

การสังเคราะห์แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส



นางสาวนุชนารถ ศิริจันทน์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF ALKOXIDE INTERCALATED Mg–Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES
AS HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS



Miss Nuchanart Siri-nguan

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 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์
สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ชนิดเบส

โดย

นางสาวนุชนารถ ศิริจัน


สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

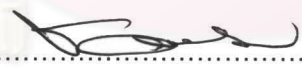
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย

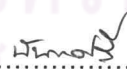
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธีรพงษ์ วิทิตสานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ดวงกมล นันทศรี)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. กัญญ์ กังวานสายชล)

นุชนารถ ศิริง้วน : การสังเคราะห์แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์
 สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส. (SYNTHESIS OF
 ALKOXIDE INTERCALATED Mg-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES
 AS HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก :
 ผศ.ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย , 94 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการสอดแทรกแอลคอกไซด์เข้าสู่โครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม
 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เพื่อขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์
 โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนประจุลบชนิดต่างๆ ภายในโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม
 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ได้แก่ เมทอกไซด์ เอทอกไซด์ ไอโซโพรพอกไซด์และเตริต-บิวทอกไซด์
 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การลึ่วเบน
 รังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนและ
 พิวรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปกโตรสโกปี โดยทำการศึกษผลของชนิดแอลคอกไซด์ที่ทำการ
 สอดแทรกเข้าสู่ในโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีต่อผลได้
 และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอเรต
 เพื่อสังเคราะห์กลีเซอริลโมโนลอริน พบว่า แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่
 สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ทั้งสี่ชนิดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและมีการเลือกจำเพาะ
 ต่อกลิเซอริลโมโนลอรินสูงขึ้น การสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนเข้าสู่ในโครงสร้างของ
 แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความรวดเร็วและ
 การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์สูงสุด โดยให้ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อกลิเซอริลโมโนลอริน
 เท่ากับ 86.6 และ 87.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตเท่ากับ 99.0 เปอร์เซ็นต์
 เมื่อภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทิลลอเรตเท่ากับ
 6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและระยะเวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ
 150 องศาเซลเซียส

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิติ..... นุชนารถ ศิริง้วน
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2553.....

5172342023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : LAYERED DOUBLE HYDROXIDE / INTERCALATION / ALKOXIDE /
TRANSESTERIFICATION/ HETEROGENEOUS BASE CATALYST

NUCHANART SIRI-NGUAN : SYNTHESIS OF ALKOXIDE INTERCALATED Mg–Al
LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS HETEROGENEOUS BASE CATALYSTS.
THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAJ, Ph.D,
94 pp.

This work was aimed to study preparation of alkoxide intercalated Mg–Al layered double hydroxides (LDH) in order to expand interlayer spacing of metal hydroxide layers by exchanging interlayer anions with various alkoxides, including methoxide, ethoxide, isopropoxide and tert-butoxide. The physicochemical properties of the synthesized materials were characterized by means of powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Effects of type of alkoxide intercalating into the Mg–Al LDH structure on product yield and selectivity in transesterification of methyl laurate with glycerol to synthesize glyceryl monolaurin were investigated. The alkoxide intercalated Mg–Al LDHs catalyzed the reaction actively and selectively produce glyceryl monolaurin among which the tert-butoxide intercalated Mg–Al LDH is the most active and selective catalyst, giving the monolaurin yield of 86.6 % and the selectivity to monolaurin of 87.3 % at the methyl laurate conversion of 99 % under the suitable conditions, the molar ratio of glycerol/methyl laurate of 6, the catalyst mass of 4 wt.% base on the amount of methyl laurate, the reaction time of 3 h at 150°C.

Department : Chemical Technology

Student's Signature Nuchanart Siri-nguan

Field of Study : Chemical Technology

Advisor's Signature Chawalit Ngamcharussrivichai

Academic Year : 2010

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาใช้เวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่างๆรวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ดวงกมล นันทศรี และ ดร. กัญญ์ กังวานสายชล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีศูนย์วิจัยปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง และ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
2.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์กาลีเซอไรต์.....	5
2.3 การเร่งทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน.....	9
2.3.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด.....	10
2.3.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยเบส.....	11
2.4 กาลีเซอรอล.....	12
2.5 เมทิลเอสเตอร์.....	14
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.6.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.6.2 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	16
2.7 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	18
2.7.1 ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	20
2.7.2 การดัดแปรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	21

2.7.2.1 การสอดแทรกหรืออินเทอร์คาเลชัน (Intercalation).....	22
2.7.2.2 การสอดแทรกไอออนเข้าสู่เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	23
2.7.3 ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	27
2.8 แอลคอกไซด์.....	29
2.9 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
3. วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	33
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	33
3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลลอรเรตและกลีเซอไรด์.....	33
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	35
3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลลอรเรตและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์.....	38
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	40
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสอดแทรก	40
3.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์	40
3.3.1.2 การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน.....	41
3.3.1.3 การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์.....	41
3.3.2 การศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
3.3.3 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอล.....	42
3.3.4 การทำเมทิลลอรเรตและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย.....	43
3.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลลอรเรตและกลีเซอไรด์.....	43
4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	44
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคXRD	46
4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคFTIR.....	52
4.1.3 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TG/DTA.....	54
4.1.4 การวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคSEM.....	57
4.2 การทดสอบการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอรเตทกับกลีเซอรอล.....	59
4.2.1 การศึกษาผลของชนิดแอลกอฮอล์.....	59
4.2.2 การศึกษาผลของไฮดรอกไซด์.....	61
4.2.3 การศึกษาผลของภาวะในการทำปฏิกิริยา.....	63
4.2.3.1 อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเตท.....	63
4.2.3.2 อุณหภูมิปฏิกิริยา.....	64
4.2.3.3 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
4.2.3.4 เวลาทำปฏิกิริยา.....	66
4.2.4 การศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	68
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	71
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
รายการอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	77
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	78
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารเคมีในปฏิกิริยา.....	80
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอไรด์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี	81
ภาคผนวก ง การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบและระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น	91
ภาคผนวก จ การสลายตัวเชิงความร้อนจากเทคนิค TG/DTA.....	92
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	94

สารบัญญัตราสาร

ตารางที่		หน้า
2.1	สูตรเคมีทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ.....	14
2.2	ตัวอย่างสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	21
2.3	ตัวอย่างปฏิกิริยาที่มีการนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.	28
2.4	ตัวอย่างโครงสร้างและสมบัติของแอลคอกไซด์.....	30
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์เมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์.....	39
4.1	ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ.....	49
4.2	หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ.....	54
4.3	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวและปริมาณแอลคอกไซด์ที่สอดแทรกได้ในเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	57
4.4	ผลของชนิดแอลคอกไซด์ต่อการเปลี่ยนเมทิลลอเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ในการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลลอเรตกับกลีเซอรอล.....	59
4.5	ผลของอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอเรตต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$	63
4.6	ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$	65
4.7	ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$	66
ก1	มวลโมเลกุลของเกลือโลหะและชนิดของโลหะแอลคอกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง...	78

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	1
2.1	สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	4
2.2	โครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปของโมโนกลีเซอไรด์.....	6
2.3	โครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปของไดกลีเซอไรด์.....	6
2.4	สมการเคมีสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน.....	6
2.5	สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับกลีเซอรอล.....	7
2.6	สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอล.....	7
2.7	สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ กับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน.....	8
2.8	โครงสร้างอย่างง่ายของสารลดแรงตึงผิว.....	9
2.9	กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด.....	10
2.10	กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส.....	11
2.11	สมการเคมีแซพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเบส.....	12
2.12	สารเคมีมูลค่าเพิ่มชนิดต่างๆที่ผลิตได้จากกลีเซอรอล.....	13
2.13	โครงสร้างทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์.....	14
2.14	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	17
2.15	ลักษณะโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O].....	18
2.16	ลักษณะโครงสร้างของแกรไฟต์ (graphite).....	19
2.17	ลักษณะโครงสร้างของมอนอมอริโลไนต์.....	19
2.18	ลักษณะโครงสร้างของไฮโดรทัลไซต์.....	20
2.19	ลักษณะเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติ.....	20
2.20	ชั้นโลหะไฮดรอกไซด์หรือชั้นบรูไซต์ (brucite layer).....	21
2.21	การแทนที่ M ²⁺ ด้วย M ³⁺ ในชั้นโลหะไฮดรอกไซด์.....	21
2.22	การสอดแทรกหรืออินเทอร์คาเลชันวัสดุเลเยอร์โฮสต์ด้วยโมเลกุลแกสต์.....	22
2.23	การสอดแทรกแบบสเตรจิงและเชกกริเกชัน.....	23

ภาพที่	หน้า
2.24	กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange)..... 23
2.25	กระบวนการฟื้นฟูสภาพ (reconstruction) 26
2.26	การเตรียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยไอออนประจุลบโดยวิธีต่างๆ.. 27
2.27	โครงสร้างทั่วไปของแอลคอกไซด์..... 29
2.28	สมการปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ในการสังเคราะห์แอลคอกไซด์..... 29
3.1	เทคนิค X-ray diffraction (XRD)..... 35
3.2	เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamon ของ PerkinElmer..... 37
3.3	เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)..... 37
3.4	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น Spectrum One ของ PerkinElmer 38
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph)รุ่น CP-3800 ของ Varian.... 39
4.1	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น..... [CO ₃ ²⁻ -MgAl LDH]..... 44
4.2	ระนาบผลึก (003) ของโครงสร้างเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์..... 45
4.3	รูปแบบ FTIR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิล ... ไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น... [CO ₃ ²⁻ -MgAl LDH]..... 45
4.4	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NO ₃ ⁻ -MgAl LDH, (ข) CH ₃ O ⁻ -MgAl LDH,.... (ค) C ₂ H ₅ O ⁻ -MgAl LDH, (ง) <i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ -MgAl LDH และ (จ) <i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ -MgAl LDH... 47
4.5	กลไกการแลกเปลี่ยนไนเตรตไอออนกับแอลคอกไซด์ไอออนภายในช่องว่าง. ระหว่างชั้นของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์..... 48
4.6	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NO ₃ ⁻ -MgAl LDH, (ข) calcined MgAl LDH (500 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง) และ (ค) OH ⁻ -MgAl LDH..... 50
4.7	กระบวนการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนโดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ..... 51
4.8	รูปแบบ FTIR สเปกตรัมของ (ก) NO ₃ ⁻ -MgAl LDH, (ข) CH ₃ O ⁻ -MgAl LDH,.... (ค) C ₂ H ₅ O ⁻ -MgAl LDH, (ง) <i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ -MgAl LDH และ (จ) <i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ -MgAl LDH 52
4.9	กลไกการเกิดไฮดรอกไซด์ไอออนผ่านเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในช่องว่าง... ระหว่างชั้น..... 53
4.10	โปรไฟล์ TG/DTG ของ (ก) NO ₃ ⁻ -MgAl LDH และ (ข) <i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ -MgAl LDH.... 55

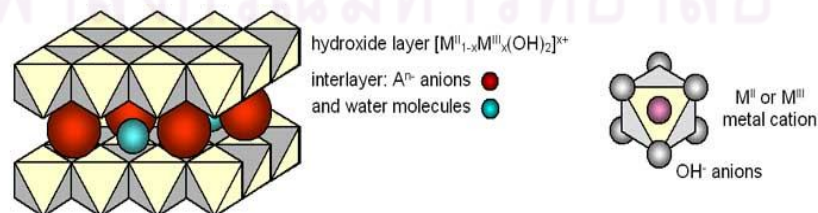
ภาพที่	หน้า
4.11	58
4.12	61
4.13	62
4.14	64
4.15	67
4.16	67
4.17	68
4.18	69
5.1	71
ค1	81
ค2	83
ค3	83
ค4	84
ค5	84
ค6	85
จ1	92
จ2	92
จ3	93

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layered double hydroxide, LDH) เป็นโลหะไฮดรอกไซด์ผสมประเภทดินเหนียว (clay) ที่พบได้ในธรรมชาติหรือได้จากการสังเคราะห์ การสังเคราะห์ LDH ทำได้ง่ายทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและระดับอุตสาหกรรม LDH มีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลายสามารถปรับแต่งได้ ดังนั้นจึงได้รับความนิยมในการนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆอย่างกว้างขวางในปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) แอลดอล-คอนเดนเซชัน (aldol-condensation) แต่จากโครงสร้างแบบชั้น (layer structure) ของ LDH ซึ่งมีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่แคบประมาณ 2.9 อังสตรอม (รูปที่ 1.1) ทำให้ไม่สามารถใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ จึงมีงานวิจัยหลายงานศึกษาการสอดแทรกไอออนประจุลบของสารอินทรีย์ เช่น แอลคอกไซด์ ซึ่งมีสมบัติความเป็นเบสสูงเข้าไปในโครงสร้างของ LDH เพื่อขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (Interlayer spacing) ของโลหะไฮดรอกไซด์ แอลคอกไซด์สามารถสอดแทรกเข้าไปในโครงสร้างของ LDH ได้ง่าย นอกจากจะช่วยขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นแล้ว ภายใต้ภาวะการสอดแทรกที่เหมาะสมแอลคอกไซด์ที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์จะประพฤติตัวเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) ที่ดีและช่วยเพิ่มสมบัติความเป็นเบส ซึ่งจะช่วยให้เร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันให้เกิดขึ้นได้ดีและระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เหมาะสมจะช่วยควบคุมการเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ได้ นอกจากการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์แล้ว LDH สามารถนำไปใช้เป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมหรือใช้เป็นสารเติมแต่ง (additives) ในพอลิเมอร์



Layered crystal structure of hydrotalcite-like compounds

รูปที่ 1.1 ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการสังเคราะห์ LDH ของโลหะ Mg และ Al (MgAl LDH) สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆและนำ MgAl LDH ที่ได้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล ซึ่งคาดว่าจะการสอดแทรกแอลคอกไซด์จะช่วยขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นให้มีความเหมาะสมสำหรับการแพร่ของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลเข้าสู่ภายในชั้นของ LDH เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาง่ายขึ้นและสมบัติความเป็นเบสที่เพิ่มขึ้นจากการสอดแทรกแอลคอกไซด์น่าจะส่งผลให้การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดีขึ้น โดยระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เหมาะสมจะช่วยควบคุมการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์และลักษณะสมบัติของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์
- 1.2.2 ศึกษาการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลด้วยแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการเตรียม MgAl LDH สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์โดยเปรียบเทียบตัวแปรที่ใช้ในการเตรียมวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ MgAl LDH สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ที่ได้และนำมาใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเตรียม MgAl LDH สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์และการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

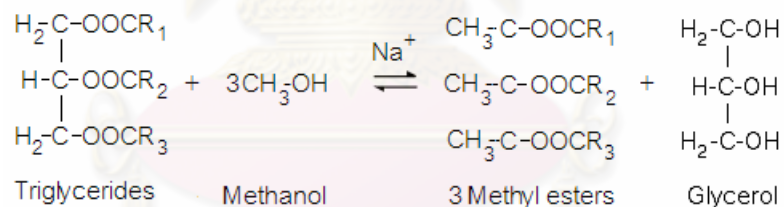
- 1.5.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์เพื่อใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ ชนิดของแอลคอกไซด์
- 1.5.3 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้
- วิเคราะห์การสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเชิงความร้อน (Thermogravimetric/Differential thermal analysis ; TG/DTA)
 - วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)
 - วิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy ; SEM)
 - วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันสำคัญตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared spectroscopy ; FTIR)
 - ศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ (Adsorption isotherm)
- 1.5.4 ทดสอบการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลด้วย MgAl LDH สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ที่เตรียมได้ โดยทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี
- 1.5.5 ศึกษาผลของภาวะในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทิลเอสเทอร์, อุณหภูมิ, เวลาทำปฏิกิริยาและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.5.6 ศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.5.7 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

วิกฤตการณ์ด้านเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักที่ใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ของโลกมีมากขึ้นเป็นลำดับ เนื่องจากราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกปรับตัวสูงขึ้นจากการคาดการณ์ว่าแหล่งน้ำมันปิโตรเลียมกำลังจะหมดลงในอีก 50 ปีข้างหน้า รวมถึงปัญหาทางภาคเกษตรกรรมด้านผลผลิตล้นตลาด ราคาตกต่ำและที่สำคัญคือ ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่มีเพิ่มมากขึ้นส่งผลกระทบต่อเกิดภาวะโลกร้อน ปัญหาต่างๆเหล่านี้ทำให้มีการมองหาพลังงานทางเลือกใหม่มาทดแทน ซึ่งไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกอันดับต้นๆที่นำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม โดยมีไตรกลีเซอไรด์ที่อยู่ในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียนที่ยั่งยืนเป็นสารตั้งต้น การผลิตไบโอดีเซลนิยมทำผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์เพื่อผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (ไบโอดีเซล) ดังสมการในรูปที่ 2.1 และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product)



รูปที่ 2.1 สมการเคมีทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล

ปัจจุบันปริมาณกลีเซอรอลที่ผลิตได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีมากขึ้นตามความต้องการและปริมาณการใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทน โดยไบโอดีเซล 90 กิโลกรัมที่ผลิตได้จะเกิดกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง 10 กิโลกรัม เมื่อนำกลีเซอรอลมาทำให้บริสุทธิ์ขึ้นสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีเพิ่มมูลค่า (value-added chemicals) ได้หลากหลายชนิด เช่น โมโนกลีเซอไรด์ (monoglycerides) หรือกรดไขมันโมเลกุลเดี่ยวของกลีเซอรอล (fatty acid monoesters of glycerol) ซึ่งเป็นหนึ่งในอนุพันธ์ของกลีเซอรอลที่นิยมใช้เป็นอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifiers) ในอุตสาหกรรมอาหาร ยา และเครื่องสำอาง เป็นต้น [1,2]

โมโนกลีเซอไรด์สามารถสังเคราะห์ผ่านทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไขมันหรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส โดยเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นดินเหนียวชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเป็นเบส ซึ่งน่าจะนำมาใช้ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันแต่ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไม่เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เนื่องจากมีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นหรือรูพรุนที่แคบ ซึ่งจะส่งผลให้สารตั้งต้นที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่แพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้ยาก นอกจากนี้ภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีไอออนประจุลบ (anion) ที่มีความเป็นเบสต่ำ เช่น คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) จึงนิยมนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไปผ่านกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยวิธีต่างๆ ก่อนใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการสังเคราะห์แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์และการปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยการสอดแทรกแอลกอฮอล์ไอออนเข้าไปภายในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เพื่อขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นหรือรูพรุนและเพิ่มสมบัติความเป็นเบสให้มีความเหมาะสมต่อการเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอลในการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์

2.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์ (synthesis of glyceride derivatives) [2,3]

การสังเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์ในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอไรด์ผสมของ โมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์ในสัดส่วน 40, 50 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ และจำเป็นต้องนำไปกลั่นแยกโมเลกุลให้ได้อนุพันธ์ที่มีความบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานสูงและทำให้สูญเสียค่าใช้จ่ายเพิ่ม นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ต้องมีขั้นตอนการสะเทิน (neutralization) เพื่อหยุดปฏิกิริยาทำให้เกิดสบู่และเกลือในปริมาณมาก ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์แทนเพื่อลดปัญหาดังกล่าวเนื่องจากมีข้อดี คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้แยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย มีการเลือกจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์สูง ช่วยลดขั้นตอนการสะเทินและลดพลังงานที่ใช้การทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์

อนุพันธ์กลีเซอไรด์ที่ได้รับความนิยมมี 2 ชนิด ได้แก่ โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ [4] โครงสร้างของโมโนกลีเซอไรด์ แบ่งออกเป็น 2 ไอโซเมอร์ คือ α -โมโนกลีเซอไรด์ และ β -โมโนกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 2.2 ส่วนไดกลีเซอไรด์ก็มี 2 ไอโซเมอร์ เช่นกัน คือ 1,2-ไดกลีเซอไรด์ และ 1,3-ไดกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 2.3



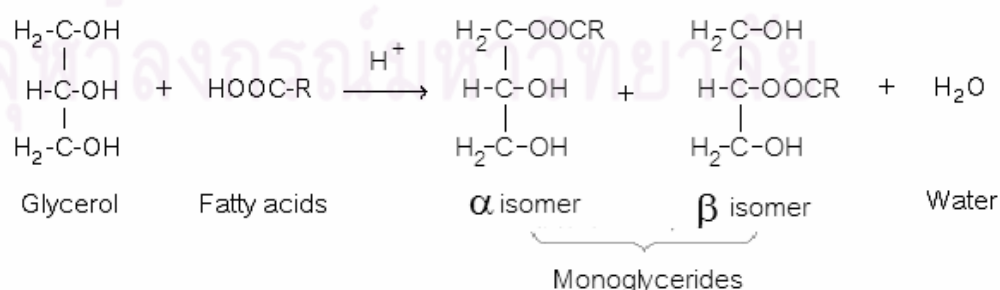
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีทั่วไปของโมโนกลีเซอไรด์



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีทั่วไปของไดกลีเซอไรด์

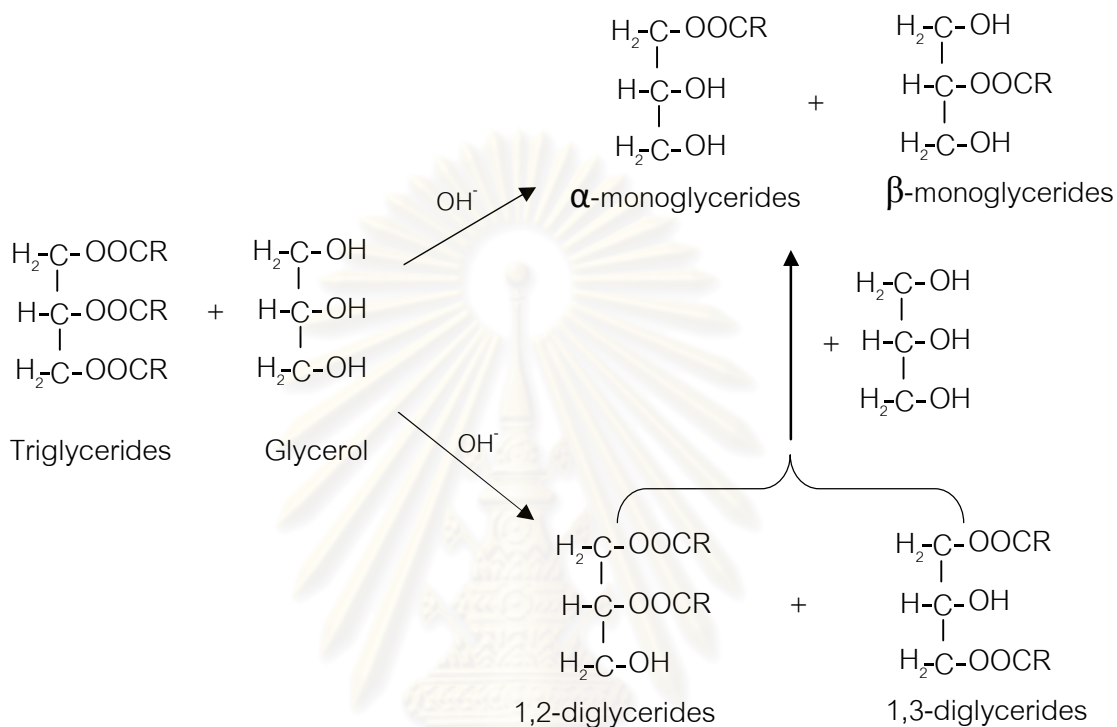
ในอุตสาหกรรมอนุพันธ์กลีเซอไรด์สามารถสังเคราะห์ได้จาก 2 ปฏิกิริยาหลัก ได้แก่

1) เอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ของกรดไขมัน (fatty acid) หรือกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) กับกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือวิวิธพันธุ์ชนิดกรด ภายใต้ภาวะไนโตรเจน ดังรูปที่ 2.4

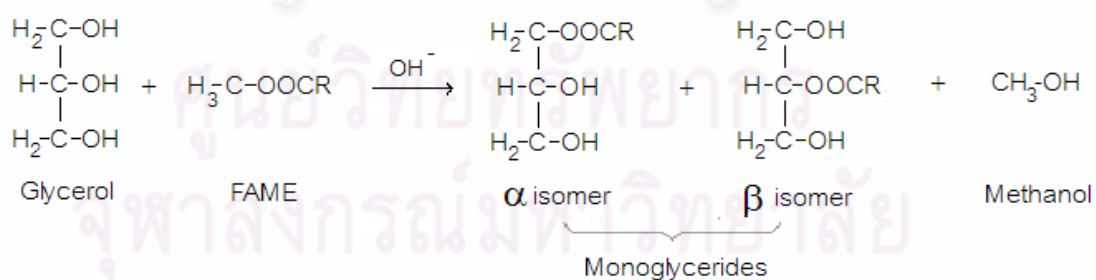


รูปที่ 2.4 สมการเคมีเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน

2) ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters ; FAME) กับกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือวิธีพังก์ชนิดเบส ภายใต้ภาวะไนโตรเจน ดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ



รูปที่ 2.5 สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับกลีเซอรอล

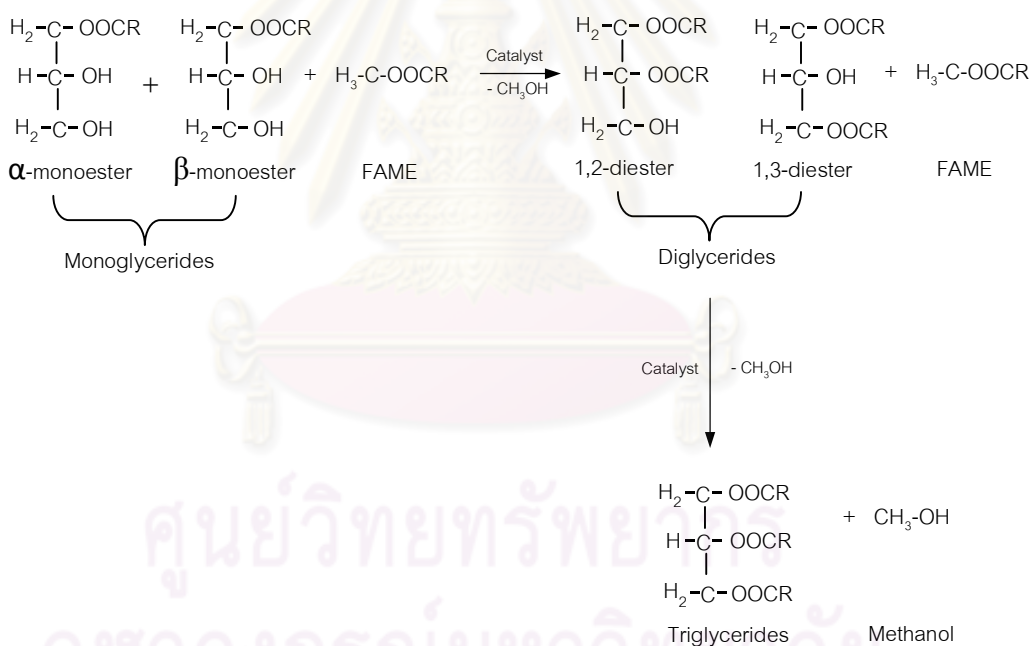


รูปที่ 2.6 สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอล

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอลเป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ เนื่องจากใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับกลีเซอรอล โดยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้มาจากกระบวนการเมทานอลิซิส (methanolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

ซึ่งสามารถแยกให้บริสุทธิ์ได้ง่ายและมีฤทธิ์กัดกร่อนน้อยกว่ากรดไขมัน นอกจากนี้การใช้เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีข้อดีกว่าการใช้ไตรกลีเซอไรด์โดยตรงเป็นสารตั้งต้น เนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันมีขั้วมากกว่าไตรกลีเซอไรด์จึงละลายเข้ากับกลีเซอรอลได้มากกว่า ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก คือ ระหว่าง 120-230 องศาเซลเซียส ขณะที่ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับกลีเซอรอลต้องใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 260 องศาเซลเซียส

โมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับสารตั้งต้นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันได้เป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งโมโนกลีเซอไรด์ที่สังเคราะห์ผ่านเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันก็สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบเดียวกันนี้ได้เช่นกัน



รูปที่ 2.7 สมการเคมีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์กับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

อนุพันธ์กลีเซอไรด์นิยมนำมาใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ [5] เช่น

- 1) สารอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ในอุตสาหกรรมอาหาร ยา และเครื่องสำอางค์ เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์คล้ายสารลดแรงตึงผิว (surfactant) คือ มีส่วน

หัวที่ชอบน้ำ (hydrophilic head) และส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic tail) ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งจะช่วย
ให้ส่วนผสมหรือสารออกฤทธิ์ทางยาที่มีลักษณะชอบน้ำและไม่ชอบน้ำเข้ากันได้ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วย
เพิ่มความสามารถในการดูดซับยาผ่านผิวหนังได้ด้วย



รูปที่ 2.8 โครงสร้างอย่างง่ายของสารลดแรงตึงผิว [5]

2) สารหล่อลื่น (lubricant) ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิง เช่น น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ (engine oil), น้ำมันหล่อลื่นสำหรับตัดกลึงโลหะ (metal cutting fluid), น้ำมันเกียร์ (gear oil) และ น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน หรือเรียกว่า Bio-Lubricant เป็นต้น สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์และพอลิโออล (polyolesters) มีสมบัติทั่วไปคือ มีค่าดัชนีความหนืด (viscosity index) สูง, จุดไหลเท (pour point) ต่ำ, อัตราการระเหย (Volatility) ต่ำ, อัตราการทนต่อความร้อน (Thermal Stability) สูงและมีความเป็นพิษต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถย่อยสลายได้ง่าย สามารถลดความผิดและการสึกหรอในเครื่องจักร และช่วยให้ผลิตภัณฑ์หลุดออกจากอุปกรณ์การผลิตได้ง่าย

2.3 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

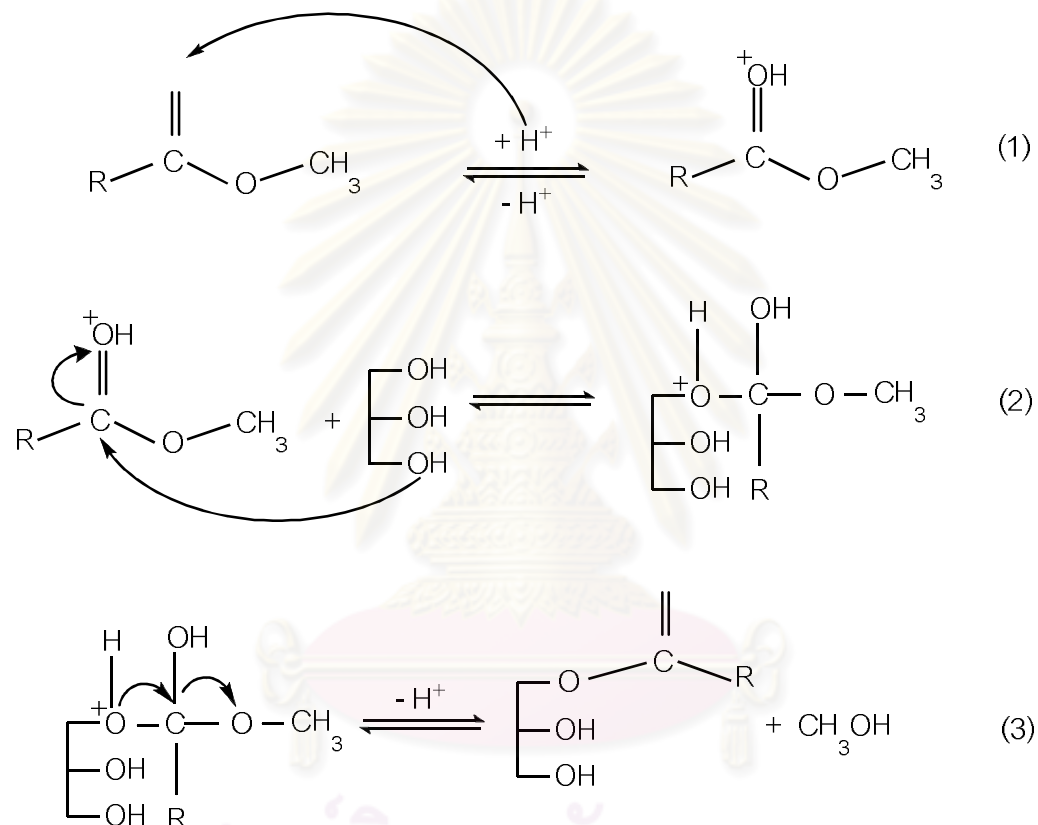
ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) มีความหมายในเชิงเคมี คือ ปฏิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์

การทำทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์เป็นปฏิริยาระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอลเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นสารประกอบโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ ดังแสดงในรูป 2.6 และ 2.7 จากรูป พบว่า 1 โมลของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทำปฏิริยาพอดีกับ 1 โมลกลีเซอรอลเกิดเป็นโมโนกลีเซอไรด์ 1 โมล แต่เนื่องจากปฏิริยานี้สามารถผันกลับได้ (reversible) ในทางปฏิบัติจึงต้องใช้ปริมาณกลีเซอรอลให้มากเกินไป เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปทางขวาทำให้ได้ผลได้ (yield) ของโมโนกลีเซอไรด์สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้มีทั้งชนิดกรดและเบส ซึ่งกลไกในการเร่งปฏิริยาของกรดและเบสจะแตกต่างกัน

แสดงดังรูปที่ 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ ในกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่า เนื่องจากไม่ก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนภายในเครื่องปฏิกรณ์

2.3.1 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยกรด

กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอลด้วยกรด แสดงด้วยสมการดังนี้



รูปที่ 2.9 กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด

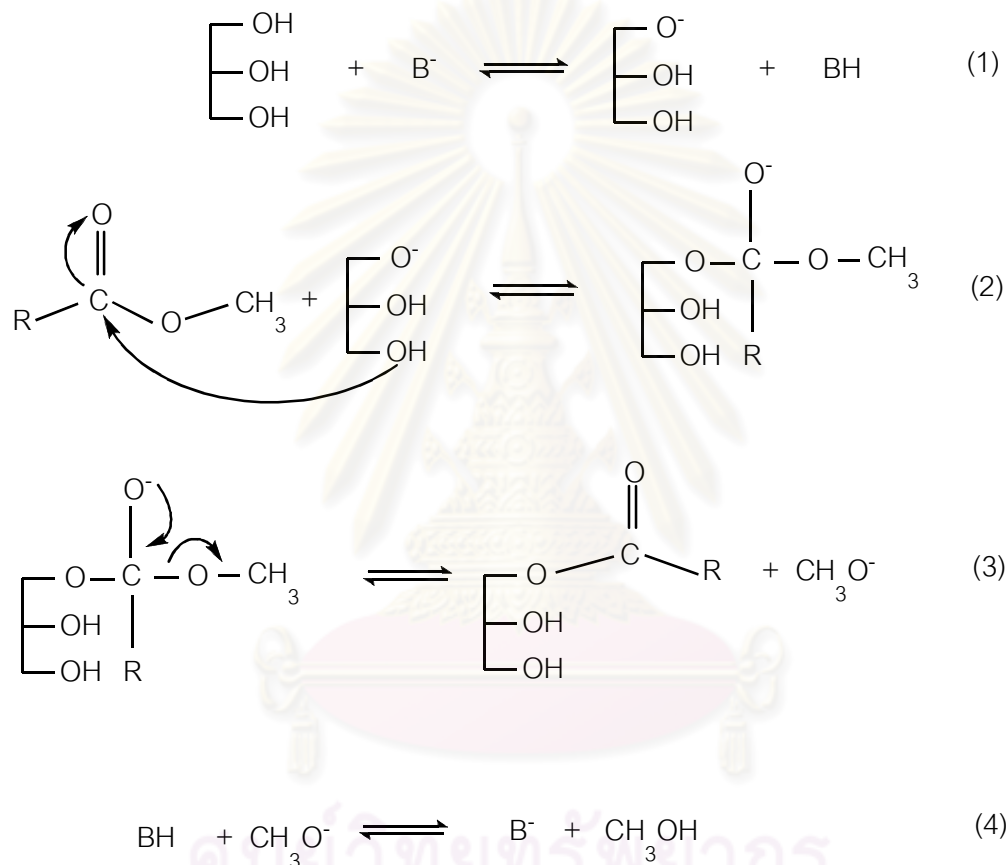
จากรูปที่ 2.9 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

- (1) โพรตอนเนชัน (protonation) ที่ตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ของสารตั้งต้นเอสเทอร์ เกิดเป็นคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion)
- (2) หมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์โบเนียมไอออนเกิดเป็นสารตัวกลางทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate determining step)

- (3) การจัดเรียงโมเลกุลของสารตัวกลางพร้อมกับดีโปรโตเนชัน (deprotonation) และได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอล

2.3.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยเบส

กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอลด้วยเบส แสดงด้วยสมการดังนี้



รูปที่ 2.10 กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

จากรูปที่ 2.10 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบสแบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอน คือ

- (1) การทำปฏิกิริยาของเบสกับกลีเซอรอลได้กลีเซอรอไซด์ไอออน (glyceroxide ion) กับเบสที่ถูกโปรโตเนต
- (2) กลีเซอรอไซด์ไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเกิดเป็นสารตัวกลางทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate)

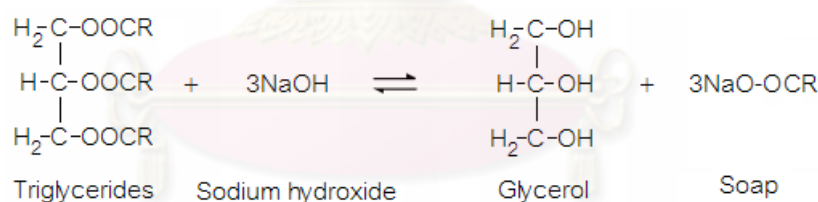
- (3) การจัดเรียงโมเลกุลของสารตัวกลางได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมโนกลีเซอไรด์และเมทอกไซด์ไอออน
- (4) ดีโปรโตเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทอกไซด์ไอออน ซึ่งทำให้ได้เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะภาพพร้อมทำงานเช่นเดิม

โมโนกลีเซอไรด์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอลสามารถทำปฏิกิริยาต่อเนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเกิดเป็นอนุพันธ์ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ

2.4 กลีเซอรอล (glycerol) [4,6]

กลีเซอรอลเป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์ มีสูตรเคมีคือ $C_3H_5(OH)_3$ ซึ่งเป็นไตรไฮดริกแอลกอฮอล์ (trihydric alcohol) สมบัติทางเคมีทั่วไปของกลีเซอรอลคล้ายคลึงกับแอลกอฮอล์ อะตอมไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลมีสมบัติเป็นกรดที่อ่อนมากและสามารถเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันอื่นได้ง่าย

กลีเซอรอลผลิตได้จากทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืชและโซลต์ตัว ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักในการผลิตไบโอดีเซลดัง (รูปที่ 2.1) หรือ ผลิตได้จากปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification) ที่ใช้สำหรับการผลิตสบู่ ดังสมการเคมีในรูปที่ 2.11

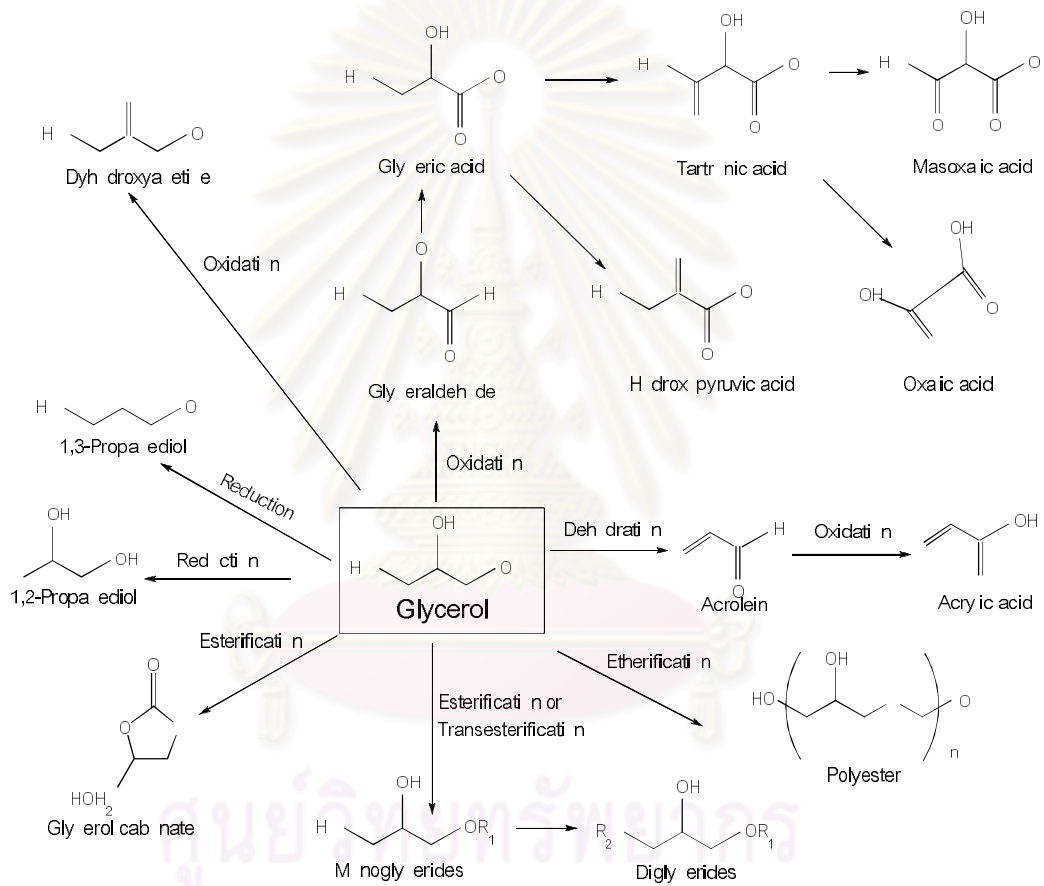


รูปที่ 2.11 สมการเคมีแซพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเบส

แซพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เป็นปฏิกิริยาที่ไตรกลีเซอไรด์ถูกแยกสลาย ด้วยน้ำโดยมีเบสเข้าร่วม (alkaline hydrolysis) เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide, KOH) หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลและเกลือของกรดไขมันหรือสบู่ ส่วนทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ เป็นปฏิกิริยาที่หมู่แอลคอกซี (alkoxy group) ของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์

ปัจจุบันปริมาณกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลผ่านทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันมีมากขึ้นตามความต้องการของการใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม โดยใน

การผลิตไบโอดีเซล 9 กิโลกรัม ให้กลีเซอรอลดิบเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประมาณ 1 กิโลกรัมหรือคิดเป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ แม้ว่ากลีเซอรอลสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมได้ แต่โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอลที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลถึงสามหมู่ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันอื่นได้ง่าย จึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มสนใจศึกษาการใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม (value-added chemicals) ชนิดต่างๆ โดยผ่านปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ออกซิเดชัน (oxidation) รีดักชัน (reduction) อีเทอร์ฟิเคชัน (etherification) เป็นต้น ดังสรุปเป็นภาพรวมในรูปที่ 2.12

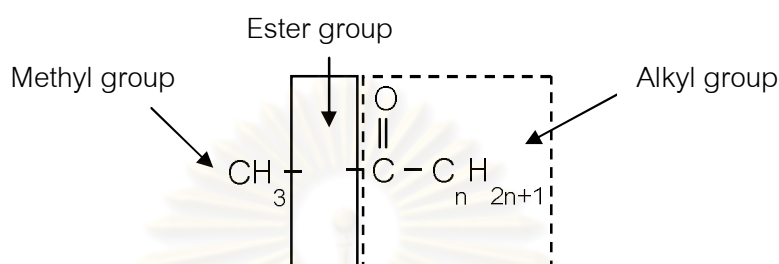


รูปที่ 2.12 สารเคมีมูลค่าเพิ่มชนิดต่างๆที่ผลิตได้จากกลีเซอรอล [6]

กลีเซอรอล เป็นส่วนประกอบหนึ่งในเครื่องสำอางที่ให้ความชุ่มชื้นแก่ผิวหรือที่เรียกกันทั่วไปว่า มอยส์เจอไรเซอร์ (moisturizer) เป็นสารให้ความหวาน (sweeteners) ในยา ยาตีฟัน และอาหารลดความอ้วน เป็นต้น

2.5 เมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) [7]

เมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters, FAME) เป็นสารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาว โดยมีโครงสร้างทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.13 และสูตรทั่วไปคือ $\text{CH}_3\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+1}$ เมื่อ n คือจำนวนเต็มใดๆ



รูปที่ 2.13 โครงสร้างทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์

เมทิลเอสเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยเบสระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขสัตว์กับเมทานอล ดังที่ได้กล่าวแล้วตามสมการรูปที่ 2.1 โดยปกติสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของเมทิลเอสเทอร์จะมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สูตรเคมีทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

ชื่อเมทิลเอสเทอร์	จำนวน C อะตอมของหมู่แอลคิล (R group)	สูตรเคมีทั่วไป
เมทิลแคปโรเลต (Methyl caprylate)	8	$\text{CH}_3\text{OCOC}_7\text{H}_{15}$
เมทิลแคเพรต (Methyl caprate)	10	$\text{CH}_3\text{OCOC}_9\text{H}_{19}$
เมทิลอันเดคะโนเอต (Methyl undecanoate)	11	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{10}\text{H}_{21}$
เมทิลลอเรต (Methyl laurate)	12	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}$
เมทิลไมริสเตต (methyl myristate)	14	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27}$

ตารางที่ 2.1 สูตรเคมีทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ (ต่อ)

ชื่อเมทิลเอสเทอร์	จำนวน C อะตอมของหมู่แอลคิล (R group)	สูตรเคมีทั่วไป
เมทิลปาล์มิเตต (Methyl palmitate)	16	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31}$
เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate)	17	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{16}\text{H}_{33}$
เมทิลลิโนเลต (Methyl linolate)	18:2	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$
เมทิลโอเลเอต (Methyl oleate)	18:1	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$
เมทิลสเตียเรต (Methyl stearate)	18:0	$\text{CH}_3\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$

เมทิลเอสเทอร์สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงไบโอดีเซลหรือเป็นสารตัวกลาง (intermediates) ในอุตสาหกรรมโกลิโอเคมีคอล (oleochemical industry) เพื่อผลิตสารมูลค่าเพิ่มชนิดต่างๆ เช่น สารลดแรงตึงผิว อิมัลซิไฟเออร์ สารเติมแต่งในอาหาร สารหล่อลื่น เป็นต้น

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) [8,9]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านการสร้างพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด

2.6.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทั้งในสถานะแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยาชัดเจน เช่น กรดซัลฟิวริก โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ สารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds) ที่มีลิแกนด์ไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล (mass-transfer limitation) ต่ำ จึงให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาสูง ในภาวะการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก บางกรณีต้องมีการสะเทินเพื่อหยุดปฏิกิริยา วิธีการส่วนใหญ่ที่ใช้ในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ การกลั่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การล้างด้วยน้ำ นอกจากนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก และมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้น

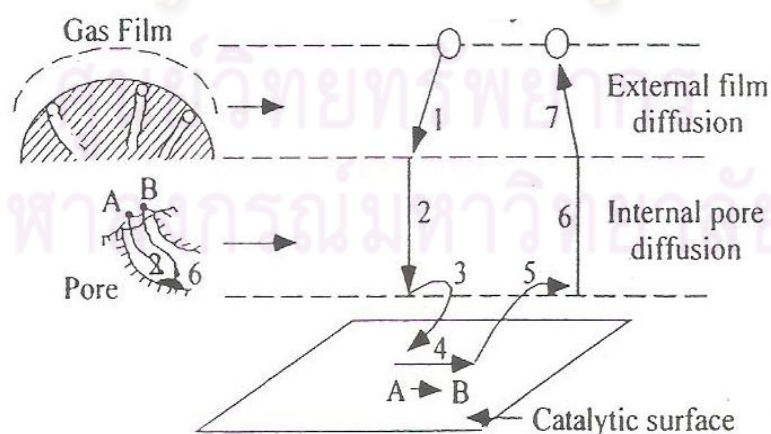
2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ช่วยลดปริมาณการใช้สารเคมีและพลังงาน ลดปริมาณของเสียจากกระบวนการ สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้และทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าและยังสามารถเพิ่มผลได้ของผลิตภัณฑ์ (product yield) และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (product selectivity) ที่ต้องการ โดยการดัดแปรลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ใช้

2.6.2 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis) [10]

การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เกิดขึ้นบนผิวสัมผัส (interface) ระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอน (รูปที่ 2.14) ดังนี้

- 1) การถ่ายโอนของมวลสารตั้งต้นจากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและของแข็ง (พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force)

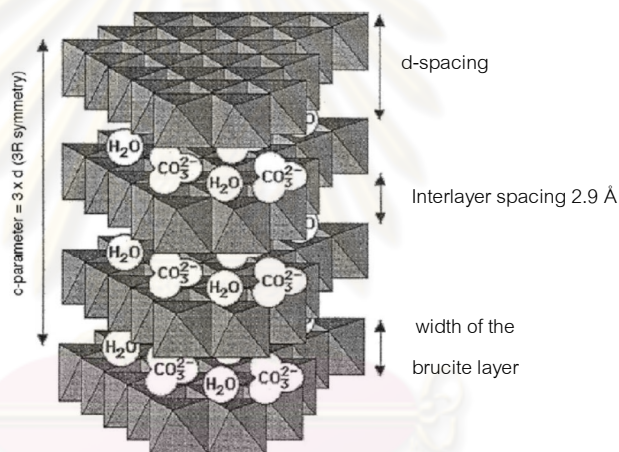
- 2) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่เข้าสู่ภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle diffusion) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1
- 3) การดูดซับ (adsorption) สารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว (active site) ภายในของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสร้างพันธะเคมี หรือการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ซึ่งจะเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer)
- 4) สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาโดยทั่วไปขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
- 5) การคายสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่องไว ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไว้อยู่ในภาวะสมดุลแล้ว สารผลิตภัณฑ์จะถูกปล่อยออกจากตำแหน่งที่ว่องไว
- 6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่องไวผ่านรูพรุนออกสู่พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายในรูพรุนจะมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์สูงกว่าพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่จึงเกิดขึ้นเอง
- 7) การถ่ายโอนมวลของสารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มที่ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังของไหลภายนอก โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 6



รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [10]

2.7 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxide) [11-16]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์หรือสารประกอบแบบไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite-like compounds, HTLc) มีการสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในระดับห้องปฏิบัติการในปี ค.ศ. 1942 เมื่อ Feithnecht ทำการผสมระหว่างสารละลายเกลือโลหะกับเบส โดยในขณะนั้นยังไม่สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างที่แน่ชัดได้ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1960 Almann และ Taylor ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของของแข็งที่ได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่า เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ประกอบด้วยชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุเป็นบวกจัดเรียงซ้อนกัน โดยมีไอออนประจุลบและโมเลกุลน้ำอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบประกอบด้วยแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต มีสูตรทางเคมีคือ $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ลักษณะโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$] [15]

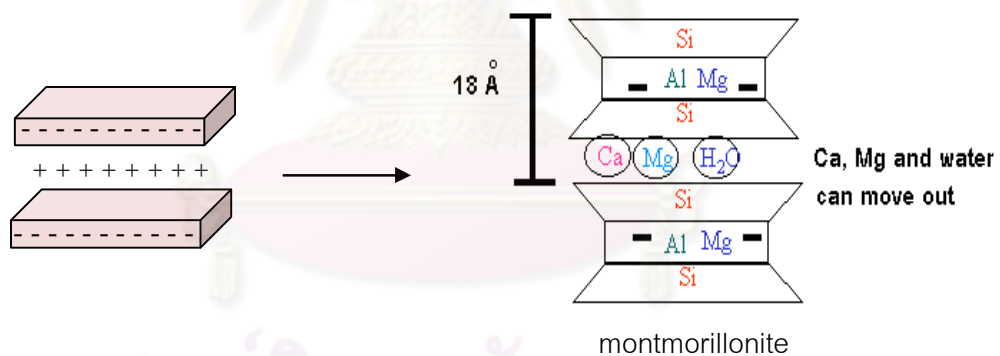
เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เป็นหนึ่งในสารประกอบแบบชั้น (layered compounds) ซึ่งสามารถแบ่งตามชนิดประจุของไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นได้ 3 กลุ่ม คือ

- 1) ไม่มีไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น เนื่องจากประจุของชั้นโลหะเป็นกลางจึงไม่มีการดูดประจุภายในช่องว่างระหว่างชั้น เช่น แกรไฟต์



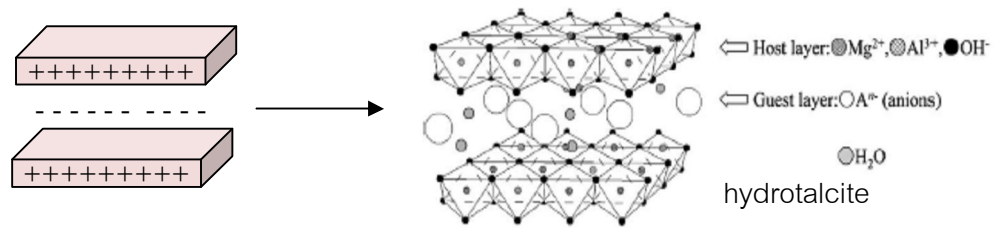
รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างของแกรไฟต์ (graphite)

- 2) ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีประจุบวก (cationic ion) เช่น แร่ดินเหนียว (clay mineral) ซึ่งประกอบด้วย แผ่นของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีประจุโดยรวมของชั้นเป็นลบ เกิดการจัดเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นๆ มีการดูดประจุด้วยชั้นของไอออนประจุบวก เช่น มอนมอริลโลไนต์ (montmorillonite) ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ลักษณะโครงสร้างของมอนมอริลโลไนต์

- 3) ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีประจุลบ (anionic ion) ประกอบด้วยชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุโดยรวมของชั้นเป็นบวก ซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยมีการดูดประจุด้วยชั้นของไอออนประจุลบ เช่น เลเยอร์ไฮดรอกไซด์ซอลท์ (LDs- M^{2+} (OH) $_{2-x}$ (A $^{n-}$) $_{x/n}$) เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (LDH- $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x$ (OH) $_2$ (A $^{n-}$) $_{x/n}$.nH $_2$ O) หรือ ไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ลักษณะโครงสร้างของไฮโดรทัลไซต์

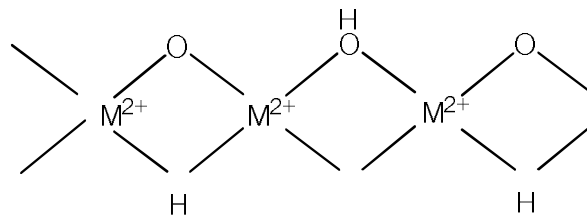
2.7.1 ลักษณะโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เป็นหนึ่งในสารประกอบแบบชั้น (layered compound) ที่มีลักษณะเป็นผลึกจัดเรียงตัวซ้อนกัน พบได้ในธรรมชาติดังแสดงตัวอย่างได้ในรูปที่ 2.19 หรือสังเคราะห์ขึ้นเอง การสังเคราะห์เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ทำได้ง่ายทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและระดับอุตสาหกรรม

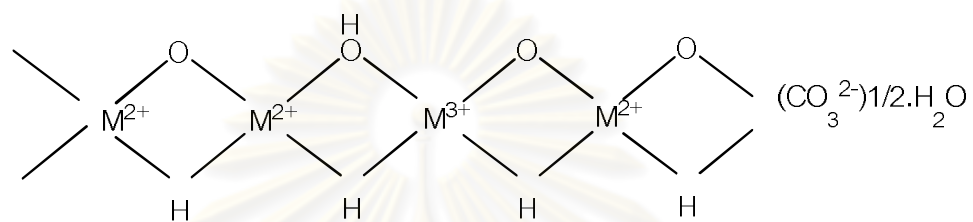


รูปที่ 2.19 ลักษณะเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติ [17]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ มีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลายสามารถปรับแต่งได้ สูตรเคมีทั่วไป คือ $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)] A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$ โดย M^{2+} , M^{3+} แทนโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 2 และ 3 ตามลำดับ x คือ อัตราส่วนโดยโมลของ $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ โดย A คือ ไอออนประจุลบ มีประจุเท่ากับ n ซึ่ง M^{2+} ได้แก่ Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} หรือ Zn^{2+} และ M^{3+} ได้แก่ Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} หรือ Fe^{3+} โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ประกอบด้วยชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ ($M^{2+}(OH)_2$) หรือชั้นบรูไซต์ (brucite layer) (รูปที่ 2.20) ซึ่งโลหะสองบวกมีการจัดเรียงตัวแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) กับไฮดรอกไซด์แอนไอออน (OH^-) โดยจะเกิดการซ้อนกันเป็นชั้นยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน และเมื่อ M^{2+} ถูกแทนที่โดย M^{3+} จะทำให้ประจุโดยรวมของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์เป็นบวกจึงต้องมีการดุลประจุนี้ด้วยไอออนประจุลบ (anionic ion) และโมเลกุลน้ำซึ่งอยู่ระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 โดยเรียกชั้นนี้ว่า “ช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing)”



รูปที่ 2.20 ชั้นโลหะไฮดรอกไซด์หรือชั้นบรูไซต์



รูปที่ 2.21 การแทนที่ M^{2+} ด้วย M^{3+} ในชั้นโลหะไฮดรอกไซด์

ตัวอย่างสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [11]

วัสดุ	องค์ประกอบทางเคมี
Brucite	$Mg(OH)_2$
Gibbsite	$Al(OH)_3$ monoclinic
Natural hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
Meixnerite	$Mg_3Al_2(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$
Sjogrenite	$Mg_3Fe(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2.25H_2O$
Stichite	$Mg_3Cr(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$
Takovite	$Ni_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$
Pyroaurite	$Mg_3Fe(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2.25H_2O$
Hydrocalumite	$Ca_2Al(OH)_6(CO_3)_{1.1}(OH)_{0.78} \cdot 2.38H_2O$

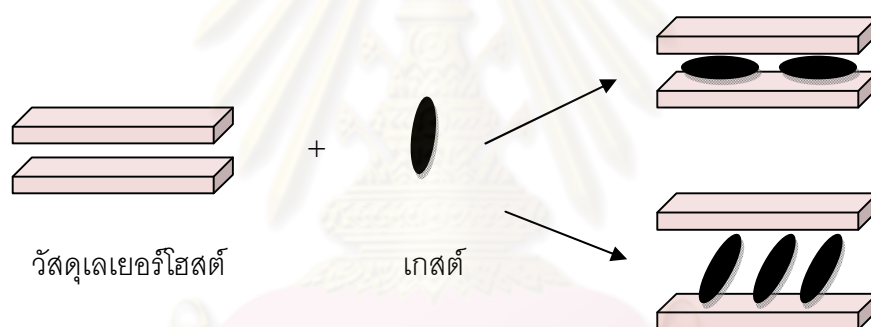
2.7.2 การดัดแปรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีขนาดขึ้นกับชนิดและขนาดของไอออนประจุลบที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้น โดยทั่วไปเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ทั้งที่พบในธรรมชาติและได้จากการสังเคราะห์จะมีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นไอออนประจุลบหลักจึงทำให้มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบ (2.9 อังสตรอม) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ทำให้การประยุกต์ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในงานด้านการเป็นตัวดูดซับและการเร่งปฏิกิริยาก่อนข้างจำกัด ดังนั้นจึงมีการศึกษาเพื่อขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยการสอดแทรก (intercalation) ไอออนประจุลบหรือโมเลกุลขนาดใหญ่เข้าสู่โครงสร้าง ซึ่งทำได้หลายวิธี

2.7.2.1 การสอดแทรกหรืออินเทอร์คาเลชัน (Intercalation)

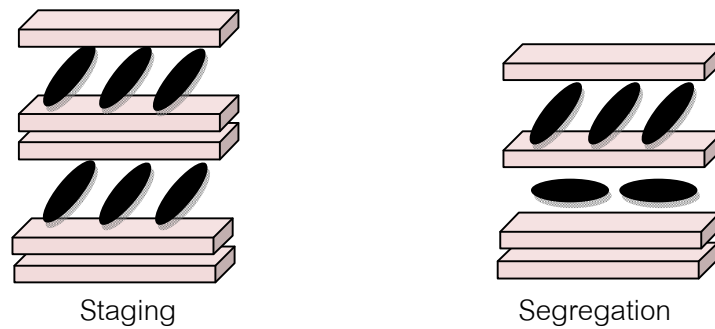
อินเทอร์คาเลชันเป็นการสอดแทรกหรือใส่เกสต์ชนิดต่างๆ (guest species) เช่น ไอออนโมเลกุล หรือพอลิเมอร์ เข้าไปภายในช่องว่างระหว่างชั้นของวัสดุโฮสต์ ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น ซึ่งเรียกว่า วัสดุเลเยอร์โฮสต์ (layered host material) โดยองค์ประกอบพื้นฐานไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 การสอดแทรกหรืออินเทอร์คาเลชันวัสดุเลเยอร์โฮสต์ด้วยโมเลกุลเกสต์

การสอดแทรกทำให้โครงสร้างภายในของวัสดุเลเยอร์โฮสต์ เกิดการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุเลเยอร์โฮสต์และเกสต์ที่เข้าทำร่วม โดยทั่วไปเกสต์จะกระจายอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของวัสดุเลเยอร์โฮสต์ได้อย่างสม่ำเสมอทุกชั้น แต่ในบางกรณีการกระจายของเกสต์ในวัสดุเลเยอร์โฮสต์อาจมีลักษณะที่แตกต่างออกไปบ้าง (รูปที่ 2.23) ซึ่งสรุปได้ดังนี้

- 1) สเตจิง (Staging) หมายถึงการสอดแทรกเกสต์เข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของวัสดุเลเยอร์โฮสต์เพียงบางชั้น การสอดแทรกลักษณะนี้จะพบได้ในแกรไฟต์, เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เป็นต้น
- 2) เซกรีเกชัน (Segregation) หมายถึงการสอดแทรกที่โมเลกุลหรือไอออนในช่องว่างระหว่างชั้นแต่ละชั้น ในลักษณะที่แตกต่างกัน ซึ่งคาดว่าเกิดจากการกระจายของประจุที่แตกต่างกันในแต่ละชั้นของวัสดุเลเยอร์โฮสต์



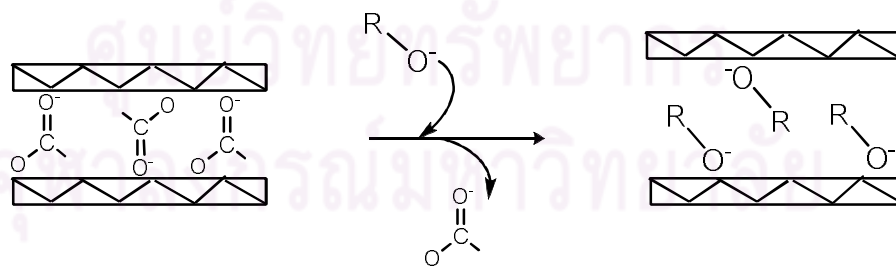
รูปที่ 2.23 การสอดแทรกแบบสแตจิงและเซกริเกชัน

2.7.2.2 การสอดแทรกไอออนเข้าสู่เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สามารถแลกเปลี่ยนไอออนประจุลบที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นกับไอออนประจุลบอื่น ซึ่งส่งผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์หรือระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเกิดการเปลี่ยนแปลง การสอดแทรกไอออนประจุลบในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ทำได้หลายวิธีดังนี้

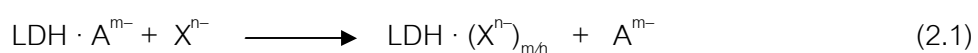
1) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

วิธีการนี้ไอออนประจุลบในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์จะถูกแลกเปลี่ยนกับเกสต์ที่มีไอออนประจุลบ ดังรูปที่ 2.24 การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ง่ายหรือยากขึ้นกับอันตรกิริยาทางประจุ (electrostatic interaction) ระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุบวกกับไอออนประจุลบเดิมในโครงสร้าง



รูปที่ 2.24 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการแลกเปลี่ยนไอออนแสดงตามสมการที่ (2.1)



โดย A คือ ไอออนประจุลบในโครงสร้างเดิม m ประจุ
 X คือ เกสต์ที่มีไอออนประจุลบ n ประจุ

สมการที่ (2.1) เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนประจุลบหนึ่งหรือสอง เช่น คลอไรด์, ไนเตรต, คาร์บอเนต หรือ คาร์บอกซิเลต ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีอันตรกิริยาทางประจุกับชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกันตามจำนวนประจุ

ปัจจัยที่มีผลในการแลกเปลี่ยนไอออนมีหลายประการ ได้แก่

- สัมพรรคภาพของไอออนประจุลบ (affinity for incoming anion)

การแลกเปลี่ยนไอออนประจุลบขึ้นกับชนิดของไอออนประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้น ซึ่งพบว่าไอออนประจุลบแต่ละชนิดภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่แตกต่างกัน โดยความสามารถในการแลกเปลี่ยนนั้นเกิดได้ยากหรือง่าย ขึ้นกับจำนวนประจุของไอออนลบ โดย เรียงจากความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจากยากมาง่าย คือ $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ โดยทั่วไปนิยมใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีไนเตรตไอออนเป็นประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้นเป็นสารตั้งต้นในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนได้ง่าย

- ความหนาแน่นของประจุในชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (charge density of the sheet)

ความหนาแน่นของประจุในชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ส่งผลต่ออันตรกิริยาทางประจุระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุบวกกับไอออนประจุลบเดิมในโครงสร้าง เมื่อมีความหนาแน่นของประจุในชั้นไฮดรอกไซด์หนาแน่นส่งผลให้อันตรกิริยาทางประจุระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์กับไอออนประจุลบเดิมสูง เป็นผลให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ยาก ซึ่งความหนาแน่นของประจุในชั้นขึ้นกับอัตราส่วนของโลหะสองบวกต่อสามบวก (M^{2+}/M^{3+}) โดย ความหนาแน่นของประจุในชั้นเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของโลหะสองบวกต่อสามบวกลดลง จากงานวิจัย ของ T. Stanimirova และคณะ [18] ศึกษาผลการสอดแทรกเอทิลีนไกลคอลเข้าสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วนของโลหะสองบวกต่อสามบวก ต่างกัน พบว่าที่อัตราส่วนของ Mg/Al เท่ากับ 3 สามารถสอดแทรกเอทิลีนไกลคอลภายในช่องว่างระหว่างชั้นได้ดีกว่าอัตราส่วนของ Mg/Al เท่ากับ 2 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเมื่อชั้นโลหะไฮดรอกไซด์เกิดการแทนที่ด้วยโลหะสามบวกมากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นของประจุเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ยาก

- ตัวกลางในการแลกเปลี่ยน (exchange medium)

เมื่อมีการใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนไอออน ตัวทำละลายดังกล่าวจะช่วยให้เกิดการขยายช่องว่างระหว่างชั้นได้ขณะที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากสมบัติในการบวมตัว (swelling) ได้ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งช่วยให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเข้าสู่ภายในโครงสร้างได้ง่ายขึ้น เช่น สารละลายน้ำนิยมใช้ในการเป็นตัวทำละลายสำหรับไอออนของสารอนินทรีย์หรือสารละลายอนินทรีย์นิยมใช้เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนไอออนของสารอนินทรีย์

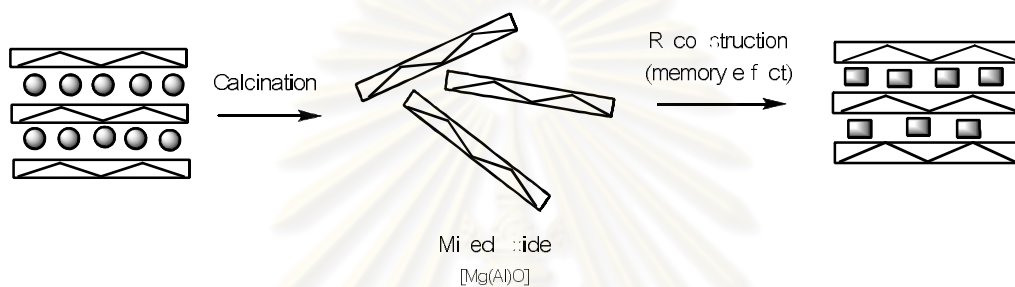
2) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วมเป็นการสอดแทรกไอออนประจุลบเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยตรง เป็นการตกตะกอนร่วมกันระหว่างสารละลายเกลือโลหะประจุบวกสองและสามกับสารละลายเบสที่มีไอออนประจุลบที่ต้องการสอดแทรกผสมอยู่ โดยไอออนประจุลบที่ต้องการสอดแทรกต้องมีความสามารถในการดูดประจุของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์มากกว่าไอออนร่วมของเกลือโลหะ มิฉะนั้นไอออนร่วมของเกลือโลหะจะสอดแทรกเข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นแทนไอออนประจุลบที่ต้องการ โดยทั่วไปจึงนิยมใช้เกลือโลหะคลอไรด์หรือไนเตรตเป็นสารตั้งต้นในการเตรียม โดยการตกตะกอนควรตกภายใต้ภาวะไนโตรเจนเพื่อป้องกัน คาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ ($\text{CO}_{2(\text{air})} + \text{moisture} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$) โดยการตกตะกอนในกรณีที่มีโลหะหลายชนิดต้องมีการควบคุมพีเอชของสารละลาย โดยควบคุมให้พีเอชในการตกตะกอนสูงหรือเท่ากับพีเอชที่ชั้นโลหะไฮดรอกไซด์จะตกตะกอนได้ได้ โดยอุณหภูมิในการตกตะกอนมีผลต่อลักษณะความเป็นผลึกของสารที่ตกตะกอนได้ โดยสามารถให้อุณหภูมิ 0-100 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหลายชั่วโมงจนถึงหลายวัน หรือใช้แบบออโตคลอป (autoclave) ภายใต้ความดัน 10-150 เมกกะพาสคาล

3) การฟื้นฟูสภาพ (Reconstruction)

การฟื้นฟูสภาพเป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่นิยมนำมาใช้ในการสอดแทรกไอออนประจุลบเข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เมื่อทำการให้อุณหภูมิประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส จะเกิดการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ น้ำและไอออนประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้น เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์จะสลายโครงสร้างอยู่ในรูปออกไซด์โลหะ M^{2+} และ M^{3+} เมื่อนำมาผสมในสารละลายเอควิวสโครงสร้างของออกไซด์โลหะเหล่านี้จะกลับคืนเป็นโครงสร้างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ร่วมกับไอออนประจุลบในสารละลายกลับมาสู่ภายในช่องว่าง

ระหว่างชั้น ซึ่งอาศัยหลักการที่เรียกว่า “memory effect” ดังแสดงแผนภาพกระบวนการฟื้นฟูสภาพในรูปที่ 2.25 โดยการเปลี่ยนโลหะออกไซด์ผสมกลับสู่โครงสร้างแบบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ นั้นสามารถเรียกได้หลายชื่อ คือ regeneration, reconstruction, restoration หรือ rehydration โดยวิธีนี้จะใช้เมื่อต้องการแทรกโมเลกุลขนาดใหญ่ เพื่อหลีกเลี่ยงการแข่งขันของสารอนินทรีย์ที่มาจากเกลือของโลหะ พบว่าอุณหภูมิในการเผามีผลต่อการฟื้นฟูโครงสร้าง เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาสูงมาก การฟื้นฟูโครงสร้างจะลดลงเนื่องจากเกิดการเคลื่อนของโลหะบวกสองไปสู่ตำแหน่งเตตระฮีดรอลเกิดเป็นฟอร์รมสไปเนล (spinel)

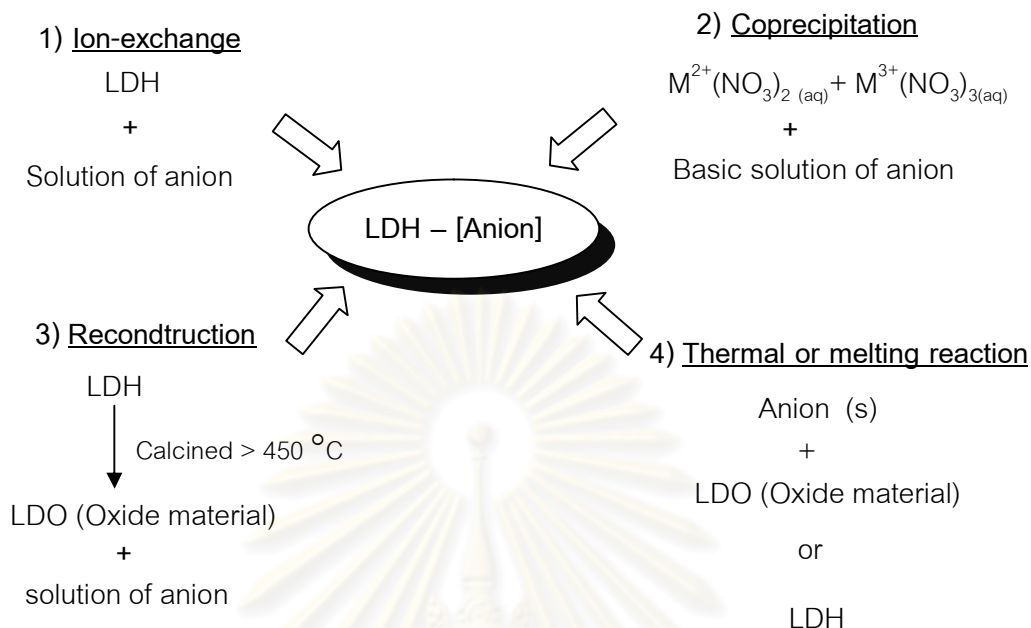


รูปที่ 2.25 กระบวนการฟื้นฟูสภาพ (reconstruction)

4) กระบวนการความร้อน (Thermal or melting reaction)

กระบวนการความร้อนถือเป็นกระบวนการใหม่ในการนำมาเตรียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยไอออนประจุลบ โดยกระบวนการนี้อาศัยการผสมเข้ากันของสารตั้งต้นของไอออนประจุลบกับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์หรือออกไซด์ที่ได้จากการเผาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะทำให้ความร้อนแก่ของผสมโดยกำหนดอัตราการให้ความร้อนไม่เกิน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิที่มากกว่าจุดหลอมเหลวของสารที่ทำการสอดแทรกประมาณ 10 องศาเซลเซียสจากนั้นคงอุณหภูมิไว้จนเข้าสู่จุดสมดุลงจากนั้นจึงลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างและเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งวิธีนี้ค่อนข้างยุ่งยากจึงไม่ค่อยนิยมนำมาทำการเตรียม

สรุปภาพรวมวิธีการสอดแทรกไอออนประจุลบตามที่กล่าวมาข้างต้น ดังรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 การเตรียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยไอออนประจุลบโดยวิธีต่างๆ [12]

2.7.3 ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ปัจจุบันมีการนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆอย่างกว้างขวาง จากลักษณะสมบัติเด่นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เช่น

- (1) สังเคราะห์ได้ง่ายและมีราคาถูก
- (2) องค์ประกอบทางเคมีมีความหลากหลายและมีความยืดหยุ่น (flexibility) ของโครงสร้างสามารถปรับแต่งได้ สามารถสอดแทรกไอออน โมเลกุลที่ต้องการเข้าไปปรับปรุงสมบัติของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้
- (3) มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี
- (4) มีคุณสมบัติ memory effect สามารถกลับสู่โครงสร้างเดิมได้

ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สามารถแบ่งเป็นด้านต่างๆได้ คือ

- 1) ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไม่เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เนื่องจากมีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นหรือที่แคบ โดยภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีไอออนประจุลบที่

มีความเป็นเบสต่ำ จึงนิยมนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไปผ่านกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยวิธีต่างๆ ก่อนใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ทำการเผาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-450 องศาเซลเซียสให้อยู่ในรูปออกไซด์ผสมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 2.3 นอกจากนี้ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วสามารถนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวรองรับของโลหะต่างๆ เช่น เป็นตัวรองรับของ CeO_2 ในปฏิกิริยาการกำจัด SO_x [19] เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่มีการนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

LDH precursor	Catalytic application
$Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ดีไฮเดรชัน, แอลกอฮอล์-คอนเดนเซชัน, ออกซิเดชัน, ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน
$Ni_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ไฮโดรจีเนชัน, ดีแอคิลเลชัน, รีฟอร์มมิ่ง
$Ni_3Mg_3Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ดีไฮโดรจีเนชัน, ออกซิเดชัน
$Cu_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ไอโซเมอไรเซชัน, ไฮโดรจีเนชัน
$Cu_3Zn_3Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	รีฟอร์มมิ่ง, วอเตอร์แก๊สชิฟ

2) ด้านสิ่งแวดล้อม (Environmental)

จากความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (anion-exchange) ได้ และความสามารถในการดูดซับ (adsorption) สามารถประยุกต์ใช้ในการดูดซับสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่เป็นสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรม เช่น สีย้อม [20] หรือ การดูดซับสารลดแรงตึงผิว [21] เป็นต้น โดยประยุกต์ใช้รูปออกไซด์ของโลหะผสมจากการเผาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยอาศัยหลักของ memory effect หรือนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาใช้ในการดูดซับสารปนเปื้อนเข้าสู่ในโครงสร้างโดยตรง การกำจัดสารปนเปื้อนอาจเกิดได้ทั้งดูดซับบนผิวหรือแลกเปลี่ยนเข้าในโครงสร้าง

3) ด้านอุตสาหกรรมยา (Pharmaceutical)

วิตามินซี วิตามินเอ วิตามินอี ซึ่งปกติจัดเก็บในลักษณะที่เป็นสารละลายจะพบว่ามีความไวต่อแสง ความร้อน ออกซิเจน ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย จึงมีการสอดแทรกโมเลกุลของวิตามินเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เพื่อช่วยเพิ่มความเสถียรในการเก็บรักษา [22]

4) ด้านพอลิเมอร์ (polymer)

จากคลอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบในพอลิเมอร์ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) สามารถเกิดปฏิกิริยา ดีไฮโดรคลอไรเนชัน (dehydrochlorination) ได้ภายใต้ความร้อนและแสงยูวี ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดเองได้ (autocatalytic) ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเสื่อมสภาพ [23] จึงนำเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาช่วยในการลดการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ โดยใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพ ของพอลิเมอร์

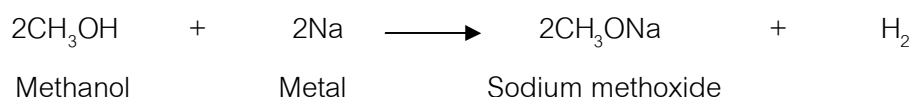
2.8 แอลคอกไซด์ (alkoxide) [24]

แอลคอกไซด์ เป็นคู่คอนจูเกตเบสของแอลกอฮอล์ ดังนั้นลักษณะโครงสร้างจึงประกอบด้วยกลุ่มของสารอินทรีย์ (R) เกิดพันธะกับอะตอมออกซิเจนที่มีประจุลบ ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.27 เขียนในรูปสูตรทั่วไป คือ RO^- โดยที่ R แทนด้วยกลุ่มของสารอินทรีย์



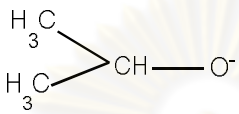
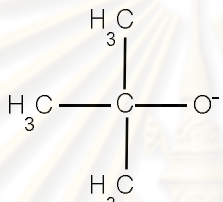
รูปที่ 2.27 โครงสร้างทั่วไปของแอลคอกไซด์

โดยที่ R เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น CH_3- (methoxide), C_2H_5- (ethoxide), C_3H_7- (propoxide) C_4H_9- (butoxide) เป็นต้น ดังแสดงตัวอย่างโครงสร้างและสมบัติของแอลคอกไซด์ตามตารางที่ 2.4 แอลคอกไซด์มีคุณสมบัติความเป็นเบสแรง มีความแรงเบสสูงกว่าไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ในภาวะที่เป็นสารละลายควรหลีกเลี่ยงน้ำ เนื่องจาก แอลคอกไซด์สามารถดึงโปรตอนจากโมเลกุลน้ำ ส่งผลได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปแอลกอฮอล์และน้ำ แอลคอกไซด์สามารถประพฤติตัวเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดีได้เป็นสารตัวกลาง (intermediates) ได้ในหลายปฏิกิริยา การสังเคราะห์แอลคอกไซด์สามารถทำได้หลายกระบวนการ โดยยกตัวอย่างปฏิกิริยาที่นิยมในการสังเคราะห์แอลคอกไซด์ คือ ปฏิกิริยารีดักชัน (reducing of metal) เป็นการทำปฏิกิริยาโดยตรงของโลหะกับแอลกอฮอล์ ได้แอลคอกไซด์ออกมาในรูปโลหะแอลคอกไซด์ โดยมีไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ตามสมการในรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 สมการปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ในการสังเคราะห์แอลคอกไซด์

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างโครงสร้างและสมบัติของแอลคอกไซด์

แอลคอกไซด์ไอออน	โครงสร้าง	สูตรทั่วไป	pK _b
เมทอกไซด์	$\text{H}_3\text{C} - \text{O}^-$	$\text{CH}_3 - \text{O}^-$	-2
เอทอกไซด์	$\text{H}_3\text{C} - \text{H}_2\text{C} - \text{O}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}^-$	-3
ไอโซโพรพอกไซด์		$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{O}^-$	-4
เตริต-บิวทอกไซด์		$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{O}^-$	-5

2.9 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

E. Gardner และคณะ [25] ศึกษาการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ โดยการตกตะกอนร่วมระหว่างเกลือของโลหะผสมกับแอลกอฮอล์ ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอลและบิวทานอล จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า มีการขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้น ภายหลังการสอดแทรก โดยเมทอกไซด์ไอออนสามารถขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นได้สูงสุดจาก 2.9 อังสตรอม เป็น 4.40 อังสตรอม โดยคาดว่าเกิดการจัดเรียงตัวแบบโมโนเลเยอร์ (monolayer) ร่วมกับไอออนประจุลบชนิดอื่นและโมเลกุลของน้ำภายในช่องว่างระหว่างชั้น แต่จากงานวิจัยของ U. Costantino และคณะ [26] ทำการสอดแทรกแอลคอกไซด์โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่ามีการสอดแทรกเฉพาะโมเลกุลของแอลคอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นเท่านั้น แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกแอลคอกไซด์โดยวิธีการแลกเปลี่ยนแอนไอออนเป็นวิธีที่เหมาะสมกว่าวิธีการตกตะกอนร่วม

