

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกโดยใช้โลหะบนวัสดุรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Oxidation of Glycerol to Lactic Acid over Metal Supported Catalysts

ณัฐณิชา กรุกระโทก สิริรัตน์ ลิศนันท์ และอาทิตย์ อัสวสุชี*
Nattanitcha Krukrathok Sireerat Lisnund and Artit Ausavasukhi*

กลุ่มวิจัยนวัตกรรมวัสดุเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อม สาขาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน จ.นครราชสีมา 30000
Group of Innovative Materials for Energy and Environment, Department of Applied Chemistry,
Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan
*E-mail: ausavasukhi@gmail.com

Received: 29 Nov 2019

Revised: 01 Jul 2020

Accepted: 10 Jul 2020

บทคัดย่อ

การเลือกสรรปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากอุตสาหกรรมไบโอดีเซลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (แพลทินัม คอปเปอร์ และไอร์ออน) บนวัสดุรองรับ (ไททาเนียมแบบท่อนาโน ไททาเนียมไดออกไซด์ (P25) HZSM-5 และ HY) เป็นปฏิกิริยาสำคัญในการผลิตกรดแลคติก อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนวัสดุรองรับต่อการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล และการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกถูกศึกษา และผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแพลทินัมที่ถูกรีดิวซ์บนวัสดุรองรับไททาเนียมแบบท่อนาโนมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ชนิดของเบส (ลิเทียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) และปริมาณเบสส่งผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมบนวัสดุรองรับไททาเนียมแบบท่อนาโนที่ถูกรีดิวซ์ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเป็น 19.62 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก 94.85 เปอร์เซ็นต์ เมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายของกลีเซอรอลความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจำนวน 25 มิลลิลิตร ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.125 กรัม ในระบบที่มีลิเทียมไฮดรอกไซด์ 0.75 กรัม ภายใต้การไหลของออกซิเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง มากกว่านั้นงานวิจัยนี้ยังศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนวัสดุรองรับไททาเนียมแบบท่อนาโน รวมถึงการเสนอกลไกของปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอล

คำสำคัญ: ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล กรดแลคติก แพลทินัมบนวัสดุรองรับไททาเนียมแบบท่อนาโน

Abstract

Selective oxidation of glycerol, a by-product from the biodiesel industry, on metal (Pt, Cu and Fe) deposited on supports (Titanium nanotube, Titanium dioxide (P25), HZSM-5, and HY) is an important reaction in the production of lactic acid. The influence of the metal-supported catalysts on the glycerol conversion and lactic acid selectivity was investigated, and it demonstrated reduced Pt-supported titanium nanotube (red-Pt/TNT) exhibited the best performance. A base type (LiOH, NaOH and KOH) and a base amount significantly affected the catalytic performance. Under optimum conditions, 19.62% glycerol conversion and 94.85% selectivity for lactic acid were obtained over red-Pt/TNT when reacting 25 mL of glycerol solution (10 wt. %), using 0.125 g catalyst in the presence of LiOH (0.75 g) at 90 °C under a flow of oxygen for 4 h. Moreover, the reuse and regeneration of red-Pt/TNT were investigated and a reaction mechanism for the conversion of glycerol was proposed.

