

การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า



นายโสภณ พวงพันธ์บุตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF 1,2-PROPANEDIOL FROM GLYCEROL IN ACID CONDITION BY
ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE



Mr. Sophon Phuangphanbut

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์จากกลีเซอรอลในภาวะ
กรดด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า

โดย

นายโสภณ พวงพันธ์บุตร


สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

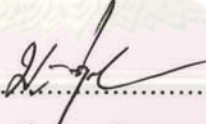
รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


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


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานดา ว่องไวลิขิต)

โสมณ พวงพันธุบุตร : การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรด
ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า. (SYNTHESIS OF 1,2-PROPANEDIOL FROM GLYCEROL
IN ACID CONDITION BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE) อ. ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม, 89 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรด
ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าชนิดไม่มีแผ่นกั้นที่ความดันบรรยากาศ โดย
ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า (2.12-8.40 แอมแปร์)
ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม (ร้อยละ 0-3.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) ความเป็น
กรด-เบสเริ่มต้น (0.5-2) ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง (ร้อยละ 0-2.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร)
และอุณหภูมิ (32-70 องศาเซลเซียส) พบว่าการใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์
เป็นขั้วแอโนดและใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วแคโทดทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล
มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น โดยการเพิ่มความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าจะทำให้
ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเพิ่มขึ้น ในขณะที่การใช้ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม
มากกว่าร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรมีผลเพียงเล็กน้อยต่อร้อยละผลได้ของ 1,2-
โพรเพนไดออล ส่วนความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นที่ลดลงจะทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล
เพิ่มขึ้น และการใส่สารเติมแต่งในระบบไม่ทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเพิ่มขึ้น
นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล
เพิ่มขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต..... โสมณ พวงพันธุบุตร
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2552.....

5072543723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : GLYCEROL / 1,2-PROPANEDIOL / ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE

SOPHON PHUANGPHANBUT : SYNTHESIS OF 1,2-PROPANEDIOL FROM
GLYCEROL IN ACID CONDITION BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE.

THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. MALI HUNSOM, Ph.D., 89 pp.

The feasibility of 1,2-propanediol synthesis from glycerol in acid condition by electrochemical technique was studied in an undivided electrochemical reactor at laboratory scale under ambient pressure. Effects of electrode types, current intensity (2.12-8.40 A), concentration of supporting electrolyte (0-3.5 %(w/v)), initial pH (0.5-2), concentration of additive (0-2.5 %(w/v)) and temperature (32-70°C) were explored. The preliminary results indicated that the use of Ti/RuO₂ and Pt as anode and cathode, respectively, provided the higher yield of 1,2-propanediol compared with other electrodes. The increase of current intensity led to the increase of 1,2-propanediol yields while supporting electrolyte at the concentration greater than 1.5 %(w/v) provided the similar yields of 1,2-propanediol. Decreasing the initial pH of solution from pH 2 to pH 1 provided the increase of 1,2-propanediol. The presence of additive did not promote a higher yield of 1,2-propanediol compared with the condition in the absence of additive. The yield of 1,2-propanediol increased with the raising of temperature.

Department : Chemical Technology.....

Student's Signature Sophon Phuangphanbut

Field of Study : Chemical Technology.....

Advisor's Signature Mali Hunsom

Academic Year : 2009.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่านที่กรุณาให้การดูแล คำปรึกษาเนื้อหาในด้านต่าง ๆ และความช่วยเหลือในงานวิจัย อีกทั้งยังให้ความสะดวกในการปฏิบัติงานตลอดจนอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้จนลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธรพวงษ์ วิจิตตานต์ ประธานกรรมการ รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวิไล พฤษาทรและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานดา ว่องไวลิขิต ที่กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเงินทุนในการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณหลักสูตรสหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง และศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี

งานวิจัยนี้สำเร็จเรียบร้อยได้ก็ด้วยความเสียสละ ความอนุเคราะห์ และน้ำใจจากบุคคลหลายฝ่าย และทางภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจจนงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอขอบคุณพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย.....	4
2.2 สถานการณ์การใช้พลังงานทดแทนของไทย.....	5
2.3 ความรู้เกี่ยวกับไบโอดีเซล.....	6
2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	7
2.4.1 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ.....	7
2.4.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	8
2.4.3 กระบวนการนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล.....	9
2.4.4 กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล.....	10
2.5 กลีเซอรอล.....	11
2.6 1,2-โพรเพนไดออล.....	13
2.6.1 กระบวนการทางชีวภาพโดยการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์.....	13
2.6.2 การแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.6.3 การแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15

	หน้า
2.6.3.1 ปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกรดแลกติก.....	15
2.6.3.2 ปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล.....	16
2.7 ความรู้พื้นฐานของเคมีไฟฟ้า.....	17
2.7.1 ทฤษฎีการแยกสลายด้วยไฟฟ้า.....	18
2.7.2 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	18
2.7.2.1 ขั้วไฟฟ้า.....	18
2.7.2.2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	19
2.7.2.3 เครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าตรง.....	19
2.7.3 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า.....	20
2.7.4 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า.....	21
2.7.5 หลักการอุณหพลศาสตร์ของปฏิกริยาเคมีไฟฟ้า.....	22
2.7.6 การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า.....	23
2.7.7 สมการเนิร์นสต์.....	23
2.7.8 กฎของโอห์ม และกฎของฟาราเดย์.....	25
2.7.8.1 กฎของโอห์ม.....	25
2.7.8.2 กฎของฟาราเดย์.....	26
2.7.9 การควบคุมการทำงานของกระบวนเคมีไฟฟ้า.....	27
2.7.9.1 การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่.....	27
2.7.9.2 การทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่.....	28
2.7.10 ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า.....	29
2.7.11 ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกริยาที่ขั้วไฟฟ้า.....	29
2.7.11.1 ตัวแปรทางไฟฟ้า.....	29
2.7.11.1.1 ศักย์ไฟฟ้า.....	29
2.7.11.1.2 ค่ากระแสไฟฟ้าหรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า....	29
2.7.11.1.3 ประจุ หรือปริมาณไฟฟ้า.....	30
2.7.11.2 ตัวแปรภายใน.....	30
2.7.11.3 ตัวแปรขั้วไฟฟ้า.....	30
2.7.11.4 ตัวแปรสารละลาย.....	31
2.7.11.5 ตัวแปรการถ่ายโอนมวลสาร.....	31

	หน้า
2.7.12 ไชคคลิกโวลแทมเมตริก.....	32
2.8 การประยุกต์ใช้กระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	34
2.8.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า.....	34
2.8.1.1 วิธีโพเทนชิโอเมตริก.....	35
2.8.1.2 วิธีอิเล็กโตรไลติก.....	35
2.8.1.3 วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า.....	35
2.8.1.4 วิธีโวลแทมเมตริก.....	36
2.8.2 การบำบัดน้ำเสียด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า.....	36
2.8.2.1 กระบวนการรวมตัวด้วยกระแสไฟฟ้า.....	36
2.8.2.2 กระบวนการลอยตัวด้วยกระแสไฟฟ้า.....	38
2.8.2.3 กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....	39
2.8.2.4 กระบวนการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้า.....	40
2.8.2.5 กระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า.....	40
2.8.2.6 กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้า.....	41
2.8.3 กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	43
2.8.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	45
2.8.3.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	47
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	48
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	52
3.1 แผนงานการวิจัยและการดำเนินงาน.....	52
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	52
3.3 สารเคมี.....	53
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	53
3.4.1 ศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอล ที่มีค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ.....	53
3.4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอล ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ.....	54
3.4.2.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้า.....	54
3.4.2.2 ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า.....	54

	หน้า
3.4.2.3 ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม.....	54
3.4.2.4 ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น.....	54
3.4.2.5 ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง.....	55
3.4.2.6 อุณหภูมิ.....	55
3.4.3 การวิเคราะห์ปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง	55
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	57
4.1 การศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลาย	
กลีเซอรอล.....	57
4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอล	62
4.2.1 ผลของชนิดของขั้วไฟฟ้า.....	62
4.2.2 ผลของกระแสไฟฟ้า.....	65
4.2.3 ผลของความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม.....	67
4.2.4 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น.....	67
4.2.5 ผลของความเข้มข้นของสารเติมแต่ง.....	69
4.2.6 ผลของอุณหภูมิ.....	71
4.3 กลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วย	
กระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	73
4.4 เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น.....	76
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	79
รายการอ้างอิง.....	81
ภาคผนวก.....	86
ภาคผนวก ก.....	87
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	89

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ศักยภาพของตัวออกซิไดซ์ตามสารตั้งต้น.....	43
4.1	เปรียบเทียบสารตั้งต้น ร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ด้วยกระบวนการต่าง ๆ.....	78



ศูนย์วิทยพัทยาการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ.....	8
2.2	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	9
2.3	กระบวนการนำกลับของเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล	10
2.4	กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล.....	11
2.5	กระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอล.....	12
2.6	กลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลโดยการสันดาปของน้ำตาลภายใน เซลล์.....	14
2.7	กระบวนการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยปฏิกิริยาทางเคมีโดยไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.8	ลักษณะการจัดวางอุปกรณ์กระบวนการเคมีไฟฟ้า.....	20
2.9	(ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาในการควบคุมแบบศักย์ไฟฟ้า คงที่ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการควบคุมแบบ ศักย์ไฟฟ้าคงที่เมื่อ E_1 คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นก่อนการเกิดปฏิกิริยา และ E_2 คือ ศักย์ไฟฟ้าเมื่อระบบถูกควบคุมด้วยการแพร่.....	27
2.10	(ก) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการควบคุมแบบกระแสไฟฟ้า คงที่ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์กับเวลาในการควบคุม แบบกระแสไฟฟ้าคงที่.....	28
2.11	ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า.....	30
2.12	การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย.....	32
2.13	ฟีกของการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	33
2.14	ฟีกการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับปฏิกิริยา ขั้นตอนเดียว.....	33
2.15	ฟีกการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับปฏิกิริยา หลายขั้นตอน.....	34
2.16	ลักษณะของกระบวนการลอยตัวด้วยกระแสไฟฟ้า.....	38
2.17	ลักษณะของกระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า.....	39
2.18	ลักษณะของกระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า.....	41

ภาพที่	หน้า
2.19	การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า..... 44
2.20	กลไกการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบแบ่งแยกโดยทฤษฎีของ Savéant.. 45
2.21	กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะ..... 45
2.22	ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของสารอินทรีย์..... 46
2.23	(ก) เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น และ (ข) เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบมีแผ่นกั้น..... 47
3.1	ลักษณะการต่อเครื่อง Potentiostat/Galvanostat..... 53
3.2	เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ (1) เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (2) ขั้วแคโทด (3) ขั้วแอโนด (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) เครื่องกวนสาร (6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (7) เทอร์โมมิเตอร์ (8) ทางน้ำหล่อเย็นเข้า (9) ทางน้ำหล่อเย็นออก. 55
4.1	(ก) กราฟโพลาริเซชันของน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ และ (ข) กราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบส 1 2 4 และ 5.4 โดยทำการตรวจวัดค่าความต่างศักย์ในช่วง +2,500 ถึง -2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจวัด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราการกวน 650 รอบต่อนาที..... 58
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลและความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลจากการศึกษาไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยทำการตรวจวัดค่าความต่างศักย์ในช่วง +2,500 ถึง -2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจวัด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และอัตราการกวน 650 รอบต่อนาที..... 59
4.3	การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS ของสารละลายกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ก่อนผ่านกระแสไฟฟ้า..... 60

ภาพที่	หน้า
4.4 (ก) กราฟลิเนียร์สวี่ปโวลแทมเมตรีของสารละลายกลีเซอรอล โดยทำการตรวจกราฟค่าความต่างศักย์แบบไปข้างหน้าจาก 0 ถึง +2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จำนวน 4 รอบ ด้วยอัตราการตรวจกราฟ 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (ข) การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS จากโพเทนซีโอเมตริกโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และอัตราการกวาน 650 รอบต่อนาที.....	61
4.5 (ก) กราฟลิเนียร์สวี่ปโวลแทมเมตรีของสารละลายกลีเซอรอล โดยทำการตรวจกราฟค่าความต่างศักย์แบบย้อนกลับจาก +2,500 ถึง 0 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จำนวน 4 รอบ ด้วยอัตราการตรวจกราฟ 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (ข) การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS จากโพเทนซีโอเมตริกโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.4 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และอัตราการกวาน 650 รอบต่อนาที.....	63
4.6 ผลของชนิดของขั้วไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล และ (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลที่เวลาต่าง ๆ เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1.....	64
4.7 ผลของความเข้มข้นของขั้วไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และ (ค) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ.....	66
4.8 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และ (ค) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ.....	68

ภาพที่	หน้า
4.9	70
4.10	72
4.11	73
4.12	76
4.13	77

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

วิกฤตการณ์ด้านพลังงานเป็นปัญหาที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากการลดน้อยลงของแหล่งน้ำมันสำรองทั่วโลก ตลอดจนการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นของประเทศ ส่งผลให้น้ำมันมีราคาเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงนำไปสู่การให้ความสำคัญในการพัฒนาและส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนอื่น เพื่อลดสัดส่วนการพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยแหล่งพลังงานทดแทนที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน ได้แก่ ไบโอดีเซล เชื้อเพลิงชีวภาพ พลังงานน้ำ และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่รัฐบาลให้ความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากสามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่ผลิตได้จากทรัพยากรหมุนเวียน โดยการนำไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืช เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันงา และน้ำมันเมล็ดทานตะวัน หรือน้ำมันประกอบอาหารที่เหลือใช้แล้วมาทำปฏิกิริยาทางเคมีร่วมกับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล และใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิสูง เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification process) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลเรียกว่าไบโอดีเซล ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบสำคัญในอุตสาหกรรมยา และเครื่องสำอาง โดยในการผลิตไบโอดีเซล 10 กิโลกรัม จะได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ประมาณ 1 กิโลกรัม (Lee และคณะ, 2001) และจากกำลังการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นในปัจจุบัน ทำให้มีปริมาณของกลีเซอรอลเพิ่มมากขึ้นในท้องตลาด ส่งผลให้ราคาของกลีเซอรอลลดต่ำลง และการมีปริมาณของกลีเซอรอลที่มากเกินไปจึงเป็นแรงผลักดันให้เกิดการพัฒนากระบวนการใหม่เพื่อใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล โดยหนึ่งในกระบวนการดังกล่าว คือ การแปรรูปกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอล เช่น การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออล 1,3-โพรเพนไดออล (Ma และคณะ, 2008; Besson และคณะ, 2003) แก๊สไฮโดรเจน (Kurosada และคณะ, 2008; Lehnert และ Claus, 2008; Luo และคณะ, 2008) กลีเซอรอลดีไฮด์ และกรดกลีเซอริก (Demirel-Gülen และคณะ, 2005) เป็นต้น

1,2-โพรเพนไดออล (โพรพิลีนไกลคอล) เป็นสารเคมีที่มีคุณค่าไม่มีความเป็นพิษ และมีความต้องการในเชิงพาณิชย์สูง สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายอุตสาหกรรม เช่น การผลิต

เรซินพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิมิตัว สารต้านการแข็งตัว สารชำระล้างชนิดปราศจากไอออน อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง และประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ เป็นต้น (Dasari และคณะ, 2005) โดยกระบวนการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลที่ใช้ในปัจจุบันมีหลายวิธี เช่น การแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีทั้งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่การแปรรูปดังกล่าวยังมีข้อเสีย คือ เป็นกระบวนการที่ยุ่งยากซับซ้อนต้องการเทคโนโลยีขั้นสูง ภาวะของปฏิกิริยาค่อนข้างรุนแรง และข้อจำกัดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้อาจใช้กระบวนการทางชีวภาพโดยการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์ แต่เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้เวลานานในการสังเคราะห์ มีกากตะกอนและสารตกค้างเป็นจำนวนมาก (Gonzales และคณะ, 2008) ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้สนใจสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวมีข้อดี คือ ดำเนินการได้ง่าย อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน ไม่เกิดกากตะกอน ไม่มีสารเคมีตกค้าง มีประสิทธิภาพสูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Kim และคณะ, 2003)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าในภาวะกรด
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าในภาวะกรด

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า
2. ศึกษากลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. ศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ ด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
3. ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ และหาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ
 - 3.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้า
 - 3.2 ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า
 - 3.3 ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม (Supporting electrolyte)
 - 3.4 ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น
 - 3.5 ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง (Additive)
 - 3.6 อุณหภูมิ
4. ศึกษากลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า
5. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากสารละลายกลีเซอรอลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า
2. ได้กระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย

พลังงานเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจและการดำเนินชีวิตของประชาชนในปัจจุบัน โดยในระบบเศรษฐกิจแบบทุนนิยมของไทยที่มุ่งเน้นการเจริญเติบโตทางด้านเศรษฐกิจเป็นหลัก ความต้องการพลังงานเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิต การขนส่ง และกิจกรรมต่าง ๆ เพื่อพัฒนาคุณภาพชีวิตของประชาชนเป็นเรื่องที่สำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง โดยในปี 2551 ประเทศไทยมีการใช้พลังงานทั้งสิ้น 1,116 พันบาร์เรลเทียบเท่าน้ำมันดิบต่อวัน หรือ 1,709,340 ล้านบาท ซึ่งเพิ่มขึ้นจากปี 2550 ร้อยละ 1.90 คิดเป็นมูลค่า 207,325 ล้านบาท โดยจากการจำแนกการใช้พลังงานตามสาขาเศรษฐกิจ พบว่าส่วนใหญ่เป็นการใช้ในอุตสาหกรรมร้อยละ 37.13 การคมนาคมและขนส่งร้อยละ 35.43 ธุรกิจครัวเรือนร้อยละ 22.28 และการเกษตรร้อยละ 5.16 ซึ่งมีสัดส่วนของการใช้พลังงานจากน้ำมันสำเร็จรูปสูงสุดเท่ากับ 624 พันบาร์เรลเทียบเท่าน้ำมันดิบต่อวัน หรือคิดเป็นร้อยละ 56 ของการใช้พลังงานทั้งหมด (พลังงาน, กระทรวง. สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน, 2552) จากแนวโน้มความต้องการการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นตามอัตราการขยายตัวทางเศรษฐกิจของประเทศ ทำให้มีความจำเป็นต้องพึ่งพิงการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นจำนวนมาก โดยในปี 2551 ประเทศไทยมีการนำเข้าพลังงานในรูปของน้ำมันดิบ และน้ำมันสำเร็จรูปรวม 838.33 พันบาร์เรลต่อวัน รวมมูลค่า 1,032,296 ล้านบาท ซึ่งลดลงจากปี 2550 ร้อยละ 2 แต่ด้วยราคาน้ำมันที่สูงขึ้นทำให้มูลค่าการนำเข้าสูงขึ้นร้อยละ 35.09 คิดเป็นมูลค่า 268,190 ล้านบาท ซึ่งส่งผลกระทบต่อดุลการค้าของประเทศเป็นอย่างมาก โดยเมื่อเปรียบเทียบมูลค่าการส่งออกสินค้าเกษตรกรรมในปี 2551 ซึ่งมีมูลค่า 5,851,371.14 ล้านบาท (พาณิชย์, กระทรวง. กรมส่งเสริมการค้าส่งออก, 2552) พบว่ารายได้กว่าร้อยละ 17.64 ถูกใช้ไปในการนำเข้าพลังงานของประเทศ

ในปี 2551 ประเทศไทยมีกำลังการผลิตน้ำมันสำเร็จรูป 1,012.50 พันบาร์เรลต่อวัน ซึ่งประกอบด้วยน้ำมันดีเซล น้ำมันเบนซิน น้ำมันเตา น้ำมันเครื่องบิน ปิโตรเลียมเหลว และน้ำมันก๊าด เป็นสัดส่วนร้อยละ 48.05 18.84 13.41 12.10 7.43 และ 0.17 ตามลำดับ นอกจากนี้การจำหน่ายปิโตรเลียมในกลุ่มของน้ำมันสำเร็จรูป น้ำมันดีเซลยังมีสัดส่วนการจำหน่ายสูงสุดร้อยละ 53.94 (พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน, 2551) แต่เนื่องจากต้องนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ ทำให้ประเทศต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศ ขาดความสามารถในการแข่งขันกับต่างประเทศ และก่อให้เกิดปัญหาด้านความมั่นคงในการจัดหาพลังงานในอนาคต นอกจากนั้นแล้ว

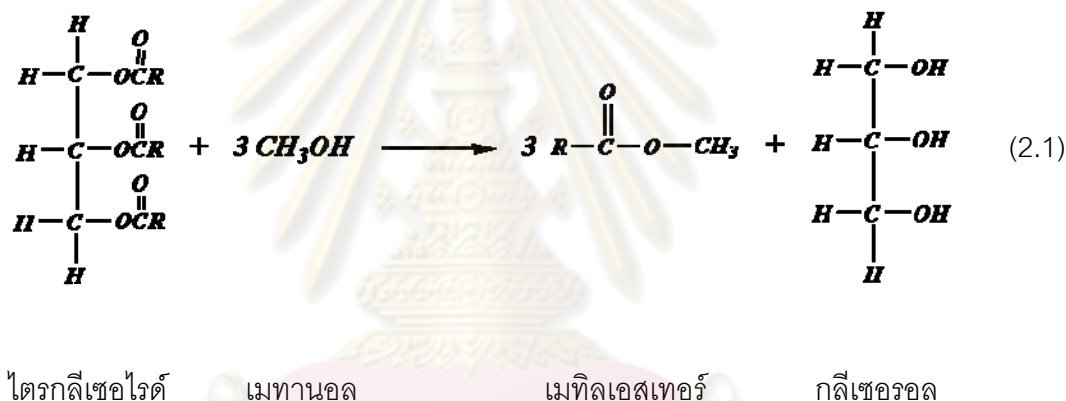
การใช้พลังงานจากฟอสซิลยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย โดยน้ำมันเชื้อเพลิง 3.8 ลิตร หรือ 1 แกลลอน เมื่อรถยนต์เผาไหม้จะปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาประมาณ 10 กิโลกรัม หรือ 22 ปอนด์ สู่อวกาศโลก (ธีรยุทธ ทูลเคียร, 2543) ดังนั้นเพื่อเป็นการลดปัญหาทั้งในเชิงเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อม การใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากธรรมชาติจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง โดยการนำพืชต่าง ๆ ที่ปลูกได้ในท้องถิ่นมาใช้ผลิตเชื้อเพลิงเป็นพลังงานทดแทน

2.2 สถานการณ์การใช้พลังงานทดแทนของไทย

จากสถานการณ์ราคาน้ำมันดิบที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ประเทศไทยต้องจัดหาพลังงานทดแทนเพื่อใช้ทดแทนน้ำมัน ซึ่งรัฐบาลมีนโยบายที่จะสนับสนุนให้มีการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะพลังงานทดแทนที่สามารถผลิตได้จากภายในประเทศ ประกอบด้วย พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ แก๊สชีวภาพ พลังงานจากขยะ แก๊สธรรมชาติสำหรับยานยนต์ และเชื้อเพลิงชีวภาพ ได้แก่ เอทานอล และไบโอดีเซล โดยพบว่าการใช้พลังงานทดแทนในปี 2552 มีปริมาณ 1,425 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ คิดเป็นร้อยละ 8.58 ของการใช้พลังงานทั้งหมด ซึ่งเพิ่มขึ้นจากปี 2551 ร้อยละ 19.85 ซึ่งเมื่อจำแนกตามสัดส่วนปริมาณการใช้พลังงานทดแทน พบว่า การใช้ไฟฟ้าและความร้อนที่ผลิตได้จากพลังงานทดแทนมีปริมาณ 1,129 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ ส่วนการใช้แก๊สธรรมชาติสำหรับยานยนต์ 98 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ ในขณะที่เชื้อเพลิงชีวภาพมีปริมาณการใช้เอทานอล 93 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ และไบโอดีเซล 105 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ (พลังงาน, กระทรวง. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2552) ดังนั้นเพื่อเป็นการสร้างความมั่นคงด้านพลังงานและเพิ่มขีดความสามารถทางการแข่งขันของประเทศ ประเทศไทยโดยกระทรวงพลังงานจึงได้จัดทำยุทธศาสตร์พลังงานทดแทนขึ้นในปี 2547 ที่มีการกำหนดเป้าหมายการใช้พลังงานทดแทนภายในปี 2554 เป็น 6,540 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ หรือร้อยละ 8 ของการใช้พลังงานทั้งหมด นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังได้ถูกจัดเป็นส่วนหนึ่งของเป้าหมายพลังงานทดแทนด้วย โดยกระทรวงพลังงานได้จัดทำแผนปฏิบัติการพัฒนาและส่งเสริมไบโอดีเซลเป็น 2 ระดับ คือ ไบโอดีเซลระดับชุมชน และไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ โดยในระหว่างปี 2548-2549 เป็นการส่งเสริมไบโอดีเซลระดับชุมชนไปพร้อม ๆ กับการกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศ โดยส่งเสริมให้มีการใช้ไบโอดีเซลผสมในน้ำมันดีเซลร้อยละ 5 (B5) ส่วนไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์กำหนดให้เริ่มทำการผลิตตั้งแต่ปี 2550 และกำหนดให้มีเป้าหมาย การใช้ไบโอดีเซลผสมในน้ำมันดีเซลร้อยละ 10 (B10) ทั่วประเทศ โดยคาดว่าจะมีความต้องการไบโอดีเซล 8.5 ล้านลิตรต่อวันในปี 2555

2.3 ความรู้เกี่ยวกับไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืช หรือน้ำมันประกอบอาหารที่ผ่านการใช้งานแล้วซึ่งเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ร่วมกับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลหรือเอทานอล แต่ส่วนใหญ่จะใช้เมทานอล เนื่องจากให้ประสิทธิภาพการผลิตที่สูงกว่า โดยปฏิกิริยาดังกล่าวเรียกว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลจะทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลและได้กลีเซอรอลหรือกลีเซอรินเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (นวดล เหล่าศิริพจน์ และอาทิวรรณ ชาติพิฤกษ์, 2551)



นอกจากนี้ในปัจจุบันยังมีเทคโนโลยีในการเลี้ยงสาหร่ายเขียวทองเพื่อผลิตกรดไขมัน เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification process) โดยทั่วไปปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถดำเนินการได้ทั้งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ตัวเร่งปฏิกิริยากรด และตัวเร่งจำพวกเอนไซม์ แต่โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณมากและมีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ภาวะในการผลิตและความดันยังต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ไบโอดีเซลเป็นสารที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากจึงสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยตรง นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ไร้ไฟต่ำกว่าน้ำมันดีเซลจึงสะอาดและปลอดภัยในการเก็บ บรรจุและขนส่ง สลายตัวยากกว่าหากรั่วไหลออกสู่ธรรมชาติ ไม่เป็นพิษ และ

ไอเสียจากการเผาไหม้มีมลพิษน้อยกว่าน้ำมันดีเซล โดยมีเขม่า ควันดำ และกลิ่นฉุนน้อยกว่า ทำให้การกัดกร่อนอุปกรณ์ในเครื่องยนต์สึกหรอน้อยลงไปด้วย

