

การสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอล Synthesis of Lactic Acid from Glycerol

วงศ์นรา เงินศิริ และ ภิชก รุ่งโรจน์ชัยพร

Wongnara Ngernekeeree and Pesak Rungrojchaipon

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน จะได้ผลิตภัณฑ์ร่วมคือกลีเซอรอลซึ่งทั่วโลกนั้นมีการผลิตกลีเซอรอลออกมาเป็นจำนวนมากเกินกว่าความต้องการในปริมาณมากทำให้ราคาของกลีเซอรอลมีแนวโน้มที่จะลดลงและอาจเกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมได้ หากมีการนำกลีเซอรอลมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้นจะสามารถแก้ปัญหาปริมาณกลีเซอรอลที่มีมากเกินไปความต้องการได้ กรดแลคติกถือเป็นสารที่มีความสำคัญในกระบวนการอุตสาหกรรมหลายประเภทและยังใช้สังเคราะห์พอลิแลคติกที่เป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ โดยบทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลในการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะในการทดลองที่ต่างกันจากงานวิจัยต่าง ๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นต้น

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล , กลีเซอรอล , กรดแลคติก , พอลิแลคติก , ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ , ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

Abstract

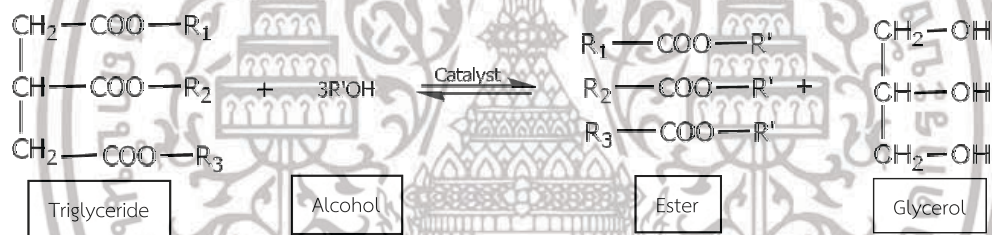
Glycerol is a major by-product of biodiesel production. As a result of biodiesel growth, large amounts of glycerol are produced which worldwide exceeds the demand. The price of glycerol is likely to decline and may cause problems. Development of value-added chemicals from glycerol, such as lactic acid during biodiesel production, is necessary to help sustain the biodiesel industry. Lactic acid (LA) is a substance that is important in many industrial processes, lactic acid is the building block for the synthesis of polylactic acid (PLA) which is one of the best materials for biodegradable plastics. This article is titled the synthesis of lactic acid from glycerol using all known catalyst types. The experimental conditions are covered and differences in research such as homogeneous catalyst and heterogeneous catalyst.

Keywords : Biodiesel, Glycerol, Lactic acid, Polylactic acid, homogeneous catalyst, heterogeneous catalyst

1. บทนำ

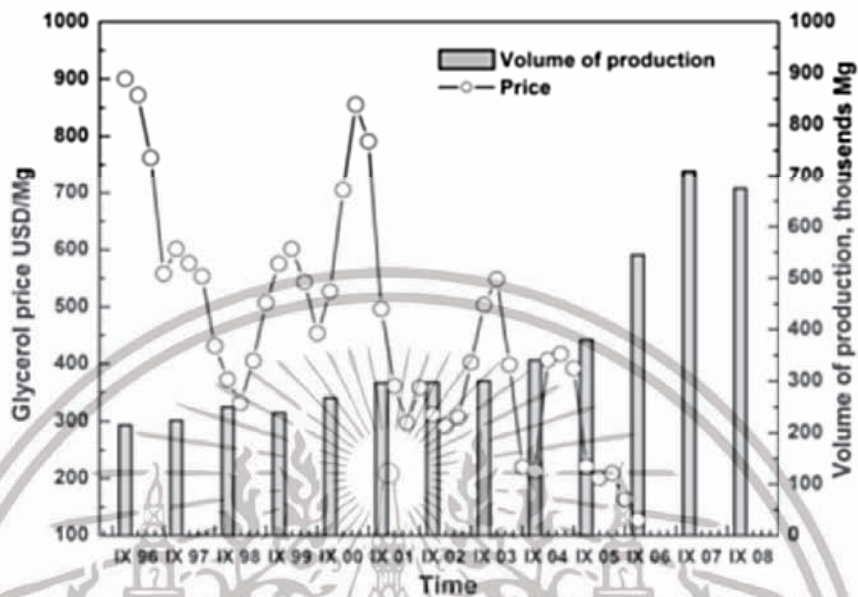
ในปัจจุบันปัญหาในด้านพลังงานน้ำมันนับเป็นปัญหาสำคัญ ซึ่งน้ำมันจากแหล่งปิโตรเลียมนับวันจะมีปริมาณลดลงไปเรื่อย ๆ ไม่เพียงพอต่อความต้องการ ซึ่งคาดว่าในอนาคตอาจหมดไป ทำให้ทั่วโลกหันมาสนใจพลังงานที่จะมาทดแทนซึ่งไบโอดีเซล (Biodiesel) ถือเป็นพลังงานทางเลือก (Alternative Energy) ที่ได้รับความสนใจมากในช่วงหลายปีที่ผ่านมาเพราะเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตจากวัสดุเหลือใช้ในชีวิตรประจำวันของมนุษย์ เช่น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์หรือสามารถผลิตได้จากกระบวนการทางชีวภาพ เช่น สาหร่ายซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกทั้งเป็นทางเลือกในการผลิตน้ำมันดีเซลนอกเหนือจากที่ผลิตจากปิโตรเลียมซึ่งมีคุณสมบัติในการเผาไหม้เหมือนกันสามารถใช้ทดแทนกันได้ [1]