Keywords: Glycerol oxidation, Lactic acid, Platinum supported titanium nanotube

1. บทนำ

ปัจจุบันการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) จากน้ำมันพืชเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากสำหรับการพัฒนาพลังงานอย่างยั่งยืน ซึ่งในกระบวนการผลิตนี้จะให้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ดังนั้นการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีชีวภาพและเชื้อเพลิงชีวภาพ ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดกลีเซอริก (Glyceric acid) [1], 1,3-โพรเพนไดออล (1,3-Propanediol) [2] และที่สำคัญยังสามารถเปลี่ยนเป็นกรดแลคติกได้ ซึ่งกรดแลคติกเป็นสารเคมีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสาหกรรมยา นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ฐานชีวภาพ (Bio-based polymer) ซึ่งสามารถย่อยสลายได้และสามารถผลิตทดแทนขึ้นมาใหม่ได้ในธรรมชาติ กระบวนการผลิตนี้จึงเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุสำหรับการใช้งานเพื่ออนุรักษ์สิ่งแวดล้อม จากการศึกษาทางวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า การเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนวัสดุรองรับ เช่น Au/CeO₂ [3], [4], Pt/CeO₂ [4], Pt/ZrO₂ [5], Pt/TiO₂ [5], Pt/C [5], [6], Pt/Al₂O₃ [7], [8], Pt/MgO [7], Pt/ZnO [7], CuO/ZrO₂ [9], Cu/MgO [10], [11], Cu/ZnO [10], Cu/Al₂O₃ [10], Pd/C [12], AuPt/USY [13], AuPt/TiO₂ [14], AuPt/CeO₂ [4], Pt/Sn-MFI [15] หรือโลหะออกไซด์ เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) [16] ซึ่งทำปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นเบส เช่น ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) อย่างไรก็ตาม การศึกษาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกด้วยการเปรียบเทียบชนิดของโลหะแพลทินัม (Pt) และคอปเปอร์ (Cu) ที่ผ่านและไม่ผ่านการรีดักชันบนวัสดุรองรับชนิดต่าง ๆ ยังมีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งการศึกษาข้างต้นส่วนใหญ่ดำเนินการในสภาวะที่รุนแรง ได้แก่ การใช้ความดันและอุณหภูมิสูง และยังไม่มีการศึกษาการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความพยายามในการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกโดยใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงน้อยกว่าเพื่อให้สามารถดำเนินการได้ง่ายในเชิงพาณิชย์ โดยใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ และดำเนินการที่ความดันบรรยากาศ ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แพลทินัม (Pt) และคอปเปอร์ (Cu) ที่อยู่ในรูปของโลหะที่ผ่านและไม่ผ่านการรีดักชัน มากไปกว่านั้นในงานวิจัยนี้ยังมีความพยายามที่จะศึกษาการใช้โลหะที่มีราคาถูกกว่า ได้แก่ ไอร์ออน (Fe) ที่ถูกเติมแต่งบนวัสดุรองรับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 หรือ HY ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติก โดยมีการรายงานถึงประสิทธิภาพของไอร์ออนในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1,4-ไดออกเซน (1,4-Dioxane) [17] นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า (P25) ให้มีลักษณะเป็นท่อขนาดนาโน (Titanium

nanotube; TNT) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้สูงขึ้น และนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของโลหะสปีชีส์ ชนิดของวัสดุรองรับ รวมถึงสภาวะที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก ได้แก่ ชนิดของเบส ปริมาณเบส และเวลาในการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแก๊สออกซิเจน มากไปกว่านั้นในงานวิจัยนี้ยังศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ รวมถึงการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จะเป็นส่วนสำคัญที่จะช่วยพัฒนาเศรษฐกิจฐานชีวภาพที่สามารถนำเทคโนโลยีมาใช้ในการเปลี่ยนผลผลิตทางการเกษตรเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้น

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมวัสดุรองรับซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และ HY

นำซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ Y ที่อยู่ในรูปแอมโมเนียมไอออนไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของอากาศ จะได้วัสดุรองรับซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดชนิด HZSM-5 และ HY โดยใช้สัญลักษณ์เป็น HZ และ HY ตามลำดับ

2.2 การเตรียมวัสดุรองรับไททาเนียมแบบท่อนาโน

ซิงไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า (P25) จำนวน 4 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ จำนวน 35 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเทของผสมใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง แล้วนำเข้าสู่อบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนจนมีพีเอชเท่ากับ 6 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำของแข็งที่เตรียมได้ไปเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัสดุรองรับที่เตรียมได้จะเรียกว่า ไททาเนียมแบบท่อนาโนโดยใช้สัญลักษณ์เป็น TNT (ปรับปรุงวิธีการเตรียมจากงานวิจัยของ Zavala และคณะ [18])

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ผ่าน และไม่ผ่านการรีดักชันบนวัสดุรองรับโดยวิธีการฝังตัว (Impregnation)

ซิงวัสดุรองรับจำนวน 2 กรัม (P25 หรือ TNT หรือ HZ หรือ HY) ใส่ลงในถ้วยกระเบื้อง และซิงกรดคลอโร-แพลทินิก (H₂PtCl₆·H₂O) จำนวน 0.1316 กรัม (สำหรับเตรียม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะ) นำมาละลายในน้ำที่ปราศจากไอออนจำนวน 50 มิลลิลิตร จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายกรดคลอโรแพลทินิกลงบนวัสดุรองรับทีละน้อย (ระวังอย่าให้เปียกจนเกินไป) จนสารละลายหมด ขณะหยดให้แบ่งแก้วผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันและให้ความร้อนเล็กน้อยสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับ P25 และ

TNT นำไปเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะเรียกว่า Pt/P25 และ Pt/TNT ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมารีดิวซ์ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้จะเรียกว่า red-Pt/P25 และ red-Pt/TNT ตามลำดับ ในกรณีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับ HZ และ HY นำวัสดุที่เตรียมได้ในข้างต้นไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะเรียกว่า Pt/HZ และ Pt/HY ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมารีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะเรียกว่า red-Pt/HZ และ red-Pt/HY ตามลำดับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนวัสดุรองรับจะใช้คอปเปอร์(II) ไนเตรต ไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 0.2281 กรัม (สำหรับเตรียม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะ) และเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมตามชนิดของวัสดุรองรับ ในขณะที่วัสดุรองรับ HZ และ HY เผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะเรียกว่า Cu/TNT, Cu/HZ และ Cu/HY ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมารีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะเรียกว่า red-Cu/TNT, red-Cu/HZ และ red-Cu/HY ตามลำดับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนบนวัสดุรองรับจะใช้ไอรอน(III) ไนเตรต โนเนไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 0.4340 กรัม (สำหรับเตรียม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะ) และเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมตามชนิดของวัสดุรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะเรียกว่า Fe/TNT, Fe/HZ และ Fe/HY ตามลำดับ โดยในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนนี้จะไม่มีการศึกษาผลของสปีชีส์ของโลหะต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยการทำปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำมาใช้

2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์เฟสและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยใช้ตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ในภาชนะบรรจุ จากนั้นอัดให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะที่บรรจุ ทำการวิเคราะห์ที่มุม 5-90 องศา โดยใช้คอปเปอร์เป็นแหล่งรังสีเอกซ์ ให้กระแสไฟฟ้า 30 มิลลิแอมป์ ความต่างศักย์ไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์

2.5 การศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เติมสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวน 25 มิลลิลิตร ลิเทียมไฮดรอกไซด์ 0.1-1.0 กรัม (หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.125-0.250 กรัม ลงในขวดสามคอขนาด 100 มิลลิลิตร ซึ่งต่อกับเครื่องควบแน่นที่ใช้อุณหภูมิในการทำความเย็นที่ 5 องศาเซลเซียส จากนั้นนำขวดสามคอที่บรรจุของผสมจุ่มลงในอ่างน้ำมันที่ตั้งอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศภายใต้แก๊สออกซิเจนที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยา 1-8 ชั่วโมง นำขวดสามคอไปแช่ในอ่างน้ำแข็งเพื่อหยุดปฏิกิริยา จากนั้นกรองของผสมเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก นำของเหลวที่ได้มาปรับพีเอชด้วยกรดซัลฟิวริกและเจือจางด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน จากนั้นกรองของผสมผ่านฟิลเตอร์เมมเบรนขนาด 0.45 ไมโครเมตร ใส่ลงในขวดไวแอล และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง โดยใช้คอลัมน์ VertiSep™ OA ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) และตรวจวัดสัญญาณโดยโฟโตไดโอดอาร์เรย์ (Photodiode array detector)

2.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพ

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำทำได้โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน จำนวน 100 มิลลิลิตร และนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาซ้ำ แต่ในกรณีของการฟื้นฟูสภาพนำตัวเร่งปฏิกิริยาตามข้างต้นไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 ชนิดของโลหะที่เติมแต่งบนวัสดุรองรับต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอล

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ คอปเปอร์ ไอรอน และแพลทินัมที่ผ่านและไม่ผ่านการรีดักชันบนวัสดุรองรับ TNT, HZ, HY และ P25 ให้ผลการทดลองดัง Table 1

Table 1 Glycerol oxidation over metal supported catalysts

Catalyst	Support	Conversion (%)	Selectivity (%)							
			LA	OA	FA	AA	TA	GA	GLYA	Others
red-Cu	TNT	3.21	0.00	2.82	37.89	0.00	0.63	43.17	15.49	0.00
	HZ	3.29	0.00	9.66	34.78	0.00	1.03	31.55	22.98	0.00
	HY	4.05	0.00	3.33	32.59	0.00	5.02	34.61	24.45	0.00
Cu	TNT	1.84	0.00	1.60	32.90	0.00	1.40	45.23	18.87	0.00
	HZ	2.76	0.00	8.81	34.56	0.00	0.61	32.80	23.22	0.00
	HY	3.91	0.00	3.89	31.82	0.00	4.61	36.00	23.68	0.00
Fe	TNT	4.62	15.55	0.12	1.01	0.54	0.12	0.00	3.11	79.54
	HZ	2.04	32.41	0.45	0.82	1.34	0.12	0.00	2.78	62.09
	HY	6.53	8.68	0.10	0.05	0.43	0.03	0.00	0.39	90.32
red-Pt	TNT	18.44	53.27	0.60	4.79	3.20	0.84	0.00	3.51	33.79
	HZ	12.67	48.16	0.89	10.84	6.49	1.02	0.00	7.24	25.36
	HY	10.04	26.57	1.29	17.22	14.26	1.44	0.00	12.36	26.86
	P25	13.15	56.42	0.32	4.60	1.39	0.52	0.00	3.75	33.00
Pt	TNT	18.34	47.92	0.34	3.02	2.03	0.34	0.00	3.30	43.04
	HZ	14.05	36.30	0.56	8.24	5.01	0.60	0.00	5.08	44.22

(Reaction condition: catalyst content = 0.250 g, glycerol concentration = 10 %wt, LiOH = 0.250 g, reaction temperature = 90 °C, reaction time = 4 h, O₂ flow rate = 100 mL/min)

จาก Table 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านและไม่ผ่านการรีดักชันบนวัสดุรองรับสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก (LA) กรดออกซาลิก (OA) กรดฟอร์มิก (FA) กรดอะซิติก (AA) กรดทาร์โทรนิก (TA) กรดไกลโคลิก (GA) กรดกลีเซอริก (GLYA) และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ (Others) ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นไพรวูลดีไฮด์ และกรดไพรูวิก โดยในกรณีของคอปเปอร์ที่ผ่านการรีดักชัน (red-Cu) บนวัสดุรองรับ TNT, HZ และ HY ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 3.21, 3.29 และ 4.05 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) บนวัสดุรองรับ TNT, HZ และ HY ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 1.84, 2.76 และ 3.91 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์ในงานวิจัยนี้ (Table 1) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่ผ่าน (red-Cu) และไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) ไม่สามารถให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก (LA) ได้ แต่ส่วนใหญ่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดฟอร์มิก (FA) กรดไกลโคลิก (GA) และกรดกลีเซอริก (GLYA) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่ผ่าน (red-Cu) และไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) บนวัสดุรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะการเร่งปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ อย่างไรก็ตามในกรณีของการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนเซอร์โคเนียที่มีปริมาณการเติมแต่งคอปเปอร์

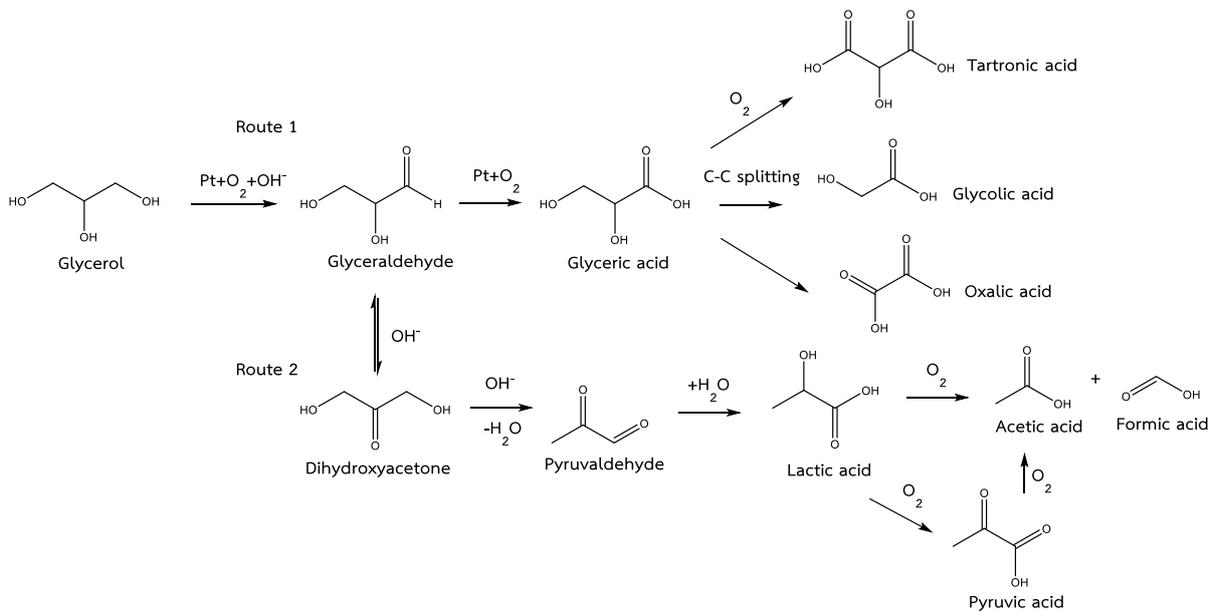
จำนวน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [9] ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลถึง 100 เปอร์เซ็นต์ โดยมีการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก 94.6 เปอร์เซ็นต์

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) บนวัสดุรองรับ TNT, HZ และ HY ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 4.62, 2.04 และ 6.53 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) บนวัสดุรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) บนวัสดุรองรับ TNT, HZ และ HY พบว่าสามารถให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกจำนวน 15.55, 32.41 และ 8.68 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบการเลือกสรรผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ทั้งที่ผ่าน (red-Cu) และไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) และตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) พบว่าให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ทั้งที่ผ่าน (red-Cu) และไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) ไม่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก แต่ให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นกรดฟอร์มิก (FA) และกรดไกลโคลิก (GA) ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยออกซิเจน (Oxidative cleavage) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) ให้การเลือกสรร

ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก และให้ผลิตภัณฑ์อื่นๆ ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นไพรูวาลดีไฮด์ และกรดไพรูวิกเป็นส่วนใหญ่ แสดงให้เห็นว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีทิศทางตรงกันข้ามของปฏิกิริยาที่ต่างกัน จากผลการทดลองสันนิษฐานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผ่าน (red-Cu) และไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) เกิดปฏิกิริยาผ่านสารตัวกลาง (Intermediate) กลีเซอรอลดีไฮด์ (Scheme 1, Route 1) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) เกิดปฏิกิริยาผ่านสารตัวกลางไดไฮดรอกซีอะซิโตน (Scheme 1, Route 2) แสดงให้เห็นว่าโลหะที่เติมแต่งบนวัสดุรองรับมีผลต่อการกำหนดทิศทางของการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาของงานวิจัยของ Yang และคณะ [9] พบว่าเมื่อไม่เติมเบสแต่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบนเซอร์โคเนียเพียงอย่างเดียวไม่สามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก แต่ให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นกรดฟอร์มิก (FA) กรดออกซาลิก (OA) และกรดกลีเซอริก (GLYA) แต่ในกรณีที่มีการเติมเบสแต่ไม่มีการเติม

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบนเซอร์โคเนียให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นกรดแลคติก จากผลการทดลองของงานวิจัยนี้ (Table 1) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผ่าน (red-Cu) และไม่ผ่านการรีดักชัน (Cu) ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) ดังนั้นในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออนที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Fe) ซึ่งมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลต่ำ เบสที่อยู่ในระบบ ได้แกกลีเทียมไฮดรอกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang และคณะ [9] ในกรณีที่มีการเติมเบสแต่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา มากไปกว่านั้นผลการทดลองนี้ยังแสดงให้เห็นว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากการทำงานร่วมกันของโลหะและเบส นอกจากนี้วัสดุรองรับยังมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยวัสดุรองรับที่แตกต่างกันจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน (Table 1)



Scheme 1 Proposed reaction pathway for glycerol conversion (Adapted from [6], [15])

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชัน (red-Pt) บนวัสดุรองรับ TNT, HZ, HY และ P25 และแพลทินัมที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Pt) บนวัสดุรองรับ TNT และ HZ สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชัน (red-Pt) บนวัสดุรองรับ TNT, HZ, HY และ P25 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 18.44, 12.67, 10.04 และ 13.15 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ไม่ผ่านการรีดักชัน (Pt) บนวัสดุรองรับ TNT และ HZ ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 18.34 และ 14.05 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลใกล้เคียงกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการ

รีดักชัน (red-Pt) จะให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงกว่าในทุก ๆ วัสดุรองรับ (Table 1) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Siddiki และคณะ [19] ที่มีการศึกษาความแตกต่างของสปีชีส์แพลทินัมโดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชันให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ไม่ผ่านการรีดักชันและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชันแต่มีการสัมผัสกับอากาศ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโลหะแพลทินัม (Pt⁰) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกสูงกว่าแพลทินัมออกไซด์ โดยพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก เมื่อ

เปรียบเทียบชนิดของวัสดุรองรับที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพบว่าวัสดุรองรับ TNT และ P25 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงกว่า HZ และ HY โดยในกรณีของการใช้วัสดุรองรับ TNT ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลสูงกว่า P25 มาก แต่ให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกที่ใกล้เคียงกัน (Table 1) ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากวัสดุรองรับ TNT มีพื้นที่ผิวสูงกว่า P25 (TNT และ P25 มีพื้นที่ผิว 217 และ 45 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ) จึงเป็นผลทำให้การเติมแต่งโลหะแพลทินัมมีการกระจายตัวที่ดี ข้อสันนิษฐานนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Figure 1) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชัน (red-Pt) บนวัสดุรองรับ P25, HZ และ HY พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกที่แตกต่างกัน

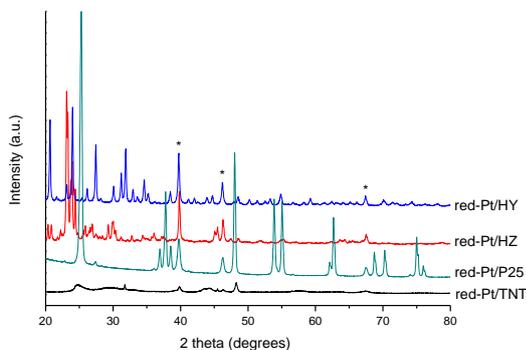


Figure 1 XRD patterns of platinum supported catalysts

มุมของการเลี้ยวเบน 40.08, 46.67 และ 68.02 องศา อย่างชัดเจน ซึ่งที่มุมของการเลี้ยวเบนนี้แสดงลักษณะเฉพาะของโลหะแพลทินัม (111), (200) และ (220) ตามลำดับ [20] แต่ในกรณีของแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชัน (red-Pt) บนวัสดุรองรับ TNT ปรากฏความเข้มของสัญญาณต่ำที่มุมของการเลี้ยวเบน 40.08, 46.67 และ 68.02 องศา ซึ่งแสดงถึงการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมที่มีค่ามากกว่าในกรณีที่มีการใช้วัสดุรองรับอื่นๆ ทั้งที่มีปริมาณการเติมแต่งแพลทินัมบนวัสดุรองรับในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน (ประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์) จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวของโลหะแพลทินัมบนวัสดุรองรับ TNT, P25, HZ และ HY มีลักษณะที่แตกต่างกัน (Figure 1) และจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกที่แตกต่างกัน

3.2 ชนิดของเบส

สำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกจะต้องทำปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นเบสควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชันบนวัสดุรองรับ TNT ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาชนิดของเบสที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา โดยจะศึกษาเบสในกลุ่มแอลคาไล (Alkali) หรือหมู่ 1A ได้แก่ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ให้ผลการทดลองดัง Table 2

Table 2 Glycerol oxidation with different bases over red-Pt/TNT catalyst

Bases	Conversion (%)	Selectivity (%)							
		LA	OA	FA	AA	TA	GA	GLYA	Others
LiOH	15.89	77.32	0.59	4.70	2.77	1.03	0.00	3.62	9.98
NaOH	15.75	63.14	0.49	4.76	2.33	0.63	0.00	3.27	25.37
KOH	10.58	35.02	1.95	6.16	5.19	1.23	0.00	4.50	45.96

(Reaction condition: catalyst = red-Pt/TNT, catalyst content = 0.125 g, glycerol concentration = 10 %wt, base = 0.250 g, reaction temperature = 90 °C, reaction time = 4 h, O₂ flow rate = 100 mL/min)

จาก Table 2 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา red-Pt/TNT ในระบบที่มีสารละลายเบสเป็นลิเทียมไฮดรอกไซด์ให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอล และให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับเบสชนิดโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 15.89 เปอร์เซ็นต์ และให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร

ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก 77.32 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากความแตกต่างของรัศมีของโลหะไอออน ซึ่งจะช่วยให้ค่าความสามารถในการละลายออกซิเจน (Solubility of oxygen) แตกต่างกัน [6] โดยลิเทียมไฮดรอกไซด์จะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงกว่าเบสชนิดอื่น ๆ (Table 2) โดยออกซิเจนในสารละลายจะช่วยให้การฟื้นฟูสภาพไฮดรอกไซด์ไอออนโดยเร่งปฏิกิริยาการ

สลายตัวของสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์บนตำแหน่งที่ว่องไวของแพลทินัม เมื่อมีปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่มากจึงให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงขึ้น [4], [21] อย่างไรก็ตามกลไกการเร่งปฏิกิริยาโดยละเอียดไม่ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้

3.3 ปริมาณเบสต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาชนิดของเบส พบว่าการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลในระบบที่มีเบสชนิดลิเทียมไฮดรอกไซด์ให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกมากที่สุด ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาผลของปริมาณลิเทียมไฮดรอกไซด์ต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกให้ผลการทดลองดัง Figure 2 ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณลิเทียมไฮดรอกไซด์ในระบบจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากปริมาณไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไปจะช่วยให้เปลี่ยนกลีเซอรอลดีไฮด์เป็นไดไฮดรอกซีอะซิโตน (Scheme 1, Route 2) และนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงเป็นกรดแลคติกในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าเบสเป็นปัจจัยที่สำคัญที่จะกำหนดทิศทางการดำเนินไปของปฏิกิริยา

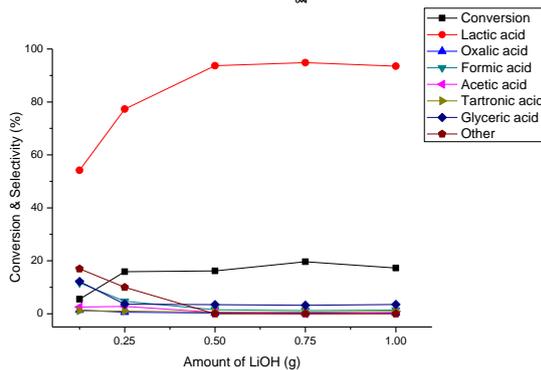


Figure 2 Glycerol oxidation with different LiOH amount over red-Pt/TNT catalyst

(Reaction condition: catalyst = red-Pt/TNT, catalyst content = 0.125 g, glycerol concentration = 10 %wt, reaction temperature = 90 °C, reaction time = 4 h, O₂ flow rate = 100 mL/min)

3.4 เวลาต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยศึกษาที่เวลาของการทำปฏิกิริยา 1, 2, 4 และ 8 ชั่วโมง ให้ผลการทดลองดัง Figure 3 พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้กลีเซอรอลมีโอกาสดูดซับบนพื้นผิวของโลหะแพลทินัมได้มากขึ้นส่งผลให้

กลีเซอรอลเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้สูงขึ้น และเมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเริ่มคงที่ อาจเนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมด้วยสารตัวกลางและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ทำให้กลีเซอรอลเกิดการดูดซับที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยลง และเป็นผลทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลมีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง จะให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงสุด และเริ่มมีค่าลดลงเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 4 ชั่วโมง เนื่องจากเวลาที่มากเกินไปจะทำให้กรดแลคติกสามารถเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของโลหะแพลทินัมและสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องให้ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ มากขึ้น เช่น กรดอะซิติก (AA) และกรดฟอร์มิก (FA) (Scheme 1) ทำให้ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกจะมีค่าลดลง

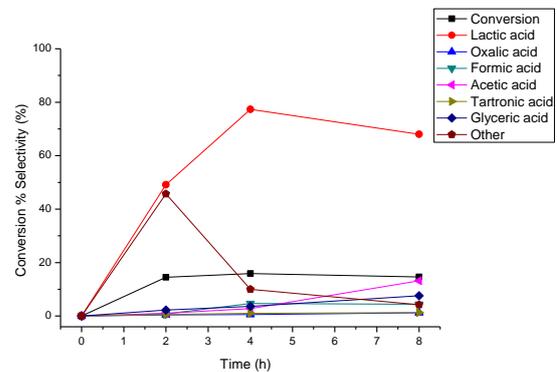


Figure 3 Glycerol conversion and product selectivity with time

(Reaction condition: catalyst = red-Pt/TNT, catalyst content = 0.125 g, glycerol concentration = 10 %wt, LiOH = 0.250 g, reaction temperature = 90 °C, O₂ flow rate = 100 mL/min)

3.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา red-Pt/TNT ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาซ้ำให้ผลการทดลองดัง Table 3

Table 3 Glycerol oxidation with reused and regenerated red-Pt/TNT catalysts

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)							
		LA	OA	FA	AA	TA	GA	GLYA	Others
Fresh	15.89	77.32	0.59	4.70	2.77	1.03	0.00	3.62	9.98
Reused 1	14.62	65.57	0.41	4.37	1.15	0.66	0.00	3.06	24.78
Reused 2	14.52	56.86	0.30	2.39	0.84	0.38	0.00	2.35	36.88
Regenerated	16.07	73.30	0.53	3.74	0.89	0.74	0.00	3.88	16.92

(Reaction condition: catalyst = red-Pt/TNT, catalyst content = 0.125 g, glycerol concentration = 10 %wt, LiOH = 0.250 g, reaction temperature = 90 °C, reaction time = 4 h, O₂ flow rate = 100 mL/min)

จาก Table 3 เมื่อเปรียบเทียบการนำตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 1 (Reuse 1) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามี ประสิทธิภาพลดต่ำลงเล็กน้อย โดยให้เปอร์เซ็นต์การ เปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลจาก 15.89 เป็น 14.62 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกมี ค่าลดลงอย่างมากจาก 77.32 เป็น 65.57 เปอร์เซ็นต์ เพื่อเป็น การยืนยันผลการทดลอง จึงทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมา ใช้ซ้ำครั้งที่ 2 (Reuse 2) พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอลลดลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย แต่ให้เปอร์เซ็นต์การ เลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกลดลงอย่างมาก ทั้งนี้ สามารถอธิบายได้ว่าการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะ แก๊สออกซิเจนอาจทำให้โลหะแพลทินัมเปลี่ยนเป็นแพลทินัม ออกไซด์ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล และ เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกลดต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Siddiki และคณะ [19] ที่พบว่า ความแตกต่างของสปีชีส์แพลทินัมมีผลต่อเปอร์เซ็นต์การ เลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก ดังที่ได้อธิบายในหัวข้อ 3.1 ส่วนการลดลงของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการบดบังตำแหน่งที่ว่องไวในการเร่ง ปฏิกิริยาเนื่องจากสารตัวกลาง หรือผลิตภัณฑ์ที่ดูดซับบน พื้นผิวของโลหะแพลทินัมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทาง ความร้อนซึ่งพบการสลายตัวของสารอินทรีย์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ผ่านการใช้งานแล้ว อย่างไรก็ตามเมื่อทำการฟื้นฟูสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำไปรีดิวซ์ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส ไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนแพลทินัมออกไซด์กลับเป็นโลหะ แพลทินัม และการให้ความร้อนสามารถกำจัดสารอินทรีย์ บางส่วนที่คงค้างในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยา ออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติกได้ โดยให้ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล 16.07 เปอร์เซ็นต์ และ เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก 73.30 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดลองนี้ทำให้เห็นบทบาทของ แพลทินัมสปีชีส์ต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและการฟื้นฟู สภาพตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล และการ เลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก

4. สรุปผลการทดลอง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลเป็นกรดแลคติก โดยใช้คอปเปอร์ โอโรอน และแพลทินัมบนวัสดุรองรับ TNT, P25, HZ และ HY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า แพลทินัมที่ผ่าน การรีดักชันบนวัสดุรองรับ TNT (red-Pt/TNT) มีประสิทธิภาพ ในการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกสูงที่สุดภายใต้ สภาวะที่ใช้เบสเป็นลิเทียมไฮดรอกไซด์ และการเติมเบสใน ปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกเพิ่ม มากขึ้น โดยการเร่งปฏิกิริยาการเกิดกรดแลคติกจะเป็นการทำงาน ร่วมกันระหว่างโลหะแพลทินัมและลิเทียมไฮดรอกไซด์ เมื่อ เวลาเพิ่มขึ้นจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลสูงขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นมีโอกาสดูดซับบนพื้นผิวได้มากขึ้น ทำให้ ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น แต่ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา สูงเกินไปกรดแลคติกที่เกิดขึ้นอาจเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นผล ทำให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกมีค่า ลดต่ำลง ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ผ่านการรีดักชันบนวัสดุ รองรับ TNT ไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงแพลทินัมสปีชีส์ หรืออาจเกิดจาก การบดบังตำแหน่งที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ที่ ดูดซับบนพื้นผิวของโลหะแพลทินัมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา เสื่อมสภาพลง ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องมีการฟื้นฟูสภาพ โดย ภายหลังจากการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้เปอร์เซ็นต์ การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลและเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติกใกล้เคียงกับในกรณีของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการทดสอบเร่งปฏิกิริยา

5. กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ตามสัญญาเลขที่ NKR2562REV060

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Carrettin, S. and et al. 2002. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**. 7: 696-697.
- [2] Oh, J., Dash, S. and Lee, H. 2011. Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfated zirconia. **Green Chemistry**. 13: 2004-2007.
- [3] Lakshmanan, P. and et al. 2013. Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. **Applied Catalysis A: General**. 468: 260-268.
- [4] Purushothaman, R. K. P. and et al. 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.
- [5] Ftouni, J. and et al. 2015. From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support. **Catalysis Today**. 257: 267-273.
- [6] Zhang, C. and et al. 2016. Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution. **Chinese Journal of Catalysis**. 37: 502-509.
- [7] Bruno, A. M. and et al. 2018. Lactic acid production from glycerol in alkaline medium using Pt based catalysts in continuous flow reaction system. **Renewable Energy**. 118: 160-171.
- [8] Skrzynska, E. and et al. 2018. Glycerol partial oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts under basic and base-free conditions-effect of the particle size. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 96(1): 63-74.
- [9] Yang, G.-Y. and et al. 2016. The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts. **Chemical Engineering Journal**. 283: 759-767.
- [10] Moreira, A. B. F. and et al. 2016. Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts. **Fuel Processing Technology**. 144: 170-180.
- [11] Yin, H. and et al. 2016. Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics. **Chemical Engineering Journal**. 288: 332-343.
- [12] Marques, F. L. and et al. 2015. Synthesis of lactic acid from glycerol using a Pd/C catalyst. **Fuel Processing Technology**. 138: 228-235.
- [13] Purushothaman, R. K. P. and et al. 2014. Exploratory catalyst screening studies on the base free conversion of glycerol to lactic acid and glyceric acid in water using bimetallic Au-Pt nanoparticles on acidic zeolites. **Topics in Catalysis**. 57(17-20): 1445-1453.
- [14] Evans, C. D. and et al. 2020. Enhancing the understanding of the glycerol to lactic acid reaction mechanism over AuPt/TiO₂ under alkaline conditions. **The Journal of Chemical Physics**. 152(13), 134705-1-134705-10.
- [15] Cho, H. J., Chang, C.-C. and Fan W. 2014. Base free, one-pot synthesis of lactic acid from glycerol using a bifunctional Pt/Sn-MFI catalyst. **Green Chemistry**. 16: 3428-3433.
- [16] Chen, L., Ren, S. and Ye, X. P. 2014. Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. **Fuel Processing Technology**. 120: 40-47.
- [17] Ramakrishna, C. and et al. 2016. Complete oxidation of 1,4-dioxane over zeolite-13X-supported Fe catalysts in the presence of air. **Chinese Journal of Catalysis**. 37: 240-249.
- [18] Zavala, M. A. L., Morales, S. A. L. and Ávila-Santos, M. 2017. Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. **Heliyon**. 3(11): e00456.
- [19] Siddiki, S. M. A. H. and et al. 2017. Oxidant-free dehydrogenation of glycerol to lactic acid by heterogeneous platinum catalysts. **ChemCatChem**. 9(14): 2816-2821.
- [20] Mahapatra, S. S. and Datta, J. 2016. Energy conversion using Pt-Pd/C anode catalyst in direct 2-propanol fuel cell. **Carbon-Science and Technology**. 8(2): 83-91.
- [21] Zope, B. N. and et al. 2010. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. **Science**. 330(6000): 74-78.