

การเพิ่มความบริสุทธิ์กรดแลคติกจากน้ำหมักกากน้ำตาลด้วยกระบวนการ เอสเทอร์ฟิเคชันและกระบวนการไฮโดรไลซิส ภัทรพล นามทอง ประสงค์ วงศ์วิชา และ สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม*

Purity enhancement of lactic acid containing in molasses broth by esterification and hydrolysis process

Patarapol Namthong, Prasong Wongwicha and Somjai Kajorncheappun-ngam*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002.

*Corresponding Author. E-mail address: ksomja@kku.ac.th

Received 27 October 2011; accepted 3 September 2012

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้แกกรดแลคติกที่มีอยู่ในน้ำหมักที่ได้จากการหมักกากน้ำตาลด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันตามด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange resin) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองศึกษาตัวแปร ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละผลได้และความบริสุทธิ์ของกรดแลคติก จากการทดลองพบว่า ทั้งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อค่าร้อยละผลได้และร้อยละความบริสุทธิ์ของกรดแลคติก โดยสภาวะที่เหมาะสมที่ให้อัตราผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสูงสุดเท่ากับ 83.02 และร้อยละความบริสุทธิ์กรดแลคติกสูงสุดหลังผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสแล้วเท่ากับ 83.66 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 285 °C และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก โดยวิธีการเพิ่มความบริสุทธิ์กรดแลคติกในน้ำหมักด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันตามด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสนี้สามารถเพิ่มความบริสุทธิ์กรดแลคติกได้อัตรา 59.77 เทียบกับกรดแลคติกที่มีอยู่ในน้ำหมักเริ่มต้น

คำสำคัญ: กรดแลคติก เอสเทอร์ฟิเคชัน ไฮโดรไลซิส กากน้ำตาล ความบริสุทธิ์

Abstract

This research work is a study to increase the purity of lactic acid containing in molasses broth via esterification followed by hydrolysis process. Cation exchange resin was used as a catalyst in both esterification and hydrolysis process. Variables such as amount of catalyst and reaction temperature were selected to study the effect of these variables on the percent yield and percent purity of lactic acid. The results showed that the amount of catalyst as well as reaction temperature had effected on both the percent yield and percent purity of lactic acid. It was indicated that the optimal condition to obtain the maximum hydrolysis yield (83.02%) and the highest lactic acid purity (83.66%) was taken place at the hydrolysis temperature of 285 °C with 2.5 wt% catalyst. With esterification followed by hydrolysis process, lactic acid purity could be enhanced 59.77% relative to the lactic acid purity initially in molasses broth.

Keywords: lactic acid, esterification, hydrolysis, molasses, purity

บทนำ

ในปัจจุบันความต้องการในการใช้กรดแลคติกมีเพิ่มมากขึ้น เพราะกรดแลคติกใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างมาก เช่น อุตสาหกรรมอาหารโดยใช้เป็นสารให้ความเปรี้ยว (Acidulant) และสารถนอมอาหาร (Preservative) อุตสาหกรรมเคมีใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ (Biodegradable plastic) (Tsuge et al., 1999) โดยการผลิตพลาสติก PLA นั้น จะต้องใช้กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้น กอปรกับประเทศไทยมีโรงงานผลิตกรดแลคติกน้อยมาก ดังนั้น จึงจำเป็นต้องสั่งซื้อกรดแลคติกจากต่างประเทศ นอกจากนี้ ปริมาณการผลิตกรดแลคติกในตลาดโลก ยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปีตามปริมาณการบริโภคที่เพิ่มขึ้น ในปี พ.ศ.2539

ปริมาณการผลิตกรดแลคติกในตลาดโลก โดยประมาณอยู่ที่ระดับเพียง 50,000 ตันต่อปีเท่านั้น และเพิ่มขึ้นเป็น 180,000 ตันต่อปี ในปี พ.ศ.2545 และเพิ่มมากขึ้นเป็น 250,000 ตันต่อปี ในปี พ.ศ.2547 ปัจจุบันมีการคาดการณ์กันว่าปริมาณกรดแลคติกสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมอาหารในตลาดโลกอยู่ที่ระดับประมาณ 275,000 ตันต่อปี โดยมีอัตราการเติบโตอยู่ที่ร้อยละ 10 ต่อปี (ศูนย์วิจัยด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย, 2550)

ได้มีการศึกษากรดแลคติกมาเป็นเวลานาน และได้มีความสนใจกันเป็นอย่างมาก เมื่อมีการค้นพบว่าสามารถใช้กรดแลคติกเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพได้ ซึ่งมีศักยภาพที่ดีและเหมาะสมในการนำมาใช้แทนที่พลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมีเพราะพลาสติกชีวภาพสามารถย่อยสลายได้เร็วกว่าและไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเหมือนกับพลาสติกที่ได้จากปิโตรเคมีซึ่งนอก

จากจะย่อยสลายได้ยากแล้วยังเป็นเหมือนขยะที่สะสมเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งเป็นผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้จำเป็นต้องใช้โมโนเมอร์ คือ กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ เพราะฉะนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการทำการกรดแลคติกที่ได้จากการหมักให้บริสุทธิ์ขึ้น ในการทำการกรดแลคติกให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น มีอยู่ด้วยกันหลากหลายวิธี เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) การดูดซับ (Adsorption) การกลั่นโดยตรง (Direct distillation) และ อิเล็กโตรไดอะไลซิส (Electrodialysis) เป็นต้น ในกระบวนการสกัดกรดแลคติกด้วยตัวทำละลายมีการใช้ octanol และ trioctylamine เป็นสารสกัดด้วยวิธีการนี้พบว่าได้ร้อยละผลได้ของกรดแลคติกมากกว่า 80 (Cotano et al., 2009) ข้อเสียของกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย คือ จะต้องใช้ตัวทำละลายในการนำมาสกัดในปริมาณสูงและการสกัดเพียงอย่างเดียวไม่สามารถทำให้ได้กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูงๆ ได้ ได้มีการทำการดูดซับกรดแลคติกออกจากน้ำหมักโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบ (Amberlite IRA -400 anion exchange resin) ได้ร้อยละผลได้ของกรดแลคติกเท่ากับ 92.11 (Cao et al., 2002) การทำให้กรดแลคติกมีความบริสุทธิ์ขึ้นด้วยกระบวนการดูดซับไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้ในทางปฏิบัติ เนื่องจากเรซินแลกเปลี่ยนประจุมีราคาแพง ประสิทธิภาพการดูดซับจะลดลงหากในน้ำหมักมีสารปนเปื้อนสูง เซลล์ที่เหลือจากการแยกเซลล์ก่อนที่จะนำน้ำหมักมาแยกกรดแลคติกอาจจะจับกับเรซิน ทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลงและใช้เวลานานในการดูดซับกรดแลคติก (ญานี, 2541) ได้มีการนำอิเล็กโตรไดอะไลซิสมาประยุกต์ใช้ในการหมักกรดแลคติก ซึ่งสามารถควบคุมพีเอชให้คงที่ที่เหมาะสมกับการหมักและการแยกกรดแลคติกออกมาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งด้วยวิธีการนี้จะได้อัตราผลได้ของกรดแลคติกเท่ากับ 91.5 (Hongo et al., 1986) วิธีนี้มีข้อเสีย คือ ใช้ต้นทุนสูงและใช้เวลานาน

จะเห็นได้ว่าได้มีการนำเทคนิคต่างๆ มากมายมาเพื่อประยุกต์ใช้ในการทำให้กรดแลคติกบริสุทธิ์สูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคหรือกระบวนการต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นนั้นใช้ต้นทุนในการผลิตสูง ใช้เวลานานเพื่อให้ได้อัตราผลได้ของกรดแลคติกสูง (สูงกว่า 95%) มีวิธีการทำบริสุทธิ์กรดแลคติกอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ คือ ทำการกู้ (Recovery) กรดแลคติกออกจากน้ำหมักที่ประกอบด้วยเกลือของกรดแลคติกและสารปนเปื้อนอื่นๆ รวมอยู่ด้วยโดยทำปฏิกิริยาเอส-เทอร์ฟิเคชันกรดแลคติกด้วยแอลกอฮอล์ แล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งวิธีนี้จะได้อัตราผลได้ของกรดแลคติก 85-98 (Cockrem & Johnson, 1993) กระบวนการนี้มีข้อดี คือ แอมโมเนียที่ระเหยออกมาในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แอลกอฮอล์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันในครั้งต่อไปได้ และการใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนการใช้กรดซัลฟูริก สามารถกำจัดปัญหาการ

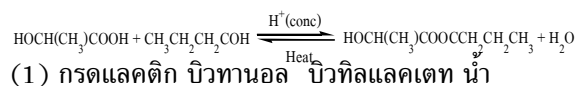
กัดกร่อนของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) และหลีกเลี่ยงการเกิดเกลือซัลเฟตที่เป็นผลพลอยได้ที่ต้องกำจัดออก กระบวนการนี้จึงเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำ ไม่มีของเสียเกิดขึ้น เหมาะสำหรับผลิตกรดแลคติกที่ให้อัตราผลได้และความบริสุทธิ์สูง การทำบริสุทธิ์ด้วยวิธีนี้จึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ (Sun et al., 2006)

งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่ได้จากการหมักกากน้ำตาลให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันตามด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange resin) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเน้นศึกษาตัวแปร ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละผลได้และความบริสุทธิ์ของกรดแลคติก

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

ขั้นตอนที่ 1: ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างบิวทานอลกับกรดแลคติกที่ได้จากการหมักกากน้ำตาล

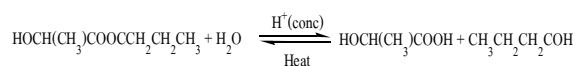
ผสมบิวทานอลกับกรดแลคติกที่ได้จากการหมักกากน้ำตาล (น้ำหมักกากน้ำตาลมีความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกร้อยละ 23.89) ในอัตราส่วนโดยโมล 5:1 เทลงในขวดก้นกลม 2 คอ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange resin ชนิด H^+ , Amberlyst 15) โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0, 0.5, 1.5 และ 2.5 wt% ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $285^{\circ}C$ กวนทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 9 ชั่วโมง จากนั้นนำของเหลวในขวดก้นกลมไปกลั่นแบบสุญญากาศ แล้วเก็บตัวอย่างที่กลั่นได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณบิวทิลแลคเตท โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography - Mass spectrometry, GCMS) ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดบิวทิลแลคเตทของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ให้ทำการทดลองซ้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 wt% แต่ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น $245^{\circ}C$, $285^{\circ}C$ และ $320^{\circ}C$ สมการเคมีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังสมการที่ (1)



ขั้นตอนที่ 2: ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างน้ำกับบิวทิลแลคเตทที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ผสมน้ำกับบิวทิลแลคเตทในอัตราส่วนโดยโมล 20:1 เทลงในขวดก้นกลม 2 คอ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก (Amberlyst 15) โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0, 1, 2.5 และ 4 wt% แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $285^{\circ}C$ กวนทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 9 ชั่วโมง จากนั้นนำของเหลวในขวดก้นกลมไปทำการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่ได้ โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High-performance liquid chromatography, HPLC) ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้

และความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้ทำการทดลองซ้ำ โดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 wt% แต่ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 245 °C, 285 °C และ 320 °C สมการเคมีของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแสดงดัง สมการที่ (2)



(2) บิวทิลแลคเตต น้ำ กรดแลคติก บิวทานอล

ทั้งนี้วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 ได้ดัดแปลงมากจากงานวิจัยของ Sun และคณะ (Sun et al., 2006)

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

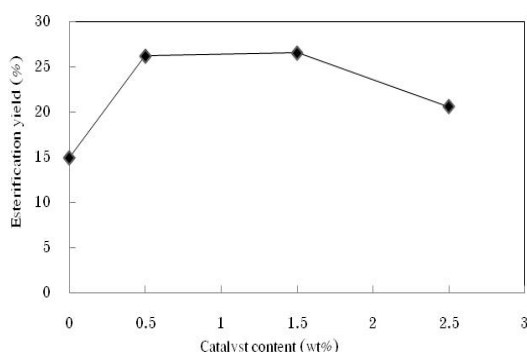
1. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน

เมื่อนำน้ำหมักกรดแลคติกจากกากน้ำตาลมาทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันกับบิวทานอลที่อุณหภูมิ 285 °C โดยมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่างกัน คือ 0, 0.5, 1.5 และ 2.5 wt% โดยปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 9 ชั่วโมง และเมื่อนำสารตัวอย่างที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันไปวิเคราะห์หาปริมาณบิวทิลแลคเตตด้วย GC-MS จะได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1 โดยร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน (Esterification yield) คำนวณจากสมการที่ (3) ดังนี้

$$\text{Esterification yield (\%)} = \frac{W_{\text{actual}} \times 100}{W_{\text{theoretical}}} \quad (3)$$

W_{actual} = น้ำหนักของบิวทิลแลคเตตที่เกิดขึ้นจริงในปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน

$W_{\text{theoretical}}$ = น้ำหนักของบิวทิลแลคเตตที่เกิดขึ้นตามทฤษฎีในปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน



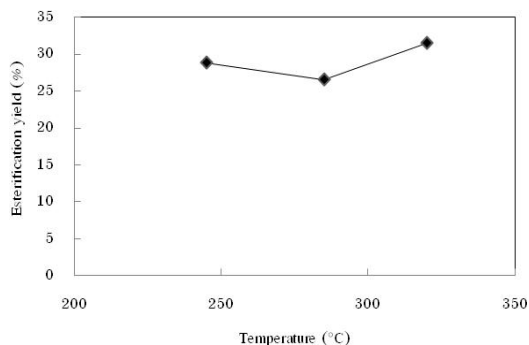
รูปที่ 1 กราฟแสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 285 °C

ผลการวิเคราะห์รูปที่ 1 ทำให้ทราบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน โดยการใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยหรือมาก

เกินไปทำให้ได้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากการไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือใส่ในปริมาณน้อยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำหรือมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้ร้อยละผลได้ต่ำ ส่วนการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากเกินไป มีหลายปฏิกิริยาที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่ง ซึ่งเราจะทราบการเปลี่ยนแปลงนี้ได้จากการทดลอง การใส่ตัวเร่งในปริมาณที่มากเกินไปขัดขวางการชนกันของอนุภาคกรดแลคติกกับบิวทานอลที่ทำให้เกิดปฏิกิริยากันเป็นผลิตภัณฑ์ ทำให้จำนวนครั้งของการชนกันที่มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาลดลง เมื่อชนกันน้อยครั้งลงทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้า (ชัยยุทธ และเลิศณรงค์, 2545) ส่งผลให้ได้ร้อยละผลได้ต่ำ ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ที่ 1.5 wt% ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันสูงสุด เท่ากับ 26.59 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรที่สำคัญตัวหนึ่งที่มีผลต่อการทำให้ร้อยละผลได้เพิ่มขึ้น ดังนั้น ไม่เพียงแต่จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสมเท่านั้นแต่หากสามารถใช้ชนิดของตัวเร่งตัวปฏิกิริยาที่เหมาะสมก็จะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันได้เช่นกัน ดังเช่นผลงานวิจัยของ Sun และคณะ (Sun et al., 2006) ซึ่งได้ศึกษาการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับกรดแลคติกที่ได้จากการหมักกลูโคสด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันตามด้วยการไฮโดรไลซิสเช่นเดียวกัน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก แต่ปรับสภาพด้วย SnCl_4 พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับ 1.5 wt% เช่นกัน แต่ได้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันสูงสุดเท่ากับ 87.7 ซึ่งค่อนข้างสูง ทั้งนี้จะเป็นเพราะอิทธิพลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า ประกอบกับการใช้กลูโคสซึ่งมีความบริสุทธิ์มากกว่ากากน้ำตาล (กากน้ำตาลมีสารปนเปื้อนค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับกลูโคส) ในการหมักกรดแลคติก เมื่อนำน้ำหมักกรดแลคติกที่ได้ไปทำปฏิกิริยาจึงมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน เพราะจากผลการวิจัย สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันจะได้ร้อยละผลได้ที่สูงกว่าสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์ต่ำ

รูปที่ 2 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 245 °C, 285 °C และ 320 °C โดยมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 wt% ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์รูปที่ 2 ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันค่อนข้างน้อย สังเกตได้จากค่าร้อยละผลได้ค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด คือ 320 °C จะได้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันสูงสุดเท่ากับ 31.5 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Delgado และคณะ (Delgado et al., 2007) ที่ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันของกรดแลคติกด้วยเอทานอล โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวก (Amberlyst 15) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันในช่วงอุณหภูมิ 55 °C – 85 °C พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิใน

การทำปฏิกิริยามีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นไม่มากนักสังเกตได้จากค่า conversion ของเอทิลแลคเตตเพิ่มขึ้นแต่ค่อนข้างใกล้เคียงกันเพราะการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (Specific rate constant) เปลี่ยนและเป็นการเปลี่ยนแปลงการชนของโมเลกุลด้วย คือ ที่อุณหภูมิสูงกว่าจะเกิดการชนกันบ่อยครั้งกว่าและการชนซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาก็มากขึ้น เนื่องจากโมเลกุลที่ชนกันมีพลังงานเพิ่มขึ้น (ชัยยุทธ และเลิศณรงค์, 2545) ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้นทำให้อัตราผลได้สูงขึ้น มีข้อสังเกตที่น่าสนใจ คือ ค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันสูงสุดเท่ากับ 31.5 จัดว่ายังไม่ค่อยสูงมากนัก การที่ได้รับร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันต่ำ หมายความว่ากรดแลคติกทั้งหมดในน้ำหมักจากน้ำตาลเปลี่ยนไปเป็นบิวทิลแลคเตตได้น้อย (แสดงว่าการกักกรดแลคติกจากน้ำหมักโดยเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของบิวทิลแลคเตตเกิดขึ้นได้น้อย) ซึ่งบิวทิลแลคเตตที่ได้นี้จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนบิวทิลแลคเตตทั้งหมดให้กลับมาเป็นกรดแลคติกให้มากที่สุด การมีบิวทิลแลคเตตในปริมาณน้อยตั้งแต่ต้นจึงมีผลต่อร้อยละผลได้และความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่จะได้รับในขั้นตอนไฮโดรไลซิส ถึงแม้ว่าขั้นตอนไฮโดรไลซิสจะสามารถเปลี่ยนบิวทิลแลคเตตไปเป็นกรดแลคติกได้ทั้งหมดก็ตาม



รูปที่ 2 กราฟแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชัน ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 wt%

2. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและความบริสุทธิ์ของกรดแลคติก

จากการนำบิวทิลแลคเตต (ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชัน) ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำที่อุณหภูมิ 285 °C โดยมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่างกัน คือ 0 wt%, 1.0 wt%, 2.5 wt% และ 4.0 wt% โดยปล่อยให้เกิดปฏิกิริยานาน 9 ชั่วโมง และเมื่อนำสารตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไปวิเคราะห์ด้วย HPLC จะได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสคำนวณจากสมการที่ (4) ดังนี้

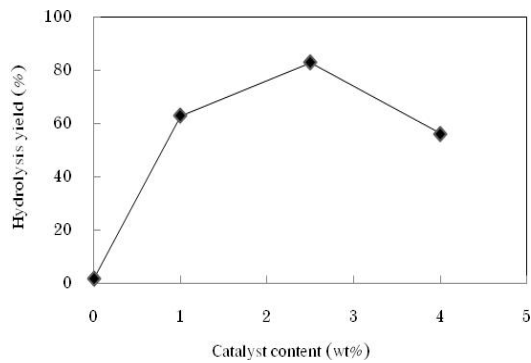
$$\text{Hydrolysis yield (\%)} = \frac{W_{\text{actual}}}{W_{\text{theoretical}}} \times 100$$

เมื่อ W_{actual} = น้ำหนักของกรดแลคติกที่เกิดขึ้นจริงในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

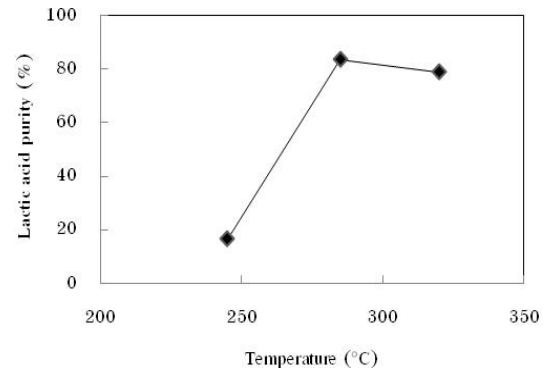
$W_{\text{theoretical}}$ = น้ำหนักของกรดแลคติกที่เกิดขึ้นตามทฤษฎีในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

จากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยหรือมากเกินไปทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากการไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือใส่ในปริมาณน้อย ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำหรือมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้อัตราผลได้ต่ำไปด้วย ส่วนการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากเกินไปแทนที่จะเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจไปขัดขวางการชนกันของอนุภาคบิวทิลแลคเตตกับน้ำที่ทำให้เกิดปฏิกิริยากันเป็นผลิตภัณฑ์ ทำให้จำนวนครั้งของการชนกันที่มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาลดลง เมื่อชนกันน้อยครั้งลงทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้า (ชัยยุทธ และเลิศณรงค์, 2545) ส่งผลให้ได้ค่าร้อยละผลได้ต่ำ ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ที่ 2.5 wt% ทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสูงสุด เท่ากับ 83.02 ซึ่งผลการทดลองมีแนวโน้มคล้ายกับผลงานวิจัยของ Sun และคณะ (Sun et al., 2006) ที่ศึกษาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสบิวทิลแลคเตตด้วยน้ำ โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ 2.5 wt.% ได้ค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสูงสุด เท่ากับ 89.7 การที่งานวิจัยนี้ได้อัตราผลได้ต่ำกว่างานวิจัยของ Sun และคณะ เล็กน้อยอาจเป็นเพราะสถานะในการทดลองต่างกัน เช่น ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นบิวทิลแลคเตตและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น

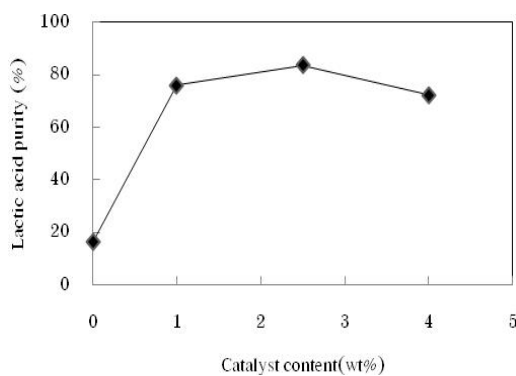
นอกจากนี้ผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นถึงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส กล่าวคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยหรือมากเกินไปทำให้ได้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกต่ำ ทั้งนี้เพราะการไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือใส่ในปริมาณน้อย ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำหรือมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้ไม่ใช่ว่าเฉพาะร้อยละผลได้ต่ำลงแต่ยังทำให้อัตราความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกต่ำไปด้วย ส่วนการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากเกินไปแทนที่จะเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปอาจไปช่วยเร่งให้สารปนเปื้อนที่มีอยู่ในสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาแข่งขันกับปฏิกิริยาหลัก ส่งผลทำให้ได้อัตราความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกต่ำ ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ที่ 2.5 wt% ทำให้ได้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกสูงสุด เท่ากับ 83.66 ซึ่งมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นจากกรดแลคติกที่มีอยู่ในน้ำหมักเริ่มต้นถึงร้อยละ 59.77



รูปที่ 3 กราฟแสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 285 °C

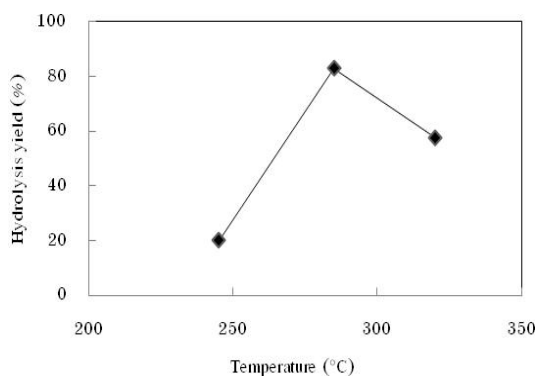


รูปที่ 6 กราฟแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 wt% และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 9 ชั่วโมง



รูปที่ 4 กราฟแสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของกรดแลคติก ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 285 °C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง

ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ไฮโดรไลซิสและความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์กรดแลคติกในขณะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ 3 ค่า ได้แก่ 245 °C, 285 °C และ 320 °C ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 5 และ 6



รูปที่ 5 กราฟแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 wt% และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส 9 ชั่วโมง

รูปที่ 5 และ 6 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่อทั้งค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและร้อยละความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์กรดแลคติกที่ต้องการ กล่าวคืออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำหรือสูงเกินไปทำให้ค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและร้อยละความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกต่ำ ทั้งนี้อธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำหรือเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (ชัยยุทธ และ เลิศณรงค์, 2545) ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์น้อยเมื่อเทียบกับปริมาณที่ควรจะได้ตามทฤษฎี ส่งผลให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและความบริสุทธิ์กรดแลคติกต่ำ ขณะที่การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงเกินไปพบว่าบิวทิลแลคเตตซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดการกลั่นตัวออกมา (บิวทิลแลคเตตจุดเดือด 187 °C) พร้อมกับบิวทานอล (บิวทานอลจุดเดือด 117.7 °C) ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (By product) ที่ต้องการแยกออกขณะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทำให้ปริมาณสารตั้งต้นบิวทิลแลคเตต (ที่จะใช้ทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อให้เกิดเป็นกรดแลคติก) มีปริมาณลดลง เป็นผลให้ได้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์กรดแลคติกต่ำ ดังนั้น ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เหมาะสมที่ได้อัตราผลได้ไฮโดรไลซิสและได้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์กรดแลคติกสูงสุด คือ ที่อุณหภูมิ 285 °C ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 wt% จะได้อัตราผลได้ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสูงสุดเท่ากับ 83.02 และกรดแลคติกที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีความบริสุทธิ์สูงสุด ร้อยละ 83.66 ซึ่งสูงกว่าความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกที่มีอยู่ในน้ำหมักจากน้ำตาลเริ่มแรกถึงร้อยละ 59.77 จากผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่าร้อยละผลได้ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสูงกว่าในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสูงสุดมีค่าเท่ากับ 31.5) หมายความว่า การเปลี่ยนบิวทิลแลคเตตกลับไปเป็นกรดแลคติกเกิดขึ้นได้ค่อนข้างสูงซึ่งชี้ให้เห็นว่า หากในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันถ้าสามารถปรับปรุงสภาวะเงื่อนไขจนทำให้สามารถได้อัตราผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสูงๆ หรือเกิดบิวทิล

แลคเตทมากขึ้น ก็จะมีผลทำให้ได้กรดแลคติกในขั้นตอนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้มากตามไปด้วย ดังนั้น ผลจากงานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าในการที่จะเพิ่มความบริสุทธิ์ของกรดแลคติกและกู้กรดแลคติกที่มีอยู่ในน้ำหมักที่ได้จากการหมักกากน้ำตาลให้ได้สูงขึ้นน่าจะมุ่งเน้นไปที่การปรับเปลี่ยนสภาวะเงื่อนไขตัวแปรในขั้นตอนของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสูงๆ

สรุปผลการศึกษา

จากผลการทดลองการทำการกรดแลคติกให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันตามด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสทำให้ทราบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ โดยสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน คือ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 wt% และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 320 °C สามารถได้ร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 31.5 และสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไฮโดรไลซิสคือที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 wt% และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 285 °C สามารถได้ร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 83.02 และกรดแลคติกที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไลซิสมีความบริสุทธิ์สูงสุดเท่ากับ ร้อยละ 83.66 ซึ่งเพิ่มขึ้นจากกรดแลคติกที่มีอยู่ในน้ำหมักจากกากน้ำตาลเริ่มต้นถึง ร้อยละ 59.77 ดังนั้น การทำบริสุทธิ์ด้วยวิธีนี้เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์กรดแลคติกต่ำและมีสารปนเปื้อนสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองทุนวิจัยคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

ชัยยุทธ ช่างสาร และเลิศณรงค์ ศรีพนม. (2545). *เคมีสำหรับวิศวกร*. กรุงเทพฯ.

ญานี ลีตะนันท์. (2541). การสกัดและการทำการกรดแลคติกให้บริสุทธิ์จากน้ำหมัก. วิทยานิพนธ์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. อ้างจาก Roffler, S. R. (1984). "Lactic acid" *Trend in Biotechnology*, 2, 129-136.

ศูนย์วิจัยด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย. (2550). *รายงานฉบับสมบูรณ์ โครงการส่งเสริมและสนับสนุนการผลิตผลิตภัณฑ์ชีวเคมีที่ใช้อยู่เป็นวัตถุดิบต้นน้ำ*. ขอนแก่น: คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

Cao, X., Yun, H. S., Koo, Y. M. (2002). Recovery of L-(+)-lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400. *Biochemical Engineering Journal*, 11, 189-196.

Cockrem, M. C. M., Johnson, P. D. (1993, May). (WO/1993/000440) Recovery of lactate esters and lactic acid from fermentation broth. *United States Patent*.

Cotano, O., Amnuaypanich, S., Grisadanurak, N. & Boonmee, M. (2009, November). *Research Cooperation Between Academies and Industries in Thailand*. Paper presented at the conference on The Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry [TiChe], Kanchanaburi.

Delgado, P., Sanz, M. T. & Beltran, S. (2007). Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 126, 111-118.

Hongo, M., Nomua, Y. & Iwahara, M. (1986). Novel method of lactic acid production by electrodialysis fermentation. *Applied and Environmental Microbiology Journal*, 52, 314-319.

Sun, X., Wang, Q., Zhao, W., Ma, H. & Sakata, K. (2006). Extraction and purification of lactic acid from fermentation broth by esterification and hydrolysis method. *Separation and Purification Technology Journal*, 49, 43-48.

Tsuge, T., Tanaka, K., Shimoda, M. & Ishizaki, A. (1999). Optimization of L-lactic acid feeding for the production of poly-D-3-hydroxybutyric acid by *Alcaligenes eutrophus* in fed-batch culture. *Bioscience and Bioengineering Journal*, 88(4), 404-409.