ไบโอดีเซลเป็นสารประเภทเอสเทอร์ (Ester) โดยผลิตจากการนำน้ำมันพืชหรือสัตว์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Tranesterification) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (Ethanol หรือ Methanol) มีต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และได้ผลิตภัณฑ์ร่วมที่สำคัญคือ กลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งจะได้ถึง 10% โดยน้ำหนัก [2, 3] ดังแสดงในรูปที่ 1



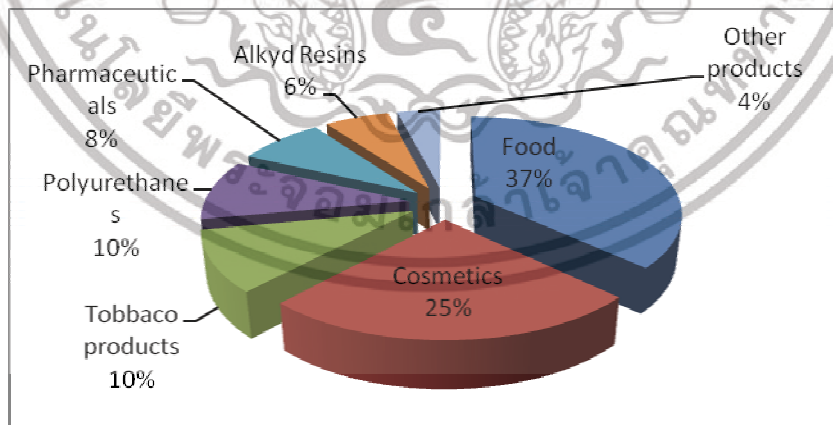
รูปที่ 1. ปฏิกิริยาการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล [2, 3]

ถึงแม้ไบโอดีเซลจะเป็นพลังงานทดแทนที่มีความปลอดภัย และดีต่อสิ่งแวดล้อมแต่ยังมีสิ่งที่น่ากังวลคือเมื่อมีการผลิตไบโอดีเซลมากขึ้นย่อมทำให้ได้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมออกมามากขึ้นไปด้วย โดยมีการประมาณการว่าในปี 2016 ทั่วโลกจะมีการผลิตไบโอดีเซลกว่า 37 พันล้านแกลลอน ซึ่งจะทำให้ได้กลีเซอรอลถึง 4 พันล้านแกลลอน [4] การที่ได้กลีเซอรอลในปริมาณที่มาก ทำให้ราคาของกลีเซอรอลมีแนวโน้มที่จะลดลงโดยพิจารณาได้จากกราฟดังแสดงในรูป 2



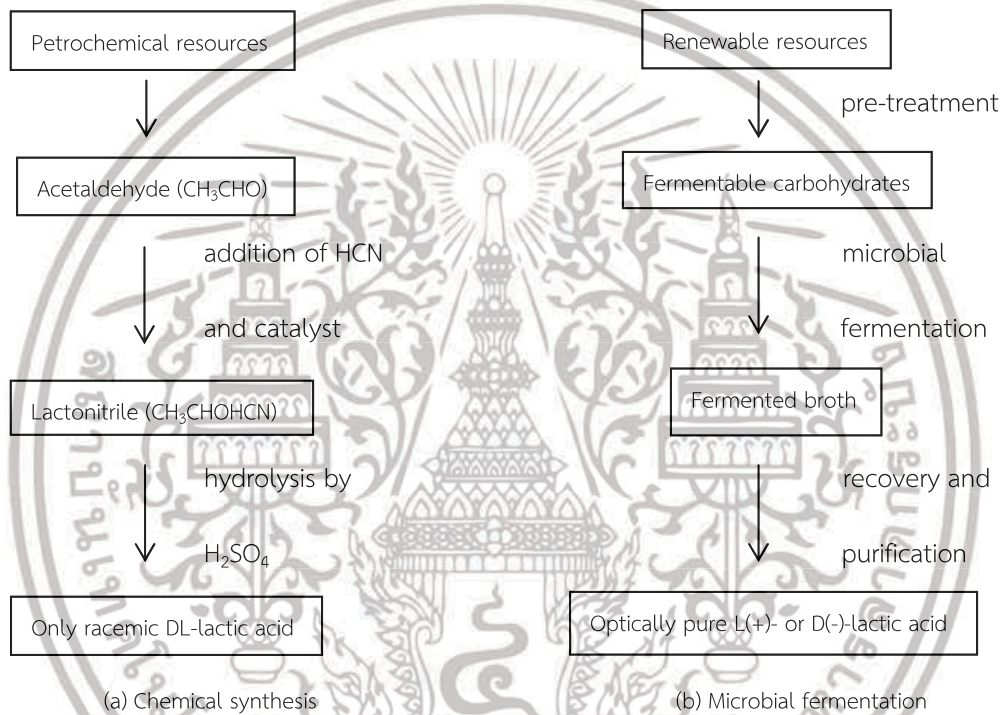
รูปที่ 2. ปริมาณการผลิตและราคาของกลีเซอรอลในยุโรป [5]