2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

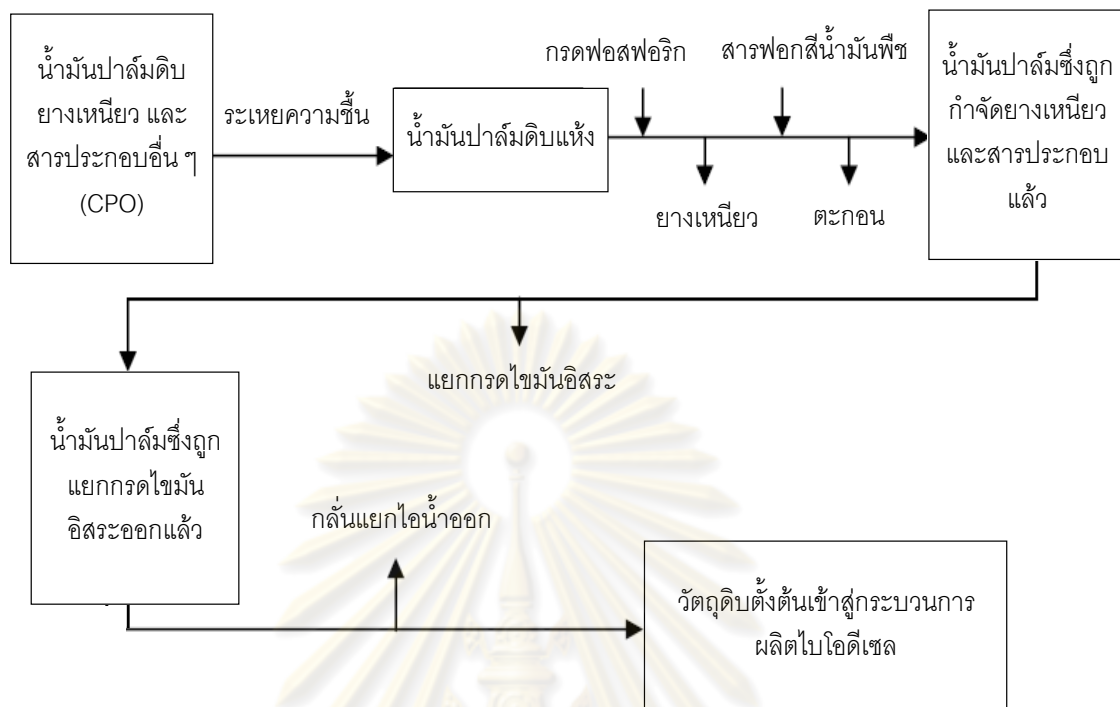
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมอาจเป็นกระบวนการแบบต่อเนื่องหรือไม่ต่อเนื่องก็ได้ ขึ้นอยู่กับการออกแบบกระบวนการผลิต ซึ่งกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน นิยมใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาทางเคมีร่วมกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในการผลิตต้องคำนึงถึงการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์เพื่อให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุดและเกิดการสูญเสีย น้อยที่สุด ซึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ คุณภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา การผสมสารตั้งต้น และควมบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

ขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบสามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้ (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

1. กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ
2. กระบวนการผลิตไบโอดีเซล
3. กระบวนการนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล
4. กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล

2.4.1 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ

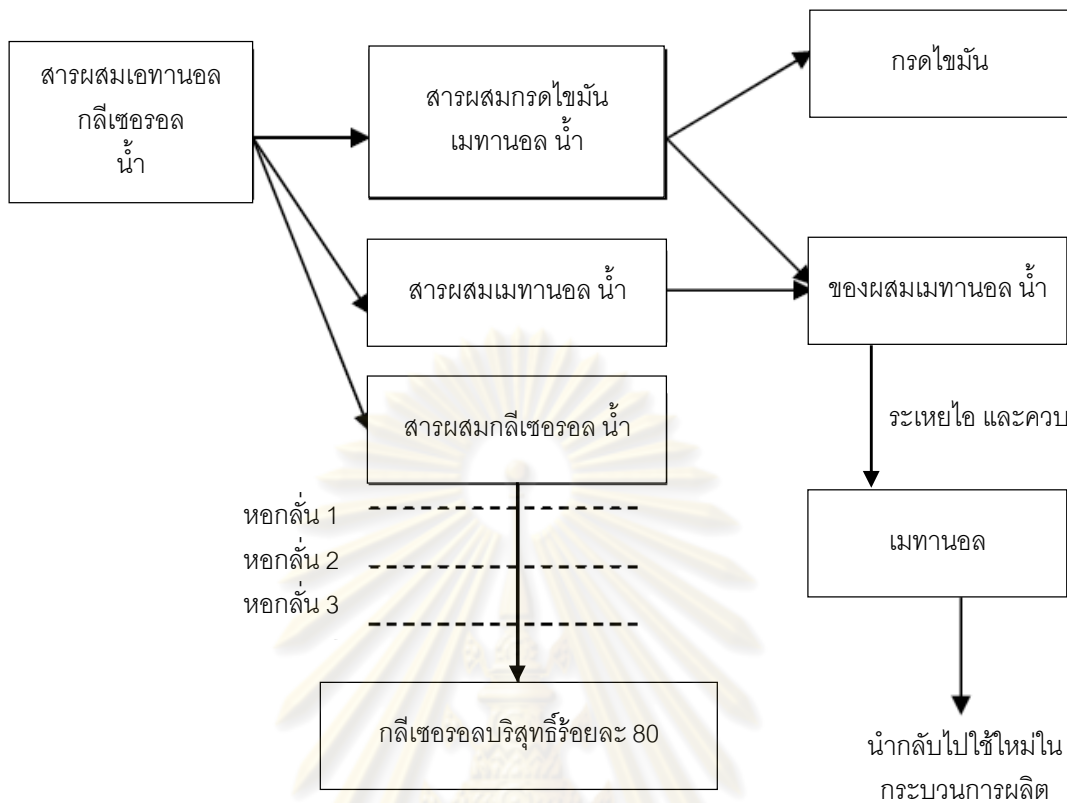
ก่อนทำการป้อนน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) ที่ได้จากโรงงานสกัดเข้าสู่กระบวนการผลิตจำเป็นต้องทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของน้ำมันปาล์มดิบ เช่น ปริมาณกรดไขมันอิสระ ความชื้น ยางเหนียว ไซ และสี เป็นต้น เพื่อกำจัดออกและปรับสภาพ ก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการผลิต ดังแสดงในภาพที่ 2.1 โดยยางเหนียวและสีจะถูกแยกออกจากน้ำมันปาล์มดิบโดยการเติมกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) และสารฟอกสีน้ำมันพืช (Bleaching earth) เข้าไปในกระบวนการ แล้วคัดแยกโดยเครื่องแยกแรงเหวี่ยงสูง หลังจากนั้น น้ำมันที่ไม่มียางเหนียวจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแยกกรดไขมันอิสระและน้ำที่ปนอยู่ออกไปโดยวิธีการระเหยและควบแน่น เพื่อจะได้วัตถุดิบที่ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป



ภาพที่ 2.1 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.4.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

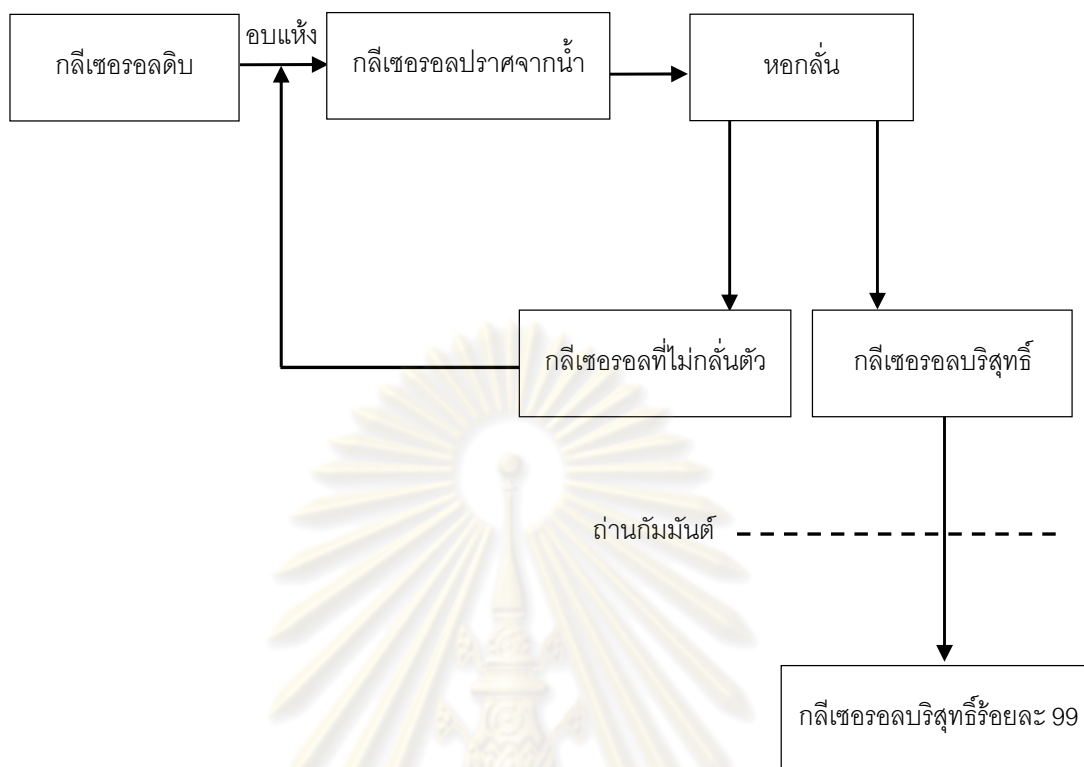
น้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพแล้วจะถูกบีบผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่อปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะถูกนำมาผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสม หลังจากการเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วน้ำมันปาล์มจะถูกทำให้มีโมเลกุลเล็กลงและผสมอยู่กับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตที่ได้จะถูกส่งไปยังกระบวนการแยกสารต่าง ๆ ออกจากสารเมทิลเอสเทอร์ โดยการผ่านเครื่องแยก (Separator) จากนั้นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จะถูกนำไปผ่านขั้นตอนของการทำความสะอาดและกำจัดน้ำออก ผลผลิตที่ได้จะกลายเป็นน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากและสามารถที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้ ในกระบวนการนี้จะมีการแยกสารผสมระหว่างเมทานอลกับกลีเซอรอลออกซึ่งจะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการคัดแยกต่อไป ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.3 กระบวนการนำกลับของเมทานอลและการปรับปรุงสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล
(พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.4.4 กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล

กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะเกิดขึ้นประมาณ 10 ลิตร เมื่อมีการผลิตไบโอดีเซล 100 ลิตร โดยกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจะมีสิ่งปนเปื้อน การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลสามารถทำได้โดยการกลั่น โดยในกระบวนการกลั่นกลีเซอรอลจะนำกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการปรับปรุงสภาพเบื้องต้นมาทำการกำจัดน้ำที่ปนอยู่ออกจนหมดภายใต้ภาวะการควบคุมอุณหภูมิ เพื่อเป็นการรักษาคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ จากนั้นกลีเซอรอลที่ปราศจากน้ำแล้ว จะถูกนำเข้าสู่ระบบหอกลับกลีเซอรอล ซึ่งจะทำการกลั่นจนได้กลีเซอรอลที่บริสุทธิ์ตามที่ต้องการ จากนั้นจะนำไปผ่านการกำจัดสีออกไปโดยผ่านถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ดังภาพที่ 2.4

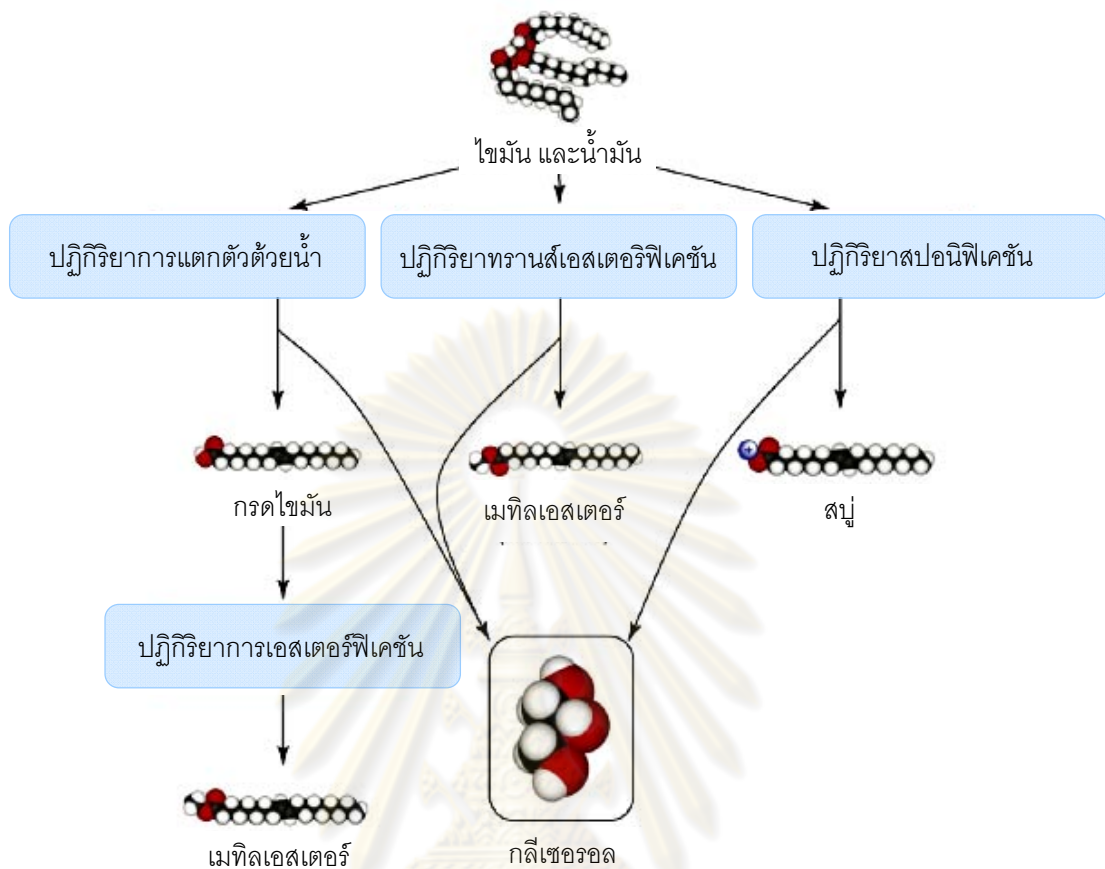


ภาพที่ 2.4 กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล (พนัส งามกนกวรรณ, 2549)

2.5 กลีเซอรอล

กลีเซอรอลหรือกลีเซอรินมีสูตรโมเลกุลคือ $C_3H_5(OH)_3$ เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) 3 หมู่ สามารถละลายน้ำได้ ลักษณะทั่วไปเป็นของเหลวข้น ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น จุดหลอมเหลว 18 องศาเซลเซียส จุดเดือด 290 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 1.26 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

กระบวนการทั่วไปในการสังเคราะห์กลีเซอรอลในปัจจุบัน ได้แก่ ปฏิกิริยาการแตกตัวของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชด้วยน้ำ (Hydrolysis reaction) และอุตสาหกรรมการผลิตสบู่ด้วยปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification reaction) ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ นอกจากนี้กลีเซอรอลยังเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์อีกด้วย ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอล (Gonzalez และ Yazdai, 2007)

ในปัจจุบันมีการนำกลีเซอรอลไปประยุกต์ใช้อย่างหลากหลาย โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมเวชภัณฑ์บำรุงผิวและสุขภาพช่องปาก ห้องปฏิบัติการเคมีเพื่อสังเคราะห์อนุพันธ์ของกลีเซอรอล เช่น มอนอ- ได- และ ไตรกลีเซอไรด์ เป็นต้น แต่เนื่องจากการมีกลีเซอรอลในท้องตลาดที่มากเกินไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งในประเทศไทยมีแผนการผลิตไบโอดีเซล 250,000 ลิตรต่อเดือน หรือ 3,000,000 ล้านลิตรต่อปี และสามารถผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์ได้ 17,500 กิโลกรัมต่อเดือน หรือ 210,000 กิโลกรัมต่อปี (ชุมชนสหกรณ์ชาวสวนปาล์มน้ำมันจังหวัดกระบี่, 2549) จากกำลังการผลิตกลีเซอรอลที่มากเกินไป ส่งผลให้ราคาของกลีเซอรอลในท้องตลาดต่ำลงเป็นอย่างมาก จึงเป็นแรงผลักดันให้เกิดการพัฒนากระบวนการใหม่เพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล โดยหนึ่งในกระบวนการดังกล่าวคือการแปรรูปกลีเซอรอลโดยใช้กระบวนการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์และกระบวนการทางเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอล

เช่น การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออล 1,3-โพรเพนไดออล (Ma และคณะ, 2008; Besson และคณะ, 2003) แก๊สไฮโดรเจน (Kurosada และคณะ, 2008; Lehnert และ Claus, 2008; Luo และคณะ, 2008;) กลีเซอรอลดีไฮด์ และกรดกลีเซอริก (Demirel-Gülen และคณะ, 2005) เป็นต้น

2.6 1,2-โพรเพนไดออล

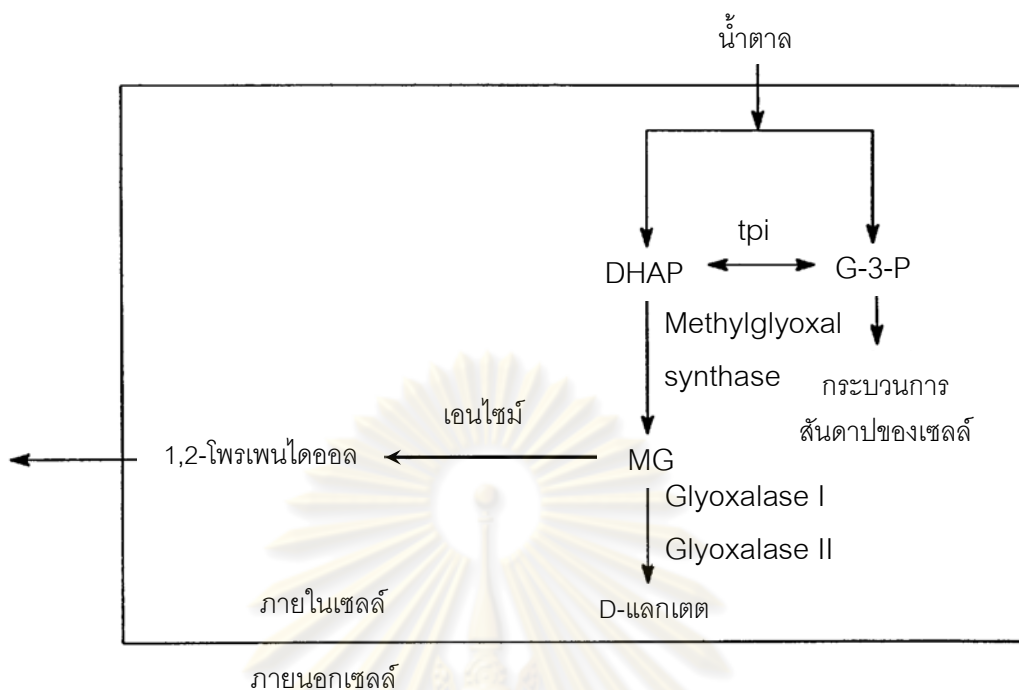
1,2-โพรเพนไดออล (1,2-propanediol) หรือแอลฟา-โพรพิลีนไกลคอล (α -propylene glycol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) 2 หมู่ มีสูตรโมเลกุล คือ $C_3H_6(OH)_2$ ลักษณะทั่วไปเป็นของเหลวข้น ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น สามารถละลายได้ในน้ำ แอซีโตน และคลอโรฟอร์ม จุดหลอมเหลว -59 องศาเซลเซียส จุดเดือด 188 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 1.036 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

การประยุกต์ใช้ 1,2-โพรเพนไดออลในปัจจุบันสามารถนำไปประยุกต์ได้ในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมผลิตเรซินพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว สารต้านการแข็งตัว สารชำระล้างชนิดปราศจากไอออน อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ และใช้เป็นตัวทำละลายในห้องปฏิบัติการต่าง ๆ

กระบวนการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลในปัจจุบันมี 3 วิธี ได้แก่ กระบวนการทางชีวภาพโดยการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์ และกระบวนการแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีทั้งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.1 กระบวนการทางชีวภาพโดยการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์

กระบวนการผลิต 1,2-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการทางชีวภาพโดยการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์ สารตั้งต้นที่นิยมใช้เป็นแหล่งของคาร์บอน ได้แก่ กลูโคส ฟรุกโตส กาแลกโตส มอลโทส ซูโครส แล็กโตส และ 6-ดีออกซีเฮกโซส (6-deoxyhexose) โดยเชื้อจุลินทรีย์ที่นิยมใช้ได้แก่ *E.coli* หรือ ยีสต์สายพันธุ์ *S. cerevisiae* ที่ทำการปรับแต่งพันธุกรรมเพื่อให้สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ Methylglyoxal (MG) ไปเป็น 1,2-โพรเพนไดออล (Cameron และคณะ, 2000) เนื่องจากเชื้อจุลินทรีย์ที่ไม่ได้ทำการปรับแต่งพันธุกรรมจะไม่สามารถสร้าง 1,2-โพรเพนไดออลจากน้ำตาลได้โดยตรง โดยผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาสันดาปภายในเซลล์ แสดงดังภาพที่ 2.6



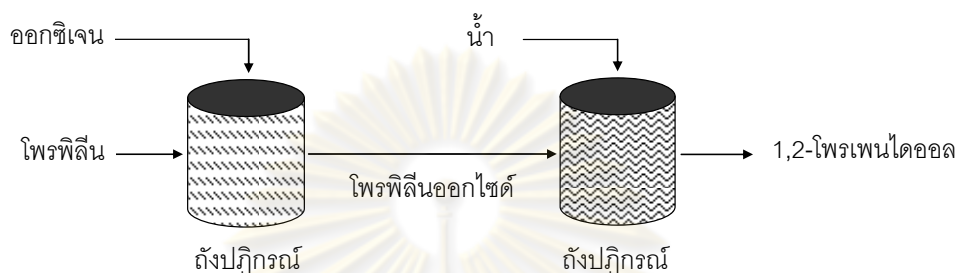
ภาพที่ 2.6 กลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลโดยการสันดาปของน้ำตาลภายในเซลล์
(Cameron และคณะ, 2000)

น้ำตาลจะถูกเปลี่ยนไปเป็น Dihydroxyacetone phosphate (DHAP) และ Glyceraldehydes-3-phosphate (G-3-P) โดย Glycolytic enzyme จากนั้น G-3-P จะถูกนำไปใช้ในกระบวนการสันดาปของเซลล์ต่อไป ส่วน DHAP ซึ่งเป็นสารตัวกลางสำหรับวิถีการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลจะถูกเปลี่ยนไปเป็น MG โดยเอนไซม์ Methylglyoxal synthase จากนั้น MG จะถูกเปลี่ยนเป็น D-แลกเตต (D-lactate) โดยเอนไซม์ Glyoxalase I และ Glyoxalase II สำหรับจุลินทรีย์ที่ไม่ได้ทำการปรับแต่งพันธุกรรม แต่ในจุลินทรีย์ที่ทำการปรับแต่งพันธุกรรมจะมีเอนไซม์เปลี่ยน MG ไปเป็น 1,2-โพรเพนไดออล โดยเป็นการเปลี่ยนแปลง 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ MG ไปเป็นแอซีทอล (Acetol) หรือแลคตาลดีไฮด์ (Lactaldehyde) และขั้นที่สองเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแอซีทอลหรือแลคตาลดีไฮด์ไปเป็น 1,2-โพรเพนไดออล

2.6.2 การแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นการผลิตแบบสองขั้นตอน โดยในขั้นแรกจะเป็นการสังเคราะห์โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide) จากโพรพิลีน (Propylene) ทำปฏิกิริยาร่วมกับออกซิเจน จากนั้นโพรพิลีนออกไซด์ที่

สังเคราะห์ได้จะนำมาทำปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration reaction) กับน้ำภายใต้ภาวะความดันและอุณหภูมิสูงในช่วง 200 ถึง 220 องศาเซลเซียส (Cefic, 2009) กระบวนการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยปฏิกิริยาเคมีแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิยมนำไปประยุกต์ในทางการแพทย์เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีการปนเปื้อนของสารตั้งต้นที่เป็นพิษและมีความบริสุทธิ์สูง



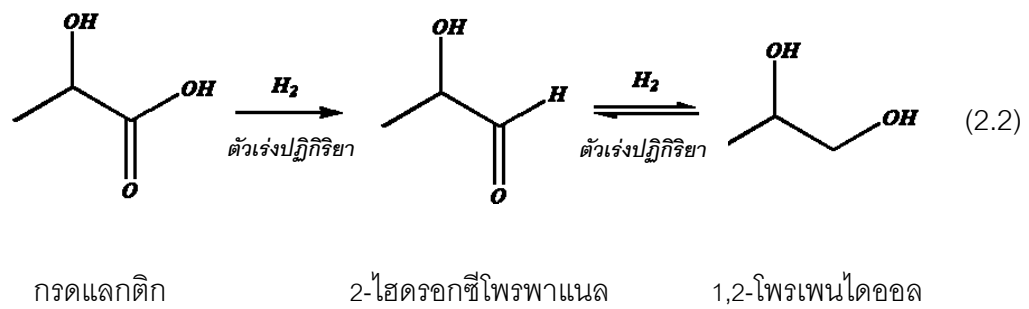
ภาพที่ 2.7 กระบวนการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยปฏิกิริยาทางเคมีโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Cefic, 2009)

2.6.3 การแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

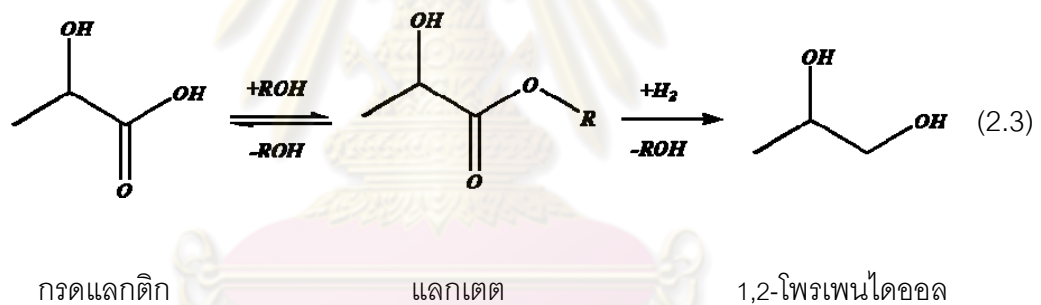
กระบวนการผลิต 1,2-โพรเพนไดออลด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถดำเนินการได้ภายใต้ภาวะที่รุนแรงน้อยกว่าปฏิกิริยาทางเคมีแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกระบวนการดังกล่าวสามารถดำเนินการได้หลายวิธี ดังนี้

2.6.3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกรดแลกติก

การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกรดแลกติกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis reaction) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ ทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล เหล็ก แพลเลเดียม และรูทีเนียม (Zhu และคณะ, 2008; Fan และคณะ, 2005; Yan และคณะ, 2004; Dumesic และคณะ, 2002) ดังแสดงในสมการที่ 2.2



นอกจากกระบวนการดังกล่าวข้างต้นที่ใช้กวดแลกติกเป็นสารตั้งต้นแล้ว 1,2-โพรเพนไดออลยังสามารถสังเคราะห์ได้จากแลกเตต ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาทางเคมีแบบสองขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็นการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของกวดแลกติกร่วมกับแอลกอฮอล์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแลกเตต จากนั้นแลกเตตจะทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation reaction) ได้ 1,2-โพรเพนไดออล ดังแสดงในสมการที่ 2.3



2.6.3.2 ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล

การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ ทองแดง (Sato และคณะ, 2009) นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม โรเดียม และรูทีเนียม (Suppes และคณะ, 2005; Tomishige และคณะ, 2006; Davis และคณะ, 2007) นอกจากนี้อาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลผสม เช่น แพลทินัม-รูทีเนียม และ ทอง-รูทีเนียม (Davis และคณะ, 2007) โดยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกกลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (Dehydrate reaction) ได้ไฮดรอกซีแอซิโตน (Hydroxyacetone) หรือ แอซีทอล จากนั้นแอซีทอลจะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ 1,2-โพรเพนไดออล ดังแสดงในสมการที่ 2.4

ถ้ารวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเข้าด้วยกัน โดยคูณจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้และรับเท่ากันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้

ปฏิกิริยารีดอกซ์ :



2.7.1 ทฤษฎีการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)

อิเล็กโทรไลซิสเป็นกระบวนการที่อาศัยพลังงานจากภายนอก เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้หรือรับอิเล็กตรอนของไอออนหรือสารที่อยู่ในสารละลายนั้นซึ่งจะพิจารณาจากแรงเคลื่อนไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) โดยเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองอิเล็กโทรไลซิสจะประกอบด้วยอิเล็กโทรไลติกเซลล์ (Electrolytic cell) ซึ่งมีอิเล็กโทรไลต์ในสภาพของสารละลายหรืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว และมีขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในอิเล็กโทรไลต์นั้น ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะต่อเข้ากับแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงภายนอก เมื่อทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับระบบกระแสไฟฟ้าจะผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันกับไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาที่แคโทดอาจเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นได้ 2 กรณี คือ

1. ไอออนบวกกฏรีดิวซ์เกิดเป็นสารที่ไม่มีประจุ เช่น ไอออนโลหะกฏรีดิวซ์เป็นโลหะ
2. โมเลกุลของน้ำกฏรีดิวซ์ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลของไฮโดรเจนและไฮดรอกไซด์ไอออน

ปฏิกิริยาที่แอโนดอาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นได้ 2 กรณี คือ

1. ไอออนลบกฏออกซิไดซ์เกิดเป็นสารที่ไม่มีประจุ เช่น คลอไรด์ไอออนเป็นแก๊สคลอรีน
2. โมเลกุลของน้ำกฏออกซิไดซ์ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลออกซิเจนและไฮโดรเจนไอออน

2.7.2 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า ประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่

2.7.2.1 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าในระบบ โดยเชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก โดยถ้าแบ่งขั้วไฟฟ้าตามวัสดุที่ใช้ในการทำขั้วจะแบ่งขั้วไฟฟ้าเป็น 2 ประเภท ได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าโลหะ (Metal electrode)
- ขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ (Membrane electrode)

นอกจากนี้ถ้าแบ่งขั้วไฟฟ้าตามหน้าที่และการใช้งานสามารถแบ่งได้ 3 ประเภทใหญ่ ๆ ได้แก่

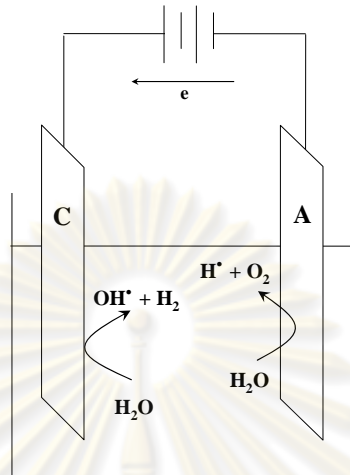
- ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ทำหน้าที่เป็นขั้วทดลองของเซลล์
- ขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ทำหน้าที่ช่วยให้ควบคุมแรงจลของเซลล์เคมีไฟฟ้า สำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือขั้วไฟฟ้าวร่วม และมักนิยมใช้ในระบบที่มีการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าเท่านั้น โดยลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ไม่มีปฏิกิริยาตอบสนองต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ไม่แปรตามการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจร และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิ

การใช้งานทั่วไปในระบบอิเล็กโทรไลต์จะต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าวร่วม ซึ่งในอิเล็กโทรไลต์เซลล์ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบ เรียกว่าขั้วแคโทดและขั้วไฟฟ้าวร่วมจะทำหน้าที่เป็นขั้วบวกเรียกว่าขั้วแอโนด

2.7.2.2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ การนำไฟฟ้าของสารขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่อย่างอิสระของอิเล็กตรอน แต่ในสารบางชนิดสามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากการถ่ายโอนประจุไฟฟ้าโดยปราศจากอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่า ตัวนำไฟฟ้าทางไอออน (Ionic conductor) ซึ่งโดยทั่วไปจะหมายถึงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้าโดยผ่านทางไอออนต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลาย ไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการส่งกระแสไฟฟ้าผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วในกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยสมบัติของสารอิเล็กโทรไลต์ที่จะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาและกระบวนการ ได้แก่ ความเข้มข้น องค์ประกอบ ค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิ

2.7.2.3 เครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าตรง ในระบบของอิเล็กโทรไลต์จำเป็นต้องมีแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกเป็นตัวบ่อนพลังงานไฟฟ้าให้แก่ระบบเนื่องจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้เอง ซึ่งแตกต่างกับเซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) ที่ระบบสามารถเกิดปฏิกิริยาให้กระแสไฟฟ้าได้เอง ในการทำอิเล็กโทรไลต์กระแสไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบต้องเป็นกระแสไฟฟ้าตรง ซึ่งถ้าใช้กระแสไฟฟ้าจากบ้านต้องผ่านเข้าเครื่องเปลี่ยน (Rectifier) ให้เป็นกระแสไฟฟ้าตรงแล้วปรับให้ความต่างศักย์ลดลงเหลือ 6 ถึง 12 โวลต์ ก่อนผ่านเข้าไปในเซลล์ และต่อจากแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าจะมีรีโอสตัท (Rheostat) เป็นตัวปรับให้ได้ขนาดของกระแสไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าตามต้องการ มีแอมมิเตอร์และโวลมิเตอร์เป็นตัวอ่านค่า ซึ่งทำให้สามารถควบคุมให้คงที่ได้

การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เมื่อต่อเข้ากับแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอก แสดงดังภาพที่ 2.8

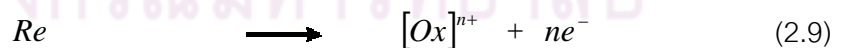


ภาพที่ 2.8 ลักษณะการจัดวางอุปกรณ์กระบวนกรเคมีไฟฟ้า (Bard และ Faulkner, 2001)

กระแสไฟฟ้าภายนอกจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าผลักดันให้อิเล็กตรอนในสายไฟเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ส่วนโมเลกุลหรือไอออนของตัวออกซิไดซ์ในสารละลายจะถ่ายโอนเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอน



สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันโมเลกุลหรือไอออนของตัวรีดิวซ์ในสารละลายจะถูกออกซิไดซ์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนออกสู่ระบบ



2.7.3 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าเกิดจากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ซึ่งคำนวณได้จากสูตร

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (2.10)$$

โดยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าหนึ่ง ๆ เป็นค่าศักย์สัมพัทธ์ ซึ่งจะสามารถหาศักย์ของขั้วไฟฟ้าได้เมื่อทราบค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรือเมื่อศักย์ไฟฟ้าอ้างอิงมีค่าเป็นศูนย์

การกำหนดหน้าที่ของขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนไว้อย่างชัดเจนนั้น เพื่อให้สามารถอธิบายถึงผลของศักย์ขั้วไฟฟ้าได้ โดยนิยามของการกำหนดเครื่องหมายศักย์ขั้วไฟฟ้าตาม IUPAC กำหนดไว้ว่า “ในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนกับขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ ผลลัพธ์ศักย์ของวงจรถือเป็นค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้านั้น” โดยเครื่องหมายของค่าศักย์ที่ได้ ถ้าเป็นบวก แสดงว่าวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้างกล่าวเป็นการต่อเซลล์แบบกัลวานิก การดำเนินไปของปฏิกิริยารีดักชันเป็นไปอย่างต่อเนื่อง โดยมีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ทำหน้าที่เป็นแคโทด แต่ในทางกลับกัน ถ้าผลลัพธ์ของวงจรเป็นลบแสดงว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนแทน และขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่าศักย์ทำหน้าที่เป็นแอโนด

2.7.4 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า (E°)

ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าเป็นสมบัติทางกายภาพและเป็นสมบัติเฉพาะตัวของระบบออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยค่า E° ได้จากการวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้วของเซลล์ที่เกิดจากครึ่งเซลล์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้างกล่าวกับครึ่งเซลล์มาตรฐานของไฮโดรเจน ซึ่งมีค่า E° เท่ากับ 0.000 โวลต์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีแอกทิวิตี (Activity) เป็นหนึ่ง ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ถือเป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับศูนย์โวลต์ โดยลักษณะเฉพาะที่สำคัญของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน มีดังนี้

- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานถือเป็นค่าศักย์มาตรฐานสัมพัทธ์ เนื่องจากเป็นค่าที่ได้เมื่อขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งของเซลล์ต้องเป็นขั้วไฮโดรเจนเสมอ
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าต้องได้จากการเขียนปฏิกิริยาครึ่งเซลล์เป็นแบบรีดักชันเท่านั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าจึงถือได้ว่าเป็นค่าศักย์รีดักชันสัมพัทธ์ (Relative reduction potential)
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเป็นค่าที่ไม่แปรผันตามจำนวนโมลที่ใช้ในการปรับสมดุลของสมการครึ่งเซลล์
- ค่าศักย์ไฟฟ้าจะผันแปรไปตามอุณหภูมิ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะเป็นค่าศักย์รีดักชันที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ จะเป็นค่าบ่งชี้ถึงความแรงของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันคือเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานมีค่าสูงกว่าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่า

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าแสดงถึงแนวโน้มที่จะเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลง ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าจึงมี 2 แบบ คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน (Standard reduction potential) และ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานออกซิเดชัน (Standard oxidation potential) ซึ่งโดยทั่วไปถ้าพูดถึง E° จะหมายถึงศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าจะต้องแสดงเครื่องหมายบวกหรือลบ ขึ้นอยู่กับแนวโน้มของการเกิดการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนแปลงแบบรีดักชันของไฮโดรเจนไอออน

2.7.5 หลักการอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

กระแสไฟฟ้าที่ไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำ โดยการผลักดันให้ประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่จากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่งในวงจรจะทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าขึ้นเสมอ ซึ่งงานที่เกิดขึ้นเป็นการลดค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) ที่อยู่ในเซลล์ไฟฟ้า ในกรณีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เป็นแบบผันกลับได้ (Reversible reaction) การลดพลังงานอิสระ ($-\Delta G$) จะเท่ากับงานที่ได้

$$-\Delta G = W_{elec} \quad (2.11)$$

โดยที่ $W_{elec} = nFE \quad (2.12)$

จากความสัมพันธ์ของค่าพลังงานอิสระของกิบส์กับค่าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีค่าเท่ากับงานที่ได้

ดังนั้น $-\Delta G = nFE \quad (2.13)$

$$\Delta G = -nFE \quad (2.14)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.15)$$

เมื่อ	W_{elec}	งานไฟฟ้าที่เกิดที่เซลล์ไฟฟ้า (จูล)
	n	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการปฏิกิริยา (กรัมสมมูลต่อโมล)
	F	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมป์ต่อกรัมสมมูล)

E ค่าศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)

E^0 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์)

2.7.6 การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า (Electrode potential)

ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่ประกอบด้วยความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย สามารถคำนวณหาได้โดยอาศัยหลักของพลังงานอิสระของกิบส์ พิจารณาสมดุลของการเปลี่ยนแปลงแบบรีดอกซ์ของระบบ



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2.17)$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K \quad (2.18)$$

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln K \quad (2.19)$$

เรียกสมการที่ได้นี้ว่า สมการเนิร์นสต์ (Nernst equation)

เมื่อ	ΔG	ค่าพลังงานอิสระของกิบส์หน่วย (จูลต่อโมล)
	ΔG^0	พลังงานอิสระของกิบส์ของสารที่ภาวะมาตรฐาน (จูลต่อโมล)
	R	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมลเคลวิน)
	T	อุณหภูมิ (เคลวิน)
	F	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อกรัมสมมูล)
	n	จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการปฏิกิริยา (กรัมสมมูลต่อโมล)
	K	อัตราส่วนแอกทิวิตีของสารผลิตภัณฑ์ต่อสารตั้งต้น

2.7.7 สมการเนิร์นสต์ (Nernst equation)

จากสมการปฏิกิริยาของ Van't Hoff ในเทอมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ เมื่อปฏิกิริยาอยู่ในภาวะสมดุล ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์จะเขียนได้เป็น



โดยทั่วไปถ้าความเข้มข้นของสารละลายไม่สูงมากนัก แอกทิวิตีของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยา จะมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (โมลต่อลิตร) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) กับแอกทิวิตีเริ่มต้นของสารตั้งต้นและแอกทิวิตีของผลิตภัณฑ์จะได้

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.21)$$

เมื่อ $[C]^c [D]^d$ แอกทิวิตีของผลิตภัณฑ์
 $[A]^a [B]^b$ แอกทิวิตีของสารตั้งต้น

จากค่าสมการ $\Delta G = -nF\Delta E$ แทนในสมการจะได้

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.22)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.23)$$

สมการเนินสต์สามารถใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้หาแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เมื่อทราบแอกทิวิตีของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยา อุณหภูมิและค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน จะสังเกตเห็นว่าถ้าแอกทิวิตีเป็นหนึ่ง ค่า E จะเท่ากับ E^0 ซึ่งหมายถึงเป็นศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

จากสมการ (2.23) ถ้าแทนค่าคงที่ต่าง ๆ และอุณหภูมิเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส จะได้สมการเป็น

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.24)$$

หากพิจารณาทั้งเซลล์ไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย 2 ครึ่งเซลล์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเป็น

$$E_{cell} = E_1 - E_2 = E_{cathode} - E_{anode} \quad (2.25)$$

นอกจากนี้แล้วเซลล์เคมีไฟฟ้ายังเป็นเหมือนอุปกรณ์ไฟฟ้าต่าง ๆ คือมีความต้านทาน ดังนั้นจะต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าจำนวนหนึ่งเพื่อเอาชนะความต้านทานภายในและทำให้เกิดการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า ซึ่งศักย์ไฟฟ้านี้เรียกว่า ศักย์ของโอห์ม (Ohmic potential, E_R) ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของกระแสกับความต้านทาน ดังสมการ (2.26)

$$E_R = IR \quad (2.26)$$

เมื่อ I กระแส (A)
 R ความต้านทานของเซลล์ (Ω)

ดังนั้นหากจะคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้ถูกต้องจะต้องรวมค่าศักย์ของโอห์มนี้ด้วย ซึ่งจะได้สมการใหม่เป็น

$$E_{cell} = E_1 - E_2 + E_R = E_{cathode} - E_{anode} + E_R \quad (2.27)$$

2.7.8 กฎของโอห์ม และกฎของฟาราเดย์

ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสที่เกิดขึ้นในเซลล์เคมีไฟฟ้าเป็นไปตามกฎทางไฟฟ้า 2 ข้อ คือ กฎของโอห์ม และกฎของฟาราเดย์ ดังนี้

2.7.8.1 กฎของโอห์ม (Ohm's Law) กฎของโอห์มกล่าวว่า กระแสไฟฟ้าจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับแรงเคลื่อนไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้า (E) แต่เป็นสัดส่วนผกผันกับความต้านทาน (R) ดังสมการที่ (2.28)

$$I = \frac{E}{R} \quad (2.28)$$

ถ้าเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์จะทำให้กระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น เมื่อความต้านทานคงที่ โดยในปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์มากพอถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว (Decomposition potential) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้

2.7.8.2 กฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) ไมเคิล ฟาราเดย์ ได้ค้นพบความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกระแสไฟฟ้ากับปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสที่ขั้วไฟฟ้า (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน) กล่าวคือ ปริมาณกระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ หรือ 96,485 คูลอมป์ สามารถทำให้สารถูกอิเล็กโทรไลซิสได้ 1 กรัมสมมูล โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับประจุไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และระยะเวลาที่ให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านระบบ โดยกฎของ ฟาราเดย์มี 2 ข้อ

กฎข้อที่ 1 ปริมาณสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนประจุซึ่งผ่านให้แก่วัสดุ

กฎข้อที่ 2 ถ้าผ่านปริมาณไฟฟ้าที่เท่ากันให้แก่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกัน ปริมาณของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักสมมูลของสารนั้น

จากกฎทั้งสองข้อของฟาราเดย์สามารถเขียน สมการได้ดังนี้

$$m = \frac{sM_w it}{nF} \quad (2.29)$$

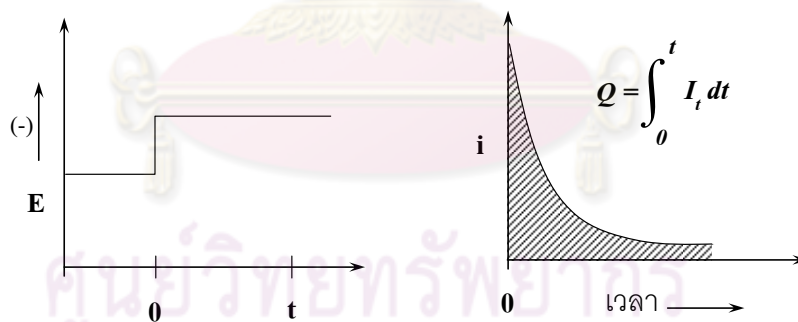
เมื่อ	m	จำนวนโมลของสารที่ถูกใช้ปฏิกิริยาหรือที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา
	s	สัมประสิทธิ์มวลสารสัมพันธ์ของชนิดสารเคมี
	M_w	น้ำหนักอะตอมหรือน้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
	i	กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)
	t	เวลาที่ใช้ (วินาที)

จากกฎของโอห์มและกฎของฟาราเดย์ทั้งสองข้อนี้สามารถนำมาใช้เป็นหลักในการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ ในการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสต้องปรับกระแสไฟฟ้าให้มีปริมาณพอเหมาะเพื่อให้ใช้เวลาไม่นานเกินไป การปรับกระแสไฟฟ้าให้พอเหมาะทำได้โดยปรับศักย์ไฟฟ้าและความต้านทานของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนเกินค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวมากเกินไป เนื่องจากอาจทำให้เกิดไอออนอื่น ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ด้วย ดังนั้นการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสจึงจำเป็นต้องศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า เพื่อให้ได้ภาวะของการทดลองที่เหมาะสมและได้ผลดี

2.7.9 การควบคุมการทำงานของกระบวนการเคมีไฟฟ้า

ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้า (Current-voltage relationship) เป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องพิจารณาการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า และเวลาขณะทำอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งทำให้เกิดภาวะของการทำอิเล็กโทรไลซิสได้ 2 แบบ คือ การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Controlled-potential method or potentiostatic mode) และการทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ (Controlled-current method or galvanostatic mode) ซึ่งหลักการทำงานแต่ละแบบเป็นดังนี้

2.7.9.1 การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ หลักการของการทำงานเป็นการควบคุมค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงให้คงที่ ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าในระบบจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา เมื่อปรับค่าความต่างศักย์ให้เพียงพอกับไอออนบวกในสารละลายที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบริเวณผิวของขั้วแคโทด ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นของไอออนที่ผิวหน้ามีค่าต่ำลง ผลที่เกิดจากการทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่แสดงในภาพ 2.9 (ก) ตัวออกซิไดซ์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้ปริมาณของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าของระบบลดลงดังแสดงในภาพ 2.9 (ข) เนื่องจากค่ากระแสไฟฟ้าเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น

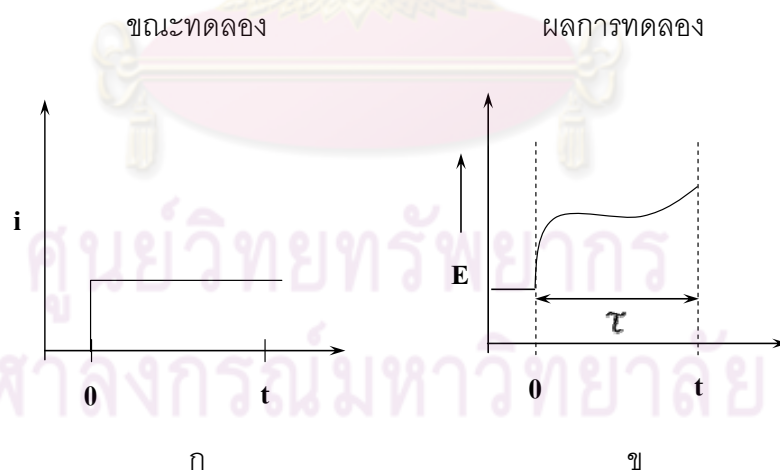


รูปที่ 2.9 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาในการควบคุมแบบศักย์ไฟฟ้าคงที่ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการควบคุมแบบศักย์ไฟฟ้าคงที่ เมื่อ E_1 คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นก่อนการเกิดปฏิกิริยา และ E_2 คือ ศักย์ไฟฟ้าเมื่อระบบ ถูกควบคุมด้วยการแพร์

2.6.7.2 การทำงานแบบควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ การทำงานสามารถทำได้โดยปรับระดับของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ตลอดเวลาที่ทำอิเล็กโทรไลซิส เนื่องจากเมื่อเวลาผ่านไปกระแสไฟฟ้าจะลดลงเพราะความเข้มข้นลดลงเมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์คงที่ ดังนั้นถ้าต้องการทำให้กระแสไฟฟ้าคงที่ไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายจะลดลงจึงต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ การเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์มีผลทำให้เพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก๊วแคโทดด้วยนั่นเอง โดยวิธีการนี้เรียกว่า Chronopotentiometry หรือ Chronopotentiometric technique เมื่อควบคุมกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสองให้คงที่ ทำให้สารออกซิไดซ์ (M^{n+}) เกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นสารรีดิวซ์ (M) ด้วยอัตราคงที่



ดังนั้นค่าความต่างศักย์จะแปรตามค่าความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลง M^{n+} ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟาลดลง ค่าความต่างศักย์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก็จะลดลงด้วย ในช่วงเวลาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์โดยที่กระแสไฟฟ้าคงที่เรียกว่า Transition time (T) ซึ่งค่านี้สัมพันธ์กับความเข้มข้นและสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient) ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการควบคุมแบบกระแสไฟฟ้าคงที่ และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์กับเวลาในการควบคุมแบบกระแสไฟฟ้าคงที่

2.7.10 ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า

ในการวัดประสิทธิภาพของกระบวนการเคมีไฟฟ้า นิยมพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency) เนื่องจากกระแสไฟฟ้าเป็นต้นทุนที่มีมูลค่าสูงที่สุด ดังนั้นกระบวนการที่สามารถใช้กระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพจึงเป็นกระบวนการที่มีความเหมาะสมซึ่งประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าหาได้จากสมการ

$$\text{ประสิทธิภาพ} = \frac{\text{มวลที่ได้จริงจากกระบวนการ}}{\text{มวลที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี}} \quad (2.31)$$

ซึ่งมวลที่ได้ตามทฤษฎีนั้นสามารถคำนวณได้ตามกฎของฟาราเดย์

2.7.11 ตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

2.7.11.1 ตัวแปรทางไฟฟ้า (Electrical parameters) ได้แก่

2.7.11.1.1 ศักย์ไฟฟ้า (Potential, E) ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ามีผลต่อทิศทางการเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาในรูปผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วกับค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ชนิดเดียวกัน โดยชนิดขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้ส่วนมาก คือ

- ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) หรือเขียนในรูปแผนภูมิได้เป็น $\text{Pt}/\text{H}_2(\text{g}), \text{H}^+$ ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับศูนย์

- ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล (Standard calomel electrode, SCE) หรือเขียนในแผนภูมิได้เป็น $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{sat.})$ มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.245 V/SHE ซึ่งเป็นขั้วอ้างอิงที่ใช้กันมากอีกขั้วหนึ่ง

- ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานเงิน-เงินคลอไรด์ (Silver-silver chloride electrode) หรือเขียนในแผนภูมิได้เป็น $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}(\text{sat.})$ มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็น 0.222 V/SHE

2.7.11.1.2 ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าหรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current, I หรือ current density, j) จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าศักย์ไฟฟ้า หรือชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ

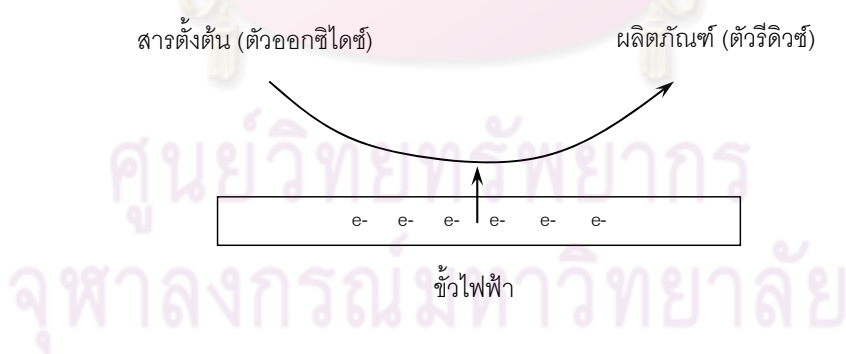
2.7.11.1.3 ประจุ (Charge) หรือปริมาณไฟฟ้า (Quantity of electricity, Q) เป็นความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้ากับเวลาซึ่งแสดงถึงปริมาณของสารที่เกิดขึ้นโดยปริมาณของสารที่เกิดขึ้นแปรผันโดยตรงกับปริมาณของประจุตามกฎของฟาราเดย์

2.7.11.2 ตัวแปรภายใน (External parameters) ได้แก่

- อุณหภูมิ มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- ความดัน มีผลต่อระบบที่เป็นแก๊ส
- เวลา มีผลต่อปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยา

2.7.11.3 ตัวแปรขั้วไฟฟ้า (Electrode parameter) ได้แก่

- ธรรมชาติของปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เกิดขึ้นบริเวณระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย เนื่องจากการกระจายตัวของประจุที่บริเวณดังกล่าวจะแตกต่างจากบริเวณที่ห่างออกจากขั้วไฟฟ้า (Bulk solution) ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกันของขั้วไฟฟ้า โดยขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดมีความสามารถในการแบ่งแยกประจุทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความจุไฟฟ้าและความยากง่ายของการถ่ายโอนประจุเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า โดยหลักการการทำงานของขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายหรือรับอิเล็กตรอนของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารเคมีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในภาพที่ (2.11)



ภาพที่ 2.11 ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า (Pletcher และ Weinberg, 1990)

- พื้นที่ผิว ลักษณะ รูปร่างและขนาดของขั้วไฟฟ้า หากขั้วไฟฟ้าที่ใช้มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับสารละลายในเซลล์ และจะส่งผลทำให้สารละลายในเซลล์เกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง และความเข้มข้นของสารในบริเวณที่ห่างออกจากขั้วเกือบจะไม่เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้จะส่งผลทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ช่วยปรับปริมาณประจุที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงศักย์ของขั้วไฟฟ้าต่ำลงอีกด้วย

