



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1
และการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน
Synthesis of titanium silicalite-1 and its application in
epoxidation reaction

ชื่อนิสิต นางสาวธาวินี อยู่ประเสริฐ **เลขประจำตัว** 5833043623
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2561

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด
The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the senior project authors' files submitted through the faculty.

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1
และการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

Synthesis of titanium silicalite-1
and its application in epoxidation reaction

โดย

นางสาวธาวินี อยู่ประเสริฐ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2561

โครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 และการประยุกต์ใช้ใน
ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน


โดย นางสาวธาวินี อยู่ประเสริฐ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นำพล อินสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ 14 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2562

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 และการประยุกต์ใช้
ในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

ชื่อนิติโนโครงการ นางสาวอาวีณี อยู่ประเสริฐ เลขประจำตัว 5833043623

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้รายงานการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (TS-1) และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส (m-TS-1) วัสดุที่สังเคราะห์ได้นี้ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี ผลการวิเคราะห์พบว่า วัสดุที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบโดยสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ MFI โดยพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส ปริมาตรรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของ TS-1 เท่ากับ 420.4 ตารางเมตรต่อกรัม 0.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.05 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 1.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ขณะที่สมบัติเหล่านี้ของ m-TS-1 เท่ากับ 390.4 ตารางเมตรต่อกรัม 0.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.10 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 2.4 นาโนเมตร ตามลำดับ วัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานอุตสาหกรรม (TiO_2) สำหรับปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 1:3 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.075 กรัม พบว่า เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง TS-1, m-TS-1 และ TiO_2 นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ให้อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์อ็อกไซด์สูงสุดเนื่องจาก TS-1 มีพื้นที่ผิวสูงและมีไทเทเนียมในโครงสร้างจัดเรียงตัวแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าซึ่งเป็นตำแหน่งที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้น นอกจากนี้ ปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ได้ถูกศึกษาด้วยเช่นกัน

คำสำคัญ: ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน; เมทิลโอลิเอท; ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์;
ไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1; ไมโครเวฟ

Project Title Synthesis of titanium silicalite-1 and its application in epoxidation reaction

Student Name Miss Thavinee Yooprasert Student ID 5833043623

Advisor Name Wipark Anutrasakda, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2018

Abstract

This work reports the synthesis and characterization of microporous titanium silicalite-1 (TS-1) and mesoporous titanium silicalite-1 (m-TS-1) materials. The synthesized materials were characterized by XRD, nitrogen adsorption–desorption, FT-IR, and SEM techniques. The characterization results show that the synthesized TS-1 and m-TS-1 materials exhibited highly ordered porous structure with MFI framework. The surface area, micropore volume, mesopore volume, and pore diameter of TS-1 were $420.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $0.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and 1.9 nm respectively; while those of m-TS-1 were $390.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and 2.4 nm respectively. The synthesized materials were tested as heterogeneous catalysts in comparison with commercial TiO_2 for the microwave-assisted epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide using a methyl oleate to hydrogen peroxide molar ratio of 1:3, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h, and 0.075 g of catalyst loading. The catalytic results show that, as compared to that of m-TS-1 and TiO_2 , the use of TS-1 gave the highest yield of the epoxide product, mainly due to its high surface area and the presence of tetrahedral coordination of Ti active species in its framework. In addition, reaction parameters including reaction time, reaction temperature, and reactant molar ratio were also studied to find the optimum conditions for the epoxidation of methyl oleate.

Keywords: Epoxidation; Methyl oleate; Heterogeneous catalyst; Titanium silicate-1; Microwave

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือเป็นอย่างดียิ่งจาก อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำสิ่งต่างๆในการ ดำเนินการทดลองตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนช่วยแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆทำให้ โครงการนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นำพล อิน สิน ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบ และเสียสละเวลาในการตรวจสอบแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้ สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ในภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนางสาวนางสาวชุตติมา ตังกู นิสิตปริญญาโท รวมถึงนิสิตปริญญาเอก และ ปริญญาโทอื่น ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในการทดลอง และให้คำปรึกษาในการดำเนินการ จัดทำเล่มรายงาน ตลอดจนเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยเรื่อยมา จนงานวิจัยนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณพี่ ๆ และเพื่อน ๆ ในภาควิชาเคมีทุกคนที่ให้คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือ และ เป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยจนงานวิจัยนี้สำเร็จไปด้วยดี

ขอขอบคุณสมาชิกวงนอนวันและวงเอปิคซ์ที่สร้างกำลังใจให้ข้าพเจ้าตลอดการทำงาน วิจัยนี้และ

ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัว ที่คอยเป็นกำลังใจ เป็นแรงผลักดันให้แก่ข้าพเจ้า ได้ดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฎ
บทที่ 1 บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	1
1.1 บทนำ	1
1.1.1 ไปโอดีเซล	1
1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา	3
1.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์	4
1.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์	4
1.1.3 วัสดุที่มีรูพรุน	5
1.1.4 ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน	7
1.1.5 การทดสอบปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันโดยใช้ไมโครเวฟ	9
1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	9
1.3 วัตถุประสงค์	11
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	11
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	12
2.1 สารเคมี	12
2.1.1 สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.1.2 สารเคมีสำหรับการทำปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน	12
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง	12
2.3 วิธีการทดลอง	13
2.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (TS-1)	13
2.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส (m-TS-1)	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.3 ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส, ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	14
2.3.4 ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันเทียบกับวิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	14
2.3.5 ศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	14
2.3.6 ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	14
2.3.7 ศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	15
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	16
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	16
3.1.1 เทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)	16
3.1.1.1 เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (TS-1) และที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส (m-TS-1)	16
3.1.1.2 เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	17

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N ₂ adsorption-desorption)	17
3.1.3 เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (Scanning electron microscopy, SEM)	20
3.1.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)	21
3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้	23
3.2.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, m-TS-1 และ TiO ₂	23
3.2.2 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาที่ใช้ใน การทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วน ระหว่างเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	24
3.2.2.1 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา อ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้วิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันเทียบกับวิธีให้ความร้อน ด้วยไมโครเวฟ	24
3.2.2.2 การศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อ ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเทท กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	26
3.2.2.3 การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของ ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	27
3.2.2.4 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลเททกับไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลเททกับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	28

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	31
บรรณานุกรม	32
ภาคผนวก	37
ประวัติผู้วิจัย	40

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	5
ตารางที่ 3.1 ลักษณะทางกายภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	18

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยา Transesterification ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	1
รูปที่ 1.2 ผู้ผลิตไบโอดีเซลรายใหญ่ 5 อันดับแรกของไทย	2
รูปที่ 1.3 กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวล-โบลซ์มันน์	3
รูปที่ 1.4 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา	4
รูปที่ 1.5 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	5
รูปที่ 1.6 โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์	6
รูปที่ 1.7 การแทนที่ซิลิคอนของไทเทเนียมในไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1	7
รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน	7
รูปที่ 1.9 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันระหว่างเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น	8
รูปที่ 3.1 เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ m-TS-1	16
รูปที่ 3.2 เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	17
รูปที่ 3.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1	19
รูปที่ 3.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1	19
รูปที่ 3.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	19
รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1	20
รูปที่ 3.7 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1	20
รูปที่ 3.8 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	20
รูปที่ 3.9 ภาพจากการส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1	21
รูปที่ 3.10 ภาพจากการส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1	21
รูปที่ 3.11 ภาพจากการส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	21
รูปที่ 3.12 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 และตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	22
รูปที่ 3.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและ ร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 และตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	24

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.14 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและ ร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เมื่อให้ความร้อนผ่าน อ่างน้ำมันและให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ	25
รูปที่ 3.15 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและ ร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง	27
รูปที่ 3.16 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและร้อยละการเลือกเกิดได้ ของอีพอกไซด์ เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียส, 60 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส	28
รูปที่ 3.17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและร้อยละการเลือกเกิดได้ ของอีพอกไซด์เมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลโอลิเอท กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1:1, 1:2 และ 1:3	29

บทที่ 1

บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.1 บทนำ

1.1.1 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา transesterification ของไตรกลีเซอไรด์ เช่น ปาล์ม น้ำมัน น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือสาหร่าย กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล และมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากไบโอดีเซลแล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งคือ กลีเซอรอล (รูปที่ 1.1)



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยา Transesterification ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [1]

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่มีคุณสมบัติการเผาไหม้คล้ายกับดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียม นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการชีวภาพในธรรมชาติ และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ในการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง นอกจากใช้การผสมไบโอดีเซลกับดีเซลแล้ว อีกทางเลือกหนึ่งคือการใช้ไบโอดีเซล B100 (ไบโอดีเซลที่ไม่ผสมดีเซล) ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซลปกติ อีกทั้งมีการทดสอบการใช้งานในต่างประเทศว่าสามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลทั่วไปได้จริง ดังนั้นในแต่ละประเทศจึงมีการจำหน่ายไบโอดีเซล B100 ค่อนข้างแพร่หลาย เช่น ประเทศเยอรมัน บริษัทรถยนต์หลายแห่งได้ออกแบบเครื่องยนต์ให้สามารถใช้กับไบโอดีเซล B100 ได้โดยตรง ขณะที่สหรัฐอเมริกา ก็มีผู้ที่นิยมนำไบโอดีเซลไปใช้งานกับเครื่องยนต์ที่มีรอบต่ำ หรือนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลปกติในอัตราส่วน ร้อยละ 10, 20 หรือ 30 ตามแต่ความเหมาะสมในการใช้งาน