กลีเซอรอลมีการใช้ประโยชน์อย่างมากมายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อาหาร สียา สบู่ เครื่องสำอาง ฯลฯ ดังแสดงในรูปที่ 3 แต่ก็ยังถือว่าน้อยกว่าปริมาณที่ผลิตได้อยู่มาก ทำให้มีกลีเซอรอลปริมาณมากที่ไม่ได้ใช้ประโยชน์ จึงมีความจำเป็นที่ต้องหาทางเลือกใหม่ๆ ในการใช้กลีเซอรอลให้เกิดประโยชน์ เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้น เช่น กรดซิทริก กรดแลคติก อีโคโนลิน แก๊สไฮโดรเจน เอทานอล ฯลฯ [5, 6]



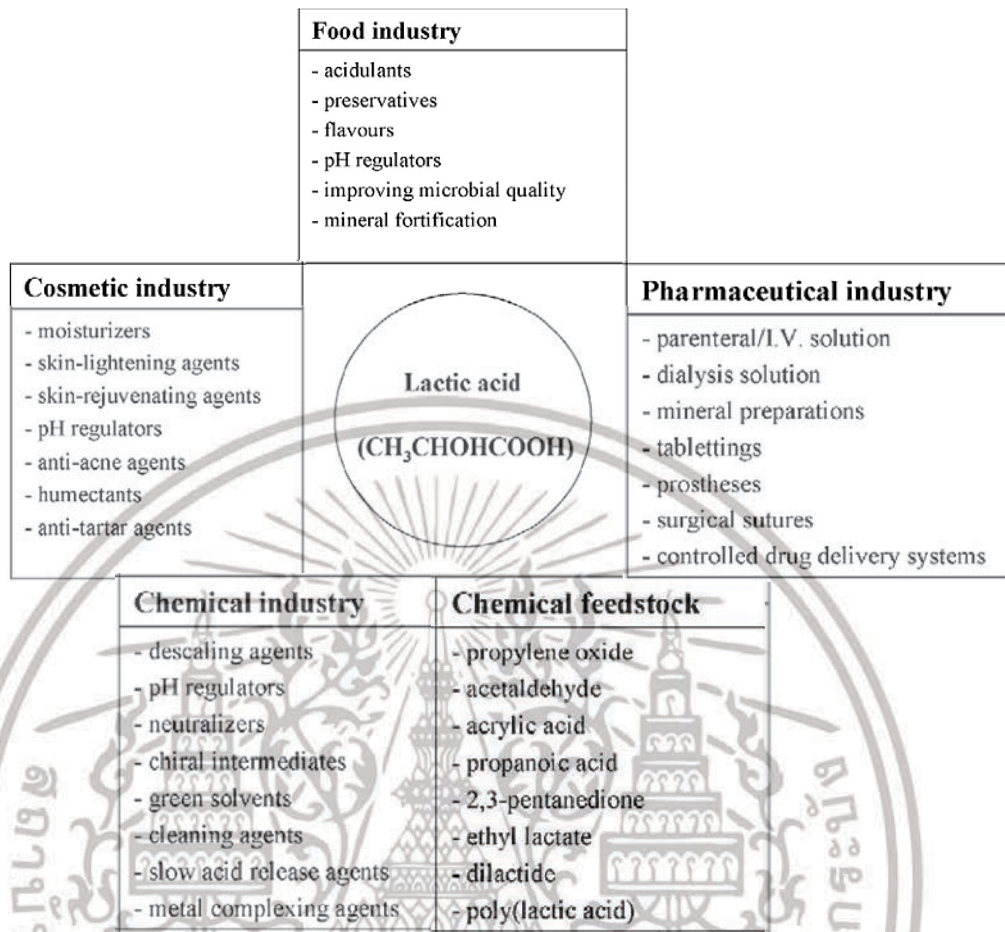
รูปที่ 3. สัดส่วนกลีเซอรอลที่ใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ [5]

กรดแลคติก (Lactic acid) ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Scheele ในปี ค.ศ.1780 ซึ่งพบว่าเป็นส่วนประกอบในนมสด ต่อมาใน ค.ศ.1789 Lavoisier ได้ตั้งชื่อว่า acide lactique และ Pasteur ได้เปลี่ยนชื่อเป็น lactic acid เมื่อ ค.ศ.1857 และยังคงค้นพบว่ากรดแลคติกไม่ได้เป็นส่วนประกอบในนมแต่เกิดจากกระบวนการเมแทบอลิซึมของจุลินทรีย์ซึ่งกรดแลคติกมีโครงสร้างแบบไอโซเมอร์ทางแสงสองชนิดคือ L(+)-lactic acid และ D(-)-lactic acid ซึ่งสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมัก (Microbial fermentation) และการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical synthesis) [7, 8] ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4. วิธีการผลิตกรดแลคติกโดยวิธีสังเคราะห์ทางเคมีและกระบวนการหมัก [7]

กรดแลคติกเป็นสารที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมายดังแสดงในรูปที่ 5 จึงมีความน่าสนใจที่จะใช้กลีเซอรอลมาผลิตเป็นกรดแลคติก โดยที่กรดแลคติกเป็นกรดที่ผลิตได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีหรือการเมแทบอลิซึมของจุลินทรีย์ มีลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี ละลายในน้ำและตัวทำละลายได้ดีและสามารถตกผลึกได้หากมีความเข้มข้นสูง

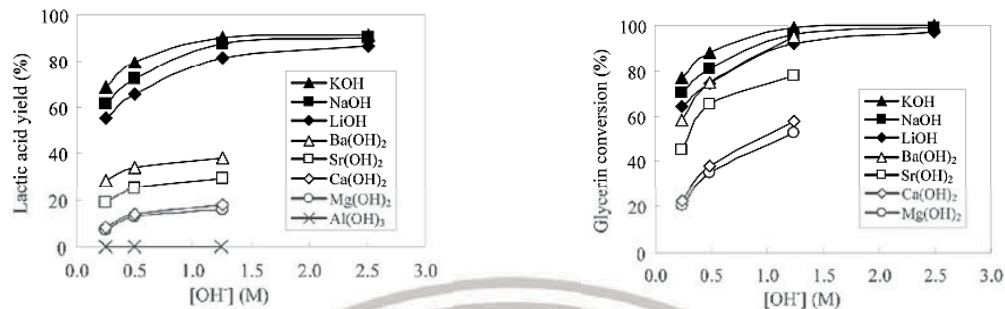


รูปที่ 5. การใช้ประโยชน์จากกรดแลคติกในด้านต่าง ๆ [7]

โดยบทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลการสังเคราะห์ทางเคมีของกรดแลคติกจากกลีเซอรอลซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างและมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

2. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

ในปี ค.ศ. 2009 Shen และคณะ [9] ได้ศึกษาถึงผลของการใช้โลหะไฮดรอกไซด์ในหมู่ที่ 1 และ 2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลซึ่งจะทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 7 ชนิด คือ ไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ (LiOH, NaOH, KOH) และไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์เอิร์ธ (Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂) โดยใช้สภาวะในการทดลองอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที ความเข้มข้นของกลีเซอรอล 0.33 โมลาร์ และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ 0.25-2.5 โมลาร์ โดยผลการทดลองที่แสดงถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (Glycerol conversion) และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้น (Lactic acid yield) แสดงดังในรูปที่ 6



รูปที่ 6. เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

KOH , NaOH , LiOH , Ba(OH)₂ , Sr(OH)₂ , Ca(OH)₂ , Mg(OH)₂ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที [9]

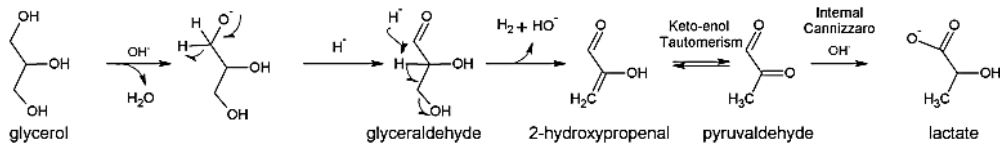
จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์ซึ่งเป็นธาตุในหมู่ 1 นั้นจะให้ผลการทดลองที่ดีกว่าไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแอลคาไลน์เอิร์ธซึ่งเป็นธาตุในหมู่ที่ 2 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นนอกจากกรดแลคติกแล้วยังได้ กรดฟอร์มิก (Formic acid) กรดอะซิติก (Acetic acid) และกรดอะครีลิก (Acrylic acid) เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย โดยจากตารางที่ 1 แสดงปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 1. ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น [9]

	KOH	NaOH	LiOH	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂
solubility (g, 293 K)	122	109	13	3.84	0.81	0.156	0.0009
lactic acid (%)	90.0	87.1	81.2	38.1	28.9	18.3	15.7
formic acid (%)	<0.1	<0.1	<0.1	15.7	10.9	<1.5	<0.1
acetic acid (%)	<1.0	<1.0	<1.0	15.1	7.5	<1.0	<1.0
acrylic acid (%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
remaining glycerin (%)	0.01	0.04	0.08	0.05	22.4	42.5	47.6
initial pH	>14	>14	>14	13.6	13.1	12.1	11.0
final pH	13.5	13.5	13.2	13.4	13.0	12.0	10.9

ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลสูงที่สุดได้เท่ากับ 99.99 % และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นเท่ากับ 90.0 % ซึ่งสามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากมากไปน้อยดังนี้ KOH > NaOH > LiOH > Ba(OH)₂ > Sr(OH)₂ > Ca(OH)₂ > Mg(OH)₂ จึงสรุปได้ว่าชนิดของโลหะและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์

ถัดมาในปี ค.ศ. 2010 Ramirez-Lopez และคณะ [10] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หาสภาวะการทดลองที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 250-290 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลาร์ของ NaOH/Glycerol ตั้งแต่ 1.1-1.75 ความเข้มข้นของ กลีเซอรอลตั้งแต่ 2.5-3.5 โมลาร์ และเวลาตั้งแต่ 30-250 นาที โดยกลไกของปฏิกิริยาแสดงได้ดังในรูปที่ 7



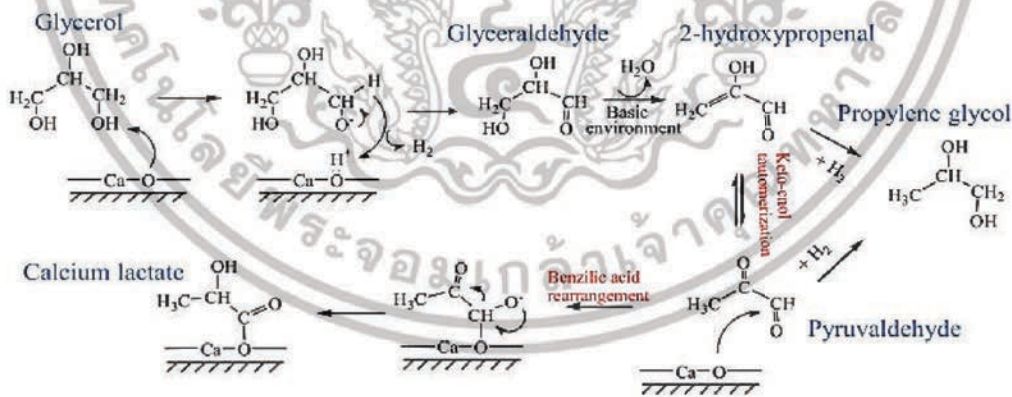
รูปที่ 7. กลไกของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์กรดแลคติกโดยใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลาร์ของ NaOH/Glycerol เท่ากับ 1.1 ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเท่ากับ 2.5 โมลาร์ ที่เวลา 90 นาทีเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดเพราะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (Glycerol conversion) และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้น (Lactic acid yield) เท่ากับ 100 % และ 84.5 % ตามลำดับ ซึ่งถือว่าสูงมากแต่มีข้อเสียที่สำคัญคือจะเกิดการกัดกร่อนของเตาปฏิกรณ์ (Reactor) ซึ่งถือเป็นปัญหาที่สำคัญสำหรับกระบวนการอุตสาหกรรม

3. การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

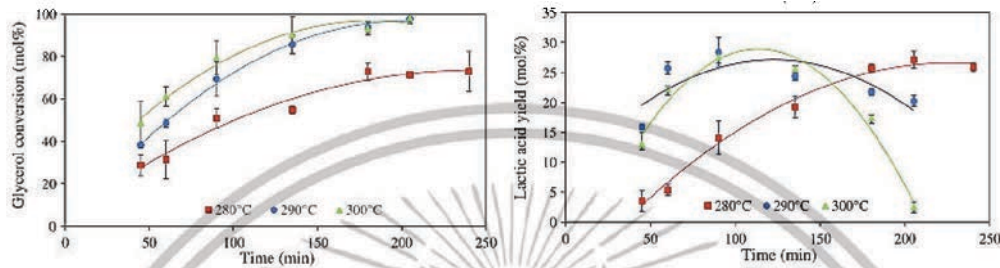
การสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) สามารถแบ่งได้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชัน

3.1. การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (Metal oxide) โดยในปี ค.ศ. 2014 Chen และคณะ [11] ทำการศึกษาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งมีข้อดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือเกิดการกัดกร่อนของเตาปฏิกรณ์ (Reactor) น้อยกว่าและสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและสารผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่ายกว่าโดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 8



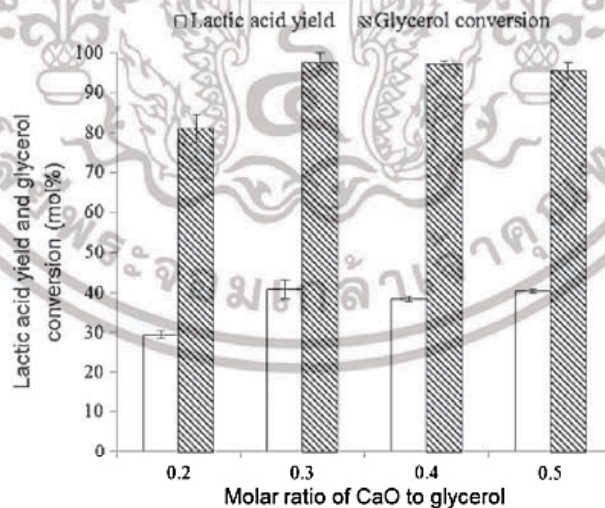
รูปที่ 8. กลไกในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

โดยงานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยาทั้งเวลา อุณหภูมิและอัตราส่วนของแคลเซียมออกไซด์ต่อกลีเซอรอล โดยรูปที่ 9 เป็นกราฟที่แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (Glycerol conversion) และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้น (Lactic acid yield) ต่อเวลาและอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป



รูปที่ 9. ปริมาณการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและกรดแลคติกที่เวลาตั้งแต่ 50 ถึง 240 นาทีและอุณหภูมิ 280 , 290 และ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนความเข้มข้นโมลาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ กลีเซอรอลเท่ากับ 0.2 [11]

จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาและอุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ปริมาณการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลมีค่ามากขึ้นและได้กรดแลคติกมากที่สุดประมาณ 28 % ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส และ 300 องศาเซลเซียส ที่เวลาประมาณ 90 นาที และจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไปเรื่อย ๆ ส่วนอุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส จะได้กรดแลคติกมากที่สุดเมื่อเวลาผ่านไปถึง 205 นาที ต่อมาในรูปที่ 10 เป็นกราฟที่แสดงปริมาณการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลและปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นเทียบกับอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมออกไซด์ต่อกลีเซอรอล

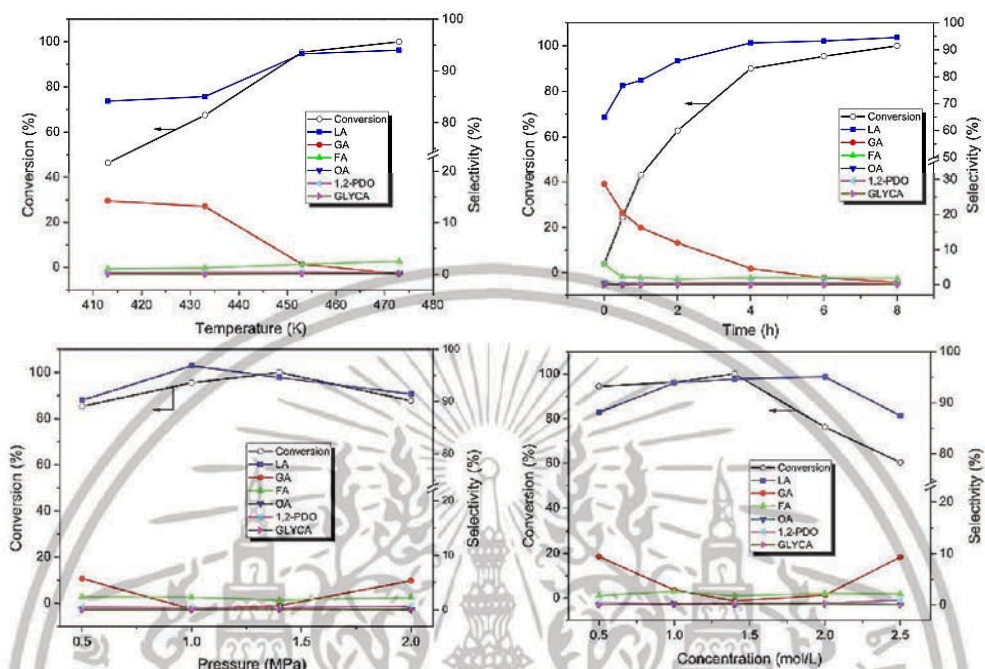


รูปที่ 10. ปริมาณการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและกรดแลคติกต่ออัตราส่วนความเข้มข้นโมลาร์ของแคลเซียมออกไซด์ต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 0.2 ถึง 0.5 [11]

จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ต่อกลีเซอรอลจาก 0.2 ไปเป็น 0.3 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเพิ่มจาก 81 % ไปเป็น 97.8 % และปริมาณกรดแลคติกเพิ่มจาก 29.4 % ไปเป็น 40.8 % แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนความเข้มข้นขึ้นไปอีกกลับไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่มีนัยสำคัญแต่อย่างใดทำให้สรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลนั้นจะใช้อุณหภูมิในช่วง 290-300 องศาเซลเซียส เวลาประมาณ 90 นาที และอัตราส่วนความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.2

ถัดมาในปี ค.ศ. 2015 Liu และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมจากงานวิจัยของ Chen ซึ่งใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยคือทองแดงซึ่งจะช่วยในขั้นตอนการหลุดออกของไฮโดรเจน (Copper-based dehydrogenation catalyst) ซึ่งจะทำให้การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงหลายชนิดคือ Cu, CuO, Cu₂O และ Cu₂Cr₂O₅ และเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์คือ CaO, MgO, และ SrO และใช้สภาวะในการทดลองที่ต่างกันทั้งอุณหภูมิและเวลาเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่ดีที่สุดโดยผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ SrO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและปริมาณของกรดแลคติกที่เกิดขึ้นดีกว่า CaO และ MgO ตามลำดับ แต่เนื่องจาก SrO มีราคาแพง ส่วน CaO นั้นมีประสิทธิภาพที่ด้อยกว่าไม่มากนักและมีราคาที่ถูกกว่ามากจึงมีความเหมาะสมในการใช้งานในอุตสาหกรรมมากกว่าส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงที่ดีที่สุดคือ Cu₂O และสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคืออุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสที่เวลา 60 นาที โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับ 91.7 % และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นเท่ากับ 52.4 % จึงสรุปได้ว่าการใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลและยังช่วยลดอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาได้อีกด้วย

ในปี ค.ศ. 2016 Gao-Yuan Yang และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) บนตัวรองรับเซอร์โคเนีย (Zirconia-supported) ใช้สภาวะในการทดลองที่แตกต่างกันทั้งอุณหภูมิ เวลา ความดันและความเข้มข้นของกลีเซอรอลโดยผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 11



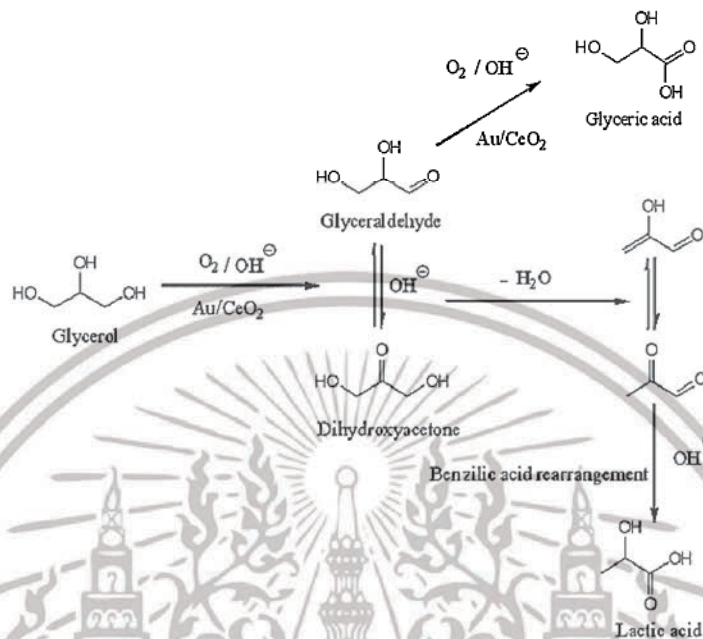
รูปที่ 11. ผลของอุณหภูมิ เวลา ความดันและความเข้มข้นของกลีเซอรอลในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดแลคติกโดยใช้ CuO/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดแลคติก คือ อุณหภูมิ 453 เคลวิน เวลา 8 ชั่วโมง ความดัน 1.4 MPa และความเข้มข้นของกลีเซอรอลเท่ากับ 1.4 โมลาร์ โดยจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับ 100 % และปริมาณกรดแลคติกที่ได้เท่ากับ 94.6 %

3.2. การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชัน (Transition metal)

การสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) นั้นมีข้อดีตรงที่ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นสูง แต่มีข้อเสียตรงที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงและเกิดการกัดกร่อนเตาปฏิกรณ์ ส่วนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ นั้นสามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ลงได้ แต่ก็ให้ปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นต่ำลง การสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชันจึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจในการที่จะลดอุณหภูมิและเพิ่มปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้น

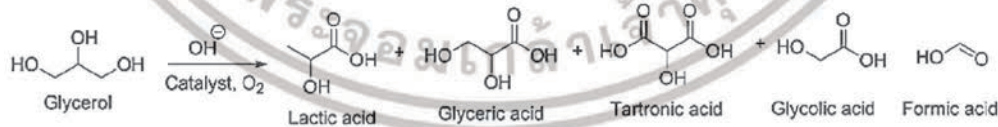
โดยในปี ค.ศ. 2013 Lakshmanan และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคืออนุภาคนาโนทอง (Gold nanoparticle) ที่กระจายตัวบนตัวรองรับ (Supported) CeO_2 โดยทำการทดลองในสภาวะที่เป็นต่างปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 12



รูปที่ 12. ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์กรดแลคติกโดยมี Au/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการสังเคราะห์คือกรดแลคติกและกรดกลีเซอริก โดยอาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดชนิดอื่นบ้างเล็กน้อย เช่น กรดออกซาลิก กรดไกลโคลิก กรดฟอร์มิกและกรดอะซีติก โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองคืออุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับ 98 % และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นเท่ากับ 83 %

ถัดมาในปี 2014 Rajeesh Kumar Pazhavelikkakath Purushothaman [15] และคณะได้ทำการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น bimetallic คือทองและแพลทินัม (Bimetallic gold-platinum) บนตัวรองรับซีซีเอ็มออกไซด์ขนาดนาโนในสภาวะที่เป็นต่างเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น monometallic โดยปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 13



รูปที่ 13. ปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ $Au-Pt/CeO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเวลา 30 นาที [15]

โดยสภาวะในการทดลองใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.17 โมลาร์ อัตราส่วนของกลีเซอรอลต่อโลหะเท่ากับ 680 โมลต่อโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สออกซิเจนแรงดัน 5 บาร์ เวลา 30 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางในตารางที่ 2

ตารางที่ 2. เปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างการใช้ monometallic และ bimetallic เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

Entry	Catalyst	Conv. (%)	Selectivity (%)						
			Lactic acid	Glyceric acid	Glycolic acid	Oxalic acid	Formic acid	Tartronic acid	Acetic acid
1	None	4	<1	25	50	-	24	-	-
2	Au/nCeO ₂	76	60	18	6	5	6	2	4
3	Pt/nCeO ₂	82	68	13	7	4	5	1	2
4	Au-Pt/nCeO ₂	99	80	10	4	2	2	<1	1

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น bimetallic (Au-Pt) จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับ 99 % และปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นเท่ากับ 80 % ซึ่งมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา monometallic (Au และ Pt)

ถัดมาในปี 2015 Fabio และคณะ [16] ได้ศึกษาการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแพลลาเดียม (Pd) ที่กระจายตัวบนตัวรองรับ activated carbon โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Glycerol ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อัตราส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1.0 ถึง 3.0 โมลาร์ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสและ 230 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าที่อัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0 อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล และได้ค่าปริมาณกรดแลคติกที่เกิดขึ้นเท่ากับ 99 % และ 46 % ตามลำดับ โดยจากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นสามารถสรุปตัวแปรต่าง ๆ เช่น เวลา อุณหภูมิ ข้อดีและข้อเสียของการสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอล ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะในการทดลอง ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและกรดแลคติกที่ได้