B.M. Choudary และคณะ [27] ศึกษาปฏิกิริยา Wadsworth-Emmons โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมกับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน จากการศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าลักษณะสัณฐานภายหลังการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน เกิดการเกาะรวมกลุ่มกันของอนุภาคส่งผลให้ขนาดอนุภาค

ใหญ่ขึ้น โดยเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกนั้นปรากฏลักษณะรูปแบบไฮโดรทัลไฮดรตเช่นเดิมเหมือนรูปแบบก่อนการสอดแทรก แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายหลังการสอดแทรก เมื่อนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา พบว่าแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาให้ผลได้ผลิตภัณฑ์สูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์โดยใช้เวลาการทำปฏิกิริยาเพียงสองชั่วโมงซึ่งเมื่อเทียบกับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ไม่ผ่านการสอดแทรกนั้นไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ส่งผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยาได้และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาล้น

B.M. Choudary และคณะ [28] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการเร่งปฏิกิริยาแอลคอน-คอลเดนเซชัน พบว่าเมื่อทำการสอดแทรกบิวทอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ 99 เปอร์เซ็นต์โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 15 นาที ซึ่งเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ K. K. Rao [29] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเผาและแลกเปลี่ยนไฮดรอกไซด์แอนไอออนในปฏิกิริยาเดียวกัน พบว่าให้ผลได้ผลิตภัณฑ์เพียง 90 เปอร์เซ็นต์โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมกับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นมีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าในรูปแบบออกไซด์ผสมหรือการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน

A. Corma และคณะ [2] ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาริวินธุ์ชนิดเบสแบบบรอนสเตดเบส (Bronsted base) และ ลิวอิสเบส (Lewis base) ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของโอเลอิกเอซิดเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล โดยศึกษาเปรียบเทียบจากตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรทัลไฮดรตที่ผ่านการเผาและไฮโดรทัลไฮดรตที่ทำการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์แอนไอออน พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากันที่ 8 ชั่วโมง ไฮโดรทัลไฮดรตที่ทำการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์สูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์และให้ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์สูงประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับ ไฮโดรทัลไฮดรตที่ผ่านการเผาให้ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์เพียง 64 และ 67 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ไฮโดรทัลไฮดรตที่ทำการสอดแทรกด้วย ไฮดรอกไซด์ไอออนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าไฮโดรทัลไฮดรตที่ผ่านการเผา

B.M. Choudary และคณะ [30] ทำการศึกษาการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของคีโตเอสเทอร์กับแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์

ไอออน พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ผลิตภัณฑ์สูงมากกว่า 90 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 2 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนให้ผลได้ผลิตภัณฑ์เป็น 77 เปอร์เซ็นต์โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 12 ชั่วโมงและเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ไม่ผ่านการสอดแทรกนั้นจะไม่เกิดปฏิกิริยาแต่เมื่อทำการเผาให้อยู่ในฟอร์มโลหะออกไซด์ผสมให้ผลได้ผลิตภัณฑ์เป็น 55 เปอร์เซ็นต์โดยใช้ทำปฏิกิริยานาน 12 ชั่วโมง เมื่อนำเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าสามารถนำกลับมาใช้ปฏิกิริยาได้ใหม่หลายครั้ง แสดงให้เห็นว่าเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีความเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดีกว่าเลเซอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ไม่ทำการดัดแปรโครงสร้างโดยให้ผลได้ผลิตภัณฑ์สูงและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. แมกนีเซียมไนเตรต (Magnesium nitrate, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%) : Ajax Finechem
2. อะลูมิเนียมไนเตรต (Aluminium nitrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%) : Ajax Finechem
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3 , 99.8%) : Ajax Finechem
4. โซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium methoxide, CH_3ONa , 99.8%) : Fluka
5. โพแทสเซียมเอทอกไซด์ (Potassium ethoxide, C_2H_5OK , 99.8%) : Fluka
6. ลิเทียมไอโซโพรอกไซด์ (Lithium isopropoxide, C_3H_7OLi , 99.8%) : Fluka
7. โพแทสเซียมเทรตบิวทอกไซด์ (potassium tert-butoxide, C_4H_9OK , 99.8%) : Fluka
8. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, C_4H_8O , 99.5%) : Qrec

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เมทิลลอรเรต (Methy laurate, $C_{13}H_{26}O_2$, 98%) : Fluka
2. กลีเซอรอล (Glycerol, $C_3H_8O_3$, 99.5%) : Ajax Finechem
3. 1,4-ไดออกเซน (Dioxane, $((C_2H_4)_2O_2)$, 99%) : Fisher Scientific

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. เมทิลลอรเรต (Methy laurate, $C_{13}H_{26}O_2$, 98%) : Fluka
2. กลีเซอรอล (Glycerol, $C_3H_8O_3$, 99.5%) : Ajax Finechem
3. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, N_2 , 99.99%) : TIG

3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลลอรเรตและกลีเซอไรด์

1. โมโนลอรอิน (Monolaurin, $C_{15}H_{30}O_4$, 99%) : Sigma Aldrich
2. ไดลอรอิน (Dilaurin, $C_{27}H_{52}O_5$, 99%) : Sigma Aldrich
3. ไตรลอรอิน (Trilaurin, $C_{39}H_{74}O_6$, 99%) : Sigma Aldrich

4. เมทิลลอรเตต (Methyl laurate, $C_{13}H_{26}O_2$, 98%) : Fluka
5. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate, $C_{18}H_{36}O_2$, 99.5%) : Fluka
6. ไพริดีน (Pyridine, C_5H_5N , 99%) : Carlo Erba
7. นอร์มอล-เฮปเทน (n-Heptane, $n-C_7H_{16}$, 99%) : Merck
8. *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA, $C_6H_{12}SiF_3NO$, 99%) : Sigma Aldrich

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย

1. ช้อนตักสาร (spatula)
2. โถปลอดความชื้น (desiccator)
3. เครื่องชั่ง (analytical balance)
4. บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100, 250 และ 1000 มิลลิลิตร
5. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
6. ขวดก้นกลมสามคอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 1000 มิลลิลิตร
7. จุกปิดปากขวดก้นกลม (stopper)
8. เครื่องกวน (stirrer plate)
9. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
10. ปั๊ม (peristaltic pump)
11. กระจกกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตร
12. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
13. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
14. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
15. ชุดกรองปั๊มสุญญากาศ (suction flask and vacuum pump)
16. เครื่อง hydrothermal synthesis

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

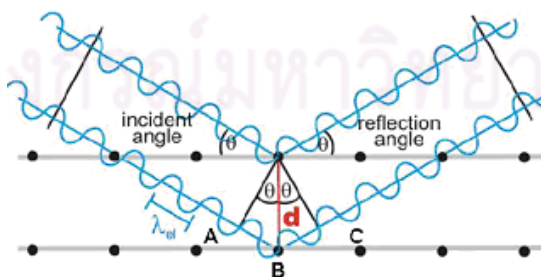
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วย

1. ขวดก้นกลมสามคอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. กรวยหยด (dropping funnel)
3. คอลัมน์แก้ว (glass column)
4. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
5. อ่างน้ำมันพาราฟิน (paraffin oil bath)
6. เครื่องกวนพร้อมให้ความร้อน (hot plate stirrer)
7. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
8. สายยางเทฟลอน (teflon tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/16 นิ้ว
9. ไมโครปิเปต (micropipette)

3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้หลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะมีรังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (θ) ดังแสดงใน รูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

เงื่อนไขของการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$AB + BC = n\lambda$$

แต่ $AB = BC = d \sin \theta$

ดังนั้น $d \sin \theta = n\lambda$ (3.1)

สมการที่ 3.1 เรียกว่า “Bragg’s Equation” เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

เมื่อ	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)
	λ	คือ	ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, Å)
	θ	คือ	มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบ (angle between the lattice plane and X-Ray, degree)
	n	คือ	จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

2) เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analyzer)

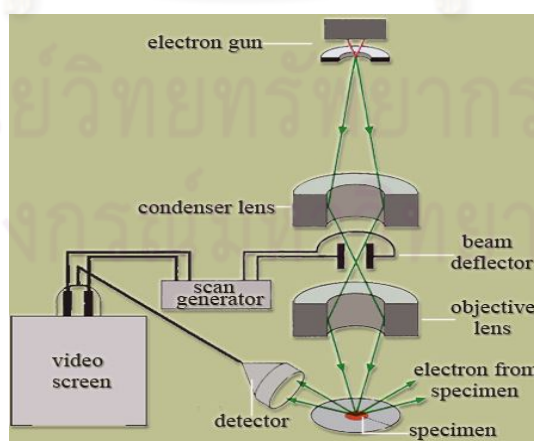
เครื่อง Thermal analyzer ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Pyris Diamond ของ PerkinElmer แสดงดังรูป ที่ 3.2 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและวัตต์น้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ เครื่องประกอบด้วย เตาเผา (furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิการสลายตัว



รูปที่ 3.2 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ PerkinElmer

3) เครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope : SEM)

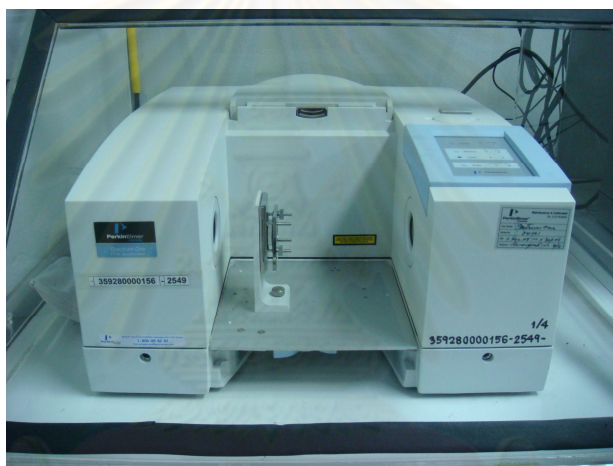
เครื่อง SEM ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น JSM-5800 LV ของ JEOL เครื่อง SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สัณฐาน (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการทำงานของ SEM แสดงดังรูปที่ 3.3 เริ่มจากการปล่อยลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) โดยใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสอิเล็กตรอนนั้นให้ตกกระทบผิวหน้าของสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหรืออิเล็กตรอนทุติยภูมิหลุดออกมา แล้วสะท้อนไปยังเครื่องรวบรวมอิเล็กตรอน เครื่องจับสัญญาณจะจับสัญญาณไว้แล้วขยายให้มากขึ้น เพื่อส่งผลและแปรเป็นภาพออกมา



รูปที่ 3.3 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

4) เครื่อง FTIR ฟิวรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer ; FTIR)

เครื่อง FTIR ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Spectrum One ของ PerkinElmer แสดงดังรูปที่ 3.4 เป็นเครื่องที่ใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีนี้เป็นการวัดความเข้มแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆกันอย่างต่อเนื่อง อาศัยหลักการสั่นของโมเลกุลเนื่องมาจากการให้พลังงานโดยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ซึ่งเป็นพลังงานมากพอที่จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นหรือเกิดการหมุนที่มีลักษณะเฉพาะของแต่ละโมเลกุลและอยู่ในช่วงความถี่เฉพาะ ทำให้สามารถตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้



รูปที่ 3.4 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น Spectrum One ของ PerkinElmer

3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลลอรเรตและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์

ปริมาณเมทิลลอรเรตที่เหลือและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นสำหรับงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ Varian แสดงดังรูปที่ 3.5 ประกอบด้วยเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติใช้ Capillary column รุ่น AT-1 HT ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 10 เมตร ภายในบรรจุ ATTM-1 ht ขนาด 0.25 ไมโครเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสคงที่ สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 380 องศาเซลเซียสและใช้ดีเทคเตอร์ ชนิด FID เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเมทิลลอรเรตที่เหลือและกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ ภาวะในการวิเคราะห์สำหรับหาการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์เมทิลลอสเรตและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์

Conditions	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	380 °C
Split ratio	Off
Inject volume	0.1 µL
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	370 °C



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph) รุ่น CP-3800 ของ Varian

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสอดแทรก

3.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยการตกตะกอนรวม (co-precipitation) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายเกลือในเตรตผสมของโลหะแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมความเข้มข้น 1.5 โมลต่อลิตร โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Mg^{2+}/Al^{3+} เท่ากับ 3 ลงในขวดสามคอซึ่งยึดอยู่กับขาตั้ง ต่อกอด้านหนึ่งของขวดเข้ากับเครื่องวัดพีเอชและคอที่เหลือต่อกับท่อแก๊สไนโตรเจนและสายยางเทฟลอนป้อนสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ปริมาณของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมที่ใช้แสดงไว้ในตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร จากนั้นหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตลงในสารละลายเกลือในเตรตผสมของโลหะแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมเพื่อให้เกิดการตกตะกอน โดยควบคุมค่าพีเอชสุดท้ายเท่ากับ 10 ภายใต้การกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ที่ อุณหภูมิห้อง ของผสมที่ได้มีลักษณะเป็นตะกอนสีขาวขุ่น
3. กวนของผสมที่ตกตะกอนได้จากข้อ 2 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 20 ชั่วโมง
4. กรองแยกเอาตะกอนที่ได้จากข้อ 3 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตรด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มสุญญากาศและล้างด้วยน้ำกลั่นจนพีเอชเท่ากับ 7
5. นำของแข็งที่กรองได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปเก็บในตู้อบความชื้นเพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสอดแทรก กำหนดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ คือ $NO_3^-MgAl LDH$

3.3.1.2 การตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์โดยการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายโลหะแอลคอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยใช้เตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นตัวทำละลาย ลงในขวดสามคอ ซึ่งคอด้านหนึ่งต่อกับท่อแก๊สไนโตรเจน โดยปริมาณแอลคอกไซด์ที่ใช้แสดงไว้ในตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้จาก ข้อ 3.3.1.1 ลงในขวดสามคอที่บรรจุสารละลายของโลหะแอลคอกไซด์ภายใต้การกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมงภายใต้สภาวะไนโตรเจน
3. กรองแยกของแข็งจากข้อ 2 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิลิตรด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มสุญญากาศและล้างด้วยเตตระไฮโดรฟิวแรน 300 มิลลิลิตร
4. อบของแข็งที่กรองได้ข้ามคืนที่อุณหภูมิห้อง
5. นำของแข็งที่ได้ไปเก็บในตู้อบความชื้น ก่อนนำไปศึกษาการดูดซับและการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน กำหนดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ คือ X-MgAl LDH โดย X แทน CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$

3.3.1.3 การตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์โดยการฟื้นฟูสภาพ (reconstruction) ขั้นตอนในการเตรียมมีดังนี้

1. เผาตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้จาก ข้อ 3.3.1.1 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (จากข้อ 1) 0.5 กรัม ลงในท่อเทฟลอนที่บรรจุน้ำกลั่นปริมาตร 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปใส่เครื่อง hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. จากนั้นกรองแยกเอาของแข็งที่ได้จากข้อ 2 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตรด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มสุญญากาศ
4. นำของแข็งที่กรองได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
5. จากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปเก็บในตู้อบความชื้น กำหนดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ คือ OH^- -MgAl LDH

3.3.2 การศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาการดูดซับสารตั้งต้นกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรตบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ มีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายของกลีเซอรอลหรือเมทิลลอรเรต ความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.25 และ 0.40 โมลต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิเมตร โดยใช้ 1,4-ไดออกเซนเป็นตัวทำละลาย ในช่วงที่มีฟลาปิดสนิท ปริมาณกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรตที่ใช้แสดงไว้ในตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ลงในสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 1 ภายใต้การกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. กรองแยกเอาของแข็งที่ได้จากข้อ 2 ออก โดยนำสารละลายไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณกลีเซอรอลหรือเมทิลลอรเรตด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.3.3 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอล

1. นำเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอล ผสมภายในขวดก้นกลมสามคอ ต่อเข้ากับกรวยหยด ท่อแก๊สไนโตรเจน และคอนเดนเซอร์
2. ให้ความร้อนกับของผสมของเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอล ด้วยอ่างน้ำมันพาราฟินที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิเมตรต่อนาที และกวนของผสมด้วยแท่งกวนแม่เหล็กที่อัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที
3. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบที่ 100 องศาเซลเซียส ลงไปทำทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอลในช่วงก้นกลมสามคอ ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องจนสิ้นสุดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด โดยปริมาณสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแสดงไว้ในตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ข

4. เจ็อบางของผสมผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยไฟรีดีน แล้วกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากของผสม
5. นำของผสมผลิตภัณฑ์ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.3.4 การทำเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย

การทำเมทิลลอเรตที่เหลือและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย ใช้วิธีการที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน EN 14105

1. ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.10xx กรัมลงในขวดปริมาตร (vial)
2. เติม MSTFA เข้มข้นร้อยละ 99 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เพื่อเปลี่ยนเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ของเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์ เขย่าอย่างแรง 1 นาที จากนั้นตั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน 25 นาที
3. เติมเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต เข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็น internal standard เทียบกับเมทิลเฮกซะเทอร์, โมโน-, ได- และ ไตรกลีเซอไรด์แล้วปรับปริมาตรด้วยนอร์มัล-เฮปเทน

3.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Varian ของ CP3800 แบบ FID Detector มีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

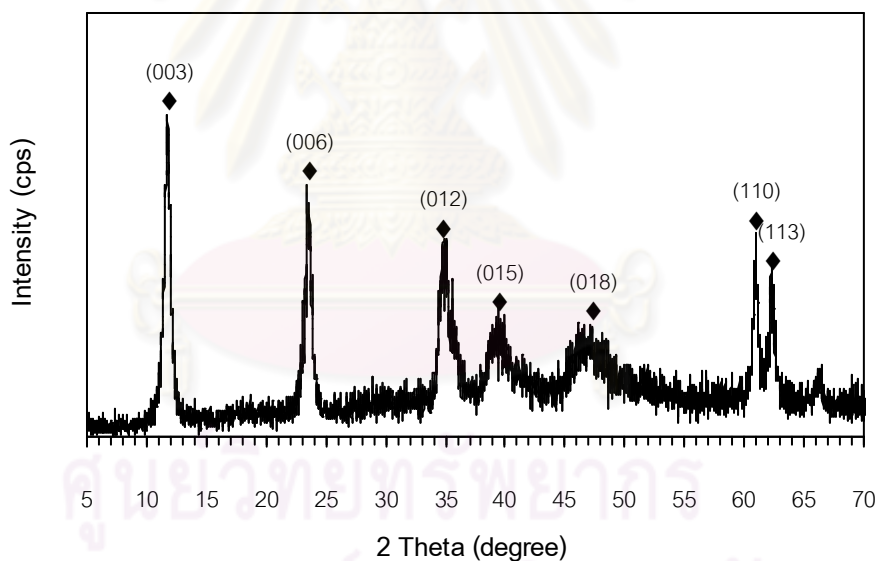
การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์จะใช้วิธี Internal Standardization Method โดย ใช้ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต เป็น internal standard เทียบกับเมทิลลอเรตและกลีเซอไรด์ โดยใช้ นอร์มัล-เฮปเทน เป็นตัวทำละลาย ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้และวิธีวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลลอเรตที่เหลือและกลีเซอไรด์ ดังแสดงในภาคผนวก ค

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติหรือมาจากการสังเคราะห์ที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมนั้นมักมีลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) โดยประกอบด้วยชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีโลหะสองบวกและสามบวก คือ แมกนีเซียมและอะลูมิเนียมจัดเรียงตัวแบบออกตะฮีดรอลกับไฮดรอกไซด์ไอออน เกิดซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยมีโมเลกุลน้ำและคาร์บอเนตไอออนเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น ให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นประมาณ 2.80-2.90 อังสตรอม [31] เมื่อทำการสังเคราะห์และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้รูปแบบ XRD ดังรูปที่ 4.1

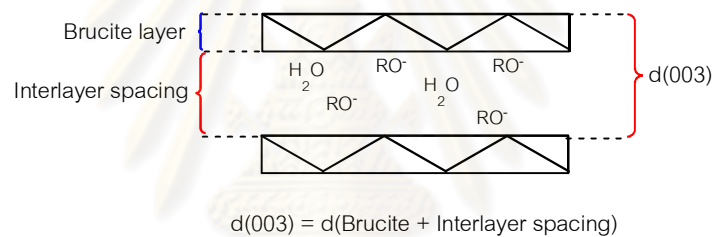


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น $[\text{CO}_3^{2-}\text{-MgAl LDH}]$ (สัญลักษณ์

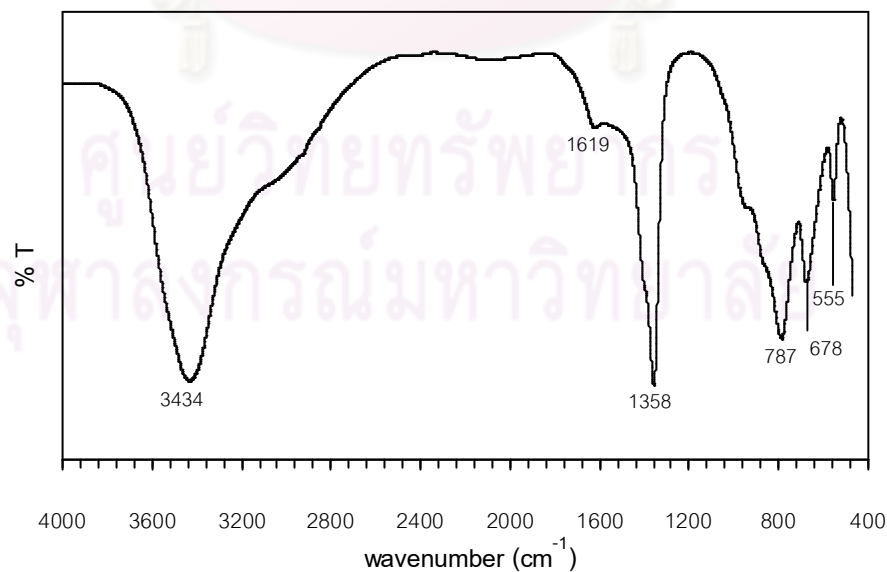
◆ = hydrotalcite)

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้น ($\text{CO}_3^{2-}\text{-MgAl LDH}$) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 11.62, 23.46, 35.14, 39.76, 47.3, 60.98 และ 62.24 [32] ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์ มีความเป็นเนื้อเดียวกันของโครงสร้าง

ไม่มีการเจือปนของเฟสอื่น เช่น $Mg(OH)_2$ หรือ $Al(OH)_3$ แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดเป็นโครงสร้างของโลหะไฮดรอกไซด์สมบุรณ์ โดยมีการสะท้อนที่ระนาบผลึก (003), (006), (009), (012), (015), (018), (110) และ (113) โดยพีคมีความเข้มสูง แสดงให้เห็นว่าลักษณะโครงสร้างมีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง เมื่อพิจารณาระนาบผลึก (003) ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบ ($d_{spacing}$) ดังกล่าวเป็นผลรวมของระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) และชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (brucite layer, 4.8 อังสตรอม) ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ดังนั้นสามารถนำระนาบผลึกดังกล่าวมาคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ ตามสมการของ Bragg's Equation และระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นได้ (ดังแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ง) ให้ระยะห่างระหว่างระนาบ ($d_{(003)}$) เท่ากับ 7.56 อังสตรอมและระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น 2.76 อังสตรอม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ S.K. Sharma และคณะ [33] ที่มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 2.85 อังสตรอม และเมื่อพิจารณาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏรูปแบบ ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 ระนาบผลึก (003) ของโครงสร้างเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.3 รูปแบบ FTIR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น $[CO_3^{2-}-MgAl\ LDH]$

รูปที่ 4.3 แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น ปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ O-H stretching ที่จำนวนคลื่น 3434 เซนติเมตร⁻¹ และ metal-O ที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 1000 เซนติเมตร⁻¹ เนื่องมาจากโครงสร้างของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ โดยหมู่ฟังก์ชันที่จำนวนคลื่น 1619 และ 1358 เซนติเมตร⁻¹ เป็นการสั่นเนื่องมาจากโมเลกุลน้ำและคาร์บอนเนตไอออน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีคาร์บอนเนตไอออนและโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างจริง

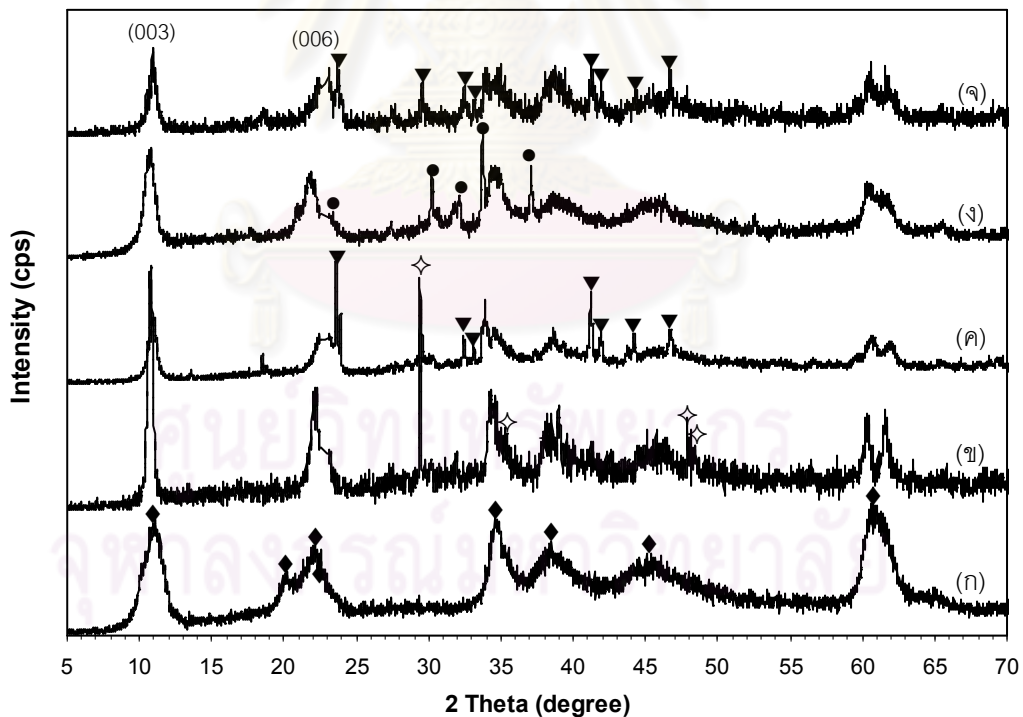
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FTIR ซึ่งให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบเพียง 2.76 อังสตรอม ซึ่งคาดว่าในแง่ของการนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาจะส่งผลกระทบต่อการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ยาก และประกอบกับคาร์บอนเนตไอออนเป็นไอออนที่มีความเป็นเบสอ่อนส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ช้า ซึ่งเมื่อนำไปศึกษาการทำทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอเรตและกลีเซอรอลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตเพียง 38.4 เปอร์เซ็นต์และผลได้ของเมทิลลอเรตเท่ากับ 29.1 เปอร์เซ็นต์ จึงทำการดัดแปรโครงสร้างโดยสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนโดยผ่านเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นเพื่อขยายช่องว่างระหว่างชั้นและเพิ่มสมบัติความเป็นเบส โดยทำการสอดแทรกโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อช่วยให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์สูงสุด ซึ่งนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนมาศึกษาลักษณะสมบัติโดยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

งานวิจัยนี้ศึกษาการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ได้แก่ เมทอกไซด์ไอออน (CH_3O), เอทอกไซด์ไอออน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), ไอโซโพรพอกไซด์ไอออน ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$) และเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$) ผ่านเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้รูปแบบ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.4

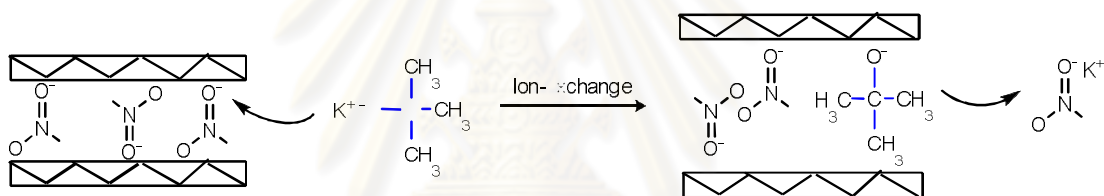
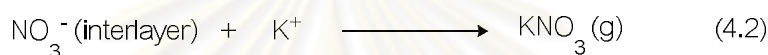
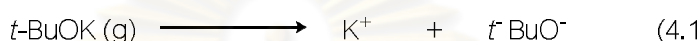
รูปแบบ XRD ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการสอดแทรก ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 11.2, 22.7, 34.4, 38.6, 45.5, 61.8 และ 65.7 ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์ แบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 3.04 อังสตรอม จากลักษณะพีคที่ค่อนข้าง

กว้างแสดงถึงลักษณะของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่เป็นวัสดุตั้งต้น (layered host) ในการสอดแทรก แอลคอกไซด์ไอออนนั้นมีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำ ภายหลังจากการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนแต่ ละชนิดเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น แสดงรูปแบบ XRD ภายหลังจากการ สอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนได้ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ข) ถึง (จ) พบลักษณะโครงสร้างรูปแบบ XRD ยังคงลักษณะเฟสแบบไฮโดรทัลไซต์ แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้าง ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้นไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเดิม เนื่องจากยังคง ลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์เช่นเดียวกับโครงสร้างเดิมก่อนการสอดแทรก เมื่อพิจารณาความ เป็นผลึกของโครงสร้างภายหลังจากการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออน พบว่า เมื่อทำการสอดแทรกด้วย เมทอกไซด์ไอออนลักษณะของพีคจะมีความแหลมและความเข้มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าภายหลังจาก สอดแทรกนั้นเกิดความเป็นผลึกของโครงสร้างมากขึ้น เนื่องจากเมทอกไซด์ไอออนมีความยาวสายโซ่ สั้นส่งผลให้สอดแทรกเข้าสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ได้ง่ายกว่าการ สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนที่มีสายโซ่ยาว ทำให้เมทอกไซด์ไอออนสอดแทรกเข้าสู่ช่องว่าง ระหว่างชั้นได้อย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงตัวอย่างโครงสร้างของแอลคอกไซด์ตามตารางที่ 2.4



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NO_3^- -MgAl LDH, (ข) CH_3O^- -MgAl LDH, (ค) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ง) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH และ (จ) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH (สัญลักษณ์ ◆ = hydrotalcite, ▼ = KNO_3 , ● = LiNO_3 , ◇ = NaNO_3)

นอกจากนั้น รูปแบบ XRD แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแลกเปลี่ยน แอลคอกไซด์ไอออนนั้นไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอดโครงสร้าง พบพีคของโซเดียมไนเตรต (NaNO_3), โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) และลิเทียมไนเตรต (LiNO_3) ซึ่งคาดว่าเฟสดังกล่าวเป็นผลจาก กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างระหว่างชั้น ดังแสดงตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 ซึ่งให้เห็นว่าเกิดการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่ภายในโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในช่องว่างระหว่างชั้นจริง [27] โดยแสดงกลไกการแลกเปลี่ยนแอลคอกไซด์ ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 กลไกการแลกเปลี่ยนไนเตรตไอออนกับแอลคอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น ของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออน พบว่ามีการเลื่อน ของระนาบผลึก (003) ที่ 2θ ประมาณ 11.2 ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น (NO_3^- -MgAl LDH) ไปทาง 2θ ต่ำลงเมื่อทำการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิด แสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้นส่งผล ให้ระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{spacing}) เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือกล่าวได้ว่าการสอดแทรกแอลคอกไซด์ ไอออนส่งผลให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังแสดง ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังจากการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระนาบผลึก (003)		ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น, ILS [†] (อังสตรอม)	ผลต่างระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น Δ ILS [‡] (อังสตรอม)
	ตำแหน่ง 2 θ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (อังสตรอม)		
CO ₃ ²⁻ -MgAl LDH	11.62	7.56	2.76	-
NO ₃ ⁻ -MgAl LDH	11.20	7.84	3.04	0
CH ₃ O ⁻ -MgAl LDH	10.74	8.18	3.38	0.34
C ₂ H ₅ O ⁻ -MgAl LDH	11.02	7.97	3.17	0.13
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ -MgAl LDH	10.76	8.17	3.37	0.33
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ -MgAl LDH	10.88	8.08	3.28	0.24

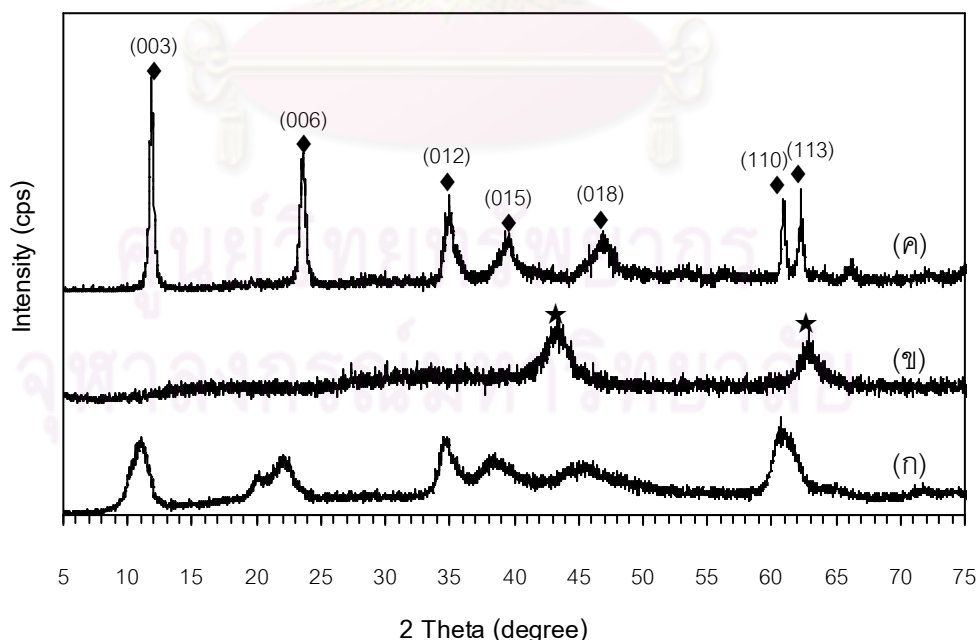
[†]ILS คือ ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) ซึ่งคำนวณจากระยะห่างระหว่างระนาบ(003)-ความหนาของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (4.8 อังสตรอม)

[‡] Δ ILS คือ ผลต่างของระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนกับระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของ NO₃⁻ - MgAl LDH (3.04 อังสตรอม)

ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่คำนวณได้ตามตารางที่ 4.1 พบว่าระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ดั้งเดิม (NO₃⁻-MgAl LDH) ก่อนการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนเท่ากับ 3.04 อังสตรอม ภายหลังจากการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนจะส่งผลให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้น โดยพบว่าระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเกิดการขยายเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (0.13 - 0.34 อังสตรอม) แสดงให้เห็นว่าลักษณะการจัดเรียงตัวภายหลังจากการสอดแทรกของแอลคอกไซด์ไอออนนั้นมีการจัดเรียงตัวแบบขนาน (parallel) กับชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น แต่ลักษณะของการเพิ่มขึ้นนั้นไม่เป็นไปตามแนวโน้มในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ซึ่งให้เห็นว่าการสอดแทรกของแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้นไม่มีรูปแบบที่แน่นอน ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นไม่เพิ่มตามขนาดสายโซ่ของแอลคอกไซด์ไอออนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยพบว่าเมทอกไซด์ไอออน มีความสามารถในการสอดแทรกเข้าสู่ภายในโครงสร้างให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นสูงสุดเท่ากับ 3.38 อังสตรอม ถึงแม้ว่าจะมีขนาดสายโซ่สั้นที่สุดเมื่อเทียบกับไอออนอีก 3 ชนิด ซึ่งคาดว่ากรรมิขนาดสายโซ่สั้นส่งผลให้เกิดการสอดแทรกเข้าไปกระจายในชั้นช่องว่างระหว่างชั้นได้ง่าย โดยระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่ขยายมากขึ้นเป็นผลเฉลี่ยจากหลายไอออนภายในโครงสร้างที่สอดแทรกพร้อมกันอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้น เช่น ไนเตรตไอออน

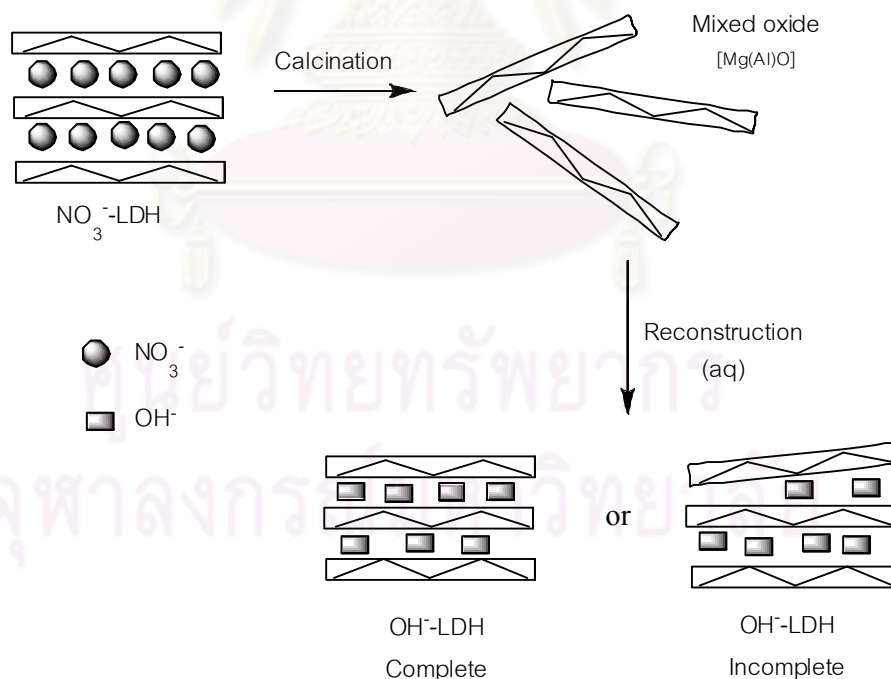
ที่เป็นไอออนเดมิภายในโครงสร้างหรือโมเลกุลน้ำ ซึ่งคาดว่ามืองค์ประกอบทางเคมีแสดงได้ตามสมการ $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{(x)}(OH)_2]A^{n-}_{(x/n-y)}(OR)_y \cdot mH_2O$ โดย A คือ ไอออนเดมิภายในโครงสร้าง และ OR คือ แอลคอกไซด์ไอออน โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ E. Garder และคณะ [25] ที่พบว่า การสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออนให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นสูงสุดเท่ากับ 4.04 อังสตรอม เมื่อเทียบกับการสอดแทรกด้วย เอทอกไซด์ ไอโซโพรพอกไซด์และเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน

โดยทั่วไปการดัดแปรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานิยมดัดแปรโดยการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งมีสมบัติเป็นเบสที่แรงเข้าสู่โครงสร้างเพื่อเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ ได้ดี เช่น งานวิจัยของ Corma และคณะ [2] ศึกษาการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์โดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ พบว่าเมื่อนำไปใช้เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลโอเลตกับกลีเซอรอลสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างส่งผลในทางที่ดีในการนำไปเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยที่ทำการศึกษานี้จึงทำการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนเพื่อศึกษาเปรียบเทียบในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน ดังแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนที่สังเคราะห์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NO_3^- -MgAl LDH, (ข) calcined MgAl LDH (500 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง) และ (ค) OH^- -MgAl LDH (สัญลักษณ์ ★ = MgO, ◆ = hydrotalcite)

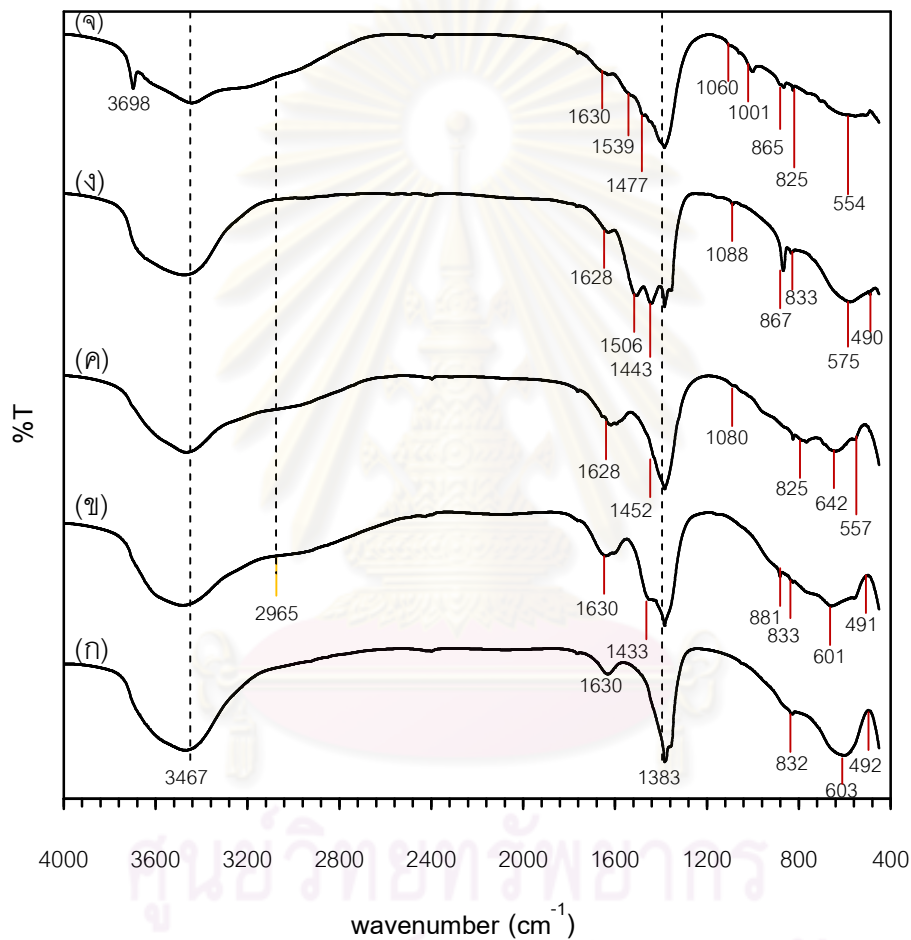
รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) โดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ ในขั้นตอนแรกนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ก) ที่มีโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง โดยที่อุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์กลายเป็นโลหะออกไซด์ผสมของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมออกไซด์ ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 42 และ 62 ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ข) และเมื่อทำการฟื้นฟูสภาพโดยทำการสัมผัสกับน้ำ พบว่าโครงสร้างสามารถกลับสู่โครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์เหมือนโครงสร้างเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ค) โดยแสดงแผนภาพกระบวนการฟื้นฟูสภาพได้ดังรูปที่ 4.7 และจากพีคที่ปรากฏมีความเข้มและความแหลมของพีคเพิ่มขึ้นภายหลังการฟื้นฟูสภาพ แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะความเป็นผลึกสูงขึ้นเนื่องจากการฟื้นฟูสภาพทำที่ภาวะอุณหภูมิสูงส่งผลช่วยให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น และมีการฟื้นฟูสภาพโดยสมบูรณ์เนื่องจากไม่ปรากฏเฟสของโลหะออกไซด์ผสม โดยมีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 2.92 อังสตรอม ซึ่งแคบกว่าของโครงสร้างเดิมก่อนการสอดแทรก เนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าไนเตรตไอออน เมื่อสอดแทรกแล้วส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นแคบลง



รูปที่ 4.7 กระบวนการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนโดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ

4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR

ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายใต้การสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญด้วยเทคนิค FTIR ได้ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญปรากฏสเปกตรัมดังรูปที่ 4.8

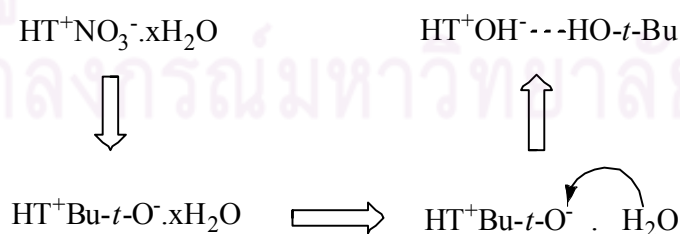


รูปที่ 4.8 รูปแบบ FTIR สเปกตรัมของ (ก) NO_3^- -MgAl LDH, (ข) CH_3O^- -MgAl LDH, (ค) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ง) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH และ (จ) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH

รูปแบบ FTIR ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการสอดแทรก ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ก) พบว่า เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้นก่อนการสอดแทรกมีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ ปรากฏจำนวนคลื่นที่ 3467 เซนติเมตร⁻¹ จากการสั่นของฟังก์ชัน O-H stretching ของหมู่ไฮดรอกไซด์ในชั้นโลหะไฮดรอกไซด์และโมเลกุลน้ำที่อยู่

ภายในช่องว่างระหว่างชั้น โดยโมเลกุลของน้ำแสดงหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญที่จำนวนคลื่น 1630 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นฟังก์ชัน O-H bending และที่จำนวนคลื่น 1383 เซนติเมตร⁻¹ เป็นการสั่นเนื่องจากฟังก์ชัน N-O stretching ของไนเตรตไอออน และสเปกตรัมที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 1000 เซนติเมตร⁻¹ เป็นการสั่นเนื่องจาก Metal-O stretching และ bending ของโลหะในชั้นไฮดรอกไซด์ และภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลกอฮอล์ไอออนนั้น มีรูปแบบสเปกตรัมใกล้เคียงกับสเปกตรัมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น ดังแสดงในรูป 4.8 (ข) ถึง (จ) โดยพบแถบเพิ่มที่จำนวนคลื่นในช่วง 1400 ถึง 1500 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของฟังก์ชัน C-C bending ในขณะที่จำนวนคลื่นประมาณ 2800-3000 และ 1060 เซนติเมตร⁻¹ เป็นการสั่นของฟังก์ชัน C-H stretching และ C-O stretching ตามลำดับ อันเนื่องมาจากโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ จากแถบที่ปรากฏภายหลังผ่านการสอดแทรกด้วยแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ พบว่า ยังคงปรากฏสเปกตรัมที่จำนวนคลื่น 1383 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นฟังก์ชัน N-O stretching ของไนเตรตไอออน แสดงให้เห็นว่าภายหลังการสอดแทรกแอลกอฮอล์ไอออนยังคงเหลือไนเตรตไอออนอยู่ในโครงสร้าง

สเปกตรัมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนดังแสดงในรูปที่ 4.8 (จ) พบจำนวนคลื่นในช่วง 3000-4000 เซนติเมตร⁻¹ เกิดการแยกออกเป็น 2 แถบ คาดว่าเป็นผลจากการเกิด OH⁻ ที่จำนวนคลื่น 3698 เซนติเมตร⁻¹ เนื่องจากเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีความแรงเบสสูงและจากลักษณะโครงสร้างที่มีโมเลกุลน้ำอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นทำให้เกิดการโปรโตเนตจากโมเลกุลน้ำให้กับเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ทำให้แปรสภาพเป็นเตริต-บิวทานอล และ OH⁻ บางส่วน แสดงให้เห็นว่าเมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นแล้วสามารถเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออนร่วมกันภายในช่องว่างระหว่างชั้น [34] ได้ ซึ่งสอดคล้องกับแถบของโมเลกุลน้ำที่ลดลงซึ่งคาดว่าการเกิดสามารถแสดงได้ตามรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดไฮดรอกไซด์ไอออนผ่านเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการสอดแทรกแอลกอฮอล์ไอออนแต่ละชนิด จะเห็นว่าเมื่อขนาดโมเลกุลของแอลกอฮอล์ไอออนมีขนาดใหญ่ขึ้นเกิดการ

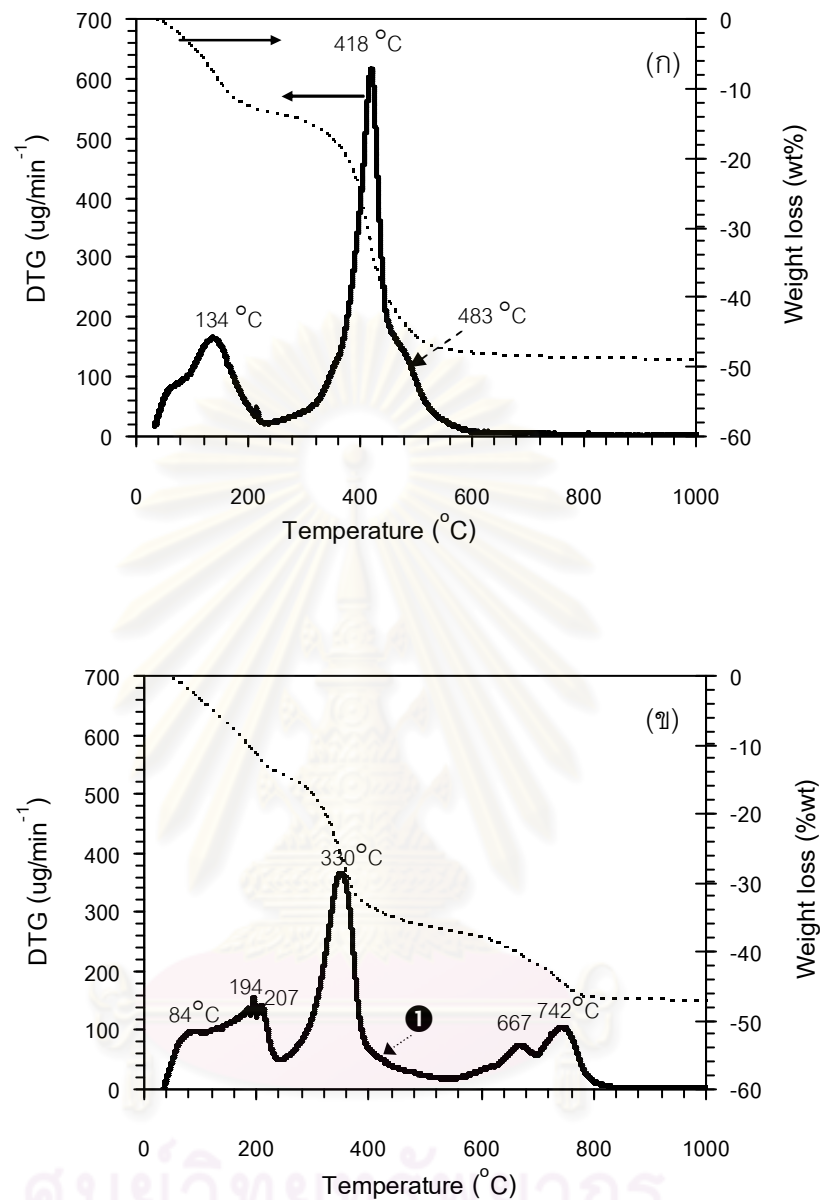
เลื่อนของสเปกตรัมที่จำนวนคลื่นในช่วง 1400-1500 เซนติเมตร⁻¹ และการเลื่อนของแถบที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 1000 เซนติเมตร⁻¹ ไปยังจำนวนคลื่นที่สูงขึ้นคาดว่าเป็นผลจากลักษณะการยึดเกาะกันระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์กับแอลคอกไซด์ไอออนมีลักษณะการยึดเกาะอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นมีความแข็งแรงมากขึ้น ดังสรุปฟังก์ชันที่สำคัญได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ

จำนวนคลื่น (เซนติเมตร ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
~3698	O-H free ion
3300-3500	O-H stretching ของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์
2800-3000	C-H stretching ของแอลคอกไซด์ไอออน
1630	O-H bending ของโมเลกุลน้ำ
1400-1600	C-C bending ของแอลคอกไซด์ไอออน
1385	N-O stretching ของไนเตรตไอออน
1060	C-O stretching ของแอลคอกไซด์ไอออน
ต่ำกว่า 1000	Metal-O หรือ O-Metal-O ของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์

4.1.3 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TG/DTA

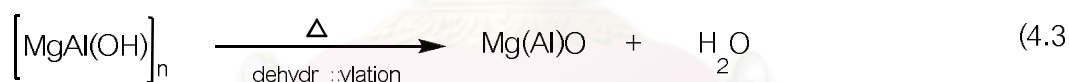
ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการดัดแปรโครงสร้างโดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค TG/DTA แสดงโปรไฟล์ตัวอย่างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีไนเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการสอดแทรกและเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 โปรไฟล์ TG/DTG ของ (ก) NO₃⁻-MgAl LDH และ (ข) t-C₄H₉O⁻-MgAl LDH

โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มี ไนเตรตไอออนเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ก) แสดงการสลายตัวแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกที่คุณณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นหรือน้ำที่ดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 13 ช่วงที่สองที่คุณณหภูมิ 418 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (dehydroxylation) ดังสมการที่ 4.3 ร้อยละ 29.14 ต่อเนื่องกับการสลายตัวช่วงที่สามของไนเตรตไอออนที่คุณณหภูมิ 483 องศาเซลเซียส ร้อยละ 6.43 ภายหลังทำการแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างพบว่าโปรไฟล์การสลายตัว

ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีลักษณะการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยการสอดแทรก แอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิดจะมีลักษณะโปรไฟล์ที่คล้ายกัน ดังแสดงตัวอย่างโปรไฟล์การสลายตัวในภาคผนวก จ จากรูปที่ 4.10 (ข) แสดงตัวอย่างลักษณะการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน มีการสลายตัวช่วงแรก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 210 องศาเซลเซียสเป็นการสูญเสียน้ำที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและน้ำภายในช่องว่างระหว่างชั้น ช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 348 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นต่อเนื่องกับการสลายตัวของไนเตรตไอออน (หมายเลข ❶) ที่เหลืออยู่ภายในโครงสร้าง เมื่อเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของเตริต-บิวทอกไซด์ที่สอดแทรกอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์กับอุณหภูมิการสลายตัวของโพแทสเซียมบิวทอกไซด์ (*t*-BuOK) ที่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 286 องศาเซลเซียส [27] ซึ่งให้เห็นว่าเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนเมื่อสอดแทรกอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นจะมีอันตรกิริยาทางประจุที่แข็งแกร่งกับชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ และช่วงที่สามที่อุณหภูมิ 580-800 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นการสลายตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ (เกิดจากการสลายตัวของเตริต-บิวทอกไซด์) ที่ดูดซับบนผิวของโลหะออกไซด์ผสมในรูปแบบคาร์บอเนต ตามสมการที่ 4.4 ส่งผลให้มีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิดังกล่าว



เมื่อพิจารณาช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของตัวแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิดภายในโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์และทำการเทียบปริมาณในการสอดแทรกคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในการสอดแทรกเทียบกับสารตั้งต้นของแอลคอกไซด์ไอออนชนิดนั้นๆ (การคำนวณแสดงในภาคผนวก จ) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่า เมื่อขนาดแอลคอกไซด์ไอออนมีสายโซ่ยาวขึ้นจะมีอุณหภูมิในการสลายตัวจากโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่ามีการจัดเรียงตัวยึดเกาะภายในโครงสร้างที่แข็งแกร่ง โดยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงสุดที่ 348 องศาเซลเซียส แต่ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นลดลงเมื่อขนาดของแอลคอกไซด์ไอออนมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เดิมก่อนการแลกเปลี่ยนไอออนมีระยะช่องว่างระหว่าง

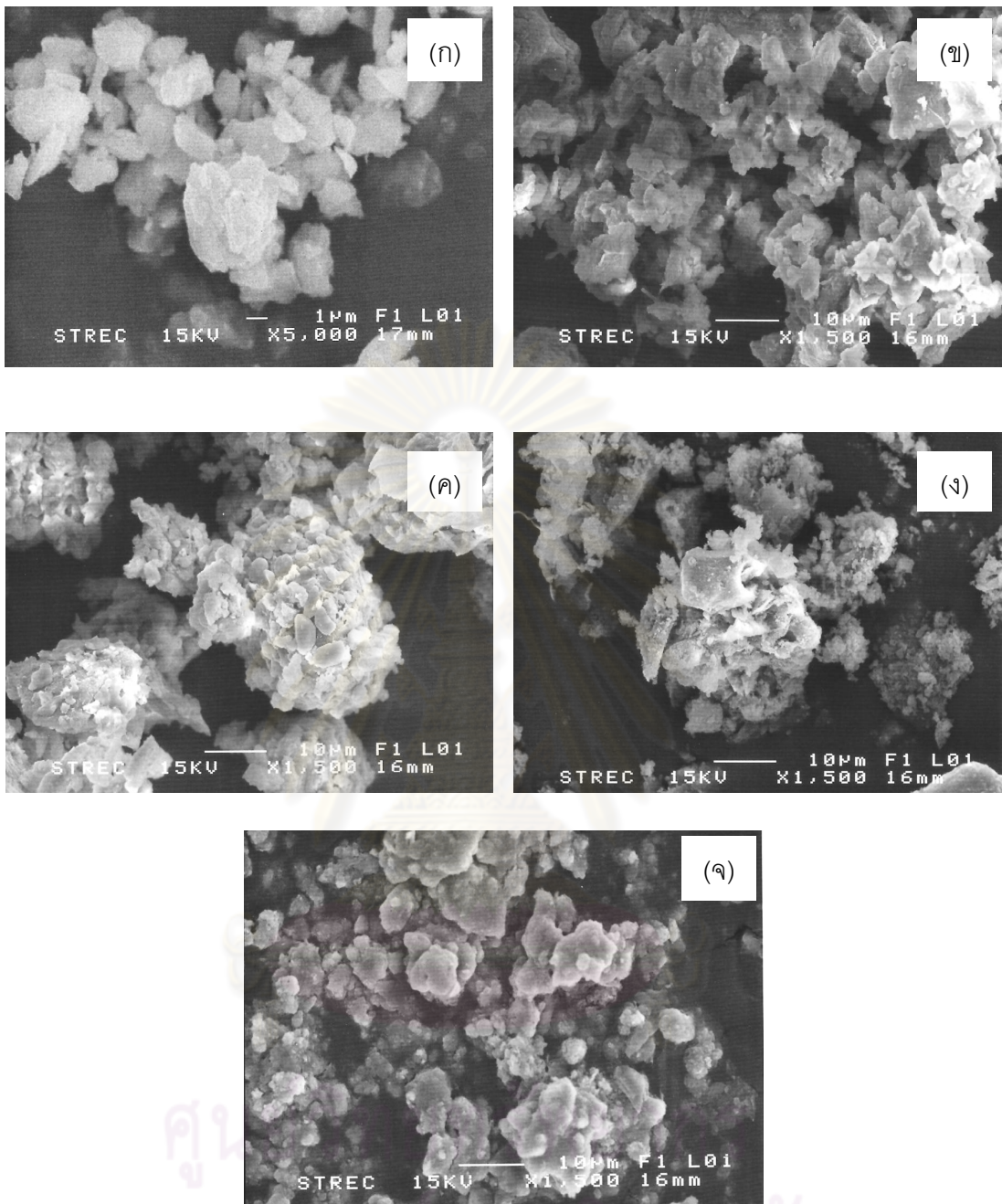
ชั้นที่แคบส่งผลให้การแพร่เข้าไปเกิดการแลกเปลี่ยนในกรณีที่เป็นไอออนโมเลกุลใหญ่นั้นเกิดขึ้นได้ยาก โดยเมทอกไซด์ไอออนสามารถแทรกเข้าสู่ภายในโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ได้สูงสุด คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสอดแทรก เท่ากับ 0.96 โมลเปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.3 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวและปริมาณของแอลคอกไซด์ที่สอดแทรกได้ในเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัว (°C)	ปริมาณแอลคอกไซด์ $\times 10^{-3}$ (mol/g _{catalyst})	เปอร์เซ็นต์ การสอดแทรก (mol%)
CH ₃ O ⁻ -MgAl LDH	311	5.84	0.96
C ₂ H ₅ O ⁻ -MgAl LDH	315	3.93	0.74
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ -MgAl LDH	320	3.61	0.64
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ -MgAl LDH	348	3.21	0.44

4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM

ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงได้ในรูปที่ 4.10 (ก) พบลักษณะอนุภาคเป็นแผ่นผลึก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.9 ไมโครเมตร โดยภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิด พบว่าเกิดการเกาะรวมกลุ่มของอนุภาคเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการสอดแทรก ดังรูป 4.11 (ข) ถึง (จ) ให้ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้น เป็น 2.2, 4.4, 7.5 และ 7.8 ไมโครเมตร สำหรับเมทอกไซด์ เอทอกไซด์ ไอโซโพรพอกไซด์ เตรีต-บิวทอกไซด์ไอออน ตามลำดับ ซึ่งคาดว่า การเกาะรวมกลุ่มนั้นเกิดจากโลหะไนเตรต ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการสอดแทรกโดยการแลกเปลี่ยนไอออน ได้แก่ โพแทสเซียมไนเตรต ลิเทียมไนเตรต โซเดียมไนเตรต ซึ่งปรากฏใน XRD ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น เกาะรวมกับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรก เนื่องจากโลหะไนเตรตดังกล่าวไม่ละลายในเตตระไฮโดรฟิวแรน ทำให้ล้างจากผลิตภัณฑ์ได้ไม่หมด



รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ (ก) NO_3^- -MgAl LDH, (ข) CH_3O^- -MgAl LDH, (ค) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ง) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH และ (จ) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH (กำลังขยาย 1500 เท่า)

4.2 การทดสอบการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอล

4.2.1 การศึกษาผลของชนิดแอลคอกไซด์

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ต่อผลได้ของโมโนลอรินและการกระจายของผลิตภัณฑ์ ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของชนิดแอลคอกไซด์ต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ในทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราเร็วเริ่มต้นใน การเกิดปฏิกิริยา* (mol/g _{catalyst} ·h)	การเปลี่ยน เมทิลลอรเรต (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
				โมโน-	ได-	ไตร-
Blank	0	0	0	0	0	0
NO ₃ ⁻ - MgAl LDH	0	0	0	0	0	0
CH ₃ O ⁻ - MgAl LDH	0.166	71.8	58.9	82.0	17.9	0
C ₂ H ₅ O ⁻ - MgAl LDH	0.157	81.1	63.5	72.9	20.2	6.8
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ - MgAl LDH	0.154	84.8	73.4	84.3	13.1	2.6
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ - MgAl LDH	0.155	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8

ภาวะปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต, 6; อุณหภูมิ, 150 องศาเซลเซียส; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา, 3 ชั่วโมง

*อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาคำนวณที่เวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของชนิดแอลคอกไซด์ต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ พบว่าการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอลในภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใดๆ แสดงว่าการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอลเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีไนเตรตไอออนเป็นไอออนประจุลบในช่องว่างระหว่างชั้น (NO₃⁻-MgAl LDH) นั้นเมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตไปเป็นผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากไนเตรตไอออนที่เป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นนั้นมีความเป็นเบสที่ต่ำมากส่งผลให้ไม่สามารถประพฤติตัวเป็นนิวคลีโอไฟล์ช่วยให้

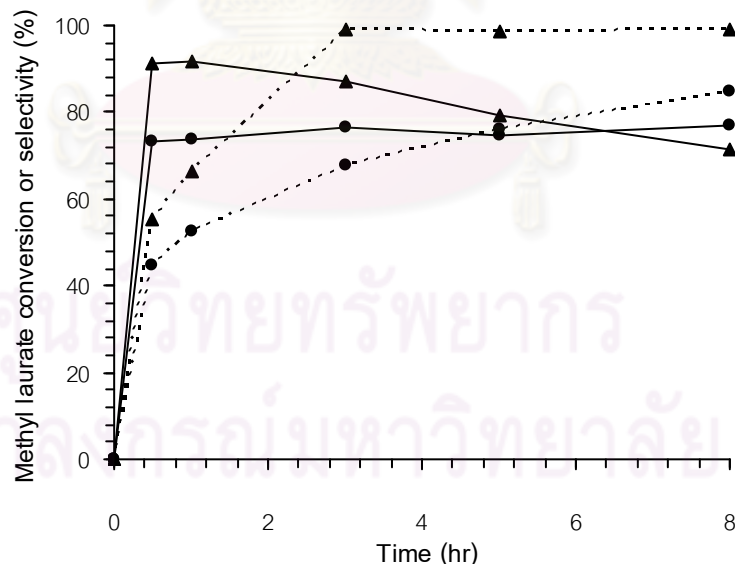
เกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ได้ แต่พบว่าเมื่อมีการตัดแปรโครงสร้างของ NO_3^- -MgAl LDH โดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน ได้แก่ เมทอกไซด์ (CH_3O^- -MgAl LDH), เอทอกไซด์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH) ไอโซโพรพอกไซด์ ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH) และ เตรีต-บิวทอกไซด์ ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH) ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น พบว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนทั้ง 4 ชนิด จะส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงขึ้นให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์

เมื่อพิจารณาอัตราเร็วเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการตัดแปรโดยการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออน ให้อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน มีอัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด เท่ากับ $0.166 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$ เมื่อสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออน อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาจะลดต่ำลงสวนทางกับความแรงเบสของแอลคอกไซด์ไอออน แสดงให้เห็นว่าในการพิจารณาอัตราเร็วเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาควรพิจารณาความแรงเบสประกอบกับปริมาณของแอลคอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าไปได้ในช่องว่างระหว่างชั้น โดยเมทอกไซด์ไอออนสามารถสอดแทรกเข้าสู่ภายในของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ได้ปริมาณมากกว่าแอลคอกไซด์ชนิดอื่น เนื่องจากมีโมเลกุลขนาดเล็กและประกอบมีการขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เพิ่มสูงสุด เท่ากับ 3.38 อังสตรอม จึงส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นได้ง่ายและเกิดปฏิกิริยาได้เร็วเนื่องจากมีโอกาสสัมผัสกับเมทอกไซด์ไอออนที่มีปริมาณการสอดแทรกได้มากกว่าการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดอื่น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้มีอัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ในส่วนของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นมีความแรงเบสสูงสุดแต่จากโครงสร้างของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นมีลักษณะสายโซ่เป็นกิ่งทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ภายในโครงสร้างเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกได้ค่อนข้างยากส่งผลให้อัตราเร็วเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ $0.155 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$ ซึ่งต่ำกว่าการสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออนที่มีโครงสร้างขนาดเล็ก

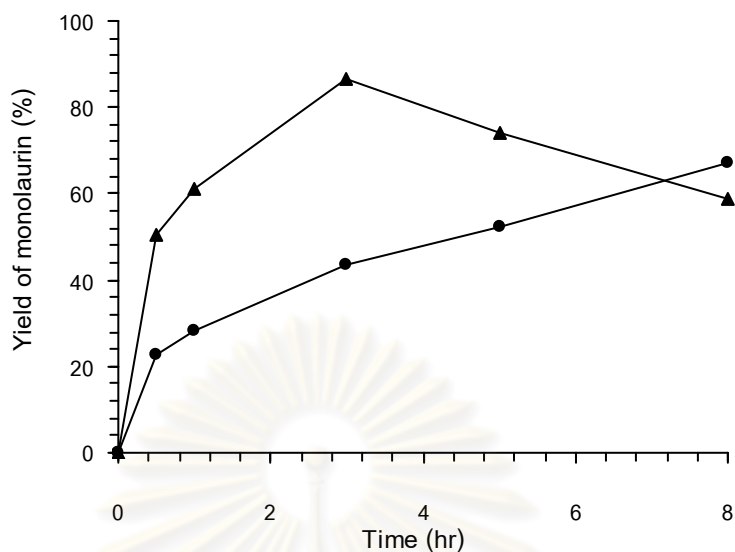
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ตัดแปรโครงสร้างโดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนนั้น นอกจากจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงขึ้นแล้ว ยังให้เปอร์เซ็นต์ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย ให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงสุด 99.0 เปอร์เซ็นต์เมื่อสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน เนื่องจากมีความแรงเบสสูงสุด มีค่า pK_b เท่ากับ -5 ซึ่งสอดคล้องกับผลได้ของโมโนลอรินที่เพิ่มเป็น 86.6 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ พบว่า การสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออน

เอทอกไซด์ไอออน ไฮโซโพรพอกไซด์ไอออน นั้นมีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์กลายเป็นได-และไตรกลีเซอไรด์มากกว่า เนื่องจากไอออนทั้ง 3 ชนิดนั้น เป็นไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน มีการยึดเกาะกับโครงสร้างของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์แข็งแรงน้อยกว่าเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน จากผลอุณหภูมิการสลายตัวของแอลคอกไซด์ไอออนโดยเทคนิค TG/DTA ทำให้เมื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาอาจเกิดการหลุดของไอออนจากภายในช่องว่างระหว่างชั้นสเฟสของผสมในปฏิกิริยา จากค่าพีเอชของผสมก่อนการทำปฏิกิริยานั้นมีค่าพีเอชเป็น 7 โดยภายหลังการทำปฏิกิริยาพบว่าพีเอชของผสมเป็น 9 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอาจมีแอลคอกไซด์ไอออนซึ่งมีสมบัติความเป็นเบสเกิดการหลุดจากโครงสร้างภายในช่องว่างระหว่างชั้นสเฟสของผสมในปฏิกิริยาทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายในเฟสของของผสม จึงเกิดผลิตภัณฑ์เป็น ได- และไตรกลีเซอไรด์ได้ง่ายเนื่องจากไม่สามารถควบคุมขนาดของผลิตภัณฑ์โดยช่องว่างระหว่างชั้นได้ ส่วนเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นคาดว่าจะมีการยึดเกาะในโครงสร้างแข็งแรง ทำให้เกิดการหลุดหลุดได้ยาก ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนมากเกิดภายในช่องว่างระหว่างชั้น ส่งผลให้ควบคุมผลิตภัณฑ์ได้ง่ายให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินสูงสุด 87.3 เปอร์เซ็นต์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน

4.2.2 การศึกษาผลของไฮดรอกไซด์ไอออน



รูปที่ 4.12 ผลของไฮดรอกไซด์ไอออนและเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โดยที่ -▲- คือ การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตบน $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$, -●- คือ การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตบน $\text{HO}^- \text{MgAl LDH}$, -▲- คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินของ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$, -●- คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินของ $\text{HO}^- \text{MgAl LDH}$



รูปที่ 4.13 ผลของไฮดรอกไซด์ไอออนและเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ต่อต่อผลได้ของโมโนลอรีนโดยที่ ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรีนของ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$, ● คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรีนของ $\text{HO}^- \text{MgAl LDH}$

รูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดงผลทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอเรตบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนเทียบกับการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน พบว่า อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่เวลา 1 ชั่วโมง ของการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นเท่ากับ $0.155 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$ ซึ่งสูงกว่า การสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนที่ให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ $0.07 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$ นอกจากนี้เมื่อทำการพิจารณาผลได้ของโมโนลอรีน พบว่า การสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนให้ผลได้ของโมโนลอรีน 67.2 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง ส่วนการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนให้ผลได้ของโมโนลอรีน 86.6 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 3 ชั่วโมง จากระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนมีช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบเพียง 2.92 อังสตรอม ซึ่งเมื่อเทียบกับ การสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนซึ่งมีช่องว่างระหว่างชั้นที่มากกว่า มีระยะช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 3.28 อังสตรอม ส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างระหว่างชั้นได้มากกว่าการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน ดังนั้นการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนจึงใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าและมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน

4.2.3 การศึกษาผลของภาวะในการทำปฏิกิริยา

4.2.3.1 อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต

งานวิจัยนี้ได้ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต 4, 6 และ 8 ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไฮดรอน ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$) เพื่อทดสอบผลของอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตต่อการเปลี่ยนและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอรเรต

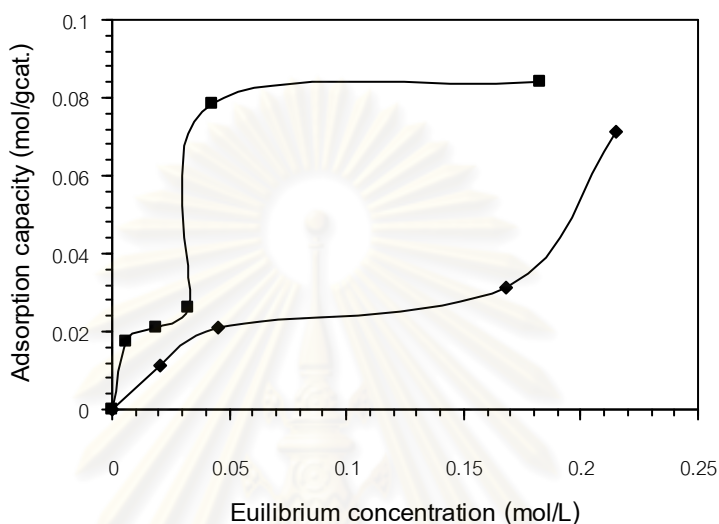
ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$

อัตราส่วนโดยโมล กลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต	การเปลี่ยน เมทิลลอรเรต (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอรริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
			โมโน-	ได-	ไตร-
4	96.5	53.0	55.0	26.3	18.8
6	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8
8	88.4	65.2	73.7	11.0	12.6

ภาวะปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ, 150 องศาเซลเซียส; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลา, 3 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตจาก 4 เป็น 6 ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรต ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรรินเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณกลีเซอรอลที่มากเกินไปช่วยส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นผลิตภัณฑ์โมโนลอรรินได้สูงสุด ลดโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างโมโนลอรรินที่ติดกับเมทิลลอรเรตได้ผลิตภัณฑ์เป็นได-และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ และจากความสามารถในการดูดซับของสารตั้งต้นสองชนิดที่แตกต่างกันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ โดยแสดงรูปแบบการดูดซับได้ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งเมทิลลอรเรตมีความสามารถในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่ากลีเซอรอล ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต จะช่วยให้กลีเซอรอลเข้าดูดซับเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตจาก 6 เป็น 8 พบว่า ให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรต ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรรินลดลง คาดว่ามาจากผลของการละลายได้ร่วมกันของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรต เนื่องจาก

ปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้การควนให้เป็นเนื้อเดียวทำได้ยาก ทำให้สารตั้งต้นไม่ผสมเป็นเฟสเดียวกันไม่สามารถสัมผัสกันได้อย่างทั่วถึงหรือเกิดการเกาะของกลีเซอรอลบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีกลีเซอรอลที่มากเกินไป ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรต ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินลดลง



รูปที่ 4.14 การดูดซับกลีเซอรอลและเมทิลลอเรตบนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{MgAl LDH}$ (สัญลักษณ์คือ ■ การดูดซับเมทิลลอเรต และ ◆ การดูดซับกลีเซอรอล)

4.2.3.2 อุณหภูมิปฏิกิริยา

อุณหภูมิปฏิกิริยามีผลต่อการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทิลลอเรต จึงได้ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิปฏิกิริยาระหว่าง 130 ถึง 180 องศาเซลเซียส ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.6

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาจาก 130 เป็น 150 องศาเซลเซียส ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงขึ้นจาก 97.1 เป็น 99.0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และผลได้ของโมโนลอรินเพิ่มขึ้นจาก 77.8 เป็น 86.8 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นช่วยให้สารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี และช่วยเร่งปฏิกิริยาให้ดำเนินไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาถึงการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินพบว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินลดลงจาก 87.3 เป็น 71.0 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากโมโนลอรินที่เกิดขึ้นถูกเร่งให้ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องจากเมทิลลอเรตได้เป็นได-และไตรลอริน ตามลำดับ โดยที่ อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้เมทิลลอเรตถูกใช้ในการทำปฏิกิริยากับโมโนลอรินเป็นส่วนใหญ่เนื่องจาก ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของโมโนลอรินกับเมทิลลอเรตเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอเรตเพราะโมโนลอรินมีลักษณะเป็นสารอิมัลชันฟายเออร์ ซึ่งมีส่วนหัวชอบน้ำและส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ ทำให้สามารถเข้าจับกับโมเลกุลของ

เมทิลลอลเรตซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดีกว่ากลีเซอรอลซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว แต่พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 180 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนของเมทิลลอลเรตลดลงจาก 99.0 เป็น 93.0 เปอร์เซ็นต์ คาดว่าเกิดจากการผันกลับของผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลลอลเรตเนื่องจากทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอลเรตลดลง

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอลเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{-MgAl LDH}$

อุณหภูมิปฏิกิริยา (°C)	การเปลี่ยน เมทิลลอลเรต (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
			โมโน-	ได-	ไตร-
130	97.1	77.8	80.1	16.9	3.0
150	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8
180	93.4	66.1	71.0	21.8	7.2

ภาวะปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอลเรต, 6; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา, 3 ชั่วโมง

4.2.3.3 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้ได้เพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 ถึง 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อทดสอบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอลเรตและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ได้ผลดังตารางที่ 4.7

จากตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 เป็น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอลเรตและผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มโอกาสให้สารตั้งต้นสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้เกิดการเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลและเมทิลลอลเรตเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงขึ้นด้วย จาก 87.0 เป็น 87.3 เปอร์เซ็นต์ แต่ลดลงเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงจาก 87.3 เป็น 73.3 เปอร์เซ็นต์ เช่นเดียวกับการเปลี่ยนของเมทิลลอลเรตและผลได้ของผลิตภัณฑ์ เนื่องจากการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมกลุ่มกันและมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นจะไปลดพื้นที่ผิวในการเร่ง

ปฏิกิริยา ทำให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเตลดลง ทำให้ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเตเกิดได้น้อยลง ทำให้ได้ผลของโมโนกลีเซอไรด์ลดลงไปด้วย

ตารางที่ 4.7 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$

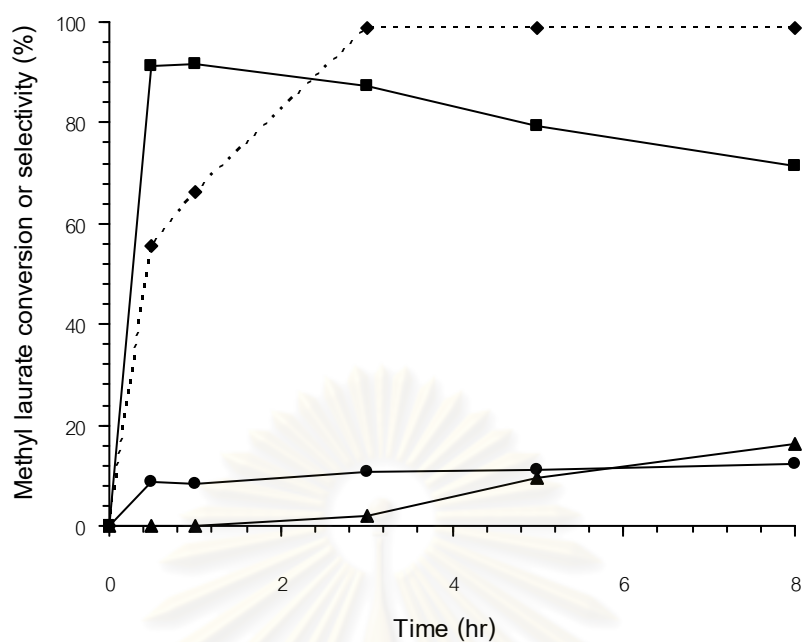
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% wt.)	การเปลี่ยน เมทิลลอรเต (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
			โมโน-	ได-	ไตร-
0	0	0	0	0	0
2	81.9	71.3	87.0	13.0	0
4	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8
6	74.3	54.5	73.3	26.0	2.7

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเต, 6; อุณหภูมิปฏิกิริยา, 150 องศาเซลเซียส; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง

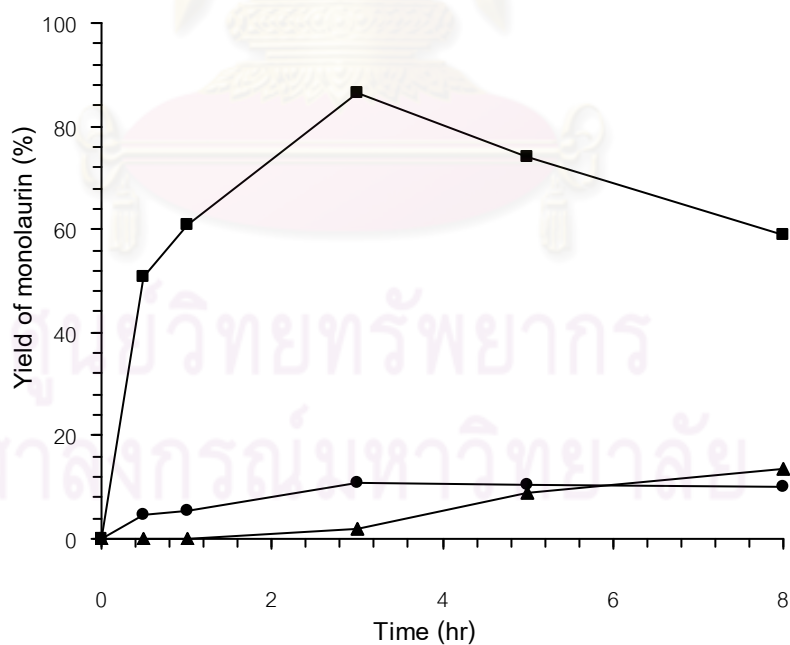
4.2.3.4 เวลาทำปฏิกิริยา

การทดลองได้ทำการปรับเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1-8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเต 6 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16

จากรูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนของเมทิลลอรเตบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ ไอออน พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอรเตเพิ่มขึ้น ในช่วง 0 ถึง 3 ชั่วโมงของปฏิกิริยา โดยให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเตสูงสุด 99.9 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 3 ชั่วโมงและจากรูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ พบว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดผลได้ของโมโนลอรินเพิ่มขึ้น จนถึงชั่วโมงการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ให้ผลได้ของโมโนลอรินเท่ากับ 86.6 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโนลอรินจะลดลงเนื่องจากโมโนลอรินที่เกิดขึ้นไดลอรินและไตรลอรินตามลำดับ

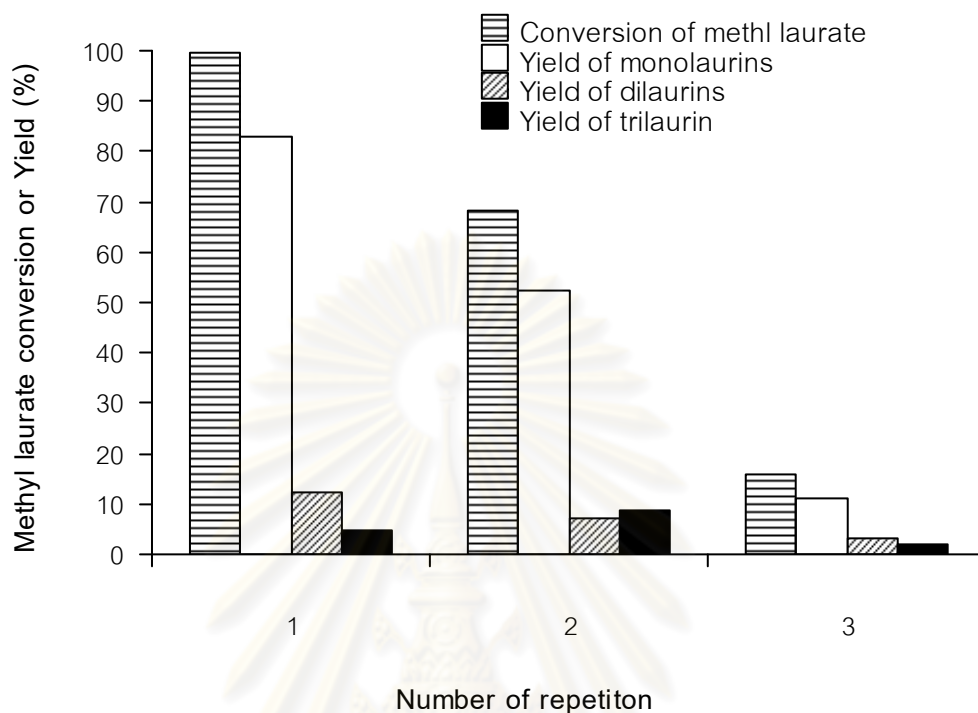


รูปที่ 4.15 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ของ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ โดยที่ ◆ คือ การเปลี่ยนของเมทิลลอเรต, ■ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอริน, ● คือ การเลือกจำเพาะต่อไดลอรินและ ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อไตรลอริน



รูปที่ 4.16 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ของ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ โดยที่ ■ คือ ผลได้ของโมโนลอริน, ● คือ ผลได้ของไดลอริน และ ▲ คือ ผลได้ของไตรลอริน

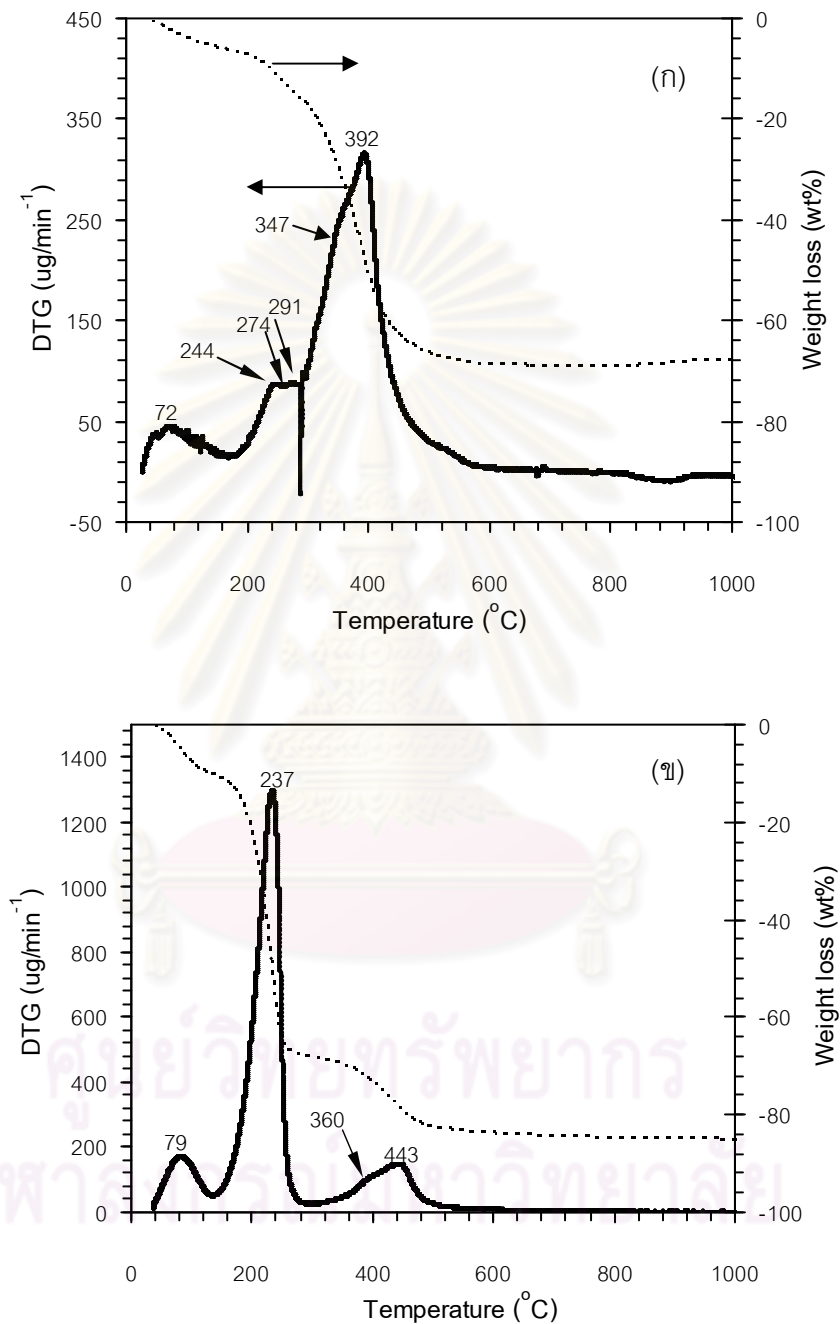
4.2.3 การศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.17 การนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{MgAl LDH}$ ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอเรตกับกลีเซอรอล ภาวะทำปฏิกิริยา อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอเรต 6, อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและระยะเวลา 3 ชั่วโมง

รูปที่ 4.17 แสดงผลการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอเรตและกลีเซอรอล โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วมากรองโดยใช้ไฟรดินเป็นตัวทำละลายเพื่อนำกลับมาใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันครั้งต่อไป พบการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ในครั้งแรกที่ทำปฏิกิริยา ให้ผลได้ของโมโนลอรีนและการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรีน 86.6 และ 87.3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในครั้งแรกมีลักษณะสีที่เปลี่ยนแปลงเป็นสีน้ำตาลอ่อนและมีความหนืดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย จากนั้นการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตลดลงเหลือ 70 เปอร์เซ็นต์ในครั้งที่สองโดยลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนืดเพิ่มขึ้นและเมื่อผ่านการเร่งปฏิกิริยาครั้งที่สามจะเหลือเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตน้อยกว่า 20 เปอร์เซ็นต์และผลได้ของโมโนลอรีนน้อยลงเหลือเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีการเสื่อมสภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยา เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่

ผ่านการใช้งานในครั้งแรกและครั้งที่สามมาวิเคราะห์โดยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อน พบโปรไฟล์การสลายตัวแสดงได้ดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา *t*-C₄H₉O⁻-MgAl LDH ภายหลังจากการใช้งาน (ก) ครั้งที่หนึ่ง (ข) ครั้งที่สาม

จากรูปที่ 4.18 แสดงโปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนหลังจากการทำทรานเอสเทอร์ฟิเคชันในครั้งที่หนึ่ง ดังแสดง ในรูปที่ 4.18 (ก) แสดงการสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วง 240-300 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ กลิเซอรอลและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ที่เกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณา ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการใช้งานในครั้งที่สาม ดังแสดงในรูปที่ 4.18 (ข) พบอุณหภูมิการสลายตัวที่ 237 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกลีเซอรอลร้อยละ 50.7 ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทาง กายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนืดสูงหลังจากการนำกลับมาใช้งานครั้งที่สาม ซึ่งคาดว่า การเกาะของกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การดูดซับของ สารตั้งต้นเข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้เมื่อนำกลับมาใช้งานในครั้งต่อไปให้การเปลี่ยนของ เมทิลลอเรต ลดลงและพิจารณาปริมาณของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในโครงสร้างของเลเยอร์ ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการใช้งานจากช่วงอุณหภูมิการสลายตัวที่ 300-500 องศาเซลเซียส พบปริมาณเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนลดลงจาก 3.65 เป็น 1.95 มิลลิกรัม แสดงให้เห็นว่าเกิดการ หลุดของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

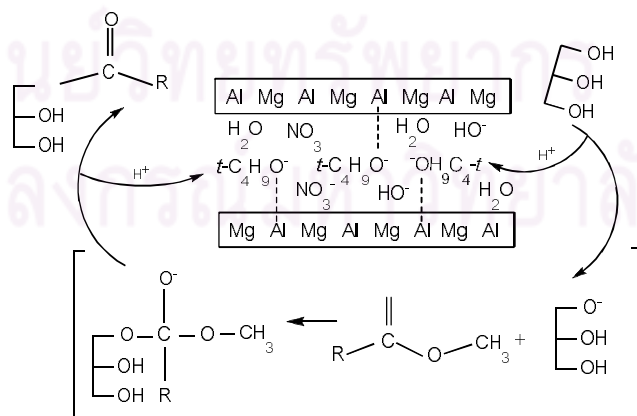
บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

1) การสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่ภายในโครงสร้างของ MgAl LDH ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเดิมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ยังคงลักษณะรูปแบบไฮโดรทัลไซต์ภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน แอลคอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของ MgAl LDH ช่วยให้เกิดการขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้น โดยมีการสอดแทรกร่วมกันระหว่างแอลคอกไซด์ไอออน ไนเตรตไอออน และโมเลกุลน้ำในการขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของ MgAl LDH และปริมาณที่สอดแทรกได้นั้นมีปริมาณลดลงเมื่อโครงสร้างของแอลคอกไซด์มีความยาวของสายโซ่มากขึ้น

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนทั้งสี่ชนิดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและส่งผลให้มีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์สูงขึ้น โดยการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีความไวและมีมีการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินสูงสุดให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรต (conversion of methyl laurate) เท่ากับ 99.0 เปอร์เซ็นต์ ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินเป็น 86.6 และ 87.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อภาวะการทดลองที่เหมาะสม คือ อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตเท่ากับ 6, อุณหภูมิปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 5.1 ลักษณะการจัดเรียงตัวของแอลคอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นและการจำลองการเกิดทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอรเรตภายในช่องว่างระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH

5.2 ข้อเสนอแนะ

1) ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน การเตรียมสารละลายแอลคอกไซด์ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรนนั้นควรทำในบรรยากาศไนโตรเจนเนื่องจากสารละลายเมื่อสัมผัสกับอากาศจะทำให้สารละลายขุ่นเป็นสารแขวนลอยเกิดการละลายลดลง

2) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกาะของกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งคาดว่า การใช้ตัวทำละลายร่วมในปฏิกิริยา เช่น เตตระไฮโดรฟิวแรน เพื่อเจือจางความเข้มข้นของสารตั้งต้นน่าจะส่งผลให้การเกาะของกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และเมื่อพิจารณาอีกหนึ่งสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคาดว่าเป็นผลจากการหลุดออกของแอลคอกไซด์ไอออน ดังนั้นในขั้นตอนการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนอาจลองปรับวิธีการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนโดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ ซึ่งคาดว่าจะช่วยให้เกิดการจัดเรียงตัวภายในช่องว่างระหว่างชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์ได้แข็งแรงขึ้นซึ่งอาจช่วยลดการหลุดออกของแอลคอกไซด์ไอออนจากโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ แต่จากวิธีการฟื้นฟูสภาพนั้นต้องมีการสัมผัสกับน้ำซึ่งแอลคอกไซด์ไอออนมีความไวต่อน้ำเกิดการโปรโตเนตให้แอลคอกไซด์ไอออนอยู่ในรูปแอลกอฮอล์ ดังนั้นในการเตรียมควรควบคุมปริมาณน้ำในการฟื้นฟูสภาพให้เหมาะสม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N., Kim, J. and Fernando, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol : A review. Applied Catalysis A : General 363 (2009) : 1–10.
- [2] Corma, A.; Hamid, S.B.A.; Iborra, S. and Velty, A. Lewis and Bronsted basic active site on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. Journal of Catalysis 234 (2005) : 340-347.
- [3] Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S. and Primo, J. Catalyst for the production of fine chemical. Journal of Catalyst 173 (1998) : 315-321.
- [4] Centi, G. and Van Santen, R. A. 2007. Catalysis for renewable United State of America : John wiley & Sons.
- [5] Wittcoff, H.A. and Reuben, B.G. 1996. Industrial organic chemicals. United State of America : John wiley & Sons.
- [6] Zheng, Y.; Chen, X. and Shen, Y. Commodity chemical derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. Chemical reserve. 108 (2008) : 5253-5277.
- [7] Wikipedia, Fatty acid methyl ester [Online], 2010, Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_acid_methyl_ester. [2010, April 6].
- [8] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [9] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ท็อป, 2546.
- [10] Bartholomew, C. H. and Farrauto, R.J. 2004. Fundamentals of industrial catalytic process. United State of America : Elsevier Academic Press.
- [11] Wypch, F. and Satyanarayana, K. G. 2004. Clay Surface : Fundamentals and application. United State of America : Elsevier Academic Press.
- [12] Carlino, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides : a critical evaluation and review of the different methods. Solid state Ionic 98 (1997) : 73-84.

- [13] He, J.; Wei, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D.G. and Duan, X. 2005. Preparation of layered double hydroxides. Structure Bond 119 (2006) : 89-119.
- [14] Li, F. and Duan, X. Application of layered double hydroxides. Structure Bond 119 (2006) : 119-223.
- [15] Hoyo, C. D. Layered double hydroxides and human health : An overview. Applied Clay Science 36 (2007) : 103-121.
- [16] Newman, S. P. and Jones, W. Synthesis, characterization and application of layered double hydroxides containing guest. New Journal of Chemistry (1998) : 105-115.
- [17] Wikipedia, Layered double hydroxides [Online], 2010, Available from : http://en.wikipedia.org/wiki/Layered_double_hydroxides. [2010, August 25].
- [18] Stanimirova, T. and Hibino, T. Ethylene glycol interaction in MgAlCO₃ hydrotalcite and its low temperature intermediate phases. Applied Clay Science. 31(2006) : 65-75.
- [19] Bhattacharyya, A. A.; Woltermann, G. M.; Yoo, J.S.; Karch, A. and Cormier, W. E. Catalytic SO_x abatement : the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas. Industrial & Engineering Chemistry Research 27 (1998): 1356.
- [20] Orthman, J.; Zhu, H.Y. and Lu, G.Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. Separation and Purification Technology 31 (2003) : 53.
- [21] Ulibarri, M.A.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M.C. and Cornejo, J. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds : effect of interlayer anion and crystallinity. Applied Clay science 18 (2001) : 17-27.
- [22] Choy, J.H. and Son, Y. H. Intercalation of Vitamer into LDH and Their Controlled Release Properties. Bulletin of the Korean Chemical Society 25 (2004) : 122-126.
- [23] Miyata, S. and Kuroda, M. Method for inhibiting the thermal or ultraviolet degradation of thermoplastic resin and thermoplastic resin composition having stability to thermal or ultraviolet degradation. US patent 4,299,759 (1991).
- [24] Wikipedia, Alkoxide [Online], 2010, Available from : <http://en.wikipedia.org/wiki/Alkoxide>. [2010, June 7].

- [25] Gardner, E.; Huntoon, K.M. and Pinnavaia, T. J. Direct synthesis of alkoxide-Intercalated derivatives of hydrotalcite-like Layered double hydroxide : Precursors for the formation of colloidal Layered double hydroxide suspension and transparent Thin films. Advanced Materials 13 (2006) : 1263-1266.
- [26] Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M. and Vivani, R. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterisation and Properties of the Obtained Materials. European Journal of Inorganic Chemistry 1998 (1998) : 1439-1446.
- [27] Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Reddy, C. R. V.; Bharathi, B. and Figueras, F. Wadsworth-Emmons reaction : the unique catalytic reaction by a solid base. Journal of Catalysis 218 (2003) : 191-200.
- [28] Choudary, B.M.; Kantam, M. L.; Kavita, B.; Reddy, Ch. V.; Koteswara Rao, K. and Figueras, F. Aldol condensation catalysed by novel Mg-Al-O-*t*-Bu hydrotalcite. Tetrahedron Letters 39 (1998) : 3555-3558.
- [29] Koteswara Rao, K.; Gravelle, M.; Sanchez, J. and Figueras, F. Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. Journal of Catalysis 173 (1998) : 115.
- [30] Choudary, B.M.; Kantam, M. L.; Reddy, Ch. V.; Aranganathan, S.; Santhi, P. L. and Figueras, F. Mg-Al-O-*t*-Bu hydrotalcite : a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 159 (2000) : 411-416.
- [31] Cavini, F.; Trifiro, E. and Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today 11 (1991) : 173.
- [32] Sharma, U.; Tyagi, B. and Jasra, R. V. Synthesis and characterization of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide for CO₂ adsorption. Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) : 9588-9595.
- [33] Sharma, S.K.; Parikh, P. A. and Jasra, R.V. Eco-friendly synthesis of jasminaldehyde by condensation of 1-heptanal with benzaldehyde using hydrotalcite as a solid base catalyst. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 286 (2008) : 57-58.

- [34] Greenwell, H. C.; Stackhouse, S.; Coneney, P. V. and Jones, W. A density functional theory study of catalytic trans-esterification by tert-butoxide MgAl anionic clay. Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) : 3467-3485.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์จากสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยเกลือโลหะและชนิดของโลหะแอลคอกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมแสดงดังตารางที่ ก1

ตารางที่ ก1 มวลโมเลกุลของเกลือโลหะและชนิดของโลหะแอลคอกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดสารประกอบโลหะ	มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13
Na_2CO_3	106
CH_3OK	54.02
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	84.16
<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OLi}$	66.03
<i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$	112.21

ตัวอย่างที่ 1 การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl LDH ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Mg/Al เป็น 3 โดยแยกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 การเตรียมสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิด โดยใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.09 โมล กับ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.03 โมล ปริมาตรของสารละลายรวม 80 มิลลิลิตร สามารถคำนวณได้ดังนี้

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 0.09 โมล คิดเป็นน้ำหนัก $0.09 \times 256.41 = 23.0769$ กรัม

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 0.03 โมล คิดเป็นน้ำหนัก $0.03 \times 375.13 = 11.2539$ กรัม

ดังนั้นใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 23.0769 กรัม ผสมกับ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 11.2539 กรัม เติมน้ำกลั่นปริมาตร 80 มิลลิลิตรเป็นตัวทำละลาย

ส่วนที่ 2 การคำนวณปริมาณสารของตัวตกตะกอน Na_2CO_3

เตรียมสารละลาย Na_2CO_3 ที่มีความเข้มข้น 2.0 โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มี Na_2CO_3 เท่ากับ 2.0 โมล

ปริมาตร 250 มิลลิลิตร มี Na_2CO_3 เท่ากับ 0.5 โมล

ดังนั้นใช้ Na_2CO_3 $40 \times 0.5 = 20$ กรัม มาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 250 มิลลิลิตร

ตัวอย่างที่ 2 การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl LDH สอดแทรกด้วย เตรีต-บิวทอกไซด์ ดังนี้

การเตรียมสารละลายของโลหะตรีต-บิวทอกไซด์ โดยใช้ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 0.10 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มี $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ เท่ากับ 0.10 โมล

ปริมาตร 100 มิลลิลิตร มี $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ เท่ากับ 0.01 โมล

ดังนั้นใช้ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ $112.21 \times 0.01 = 1.1221$ กรัม มาละลายใน THF ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

การคำนวณปริมาณสารในการศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

เตรียมสารละลายของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรตที่มีความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.25 และ 0.40 โมลต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยใช้ 1,4-ไดออกเซนเป็นตัวทำละลาย

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรตที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ดังนี้

การเตรียมสารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มี กลีเซอรอล เท่ากับ 0.05 โมล

ปริมาตร 25 มิลลิลิตร มี กลีเซอรอล เท่ากับ 0.00125 โมล

ดังนั้นใช้ กลีเซอรอล $92.09 \times 0.00125 = 0.1151$ กรัม มาละลายใน 1,4-ไดออกเซน ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายเมทิลลอรเรตเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มี เมทิลลอรเรต เท่ากับ 0.05 โมล

ปริมาตร 25 มิลลิลิตร มี เมทิลลอรเรต เท่ากับ 0.00125 โมล

ดังนั้นใช้ เมทิลลอรเรต $214.35 \times 0.00125 = 0.2679$ กรัม มาละลายใน 1,4-ไดออกเซน ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารเคมีในปฏิกิริยา

การคำนวณการหาอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรต

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณสารในปฏิกิริยา ที่มีอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต 6 ต่อ 1 เป็นดังนี้

น้ำหนักโมเลกุลของเมทิลลอรเรต	=	214.35	กรัม/โมล
น้ำหนักโมเลกุลของกลีเซอรอล	=	92.09	กรัม/โมล

กำหนดน้ำหนักรวมของสารเคมีตั้งต้นในปฏิกิริยา 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต 6 ต่อ 1

น้ำหนักของเมทิลลอรเรต 1×214.35 กรัม/โมล	=	214.35	กรัม
น้ำหนักของกลีเซอรอล 6×92.09 กรัม/โมล	=	552.54	กรัม
น้ำหนักรวมของเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอล	=	766.89	กรัม

ปริมาณเมทิลลอรเรต

น้ำหนักรวมสารตั้งต้น 766.89 กรัม มี เมทิลลอรเรต	214.35	กรัม
น้ำหนักรวมสารตั้งต้น 20 กรัม มี เมทิลลอรเรต	5.5901	กรัม

ปริมาณกลีเซอรอล

น้ำหนักรวมสารตั้งต้น 766.89 กรัม มี กลีเซอรอล	552.54	กรัม
น้ำหนักรวมสารตั้งต้น 20 กรัม มี กลีเซอรอล	14.4099	กรัม

ดังนั้นใช้ เมทิลลอรเรต หนัก 5.5901 กรัม ผสมกับ กลีเซอรอล หนัก 14.4099 กรัม ในการทำปฏิกิริยา

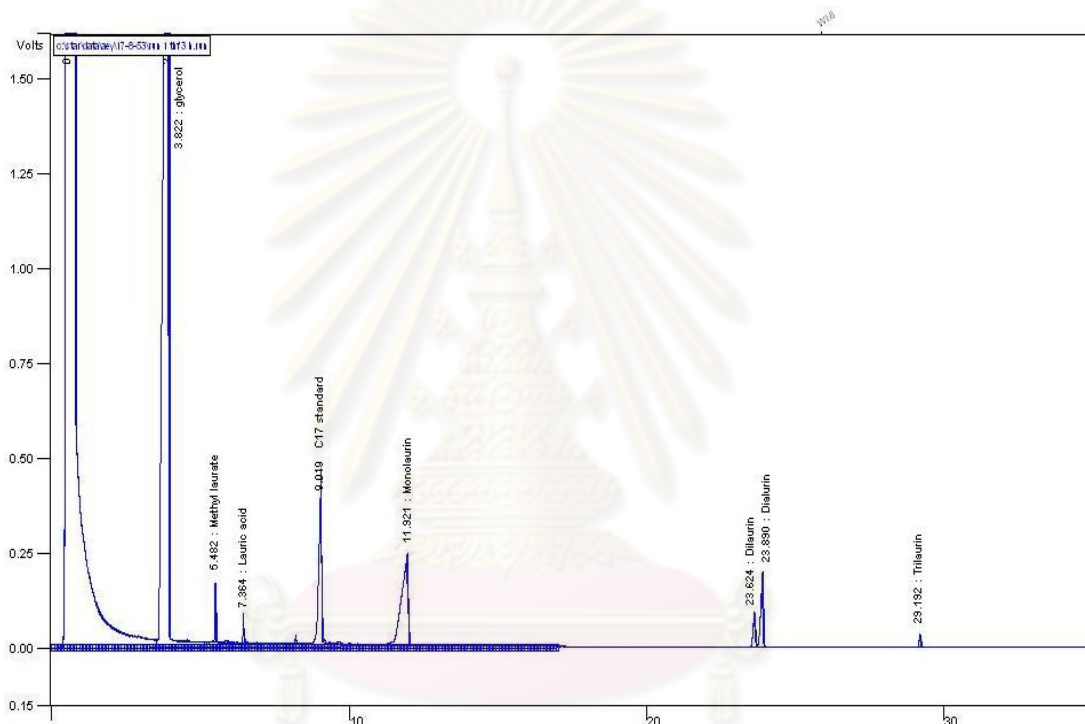
การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยน้ำหนักเทียบกับเมทิลลอรเรต ดังนั้น เมทิลลอรเรต 5.5901 กรัม คิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2236 กรัม

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอไรด์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ Varian ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) และคอลัมน์ชนิด Capillary column โดยใช้ภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.1 โครมาโทแกรมดังรูปที่ ค1



รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลลอเรตกับกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{MgAl LDH}$

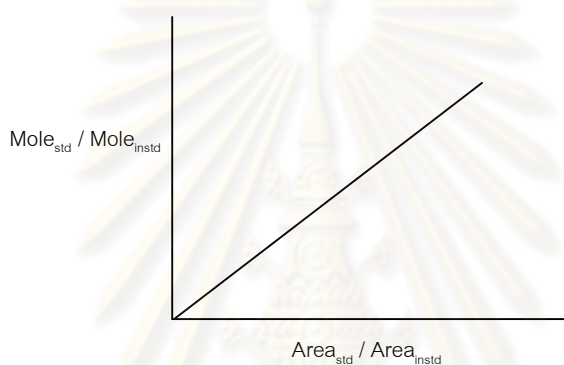
การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอไรด์

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ในงานวิจัยนี้ใช้วิธี internal standard โดยใช้เส้นโค้งสอบเทียบของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอไรด์มาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ซึ่งเส้นโค้งสอบเทียบเป็นกราฟระหว่างอัตราส่วนพื้นที่พีค (แกน X) และอัตราส่วนโดยโมลของสารมาตรฐาน (แกน Y) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ ค1 และ ค2

$$\text{อัตราส่วนพื้นที่พีค} = \frac{\text{พื้นที่พีคของสารมาตรฐาน (Area}_{\text{std}})}{\text{พื้นที่พีคของ Internal standard (Area}_{\text{instd}})} \quad (\text{ค1})$$

$$\text{อัตราส่วนโดยโมล (mol/mol)} = \frac{\text{ปริมาณของสารมาตรฐาน (Mole}_{\text{std}})}{\text{ปริมาณของ Internal standard (Mole}_{\text{instd}})} \quad (\text{ค2})$$

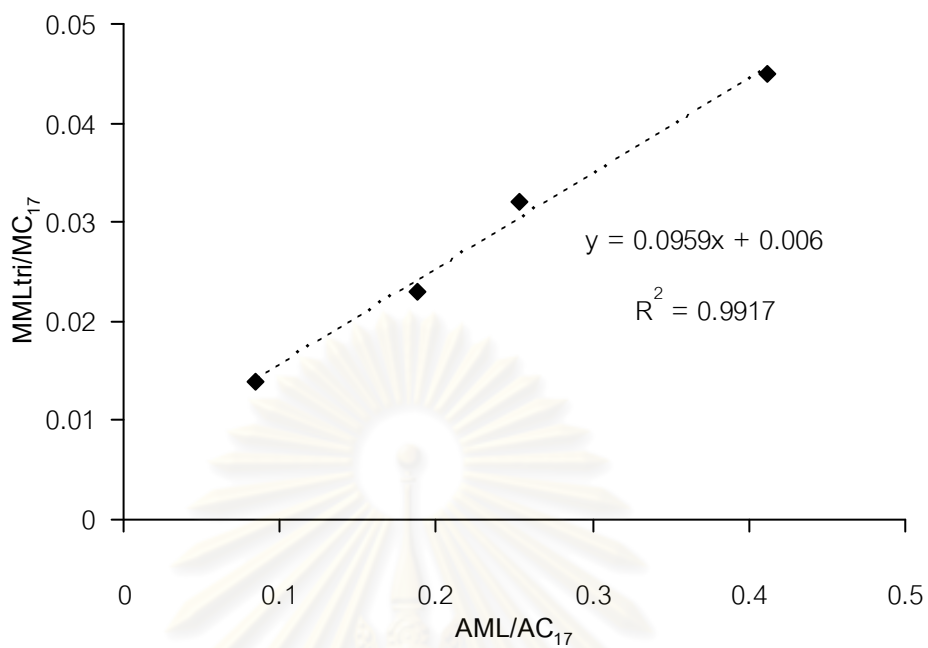
และเมื่อเขียนกราฟระหว่างอัตราส่วนพื้นที่พีคกับอัตราส่วนโมลของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอไรด์เทียบกับ internal standard จะได้เส้นโค้งสอบเทียบ ดังรูป



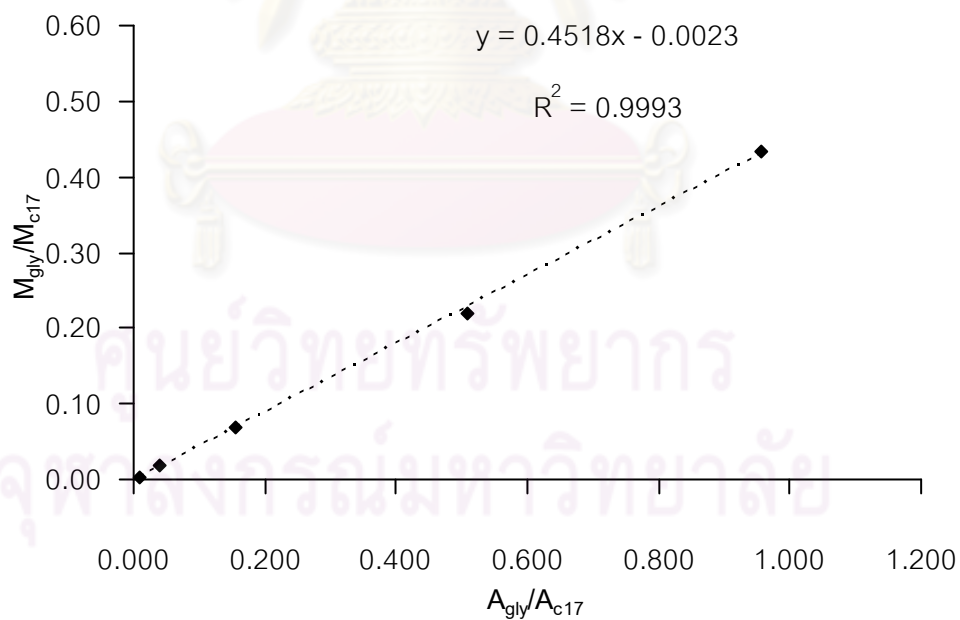
เมื่อ	Area_{std}	=	พื้นที่พีคของสารมาตรฐาน
	$\text{Area}_{\text{instd}}$	=	พื้นที่พีคของ Internal standard
	Mole_{std}	=	จำนวนโมลของสารมาตรฐาน
	$\text{Mole}_{\text{instd}}$	=	จำนวนโมลของ Internal standard

โดยเส้นโค้งที่ได้จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับสารมาตรฐาน (Methyl heptadecanoate เข้มข้น 30 wt%) แสดงดังรูป ค2 ถึง ค6

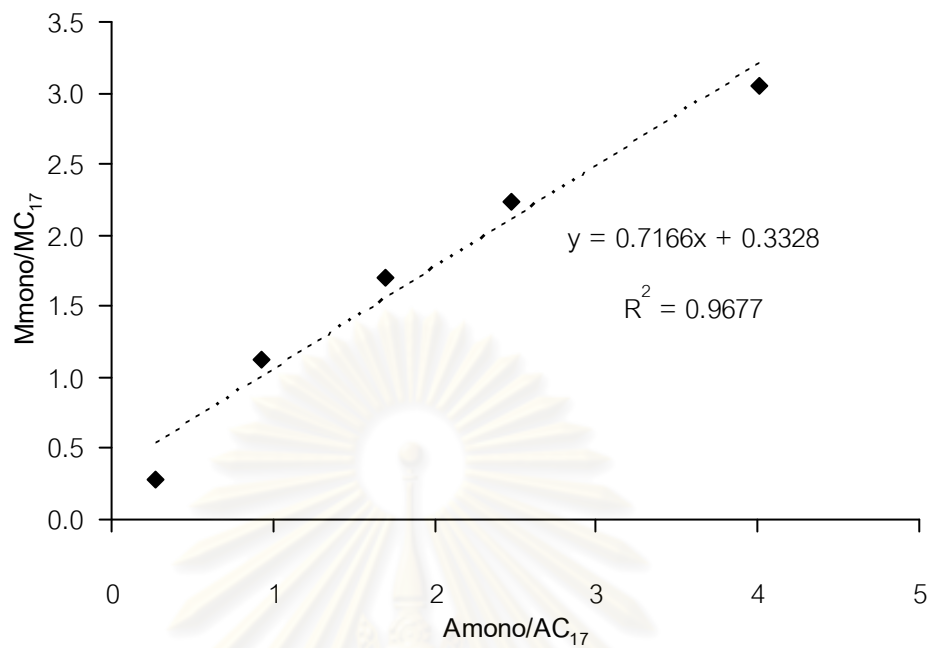
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



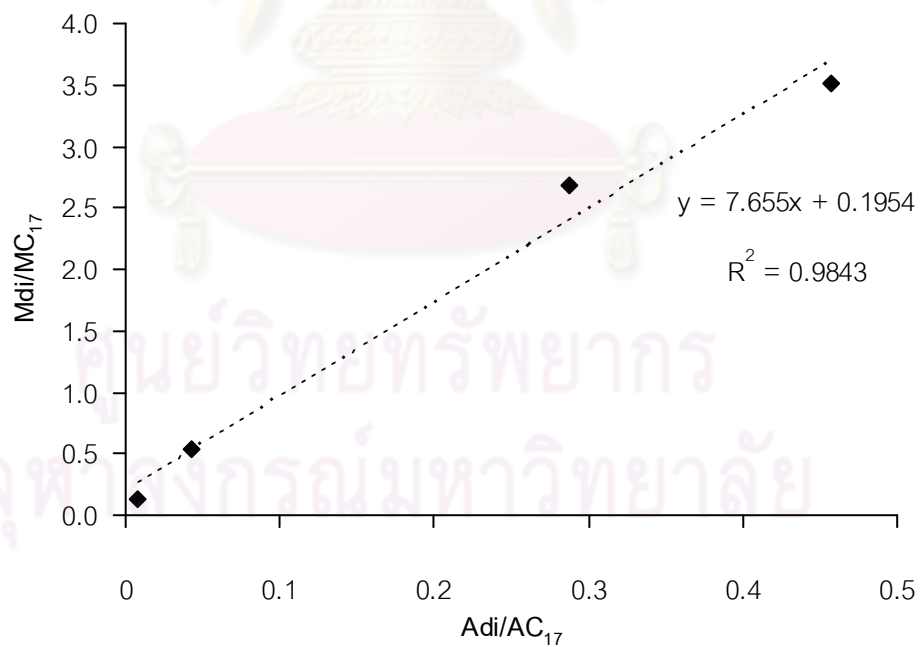
รูปที่ ค2 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานเมทิลลอรเดต



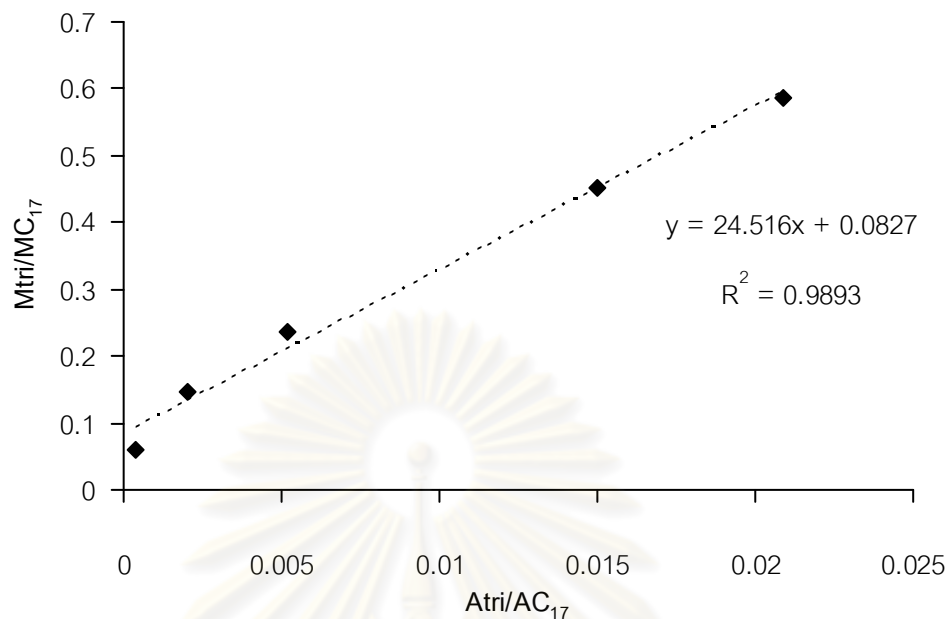
รูปที่ ค3 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล



รูปที่ ค4 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมนอลอริน



รูปที่ ค5 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดลอริน



รูปที่ ๑๖ เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรลอริน

กลีเซอไรด์แต่ละกลุ่มจะปรากฏเป็นพีคเล็กๆ ดังแสดงในรูปที่ ๑๑ โดยต้องนำพีคมารวมกัน แล้วคำนวณเปอร์เซ็นต์ของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์จากพื้นที่ใต้พีครวมในแต่ละกลุ่มเทียบกับ เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานตามสมการต่อไปนี้

1) สมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานเมทิลลอรเวต

$$M_{ML} / M_{instd} = a_{ML} (A_{ML} / A_{instd}) + b_{ML}$$

โดยที่

- M_{ML} = น้ำหนักของเมทิลลอรเวต (มิลลิกรัม)
- M_{instd} = น้ำหนักของ internal standard (มิลลิกรัม)
- A_{ML} = พื้นที่พีคของเมทิลลอรเวต
- A_{instd} = พื้นที่พีคของ internal standard
- a_{ML} และ b_{ML} = ค่าคงที่จากเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานเมทิลลอรเวต

หมายเหตุ internal standard คือ Methyl heptadecanoate เข้มข้น 30 wt%

2) สมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

$$M_{GLY}/M_{instd} = a_{GLY} (A_{GLY}/A_{instd}) + b_{GLY}$$

โดยที่ M_{GLY} = น้ำหนักของกลีเซอรอล (มิลลิกรัม)

M_{instd} = น้ำหนักของ internal standard (มิลลิกรัม)

A_{GLY} = พื้นที่พีคของกลีเซอรอล

A_{instd} = พื้นที่พีคของ internal standard

a_{GLY} และ b_{GLY} = ค่าคงที่จาก เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

หมายเหตุ internal standard คือ Methyl heptadecanoate เข้มข้น 30 wt%

3) สมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอไรด์

$$M_m/M_{instd} = a_m(A_m/A_{instd}) + b_m$$

$$M_d/M_{instd} = a_d(A_d/A_{instd}) + b_d$$

$$M_t/M_{instd} = a_t(A_t/A_{instd}) + b_t$$

โดยที่ M_m, M_d, M_t = น้ำหนักของโมนอกลิเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ (มิลลิกรัม)

ตามลำดับ

M_{instd} = น้ำหนักของ internal standard (มิลลิกรัม)

A_m, A_d, A_t = พื้นที่พีคของโมนอกลิเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์

ตามลำดับ

A_{instd} = พื้นที่พีคของ internal standard

a_m และ b_m = ค่าคงที่จาก เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานสำหรับโมนอกลิเซอไรด์

a_d และ b_d = ค่าคงที่จาก เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานสำหรับไดกลีเซอไรด์

a_t และ b_t = ค่าคงที่จาก เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานสำหรับไตรกลีเซอไรด์

เมื่อคำนวณปริมาณของโมนอ-, ได- และไตรกลีเซอไรด์จากเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานแล้ว นำปริมาณที่คำนวณได้มาเทียบหาปริมาณโมนอ-, ได- และไตรกลีเซอไรด์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา 20 กรัม แสดงการคำนวณได้ดังนี้

จาก	M_{GC}	0.1xxx กรัม	มี M_m or M_d or M_t	A	มิลลิกรัม	
	$M_{sampling+pyridine}$	B	กรัม	มี M_m or M_d or M_t	C	มิลลิกรัม
	$M_{sampling}$	D	กรัม	มี M_m or M_d or M_t	C	มิลลิกรัม
	$M_{total reaction}$	20	กรัม	มี M_m or M_d or M_t	E	มิลลิกรัม

เมื่อ	M_{GC}	=	น้ำหนักของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ในการฉีด GC
	M_m, M_d, M_t	=	น้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ (มิลลิกรัม)ตามลำดับ
	$M_{\text{sampling+pyridine}}$	=	น้ำหนักรวมของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ sampling และ pyridine ในการเจือจาง
	M_{sampling}	=	น้ำหนักรวมของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ sampling
	$M_{\text{total reaction}}$	=	น้ำหนักรวมของสารเคมีในปฏิกิริยา 20 กรัม

4) การคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอไรด์

คำนวณเปอร์เซ็นต์โดยโมล (mol %) ของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์ โดยการคำนวณดังสมการ

$$Y_M = [(M_m / M.W. \text{ of monolaurin}) / (M_{MLi} / M.W. \text{ of methyl laurate})] \times 100$$

$$Y_D = [(M_d / M.W. \text{ of diaurin}) / (M_{MLi} / M.W. \text{ of methyl laurate})] \times 100$$

$$Y_T = [(M_t / M.W. \text{ of trilaurin}) / (M_{MLi} / M.W. \text{ of methyl laurate})] \times 100$$

โดยที่	Y_M, Y_D, Y_T	=	เปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์
	M_{MLi}	=	ปริมาณเมทิลลอเรตตั้งต้น (กรัม)

5) การคำนวณเปอร์เซ็นต์การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของกลีเซอไรด์

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{Y_M}{Y_M + Y_D + Y_T} \times 100$$

6) การคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรต

$$\% \text{ Methyl laurate conversion} = \frac{M_{MLi} - M_{MLo}}{M_{MLi}} \times 100$$

โดยที่	M_{MLi}	=	น้ำหนักเมทิลลอเรตเริ่มต้น (มิลลิกรัม)
	M_{MLo}	=	น้ำหนักเมทิลลอเรตที่เหลือ (มิลลิกรัม)

ตัวอย่างที่ 1 การคำนวณหาค่าคงที่สมการเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนคลอรีน

No. conc.	M_m	M_{instd}	M_m/M_{instd}	A_m	A_{instd}	A_m/A_{instd}
1	0.86	3.085	0.280	1421849	5130912	0.277
2	3.45	3.085	1.119	4503273	4856662	0.927
3	5.18	3.050	1.698	7254171	4293282	1.690
4	6.90	3.085	2.238	11450248	4630908	2.473
5	11.22	3.050	3.050	17842162	4446675	4.012

No. conc.	X	Y	X^2	Y^2	XY
1	0.277	0.280	0.07679	0.0783	0.07752
2	0.927	1.119	0.85977	1.2521	1.037543
3	1.690	1.698	2.85494	2.8822	2.868538
4	2.473	2.238	6.11361	5.0083	5.533429
5	4.012	3.050	16.09994	9.3025	12.23804

หมายเหตุ X แทน A_m/A_{instd} และ Y แทน M_m/M_{instd}

และ $(\sum X)^2 = 87.96659$ $(\sum Y)^2 = 70.29705$ $N = 5$

$\sum X = 9.379$	$\sum Y = 8.384$	$\sum X^2 = 26.00504$	$\sum Y^2 = 15.6411$	$\sum XY = 21.75507$
------------------	------------------	-----------------------	----------------------	----------------------

คำนวณหาค่าคงที่สมการเส้นโค้งมาตรฐานจากสมการ

$$a_m = \frac{(N \times \sum XY) - (\sum X \times \sum Y)}{(N \times \sum X^2) - (\sum X)^2} \quad \text{และ} \quad b_m = \frac{\sum Y - (a_m \times \sum X)}{N}$$

ดังนั้น $a_m = \frac{(5 \times 21.75507) - (9.379 \times 8.384)}{(5 \times 26.00504) - 87.96659} = 0.7167$

$$b_m = \frac{(8.384 - (0.7167 \times 8.384))}{5} = 0.475$$

ตัวอย่างที่ 2 การคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโน-, ได- และไตรกลอรีนในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอรเตบนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ที่ภาวะทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเต 6, เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

Glycerides	Ai	Ac17	Ai/Ac17	Mi/Mc17	Mi	Mi (total)	% Yields	% selectivity
Mono-	11323131	5485125	2.064	1.812	5.698	7.76	86.6	87.3
Di-	128103	5485125	0.233	0.374	1.175	1.60	10.7	10.8
Tri-	1743	5485125	0.0003	0.089	0.281	0.38	1.8	1.8

M_{GC}	0.1009 กรัม	มี M_m	5.699	มิลลิกรัม
$M_{\text{sampling+pyridine}}$	4.2748 กรัม	มี M_m	252.74	มิลลิกรัม
M_{sampling}	0.8152 กรัม	มี M_m	252.74	มิลลิกรัม
$M_{\text{total reaction}}$	25.0142 กรัม	มี M_m	7755.39	มิลลิกรัม
			7.75539	กรัม

คำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโนลอรเตนจากสมการ

$$Y_M = [(M_m / M.W. \text{ of monolaurin}) / (M_{ML} / M.W. \text{ of methyl laurate})] \times 100$$

$$= [(7.76 / 274.4) / (6.9959 / 214.35)] \times 100 = 86.6$$

คำนวณเปอร์เซ็นต์การเลือกจำเพาะต่อโมโนโอเลอินจากสมการ

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{Y_M}{Y_M + Y_D + Y_T} \times 100$$

$$= \frac{86.6}{86.6 + 10.7 + 1.8} \times 100 = 87.3$$

ตัวอย่างที่ 3 การคำนวณการเปลี่ยนของเมทิลลอรเตนในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอรเตบนตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ที่ภาวะทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเต 6, เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

AML	Ac17	AML/Ac17	MML/Mc17	MML (mg)	MMLf (total,g)	ML conversion (mol%)
51896	4156454	0.012	0.001	0.0051	0.007	99.0

คำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตจากสมการ

$$\begin{aligned} \% \text{Methyl laurate conversion} &= \frac{M_{MLi} - M_{MLf}}{M_{MLi}} \times 100 \\ &= \frac{6.9959 - 0.007}{0.007} \times 100 \\ &= 99.0 \end{aligned}$$

โดยที่

$$M_{MLi} = \text{น้ำหนักเมทิลลอเรตเริ่มต้น (กรัม)}$$

$$M_{MLf} = \text{น้ำหนักเมทิลลอเรตที่เหลือ (กรัม)}$$

ตัวอย่างที่ 4 การคำนวณปริมาณการดูดซับของสารตั้งต้นเมทิลลอเรตของตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ที่ภาวะอุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.05 กรัม

Conc. (M)	AML	Ac17	AML/Ac17	MML/Mc17	MML mg	MML, final (in 20 mL, g)	MML, ads (mole)	Adsorption capacity (mol/g _{cat})	Equilibrium conc. (mol/L)
0.05	191981	2758855	0.070	0.008	0.024	0.026	0.001	0.0173	0.0060
0.10	699454	1824874	0.383	0.044	0.135	0.138	0.001	0.0263	0.0322
0.25	1708158	3922512	0.435	0.051	0.153	0.183	0.004	0.0785	0.0428
0.40	2650486	1373287	1.930	0.224	0.679	0.782	0.004	0.0839	0.1823

ที่ ความเข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร

M_{GC}	0.1	มิลลิลิตร	มี M_{ML}	0.679	มิลลิกรัม
$M_{\text{sampling+pyridine}}$	6	มิลลิลิตร	มี M_{ML}	39.081	มิลลิกรัม
M_{sampling}	1	มิลลิลิตร	มี M_{ML}	39.081	มิลลิกรัม
$M_{\text{total reaction}}$	20	มิลลิลิตร	มี M_{ML}	781.62	มิลลิกรัม
				0.7816	กรัม

$$\begin{aligned} \text{Adsorption capacity (mol/g}_{\text{cat.}}) &= [M_{MLi} - M_{ML}] / 0.05 \\ &= [(1.7148 - 0.7816) / 214.35] / 0.05 = 0.0839 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Equilibrium concentration (mol/L)} &= [(M_{ML} / 214.35) * 1000] / 20 \\ &= [(0.7816 / 214.35) * 1000] / 20 = 0.1823 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ง

การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบและระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น

การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบและระยะช่องว่างระหว่างชั้น

การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบและระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยเทคนิค XRD

$$\text{จากสมการ "Bragg's Equation"} \quad d \sin \theta = n\lambda \quad (ง1)$$

เมื่อ	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)
	λ	คือ	ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, Å)
	θ	คือ	มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบ
	n	คือ	จำนวนเต็ม

ตัวอย่าง การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d) และระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (ILS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{MgAl LDH}$ เป็นดังนี้

กำหนด ความหนาของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (Metal hydroxide layer) เท่ากับ 4.8 อังสตรอม

$$\lambda \quad \text{เท่ากับ} \quad 1.54 \text{ อังสตรอม}$$

$$n \quad \text{เท่ากับ} \quad 1$$

$$\text{ILS} \quad \text{คือ} \quad \text{ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น}$$

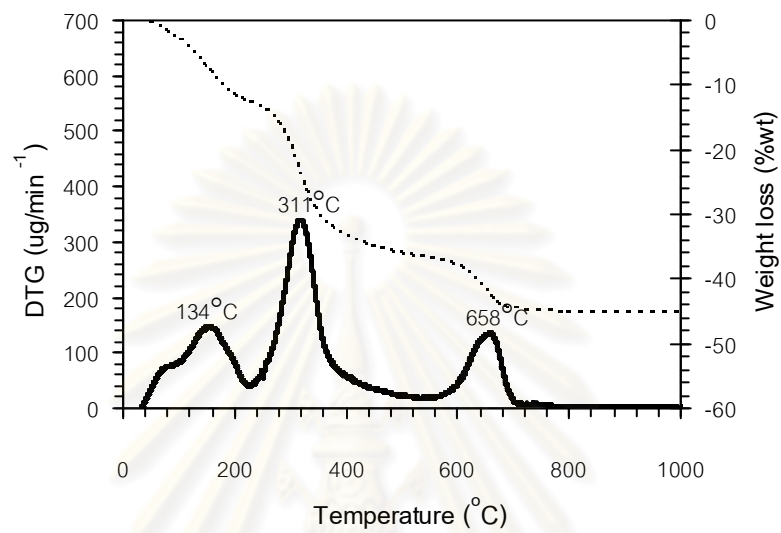
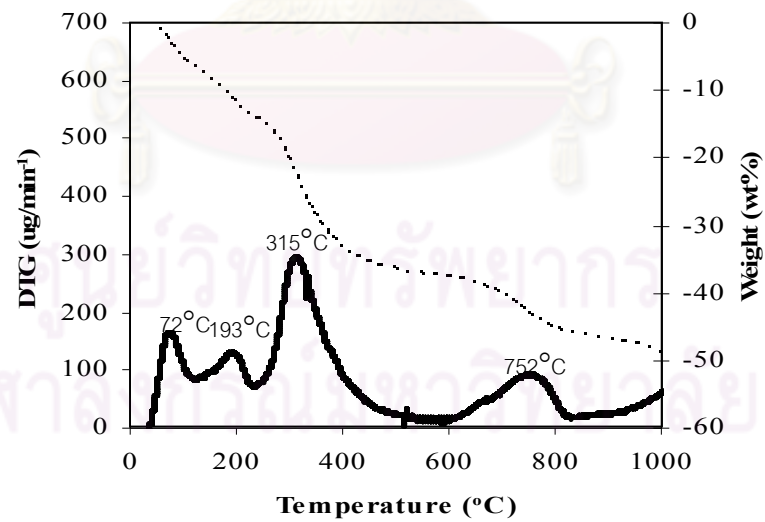
พิจารณาจากระนาบ (003) 2θ เท่ากับ 10.88 , θ เท่ากับ 5.44

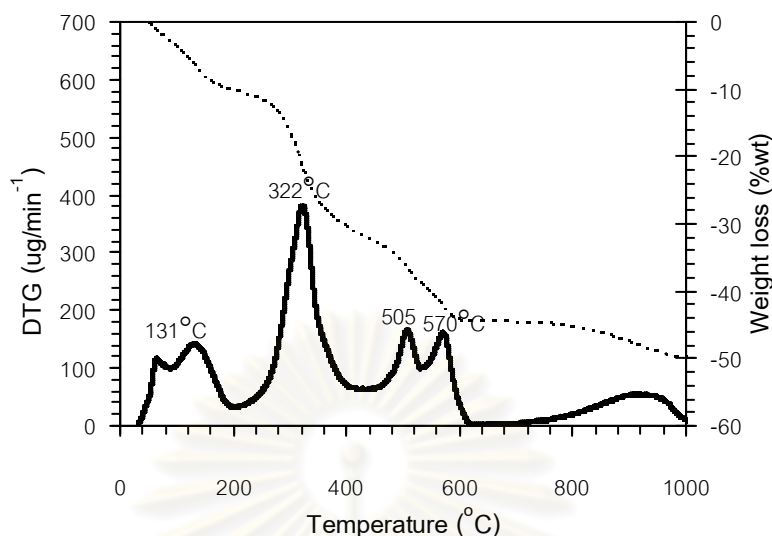
$$\begin{aligned} d_{(003)} &= n\lambda/\sin\theta \\ &= (1)(1.54) / \sin(5.44) \\ &= 8.08 \text{ อังสตรอม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad d_{(003)} &= \text{ILS} + \text{Metal hydroxide layer} \\ \text{ILS} &= d_{(003)} - \text{Metal hydroxide layer} \\ &= 8.08 - 4.80 \\ &= 3.28 \text{ อังสตรอม} \end{aligned}$$

ภาคผนวก จ

การสลายตัวเชิงความร้อนจากเทคนิค TG/DTA

รูปที่ จ1 รูปแบบการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CH_3O^- -MgAl LDHรูปที่ จ2 รูปแบบการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH



รูปที่ ๑3 รูปแบบการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-\text{MgAl LDH}$

การคำนวณปริมาณแอลคอกไซด์ที่สอดแทรกภายในโครงสร้างของ MgAl LDH

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณแอลคอกไซด์ไอออน ได้แก่ เตรีต-บิวทอกไซด์ไอออนในโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ปริมาณเตริต-บิวทอกไซด์ตั้งต้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิตร คิดเป็น 0.01 โมล

น้ำหนักโมเลกุลของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน = 73 กรัม/โมล

เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในช่วง อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส = 22.8

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน = 13.955 มิลลิกรัม

จาก 100 มิลลิกรัม มี $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ = 22.8 มิลลิกรัม

ถ้า 13.955 มิลลิกรัม มี $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ = $(22.8 \times 13.955) / 100$ มิลลิกรัม

= 3.18174 มิลลิกรัม

คิดเป็นโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา = $[3.18174 / (1000 \times 73)] / [13.955 / 1000]$

= 3.21×10^{-3} โมลเตริต-บิวทอกไซด์ต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

เปอร์เซ็นต์การสอดแทรก = $\frac{\text{จำนวนโมลของแอลคอกไซด์ในโครงสร้าง}}{\text{จำนวนโมลของแอลคอกไซด์ตั้งต้น}} \times 100$

= $[(3.18174 / 1000 \times 73) / 0.01] \times 100$

= 0.435 เปอร์เซ็นต์โมล

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนุชนารถ ศิริจันต์ เกิดวันที่ 11 สิงหาคม 2528 ที่จังหวัดสมุทรปราการ สำเร็จ การศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติ The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemical, and Advance Materials สถานที่ประชุม Rajmontein Grand Ballroom, Montien Hotel ประเทศไทย เมื่อวันที่ 22 เม.ย. 2553 ชื่อผลงานที่นำเสนอ Alkoxide intercalated MgAl layered double hydroxides as heterogeneous base catalysts



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย