

การเพิ่มมูลค่ากลีเซอรอลด้วยการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นโลหะ เพื่อสังเคราะห์เมทัลกลีเซอโรเลต Increasing Glycerol Value via Reacting with Metal Precursor Compound to Synthesis of Metal Glycerolate

กาญจนา ทรัพย์ศิริ¹ สุชานาถ ปานนุสา¹ อาภากร นวลแก้ว¹ และ ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร^{1*}
Kanchana Subsiri¹ Suchanat Pannusa¹ Arphakorn Nuankeaw¹ and Pesak Rungrojchaipon^{1*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

¹Department of Chemistry, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

วันที่ส่งบทความ : 14 กันยายน 2564 วันที่แก้ไขบทความ : 22 กุมภาพันธ์ 2565 วันที่ตอบรับบทความ : 8 เมษายน 2565

Received: 14 September 2021, Revised: 22 February 2022, Accepted: 8 April 2022

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลมีเพิ่มมากขึ้นทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์พลอยได้กลีเซอรอลเพิ่มมากขึ้น การศึกษาการสังเคราะห์เมทัลกลีเซอโรเลตจากกลีเซอรอลเป็นอีกวิธีในการนำกลีเซอรอลไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่เป็นโลหะ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทัลกลีเซอโรเลตและอีกทั้งเป็นการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลด้วย ในบทความนี้เป็นการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสภาวะวิธีการในการสังเคราะห์เมทัลกลีเซอโรเลตแบบต่าง ๆ ที่มีประโยชน์ด้านการสังเคราะห์อนุภาคนาโน การทำเครื่องสำอาง ยาและดัดแปลงวัสดุพลาสติกหรือยาง โดยการนำสารประกอบโลหะต่าง ๆ เช่น แมงกานีส(II)แอกซิเตตเตตระไฮเดรต โคบอลต์(II)แอกซิเตตเตตระไฮเดรต เหล็ก(II)แอกซิเตต และซิงค์แอกซิเตตไดไฮเดรต เป็นต้น มาใช้ในการสังเคราะห์

คำสำคัญ : เมทัลกลีเซอโรเลต กลีเซอรอล แมงกานีส(II)แอกซิเตตเตตระไฮเดรต โคบอลต์(II)แอกซิเตตเตตระไฮเดรต ซิงค์แอกซิเตตไดไฮเดรต

Abstract

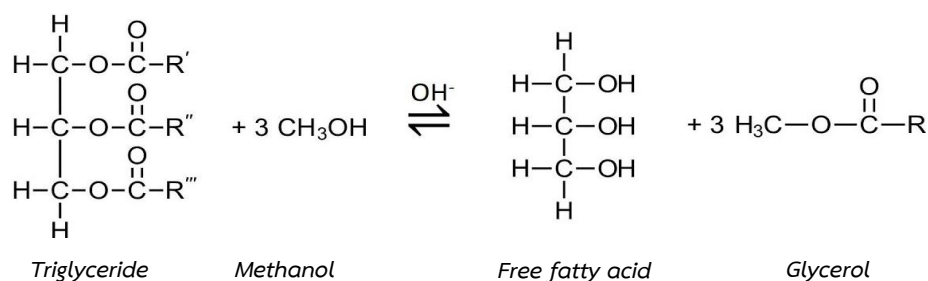
Currently, the production of biodiesel has expanded tremendously resulting in an increase of amount of the by-product and "glycerol". Studying the synthesis of metal glycerolate from glycerol is another way to utilize glycerol by reacting glycerol with a metallic reactant; to produce metal glycerolate, this also increases the value of glycerol. This article revises past studies that are associated with various methods to synthesize metal glycerolate for further applications as following: nanoparticle synthesis, production of cosmetic products and medicine, altering plastic or rubber materials by using metal

compounds such as manganese(II)acetate tetrahydrate, cobalt(II)acetate tetrahydrate, iron(II) acetate, and zinc acetate dihydrate.

Keywords: Metal glycerolate, Glycerol, Manganese(II)acetate tetrahydrate, Cobalt(II)acetate tetrahydrate, Zinc acetate dihydrate

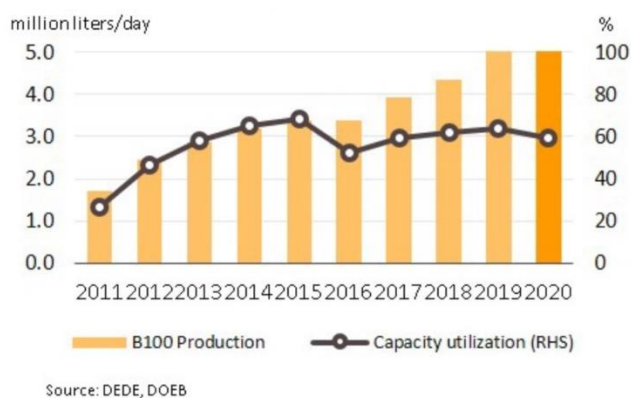
1. บทนำ

ไบโอดีเซล หรือ B100 เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ โดยไบโอดีเซลเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) โดยมีการเปลี่ยนหมู่ระหว่างไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และได้ผลิตภัณฑ์คือ อัลคิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล แสดงในรูปที่ 1 [1]



รูปที่ 1. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน [1]

ปริมาณการใช้ไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นจาก 1.72 ล้านลิตรต่อวันในปี ค.ศ. 2011 เป็น 4.25 ล้านลิตรต่อวัน ในปี ค.ศ. 2018 เพิ่มขึ้นเฉลี่ย 13.8% ต่อปี และคิดเป็นสัดส่วน 6.7% ของการใช้กลุ่มดีเซลหมุนเร็วทั้งหมด ในช่วงเวลาเดียวกัน ปริมาณการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นจาก 1.73 ล้านลิตรต่อวัน เป็น 4.34 ล้านลิตรต่อวัน เพิ่มขึ้นเฉลี่ย 14.1% ต่อปี แสดงในรูปที่ 2 [2]



รูปที่ 2. กราฟอัตราการใช้และกำลังผลิตของอุตสาหกรรมไบโอดีเซล [2]

จากการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์กลีเซอรอลขึ้นจำนวนมาก และทำให้กลีเซอรอลมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ในทางกลับกันมูลค่าของกลีเซอรอลกลับมีราคาลดลง ดังนั้นคณะผู้จัดทำจึงรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ประโยชน์ของกลีเซอรอล ด้วยการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งหนึ่งในวิธีที่สามารถทำได้และน่าสนใจคือ การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นเมทัลลิก-เซอโรเลต (Metal Glycerolate) เพื่อนำเมทัลลิก-เซอโรเลตไปใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ชิงค์กลีเซอโรเลตใช้ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* และ *Serratia marcescens* [3] แคลเซียมกลีเซอโรเลตถูกนำมาใช้ในเภสัชกรรมรวมทั้งในองค์ประกอบของสารหล่อลื่น สารเพิ่มความคงตัวของพอลิเมอร์ และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [4] เป็นต้น โดยการนำสารประกอบโลหะต่าง ๆ เช่น แมงกานีส(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต โคบอลต์(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต เหล็ก(II)แอซิเตต ชิงค์แอซิเตตไดไฮเดรต มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ บทความนี้ได้รวบรวมการสังเคราะห์เมทัลลิก-เซอโรเลต ด้วยสารประกอบโลหะต่าง ๆ ไว้ เพื่อจะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ทำการศึกษาและวิจัยต่อไป

2. เมทัลลิก-เซอโรเลต

เมทัลลิก-เซอโรเลตเกิดจากปฏิกิริยาโดยการให้ความร้อนแกโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือเกลือบางชนิดด้วยกลีเซอรอลที่อุณหภูมิสูงกว่า 110 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะที่เป็นผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยโคบอลต์ เหล็ก แมงกานีส และสังกะสี และสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นแตกต่างจากที่ได้จากปฏิกิริยาในสารละลายในน้ำที่อุณหภูมิห้อง โดยส่วนใหญ่ไม่ละลายในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ [5]

2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทัลลิก-เซอโรเลต

2.1.1 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 1 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นซิงค์กลีเซอโรเลตกับน้ำ



2.1.2 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและแคลเซียมออกไซด์ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแคลเซียมกลีเซอโรเลตกับน้ำ



2.1.3 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและสตรอนเชียมออกไซด์ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 3 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสตรอนเชียมกลีเซโอโรเลตกับน้ำ



2.1.4 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและแบเรียมออกไซด์ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 4 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น แบเรียมกลีเซโอโรเลตกับน้ำ



2.1.5 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและแมงกานีส(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 5 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแมงกานีสกลีเซโอโรเลต น้ำและกรดแอซิดิก



2.1.6 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและโคบอลต์(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 6 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโคบอลต์กลีเซโอโรเลต น้ำและกรดแอซิดิก



2.1.7 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและเหล็ก(II)แอซิเตต ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 7 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเหล็กกลีเซโอโรเลต น้ำและกรดแอซิดิก



2.1.8 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและซิงค์แอซิเตตเตตระไฮเดรต ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 8 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นซิงค์กลีเซโอโรเลต น้ำและกรดแอซิดิก



2.1.9 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและบิสมาทซ์ไนเตรต ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 9 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นบิสมาทกลีเซอโรเลตและกรดไนตริก



ปฏิกิริยาที่ 9 ปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและบิสมาทซ์ไนเตรต

2.1.10 การทำปฏิกิริยากันระหว่างกลีเซอรอลและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 10 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพแทสเซียมกลีเซอออกไซด์ และไฮดรอกไซด์



ปฏิกิริยาที่ 10 ปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

2.2 การสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลต

สภาวะในการสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลตจากบทความวิจัยต่าง ๆ ดังแสดงในจากตารางที่ 1 โดยเริ่มจากการทบทวนงานวิจัยในวารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง โดยคณะผู้วิจัย ปวีณา ปัญญาสวัสดิ์ ปริยาภรณ์ สิงห์เคนและอัครรัฐ ชัตติยะ [6] มีการรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซิงค์กลีเซอโรเลต (ZnGly) และพบว่าในการเพิ่มมูลค่ากลีเซอรอลโดยทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นซิงค์ โดยใช้อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อสารตั้งต้นซิงค์อยู่ที่ 1:1 – 1:10 อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วงตั้งแต่ 45-300 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยาขั้นต่ำอยู่ที่ 1 ชั่วโมง ร้อยละผลผลิตของซิงค์กลีเซอโรเลตจะเพิ่มขึ้นก็ต่อเมื่อมีการเพิ่มปริมาณอัตราส่วนสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ.2014 Fabiano Rosa da Silva และคณะ [4] ศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมกลีเซอโรเลต โดยเริ่มจากการสังเคราะห์แคลเซียมโมโนกลีเซอโรเลตและไดกลีเซอโรเลต เริ่มจากใช้ 3 กรัม ของแคลเซียมออกไซด์ ผสมกับกลีเซอรอล 100 กรัม ในขวดรูปชมพู่และปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำของเหลวที่อยู่เหนือตะกอนเหลวในภาชนะโพลีเอทิลีน 5 กรัม และอีกส่วนหนึ่งนำไปใส่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสสตีล (Teflon-line) อบแห้งเป็นเวลา 7 วัน ที่อุณหภูมิ 120 และ 60 องศาเซลเซียส เพื่อผลิตแคลเซียมโมโนกลีเซอโรเลตและไดกลีเซอโรเลตตามลำดับ สังเคราะห์แคลเซียมไดกลีเซอโรเลต โดยใช้วิธีของ Kouzu et นำแคลเซียมออกไซด์ 7 กรัม ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล 11.5 กรัม ที่ละลายใน 50 มิลลิลิตร ของเมทานอล แล้วรีฟลักซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ของแข็ง นำไปล้างและหมุนเหวี่ยง 4 ครั้งด้วยของผสมไอโซโพรพานอลต่อกลีเซอรอล ในอัตราส่วนโดยมวล 1 : 1 ล้างและปั่นเหวี่ยงด้วยเอทิลอีเทอร์ อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการสังเคราะห์สังกะสี สตรอนเชียมและแบเรียมโมโนกลีเซอโรเลต โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบเดียวกับการสังเคราะห์แคลเซียมกลีเซอโรเลต โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ สตรอนเชียมออกไซด์ และแบเรียมออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลในอัตราส่วนโดยมวล 1 : 4 โดยนำสารผสมทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสสตีล (Teflon-lined Stainless Steel Autoclave) ใช้อุณหภูมิที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน

ในปี ค.ศ 2021 ปวีณา ปัญญาสวัสดิ์ และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์กลีเซอโรเลตจากสารตั้งต้นซิงค์ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ ซิงค์แอซิเตต ซิงค์ซัลเฟต และซิงค์คลอไรด์ พบว่า ซิงค์ออกไซด์และซิงค์แอซิเตตสามารถสังเคราะห์เป็นซิงค์กลีเซอโรเลตได้ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเตาให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยาคือ 195 องศาเซลเซียส และกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟที่เหมาะสมคือ 200 วัตต์ สำหรับซิงค์แอซิเตต อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเตาให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยาคือ 195 องศาเซลเซียส และกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟที่เหมาะสมคือ 300 วัตต์ สำหรับซิงค์ออกไซด์ และร้อยละผลผลิตของซิงค์กลีเซอโรเลตที่ดีที่สุดสำหรับซิงค์แอซิเตตโดยการให้ความร้อนด้วยเตาให้ความร้อน 195 องศาเซลเซียสคือ 96.62% และให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ 200 วัตต์ คือ 94.54% สำหรับซิงค์ออกไซด์การให้ความร้อนด้วยเตาให้ความร้อน 195 องศาเซลเซียสและให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ได้ร้อยละผลผลิตที่ดีที่สุดคือ 91.32% และ 86.12% ตามลำดับ ซึ่งทั้งสองวิธีให้ร้อยละผลผลิตที่ใกล้เคียงกัน แต่การให้ความร้อนโดยไมโครเวฟให้ร้อยละผลผลิตที่น้อยกว่าเนื่องจากสารโดนความร้อนโดยตรงทำให้กลีเซอรอลหายไปก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอาจแก้ไขได้โดยเพิ่มปริมาณของกลีเซอรอลในการทำปฏิกิริยาด้วยไมโครเวฟ

ในปี ค.ศ 2018 G.S.Zakharova และคณะ [15] ศึกษาการสังเคราะห์ไททาเนียมกลีเซอโรเลต โดยใช้ไททาเนียม(IV) บิวทอกไซด์ และกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น เริ่มจากการเติมไททาเนียม(IV) บิวทอกไซด์ จำนวน 15 มิลลิลิตร ลงในกลีเซอรอล 150 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร ที่ติดกับคอนเดนเซอร์ จากนั้นให้ความร้อนจนอุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เพื่อควบคุมโครงสร้างของผลึกที่จะเกิดขึ้น ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผลิตภัณฑ์ตะกอนสีขาวคือไททาเนียมกลีเซอโรเลต หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน ล้างตะกอนด้วยเอทานอล และอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2015 Subhalaxmi Pradhan และคณะ [16] ศึกษาการสังเคราะห์โพแทสเซียมกลีเซอโรเลต เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาอัลคอกไซด์ถูกสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และกลีเซอรอลโดยกระบวนการคายน้ำสุญญากาศสองขั้นตอน (Two-Stage Vacuum Dehydration Process) เริ่มจากการเตรียมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (50% โดยมวล) โดยละลายเม็ดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 2 กรัม ในน้ำกลั่น 2 กรัม แล้วผสมกับกลีเซอรอล 1.6438 กรัม เพื่อให้ได้อัตราส่วน 2 : 1 แล้วเติมของผสมลงในขวดก้นกลม นำเข้าเครื่องกลั่นแบบสั้น (Short Path Distillation) ที่ติดตั้งกับปั๊มสุญญากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ความดันที่ 113 มิลลิบาร์ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เมื่อได้ของแข็งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ภายใต้แรงดัน 94.8 กิโลพาสคัล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2017 Jing Xu และคณะ [17] ศึกษาการสังเคราะห์แมกนีไทด์เซอร์โคเนียมกลีเซอโรเลต โดยกลไกการตกผลึกซ้ำ เริ่มจากการเตรียมแมกนีไทด์เซอร์โคเนียมกลีเซอโรเลต โดยใช้เซอร์โคเนียมแอซิติลแอซิโตน 200 มิลลิกรัม และกลีเซอรอล 4 กรัม ผสมในเครื่องปฏิกรณ์สเตนเลสสตีล ใช้พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน 40 มิลลิลิตร หลังจากนั้นนำแมกนีไทด์ 200 มิลลิกรัม เติมลงในกลีเซอรอล 20 กรัม จากนั้นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที นำแมกนีไทด์ผสมกับสารละลายที่เตรียมไว้และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เมื่อได้ผลิตภัณฑ์แมกนีไทด์เซอร์โคเนียมกลีเซอรอล ทำการล้างด้วยเอทานอลและอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2015 Pak-Chung Lau และคณะ [18] ศึกษาการเตรียม แมงกานีส(II)กลีเซอรอลโคบอลต์(II)กลีเซอรอล เหล็ก(II)กลีเซอรอล และซิงค์กลีเซอรอล โดยใช้สารตั้งต้นของโลหะทรานซิชันต่อไปนี้ แมงกานีส(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต 0.5 กรัม โคบอลต์(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต 0.5 กรัม เหล็ก(II)แอซิเตต 0.5 กรัม และซิงค์แอซิเตตไดไฮเดรต 0.5 กรัม ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล 12.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ สารละลายผสมถูกสังเคราะห์โดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ (Discover SP, CEM Corporation) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กำลังไฟไมโครเวฟคงที่ที่ 250 วัตต์ จากนั้นแยกตะกอนด้วยการหมุนเหวี่ยงและล้างด้วยเอทานอล 3 ครั้งและนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

Lei Zhu และคณะ [19] ในปี ค.ศ. 2020 ศึกษาการสังเคราะห์แมงกานีสและโคบอลต์กลีเซอรอลโดยวิธีโซลโลเทอร์มอล (Solvothermal Method) เป็นการสังเคราะห์สารโดยใช้ความร้อนและความดันด้วยสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ ในการสังเคราะห์นี้ทำโดยใช้แมงกานีส(II)แอซิเตตเตตระไฮเดรต 0.2 มิลลิโมล และโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 0.4 มิลลิโมล ละลายในกลีเซอรอล 16 มิลลิลิตร และไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 60 มิลลิลิตร เมื่อสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู จากนั้นบรรจุของผสมในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสสตีล ขนาด 100 มิลลิลิตร และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ล้างตะกอนสีชมพูหลายครั้งด้วยเอทานอลและน้ำกลั่น หลังจากนั้นอบให้แห้ง

R.M. Taylor และคณะ [20] ในปี ค.ศ. 1988 ศึกษาการสังเคราะห์แมงกานีสกลีเซอรอลและผงโลหะโดยใช้รังสีไมโครเวฟ แมงกานีสกลีเซอรอลสังเคราะห์จากการเติมแมงกานีส(II)แอซิเตต ลงในกลีเซอรอลโดยมีอัตราส่วนโดยโมล 1 : 19 จากนั้นให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ เป็นเวลา 6 นาที โดยใช้กำลังไฟไมโครเวฟ 650 วัตต์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นตะกอนสีขาวอมชมพู ที่งัวให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ล้างตะกอนด้วยเอทานอลและอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส โคบอลต์กลีเซอรอลสังเคราะห์จากการละลายโคบอลต์แอซิเตตในกลีเซอรอลโดยมีอัตราส่วนโดยโมล 1 : 13 โดยการให้ความร้อนด้วยรังสีไมโครเวฟ เป็นเวลา 6 นาที แล้วเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ล้างตะกอนด้วยเอทานอลและอบให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีม่วงของโคบอลต์กลีเซอรอล การสังเคราะห์บิสมัทกลีเซอรอลสังเคราะห์จากการเติมบิสมัท ลงในกลีเซอรอลโดยมีอัตราส่วนโดยโมล 1 : 273 จากนั้นให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ เป็นเวลา 3 นาที โดยใช้กำลังไฟไมโครเวฟแบบปานกลาง ที่งัวให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ล้างด้วยเอทานอลและอบให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึกสีขาวเทา และสำหรับการสังเคราะห์เหล็กกลีเซอรอลทำโดยละลายเฟอร์ริกไฮไดรต์ในกลีเซอรอลโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 1 : 14 จากนั้นนำไปให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ เป็นเวลา 6 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึกสีเขียวที่มีธาตุเหล็กชนิดไดวาเลนต์และธาตุเหล็กไตรวาเลนต์ ปริมาณของธาตุเหล็กสองชนิดนี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสี โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 1. สภาวะในการสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลต [4]-[20]

Reactant	Molar Ratio	Process				Time	Yield (%)	Reference
		Step 1	Temperature (°C)	Step 2	Temperature (°C)			
ZnO : Gly	-	Heated	45-105	-	-	0.5-10 h	-	[7]
ZnO : Gly	1 : 100	Heat Under Reflux	100	Autoclave	150	4 h, 24 h	-	[8]
Zn(CH ₃ COO) ₂ : Gly	1 : 7	Heated with Stirring	260	-	-	-	61.6	[9]
ZnO : Gly	1 : 5	Heated with Stirring	105	-	-	1.5 h	58.34	[10]
ZnO : Gly	1 : 8	Heated Under Reflux	120	Autoclave	150	5 h, 18 h	-	[11]
Zn(CH ₃ COO) ₂ : Gly	1 : 68	Heated	160	-	-	1 h	-	[12]
Zn(CH ₃ COO) ₂ : Gly	1 : 22	Heated Under Reflux	160	Autoclave	150	5 h, 18 h	-	[13]
CaO : Gly	1 : 20	Water bath	40	Two steel reactor	60 , 120	7 d	-	[4]
CaO : Gly	1 : 1	Reflux	60	-	-	4 h	-	[4]
ZnO : Gly	1 : 4	Hot air oven	120	-	-	7 d	-	[4]
SrO : Gly	1 : 4	Hot air oven	120	-	-	7 d	-	[4]
BaO : Gly	1 : 4	Hot air oven	120	-	-	7 d	-	[4]
Zn(CH ₃ COO) ₂ : Gly	1 : 7	Microwave	200 watts	-	-	1 h	94.54	[14]
ZnO : Gly	1 : 7	Microwave	300 watts	-	-	1 h	86.12	[14]
Zn(CH ₃ COO) ₂ : Gly	1 : 7	Hot plate	195	-	-	1 h	96.62	[14]
ZnO : Gly	1 : 7	Hot plate	195	-	-	1 h	91.32	[14]
Ti(C ₄ H ₉ O) ₄ : Gly	1 : 50	Reflux	190			-	-	[15]

ตารางที่ 1. (ต่อ) สภาวะในการสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลต [4]-[20]

Reactant	Molar Ratio	Process				Time	Yield (%)	Reference
		Step 1	Temperature (°C)	Step 2	Temperature (°C)			
KOH : Gly	1 : 1, 2 : 1, 3 : 1	Two-stage vacuum dehydration	120 - 140	-	-	2 h	-	[16]
Zr(C ₅ O ₇ H ₂) ₄ : Gly	1 : 100	Solvo-thermal	200	-	-	15 h	-	[17]
Mn(CH ₃ COO) ₂ 4H ₂ O : Gly	1 : 100	Microwave system 250 W	200	-	-	2 h	-	[18]
Zn(CH ₃ COO) ₂ 2H ₂ O : Gly	1 : 100	Microwave system 250 W	200	-	-	2 h	-	[18]
Mn(CH ₃ COO) ₂ 4H ₂ O : Gly	1 : 1095	Solvo-thermal	180	-	-	10 h	-	[19]
Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O : Gly	1 : 548	Solvo-thermal	180	-	-	10 h	-	[19]
Mn(CH ₃ COO) ₂ : Gly	1 : 19	Domestic microwave 650 W	-	-	-	6 min	-	[20]
Co(CH ₃ COO) : Gly	1 : 13	Domestic microwave 650 W	-	-	-	6 min	-	[20]
BiONO ₃ : Gly	1 : 273	Domestic microwave 650 W	-	-	-	3 min	-	[20]
Fe(OH) ₃ : Gly	1 : 14	Domestic microwave 650 W	-	-	-	6 min	-	[20]

3. สรุป

การสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลตโดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบโลหะประเภทต่าง ๆ เช่น โพแทสเซียม สังกะสี โพแทสเซียม แคลเซียม เหล็ก แมงกานีส โคบอลต์ เซอร์โคเนียม และบิสมีท มาทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล สามารถทำได้ในสภาวะที่แตกต่างกัน โดยในบทความนี้ได้รวบรวมสภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลต โดยมีการใช้สารตั้งต้นโลหะต่างชนิดกัน ซึ่งอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นซึ่งต่อกลีเซอรอลอยู่ที่ 1:1 - 1:10 อุณหภูมิอยู่ในช่วง 120 - 300 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยาขั้นต่ำ 1 ชั่วโมง อัตราส่วนระหว่างโพแทสเซียมต่อกลีเซอรอลอยู่ที่ 2:1 อุณหภูมิ อยู่ที่ 130 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 24 ชั่วโมงและได้ร้อยละผลผลิตอยู่ที่ 85.4 อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์ (Ca, Sr, Ba) ต่อกลีเซอรอลอยู่ที่ 1:1 - 1:20 อุณหภูมิอยู่ที่ 60-120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 24 ชั่วโมง อัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียมต่อกลีเซอรอลอยู่ที่ 1:11 อุณหภูมิอยู่ที่ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 15 ชั่วโมง อัตราส่วนระหว่างแมงกานีสต่อกลีเซอรอลอยู่ที่ 1:13 อุณหภูมิอยู่ที่ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 2 ชั่วโมงและได้ร้อยละผลผลิตอยู่ที่ 95.8 อัตราส่วนระหว่างโคบอลต์ต่อกลีเซอรอลอยู่ที่ 1:40 อุณหภูมิอยู่ที่ 180 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 10 ชั่วโมง ซึ่งส่งผลทำให้ร้อยละผลผลิตของเมทัลลิกซีโอโรเลตเพิ่มมากขึ้น จากมุมมองของผู้วิจัยพบว่าการสังเคราะห์เมทัลลิกซีโอโรเลตจากสารตั้งต้นซึ่งในอัตราส่วน 1:7 และเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้เตาให้ความร้อนและไม่โครเวฟพบว่า ร้อยละผลผลิตของเตาให้ความร้อนมากกว่าไมโครเวฟ และเนื่องจากสารตั้งต้นตัวอื่น บทความไม่ได้แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้ไว้จึงทำให้ไม่สามารถประเมินได้ว่าวิธีการใดทำได้ดีกว่า

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] เกตนันนิภา วันชัย และเพชรไพลิน ปรางบาง. 2558. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ $KI/CaO/Al_2O_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*, 5, 775-782. [Katnanipa Wanchai and Petpilin Prangbang. 2015. Biodiesel Production from Palm Oil Using $KI/CaO/Al_2O_3$ as a Solid Base Catalyst. *Journal of Science and Technology*, 5, 776-782. (in Thai)]
- [2] นรินทร์ ต้นไพบูลย์. 2564. แนวโน้มธุรกิจ/อุตสาหกรรม ปี 2564-2566 อุตสาหกรรมไบโอดีเซล. แหล่งข้อมูล : <https://www.krungsri.com/th/research/industry/industry-outlook/Energy-Utilities/Biodiesel/IO/io-biodisel-21>. ค้นเมื่อวันที่ 15 ธันวาคม 2564.
- [3] นิตยาพร จันทรเกลี้ยง, นุจรี ร่องแก้ว และณัฏฐร คงเจริญ. 2550. การสร้างมูลค่าเพิ่มของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล : การเตรียมซิงค์กลีเซโอโรเลต. โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาเคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. [Nittayaporn chankleang, Nuchjaree Rongkaew and Nachat Khongcharoen. 2007. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: preparation of zine glycerolate. B.Sc. Special Project, Environmental Resources Chemistry Program, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. (in Thai)]

- [4] Lisboa, F.S., Silva, F.R., Cordeiro, C.S., Ramos, L.P., and Wypych, F. 2014. Metal Glycerolates as Catalysts in the Transesterification of Refined Soybean Oil with Methanol under Reflux Conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(9), 1592-1600.
- [5] Yee, C.M., Hassan, H.A., Hassan, Z.A. and Ismail, R. 2012. Zinc Glycerolate: Potential active for topical application. *Journal of Oil Palm Research*, 24, 1287-1295.
- [6] ปวีณา ปัญญาสวัสดิ์, ปรียาภรณ์ สิงห์เคน, อัครรัฐ ชัดติยะ และ ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร. 2564. การเพิ่มมูลค่ากลีเซอรอลผ่านการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นซิงค์ เพื่อสังเคราะห์ซิงค์กลีเซอโรเลต. *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*, 1-10. [Paweena Panyasawat, Preeyaporn Singken, Akkrath Khattiya, and Pesak Rungrojchaipon. 2021. Value-Added Glycerol via Reacting with Zinc Precursor Compound to Synthesis of Zinc Glycerolate. *Journal of Science Ladkrabang*, 1-10. (in Thai)]
- [7] Matkin, D.A., Renshaw, D.C., and Harrison, A.R. Zinc glycerolate manufacture. *E.P. patent no. 0721444A1*. July 1996.
- [8] Remias, R., Kukovecz, A., Daranyi, M., Kozma, G., Varga, S., Konya, Z. and Kiricsi, I. 2009. Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 3622-3627.
- [9] Phakam, B., Srion, S. and Seabpradit, A. 2009. Synthesis of Zinc Glycerolate from the reaction of zinc acetate and glycerol by product biodiesel. A special project submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Bachelor of Science in petrochemical technology faculty of science, KMITL.
- [10] Sitthirawiphong, C., Sumetsittikul, K. and Prayunthai, P. 2010. Synthesis of Zinc Glycerolate from the reaction of Zinc oxide with glycerol by-product biodiesel. A special project submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Bachelor of Science in petrochemical technology faculty of science, KMITL.
- [11] Jiang, P., Song, Y., Dong, Y., Yan, C. and Liu, P. 2013. Zinc glycerolate with lanthanum stearate to inhibit the thermal degradation of poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3681-3686.
- [12] Reinoso, D.M., Damiani, D.E. and Tonetto, G.M. 2014. Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 308-316.
- [13] Zhang, P., Liu, L., Fan, M., Dong, Y. and Jiang, P. 2016. The value-added utilization of glycerol for the synthesis of glycerol carbonate catalyzed with a novel porous ZnO catalyst. *RSC Advance*, 6, 76223-76230.

- [14] ปวีณา ปัญญาสวัสดิ์, ปรียาภรณ์ สิงห์เคน, อัครรัฐ ชัดติยะ และ ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร. 2564. การเพิ่มมูลค่าลิเซอรอลผ่านการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นซิงค์ เพื่อสังเคราะห์ซิงค์กลีเซอโรเลต. โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. [Paweena Panyasawat, Preeyaporn Singken, Akkrath Khattiya, and Pesak Rungrojchaipon. 2021. Value-Added Glycerol via Reacting with Zinc Precursor Compound to Synthesis of Zinc Glycerolate. B.Sc. Special Project, Industrial Chemistry Program, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. (in Thai)]
- [15] Zakharova, G.S., Ottmann, A., Moller, L., Andreikov, E.I., Fattakhova, Z.A., Puzyrev, I.S., Zhu, Q., Thauer, E. and Klingeler, R. 2018. TiO₂/C nanocomposites prepared by thermal annealing of titanium glycerolate as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 53(9), 12244-12253.
- [16] Pradhan, S., Shen, J., Emami, S., Mohanty, P., Naik, S.N., Dalai, A.K. and Reaney, M.J.T. 2017. Synthesis of potassium glyceroxide catalyst for sustainable green fuel (biodiesel) production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 266-272.
- [17] Xu, J., Zhang, Z., He, X.M., Wang, R.Q., Hussain, D. and Feng, Y.Q. 2018. Immobilization of zirconium-glycerolate nanowires on magnetic nanoparticles for extraction of urinary ribonucleosides. *Journal of Microchimica Acta*, 185(1), 45.
- [18] Lau, P.C., Kwong, T.L. and Yung, K.F. 2016. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined Jatropha oil and crude aqueous bioethanol. *Journal of Scientific Reports*, 6(1), 23822.
- [19] Zhu, L., Lu, H., Xiao, F., Yao, T., Ting Liu, T., Fang Li, F., Wang, J., Han, X., Cheng, Y. and Hongkang Wang. 2020. Flower-like Mn/Co Glycerolate-Derived alpha-MnS/Co₉S₈/Carbon Heterostructures for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 3(10), 10215-10223.
- [20] Reginald, Morton, Taylor. Improvements in or relating to the formation of Metal alkoxide and metal powder by the use of microwave radiation. E.P. Patents no.0295283B1, December 1991.