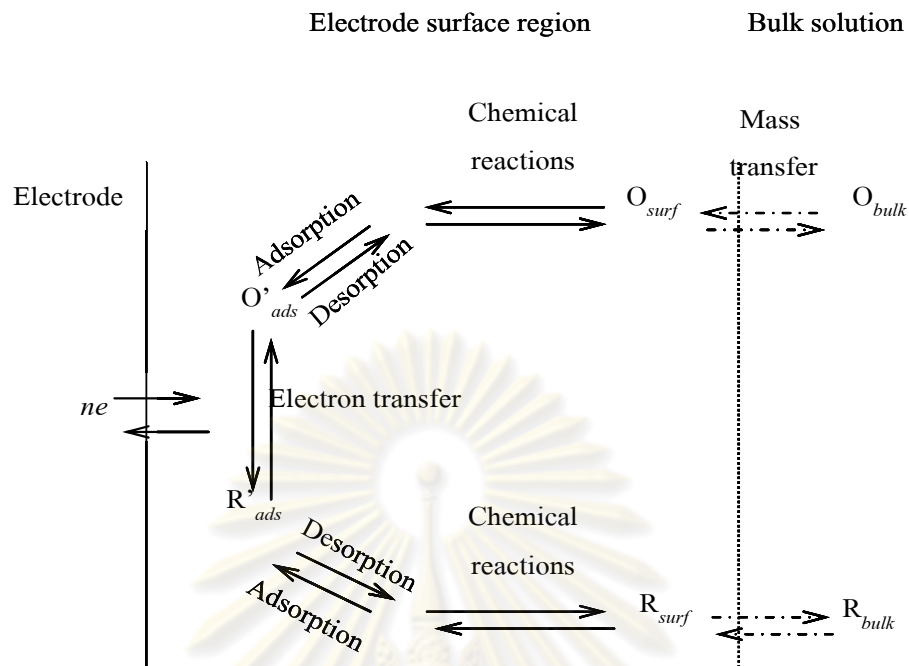
2.7.11.4 ตัวแปรสารละลาย (Solution parameter) ได้แก่ สมบัติของสารละลายมีผลต่อปฏิกิริยาและการทำงานของระบบ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ความเป็นกรด-เบส ค่าการนำไฟฟ้า ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) สารอื่น ๆ ที่ปนอยู่ในสารละลาย เช่น ตัวทำละลาย

2.7.11.5 ตัวแปรการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer parameter) การเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยขั้นตอนที่เปลี่ยนตัวออกซิไดซ์ที่ละลายอยู่ในสารละลายให้กลายเป็นตัวรีดิวซ์ การเคลื่อนที่ของไอออนหรือสารต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลายในเซลล์เคมีไฟฟ้าสามารถเกิดได้ 3 กลไก ดังนี้ การไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) โดยไอออนหรือสารแต่ละตัวอาจเกิดการเคลื่อนที่โดยกระบวนการอันใดอันหนึ่งหรือเกิดหลายกระบวนการ การถ่ายโอนมวลในเซลล์เคมีไฟฟ้าต้องการการถ่ายโอนมวลสารอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสามารถอธิบายแต่ละกระบวนการดังนี้ (ภาพที่ 2.12)

- ไมเกรชัน เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทด และไอออนลบจะเคลื่อนที่เข้าหาแอโนด ความเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามความต่างศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลให้การไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรนั้นเพิ่มขึ้นหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีไอออนที่ประจุเท่ากันจำนวนมากอยู่รวมกันจะเกิดการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชันทำให้มีการสูญเสียกระแสไฟฟ้าส่วนหนึ่งไปในการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยา

- การแพร่ เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณความเข้มข้นต่ำกว่าจนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในสารละลาย โดยอัตราเร็วในการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น

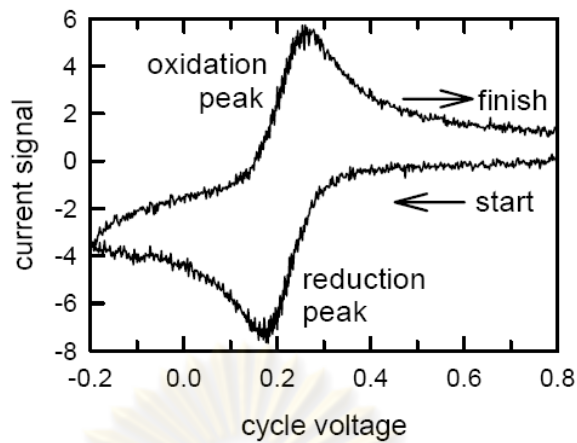
- การพา เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลเข้าหาหรือออกจากขั้วไฟฟ้า ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้ในหลายรูปแบบ เช่น การถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า การเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า และปฏิกิริยาการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า



ภาพที่ 2.12 การถ่ายโอนมวลสารในสารละลาย (Bard และ Faulkner, 2001)

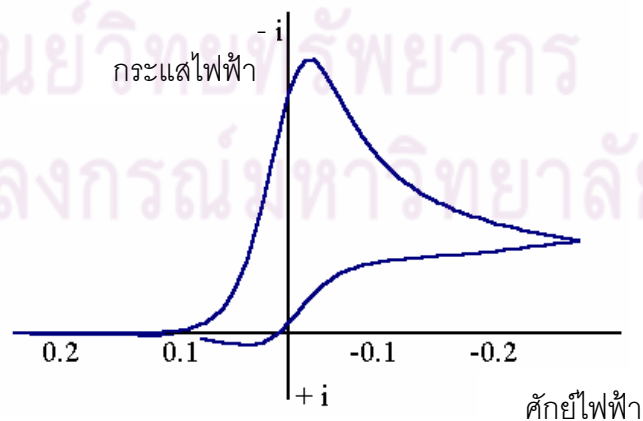
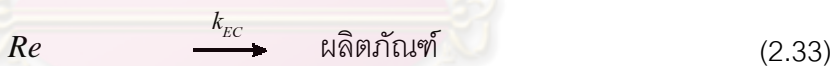
2.7.12 ไชคคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

หลักการของการทำไชคคลิกโวลแทมเมตรี คือ ทำการตรวจวัดค่าความต่างศักย์ในช่วงที่ต้องการศึกษา โดยเมื่อให้ความต่างศักย์ก็จะเริ่มมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดก็จะมีกระแสไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งมีลักษณะเป็นพีค และเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสไฟฟ้าก็จะค่อย ๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันซึ่งมีลักษณะเป็นพีคเช่นกันแต่กลับทิศทางกับพีคแรก โดยลักษณะของไชคคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้จะมีลักษณะที่สมมาตรกันดังแสดงในภาพที่ (2.13) แต่ถ้าปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้จะไม่เกิดพีค และถ้าปฏิกิริยาผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะพีคที่เกิดขึ้นจะไม่สมมาตรกัน สำหรับการวิเคราะห์ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมจะพิจารณาจากความสูงของพีคซึ่งคือกระแสที่เกิดขึ้น โดยกระแสไฟฟ้าที่ได้จากแอโนดิกและแคโทดิกเรียกว่า i_a (Anodic current) และ i_c (Cathodic current) ตามลำดับ นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ ชนิดของสารที่เป็นองค์ประกอบ ความเข้มข้น และอุณหภูมิ เป็นต้น



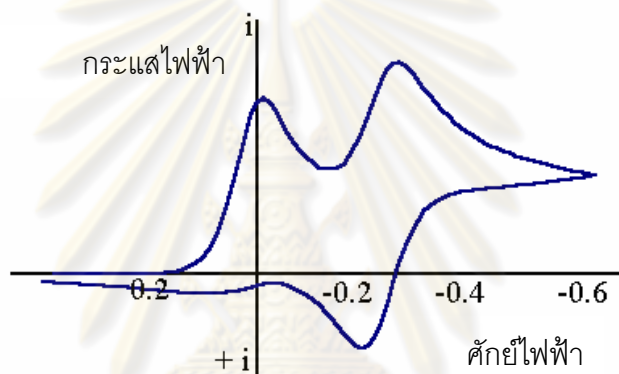
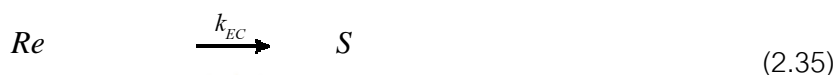
ภาพที่ 2.13 พีคของการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรม

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีสามารถนำมาใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเคมีและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารที่เป็นองค์ประกอบในอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็ประโยชน์มากในปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ โดยพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าชั้นตอนเดียวแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังแสดงในภาพที่ (2.14)



ภาพที่ 2.14 พีคการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับปฏิกิริยาชั้นตอนเดียว

นอกจากนี้ในปฏิกิริยาหลายขั้นตอนดังสมการที่ (2.34)-(2.36) ลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังแสดงในภาพที่ (2.15)



ภาพที่ 2.15 พิกการออกซิเดชัน-รีดักชันของไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับปฏิกิริยาหลายขั้นตอน

2.8 การประยุกต์ใช้กระบวนการเคมีไฟฟ้า

จากหลักการเคมีไฟฟ้าซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากสารตัวหนึ่งไปยังสารอีกตัวหนึ่งซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้หลักการดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ อย่างหลากหลาย เช่น การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า การบำบัดน้ำเสีย และการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น

2.8.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (ถวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2543)

การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electroanalytical chemistry) เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปในการควบคุมการผลิตทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า นอกจากนี้ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณ

ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า และความต้านทานไฟฟ้า เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์มีดังนี้

2.8.1.1 วิธีโพเทนชิโอเมตริก

วิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric method) เป็นการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ไวต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ ลักษณะของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือ เซลล์กัลวานิก เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิกขึ้นอยู่กับแอกติวิตีของไอออนที่ไวต่อขั้วที่อยู่ในสารละลาย โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้จะแปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย การใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรต เพื่อศึกษาหาจุดยุติของปฏิกิริยาจากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าทำให้เกิดเทคนิคของการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric titration)

2.8.1.2 วิธีอิเล็กโทรไลติก

การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส ได้แก่ วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก (Electrogravimetric method) และคูลอมบ์เมตริก (Coulometric method) ซึ่งทั้งสองวิธีเป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยเมื่อประกอบเซลล์เคมีไฟฟ้าให้เป็นชนิดเซลล์อิเล็กโทรไลติกจะมีผลทำให้ไอออนของโลหะที่สนใจถูกอิเล็กโทรไลต์เกิดเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด น้ำหนักของขั้วแคโทดที่เพิ่มขึ้นคือน้ำหนักของโลหะที่สนใจ ดังนั้นการชั่งน้ำหนักของขั้วก่อนและหลังทำอิเล็กโทรไลซิสทำให้น้ำหนักของโลหะที่สนใจได้ วิธีดังกล่าวนี้เรียกว่าวิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก ส่วนคูลอมบ์เมตริกเป็นการวิเคราะห์ที่ทำการวัดปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปในการทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสจนสมบูรณ์ เมื่อทราบปริมาณไฟฟ้าก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ถูกอิเล็กโทรไลซิสได้ตามกฎของฟาราเดย์

2.8.1.3 วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีความต้านทานสูงจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ไม่ดี แต่ถ้ามีความต้านทานต่ำจะมีความสามารถนำไฟฟ้าได้ดี เนื่องจากค่าความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย โดยค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายมิได้เป็นค่าเจาะจงเฉพาะของไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งในสารละลาย ไอออนทุกชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นการวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยตรง จึงใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไม่ได้

ต้องใช้ควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติของปฏิกิริยาจึงจะทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ เทคนิคของการวิเคราะห์นี้เรียกว่า คอนดักโตเมตริกติเตรชัน (Conductometric titration)

2.8.1.4 วิธีโวลแทมเมตริก

หลักการของวิธีโวลแทมเมตริก (Voltammetric method) อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัดไฟฟ้าใช้งานขนาดเล็กและสารละลายหนึ่งปราศจากการกวนจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเนื่องจากเกิดโพลาริเซชัน ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสาร ถ้าใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่มีขนาดเล็กมาก ๆ (Micro-electrode) และเกิดการโพลาริเซชันได้ง่าย เช่น ขั้วปรอทหยดทำให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่อิเล็กโทรด วิธีการวิเคราะห์แบบนี้มีชื่อเรียกว่า โพลาริกราฟี (Polarography) ถ้าควบคุมให้เซลล์มีกระแสไฟฟ้าคงที่แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานเทียบกับเวลา คือ วิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โครโนโพเทนชิโอเมตรี (Chronopotentiometry) นอกจากนี้การควบคุมสัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่อิเล็กโทรดเพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยหลักการของโวลแทมเมตริกนี้สามารถทำได้หลายแบบ ทำให้เกิดวิธีวิเคราะห์ขึ้นอีกหลายวิธี เช่น พัลส์โพลาริกราฟี ลิเนียร์สควิปโพลาริกราฟี ไสคลิกโวลแทมเมตริก และสตริบปีง เป็นต้น

2.8.2 การบำบัดน้ำเสียด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า

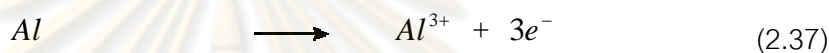
ในปัจจุบันการคำนึงถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นปัจจัยหลักในการพัฒนากระบวนการทางอุตสาหกรรมและเพื่อตอบสนองความต้องการการพัฒนาที่ยั่งยืน การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวมีข้อดี คือ ดำเนินการง่าย ใช้พื้นที่น้อย มีประสิทธิภาพสูง ไม่เกิดกากตะกอน ไม่มีสารเคมีตกค้าง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้อิเล็กตรอนซึ่งถือเป็นสารร่วมปฏิกิริยาที่สะอาด (Clean reagent) ทำให้กระบวนการเคมีไฟฟ้ามีบทบาทสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรม โดยเป็นหน่วยดำเนินการหนึ่งในกระบวนการผลิต หรือกระบวนการบำบัดน้ำเสีย

2.8.2.1 กระบวนการรวมตัวด้วยกระแสไฟฟ้า (Chen, 2004)

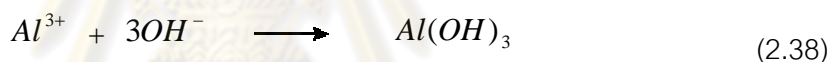
กระบวนการรวมตัวด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrocoagulation, EC) นิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีองค์ประกอบของไขมัน น้ำมัน สีขุ่น สารแขวนลอย และสารอินทรีย์ เป็นต้น โดยหลักการเป็นการทำให้อนุภาคคอลลอยด์มารวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่ขึ้นจนหนักมากพอที่จะตกตะกอนโดยอาศัยสารสร้างตะกอน โดยในการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้านี้จะใช้ขั้วไฟฟ้าที่

กัดกร่อนได้ (Sacrificial electrode) เช่น อะลูมิเนียม หรือเหล็กในการสร้างตะกอน โดยเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานภายนอกไปยังขั้วไฟฟ้าจะทำให้โลหะที่ขั้วแอโนดมีการสูญเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นไอออนละลายอยู่ในสารละลาย จากนั้นไอออนเหล่านี้จะรวมตัวกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เรียกว่า Poly-nuclear metal hydroxyl complex ซึ่งมีสมบัติเป็นสารสร้างตะกอน

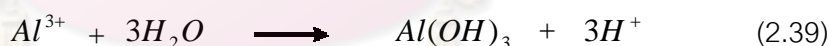
ในกรณีที่ใช้อะลูมิเนียมเป็นขั้วแอโนด อะลูมิเนียมจะแตกตัวให้ Al^{3+} จากนั้น Al^{3+} จะรวมตัวกับ OH^- หรือ H_2O ซึ่งจะขึ้นอยู่กับภาวะความเป็นกรด-เบสของระบบ และตกตะกอนออกมาในรูปของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) ดังปฏิกิริยา (2.32)-(2.34) (Chen, 2004)



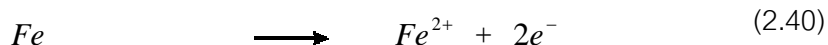
ภาวะสารละลายที่เป็นเบส



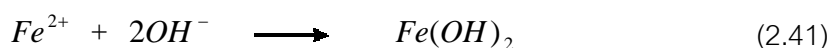
ภาวะสารละลายที่เป็นกรด



สำหรับกรณีที่ใช้เหล็กเป็นขั้วแอโนดจะแตกตัวให้ Fe^{2+} และตกตะกอนออกมาในรูปของ $Fe(OH)_x$ เมื่อ $x = 2$ หรือ 3 ซึ่งขึ้นอยู่กับภาวะความเป็นกรด-เบสของสารละลาย โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2.35)-(2.37) (Chen, 2004)



ภาวะสารละลายที่เป็นเบส



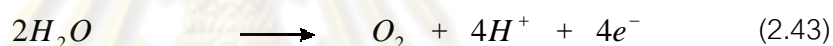
ภาวะสารละลายที่เป็นกรด



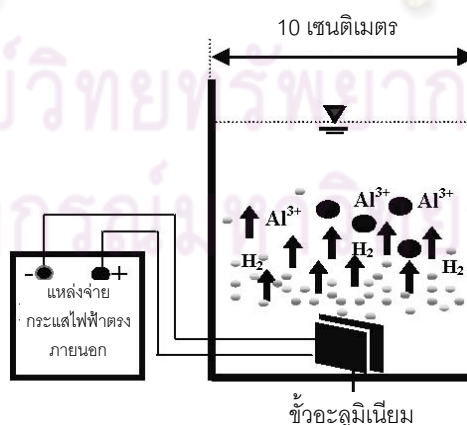
2.8.2.2 กระบวนการลอยตัวด้วยกระแสไฟฟ้า (Belkacem และคณะ, 2008)

กระบวนการลอยตัวด้วยกระแสไฟฟ้า (Electroflotation, EF) เป็นกระบวนการกำจัดสารมลพิษ โดยทำให้สารมลพิษลอยขึ้นไปอยู่บนผิวน้ำโดยอาศัยฟองเล็ก ๆ ของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำเป็นตัวพา โดยปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำที่ขั้วแอโนดและแคโทดจะทำให้เกิดแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนตามลำดับดังแสดงในสมการ (2.38) และ (2.39) โดยประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์จะขึ้นอยู่กับขนาดของฟองแก๊สที่เกิดขึ้น (Chen, 2004)

ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำที่ขั้วแอโนด



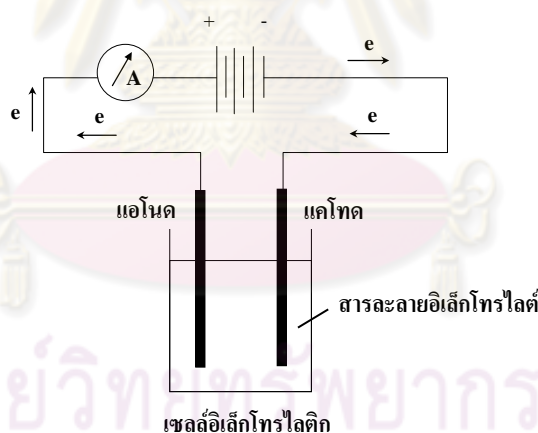
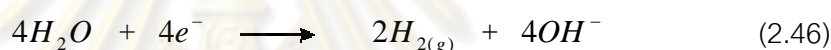
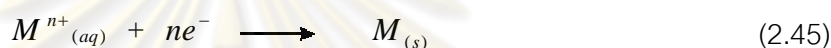
ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำที่ขั้วแคโทด



ภาพที่ 2.16 ลักษณะของกระบวนการลอยตัวด้วยกระแสไฟฟ้า (Belkacem และคณะ, 2008)

2.8.2.3 กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, 2542)

กระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) เป็นกระบวนการที่เหมาะสมสำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะผสมอยู่และการนำกลับโลหะด้วยกระบวนการนี้มีความรวดเร็ว แม่นยำ เนื่องจากมีค่าในการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูง โดยข้อได้เปรียบของกระบวนการนี้คือ ไอออนโลหะสามารถนำกลับได้ในรูปของโลหะบริสุทธิ์ หลักการทำงานของกระบวนการเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของโลหะไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งโดยทั่วไปโลหะไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะที่ขั้วแคโทดดังปฏิกิริยา (2.40) และปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำให้แก๊สออกซิเจนดังปฏิกิริยา (2.41) ซึ่งจะสกัดกั้นการพอกพูนสารบนขั้วไฟฟ้าทำให้การเกาะตัวของสารไม่เรียบและหลุดออกได้ง่าย

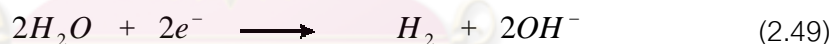
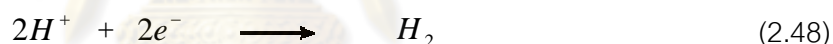


ภาพที่ 2.17 ลักษณะของกระบวนการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, 2542)

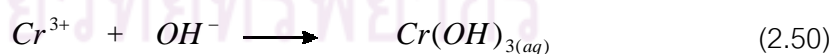
โดยวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วแอโนดจะต้องไม่แตกตัวให้โลหะไอออนและต้องทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าให้แก่ระบบ โดยส่วนใหญ่นิยมใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจากโลหะออกไซด์เคลือบบนผิวของไทเทเนียม เช่น ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ (Ti/RuO₂) สำหรับขั้วแคโทดจะนิยมใช้แกรไฟต์หรือคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นเส้น เนื่องจากมีราคาถูก

2.8.2.4 กระบวนการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้า (Belkacem และคณะ, 2008)

กระบวนการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electroprecipitation) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดโครเมียมออกจากน้ำเสีย ซึ่งโดยปกติโครเมียมจะอยู่ในรูปของโครเมียม (+6) เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าจะกลายเป็นโครเมียม (+3) ซึ่งจะกลายเป็นโลหะโครเมียมมาเกาะที่ขั้วแคโทด แต่การรีดิวซ์โครเมียม (+3) ไปเป็นโครเมียม (0) จะเกิดขึ้นได้เฉพาะในภาวะที่มีความจำเพาะเจาะจงคือที่อัตราส่วนระหว่างกรดซัลฟิวริกต่อโครเมียมออกไซด์ (CrO_3) เท่ากับ 1 ต่อ 100 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจำเป็นต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าชนิดมีเยื่อเลือกผ่านซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนดวางคร่อมระหว่างเยื่อเลือกผ่าน เพื่อกักไฮดรอกไซด์ไอออนให้รวมตัวกับโครเมียม (+3) กลายเป็นโครเมียมไฮดรอกไซด์ ($Cr(OH)_3$) โดยเยื่อเลือกผ่านที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียมี 2 ชนิด คือ เยื่อเลือกผ่านไอออนลบ (Anion-exchange membrane) และเยื่อเลือกผ่านไอออนบวก (Cation-exchange membrane) โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดดังแสดงในสมการที่ (2.42)-(2.45)



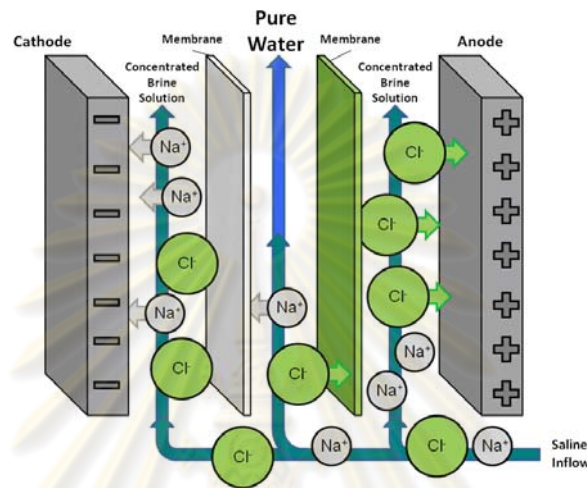
และจะเกิดการตกตะกอนของไฮดรอกไซด์ของโลหะตามมา



2.8.2.5 กระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า (Heiz และ Gerhard, 1986)

กระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodialysis) เป็นกระบวนการแยกองค์ประกอบที่มีไอออนออกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยใช้เยื่อบางชนิดแลกเปลี่ยนประจุหรือเยื่อบางที่ไม่มีรูพรุนต่ออนุกรมระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด โดยมีความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าเป็นแรงขับเคลื่อนร่วมกับการเลือกผ่านเยื่อบาง ซึ่งเยื่อบางที่ใช้ในกระบวนการมีทั้งชนิดเซรามิก พอลิเมอร์ และวัสดุผสมระหว่างพอลิเมอร์/พอลิเมอร์ หรือเซรามิก/พอลิเมอร์ โดยเยื่อบางแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันขึ้นอยู่กับการนำไปใช้ประโยชน์ ซึ่งเยื่อบางที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือเยื่อเซรามิก

เนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนของตัวทำละลายหรือสารเคมีที่เป็นกรด-เบส อุณหภูมิสูง และตัวกลางที่ไม่ชอบน้ำ อย่างไรก็ตามก็ยังมีข้อเสียคือกระบวนการผลิตค่อนข้างยุ่งยาก เนื่องจากต้องควบคุมความสม่ำเสมอของความพรุนและขนาดพรุน โดยกระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้านิยมใช้ในการแยกไอออนของโลหะออกจากน้ำเสีย และกระบวนการผลิตน้ำจืดจากน้ำทะเล

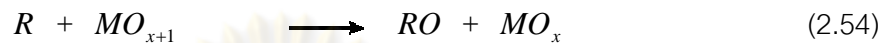
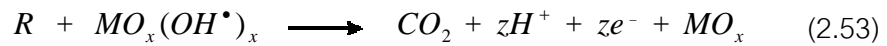
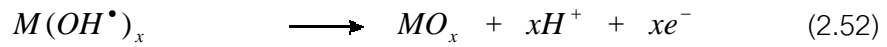
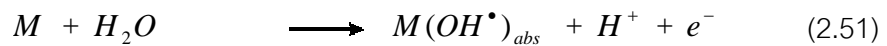


ภาพที่ 2.18 ลักษณะของกระบวนการแยกกรองด้วยกระแสไฟฟ้า (Heiz และ Gerhard, 1986)

2.8.2.6 กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้า (Chen, 2004)

กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrooxidation, EO) โดยหลักการของกระบวนการเป็นการสร้างตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง (Strong oxidizing agent) จากกระแสไฟฟ้า เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) จึงสามารถลดปริมาณของสารอินทรีย์และสารมลพิษในน้ำเสียได้ โดยทำให้โมเลกุลมีขนาดเล็กลงจนกระทั่งกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งกระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้าสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ

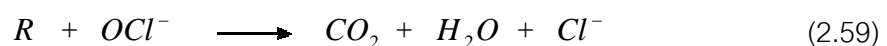
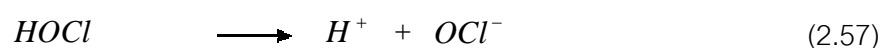
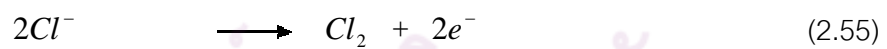
(ก) กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้าแบบทางตรง (Direct electrooxidation) กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้าแบบทางตรงของสารมลพิษจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดโดยไฮดรอกซิลเรดิคัลที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า (Adsorbed hydroxyl radical, OH^{\bullet}_{abs}) หรือออกซิเจนที่ว่างไว้ในออกไซด์ของโครงร่างผลึก (Oxide lattice, MO_{x+1}) โดยการเกิดปฏิกิริยาในชั้นแรกน้ำจะถูกทำให้แตกตัวเป็น OH^{\bullet}_{abs} จากนั้น OH^{\bullet}_{abs} ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ (R) ได้เป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.50)-(2.53) (Chen, 2004)



เมื่อ	$MO_x(OH^\bullet)_x$	OH^\bullet ที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวของขั้วแอโนด
	R	สารอินทรีย์
	RO	ผลิตภัณฑ์ของสารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์

โดยทั่วไป OH^\bullet เป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงกว่า MO_{x+1} แต่ MO_{x+1} มีผลต่อการเลือกของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Selective oxidation product) มากกว่า OH^\bullet

(ข) กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้าแบบทางอ้อม (Indirect electrooxidation) กระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้าแบบทางอ้อมเป็นกระบวนการที่มีการเติมสารเติมแต่งลงไปในระบบ โดยส่วนใหญ่สารเติมแต่งที่นิยมใช้ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เพื่อช่วยทำให้การนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดีขึ้นและเป็นการสร้างตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงคือ ไฮโปคลอไรต์ (OCl^-) ปฏิกิริยาการออกซิเดชันสารอินทรีย์ด้วยกระแสไฟฟ้าแบบทางอ้อมโดยโซเดียมคลอไรด์ แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ (Rajkumar และคณะ, 2005)



จากกระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้าทั้งแบบทางตรงและทางอ้อมจะเห็นว่าผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เกิดขึ้นคือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ตามลำดับ นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการออกซิเดชันด้วยกระแสไฟฟ้า ได้แก่ ชนิดของขั้วไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ชนิดของสารเติมแต่ง ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบศักยภาพของตัวออกซิไดซ์ตามสารตั้งต้นจะเห็นว่าอนุพันธ์ของ OH^{\bullet} จะมีศักยภาพสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวออกซิไดซ์อื่น ๆ และสามารถเตรียมได้โดยใช้น้ำเป็นสารตั้งต้น

ตารางที่ 2.1 ศักยภาพของตัวออกซิไดซ์ตามสารตั้งต้น (Chen, 2004)

สารออกซิแดนต์	ศักย์ไฟฟ้าการเกิด
H_2O/OH^{\bullet} (hydroxyl radical)	2.80
O_2/O_3 (ozone)	2.07
$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$ (peroxodisulfate)	2.01
MnO_2/MnO_4^- (permanganate ion)	1.77
H_2O/H_2O_2 (hydrogen peroxide)	1.77
Cl^-/ClO_2^- (chlorite ion)	1.57
Ag^+/Ag^{2+} (silver(II) ion)	1.50
Cl^-/Cl_2 (chlorine)	1.36
$Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ (dichromate)	1.23
H_2O/O_2 (oxygen)	1.23

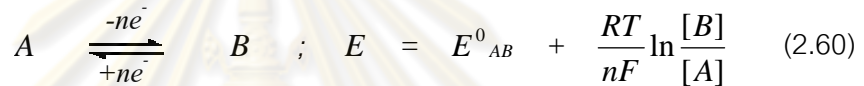
2.8.3 กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrosynthesis)

สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ หรือสารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compound) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสามารถของโมเลกุล ไอออน หรือแรดิคัลที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับการที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาร่วมกับอิเล็กตรอนซึ่งได้จากแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงภายนอก เมื่อสารดังกล่าวเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะทำให้ได้

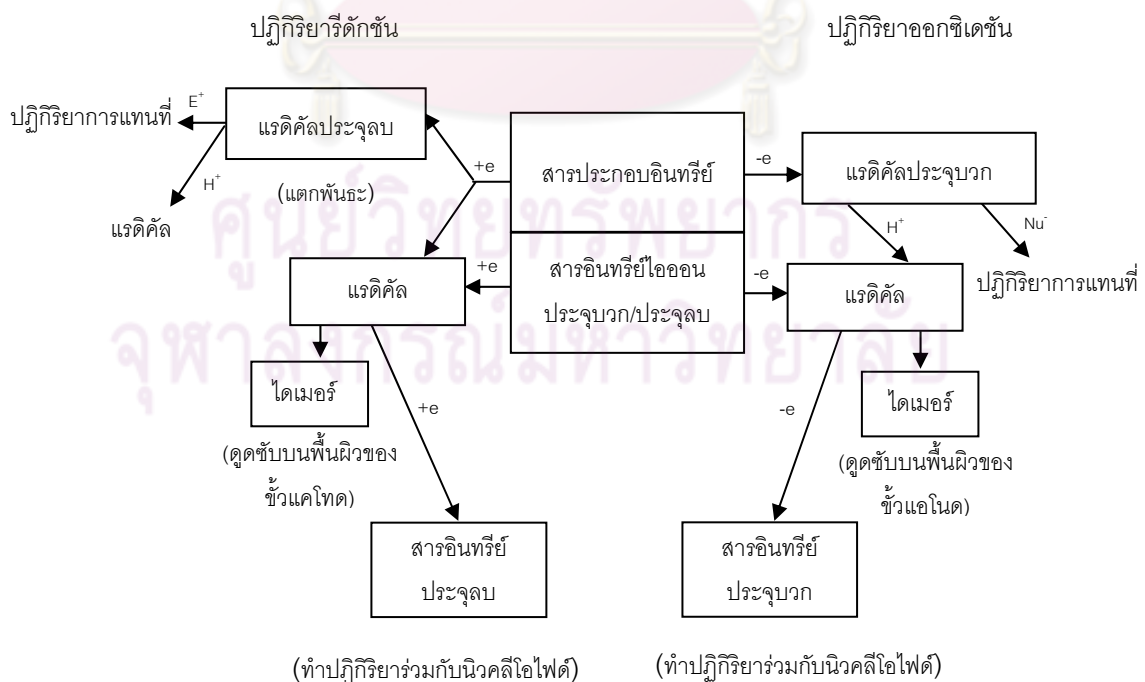
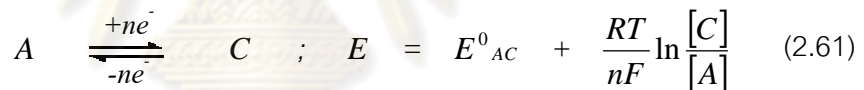
สารตัวกลาง (Intermediate) เช่น ไอออนประจุบวก ไอออนประจุลบ แรดิคัล และแรดิคัลที่มีประจุ ซึ่งจะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นไปสารผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.19 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น อาจเป็นการเติมอิเล็กตรอนให้แก่สารอิเล็กโทรฟิลิก (Electrophilic substance, E⁺) ให้กลายเป็น สารนิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic substance, Nu⁻) หรือในทางกลับกันเพื่อกำจัดอิเล็กตรอน ออกจากสารนิวคลีโอฟิลิกให้กลายเป็นสารอิเล็กโทรฟิลิก

ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสารตั้งต้น (A) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการสูญเสียอิเล็กตรอนออกจากโมเลกุลที่ขั้วแอโนด ในขณะที่เดียวกันสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยการรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด ดังแสดงในสมการ (2.60) และ (2.61) (Bard และ Stratmann, 2007)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน :



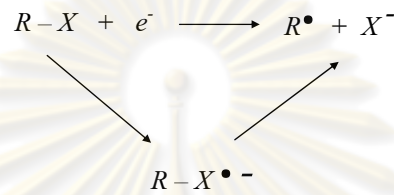
ปฏิกิริยารีดักชัน :



ภาพที่ 2.19 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Bard และ Stratmann, 2007)

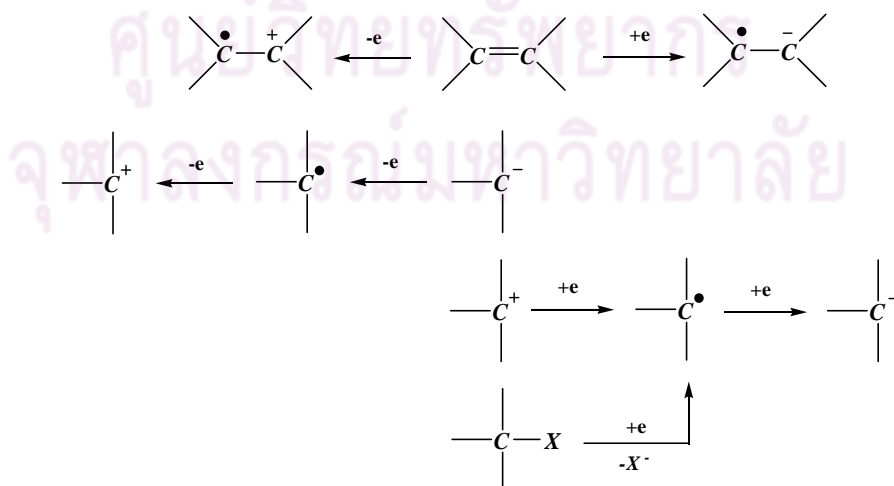
2.8.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารอินทรีย์เกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบแบ่งแยก (Dissociate electron transfer) เพื่อแตกพันธะเคมี โดยทฤษฎีของ Savéant ได้เสนอว่าการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในขั้นแรกเพื่อทำให้เกิดการแตกของพันธะเคมีซึ่งเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (Rate determining step) และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในขั้นแรกจะเป็นสารตัวกลางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในขั้นต่อไป ดังภาพที่ (2.20)



ภาพที่ 2.20 กลไกการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบแบ่งแยกโดยทฤษฎีของ Savéant (Belkacem และคณะ, 2008)

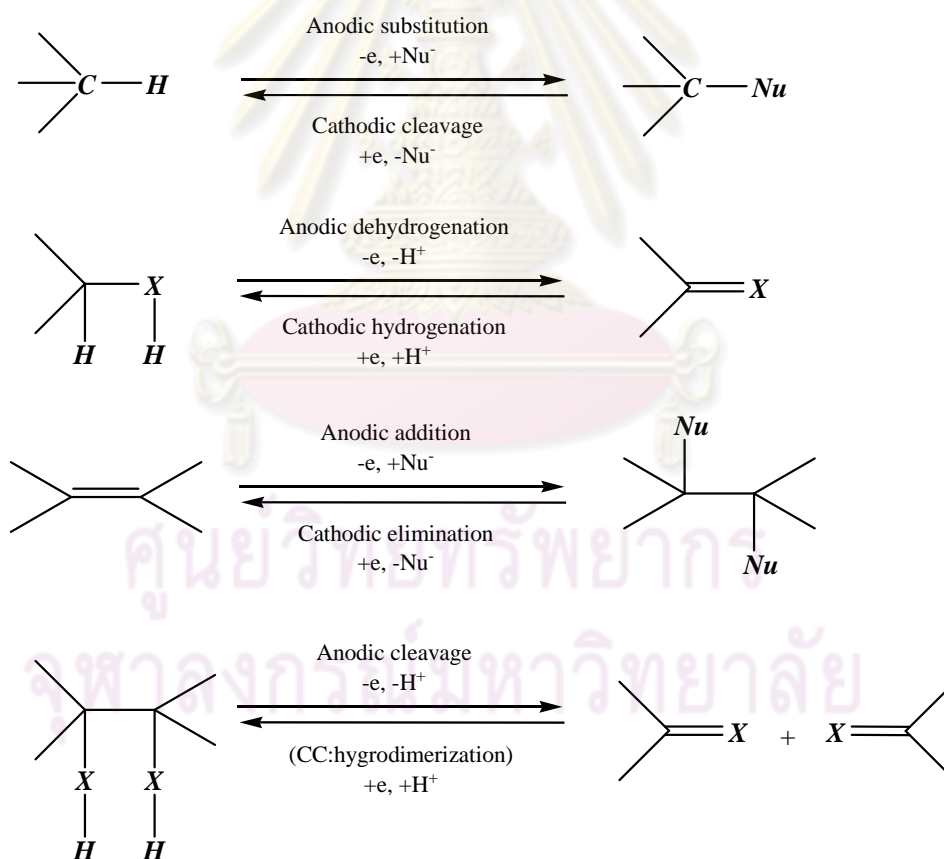
ความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้ากับปฏิกิริยาทางเคมี คือ กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอน โดยกลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาทางเคมีเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพื่อการสร้างพันธะเคมี (Inner sphere electron transfer) ได้แก่ พันธะโคเวเลนต์หรือพันธะไฮดรอนิก แต่ในปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้านั้นเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะเคมี (Outer sphere electron transfer) (ภาพที่ 2.21) และกลไกการแพร่และการดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า



ภาพที่ 2.21 กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะ (Lund และ Hammerich, 2001)

ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารอินทรีย์สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มหลัก ๆ ตามการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ ได้แก่

- ปฏิกิริยาการแทนที่ที่ขั้วแอโนด (Anodic substitution) และปฏิกิริยาการแตกพันธะที่ขั้วแคโทด (Cathodic cleavage)
- ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด (Anodic dehydrogenation) และปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด (Cathodic hydrogenation)
- ปฏิกิริยาการเติมที่ขั้วแอโนด (Anodic addition) และปฏิกิริยาการกำจัดที่ขั้วแคโทด (Cathodic elimination)
- ปฏิกิริยาการแตกพันธะที่ขั้วแอโนด (Anodic cleavage) และปฏิกิริยาการสร้างพันธะที่ขั้วแคโทด (Cathodic C,C-bond-forming reaction)



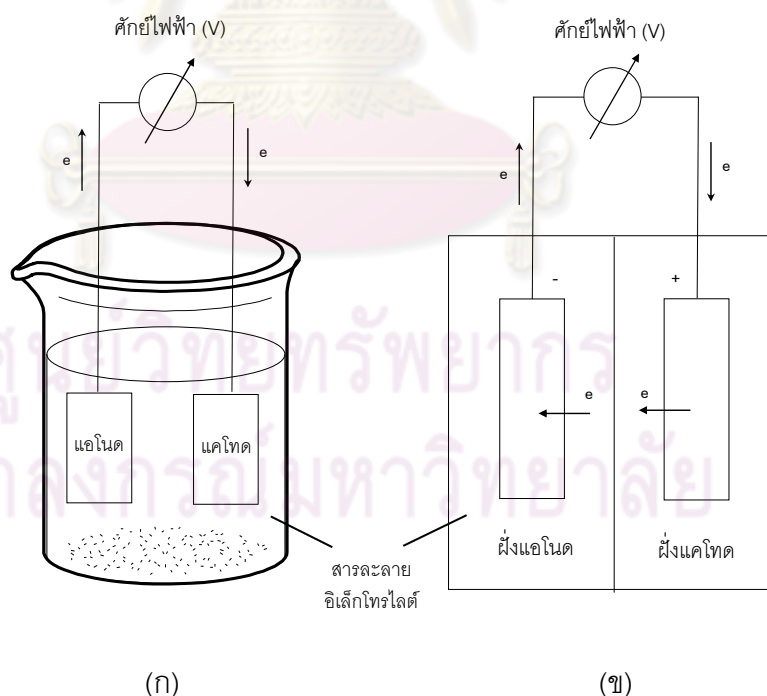
ภาพที่ 2.22 ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของสารอินทรีย์

(Lund และ Hammerich, 2001)

ประสิทธิภาพของกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น ชนิดของขั้วไฟฟ้า ตัวทำละลายและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิ และการออกแบบและการจัดรูปแบบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

2.8.3.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไปนิยมใช้เป็นแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบสองมิติ (Two-dimensional electrode) ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ขั้วไฟฟ้าหนึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ส่วนขั้วไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟาร่วม เนื่องจากสามารถดำเนินการและการควบคุมปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องต่อกระบวนการได้ง่าย โดยรูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ (Batch cell) ซึ่งอาจเป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น (Undivided electrochemical cell) หรือเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น (Divided electrochemical cell)



ภาพที่ 2.23 (ก) เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น และ (ข) เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบมีแผ่นกั้น (Lund และ Hammerich, 2001)

- เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบไม่มีแผ่นกั้น

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้จะเป็นแบบง่าย ๆ ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว และภาชนะสำหรับบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้าที่ใช้อาจมีลักษณะเป็นเส้นลวด แผ่นสี่เหลี่ยม แท่งสี่เหลี่ยม แท่งทรงกระบอก หรือแผ่นตะแกรงทรงกระบอก หรือของเหลว เช่น ปорот นอกจากนี้การจัดระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองควรจัดให้มีระยะห่างน้อยที่สุด เพื่อกำจัดผลของความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์ (Ohmic resistance) และความร้อนซึ่งเกิดขึ้นจากการผ่านของกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้เพื่อให้ได้พื้นที่ทำงานของขั้วไฟฟ้ามากอาจทำการเชื่อมต่อแบบขนาน (Parallel) เนื่องจากอาจเกิดชั้นฟิล์มขึ้นที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในระหว่างอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งเป็นการสูญเสียพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา

- เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น

ในบางกรณีปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าร่วมหรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าร่วม อาจจะไปมีผลรบกวนการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ทำให้จำเป็นต้องแยกปฏิกิริยาทั้งสองออกจากกัน โดยทั่วไปเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น จะประกอบด้วยภาชนะสำหรับบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 ส่วนที่ถูกกั้นด้วยเยื่อเลือกผ่าน เพื่อต้องการแยกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางฝั่งแอโนดและปฏิกิริยารีดักชันทางฝั่งแคโทดออกจากกัน โดยการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์จะขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วไฟฟ้าและเยื่อเลือกผ่านที่ใช้ ซึ่งเยื่อเลือกผ่านที่ใช้หากแบ่งตามหน้าที่จะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ เยื่อเลือกผ่านไอออนลบ (Anion-exchange membrane) และเยื่อเลือกผ่านไอออนบวก (Cation-exchange membrane) โดยเยื่อเลือกผ่านไอออนลบจะยอมให้ไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านได้ แต่ไอออนบวกจะผ่านไม่ได้ สำหรับเยื่อเลือกผ่านไอออนบวกจะมีลักษณะตรงกันข้ามคือยอมให้ไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเคลื่อนที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านได้ แต่ไอออนลบจะผ่านไม่ได้ ตัวอย่างของเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบมีแผ่นกั้น ได้แก่ เซลล์ไฮโดรเจน

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Dumesic และคณะ (2002) ทำการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลโดยการเติมไฮโดรเจนในกรดแลกติกในถังปฏิกรณ์ควอตซ์และใช้ทองแดงบนซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของกรดแลกติกจะได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ 1,2-โพรเพนไดออล และมีผลิตภัณฑ์ร่วมคือกรดโพรพิโอนิก โดยภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 473 เคลวิน ความดันไฮโดรเจน

0.72 เมกกะพาสคัล จะทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดแลกติกถึงร้อยละ 100 และ ความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 88.2 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดแลกติกสูงขึ้นแต่ความจำเพาะ เจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลลดลง

Lee และคณะ (2006) ศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการหมัก กลูโคสด้วยเชื้อยีสต์ *Saccharomyces cerevisiae* สายพันธุ์ NOY3860A และ BWG1-7a ที่มี การปลูกถ่ายยีน *mgs* (methylglyoxal synthase gene) และยีน *glyA* (glycerol dehydrogenase gene) จากเชื้อ *Escherichia coli* เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อุณหภูมิ 30 องศา เซลเซียส และอัตราการกวน 250 รอบต่อนาที พบว่าปริมาณของ 1,2-โพรเพนไดออลที่ได้จะขึ้นอยู่กับ จำนวนของยีน *mgs* และยีน *glyA* ภายในเซลล์ โดยในเซลล์ที่มียีน *mgs* จำนวน 3 copy เมื่อมี จำนวนยีน *glyA* มากขึ้นจะทำให้ได้ปริมาณ 1,2-โพรเพนไดออลสูงขึ้น โดยจะได้ปริมาณของ 1,2-โพรเพนไดออลสูงที่สุดเท่ากับ 0.24 กรัมต่อลิตร จากสารละลายกลูโคสเข้มข้นร้อยละ 2

Tomishige และคณะ (2006) ศึกษาผลของโลหะแทนซีชันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลในถังปฏิกรณ์สแตนเลส โดยใช้สารละลายกลีเซอรอล เข้มข้นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 8.0 เมกกะพาสคัล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 393 เคลวิน เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะแทนซีชันบนคาร์บอน 150 มิลลิกรัม และปริมาณเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst ที่ ใช้ 300 มิลลิกรัม พบว่าการใช้ Ru/C ร่วมกับ Amberlyst แสดงประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล เนื่องจาก Amberlyst จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำได้ดีขึ้น ทำให้ ได้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ สูง ภายใต้ภาวะในการเกิดปฏิกิริยามาตรฐาน ซึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ร้อยละ ผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล และความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 12.9 9.7 และ 55.4 ตามลำดับ

Miyazawa และคณะ (2007) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst ที่เป็นกรดต่อ ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล โดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา รูทีเนียมบนคาร์บอน (Ru/C) ในถังปฏิกรณ์สแตนเลส โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 8.0 เมกกะพาสคัล และเวลาใน การทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง พบว่าการใช้ Amberlyst70 ให้ผลที่ดีกว่า Amberlyst15 เนื่องจาก Amberlyst70 สามารถทนอุณหภูมิได้สูงกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และ Amberlyst จะมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและความจำเพาะเจาะจงของการเกิดผลิตภัณฑ์

อย่างมีนัยสำคัญ ภายใต้ภาวะของการเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 453 เคลวิน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/C 15 มิลลิกรัม และปริมาณ Amberlyst70 140 ไมโครโมลโปรตอน ซึ่งจะมีร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล และความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 48.8 38.9 และ 70.2 ตามลำดับ

Gonzalez และคณะ (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการหมักกลีเซอรอลด้วยเชื้อ *E. coli* สายพันธุ์ MC4100 W3110 และ ATCC 11303 แบบไม่ใช้ออกซิเจน ภายในถังปฏิกรณ์ 6 ถังแบบต่อเนื่อง โดยใช้กลีเซอรอลเข้มข้น 110 มิลลิโมลต่อลิตร อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน อัตราการวน 200 รอบต่อนาที พบว่าได้ปริมาณของ 1,2-โพรเพนไดออลเท่ากับ 0.5 ± 0.15 มิลลิโมลต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบปิดที่มีความเป็นเบส ความเข้มข้นของโพแทสเซียมและฟอสเฟตสูง และความเข้มข้นของกลีเซอรอลต่ำจะทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนสูง

Zhu และคณะ (2008) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของเอทิลอะซิเตต ภายในถังปฏิกรณ์สแตนเลสชนิดเบดหยุดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4.7 กรัม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง ภายใต้ภาวะเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกอนไดออกไซด์ ความดันไฮโดรเจน 2.5 เมกกะพาสคัล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 160 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อเอทิลอะซิเตตเท่ากับ 50 ต่อ 1 ซึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทิลอะซิเตตเท่ากับ 90.2 และความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 98.8

Akiyama และคณะ (2009) ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลภายใต้วัฏภาคไอโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง พบว่าภายใต้ภาวะอุณหภูมิของปฏิกิริยาครั้งที่ 190 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลร้อยละ 80 เนื่องจากปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลเป็นปฏิกิริยาหลายขั้นตอน โดยในขั้นแรกเป็นปฏิกิริยากำจัดน้ำของกลีเซอรอลไปเป็นไฮดรอกซีแอซิโตนซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และขั้นที่สองเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของไฮดรอกซีแอซิโตนไปเป็น 1,2-โพรเพนไดออลซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นจึงทำการทดลองภายใต้ภาวะอุณหภูมิต่าง (Gradient temperature) ในช่วง 120-200 องศาเซลเซียส พบว่าได้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลสูงกว่าร้อยละ 92

Roy และคณะ (2010) ศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al₂O₃ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ Pt/Al₂O₃ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักในปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ภายใต้ภาวะความดันของแก๊สเฉื่อย

โดยปราศจากการเติมแก๊สไฮโดรเจนให้แก่ระบบ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมในอัตราส่วน 1:1 แสดงประสิทธิภาพที่ดีที่ภาวะอุณหภูมิ 493 เคลวิน ภายในเวลา 6 ชั่วโมง โดยร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเท่ากับร้อยละ 50.1 และความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลเท่ากับร้อยละ 47.2 โดยเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใดตัวหนึ่งเพียงตัวเดียว พบว่าการใช้ $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับร้อยละ 19.3 ความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลเท่ากับร้อยละ 50 ส่วน $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับร้อยละ 18.1 ความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลเท่ากับร้อยละ 37 นอกจากนี้พบว่าในภาวะที่ใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนทำให้ความจำเพาะเจาะจงของการเกิด 1,2-โพรเพนไดออลลดลงเหลือร้อยละ 31.9 เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนที่มากเกินไปจะไปสนับสนุนปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นมีเทนและสารประกอบแอลเคนตัวอื่น ๆ



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 แผนงานการวิจัยและการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 1,2-โพเพนไดออกไซด์ออกจากกลีเซอรอลสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า เพื่อสามารถนำผลการทดลองที่ได้ไปใช้เป็นข้อมูลในระดับขยายส่วนหรือใช้ประโยชน์ในการศึกษาต่อไป โดยในการทดลองจะมีรายละเอียด ดังนี้

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

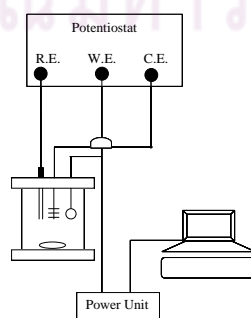
1. ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ (Ti/RuO_2) มีพื้นที่ผิว 140.72 ตารางเซนติเมตร
2. ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ แพลทินัม (Pt) มีพื้นที่ผิว 124.34 ตารางเซนติเมตร
3. ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ แผ่นคาร์บอน (Carbon paper) มีพื้นที่ผิว 50 ตารางเซนติเมตร
4. ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ แผ่นคาร์บอนเคลือบแพลทินัม (Pt/C) มีพื้นที่ผิว 50 ตารางเซนติเมตร
5. เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าขนาด 300 มิลลิลิตร
6. เครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงขนาด 10 แอมแปร์ (Power supply) รุ่น ZS 3205-2X
7. เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
8. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Sartorius
9. เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter) ยี่ห้อ Horiba รุ่น F-22
10. เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ
11. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Auto Lab, model PG stato
12. เครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatography) รุ่น HP1100 บริษัท Agilent technology
13. เครื่อง GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) รุ่น G3174A บริษัท Agilent technology

3.3 สารเคมี

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. 1,2-โพรเพนไดออล (1,2-propanediol) | (Merck, AR grade, 99%) |
| 2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc.H ₂ SO ₄) | (Fisher, 98%) |
| 3. กรดไนตริกเข้มข้น (Conc. HNO ₃) | (POCh. S.A., AR grade, 65%) |
| 4. กลีเซอรอล (Glycerol) | (Merck, AR grade, 99%) |
| 5. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) | (Labchem, AR grade) |
| 6. โซเดียมซัลเฟต ปราศจากน้ำ (Anhydrous Na ₂ SO ₄) | (Labchem, AR grade) |
| 7. น้ำ (H ₂ O) | (HPLC grade) |
| 8. เมทานอล (CH ₃ OH) | (Merck, HPLC grade) |
| 9. แอซิโตไนไตรล์ (CH ₃ CN) | (Merck, HPLC grade) |

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.4.1 ศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ ด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode, W.E.) ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter Electrode, C.E.) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode, R.E.) ซึ่งในการศึกษาจะทำการตรวจกราฟค่าความต่างศักย์ในช่วง +2,500 ถึง -2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกราฟ (Scan rate) 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอล ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 2 4 และ 5.4 ตามลำดับ ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นและอัตราการกววน 650 รอบต่อนาที การต่ออุปกรณ์แสดงดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 ลักษณะการต่อเครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3.4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพเพนไดออกซอลจากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ

3.4.2.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้า ในการทดลองจะศึกษาผลของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ แพลทินัม กระจกคาร์บอน และกระจกคาร์บอนเคลือบแพลทินัม เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าวร่วม โดยนำสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ผ่านค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที อุณหภูมิขณะทำการทดลองคงที่ที่ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยทำการเก็บตัวอย่างครั้งละ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่เวลา 0-10 ชั่วโมง

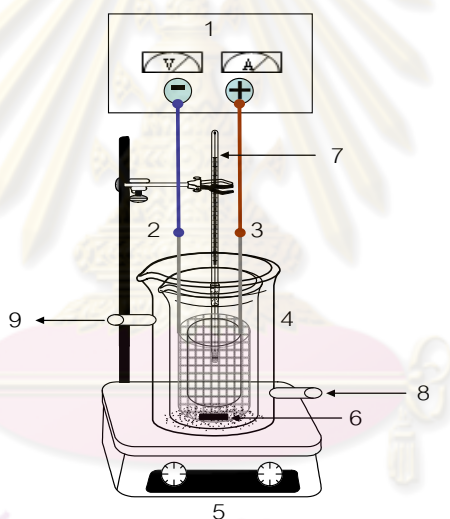
3.4.2.2 ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า ทำการทดลองโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.4.1 โดยทำการศึกษาค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 2.12-8.40 แอมแปร์ สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที อุณหภูมิขณะทำการทดลองคงที่ที่ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยทำการเก็บตัวอย่างครั้งละ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่เวลา 0-10 ชั่วโมง

3.4.2.3 ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม ทำการทดลองโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.2 โดยนำสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 เติมน้ำดีเอมซิลเฟตปราศจากน้ำให้มีความเข้มข้นในช่วงร้อยละ 0-3.5 น้ำหนักต่อปริมาตร อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที อุณหภูมิขณะทำการทดลองคงที่ที่ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยทำการเก็บตัวอย่างครั้งละ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่เวลา 0-10 ชั่วโมง

3.4.2.4 ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น ทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วมที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.3 โดยทำการศึกษาความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลในช่วง 0.5-2 อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที อุณหภูมิขณะทำการทดลองคงที่ที่ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยทำการเก็บตัวอย่างครั้งละ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่เวลา 0-10 ชั่วโมง

3.4.2.5 ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง ทำการทดลองโดยนำสารละลายกลีเซอรอล ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่ทำกรปรับค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.4.2.4 เติมโซเดียมคลอไรด์ให้มีความเข้มข้นในช่วงร้อยละ 0-2.5 น้ำหนักต่อ ปริมาตร อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที อุณหภูมิขณะทำการทดลองคงที่ที่ 32 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยทำการเก็บ ตัวอย่างครั้งละ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่เวลา 0-10 ชั่วโมง

3.4.2.6 อุณหภูมิ ทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารเติมแต่งที่เหมาะสม จากหัวข้อ 3.4.2.5 โดยทำการศึกษาอุณหภูมิในช่วง 32-70 องศาเซลเซียส อัตราการกวน 650 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยทำการเก็บตัวอย่างครั้งละ 4.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่เวลา 0-10 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าแบบกะ (1) เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (2) ขั้วแคโทด (3) ขั้วแอโนด (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) เครื่องกวนสาร (6) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (7) เทอร์โมมิเตอร์ (8) ทางน้ำหล่อเย็นเข้า (9) ทางน้ำหล่อเย็นออก

3.4.3 การวิเคราะห์ปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) โดยภาวะในการวิเคราะห์ คือ

1. วัฏภาคนิ่ง ได้แก่ คอลัมน์ C18 ชนิดวัฏภาคผันทกลับ (C18 Reverse phase) ขนาด 4.6x150 มิลลิเมตร บรรจุซิลิกาขนาดอนุภาค 5 มิลลิเมตร รุ่น Pinnacle II C18
2. วัฏภาคเคลื่อนที่ ได้แก่ สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 มิลลิโมลต่อลิตร

3. อัตราการไหล ได้แก่ 0.5 มิลลิลิตรต่ออนาที
4. อุณหภูมิของคอลัมน์ ได้แก่ 40 องศาเซลเซียส
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณ ได้แก่ ตัวตรวจวัดสัญญาณความแตกต่างของดรรชนีหักเห (Refractive index, RI)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

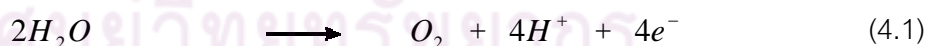
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลายกลีเซอรอล

ก่อนทำการศึกษาการหาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจาก กลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทราบว่ากลีเซอรอลนั้นสามารถเกิด ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้หรือไม่ ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยนำสารละลาย กลีเซอรอลมาปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 2 4 และ 5.4 ตามลำดับ ด้วยกรด ซัลฟิวริกเข้มข้น ทำการตรวจกรดค่าความต่างศักย์ในช่วง +2,500 ถึง -2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และทำการเปรียบเทียบผลที่ได้กับ น้ำกลั่นที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 2 4 และ 5.4 ตามลำดับ

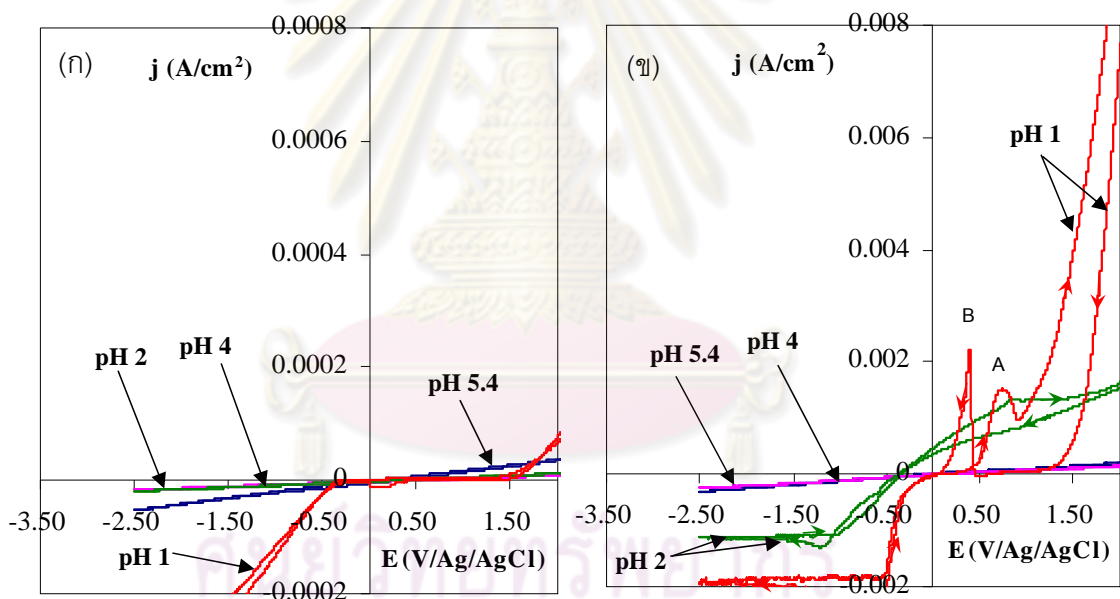
ภาพที่ 4.1 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าของ น้ำกลั่นที่ปรับค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 2 4 และ 5.4 พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของน้ำจะเกิดในภาวะความเป็นกรดสูง โดยที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 น้ำจะ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไปเป็นแก๊สออกซิเจน (O_2) และไฮโดรเจนไอออน (H^+) ดังสมการที่ (4.1) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าประมาณ +1.50 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl และปฏิกิริยารีดักชันของน้ำไป เป็นแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.50 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ดังสมการ (4.2)



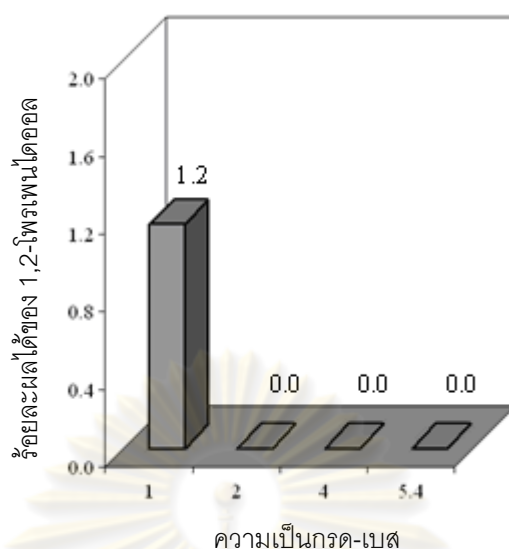
ภาพที่ 4.1 (ข) แสดงกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น ต่างกันในช่วง 1 ถึง 5.4 พบว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ในภาวะ ความเป็นกรดสูง โดยจะปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในภาวะความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 1 ในขณะที่ภาวะความเป็นกรด-เบสอื่น ๆ จะไม่ปรากฏฟีกของการออกซิเดชัน-รีดักชัน อย่างชัดเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทำการศึกษา สำหรับการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าปรากฏฟีกของ การออกซิเดชัน (ฟีก A) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.3 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl โดยค่าศักย์ไฟฟ้า

สูงสุดเท่ากับ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 1.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และสำหรับการตรวจกรดแบบย้อนกลับปรากฏฟีกของการออกซิเดชัน (ฟีก B) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.1 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.4 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

เมื่อนำสารละลายที่เหลือไปทำการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง พบว่าที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 มีร้อยละผลได้ของ 1,2-โพเพนไดออลประมาณร้อยละ 1.2 ในขณะที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นอื่น ๆ ไม่พบผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ดังภาพที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเคมีไฟฟ้ามีความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ 1,2-โพเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรด



ภาพที่ 4.1 (ก) กราฟโพลาริเซชันของน้ำกลั่นที่ความเป็นกรด-เบสต่าง ๆ และ (ข) กราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบส 1 2 4 และ 5.4 โดยทำการตรวจกรดค่าความต่างศักย์ในช่วง +2,500 ถึง -2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกรด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราการกวาด 650 รอบต่อวินาที



ภาพที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลและความเป็นกรด-เบส เริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลจากการศึกษาไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยทำการตรวจกวาด ค่าความต่างศักย์ในช่วง +2,500 ถึง -2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl ด้วยอัตราการตรวจกวาด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และอัตราการกวาด 650 รอบต่อนาที

เพื่อเป็นการศึกษาการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ จะทำการศึกษาลิเนียร์สวீปโวลแทมเมตรีของสารละลายกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 โดยทำการตรวจกวาดค่าความต่างศักย์แบบไปข้างหน้าจาก 0 ถึง +2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จำนวน 4 รอบ และแบบย้อนกลับจาก +2,500 ถึง 0 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จำนวน 4 รอบ ตามลำดับ ด้วยอัตราการตรวจกวาด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราการกวาด 650 รอบต่อนาที และทำการเปรียบเทียบผลที่ได้กับสารละลายกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ก่อนผ่านกระแสไฟฟ้า

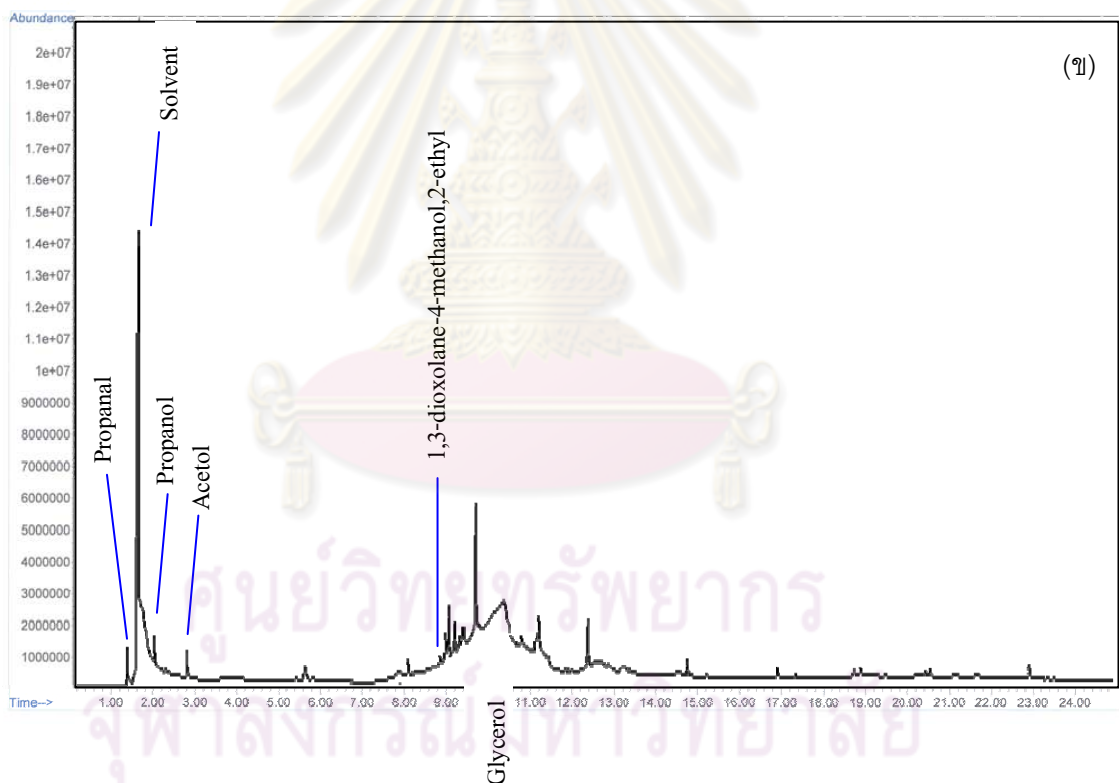
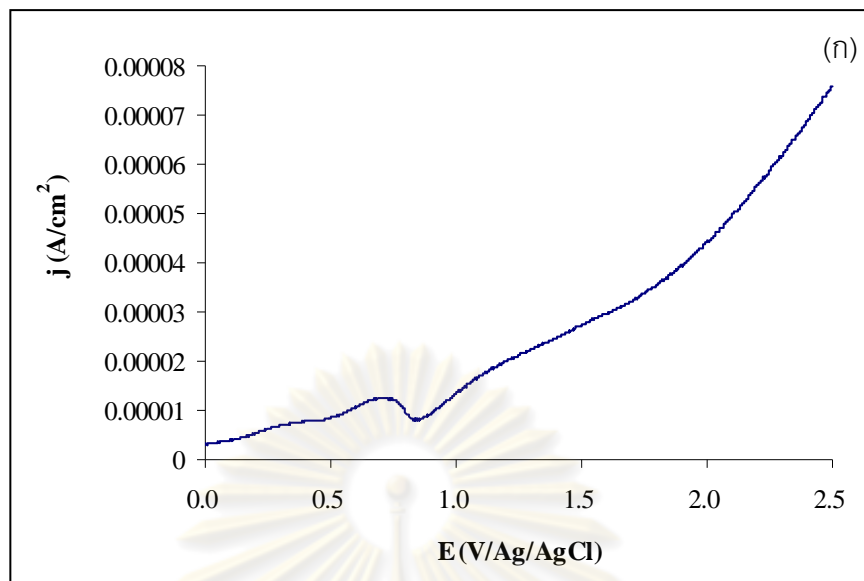
ภาพที่ 4.3 แสดง GC-MS สเปกตรัมของสารละลายกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ก่อนผ่านกระแสไฟฟ้า พบผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ อะโครลีน (Acrolein) และโพรพานอล (Propanol) โดยกลไกการเกิดอะโครลีนจากกลีเซอรอลในภาวะกรดเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกกลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยาโปรโตเนชัน (Protonation) พร้อมทั้งกำจัดน้ำออกจากโมเลกุล (Dehydration) ได้ 1,3-โพรเพนไดออล (1,3-propenediol) ซึ่งสามารถ

เกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่ได้ 3-ไฮดรอกซีโพรพาแนล (3-hydroxypropanal) จากนั้น 3-ไฮดรอกซีโพรพาแนลจะเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลได้อะโครลีน (Xu และคณะ, 2007)

ภาพที่ 4.4 (ก) แสดงกราฟลิเนียร์สวิตช์โวลแทจของสารละลายกลีเซอรอลสำหรับการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าจะปรากฏฟีกของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl และเมื่อทำการศึกษาโพเทนชิโอเมตริกโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำสารละลายไปทำการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วยเทคนิค GC-MS พบผลิตภัณฑ์ 4 ชนิด ได้แก่ โพรพาแนล (Propanal) แอซีทอล (Acetol) และ 1,3-ไดออกโซแลน-4-เมทานอล,2-เอทิล (1,3-dioxolane-4-methanol,2-ethyl) ดังแสดงในภาพที่ 4.4 (ข) แสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl อาจเป็นศักย์ไฟฟ้าที่มีความจำเพาะเจาะจงของการเกิดแอซีทอลจากกลีเซอรอล แต่อย่างไรก็ตามจากการทดลองไม่พบผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออล ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากใช้เวลาในการทำการทดลองสั้น นอกจากนี้การทำงานแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ เมื่อเวลาผ่านไปกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วจึงทำให้มีกระแสไฟฟ้าในระบบไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาไปเป็น 1,2-โพรเพนไดออล



ภาพที่ 4.3 การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS ของสารละลายกลีเซอรอลที่ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ก่อนผ่านกระแสไฟฟ้า



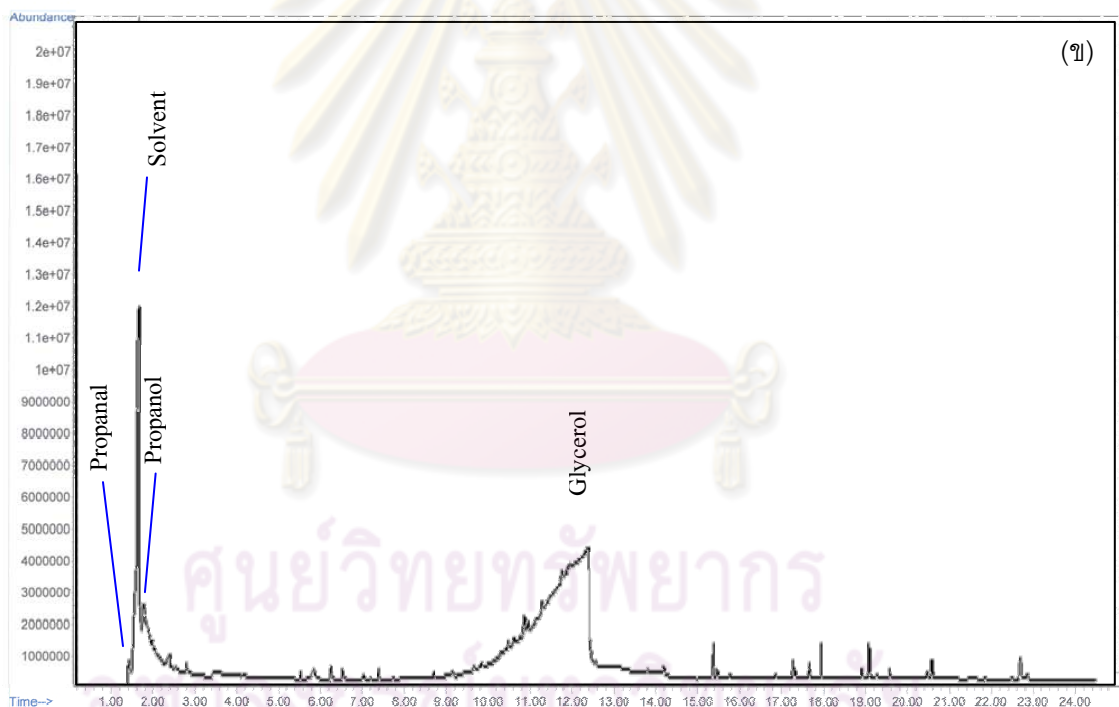
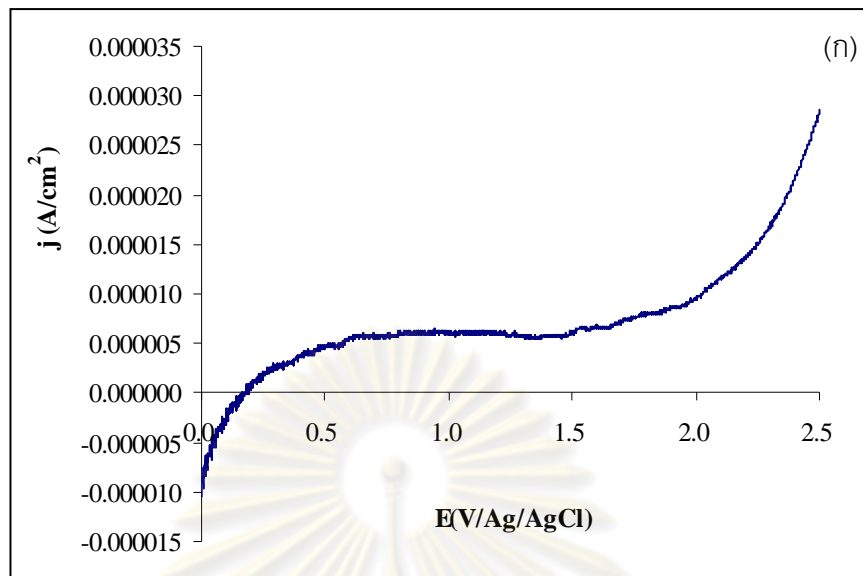
ภาพที่ 4.4 (ก) กราฟโพลาไรซ์สวิตช์โวลแทจของสารละลายกลีเซอรอล โดยทำการตรวจวัดค่าความต่างศักย์แบบไปข้างหน้าจาก 0 ถึง +2,500 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จำนวน 4 รอบ ด้วยอัตราการตรวจวัด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (ข) การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS จากโพเทนชิโอเมตริกโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และอัตราการกวาด 650 รอบต่อนาที

ภาพที่ 4.5 (ก) แสดงกราฟลิเนียร์สแควร์โวลแมมเมตรีของสารละลายกลีเซอรอลสำหรับการตรวจกรดแบบย้อนกลับพบว่าไม่ปรากฏพีคของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ +0.4 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl (พีค B) ดังรูปที่ 4.1 (ข) ซึ่งเป็นพีคของการออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของสารตั้งต้นเมื่อทำการตรวจกรดแบบไปข้างหน้า (Camara และคณะ, 2007) ดังนั้นในการทดลองเมื่อทำการตรวจกรดแบบย้อนกลับโดยเริ่มจาก +2,500 ถึง 0 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จึงไม่มีผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นเมื่อทำการตรวจกรดแบบไปข้างหน้าจึงทำให้ไม่ปรากฏพีคของการออกซิเดชันดังกล่าว ในขณะที่เมื่อทำการศึกษาโพเทนชิโอเมตริกโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.4 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำสารละลายไปทำการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วยเทคนิค GC-MS พบผลิตภัณฑ์ 1 ชนิด คือ โพรพาแนล (Propanal) ดังแสดงในภาพที่ 4.4 (ข) แสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาอเล็กโทรไลซิสโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.4 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl อาจเป็นศักย์ไฟฟ้าที่มีความจำเพาะเจาะจงของการเกิดโพรพาแนลจากอะโครลีน

4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอล

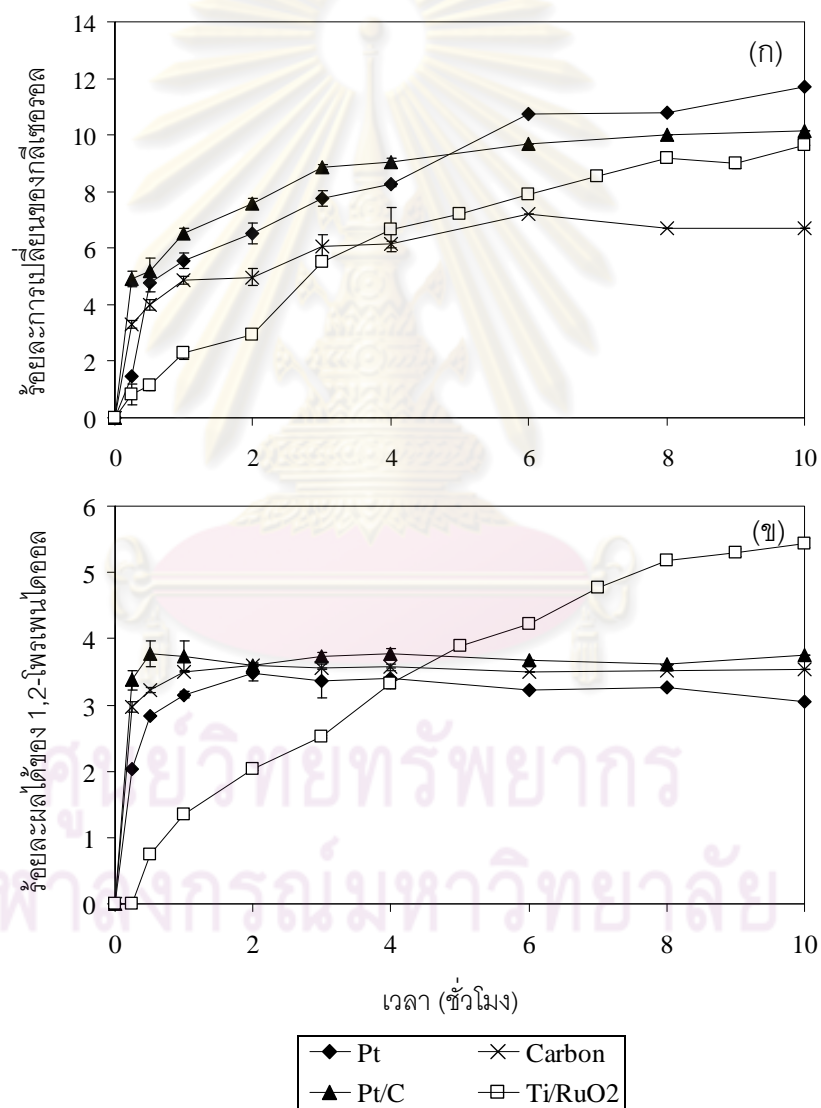
4.2.1 ผลของชนิดของขั้วไฟฟ้า

เนื่องจากประสิทธิภาพของกระบวนการเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ (Li และคณะ, 2005) ดังนั้นในการทดลองนี้จะทำการศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลโดยใช้ขั้วแอโนดที่ต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ ไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ แพลทินัม กระดาษคาร์บอน และกระดาษคาร์บอนเคลือบแพลทินัมและใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วแคโทดผ่านค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 จากการทดลองพบว่าขั้วแพลทินัมให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงที่สุดประมาณร้อยละ 11 รองลงมาคือกระดาษคาร์บอนเคลือบแพลทินัม ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ และกระดาษคาร์บอน ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.6 (ก) และเมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล พบว่าการใช้ขั้วแพลทินัม กระดาษคาร์บอน และกระดาษคาร์บอนเคลือบแพลทินัมทำให้อัตราผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 1 ชั่วโมงแรกคือประมาณร้อยละ 3.1 3.5 และ 3.7 ตามลำดับ แต่หลังจากนั้นค่าที่ได้ค่อนข้างคงที่ ในขณะที่การใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ทำให้อัตราผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตลอดช่วงเวลาของการทำปฏิกิริยาอเล็กโทรไลซิส ดังแสดงในภาพที่ 4.6 (ข) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากธรรมชาติของขั้วไฟฟ้า



ภาพที่ 4.5 (ก) กราฟลิเนียร์สวี่ปโวลแทมเมตรีของสารละลายกลีเซอรอล โดยทำการตรวจกวาดค่าความต่างศักย์แบบย้อนกลับจาก +2,500 ถึง 0 มิลลิโวลต์เทียบกับ Ag/AgCl จำนวน 4 รอบ ด้วยอัตราการตรวจกวาด 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (ข) การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS จากโพเทนซีโอเมตริกโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.7 โวลต์เทียบกับ Ag/AgCl เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และอัตราการกวาด 650 รอบต่อนาที

แต่ละชนิด โดยการที่ใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าของการปลดปล่อยออกซิเจนต่ำกว่าขั้วแพลทินัม (Li และคณะ, 2005) ทำให้กระแสไฟฟ้าส่วนหนึ่งถูกใช้ไปการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำไปเป็นแก๊สออกซิเจน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลน้อยกว่าขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นในช่วงแรก แต่จากการที่ใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดในการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสหลังจาก 4 ชั่วโมง ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงจะทำการศึกษาโดยใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์เป็นขั้วแอโนด

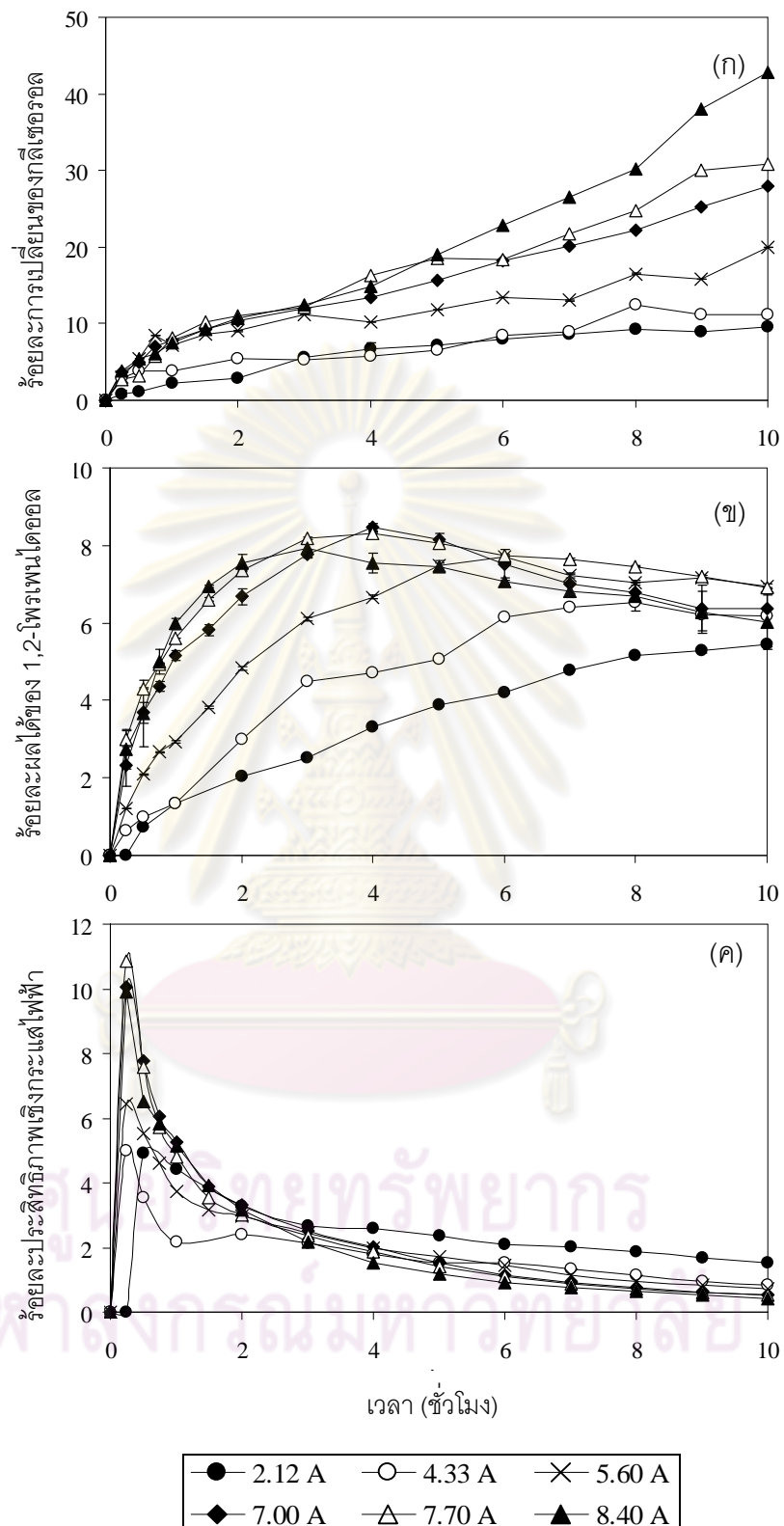


ภาพที่ 4.6 ผลของชนิดของขั้วไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล และ (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลที่เวลาต่าง ๆ เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1

4.2.2 ผลของกระแสไฟฟ้า

ผลของค่ากระแสไฟฟ้าต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์จะทำการศึกษาค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าในช่วง 2.12-8.40 แอมแปร์ โดยใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์เป็นขั้วแอโนดและขั้วแพลทินัมเป็นขั้วแคโทด ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลเท่ากับ 1 และทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 0-10 ชั่วโมง ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าให้แก่ระบบมากขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ที่กล่าวว่า “ปริมาณสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนประจุที่ผ่านให้แก่ระบบ” โดยที่ค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 8.40 แอมแปร์ ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงกว่าร้อยละ 40 ภายในเวลา 10 ชั่วโมง (ดังภาพที่ 4.7 (ก)) และเมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ พบว่าการเพิ่มค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าให้แก่ระบบในช่วง 2.12-7.70 แอมแปร์ ทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 8.5 ภายในเวลา 4 ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส พบว่าร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์มีแนวโน้มลดลง ดังภาพที่ 4.7 (ข) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก 1,2-โพรเพนไดออกไซด์อาจเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสต่อไปกลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่นเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าให้ระบบนานขึ้น นอกจากนี้การใช้ค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 8.40 แอมแปร์ ทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ใกล้เคียงกับการใช้ค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ในช่วง 3 ชั่วโมงแรก แต่อย่างไรก็ตามพบว่าร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์มีแนวโน้มลดลงหลังจากผ่านกระแสไฟฟ้าให้ระบบนานกว่า 4 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการผ่านค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าสูง ๆ ให้ระบบด้วยเวลานานเป็นภาวะที่รุนแรงต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์

ค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์จะพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ ในเทอมของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าของกลีเซอรอล ดังแสดงการคำนวณในภาคผนวก (ก) จากภาพที่ 4.7 (ค) พบว่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายใน 15 นาที โดยค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 7.70 แอมแปร์จะให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าสูงสุดคือร้อยละ 11 แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วและคงที่ประมาณร้อยละ 1 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดขึ้นฟิล์มของสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (Feng และคณะ, 2009) ทำให้เป็นการสูญเสียพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจากผลการศึกษาสามารถสรุปได้ว่าค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์เป็นค่ากระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์



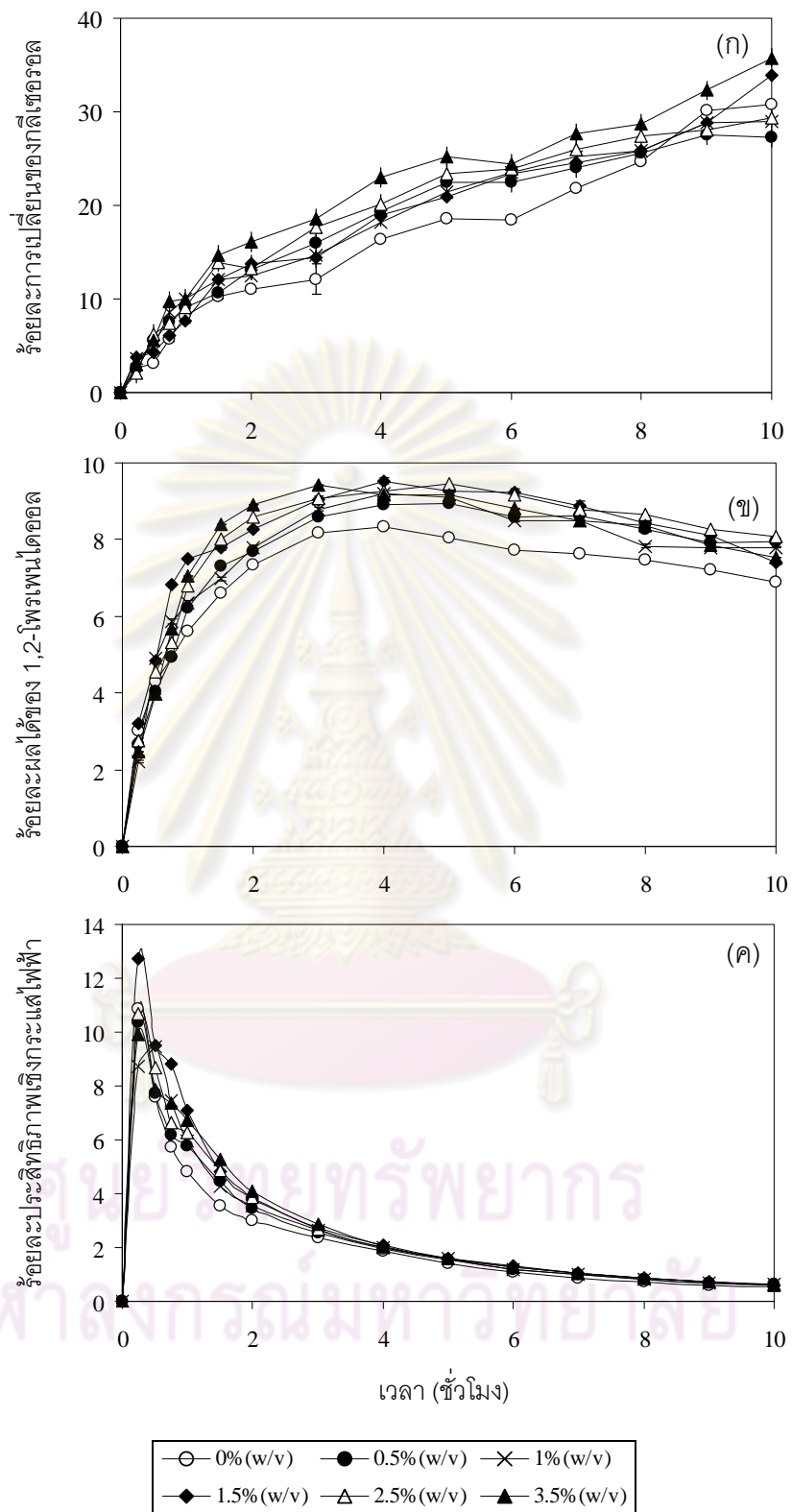
ภาพที่ 4.7 ผลของความเข้มกระแสไฟฟ้าต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล
 (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และ
 (ค) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ

4.2.3 ผลของความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม

เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ 1,2-โพเพนไดออลจึงทำการศึกษาการเติมสารอิเล็กโทรไลต์ร่วมลงไปในระบบ โดยสารอิเล็กโทรไลต์ร่วมที่เลือกใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ โซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ (Anhydrous Na_2SO_4) ในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 0-3.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ผ่านค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลเท่ากับ 1 จากการทดลองพบว่าการเติมโซเดียมซัลเฟตลงไปในระบบทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพเพนไดออลเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ไม่มีการเติมสารโซเดียมซัลเฟตดังภาพที่ 4.8 (ก-ข) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเติมสารอิเล็กโทรไลต์ร่วมลงในระบบทำให้ความต้านทานไฟฟ้า (Ohmic resistance) ลดลง (Trompette และ Vergnes, 2009) กระแสไฟฟ้าจึงสามารถผ่านระบบได้ดีขึ้นส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตที่สูงขึ้นในช่วงร้อยละ 0.5-3.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพเพนไดออลเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจากร้อยละ 8.7-9.4 ดังนั้นเพื่อเป็นการพิจารณาความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพเพนไดออลจะพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้ความเข้มข้นของสารโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ให้ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าสูงสุดประมาณร้อยละ 13 ที่เวลา 15 นาที

4.2.4 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น

จากกราฟโพลาริเซชันของกลีเซอรอล (ภาพที่ 4.1 (ก)) แสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีในภาวะความเป็นกรดสูง ดังนั้นเพื่อเป็นการศึกษาภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพเพนไดออล จะทำการศึกษาความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลในช่วง 0.5-2 โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากการทดลองพบว่าในภาวะที่ระบบมีความเป็นกรดสูงขึ้นในช่วงความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1-2 ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพเพนไดออลเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 34 ภายใน 10 ชั่วโมง และร้อยละ 9.5 ภายใน 4 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.9 (ก-ข) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในภาวะความเป็นกรดสูงจะมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (H^+) มากซึ่งมีสมบัติในการนำไฟฟ้าทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในระบบได้มากและส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ไฮโดรเจนไอออนยังเป็นสารร่วมทำปฏิกิริยาจึงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพเพนไดออลสูงกว่าในระบบที่มีความเป็นกรดต่ำกว่า ในขณะที่เมื่อภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของระบบเท่ากับ 0.5 ผลการทดลองที่ได้

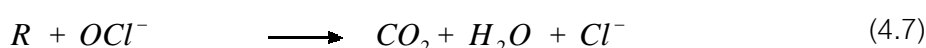
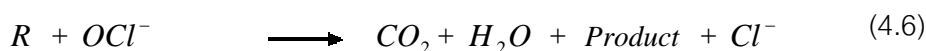
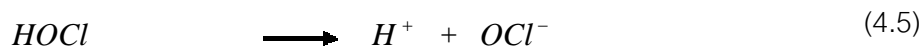
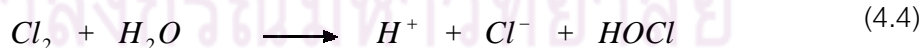
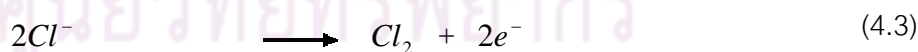


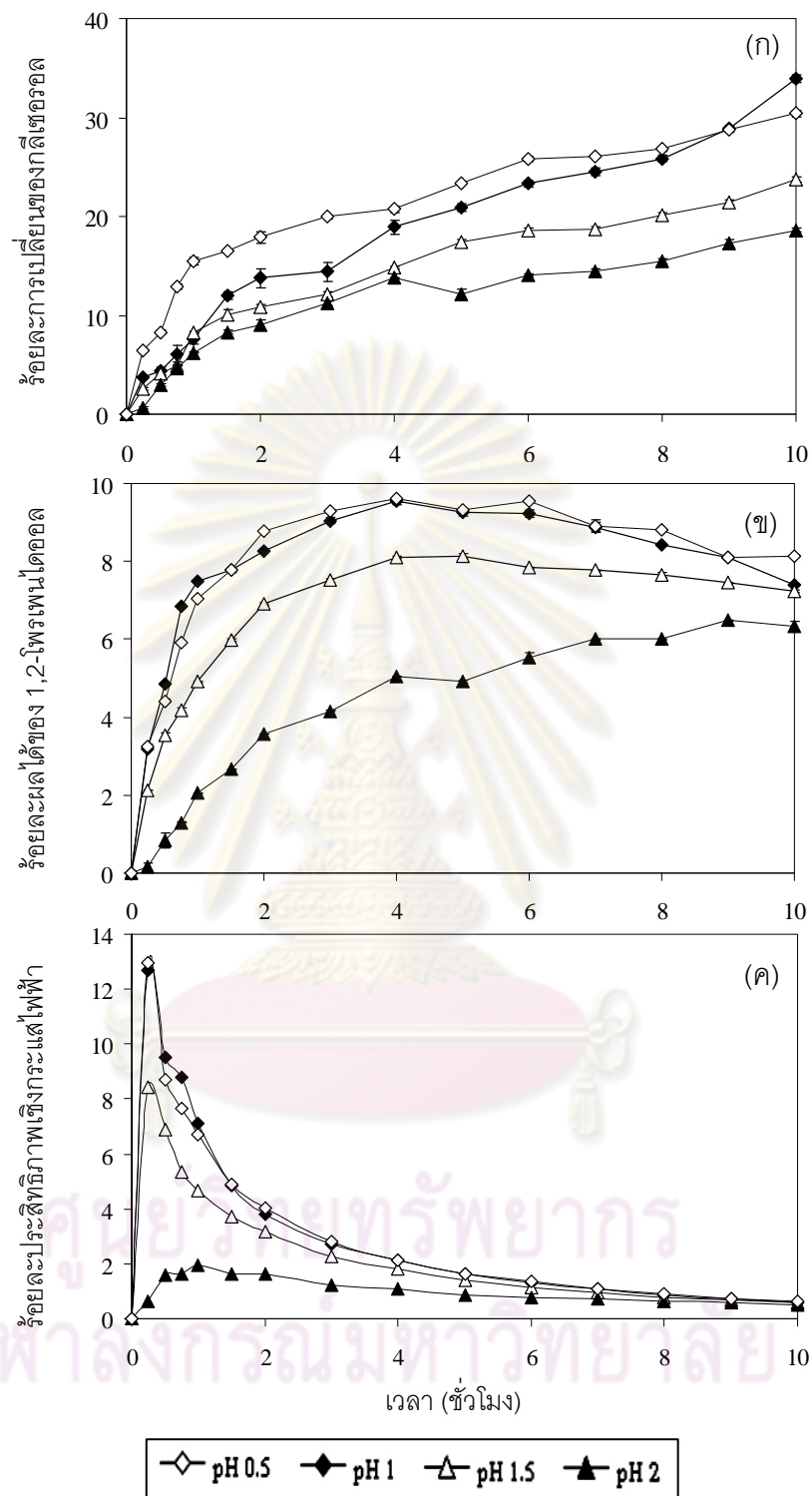
ภาพที่ 4.8 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และ (ค) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ

จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงกว่าที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของระบบเท่ากับ 1 แต่ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลใกล้เคียงกับภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของระบบเท่ากับ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของระบบเท่ากับ 1 เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออล การพิจารณาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจะพิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า จากภาพที่ 4.9 (ค) พบว่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของระบบเท่ากับ 1 และ 0.5 มีค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกันประมาณร้อยละ 13 ที่เวลา 15 นาที ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงทำการทดลองในภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1

4.2.5 ผลของความเข้มข้นของสารเติมแต่ง

การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะใช้สารเติมแต่งคือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 0-2.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ภาพที่ 4.10 (ก) แสดงร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลกับเวลาที่ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ต่าง ๆ พบว่าการเติมโซเดียมคลอไรด์ในระบบทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ไม่มีการเติมโซเดียมคลอไรด์ในระบบ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเติมโซเดียมคลอไรด์ช่วยทำให้การนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดีขึ้นและเป็นการสร้างตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง คือ ไฮโปคลอไรต์ (OCl^-) ดังแสดงในสมการที่ (4.3)-(4.7) (Rajkumar และคณะ, 2005) โดยการใช้ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ที่สูงขึ้นในช่วงร้อยละ 0-2.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นเล็กน้อย



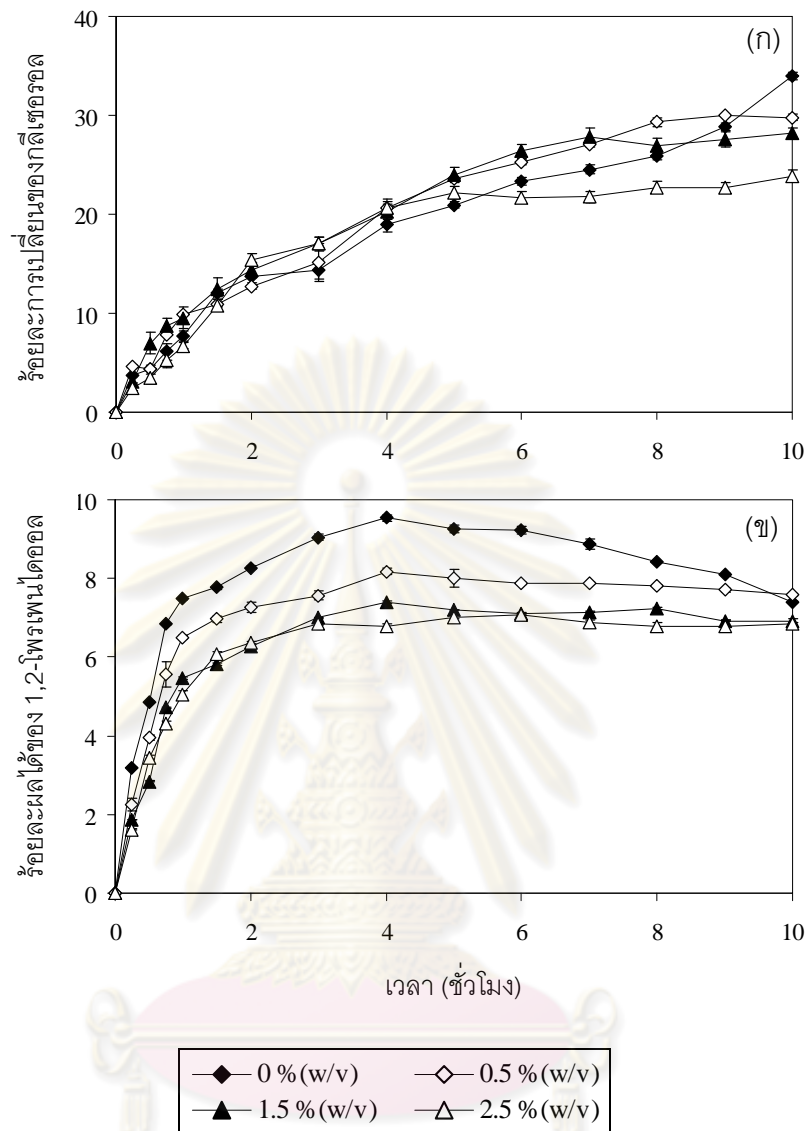


ภาพที่ 4.9 ผลของความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคลีเซอรอล (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรและ (ค) ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลาต่าง ๆ

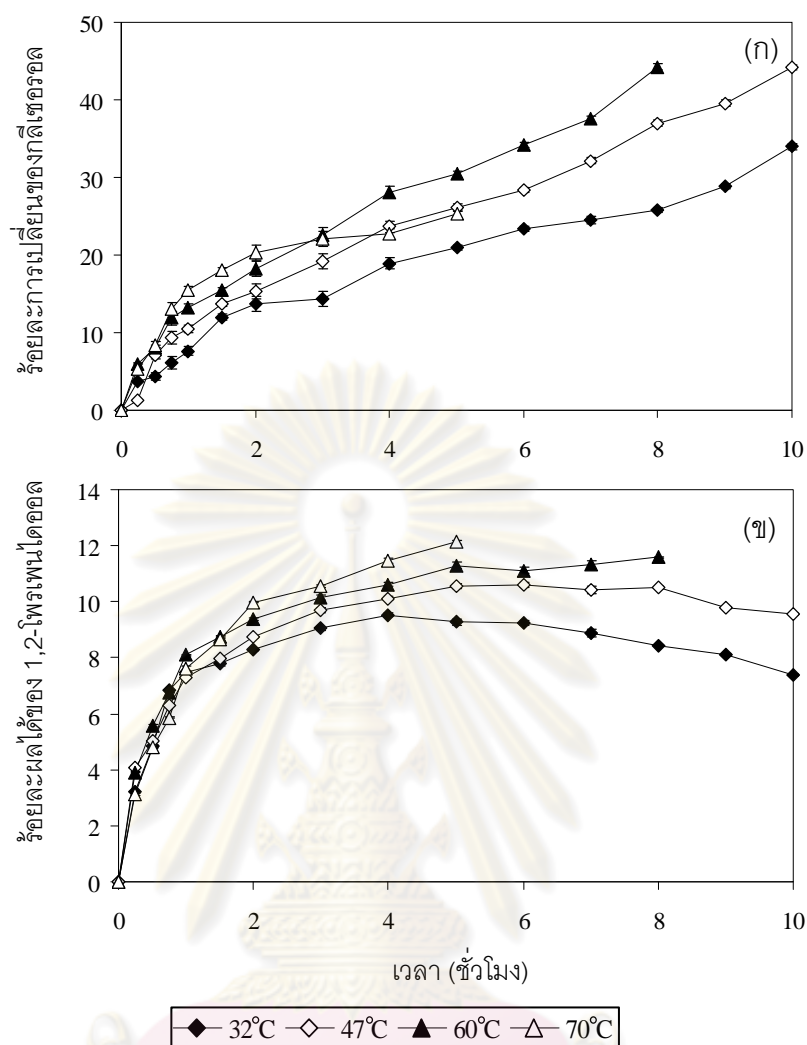
ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลพบว่า การเติมโซเดียมคลอไรด์ลงในระบบทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มี การเติมโซเดียมคลอไรด์ ดังภาพที่ 4.10 (ข) โดยการใช้ความเข้มข้นของสารเติมแต่งที่สูงขึ้นในช่วงร้อยละ 0-2.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลลดลงจากร้อยละ 9.5 เหลือร้อยละ 6.5 ภายในเวลา 4 ชั่วโมง แสดงว่าไฮโปคลอไรต์ที่เกิดขึ้นอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงซึ่งเปลี่ยนกลีเซอรอลไปเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอื่นหรือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายของกระบวนการเคมีไฟฟ้า

4.2.6 ผลของอุณหภูมิ

จากการทดลองของ Amouzegar และ Savadogo (1994) ซึ่งเป็นการศึกษาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของฟินอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมี พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้นจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไซโคลเฮกซานอล (Cyclohexanol) เพิ่มขึ้น ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกอล จึงทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 32-70 องศาเซลเซียส ผ่านค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลายกลีเซอรอลเท่ากับ 1 และความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้นในช่วง 32-70 องศาเซลเซียสทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 14 เป็นร้อยละ 22 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง และจากร้อยละ 9 เป็นร้อยละ 12 ภายในเวลา 5 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.11 (ก-ข) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาจะช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีให้เร็วขึ้น นอกจากนี้ในกระบวนการเคมีไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrohydrogenation) เกิดได้เร็วกว่าปฏิกิริยาการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen evolution) เนื่องจากปฏิกิริยาการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง (Amouzegar และ Savadogo, 1994) อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียสจะให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลสูงสุดร้อยละ 12 ภายในเวลา 5 ชั่วโมง แต่เพื่อเป็นการป้องกันการระเหยของน้ำออกจากระบบอย่างรวดเร็วจึงเลือกภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกอล ซึ่งทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลเท่ากับร้อยละ 31 และ 11.4 ที่เวลา 5 ชั่วโมงตามลำดับ



ภาพที่ 4.10 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล และ (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ที่เวลาต่าง ๆ



ภาพที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล และ (ข) ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออลเมื่อใช้ความเข้มกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเข้มข้นของไซเดียมซัลเฟต ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ที่เวลาต่าง ๆ

4.3 กลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า

การศึกษากลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะทำการศึกษาโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC-MS) โดยนำสารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ความเข้มข้นของไซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรทำปฏิกิริยา

อิเล็กโทรไลต์ด้วยความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำสารละลายไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS โดยใช้วัฏภาคหนึ่งคือคอลัมน์รูเล็ก (Capillary column) ชนิด DB-5ms รัศมีภายใน 0.25 มิลลิเมตร ความยาวคอลัมน์ 30 เมตร ภายในฉาบด้วยไดเมทิลพอลิไซลอกเซน (Dimethylpolysiloxane) เป็นฟิล์มบางความหนา 0.25 ไมโครเมตร วัฏภาคเคลื่อนที่คือฮีเลียม (He) ด้วยอัตราการไหลของแก๊สตัวพา 1.5 มิลลิตรต่อนาที ตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดฟเลมไอออไนเซชัน (Flame ionization detector, FID) เพื่อพิสูจน์ยืนยันสารประกอบและทำการเปรียบเทียบผลที่ได้กับภาวะก่อนทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลต์

จากภาพที่ 4.3 สารละลายกลีเซอรอลที่ภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ก่อนผ่านกระแสไฟฟ้า พบผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ อะโครลีน (Acrolein) และโพรพานอล (Propanol) ในขณะที่หลังทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลต์ของกลีเซอรอลในภาวะความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ผ่านค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่เวลา 4 ชั่วโมง พบผลิตภัณฑ์ 9 ชนิด ได้แก่ โพรพานอล (Propanal) โพรพานอล (Propanol) แอซีทอล (Acetol) 1,2-โพรเพนไดออล (1,2-propanediol) 1,3-ไดออกโซแลน,2-เอทานิล-4-เมทิล (1,3-dioxolane,2-ethyl-4-methyl) 1,3-ไดออกโซแลน-4-เมทิล (1,3-dioxolane-4-methyl) 1,3-ไดออกโซแลน-5-ออล (1,3-dioxane-5-ol) 1-โพรพานอล,2-(2-ไฮดรอกซีโพรพอกซี) (1-propanol,2-(2-hydroxypropoxy)) และ 1,3-ไดออกโซแลน-4-เมทานอล,2-เอทิล (1,3-dioxolane-4-methanol,2-ethyl) ดังแสดงในภาพที่ 4.12

กลไกการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาหลายขั้นตอน โดยเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว ได้แก่

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด (Anodic oxidation) โดยการสูญเสียอิเล็กตรอน
2. ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด (Cathodic reduction) โดยการรับอิเล็กตรอน

ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาในขั้นแรกกลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลต์โดยการสูญเสียอิเล็กตรอนและไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วแอโนด (Anode dehydrogenation) ได้กลีเซอรอลเรดิคัล (Glycerol radical) จากนั้นกลีเซอรอลเรดิคัลในภาวะกรดจะเกิดปฏิกิริยาโปรตอนชัน (Protonation) พร้อมทั้งกำจัดน้ำออกจากโมเลกุล (Dehydration) ได้ 2-โพรเพน-1,2-ไดออลเรดิคัล (2-propene-1,2-diol radical) ซึ่งสามารถจัดเรียงโมเลกุลใหม่ได้ 1-ไฮดรอกซีโพรเพน-2-โชนเรดิคัล (1-hydroxypropan-2-one radical) จากนั้น 1-ไฮดรอกซีโพรเพน-2-โชนเรดิคัลจะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนพร้อมทั้งรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด (Cathodic hydrogenation) ได้แอซีทอล และแอซีทอลจะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนพร้อมทั้งรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดได้ 1,2-โพรเพนไดออล แสดงดังภาพที่ 4.13 แต่อย่างไรก็ตาม 1,2-โพรเพนไดออลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับ

1,2-โพรเพนไดออกไซด์อีกโมเลกุลหนึ่งแล้วมีการกำจัดน้ำออกโมเลกุลได้ 1-โพรพานอล, 2-(2-ไฮดรอกซีโพรพอกซี) นอกจากนี้แอซีทอลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับฟอร์มัลดีไฮด์ได้ 1,3-ไดออกโซแลน-4-เมทิล หรือรวมตัวกับโพรพาแนลได้ 1,3-ไดออกโซแลน, 2-เอทานอล-4-เมทิล

นอกจาก 1,2-โพรเพนไดออกไซด์แล้ว การแปรรูปกลีเซอรอลด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้ายังให้ผลิตภัณฑ์ตัวอื่น ๆ อีกดังแสดงในภาพที่ 4.10 ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 ปฏิกิริยาหลัก ดังนี้

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด (Anodic oxidation) โดยการสูญเสียอิเล็กตรอน
2. ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด (Cathodic reduction) โดยการรับอิเล็กตรอน
3. ปฏิกิริยาการรวมตัว (Coupling reaction) โดยการรวมตัวของสาร 2 ชนิด

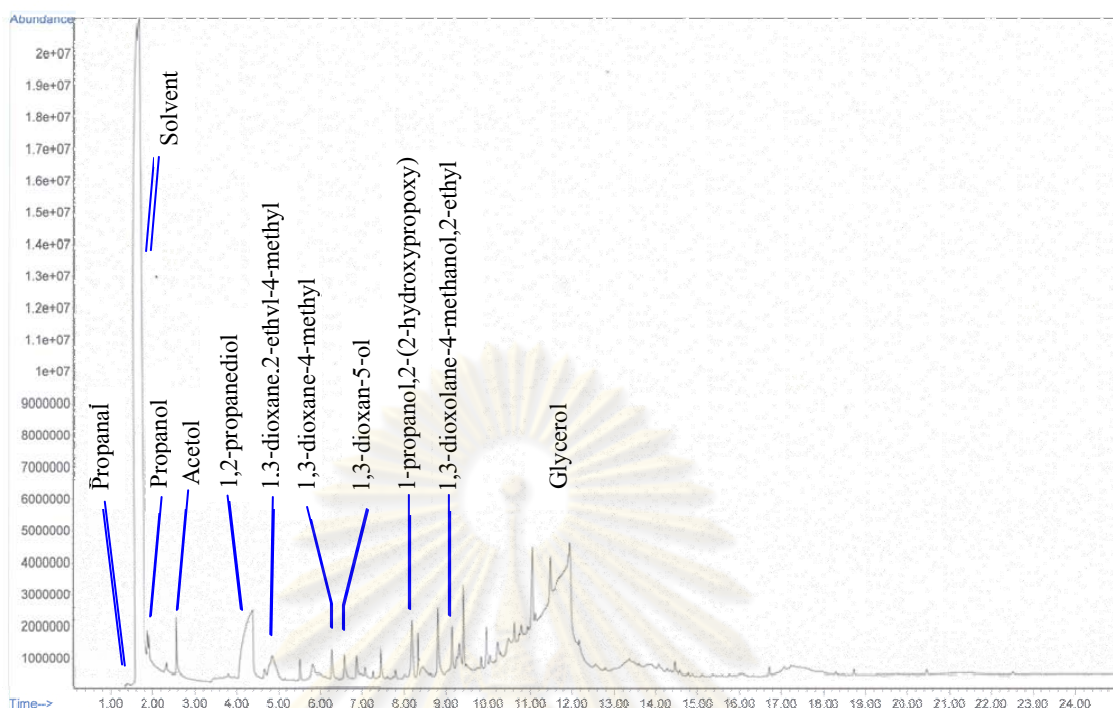
โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1: กลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ฟอร์มัลดีไฮด์

วิธีที่ 2: กลีเซอรอลในภาวะกรดจะเกิดปฏิกิริยาโปรโตเนชันพร้อมทั้งกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลได้เป็นคาร์แบนไอออนของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับฟอร์มัลดีไฮด์ได้ 1,3-ไดออกแซน-5-อล หรือรวมตัวกับโพรพาแนลได้ 1,3-ไดออกโซแลน-4-เมทานอล, 2-เอทิล

วิธีที่ 3: กลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยการรับอิเล็กตรอนและไฮโดรเจนไอออนพร้อมทั้งกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลได้โพรพานอล ซึ่งสามารถจัดเรียงโมเลกุลใหม่ได้ 2-โพรพีน-1-อล ซึ่ง 2-โพรพีน-1-อลสามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนพร้อมทั้งรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดได้ โพรพานอล นอกจากนี้อะไครลีนในภาวะกรดยังสามารถเกิดปฏิกิริยาโปรโตเนชัน และปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนพร้อมทั้งรับอิเล็กตรอน ได้โพรพานอล และโพรพาแนล

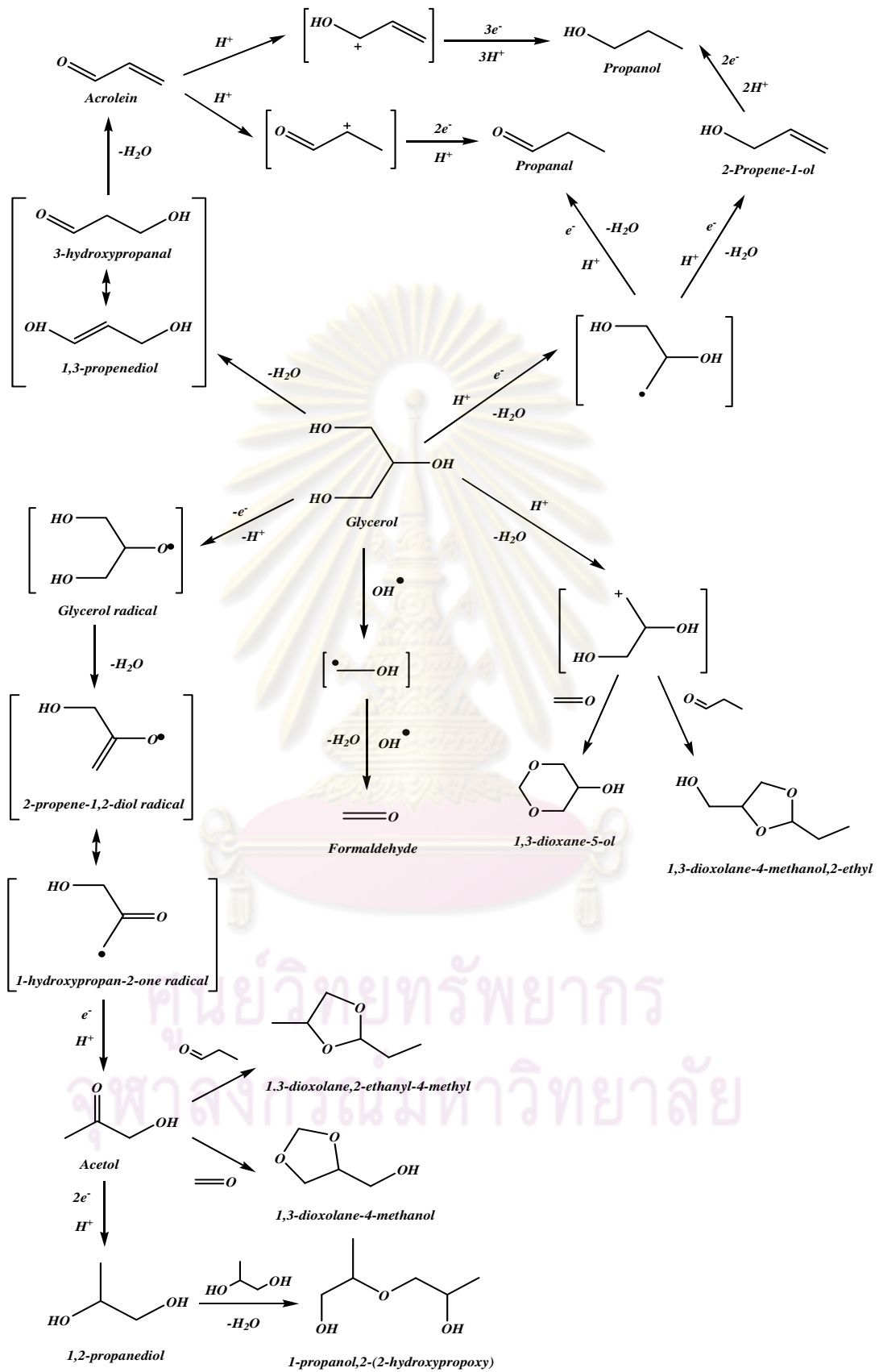
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาพที่ 4.12 การพิสูจน์ยืนยันสารประกอบด้วย GC-MS ของสารละลายกลีเซอรอลหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเมื่อใช้ความเข้มกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่เวลา 4 ชั่วโมง

4.4 เปรียบเทียบกับการวิจัยอื่น

จากการศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลจากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าและนำมาทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลด้วยกระบวนการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์และกระบวนการแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่างานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลที่สูงกว่ากระบวนการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์ทั้งการหมักกลูโคสด้วยเชื้อ *E. coli* (Lee และคณะ, 2006) และการหมักกลีเซอรอลด้วยเชื้อ *Saccharomyces cesrevis* (Gonzales และคณะ, 2008) ประมาณ 9.5 และ 25.3 เท่าตามลำดับ ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออลของงานวิจัยนี้กับการแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่างานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพน้อยกว่าทั้งการแปรรูปกรดแลคติกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SiO_2 (Zhu และคณะ, 2008) และการแปรรูป



ภาพที่ 4.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของกลีเซอรอลในภาวะกรด

กลีเซอรอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/C ร่วมกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Miyazawa และคณะ, 2007) Cu/Al₂O₃ (Akiyama และคณะ, 2009) และ Ru-Pt/Al₂O₃ (Roy และคณะ, 2010) ประมาณ 7.8 3.4 8.1 และ 4.1 ตามลำดับ แต่งานวิจัยดังกล่าวใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรง เนื่องจากใช้ความดันและอุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมสารเคมีอื่นเพื่อร่วมทำปฏิกิริยายังทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้น แต่กระบวนการเคมีไฟฟ้าที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง สามารถดำเนินการได้ง่าย อุปกรณ์และเครื่องมือไม่ยุ่งยากซับซ้อน และใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ ทำให้การสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออล จากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าจะนำมาประยุกต์ใช้เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอลได้

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบสารตั้งต้น ร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล ด้วยกระบวนการต่าง ๆ

ผู้วิจัย (ปี)	สารตั้งต้น	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล
Lee และคณะ 2006*	กลูโคส	-	1.2
Gonzalez และคณะ 2008*	กลีเซอรอล	-	0.45
Zhu และคณะ 2008**	กรดแลคติก	90.2	89.1
Tomishige และคณะ 2006**	กลีเซอรอล	12.9	9.7
Miyazawa และคณะ 2007**	กลีเซอรอล	90.2	38.9
Akiyama และคณะ 2009**	กลีเซอรอล	99.5	92.6
Roy และคณะ 2010**	กลีเซอรอล	50.1	47.2
งานวิจัยนี้	กลีเซอรอล	31	11.4

หมายเหตุ * กระบวนการหมักด้วยเชื้อจุลินทรีย์

** กระบวนการแปรรูปด้วยปฏิกิริยาทางเคมีแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์จากกลีเซอรอลในภาวะกรดด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดของขั้วไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วม (โซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ) ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้น ความเข้มข้นของสารเติมแต่ง (โซเดียมคลอไรด์) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา พบว่ากระบวนการนี้มีสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าชนิดไม่มีแผ่นกั้นแบบกะได้ โดยจากการศึกษาไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารละลายกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ในภาวะความเป็นกรดสูง (ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1) และจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ พบว่าการใช้ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์เป็นขั้วแอโนดทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วแพลทินัม แผ่นคาร์บอน และแผ่นคาร์บอนเคลือบแพลทินัม นอกจากนี้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกระแสไฟฟ้า อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และความเป็นกรดของระบบเพิ่มขึ้น ในขณะที่การใช้สารอิเล็กโทรไลต์ร่วมทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารเติมแต่งทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ลดลง โดยภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ได้แก่ ขั้วไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์เป็นขั้วแอโนด ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วแคโทด ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟตร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์เท่ากับร้อยละ 31 และ 11.4 ตามลำดับ ภายในเวลา 5 ชั่วโมง

ข้อเสนอแนะ

กระบวนการดังกล่าวถึงแม้จะมีข้อดี คือ ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง สามารถดำเนินการได้ง่าย อุปกรณ์และเครื่องมือไม่ยุ่งยากซับซ้อน และใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ แต่เนื่องจากยังให้ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ที่ต่ำอยู่ ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติม ดังนี้

- ควรมีการศึกษาผลของชนิดขั้วไฟฟ้าเพิ่มเติม โดยอาจทำการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้า เนื่องจากขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดมีความสามารถในการให้หรือรับอิเล็กตรอนของไอออนหรือสารที่อยู่ในสารละลายแตกต่างกัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสแตกต่างกัน นอกจากนี้ อาจเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าแบบขนานเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทำงานของขั้วไฟฟ้า
- ควรศึกษาวิธีการสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าระบบปิด เพื่อเป็นการป้องกันการระเหยตัวทำละลาย
- ควรมีการศึกษาการสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าชนิดมีแผ่นกั้น เพื่อเป็นการแยกปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองออกจากกัน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากขั้วไฟฟ้าหนึ่งอาจไปรบกวนการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการของอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งได้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- ชุมชนสหกรณ์ชาวสวนปาล์มน้ำมันจังหวัดกระบี่. 2549. โครงการศึกษาและพัฒนาโรงงานต้นแบบการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ ขนาดกำลังการผลิต 10,000 ลิตร/วัน. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://210.246.86.10/anda/krabi/km-palm/reform_02.html [2552, ตุลาคม 5]
- ธวัชชัย ศรีวิบูลย์. 2543. เคมีวิเคราะห์ 2. พิมพ์ครั้งที่ 10. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง
- ธีรยุทธ หูลเคียร. 2543. พลังงานทดแทนแห่งอนาคต เชื้อเพลิงเอทานอล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.vcharkarn.com/vblog/40490> [2553, กุมภาพันธ์ 8]
- นวดล เหล่าศิริพจน์ และอาทิวรรณ โชติพิฤกษ์. 2551. กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในชุมชน. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www.thaienv.com/th/index.php?option=com_content&task=view&id=884&Itemid=37 [2552, ตุลาคม 5]
- พนัส งามกนกวรรณ. 2549. เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www.diw.go.th/diw_web/html/versionthai/news/%E0%B9%84%E0%B8%9A%E0%B9%82%E0%B8%AD%E0%B8%94%E0%B8%B5%E0%B9%80%E0%B8%8B%E0%B8%A5.pdf [2552, ตุลาคม 5]
- พลังงาน, กระทรวง, กรมธุรกิจพลังงาน. 2551. การผลิต นำเข้า จำหน่าย ส่งออกน้ำมันเชื้อเพลิง (รายปี). [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th/information/information.htm> [2553, กุมภาพันธ์ 8]
- พลังงาน, กระทรวง, กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2552. ฐานข้อมูลพลังงานทดแทน. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : [http://www.dede.go.th/dede/fileadmin/usr/wpd/static/stat52/sit_quarter21-52\(2\).doc](http://www.dede.go.th/dede/fileadmin/usr/wpd/static/stat52/sit_quarter21-52(2).doc) [2553, มกราคม 9]
- พลังงาน, กระทรวง, สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน. 2552. ข้อมูลพลังงาน. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www.eppo.go.th/info/2petroleum_stat.htm [2553, กุมภาพันธ์ 8]
- พาณิชย์, กระทรวง, กรมส่งเสริมการค้าส่งออก. 2552. มูลค่าการส่งออก การนำเข้า และดุลการค้าของไทย (รายปี). [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www2.ops3.moc.go.th/trade/yearly_bal/# [2553, กุมภาพันธ์ 8]
- เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. 2542. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาษาอังกฤษ

- Akiyama, M., Sato, S., Takahashi, R., Inul, K. and Yokota, M., 2009. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. Applied Catalysis A-General 371: 60-66.
- Amouzegar, K. and Savadogo, O. 1994. Electrocatalytic hydrogenation of phenol on highly dispersed Pt electrodes, Electrochimica Acta 39, 557-559
- Bagotsky V.S., 2006. Fundamentals of electrochemistry. 2nd edition (3-16): John Wiley & Sons.
- Bard A.J. and Faulkner L.R., 2001. Electrochemical Methods: Fundamental and Application 2nd edition (n.p.): John Wiley & Sons.
- Bard, A.J. and Stratmann, M., 2007. Encyclopedia of electrochemistry 2nd edition (322-325): Wiley-VCH.
- Belkacem M., Khodir M. and Abdelkrim S., 2008. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. Desalination 228: 245-254.
- Besson, M., Gallezot, P., Pigamo, A. and Reifsnnyder, S., 2003. Development of an improved continuous hydrogenation process for the production of 1,3-propanediol using titania supported ruthenium catalysts. Applied Catalysis A-General 250: 117-124.
- Brett C.M.A. and Brett A.M.O., 1994. Electrochemistry: principles, Methods, and application 2nd edition (1-7): Oxford University.
- Camara, G.A., Farias, M.J.S., Tanaka, A.A. and Iwasita, T. 2007. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways. Journal of Electroanalytical Chemistry 600: 236-242.
- Cameron, D.C., Shaw, A.J. and Altaras, N.E., 2000. Microbial production of 1,2-propanediol from sugar. U.S. Patent, 6087140: US006087140A
- Cefic, 2009. Industrial propylene glycol. [Online]. Available from: http://www.propylene-glycol.com/industrial_pg.html [2010, February 13]

- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38: 11-41.
- Dasari M.A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W.R. and Suppes G.J., 2005. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Applied Catalysis A-General 281: 225–231.
- Davis, R.J., Maris, E.P., Ketchie, W.C. and Murayama, M., 2007. Glycerol hydrogenation on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. Journal of Catalysis 251: 281-291.
- Demirel-Gülen, S., Lucas, M. and Claus, C., 2005. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. Catalysis Today 102: 166–172
- Dumesic, J.A., Cortright, R.D. and Castillo, M.S., 2002. Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper. Applied Catalysis B-Environmental 39: 353-359.
- Fan, K., Luo, G., Yan, S. and Qiao, M., 2005. Effect of promoters on the structures and properties of the RuB/ γ -Al₂O₃ catalyst. Journal of Molecular Catalyst A-Chemical 230: 69-77.
- Feng, C., Li, M., Hu, W., Zhang, Z. and Sugiura, N. 2009. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. Journal of Hazardous Materials 162: 455-462.
- Gonzalez, R. and Yazdani, S.S., 2007. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. Energy biotechnology 18:213-219.
- Gonzalez, R., Murarka, A., Dharmadi, Y. and Yazdani, S. S., 2008. A new model for the anaerobic fermentation of glycerol in enteric bacteria: Trunk and auxiliary pathway in *Escherichia coli*. Metabolic Engineering 10: 234-245.
- Heitz, E. and Gerhard, K. 1986. Principles of electrochemical engineering: VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim.
- Kim, S., Kim, T.H., Park, C. and Shin, E.B. 2003. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode. Desalination 155: 49-57.

- Kurosada, T., Maruyama, H., Naribayashi, I. and Sasaki, Y. 2008. Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. Catalysis Communications 9: 1360-1363.
- Lee W., Nancy A. and Silva D., 2006. Application of sequential integration for metabolic engineering of 1,2-propanediol production in yeast. Metabolic Engineering 8: 58–65.
- Lee, P. C., Lee, W. G., Lee, S. Y. and Chang, H. N., 2001. Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of Anaerobiospirillum succiniproducens using glycerol as a carbon source. Biotechnology and Bioengineering 72: 41-48.
- Lehnert, K. and Claus, P., 2008. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. Catalysis Communications 9: 2543-2546.
- Li, X. Y., Cui, Y. H., Feng, Y. J., Xie, Z. M. and Gu, J. D. 2005. Reaction pathway and mechanism of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. Water Research 399, 1972-1981.
- Lund, H. and Hammerich, O., 2001. Organic electrochemistry 4th edition (232-238): Crc press.
- Luo, N., Fu, X., Cao, F., Xiao, T. and Edwards, P. P., 2008. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst-Effect of catalyst composition and reaction conditions. Fuel 87: 3483-3489.
- Ma, L., He, D. and Li, Z., 2008. Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol. Catalysis Communications 9: 2489-2495.
- Miyazawa T., Koso S., Kunimori K. and Tomishige K., 2007. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. Applied Catalysis A-General 329: 30–35.
- Pleteher, D. and Weinberg, F., 1990. Industrial electrochemical. Chapman and Hill.
- Rajkumar, D., Kim, J.G. and Palanivelu, K. 2005. Indirect Electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. Chemical Engineering & Technology 28: 98-105.

- Roy, D., Subramaniam, B. and Chaudhari, R.V., 2010. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. Catalysis Today 329: 30–35.
- Sato, S., Akiyama, M., Takahashi, R., Inui, K. and Yokota, M., 2009. Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. Applied Catalysis A-General 371: 60-66.
- Suppes, G., Dasari, M.A., Kiatsimkul, P.P. and Sutterlin, W.R., 2005. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycerol. Applied Catalysis A-General 281: 225-231.
- Tomishige K., Miyazawa T., Kusunoki Y. and Kunimori K. 2006. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C+an ion-exchange resin and its reaction mechanism. Journal of Catalysis 240: 213–221.
- Trompette, J.L. and Vergnes, H. 2009. On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrode. Journal of Hazardous Materials 163: 1283-1288.
- Xu, B.Q., Chai, S.H., Wang, H.P. and Liang, Y. 2007. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. Journal of Catalysis 250: 342-349.
- Yan, S., Luo, G., Qiao, M., Zhuang, J. and Fan, K, 2004. Effect of tin on Ru-B/ γ -Al₂O₃ catalyst for the hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol. Applied Catalysis A-General 275: 95-102.
- Zhu, Y., Huang, L., Zheng, H., Du, M. and Li, Y. 2008. Vapor-phase hydrogenolysis of biomass-derived lactate to 1,2-propanediol over supported metal catalysts. Applied Catalysis A-General 349: 204-211.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงทำให้ทราบความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของกลีเซอรอลและ 1,2-โพรเพนไดออล ณ เวลาใด ๆ ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออล และร้อยละประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ได้ดังนี้

ตัวอย่างข้อมูลผลการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ร่วมเมื่อใช้ความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า 7.70 แอมแปร์ ความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นเท่ากับ 1 ความเข้มข้นของไซเดียมซัลเฟต ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ที่เวลา 900 วินาที

$$\text{ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น } (C_{A0}) = 0.485 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\text{ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เวลา 900 วินาที } (C_A) = 0.467 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\text{ความเข้มข้นของ 1,2-โพรเพนไดออลที่เวลา 900 วินาที } (C_B) = 0.015 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\text{ปริมาตรของสารละลายที่เวลา 900 วินาที} = 0.2955 \text{ ลิตร}$$

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} = \left[1 - \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)\right] \times 100$$

เมื่อ C_A ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เวลาใด ๆ

C_{A0} ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลีเซอรอล

จากข้อมูลผลการศึกษาข้างต้นสามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่เวลา 900 วินาทีได้

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} = \left[1 - \left(\frac{0.467}{0.485}\right)\right] \times 100$$

$$= 3.71$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอล

$$\text{ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอล} = \frac{C_B}{C_{A0}} \times 100$$

เมื่อ C_B ความเข้มข้นของ 1,2-โพรเพนไดออกอลที่เวลาใด ๆ

C_{A0} ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลีเซอรอล

จากข้อมูลผลการศึกษาข้างต้นสามารถคำนวณร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอลที่เวลา 900 วินาทีได้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของ 1,2-โพรเพนไดออกอล} &= \frac{0.015}{0.485} \times 100 \\ &= 3.09 \end{aligned}$$

3. การคำนวณประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า

$$\text{ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า} = \frac{nFm}{It} \times 100$$

เมื่อ n จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (กรัมสมมูลต่อโมล)

F ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อกรัมสมมูล)

m จำนวนโมลของสารที่ถูกใช้ปฏิกิริยาหรือที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

I กระแสไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ (แอมแปร์)

t เวลาที่ใช้ (วินาที)

จากข้อมูลผลการศึกษาข้างต้นสามารถคำนวณประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าที่เวลา 900 วินาทีในเทอมของ 1,2-โพรเพนไดออกอลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าของกลีเซอรอลได้

$$\begin{aligned} \text{ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า} &= \frac{2 \times 96485 \times 0.015 \times 0.2955}{7.70 \times 900} \times 100 \\ &= 12.3 \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายโสภณ พวงพันธ์บุตร เกิดเมื่อวันที่ 19 สิงหาคม พ.ศ. 2526 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนพิบูลวิทยาลัย จังหวัดลพบุรี เมื่อ พ.ศ. 2545 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาเคมี (เกียรตินิยมอันดับ 2) จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ พ.ศ. 2549 สำเร็จการศึกษาระดับประกาศนียบัตรบัณฑิต สาขาวิชาชีวพฤษ จากคณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ พ.ศ. 2550 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2552



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย