

ออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน



นายปกรณ์ สุระมณี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATION OF GLYCEROL BY NANOGOLD CATALYST



Mr.Pakorn Suramanee

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

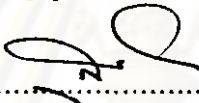
Chulalongkorn University

Academic Year 2009

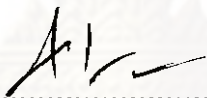
Copyright of Chulalongkorn University

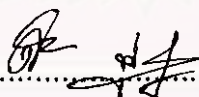
หัวข้อวิทยานิพนธ์	ออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองระดับนาโน
โดย	นายปกรณ์ สุระมณี
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัชณิดา ธรรมมงคลกิจ

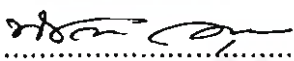
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

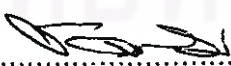

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

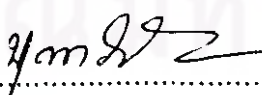
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัชณิดา ธรรมมงคลกิจ)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. บุญญาวัฒน์ อยู่สุข)

ปกรณัม สุระมณี : ออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน.
(OXIDATION OF GLYCEROL BY NANOGOLD CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
หลัก : ผศ.ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ.ดร.พัชณิดา ธรรม
ยงคกิจ, 133 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล เพื่อเปลี่ยนไปเป็นกรดกลีเซอริกด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีทองคำนาโนที่ไม่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวล้อมรอบอนุภาคทองคำต่างกัน 4 ชนิด คือ ซิเทรต พอลิไวนิลไพโรลิโดน พอลิเอทิลีนอิมิน และเจลาติน ที่ 60 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวล้อมรอบเป็นซิเทรตที่ความเข้มข้น 42.5 ส่วนในล้านส่วนและพอลิไวนิลไพโรลิโดนที่ความเข้มข้น 37.5 ส่วนในล้านส่วน เกิดผลิตภัณฑ์เป็นกรดกลีเซอริก การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกด้านอุณหภูมิและเวลาทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบจะให้ปริมาณกรดกลีเซอริกมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวล้อมรอบ ปัจจัยด้านความดันแก๊สออกซิเจน ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อเบส ศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ พบว่าภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกเป็น 39.06 และ 25.31 ตามลำดับ และร้อยละของการเลือกจำเพาะสูงสุดเป็น 73.21 คือ การทำการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.6 โมลาร์ และอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อเบสเท่ากับ 1 ที่ภาวะการทดลองเดียวกันนี้ นำไปทดสอบกับกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล และร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกลดลง เนื่องจากกลีเซอรอลที่ใช้มีความบริสุทธิ์ต่ำ อีกทั้งทำการทดลองนำร่องขนาดปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....

ปีการศึกษา.....2552.....

ลายมือชื่อนิสิต.....สุระมณี สุระอณี.....

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

4972352723 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : GLYCEROL OXIDATION / GLYCERIC ACID / GOLD NANOPARTICLES

PAKORN SURAMANEЕ : OXIDATION OF GLYCEROL BY NANOGOLD CATALYST. THESIS ADVISOR : ASST.PROF.SIRILUX POOMPRADUB Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ASST.PROF.PATCHANITA THAMYONGKIT Ph.D., 133 pp.

This research is aim to value added for the by-product of glycerol from the biodiesel production by glycerol oxidation using unsupported nanogold catalyst. The effect of four different types of gold nanoparticles stabilizer which are citrate, polyvinylpyrrolidone, polyethyleneimine and gelatin on the catalyst activity for oxidation reaction was investigated under temperature of 60°C and the product of glyceric acid was characterized by ¹³C-NMR technique. Glyceric acid was found by using citrate and PVP as catalyst stabilizer at the concentration of 42.5 and 37.5 ppm, respectively. By varying the reaction temperature and time, citrate stabilized catalyst exhibited higher glyceric acid yield than polyvinylpyrrolidone stabilized catalyst. The effects of oxygen pressure, catalyst concentration, reactant glycerol concentration and glycerol/base ratio on the glyceric acid yield were studied by using citrate stabilized catalyst. It was found that the optimum condition that gave the glycerol conversion and glyceric acid yield of 39.06% and 25.31%, respectively was the oxidation temperature of 80°C for 3 hours under 3 bars oxygen pressure using 50 ppm catalyst concentration at 0.6 molar reactant concentration and the glycerol/base ratio of 1. Under the same condition, the oxidation of glycerol from biodiesel production as a reactant was also examined. The results showed that the reduction of glycerol conversion and glyceric acid yield was obtained due to the low purity of used glycerol. Moreover, the pilot scale of 1000 mL was done.

Department : Chemical Technology Student's Signature : *Pakorn Suramaneе*
 Field of Study : Fuel Technology Advisor's Signature : *Sirilux P.*
 Academic Year : 2009 Co-Advisor's Signature : *Patchanita T.*

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัชณิตา ธรรมมงคลกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค และภาควิชาเคมีที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยเรื่อง “ออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน” ได้รับการสนับสนุนจากศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advance Materials) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทั้งนี้ผู้ทำการวิจัยขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตรานันต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และดร.บุญญาภรณ์ อยู่สุข กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ รวมทั้งอาจารย์ ดร.โรจน์ฤทธิ์ โรจนธเนศ ที่ให้คำแนะนำด้านเทคนิคและเอื้อเฟื้อสารเคมีที่จำเป็นสำหรับงานวิจัย

ขอขอบคุณคำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และกำลังใจจากพี่ เพื่อนๆ น้องๆ ทุกคน อีกทั้งเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค และหน่วยวิจัย RCBC ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการอำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

ขอขอบคุณน้ำใจอันดีของ ดร.จรัญ ใจหนักแน่น ที่ให้ความอนุเคราะห์เอื้อเฟื้อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค LC-MS ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้โครงการนี้ดำเนินไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดี ให้การสนับสนุนและผลักดันจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

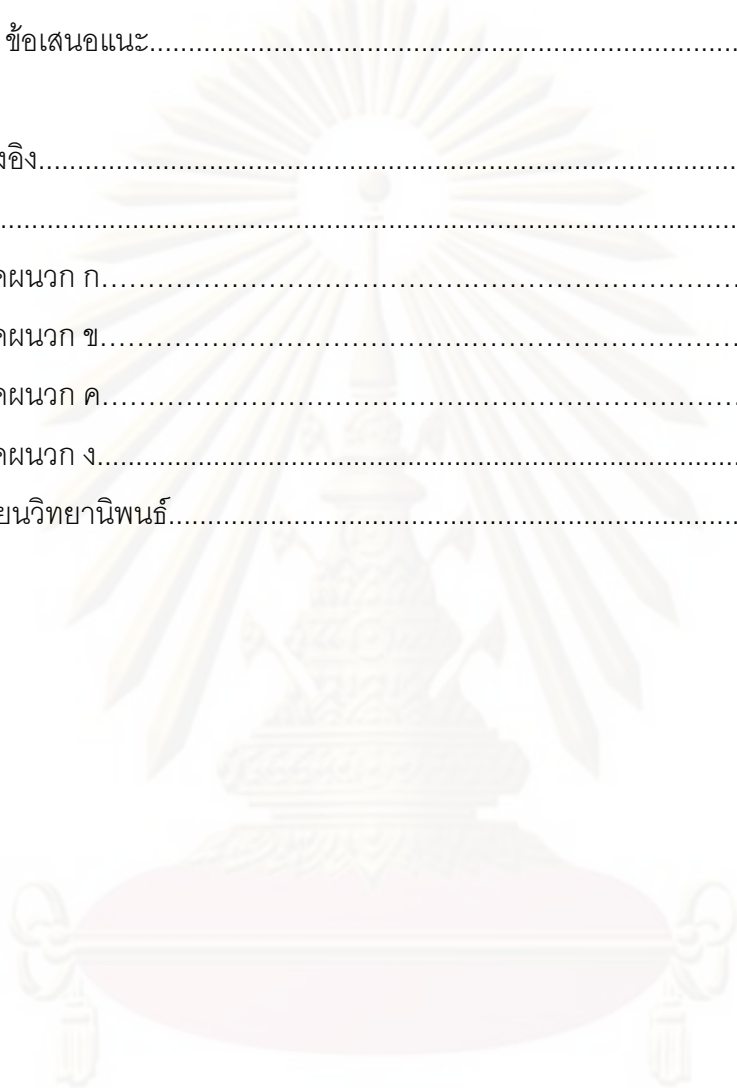
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์.....	5
2.1 ไบโอดีเซล.....	5
2.2 ก्लीเซอรอล.....	12
2.2.1 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล.....	13
2.2.2 สมบัติทางเคมี.....	13
2.2.3 การประยุกต์ใช้กลีเซอรอล.....	13
2.3 อนุภาคของระดับนาโน.....	14
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	16
2.4.1 ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส.....	16
2.4.2 หลักการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.4.3 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีวัพันธุ์.....	18
2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล.....	20
2.6 เทคนิค NMR สเปกโตรสโกปี.....	21

บทที่	หน้า
2.6.1 การวัดสัญญาณ NMR.....	22
2.6.2 ข้อมูลที่ได้จากการวัดสัญญาณ NMR.....	22
2.6.3 เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สเปกโตรสโกปี.....	23
2.6.4 เทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี.....	25
2.7 เทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง.....	25
2.8 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน.....	27
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	31
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	31
3.1.1 เครื่องมือ.....	31
3.1.2 อุปกรณ์.....	32
3.2 สารเคมีและตัวทำละลาย.....	33
3.3 การดำเนินการวิจัย.....	34
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
3.3.1.1 การสังเคราะห์ AuNPs-Ci.....	34
3.3.1.2 การสังเคราะห์ AuNPs-PVP.....	34
3.3.1.3 การสังเคราะห์ AuNPs-PEI.....	35
3.3.1.4 การสังเคราะห์ AuNPs-Ge.....	35
3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้น.....	36
3.3.2.1 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล.....	36
3.3.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณแก้ว.....	37
3.3.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ.....	37
3.3.2.4 การคำนวณสูตรที่ไม่ใช่กลีเซอรอล.....	37
3.3.3 การศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริก โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$	38
3.3.4 การศึกษาภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรด กลีเซอริกโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิคโครมาโท- กราฟีประสิทธิภาพสูง.....	41

3.3.5 การศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล	44
3.3.6 การศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในขนาดนำร่องโดยใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล.....	45
3.3.7 การคำนวณผลลัพท์จากการทดลอง.....	46
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	47
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้นกลีเซอรอล.....	47
4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน.....	48
4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	48
4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP.....	51
4.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI.....	53
4.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge.....	55
4.3 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค NMR.....	57
4.4 การศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค ¹³ C-NMR สเปกโตรสโกปี.....	59
4.4.1 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.4.2 ผลของอุณหภูมิ.....	61
4.5 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค HPLC.....	63
4.5.1 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยค่า Retention time โดยเทคนิค HPLC.....	63
4.5.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค LC-MS.....	66
4.5.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NMR สเปกโตรสโกปี.....	68
4.5.3.1 การวิเคราะห์กรดกลีเซอริก.....	68
4.5.3.2 การวิเคราะห์กรดไกลโคลิก.....	71

บทที่	ญ หน้า
4.6 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกและองค์ประกอบ ของผลิตภัณฑ์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP ด้วยเทคนิค HPLC.....	74
4.6.1 ผลของอุณหภูมิ.....	74
4.6.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	74
4.6.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP.....	77
4.6.2 ผลของความดันแก๊สออกซิเจน.....	80
4.6.3 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	84
4.6.4 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น.....	87
4.6.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้น.....	90
4.7 การศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา ออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลซึ่ง ผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น.....	93
4.7.1 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่าน การทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ตามมาตรฐาน BS และ ISO.....	93
4.7.2 ผลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลที่มีต่อ ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	95
4.7.3 ผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในขนาดนำร่อง โดยใช้ กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล.....	98
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	102
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	102
5.1.1 การหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกด้วย เทคนิค NMR สเปกโตรสโกปี.....	102
5.1.2 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วย เทคนิค HPLC.....	102
5.1.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกโดยการใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP ด้วยเทคนิค HPLC.....	103

บทที่	ม หน้า
5.1.4 การใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา ออกซิเดชันของกลีเซอรอล.....	104
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	104
รายการอ้างอิง.....	105
ภาคผนวก.....	108
ภาคผนวก ก.....	109
ภาคผนวก ข.....	112
ภาคผนวก ค.....	116
ภาคผนวก ง.....	117
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	133



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล.....	6
2.2 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาอะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	17
3.1 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณของทองคำนาโนที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	39
3.2 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	40
3.3 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	42
3.4 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของความดันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	42
3.5 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	43
3.6 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	43
3.7 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อเบสต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำระดับนาโน.....	43
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลโดยวิธีมาตรฐาน.....	47
4.2 ผลการสังเกตพิกเอกลักษณะของกรดกลีเซอริกที่ได้จากการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	60
4.3 ผลการสังเกตพิกเอกลักษณะของกรดกลีเซอริกที่ได้จากการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	62
4.4 สูตรโครงสร้าง มวลโมเลกุล และ มวลโมเลกุลแม่นยำสูงที่ย้ายโปรตอนออกแล้วของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล.....	67
4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	76
4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP.....	79

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.7 ผลของความดันแก๊สออกซิเจนที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	83
4.8 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	86
4.9 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	89
4.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นกลีเซอรอลต่อเบสที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	92
4.11 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบ และกลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีมาตรฐาน.....	94
4.12 ผลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์ ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci.....	97
4.13 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นระหว่างการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลในปริมาตรรวม 5 และ 1000 มิลลิลิตร.....	99
4.14 เปรียบเทียบร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกระหว่างการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล ในปริมาตรรวม 5 และ 1000 มิลลิลิตร.....	100
4.15 ผลของปริมาตรโดยรวมของสารละลายในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลที่ปริมาตรรวม 1000 มิลลิลิตร.....	100
ก1 จำนวนโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC.....	110
ข1 พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอลและพื้นที่ใต้กราฟของกรดแอสติกที่เวลาต่างๆ.....	115
ค1 Retention time ของสารมาตรฐานที่คาดว่าจะเกิดขึ้นโดยการออกซิเดชันของกลีเซอรอล วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ภาวะการทดลองตามหัวข้อ 3.3.4.....	116

สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	5
2.2 กลไกการเกิดปฏิกริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้เบสเป็นสารเร่งปฏิกริยา (ก) และกรดเป็นสารเร่งปฏิกริยา (ข).....	7
2.3 กลไกการเกิดปฏิกริยาเอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกริยา.....	8
2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันในแต่ละขั้นตอน.....	9
2.5 แผนผังการผลิตไบโอดีเซล.....	9
2.6 สูตรโครงสร้างของกลีเซอรอล.....	12
2.7 ปฏิกริยาที่มีกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น.....	14
2.8 แสดงการเปรียบเทียบจำนวนอะตอมผิวหน้าของวัสดุแบบก้อนใหญ่กับอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร.....	15
2.9 กลไกการเกิดปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยาวิวิทพันธุ์.....	19
2.10 ส่วนประกอบของเครื่อง HPLC.....	26
2.11 เครื่อง TEM.....	27
2.12 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM.....	28
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr ขนาด 3000 มิลลิลิตร.....	32
3.2 การจัดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล.....	38
4.1 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกริยา AuNPs-Ci ด้วยกำลังขยาย 30k (ก) และ 100k (ข).	48
4.2 โครงสร้างทางเคมีของตัวล้อมรอบตัวเร่งปฏิกริยา (ก) ซิเทรต (ข) พอลิไวนิลไพโรลิโดน (ค) พอลิเอทิลีนอิมีน (ง) เจลาติน.....	49
4.3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกริยา AuNPs-Ci วัดด้วยเครื่อง Zetasizer.....	50
4.4 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกริยา AuNPs-Ci ที่เตรียมได้.....	50
4.5 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกริยา AuNPs-PVP ด้วยกำลังขยาย 15k (ก) และ 200k (ข).....	51
4.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกริยา AuNPs-PVP วัดโดยเครื่อง Zetasizer.....	52
4.7 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกริยา AuNPs-PVP ที่เตรียมได้.....	52

สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
4.8 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ด้วยกำลังขยาย 50k (ก) และ 200k (ข)	53
4.9 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI วัดโดยเครื่อง Zetasizer.....	54
4.10 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่เตรียมได้.....	54
4.11 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ด้วยกำลังขยาย 15k (ก) และ 100k (ข)	55
4.12 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge วัดโดยเครื่อง Zetasizer.....	56
4.13 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่เตรียมได้.....	56
4.14 สเปกตรัม ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลใน D ₂ O.....	57
4.15 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของสารละลายมาตรฐานกลีเซอรอลใน D ₂ O.....	58
4.16 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของสารละลายกรดกลีเซอริกใน D ₂ O.....	59
4.17 HPLC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล.....	63
4.18 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
4.19 HPLC โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน (ก) กรดออกซาลิก (ข) กรดกลีเซอริก (ค) กลีเซอรอลดีไฮด์ (ง) กรดไกลโคลิก (จ) กรดแลคติก (ฉ) 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซิโตน (ช) กรดฟอร์มิก (ซ) กรดแอสติก.....	65
4.20 LC-MS โครมาโทแกรมในโหมดลบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลตามมวล (หน่วย : กรัมต่อโมล) (ก) 88.9869 (ข) 118.9975 (ค) 105.0182 (ง) 75.0077 (จ) 89.0233 (ฉ) สแกนมวล 49.0000-801.0000 (ช) UV detector ในส่วน LC.....	67
4.21 สเปกตรัม ¹ H-NMR ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริก.....	69
4.22 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริก.....	69
4.23 สเปกตรัม ¹ H-NMR ของกรดกลีเซอริกที่ได้จากการแยกส่วนด้วยเครื่อง HPLC.....	70
4.24 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของของกรดกลีเซอริกที่ได้จากการแยกส่วนด้วยเครื่อง HPLC....	70
4.25 สเปกตรัม ¹ H-NMR ของสารมาตรฐานกรดไกลโคลิก.....	71

สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
4.26 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของสารมาตรฐานกรดไกลโคลิก.....	72
4.27 สเปกตรัม ^1H -NMR ของสารผลิตภัณฑ์กรดไกลโคลิกที่แยกส่วนจากเครื่อง HPLC.....	72
4.28 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของสารผลิตภัณฑ์กรดไกลโคลิกที่แยกส่วนจากเครื่อง HPLC.....	73
4.29 ผลของอุณหภูมิต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.30 ผลของอุณหภูมิต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-PVP เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	78
4.31 ผลของความดันแก๊สออกซิเจนต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา...	81
4.32 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	85
4.33 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	88
4.34 ดีไฮโดรจิเนชันของกลีเซอรอลในสารละลายเบส.....	91
4.35 ผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเบสต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	90
4.36 ผลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	96
ข1 Calibration curve ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล.....	112
ข2 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริก.....	112
ข3 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดไกลโคลิก.....	113
ข4 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดออกซาลิก.....	113
ข5 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดฟอร์มิก.....	114

สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
ง28 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3.....	130
ง29 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3.....	131
ง30 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3.....	131
ง31 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3.....	132
ง32 สเปกตรัม ¹³ C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3.....	132



ศูนย์วิจัยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันน้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีความต้องการสูงสุดในเหล่าบรรดาผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ และมีอัตราการขยายตัวของการบริโภคสูงขึ้นเป็นอย่างมากในแต่ละปี ผลจากราคาน้ำมันดิบที่ปรับตัวสูงขึ้นส่งผลกระทบต่อภาคเศรษฐกิจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในภาคการขนส่ง และภาคการเกษตร ซึ่งเกี่ยวข้องกับประชาชนส่วนใหญ่ของประเทศและเป็นผู้ที่มีรายได้น้อยที่ต้องเผชิญกับค่าครองชีพ และต้นทุนด้านการเกษตรที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงมีการคิดค้นหาพลังงานทดแทนขึ้นเพื่อช่วยแบ่งเบาภาระค่าใช้จ่ายและเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการช่วยภาครัฐประหยัดพลังงาน ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่มีสมบัติการเผาไหม้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่ได้มาจากปิโตรเลียมมาก อีกทั้งยังเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพในธรรมชาติ ซึ่งในปัจจุบันมีการนำไบโอดีเซลไปผสมกับน้ำมันดีเซล ส่งผลให้ราคาขายปลีกของน้ำมันดีเซลลดลง แต่ความต้องการไบโอดีเซลยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงจำเป็นต้องเพิ่มกำลังการผลิตไบโอดีเซลให้มากขึ้น เพื่อตอบสนองความต้องการใช้เชื้อเพลิงชนิดนี้ที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ด้วยความต้องการไบโอดีเซลที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้กลีเซอรอลดิบ (Crude glycerol) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเกิดการสะสมในปริมาณสูงและกำลังเป็นปัญหาที่รอการแก้ไขสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล

ปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานผลิตไบโอดีเซลจำนวน 6 โรงงานที่ทำการผลิตไบโอดีเซลได้กว่า 400,000 ลิตรต่อวัน ปัญหาสำคัญที่ผู้ประกอบการกำลังประสบปัญหาอยู่คือ การจัดการกับกลีเซอรอลดิบที่มีประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [1] ทั้งนี้หากยังไม่มีมีการนำกลีเซอรอลไปใช้ประโยชน์หรือการจัดการที่ดีแล้ว อาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยรวมในอนาคต จากปัญหาดังกล่าวจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาวิธีแก้ไขปัญหานี้โดยเร็ว ซึ่งหนึ่งในแนวทางการแก้ปัญหานี้ คือการแปรรูปกลีเซอรอลดิบให้เป็นสารประกอบที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาและต้องการสร้างมูลค่าเพิ่มของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยหาแนวทางในการแปรรูปกลีเซอรอลดิบให้เป็นสารประกอบที่สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นกรดกลีเซอริก (Glyceric acid) ซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง

เครื่องสำอางหรือทางการแพทย์ และที่สำคัญอนุพันธ์ของกรดกลีเซอริกยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายหรือเสื่อมสภาพได้เองตามธรรมชาติ [2]

กลีเซอรอลมีคุณสมบัติทางเคมีที่หลากหลาย จึงสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีชนิดอื่นๆ ได้ โดยกระบวนการที่สำคัญที่ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารเคมีอื่นๆ คือ การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล แต่เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันอาจมีมากมายหลายชนิด [3] ข้อดีของกระบวนการเตรียมกรดกลีเซอริกจึงหนีไม่พ้นเรื่องของ การเลือกจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกต่ำ และการแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกจากผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการทำได้ยาก การเลือกชนิดของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสม สามารถที่จะทำให้การเลือกจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์กลีเซอริกสูงขึ้น เช่น การใช้แพลลาเดียม (Pd) จะให้การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกมากกว่าการใช้แพลตินัม (Pt) แต่การใช้ Pt ให้อัตราของการเปลี่ยนแปลงมากกว่าการใช้โลหะ Pd [4] โลหะอีกชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจ คือ ทองคำ (Au) ซึ่งพบว่าทองคำให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกสูง [5] และไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตกรดกลีเซอริก โดยระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์จำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกที่มากที่สุด

งานวิจัยนี้ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) และทองระดับนาโน (Nanogold) ที่ปราศจากตัวรองรับ (Support) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการที่ไม่มีตัวรองรับและการที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรนี้เอง ทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นกว่าการที่มีตัวรองรับ อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กมาก ทำให้กระจายตัวในตัวกลางของปฏิกิริยาได้ดี การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้ทั่วทั้งสารละลายและสัมผัสกับสารตั้งต้นได้อย่างทั่วถึง นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังประกอบไปด้วยการเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้กับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนบนตัวรองรับแกรไฟต์ อีกทั้งศึกษาถึงภาวะการเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการผลิตกรดกลีเซอริกโดยทำการเปลี่ยนเวลา อุณหภูมิ ความดัน ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของกลีเซอรอลตั้งต้น ปริมาณของเบสตั้งต้น และอัตราส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อเบส เป็นต้น สุดท้ายยังศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการใช้สารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล และการขยายปริมาณในการผลิต เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตกรดกลีเซอริกในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณ และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 หาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์โดยใช้ทองระดับนาโนที่ไม่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.2 เปรียบเทียบภาวะที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ โดยการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลที่เป็นผลผลิตพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งผ่านการทำให้กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์มากขึ้นแล้ว
- 1.3.3 ขยายขนาดของการทดลองนำร่อง (Pilot scale) เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตกรดกลีเซอริกในเชิงอุตสาหกรรม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ทองระดับนาโนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งทราบชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่ไม่มีตัวรองรับ ที่มีตัวล้อมรอบต่างกัน 4 ชนิด
- 1.5.3 วิเคราะห์ลักษณะและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคการวัดการกระเจิงของแสงเลเซอร์ด้วยเครื่อง Zetasizer
- 1.5.4 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ โดยตัวแปรสำคัญที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการทดลอง

- 1.5.5 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการคัดเลือก แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง (HPLC) โดยยืนยันผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดด้วยการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน โดยเทคนิค Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี ซึ่งตัวแปรสำคัญที่ศึกษา คือ อุณหภูมิ ความดัน เวลาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของกลีเซอรอลตั้งต้น ปริมาณของเบสตั้งต้น และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอล
- 1.5.6 เปรียบเทียบผลการทดลองในข้อ 1.5.5 กับการขยายขนาดของทดลองนำร่อง โดยทำการทดลองที่ภาวะที่ดีที่สุดที่ได้จากการทดลองในข้อ 1.5.5
- 1.5.7 เปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลเป็นสารตั้งต้น
- 1.5.8 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

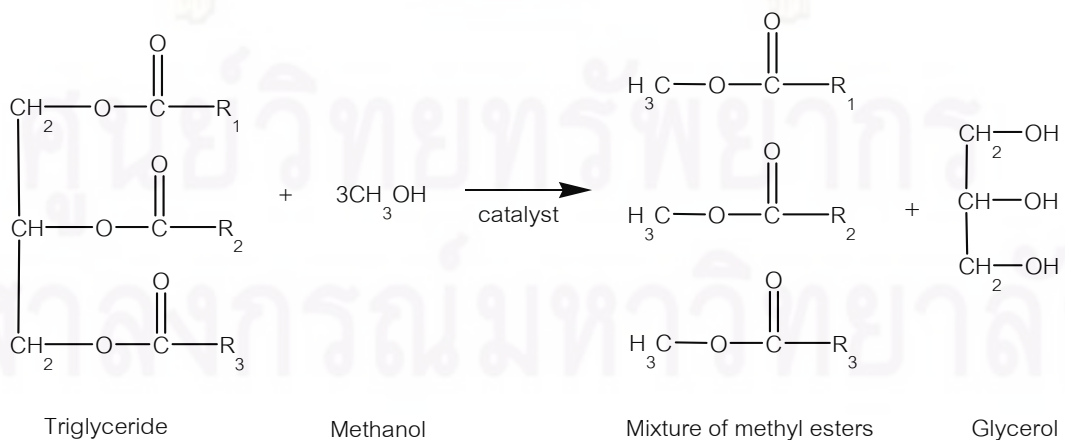
บทที่ 2

ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

2.1 ไบโอดีเซล (Biodiesel) [6]

ไบโอดีเซล เป็นชื่อเรียกที่หมายถึงเชื้อเพลิงที่ผลิตจากน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ ซึ่งเป็นพืชผลจากเกษตรกรรม โดยผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างไขมันให้เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว และสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์

ไบโอดีเซล เป็นเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี ระหว่างน้ำมันพืช หรือน้ำมัน/ไขมันสัตว์ กับแอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 การเรียกชื่อเอสเทอร์ที่ได้ จะขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมื่อใช้แอลกอฮอล์ที่ชื่อเมทานอล จะเรียกสารที่ได้ว่า เมทิลเอสเทอร์ และเมื่อใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา จะเรียกสารที่ได้ว่า เอทิลเอสเทอร์ อย่างไรก็ตาม ไบโอดีเซลเป็นคำรวมที่ใช้เรียกสารเอสเทอร์เหล่านี้ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนจากพืช ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงล้วนๆ หรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลก็ได้ โดยที่อัตราการผสมสามารถใช้ผสมได้ตั้งแต่อัตราส่วนร้อยละ 5 ขึ้นไป โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลล้วนๆ ที่ไม่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซล มีชื่อเรียกว่า B100 สำหรับไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันดีเซล จะเรียกชื่อตามอัตราส่วนโดยปริมาตรของการผสม เช่นเชื้อเพลิงที่มีไบโอดีเซลร้อยละ 20 ผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 โดยปริมาตร เรียกว่า B20 เป็นต้น ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืช/ไขมันสัตว์นี้เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่าเมื่อใช้น้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

ปัจจุบันมีการใช้น้ำมันพืช และไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์นั้น จะต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ในส่วนของลูกสูบ ระบบหัวฉีด และห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ให้เหมาะสมกับการใช้ เช่น เครื่องของ Dieselmotoren-und Greatebau GmbH (DMS) และเครื่องยนต์ ELSBETT technology เป็นต้น หากใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลธรรมดาที่ไม่มีการดัดแปลงชิ้นส่วนใด ต้องลดความหนืดของน้ำมันพืชลงให้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยผสมกับน้ำมันดีเซลหรือน้ำมันก๊าดจึงสามารถใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงได้ แต่ใช้ได้เฉพาะกับเครื่องยนต์รอบต่ำเท่านั้น

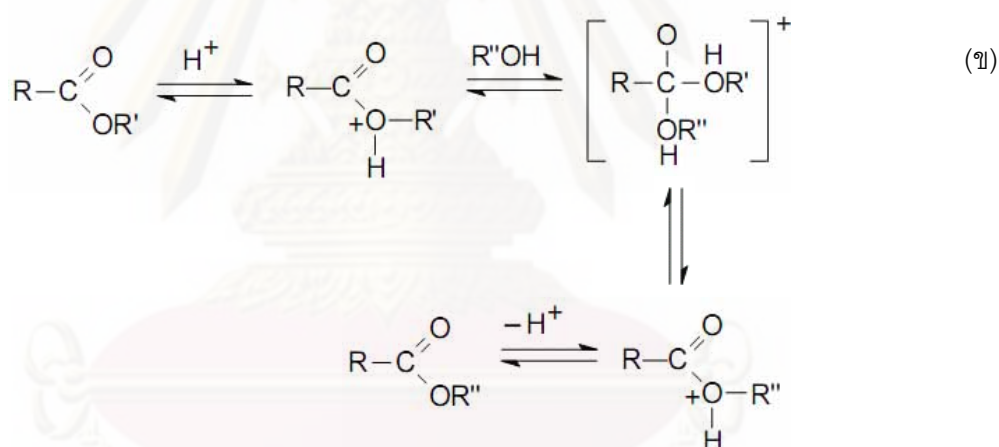
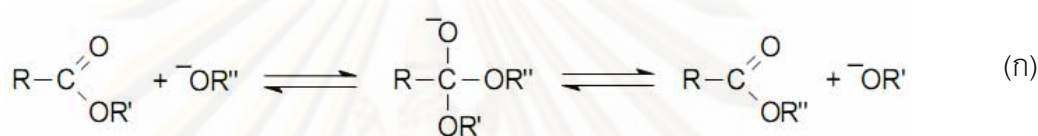
สำหรับการใช้ในเครื่องยนต์รอบสูง หรือในรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์ดีเซลที่ไม่มีการดัดแปลงเครื่องยนต์ ไม่สามารถใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง ต้องใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเท่านั้น ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันพืช ที่ผ่านกระบวนการทางเคมีแล้ว จะมีโครงสร้างโมเลกุลที่เล็กลงกว่าน้ำมันพืช มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และมีความเสถียรมากกว่าน้ำมันพืช ซึ่งทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่ก่อให้เกิดการอุดตัน และเกิดเขม่าสะสมในห้องเผาไหม้

ตารางที่ 2.1 สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

Fuel Property	Diesel	Biodiesel
Fuel Standard	ASTM D975	ASTM D6751
Lower Heating Value, BTU/gal	~129050	~118170
Kinematic Viscosity, @ 40°C	1.3-4.1	4.0-6.0
Specific Gravity, kg/l @ 60°C	0.85	0.88
Density, lb/gal @ 15°C	7.079	7.328
Water and Sediment, vol %	0.05 max	0.05 max
Carbon, wt %	87	77
Hydrogen, wt %	13	12
Oxygen, by dif. wt %	0	11
Sulfur, wt %	0.05 max	0.0 to 0.0024
Boiling Point, °C	180 to 340	315 to 350
Flash Point, °C	60 to 80	100 to 170
Cloud Point, °C	-15 to 5	-3 to 12
Pour Point, °C	-35 to -15	-15 to 10
Cetane Number	40-55	48-65
Lubricity SLBOCLE, grams	2000-5000	>7000
Lubricity HFRR, microns	300-600	<300

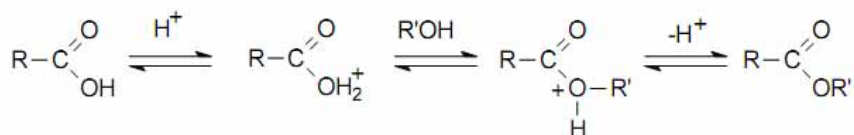
ตามทฤษฎี กระบวนการผลิตไบโอดีเซล หรือการสังเคราะห์สารเอสเทอร์จากน้ำมันพืชหรือไฮส്ടร์ ทำได้ 3 วิธีด้วยกัน คือ

1. การทำปฏิกิริยาของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ โดยใช้เบส หรือกรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) สารเร่งปฏิกิริยาจะทำงานในตำแหน่งที่แตกต่างกัน โดยที่เมื่อใช้เบสเป็นสารเร่งปฏิกิริยา เบสจะเร่งปฏิกิริยาในตำแหน่งของแอลกอฮอล์ โดยการนำโปรตอนออกจากแอลกอฮอล์ และเมื่อใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา กรดจะเร่งปฏิกิริยาในตำแหน่งที่เป็นหมู่คาร์บอนิล โดยให้โปรตอนในตำแหน่งที่เป็นคาร์บอนิล หรือ $-C=O$ ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาร่วงไควขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้เบสเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (ก) และกรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (ข) [7]

2. การทำปฏิกิริยาของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา เช่น เทคโนโลยีของบริษัท Henkel
3. ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำมันพืช/ไฮส്ടร์ให้เป็นกรดไขมัน และให้กรดไขมันทำปฏิกิริยาต่อกับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นเอสเทอร์ แสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา [7]

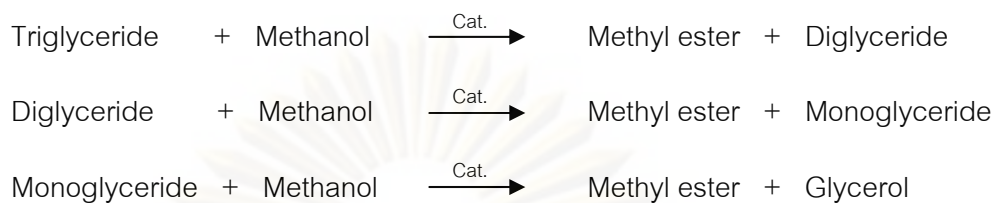
โดยทั่วไปแล้ว น้ำมันพืชในปริมาณ 100 ส่วน ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 10 ส่วน โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย จะได้ไบโอดีเซลในปริมาณ 100 ส่วน และกลีเซอรอล 10 ส่วน ในกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นไตรกลีเซอไรด์หรือสารประกอบเอสเทอร์ นิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ส่วนกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น มักใช้กรดซัลฟูริก หรือกรดฟอสฟอริก เป็นสารเร่งปฏิกิริยา โดยผสมสารเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ก่อนส่งเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืช

การผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม อาจเป็นกระบวนการแบบต่อเนื่อง หรือไม่ต่อเนื่องก็ได้ ขึ้นกับการออกแบบกระบวนการผลิต แต่มักเป็นปฏิกิริยาที่ใช้เบสเป็นสารเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีที่มีความคุ้มทางเศรษฐศาสตร์สูงสุด ด้วยเหตุผลที่ว่า เป็นกระบวนการทางเคมีที่ใช้ภาวะในการผลิตที่อุณหภูมิและความดันต่ำ และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้นกว่าการใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา เป็นกระบวนการที่ให้ผลได้ หรือ Yield สูง และควบคุมการผลิตได้ง่าย และไม่ต้องใช้วัสดุที่ต้องทนต่อความดันสูง ในการสร้างอุปกรณ์การผลิต ทำให้ค่าใช้จ่ายในการสร้างอุปกรณ์การผลิตต่ำลง

อย่างไรก็ตามในการผลิตต้องคำนึงถึงการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ เพื่อให้ได้ผลได้สูงสุด และเกิดการสูญเสียน้อยที่สุด นอกจากนั้นแล้วยังต้องให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐานที่กำหนดด้วย เพื่อให้ต้นทุนในการผลิตต่ำสุด มีราคาที่สามารถแข่งขันได้ และมีผลิตภัณฑ์ที่สามารถจำหน่ายได้ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลได้ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ ชนิดและความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา การผสมสารตั้งต้น และความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

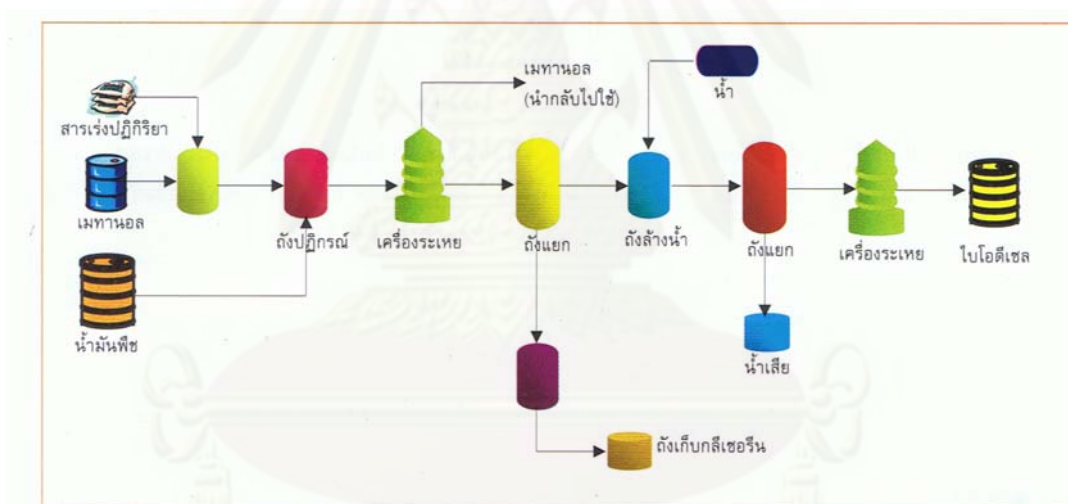
ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนั้น ดังรูปที่ 2.4 ประกอบด้วย ปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก น้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอล เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลกับไดกลีเซอไรด์ จากนั้นไดกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับโมโนกลีเซอไรด์ ในขั้นตอนสุดท้าย โมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ฉะนั้นในการผลิตไบโอดีเซล เมื่อทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้อย่างสมบูรณ์ จะ

สามารถควบคุมปริมาณไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ไม่ให้หลงเหลือในไบโอดีเซลเกินที่มาตรฐานกำหนดได้



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันในแต่ละขั้นตอน

โดยทั่วไป กระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ประกอบด้วยขั้นตอนต่างๆ ดังแผนผังการผลิตไบโอดีเซลในรูปที่ 2.5 ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.5 แผนผังการผลิตไบโอดีเซล

- **ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมวัตถุดิบน้ำมันพืช**

ก่อนทำการป้อนน้ำมันพืชเข้าสู่ระบบการผลิต ต้องทำการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันพืช เพื่อให้ทราบถึงปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซล น้ำมันพืชทั้งน้ำมันใหม่ หรือน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว จะมีค่าความเป็นกรดในปริมาณที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดก่อนทำปฏิกิริยา จะทำให้การผลิตไบโอดีเซล ได้ผลผลิตสูง เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ และลดสูญเสียน้ำมัน

จากนั้นจึงป้อนน้ำมันเข้าถังเตรียมวัตถุดิบ และควบคุมอุณหภูมิไว้ตามที่กำหนดไว้ โดยทั่วไป จะใช้อุณหภูมิการผลิตที่ 60-70 องศาเซลเซียส

- **ขั้นตอนที่ 2 การเตรียมสารเร่งปฏิกิริยา**

คำนวณปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยา จากนั้นจึงทำการผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยากับเมทานอลให้เข้ากันดี ของผสมที่ได้เรียกว่า โซเดียมเมทอกไซด์ ในการผสมต้องระมัดระวังไม่ให้มีน้ำปะปนลงไป ทำการผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ เมทานอลในสัดส่วนที่กำหนดและเหมาะสมกับน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบ จากนั้นจึงป้อนโซเดียมเมทอกไซด์ เข้าถังพัก เตรียมพร้อมในการป้อนเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันต่อไป

- **ขั้นตอนที่ 3 การทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซล**

ทุกครั้งที่ทำการผลิต จะต้องให้สารตั้งต้นมีเวลาเพียงพอที่ผสมกัน และทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ โดยการชັกดวอย่างจากถังปฏิกรณ์ และตรวจเช็คการเกิดปฏิกิริยาเป็นระยะๆ เพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ และได้มาตรฐาน

- **ขั้นตอนที่ 4 การนำเมทานอลกลับคืน**

โดยทั่วไปปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล มักใช้เมทานอลในปริมาณมากเกินไป มากกว่าความต้องการทำปฏิกิริยาตามทฤษฎี เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้อย่างรวดเร็วและเกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้น หลังการทำปฏิกิริยาแล้ว จะมีเมทานอลเหลืออยู่ ซึ่งควรนำหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ ในการหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่นั้น อาจทำการกลั่นเมทานอลกลับคืนจากส่วนก่อนการแยกส่วนผลิตภัณฑ์ หรือหลังการแยกส่วนเป็นไบโอดีเซล และกลีเซอรอลแล้วก็ได้ แต่ไม่ว่าจะกลั่นแยกจากส่วนใดก็ตาม ต้องระวังไม่ให้มีน้ำปะปนในส่วนของเมทานอลที่กลั่นได้ เพื่อให้การหมุนเวียนกลับไปใช้ใหม่เกิดประสิทธิภาพได้อย่างสูงสุด

- **ขั้นตอนที่ 5 การแยกส่วนผลิตภัณฑ์**

หลังจากการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว จะเกิดผลผลิต 2 ชนิด คือ สารเอสเทอร์ และกลีเซอรอล โดยที่สาร 2 ชนิดนี้มีความหนาแน่นที่แตกต่างกัน กล่าวคือสารเอสเทอร์ และกลีเซอรอล มีความหนาแน่นประมาณ 880 และ 1,200 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ ทำให้ผลผลิตทั้ง 2 ชนิดนี้สามารถแยกชั้นได้ดี โดยมีสารเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลอยู่ชั้นบน และกลีเซอรอลอยู่ชั้นล่าง ในการผลิตไบโอดีเซลทำการแยกส่วนผลิตภัณฑ์ได้ โดย

ปล่อยกลีเซอรอล ให้แยกออกจากส่วนล่างของถังไปยังถังเก็บกลีเซอริน ในการแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลอาจเลือกใช้เครื่องเหียงแยก แทนการปล่อยให้แยกชั้นก็ได้ ไบโอดีเซลจากชั้นบนจะไหลออกไป และถูกส่งยังถังล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำต่อไป

- **ขั้นตอนที่ 6 การล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ**

เมื่อไบโอดีเซลถูกส่งมายังถังล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ ทำการล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำอุ่นเพื่อล้างสารเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากปฏิกิริยา และล้างสบู่ที่ออกด้วย เพื่อให้ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีสารปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ หลังจากล้างน้ำแล้ว ไบโอดีเซลยังคงมีน้ำเหลืออยู่เล็กน้อย ซึ่งสามารถกำจัดน้ำออกได้โดยผ่านเครื่องระเหยน้ำ และผ่านการกรองอีกครั้ง จึงส่งไบโอดีเซลเข้าถังเก็บไบโอดีเซล เพื่อรอการจำหน่ายต่อไป

- **ขั้นตอนที่ 7 การนำกลีเซอรินกลับคืน**

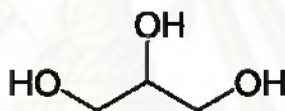
กลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลนั้น จะมีน้ำผสมอยู่ด้วย ดังนั้นจากชั้นของกลีเซอรอลที่แยกออกมาจึงเรียกว่ากลีเซอริน ซึ่งหมายถึงกลีเซอรอลผสมอยู่กับน้ำอย่างไรก็ตาม กลีเซอรินดิบที่เป็นผลพลอยได้จากระบวนการผลิตไบโอดีเซล มักมีความบริสุทธิ์ต่ำประมาณร้อยละ 60 นอกจากนี้มีน้ำปะปนอยู่จำนวนมากแล้ว ยังมีสารเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการใช้ในปฏิกิริยา และมีสบู่ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันปะปนอยู่ด้วย จึงต้องทำการแยกออกเพื่อเพิ่มค่าบริสุทธิ์ให้กับกลีเซอรินดิบ โดยทั่วไป มักใช้วิธีแยกออกด้วยการทำปฏิกิริยาด้วยกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดฟอสฟอริก ในปฏิกิริยานั้น สบู่จะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันและเกลือ เมื่อตั้งทิ้งไว้กรดไขมันจะแยกชั้นออกจากกลีเซอริน ทำให้ได้กลีเซอรินที่มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปแล้วกลีเซอรินที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 80-88 ส่งออกเข้าสู่ถังเก็บกลีเซอรินต่อไป

การบำบัดเบื้องต้นและการเพิ่มความเข้มข้นให้กับกลีเซอรอลดิบเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับกระบวนการผลิต และมีผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เนื่องจากกลีเซอรอลจะเป็นกรดอ่อนๆ โดยไขมันและกรดไขมันที่กระจายตัวอยู่สามารถถูกกำจัดได้โดยการตกตะกอน (Setting) หรือการเหียงหนีศูนย์กลาง (Centrifugation) ซึ่งจะเพิ่มความเข้มข้นของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 70-90 และช่วยให้มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์มากขึ้น ซึ่งเป็นส่วนหลักในการบำบัดเบื้องต้นก่อนจะผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ขั้นต่อไป

โดยทั่วไปขั้นตอนที่ใช้ในการกำจัดสิ่งปนเปื้อน คือ การใช้คาร์บอนกัมมันต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการฟอกและดูดซับสิ่งปนเปื้อน คือ การใช้คาร์บอนกัมมันต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการฟอกและดูดซับสิ่งปนเปื้อน หลังจากนั้นจึงทำการแยกสบู่และไขมันที่เหลืออยู่ด้วยการกรอง ซึ่งมีประโยชน์ต่อการบำบัดกลีเซอรอลดิบที่มีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์ปริมาณมาก สำหรับการทำกลีเซอรอลให้มีความเข้มข้นมากขึ้น สามารถทำได้โดยการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศ 10-15 กิโลปาสคัล ตามด้วยการกำจัดเกลือส่วนเกินออกไป

2.2 กลีเซอรอล [8]

กลีเซอรอล(Glycerol) หรือที่เรียกว่า กลีเซอริน (Glycerine หรือ Glycerin) หมายถึง สารจำพวกพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) ที่มีหมู่ไฮดรอกซี 3 หมู่ มีสูตรเคมี $C_3H_8O_3$ มีชื่อเคมีว่า 1,2,3- โพรเพนไตรออล (1,2,3-Propantrio) และมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของกลีเซอรอล

กลีเซอรอลถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1779 โดย Scheele ซึ่งเป็นผลผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้จากปฏิกิริยาการผลิตสบู่ (Saponification) ระหว่างน้ำมันมะกอกกับ Lead oxide ต่อมาในปี ค.ศ. 1813 Chevreul ได้พบว่ากลีเซอรอลเป็นส่วนประกอบของไขมัน โดยอยู่ในรูปของกลีเซอรอลเอสเทอร์ (Glycerol ester) ของกรดไขมัน (Fatty acid) และได้ตั้งชื่อว่า “กลีเซอรอล” ซึ่งมาจากภาษากรีก ที่มีความหมาย “มีรสหวาน” กลีเซอรอลถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมครั้งแรกในปี ค.ศ. 1866 เมื่อ Nobel ได้ทำการผลิตระเบิดไดนาไมต์ในรูปไตรไนเตรทของกลีเซอรอล หรือ ไนโตรกลีเซอริน (Nitroglycerin) และในปี ค.ศ. 1949 สามารถสังเคราะห์กลีเซอรอลโดยใช้โพรพินเป็นสารตั้งต้น ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมการสังเคราะห์กลีเซอรอลที่มีความสำคัญมาก

ในปัจจุบันกลีเซอรอลถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่ไม่เป็นอันตราย โดยในปี ค.ศ. 1986 มีปริมาณการผลิตโดยรวมประมาณ 550,000 ตันต่อปี โดยเป็นการผลิตจากการแตกตัว (Splitting) น้ำมันที่ได้จากธรรมชาติร้อยละ 75 และการสังเคราะห์จากโพรพินร้อยละ 25

2.2.1 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล

กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นของเหลวไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ และมีโครงสร้างที่คล้ายน้ำตาล จึงทำให้กลีเซอรอลมีรสหวาน และเนื่องจากในโมเลกุลมีพันธะไฮโดรเจนจึงทำให้กลีเซอรอลเป็นของเหลวหนืด กลีเซอรอลมีจุดเดือด 290 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ และจุดเดือดจะลดลงตามความดันที่ลดลง

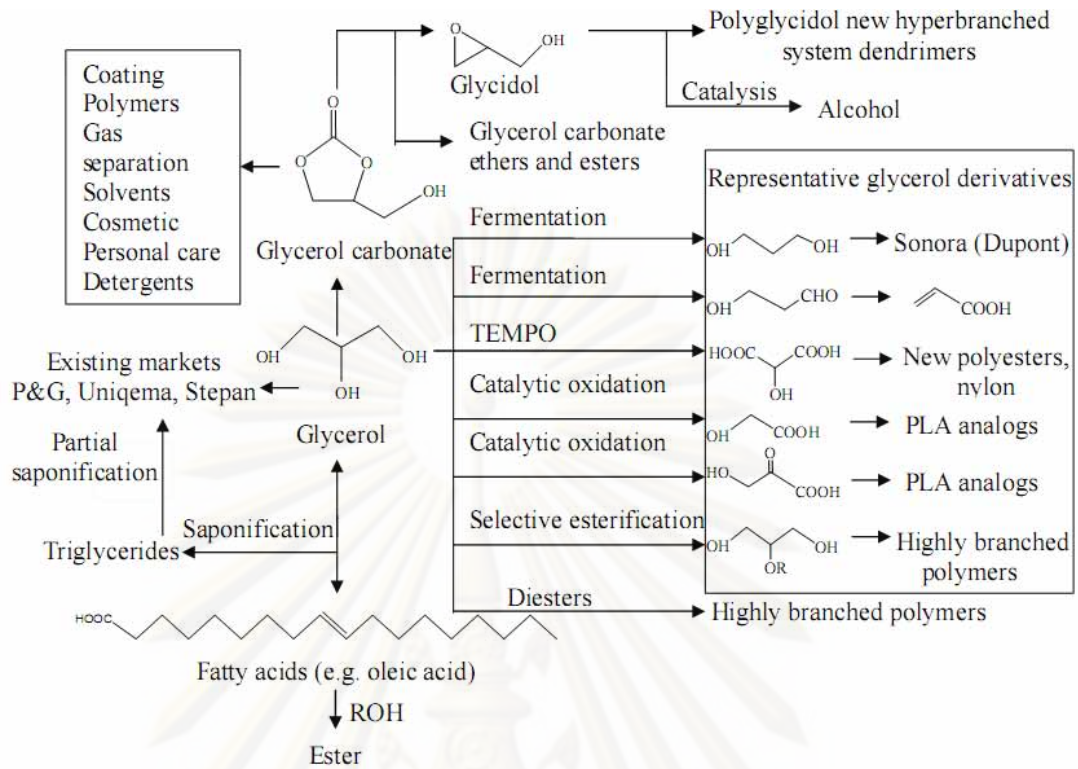
กลีเซอรอลสามารถละลายได้ดีกับน้ำ เมทานอล เอทานอล และไอโซเมอร์ของโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล รวมทั้ง ฟีนอล ไกลคอล โพรเพนไดออล เอมีน และสารประกอบที่เป็นเฮทเทอโรไซคลิกที่ประกอบด้วยอะตอมของไนโตรเจนวงแหวน เช่น ไพริดีน ควิโนลีน กลีเซอรอล ไม่สามารถละลายได้ในไฮโดรคาร์บอนเกือบทั้งหมด แอลกอฮอล์ที่มีโซ่ยาว น้ำมันพืชและสัตว์ และตัวทำละลายจำพวกเฮโลเจน เช่น คลอโรฟอร์ม ดังนั้นกลีเซอรอลจึงเป็นตัวทำละลายที่มีประโยชน์ต่อสารหลายชนิด ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมอาหาร เป็นต้น

2.2.2 สมบัติทางเคมี

กลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เหมือนกับแอลกอฮอล์ทั่วไป โดยที่หมู่ไฮดรอกซีด้านนอกจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าหมู่ไฮดรอกซีตรงกลาง ภายใต้ภาวะที่เป็นกลางหรือต่างกลีเซอรอลสามารถทนความร้อนได้ถึง 275 องศาเซลเซียสโดยไม่เกิดอะโครลีนในทางตรงข้ามในสภาวะกรดเล็กน้อยพบว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จะมีกลิ่นของอะโครลีน โดยที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสอะโครลีนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นปฏิกิริยาของกลีเซอรอลจึงควรทำในภาวะที่เป็นกลางหรือเป็นต่าง และที่อุณหภูมิห้องกลีเซอรอลจะดูดความชื้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้กลีเซอรอลยังถูกออกซิไดส์ได้ง่าย โดยที่อะตอมคาร์บอนด้านนอกและถูกออกซิไดส์เป็นหมู่คาร์บอกซิล และอะตอมคาร์บอนตรงกลางจะเกิดเป็นหมู่คาร์บอนิล

2.2.3 การประยุกต์ใช้กลีเซอรอล

กลีเซอรอลเป็นสารที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายประเภท กลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้ว โดยการกำจัดสารอื่นที่ไม่เกี่ยวข้อง น้ำ เกลือ และกลิ่น จะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร เครื่องสำอาง และยา ซึ่งกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ออนุพันธ์ที่เป็นประโยชน์หลายชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาที่มีกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น [9]

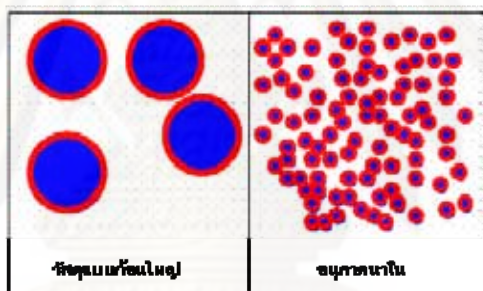
2.3 อนุภาคทองคำระดับนาโน (Gold nanoparticle) [10,11]

ทองคำ (Gold) คือ ธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม 79 และสัญลักษณ์ของธาตุ คือ Au (มาจากภาษาละตินว่า Aurum) ทองคำเป็นธาตุโลหะทรานซิชันที่มีสีเหลืองทอง เนื้ออ่อนนุ่ม มีความแวววาวอยู่เสมอ ทองคำไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ดังนั้นเมื่อสัมผัสกับอากาศสีของทองจะไม่หมองคล้ำและไม่เกิดสนิม มีความอ่อนตัว ทองคำเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี มีจุดหลอมเหลว 1,064 องศาเซลเซียส และจุดเดือด 2,970 องศาเซลเซียส และมีความสามารถในการขึ้นรูป (Malleability) คือ จะยืดขยาย เมื่อถูกตีหรือรีดในทุกทิศทาง โดยไม่เกิดการปริแตกได้สูงสุด ทองคำบริสุทธิ์จะไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมีได้ง่าย จึงทนต่อการผุกร่อนและไม่เกิดสนิมกับอากาศ แต่มีปฏิกิริยากับคลอรีน ฟลูออรีน และน้ำประสานทอง

ทองคำแบบก้อนใหญ่มีสีเหลือง เนื่องจากทองคำดูดกลืนแสงสีน้ำเงินที่อยู่ในช่วงปลายของสเปกตรัมคลื่นแสงที่มองเห็นได้ แต่ถ้าย่อขนาดทองคำให้เล็กลงไปเรื่อยๆ จนมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มากกระทบมากๆ จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance, SPR)” ซึ่งจะทำให้อนุภาคทองคำเปลี่ยนไปดูดกลืนแสงสีเขียว (ความยาวคลื่นประมาณ 520 นาโนเมตร) แทน ส่งผลให้อนุภาคนาโนของทองคำมีสีแดงทับทิม (Ruby red) แต่ถ้าควบคุมให้อนุภาคทองคำนาโนกลับมารวมตัวกันเป็นกลุ่ม

ก้อนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ก็จะทำให้ทองคำเปลี่ยนไปเป็นสีอื่นได้ตั้งแต่สีชมพูจนถึงสีม่วง ซึ่งปรากฏการณ์นี้เอง สามารถนำทองคำนาโนไปประยุกต์ใช้ในการเป็นไบโอเซ็นเซอร์ ตรวจจับสารชีวภาพชนิดต่างๆ หรือนำไปใช้ทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์

วัสดุที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า เช่น อนุภาคทองคำที่มีขนาด 2 นาโนเมตรจะมีพื้นที่ผิวสูงถึง 150 ตารางเมตรต่อกรัม ดังรูปที่ 2.8 และจะมีสัดส่วนของอะตอมผิวหน้าเพิ่มมากขึ้น เช่น อนุภาคนาโนที่มีขนาด 3 นาโนเมตร จะมีจำนวนอะตอมอยู่บริเวณผิวหน้าประมาณร้อยละ 45 แต่เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงเหลือ 1 นาโนเมตร จะมีจำนวนอะตอมผิวหน้าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 76 ซึ่งจากการที่วัสดุนาโนมีอะตอมจำนวนมากอยู่ที่บริเวณผิวหน้า ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวหน้าวัสดุได้ง่าย และยังเป็นการส่งเสริมให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ อันเนื่องมาจากอิทธิพลของเคมีผิวหน้า ประโยชน์ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโนที่เห็นได้อย่างชัดเจนคือ การนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเคมี และการใช้เป็นตัวกรองแบบพิเศษ



รูปที่ 2.8 แสดงการเปรียบเทียบจำนวนอะตอมผิวหน้าของวัสดุแบบก้อนใหญ่กับอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร

นอกจากนี้โครงสร้างในระดับนาโนเมตร (Nanostructure) จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมีต่างๆ มาก โดยเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของสารโลหะบางชนิด ซึ่งปกติแล้วมักจะมีชั้นผิวนอกสุดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีความหนาอย่างน้อยหลายไมโครเมตร ถ้านำสารโลหะชนิดเดียวกันนี้มาสังเคราะห์เป็นโครงสร้างในระดับนาโนเมตรก็จะทำให้โครงสร้างนาโนของโลหะชนิดนี้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งโครงสร้าง ดังนั้นจึงไม่มีปัญหาในการนำอนุภาคนาโน หรือฟิล์มบางนาโนที่เป็นสารประกอบออกไซด์หรือซิลิเกตไปใช้ประโยชน์ เพราะว่าทุกส่วนของโครงสร้างนาโนเหล่านี้ล้วนแล้วแต่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศไปเรียบร้อยแล้วทั้งสิ้น

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี [12]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สาร (Substance) ที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น แล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) เร็วขึ้นโดยสารนั้นจะไม่ถูกใช้ไปเลย โดยสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องไม่ไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา และต้องเป็นสสารเสมอ การที่บอกว่าเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมาในปริมาณที่เท่าเดิมโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจริงๆ แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีการเปลี่ยนแปลงไปในโครงสร้างและองค์ประกอบเนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเกี่ยวข้อง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ ปกติจะมีการเปลี่ยนแปลงของความหยาบของผิวหน้าหรือโครงสร้างของผลึก อัตราส่วนของออกซิเจนต่อโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นโลหะออกไซด์ปกติจะเปลี่ยนไป เนื่องจากคุณสมบัติและองค์ประกอบของสารที่มาสัมผัส โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า ปฏิกิริยาคะตะไลซิส

2.4.1 ปฏิกิริยาคะตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis)

คือ ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่

- **ปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalytic Reaction)**
เป็นปฏิกิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ
 - ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์
 - ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ การใช้กรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างของสารละลายน้ำตาลกลูโคส
- **ปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogenous Catalytic reaction)**
เป็นปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ต่างสถานะ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันโดยส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว หรือแก๊สรวมอยู่กับของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีคุณสมบัติทางเคมีของผิวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาคะตะไลซิส โดยการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเฉพาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมักจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ และไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปถึงเนื้อในของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปร

ผันตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาอะตอมลิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาอะตอมลิสแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์

อะตอมลิสแบบเอกพันธ์	อะตอมลิสแบบวิวิธพันธ์
1) ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะเดียวกัน	1) ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะที่ต่างกัน
2) ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบและการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกับสารประกอบอื่นๆ	2) ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน ระบบการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างไปจากสารประกอบตัวอื่นๆ
3) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งโมเลกุลและอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3) การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอาศัยพื้นที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

- **ปฏิกิริยาอะตอมลิสแบบเอนไซม์**

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโมเลกุลใหญ่ โดยมีความเกี่ยวข้องกับวิถีของการดำเนินปฏิกิริยาชีวเคมี และอยู่ก้ำกึ่งระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

2.4.2 หลักการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัวและสามารถไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนสำคัญในการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสัมพันธ์เช่นเดียวกัน คือ

1. พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมากดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10ตารางเมตรต่อกรัม ถึง 1000 ตารางเมตรต่อกรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายขนาดของรูพรุน อาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่กระจายซึ่งมีผลกระทบต่อความง่ายของสารตั้งต้นที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่ออัตราการเร่งและการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ความคงทน (Stability) มีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ และภาวะที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้ใหม่

3. สมบัติเชิงกล (Mechanical property) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อแรงกระแทกและแรงดัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ คือ

- *ตัวรองรับ (Support)* เป็นส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยามาเกาะอยู่ เช่น ซิลิกา อะลูมินา และถ่านกัมมันต์ เป็นพวกที่มีรูพรุนเป็นจำนวนมาก และพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน พื้นที่ผิวข้างนอกของตัวรองรับมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ตัวรองรับสามารถมีพื้นที่ผิวในรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1000 ตารางเมตรต่อกรัม

- *ตัวเร่งปฏิกิริยา* เป็นส่วนที่มีหน้าที่เร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้รวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น

2.4.3 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพพันธุ์

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอน ดังนี้

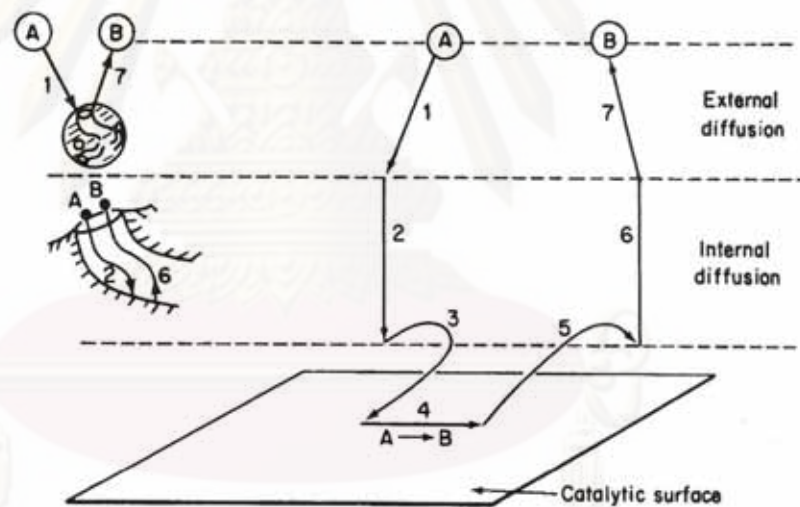
1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active site)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การหลุดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังของไหลที่ไหลผ่าน

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแค่ขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการที่แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการ [29]

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ถ้าหากของไหลไหลผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าของไหลไหลช้า ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะมีความหนามาก ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบาก ปฏิกิริยาจะเกิดน้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มประสิทธิภาพ แต่ถ้าใช้ความเร็ว

ที่สูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลง ปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลงด้วย

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไว (Active sites) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไว เหล่านี้เป็นโลหะมีค่า เช่น Pt Au และ Ag เป็นต้น ก็จะทำให้สิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไว จะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก

ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิหพันธ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์นั้นจำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อย จะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล [13]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ ทำให้เกิดเป็นสารประกอบอื่นได้ ยกตัวอย่างเช่น กลีเซอรอลซึ่งเป็นสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่ เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากมาย จึงต้องมีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ซึ่งพบว่าการใช้โลหะแพลลาเดียม (Pd) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเลือกจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้แพลทินัม (Pt) แต่จากการศึกษาที่ผ่านมาถึงแม้ว่าจะใช้แพลลาเดียมหรือแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังไม่มีทางเลือกจำเพาะที่จะเกิดผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว แต่จะมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้นด้วยเสมอ เช่น กรดฟอร์มิก และคาร์บอนไดออกไซด์

ต่อมาได้มีศึกษาเกี่ยวกับการใช้ของอนุภาคนาโนบนตัวรองรับซึ่งพบว่าของอนุภาคนาโนมีประสิทธิภาพเป็นอย่างมากสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลกอฮอล์ โดยในปัจจุบันได้มีการใช้ของอนุภาคนาโนบนตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากมาย เช่น ของอนุภาคนาโนบนตัวรองรับแกรไฟต์ สามารถเลือกจำเพาะต่อออกซิเดชันกลีเซอรอลไปเป็นกรดกลีเซอริกได้ร้อยละ 100 โดยใช้แก๊สออกซิเจนเป็นออกซิแดนซ์ ในภาวะที่ใช้กลีเซอรอล 12 มิลลิโมล ความดันของแก๊สออกซิเจน 3 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อโลหะเท่ากับ 538 และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 มิลลิโมล

การเลือกจำเพาะในการเกิดกรดกลีเซอริกและการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกลีเซอรอลต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นอย่างมาก ถ้าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นมากก็จะทำให้มีความเลือกจำเพาะที่จะเกิดกรดกลีเซอริกมาก อย่างไรก็ตาม ถ้าลดความเข้มข้นของกลีเซอรอลลง, เพิ่มมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน จะทำให้เกิดกรดทาร์โทรนิกโดยผ่านทางปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดกลีเซอริก ถ้าความเข้มข้นของทองที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลน้อยลง และความเลือกจำเพาะในการเกิดกรดกลีเซอริกน้อยลงด้วย เช่น การใช้ร้อยละ 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนักของทองบนตัวรองรับแกรไฟต์ จะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเพียงร้อยละ 18 และ 26 ตามลำดับ แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของทองบนตัวรองรับแกรไฟต์ ภายใต้ภาวะการทดลองเดียวกันจะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลร้อยละ 54 และการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลยังขึ้นอยู่กับขนาดของของอนุภาคนาโนบนตัวรองรับอีกด้วย เช่น ของอนุภาคนาโนที่เหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีขนาด 2-4 นาโนเมตร แต่ทองที่เหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลจะมีขนาด 5-50 นาโนเมตร

2.6 เทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR) สเปกโตรสโกปี [14, 15]

ในการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ ถ้าใช้ข้อมูลจาก Ultraviolet (UV) และ Infrared (IR) สเปกโตรสโกปีเท่านั้น จะไม่สามารถบอกตำแหน่งของโปรตอน และสูตรโครงสร้างโดยละเอียดของสารได้ เพราะ UV สเปกตรัม ใช้บอกชนิดของหมู่โครโมฟอร์และพันธะคู่ที่เกิดจากคอนจูเกต ส่วน IR สเปกตรัมให้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของหมู่ฟังก์ชัน และลักษณะโครงสร้างบางส่วนเท่านั้น จึงจำเป็นต้องใช้ข้อมูลจาก NMR สเปกตรัม ที่ทำให้ทราบตำแหน่งของโปรตอน และคาร์บอนที่แน่นอนมากขึ้น

NMR สเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ ซึ่งมีพลังงานอยู่ในช่วงที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง "สปิน" ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะ

ของนิวเคลียสแต่ละชนิดเมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก ไม่ใช่ นิวเคลียสทุกชนิดที่จะสามารถเกิดการดูดกลืนคลื่นวิทยุได้ แต่จะต้องเป็นนิวเคลียสที่มีค่า "สปิน" ไม่เป็นศูนย์เท่านั้น ตัวอย่างเช่น ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F เป็นต้น ในที่นี้ ^1H เป็นนิวเคลียสที่มีความสำคัญมากที่สุดเนื่องจากเป็นธาตุที่พบมากในสารประกอบอินทรีย์ทั่วไป ส่วนคาร์บอนซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของสารอินทรีย์นั้นมีเพียง ^{13}C ซึ่งพบในปริมาณน้อยมาก คือ ร้อยละ 1 เท่านั้นที่ให้สัญญาณ NMR ในขณะที่ ^{12}C ไม่ให้สัญญาณเนื่องจากมันมีสปินเป็นศูนย์

2.6.1 การวัดสัญญาณ NMR

ในการวัดสัญญาณ NMR จะต้องนำตัวอย่างที่ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม (ซึ่งจะต้องปราศจากนิวเคลียสชนิดเดียวกับที่กำลังจะตรวจวัดสัญญาณ NMR ตัวอย่างเช่น หากจะวัดสัญญาณของโปรตอนในสารตัวอย่าง ตัวทำละลายจะต้องไม่มีโปรตอน เช่น CCl_4 หรือต้องเป็นตัวทำละลายที่มีดิวิตที่เตรียมแทน เช่น CDCl_3) อยู่ในหลอดแก้วยาวๆ ไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กที่มีความแรงมาก ซึ่งในยุคแรกๆ จะใช้แม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งสามารถเพิ่มความแรงได้อย่างจำกัด โดยทั่วไปจะมีกำลังอยู่ที่ประมาณ 1.4 เทสลา ซึ่งที่สนามแม่เหล็กขนาดนี้ โปรตอนอิสระจะเรโซแนนซ์ที่ความถี่ 6×10^7 เฮิร์ตซ์ หรือ 60 เมกกะเฮิร์ตซ์ ในปัจจุบันจะนิยมใช้แม่เหล็กแบบซูเปอร์คอนดักเตอร์ ซึ่งจะต้องหล่อเย็นที่อุณหภูมิประมาณ 4 เคลวิน ด้วยฮีเลียมเหลวตลอดเวลาจึงจะทำงานได้ แม่เหล็กแบบนี้จะสร้างสนามแม่เหล็กที่เข้มกว่าแบบแม่เหล็กไฟฟ้าปกติมาก และความแรงสนามแม่เหล็กนี้เองที่เป็นตัวบ่งชี้ประสิทธิภาพของเครื่อง NMR โดยมักจะเปรียบเทียบด้วยตัวเลขสัญญาณความถี่ของโปรตอน เช่น เครื่อง 500, 200 หรือ 60 เมกกะเฮิร์ตซ์ โดยถ้ายิ่งตัวเลขมาก ก็แสดงว่ามีประสิทธิภาพสูงกว่าทั้งในแง่ของความไว (Sensitivity) และความละเอียดของการวัด (Resolution) อย่างไรก็ตามราคาของเครื่องและค่าใช้จ่ายการดูแลรักษาที่สูงตามไปด้วย เครื่องที่ใช้กันในห้องปฏิบัติการวิจัยทั่วไปปัจจุบันจะทำงานที่ความถี่ 200–400 เมกกะเฮิร์ตซ์

2.6.2 ข้อมูลที่ได้จากการวัดสัญญาณ NMR

ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง NMR จะอยู่ในรูปของ NMR สเปกตรัม ซึ่งประกอบด้วยความเข้มของสัญญาณ (แกน y) พล็อตเทียบกับความถี่ (แกน x) โดยความเข้มของสัญญาณจะไม่มีหน่วย (ใช้เป็นหน่วยสัมพันธ์) และจะพล็อตเป็นพีกในลักษณะกลับหัวกับอินฟราเรดสเปกตรัม พีกที่สูงแสดงว่ามีการดูดกลืนคลื่นวิทยุที่ความถี่นั้นมาก ในการระบุความถี่นั้นไม่นิยมใช้หน่วยความถี่โดยตรงด้วยเหตุผลอย่างน้อย 2 ประการคือ 1) ความถี่ขึ้นอยู่กับ

ความแรงของสนามแม่เหล็ก และ ความถี่ซึ่งอยู่ในช่วงคลื่นวิทยุก็มีตัวเลขค่อนข้างมาก (หลัก 10^7 เฮิรตซ์) ดังนั้นถ้าพล็อตสเปกตรัมในหน่วยความถี่จะทำให้สเปกตรัมจากเครื่องที่มีสนามแม่เหล็กที่แตกต่างกันจะไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ และ 2) นิวเคลียสชนิดเดียวกันส่วนใหญ่เกิดเรโซแนนซ์ในช่วงความถี่ที่แคบมาก เมื่อเทียบกับความถี่ที่เกิดเรโซแนนซ์

2.6.3 เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สเปกโตรสโกปี

เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สเปกโตรสโกปีจะให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของโปรตอนในโมเลกุล โดยจะให้ข้อมูลดังต่อไปนี้

2.6.3.1 จำนวนชนิดของสัญญาณ จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนชนิดของโปรตอนที่แตกต่างกันในโมเลกุล ซึ่งการที่โปรตอนจะมีความเหมือนหรือแตกต่างกันขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมทางเคมี โดยโปรตอนที่มีสภาพแวดล้อมทางเคมีเหมือนกันจะเรียกว่า เป็นโปรตอนที่ Chemically equivalent กัน และนิวเคลียสที่อยู่ในสภาพแวดล้อมทางเคมีที่ต่างกันเรียกว่าเป็นโปรตอนที่ Chemically non-equivalent กัน ตามปกติโปรตอนที่ต่ออยู่กับอะตอมเดียวกันมักจะเป็นโปรตอนที่ Chemically equivalent กัน ตัวอย่างเช่น โปรตอนทั้งสามตัวบนหมู่เมทิล เป็นต้น เนื่องจากว่าเป็นผลมาจากการเฉลี่ยจากการหมุนอย่างอิสระของพันธะเดี่ยว หากการหมุนนี้ถูกจำกัดเช่นเมื่ออยู่ในวงแหวนหรือเมื่อมีพันธะคู่ จะทำให้โปรตอนที่ต่ออยู่กับอะตอมเดียวกันอาจอยู่ภายใต้ภาวะแวดล้อมที่ไม่เหมือนกันก็ได้ ส่งผลให้เป็นโปรตอนที่ Chemically non-equivalent กัน

2.6.3.2 ตำแหน่งของสัญญาณ ซึ่งก็คือ Chemical shift จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมอิเล็กทรอนิกส์ของโปรตอนแต่ละกลุ่มนั้น หากบริเวณรอบโปรตอนที่กำลังพิจารณามีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง โปรตอนจะถูกชิลด์มาก (Shielding) และเกิดสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ความถี่ต่ำ ซึ่งการชิลด์ คือ การที่โปรตอนรู้สึกถึงสนามแม่เหล็กน้อยกว่าความเป็นจริง เนื่องจากการบดบังของอิเล็กตรอน ในกรณีนี้ค่า Chemical shift จะมี ตัวเลขน้อยหรือติดลบ ในทางกลับกันหากรอบนิวเคลียสมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนต่ำก็จะเกิดสัญญาณเรโซแนนซ์ใกล้เคียงกับของนิวเคลียสอิสระมากขึ้น เรียกว่าเกิดการดีชิลด์ (Deshielding) ปัจจัยที่ส่งผลต่อความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบโปรตอนหนึ่งๆ มีหลายอย่างซึ่งจะส่งผล

ร่วมกันและผลรวมของปัจจัยต่างๆ นี้จะทำให้เกิดความแตกต่าง Chemical shift ขึ้น ปัจจัยดังกล่าวได้แก่ ผลของอิเล็กโตรเนกาติวิตี ผลจากการเกิดเรโซแนนซ์ ของอิเล็กตรอน และผลของไฮบริดเซชัน เป็นต้น

2.6.3.3 ความเข้มของสัญญาณ ซึ่งแสดงในรูปพื้นที่ใต้พีค โดยพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณ NMR จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณนั้น เครื่องอิเล็กทรอนิกส์อินทิเกรเตอร์ (Electronic integrator) จะอินทิเกรตเพื่อหาพื้นที่ใต้พีค ของแต่ละพีคหรือกลุ่มพีคแล้วแสดงผลเป็นรูปขั้นบันไดเหนือพีคนั้นๆ และอาจแสดงค่าเป็นตัวเลขด้วย ความสูงของขั้นบันไดนี้จะเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ใต้พีค ถ้าเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ไม่ได้ให้ค่ามาเป็นตัวเลข ให้ใช้ค่าความสูงของพีคซึ่งวัดด้วยไม้บรรทัดหรือใช้การนับจำนวนช่องของกระดาษกราฟเพื่อใช้ในการคำนวณ อัตราส่วนของพีคเทียบกับพีคอื่นๆ เมื่อคำนวณอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณแต่ละพีคได้ก็จะทราบอัตราส่วนของโปรตอนแต่ละชนิด ความสูงของพีคไม่สามารถใช้แทนค่าพื้นที่ใต้พีคได้ พีค 2 พีคอาจมีพื้นที่ใต้พีคเท่ากันได้แม้ว่าจะมีความสูงต่างกันเนื่องจากแต่ละพีคมีความแคบกว้างต่างกัน หรือกล่าวได้ว่า พีคที่มีรูปร่างสูงแต่แคบอาจมีพื้นที่ใต้พีคน้อยกว่าพีคที่มีรูปร่างอ้วนเตี้ยได้

แม้ว่าจะทราบจำนวนชนิดของโปรตอนที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกัน หรือเหมือนกัน ค่า Chemical shift และค่าอินทิเกรชันแล้ว ก็ไม่สามารถที่จะระบุโครงสร้างที่ถูกต้องของสารที่วิเคราะห์ เนื่องจากยังไม่มีข้อมูลที่จะบ่งชี้ถึงลำดับการต่อกันของอะตอมที่เกี่ยวข้องของ $^1\text{H-NMR}$ จะให้ข้อมูลสำคัญที่จะบอกลำดับการต่อกันของอะตอมโดยอาศัยการเชื่อมโยงกับจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงได้ ข้อมูลนี้จะได้มาจากรูปร่างของสัญญาณ ซึ่งอาจมีพีคเดี่ยวหรือแยกเป็นหลายๆ พีคที่เรียกว่า Peak splitting การเกิด Peak splitting นั้นเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Spin-spin coupling ซึ่งจะเกิดเมื่อมีโปรตอนที่เป็น Chemically non-equivalent มาอยู่ใกล้กัน โดยคำว่าใกล้กันโดยทั่วไปจะหมายถึงระยะห่างกันไม่เกิน 2-3 พันธะ แต่ก็อาจพบการ Coupling เกิดขึ้นในระยะที่ยาวกว่านั้นเช่น 4 พันธะได้ในกรณีพิเศษ โดยทั่วไปพบว่าโปรตอนจะเกิดการ Coupling เฉพาะกับโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนอะตอมเดียวกัน หรืออะตอมที่อยู่ติดกัน

การ Coupling นี้จะทำให้เกิดการแยก (Split) ของพีคของโปรตอนออกเป็นพีคเล็กๆ จำนวนและอัตราส่วนความเข้มของพีคที่เกิดจากการ Coupling อย่างง่ายมักเป็นไปตามกฎ $n+1$ เมื่อ n คือ จำนวนโปรตอนบนอะตอมข้างเคียง เราเรียก

โปรตอนข้างเคียงนี้ว่า Neighboring protons หากมีโปรตอนข้างเคียงนี้มากกว่าหนึ่งชนิด แต่ละชนิดก็จะ Coupling กับ โปรตอนที่เราสนใจและให้ Splitting ตามกฎ $n+1$ นี้ จำนวนพีกที่เกิดจาก Spin-spin splitting นี้เรียกว่า Multiplicity

ระยะระหว่างพีกที่แยกออกจากกันเนื่องจากการเกิด Coupling จะเป็นตัวบ่งชี้ระดับความมาก-น้อยของการเกิด Spin-spin coupling ระหว่างโปรตอน 2 ชุดใดๆ ระยะห่างนี้จะเป็นค่าคงที่ซึ่งเรียกว่าค่าคงที่ของการคู่ควบ (Coupling constant, J) ซึ่งมีหน่วยเป็น เฮิร์ตซ์ (Hz)

2.6.4 เทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปี

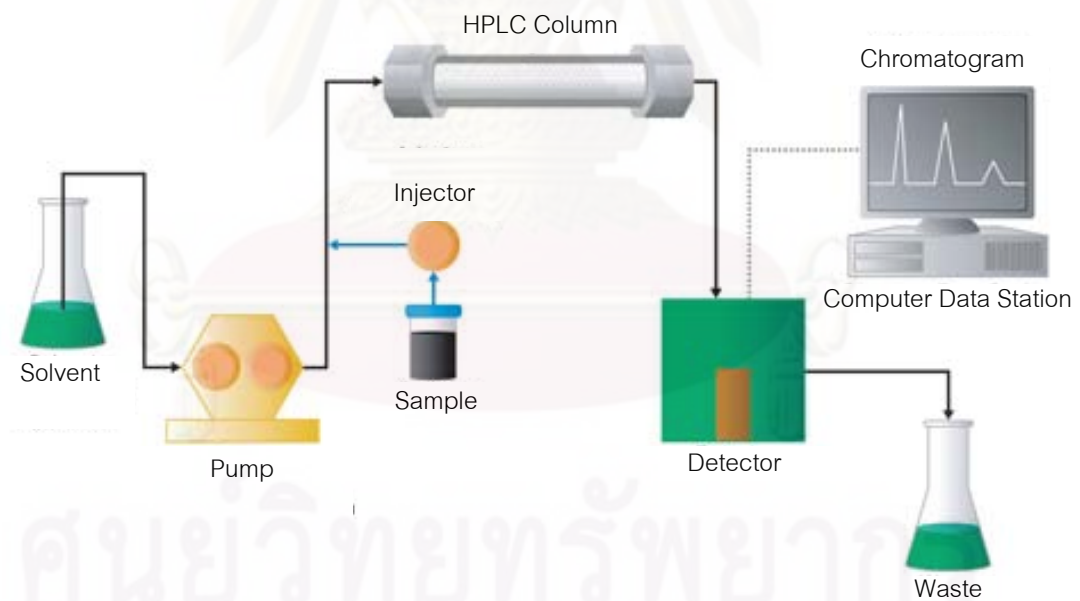
เทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปีจะให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของคาร์บอนในโมเลกุล โดยที่ ^{13}C -NMR จะมีความแตกต่างไปจาก ^1H -NMR อยู่หลายประการ ตัวอย่างเช่น ค่า Chemical shift ของ ^{13}C -NMR จะปรากฏในช่วงที่กว้างกว่า ^1H -NMR คือจะอยู่ในช่วง Chemical shift 0–200 ppm ในขณะที่ Chemical Shift ของ ^1H -NMR อยู่ในช่วง Chemical shift 0–10 ppm แต่ก็วัดโดยเทียบกับ Tetramethylsilane (TMS) เช่นกัน เนื่องจากว่า TMS เป็นสารที่คาร์บอนทั้ง 4 ตัวมีสถานะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกัน และยังให้พีกที่แคบและมีความเข้มสูง และการที่ ^{13}C -NMR มีช่วงของ Chemical shift ที่กว้างจึงทำให้การวิเคราะห์ผลที่ได้ออกมา มีความง่ายมากกว่า ^1H -NMR

การระบุพีกจะเหมือนกับ ^1H -NMR สเปกโตรสโกปี คือ จะอาศัยการเทียบค่า Chemical shift จากค่าที่ทราบแล้ว และปัจจัยที่มีผลต่อค่า Chemical shift ใน ^1H -NMR ก็มีผลเช่นเดียวกับใน ^{13}C -NMR สำหรับค่าอินทิเกรตนั้นไม่สามารถใช้ในการคำนวณหาปริมาณของ ^{13}C แต่ละชนิดได้ ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่มี ^{13}C ในธรรมชาติในปริมาณที่น้อยมากนั่นเอง โดยสรุปแล้ว ^{13}C -NMR จะสามารถให้ข้อมูลได้ว่าสารที่นำมาวิเคราะห์มี ^{13}C อยู่ที่ตัวและ ^{13}C แต่ละตัวต่ออยู่กับ ^1H กี่ตัว

2.7 เทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง (HPLC) [16]

เทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง หรือที่เรียกว่า High Performance Liquid Chromatography (HPLC) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารเชิงคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) ที่นิยมใช้มากวิธีหนึ่ง โดยสามารถใช้กับงานด้านต่างๆ อย่างกว้างขวาง เช่น ในการวิเคราะห์ทางอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง ตัวอย่างสิ่งแวดล้อม ฯลฯ สามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณในระดับไมโครกรัม (μg) ในกรณีทั่วไป หรือละเอียดถึงพิโคกรัม (pg) เมื่อเลือกตัวตรวจวัดที่เหมาะสม

HPLC เป็นเทคนิคสำหรับแยกสารประกอบที่สนใจที่ผสมอยู่ในตัวอย่าง โดยกระบวนการแยกสารประกอบที่สนใจจะเกิดขึ้นระหว่าง 2 วัฏภาคคือ วัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile phase) เป็นของเหลวทำหน้าที่ในการนำสารตัวอย่างและตัวทำละลายเข้าสู่คอลัมน์ เพื่อให้เกิดกระบวนการแยกสารภายในคอลัมน์ และวัฏภาคอยู่กับที่ (Stationary phase) เป็นอนุภาคของแข็งหรือของเหลวที่เคลือบอยู่บนอนุภาคของแข็งบรรจุอยู่ในคอลัมน์ ซึ่งสารผสมที่อยู่ในตัวอย่างสามารถถูกแยกออกจากกันได้ ขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของสารนั้นกับวัฏภาคเคลื่อนที่ หรือวัฏภาคอยู่กับที่ สารตัวไหนที่สามารถละลายเข้าได้ดีกับวัฏภาคเคลื่อนที่ สารนั้นก็就会被แยกออกมาก่อน ส่วนสารที่ละลายได้ไม่ดีในวัฏภาคเคลื่อนที่ หรือละลายเข้ากันได้ดีกับวัฏภาคอยู่กับที่ จะแยกออกมาทีหลัง โดยสารที่ถูกแยกออกมาได้ดีนี้จะถูกตรวจวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจวัด (Detector) สัญญาณที่บันทึกได้จากตัวตรวจวัดจะมีลักษณะเป็นพีกซึ่งเรียกว่า โครมาโทแกรม (Chromatogram) โดย HPLC สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณโดยการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ซึ่งเครื่อง HPLC จะมีส่วนประกอบต่างๆ ที่สำคัญ ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของเครื่อง HPLC [16]

2.8 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) [17]

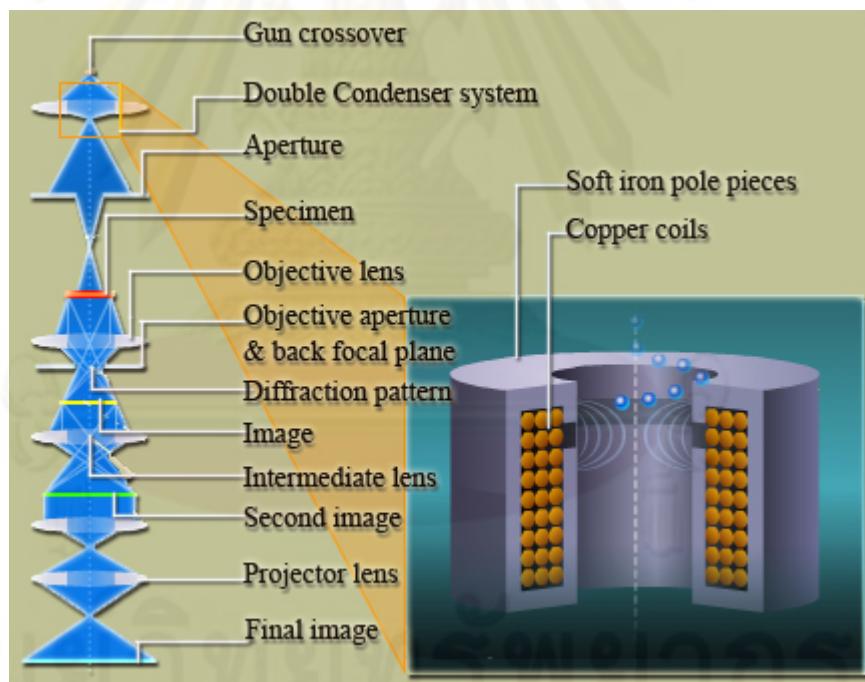
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพของกำลังขยาย และการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยกรายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ Transmission electron microscope (TEM) และ Scanning electron microscope (SEM)

Transmission electron microscope (TEM) แสดงในรูปที่ 2.11 เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1นาโนเมตร)



รูปที่ 2.11 เครื่อง TEM [17]

หลักการการทำงานของ TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ไปซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1–100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้ ซึ่งแสดงส่วนประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM [17]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1998 Prati และคณะ [18] ศึกษาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำของสารประกอบไดออล (Diol) ที่มีความใกล้เคียงกันเพื่อเปลี่ยนไปเป็นอัลฟาไฮดรอกซีคาร์บอกซีเลต (α -Hydroxy carboxylate) ด้วยไดออกซิเจน (Dioxygen) ในสารละลายเบส การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกจำเพาะจะเน้นที่ผลของตัวรองรับและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองที่อุณหภูมิ 343–363 เคลวิน ความดันออกซิเจน 300 กิโลปาสคาล จะได้รับการเลือกจำเพาะในการเกิดมอนออกซิเจนเนชัน (Monooxygenation) ที่สูงถึงร้อยละ 90–100 ในกรณีของอีเทน-1,2-ไดออล (Ethane-1,2-diol) และโพรเพน-1,2-ไดออล (Propane-1,2-diol) จะให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ที่ 80–94 และตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำที่ใช้จะมีการเสื่อมสภาพน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมและแพลตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน

ในปี ค.ศ. 2000 Bianchi และคณะ [19] ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไกลคอลโดยเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำบนคาร์บอนและออกไซด์ เช่น อะลูมินัมออกไซด์ หรือไทเทเนียมออกไซด์ พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวรองรับออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคทองคำบนตัวรองรับมีขนาดเล็กลง ในขณะที่ความว่องไวของทองคำบนตัวรองรับคาร์บอนจะมีค่ามากที่สุด เมื่อทองคำมีขนาดเฉลี่ย 7–8 นาโนเมตร ซึ่งแสดงว่าความว่องไวไม่ได้ขึ้นกับขนาดของอนุภาคทองคำเพียงอย่างเดียวแต่ยังขึ้นกับปริมาณทองคำที่ใช้ในการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2003 Silvio และคณะ [13] ศึกษาออกซิเดชันสารละลายกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd, Pt และ Au ระดับนาโนบนตัวรองรับแกรไฟต์ และคาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbon) ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ที่ 60 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ โดยใช้อากาศเป็นตัวออกซิแดนต์ และพบว่าการทำการทดลองในภาวะนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd และ Pt จะมีความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริก แต่ผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยานี้จะเป็นสารประกอบ C₁ ที่ไม่ต้องการ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ฟอर्मอลดีไฮด์ และกรดฟอร์มิก แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Au จะไม่เกิดปฏิกิริยาที่ภาวะนี้ การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบความดันสูง (Autoclave) ที่มีออกซิเจนบริสุทธิ์ที่ความดัน 3 บาร์ จะเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Au การเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบจะถูกกำจัดได้โดยการเติมไฮเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในภาวะที่ไม่มีไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C จะไม่เกิดปฏิกิริยาเลย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Au บนแกรไฟต์ หรือคาร์บอนกัมมันต์ที่มีปริมาณโลหะอยู่ร้อยละ 1 จะให้การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกถึงร้อยละ 100 และมีการเปลี่ยนแปลงที่ร้อยละ 56

ในปี ค.ศ. 2004 Hutching และคณะ [20] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอนแกรไฟต์ที่มีปริมาณโลหะต่างกันที่ ร้อยละ 0.25 0.5 และ 1.0 สำหรับออกซิเดชันของกลีเซอรอลและโพรเพน-1,2-ไดออล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะร้อยละ 1 จะให้การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรดเพียงหมู่เดียวถึงร้อยละ 100 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทำการศึกษาขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) และกลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) โดยจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดปฏิกิริยาจะมีช่วงของการกระจายตัวของขนาดใกล้เคียงกันที่ 5–50 นาโนเมตร โดยส่วนใหญ่จะมีขนาดอยู่ที่ 25 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เกิดปฏิกิริยานั้นจะมีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร และการทำไซคลิกโวลแทมเมตรีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดปฏิกิริยาในโซเดียมไฮดรอกไซด์บอกได้ว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโลหะทองคำมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดออลและไตรออล

ในปี ค.ศ. 2005 Demirel-Giilen และคณะ [21] ศึกษาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ของทองระดับนาโน ตัวรองรับที่ใช้ คือ คาร์บอนแบลค (Carbon black) คาร์บอนกัมมันต์ แกรไฟต์ และตัวรองรับออกไซด์ที่ใช้จะไม่มีผลต่อออกซิเดชันของกลีเซอรอล ในขณะที่เดียวกันที่ภาวะในการทดลองเดียวกัน และขนาดอนุภาคของทองคำที่ใกล้เคียงกัน จะพบว่าทองคำบนตัวรองรับคาร์บอนจะมีความว่องไวมากในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล ด้วยขนาดของอนุภาคทองคำโดยเฉลี่ย 3.7 นาโนเมตร จะให้เลือกจำเพาะของการเกิดผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกที่ร้อยละ 75 และเมื่อขนาดอนุภาคทองคำเล็กลงเป็น 2.7 นาโนเมตร การเลือกจำเพาะของการเกิดผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกลดลงเหลือร้อยละ 40 การเลือกจำเพาะของการเกิดปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอนตัวรองรับคาร์บอนสามารถควบคุมได้ด้วยความเข้มข้นของเบสและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่นำเสนอข้างต้นสามารถสรุปประเด็นสำคัญได้ว่าการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันกลีเซอรอล ส่วนใหญ่จะใช้โลหะทรานซิชันจำพวก Pt, Pd และ Au ทั้งแบบใช้โลหะชนิดเดียวและโลหะผสม โดยมีตัวรองรับต่างๆ กันออกไป แต่เมื่อพูดถึงการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริก จะพบว่า Au มีค่ามากที่สุด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษากระบวนการออกซิเดชันของกลีเซอรอลทั้งที่เป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ในเชิงพาณิชย์และกลีเซอรอลที่ได้จากการสกัดออกมาจากของเสียที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลแต่ละชนิด ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนที่ปราศจากตัวรองรับ

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 เครื่องมือ

1. เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance spectrometer (Mercury Plus 400 MHz, Varian) สำหรับการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ ที่ความถี่ 400 เมกะเฮิร์ตซ์ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ความถี่ 100 เมกะเฮิร์ตซ์ ใช้คิวทิเลียมออกไซด์เป็นตัวทำละลาย
2. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง (XT 220 A, Precisa)
3. เครื่องชั่งไฟฟ้า 2 ตำแหน่ง (AFP-3100L, ADAM)
4. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (IKA®RCT basic)
5. เครื่องระเหยแบบหมุน (R-200, Bunchi Rotavapor)
6. เครื่องลิกวิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง (Spectra system, Thermo scientific) ประกอบด้วย ภาชนะบรรจุวัสดุเคลือบที่พร้อมชุดอุปกรณ์ได้แก๊ส ชุดปั๊ม ระบบฉีดสารตัวอย่าง คอลัมน์ เครื่องทำความร้อนสำหรับคอลัมน์ และเครื่องตรวจวัด ได้แก่ Photodiode array และ Refractive index detector
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (JEM-2100, JOEL) ที่ค่าความต่างศักย์ 120 กิโลโวลต์ สำหรับการศึกษารูปร่าง และขนาดของอนุภาคของนาโน โดยการหยดของเหลวที่มีอนุภาคของลงบนกริดทองแดง (Copper grid) ระเหยแห้ง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM
8. เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Zetasizer Nano ZS, Malvern) ที่มีต้นกำเนิดแสงเป็นแสงเลเซอร์ ขนาด 4 มิลลิวัตต์ He-Ne ความยาวคลื่น 633 นาโนเมตร โดยนำของเหลวที่มีอนุภาคของบรรจุในเซลล์ (Cell) แล้ววัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค
9. เครื่อง Liquid Chromatograph Mass Spectrometer (LC-MS) ประกอบด้วย ระบบ HPLC (UltiMate 3000, Dionex) ชนิดปั๊มคู่ เครื่องฉีดสารอัตโนมัติ พร้อมทั้งเครื่องตรวจวัดความยาวคลื่นแบบผันแปร (VWD-3000, Dionex) และระบบ MS เทคนิค Electro spray ionization (micrOTOF-Q II, Bruker Daltonik) ปฏิบัติการในโหมดลบ ที่อุณหภูมิระเหย 180 องศาเซลเซียส ความต่างศักย์ +3500 โวลต์

10. เครื่องปฏิกรณ์ (Model 4530, Parr Instrument Company) ขนาด 3000 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม อุปกรณ์วัดอุณหภูมิประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิล พร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ มาตรฐานวัดความดัน อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr ขนาด 3000 มิลลิลิตร

3.1.2 อุปกรณ์

1. หลอดแก้วทนความดัน
2. แท่งกวนแม่เหล็ก
3. แขนจับ และขาตั้ง
4. ถังแก๊สออกซิเจน
5. เครื่องปรับแรงดัน
6. เทอร์โมมิเตอร์
7. กรวยแก้ว
8. หลอดหยดสาร
9. ช้อนตักสาร
10. กระจกนาฬิกา
11. ที่คืบสแตนเลส
12. ไมโครปิเปต ขนาด 1000 ไมโครลิตร
13. ชุดกรองวัสดุภาคเคลื่อนที่
14. แผ่นกรองเมมเบรนขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร
15. ตัวกรองสารตัวอย่างขนาดรูพรุน 0.20 ไมโครเมตร

16. บีกเกอร์ขนาด 50, 100 และ 600 มิลลิลิตร
17. กระบอกตวงขนาด 10, 25 และ 100 มิลลิลิตร
18. อุปกรณ์การกรองสุญญากาศ

3.2 สารเคมีและตัวทำละลาย

1. กลีเซอรอล (Glycerol, Commercial grade, ศึกษาภัณฑ์, ประเทศไทย)
2. กรดกลีเซอริก (Glyceric acid, Analytical grade, Fluka, สวิสเซอร์แลนด์)
3. กรดไกลโคลิก (Glycolic acid, Analytical grade, Fluka, สวิสเซอร์แลนด์)
4. กรดออกซาลิก (Oxalic acid, Analytical grade, Fluka, สวิสเซอร์แลนด์)
5. กลีเซอรอลดีไฮด์ (Glyceraldehyde, Analytical grade, Sigma Aldrich, สหรัฐอเมริกา)
6. 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซิโตน (1,3-Dihydroxyacetone, Synthesis grade, Merck, เยอรมนี)
7. กรดฟอร์มิก (Formic acid, Analytical grade, Fisher Scientific, สหรัฐอเมริกา)
8. กรดแลคติก (Lactic acid, Analytical grade, Carlo Erba Reagent, เยอรมนี)
9. ตัวทำละลาย D₂O (Deuterium oxide, Wilmad LabGlass, สหรัฐอเมริกา)
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, ACS grade, Carlo Erba Reagent, เยอรมนี)
11. น้ำปราศจากไอออนเกรด HPLC
12. เมทานอล (Methanol, HPLC grade, Merck, เยอรมนี)
13. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, Analytical grade, Merck, เยอรมนี)
14. กรดแอซิติก (Acetic acid, Analytical grade, Merck, เยอรมนี)
15. ไฮโดรเจนเตตระคลอไรด์ (III) ไตรไฮเดรต (HAuCl₄·3H₂O, Analytical grade, Fluka, สวิสเซอร์แลนด์)
16. โซเดียมซิเตรทไดไฮเดรต (Sodium citrate dihydrate, Analytical grade, Merck, เยอรมนี)
17. โปวิดอน เค 30 (Povidone K30, Technical grade, BASF, สหรัฐอเมริกา)
18. พอลิเอทิลีนอิมีนขนาด 750 กิโลดาลตัน (Polyethyleneimine, Analytical grade, Sigma Aldrich, สหรัฐอเมริกา)
19. เจลาติน (Gelatin, Commercial grade, Gelato, สหรัฐอเมริกา)

3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1.1 การสังเคราะห์ของระดับนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-Ci)

1. เตรียมสารละลายของไฮโดรเจนเตตระคลอโรอเวต (III) ไตรไฮเดรต ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก โดยนำ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.00 กรัม) มาละลายในน้ำปราศจากไอออน (99.00 กรัม) และสารละลายโซเดียมซิเทรตไดไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 38.8 มิลลิโมลต่อลิตร โดยนำ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.570 กรัม) ละลายในน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร
2. บีบน้ำปราศจากไอออน (50.00 มิลลิลิตร) ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วจึงบีบสารละลาย $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.50 มิลลิลิตร) ตามลงไปโดยใช้ไมโครปิเปต จากนั้นจึงต่ออุปกรณ์รีฟลักซ์ แล้วนำไปให้ความร้อนจนเดือด พร้อมทั้งกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา
3. บีบสารละลาย $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.940 มิลลิลิตร, 3.64×10^{-5} โมล) ใส่ลงไปในการละลายในขั้นตอนที่ 2 แล้วทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 15 นาที จะสังเกตเห็นสีที่เปลี่ยนไปของสารละลาย
4. หยุดการให้ความร้อนแก่สารละลาย แต่ยังคงทำการกวนต่อไปอีกจนสารละลายมีอุณหภูมิเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
5. เก็บสารละลายที่สังเคราะห์ได้ลงในขวดสีชา เพื่อนำไปใช้สำหรับการทดลองต่อไป

3.3.1.2 การสังเคราะห์ของระดับนาโนที่มีพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-PVP)

1. เตรียมสารละลายไฮโดรเจนเตตระคลอโรอเวต (III) ไตรไฮเดรต ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักโดยนำ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.00 กรัม) มาละลายในน้ำปราศจากไอออน (99.00 กรัม) และสารละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) เข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก โดยละลาย PVP (5.00 กรัม) ในน้ำปราศจากไอออน (50.00 มิลลิลิตร)

2. ปิเปตน้ำปราศจากไอออน (45.50 มิลลิลิตร) ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วจึงปิเปตสารละลาย $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.50 มิลลิลิตร) ตามลงไปโดยใช้ไมโครปิเปต พร้อมกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา
3. ปิเปตสารละลาย PVP (4.00 มิลลิลิตร, 3.59×10^{-3} โมล) ลงไปในสารละลายในขั้นตอนที่ 2 จากนั้นจึงค่อยๆ หยดสารละลายของ NaBH_4 (1.00 มิลลิกรัม, 2.64×10^{-5} โมล) ที่ละลายในน้ำปราศจากไอออน (1.00 มิลลิลิตร) ลงไปในสารละลาย
4. กวนสารละลายต่อไปอีก 2 ชั่วโมง แล้วจึงค่อยเก็บสารละลายลงในขวดสีชาเพื่อนำไปใช้สำหรับการทดลองต่อไป

3.3.1.3 การสังเคราะห์ของระดับนาโนที่มีพอลิเอทิลีนอิมินเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-PEI)

1. เตรียมสารละลายไฮโดรเจนเตตระคลอโรอเวต (III) ไตรไฮเดรต ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักโดยนำ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.00 กรัม) มาละลายในน้ำปราศจากไอออน (99.00 กรัม) และสารละลายพอลิเอทิลีนอิมิน (PEI) เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร โดยนำ PEI (0.0215 กรัม) ละลายในน้ำปราศจากไอออน (50.00 มิลลิลิตร)
2. ปิเปตน้ำปราศจากไอออน (45.50 มิลลิลิตร) ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วจึงปิเปตสารละลาย $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.50 มิลลิลิตร) ตามลงไปโดยใช้ไมโครปิเปต แล้วจึงนำไปให้ความร้อนจนอุณหภูมิเป็น 95 องศาเซลเซียส โดยมีการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอยู่ตลอดเวลา
3. ปิเปตสารละลาย PEI (4.00 มิลลิลิตร, 4.00×10^{-5} โมล) ที่มีอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ลงในสารละลายในข้อที่ 2 แล้วกวนต่อเป็นเวลา 15 นาที
4. หยุดให้ความร้อน แล้วกวนสารละลายต่อไปอีก 2 ชั่วโมง แล้วจึงค่อยเก็บสารละลายลงในขวดสีชา เพื่อนำไปใช้สำหรับการทดลองต่อไป

3.3.1.4 การสังเคราะห์ของระดับนาโนที่มีเจลาตินเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-Ge)

1. เตรียมสารละลายไฮโดรเจนเตตระคลอโรอเวต (III) ไตรไฮเดรต ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักโดยนำ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.00 กรัม) มาละลายในน้ำปราศจากไอออน (99.00 กรัม)

2. ปิเปตน้ำปราศจากไอออน (24.75 มิลลิลิตร) ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วจึงปิเปตสารละลาย $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.25 มิลลิลิตร) ตามลงไปโดยใช้ไมโครปิเปต
3. ใส่แผ่นเจลาติน (250 มิลลิกรัม) ลงไปในสารละลาย แล้วจึงนำไปให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนตลอดเวลาจนแผ่นเจลาตินละลายหมด
4. หยุดการให้ความร้อน แล้วกวนต่อจนสารละลายอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
5. ใส่ NaBH_4 (0.500 มิลลิกรัม, 1.32×10^{-5} โมล) ลงไปในสารละลาย กวนสารละลายจนไม่มีฟองแก๊สเกิดเพิ่มขึ้นอีก
6. เก็บสารละลายลงขวดสีชา เพื่อนำไปใช้สำหรับการทดลองต่อไป

3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

3.3.2.1 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล ตามวิธีมาตรฐาน BS 5711: Part 3 [22]

เติมน้ำกลั่นที่ปราศจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (50.0 มิลลิลิตร) ลงในกลีเซอริน 0.500 กรัม ปรับ pH ให้เป็น 8.1 ± 0.1 ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.200 นอร์มัล และ/หรือสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.200 นอร์มัล จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेट (50.0 มิลลิลิตร) เตรียมโดยนำโซเดียมเปอร์ไอโอดेट 60.0 กรัม (0.280 โมล) ผสมกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.100 โมลาร์ (60.0 มิลลิลิตร) แล้วจึงทำให้มีปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน แล้วนำไปเก็บในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติมอีเทนไดออล (10.0 มิลลิลิตร, 0.179 โมล) เขย่าให้เข้ากันและเก็บสารละลายในที่มืดอีกเป็นเวลา 20 นาที แล้วจึงเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 300.0 มิลลิลิตร แล้วนำไปไทเทรตกับ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.125 นอร์มัล จนสารละลายมี pH เท่ากับ 8.1 ± 0.1 แล้วนำค่าที่ได้ คำนวณตามสมการ

$$\text{ปริมาณกลีเซอรอล (ร้อยละ)} = (V_1 - V_2) \times 0.125 \times 0.0921 \times \frac{100}{m}$$

โดย V_1 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ใน Blank test (มิลลิลิตร)

m = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

3.3.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณแฉ่ำ ตามวิธีมาตรฐาน ISO 2098-1972 [23]

ชั่งกลีเซอริน 10.000 กรัมใส่ในถ้วยครุชชีเบล จากนั้นเผากลีเซอรินโดยใช้ตะเกียง บุนเสน จนเหลือแต่แฉ่ำและไม่มีควัน นำไปเผาต่อด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ $750 \pm 10^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 10 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้องในโถดูดความชื้น แล้วนำค่าที่ได้ คำนวณตามสมการ

$$\text{ปริมาณแฉ่ำ (ร้อยละ)} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \times 100$$

โดย m_1 = น้ำหนักของถ้วยเปล่า (กรัม)

m_2 = น้ำหนักของถ้วยที่มีแฉ่ำ (กรัม)

m_3 = น้ำหนักของถ้วยที่มีสารตัวอย่าง (กรัม)

3.3.2.3 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ ตามวิธีมาตรฐาน ISO 2097-1972 [24]

ชั่งกลีเซอริน 0.030 กรัม ใส่ลงในถ้วยไทเทรต จากนั้นไทเทรตกับสารละลายคาร์ลฟีชเชอร์ จนกระทั่งถึงจุดยุติ ปริมาณน้ำที่มีอยู่ คำนวณจาก

$$\text{ปริมาณน้ำ (ร้อยละ)} = \frac{V \times T - 0.018A}{m \times 10}$$

โดย V = ปริมาณของสารละลายคาร์ลฟีชเชอร์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

T = ปริมาณน้ำในสารละลายคาร์ลฟีชเชอร์ (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร)

m = น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)

A = ค่าความเป็นเบสของตัวอย่าง (มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อ 100 กรัม)

3.3.2.4 การคำนวณสสารที่ไม่ใช่กลีเซอรอล ตามวิธีมาตรฐาน ISO 2464-1973 [25]

นำค่าปริมาณกลีเซอรอล ปริมาณแฉ่ำ และปริมาณน้ำที่ได้จากการวิเคราะห์ในข้อที่ 3.3.2.1-3.3.2.3 มารวมกันแล้วนำไปลบออกจาก 100 จะได้ค่าที่ต้องการออกมา คำนวณจาก

$$\text{สสารที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (ร้อยละ)} = 100 - (A + B + C)$$

โดย A = ปริมาณกลีเซอรอล (ร้อยละ)

B = ปริมาณแฉ่ำ (ร้อยละ)

C = ปริมาณน้ำ (ร้อยละ)

3.3.3 การศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปี

ออกซิเดชันของกลีเซอรอลทำในหลอดแก้วทนความดันขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 35 มิลลิเมตร ยาว 210 มิลลิเมตร โดยจัดตั้งอุปกรณ์ตามรูปที่ 3.2 โดยมีแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนท์ และสารละลายแขวนลอยของทองคำนาโนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะถูกใส่ไปหลังจากการผสมกลีเซอรอลและไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ที่มีความเข้มข้นตามที่ได้คำนวณไว้ในตารางที่ 3.1 และ 3.2 โดยมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความดันของออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตาราง ปริมาตรรวมของสารละลายนี้เท่ากับ 5 มิลลิลิตร สารละลายจะมีการคนอยู่ตลอดเวลาการทดลองที่ประมาณ 1000 รอบต่อนาที เมื่อครบเวลาการทดลองแล้วจึงหยุดให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยา หยุดการไหลของแก๊สออกซิเจน หลังจากนั้นนำสารละลายที่อยู่ภายในหลอดแก้วทนความดัน ไปทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปีต่อไป



รูปที่ 3.2 การจัดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล

ตารางที่ 3.1 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณของทองคำนาโนที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบส (โมลาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	25.0	0.6	60	3	3
	37.5				
	42.5				
	50.0				
	100.0				
AuNPs-PVP ²	25.0	0.6	60	3	3
	37.5				
	42.5				
	50.0				
	100.0				
AuNPs-PEI ³	25.0	0.6	60	3	3
	37.5				
	42.5				
	50.0				
	100.0				
AuNPs-Ge ⁴	50.0	0.6	60	3	3
	75.0				
	85.0				
	100.0				
	200.0				

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

² AuNPs-PVP คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำนาโนที่มีพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวล้อมรอบ

³ AuNPs-PEI คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำนาโนที่มีพอลิเอทิลีนอิมินเป็นตัวล้อมรอบ

⁴ AuNPs-Ge คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำนาโนที่มีเจลาตินเป็นตัวล้อมรอบ

ตารางที่ 3.2 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบส (โมลาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	50.0	0.6	32	3	3
			60		
			80		
AuNPs-PVP ²	50.0	0.6	32	3	3
			60		
			80		
AuNPs-PEI ³	50.0	0.6	32	3	3
			60		
			80		
AuNPs-Ge ⁴	100.0	0.6	32	3	3
			60		
			80		

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

² AuNPs-PVP คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวล้อมรอบ

³ AuNPs-PEI คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีพอลิเอทิลีนอิมินเป็นตัวล้อมรอบ

⁴ AuNPs-Ge คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีเจลาตินเป็นตัวล้อมรอบ

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปี สารละลายกลีเซอรอลถูกเตรียมจากการนำกลีเซอรอลเชิงพาณิชย์ที่ใช้ในการทดลอง (0.30 มิลลิลิตร) มาละลายใน D_2O (0.10 มิลลิลิตร) ในขณะที่สารละลายกรดกลีเซอริกถูกเตรียมจากการนำกรดกลีเซอริกที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน (10.0 มิลลิกรัม) มาละลายใน D_2O (0.10 มิลลิลิตร) แล้วเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (0.00003 มิลลิลิตร) จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปี เพื่อใช้เป็นสเปกตรัมอ้างอิงสำหรับการเปรียบเทียบกับสารผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำนาโน โดยการเตรียมสารผสมจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลมีวิธีการเตรียมเช่นเดียวกับสารละลายกลีเซอรอล

3.3.4 การศึกษาภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริก โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิคลิวคิตโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง

ออกซิเดชันของกลีเซอรอลถูกทำในลักษณะเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.3 โดยที่จะทำการควบคุมค่าตัวแปรต่างๆ ตามที่ได้คำนวณไว้ในตารางที่ 3.3–3.7 ปริมาตรรวมของสารละลายเท่ากับ 5 มิลลิลิตร เมื่อถึงเวลาในการเก็บตัวอย่างจากการทดลองจะนำหลอดแก้วทนความดันขึ้นจากอ่างน้ำร้อน ปิดวาล์วแก๊ส และหมุนหลอดแก้วทนความดันออกมา เพื่อเก็บของเหลวภายในปริมาตร 0.5 มิลลิลิตรไปวิเคราะห์ จากนั้นจะประกอบอุปกรณ์ดังเดิม แล้วทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อ ทำซ้ำขึ้นเช่นเดิมเมื่อต้องการเก็บตัวอย่างในครั้งต่อไป เมื่อครบกำหนดเวลาจึงหยุดให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยา หยุดการไหลของแก๊สออกซิเจน และนำสารละลายที่อยู่ภายในหลอดแก้วทนความดัน ไปทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคลิวคิตโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูงต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.3 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบส (โมลาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	50.0	0.6	32	3	6
			60		
			80		
			100		
AuNPs-PVP ²	50.0	0.6	32	3	6
			60		
			80		
			100		

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

² AuNPs-PVP คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวล้อมรอบ

ตารางที่ 3.4 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของความดันต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบส (โมลาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	50.0	0.6	80	1	6
				3	
				5	

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

ตารางที่ 3.5 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบส (โมลาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	20.0 40.0 50.0	0.6	80	3	6

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

ตารางที่ 3.6 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบส (โมลาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	50.0	0.3 0.6 0.9	80	3	6

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

ตารางที่ 3.7 ภาวะของการทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อเบสต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	อัตราส่วนของเบสต่อกลีเซอรอล ²	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)
AuNPs-Ci ¹	50.0	1 2 3	80	3	6

¹ AuNPs-Ci คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำอนุภาคนาโนที่มีซิเทรตเป็นตัวล้อมรอบ

² คงความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ 0.6 โมลาร์

การวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนทำได้โดยการใช้เทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง ที่มีเครื่องตรวจจับเป็น Photodiode Array ที่ความยาวคลื่น 210 นาโนเมตร และ Refractive Index ที่ต่อกับคอลัมน์แบบแลกเปลี่ยนไอออน (Aminex HPX-87H, 300 x 7.8 มิลลิเมตร) โดยมีการให้ความร้อนแก่คอลัมน์ที่ 55 องศาเซลเซียส และใช้สารละลายเข้มข้น 5 มิลลิโมลต่อลิตรของกรดซัลฟิวริก เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ กำหนดอัตราการไหลที่ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้เวลาในการวิเคราะห์ 20 นาที ในการวิเคราะห์ตัวอย่างปริมาตร 20 ไมโครลิตรต่อครั้ง

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปเจือจางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ด้วยปัจจัยการเจือจาง (Dilution Factor) เท่ากับ 5 แล้ววิเคราะห์ด้วยเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง

3.3.5 การศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล

หลังจากที่ได้ภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับออกซิเดชันของกลีเซอรอลแล้ว เพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลของกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล จึงต้องมีการนำกลับกลีเซอรอลจากของเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเสียก่อน เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับกลีเซอรอลนั้น โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งของเสียที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลที่มีส่วนประกอบของกลีเซอรอลใส่ในปิเปเจอร์
2. ปรับสารผสมให้มีสภาพเป็นกรดโดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 6 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักจมนมี pH ประมาณ 2 และกวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำของเหลวที่ได้ไปกรอง แล้วนำส่วนใสที่ได้จากการกรองมาใส่ในกรวยแยก แล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้แยกชั้น
4. นำของเหลวชั้นล่างมาปรับ pH ให้เป็นกลางแล้วจึงเอาไประเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน จนเกิดผลึกของเกลือ
5. เติมน้ำกลั่น แล้วนำไปแช่เย็นเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นจึงนำมากรองเอาเกลือออกโดยใช้เมทานอลที่เย็นเป็นตัวชะ
6. นำของเหลวที่ผ่านการกรองเพื่อนำเกลือออกแล้ว ไประเหยเอาเมทานอลออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน จะได้เป็นกลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้ว
7. เก็บใส่ขวดสีชา เพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

ออกซิเดชันของกลีเซอรอลทำในลักษณะเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.4 โดยทำการทดลองในภาวะของการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลองในหัวข้อ 3.3.4 โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) และบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ปริมาตรรวมของสารละลายเท่ากับ 5 มิลลิลิตร เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูงเพื่อทำการเปรียบเทียบต่อไป

3.3.6 การศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในขนาดนำร่องโดยใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล

ออกซิเดชันของกลีเซอรอลทำในเครื่องปฏิกรณ์ โดยทำการทดลองในภาวะของการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลองในหัวข้อ 3.3.4 โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) หรือบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ปริมาตรรวมของสารละลายเท่ากับ 1000 มิลลิลิตร เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาณมาก การทดลองจะเริ่มจากการนำสารละลายกลีเซอรอลที่ทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว เทใส่เครื่องปฏิกรณ์ แล้วประกบปิดฝาให้แน่นหนาพร้อมทั้งฉีกด้วยน็อต จากนั้นจึงประกอบส่วนต่างๆ เข้าไปกับเครื่อง ได้แก่ เทอร์โมคัปเปิล ท่อน้ำแก๊ส สายน้ำเข้า-ออก สำหรับหล่อเย็น และหัวต่อสำหรับหมุนใบพัด จากนั้นจึงให้ความร้อน และปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบ เมื่ออุณหภูมิถึง 80 องศาเซลเซียส จึงเริ่มจับเวลาการทดลอง เมื่อครบเวลาการทดลองจึงหยุดให้ความร้อน หยุดการไหลของแก๊สออกซิเจน และเก็บตัวอย่างออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูงเพื่อทำการเปรียบเทียบค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล ร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริก และร้อยละของการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด กับการทดลองในข้อ 3.3.5 ต่อไป

3.3.7 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของการเปลี่ยนแปลง} &= [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \\ (\% \text{ Conversion}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่} &= 100 - (\% \text{ Conversion}) \\ (\% \text{ Unreacted glycerol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้เชิงสเปกโทรสโกปีของกรดกลีเซอริก} &= (m_A / m_{\text{Pdt}}) \times 100 \\ (\% \text{ Spectroscopic yield of glyceric acid}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของการเลือกจำเพาะ} &= (m_A / m_{\text{All}}) \times 100 \\ (\% \text{ Selectivity}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของความแตกต่าง} &= (X_1 - X_2) / X_1 \times 100 \\ (\% \text{ Error}) \end{aligned}$$

โดย	m_1	=	โมลของสารตั้งต้นก่อนการทดลอง
	m_2	=	โมลของของสารตั้งต้นหลังเสร็จการทดลอง
	m_A	=	โมลของสารผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริก
	m_{Pdt}	=	โมลของสารผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกทางทฤษฎี
	m_{All}	=	โมลของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด
	X_1	=	ข้อมูลค่ามาก
	X_2	=	ข้อมูลค่าน้อย

สำหรับข้อมูลที่น่ามาคำนวณ ซึ่งได้แก่ค่า m_1 , m_2 , m_A และ m_{All} ได้มาจากการคำนวณจาก Calibration curve ส่วนค่า m_{Pdt} มาจากการคำนวณน้ำหนักที่ได้จากการซึ่ง

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองระดับนาโน โดยการทดลองได้ศึกษาผลของปัจจัย คือ ชนิดและปริมาณของทองคำที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความดันแก๊สออกซิเจน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอล และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล ร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริก และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยา อีกทั้งยังศึกษาการใช้กลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นแล้ว มาเป็นสารตั้งต้นในการทดลอง พร้อมทั้งศึกษาความเป็นไปได้ในการทำปฏิกิริยาขนาดนำร่อง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้นกลีเซอรอล

ผลการวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นด้วยมาตรฐาน British Standards (BS) และ International Organization for Standardization (ISO) ได้แก่ ปริมาณกลีเซอรอล (Glycerol content, BS 5711 : Part 3) [22] ปริมาณเถ้า (Ash content, ISO 2098-1972) [23] ปริมาณน้ำ (Water content, ISO 2097-1972) [24] และสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Matter organic non glycerol, ISO 2464-1973) [25] ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของกลีเซอรอล พบว่ากลีเซอรอลที่ใช้ในการทดลองมีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 99.40 มีปริมาณเถ้าต่ำ คือ ประมาณร้อยละ 0.014 ปริมาณน้ำ ร้อยละ 0.54 และปริมาณสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอลร้อยละ 0.046 ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ใช้กลีเซอรอลที่ความบริสุทธิ์นี้เป็นสารตั้งต้นในการทดลอง เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองระดับนาโน

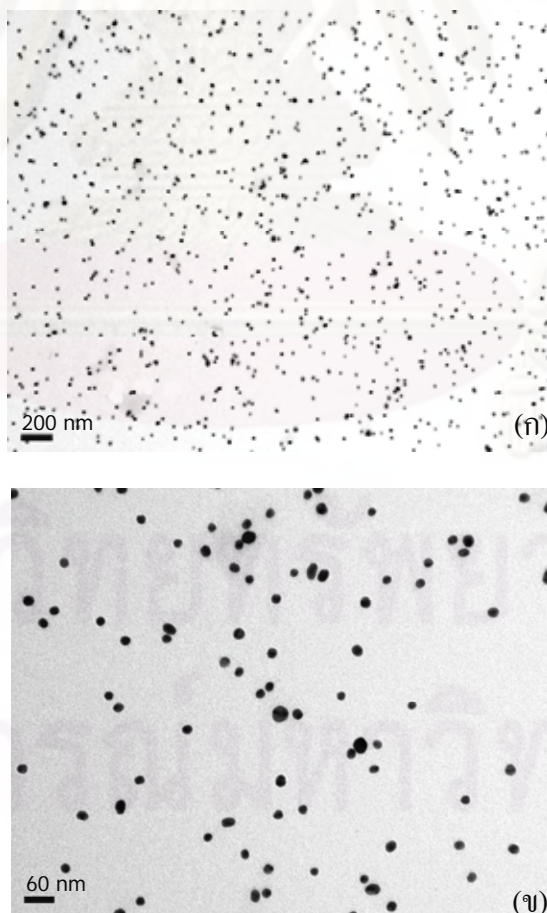
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลโดยวิธีมาตรฐาน

สมบัติที่วิเคราะห์	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ปริมาณกลีเซอรอล (Glycerol content)	99.40
ปริมาณเถ้า (Ash content)	0.014
ปริมาณน้ำ (Water content)	0.54
สารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Matter organic non glycerol)	0.046

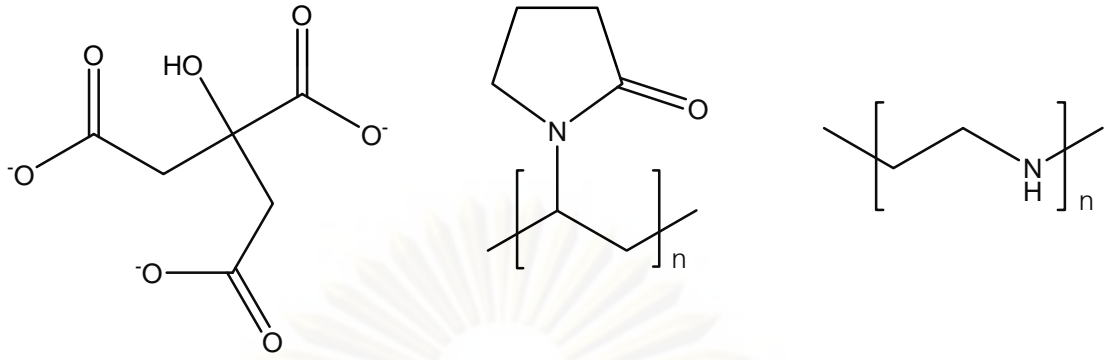
4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน

4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่มีซีเทรตเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-Ci)

รูปที่ 4.1 แสดงรูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนที่มีตัวล้อมรอบเป็นซีเทรต โดยใช้กำลังขยาย 30000 (30k) และ 100000 (100k) เท่า มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมอนุภาคเดี่ยวที่มีขนาดใกล้เคียงกัน กระจายตัวกันอย่างทั่วถึง เนื่องจากซีเทรตเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก โครงสร้างของซีเทรตแสดงในรูปที่ 4.2 (ก) ทำให้การกระจายตัวของโมเลกุลล้อมรอบสม่ำเสมอ จึงสามารถสังเคราะห์ของระดับนาโนขนาดไม่แตกต่างกันมาก ขนาดอนุภาค AuNPs-Ci เฉลี่ยอยู่ประมาณ 20.51 นาโนเมตร ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 3.92 และเมื่อดูการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่วัดด้วยเครื่อง Zetasizer ในรูปที่ 4.3 พบว่ามีการกระจายตัวของขนาดอนุภาค AuNPs-Ci ส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 24.62 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากรูปถ่าย TEM และยังพบอนุภาคบางส่วนที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคเมื่อเวลาผ่านไป โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 175.2 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่เตรียมได้จะมีลักษณะเป็นสารละลายใสสีแดงแสดงในรูปที่ 4.4



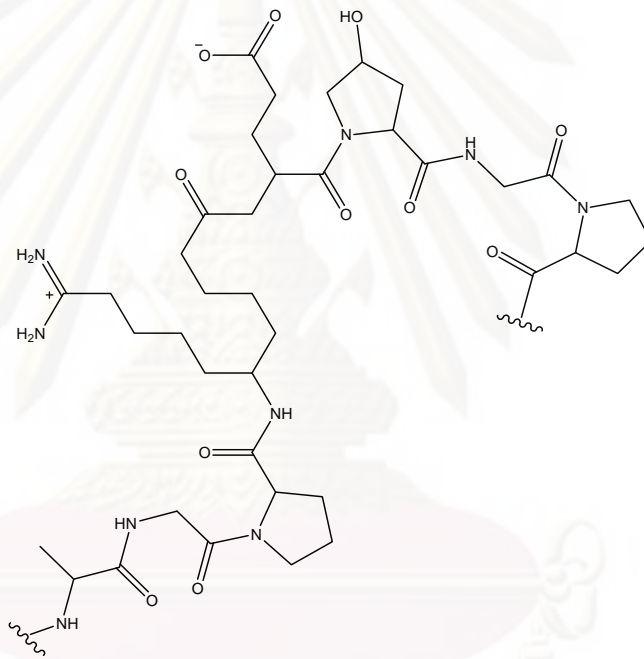
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ด้วยกำลังขยาย 30k (ก) และ 100k (ข)



(ก)

(ข)

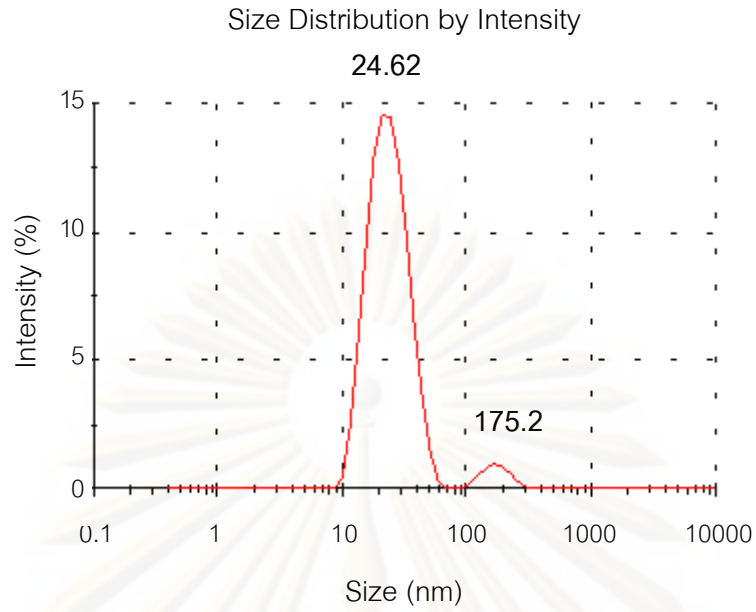
(ค)



(ง)

รูปที่ 4.2 โครงสร้างทางเคมีของตัวล่อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ซิเทรต (ข) พอลิไวนิลไพโรลิโดน (ค) พอลิเอทิลีนอิมิน (ง) เจลาติน [30]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci วัดด้วยเครื่อง Zetasizer

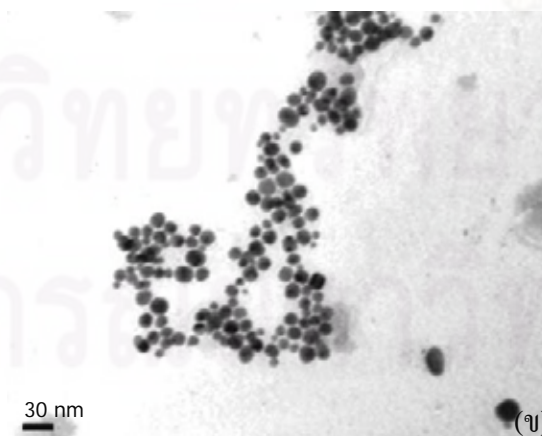
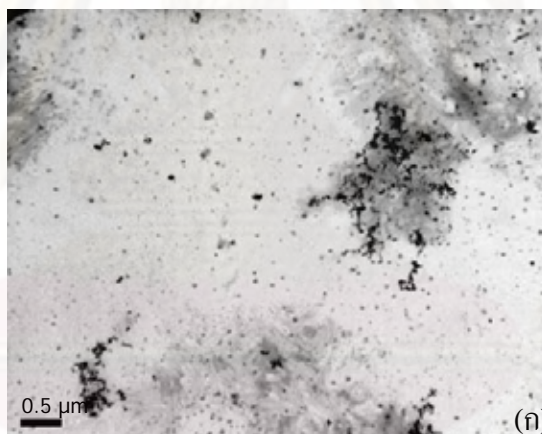


รูปที่ 4.4 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่เตรียมได้

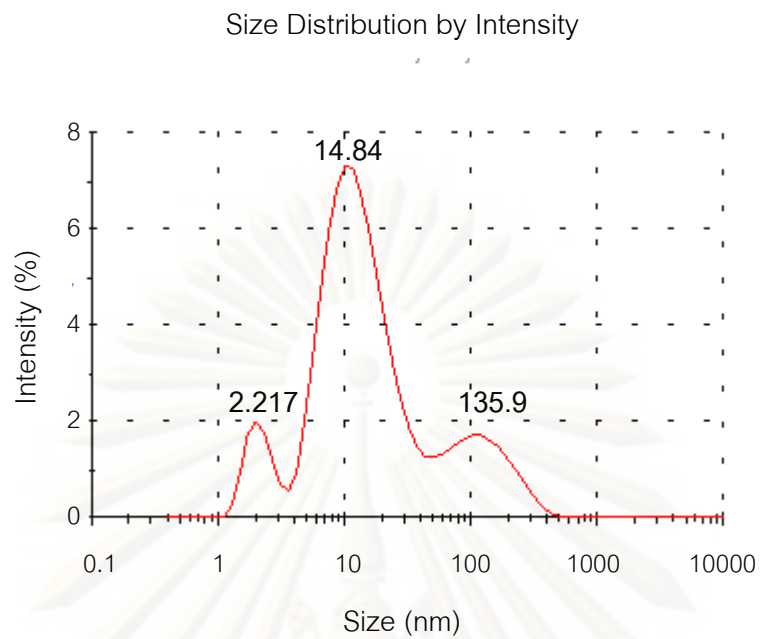
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่มีพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-PVP)

รูปที่ 4.5 แสดงรูปถ่ายจากเครื่อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนที่มีตัวล้อมรอบเป็นพอลิไวนิลไพโรลิโดน โดยใช้กำลังขยาย 15k และ 200k เท่า มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดหลากหลาย รวมตัวกันอยู่เป็นกลุ่มก้อน ในลักษณะเป็นเส้นสาย เนื่องจากพอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นพอลิเมอร์สายยาวที่มีขนาดประมาณ 40,000 ดาลตัน โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.2 (ข) ทำหน้าที่ล้อมรอบอนุภาคของ ทองนาโนที่ได้จึงเกาะกันเป็นเส้นตามสายของพอลิเมอร์ ขนาดอนุภาค AuNPs-PVP เฉลี่ย 12.52 นาโนเมตร ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 3.18 และเมื่อดูการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่วัดด้วยเครื่อง Zetasizer ในรูป 4.6 พบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาค AuNPs-PVP ส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 14.84 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดที่ได้จากรูป TEM และยังพบอนุภาคบางส่วนที่มีขนาดเล็กกว่าและใหญ่กว่า เกิดจากการล้อมรอบของพอลิเมอร์บางส่วนที่มีขนาดแตกต่างกัน โดยจะวัดขนาดอนุภาคได้ 2.217 และ 135.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นสารละลายใสสีแดงม่วง แสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ด้วยกำลังขยาย 15k (ก) และ 200k (ข)



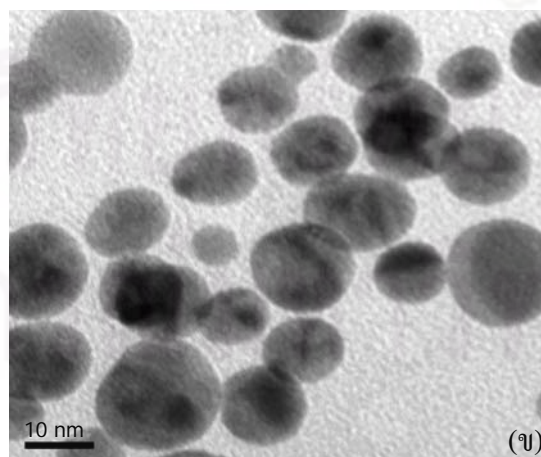
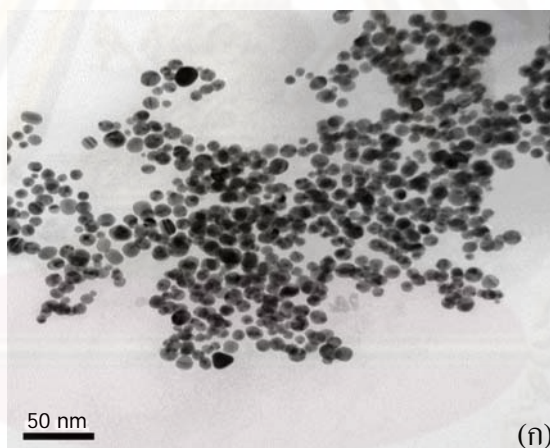
รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP วัดโดยเครื่อง Zetasizer



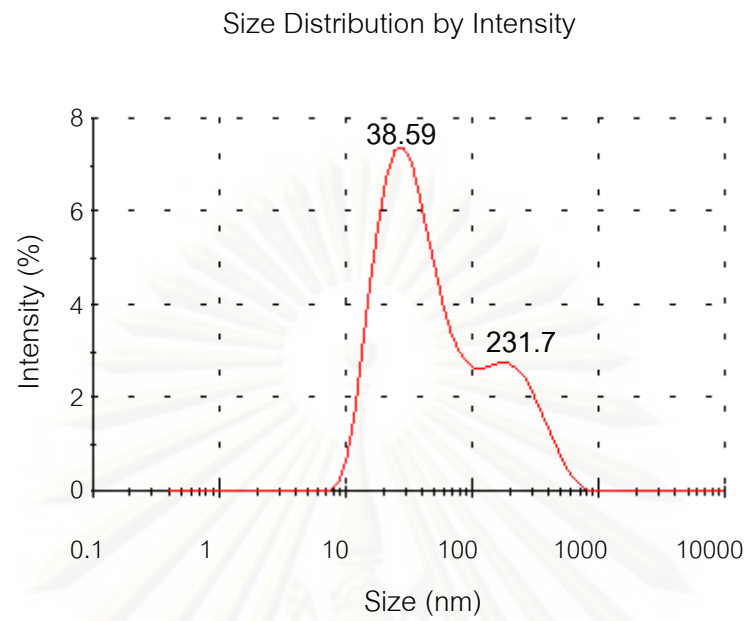
รูปที่ 4.7 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ที่เตรียมได้

4.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่มีพอลิเอทิลีนอิมินเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-PEI)

รูปที่ 4.8 แสดงรูปถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนที่มีตัวล้อมรอบเป็นพอลิเอทิลีนอิมิน โดยใช้กำลังขยาย 50k และ 200k เท่า มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดส่วนใหญ่ใกล้เคียงกัน อยู่รวมกันเป็นกลุ่มแพขนาดใหญ่ เนื่องจากพอลิเอทิลีนอิมินเป็นพอลิเมอร์ขนาด 75,000 ดาลตัน มีโครงสร้างแสดงดังรูป 4.2 (ค) ซึ่งความหนาแน่นมากกว่าพอลิไวนิลไพโรลิโดน อนุภาคของจึงอยู่เป็นกลุ่มใกล้เคียงกันเป็นกลุ่มใหญ่ โดยมีพอลิเมอร์เป็นตัวล้อมรอบ ขนาดอนุภาค AuNPs-PEI เฉลี่ย 13.59 นาโนเมตร ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 3.30 และเมื่อดูการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ที่วัดด้วยเครื่อง Zetasizer ในรูปที่ 4.9 พบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคเป็นช่วงกว้าง โดยส่วนใหญ่มีขนาดอนุภาค AuNPs-PEI อยู่ในช่วง 38.59 นาโนเมตร และบางส่วนมีขนาดอนุภาค 231.7 นาโนเมตร การที่ตัวล้อมรอบเป็นพอลิเมอร์ ทำให้การควบคุมขนาดเป็นไปได้ยาก ความคลาดเคลื่อนจึงเกิดขึ้นได้ง่ายจากปัจจัยการสังเคราะห์ของนาโน เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเร็วในการกวน สารละลาย และอัตราการลดความร้อน เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่ได้จะมีลักษณะเป็น สารละลายใสสีแดง แสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ด้วยกำลังขยาย 50k (ก) และ 200k (ข)



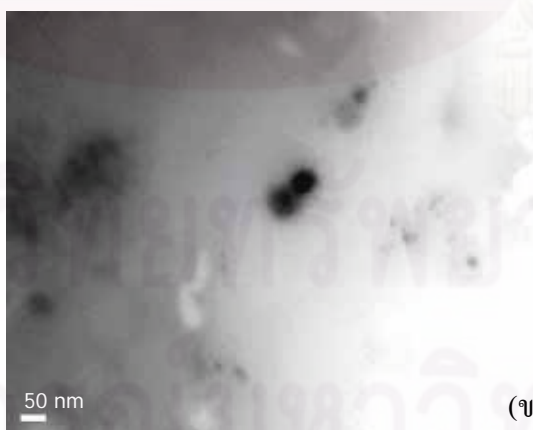
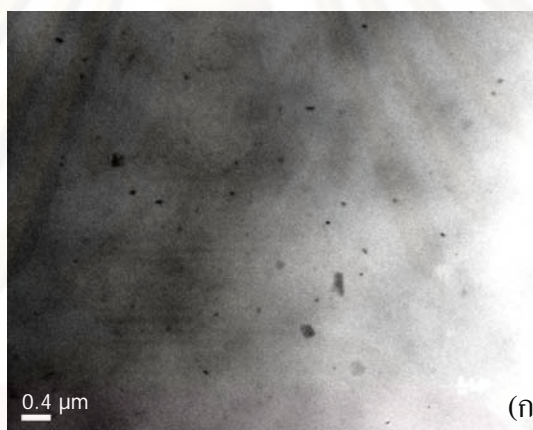
รูปที่ 4.9 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI วัดโดยเครื่อง Zetasizer



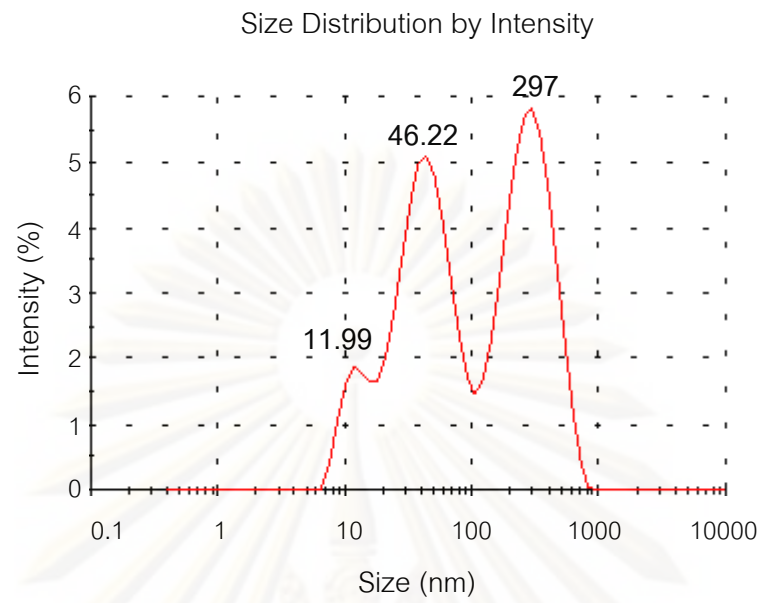
รูปที่ 4.10 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่เตรียมได้

4.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่มีเจลาตินเป็นตัวล้อมรอบ (AuNPs-Ge)

รูปที่ 4.11 แสดงรูปถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโนที่มีตัวล้อมรอบเป็นเจลาติน โดยใช้กำลังขยาย 15k และ 100k เท่า มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างทั่วถึง ไม่รวมอยู่ที่ใดที่หนึ่ง แต่ละอนุภาคอยู่ห่างกัน เนื่องจากเจลาตินเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ มีความเกาะสูง มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.2 (ง) ทำให้อนุภาคของอยู่ห่างกัน ขนาดอนุภาค AuNPs-Ge เฉลี่ย 83.82 นาโนเมตร ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 54.82 เมื่อดูการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่วัดด้วยเครื่อง Zetasizer ในรูปที่ 4.12 พบว่าการกระจายตัวของอนุภาค AuNPs-Ge ส่วนใหญ่อยู่ใน 2 ช่วง ได้แก่ 46.22 นาโนเมตร และ 297 นาโนเมตร ที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กหลายๆ อนุภาค อีกทั้งยังสามารถพบอนุภาคขนาดเล็กกว่าที่อยู่ในช่วง 11.99 นาโนเมตรด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่ได้จะมีลักษณะเป็นสารละลายใสสีน้ำตาลอ่อน แสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ด้วยกำลังขยาย 15k (ก) และ 100k (ข)



รูปที่ 4.12 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge วัดโดยเครื่อง Zetasizer

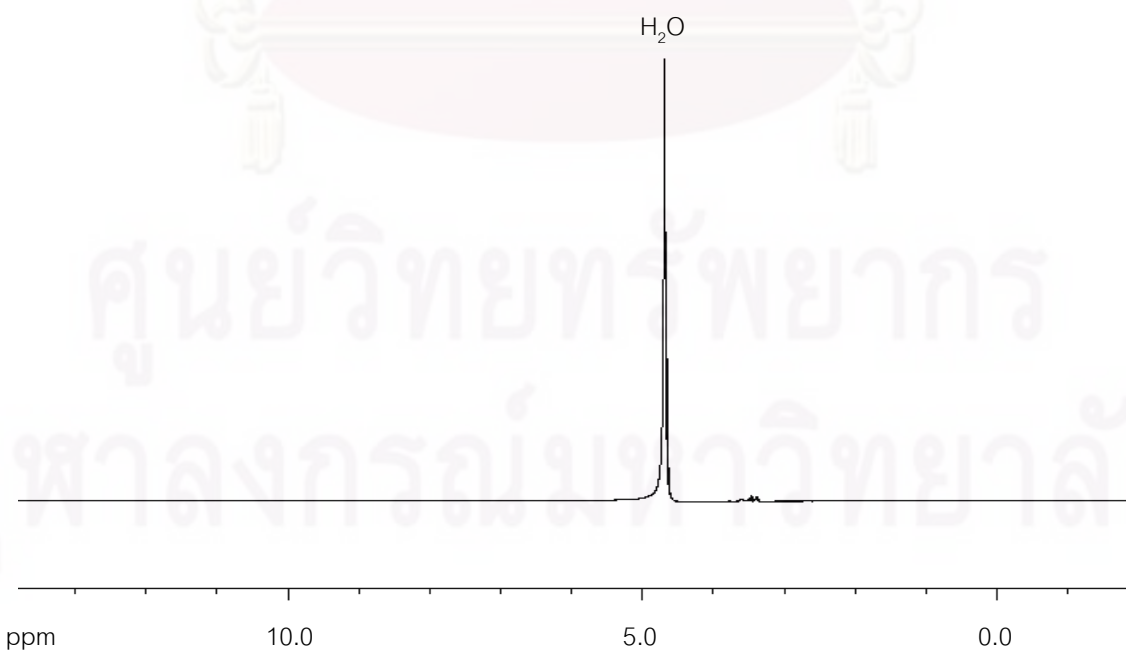


รูปที่ 4.13 ลักษณะและสีของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่เตรียมได้

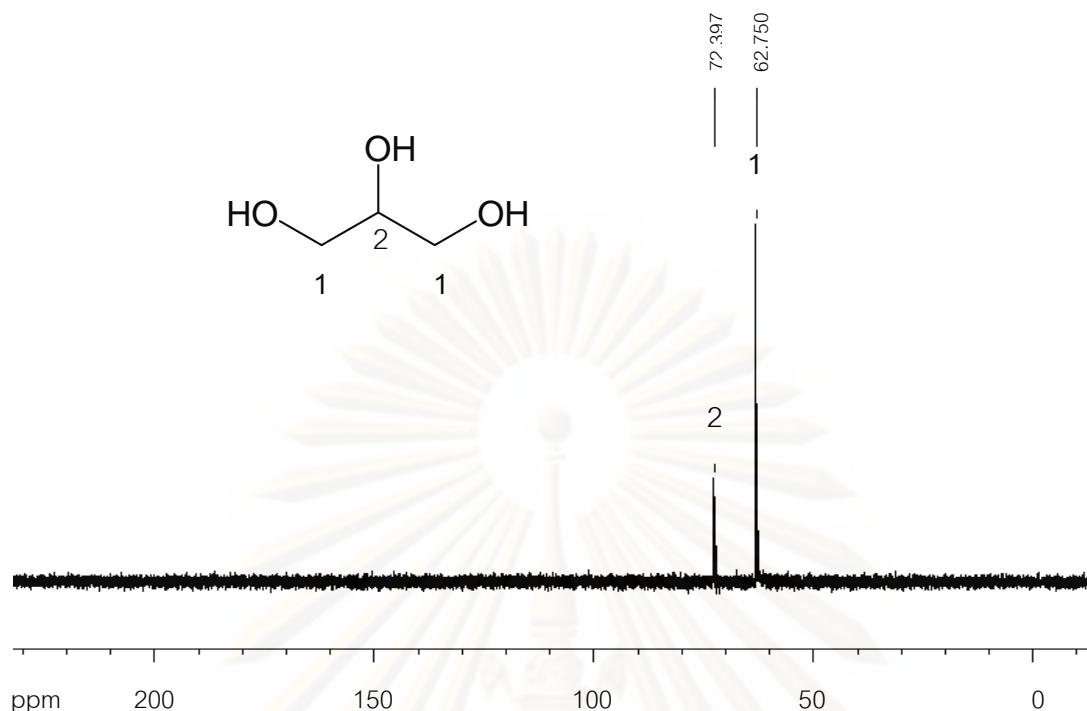
4.3 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค NMR

การวิเคราะห์สารตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบสเท่ากับ 0.6 โมลาร์ ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สเปกโตรสโกปี ดังรูปที่ 4.14 พบว่า $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล ปรากฏสัญญาณที่ค่า Chemical shift 4.66 ppm สูงมากซึ่งเป็นพีกที่เกิดจากโปรตรอนของน้ำที่หลงเหลืออยู่ในตัวอย่าง ส่งผลให้พีกของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่และพีกของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้นวิเคราะห์ยากและยังมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับพีกของน้ำ เนื่องจากน้ำเป็นตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล และสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบที่ดูดซับน้ำได้ดี (Hygroscopic compound) ทำให้การกำจัดน้ำออกอย่างสมบูรณ์เป็นไปได้ยาก อีกทั้งยังมีความซับซ้อนของพีกที่บริเวณ Chemical shift 3.00–4.00 ppm จึงไม่สามารถที่จะทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ใต้พีก และตำแหน่งของพีกได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปีเพื่อใช้พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อไป

การวิเคราะห์สารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปีพบว่าปรากฏสัญญาณที่ Chemical shift 62.8 และ 72.4 ppm ดังแสดงในรูปที่ 4.15 โดยที่ตำแหน่ง C_2 ได้รับความเสียหายจากการดึงอิเล็กตรอนจากอะตอมออกซิเจนมากกว่า C_1 เนื่องจากออกซิเจนเป็นธาตุที่มีค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบอะตอมคาร์บอนลดลง C_2 จึงปรากฏพีกที่ตำแหน่ง downfielded มากกว่า C_1

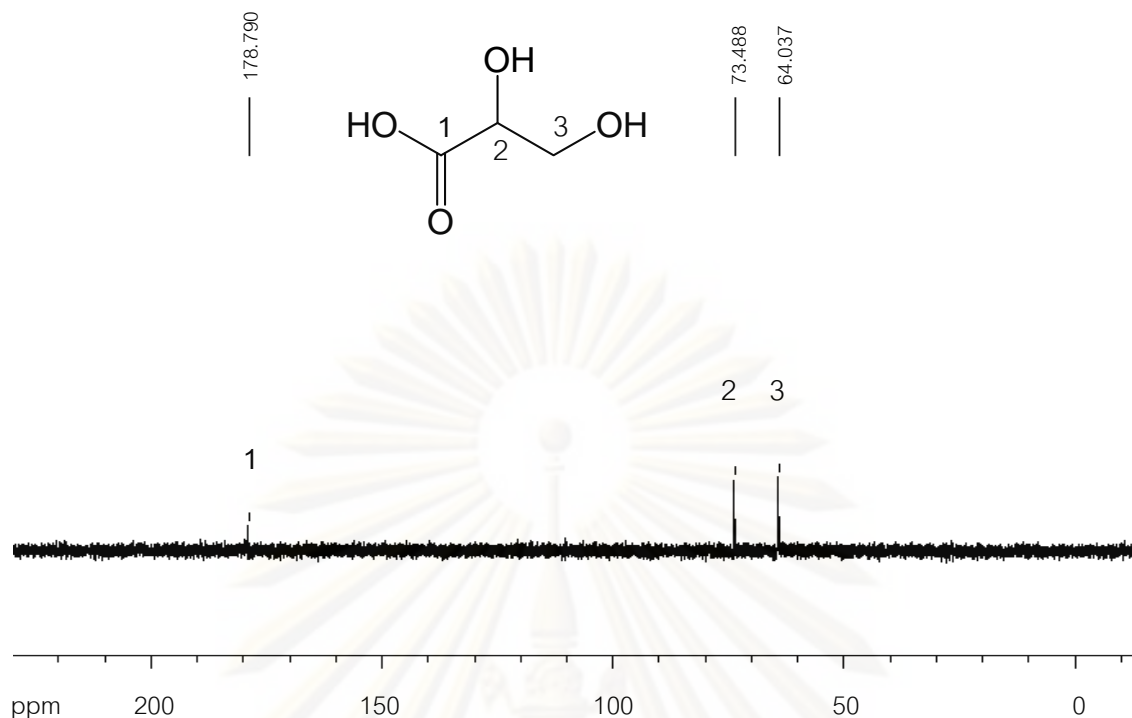


รูปที่ 4.14 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลใน D_2O



รูปที่ 4.15 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของสารละลายมาตรฐานกลีเซอรอลใน D_2O

การวิเคราะห์สารละลายกรดกลีเซอริกด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปโตรสโกปี พบว่าปรากฏสัญญาณที่ Chemical shift 64.0, 73.5 และ 178.8 ppm ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ซึ่ง C_1 ปรากฏสัญญาณที่ Chemical shift 178.8 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เป็นหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิก และการที่ C_2 ได้รับอิทธิพลจากหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งเป็นหมู่ตั้งอิเล็กตรอนมากกว่า C_3 จึงส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบอะตอมคาร์บอนลดลง อะตอม C_2 จึงอยู่ในตำแหน่ง downfielded มากกว่า C_3 นั่นคือ 73.5 และ 64.0 ppm ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของสารละลายกรดกลีเซอริกใน D₂O

4.4 การศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค ¹³C-NMR สเปกโตรสโกปี

4.4.1 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่มีตัวล้อมรอบต่างกันที่ความเข้มข้น 100.0 50.0 42.5 37.5 และ 25.0 ส่วนในล้านส่วน โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงเป็นภาวะเบื้องต้นในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นภาวะที่ดีที่สุดที่ S. Carretin และคณะ [13] ใช้ในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ทองบนตัวรองรับแกรไฟต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 4.2 แสดงผลการสังเกตฟิสิกเคมีของกรดกลีเซอริกที่ได้จากออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน โดยระบุผลการสังเกตในลักษณะที่พบหรือไม่พบฟิสิกเคมีของกรดกลีเซอริก จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้น 50.0 ส่วนในล้านส่วน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและเห็นฟิสิกเคมีของกรดกลีเซอริกขึ้นที่ 64.0 73.4 และ 178.7 ppm ตามลำดับ เมื่อตรวจสอบด้วย ¹³C-NMR สเปกโตรสโกปี คือ AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP แต่เมื่อลดความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci จะให้

การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและเห็นฟีกของกรดกลีเซอริกเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่น้อยกว่า 42.5 ส่วนในล้านส่วน แต่สำหรับ AuNPs-PVP จะให้การเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่น้อยกว่า 37.5 ส่วนในล้านส่วน แต่จะพบฟีกของกรดกลีเซอริกที่ ความเข้มข้นตั้งแต่ 50.0 ส่วนในล้านส่วนขึ้นไปเท่านั้น

ตารางที่ 4.2 ผลการสังเกตฟีกเอกลักษณ์ของกรดกลีเซอริกที่ได้จากออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน¹

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ (ส่วนในล้านส่วน)	ผลการสังเกตฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-Ci	25.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	37.5	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	42.5	พบฟีกเอกลักษณ์
	50.0	พบฟีกเอกลักษณ์
	100.0	พบฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-PVP	25.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	37.5	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	42.5	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	50.0	พบฟีกเอกลักษณ์
	100.0	พบฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-PEI	25.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	37.5	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	42.5	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	50.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	100.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-Ge	50.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	75.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	85.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	100.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	200.0	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบสตั้งต้น 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

จากผลการทดลองที่ได้นี้จะเห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci จะให้ความว่องไวในการเกิดกรดกลีเซอริกสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP เนื่องจากตัวล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความสามารถในการล้อมรอบอนุภาคของค่าต่างกัน ซึ่งถึงแม้ว่าซีเทรตจะมีแรงอันตรกิริยากับอนุภาคของค่ามากกว่ามอนอเมอร์ของไวนิลไพโรลิโดน แต่เมื่อเป็นพอลิไวนิลไพโรลิโดนแล้ว แรงอันตรกิริยาจากสายพอลิเมอร์ที่มีอยู่หลายตำแหน่งจะมีมากกว่าซีเทรต [26] ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ก) และ (ข) จึงเป็นผลให้อนุภาคของค่าหลุดออกจากตัวล้อมรอบที่เป็นซีเทรตมาทำปฏิกิริยา เกิดเป็นผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกได้ง่ายกว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI และ AuNPs-Ge จะไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล ในทุกๆ ความเข้มข้น สำหรับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI เนื่องจาก PEI ที่ทำหน้าที่เป็นตัวล้อมรอบ มีอะตอมของไนโตรเจน (N) ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยคงสภาพ แสดงในรูปที่ 4.2 (ค) ซึ่งมีความแข็งแรงในการดึงดูดอนุภาคของได้ดีกว่าอะตอมของออกซิเจน (O) เนื่องจากโลหะซึ่งหมายรวมถึงทอง เป็น Soft molecule ในไนโตรเจนที่มีขนาดอะตอมใหญ่กว่าจึงมีความ Soft มากกว่าออกซิเจน ตามหลักของ Hard Soft Acid Base [27] จึงทำให้สมดุลของการแลกเปลี่ยนโมเลกุลที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ยากกว่า ส่วนในกรณีที่ใช้ AuNPs-Ge เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เกิดผลิตภัณฑ์ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นถึง 200 ส่วนในล้านส่วนก็ตาม เนื่องจากเจลาตินเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (รูปที่ 4.2 (ง)) จึงไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา

4.4.2 ผลของอุณหภูมิ

การทดลองนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 32 60 และ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50.0 ppm ความดันแก๊สออกซิเจน 3 บาร์ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปีเพื่อดูพีคเอกลักษณ์ของกรดกลีเซอริกที่ 64.0 73.4 และ 178.7 ppm ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลไปเป็นกรดกลีเซอริก ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์อื่นร่วมด้วยจากการที่พบจำนวนพีคมากขึ้น นอกจากนี้พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่อุณหภูมิน้อยกว่า 80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการยืนยันว่า PEI มีความแข็งแรงในการดึงดูดอนุภาคของ จึงต้องใช้พลังงานมากในการทำปฏิกิริยา แต่สำหรับ AuNPs-Ge เนื่องจากมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่จึงไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในทุกๆ อุณหภูมิ

ตารางที่ 4.3 ผลการสังเกตฟีกเอกลักษณ์ของกรดกลีเซอริกที่ได้จากออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน¹

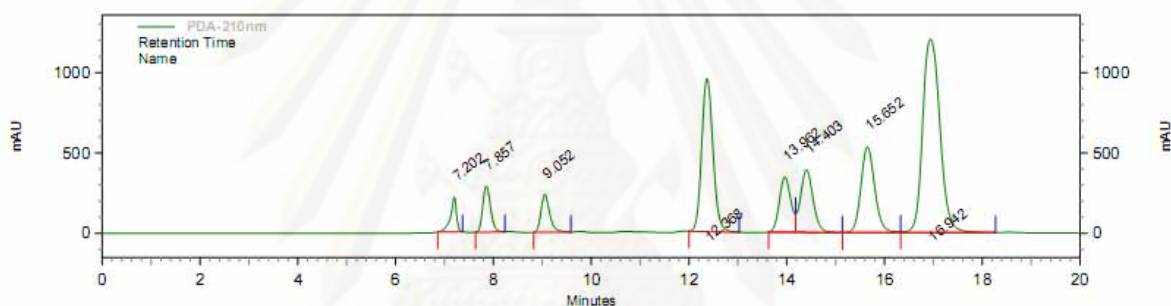
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ผลการสังเกตฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-Ci	32	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	60	พบฟีกเอกลักษณ์
	80	พบฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-PVP	32	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	60	พบฟีกเอกลักษณ์
	80	พบฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-PEI	32	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	60	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	80	พบฟีกเอกลักษณ์
AuNPs-Ge	32	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	60	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์
	80	ไม่พบฟีกเอกลักษณ์

¹ ภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำ 50.0 ส่วนในล้านส่วน ความดันออกซิเจน 3 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของกลีเซอรอลและเบสตั้งต้น 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

จากข้อมูลข้างต้นซึ่งได้มาจากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค ¹³C-NMR สเปกโตรสโกปีโดยพิจารณาจากตัวแปร 3 ชนิด ได้แก่ ชนิดของตัวล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและยังพบกรดกลีเซอริกเป็นผลิตภัณฑ์ จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้ มาใช้ในการทดลองเพื่อหาปริมาณของกรดกลีเซอริก การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดต่อไป

4.5 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค HPLC

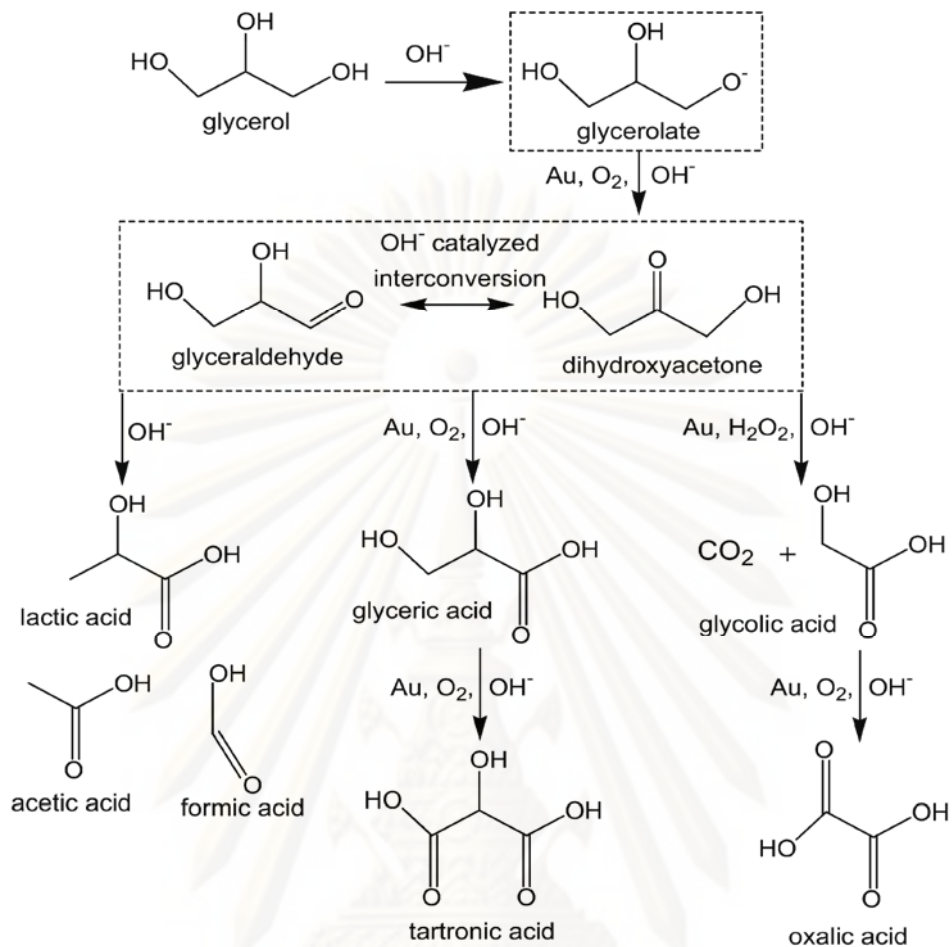
จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างของสารผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้คอลัมน์แบบแลกเปลี่ยนไอออน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ใช้สารละลาย 5 มิลลิโมลาร์ของกรดซัลฟูริกเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้เวลาในการวิเคราะห์ 20 นาที พบว่าโครมาโทแกรมที่ได้ มีลักษณะการแยกพีคของสารผสมของปฏิกิริยาออกเป็น 8 พีคอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.17 ซึ่งการระบุพีคแต่ละพีคว่าเป็นสารประเภทใดนั้น นอกจากจะมีการเทียบค่า Retention time (RT) กับสารมาตรฐานแล้ว ยังได้ใช้เทคนิคอื่นร่วมด้วยสำหรับสารบางตัว เช่น LC-MS, $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี อีกทั้งยังทำการหาปริมาณและการเลือกจำเพาะของสารแต่ละชนิดด้วยการคำนวณตามสมการที่ได้จากการทำ Calibration curve ของสารมาตรฐาน ดังแสดงในภาคผนวก ข.



รูปที่ 4.17 HPLC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอล

4.5.1 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยค่า Retention time โดยเทคนิค HPLC

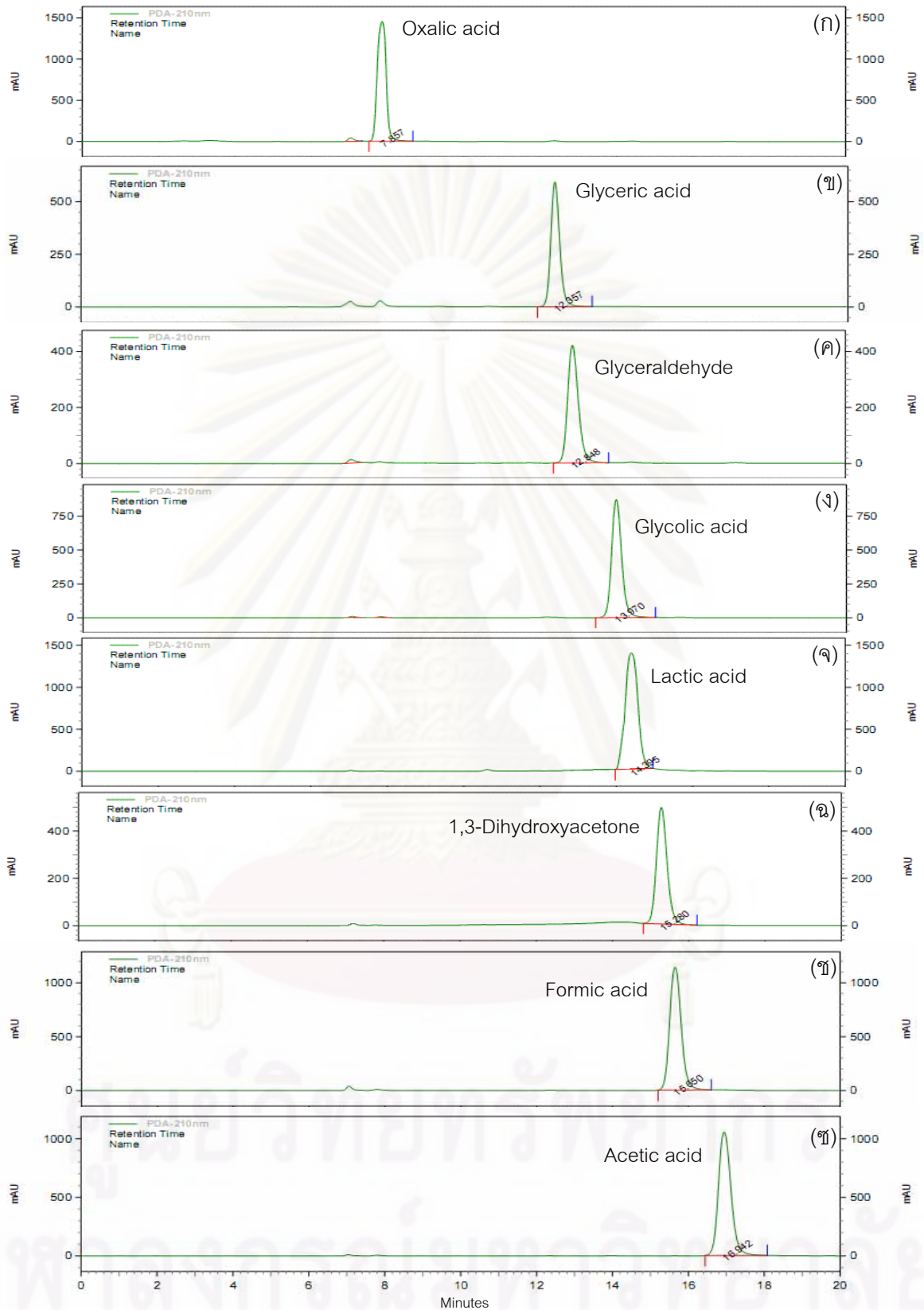
Retention time (RT) คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ นับจากเวลาเริ่มต้นของการวิเคราะห์ถึงตำแหน่งเวลาที่เครื่องตรวจวัด อ่านค่าสัญญาณสูงสุด (peak) จากการตรวจวัดของสารนั้น ๆ โดย Retention time เป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดในภาวะการวิเคราะห์เดียวกันทั้งชนิดของคอลัมน์ และอุณหภูมิที่ใช้ ค่า Retention time ของสารชนิดเดียวกันที่วิเคราะห์ได้ควรจะต้องคงที่หรือมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ดังนั้น การตรวจพิสูจน์ชนิดของสารองค์ประกอบใด ๆ ในของผสมตัวอย่างสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบค่า Retention time ระหว่างสารองค์ประกอบในของผสมตัวอย่าง (Unknown) กับสารมาตรฐาน งานวิจัยนี้จึงทำการวิเคราะห์ค่า Retention time ของสารมาตรฐานที่เกิดจากออกซิเดชันของกลีเซอรอลตามเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา ในรูปที่ 4.18 ที่เสนอในงานวิจัยของ W. C. Ketchie และคณะ [28]



รูปที่ 4.18 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [28]

สารมาตรฐานที่จะทำการวิเคราะห์หาค่า Retention time ได้แก่ กรดออกซาลิก (Oxalic acid) กรดกลีเซอริก (Glyceric acid) กรดไกลโคลิก (Glycolic acid) กรดแลคติก (Lactic acid) กรดฟอร์มิก (Formic acid) กรดแอสिटิก (Acetic acid) กลีเซอรัลดีไฮด์ (Glyceraldehyde) กับ 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซีโตน (1,3-Dihydroxyacetone) ผลการวิเคราะห์ค่า Retention time ของสารเหล่านี้แสดงในรูปที่ 4.19 (ก)-(ข)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.19 HPLC โคโรมาโทแกรมของสารมาตรฐาน (ก) กรดออกซาลิก (ข) กรดกลีเซอริก (ค) กลีเซอรัลดีไฮด์ (ง) กรดไกลโคลิก (จ) กรดแลคติก (ฉ) 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซิโตน (ช) กรดฟอร์มิก (ฐ) กรดอะซิติก

จากการวิเคราะห์สารมาตรฐานด้วยเครื่อง HPLC แล้วนำค่า Retention time มาเทียบกับสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล ทำให้คาดได้ว่าพีคที่ปรากฏบนโครมาโทแกรม ในรูปที่ 4.17 เป็นสารใด กล่าวคือ พีคที่เวลา 7.857 นาที เป็นพีคของกรดออกซาลิก พีคที่เวลา 12.368 นาที เป็นพีคของกรดกลีเซอริก พีคที่เวลา 13.962 นาที เป็นพีคของกรดไกลโคลิก พีคที่เวลา 14.403 นาที เป็นพีคของกรดแลคติก พีคที่เวลา 15.652 นาที เป็นพีคของกรดฟอร์มิก และพีคที่เวลา 16.942 นาที เป็นพีคของกรดแอสिटิกที่ใช้เป็น External standard ตารางสรุปชนิดของสารมาตรฐาน พร้อมทั้ง Retention time แสดงในภาคผนวก ค.

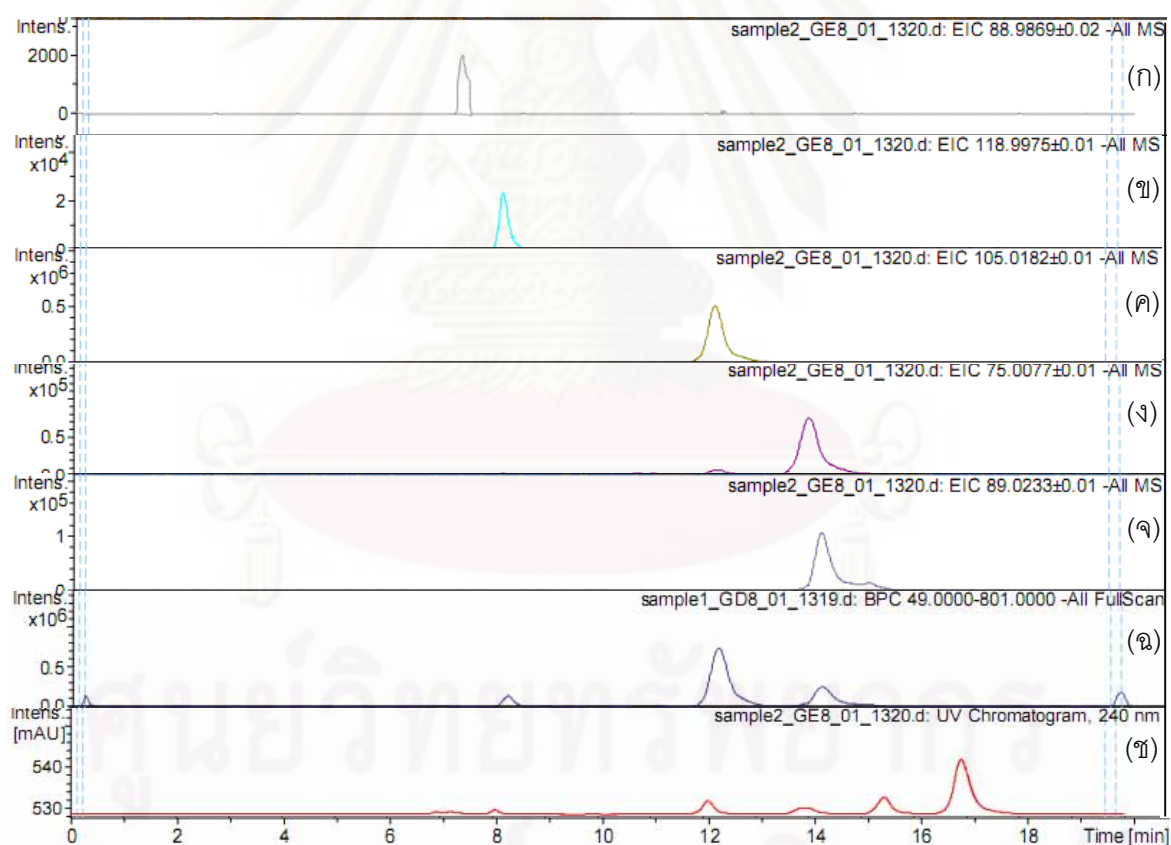
4.5.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค LC-MS

LC-MS เป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพของสารตัวอย่าง เครื่อง LC-MS มี 2 ส่วนที่สำคัญคือ LC เป็นส่วนสำหรับการแยกสาร และ MS เป็นส่วนสำหรับการวิเคราะห์สารโดยการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสาร งานวิจัยนี้ใช้เทคนิค LC-MS ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อยืนยันชนิดของสารที่แยกได้โดย HPLC ว่าสอดคล้องกับสารมาตรฐานที่คาดการณ์ไว้หรือไม่ และเพื่อพิสูจน์ทราบชนิดของสารประกอบที่ได้จากการแยกที่ผู้วิจัยไม่สามารถหาสารมาตรฐานมาเปรียบเทียบได้ เช่น กรดทาร์โทรนิก (Tartronic acid) โดยการวิเคราะห์ด้วย LC-MS นี้ ใช้เทคนิค Electrospray ionization – Time of flight (ESI-TOF) และใช้โหมดลบ (Negative mode) ในการวิเคราะห์ กำหนดค่าของมวลโมเลกุลแม่นยำสูง (Exact mass) ที่ทำการย้ายโปรตอนออกแล้ว (Deprotonate) แสดงในตารางที่ 4.4 ในการสแกนค่ามวล เพื่อให้สามารถตรวจวัดค่าที่ต้องการได้ ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.20 (ก)-(ข) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย LC-MS โดยการใช้ UV detector ดังรูปที่ 4.20 (ข) มีรูปแบบเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ด้วย HPLC รูปที่ 4.17 แต่ค่า Retention time ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง MS จะคลาดเคลื่อนเล็กน้อย จึงคาดได้ว่าพีคที่ปรากฏในโครมาโทแกรมของ LC-MS ที่ระบุค่ามวลโมเลกุลแม่นยำสูงที่ย้ายโปรตอนออกแล้ว ที่มีค่า 88.9869 118.9975 105.0182 75.0077 และ 89.0233 กรัมต่อโมล ในรูปที่ 4.20 (ก)-(จ) คือ กรดออกซาลิก กรดทาร์โทรนิก กรดกลีเซอริก กรดไกลโคลิก และกรดแลคติก ตามลำดับ ส่วนกรดฟอร์มิกเป็นสารที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก มีมวลน้อยกว่าช่วง 49.0000-801.0000 กรัมต่อโมล ที่เครื่อง LC-MS สามารถสแกนได้ ตามรูปที่ 4.20 (ฉ) ซึ่งจึงทำให้ไม่พบในการวิเคราะห์

ตารางที่ 4.4 สูตรโครงสร้าง มวลโมเลกุล และ มวลโมเลกุลแม่นยำสูงที่ย้ายโปรตอนออกแล้วของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากออกซิเดชันของกลีเซอรอล

ชื่อสาร	สูตรโครงสร้าง	มวลโมเลกุล	มวลโมเลกุลแม่นยำสูงที่ย้ายโปรตอนออกแล้ว	Retention time (นาที)
กรดออกซาลิก	$C_2H_2O_4$	90.03	88.9869	7.65
กรดทาร์ตริก	$C_3H_4O_5$	120.06	118.9975	8.23
กรดกลีเซอริก	$C_3H_6O_4$	106.08	105.0182	12.23
กรดไกลโคลิก	$C_2H_4O_3$	76.05	75.0076	13.92
กรดแลคติก	$C_3H_6O_3$	90.08	89.0233	14.17
กรดฟอร์มิก	CH_2O_2	46.03	44.9884	n/a ¹

¹ไม่ปรากฏพีคบนโครมาโทแกรมเนื่องจากสารมีมวลน้อยกว่าช่วงมวลที่เครื่อง LC-MS สามารถวิเคราะห์ได้



รูปที่ 4.20 LC-MS โครมาโทแกรมในโหมดลบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลตามมวล (หน่วย : กรัมต่อโมล) (ก) 88.9869 (ข) 118.9975 (ค) 105.0182 (ง) 75.0077 (จ) 89.0233 (ฉ) สแกนมวล 49.0000-801.0000 (ช) โครมาโทแกรมที่ได้จาก UV detector ในส่วน LC

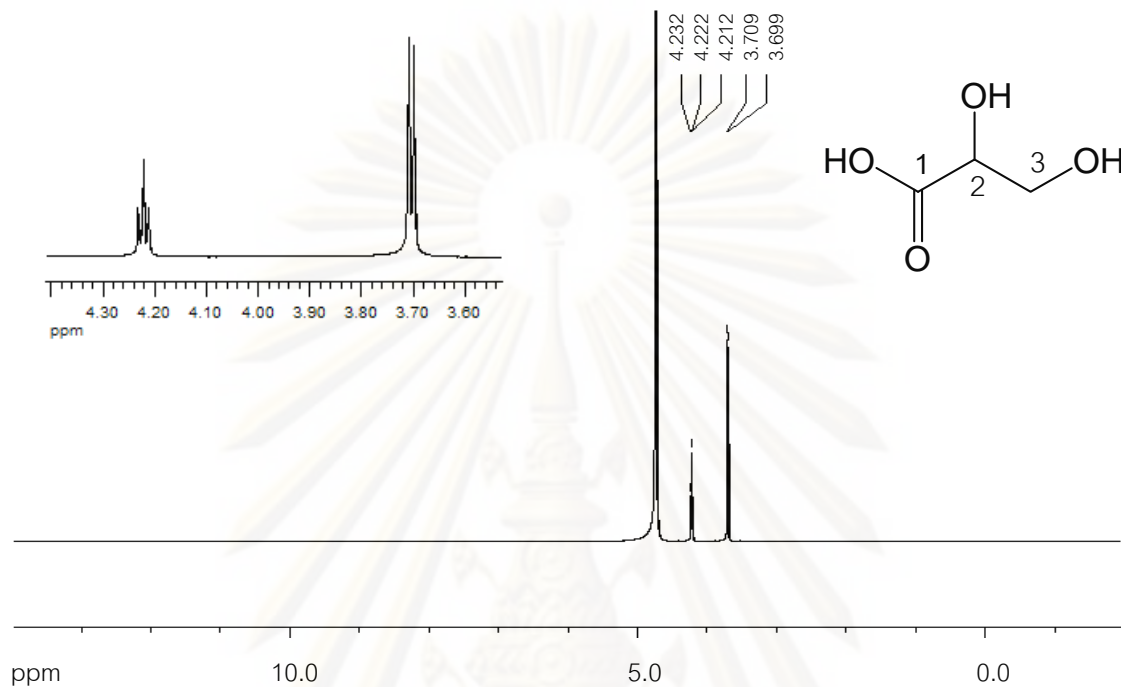
4.5.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NMR สเปกโตรสโกปี

เมื่อได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันทั้งหมดแล้วจากเทคนิค HPLC ด้วยค่า Retention time และเทคนิค LC-MS จึงทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ กรดออกซาลิก กรดทาร์ทริก กรดกลีเซอริก กรดไกลโคลิก กรดแลคติก และกรดฟอร์มิก แต่จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC เบื้องต้นพบว่า กรดกลีเซอริก และกรดไกลโคลิกเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล จึงทำการยืนยันผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดนี้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปีอีกครั้ง โดยสารตัวอย่างจะถูกแยกส่วนออกมาด้วยเครื่อง HPLC เก็บรวบรวมจนมีปริมาตรส่วนละประมาณ 20 มิลลิลิตร นำไประเหยแห้งที่ 40 องศาเซลเซียส แล้วนำมาละลายด้วย D_2O ก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR ต่อไป

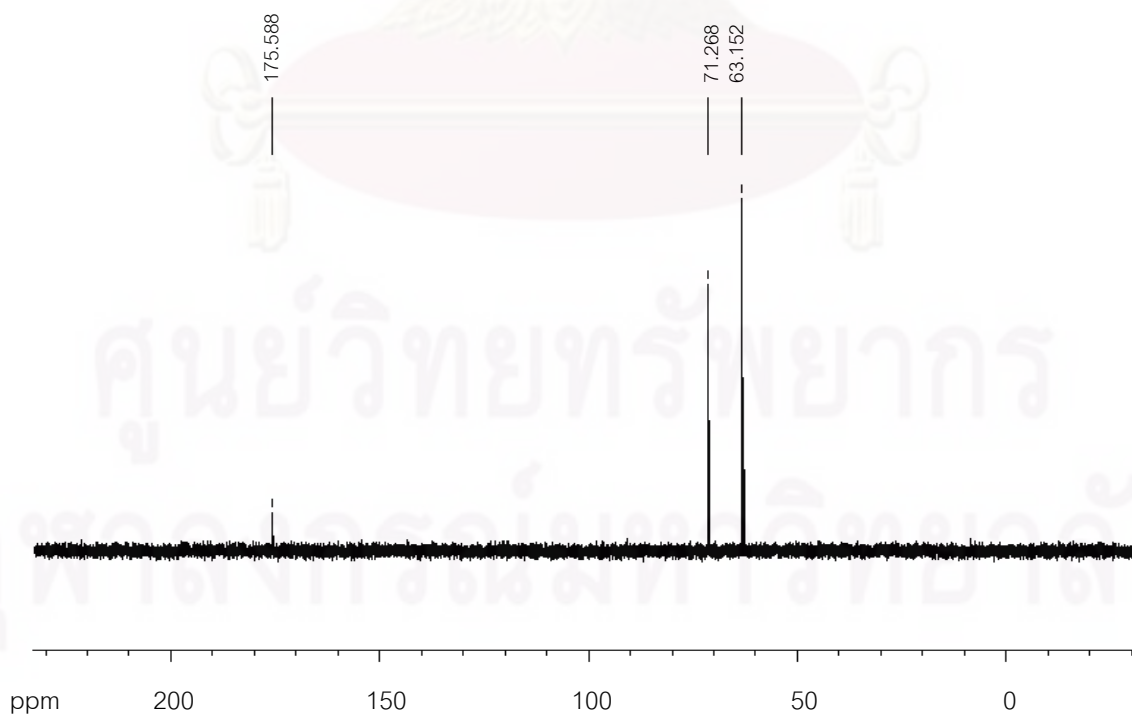
4.5.3.1 การวิเคราะห์กรดกลีเซอริก

กรดกลีเซอริกซึ่งเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์จะนำสารมาตรฐานที่สามารถจัดหาได้เชิงพาณิชย์ซึ่งอยู่ในรูปเกลือแคลเซียมของกรดกลีเซอริก มาทำให้อยู่ในรูปของกรด (Acid form) ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริกที่แสดงในรูป 4.21 จะพบพีคอยู่ 2 ตำแหน่ง โดยพีคแรกมี Chemical shift 4.22 ppm ค่าอินทิเกรชันเท่ากับ 1 มีการ split แบบ triplet ค่าคงที่คู่ควบ (J -coupling constant) เท่ากับ 4 เฮิร์ตซ์ เป็นพีคของโปรตอนที่คาร์บอนตำแหน่ง C_2 ส่วนพีคที่ 2 มี Chemical shift 3.70 ppm ค่าอินทิเกรชันเท่ากับ 2 มีการ split แบบ doublet ค่าคงที่คู่ควบเท่ากับ 4 เฮิร์ตซ์ เป็นพีคของโปรตอนที่คาร์บอนตำแหน่ง C_3 จากค่าคงที่คู่ควบที่ได้มีค่าเท่ากัน จึงสรุปว่ามีการ Coupling กันระหว่างโปรตอนตำแหน่ง C_2 และโปรตอนตำแหน่ง C_3 ของโมเลกุลกรดกลีเซอริก สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริกแสดงในรูปที่ 4.22 พบพีคเอกลักษณ์ 3 พีค โดยพีคที่ Chemical shift 175.5 ppm เป็นพีคของคาร์บอนตำแหน่ง C_1 อิทธิพลของหมู่ตั้งอิเล็กตรอนจึงทำให้อยู่ในตำแหน่ง downfielded มากที่สุด ส่วนพีคที่ Chemical shift 71.2 ppm เป็นพีคที่เกิดจากคาร์บอนตำแหน่ง C_2 พีคที่ Chemical shift 63.1 ppm เป็นพีคของคาร์บอนตำแหน่ง C_3 ที่อยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ได้จากการแยกส่วนจากเครื่อง HPLC พบว่าสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ได้แสดงในรูปที่ 4.23 และ 4.24 ตามลำดับ มีจำนวนและตำแหน่งเดียวกับสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์สารมาตรฐาน จึงสรุปได้ว่าสารที่วิเคราะห์ได้จาก HPLC ที่ค่า Retention time 12.368

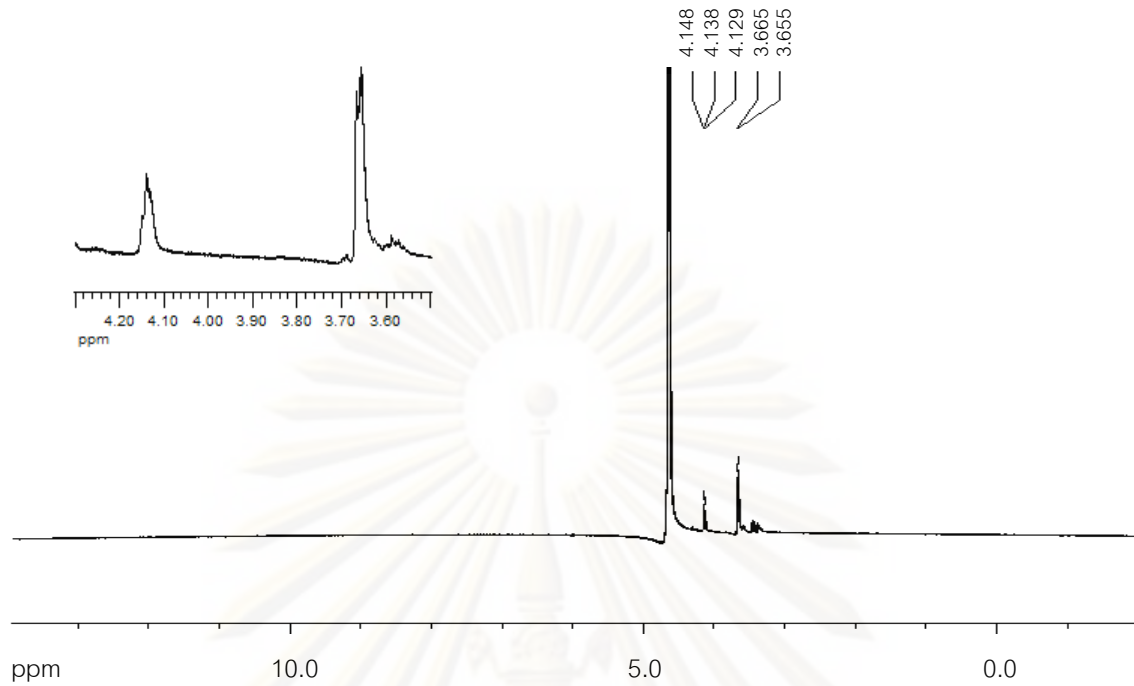
นาที่ เป็นของกรดกลีเซอริกจริงตามที่ได้พิสูจน์ โดยสเปกตรัมทั้งของสารมาตรฐานและสเปกตรัมจากการแยกส่วนจาก HPLC ยังสอดคล้องกับฐานข้อมูลทางสเปกโตรสโกปี [31]



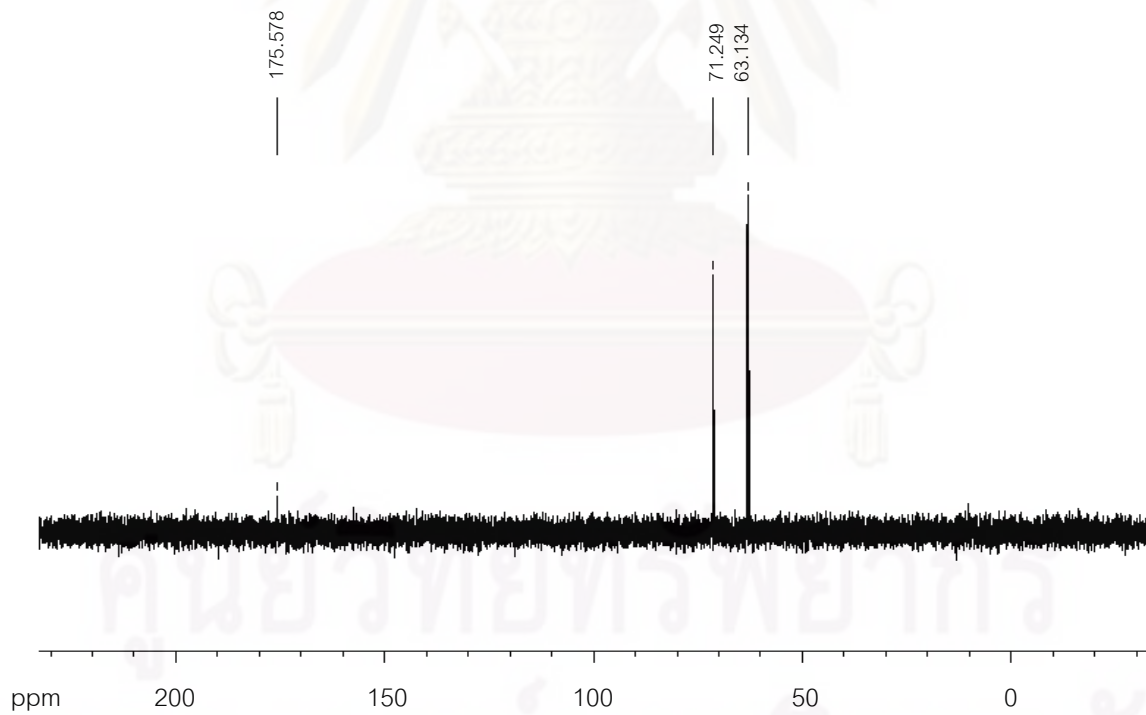
รูปที่ 4.21 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริก



รูปที่ 4.22 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริก



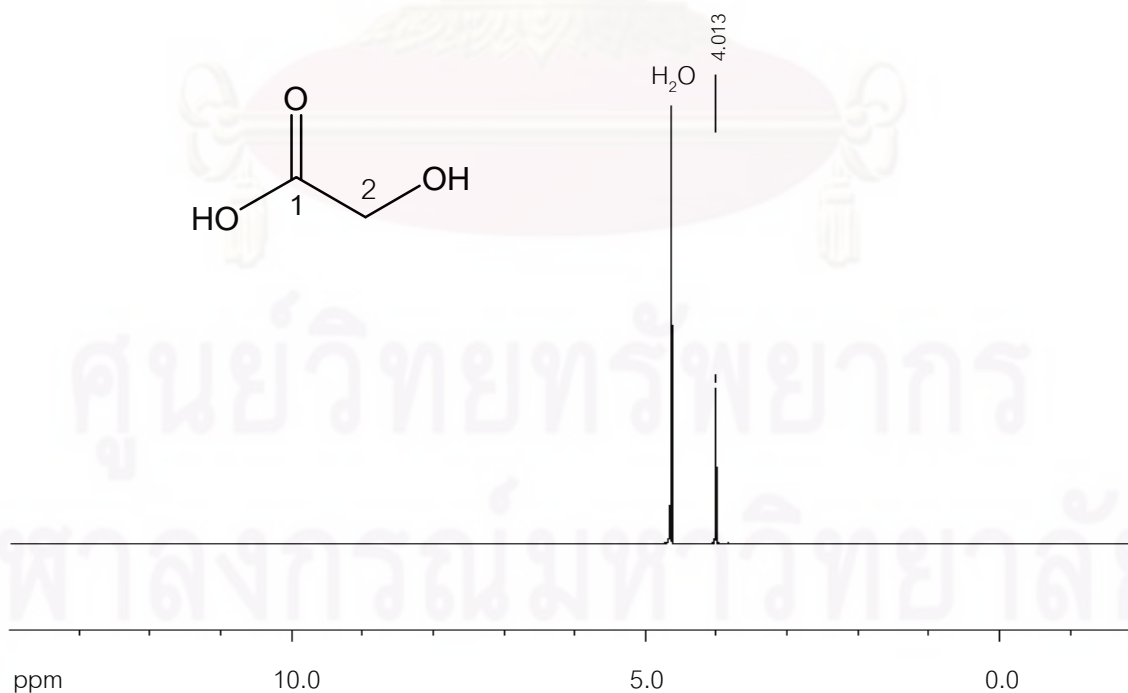
รูปที่ 4.23 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของกรดกลีเซอริกที่ได้จากการแยกส่วนด้วยเครื่อง HPLC



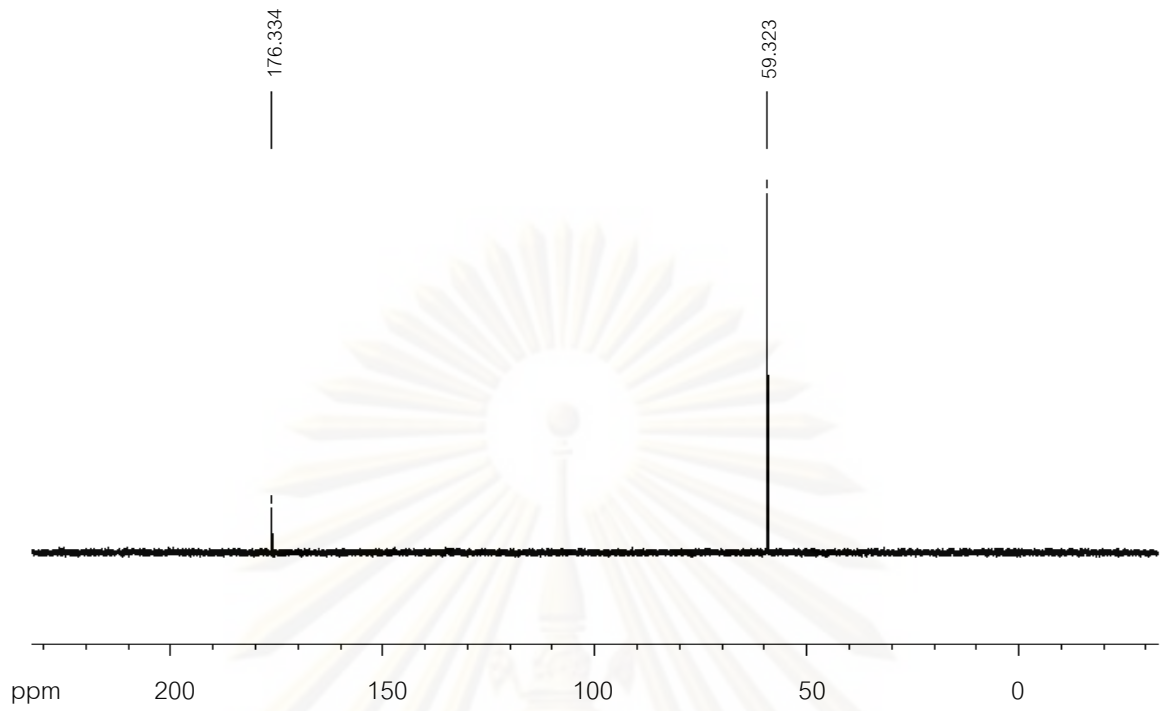
รูปที่ 4.24 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของกรดกลีเซอริกที่ได้จากการแยกส่วนด้วยเครื่อง HPLC

4.5.3.2 การวิเคราะห์กรดไกลโคลิก

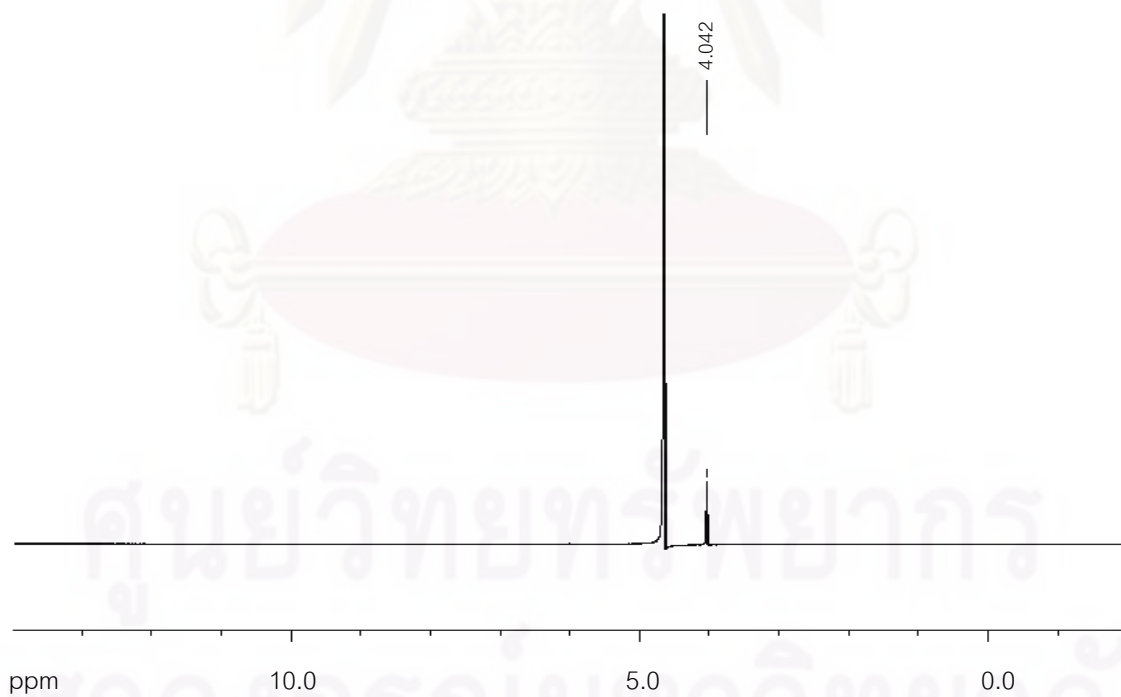
กรดไกลโคลิกเป็นอีกหนึ่งผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการให้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์สารมาตรฐานของกรดไกลโคลิกด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สเปกโตรสโกปี ดังรูปที่ 4.25 จะเห็นว่ามีพีค 1 กลุ่ม คือ พีคโปรตอนของหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) ของกรดไกลโคลิก ที่มีรูปแบบการ split แบบ singlet ที่ 4.01 ppm เนื่องจากกรดไกลโคลิกมีโปรตอนบนคาร์บอนเพียงตำแหน่งเดียวเท่านั้น และเมื่อมาพิจารณาการวิเคราะห์สารมาตรฐานของกรดไกลโคลิกด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี ดังรูป 4.26 พบว่าพีคที่ปรากฏบนโครมาโทแกรม จะมี 2 พีค ซึ่งพีคที่มีค่า Chemical shift 59.3 ppm เป็นของคาร์บอนตำแหน่ง C_2 ที่อยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซี (Hydroxy group) ส่วนพีคที่มีค่า Chemical shift 176.3 ppm เป็นของคาร์บอนตำแหน่ง C_1 ซึ่งเป็นหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) เนื่องจากมีอิทธิพลของหมู่ดึงอิเล็กตรอน จึงทำให้ C_1 อยู่ในตำแหน่ง downfielded มากกว่า C_2 ข้อมูลที่ได้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ได้จากการแยกส่วนจากเครื่อง HPLC พบว่าสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.27 มีจำนวนและตำแหน่งเดียวกับสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์สารมาตรฐาน เช่นเดียวกับสเปกตรัมของ $^{13}\text{C-NMR}$ ในรูปที่ 4.28 ที่พบพีคในตำแหน่งเดียวกับสารมาตรฐาน จึงสรุปได้ว่าสารที่วิเคราะห์ได้จาก HPLC ที่ค่า Retention time 13.962 นาที เป็นของกรดไกลโคลิกจริงตามที่ได้พิสูจน์



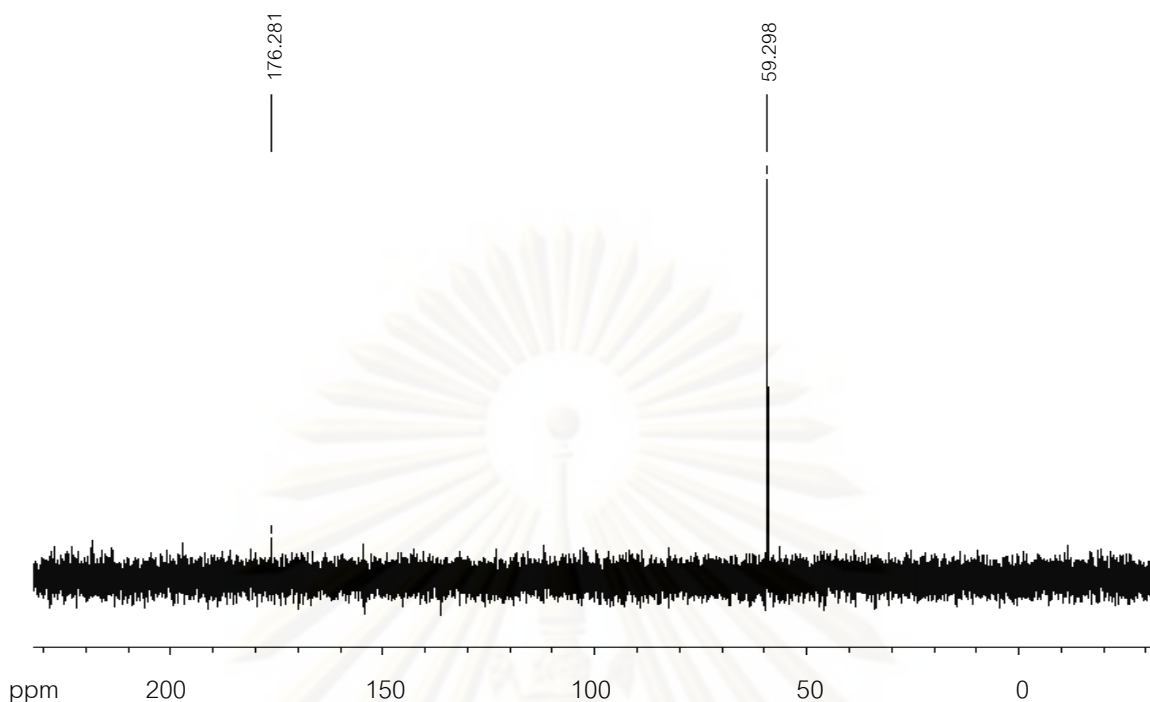
รูปที่ 4.25 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารมาตรฐานกรดไกลโคลิก



รูปที่ 4.26 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสารมาตรฐานกรดไกลโคลิก



รูปที่ 4.27 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารผลิตภัณฑ์กรดไกลโคลิกที่แยกส่วนจากเครื่อง HPLC



รูปที่ 4.28 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของสารผลิตภัณฑ์กรดไกลโคลิกที่แยกส่วนจากเครื่อง HPLC

จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์และพิสูจน์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค HPLC เทคนิค LC-MS และเทคนิค NMR ทำให้แน่ใจว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC แล้วมีค่า Retention time 12.368 และ 13.962 นาที คือ กรดกลีเซอริกและกรดไกลโคลิก ตามลำดับ

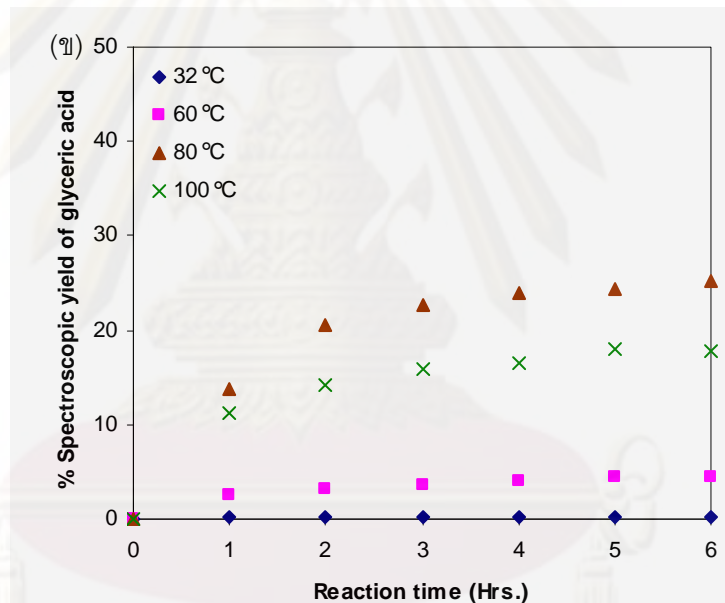
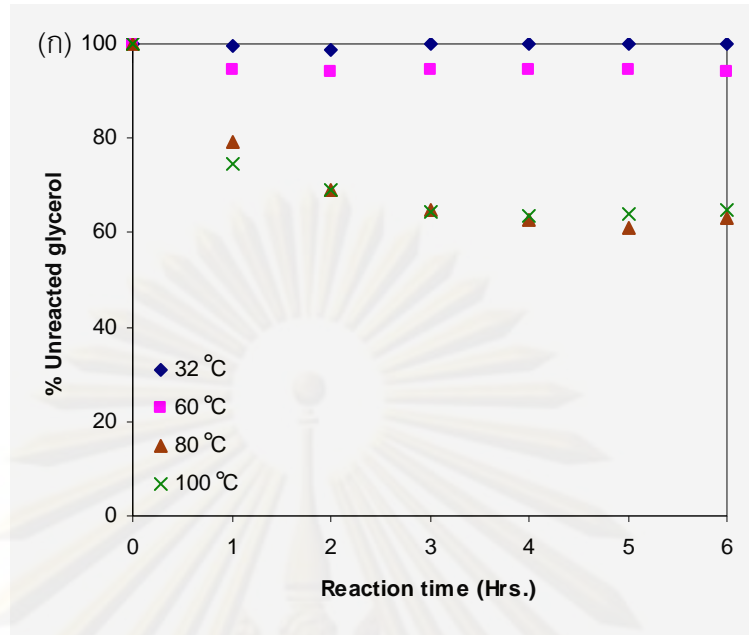
เมื่อพิจารณาจากรูปแสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.18 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิเดชันโดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์โดยอาศัย AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาจพบการออกซิเดชันเกินขั้น (Over-oxidation) ไปเป็นกรดทาร์โทรนิก และกรดออกซาลิกได้บ้างเล็กน้อย และคาดว่าจะพบการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากการทำปฏิกิริยาด้วยเบส เช่น กรดฟอร์มิก และกรดแลคติกด้วย

4.6 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP ด้วยเทคนิค HPLC

4.6.1 ผลของอุณหภูมิ

4.6.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci

การทดลองนี้แสดงผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิห้อง 60 80 และ 100 องศาเซลเซียส เพื่อพิจารณาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่จะใช้ในการทดลอง โดยมีการควบคุมความดันของแก๊สออกซิเจนที่ 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของกลีเซอรอล 0.6 โมลาร์ และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลเท่ากับ 1 จากรูป 4.29 (ก) แสดงร้อยละของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ ณ เวลาการดำเนินปฏิกิริยาต่างๆ พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (32 องศาเซลเซียส) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล ส่วนการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลจะถูกใช้ไปเพียงร้อยละ 5.98 เท่านั้น ถึงแม้ว่าใช้เวลาถึง 6 ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลถูกใช้ไปถึงร้อยละ 39.06 ซึ่งมากกว่าที่ 60 องศาเซลเซียสอย่างมีนัยสำคัญ โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วใน 2 ชั่วโมงแรก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 100 องศาเซลเซียส ปริมาณกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ กลับไม่เปลี่ยนแปลงมากกว่าที่ 80 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 80 องศาเซลเซียส ส่วนทางด้านของปริมาณของกรดกลีเซอริกซึ่งคิดเป็นร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปี (% Spectroscopic yield) ดังแสดงในรูปที่ 4.29 (ข) พบว่าที่อุณหภูมิห้องไม่มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ส่วนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กรดกลีเซอริกเกิดขึ้นร้อยละ 4.47 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามาที่ 80 องศาเซลเซียส กรดกลีเซอริกเกิดขึ้นมากที่สุดถึงร้อยละ 25.31 ส่วนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่ามีกรดกลีเซอริกอยู่ร้อยละ 18.05 เท่านั้น ซึ่งเป็นไปได้ว่ากรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นๆ จากงานวิจัยของ S. Demirel-Gulen และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการลดลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลในปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีทองบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เพิ่มขึ้นแบบพาราโบลา (Parabola) จึงพบการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณอย่างรวดเร็วของกลีเซอรอลเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.29 ผลของอุณหภูมิต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้

เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แสดงการเลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกที่ร้อยละ 37.87 ในช่วงแรกของการทำงานและการเลือกจำเพาะลดลงเรื่อยๆ ตามเวลาที่ผ่านไป โดยพบว่าทั้งกรดไกลโคลิกซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ได้มาจากการรวมตัวกันของไฮโดรเจนและออกซิเจน

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci¹

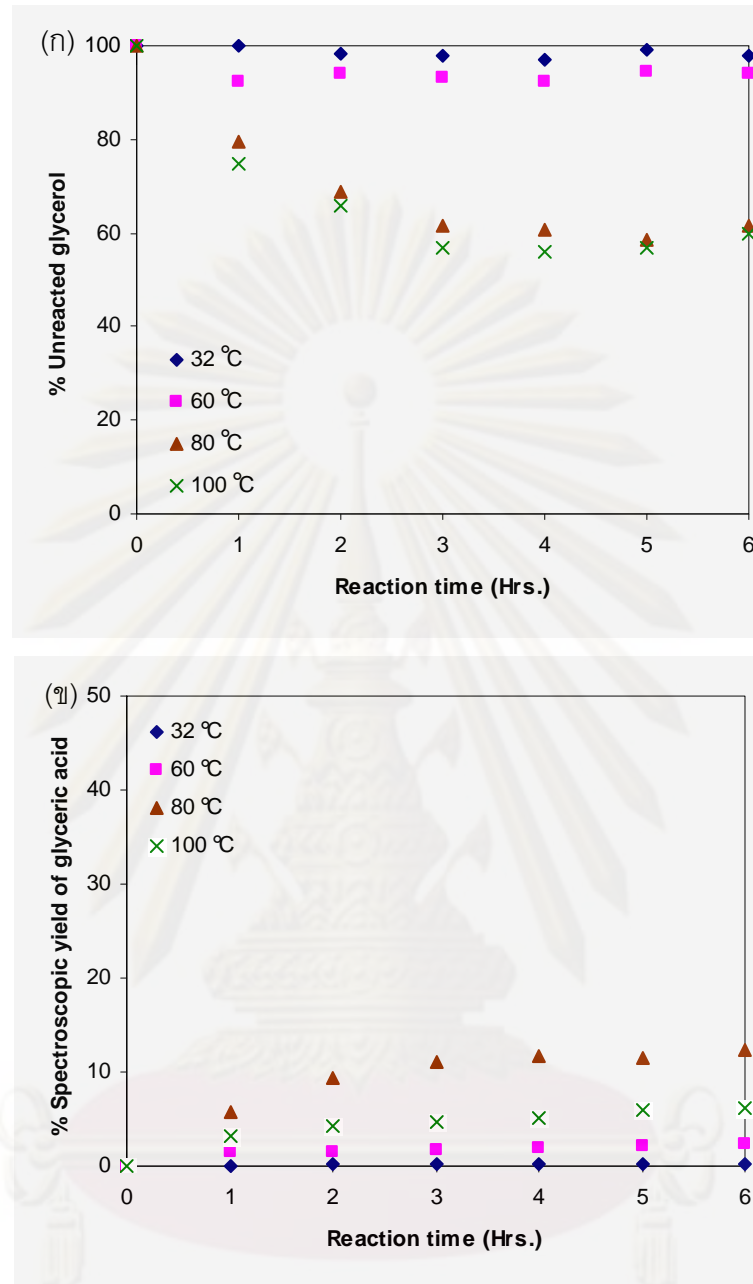
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอริก	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
32	1		-	-	-	-	-
	2		-	-	-	-	-
	3	ไม่เปลี่ยนแปลง	-	-	-	-	-
	4		-	-	-	-	-
	5		-	-	-	-	-
	6		-	-	-	-	-
60	1	5.39	37.87	47.36	0.05	13.00	1.70
	2	5.51	34.19	49.32	0.02	15.20	1.24
	3	5.44	33.01	50.03	0.02	15.90	1.03
	4	5.59	31.71	50.89	0.07	16.26	1.05
	5	5.77	30.79	51.65	0.07	16.51	0.96
	6	5.98	30.38	51.87	0.06	16.74	0.92
80	1	20.91	73.21	12.53	0.13	5.16	8.94
	2	30.97	66.03	19.74	0.13	7.06	7.01
	3	35.36	63.39	22.09	0.14	7.97	6.38
	4	37.18	61.66	23.42	0.15	8.61	6.14
	5	39.06	60.57	24.24	0.16	9.06	5.94
	6	36.93	59.61	24.93	0.17	9.42	5.84
100	1	25.47	49.84	28.81	0.10	10.84	10.39
	2	31.13	45.50	33.02	0.08	12.31	9.06
	3	32.80	43.17	35.02	0.09	12.98	8.72
	4	36.51	41.93	35.46	0.10	13.28	9.22
	5	35.67	41.75	36.07	0.10	13.55	8.51
	6	35.24	41.06	36.69	0.10	13.68	8.44

¹ ภาวะการทดลอง : ความดันออกซิเจน 3 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น กลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

ในน้ำโดยมีทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาร่วมในการเกิดปฏิกิริยา [28] และกรดฟอริกมีร้อยละของการเลือกจำเพาะมากขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทั้งนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไปที่ 80 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละของการเลือกจำเพาะต่อ กรดกลีเซอริกจะเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 73.21 ในช่วงโมเมนต์แรกและลดลงเมื่อเวลาผ่านไป โดยการเลือกจำเพาะของกรดไกลโคลิกและกรดฟอริกลดลง และเมื่อเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียสกับที่ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งมีร้อยละของการเปลี่ยนแปลงไม่ต่างกันมากนัก พบว่าการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกของปฏิกิริยาที่ 100 องศาเซลเซียส ลดลงเหลือเพียงร้อยละ 49.84 ในช่วงโมเมนต์แรก และมีการเพิ่มขึ้นของกรดไกลโคลิก กรดฟอริก และกรดแลคติก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงมีการแข่งขันในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งเชื้อต่อการเกิดออกซิเดชันเกินขึ้น ทำให้กรดกลีเซอริกเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นได้มากยิ่งขึ้น [21]

4.6.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP

รูปที่ 4.30 แสดงผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP โดยใช้ภาวะเช่นเดียวกันกับการใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปที่ 4.30 (ก) แสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ไม่พบการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล ส่วนเมื่อทำปฏิกิริยาที่ 60 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลถูกใช้ไปเพียงร้อยละ 7.77 เท่านั้น แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลถูกใช้ไปร้อยละ 41.40 และที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ค่าการลดลงของกลีเซอรอลลดลงไปในทิศทางเดียวกันกับที่ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งอธิบายในทำนองเดียวกันกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci นั่นคืออุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 80 องศาเซลเซียส ส่วนทางด้านร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก ดังแสดงรูปที่ 4.30 (ข) พบว่าที่อุณหภูมิห้องไม่พบผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริก ส่วนการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดกลีเซอริกเพียงร้อยละ 2.27 แต่การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส จะได้กรดกลีเซอริกที่สูงกว่า คือ ร้อยละ 12.29 ส่วนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบกรดกลีเซอริกเพียงร้อยละ 6.09 เท่านั้น



รูปที่ 4.30 ผลของอุณหภูมิต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-PVP เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แสดงการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดไกลโคลิกมากที่สุดถึงร้อยละ 60.22 ในชั่วโมงที่ 6 รวมถึงพบการเลือกจำเพาะต่อการเกิด

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP¹

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอรอล	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
32	1		-	-	-	-	-
	2		-	-	-	-	-
	3	ไม่เปลี่ยนแปลง	-	-	-	-	-
	4		-	-	-	-	-
	5		-	-	-	-	-
	6		-	-	-	-	-
60	1	7.77	23.48	57.42	0.00	15.83	3.32
	2	6.19	20.95	57.76	0.00	19.21	2.12
	3	6.69	18.79	57.91	0.00	21.62	1.70
	4	7.61	17.96	58.97	0.00	21.43	1.65
	5	5.51	17.74	59.36	0.00	21.39	1.53
	6	5.95	17.13	60.22	0.00	21.32	1.34
80	1	20.52	33.36	43.19	0.00	14.89	8.54
	2	31.27	33.96	43.65	0.00	14.66	7.70
	3	38.43	33.85	44.73	0.00	14.20	7.18
	4	39.16	33.39	46.50	0.00	12.97	7.08
	5	41.10	34.01	47.92	0.00	10.84	7.16
	6	38.47	34.46	49.53	0.00	8.65	7.28
100	1	25.16	17.45	53.05	0.00	19.80	9.71
	2	34.92	18.40	53.77	0.00	19.30	8.52
	3	43.72	18.29	54.46	0.00	19.19	8.05
	4	44.21	18.53	54.72	0.00	18.85	7.89
	5	43.58	18.68	54.74	0.00	18.81	7.76
	6	40.69	18.63	55.14	0.00	18.63	7.59

¹ ภาวะการทดลอง : ความดันออกซิเจน 3 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น กลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

กรดฟอร์มิกมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ส่วนการเลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกจะมีค่าเพียงร้อยละ 23.48 เท่านั้น การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกเพิ่มมากขึ้นโดยสูงสุดจะอยู่ที่ร้อยละ 34.46 เพิ่มขึ้นจากที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสมาก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 100 องศาเซลเซียส ปรากฏว่าการเลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกกลับลดลงเหลือร้อยละ 18.63 เมื่อใช้เวลาในการทดลอง 6 ชั่วโมง

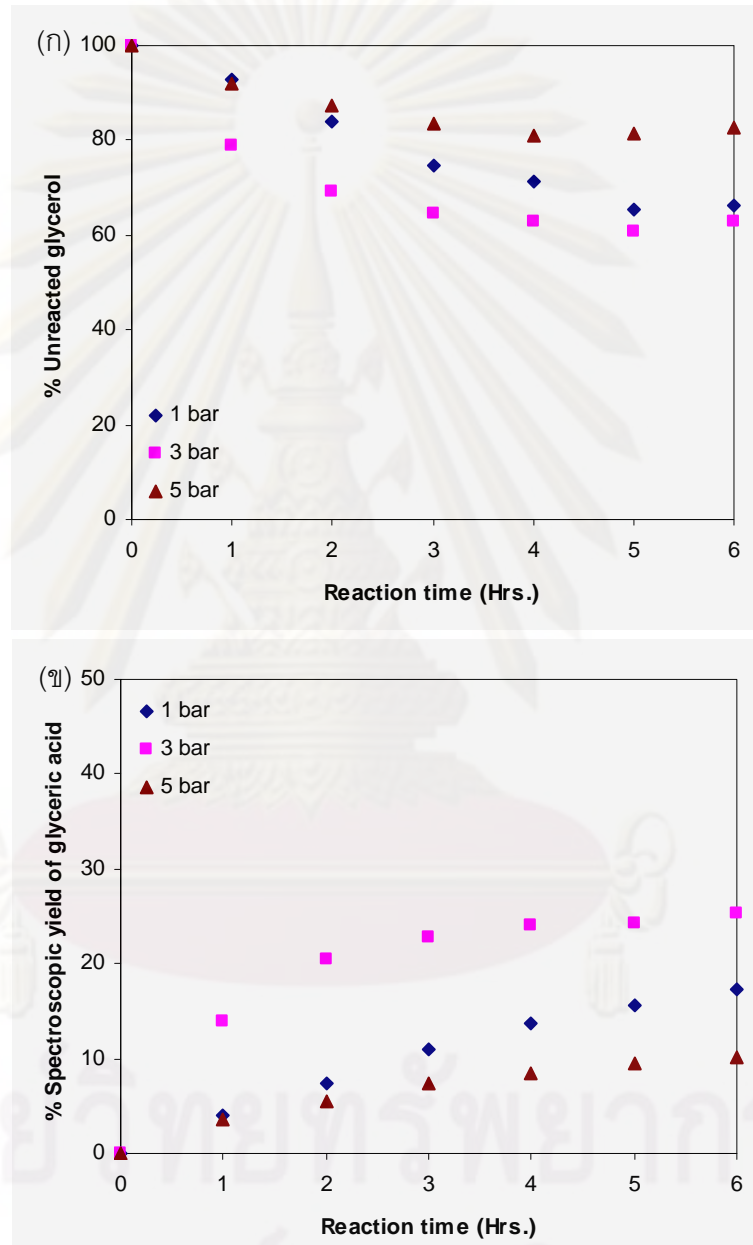
จากการทดลองที่ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP เมื่อพิจารณาข้อมูลที่ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด พบว่าการลดลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลใกล้เคียงกัน แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ได้ร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกและการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP จากผลของตัวล้อมรอบอนุภาคทองนาโนที่ยอมให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ง่าย ผู้วิจัยจึงเลือก AuNPs-Ci มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสในการทดลองต่อไป

4.6.2 ผลของความดันแก๊สออกซิเจน

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความดันของแก๊สออกซิเจนที่ใช้เป็นตัวออกซิเดนต์ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยทำการทดลองโดยศึกษาผลของความดันแก๊สออกซิเจนที่ความดัน 1 3 และ 5 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ความเข้มข้น 50 ส่วนในล้านส่วน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 80 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.31 (ก) ผลปรากฏว่าการใช้ความดันออกซิเจนที่ 1 บาร์ การลดลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็นไปอย่างค่อยเป็นค่อยไป แบบอัตราคงที่ตั้งแต่ชั่วโมงแรกจนสารตั้งต้นกลีเซอรอลเหลืออยู่คงที่ที่ประมาณร้อยละ 65.58 ในชั่วโมงที่ 5 ส่วนเมื่อใช้ความดันออกซิเจนที่ 3 บาร์ สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วจนเหลือสารตั้งต้นกลีเซอรอลเพียงร้อยละ 64.63 ใน 3 ชั่วโมงแรกและลดลงอีกเล็กน้อยเมื่อเวลาผ่านไป แต่หากใช้ความดันออกซิเจนที่ 5 บาร์ การเปลี่ยนแปลงกลับเกิดขึ้นได้น้อยกว่าที่ทั้ง 1 และ 3 บาร์ คือเหลือสารตั้งต้นกลีเซอรอลอยู่ถึงร้อยละ 81.15 แม้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาถึง 6 ชั่วโมง ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องจากการเพิ่มความดันส่งผลทำให้การแลกเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนที่บริเวณผิวหน้าและการถ่ายโอนมวลระหว่างสารตั้งต้นกับตัวล้อมรอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้น้อยลง

ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้น ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.31 (ข) สอดคล้องกันกับปริมาณของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ถูกใช้ไป กล่าวคือการทดลองที่ใช้ความดันแก๊สออกซิเจนที่ 1 บาร์ ทำให้เกิด

กรดกลีเซอริกอย่างค่อยเป็นค่อยไปจนมีร้อยละผลได้เท่ากับ 17.25 เมื่อเพิ่มความดันมาเป็น 3 บาร์ อัตราการเพิ่มขึ้นของปริมาณกรดกลีเซอริกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจากเริ่มต้นเป็นร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกที่ร้อยละ 25.31 แต่เมื่อเพิ่มความดันเป็น 5 บาร์ ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่ได้มีปริมาณน้อย คือได้ร้อยละผลได้ที่ 10.18



รูปที่ 4.31 ผลของความดันแก๊สออกซิเจนต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่

(ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ความดันต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.7 จะพบว่า การใช้ความดันในการทำปฏิกิริยา 1 บาร์ ให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกร้อยละ 50.56 ในชั่วโมงที่ 1 และจะลดลงเรื่อยๆ ตามเวลาที่ผ่านไป โดยพบการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กรดแลคติกที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลกับเบสมากขึ้น ทั้งนี้การที่ความดันออกซิเจนที่ใส่เข้าไปในระบบน้อยเกินไปจะทำให้สมดุลของการเกิดปฏิกิริยาโดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์ดำเนินไปข้างหน้าได้น้อย จึงพบผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิเดชันไม่มาก ส่วนการทำปฏิกิริยาที่ความดัน 3 บาร์ ให้การเลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 73.21 และเมื่อเพิ่มความดันเป็น 5 บาร์ การเลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกลดลงมากกว่าทั้ง 1 และ 3 บาร์ เหลือน้อยสุดเพียงร้อยละ 22.98 ในชั่วโมงที่ 6 สวนทางกับการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดไกลโคลิกที่เพิ่มขึ้นอย่างมากถึงที่ร้อยละ 58.11 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการที่ออกซิเจนที่เพิ่มเข้าไปในระบบทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งคาดว่าเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเกิดกรดไกลโคลิกได้มากขึ้น จากข้อมูลด้านการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้น และการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริก ผู้วิจัยจึงได้เลือกใช้ความดันแก๊สออกซิเจนที่ 3 บาร์ เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.7 ผลของความดันแก๊สออกซิเจนที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci¹

ความดัน (บาร์)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอริก	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
1	1	7.34	50.56	26.03	0.08	8.65	14.65
	2	15.83	48.82	27.62	0.11	9.56	13.86
	3	25.21	47.68	29.28	0.12	10.43	12.47
	4	28.77	45.99	31.44	0.12	11.18	11.24
	5	34.41	44.93	32.80	0.12	11.73	10.40
	6	33.94	44.21	33.53	0.12	12.03	10.08
3	1	20.91	73.21	12.53	0.13	5.16	8.94
	2	30.97	66.03	19.74	0.13	7.06	7.01
	3	35.36	63.39	22.09	0.14	7.97	6.38
	4	37.18	61.66	23.42	0.15	8.61	6.14
	5	39.06	60.57	24.24	0.16	9.06	5.94
	6	36.93	59.61	24.93	0.17	9.42	5.84
5	1	7.98	24.03	56.47	0.00	18.28	1.20
	2	12.62	23.23	57.48	0.00	18.23	1.04
	3	16.60	23.28	57.74	0.00	17.84	1.11
	4	18.84	23.09	58.03	0.00	17.71	1.16
	5	18.73	23.06	58.05	0.00	17.70	1.17
	6	17.37	22.98	58.11	0.01	17.72	1.17

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

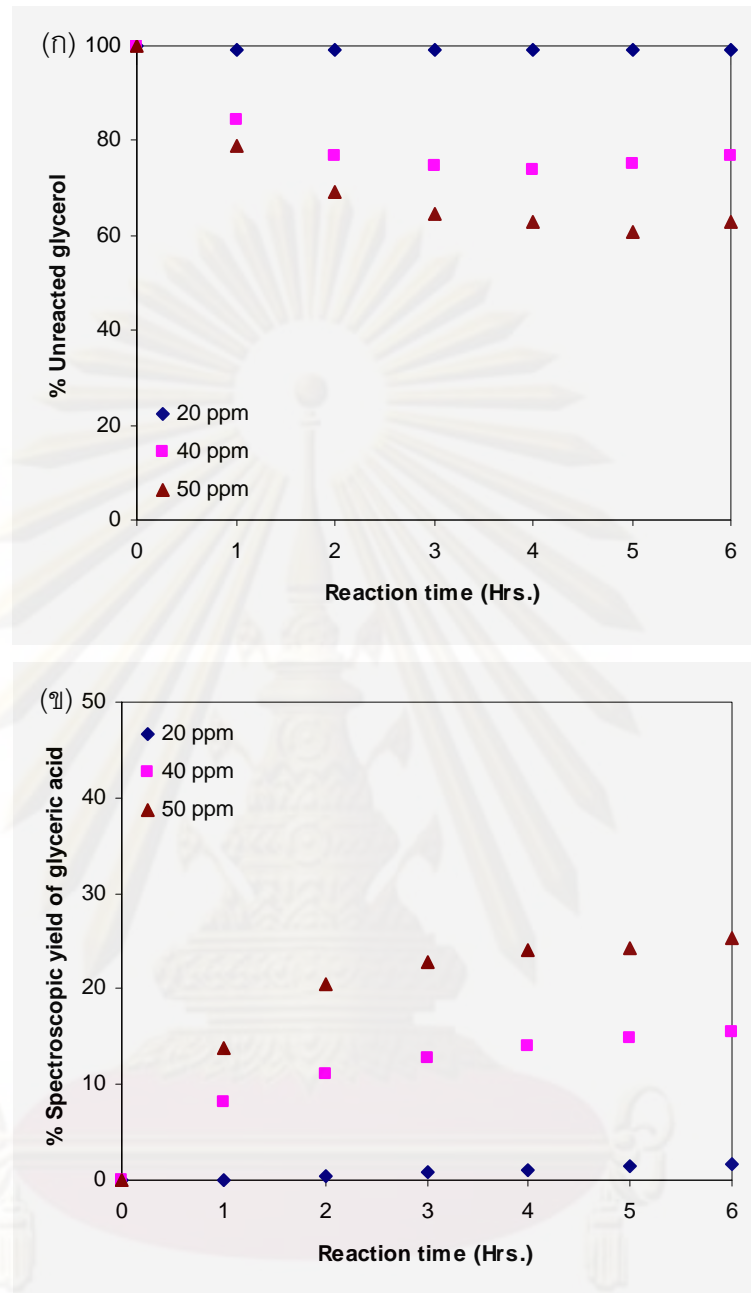
4.6.3 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองที่ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ความเข้มข้น 20 40 และ 50 ส่วนในล้านส่วน ที่มีต่อออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ปรากฏผลว่าการใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 20 ส่วนในล้านส่วน ให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลเพียงร้อยละ 1.51 เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 40 ส่วนในล้านส่วน การเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้นเป็นร้อยละ 26.32 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นมาเป็น 50 ส่วนในล้านส่วน การเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 39.06 ดังแสดงในรูปที่ 4.32 (ก) ซึ่งสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกันดังแสดงในรูปที่ 4.32 (ข) พบร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกเมื่อทำการทดลองโดยความเข้มข้นเป็น 20 40 และ 50 ส่วนในล้านส่วน เท่ากับ 1.74 15.53 และ 25.31 ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของปริมาณกรดกลีเซอริกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 3 ชั่วโมงแรก และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้เวลาในการทดลองมากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.32 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 20 40 ไปจนถึง 50 ส่วนในล้านส่วน การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยมีค่าสูงสุดสำหรับแต่ละภาวะร้อยละ 16.87 46.09 และ 73.21 ตามลำดับ จากผลการทดลองข้างต้น พบว่าการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลและปริมาณ

ของกรดกลีเซอริกเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งให้การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลและให้ปริมาณรวมถึงการเลือกจำเพาะของกรดกลีเซอริกมากที่สุดในการทดลองต่อไป

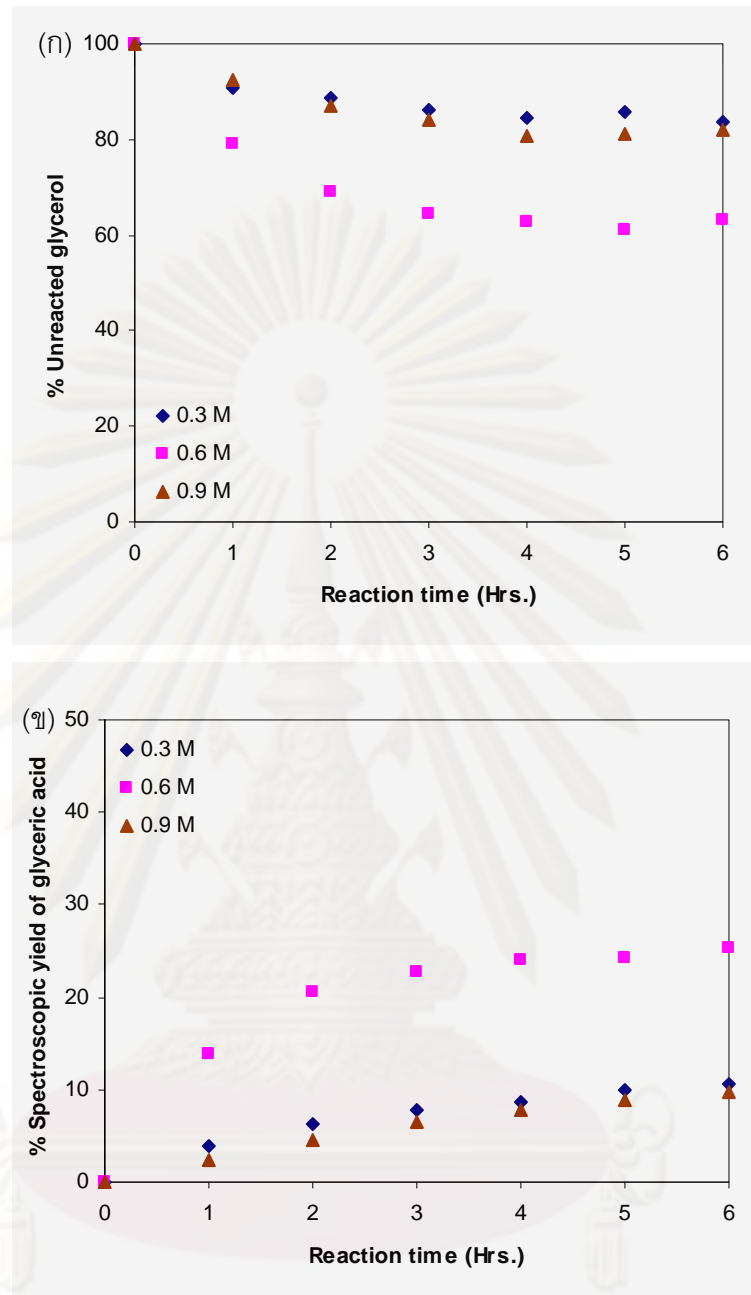
ตารางที่ 4.8 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci¹

ความเข้มข้น (ส่วนในล้านส่วน)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอริก	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
20	1	0.50	10.07	75.87	0.00	13.79	2.17
	2	0.76	11.46	71.83	0.00	15.31	1.52
	3	0.84	14.89	68.48	0.00	15.37	1.33
	4	1.08	15.04	68.19	0.00	15.57	1.25
	5	1.23	15.60	67.70	0.00	15.58	1.12
	6	1.51	16.87	66.31	0.00	15.60	1.24
40	1	15.71	46.09	37.19	0.07	12.05	4.57
	2	23.12	41.18	41.17	0.06	13.73	3.84
	3	25.45	39.04	42.83	0.07	14.44	3.59
	4	26.32	37.79	43.77	0.06	14.85	3.50
	5	24.89	37.09	44.30	0.06	15.03	3.50
	6	23.17	36.69	44.63	0.06	15.11	3.40
50	1	20.91	73.21	12.53	0.13	5.16	8.94
	2	30.97	66.03	19.74	0.13	7.06	7.01
	3	35.36	63.39	22.09	0.14	7.97	6.38
	4	37.18	61.66	23.42	0.15	8.61	6.14
	5	39.06	60.57	24.24	0.16	9.06	5.94
	6	36.93	59.61	24.93	0.17	9.42	5.84

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

4.6.4 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของกลีเซอรอลสารตั้งต้นในขณะเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยควบคุมอุณหภูมิในการทดลองที่ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ เวลาในการทดลอง 6 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ 50 ส่วนในล้านส่วนโดยศึกษาค่าของความเข้มข้นเริ่มต้นของกลีเซอรอลที่ 0.3 0.6 และ 0.9 โมลาร์ จากรูปที่ 4.33 (ก) พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 0.3 และ 0.9 โมลาร์ ให้แนวโน้มของการลดลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอลไปในทางเดียวกัน และร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลที่ใกล้เคียงกัน คือ 16.20 และ 19.12 ตามลำดับ ในขณะที่การใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ 0.6 โมลาร์ ให้อัตราของการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นได้อย่างชัดเจน โดยเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 39.06 โดยกรดกลีเซอริกสามารถพบได้มากที่สุดร้อยละ 25.31 เมื่อใช้ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้นที่ 0.6 โมลาร์ และลดลงเหลือร้อยละ 10.55 เมื่อลดความเข้มข้นกลีเซอรอลเริ่มต้นเป็น 0.3 โมลาร์ แต่หากเพิ่มความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้นเป็น 0.9 โมลาร์ ร้อยละของการเกิดกรดกลีเซอริกไม่ได้เพิ่มตาม แต่ลดลงเล็กน้อยเหลือร้อยละ 9.69 ดังแสดงในรูปที่ 4.33 (ข) ทั้งนี้เนื่องจากการในการทดลองใช้อัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ฉะนั้นความเข้มข้นของเบสที่ใช้เท่ากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล จึงทำให้เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ 0.3 โมลาร์ ปริมาณเบสที่ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยดึงโปรตอนออกจากกลีเซอรอลในออกซิเดชันมีน้อยกว่า อีกทั้งความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลต่ำเกินไปจึงเกิดปฏิกิริยาได้น้อยกว่า แต่เมื่อทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็น 0.9 โมลาร์ ปริมาณเบสที่มากกว่าทำให้ความสามารถในการคงสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดูในหัวข้อ 4.6.5 และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอล พบว่าการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็น 0.6 โมลาร์ ค่าอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลมีความเหมาะสมต่อออกซิเดชันของกลีเซอรอล ส่วนการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ 0.9 โมลาร์ ค่าอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลลดลง การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้น้อยลง



รูปที่ 4.33 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล 0.6 โมลาร์ ให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกมากที่สุด อยู่ในช่วงร้อยละ 59.61–73.21 แต่การใช้ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้นที่ 0.3 และ 0.9 โมลาร์ ให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดไกลโคลิก และกรดแลคติกมากกว่าการใช้

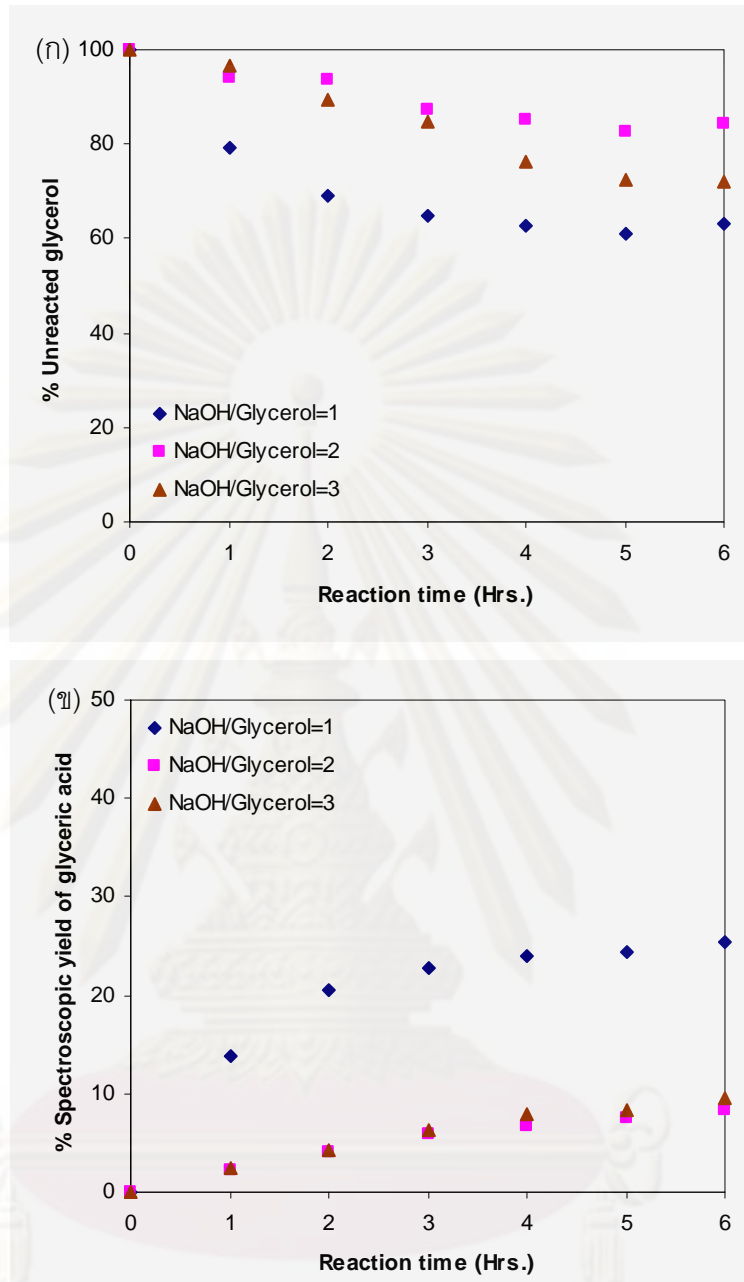
ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ 0.6 โมลาร์ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากกาที่บัพบาทของปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกิดขึ้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และการเกิดปฏิกิริยากับเบสเด่นชัดมากขึ้น

ตารางที่ 4.9 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci¹

ความเข้มข้น สารตั้งต้น (โมลาร์)	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอรอล	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
0.3	1	9.39	37.16	45.89	0.00	12.96	4.01
	2	11.15	34.58	47.58	0.00	14.31	3.53
	3	13.77	33.53	48.39	0.00	14.72	3.35
	4	15.53	32.52	49.30	0.00	14.95	3.22
	5	14.19	31.91	49.77	0.01	15.14	3.15
	6	16.20	31.38	50.25	0.01	15.26	3.08
0.6	1	20.91	73.21	12.53	0.13	5.16	8.94
	2	30.97	66.03	19.74	0.13	7.06	7.01
	3	35.36	63.39	22.09	0.14	7.97	6.38
	4	37.18	61.66	23.42	0.15	8.61	6.14
	5	39.06	60.57	24.24	0.16	9.06	5.94
	6	36.93	59.61	24.93	0.17	9.42	5.84
0.9	1	7.65	33.70	45.89	0.09	17.00	3.30
	2	12.80	31.25	47.85	0.05	18.10	2.72
	3	15.91	29.36	49.67	0.05	18.56	2.34
	4	19.12	28.20	51.01	0.03	18.53	2.20
	5	18.90	27.57	51.96	0.03	18.26	2.15
	6	18.13	27.12	52.65	0.03	18.05	2.13

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

จากข้อมูลข้างต้นจึงสรุปได้ว่าความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.6 โมลาร์ ผู้วิจัยจึงได้ทำการเลือกใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลนี้ในการทดลองในขั้นถัดไป



รูปที่ 4.35 ผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเบสต่อ (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเบสต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.10 พบว่าการใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นกลีเซอรอลต่อเบสเท่ากับ 1 ให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกมากที่สุด และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเบสเป็น 2 และ 3 ทำให้การ

เลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกลดลง โดยให้การเลือกจำเพาะต่อกรดไกลโคลิกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากขึ้นดังกล่าวข้างต้น

ตารางที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่มีต่อการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci¹

อัตราส่วน เบส/ สารตั้งต้น	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอริก	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
1	1	20.91	73.21	12.53	0.13	5.16	8.94
	2	30.97	66.03	19.74	0.13	7.06	7.01
	3	35.36	63.39	22.09	0.14	7.97	6.38
	4	37.18	61.66	23.42	0.15	8.61	6.14
	5	39.06	60.57	24.24	0.16	9.06	5.94
	6	36.93	59.61	24.93	0.17	9.42	5.84
2	1	6.01	24.54	53.82	0.15	19.36	2.11
	2	6.51	22.94	55.66	0.06	19.57	1.74
	3	15.57	21.36	57.50	0.00	19.55	1.59
	4	14.81	20.84	58.01	0.00	19.31	1.83
	5	17.39	20.42	58.94	0.01	19.17	1.44
	6	15.79	20.18	59.26	0.01	19.14	1.39
3	1	3.33	24.92	52.64	0.19	19.68	2.55
	2	10.62	22.38	55.31	0.07	20.06	2.16
	3	15.22	20.90	56.92	0.04	20.14	1.98
	4	23.91	19.77	58.20	0.02	20.20	1.79
	5	27.39	19.14	58.84	0.03	20.28	1.69
	6	27.97	18.61	59.62	0.01	20.11	1.62

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

ข้อมูลทั้งหมดที่ได้ตั้งแต่หัวข้อที่ 4.6.1–4.6.5 สามารถถูกนำมาใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อระบุภาวะที่ดีที่สุดสำหรับออกซิเดชันกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนได้ โดยใช้ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้นเป็นตัวชี้วัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่ใช้มีฤทธิ์เป็นตัวล่อมรอบทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลได้มากที่สุด ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ความดันแก๊สออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล 0.6 โมลาร์ และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1 เมื่อได้ภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์แล้ว จึงนำไปศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นภายใต้ภาวะเดียวกันนี้ สุดท้ายทำการขยายขนาดการทดลองจากการใช้หลอดแก้วทนความดัน สู่ขนาดนำร่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 3000 มิลลิลิตรต่อไป

4.7 การศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น

4.7.1 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ตามมาตรฐาน BS และ ISO

กลีเซอรอลดิบที่นำมาศึกษาออกซิเดชันของกลีเซอรอลมาจาก 2 แหล่งที่มาคือ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) (PTT Public Company Limited, PTT) ซึ่งเป็นกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันพืชบริสุทธิ์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานเป็นสารตั้งต้น และจากบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) (Bangchak Petroleum Public Company Limited, BJ) ซึ่งเป็นกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันพืชที่ผ่านการปรุงอาหารมาแล้วเป็นสารตั้งต้น สมบัติที่นำมาพิจารณา ได้แก่ ปริมาณกลีเซอรอล (Glycerol content, BS 5711 : Part 3) ปริมาณเถ้า (Ash content, ISO 2098-1972) ปริมาณน้ำ (Water content, ISO 2097-1972) และสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Matter organic non glycerol, ISO 2464-1973) โดยเปรียบเทียบระหว่างกลีเซอรอลดิบที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น และกลีเซอรอลดิบที่ผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นแล้ว ผลการวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีมาตรฐาน ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.11 ชี้ให้เห็นว่ากลีเซอรอลดิบที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ใดๆ จะมีปริมาณของกลีเซอรอลต่ำอยู่ที่ร้อยละ 37.18 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้งาน และ ร้อยละ 28.78 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว แต่เมื่อมาผ่านกระบวนการทำให้มี

ความบริสุทธิ์มากขึ้นตามหัวข้อที่ 3.3.5 แล้ว ได้เป็นกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น คือร้อยละ 90.10 และ 84.40 ตามลำดับ ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณเถ้าพบว่าก่อนการผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นมีปริมาณเถ้าอยู่ที่ร้อยละ 6.49 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้งาน และ ร้อยละ 3.15 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว เมื่อนำมาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์จะเห็นว่าปริมาณเถ้าที่น้อยลงมากเหลือ ร้อยละ 0.49 และ 1.89 ตามลำดับ ส่วนปริมาณน้ำที่มีอยู่ในกลีเซอรอลพบว่า หากยังไม่ได้ผ่านการทำให้บริสุทธิ์จะมีปริมาณน้ำอยู่ที่ร้อยละ 1.85 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้งาน และ ร้อยละ 6.65 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว เมื่อนำมาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์จะเห็นว่าปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้นเป็นร้อยละ 6.20 และ 10.30 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของเถ้า และสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอลลดลง ทำให้อัตราส่วนปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสิ่งที่เหลืออยู่ในกลีเซอรอล สำหรับสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอลจะเห็นว่าก่อนการทำให้มีความบริสุทธิ์มีปริมาณอยู่ที่ร้อยละ 54.48 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้งาน และร้อยละ 61.42 สำหรับกลีเซอรอลดิบที่ได้มาจากน้ำมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว แต่หลังจากการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นแล้ว พบปริมาณของสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอลลดลงเป็นอย่างมาก เหลือเพียงร้อยละ 3.21 และ 3.41 ตามลำดับ จากข้อมูลการดังกล่าว ผู้วิจัยจึงได้ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการทดลองระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นแล้ว เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโน ด้วยภาวะการทดลองที่ดีที่สุดของการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตารางที่ 4.11 การวิเคราะห์สมบัติของกลีเซอรอลดิบ และกลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีมาตรฐาน

สมบัติที่วิเคราะห์ (ร้อยละ)	กลีเซอรอลดิบ		กลีเซอรอลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์	
	ปตท.	บางจาก	ปตท.	บางจาก
ปริมาณกลีเซอรอล	37.18	28.78	90.10	84.40
ปริมาณเถ้า	6.49	3.15	0.49	1.89
ปริมาณน้ำ	1.85	6.65	6.20	10.30
สารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล	54.48	61.42	3.21	3.41

4.7.2 ผลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci

การทดลองนี้เป็นการศึกษาความแตกต่างของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่นำมาใช้ โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นแล้ว ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง ความดันแก๊สออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล 0.6 โมลาร์ และอัตราส่วนระหว่างเบสต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1 ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.36 (ก) พบว่าการใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่มีปริมาณกลีเซอรอลอยู่ร้อยละ 99.40 (ข้อมูลจากตารางที่ 4.1) แสดงการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลมาก โดยเหลือกลีเซอรอลอยู่ร้อยละ 63.06 เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง การเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลที่ได้มาจาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์ พบการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เกิดขึ้นน้อยกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น โดยลดลงไปร้อยละ 25.88 และหากเปลี่ยนสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็นกลีเซอรอลจาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) หลังผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์แล้ว ส่งผลให้ไม่เกิดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเลย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากน้ำมันที่ผ่านการใช้งาน หรือผ่านการนำไปปรุงอาหารมาแล้ว มีสิ่งปนเปื้อน รวมไปถึงไออน และสารเคมีต่างๆ [8] อีกทั้งการให้ความร้อนแก่น้ำมัน หรือการใช้ไขมันในการปรุงอาหารเข้าไปเข้ามาทำให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้นในน้ำมัน ซึ่งยากแก่การกำจัดออกจึงอาจส่งผลทำให้สิ่งปนเปื้อนเหล่านี้เข้าไปรบกวน หรือลดประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ใช้ในออกซิเดชันของกลีเซอรอลได้ จากการศึกษาข้างต้น พบว่าการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลจะลดลงตามปริมาณของกลีเซอรอลที่มีอยู่ในสารตั้งต้นนั้น

จากการวิเคราะห์ปริมาณของกรดกลีเซอริกที่สังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลหลังผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น พบว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดกลีเซอริกที่เพิ่มขึ้นมาได้อย่างชัดเจนในช่วง 2 ชั่วโมงแรก และเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยไปที่ร้อยละ 22.72 เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ดังแสดงรูปที่ 4.36 (ข) ในขณะที่การใช้กลีเซอรอลที่ได้มาจาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) หลังผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์แล้ว ให้การเพิ่มขึ้นของปริมาณกรดกลีเซอริกอย่างค่อนข้างคงที่ และต่อเนื่องจนมาถึงชั่วโมงที่ 3 ซึ่งคิดเป็นร้อยละผลได้ที่ 10.32 ส่วนการใช้กลีเซอรอลจาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) หลังผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์แล้ว ไม่แสดงการเกิดขึ้นของกรดกลีเซอริกเลยในปฏิกิริยา



รูปที่ 4.36 ผลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น (ก) ร้อยละของกลีเซอรอลตั้งต้นที่เหลืออยู่ (ข) ร้อยละ

ผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก โดยใช้ AuNPs-Ci เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ดังแสดงในตารางที่ 4.12 พบว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกร้อยละ 73.21 ซึ่งสูงกว่าการใช้กลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลที่มีค่าร้อยละ 38.61 ซึ่งมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรดไกลโคลิก และกรดฟอร์มิกเกิดมากขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.12 ผลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์ ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci¹

แหล่งที่มา กลีเซอรอล	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอริก	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (ศึกษาภัณฑ์)	1	20.91	73.21	12.53	0.13	5.16	8.94
	2	30.97	66.03	19.74	0.13	7.06	7.01
	3	35.36	63.39	22.09	0.14	7.97	6.38
กลีเซอรอลจากการ ผลิตไบโอดีเซล (บริษัท ปตท. จำกัด)	1	3.45	38.61	46.75	0.17	14.15	0.29
	2	9.01	37.19	44.89	0.17	14.53	3.19
	3	17.07	38.04	43.55	0.14	14.90	3.35
กลีเซอรอลจากการ ผลิตไบโอดีเซล (บริษัท บางจาก ปิโตรเลียม จำกัด)	1		-	-	-	-	-
	2	ไม่เปลี่ยนแปลง	-	-	-	-	-
	3		-	-	-	-	-

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

4.7.3 ผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในขนาดนำร่อง โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล

จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนในส่วนที่ผ่านมาแล้วนั้นเป็นการทำปฏิกิริยาในปริมาตรรวมเท่ากับ 5 มิลลิลิตร แต่สำหรับในการทดลองนี้ ปริมาตรรวมของสารละลายถูกเพิ่มขึ้นเป็น 1000 มิลลิลิตร โดยยังคงความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยาไว้คงเดิม คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบสที่ 0.6 โมลาร์ และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 50 ppm และยังคงใช้ภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ใช้เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง แต่เปลี่ยนจากการใช้หลอดแก้วทนความดันในการทำปฏิกิริยา ไปเป็นการใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 3000 มิลลิลิตร (Parr reactor) ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ ความดัน และความเร็วในการกวนสารละลาย

ผลการทดลองการออกซิเดชันโดยใช้ปริมาตรรวมของสารละลายเป็น 1000 มิลลิลิตร เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับกรออกซิเดชันโดยใช้ปริมาตรรวมเป็น 5 มิลลิลิตร ดังตารางที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ปริมาตรรวมของปฏิกิริยา 1000 มิลลิลิตร การใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นยังคงให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของสารตั้งต้นกลีเซอรอลสูงที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้ตัวอย่างกลีเซอรอลจากบริษัททั้งสอง และยังคงพบว่าการเพิ่มปริมาตรจาก 5 มิลลิลิตร ไปเป็น 1000 มิลลิลิตร ค่าการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของสารตั้งต้นกลีเซอรอลจะลดลงจากร้อยละ 35.37 เป็นร้อยละ 25.44 ซึ่งคิดเป็นค่าร้อยละของความแตกต่างเท่ากับ 28.05 หากมาพิจารณาในส่วนของการใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลหลังการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) แล้วพบว่าค่าของการเปลี่ยนแปลงก็ยังคงลดลงเช่นกันเมื่อได้ทำการเพิ่มปริมาตรจาก 5 มิลลิลิตร ไปเป็น 1000 มิลลิลิตร แต่การลดลงเป็นสัดส่วนที่น้อยกว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น คือ ลดลงจากร้อยละ 17.07 เหลือร้อยละ 14.52 ซึ่งคิดเป็นค่าร้อยละของความแตกต่างเท่ากับ 14.93 ในขณะที่การใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลหลังการทำให้มีความบริสุทธิ์ของบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงใดๆ ของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเลย ทั้งนี้อาจสันนิษฐานได้ว่าผลจากการเพิ่มปริมาตรโดยรวมของปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าการถ่ายโอนมวลระหว่างสารตั้งต้นกลีเซอรอลและออกซิเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาภายในสารละลายนั้นลดลง ประกอบกับข้อจำกัดในการใช้ความเร็วของใบพัดในการกวนสารละลาย จึงทำให้ไม่สามารถกวนโดยใช้ความเร็วสูงได้ ออกซิเจนที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิแดนท์ จึงผ่านลงไปโดยสารละลายผ่านทางผิวหน้าของสารละลายได้น้อยลง พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับออกซิเจนลดลง ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลจึงเกิดขึ้นได้น้อย

ตารางที่ 4.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นระหว่างการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล ในปริมาตรรวม 5 และ 1000 มิลลิลิตร

แหล่งที่มาของสารตั้งต้นกลีเซอรอล	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล	
	ปริมาตรรวม 5 มิลลิลิตร	ปริมาตรรวม 1000 มิลลิลิตร
กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (ศึกษาภัณฑ์)	35.37	25.44
กลีเซอรอลจากการผลิตไบโอดีเซล (บริษัท ปตท. จำกัด)	17.07	14.52
กลีเซอรอลจากการผลิตไบโอดีเซล (บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด)	ไม่พบการเปลี่ยนแปลง	ไม่พบการเปลี่ยนแปลง

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.14 ที่ได้ทำการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริก ระหว่างการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลหลังผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ในปริมาตรรวม 5 และ 1000 มิลลิลิตร ปรากฏว่าการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ให้ร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกลดลงอย่างมีนัยสำคัญ สังเกตได้จากการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกจะลดลงจากร้อยละ 22.72 เป็นร้อยละ 5.64 ซึ่งคิดเป็นร้อยละของความแตกต่างเท่ากับร้อยละ 75.17 ในทำนองเดียวกันการใช้กลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลหลังผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นของ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ให้ค่าร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกที่ลดลงจากร้อยละ 10.32 เป็น 4.75 คิดเป็นร้อยละของความแตกต่างเท่ากับร้อยละ 53.97 ส่วนกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นของ บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของสารตั้งต้นกลีเซอรอลเป็นกรดกลีเซอริกเลย ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากสิ่งปนเปื้อน ไอออน และอนุมูลอิสระต่างๆ ที่มาทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหมดไป

การศึกษาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci เมื่อปริมาตรรวมของปฏิกิริยาเป็น 1000 มิลลิลิตร ดังแสดงในตารางที่ 4.15 พบว่าการใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกที่ร้อยละ 23.17 ส่วนการใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจะมีการเลือกจำเพาะต่อกรดกลีเซอริกร้อยละ 14.52 แต่มีการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดไกลโคลิกที่ร้อยละ 55.61 และ 46.17 ตามลำดับ และ

ยังพบกรดฟอร์มิกเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย ทั้งยังพบว่า การเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกของการทดลองที่ปริมาตรรวม 1000 มิลลิลิตรน้อยกว่าการทดลองที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาที่ปริมาตรรวม 5 มิลลิลิตรอีกด้วย

ตารางที่ 4.14 ร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริกระหว่างการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซล ในปริมาตรรวม 5 และ 1000 มิลลิลิตร

แหล่งที่มาของสารตั้งต้นกลีเซอรอล	ร้อยละผลได้ของกรดกลีเซอริก	
	ปริมาตรรวม 5 มิลลิลิตร	ปริมาตรรวม 1000 มิลลิลิตร
กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (ศึกษาภัณฑ์)	22.72	5.64
กลีเซอรอลจากการผลิตไบโอดีเซล (บริษัท ปตท. จำกัด)	10.32	4.75
กลีเซอรอลจากการผลิตไบโอดีเซล (บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด)	ไม่พบการเปลี่ยนแปลง	ไม่พบการเปลี่ยนแปลง

ตารางที่ 4.15 การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้มาจากการผลิตไบโอดีเซลที่ปริมาตรรวม 1000 มิลลิลิตร¹

แหล่งที่มา กลีเซอรอล	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอล (ร้อยละ)	การเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			กลีเซอริก	ไกลโคลิก	ออกซาลิก	ฟอร์มิก	แลคติก
กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (ศึกษาภัณฑ์)	3	25.44	23.17	55.61	0.00	19.33	1.87
กลีเซอรอลจากการ ผลิตไบโอดีเซล (บริษัท ปตท. จำกัด)	3	14.52	14.52	46.17	0.01	15.28	2.49
กลีเซอรอลจากการ ผลิตไบโอดีเซล (บริษัท บางจาก ปิโตรเลียม จำกัด)	3	ไม่เปลี่ยนแปลง	-	-	-	-	-

¹ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 เวลา ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 1000 มิลลิลิตร

จากการทดลองในขนาดนําร่องทำให้ทราบว่าการทำงานปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าการทำงานปฏิกิริยาในขนาด 5 มิลลิลิตรมาก ซึ่งอาจเกิดจากการให้ความร้อนหรือพลังงานในปริมาณที่เท่ากับการทดลองในขนาด 5 มิลลิลิตร อีกทั้งประสิทธิภาพของการกระจายพลังงานความร้อนน้อยกว่า เนื่องจากความเร็วในการกวนที่ช้ากว่า จึงทำให้ผลการทดลองขนาดนําร่องไม่ดีเท่ากับผลการทดลองในขนาด 5 มิลลิลิตร เมื่อใช้ความเร็วในการกวนน้อย แก๊สออกซิเจนที่เข้าไปร่วมในการเกิดปฏิกิริยาจึงน้อยตามไปด้วย อีกทั้งความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นกลีเซอรอลยังคงเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ จึงควรที่ใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์หรือผ่านการทำให้มีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐาน พร้อมทั้งศึกษาปัจจัยทางจลนพลศาสตร์เพิ่มเติม ในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกในเชิงอุตสาหกรรมเพื่อให้ได้ผลสัมฤทธิ์ที่น่าพึงพอใจต่อไป



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่ไม่มีตัวรองรับ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของระดับนาโนที่มีตัวล้อมรอบต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ AuNPs-Ci, AuNPs-PVP, AuNPs-PEI และ AuNPs-Ge เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเลือกจำเพาะและร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริกสูงที่สุด ในช่วงอุณหภูมิ 32–100 องศาเซลเซียส ความดัน 1–5 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 20–50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกลีเซอรอล 0.3–0.9 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อ กลีเซอรอล 1–3 และปริมาตรโดยรวมของสารละลายที่ 5 และ 1000 มิลลิลิตร สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 การหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกด้วยเทคนิค NMR สเปกโตรสโกปี

การวิเคราะห์สารผสมที่ได้จากออกซิเดชันของกลีเซอรอล เพื่อระบุการพบพีกเอกลักษณ์ของกรดกลีเซอริกด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP จะต้องใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำสุดที่ 42.5 และ 50.0 ส่วนในล้านส่วนตามลำดับในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI จะต้องใช้อุณหภูมิถึง 80 องศาเซลเซียส จึงจะพบพีกเอกลักษณ์ของกรดกลีเซอริกด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี เนื่องจากพอลิเอทิลีนอิมินมีความสามารถในการล้อมรอบอนุภาคของนาโนได้ดี จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจากออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ในทุกภาวะการทดลอง เนื่องจากเจลาตินเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ มีความเกาะสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ยาก

5.1.2 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค HPLC

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีประสิทธิภาพสูง โครมาโทแกรมที่ได้มีลักษณะการแยกพีกของสารผสมของปฏิกิริยาเป็น 8 พีกอย่างชัดเจน ซึ่งการระบุพีกแต่ละพีกจะทำการเทียบค่า Retention time (RT) กับสารมาตรฐานแล้ว และยังได้ใช้เทคนิคอื่นร่วมด้วยสำหรับ

สารบางตัว เช่น LC-MS, $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี สำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ โดยการเปรียบเทียบค่า Retention time พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ตรงกับพีคของสารมาตรฐาน คือ กรดออกซาลิก กรดกลีเซอริก กรดไกลโคลิก กรดแลคติก กรดฟอร์มิก และกรดแอสติค การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค LC-MS พบผลิตภัณฑ์ คือ กรดออกซาลิก กรดทาร์โทรนิก กรดกลีเซอริก กรดไกลโคลิก และกรดแลคติก สำหรับกรดกลีเซอริก และกรดไกลโคลิกซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล ได้ทำการยืนยันผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดนี้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกโตรสโกปี พบว่าผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดให้ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์เช่นเดียวกันกับสารมาตรฐานที่ใช้ในการเปรียบเทียบ จึงสรุปได้ว่าเกิดกรดกลีเซอริกและกรดไกลโคลิกจริงในปฏิกิริยา

5.1.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดกลีเซอริกโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci และ AuNPs-PVP ด้วยเทคนิค HPLC

ภาวะที่เหมาะสมของออกซิเดชันของกลีเซอรอลโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนาโน คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล 35.36 ให้อัตราผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก 22.72 และเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกให้อัตรา 63.39 การเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นกว่า 80 องศาเซลเซียสจะไม่ทำให้อัตราผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริกมากขึ้นและอัตราการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงมีการแข่งขันในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งเอื้อต่อการเกิดออกซิเดชันเกินขึ้น ทำให้กรดกลีเซอริกเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นได้มาก ส่วนความดันแก๊สออกซิเจนมีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล เนื่องจากการเพิ่มความดันมากกว่า 3 บาร์ จะส่งผลทำให้การแลกเปลี่ยนแก๊สออกซิเจนที่บริเวณผิวหน้าและการถ่ายโอนมวลระหว่างสารตั้งต้นกับตัวล้อมรอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้น้อยลง ด้านความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่ใช้จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณของกรดกลีเซอริกที่เกิดขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้อัตราการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล และอัตราผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริกเพิ่มขึ้นตามด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้นสัมพันธ์กับปริมาณเบสที่อยู่ในปฏิกิริยา การใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่น้อยเกินไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลน้อย แต่หากความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากเกินไป ปริมาณเบสในระบบมีมาก การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลก็ลดลง เนื่องจาก ความสามารถในการคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายที่มีความเป็นเบสลดลง การใช้อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลที่ค่ามากกว่า 1 มีผลต่ออัตราผลได้เชิงสเปก-

ไตรสโกปีของกรดกลีเซอริกลดลง ซึ่งอาจเกิดจากการที่ปริมาณเบสมากเกินไปทำให้ความสามารถในการล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาของโมเลกุลซีเทรตลดลง ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคของนาโนทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง

5.1.4 การใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล

การใช้กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่ภาวะที่เหมาะสม คือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 3 ชั่วโมง ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างเบสต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 พบการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอลที่ร้อยละ 17.07 และเกิดผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกที่ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปี 14.58 แต่กลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) ไม่พบการเปลี่ยนแปลง อาจเนื่องมาจากการมีสิ่งเจือปน และสารปนเปื้อนที่มาจากปฏิกิริยา มาขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองในขนาดนำร่อง การใช้สารตั้งต้นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ และกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลจาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาตรของการทดลองจาก 5 มิลลิลิตร ไปเป็น 1000 มิลลิลิตร การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณของกลีเซอรอล ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริกและการเลือกจำเพาะต่อการเกิดกรดกลีเซอริกจะลดลง เนื่องจากลักษณะทางจลนพลศาสตร์และลักษณะการถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ในการทดลองขนาดเล็ก และการทดลองขนาดใหญ่ต่างกัน จึงมีความจำเป็นต้องทำการปรับปรุงภาวะเพิ่มเติม

5.2 ข้อเสนอแนะ

- เนื่องจากเบสเป็นสิ่งที่จำเป็นและมีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล จึงควรที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความทนทานต่อเบสให้มากยิ่งขึ้น
- ศึกษาการออกซิเดชันของกลีเซอรอลในขนาดนำร่อง ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยการศึกษาปัจจัยด้านอุณหภูมิ ความเร็วในการกวน อัตราการให้ความร้อน ความดันออกซิเจนที่เหมาะสมในระบบขนาดใหญ่ที่มีปริมาตรมาก
- กลีเซอรอลที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นควรจะเป็นกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์พอสมควร เพื่อที่จะไม่มีสารอื่นรบกวนการเกิดปฏิกิริยา
- ศึกษาการแยกผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกและกรดไกลโคลิก ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อให้สามารถผลิตกรดกลีเซอริกในปริมาณมากได้

รายการอ้างอิง

- [1] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. วว. ประสบความสำเร็จ วิจัยสารเคมีผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ เพิ่มมูลค่าดีเซลรอดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล, จดหมายข่าว วว. 12 (2549): 5-6.
- [2] Chiellini, E., Faggioni, S. and Solaro, R. Polyesters based on glyceric acid derivatives as potential biodegradable materials. J. Bioact. Compat. Polym. 5 (1990): 16-30.
- [3] Grosch, G. H., Bochnitschek, W., Neumann, P. and Kingma, A. J. Method for the production of glyceric acid, US patent 6,844,467 Patent and Trademark Office, 2005.
- [4] Kimura, H., Tsuto, K., Wakisawa, T., Kazumi, Y. and Inaya, Y. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. Appl. Catal. A 96 (1993): 217-228.
- [5] Jaeger, K. E. and Eggert, T. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalyst. J. Catal. 233 (2004): 122-143.
- [6] พิศมัย เจนวนิชปัญจกุล. รอบรู้ เรื่องราว ไบโอดีเซล. พิมพ์ครั้งที่ 1. ปทุมธานี: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย กระทรวงวิทยาศาสตร์, 2549.
- [7] Christie, W. W. Advances in Lipid Methodology - Two, Dundee Scotland: Oily Press, 1993.
- [8] ณัฐกานต์ บุศรพงษ์พานิช และ ณรงค์ฤทธิ์ คงอยู่. การทำกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์. โครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ระดับปริญญาบัณฑิตภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- [9] ปณิธา พูลเกิด. การเตรียมอนุพันธ์ 1,3-ไดออกโซเลนจากกลีเซอรอลในการผลิตไบโอดีเซล. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [10] วิกิพีเดีย. ทองคำ [ออนไลน์]. 2548. แหล่งที่มา: <http://th.wikipedia.org/wiki/ทองคำ> [2552, เมษายน 20]
- [11] ณัฐพันธ์ ศุภกา. ไบปริศนา...นาโนเทคโนโลยี [ออนไลน์]. 2549. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/324> [2552, เมษายน 20]

- [12] Alvin, B. S. and Theadore, A. K. Catalyst Manufacture. 2nd edition. New York: Marcell Dekker, 1995.
- [13] Carrettin, S., McMorn, P., Johnson, P., Griffin, K., Kiely, C. J. and Hutchings, G. J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003): 1329-1336
- [14] ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และ วรวรรณ พันธุมนาวิน. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี. [ออนไลน์]. 2548. แหล่งที่มา: http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/2302265_04_TV/nmr-256.pdf [2551, มิถุนายน 10]
- [15] บัญชา พูลโกคา. สเปกโตรสโกปีและการพิสูจน์ทราบโครงสร้างของสาร. [ออนไลน์]. 2545. แหล่งที่มา: http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/2302265/Spectro.pdf [2551, มิถุนายน 10]
- [16] สิทธิพร เต็มไพบูลย์กุล และ สราวุธ แทนจินดารัตน์. การสกัดสารแคพไซซินจากพริกโดยใช้เทคนิคไมโครเวฟไดเจสชันและวิเคราะห์ปริมาณโดยใช้เทคนิค HPLC. โครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ระดับปริญญาบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [17] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้มหาวิทยาลัยมหิดล. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. [ออนไลน์]. 2550. แหล่งที่มา: <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-5.html> [2553, มีนาคม 10]
- [18] Prati, L. and Rossi, M. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diol. J. Catal. 176 (1998): 552-560.
- [19] Bianchi, C., Porta, F., Prati, L. and Rossi, M. Selective liquid phase oxidation using gold catalysts. Top. Catal. 13 (2000): 231-236.
- [20] Hutchings, G. J., and others. Oxidation of glycerol using supported gold catalysts. Top. Catal. 27 (2004): 1-4.
- [21] Demirel-Giilen, S., Lucas, M., Claus, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. Catal. Today 102-103 (2005): 166-172.
- [22] Standard test method, BS5711-3:1979. Methods of sampling and test for glycerol. Determination of glycerol content: British Standard. 1973.
- [23] Standard test method, ISO 2098-1972. Glycerols for industrial use--Determination of Ash--Gravimetric method: International Organization for Standardization. 1972.

- [24] Standard test method, ISO 2097-1972. Glycerols for industrial use -- Determination of water content -- Karl Fischer method: International Organization for Standardization. 1972.
- [25] Standard test method, ISO 2464-1973. Crude glycerine for industrial use -- Calculation of Matter (Organic) Non-Glycerol (MONG): International Organization for Standardization. 1973.
- [26] Du, Y., Qiao, Y., Zou, C., Dai, J. and Yang, P. The preparation and characterization of A-core/Pt-shell nanoparticles. Colloid Polym Sci 285 (2007): 553-556
- [27] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. J. Am. Chem. Soc. 85 (1963): 3533-3539
- [28] Ketchie, W. C., Murayama, M. and Davis, R. J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. J. Catal. 250 (2007): 264-273
- [29] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2544
- [30] Chaplin, M. Gelatin [Online]. 2009. Available from: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/hygel.html> [2010, April 1]
- [31] Yamaji, T., Saito, T., Hayamizu, K., Yanagisawa, M. and Yamamoto, O. Spectral Database for Organic Compounds [Online]. 2004. Available from: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng [2010, April 5]

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณและประมวลผลการทดลอง

การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละของการเปลี่ยนแปลง

$$\text{ร้อยละของการเปลี่ยนแปลง} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$$

2. การคำนวณร้อยละของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่

$$\text{ร้อยละของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่} = 100 - (\% \text{ Conversion})$$

3. การคำนวณร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก

$$\text{ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก} = (m_A / m_{\text{Pdt}}) \times 100$$

4. การคำนวณร้อยละของการเลือกจำเพาะ

$$\text{ร้อยละของการเลือกจำเพาะ} = (m_A / m_{\text{All}}) \times 100$$

5. การคำนวณร้อยละของความคลาดเคลื่อน

$$\text{ร้อยละของความคลาดเคลื่อน} = [(X_1 - X_2) / X_1] \times 100$$

โดย	m_1	=	โมลของสารตั้งต้นก่อนการทดลอง
	m_2	=	โมลของของสารตั้งต้นหลังเสร็จการทดลอง
	m_A	=	โมลของสารผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริก
	m_{Pdt}	=	โมลของสารผลิตภัณฑ์กรดกลีเซอริกทางทฤษฎี
	m_{All}	=	โมลของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด
	X_1	=	ข้อมูลค่ามาก
	X_2	=	ข้อมูลค่าน้อย

ศูนย์วิทยาศาสตร์การ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง : ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อเบสเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

ข้อมูลการทดลอง

น้ำหนักกลีเซอรอล = 0.2791 กรัม

ร้อยละความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล = 99.4

ตาราง ก1 จำนวนโมลของสารตั้งต้นกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

เวลาการทดลอง (ชั่วโมง)	จำนวนโมล					
	กลีเซอรอล	กรดกลีเซอริก	กรดไกลโคลิก	กรดแลคติก	กรดฟอร์มิก	กรดออกซาลิก
0	0.002662	0	0	0	0	0
1	0.002106	0.000416646	7.13275E-05	5.09291E-05	2.94156E-05	7.44765E-07
2	0.001838	0.000618787	0.000185062	6.57071E-05	6.62408E-05	1.25921E-06
3	0.001721	0.000684665	0.000238602	6.89994E-05	8.6154E-05	1.5209E-06
4	0.001672	0.000721756	0.000274163	7.19203E-05	0.000100854	1.78163E-06
5	0.001622	0.000731726	0.000292869	7.18288E-05	0.000109547	1.93273E-06
6	0.001679	0.000762476	0.000318976	7.47755E-05	0.000120562	2.24203E-06

การคำนวณค่าที่ได้จากการทดลอง ณ ชั่วโมงที่ 6

1. ร้อยละของการเปลี่ยนแปลง

$$= [(0.000106491 - 6.71636E-05) / 0.000106491] \times 100$$

$$= 36.93$$

2. ร้อยละของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่

$$= 100 - 36.93$$

$$= 63.07$$

3. ร้อยละผลได้เชิงสเปกโตรสโกปีของกรดกลีเซอริก

โมลของกรดกลีเซอริกทางทฤษฎี

$$= (0.2791 \times 0.94) / 92.09$$

$$= 0.0030 \text{ โมล}$$

$$= (0.000762476 / 0.0030) \times 100$$

$$= 25.41$$

4. ร้อยละของการเลือกจำเพาะ

โมลของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด

$$= (0.000762476 + 0.000318976 + 7.47755E-05 + 0.000120562 + 2.24203E-06)$$

$$= 0.001279032 \text{ โมล}$$

$$= (0.000762476 / 0.001279032) \times 100$$

$$= 59.61$$

5. ร้อยละของความคลาดเคลื่อน

การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกลีเซอรอล

$$\text{ปริมาตรรวมสารละลาย 5 มิลลิลิตร} = 35.37$$

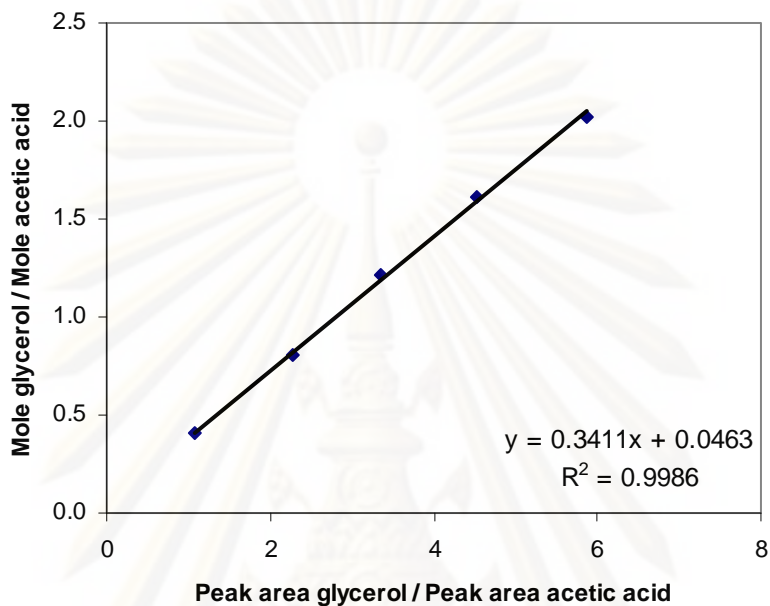
$$\text{ปริมาตรรวมสารละลาย 1000 มิลลิลิตร} = 25.44$$

$$= [(35.37 - 25.44) / 35.37] \times 100$$

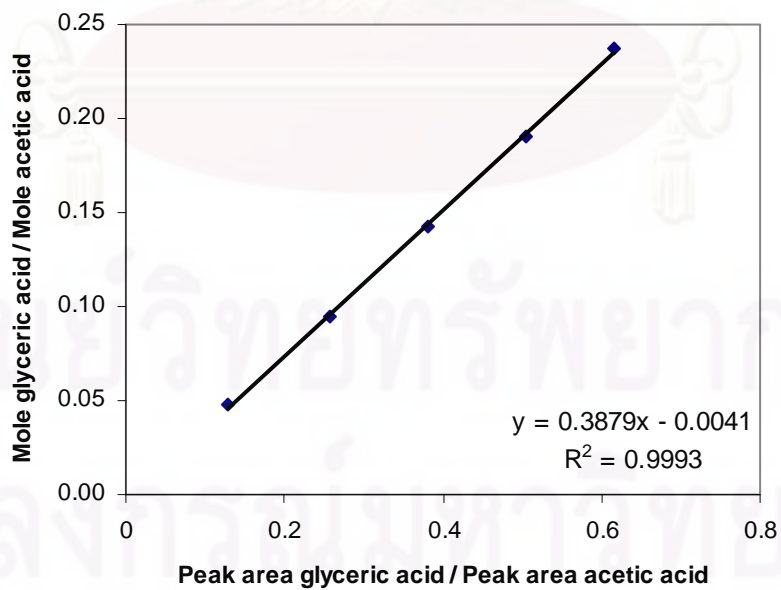
$$= 28.07$$

ภาคผนวก ข

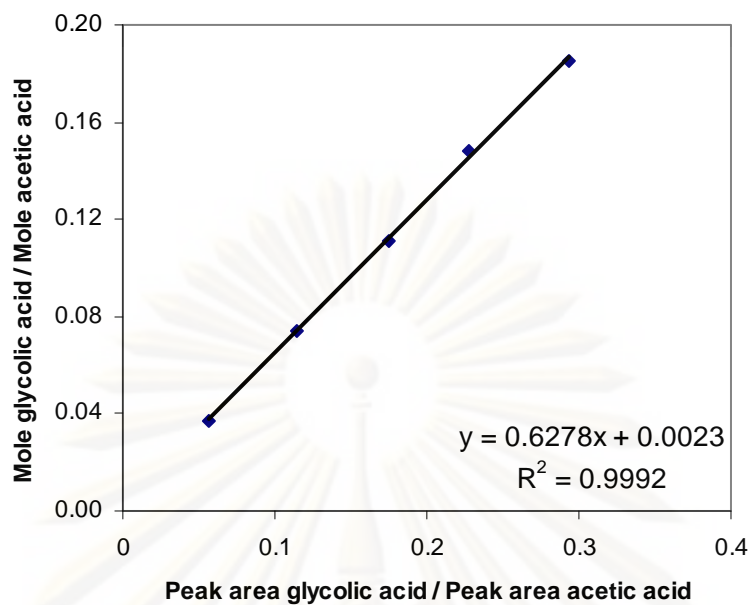
Calibration curve ของสารมาตรฐาน และการคำนวณปริมาณสาร



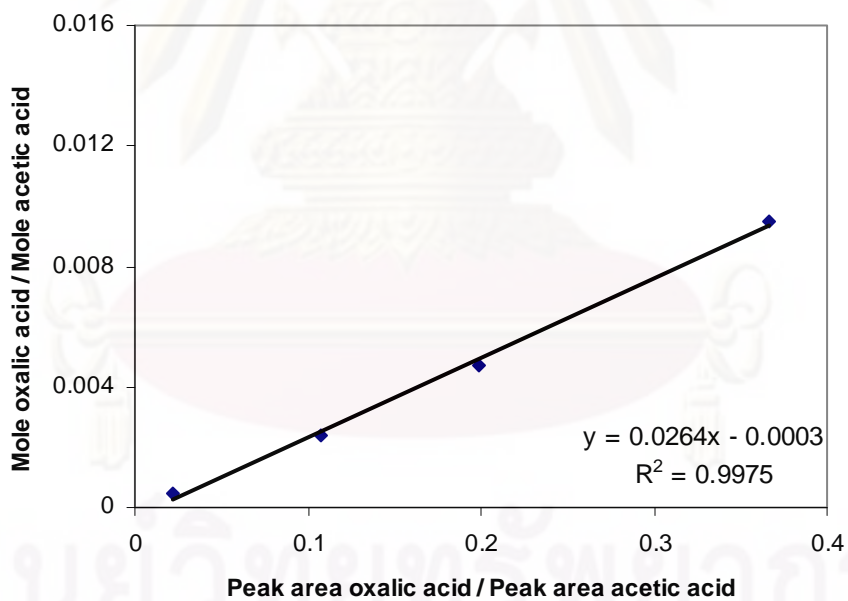
รูปที่ ข1 Calibration curve ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล



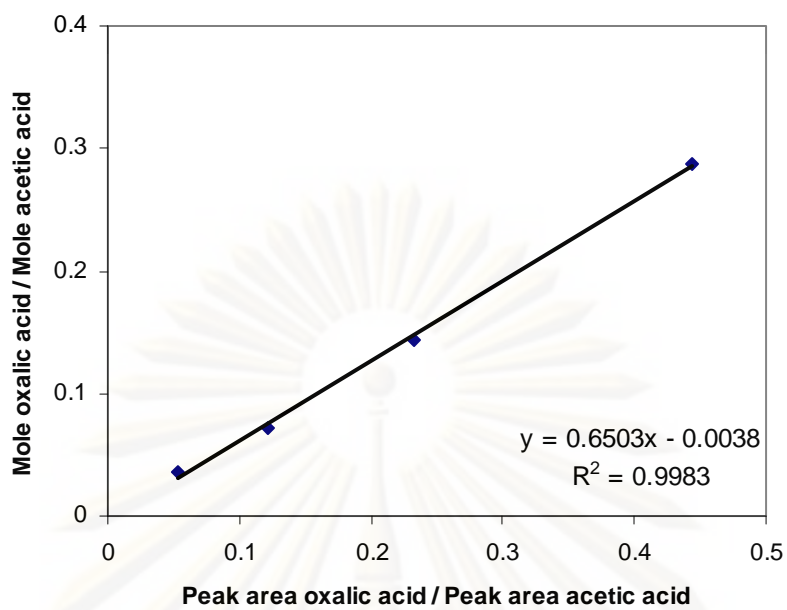
รูปที่ ข2 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดกลีเซอริก



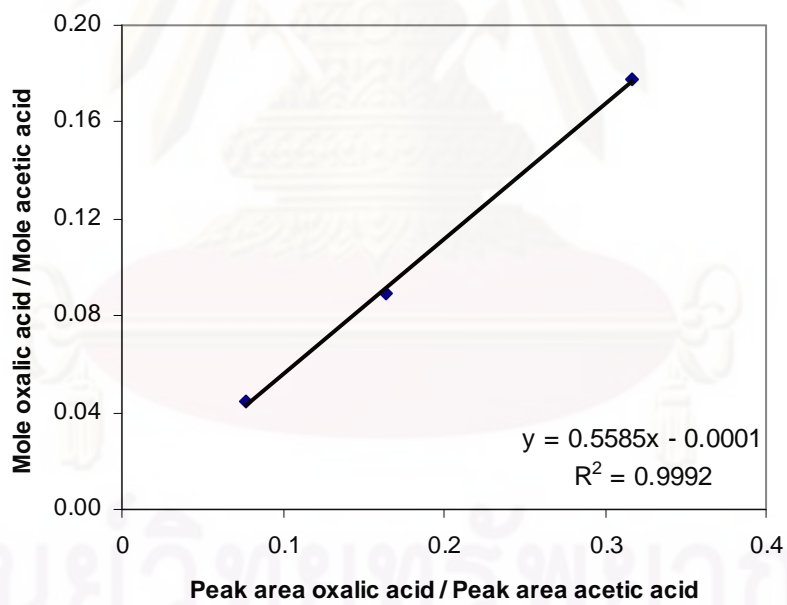
รูปที่ ๑๓ Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดไกลโคลิก



รูปที่ ๑๔ Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดออกซาลิก



รูปที่ 15 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดฟอร์มิก



รูปที่ 16 Calibration curve ของสารมาตรฐานกรดแลคติก

การคำนวณปริมาณสารจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ด้วย Calibration curve

ภาวะของการทดลอง : ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันออกซิเจน 3 บาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 50 ส่วนในล้านส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเบส 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อเบสเท่ากับ 1 ปริมาตรรวมของสารละลาย 5 มิลลิลิตร

ตาราง ข1 พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอลและพื้นที่ใต้กราฟของกรดแอสซิติคที่เวลาต่างๆ

เวลาการทดลอง (ชั่วโมง)	พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอล	พื้นที่ใต้กราฟของกรดแอสซิติค ¹
0	5496588	1841202
1	4277395	1833747
2	3779895	1872464
3	3490796	1855182
4	3443889	1887246
5	3308388	1873451
6	3419684	1865925

¹โมลของกรดแอสซิติคที่ใส่ลงไปเท่ากับ 0.00010003 โมล

การคำนวณปริมาณกลีเซอรอล ณ ชั่วโมงที่ 6

สมการที่ได้จาก Calibration curve ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

$$Y = 0.3411X + 0.046$$

โดย $X = \text{พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอล} / \text{พื้นที่ใต้กราฟของกรดแอสซิติค}$

$Y = \text{โมลของกลีเซอรอล} / \text{โมลของกรดแอสซิติค}$

$$\text{ค่า } X = 3419684 / 1865925 = 1.832701743$$

$$Y = \text{โมลของกลีเซอรอล} / 0.00010003$$

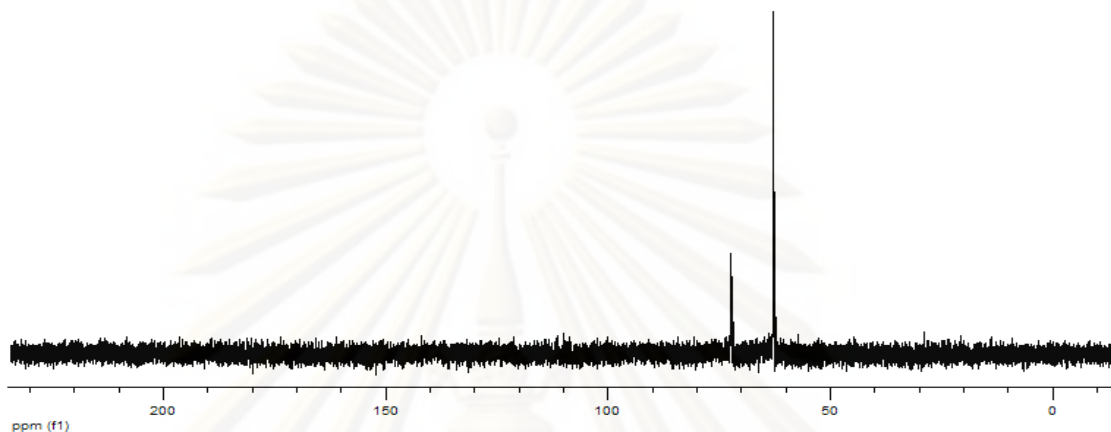
$$\begin{aligned} \text{จะได้ โมลของกลีเซอรอล} &= [(0.3411 \times 1.832701743) + 0.046] \times 0.00010003 \\ &= 6.71636\text{E-}05 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ค

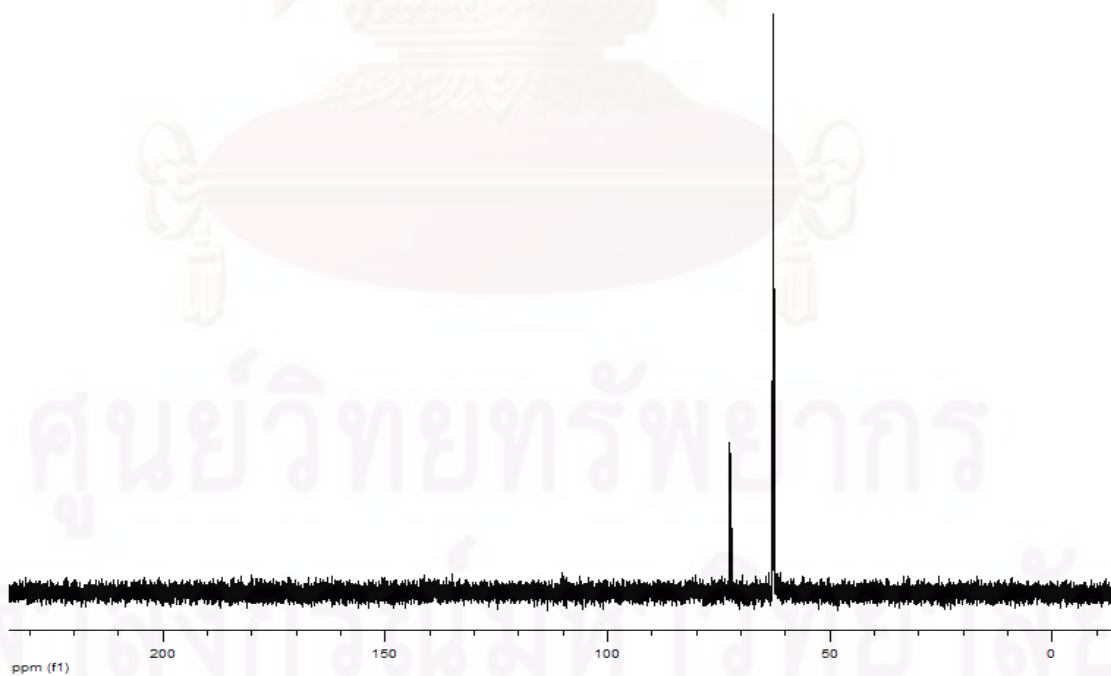
ตาราง ค1 Retention time ของสารมาตรฐานที่คาดว่าจะเกิดขึ้นโดยออกซิเดชันของกลีเซอรอล วิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ภาวะการทดลองตามหัวข้อ 3.3.4

สารมาตรฐาน	Retention time (นาที)
กรดออกซาลิก	7.857
กรดกลีเซอริก	12.368
กลีเซอรัลดีไฮด์	12.848
กรดไกลโคลิก	13.962
กรดแลคติก	14.403
1,3-ไดไฮดรอกซีแอซิโตน	15.280
กรดฟอร์มิก	15.652
กรดแอซิติก	16.942

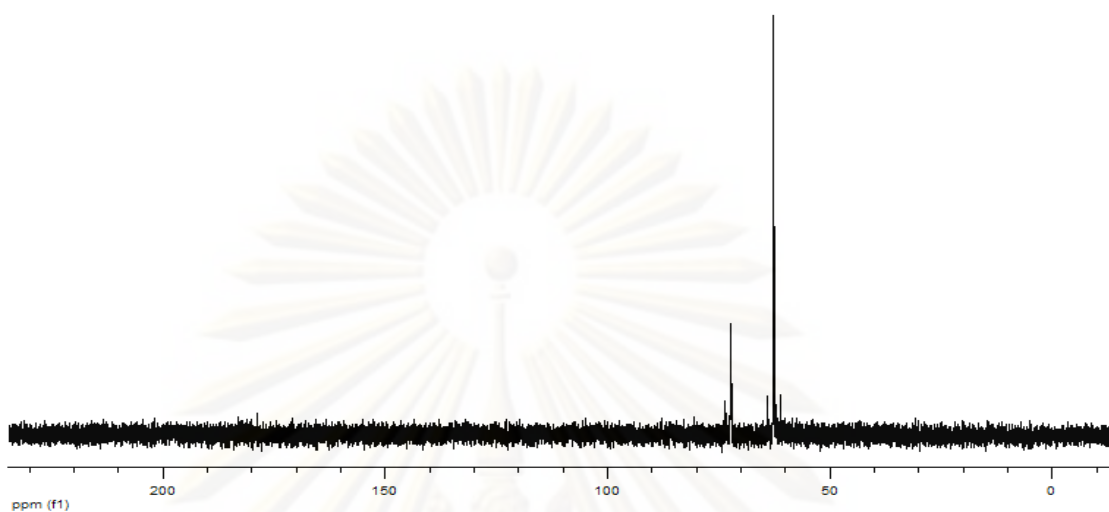
ภาคผนวก ง



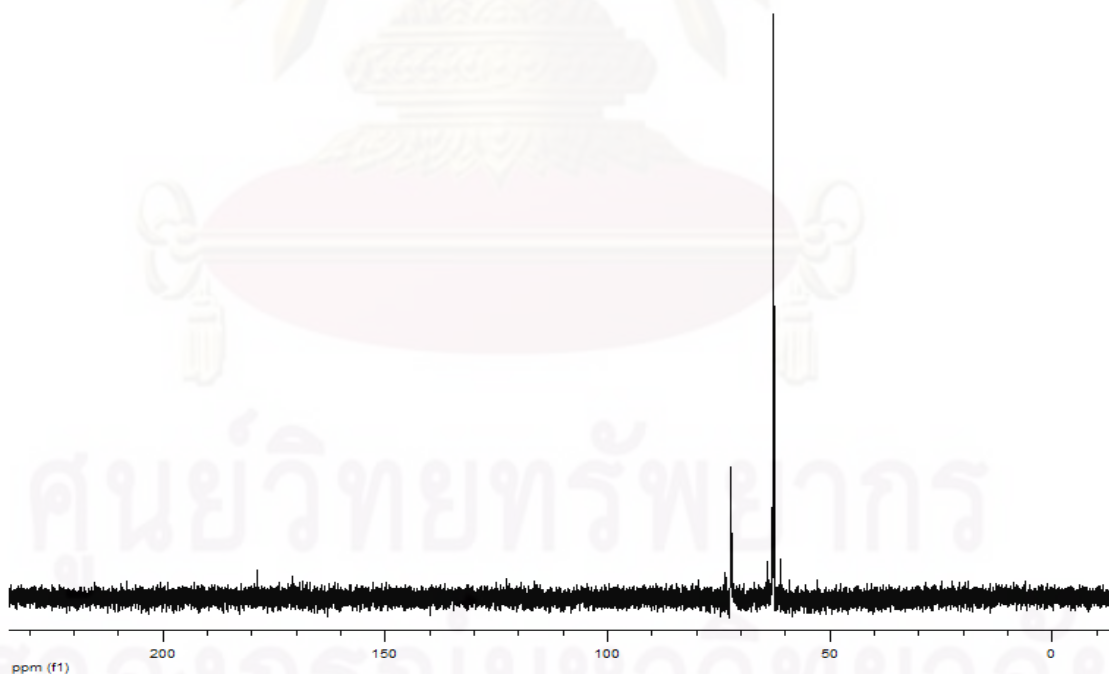
รูปที่ ง1 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci 25.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



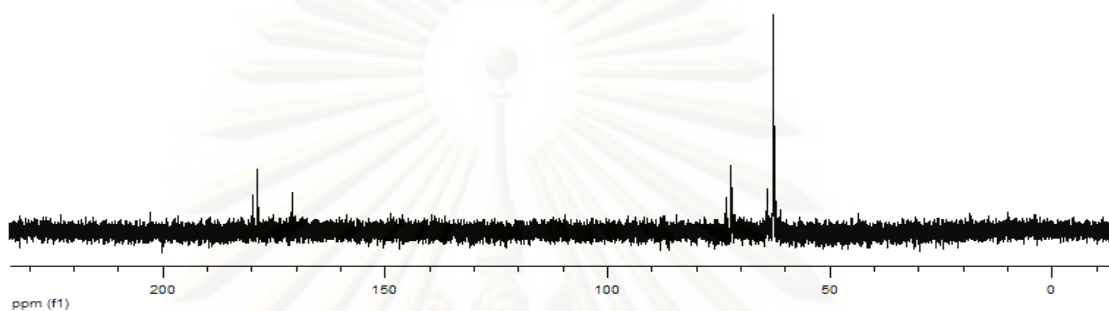
รูปที่ ง2 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci 37.5 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



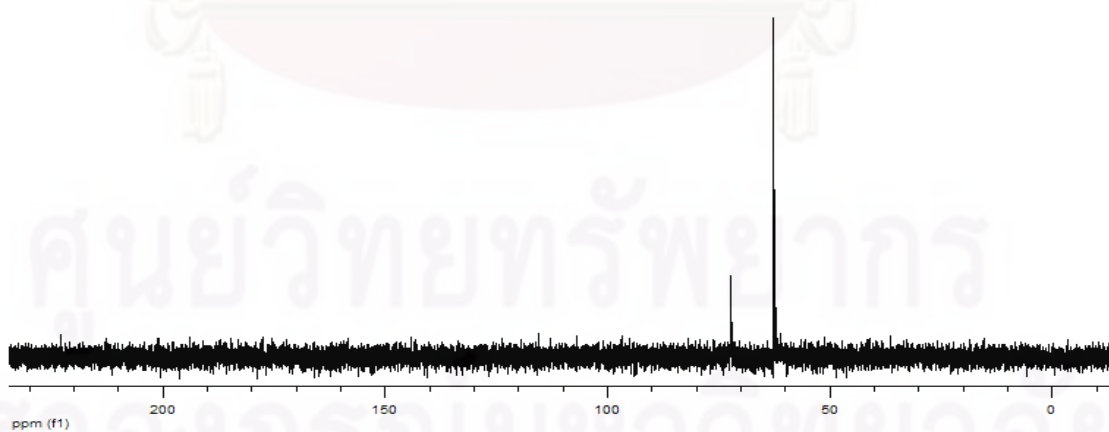
รูปที่ 3 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci 42.5 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



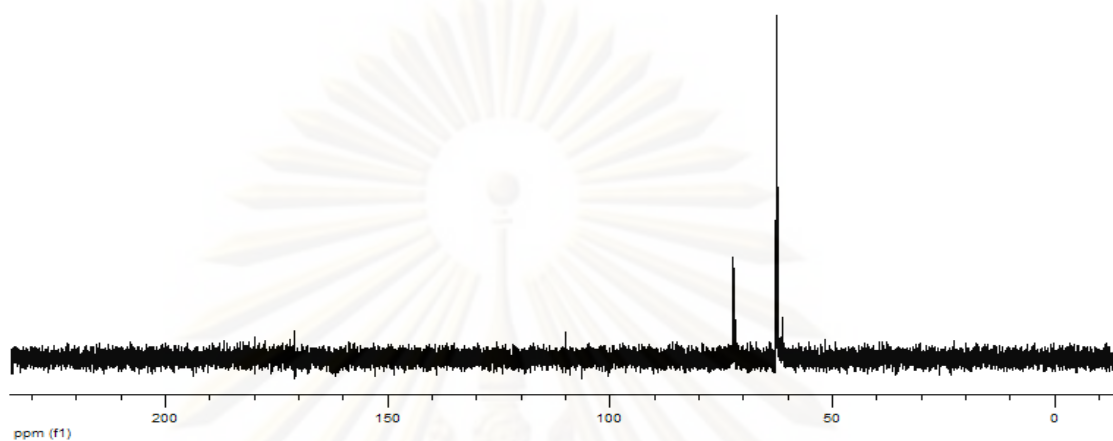
รูปที่ 4 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci 50.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



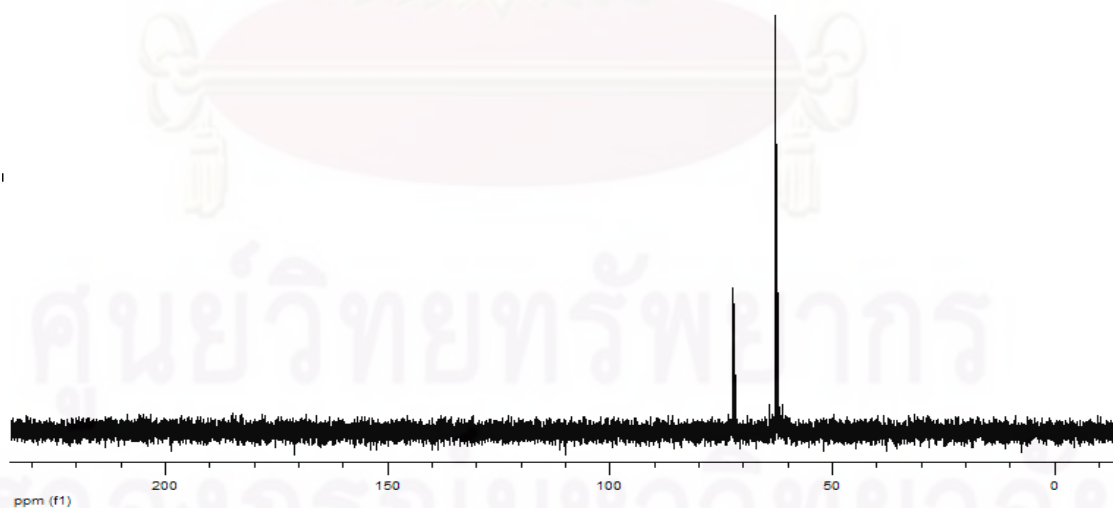
รูปที่ 5 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci 100.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



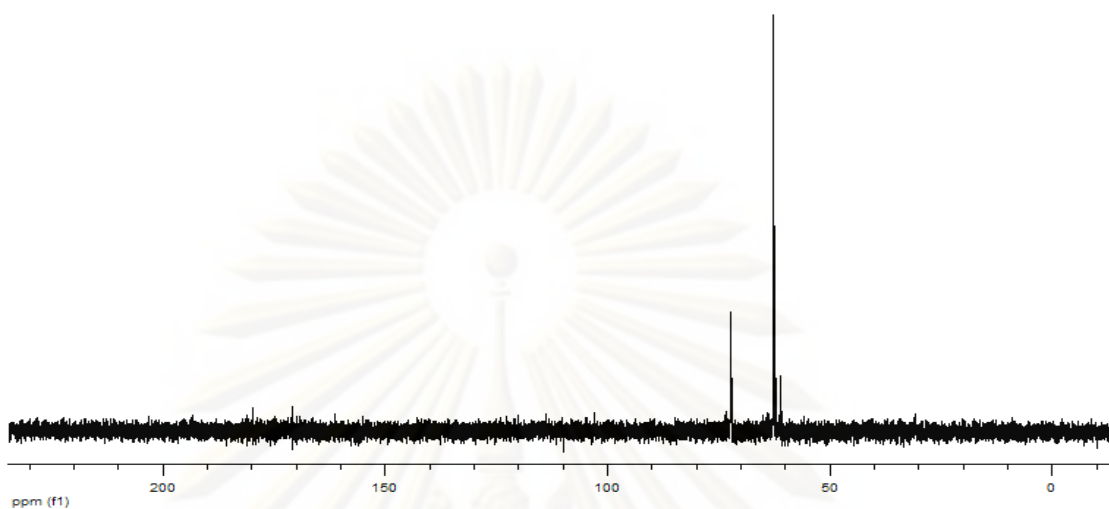
รูปที่ 6 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP 25.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



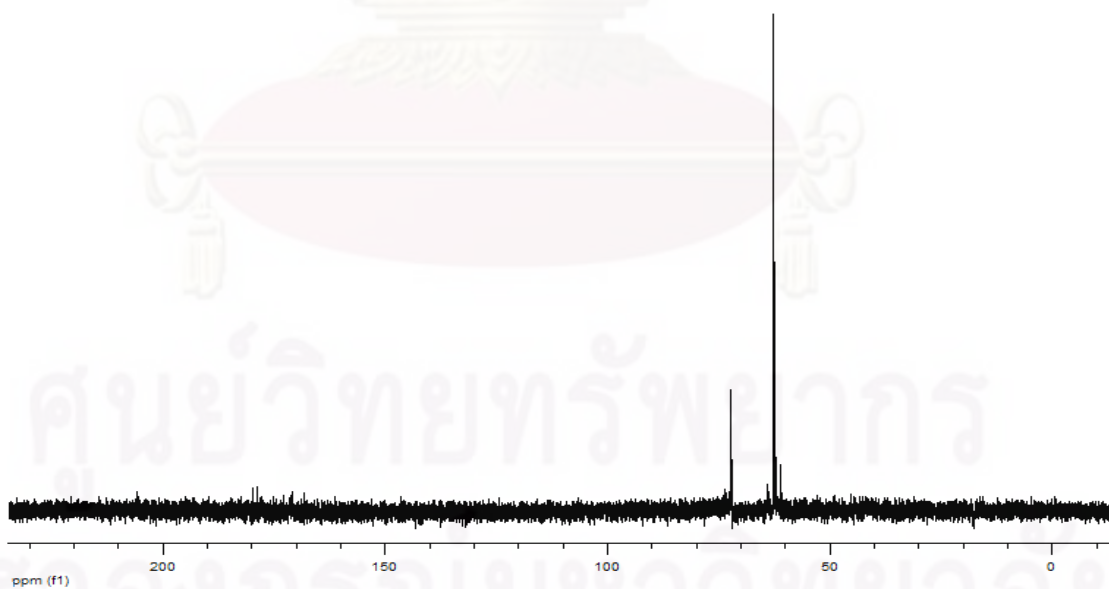
รูปที่ ๗ สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP 37.5 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



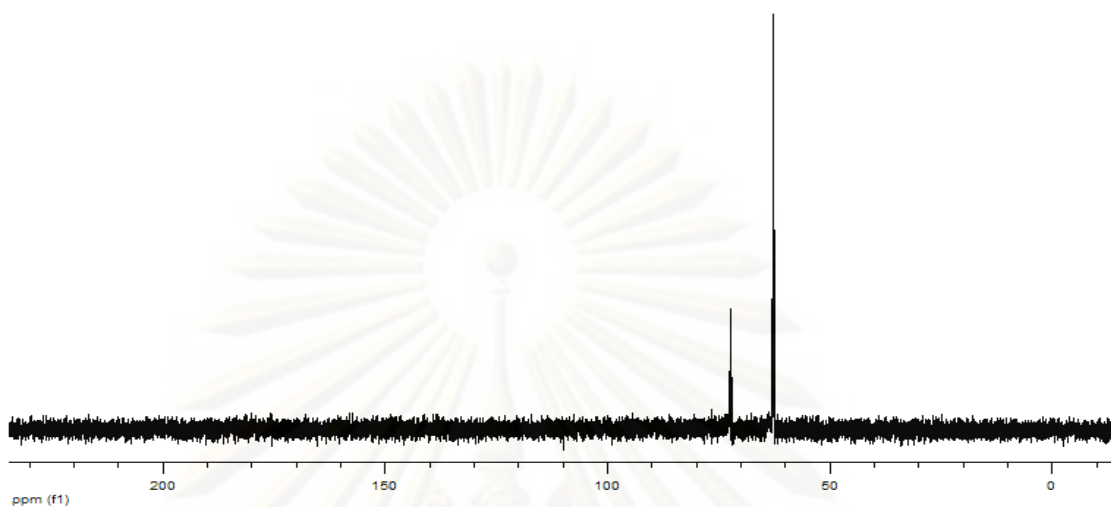
รูปที่ ๘ สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP 42.5 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



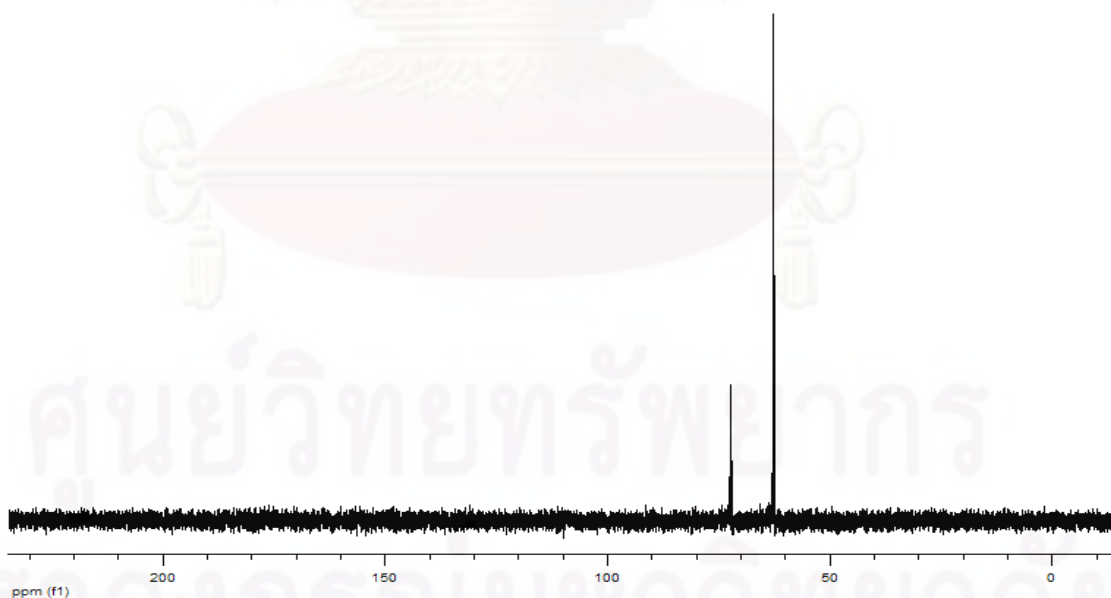
รูปที่ 9 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP 50.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



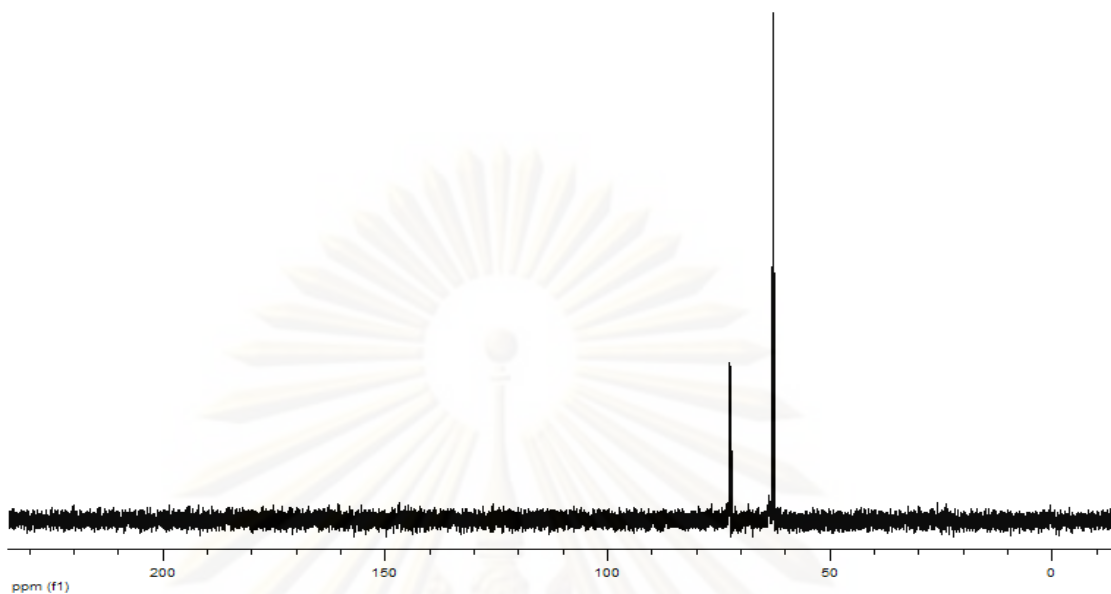
รูปที่ 10 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP 100.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



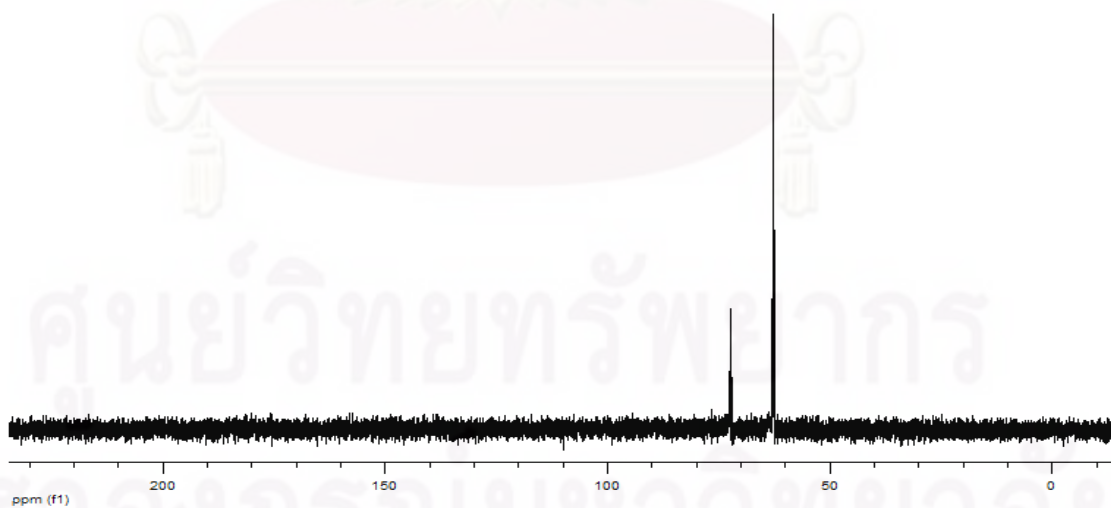
รูปที่ 11 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI 25.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



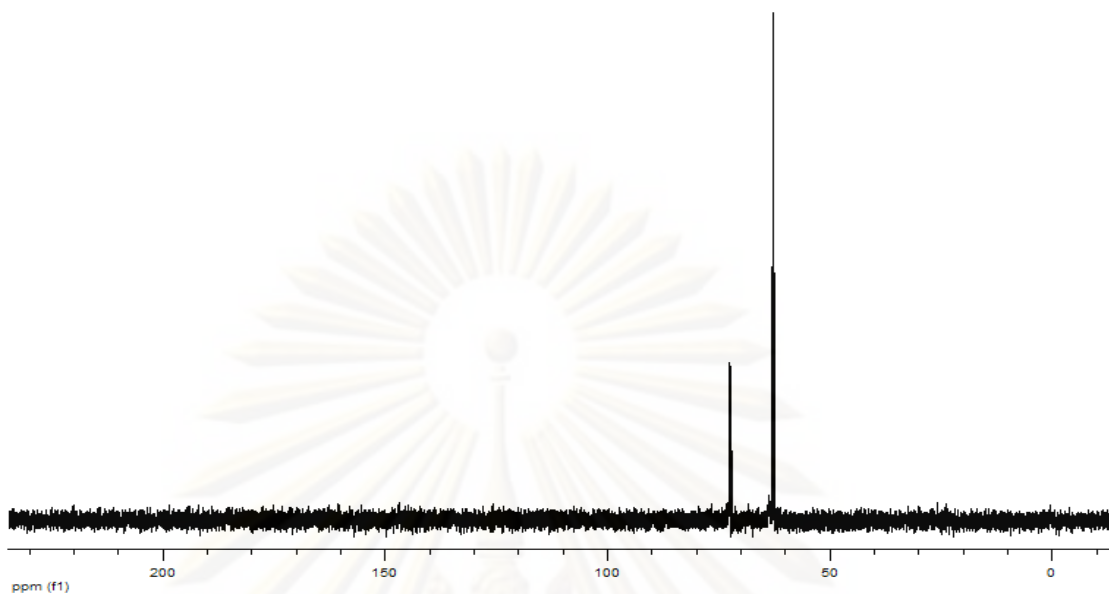
รูปที่ 12 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI 37.5 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



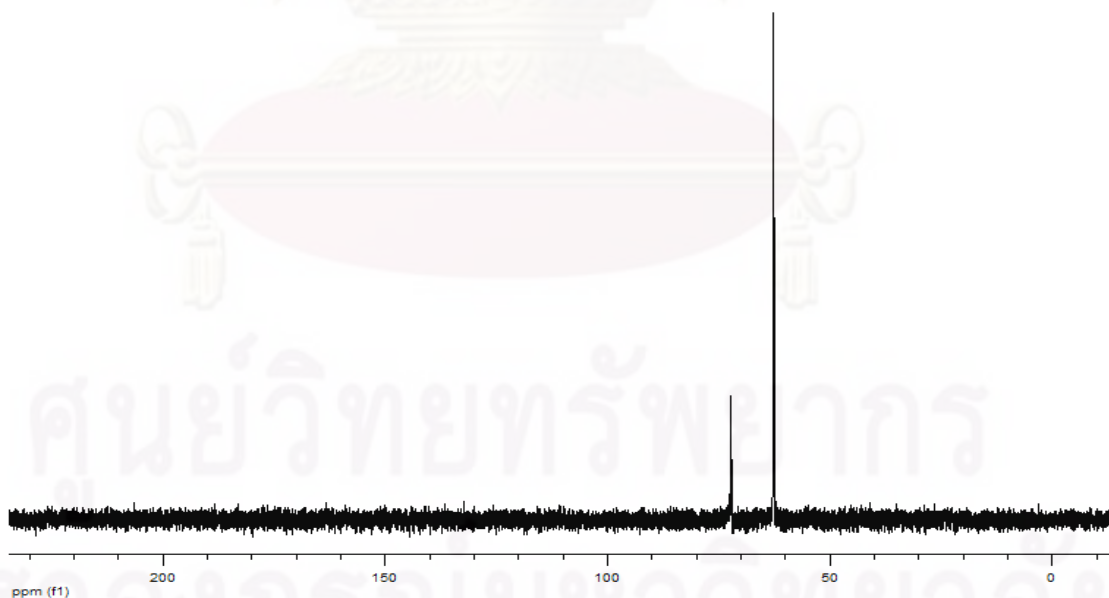
รูปที่ 13 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI 42.5 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



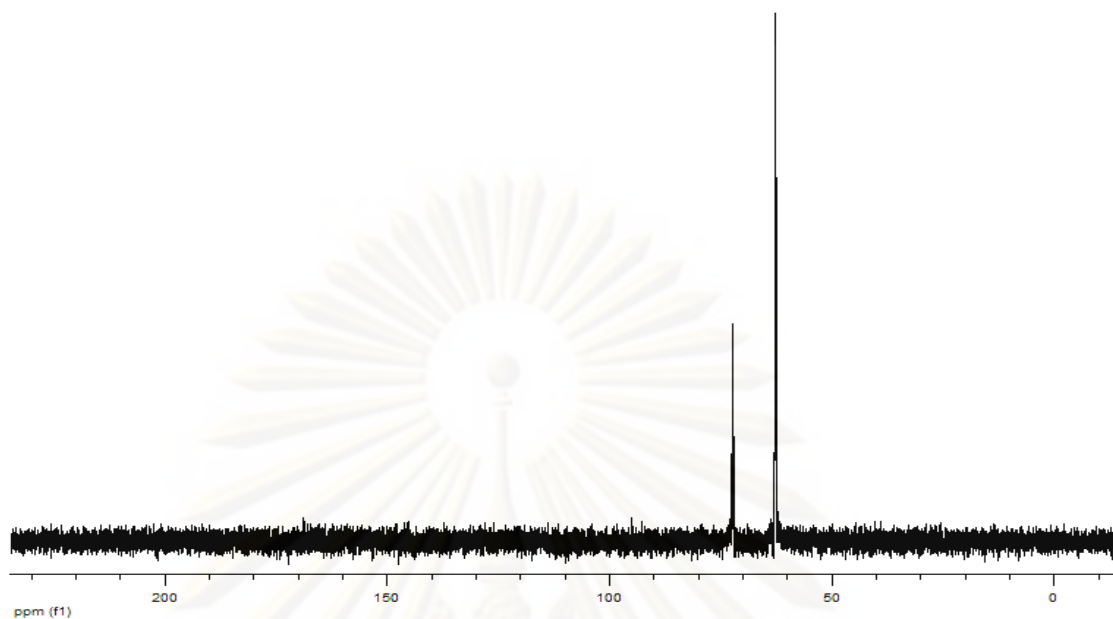
รูปที่ 14 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI 50.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



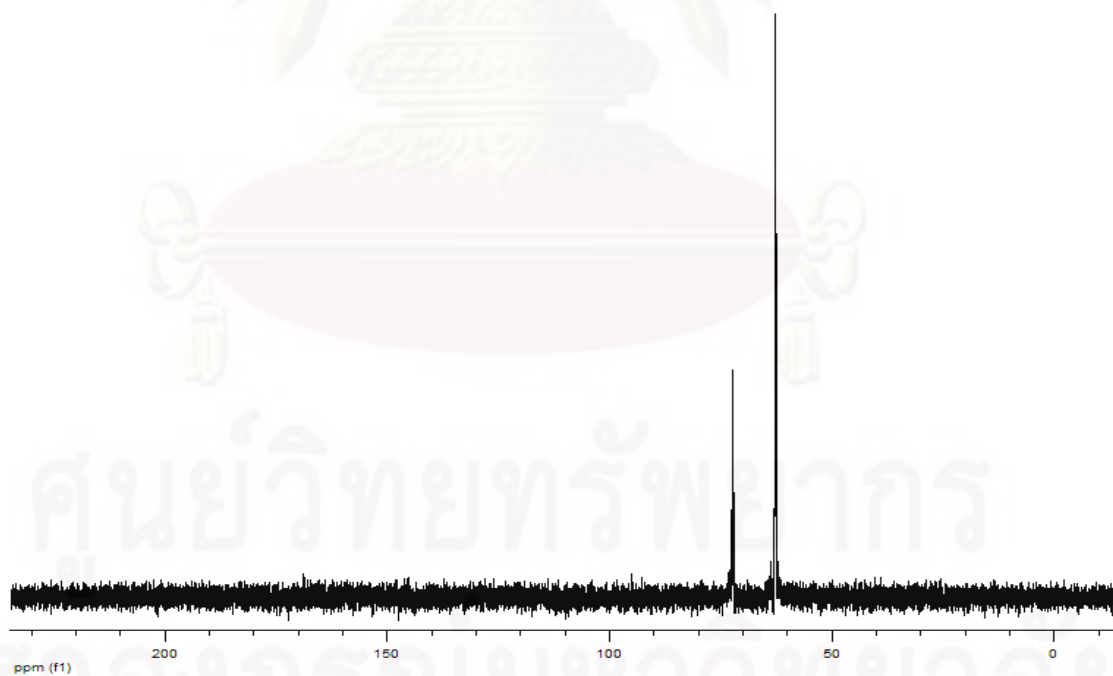
รูปที่ 15 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI 100.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



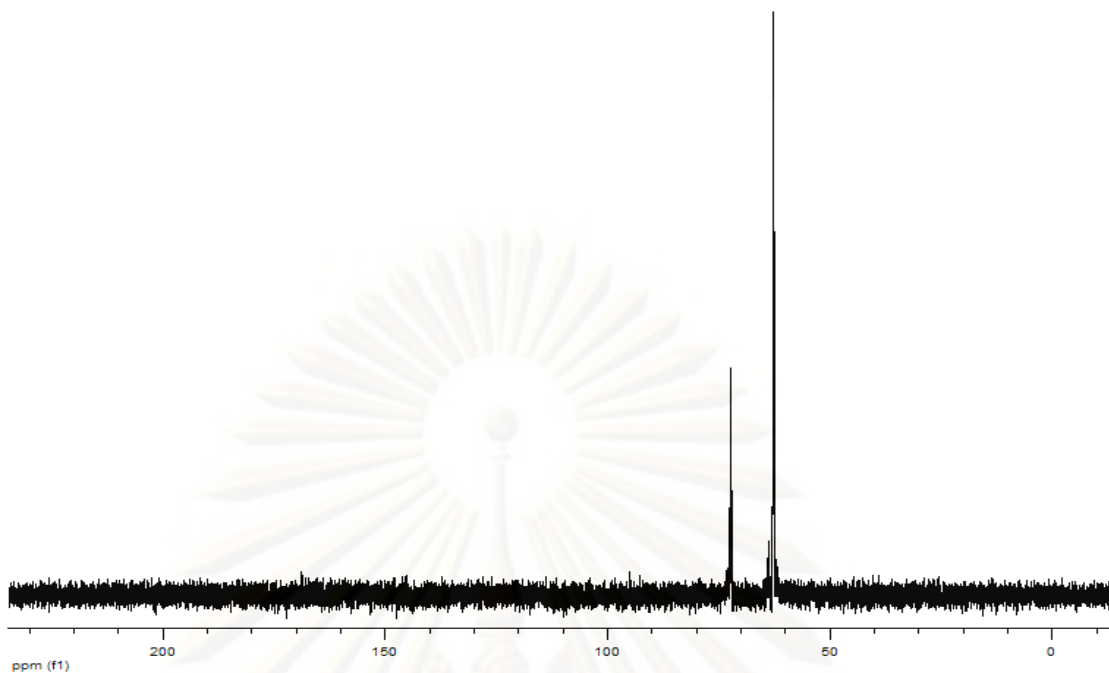
รูปที่ 16 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge 50.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



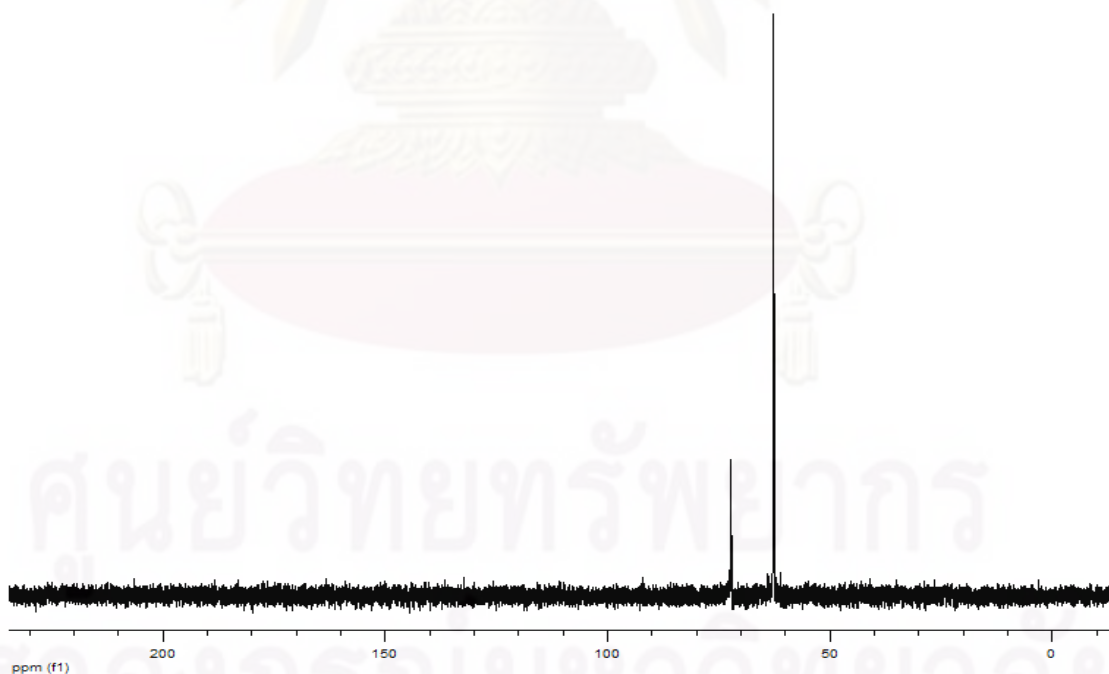
รูปที่ 17 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge 75.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



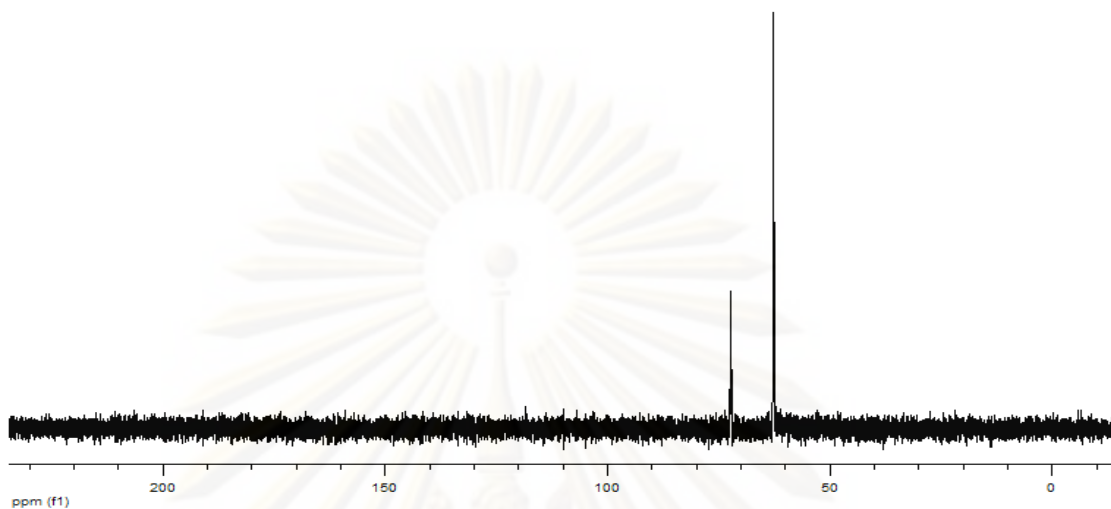
รูปที่ 18 สเปกตรัม ¹³C-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge 85.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



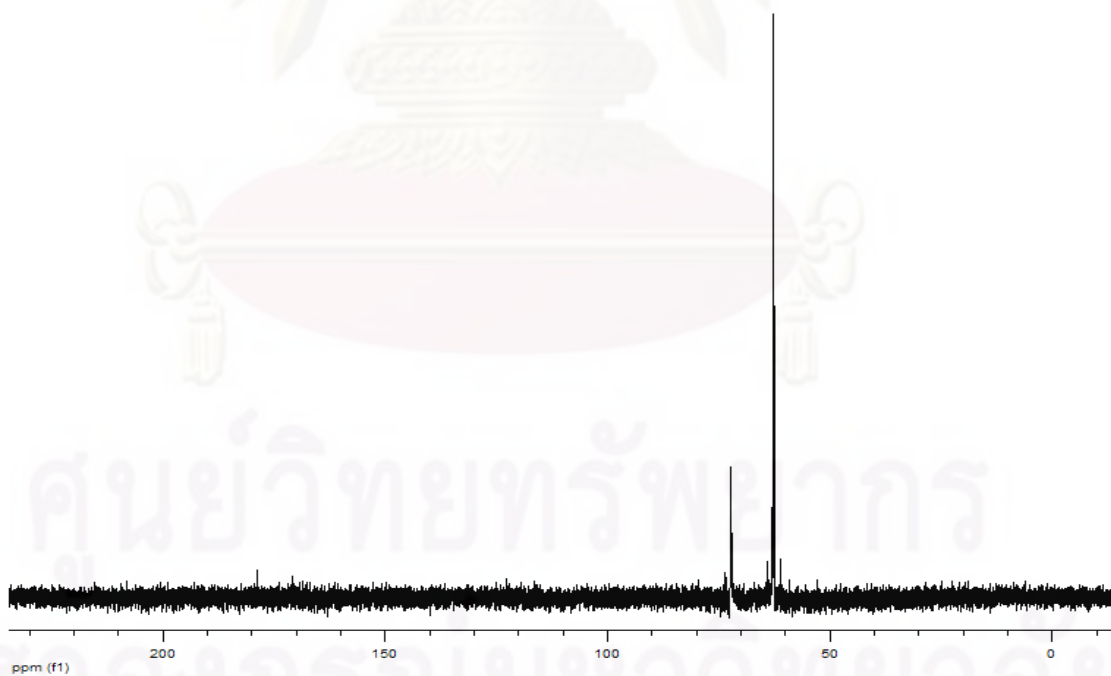
รูปที่ 19 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge 100.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



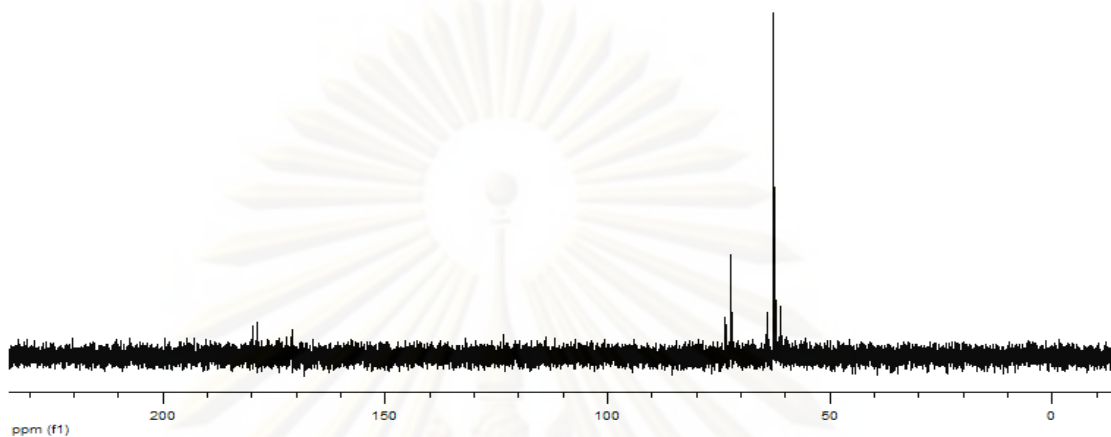
รูปที่ 20 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge 200.0 ส่วนในล้านส่วน ตามตารางที่ 4.2



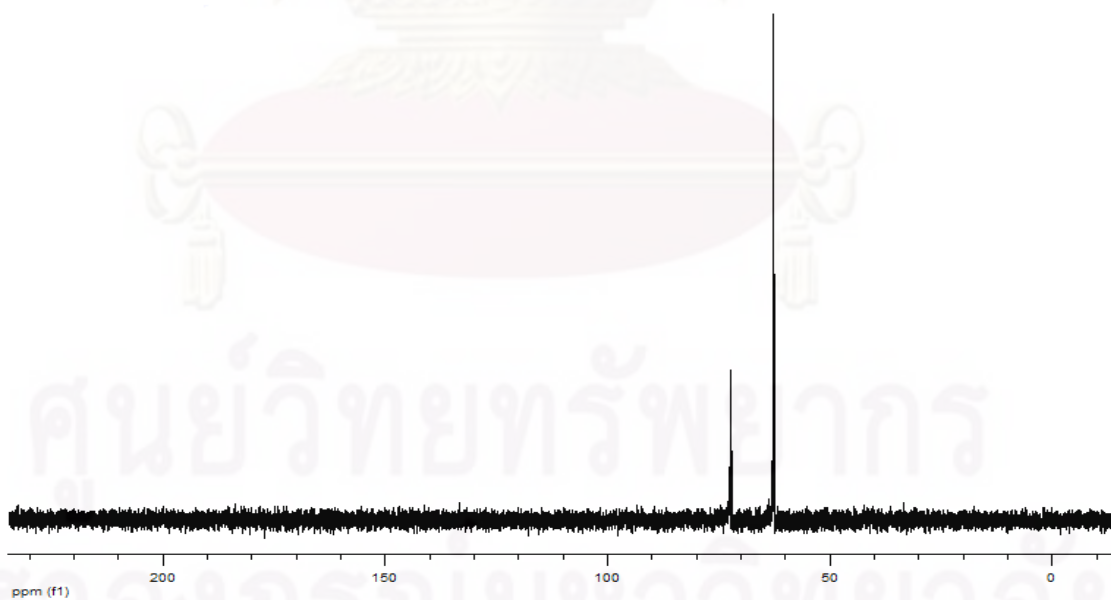
รูปที่ 21 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



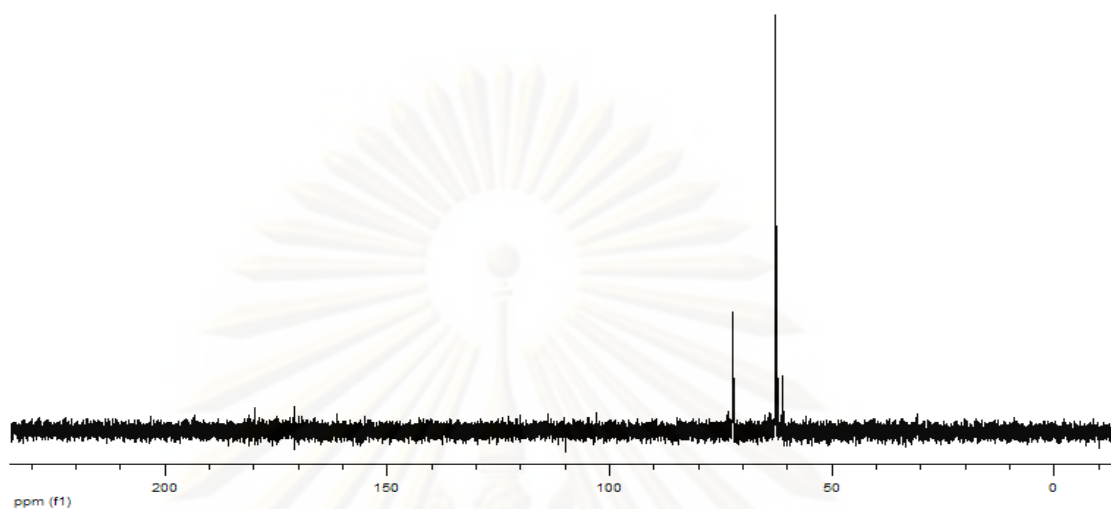
รูปที่ 22 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



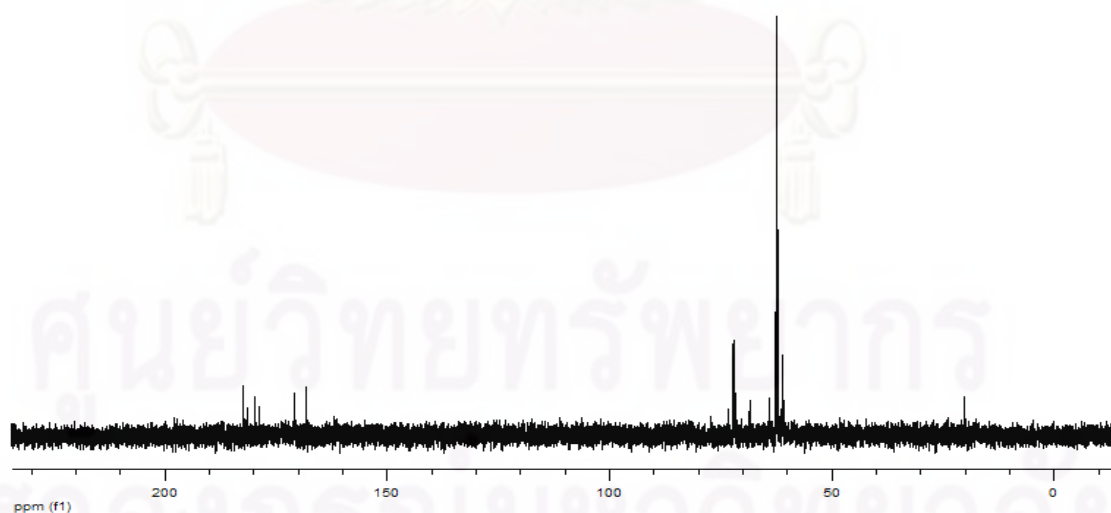
รูปที่ 23 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ci ที่อนุภาคนิวมี 80 อนุภาคเซลล์เซียส ตามตารางที่ 4.3



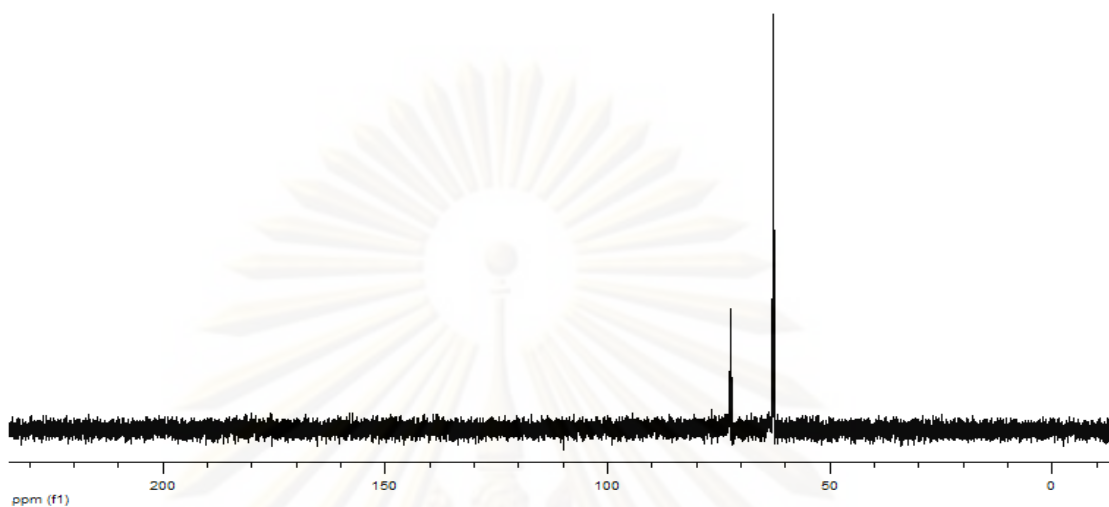
รูปที่ 24 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ที่อนุภาคนิวมี 32 อนุภาคเซลล์เซียส ตามตารางที่ 4.3



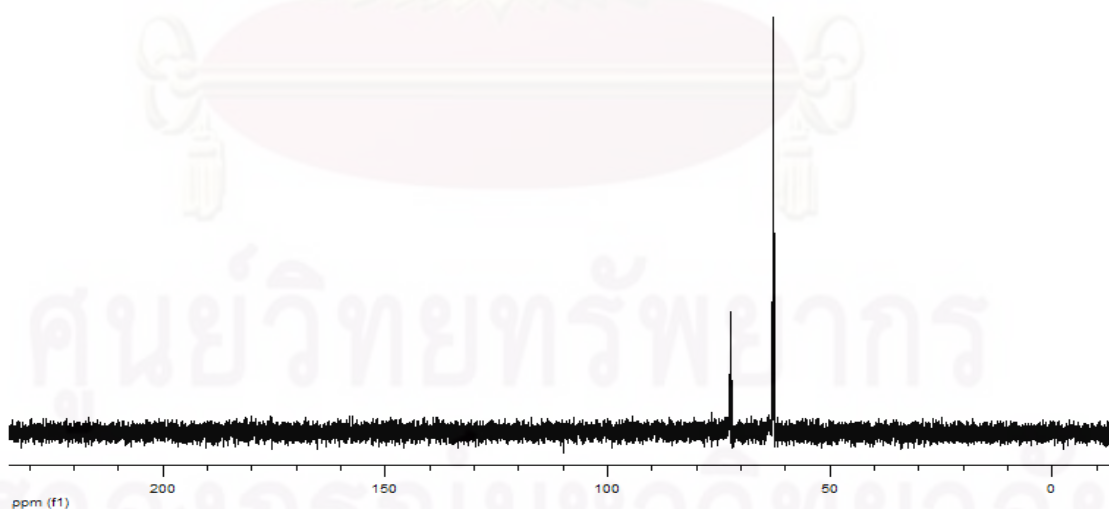
รูปที่ 25 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



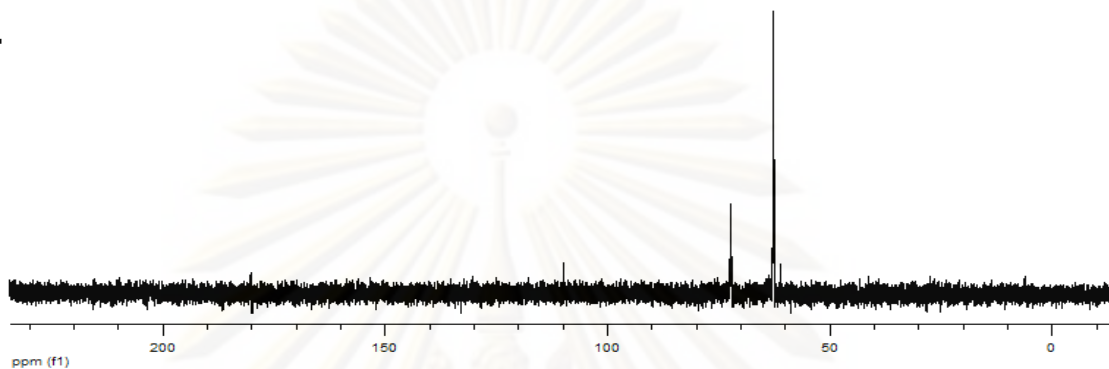
รูปที่ 26 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PVP ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



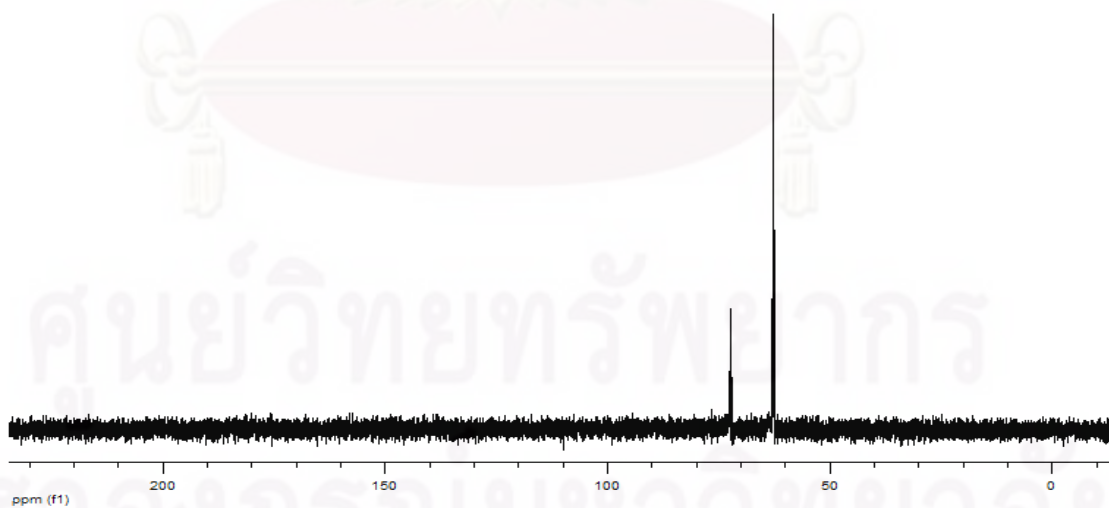
รูปที่ 27 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



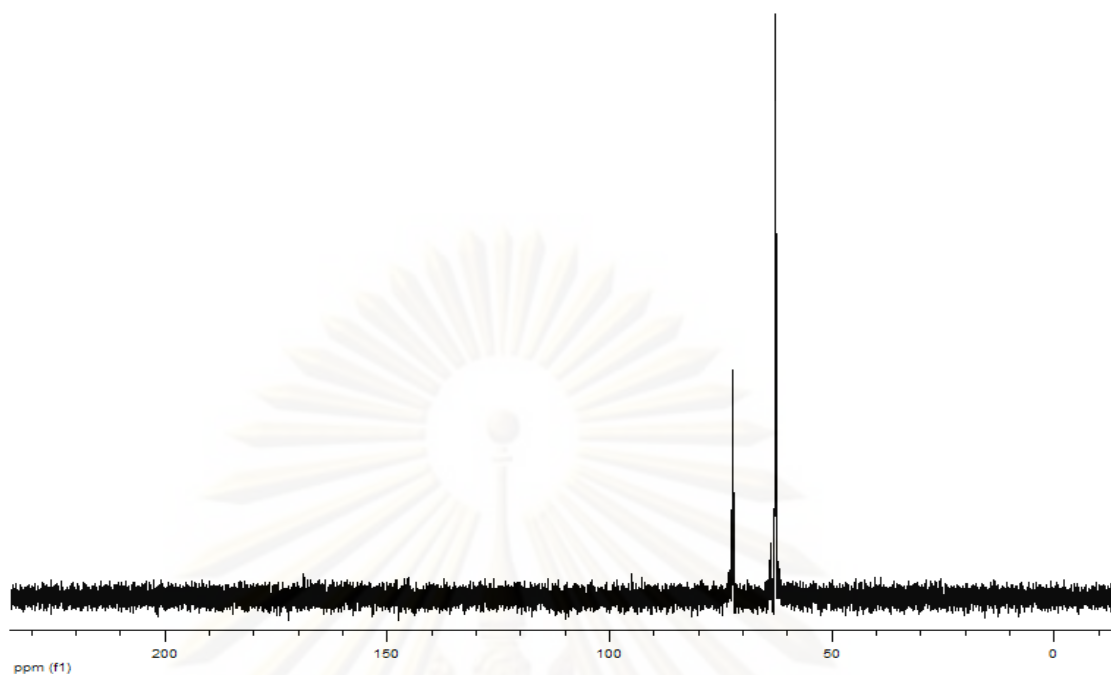
รูปที่ 28 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



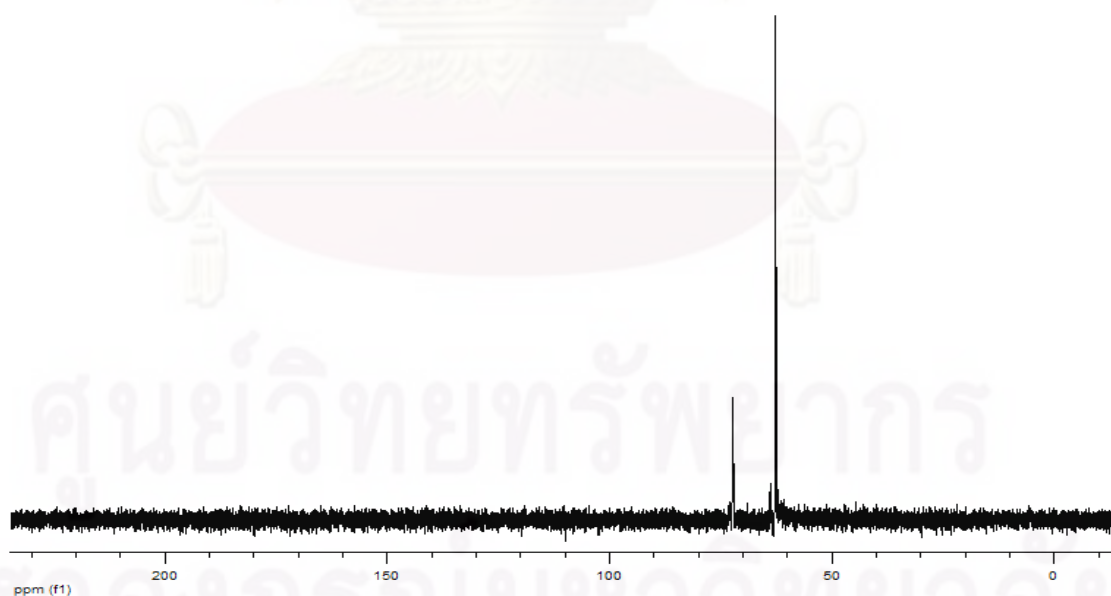
รูปที่ 29 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-PEI ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



รูปที่ 30 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



รูปที่ 31 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3



รูปที่ 32 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuNPs-Ge ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตามตารางที่ 4.3

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายปกรณ์ สุระมณี เกิดเมื่อวันที่ 9 พฤศจิกายน พ.ศ. 2526 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี
วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา
2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชา
เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2549



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย