.9%) ^c [75-76-3]
4-methyl-1-hexanol			✓	104/1mL(>98%) ^c [1767-46-0]
2,2,5-trimethylhexane-3,4-dione			✓	N/A [20633-03-8]
Allyl hexadecyl oxalate			✓	N/A
2-heptyl-1,3-dioxolane			✓	N/A [4359-57-3]
Acrolein/acryraldehyde		✓		150/1kg(97%) ^c [107-02-8]
4-Pentene-2-ol		✓		111.72/5g (99%) ^c [625-31-0]
Propanoic acid/ Propionic acid		✓		67.35/100mL (>99.5%) ^c [79-09-4]
3-Pentene-2-ol		✓		815.19/25g (96%) ^c [3899-34-1]
Glyceraldehyde		✓		1866.1/25g (>90%) ^c [56-82-6]
Methyl valerate		✓		109.71/1kg (>99%) ^c [624-24-8]

^aTechnical grade^bNatural grade^cReagent grade^dPurum grade

เนื่องจากการกำจัดน้ำจากโมเลกุลเกิดขึ้นน้อยกว่าในภาวะกรดแต่ก็ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ กล่าวคือในภาวะเป็นกลางน้ำสามารถเกิดการดูดซับบนขั้วไฟฟ้าดังสมการ (4.4) (Roquet และคณะ, 1994) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล (OH^\bullet) ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ ทำให้เกิดการออกซิเดชันของกลีเซอรอลได้ ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจึงเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเกิดกระบวนการดังกล่าวอาจต้องใช้เวลาในการผลิตไฮดรอกซิลแรดิคัล ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ที่เวลาเดียวกัน



สำหรับที่ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของกลีเซอรอลเท่ากับ 11 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงขึ้น โดยจะให้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 35 ที่เวลา 8 ชั่วโมง และให้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 79 ที่เวลา 18 ชั่วโมง ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนดังกล่าวสูงกว่ากลีเซอรอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 แต่ต่ำกว่ากลีเซอรอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 เนื่องจากกลไกการเปลี่ยนกลีเซอรอลอาจแตกต่างกันกล่าวคือ ในภาวะเบสจะมีไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) อยู่มากซึ่งสามารถดูดซับบนผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดการกำจัดโปรตอน (De-protonation) ออกจากโมเลกุลของกลีเซอรอลส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี (Xin และคณะ, 2012) ร้อยละการเปลี่ยนจึงสูง



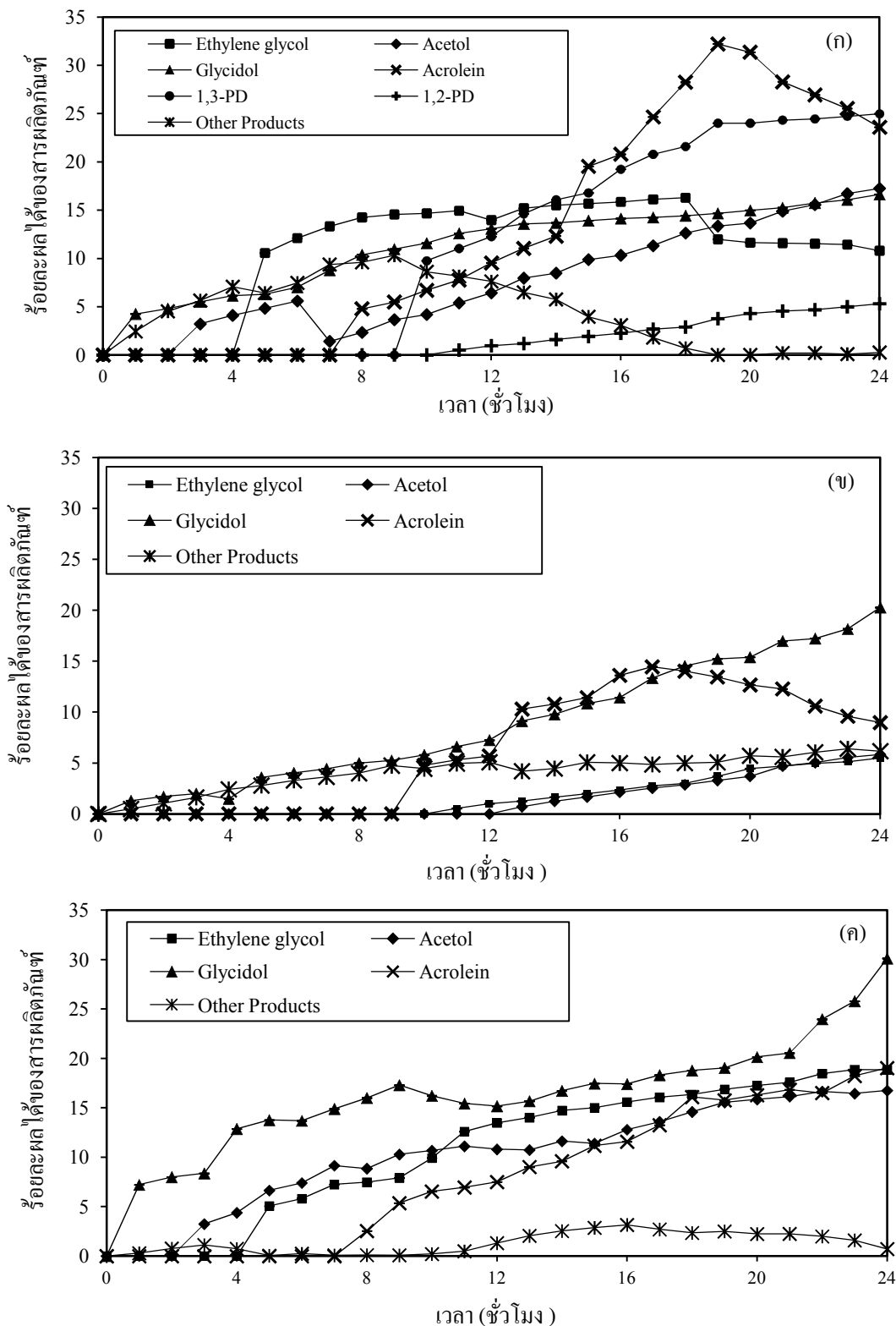
ภาพที่ 4.10 ผลของค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลทางการค้าด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของสารละลาย กลีเซอรอลทางการค้าที่ความเป็นกรดเบสเท่ากับ 1 พบว่าที่เวลา 19 ชั่วโมง จะให้ร้อยละผลได้รวมของ สารเพิ่มมูลค่าสูงสุดถึงร้อยละ 99.99 (ภาพที่ 4.11 (ก)) โดยสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นคือ อะโครลีนร้อยละ 32.22 1,3-โพรเพน ไดออลร้อยละ 24 ไกลไซคอลร้อยละ 14.66 เอทิลลีนไกลคอลร้อยละ 11.98 อะซิโตนร้อยละ 13.35 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 3.77 โดยร้อยละผลได้ของอะโครลีนซึ่งเป็นสารมัธยันต์ที่เกิดจากการกำจัดน้ำของโมเลกุลกลีเซอรอล (Nimlos และคณะ, 2006) จะเพิ่มขึ้นสูงสุดที่เวลา 19 ชั่วโมง จากนั้นจะลดลงแสดงว่าอะโครลีนเปลี่ยนเป็นสารเพิ่มมูลค่าตัวอื่นเช่น 1,3-โพรเพนไดออล (Miyazava และคณะ, 2007) ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นเช่นเดียวกับไกลไซคอลซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยาการกำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอล

ส่วนอะซิโตนซึ่งเป็นสารมัธยันต์ของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออล (Akiyama และคณะ, 2009) ก็พบว่ามีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ในขณะที่เอทิลลีนไกลคอลซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล พบว่าจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 18 ชั่วโมง จากนั้นจะเริ่มคงที่และมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาผ่านไป 22 ชั่วโมง ซึ่งอาจเป็นเพราะเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นเอทิลลีนไกลคอลอาจเกิดการสลายตัวเป็นสารอื่นหรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อเป็นกรดฟอร์มิก (Formic acid) ได้ (Xin และคณะ, 2012)

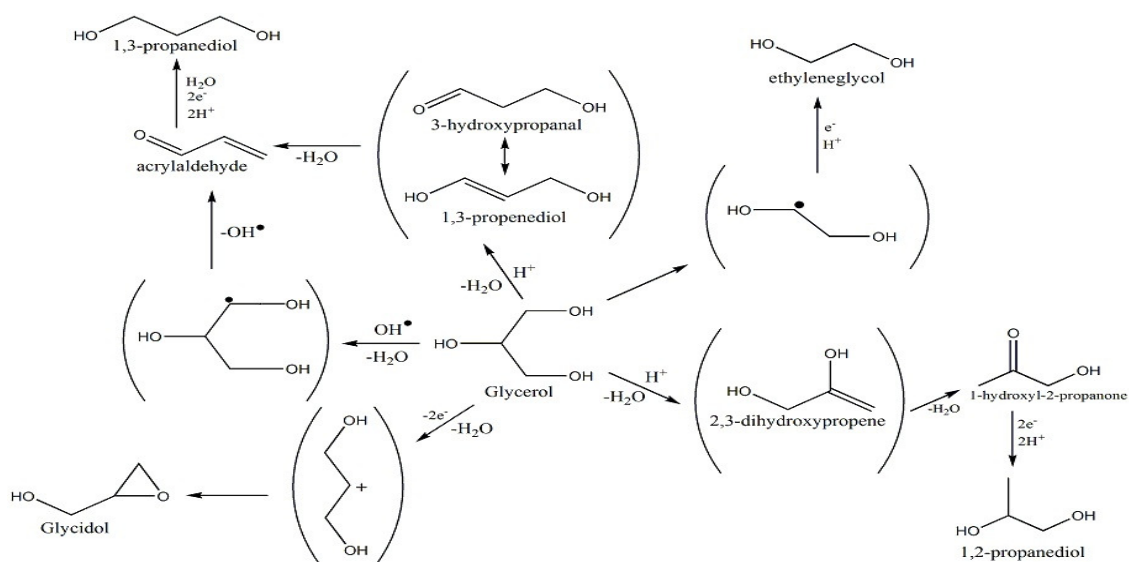
เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 พบว่าจะให้ร้อยละผลได้สูงสุดที่เวลา 24 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.11 (ข)) โดยเกิดเอทิลลีนไกลคอลร้อยละ 5.50 อะซิโตนร้อยละ 5.84 ไกลไซคอลร้อยละ 20.27 และอะโครลีนร้อยละ 8.98 โดยไกลไซคอล เอทิลลีนไกลคอล และอะซิโตน จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ส่วนอะโครลีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นสูงถึงร้อยละ 14.45 ที่เวลา 17 ชั่วโมง จากนั้นจะมีปริมาณน้อยลงซึ่งอาจเป็นเพราะอะโครลีนเป็นสารมัธยันต์ของปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนไปเป็นสารอื่น เช่น โพรพิน หรือ 1,3-โพรเพนไดออล (Kongjiao และคณะ, 2011) ซึ่งในภาวะนี้อาจต้องใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์นานกว่า 24 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 พบว่าให้ร้อยละผลได้รวมของสารเพิ่มมูลค่าสูงที่สุดถึงร้อยละ 84.76 (ภาพที่ 4.11 (ค)) ซึ่งมีสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นคือ เอทิลลีนไกลคอลร้อยละ 18.85 อะซิโตนร้อยละ 16.75 ไกลไซคอลร้อยละ 30.12 และอะโครลีนร้อยละ 19.04 โดยสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นทุกตัวมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่มีไฮดรอกไซด์ไอออนอยู่ในสารละลายมากจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาการกำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอลได้มาก



ภาพที่ 4.11 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลทางการค้าด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

จากชนิดของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นสามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีในการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารต่างๆ ได้ดังภาพที่ 4.12 และจากการศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของกลีเซอรอล พบว่าสารละลายกลีเซอรอลในภาวะกรดจะให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงที่สุด รวมถึงความหลากหลายและร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าบางชนิดสูงที่สุด ดังนั้นในการทดลองขั้นต่อไปจึงจะทำการทดลองโดยเลือกใช้สารละลายกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1



ภาพที่ 4.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาและสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1.7 และ 11 โดยใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง (Kongjao และคณะ, 2011)

4.3.2 การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

ก. ความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลจะดำเนินการ โดยใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat และ โปรแกรมไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยการสกัดด้วยโพพานอลที่อัตราส่วนระหว่างโพพานอลและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2 ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1.7 และ 11 อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที และทำการตรวจกรดด้วยไฟฟ้าในช่วง +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

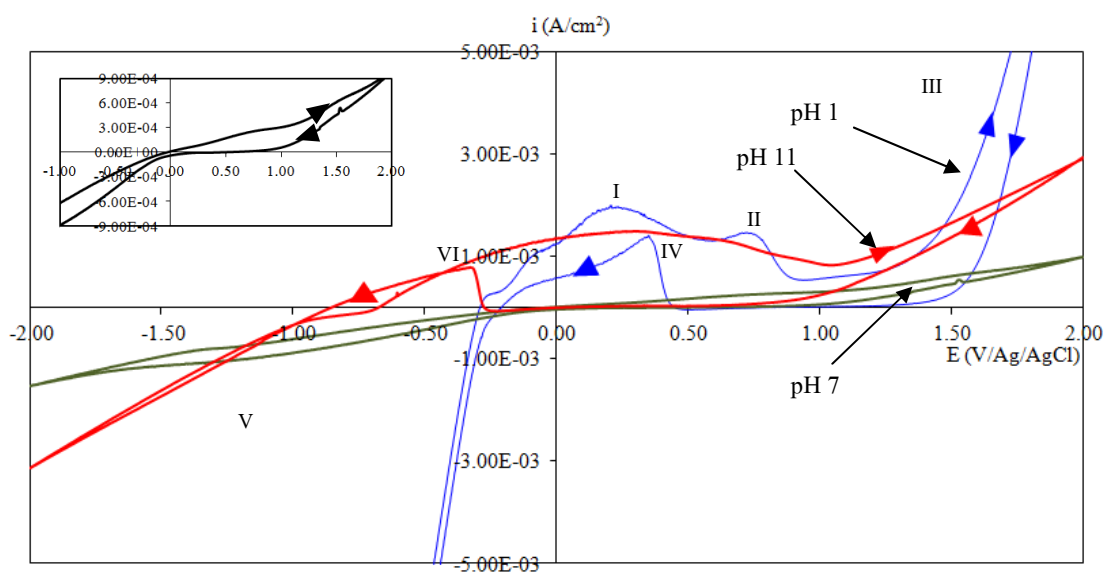
ภาพที่ 4.13 แสดงกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 พบว่าปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหลายฟีกสำหรับการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าจะปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันถึง 2 ฟีก คือฟีกที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.208 โวลต์ (ฟีก I) ซึ่งให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 1.92 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งไม่ปรากฏในสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าโดยอาจเป็นฟีกการออกซิเดชันของสารปนเปื้อนอื่น เช่น ไอออนของเกลือที่ยังตกค้างอยู่ในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (Jung และคณะ, 2010) และฟีกที่ศักย์ไฟฟ้า +0.712 โวลต์ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 1.44 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้น 0.128 โวลต์ ซึ่งมากกว่าศักย์ไฟฟ้าของกลีเซอรอลทางการค้าในช่วง +0.478 โวลต์ แสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากขึ้น และเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงกว่า +1.40 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (ช่วง III) เป็นแก๊สออกซิเจน และสำหรับการตรวจกรดแบบย้อนกลับจะปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ฟีก IV) ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.351 โวลต์ ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 1.48 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้น 0.135 โวลต์ ซึ่งมากกว่าศักย์ไฟฟ้าของกลีเซอรอลทางการค้าในช่วง +0.331 โวลต์ แสดงว่ากลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากขึ้นเช่นกัน อาจเนื่องจากสารปนเปื้อนที่ตกค้างในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ เช่น ไอออนของเกลือ อาจไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น

เมื่อพิจารณากราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 พบว่าจะไม่ปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทำการศึกษาอย่างชัดเจนเช่นเดียวกับสารละลายกลีเซอรอลทางการค้า จะพบแต่การเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าในช่วงกว้างๆ เท่านั้น และจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเป็นแก๊สออกซิเจน และปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจน เมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงกว่า +0.75 โวลต์ และศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า -0.10 โวลต์

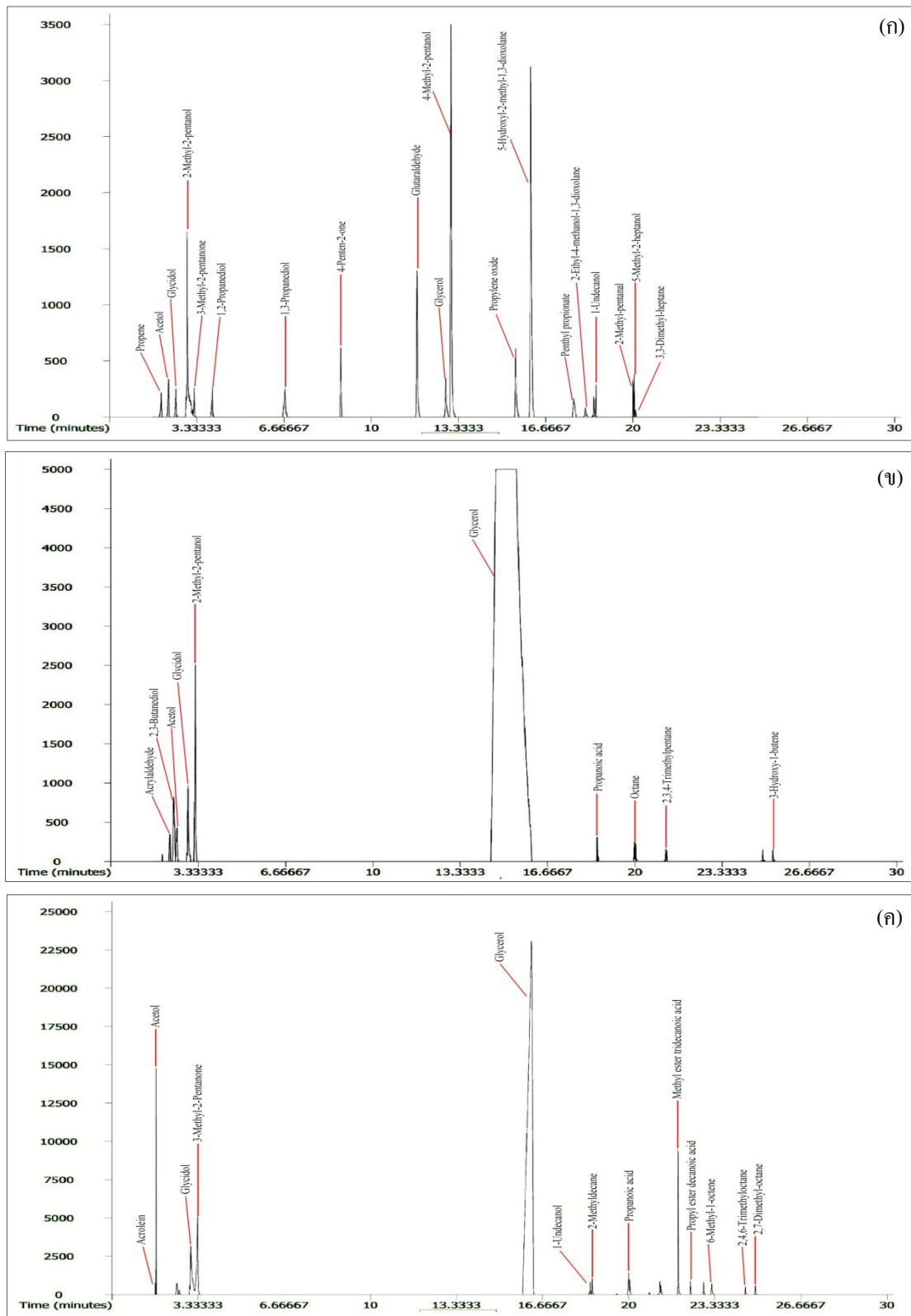
เมื่อพิจารณากราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11 สำหรับการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าจะไม่ปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันอย่างชัดเจน และเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงกว่า +1.00 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำเป็นแก๊สออกซิเจน แต่สำหรับการตรวจกรดแบบย้อนกลับจะปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ฟีก VI) ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ -0.313 โวลต์ โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.72 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่จะไม่พบฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้กับสารละลายกลีเซอรอลทางการค้าซึ่งอาจเป็นฟีกการออกซิเดชันของสารปนเปื้อนอื่น เช่น ไอออนของเกลือที่ยังตกค้างอยู่ในกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์

(Jung และคณะ, 2010) และเมื่อศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า -0.751 โวลต์ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจน แสดงว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ในภาวะเบสหรือที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 11

จากกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสต่างๆ ที่ศึกษาแสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้เช่นเดียวกับกลีเซอรอลทางการค้า ซึ่งเมื่อนำสารละลายที่ได้จากการทดลองไปทดสอบด้วยเครื่อง GC-MS เพื่อหาชนิดของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ พบว่ากระบวนการเคมีไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เป็นสารเพิ่มมูลค่าหลายชนิดดังแสดงในภาพที่ 4.14 และตารางที่ 4.3 โดยสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในภาวะกรด เช่น อะซิโตน 1,2-โพรเพนไดออล ไกลไซคอล 1,3-โพรเพนไดออล และ 1,3-ไดออกโซเลน เป็นต้น ส่วนสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในภาวะกลาง เช่น อะซิโตน ไกลไซคอล และกรดโพรพานอิก เป็นต้น และสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นในภาวะเบส เช่น อะซิโตน ไกลไซคอล 2-เมทิล-2-เพนทานอล 3-เมทิล-2-เพนทานอน และกรดโพรพานอิก เป็นต้น



ภาพที่ 4.13 กราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 7 และ 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำการตรวจกราดศักย์ไฟฟ้าในช่วง $+2.0$ ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกราด 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และอัตราการกววน 650 รอบต่อนาที



ภาพที่ 4.14 องค์ประกอบของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์หลังจากทำไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ที่ความเป็นกรด-เบส เท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11

ตารางที่ 4.3 สารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นหลังจากการทำไซคลิกโวมัทเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +2.0 ถึง -2.0 โวลต์ โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตรและราคาในท้องถิ่น

Chemical substances	pH 1	pH 7	pH 11	USD (purity, %) [CAS no.]
Acetol/ hydroxyacetone	✓	✓	✓	55.63/100g(90%) ^a [116-09-6]
Glycidol	✓	✓	✓	61.13/100g(96%) ^b [556-52-5]
2-methyl-2-pentanol / Dimethyl propyl carbinol	✓	✓		79.23/10g(99%) ^c [590-36-3]
3-methyl-2-pentanone	✓		✓	381.84/25g(99%) [565-61-7]
Propylene oxide	✓			80.96/1mL(99%) ^c [617-30-1]
1,2-propanediol	✓			95.05/500mL(>99.5%) ^c [57-55-6]
1,2-butanediol	✓			174.94/1L(>98.0%) ^d [584-03-2]
1,3-propanediol	✓			48.18/100g(98%) ^c [504-63-2]
1,3-dioxolane	✓			165.51/1L(99%) ^c [646-06-0]
1-undecane	✓			N/A [1120-21-4]
5-methyl-1-heptanol	✓			894.0/1mL(96%) ^c [57803-73-3]
3-butyl-cyclohexanone	✓			N/A [39178-69-3]
2,4-dimethyl-1,3-dioxane			✓	105.04/10g ^c [766-20-1]
2-hexanol			✓	262.96/100g(>98%) ^c [626-93-7]
4-methyl-1-hexanol			✓	104/1mL(>98%) ^c [1767-46-0]
2,2,5-trimethylhexane-3,4-dione			✓	N/A [20633-03-8]
2-heptyl-1,3-dioxolane			✓	N/A [4359-57-3]
Acrolein/acrylaldehyde		✓		150/1kg(97%) ^c [107-02-8]
4-Pentene-2-ol		✓		111.72/5g (99%) ^c [625-31-0]
Propanoic acid/ Propionic acid		✓		67.35/100mL (>99.5%) ^c [79-09-4]
3-Pentene-2-ol		✓		815.19/25g (96%) ^c [3899-34-1]
Glyceraldehyde		✓		1866.1/25g (>90%) ^c [56-82-6]

^aTechnical grade

^bNatural grade

^cReagent grade

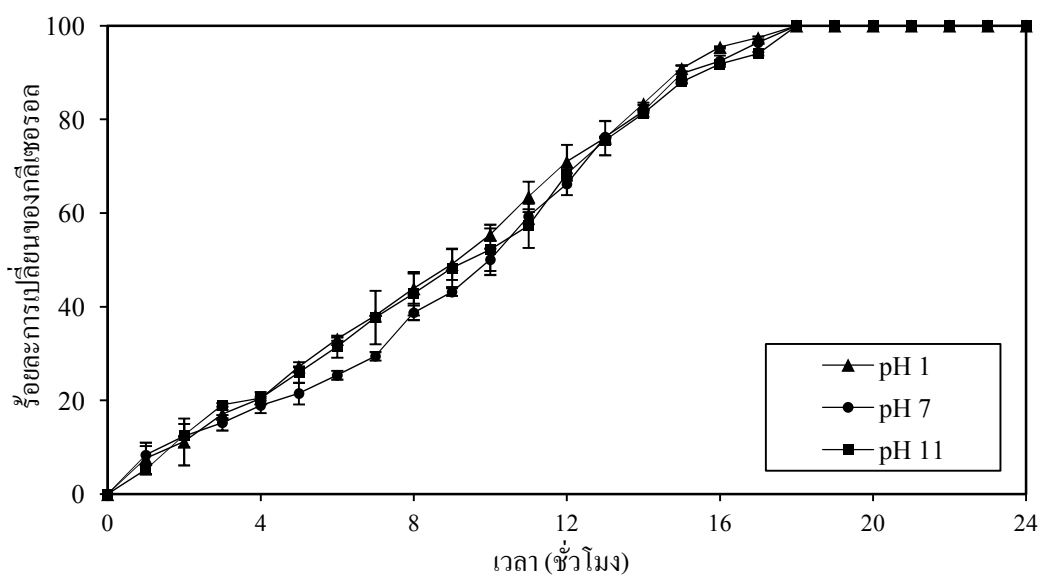
^dPurum grade

ข. ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์

จากการศึกษากราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้โดยเฉพาะในภาวะกรดแก่และเบสแก่ เพื่อศึกษาร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ชนิดและปริมาณของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้น

ที่ความเป็นกรด-เบสต่างๆ การทดลองจึงดำเนินการโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1.7 และ 11 ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีเชื้อเพลิงผ่าน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทดและตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.15 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสต่างๆ พบว่าที่ภาวะกรด กลางและเบสจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกันโดยเมื่อระยะเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1.7 และ 11 ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 90.89 และ 88 และเมื่อเวลาผ่านไป 18 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เช่นเดียวกัน โดยเมื่อเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลทางการค้าแล้วพบว่ากลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่สูงกว่าและยังให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งอาจเป็นผลของสารตกค้างอื่นที่ปะปนอยู่ เช่น ไอออนของเกลือชนิดต่างๆ ที่อาจมีส่วนช่วยในการนำไฟฟ้าของสารละลายให้ดีขึ้น ทำให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันเกิดได้ดี (Jung และคณะ, 2010)



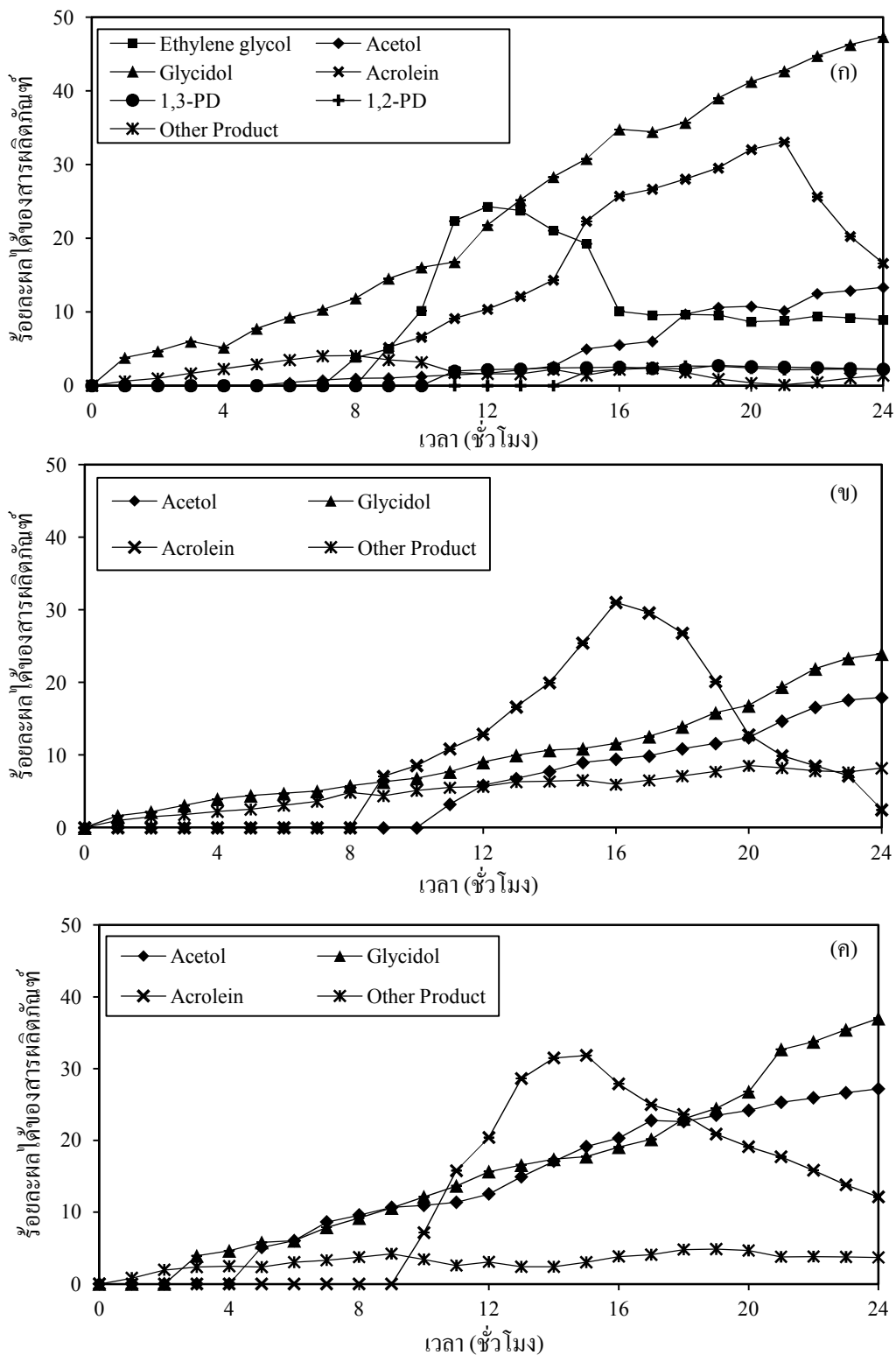
ภาพที่ 4.15 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าที่ได้จากการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ พบว่าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ที่เวลา 21 ชั่วโมง จะให้ร้อยละผลได้รวมของสารเพิ่มมูลค่าสูงที่สุดถึงร้อยละ 99.39 (ภาพที่ 4.16 (ก)) โดยสารที่เกิดขึ้นคือ อะโครลีนร้อยละ 33.06 1,3-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.5 ไกลไซดอลร้อยละ 42.69 เอทิลีน ไกลคอลร้อยละ 8.80 อะซิโตนร้อยละ 10.14 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.16

โดยร้อยละผลได้ของอะโครลีนซึ่งเป็นสารมัธยันต์ที่เกิดจากปฏิกิริยากำจัดน้ำจากโมเลกุลกลีเซอรอล (Nimlos และคณะ, 2006) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและให้ค่าสูงสุดที่เวลา 21 ชั่วโมง จากนั้นจะมีปริมาณลดลงแสดงว่าอะโครลีนสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารตัวอื่นในกระบวนการเคมีไฟฟ้า เช่น 1,3-โพรเพนไดออล ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ในขณะที่ไกลไซดอลจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบกับกลีเซอรอลทางการค้าแล้วพบว่าสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไกลไซดอลสูงกว่าถึงร้อยละ 27 ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยากำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอลเกิดได้ดีกว่าในภาวะนี้ ส่วนอะซิโตนซึ่งเป็นสารมัธยันต์ของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นเช่นเดียวกัน และเอทิลีนไกลคอลซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 12 ชั่วโมง จากนั้นจะเริ่มลดลงและคงที่และมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาผ่านไป 23 ชั่วโมง ซึ่งอาจเป็นเพราะเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นเอทิลีนไกลคอลอาจเกิดการสลายตัวเป็นสารอื่นหรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อเป็นกรดฟอร์มิก (Xin และคณะ, 2012)

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าที่ได้จากการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสของกลีเซอรอลเท่ากับ 7 พบว่าจะให้ร้อยละผลได้สูงสุดที่เวลา 16 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.16 (ข)) สารที่เกิดขึ้นคือ อะซิโตนร้อยละ 9.45 ไกลไซดอลร้อยละ 11.60 และอะโครลีนร้อยละ 31.03 โดยไกลไซดอลและอะซิโตนจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ส่วนอะโครลีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นสูงถึงร้อยละ 31.03 ที่เวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นจะมีปริมาณน้อยลง เพราะอะโครลีนเป็นสารมัธยันต์ของปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนไปเป็นสารอื่น เช่น 1,3-โพรเพนไดออลได้ ซึ่งในภาวะนี้อาจต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์นานกว่า 24 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าที่ได้จากการเปลี่ยนเชิงเคมีไฟฟ้าของสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสของกลีเซอรอลเท่ากับ 11 พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง จะให้ร้อยละผลได้รวมของสารเพิ่มมูลค่าสูงที่สุดคือร้อยละ 76.26 (ภาพที่ 4.16 (ค)) สารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นคือ อะซิโตนร้อยละ 27.17 ไกลไซดอลร้อยละ 36.98 และอะโครลีนร้อยละ 12.11



ภาพที่ 4.16 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ (ก) 1 (ข) 7 และ (ค) 11 โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

โดยไกลโซดอลและอะซิทอลจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น เนื่องจากการที่มีไฮดรอกไซด์ไอออนอยู่ในสารละลายมากจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยากำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอลได้มาก (Zope และคณะ, 2010) ส่วนอะโครลีนจะมีปริมาณเพิ่มสูงสุดร้อยละ 31.82 ที่ 15 ชั่วโมง จากนั้นจะมีปริมาณลดลง จากชนิดของสารเพิ่มมูลค่าและการเปลี่ยนแปลงผลให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารต่างๆ สามารถแสดงได้เช่นเดียวกับภาพ 4.12

จากผลการศึกษาความเป็นกรด-เบสของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ พบว่าการเปลี่ยนกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรดสูงให้ความหลากหลายของสารเพิ่มมูลค่ามากและให้ร้อยละผลได้สูง ดังนั้นในการทดลองขั้นต่อไปจึงเลือกใช้สารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1

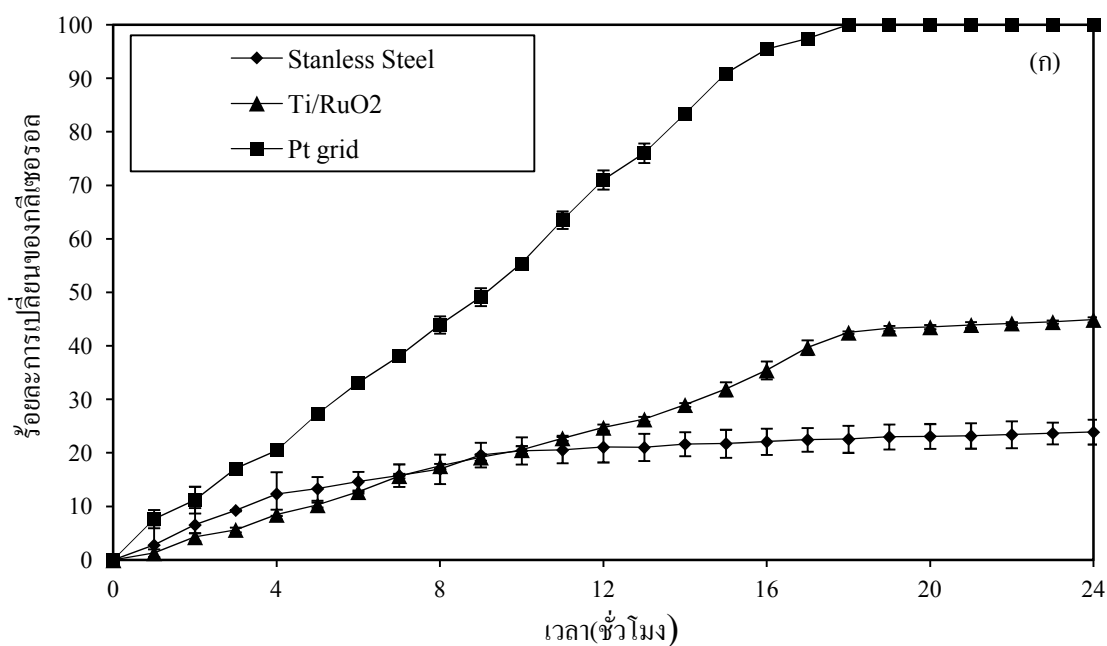
ค. ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า

ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะดำเนินการโดยใช้ขั้วแคโทด 3 ชนิด คือ แพลทินัม ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ และเหล็กกล้าไร้สนิม ความเข้มข้นสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 0.3 โมลต่อลิตร ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

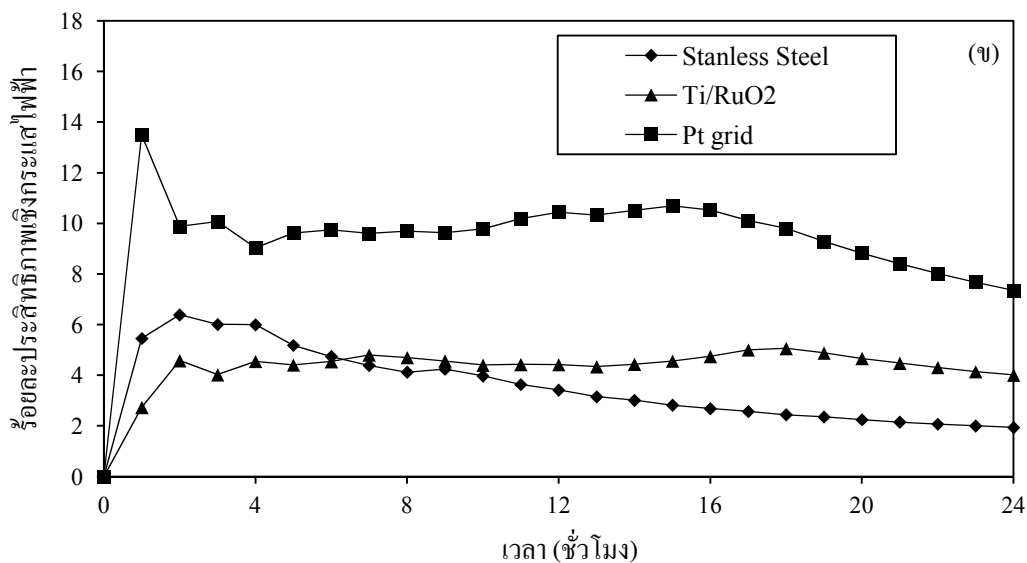
ภาพที่ 4.17 แสดงผลของชนิดขั้วไฟฟ้าต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ พบว่าการใช้แพลทินัมเป็นขั้วแคโทดให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงที่สุดประมาณร้อยละ 97 ที่เวลา 17 ชั่วโมง รองลงมาคือไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์และเหล็กกล้าไร้สนิม โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนประมาณร้อยละ 39 และ 22 ที่เวลา 17 ชั่วโมง เนื่องจากแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเพราะบริเวณพื้นผิวของแพลทินัมสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นแพลทินัมออกไซด์ (Pt-O) ซึ่งออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวของแพลทินัมนั้นจะมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของกลีเซอรอล (Roquet และคณะ, 1994) ทำให้กลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือกำจัดน้ำจากโมเลกุลได้ดี ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจึงมีค่าสูงขึ้น

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นเมื่อใช้แพลทินัมเป็นขั้วแคโทด พบว่ามีสารเพิ่มมูลค่าเกิดขึ้นหลายชนิดและมีร้อยละผลได้สูงสุดถึงร้อยละ 99.39 ที่เวลา 21 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.18 (ก)) โดยสารที่เกิดขึ้นคืออะโครลีนร้อยละ 33.06 1,3-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.5 ไกลโซดอลร้อยละ 42.69 เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 8.80 อะซิทอลร้อยละ 10.14 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.16 และเมื่อใช้ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์เป็นขั้วแคโทด พบว่าให้ร้อยละ

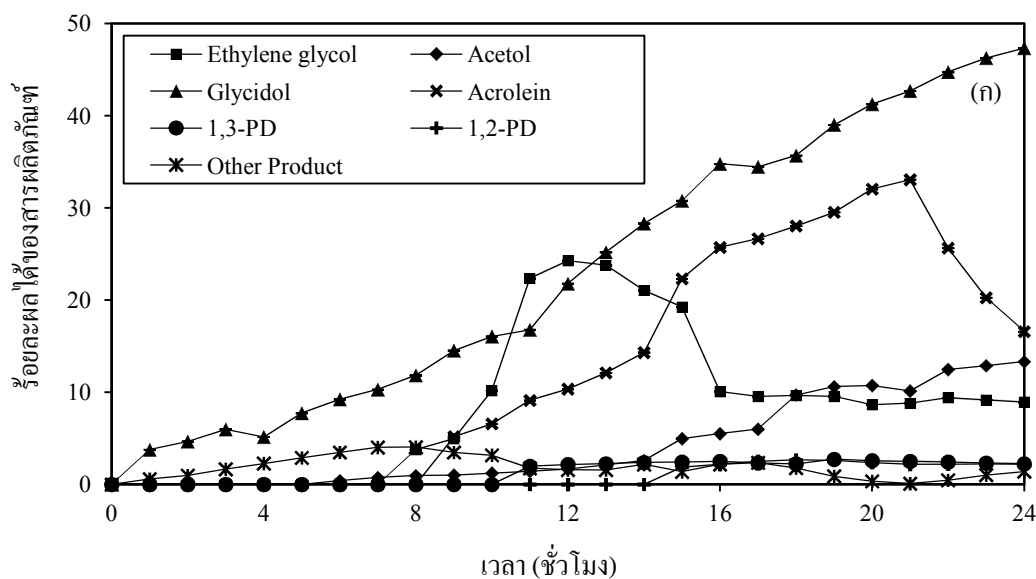
ผลได้สูงสุดประมาณร้อยละ 27.08 ที่เวลา 24 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.18 (ข)) สารที่เกิดขึ้นคือ อะซิโตน ร้อยละ 8.62 ไกลไซคอลลร้อยละ 14.40 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 4.06 และเมื่อพิจารณา ร้อยละผลได้เมื่อใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นขั้วแคโทด พบว่าให้ร้อยละผลได้สูงสุดประมาณร้อยละ 23.18 (ภาพที่ 4.18 (ค)) สารที่เกิดขึ้นคืออะโครลีนร้อยละ 9.74 1,3-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.14 ไกลไซคอลลร้อยละ 6.88 อะซิโตนร้อยละ 2.38 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.03 จะเห็นว่าการ ใช้แพลทินัมเป็นขั้วแคโทดจะให้ความหลากหลายของสารเพิ่มมูลค่าและร้อยละผลได้สูงสุด อีกทั้ง ยังให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงที่สุดถึงร้อยละ 13.51 ภายในเวลา 1 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.17 (ข)) แต่เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจ เกิดจากการเกิดฟิล์มของสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าส่งผลให้มีการ สูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Zoski และคณะ, 2007) จึงสามารถกล่าวได้ว่าแพลทินัมเป็น ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เหมาะสมที่สุดต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพ ที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า



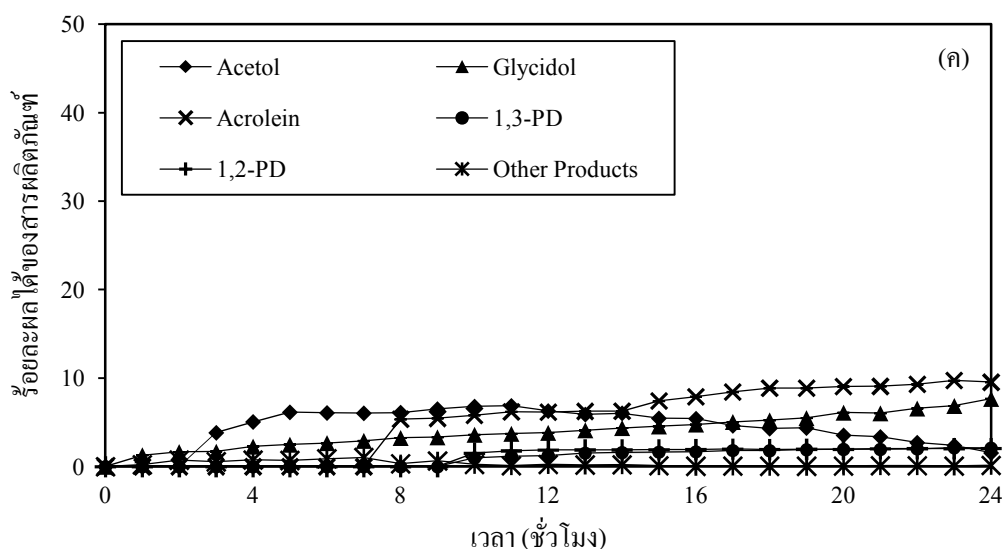
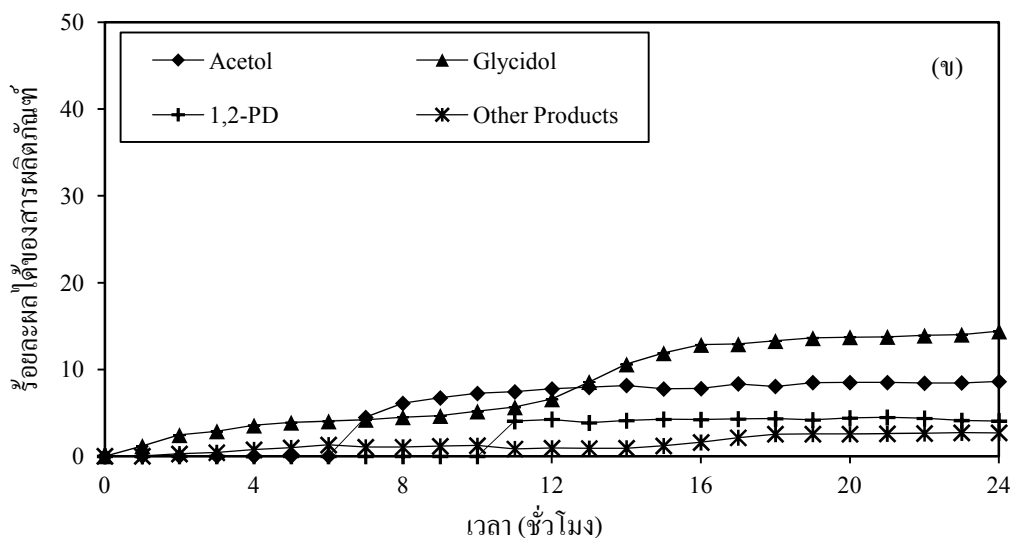
ภาพที่ 4.17 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ข) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.17 (ต่อ) ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ข) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.18 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า (ก) แพลทินัม (ข) ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์และ (ค) เหล็กกล้าไร้สนิมต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.18 (ต่อ) ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า (ก) แพลทินัม (ข) ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์และ (ค) เหล็กกล้าไร้สนิมต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ง. ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะทำการศึกษาในช่วง 0.08-0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความเข้มข้นสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน ใช้ตะแกรงแพลทินัม

เล็กเป็นขั้วแคโทดและตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

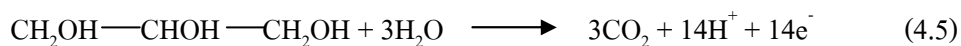
ภาพที่ 4.19 แสดงผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าให้กับระบบมากขึ้น (ภาพที่ 4.19 (ก)) ซึ่งเป็นไปตาม ทฤษฎีของฟาราเดย์ที่กล่าวว่า “ปริมาณสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ จำนวนประจุที่ผ่านให้กับระบบ” โดยที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 0.23 และ 0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่เวลา 18 15 และ 9 ชั่วโมง ในขณะที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.08 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่ร้อยละ 58.27 ที่เวลา 24 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 0.08 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ภาพที่ 4.20 (ก)) จะให้สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น 2 ชนิด คือ เอทิลีนไกลคอลและ ไกลไซคอล โดยไกลไซคอลจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อให้กระแสไฟฟ้ากับ ระบบอย่างต่อเนื่อง

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่า ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ภาพที่ 4.20 (ข)) พบว่าร้อยละผลได้สูงสุดของสารเพิ่มมูลค่าที่ เกิดขึ้นคือ ร้อยละ 99.39 ที่เวลา 21 ชั่วโมง โดยสารที่เกิดขึ้นคืออะโครลีนร้อยละ 33.06 1,3-โพรเพน ไดออลร้อยละ 2.5 ไกลไซคอลร้อยละ 42.69 เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 8.80 อะซิโตนร้อยละ 10.14 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 2.16 ซึ่งพบว่าอะโครลีนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นถึงจุดหนึ่งจากนั้นจะ มีปริมาณลดลง แสดงว่ามีการเปลี่ยนไปเป็นสารเพิ่มมูลค่าตัวอื่นในขณะที่ไกลไซคอลและอะซิโตน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นแสดงว่าสารเหล่านี้มีความเสถียรและ สามารถเกิดขึ้นได้อีกเมื่อให้กระแสไฟฟ้ากับระบบอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่สารผลิตภัณฑ์ตัวอื่น เช่น 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออล จะมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นและคงที่ ซึ่งอาจเป็นเพราะเป็น สารที่มีความเสถียรและไม่เกิดเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารอื่น

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่า ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 0.24 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (ภาพที่ 4.20 (ค)) พบว่าจะให้แนวโน้มลักษณะเดียวกับการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยให้ร้อยละผลได้สูงสุดถึง ร้อยละ 99.61 ที่เวลา 15 ชั่วโมง ในขณะที่การใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.27 แอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร (ภาพที่ 4.20 (ง)) จะให้ร้อยละผลได้สูงสุดร้อยละ 91.36 ภายในเวลา 12 ชั่วโมง แต่จะให้สารเพิ่มมูลค่าเกิดขึ้นเพียง 4 ชนิด คือเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 22.68 ไกลไซคอลร้อยละ 43.20 อะซิโตนร้อยละ 13.69 และ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 11.79 โดยสารเพิ่มมูลค่าทุกตัวมี แนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นจากนั้นจะมีปริมาณลดลง แสดงว่าการผ่านค่า

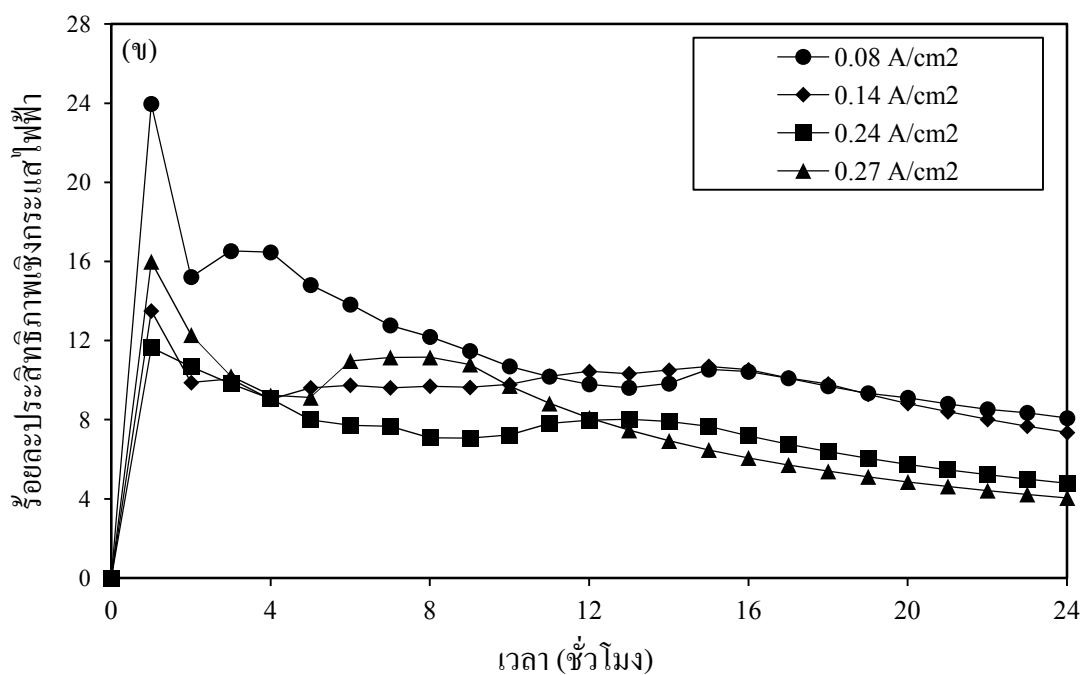
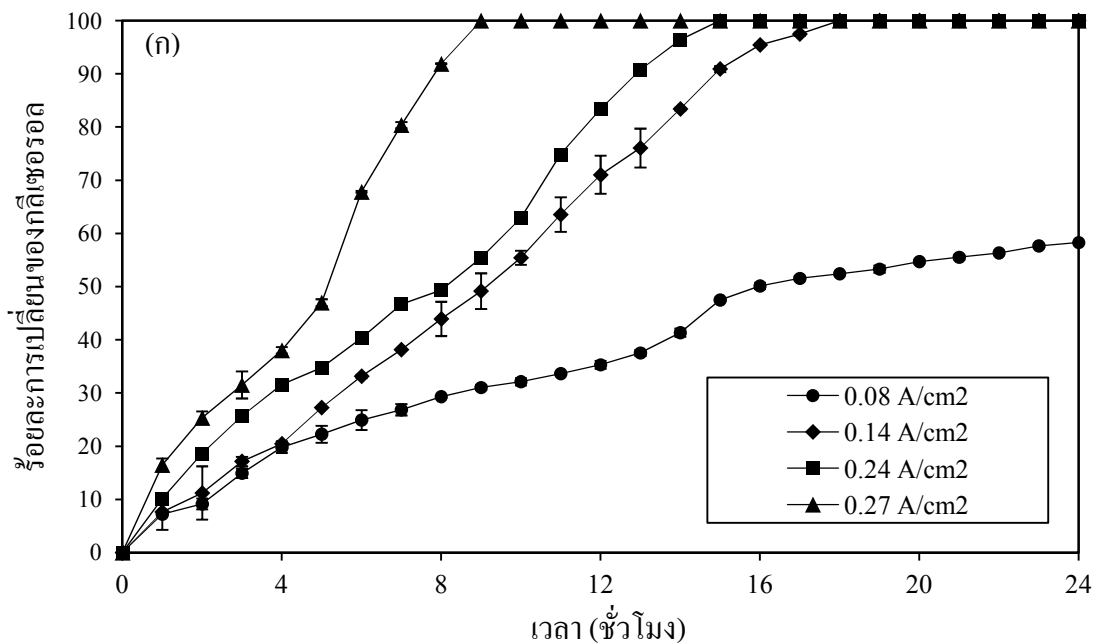
ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงจนเกินไปให้กับระบบด้วยเวลานานจะเป็นภาวะที่รุนแรงต่อการสังเคราะห์ซึ่งอาจทำให้สารเพิ่มมูลค่าชนิดต่างๆ เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกลายเป็นสารอื่นหรือโมเลกุลของกลีเซอรอลอาจเกิดการสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Ishiyama และคณะ, 2013) ดังสมการ (4.5)



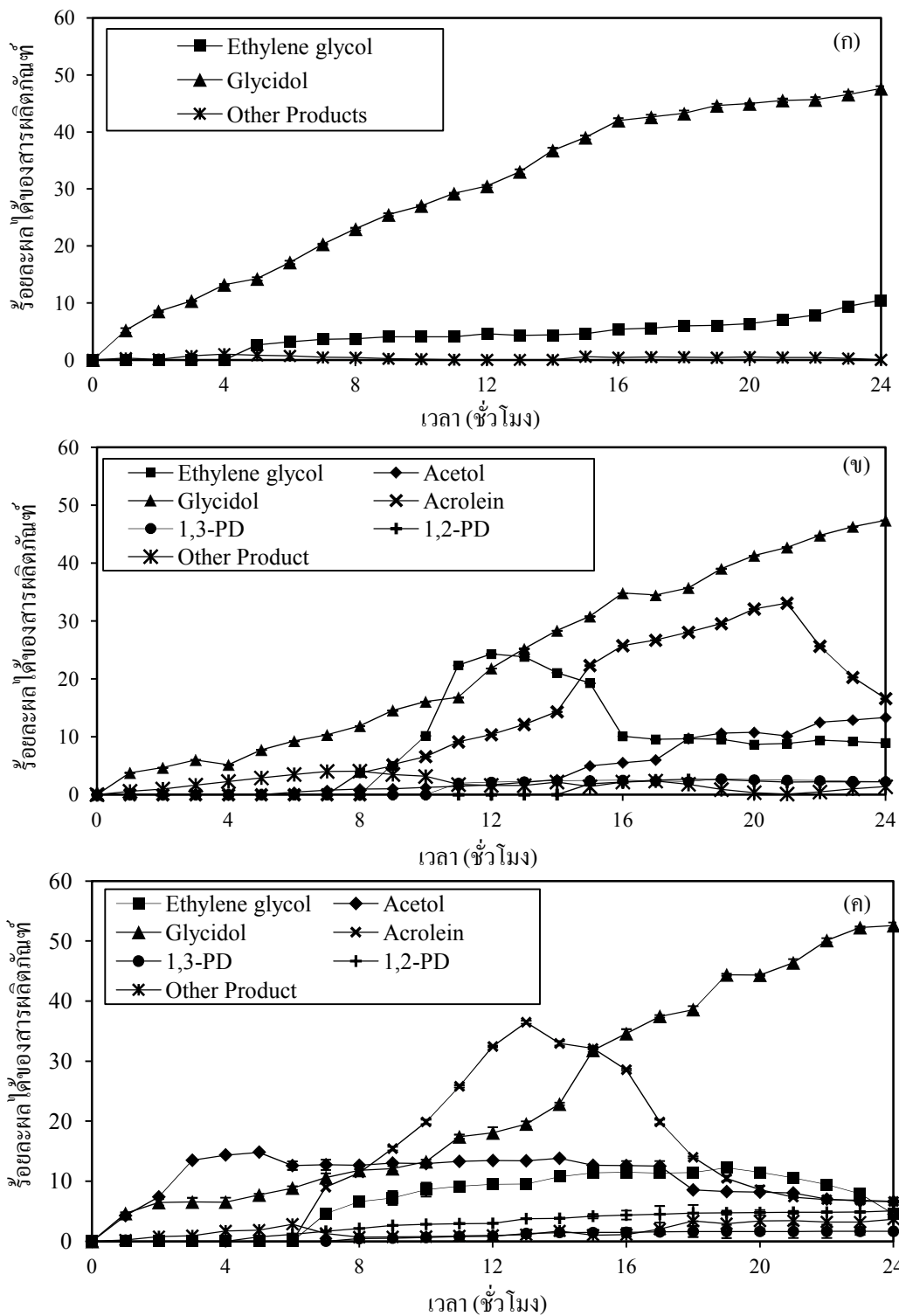
ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าชนิดต่างๆ จากกลีเซอรอลจะพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (ภาพที่ 4.19 (ข)) และร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น พบว่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายใน 1 ชั่วโมง โดยการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.08 และ 0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าสูงสุดร้อยละ 23.96 และ 15.99 และสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้น คือ เอทิลีนไกลคอล อะซิโตน ไกลไซคอล และ 1,2-โพรเพนไดออลเท่านั้น ในขณะที่การใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จะให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าสูงสุดร้อยละ 13.51 แต่มีสารเพิ่มมูลค่าเกิดขึ้นหลายชนิด ได้แก่ เอทิลีนไกลคอล อะซิโตน ไกลไซคอล อะโครลีน 1,3-โพรเพนไดออล และ 1,2-โพรเพนไดออล แต่เมื่อเวลานานขึ้นประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วและคงที่ ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการเกิดฟิล์มของสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าส่งผลให้มีการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Zoski และคณะ, 2007) จึงกล่าวได้ว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์

จ. ผลของอัตราการป้อนไฮโดรเจน

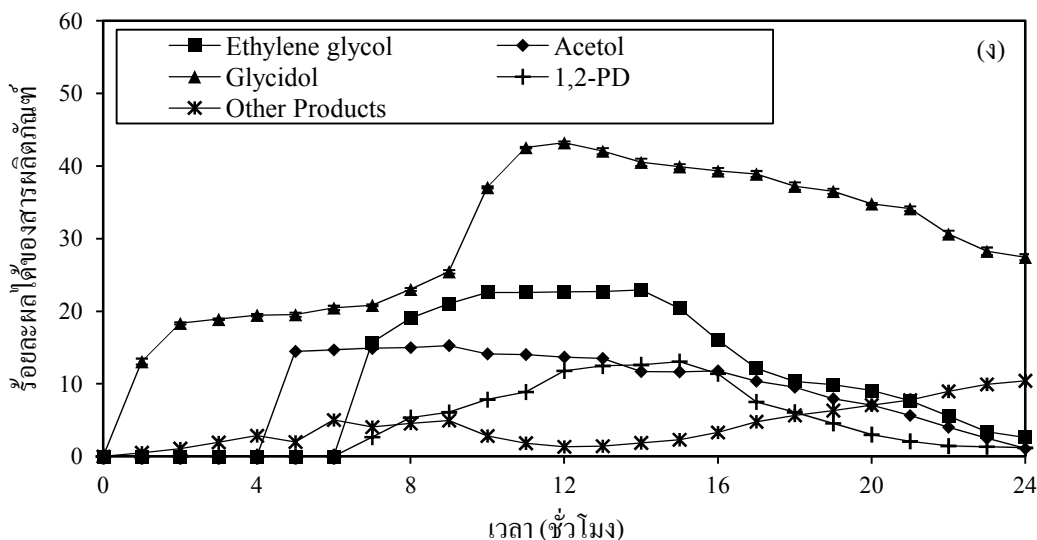
ผลของอัตราการป้อนไฮโดรเจนต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จะดำเนินการโดยใช้อัตราการป้อนไฮโดรเจนที่อัตราการไหลเท่ากับ 25 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 60 และ 120 นาที ซึ่งคิดเป็นปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ละลายในสารละลายเท่ากับ 0.50 2.0 และ 5.0 มิลลิลิตรต่อกรัม และสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ไม่ผ่านการป้อนแก๊สไฮโดรเจนจะมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ละลายในสารละลายเท่ากับ 0 มิลลิลิตรต่อกรัม ความเข้มข้นสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีเยื่อเลือกผ่าน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทดและตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.19 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกัลวีเซอรอดคิปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ข) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ โดยใช้สารละลายกัลวีเซอรอดความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการตั้งคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.20 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 0.08 (ข) 0.14 (ค) 0.24 และ (ง) 0.27 แอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบ ปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอล ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.20 (ต่อ) ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 0.08 (ข) 0.14 (ค) 0.24 และ (ง) 0.27 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.21 แสดงผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ไม่ผ่านการป้อนแก๊สไฮโดรเจนพบว่าให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่ร้อยละ 97.45 ในเวลา 17 ชั่วโมง ในขณะที่การป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่สารละลายกลีเซอรอลดิบจะให้ร้อยละการเปลี่ยนอย่างสมบูรณ์ที่เวลา 17 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่สารละลายกลีเซอรอลจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอล โดยแก๊สไฮโดรเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายอาจช่วยให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเกิดขึ้น หรือเกิดจากแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าสู่สารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไฮโดรเจนไอออนเมื่อมีการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าสู่ระบบดังสมการ (4.6) (Ishiyama และคณะ, 2013) ซึ่งสารดังกล่าวจะเข้าร่วมในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอล (Nimlos และคณะ, 2006)

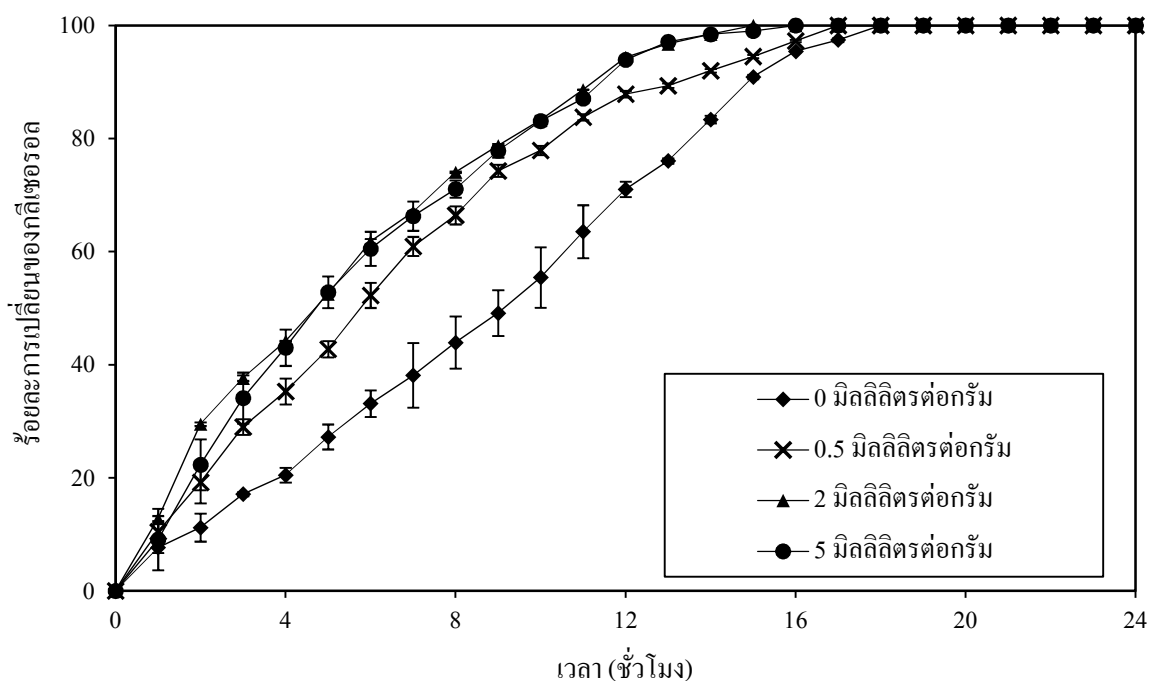


เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น พบว่าเมื่อการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 0.5

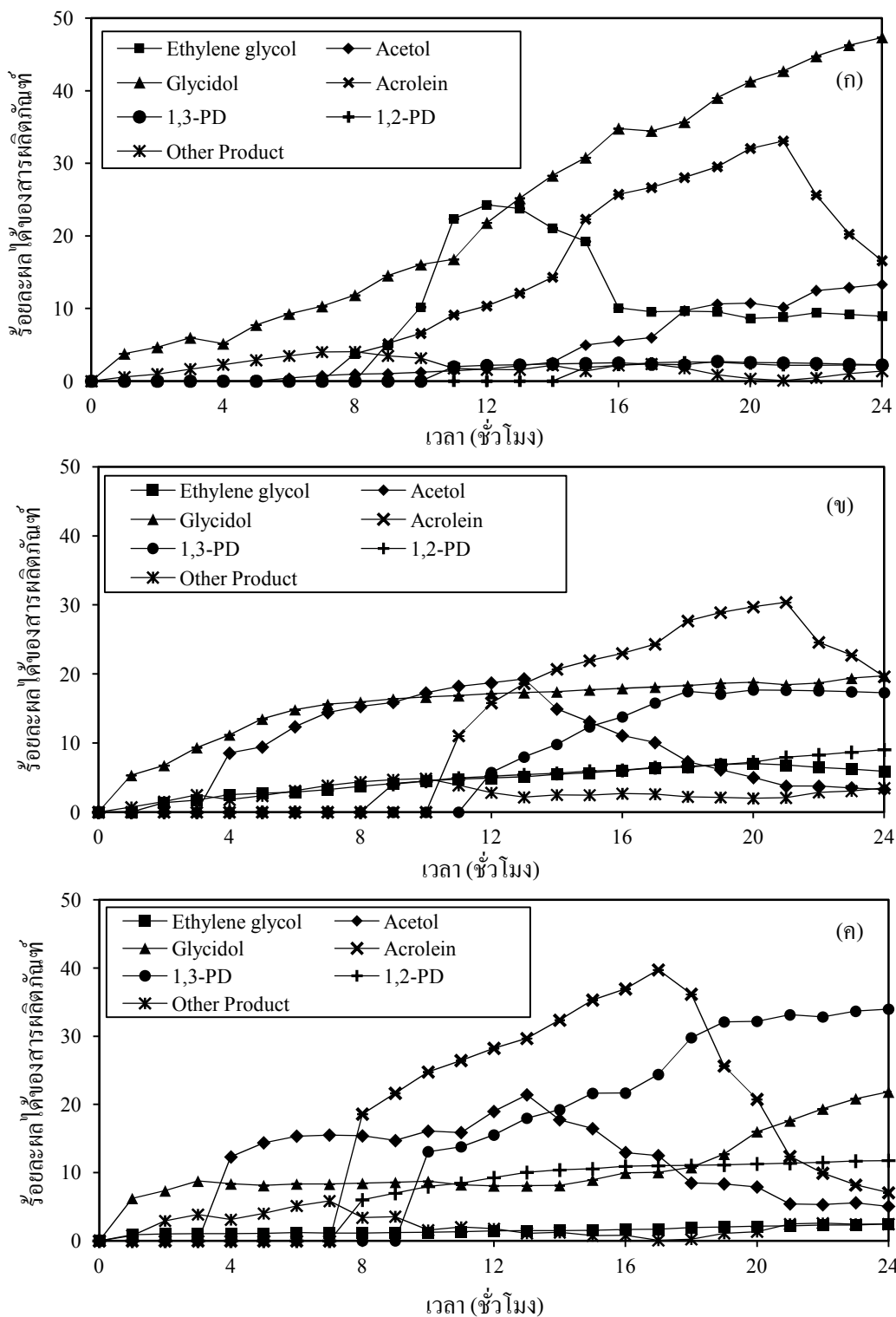
มิลลิลิตรต่อกรัม (ภาพที่ 4.22 (ข)) จะให้ร้อยละผลได้รวมของผลิตภัณฑ์สูงสุดถึงร้อยละ 85.53 ที่เวลา 20 ชั่วโมงโดยสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นคืออะโครลีนร้อยละ 29.72 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ร้อยละ 17.69 ไกลไซดอลร้อยละ 18.80 เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 7.02 อะซิโตนร้อยละ 5.03 และ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ร้อยละ 7.25 ซึ่งพบว่าอะโครลีนและอะซิโตนซึ่งเป็นสารมัธยันต์ที่เกิดจากปฏิกิริยากำจัดน้ำของโมเลกุลกลีเซอรอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่เวลา 21 และ 13 ชั่วโมงจากนั้นจะมีปริมาณลดลง แสดงว่าสารทั้งสองตัวสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นได้ เช่น 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ และ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ไม่ผ่านการป้อนแก๊สไฮโดรเจน (ภาพที่ 4.22 (ก)) พบว่าร้อยละผลได้ของ 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ และ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ จะมีปริมาณที่สูงกว่าโดยอาจเกิดจากไฮโดรเจนไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับอะโครลีนเพื่อเปลี่ยนเป็น 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ และอะซิโตนเพื่อเปลี่ยนเป็น 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ (Dasari และคณะ, 2005)

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้เมื่อการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 2.0 มิลลิลิตรต่อกรัม (ภาพที่ 4.22 (ค)) พบว่าให้ร้อยละผลได้รวมของผลิตภัณฑ์สูงสุดถึงร้อยละ 99.42 ที่เวลา 17 ชั่วโมง และสารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นคืออะโครลีนร้อยละ 39.74 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ร้อยละ 24.40 ไกลไซดอลร้อยละ 10.03 เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1.72 อะซิโตนร้อยละ 12.50 และ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ร้อยละ 11.01 และเมื่อการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 5.0 มิลลิลิตรต่อกรัม (ภาพที่ 4.22 (ง)) พบว่าร้อยละผลได้จะใกล้เคียงกับการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์เท่ากับ 2.0 มิลลิลิตรต่อกรัม โดยที่เวลา 16 ชั่วโมง จะให้ร้อยละผลได้รวมของสารเพิ่มมูลค่าสูงสุดคือร้อยละ 98.65 สารเพิ่มมูลค่าที่เกิดขึ้นคืออะโครลีนร้อยละ 37.86 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ร้อยละ 28.49 ไกลไซดอลร้อยละ 10.37 เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 2.31 อะซิโตนร้อยละ 9.00 และ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ร้อยละ 10.59 ซึ่งพบว่าอะซิโตนและอะโครลีนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและลดลง เนื่องจากเป็นสารมัธยันต์ในปฏิกิริยากำจัดน้ำของโมเลกุลกลีเซอรอลซึ่งเปลี่ยนเป็น 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ และ 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ ซึ่งมีร้อยละผลได้สูงขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเมื่อสารละลายกลีเซอรอลมีไฮโดรเจนละลายอยู่จะทำให้ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ และ 1,3-โพรเพนไดออกไซด์ได้เร็วขึ้น เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนจะเป็นสารเข้าร่วมในการเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำจากโมเลกุลของกลีเซอรอลเพื่อเปลี่ยนเป็นสารมัธยันต์ เช่น อะซิโตน และสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับแก๊สไฮโดรเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายร่วมได้ (Akiyama และคณะ, 2009)

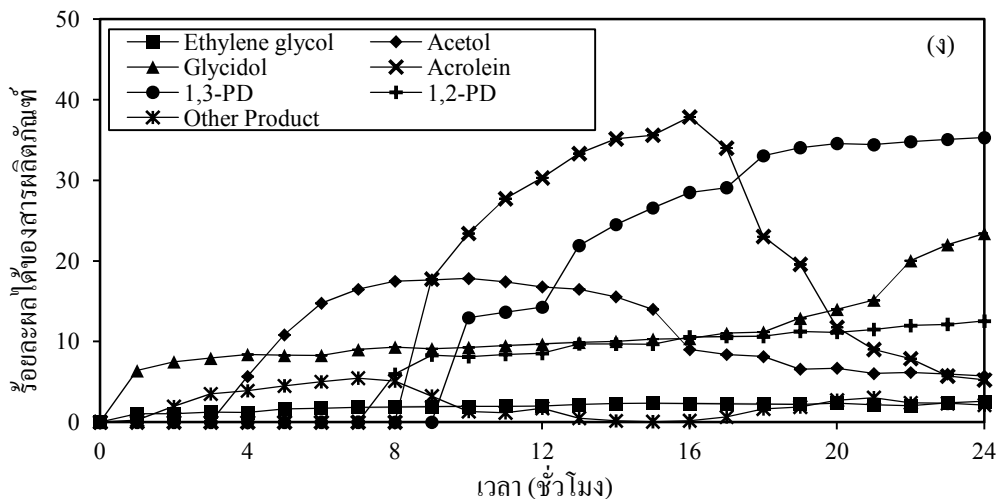
ในขณะที่สารเพิ่มมูลค่าตัวอื่น เช่น เอทิลีนไกลคอลจะมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเวลานานขึ้น ในขณะที่ไกลไซคอลซึ่งเกิดจากปฏิกิริยากำจัดน้ำของกลีเซอรอลจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ไม่ผ่านการป้อนแก๊สไฮโดรเจน พบว่าจะให้ปริมาณของไกลไซคอลน้อยกว่า เนื่องจากไฮโดรเจนไอออนที่ผลิตจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับไกลไซคอลเพื่อเปลี่ยนเป็น 1,2-โพเพนไดออลได้ (Sun และคณะ, 2010) ดังภาพที่ 4.23



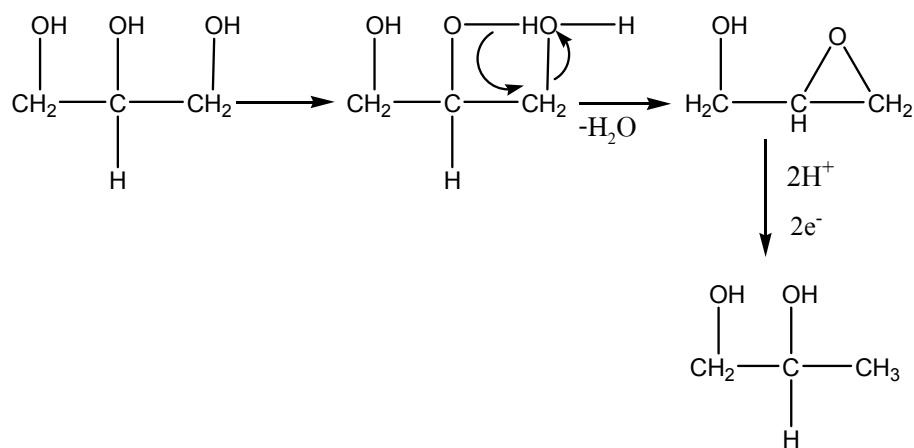
ภาพที่ 4.21 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.22 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ก) 0 (ข) 0.5 (ค) 2 และ (ง) 5 มิลลิลิตรต่อกรัมต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.22 (ต่อ) ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ (ก) 0 (ข) 0.5 (ค) 2 และ (ง) 5 มิลลิกรัมต่อกรัมต่อร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าจากกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็กเป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.23 กลไกการเปลี่ยนไกลไซคอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล (Sun และคณะ, 2010)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ น้ำมันพืชหรือสัตว์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีการทางเคมี ซึ่งประกอบด้วยการศึกษา ปัจจัย 3 ส่วนหลักคือ ชนิดของสารสกัดมีขี้เพื่อกำจัดเกลือ ชนิดของสารสกัดไม่มีขี้เพื่อกำจัดกรด ไนมันอิสระ และอัตราส่วน โดยปริมาตรระหว่างกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการปรับสภาพเบื้องต้นและ สารสกัด พบว่าวิธีการทางเคมีสามารถช่วยเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กลีเซอรอลดิบได้ สารสกัดที่ให้ กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากที่สุดคือ โพรพานอลที่อัตราส่วนระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอล ดิบปรับสภาพเท่ากับ 2.0 โดยให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลถึงร้อยละ 97.85 และการลดลงของสี ร้อยละ 94.96 แต่สารสกัดที่ให้ร้อยละการลดลงของสีมากที่สุดคือ ไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราส่วน ระหว่างสารสกัดและกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 1.0 โดยให้การลดลงของสีร้อยละ 97.03 และ ให้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลร้อยละ 86.57 จากนั้นได้ศึกษาการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจาก กลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า ตัวแปรที่ ทำการศึกษา ได้แก่ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของกลีเซอรอล ชนิดของขี้ไฟฟ้า ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า และอัตราการป้อนไฮโดรเจน พบว่ากระบวนการนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ สังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าชนิดต่างๆ เช่น เอทิลีนไกลคอล อะซิโตนอล 1,2-โพรเพนไดออล 1,3-โพรเพนไดออล ไกลไซคอล และอะโครลีน ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าชนิดไม่มีแผ่นกั้นแบบ กะได้ สารละลายกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ที่ภาวะความเป็นกรด-เบส สูง (ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 และ 11) และจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สาร เพิ่มมูลค่า พบว่าที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละ ผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าสูงกว่าที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 และ 11 จึงเลือกใช้กลีเซอรอลดิบ ปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ที่ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ในการสังเคราะห์สารเพิ่ม มูลค่า พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าเมื่อใช้แพลทินัม เป็นขี้แคโทดจะสูงกว่าการใช้ขี้ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์และเหล็กกล้าไร้สนิม นอกจากนี้การใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นก็จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและ ร้อยละผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าสูงขึ้นด้วย และเมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนให้กับระบบ พบว่าเมื่อ มีแก๊สไฮโดรเจนละลายเข้าสู่ระบบมากขึ้นจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละ ผลได้ของสารเพิ่มมูลค่าสูงขึ้น โดยภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอล ดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าคือ ค่าความเป็นกรด-เบส

เท่ากับ 1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ใช้ตะแกรงแพลทินัมเล็ก เป็นขั้วแคโทด และตะแกรงแพลทินัมใหญ่เป็นขั้วแอโนด

ข้อเสนอแนะ

การเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กลีเซอรอลดิบด้วยวิธีการทางเคมี พบว่าให้ความบริสุทธิ์ กลีเซอรอลค่อนข้างสูงแต่สีของกลีเซอรอลที่ได้ยังมีสีเหลืองอ่อนใส ซึ่งทางภาคอุตสาหกรรมจะใช้ กลีเซอรอลที่ไม่มีสี ดังนั้นจึงควรศึกษาการลดสีของกลีเซอรอลดิบเพิ่มเติม และงานวิจัยนี้มีสารสกัดแบบ มีขั้วและไม่มีขั้วเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก จึงควรมีการนำกลับมาใช้ใหม่เพื่อลดความสิ้นเปลือง และอันตราย ต่อสิ่งแวดล้อม

ในการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า ถึงแม้กระบวนการดังกล่าวจะมีข้อดี คือ ใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยา ไม่รุนแรง ดำเนินการง่าย อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน ไม่เกิดกากตะกอน ไม่มีสารเคมีตกค้าง มีประสิทธิภาพสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และใช้ต้นทุนการผลิตต่ำ แต่พบว่าร้อยละการเปลี่ยน ของกลีเซอรอลต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์จึงจะให้ร้อยละการเปลี่ยนที่สูงและร้อยละผลได้ ของสารเพิ่มมูลค่าบางชนิดยังไม่สูงพอ ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติม ดังนี้

- การสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าภายในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบปิด เพื่อป้องกันการ ระเหยของน้ำในระบบ
- การศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้า โดยอาจเตรียมขั้วไฟฟ้าเอง เช่น แผ่นคาร์บอนเคลือบ แพลทินัม (Pt/C) เนื่องจากขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดมีความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอนของ ไอออนหรือสารที่อยู่ภายในสารละลายต่างกัน ทำให้ความสามารถในการเกิดการเปลี่ยนเชิง เคมีไฟฟ้าต่างกันด้วย นอกจากนี้อาจมีการเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าแบบขนานเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวการ ทำงานของขั้วไฟฟ้าด้วย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

เชื้อเพลิงธรรมชาติ, กระทรวง, กรมธุรกิจพลังงาน. การผลิต นำเข้า จำหน่าย ส่งออกน้ำมันเชื้อเพลิง (รายปี). [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา:

<http://www.doeb.go.th/information/information.htm> [13 มีนาคม 2556]

ชมพูนุท พรเจริญพ. กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในชุมชน. [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา:

http://www.thaienv.com/th/index.php?option=com_content&task=view%id=884&itemid=37 [5 ตุลาคม 2555]

ปิยนฎ อินทนกุล. การทำกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพให้บริสุทธิ์.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิศวกรรมปิโตรเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2547.

พนัส งาม กนกวรรณ. เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม. [ออนไลน์]. 2549.

แหล่งที่มา:http://www.diw.go.th/diw_web/html/versionthai/news/%E0%B9%84%E0%B8%9A%E0%B9%82%E0%B8%AD%E0%B8%94%E0%B8%B5%E0%B9%80%E0%B8%8B%E0%B8%A5.pdf [5 มีนาคม 2556]

พลังงาน, กระทรวง, กรมพัฒนาพลังงานทดแทน. ข้อมูลพลังงาน. [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา:

http://www.eppo.go.th/info/2petroleum_stat.htm [13 มีนาคม 2555]

พลังงาน, กระทรวง, สำนักนโยบายและยุทธศาสตร์. ภาพอนาคตพลังงานไทย หน้า 31.

กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555.

มาตรฐานกลีเซอรอล [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: www.sbioinformatics.com/.../Glycerol/

[Glycerol_-2520Properties&uses.pdf](http://www.sbioinformatics.com/.../Glycerol/Glycerol_-2520Properties&uses.pdf) [25 มีนาคม 2556]

ศังกรม์ คงเจาะ. การสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลดิบจากการผลิตไบโอดีเซล.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกลีเซอรินดิบ,

กรุงเทพมหานคร. กระทรวงอุตสาหกรรม, 2538.

สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. เทคโนโลยีและ

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล, หน้า 4. สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และ

เทคโนโลยี กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2553.

สิริพงษ์ ลิ้มพัชยานนท์ และฤดีมาศ มโนศักดิ์. การเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีทางเคมี. โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

โสภณ พวงพันธ์บุตร. การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนได้ออกจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย. ประเภทของไบโอดีเซล. [ออนไลน์]. 2549. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/409/2> [25 ตุลาคม 2555]

ภาษาอังกฤษ

Akiyama, M., Sato, S., Takahashi, R., and Inui, K., and Masahiro, Y. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. Applied Catalysis A: General 371 (2009) : 60–66.

Anand, P., and Saxena, R.K. A comparative study of solvent-assited pretreatment of biodiesel derived crude glycerol on growth and 1,3-propanediol production from *Citrobacter freundii*. New Biotechnology 29 (2012) :199-205.

Ayoub, M., and Abdullah, A.Z. Critical, review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) : 2671– 2686.

Bard, A.J., and Faulkner, L.R. Electrochemical methods fundamentals and Applications. 2^{ed} edition. USA: John Wiley & Sons, 2001.

Belkacem, M., Khodir, M., and Abdelkrim, S. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. Desalination. 228 (2008) : 245-254.

Brett, C.M.A., and Brett, A. M.O. Electrochemistry Principles, Methods, and Applications. 1^{ed} edition. USA: Bookcraft, 1994.

Byers, J.A. Solvent polarity and miscibility (Online). 2003. Available from : <http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm> [2013, April 12]

Chbihi, M., El, M., Takky, D., Hahn, F., Huser, H., Le'ger, J.M., and Lamy, C. In-situ infrared reflectance spectroscopic study of propanediol electrooxidation at platinum and gold Part 1. 1,3-Propanedio. Electroanalytical Chemistry 463 (1999) :63–71.

- Ciriminna, R., Palmisano, G., Pina, C.D., Rossic, M., and Pagliaro, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. Tetrahedron Letters 47 (2006):6993–6995.
- Dasari, M.A., Kiatsimkul, P.P., Sutterlin, W.R., and Suppes, G. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Apply Catalysis 281 (2005) : 225.
- EET Corp. Glycerol Purification. [Online]. 2005 .Available from :
<http://www.eetcorp.com/heapm/glycerine.htm> [2013, April 2]
- Ferrari, R., Oliveira, V.S., and Scabio, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. Agriculture science 62 (2005) : 291-295.
- Gandarias, I., Arias, P.L., Requies, J., Güemez, M.B., and Fierro, J.L.G. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. Applied Catalysis B: Environmental 97 (2010) :248-256.
- Gonzalez, R., Murarka, A., Dharmadi, Y., and Yazdani, S.S. A new model for the anaerobic fermentation of glycerol in enteric bacteria: Trunk and auxiliary pathway in *Escherichia coli*. Metabolic Engineering 10 (2008) : 234-245.
- Gong, L., Lu, Y., Ding, Y., Lin, R., Li, J., Dong, W., Wang, T., and Chen, W. Solvent effect on selective dehydroxylation of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst. Chinese Journal of Catalysis 30 (2009) : 1189-1191.
- Grace, N.A., and Pandian, K. Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes – A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol. Electrochemistry Communications 8 (2006) : 1340–1348.
- Hazimah A.H., Ooi, T.L., and Salmiah A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. Journal of Oil Palm Research 15 (2003) :1–5.
- Hiremath, A., Kannabiran, M., and Rangaswamy, V. 1,3-Propanediol production from crude glycerol from jatropha biodiesel process. New Biotechnology 28 (2011) : 19-23.
- Ishiyama, K., Kosaka, F., Shimada, I., Oshima, Y., and Otomo, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. Journal of Power Sources 225 (2013) : 141-149.
- Javani, A., Hasheminejad, M., Tahvildari, K., and Tabatabaei, M. High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: A strategy to economize biodiesel production. Bioresource Technology. 104 (2012) : 788–790.

- Jung, Y.J., Baek, K.W., Oh, B.S., and Kang, J.W. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. water research 44 (2010) : 5345-5355.
- Kongjao, S., Damronglerd, S., and Hunsom, M. Electrochemical reforming of an acidic aqueous glycerol solution on Pt electrodes. Apply Electrochem 41 (2011) : 215–222.
- Kukk K.F., and Szigetvári u. Aspects of refining biodiesel byproduct glycerine. Petroleum & Coal 53 (2011) : 91-97.
- Manosak, R., Limpattayanate, S., Hunsom, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. Fuel Processing Technology 92 (2011) : 92–99.
- Mohtar, Y., Tang, T.S., and Salmiah A. Quality of basic oleochemicals produced in Malaysia. Informatics 12 (2001) : 529–36.
- Miyazawa, T., Koso, S., Kunimori, K., and Tomishige, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. Applied Catalysis A: General 318 (2007) : 244–251.
- Nimlos, M.R., Blanksby, S.J., Qian, X., Himmel, M.E., and Johnson, D.K. Mechanisms of Glycerol Dehydration. Physical chemistry :A, 110 (2006) : 6145-6156.
- Ooi, T.L., Yong, K.C., Dzulkepely, K., Wan Yunus, W.M.Z., Hazimah, A.H. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. Journal of Oil Palm and Environment 13 (2001) : 16-22.
- Pagliaro, M., and Rossi, M. The future of glycerol. New usages for a versatile raw material. RSC Green Chemical Book 5 (2008) : 212–8.
- Posada, J.A., Rincón, L.E., and Cardona, C.A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. Bioresource Technology. 111 (2012) : 282–293
- Pourbaix, M.J.N., Muyllder, J.V., and Zoubov N. Electrochemical Properties of the Platinum Metals. Platinum Metals Rev 3(1959): 47-53.
- Rashid, U., Anwar, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. Fuel, 87 (2008) : 65-283.
- Roquet, L. Belgsir, E.M., Leger, J.M., and Lamy, C. Kinetics and mechanisms of the Electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of

- the reaction products: potential and pH effects. Electrochimica Acta 39 (1994) : 2387-2394.
- Rubin, B., and Clver, H.L. The solubility of gases in liquids. Doctoral dissertation, Department of Chemistry, Illinois Institute of Technology, 1965.
- Schaffner, F., Pontalier, Y.Sanchez, V. and Lutin, F. Bipolar electro dialysis for glycerin production from diester wastes. Filtration and separation 40 (2003) : 35-39.
- Schafer, H.J. Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry. C.R. Chimie 14 (2011) : 745–765.
- Supakarn, S., Tongpoothorn, W., Chanthai S., and Ruangviriyachai. C. Improvement of a process for the purification of glycerine residue from transesterification of *Jatropha curcas* oil. PACCON2010 (Pure and Applied Chemistry International Conference) (2010)
- Steinmetz, S.A., Herrington, J.S., Winterrowd, C.K., Roberts, W.L., Wendt, J.O.L., and Linak, W.P. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. Proceedings of the Combustion Institute. 34 (2013) : 2749–2757.
- Sun, W. Liu, J. Chu, X. Zhang, C., and Liu, C. Theoretical study of the dynamics and thermal mechanisms of the reaction: Dehydration of glycerol to glycidol. Journal of Molecular Structure: 942 (2010) 38–42.
- Wong, C.L., Huang, C.C., Chen, W.M., and Chang, J.S. Converting crude glycerol to 1,3-propanediol using resting and immobilized *Klebsiella* sp. HE-2 cells. Biochemical Engineering Journal 58– 59 (2011) : 177– 183.
- Wyatt, VT., et al. Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats. Journal of the American Oil Chemist’s Society 82 (2005) : 585-591.
- Xin, L., Zhang, Z., Qi, J., Chadderdon, D., and Li, W. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol (EG) on supported Pt and Au catalysts in alkaline media: Reaction pathway investigation in three-electrode cell and fuel cell reactors. Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) : 85– 94.
- Yong, K.C.; Ooi, T.L., Dzulkefly, K., Wan Y. WMZ., and Hazimah, A.H. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. Journal of Oil Palm Research 13 (2001): 39-44.
- You, Y.D, Shie. J.L., Chang, C.Y., Huang, S.H., Pai, C.Y., Yu, Y.H., et al. Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil. Energy Fuels 22 (2008) : 182–9.

- Zheng, Y. Chen, X., and Shen, Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. Chemical Reviews 108 (2008): 5253–5277.
- Zope, B.N., Hibbitts, D.D., Neurock, M., and Davis, R.J. Reactivity of the Gold-Water interface during selective oxidation catalysis. Science 330 (2010) : 74–78.
- Zoski, C.G. Handbook of electrochemistry. 1st edition. USA: Elsevier, 2007.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอล

ก.1 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

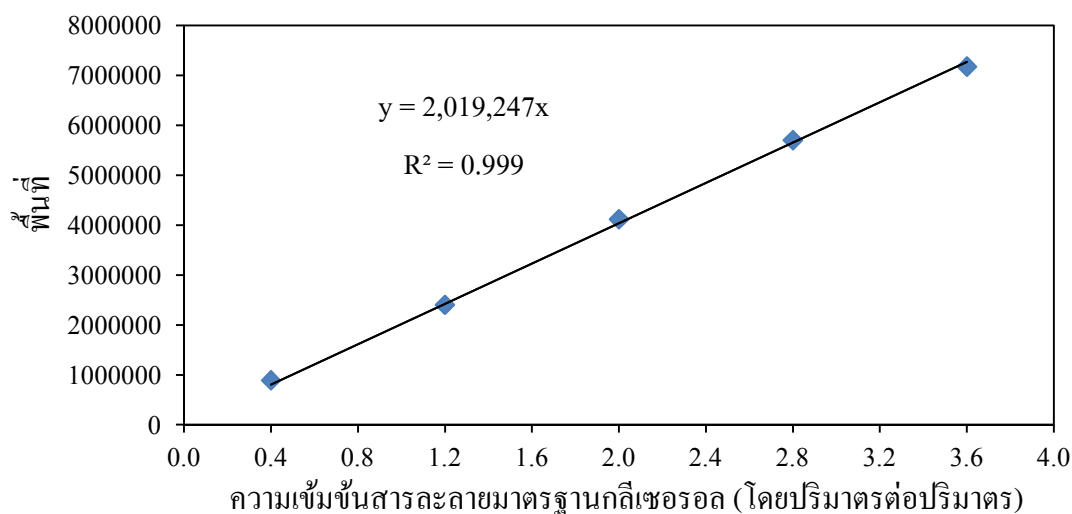
วิธีวิเคราะห์

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานกลีเซอรอลความเข้มข้นร้อยละ 10 30 50 70 และ 90 โดยปริมาตรต่อปริมาตร และทำการเจือจาง 25 เท่า จะทำให้สารละลายกลีเซอรอลมีความเข้มข้น 0.4 1.2 2.0 2.8 และ 3.6 โดยปริมาตรต่อปริมาตร

2. นำสารละลายมาตรฐานกลีเซอรอลทั้งหมดวัดความเข้มข้นด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง โดยใช้ภาวะในการวิเคราะห์ ดังนี้

- วัฏภาคหนึ่ง ได้แก่ คอลัมน์ C-18 ชนิดวัฏภาคผันทกลับ (C-18 Reverse phase) ขนาด 4.6x150 มิลลิเมตร บรรจุซิลิกาขนาดอนุภาค 5 มิลลิเมตร รุ่น Pinnacle II C18
- วัฏภาคเคลื่อนที่ ได้แก่ สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 มิลลิโมลต่อลิตร
- อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิของคอลัมน์ 40 องศาเซลเซียส
- ตัวตรวจวัดสัญญาณ คือ ตัวตรวจวัดสัญญาณความแตกต่างของดัชนีหักเห (Refractive index, RI)

3. สร้างกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอล (ภาพที่ ก.1) จากข้อมูลความเข้มข้นและพื้นที่ที่ได้ฝึกและแทนค่าพื้นที่ลงในสมการที่ได้เพื่อหาความเข้มข้น



ภาพที่ ก.1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารละลายกลีเซอรอล

วิธีการคำนวณ

$$\text{ความเข้มข้นกลีเซอรอล (โดยมวลต่อปริมาตร)} = \frac{y}{2,019,247} \times D \times \rho_{\text{glycerol}}$$

$$\text{ความเข้มข้นกลีเซอรอล (โมลต่อลิตร)} = \frac{10 \times M}{MW}$$

$$\text{ความเข้มข้นกลีเซอรอล (โมล)} = \frac{C \times V}{1000}$$

เมื่อ y	คือ พื้นที่
D	คือ ปริมาณการเจือจาง
C	คือ ความเข้มข้นกลีเซอรอล (โมลต่อลิตร)
ρ_{glycerol}	คือ ความหนาแน่นของกลีเซอรอล (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
M	คือ ความเข้มข้นกลีเซอรอล (โดยมวลต่อปริมาตร)
V	คือ ปริมาตรสารละลายกลีเซอรอล (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
MW	คือ น้ำหนักโมเลกุลของกลีเซอรอล (กรัมต่อโมล)

สารผลิตภัณฑ์อื่นที่ใช้วิธีการคำนวณและการสร้างกราฟความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานวิธีเดียวกัน

ตัวอย่างข้อมูลการศึกษาผลการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่อัตรา 25 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 60 นาที เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ที่เวลา 10 ชั่วโมงต่อสารผลิตภัณฑ์ (1,3-โพเพนไดออล) ที่เกิดขึ้น

ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น (C_{A0})	=	0.139 โมล
ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่ 10 ชั่วโมง (C_A)	=	0.023 โมล
ความเข้มข้นของ 1,3-โพเพนไดออลที่ 10 ชั่วโมง (C_B)	=	0.018 โมล
ความเข้มข้นรวมของสารผลิตภัณฑ์ทุกชนิดที่เกิดขึ้นที่ 10 ชั่วโมง (C_{product})	=	0.100 โมล

ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} = \left[1 - \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) \times 100 \right] \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ C_A คือ ความเข้มข้นกลีเซอรอลที่เวลาใดๆ

C_{A0} คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลีเซอรอล

จากข้อมูลการศึกษาข้างต้นสามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่เวลา 10 ชั่วโมงได้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล} &= \left[1 - \left(\frac{0.023}{0.139} \right) \right] \times 100 \\ &= 83.25 \end{aligned}$$

ร้อยละผลได้ของ 1,3-โพรเพนไดออล

$$\text{ร้อยละผลได้ของ 1,3-โพรเพนไดออล} = \frac{C_B}{C_{A0}} \times 100 \quad (\text{ก.2})$$

เมื่อ C_B คือ ความเข้มข้นของ 1,3-โพรเพนไดออลที่เวลาใดๆ

C_{A0} คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลีเซอรอล

จากข้อมูลการศึกษาข้างต้นสามารถคำนวณร้อยละผลได้ของ 1,3-โพรเพนไดออลที่เวลา 10 ชั่วโมงได้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของ 1,3-โพรเพนไดออล} &= \frac{0.018}{0.139} \times 100 \\ &= 12.94 \end{aligned}$$

ก.2 การวิเคราะห์ปริมาณเต้า (สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 2523)

วิธีวิเคราะห์

- 1) ชั่งน้ำหนักเบ้ากระเบื้อง (Crucible) เปล่า
- 2) นำสารตัวอย่าง 2 กรัม ใส่ในเบ้ากระเบื้องที่ชั่งน้ำหนักไว้เรียบร้อยแล้ว
- 3) นำไปประเหยให้แห้งด้วยไฟอ่อนๆ (สังเกตว่าไม่มีควัน)
- 4) นำไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
- 5) นำออกมาใส่ในตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
- 6) เมื่อเย็นแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก

วิธีการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของเต้า} = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad (\text{ก.3})$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักของเบ้ากระเบื้องและเต้าหลังจากเผาแล้ว (กรัม)

B คือ น้ำหนักของเบ้ากระเบื้องเปล่า (กรัม)

C คือ ปริมาณสารตัวอย่างที่นำมาทดสอบ (กรัม)

ก.3 การวิเคราะห์ปริมาณสารเจือปนที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม , 2523)

ปริมาณสารเจือปนที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Matter Organic Non Glycerin: MONG) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละของปริมาณสารเจือปนที่ไม่ใช่กลีเซอรอล} = 100 - G - A - W \quad (\text{ก.4})$$

เมื่อ G คือ ร้อยละของกลีเซอรอล

A คือ ร้อยละของเถ้า

W คือ ร้อยละของน้ำ

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สีของกลีเซอรอล

การวัดสีของกลีเซอรอลวิธีการหนึ่งคือ การใช้วิธีเปรียบเทียบโดยใช้หลอดเนสเลอร์ (Nessler tube) ซึ่งตัวอย่างกลีเซอรอลที่ต้องการวัดสีจะถูกเปรียบเทียบกับสารละลายสีมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้น ในการวัดสีครั้งนี้ใช้เครื่อง Spectrophotometer ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า Absorbance กับค่าหน่วยสีของสารละลายสีมาตรฐานซึ่งจะใช้เป็นกราฟมาตรฐานในการหาหน่วยสีของน้ำเสียที่ต้องการวัด

อุปกรณ์ที่ใช้

- 1) เครื่อง UV Spectrophotometer รุ่น V - 530

สารเคมีที่ใช้

สารละลายสต็อกสีมาตรฐาน โดยละลายโพแทสเซียมคลอโรแพลททินेट (K_2PtCl_6) 0.623 กรัม และโคบอลต์คลอไรด์ ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) 0.50 กรัม ในน้ำกลั่นซึ่งเติมกรดไฮโดรคลอริก 50 มิลลิลิตร แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 500 มิลลิลิตร ซึ่งจะได้สารละลายที่มีความเข้มของสีเท่ากับ 500 หน่วย

วิธีวิเคราะห์

- 1) เตรียมอนุกรมสารละลายสีมาตรฐานที่มีสี 100 200 300 และ 400 หน่วย โดยทำการเจือจางปริมาตรสารละลายสต็อกสีมาตรฐานด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 20 มิลลิลิตร
- 2) นำอนุกรมสีทั้งหมดมาทำการวัด Absorbance ด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer โดยใช้ความยาวคลื่นในการวัดคือ 457 นาโนเมตร
- 3) นำกลีเซอรอลตัวอย่างมาวัดค่า Absorbance
- 4) แทนค่า Absorbance ลงในสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน (ภาพ ข.) เพื่อทราบค่าหน่วยสีของกลีเซอรอล

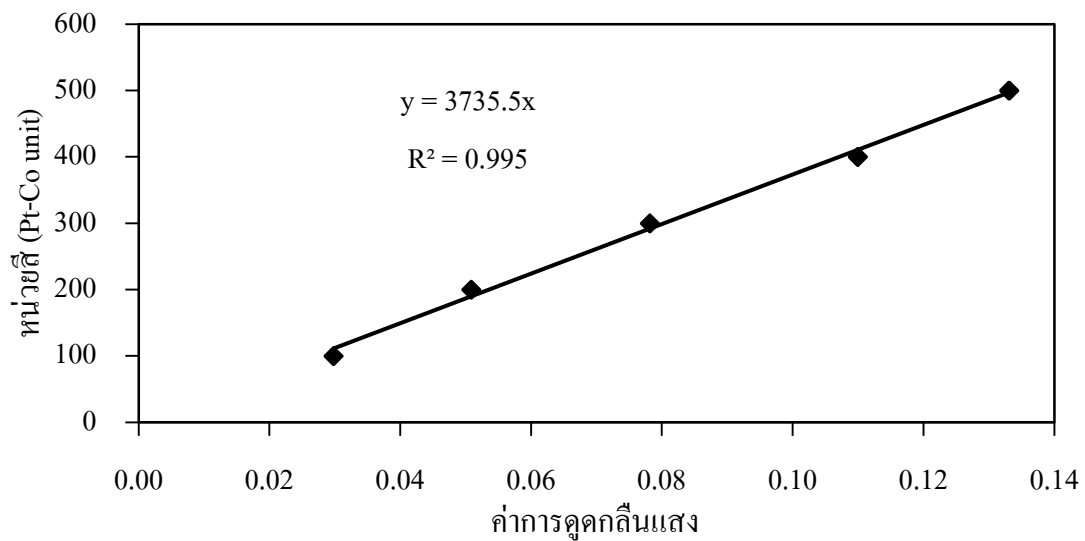
วิธีการคำนวณ

$$\text{หน่วยสี} = [3735.5X] \times \text{ปริมาณการเจือจาง}$$

เมื่อ X คือ ค่าการดูดกลืนแสง

จากข้อมูลค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยสารสกัดมีข้าวคือ โพรพานอล ที่อัตราส่วนสารสกัดต่อกลีเซอรอลดิบปรับสภาพเท่ากับ 2.0 พบว่าให้ค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 0.0418 เมื่อทำการเจือจางสารละลาย 100 เท่า

$$\begin{aligned} \text{หน่วยสี} &= [3735.5 \times 0.0418] \times 100 \\ &= 15,614.3 \end{aligned}$$



ภาพ ข. กราฟมาตรฐานของการวัดสีด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer

ภาคผนวก ค

ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า

การวัดประสิทธิภาพของกระบวนการเคมีไฟฟ้า จะพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ดังนั้นภาวะเหมาะสมที่สุดเพื่อเลือกใช้สังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์จึงควรเป็นกระบวนการที่ใช้กระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ

$$\text{ร้อยละประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า} = \frac{nFm}{It} \times 100 \quad (\text{ค.1})$$

เมื่อ	n	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (กรัมสมมูลต่อ โมล)
	F	ค่าคงตัวของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อกรัมสมมูล)
	m	จำนวน โมลของสารที่ถูกใช้ในปฏิกิริยาหรือที่เกิดจากปฏิกิริยา
	I	ความเข้มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบ (แอมแปร์)
	t	เวลาที่ใช้ (วินาที)

จากข้อมูลผลของกระแสไฟฟ้าต่อการสังเคราะห์สารเพิ่มมูลค่าจากสารละลายกลีเซอรอลดิบปรับสภาพที่ผ่านการเพิ่มความบริสุทธิ์ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.14 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้ความเข้มกระแสไฟฟ้า 4.5 แอมแปร์ สามารถคำนวณประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ในเทอมของกลีเซอรอลที่ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาที่เวลา 10 ชั่วโมง เมื่อความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.148 โมล และความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เวลา 10 ชั่วโมงเท่ากับ 0.066 โมล

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า} &= \frac{2 \times 96485 \times (0.148 - 0.066)}{4.5 \times 3600} \times 100 \\ &= 9.78 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ง

ความสามารถในการละลายของแก๊สไฮโดรเจน

$$\text{ความสามารถในการละลายของแก๊สไฮโดรเจน (มิลลิลิตรต่อกรัม)} = \frac{V_{\text{gas}} - \frac{w_1}{d_1}}{w_1} \quad (\text{ง.1})$$

เมื่อ V_{gas} ปริมาตรทั้งหมดของแก๊ส (มิลลิลิตร)
 w_1 น้ำหนักของสารละลาย (กรัม)
 d_1 ความหนาแน่นของสารละลาย (กรัมต่อมิลลิลิตร)

จากข้อมูลผลการศึกษาความสามารถในการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่อัตรา 25 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 60 นาที สามารถคำนวณความสามารถในการละลายของแก๊สไฮโดรเจนได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ความสามารถในการละลายของแก๊สไฮโดรเจน (มิลลิลิตรต่อกรัม)} &= \frac{750 - \left(\frac{500}{1}\right)}{500} \\ &= 0.50 \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวเพ็ญ สายหล้า เกิดเมื่อวันที่ 31 พฤษภาคม พ.ศ. 2531 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนชลราษฎรอำรุง 2 จังหวัดชลบุรี เมื่อ พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาเคมีอุตสาหกรรม จากคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2554 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2554