

## การสังเคราะห์พอลิกลีเซอร์อลจากกลีเซอร์อล Synthesis of Polyglycerol from Glycerol

ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร<sup>1\*</sup> และ วงศ์นรา เงินศิริ<sup>1</sup>

Pesak Rungrojchaipon<sup>1</sup> and Wongnara Ngernekeeree<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
วันที่ส่ง : 4 เมษายน 2562 วันที่แก้ไข : 30 สิงหาคม 2562 วันที่ตอบรับ : 20 ธันวาคม 2562

### บทคัดย่อ

กลีเซอร์อลเป็นสารผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือสัตว์ ในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณที่สูงมากขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้กลีเซอร์อลมีราคาต่ำลงเรื่อย ๆ เนื่องจากปริมาณที่มากเกินไปเกินกว่าความต้องการจึงจำเป็นต้องเพิ่มมูลค่าของกลีเซอร์อลให้สูงขึ้นโดยนำมาใช้สังเคราะห์เป็นสารชนิดอื่นๆ เพื่อเพิ่มมูลค่า โดยกลีเซอร์อลสามารถนำไปใช้สังเคราะห์เป็นสารชนิดอื่นได้หลายชนิดเช่น กลีเซอร์อลดีไฮด์ เอสเตอร์ กลีเซอริคพอลิกลีเซอร์อล กรดไฮดรอกซิลไพรูวิก ออกซิเจนเตตเตดคีทาล และ แอซีทาล เป็นต้น

พอลิกลีเซอร์อลเป็นสารที่มีมูลค่าสูงเนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมหลายชนิดเช่น อุตสาหกรรมยา อาหารหรือเครื่องสำอาง จึงมีความน่าสนใจที่จะเพิ่มมูลค่าของกลีเซอร์อลโดยนำมาสังเคราะห์เป็นพอลิกลีเซอร์อล โดยบทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิกลีเซอร์อลจากกลีเซอร์อลไม่ว่าจะเป็น คุณสมบัติ การใช้ประโยชน์ วิธีการสังเคราะห์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

คำสำคัญ : กลีเซอร์อล, ไบโอดีเซล, พอลิกลีเซอร์อล

### Abstract

Glycerol is a major by-product from the transesterification of vegetable oils in biodiesel production. Since an immense growth in biodiesel production, an excess demand of glycerol is produced which push down the glycerol prices. The conversions of

---

\*ที่อยู่ติดต่อ. E-mail address : pesak.ru@kmitl.ac.th

glycerol to other higher-valued chemical products, such as glyceraldehyde, polyglycerol esters, glyceric and hydroxyl pyruvic acid, oxygenated ketals and acetals, etc., are highly necessary.

Among these important chemicals, polyglycerols are intensively interested because of their benefit providing as components in various cosmetics, food and pharmaceutical industries. This article reviewed the synthesis of polyglycerol from glycerol using all known catalyst types. The experimental conditions have been covered and the differences in research such as homogeneous catalyst and heterogeneous catalyst will be discussed.

**Keywords :** Glycerol, Biodiesel, Polyglycerol

## 1. บทนำ

พอลิกลีเซอรอลเป็นสารประเภทพอลิโออล (Polyol) มีลักษณะใสและหนืด สามารถละลายได้ดีในน้ำ และสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่มีขั้ว เช่น เมทานอล (Methanol) โดยที่อุณหภูมิห้องความหนืดของพอลิกลีเซอรอลจะเพิ่มตามน้ำหนักของโมเลกุล ซึ่งพอลิกลีเซอรอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย (1)

ปฏิกิริยาโอลิโกเมอร์ไรเซชัน (Oligomerization) ของกลีเซอรอลจะได้พอลิกลีเซอรอลที่มีสายโซ่ไม่ยาวมวลโมเลกุลน้อย เช่น ไดกลีเซอรอล ไตรกลีเซอรอล และเตตระกลีเซอรอล โดยลักษณะทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น ค่าการหักเหแสง และจุดเดือด แสดงดังในตารางที่ 1

ตารางที่ 1. แสดงสมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอลและพอลิกลีเซอรอลบางชนิด (1)

Name	Molecular formula/weight (g/mol)	Refractivity $n_D^{20}$ (-)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Boiling point (°C)/(Pa)
Glycerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 92	1.4720	1.2560	290
Diglycerol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> 166	1.4897	1.2790	205/133
Triglycerol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> 240	1.4901 (40°C)	1.2560	>250/13.3
Tetraglycerol	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> 314	1.4940 (40°C)	1.2560	69-73(melting point)

### 1.1 การใช้ประโยชน์จากพอลิกลีเซอรอล

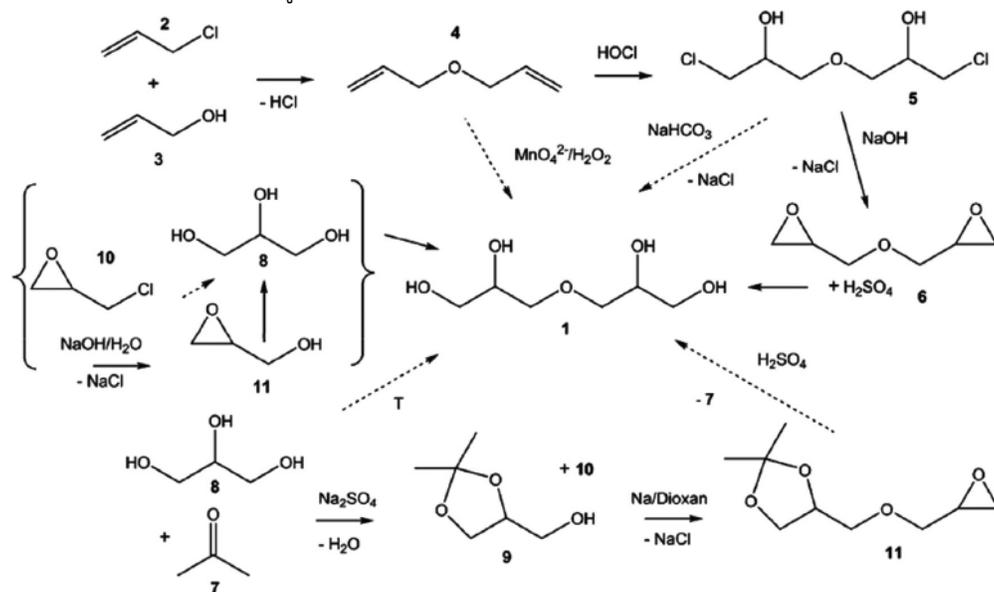
ในทางการค้ำนั้นพอลิกลีเซอรอลจะหมายถึงสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาโอลิโกเมอร์ไรเซชัน เช่น ไดกลีเซอรอล ไตรกลีเซอรอล เตตระกลีเซอรอลจนถึงเดคะกลีเซอรอล ซึ่งพอลิกลีเซอรอลเหล่านี้ สามารถ

เปลี่ยนให้อยู่ในรูปของพอลิกลีเซอรอลเอสเทอร์ได้ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นอิมัลซิไฟเออร์ และสามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลายโดยเฉพาะในอุตสาหกรรมยา อาหารและพลาสติก เป็นต้น

โดยพอลิกลีเซอรอลสามารถใช้เป็นสารที่ควบคุมความหนืดนำไปใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายชนิด เช่น ครีมกันแดด เจลสำหรับเช็ดผม ครีมทรีทเม้นท์สำหรับผิว และครีมสำหรับเด็ก เป็นต้น ในด้านอาหารก็สามารถนำไปผลิตเป็นหมากฝรั่ง ผลิตภัณฑ์ที่ใช้แทนไขมันและเบเกอรี่

## 1.2 การสังเคราะห์ไดกลีเซอรอล

การสังเคราะห์ไดกลีเซอรอลสามารถทำได้หลายวิธีโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลเองหรือใช้สารตั้งต้นเป็นสารชนิดอื่นดังแสดงในรูปที่ 1



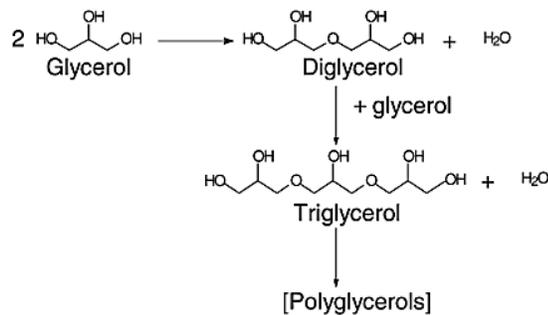
รูปที่ 1. วิธีการสังเคราะห์ไดกลีเซอรอลจากสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ (1)

วิธีการในการสังเคราะห์ไดกลีเซอรอลเหล่านี้มีข้อเสียคือ สารตั้งต้นที่ใช้ในตอนเริ่มปฏิกิริยานั้นหาหรือสังเคราะห์ได้ยาก และยังได้สารผลิตภัณฑ์ร่วมเป็นเกลือในปริมาณมากด้วย โดยบางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น อัลลีเลชัน ไฮดรอกซีเลชันและไฮโดรไลซิส ส่วนปฏิกิริยา Thermal Conversion นั้นจะให้ความร้อนเพียงอย่างเดียวโดยที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิในช่วง 200-290 องศาเซลเซียส จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีสีดำนี้อาจมีกลิ่นฉุน หากปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 180 องศาเซลเซียส) มีโลหะอัลคาไลน์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดกลีเซอรอลในปริมาณน้อยและมีค่าการเปลี่ยนแปลง (conversion) ที่ต่ำ และหากในขั้นตอนการทำปฏิกิริยามีออกซิเจนอยู่ในระบบจะได้สาร

ผลิตภัณฑ์ร่วมคือ อโครลีนและสารอื่นๆที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกด้วยจึงจำเป็นต้องไล่อากาศและกำจัดน้ำออกจากระบบขณะทำปฏิกิริยา

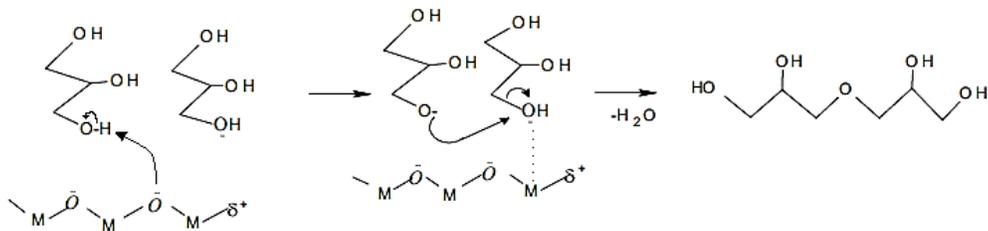
### 1.3 ปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน (2)

ปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน (Etherification) เป็นปฏิกิริยาที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์อีเทอร์ได้ โดยเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลและมีตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นพอลิกลีเซอรอล ซึ่งเกิดจากการที่กลีเซอรอลสองโมเลกุลทำปฏิกิริยากันเกิดการหลุดออกของน้ำ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดกลีเซอรอล และไดกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลต่อได้เป็นไตรกลีเซอรอล และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเกิดเป็นเตตระกลีเซอรอล เพนตะกลีเซอรอล ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2. แสดงปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอล (3)

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลสามารถแบ่งประเภทได้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เช่น คาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เช่น ซีโอไลท์ ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และโลหะออกไซด์ (1) ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์แสดงดังในรูปที่ 3



รูปที่ 3. แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (2)

จากรูปที่ 3 กลไกปฏิกิริยาขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยา deprotonation โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เป็นเบสรับโปรตอนมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลทำให้ออกซิเจนในตำแหน่งดังกล่าวติดประจุลบเกิดเป็น alkoxide ion หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาในขั้นที่สองโดยโมเลกุลของกลีเซอรอลที่ถูก deprotonate จะเข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลอีกโมเลกุลและเกิดการหลุดออกของน้ำได้เป็นไดกลีเซอรอล ซึ่งไดกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (2)

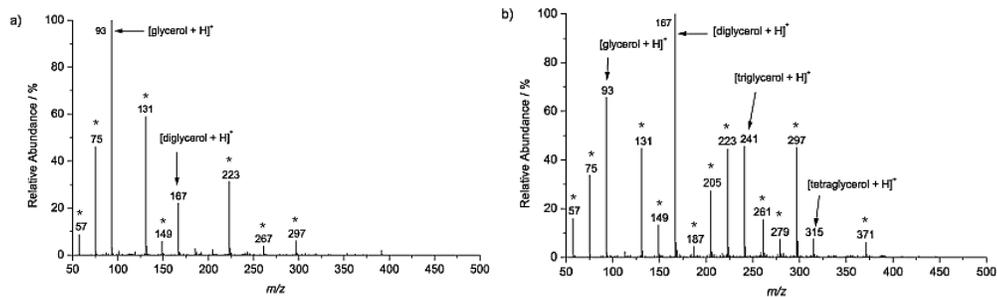
ปัจจุบันมีการศึกษาและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ เครื่องมือและตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เพื่อที่จะสามารถสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่น สามารถเพิ่มค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดได้มากกว่าวิธีเดิมๆ โดยในบทความนี้จะมีกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ประเภท ได้แก่ 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส และ 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น ซีโอไลท์ โลหะออกไซด์ และซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่

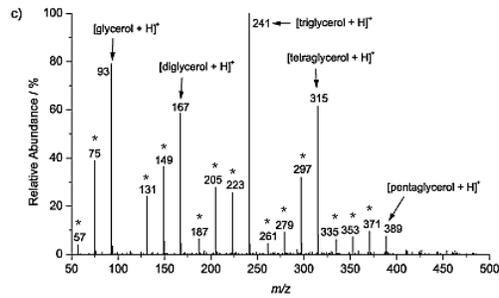
## 2. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

การสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อาจแบ่งได้ 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

### 2.1 การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด

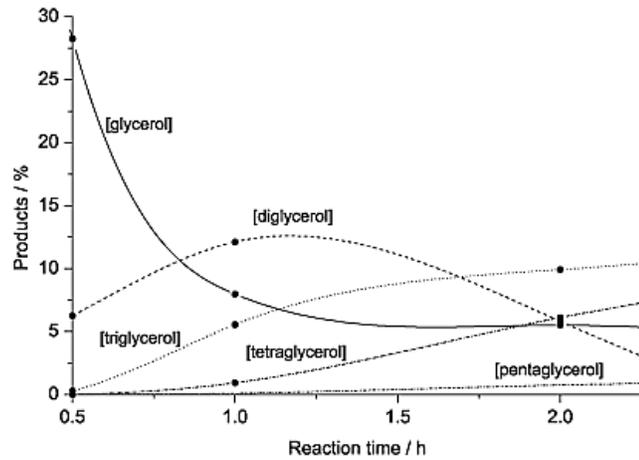
Miguel A. Medeiros และคณะ (4) ได้ศึกษาปฏิกิริยา โอลิโก-เมอไรเซชัน (Oligomerization) ของกลีเซอรอลโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) โดยวิธีการทดลอง ใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นจำนวน 272 มิลลิโมล กรดซัลฟิวริก 2.72 มิลลิโมล และน้ำกลั่น 3 มิลลิตรผสมรวมกันในเครื่องปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา a) 30 นาที b) 60 นาที และ c) 120 นาที ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4





รูปที่ 4. ผลของปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชันของกลีเซอรอลที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง ESI(+)-MS ในการวิเคราะห์ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา a) 30 นาที b) 60 นาที และ c) 120 นาที ตามลำดับ (4)

จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชันของกลีเซอรอล โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิกลีเซอรอล โดยเมื่อเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้เวลานานขึ้นสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดพอลิกลีเซอรอลที่มีสายโซ่และมวลโมเลกุลที่มากขึ้น และปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้แสดงในรูปที่ 5

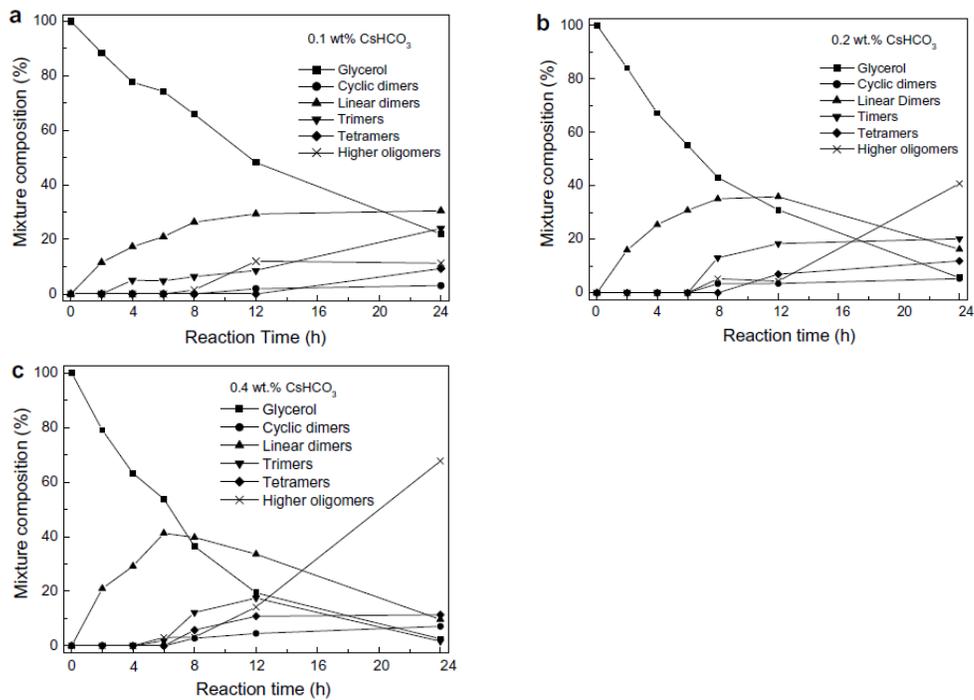


รูปที่ 5. เปรียบเทียบปริมาณสารต่าง ๆ ที่เปลี่ยนไปเทียบกับเวลา (4)

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาที่เปลี่ยนไปพบว่า เมื่อเวลาผ่านไปเกิน 2 ชั่วโมง กลีเซอรอลถูกใช้ไปมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ส่งผลทำให้ได้กลีเซอรอลจะมีปริมาณที่ลดลงเรื่อย ๆ เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 1.5 ชั่วโมง เพราะถูกเปลี่ยนไปเป็นไตรกลีเซอรอล เตตระกลีเซอรอล และเพนตะกลีเซอรอล

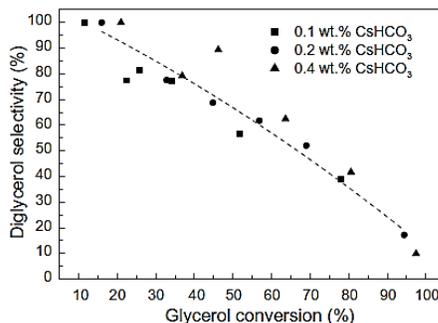
## 2.2 การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

Manfred Richter และคณะ (5) ได้ศึกษาปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน (Etherification) ของกลีเซอรอล โดยใช้  $\text{CsHCO}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลปริมาณ 50 กรัม (0.54 มิลลิโมล) และทำการศึกษาค่าผลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ต่างกัน ได้แก่ 0.1, 0.2 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสในบรรยากาศของอาร์กอน โดยผลการทดลองแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6. ผลของปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน ของกลีเซอรอลโดยใช้  $\text{CsHCO}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก a) 0.1 b) 0.2 และ c) 0.4 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (5)

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์ที่เวลา 2 ชั่วโมงและ 100 เปอร์เซ็นต์ที่เวลา 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งดีกว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 และ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ต่อมาเป็นผลของค่าการเลือกเกิดเป็นไตรกลีเซอรอลผลการทดลองแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7. แสดงผลค่าการเลือกเกิดเป็นไดกลีเซอรอลที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.1 , 0.2 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ (5)

จากผลการทดลองพบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นไดกลีเซอรอลมีค่าเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ การที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลต่ำและมีค่าลดลงเรื่อยๆ เมื่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากไดกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยาต่อเป็นโพลิโกลีเซอรอลที่มีสายโซ่ที่ยาวขึ้น เช่น ไตรกลีเซอรอล เตตระกลีเซอรอล และพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยน้ำหนักที่ต่างกันไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าการเลือกเกิดเป็นไดกลีเซอรอล

### 3. การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

การสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์อาจแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

#### 3.1 การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ในปี ค.ศ. 2014 Muhammad Ayoub และคณะ (6) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลในปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Lithium-exchange zeolite Y (Li-ZeY) โดยใช้สภาวะในการทดลองอุณหภูมิ 240-260 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง และใช้สารตั้งต้นเป็น Anhydrous glycerol ปริมาณ 50 กรัม โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 1 กรัม คณะวิจัยทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีกสองชนิด ได้แก่ LiOH และ Zeolite Y (Zey) โดยใช้สภาวะเดียวกันผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2

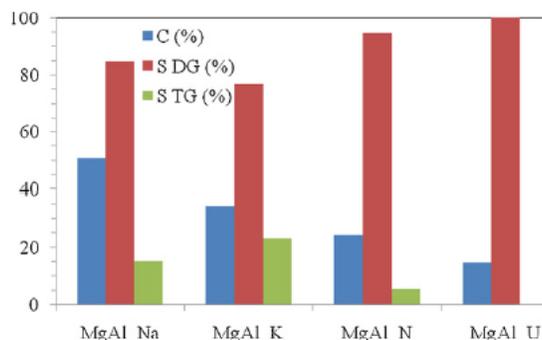
ตารางที่ 2. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา LiOH , ZeY และ Li-ZeY (6)

Compound	LiOH	ZeY	Li-ZeY
Glycerol conversion (%)	99	15	98
Diglycerol selectivity (%)	18	2	21
Triglycerol selectivity (%)	21	7	32
Tetraglycerol selectivity (%)	13	4	19
Total polyglycerol (%)	52	13	72
Others (%)	48	67	28
Polyglycerol yield (%)	51.5	2	70.5

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Li-ZeY ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของพอลิกลีเซอรอลเท่ากับ 70.5 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้ดีกว่าการใช้ LiOH และ ZeY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.2 การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

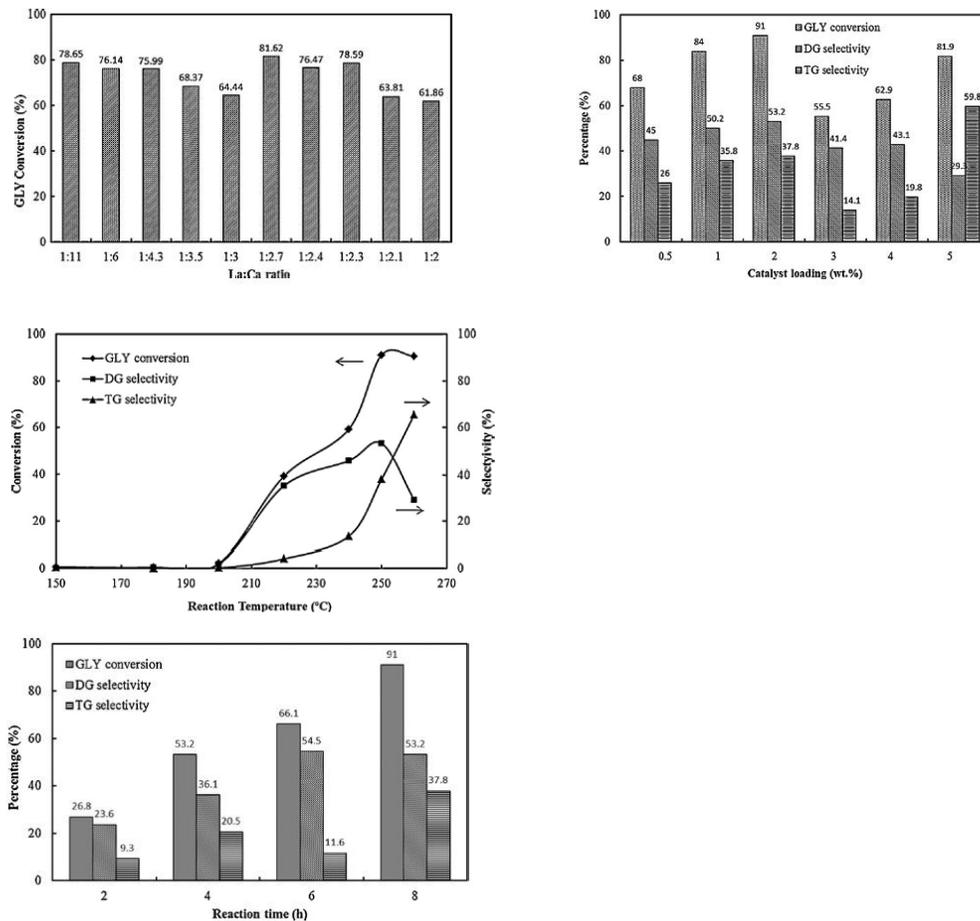
ในปี ค.ศ. 2011Cristina Garcia-Sancho และคณะ (7) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลโดยใช้โลหะผสมแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสองวิธี ได้แก่ วิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ซึ่งใช้สารตกตะกอนสามชนิด ได้แก่ NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MgAlNa), KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MgAlK) และ NH<sub>3</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MgAlN) และวิธียูเรียไฮโดรไลซิส (MgAlU) สภาวะในการทดลองใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นปริมาณ 15 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา 300 มิลลิกรัม อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง โดยผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 8



รูปที่ 8. เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ MgAlNa, MgAlK, MgAlN MgAlU (7)

จากผลการทดลองพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีตกตะกอนร่วมกับ NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ได้ค่าการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลสูงที่สุดที่ 50.7 เปอร์เซ็นต์ และได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็นไดกลีเซอรอลเท่ากับ 43 เปอร์เซ็นต์

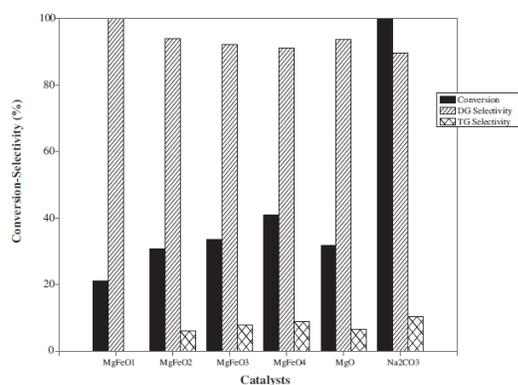
ต่อมาในปี ค.ศ. 2013 Zahra Gholami และคณะ (8) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลโดยใช้ Ca<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจากแคลเซียมไนเตรท อะลูมิเนียมไนเตรท และแลนทานัมไนเตรท โดยทำการศึกษาเพื่อหาสภาวะในการทดลองที่ดีที่สุดทั้งปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตั้งแต่ 0.5 ไปจนถึง 5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ผลของอุณหภูมิตั้งแต่ 150 ไปจนถึง 260 องศาเซลเซียส และผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 2 ไปจนถึง 8 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 9



รูปที่ 9. แสดงผลการทดลองที่ได้จากสภาวะในการทดลองที่ต่างกัน (8)

จากผลการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน La:Ca เท่ากับ 1:2.7 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมงเป็นสภาวะการทดลองที่ดีที่สุด และได้ค่าการเปลี่ยนแปลง กลีเซอรอลเท่ากับ 91 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเลือกเกิดเป็นไดกลีเซอรอล และไตรกลีเซอรอลเท่ากับ 53.2 เปอร์เซ็นต์ และ 37.8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2014 P. Guerrero-Urbaneja และคณะ (9) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะผสมแมกนีเซียมและเหล็กออกไซด์ที่มีอัตราส่วนตั้งแต่ 1 ถึง 4 โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีตกตะกอนร่วม สภาวะในการทดลองใช้อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส กลีเซอรอล 15 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา 300 มิลลิกรัม เวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 10



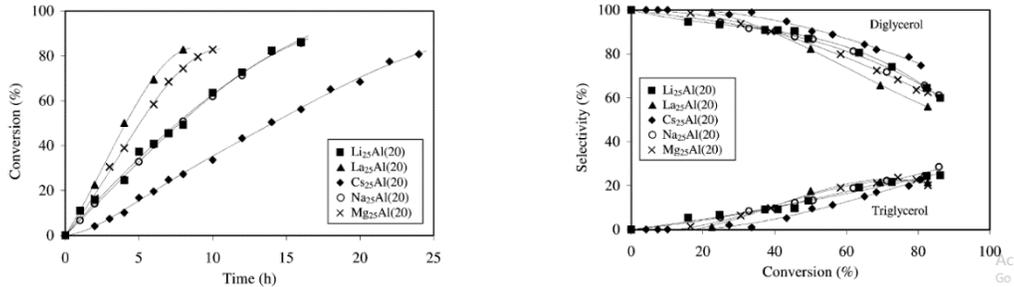
รูปที่ 10. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ชนิด (9)

จากรูปที่ 10 เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ชนิด คือ  $MgFeO_x$  ที่มีอัตราส่วนแมกนีเซียมต่อเหล็กตั้งแต่ 1 ถึง 4 แมกนีเซียมออกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนต ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ พอลิกลีเซอรอล พบว่าโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดมีค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $MgFeO_x$  จะมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนระหว่างแมกนีเซียมต่อเหล็กมีค่ามากขึ้นโดยที่  $MgFeO_4$  มีค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล เท่ากับ 41 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดเป็นไดกลีเซอรอลเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดเป็นไตรกลีเซอรอลเท่ากับ 9 เปอร์เซ็นต์

### 3.3 การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่

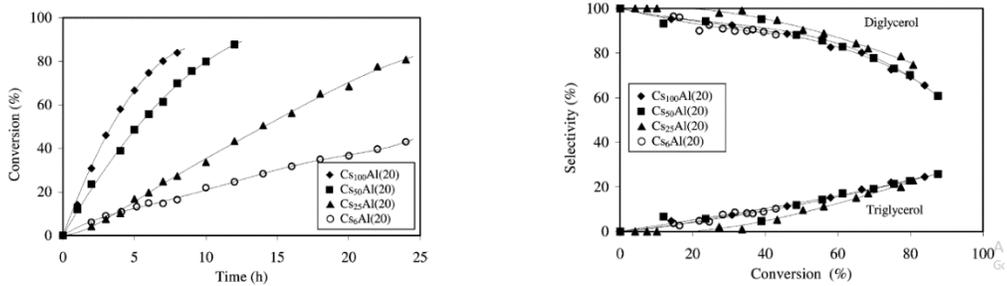
ในปี ค.ศ. 2002 J.-M. Clacens และคณะ (10) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลจากกลีเซอรอลโดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี Impregnation ด้วยธาตุ 5 ชนิดได้แก่ Li, Cs, La, Na และ Mg บนตัวรองรับที่เป็นวัสดุเมโซพอร์ัสที่มีรูพรุน

(mesoporous materials) และใช้สภาวะในการทดลองคือ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เเปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 เเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และมีผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 11



รูปที่ 11. แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 ชนิด (10)

จากผลการทดลองพบว่า La มีค่าการเปลี่ยนแปลงที่ดีที่สุด แต่มีค่าการเลือกเกิดที่ต่ำซึ่ง Cs มีความเหมาะสมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ จึงนำไปศึกษาต่อถึงผลของปริมาณ Cs ต่อปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบปริมาณในอัตราส่วนโดยโมลของ Cs คือ 6, 25, 50 และ 100 ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 12



รูปที่ 12. แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา Cs ที่ปริมาณต่างๆ (10)

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของ Cs มีมากขึ้นจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นตามไปด้วยที่ประมาณ 80 เเปอร์เซ็นต์ แต่ค่าการเลือกเกิดจะมีค่าลดลงที่ประมาณ 90 เเปอร์เซ็นต์ (ไดกลีเซอรอล+ไตรกลีเซอรอล)

โดยจากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาและจากการศึกษาเพิ่มเติมแล้วนั้น สามารถสรุปตัวแปรต่าง ๆ คือ อุณหภูมิ เวลา ค่าการเปลี่ยนแปลง และค่าการเลือกเกิดของการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอล จากกลีเซอรอล ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3. แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะในการทดลอง ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและพอลิกลีเซอรอลที่ได้

Catalyst	Temp ( °C )	Time ( h )	Conversion (%)	Selectivity		ref
				DG	TG	
Li-ZeY	240	8	99	21	32	(6)
CaAl-LDH	235	24	60	44	11	(11)
Ca <sub>1+x</sub> Al <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	250	8	91	53.2	37.8	(8)
MgAl mixed oxides	220	24	50.7	85	15	(7)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	1	84	80		(12)
Hydrotalcite	240	16	77.7	76	25	(13)
Cs-ZeX	-	-	80	65	20	(1)
MgO,CaO,SrO,BaO	220	20	60	90		(1)
Cs Impregnated MCM-41	260	-	80	75	25	(1)
La incorporated MCM-41	-	-	90	40	23	(1)
CsZSM-5	260	8	13	100	0	(1)
CsX (impregnated)	-	-	36	88	12	(1)
CsX (exchanged)	-	-	51	83	17	(1)
Amberlyst 15	-	-	68	-	-	(1)
Amberlyst 35	-	-	71	-		(1)
MgFeO <sub>4</sub>	220	24	41	90	9	(9)

#### 4. สรุป

กลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นวันจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ จนเกินความต้องการ ส่งผลทำให้มีแนวโน้มราคาของกลีเซอรอลจะลดลงเรื่อยๆ ซึ่งเราสามารถเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลให้มากขึ้นได้ เช่น นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารชนิดอื่นที่มีมูลค่าสูงชิ้นหนึ่งในนั้น คือ พอลิกลีเซอรอล

พอลิกลีเซอรอลสามารถนำไปใช้ไปใช้ประโยชน์ได้หลายชนิด เช่น ใน อุตสาหกรรมยา อาหาร เครื่องสำอาง เป็นต้น โดยสารพอลิกลีเซอรอลที่สำคัญ คือ ไดกลีเซอรอล ซึ่งการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลโดยทั่วไปสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงประมาณ 220-280 องศาเซลเซียส โดยในปฏิกิริยาจะมีน้ำเกิดขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดน้ำ และอากาศออก เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และในบทความนี้มีการจำแนกการสังเคราะห์พอลิกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน โดยแบ่งเป็นประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสองแบบ ได้แก่ 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสและ 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธ-

พันธุ์ ซึ่งจำแนกได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาที่มีรูพรุนเมโซพอร์ส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่กล่าวมาต่างก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป ดังนั้นผู้ทำวิจัยจึงควรเลือกให้เหมาะสม และตรงกับความต้องการมากที่สุด

### เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] 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*, 327-341.
- [2] Sivaiah, M.V. Manuel, S.R. Valange, S. and Barrault, J. 2012. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, 305-313.
- [3] Clacens, J.M. Pouilloux, Y. and Barrault, J. 2002. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis*, 181-190.
- [4] Medeiros, M.A. Leite, C.M. and Lago, R.M. 2011. Chemical conversion of glycerol from biodiesel into products for environmental and technological applications, *Intech open access publisher*.
- [5] Richter, M. Krisnandi, Y.K. Eckelt, R. and Martin, A. 2008. Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by  $\text{CsHCO}_3$ . *Catalysis Communications*, 2112-2116.
- [6] Ayoub, M. Abdullah, A.Z. Ahmad, M. and Sultana, S. 2014. Performance of lithium modified zeolite Y catalyst in solvent-free conversion of glycerol to polyglycerols. *Journal of Taibah University for science*, 231-235.
- [7] Sancho, C.G. Tost, R.M. Robles, J.M. Gonzalez, J.S. Lopez, A.J. and Torres, P.M. 2011. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. *Catalysis Today*, 84-90.
- [8] Gholami, Z. Abdullah, A.Z. and Lee, K.T. 2013. Glycerol etherification to polyglycerols using  $\text{Ca}_{1+x}\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$  composite catalysts in a solventless medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 117-122.
- [9] Urbaneja, P.G. Sancho, C.G. Tost, R.M. Robles, J.M. Gonzalez, J.S. Lopez, A.J. and Torres, P.M. 2014. Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*, 199-207.

- [10] Clacens, J.M. Pouilloux, Y. Barrault, J. 2002. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181-190.
- [11] Barrado, E.P. Pujol, M.C. Aguilo, M. Llorca, J. Cesteros, Y. Diaz, F. 2015. Influence of acid–base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. *Chemical Engineering Journal*, 264, 547-556.
- [12] Bookong, P. Ruchirawat, S. and Boonyarattanakalin, S. 2015. Optimization of microwave-assisted etherification of glycerol to polyglycerols by sodium carbonate as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 253-261.
- [13] Anuar, M.R. Abdullah, A.A. Othman, M.R. 2013. Etherification of glycerol to polyglycerols over hydrotalcite catalyst prepared using a combustion method. *Catalysis Communications*, 32, 67-70.