สารตั้งต้น	ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลา (min)	อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณกรดแลคติก (mol%)	ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (mol%)	ข้อดี	ข้อเสีย	อ้างอิง
0.33 M Glycerol	KOH	90	300	90.0	99.9	ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและกรดแลคติกที่ได้สูง	การก่กร่อนสูง ใช้อุณหภูมิสูง	9
2.5 M Glycerol	NaOH	90	280	84.5	100	ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและกรดแลคติกที่ได้สูง	การก่กร่อนสูง ใช้อุณหภูมิสูง	10
0.33 M Glycerol	CaO	150	290	40.8	97.8	ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลสูง การก่กร่อนต่ำ	ปริมาณกรดแลคติกน้อย ใช้อุณหภูมิสูง	11
Refined Glycerol	Cu ₂ O-on-CaO	60	190	52.4	91.7	ใช้เวลาน้อย การก่กร่อนต่ำ	ปริมาณกรดแลคติกน้อย	12
1.4 M Glycerol	CuO/ZrO ₂	320	180	94.6	100	ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและกรดแลคติกที่ได้สูง	ใช้เวลานาน	13
Refined Glycerol	Au/ CeO ₂	-	90	83.0	98.0	การก่กร่อนต่ำ ใช้อุณหภูมิต่ำ	ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาแพง	14
0.17 M Glycerol	Au-Pt/CeO ₂	30	100	80.0	99.0	การก่กร่อนต่ำ ใช้อุณหภูมิต่ำ	ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาแพง	15
0.5 M Glycerol	Pd/C	240	230	46.0	99.0	ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลสูง	ปริมาณกรดแลคติกน้อย ใช้เวลานาน	16

4. สรุป

การสังเคราะห์กรดแลคติกจากกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากการผลิตไบโอดีเซลนั้น ถือเป็นทางเลือกที่มีความน่าสนใจในการแปรรูปกลีเซอรอลที่มีมากเกินไปเกินความต้องการและราคาต่ำให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้นซึ่งในบทความนี้ได้รวบรวมวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical synthesis) ของกรดแลคติกจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาและอุณหภูมิ ที่ต่างกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) มีข้อดีคือมีราคาไม่แพง และได้กรดแลคติกเป็นผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่สูงแต่จะมีปัญหาในเรื่องการกักกรองของเตาปฏิกรณ์และใช้อุณหภูมิที่สูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) มีข้อดีกว่าตรงที่สามารถลดอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลงได้ สามารถแยกผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันได้ง่ายกว่าลดการกักกรองของเตาปฏิกรณ์ แต่จะได้อัตราการผลิตที่เกิดขึ้นน้อยกว่าและตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดยังมีราคาแพงอีกด้วยซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมที่จะใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรม

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Gholami, A.Z. and Lee, K. 2013. Glycerol etherification to polyglycerols using $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x\text{La}_x\text{O}_3$ composite catalysts in a solventless medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 117-122.
- [2] Jaya, N.B., Selvan, K. and Vennison, S.J. 2015. Synthesis of biodiesel from pongamia oil using heterogeneous ion-exchange resin catalyst. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 3-9.
- [3] Gholami, Z., Abdullah, A.Z. and Lee, K. 2014. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 327-341.
- [4] Fan, X., Burton, R. and Zhou, Y. 2010. Glycerol (byproduct of biodiesel production) as a source for fuels and chemical. *The open Fuels & Energy Science Journal*, 3, 17-22.
- [5] Stelmachowski, M. 2011. Utilization of glycerol, A by-product of the transesterification process of vegetable oils. *Ecological Chemistry And Engineerings*, 213, 90-924.
- [6] Bagheri, S., Julkapli, N.M. and Wageeh, A.Y. 2015. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added product. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 113-127.
- [7] Wee, Y.J., Kim, J.N. and Ryu, H.W. 2006. Biotechnological production of lactic acid and Its recent applications. *Food Technol. Biotechnol.* 44, 163-172.

- [8] Ghaffar, T., Irshad, M., Anwar, Z., Aqil, T. and Zulifqar, Z. 2014. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 222-229.
- [9] Shen, Z., Jin, F., Zhang, Y., Wu, B., Kishita, A. and Tohji, K. 2009. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 8920–8925.
- [10] Camilo, A., Ochoa, G., Fernández-Santos, M., Alonso-Vicario, A. and Torrecilla-Soria, J. 2010. Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 6270–6278.
- [11] Chen, L., Ren, S. and Philip Ye, X. 2014. Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, 120, 40-47.
- [12] Liu, L. and Philip Ye, X. 2015. Simultaneous production of lactic acid and propylene glycol from glycerol using solid catalysts without external hydrogen. *Fuel Processing Technology*, 137, 55-65.
- [13] Yang, G.Y., Ke, Y., Ren, F., Liu, C.L. and Dong, W.S. 2016. The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 283, 759-767.
- [14] Lakshmanan, P., Pravin, P., Le, N.T., Hwang, Y.K., Hwang, D.W., Lee, U., Kim, H.R. and Chang, J.S. 2013. Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Applied Catalysis A: General*, 468, 260-268.
- [15] Purushothaman, R.K.P., Haveren, J.V., Van Es, D.S., Cabrera, I.M., Meeldijk, J.D. and Heeres, H.J. 2014. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 92-100.
- [16] Fabio, L., Alcineia, C.M., Célio, L. and Rodrigo, S.C. 2015. Synthesis of lactic acid from glycerol using a Pd/C catalyst. *Fuel Processing Technology*, 138, 228-235.