นายศานินทร์ ตรียานนท์ นายกสมาคมผู้ผลิตไบโอดีเซลไทย และกรรมการผู้จัดการ บริษัท น้ำมันพืชปทุม จำกัด เปิดเผยถึงสถานการณ์การผลิตไบโอดีเซล B100 ว่า ปัจจุบันมีโรงงานผลิต B100 รวมทั้งสิ้น 13 โรง รวมกำลังผลิต 6.6 ล้านลิตรต่อวัน ในขณะที่ความต้องการใช้ B100 เพื่อนำไปผสม ในเนื้อน้ำมันดีเซลมีเพียง 3 ล้านลิตรต่อวันเท่านั้น ซึ่งหากทุกโรงงานเดินเครื่องผลิตเต็มที่เท่ากับว่าจะ มีปริมาณ B100 ที่เป็นส่วนเกิน ถึง 3 ล้านลิตรต่อวัน จากสถานการณ์ดังกล่าวทำให้

- โรงงานผลิต B100 ส่วนใหญ่เดินเครื่องผลิตไม่ถึงร้อยละ 50 หรือเดินเครื่องเฉพาะที่มี คำสั่งซื้อเข้ามาเท่านั้น
- ปริมาณส่วนเกินในระบบที่เกิดขึ้น รวมถึงข้อจำกัดด้านถังเก็บสต็อกที่ไม่เพียงพอ ทำให้ มีการจำหน่าย B100 หน้าโรงงาน โดยขายในราคาไม่ถึง 20 บาท/ลิตร ซึ่งถือเป็นราคา ที่ต่ำมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับราคาประกาศจากสำนักงาน นโยบายและแผนพลังงาน (สนพ.) ที่ราคา 23.64 บาท/ลิตร



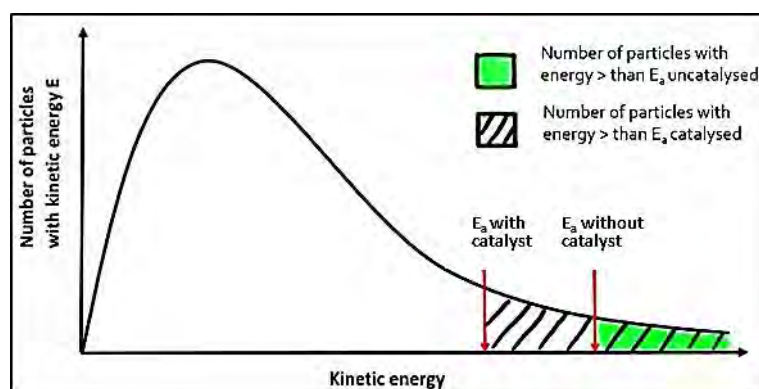
รูปที่ 1.2 ผู้ผลิตไบโอดีเซลรายใหญ่ 5 อันดับแรกของไทย [1]

จากสถานการณ์ดังกล่าว ทำให้ผู้ประกอบการธุรกิจผลิตไบโอดีเซลประสบปัญหาภาวะขาดทุนได้หากยังคงจำหน่าย B100 ในราคาถูก ประกอบกับในปัจจุบัน รถยนต์จากพลังงานไฟฟ้า ได้รับการพัฒนาและเริ่มมีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางมากขึ้นในหลายประเทศ [2] ดังนั้นการพัฒนากระบวนการเพื่อนำไบโอดีเซลที่มีปริมาณล้นตลาดไปใช้ประโยชน์นอกเหนือจากการเป็นเชื้อเพลิงจึงเป็นสิ่งจำเป็นในเชิงอุตสาหกรรม โดยในทางเคมีนั้นไบโอดีเซลสามารถถูกเปลี่ยนให้เป็นสารเคมีต่าง ๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้นได้ โดยหนึ่งในผลิตภัณฑ์สำคัญที่น่าสนใจคือ สารประกอบในกลุ่มอิมพอกไซด์ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาอิมพอกซิเดชันกับเมทิลโอเลอเอท ซึ่งเป็นสารต้นแบบของไบโอดีเซลที่มีพันธะคู่ โดยปกติแล้วปฏิกิริยานี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา methyltrioxorhenium ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อจำกัดคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์หลัง

สิ้นสุดปฏิกิริยาและการนำกลับมาใช้ซ้ำเป็นไปได้ยาก [3] ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งเน้นที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์เพื่อใช้ในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีที่เติมลงไปในปฏิกิริยา เพื่อลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และได้รับกลับมาหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา [4] และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถอธิบายโดยใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ได้ดังรูปที่ 1.3 กล่าวคือเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์จะเลื่อนมาทางซ้าย ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

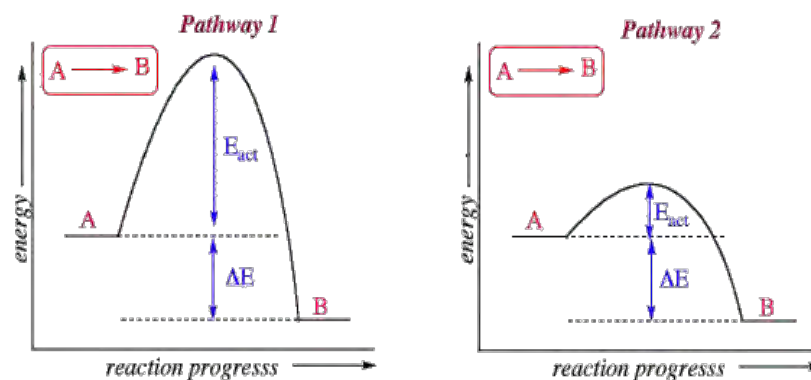


รูปที่ 1.3 กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ [5]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ในเส้นทางเดิมลดลง แต่เป็นการเพิ่มวิถี (pathway) หรือเส้นทางเลือกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์เดิม ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น ซึ่งถ้าหากอนุภาคที่มีพลังงานสูงเพียงพอ ก็ยังสามารถชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะเดิมที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [6]

เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่ถูกเร่งจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ซึ่งพลังงานก่อกัมมันต์จะ

ลดลงทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาที่เกิดไปข้างหน้าและปฏิกิริยาที่เกิดย้อนกลับ [7]



รูปที่ 1.4 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

1.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มักพบได้บ่อยในวัฏภาคของของเหลวหรือแก๊ส [9] ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี เนื่องจากโมเลกุลทั้งหมดของตัวทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อจำกัดในเรื่องของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

1.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว เช่น สารประกอบโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline-earth metal compound) [10] ซีโอไลต์ [11] โดยวัสดุรองรับที่นิยมนำมาใช้ในตรงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ วัสดุเมโซพอร์สซิลิกา โดยปกติปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตำแหน่งบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักมีการดัดแปรพื้นผิวของวัสดุรองรับได้ด้วย สารประกอบโลหะ กรดและเบส [12-14] แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นเฉพาะบนพื้นผิว แต่ก็สามารถดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยา

ให้มีความว่องไวสูง รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ [15]

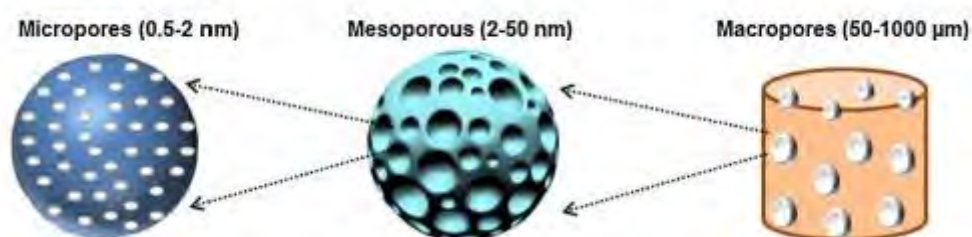
ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพดี หรือมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีถ้ามีพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กในช่วงนาโนเมตร

1.1.3 วัสดุที่มีรูพรุน

วัสดุที่มีรูพรุน (porous materials) เป็นวัสดุที่ในปัจจุบันมีการนำไปใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับ หรือเซ็นเซอร์ โดยวัสดุที่มีรูพรุน สามารถแบ่งประเภทได้ตามขนาดของรูพรุน ตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry) หรือที่มีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC โดยจัดแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังตาราง 1.1 และรูป 1.5

ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุที่มีรูพรุน [16]

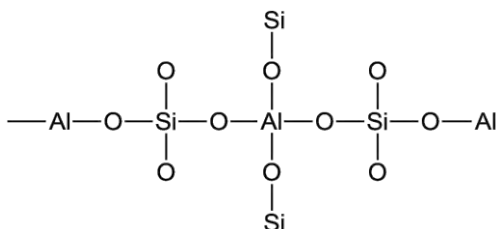
ประเภทของวัสดุที่มีรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน	ตัวอย่าง
ไมโครพอร์รัส	< 2 นาโนเมตร	ZSM-5, MOF-5
เมโซพอร์รัส	2 – 50 นาโนเมตร	M41s, SBA-15, Pillared clays
มาโครพอร์รัส	> 50 นาโนเมตร	Glasses, Foams



รูปที่ 1.5 ประเภทของวัสดุที่มีรูพรุน

ในที่นี้จะกล่าวเน้นถึงวัสดุในกลุ่มซีโอไลต์เป็นหลัก ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) ซึ่งหน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมหนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ดังรูปที่ 1.6 ซึ่งโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้านี้จะใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็น

โครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นเป็นผลึกแข็ง โดยมีช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ 0.2 - 1 นาโนเมตร ดังนั้นซีโอไลต์จึงจัดเป็นวัสดุที่มีรูพรุนประเภทไมโครพอร์รัส



รูปที่ 1.6 โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์

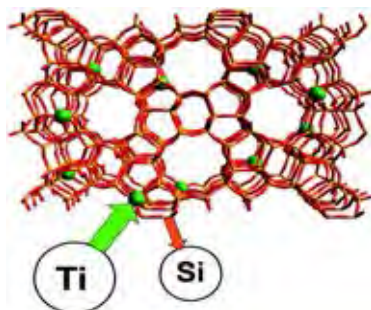
จากการที่มีโครงสร้างเฉพาะตัว ซีโอไลต์จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน ซึ่งแต่เดิมมักจะถูกนำมาใช้เป็น molecular sieve ปัจจุบันพบว่าซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย โดยเฉพาะซีโอไลต์ ประเภทที่มีการแทนที่ตำแหน่งของอะตอมซิลิคอนด้วยอลูมิเนียมหรือธาตุอื่นๆ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด จากขนาดของโพรงและช่องว่างต่าง ๆ ที่มีอยู่ ส่งผลให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในโพรงของซีโอไลต์มี selectivity สูง จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์มีความจำเพาะสูง

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างของโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก, ความหนาแน่น, ขนาดของโพรง, ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป [17]

ซีโอไลต์ประเภทหนึ่งที่น่าสนใจคือ ไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่มีวง 10 เหลี่ยม รูปร่างเป็นแบบ MFI สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นอันตรายกับสิ่งแวดล้อมในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลเคนและแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของอะโรเมติก และปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของอัลคีน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ไม่เป็นอันตรายกับสิ่งแวดล้อม [18-20] อย่างไรก็ตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับอะตอมของไทเทเนียมในโครงร่าง จากรูปที่ 1.7 ไทเทเนียมไอออนอยู่ในโครงร่างของไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ในลักษณะ tetrahedral cooperation [21]

โดยปกติจำนวนไอออนของไทเทเนียมที่แทนที่ในโครงร่างของไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 จะส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แต่โดยทั่วไปปริมาณของไทเทเนียมจะมีอยู่ในโครงร่างของ

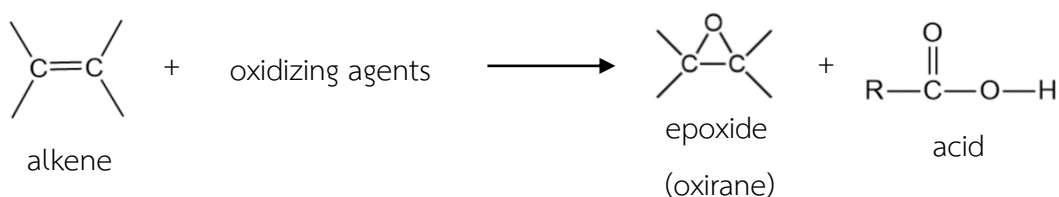
ไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ได้ไม่เกินร้อยละ 2.5 เนื่องจากขนาดของไทเทเนียมไอออนที่ใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดของซิลิคอนไอออน



รูปที่ 1.7 การแทนที่ซิลิคอนของไทเทเนียมในไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1

1.1.4 ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

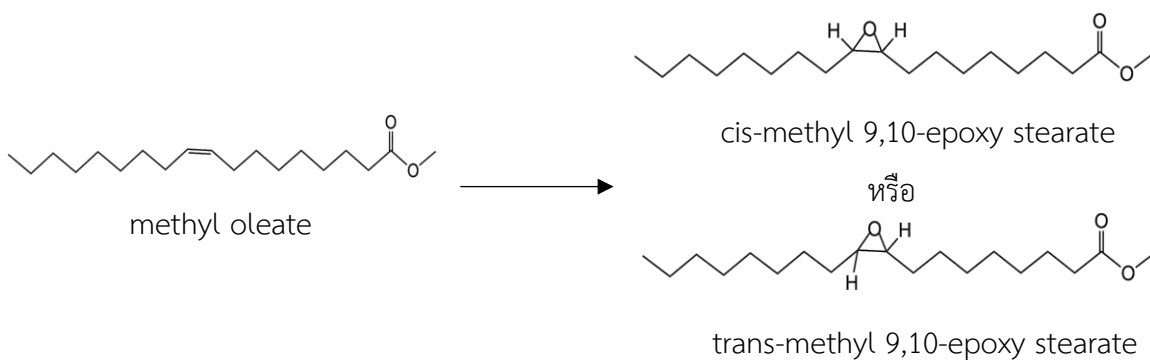
ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนเข้าไปในพันธะคู่ของสารประกอบอินทรีย์ประเภทอัลคีน และมีผลิตภัณฑ์เป็นอีพอกไซด์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีวงอีเทอร์ (cyclic ether) สมการเป็นดังรูปที่ 1.8 [22]



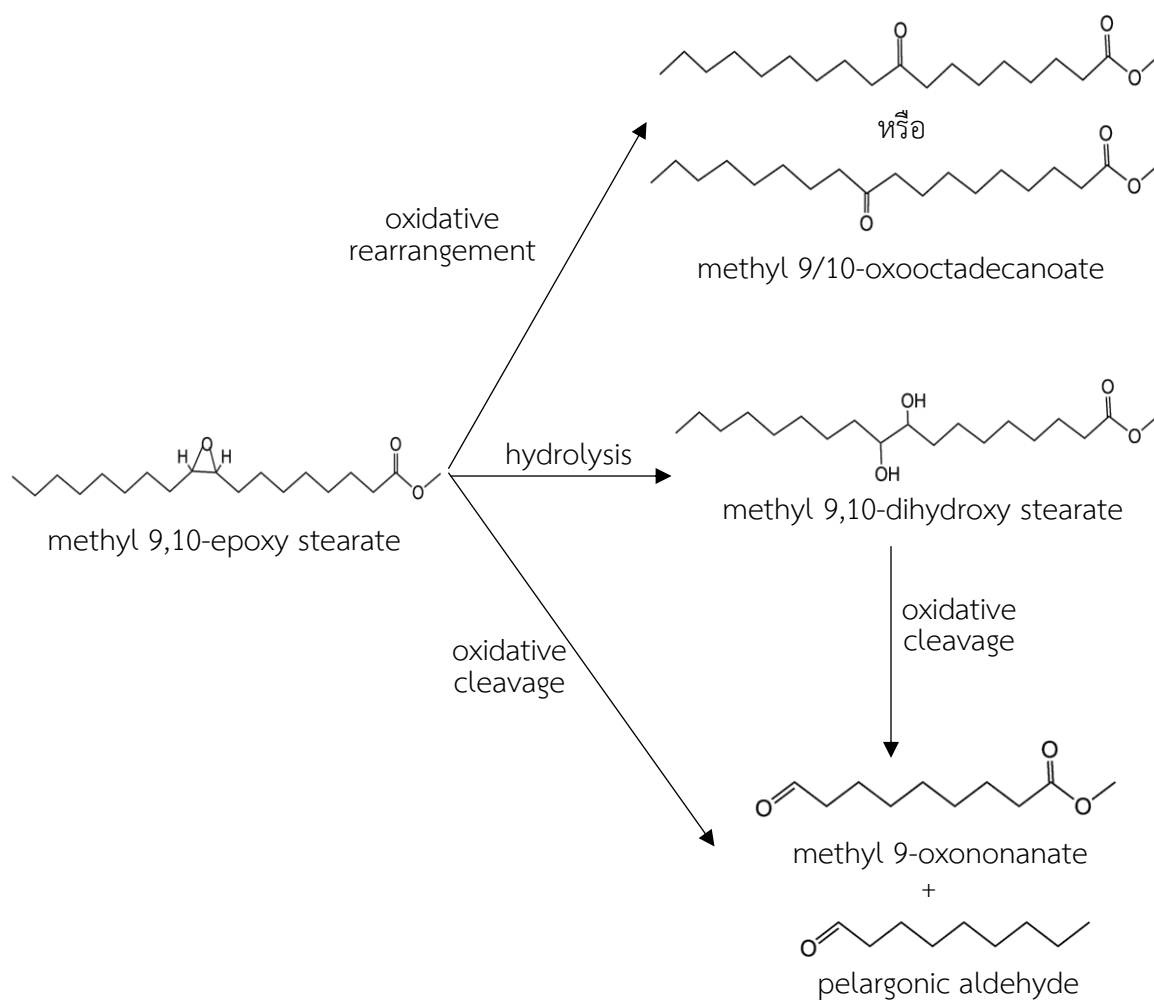
รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันระหว่างไบโอดีเซลกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้รับการศึกษามากขึ้น เนื่องจากปัจจุบันกำลังการผลิตไบโอดีเซลมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้กำลังการผลิตมีค่าใกล้เคียงกับความต้องการใช้มากขึ้น ประกอบกับในปัจจุบันรถยนต์จากพลังงานไฟฟ้าถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางมากขึ้น ดังนั้นการพัฒนาระบบการเพื่อนำไบโอดีเซลที่มีปริมาณล้นตลาดไปใช้ประโยชน์นอกเหนือจากการเป็นเชื้อเพลิงจึงเป็นสิ่งจำเป็นในเชิงอุตสาหกรรม โดยในทางเคมีนั้นไบโอดีเซลสามารถถูกเปลี่ยนให้เป็นสารเคมีต่าง ๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้นได้ โดยงานวิจัยนี้สนใจการเปลี่ยนไบโอดีเซลให้เป็นสารประกอบอีพอกไซด์ ผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันระหว่างเมทิลโอเลอเอทซึ่งเป็นหนึ่งในสารประกอบต้นแบบของไบโอดีเซลและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 1.9 โดยมี methyl 9,10-dihydroxy stearate เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และเกิด methyl 9-oxononanoate และ pelargonic aldehyde ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยา oxidative cleavage [23] และอีพอกไซด์ที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง เช่น เป็นสารเพิ่มความคงตัวในพีวีซี สารตัวกลางในการผลิตพอลิยูรีเทน พอลิเอสเตอร์ และส่วนประกอบสำหรับน้ำมันหล่อลื่น เครื่องสำอาง หรือเภสัชภัณฑ์ [3]

ปฏิกิริยาหลัก



ปฏิกิริยาลำดับที่สอง



รูปที่ 1.9 ปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างเมทิลโอเลอิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น

1.1.5 การทดสอบปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันโดยใช้ไมโครเวฟ

เทคนิคการให้ความร้อนกับระบบในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันที่ใช้กันโดยทั่วไปคือการให้ความร้อนโดยอาศัยน้ำมันเป็นตัวกลางในการพาความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนไปยังสารตั้งต้น ซึ่งวิธีที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปนี้ ความร้อนจะเกิดที่บริเวณผิวของวัสดุแล้วค่อย ๆ แพร่ไปยังศูนย์กลางของวัสดุ ดังนั้นจึงใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยที่สนใจทำปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันโดยใช้ไมโครเวฟมากขึ้น

หลักการในการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟคือ เมื่อคลื่นไมโครเวฟผ่านสารที่มีขั้วบวกและลบ จะทำให้เกิดการสั่นหรือขยับตัวด้วยจำนวนครั้งตามความถี่ของคลื่น เช่น คลื่นไมโครเวฟ มีความถี่ 2540 MHz ก็จะทำให้โมเลกุลของน้ำสั่น 2540 ล้านครั้งภายใน 1 วินาที ซึ่งผลจากการสั่นนี้ก็จะทำให้เกิดความร้อนอันเนื่องมาจากความเสียดทานที่เป็นผลของการสั่นของโมเลกุล นอกจากโมเลกุลแบบมีขั้วแล้ว อนุภาคนิวเคลียสที่มีประจุบวกหรือลบ เช่น Fe^{2+} และ Al^{3+} เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า จะขยับตัวตามความถี่ของคลื่น และการขยับตัวนี้ทำให้เกิดความร้อนเช่นเดียวกัน ความร้อนที่เกิดจากการสั่นของโมเลกุลนี้จะเกิดความร้อนพร้อมกันทั้งภายนอกและภายในมวลวัสดุทำให้มีชื่อเรียกการให้ความร้อนแบบนี้ว่า Volumetric heating [24] โดยข้อดีของการใช้ไมโครเวฟในการทำปฏิกิริยา คือ ลดเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอ็อกไซด์ไปเกิดปฏิกิริยาต่อเพื่อเปิดวงได้จำกัด จึงทำให้ร้อยละการเลือกเกิดได้ (selectivity) และ ร้อยละผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอ็อกไซด์มีค่าสูงกว่า [25]

1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบัน ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันระหว่างไบโอดีเซลกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกศึกษา มากขึ้นดังที่กล่าวไว้ข้างต้น โดยมีงานวิจัยจำนวนมากที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากและปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดี แต่มีข้อเสียคือ มีกระบวนการยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาหลังปฏิกิริยาสิ้นสุด อีกทั้งไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สำหรับใช้ในปฏิกิริยานี้มากขึ้น ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

Danov และคณะ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิดได้แก่ เมทิลไดรอกโซเรเนียม โทเทเนียมซิลิเกต พอลิออกซิเมทเทส และไลเปส ในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันระหว่างน้ำมันพืชกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษามีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน และพบว่าไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นตัวออกซิไดซ์มีประสิทธิภาพดีและไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นน้ำเท่านั้น [3]

Wilde และคณะ ศึกษาปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันโดยใช้ fatty acid methyl ester และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ TS-1 (ที่ใช้ในงานในด้านอุตสาหกรรม), TiO_x-SiO_2 , Ti-MCM-41, $WO_x-Al_2O_3$, $MoO_x-Al_2O_3$ และ MoO_x-SiO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 (ที่ใช้ในงานในด้านอุตสาหกรรม) ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด โดยมีร้อยละการเลือกเกิดได้ (selectivity) 87% และร้อยละการเปลี่ยนแปลง 93% [26]

Wei และคณะ ทดลองทำปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันโดยใช้เมทิลโอเลอเทอและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารตั้งต้น และใช้ hierarchical TS-1 (HTS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และพันธะคู่ของคาร์บอน ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HTS-1 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้มีประสิทธิภาพ โดยมีร้อยละการเลือกเกิดได้ (selectivity) 94.9% และร้อยละการเปลี่ยนแปลง 100% และเนื่องจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยามีไทเทเนียมที่อยู่ในโครงร่าง HTS-1 ในลักษณะ tetrahedral ปริมาณมาก จึงทำให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความเป็นไฮโดรโฟบิกเนื่องจากแทบจะไม่พบหมู่ซิลานอลอยู่ที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เมทิลโอเลอเทอที่เป็นสารตั้งต้นซึ่งประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่มีขั้วเป็นส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น [23]

Wilde และคณะ ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 (TS-1) ที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตร และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของไบโอดีเซลและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์จากโรงงานอุตสาหกรรม ประมาณร้อยละ 30 [27]

Abrantes และคณะ ทดลองทำปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของลิโมนีนกับเทอร์เทียร์บิวทิลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้โมลิตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่ 55 องศาเซลเซียส ด้วยไมโครเวฟและอ่างน้ำมัน พบว่า ทั้งวิธีที่ใช้ไมโครเวฟและอ่างน้ำมัน มีการเลือกเกิดได้ (selectivity) ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่วิธีที่ใช้ไมโครเวฟจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้เร็วกว่าวิธีที่ใช้อ่างน้ำมัน [28]

Bogdal และคณะ ทดลองทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและอีพอกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์เทียบกับระหว่างใช้ไมโครเวฟในการทำปฏิกิริยาและใช้วิธีการให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันในการทำปฏิกิริยา พบว่าวิธีการใช้ไมโครเวฟจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า และเกิดร้อยละผลได้มากกว่าวิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมัน [29]

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 (TS-1) ที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตร
2. เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอลิเอทและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้ไมโครเวฟ

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตรทั้งแบบ ไมโครพอร์สและเมโซพอร์ส แล้วจึงนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันระหว่างเมทิลโอลิเอทและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้ไมโครเวฟ และศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ที่มีรูพรุนเป็นแบบไมโครพอร์ส ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ที่มีรูพรุนเป็นแบบเมโซพอร์ส และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (commercial) จากนั้นศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

2.1.1 สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Ammonium carbonate, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
2. Hydrochloric acid, HCl
3. Hydrogen peroxide, H_2O_2
4. Sodium hydroxide, NaOH
5. Tetraethyl orthosilicate, TEOS
6. Tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH
7. Titanium (IV) tetrabutoxide monomer, TBOT

2.1.2 สารเคมีสำหรับการทำปฏิกิริยาอิมมูโนเคมี

1. Acetonitrile, CH_3CN
2. Deuterated chloroform, CDCl_3
3. Hydrogen peroxide, H_2O_2
4. Methyl oleate, MO

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. ตู้อบ Memmert
2. เตาเผา Muffle furnace Carbolite
3. เครื่องเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
5. เครื่อง multiport N_2 adsorptometer
6. เครื่อง Diffuse reflectance UV-vis spectrophotometer (DR-UV)
7. เครื่อง Proton nuclear magnetic resonance spectrometer ($^1\text{H-NMR}$)
8. เครื่อง Microwave reactor
9. เครื่อง Rotary evaporator

10. อุปกรณ์และเครื่องแก้วทั่วไปที่ใช้ในการทดลอง

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ (TS-1)

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ตามวิธีของ Fan, W. และคณะ [30] โดยชั่ง Deionized water 6.963 กรัมในขวดพลาสติก จากนั้นเติม H_2O_2 2.765 กรัม กวนสารละลายทิ้งไว้ 5-10 นาที แล้วเติม titanium (IV) tetrabutoxide monomer (TBOT) 0.408 กรัม กวนสารละลาย จะพบว่าได้สารสีเหลืองที่จับตัวกันเป็นก้อน จากนั้นเติม tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) 10.611 กรัม กวนสารละลาย จะได้สารละลายสีเหลือง และเติม tetraethyl orthosilicate (TEOS) 5 กรัม กวนสารละลาย จากนั้นให้ความร้อนด้วย hot plate ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส คลายเกลียวขวดเล็กน้อยเพื่อให้ TPAOH ระเหยออก โดยให้ความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากนั้นเติม $(NH_4)_2CO_3$ 0.691 กรัม กวนจนได้ของแข็งจับตัวเป็นก้อนสีขาว ใช้ช้อนตักสารบดให้ละเอียด จากนั้นกวนอีกครั้ง จะได้ของแข็งที่มีลักษณะเป็นเจล ใช้ช้อนตักสารบดให้ละเอียดนำไปใส่เทฟลอน จากนั้นนำไปใส่ autoclave อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 วัน

เมื่อครบ 4 วันแล้ว ล้างด้วย Deionized water จน pH เท่ากับ Deionized water นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเพื่อกำจัดน้ำ จากนั้นทำ acid treatment โดยใช้สารละลายกรด HCl 1 M โดยมีสัดส่วน TS-1 : HCl 1M เป็น 1 กรัม : 50 กรัม ทำ calcination ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว โดยจะเรียกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่า TS-1

2.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ (m-TS-1)

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ตามวิธีของ Wilde, N. และคณะ [27] โดยขยายรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ NaOH โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่สังเคราะห์ได้จากหัวข้อที่ 2.3.1 1 กรัม ผสมกับ NaOH 0.1 M แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 70 นาที จากนั้นกรองและล้างด้วย Deionized water จน pH สารละลายเท่ากับ pH ของ Deionized water นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส จากนั้นทำ

calcination ที่อุณหภูมิ 550 องศา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว โดยจะเรียกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่า m-TS-1

2.3.3 ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส, ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ชั่ง TS-1 0.075 กรัมที่ผ่านการอบเพื่อกำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว ใส่หลอดไมโครเวฟ เติม methyl oleate ปริมาตร 50 ไมโครลิตร จากนั้นเปิด CH_3CN 2.5 มิลลิลิตร และเติม H_2O_2 51 ไมโครลิตร ใส่ magnetic bar ในหลอดไมโครเวฟ จากนั้นทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องไมโครเวฟ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยา เก็บผลิตภัณฑ์ปริมาตร 250 ไมโครลิตร เพื่อนำมาระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง rotary evaporator และเติม CDCl_3 1000 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR

ทำการทดลองเดียวกัน โดยเปลี่ยนจากตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส เป็นไมใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา , ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส และตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ

2.3.4 ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันเทียบกับวิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 2.3.3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และทำปฏิกิริยาโดยใช้วิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันเทียบกับการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

2.3.5 ศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 2.3.3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ

2.3.6 ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 2.3.3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

2.3.7 ศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลอเทกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทิลโอเลอเทกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 2.3.3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลอเท (MO) กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็น 1:1, 1:2 และ 1:3 ตามลำดับโดย

อัตราส่วนระหว่าง MO และ H_2O_2	ปริมาตร H_2O_2 ที่เติม (ไมโครลิตร)
1 : 1	17
1 : 2	34
1 : 3	51

บทที่ 3

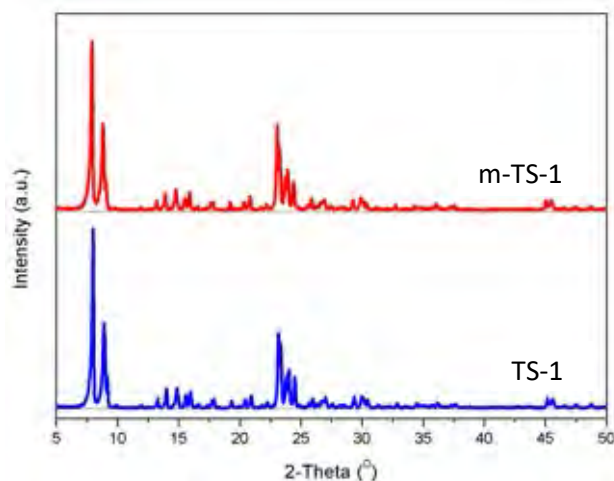
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

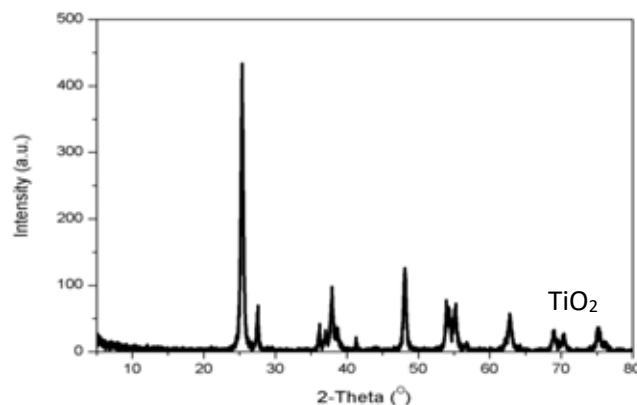
3.1.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD)

3.1.1.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (TS-1) และที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส (m-TS-1)

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (TS-1) ถูกสังเคราะห์ตามวิธีของ Fan และคณะ [30] เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 5 - 50 องศา ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta = 7.8, 8.8, 23.2, 23.8$ และ 24.3 องศา ซึ่งตรงกับข้อมูลอ้างอิงของโครงสร้างประเภท MFI [23] และดิฟแฟรคชันพีคที่มุม $2\theta = 24.3$ องศา แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนรูปร่างจากมอนอคลินิกของซิลิกาไลต์ไปเป็นออร์โธโรมบิกของไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 [27] จากนั้นเมื่อทำการสังเคราะห์ m-TS-1 เพื่อขยายขนาดรูของไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ตามวิธีของ Wilde และคณะ [27] โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น พบว่าเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นยังคงคล้ายเดิม ดังรูปที่ 3.1 แต่ความสูงของสัญญาณมีค่าลดลงเล็กน้อย ซึ่งน่าจะมาจากพันธะ Si-O-Si หรือพันธะ Si-O-Ti บางส่วนในโครงสร้างของไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ถูกทำลายโดย OH^- จากโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้วัสดุมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบลดลง [27]



รูปที่ 3.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 5-50 องศาของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ m-TS-1



รูปที่ 3.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 5-80 องศา
ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

3.1.1.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 5 - 80 องศา ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็น bicrystalline โดยเป็นส่วนผสมของเฟสอะนาเทส ($2\theta = 25.3, 37.8, 48.0, 53.9, 55.4, 69.0, 70.4$ และ 75.2 องศา) และเฟสรูไทล์ ($2\theta = 27.4, 36.1, 41.3$ และ 62.8 องศา) [31-34]

3.1.2 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption)

ลักษณะพื้นผิวของรูพรุนในวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์กับปริมาตรหรือน้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) ของวัสดุนั้น ๆ แล้วแสดงผลออกมาในรูปแบบของไอโซเทอร์ม โดยการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และขนาดรูพรุน (pore diameter) อาศัยทฤษฎีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ขณะที่ปริมาตรรูพรุน (pore volume) สามารถคำนวณด้วยวิธีของ Barret-Joyner-Halender (BJH) และใช้สมการของ t-plot ในการคำนวณพื้นที่ผิวภายนอกและภายในของวัสดุ ซึ่งผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, m-TS-1 และ TiO_2 แสดงดังตารางที่ 3.1

ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 420.4 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 423.7 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวภายนอก 3.3 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุนชนิดไมโครพอร์ส 0.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ปริมาตรของรูพรุนชนิดเมโซพอร์ส 0.05 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดของรูพรุนเท่ากับ 1.9 นาโนเมตร ซึ่งหลังจากขยาย

รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (m-TS-1) ผลการวิเคราะห์พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งจำแนกเป็นพื้นที่ผิวภายในและพื้นที่ผิวภายนอกมีค่าลดลง กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ที่ถูกขยายรูพรุนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้ว พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 390.4 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 389.4 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวภายนอก 1.0 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะ แสดงให้เห็นว่า หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจากโซเดียมไฮดรอกไซด์จะไปสร้างพันธะกับไทเทเนียมซึ่งเป็นบริเวณที่มีการเกิดปฏิกิริยาทั้งพื้นที่ผิวภายในและพื้นที่ผิวภายนอกแทนที่ซิลิคอนกลายเป็น Ti-OH ซึ่งเมื่อพิจารณาการลดลงของพื้นที่ผิวภายนอกและภายในของรูพรุนพบว่า การลดลงของพื้นที่ผิวภายนอกมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการลดลงของพื้นที่ผิวภายในของรูพรุน แสดงให้เห็นว่า ส่วนใหญ่หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจะไปทำให้พันธะของ Si-O-Si หรือ Si-O-Ti เปิดออก และสร้างพันธะกับไทเทเนียมที่พื้นที่ผิวภายในของรูพรุน และเมื่อพิจารณาปริมาตรของรูพรุน พบว่าหลังจากขยายรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลท์-1 ปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครพอร์สมีปริมาตรลดลงเหลือ 0.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 0.10 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลไปทำให้พันธะของ Si-O-Si หรือ Si-O-Ti เปิดออกทำให้เกิดรูพรุนชนิดเมโซพอร์สเพิ่มขึ้นมา นอกจากนี้ยังทำให้รูพรุนชนิดไมโครพอร์สลดลงด้วย [27]

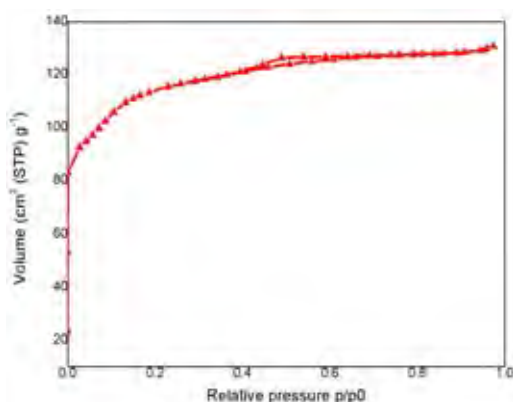
ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 46.2 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุนชนิดเมโซพอร์ส 0.12 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดของรูพรุนเท่ากับ 11.5 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งทั้งสามชนิดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ m-TS-1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เนื่องจากมีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 มีขนาดของรูพรุนใหญ่จึงทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า

ตารางที่ 3.1 ลักษณะทางกายภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

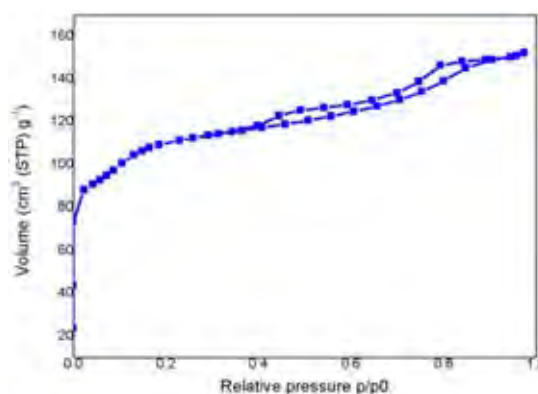
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ $[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]^a$	พื้นที่ผิวภายนอก $[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]^b$	พื้นที่ผิวภายใน $[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]^b$	ปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครพอร์ส $[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]^c$	ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์ส $[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]^d$	ขนาดรูพรุน (nm) ^a
TS-1	420.4	3.3	423.7	0.20	0.05	1.9
mTS-1	390.4	1.0	389.4	0.15	0.10	2.4
TiO_2	46.2	-	-	-	0.12	11.5

a : ได้จากการคำนวณแบบ BET, b : ได้จากการคำนวณแบบ t-plot, c : ได้จากการคำนวณแบบ MP และ d : ได้จากการคำนวณแบบ BJH

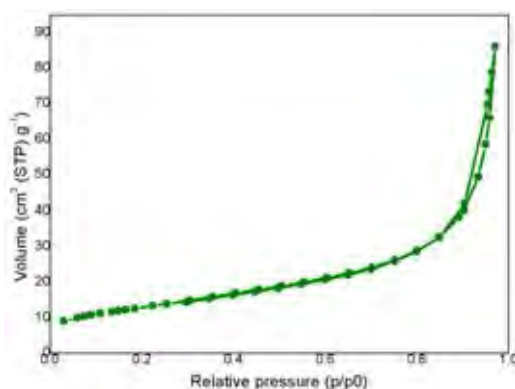
เมื่อพิจารณาไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.3 พบว่า ไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 คือ ประเภทที่ 1 ตามหมวดหมู่ของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (IUPAC) ซึ่งจัดเป็นวัสดุในกลุ่ม ไมโครพอร์ส รูปที่ 3.4 ไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 คือ ประเภทที่ 1 และ 2 ซึ่งจัดเป็นวัสดุในกลุ่มไมโครพอร์สและวัสดุกลุ่มไม่มีรูพรุน [27] และรูปที่ 3.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 คือ ประเภทที่ 3 ซึ่งจัดเป็นวัสดุในกลุ่มไม่มีรูพรุน [35]



รูปที่ 3.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1



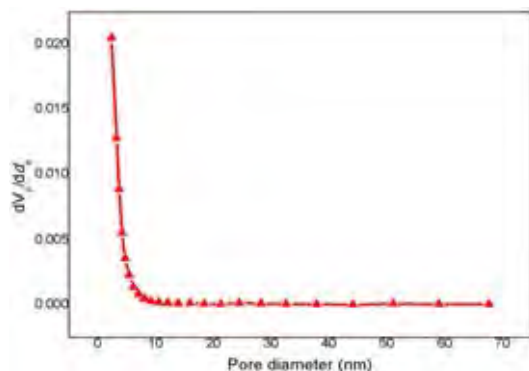
รูปที่ 3.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1



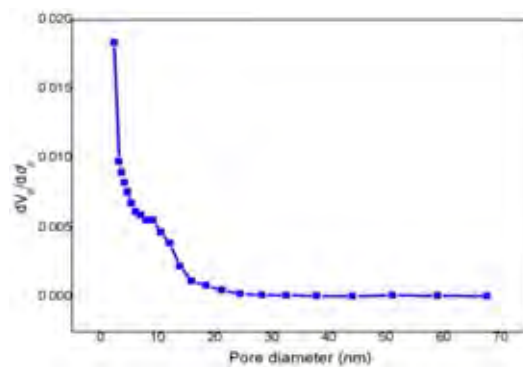
รูปที่ 3.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของรูพรุน ด้วย BJH plot ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและจำนวนของรูพรุนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ในรูปที่ 3.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 มีรูพรุนชนิดไมโครพอร์ส เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 ในรูปที่ 3.7 พบว่าแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุนชนิดไมโครพอร์ส

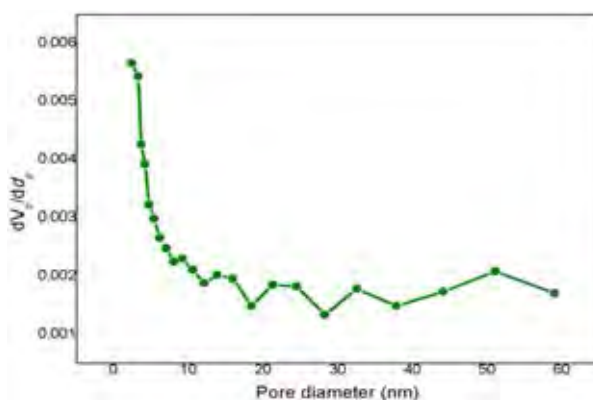
โครพอร์สเป็นส่วนใหญ่ แต่พบรูพรุนชนิดเมโซพอร์สเพิ่มมากขึ้นในช่วงขนาด 3-16 นาโนเมตรและพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ในรูปที่ 3.8 มีขนาดรูพรุนชนิดเมโซพอร์สเป็นส่วนใหญ่



รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1



รูปที่ 3.7 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาม-TS-1

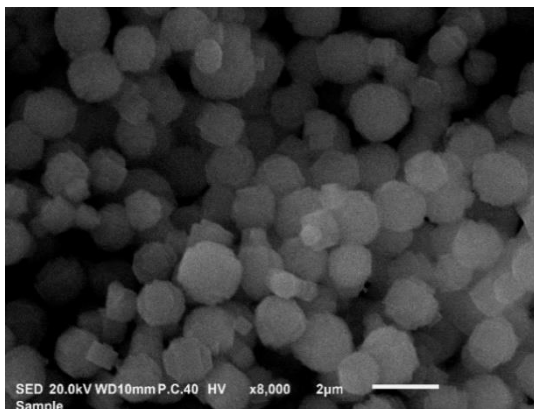


รูปที่ 3.8 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

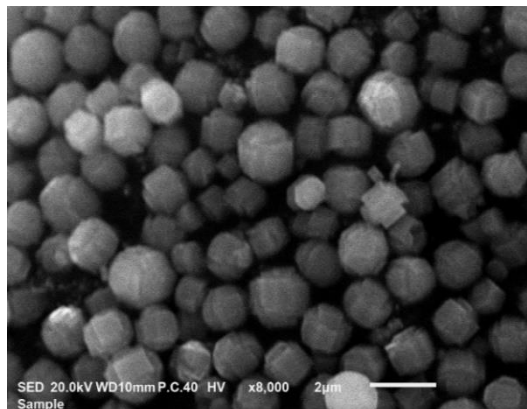
3.1.3 เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (Scanning electron microscopy, SEM)

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปีได้ผลดังรูปที่ 3.9 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นผลึกสามมิติ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ไมโครเมตร และผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเรียบ ไม่ขรุขระ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี ได้ผลดังรูปที่ 3.10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปร่างและขนาดไม่ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 แสดงว่าการขยายรูพรุนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่ส่งผลกระทบต่อขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทั้งนี้พบว่าผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขรุขระขึ้น และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปีได้ผลดังรูปที่ 3.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะคล้ายก้อนหินที่

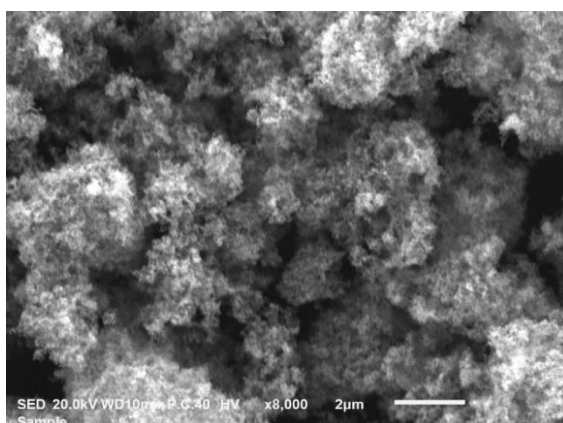
ขรุขระ อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะติดกันเป็นแพไม่ได้แยกออกจากกันชัดเจนเหมือนกับ TS-1 และ m-TS-1



รูปที่ 3.9 ภาพจากการส่องกราดของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1



รูปที่ 3.10 ภาพจากการส่องกราดของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1

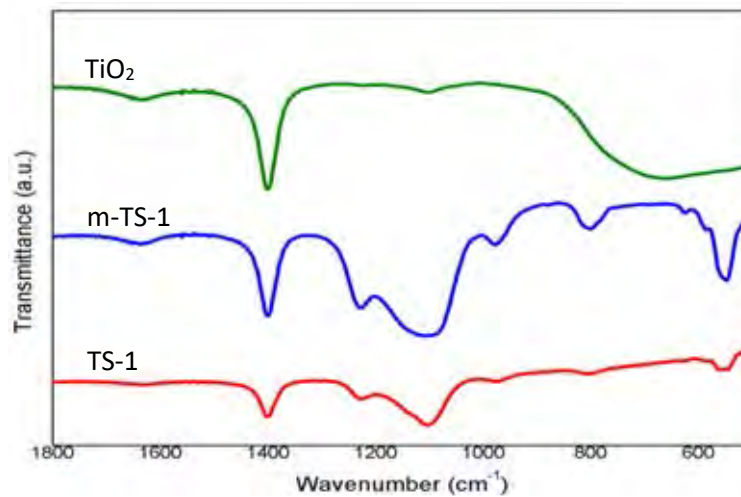


รูปที่ 3.11 ภาพจากการส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

3.1.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

หมู่ฟังก์ชันบนวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี แสดงผลออกมาในรูปของอินฟราเรดสเปกตรัม ซึ่งผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ TS-1, m-TS-1 และ TiO_2 แสดงดังรูปที่ 3.12 จากอินฟราเรดสเปกตรัม พบว่า สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ m-TS-1 คล้ายคลึงกัน กล่าวคือ หมู่ฟังก์ชันที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีดังนี้ ความถี่ของการสั่นภายในพันธะ (Si, Ti) O_4 พบที่ 1,100 และ 800 cm^{-1} ความถี่ของการสั่นของวงเตตระฮีดรอลสองวง พบที่ 1,230 cm^{-1} ความถี่ของการยืดหดแบบไม่สมมาตรของ SiO_4 และ TiO_4 ในโครงร่างซีโอไลท์ พบที่ 550 cm^{-1} และความถี่ของการสั่นแบบยืด

หตุของ SiO_4 ที่ได้รับผลกระทบจาก Ti ที่อยู่ข้างเคียง (Si-O-Ti) พบที่ 960 cm^{-1} โดยหมู่ฟังก์ชันที่กล่าวมาข้างต้น บ่งบอกถึงพันธะในโครงสร้างซีโอไลท์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด [36] จะไม่พบความถี่ที่กล่าวมาข้างต้นในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เนื่องจากไม่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 จะพบความถี่ของการสั่นในพันธะ O-Ti-O ที่ $732\text{-}485 \text{ cm}^{-1}$ [37]



รูปที่ 3.12 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 และตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และ m-TS-1 ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลโทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และวัดผลิตภัณฑ์กับสารตั้งต้นโดยใช้เทคนิค Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) ซึ่งการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดังกล่าวจะแบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้

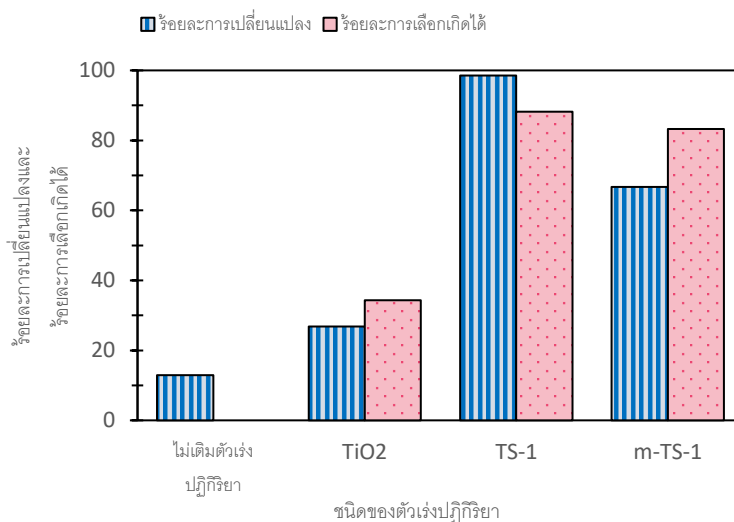
- I. การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, m-TS-1 และ TiO_2
- II. การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลโทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

3.2.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, m-TS-1 และ TiO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, m-TS-1 และ TiO_2 ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอเลโทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนของเมทิลโอเลโท:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:3 โดยโมล อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.075 กรัม ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ (อ็อกไซด์) เมื่อใช้ TS-1, m-TS-1 และ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.13 จากกราฟพบว่าปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมตัวเร่งปฏิกิริยามีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโทเพียง ร้อยละ 13 แต่ไม่พบอ็อกไซด์เป็นสารผลิตภัณฑ์, ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโท ร้อยละ 27 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอ็อกไซด์เป็น ร้อยละ 34, ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโท ร้อยละ 99 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอ็อกไซด์เป็น ร้อยละ 88 และตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโท ร้อยละ 67 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอ็อกไซด์เป็น ร้อยละ 83

จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อไม่มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในการปฏิกิริยา ทำให้ไม่เกิดอ็อกไซด์ขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันจำเป็นต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจึงจะเกิดผลิตภัณฑ์อ็อกไซด์ขึ้นได้ เมื่อใช้ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ค่อยดี เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวน้อย เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้ทั้งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของอ็อกไซด์สูง

ที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก และมีตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาเป็นไทเทเนียมสปีชีส์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ tetrahedral และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดนี้จะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์ที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 แต่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลิเอทน้อยกว่าถึง ร้อยละ 32 โดยอาจมีสาเหตุมาจากการที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทำลายพันธะของ Si-O-Si หรือ Si-O-Ti เพื่อขยายขนาดของรูพรุน ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีขั้วมากขึ้น แต่เมทิลโอเลิเอทซึ่งเป็นสารตั้งต้นมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่มีขั้วเป็นส่วนใหญ่ จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ด้นัก ดังนั้น จากผลการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอเลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1



รูปที่ 3.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลิเอทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, ตัวเร่งปฏิกิริยา m-TS-1 และตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂

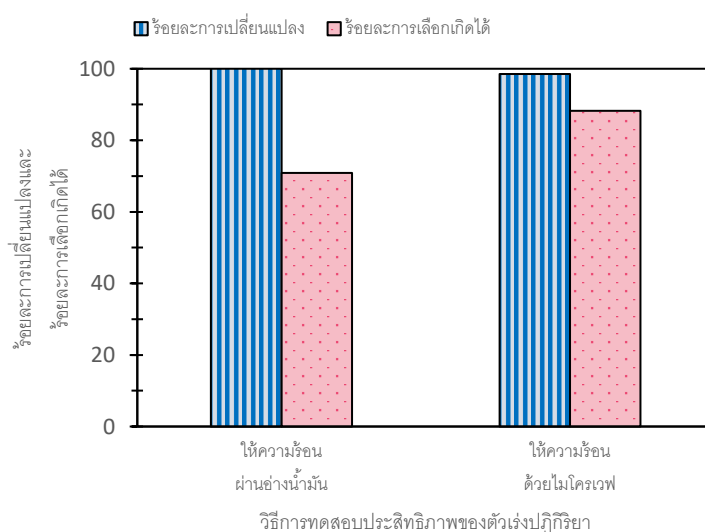
3.2.2 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

3.2.2.1 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอเลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันเทียบกับวิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทดสอบปัจจัย

อื่นที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน โดยในหัวข้อนี้จะเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาได้แก่ วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ และวิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมัน ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนของเมทิลโอลิเอท:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:3 โดยโมล อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 0.075 กรัม ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เมื่อให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันเทียบกับวิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ แสดงดังรูปที่ 3.14 จากกราฟพบว่า ปฏิกิริยาที่ใช้วิธีให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ100 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เป็น ร้อยละ71 และ ปฏิกิริยาที่ใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ99 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอิพอกไซด์เป็น ร้อยละ88

จากผลการทดลอง จะเห็นว่าทั้งวิธีการให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันและการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทใกล้เคียงกัน แต่วิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟจะให้ร้อยละการเลือกเกิดของอิพอกไซด์สูงกว่า เนื่องจากการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วกว่าการให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมัน จึงช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอิพอกไซด์เกิดปฏิกิริยาต่อเพื่อเปิดวงได้จำกัด ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นอิพอกไซด์มีค่าสูงกว่า จากผลการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันของเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากที่สุดในงานวิจัยนี้คือ วิธีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

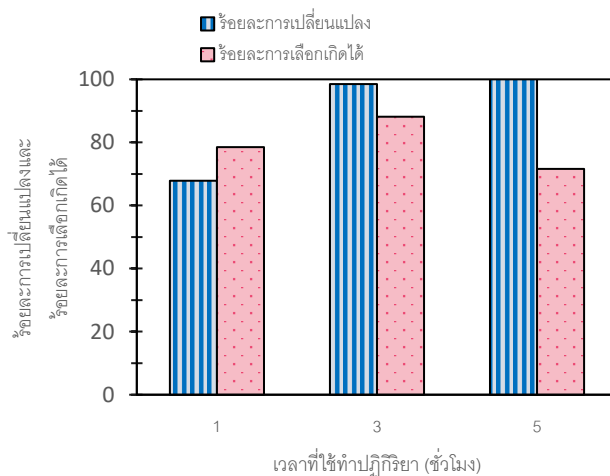


รูปที่ 3.14 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เมื่อให้ความร้อนผ่านอ่างน้ำมันและให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

3.2.2.2 การศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1 และ 3.2.2.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการทำปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ โดยในหัวข้อนี้จะเปรียบเทียบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ระยะเวลา 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนของเมทิลโอลิเอท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:3 โดยโมล อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 0.075 กรัม ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท และร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอีพอกไซด์เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3.15 จากกราฟพบว่า ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 68 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เป็น ร้อยละ 79, ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 99 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เป็น ร้อยละ 88 และที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 100 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เป็น ร้อยละ 72

จากผลการทดลอง จะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทในปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในสามชั่วโมงแรก และในชั่วโมงที่ 5 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทไม่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนของร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์จะเพิ่มขึ้นสูงที่สุดในชั่วโมงที่ 3 และลดลงเมื่อถึงชั่วโมงที่ 5 เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอีพอกไซด์ไปเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ต่อกลายเป็น methyl 9,10-dihydroxy stearate และเกิด methyl 9-oxononate และ pelargonic aldehyde ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยา oxidative cleavage ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์ลดลง จากผลการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากที่สุดในงานวิจัยนี้คือ ระยะเวลา 3 ชั่วโมง

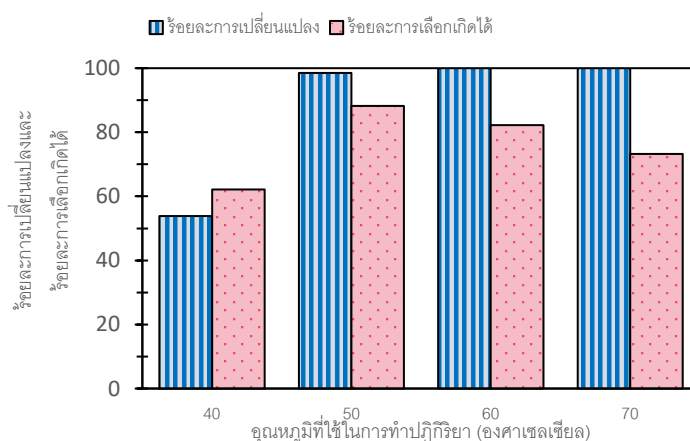


รูปที่ 3.15 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของอียอกไซด์เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง

3.2.2.3 การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอียอกไซด์ของเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1, 3.2.2.1 และ 3.2.2.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา, วิธีการทำปฏิกิริยาและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ และใช้เวลา 3 ชั่วโมง โดยในหัวข้อนี้จะเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียส, 60 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนของเมทิลโอลิเอท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1:3 โดยโมล ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 0.075 กรัม ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอียอกไซด์เมื่อใช้อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียส, 60 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3.16 จากกราฟพบว่า ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 54 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอียอกไซด์เป็น ร้อยละ 62, ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 99 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอียอกไซด์เป็น ร้อยละ 88, ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 100 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอียอกไซด์เป็น ร้อยละ 82 และที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอลิเอท ร้อยละ 100 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอียอกไซด์เป็น ร้อยละ 73

จากทฤษฎี เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่เร็วขึ้น ส่งผลให้พลังงานจลน์เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเพิ่มขึ้นด้วย แต่จากผลการทดลองที่ได้จะเห็นพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโทไม่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 60 องศาเซลเซียสเป็น 70 องศาเซลเซียส ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดของอีพอกไซด์จะเพิ่มขึ้นสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และลดลงเรื่อยๆ เนื่องมาจากพลังงานส่วนเกินจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอีพอกไซด์ไปเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ต่อกลายเป็น methyl 9,10-dihydroxy stearate และเกิด methyl 9-oxononate และ pelargonic aldehyde ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยา oxidative cleavage ร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอีพอกไซด์จึงลดลง จากผลการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอเลโทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากที่สุดในงานวิจัยนี้คือ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส



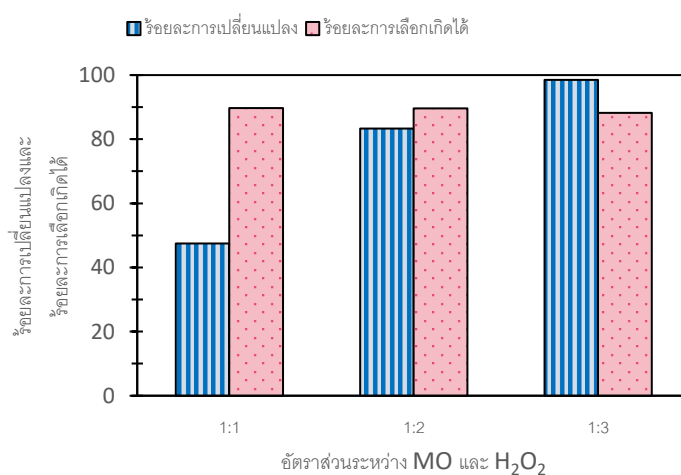
รูปที่ 3.16 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลโทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของอีพอกไซด์เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียส, 60 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส

3.2.2.4 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลโทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอเลโทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้วิธีให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1, 3.2.2.1, 3.2.2.2 และ 3.2.2.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา, วิธีการทำปฏิกิริยา, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1, การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ใช้เวลา 3 ชั่วโมง และให้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยในหัวข้อนี้จะเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลโทกับ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนเมทิลโอเลอเท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1:1, 1:2 และ 1:3 โดยโมล ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 0.075 กรัม ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลอเท และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เมื่อใช้อัตราส่วนเมทิลโอเลอเท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1:1, 1:2 และ 1:3 โดยโมล แสดงดังรูปที่ 3.17 จากกราฟพบว่า ที่อัตราส่วนเมทิลโอเลอเท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1:1 โดยโมล มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลอเท ร้อยละ 48 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เป็น ร้อยละ 90, ที่อัตราส่วนเมทิลโอเลอเท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1:2 โดยโมล มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลอเท ร้อยละ 83 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เป็น ร้อยละ 90 และที่อัตราส่วนเมทิลโอเลอเท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 1:3 โดยโมล มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลอเท ร้อยละ 99 และร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เป็น ร้อยละ 88

จากผลการทดลอง จะพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลอเทเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลอเทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์มีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกอัตราส่วนที่ใช้ จากผลการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่าอัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลอเทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันของเมทิลโอเลอเทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากที่สุดคือ อัตราส่วน 1:3



รูปที่ 3.17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทิลโอเลอเทและร้อยละการเลือกเกิดได้ของอิพอกไซด์เมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลอเทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1:1, 1:2 และ 1:3

กล่าวโดยสรุป จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1 และ 3.2.2 พบว่าสถานะที่ทำให้ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทิลโอเลฟินกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพมากที่สุด ได้แก่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 และใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลโอเลฟินกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 1:3 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส (TS-1) จากนั้นขยายรูพรุนของ TS-1 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อทำลายพันธะระหว่าง Si-O-Si หรือ Si-O-Ti ทำให้ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สเพิ่มขึ้น ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส (m-TS-1) ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ พบว่า วัสดุที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบโดยสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ MFI โดยพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครพอร์ส ปริมาตรรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของ TS-1 เท่ากับ 420.4 ตารางเมตรต่อกรัม 0.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.05 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 1.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ขณะที่สมบัติเหล่านี้ของ m-TS-1 เท่ากับ 390.4 ตารางเมตรต่อกรัม 0.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 0.10 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 2.4 นาโนเมตร ตามลำดับ

วัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด (TS-1 และ m-TS-1) ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ใช้ในงานอุตสาหกรรม สำหรับปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทิลโอลิเอทกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 1:3 ทำปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.075 กรัม พบว่า เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง TS-1, m-TS-1 และ TiO_2 นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อ็อกไซด์สูงที่สุด คือร้อยละ 80 เนื่องจาก TS-1 มีพื้นที่ผิวสูงและมีไทเทเนียมในโครงสร้างจัดเรียงตัวแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าซึ่งเป็นตำแหน่งที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้น

นอกจากนี้ ปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง) อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (40 องศาเซลเซียส, 50 องศาเซลเซียส, 60 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส) และ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น (เมทิลโอลิเอท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 1:1, 1:2 และ 1:3) ได้ถูกศึกษาด้วยเช่นกัน จากผลการทดลองพบว่า เวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 3 ชั่วโมง อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 50 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเมทิลโอลิเอท : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุด คือ 1:3 เนื่องจากในสภาวะอื่นจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงของอ็อกไซด์ไปเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ต่อกลายเป็น methyl 9,10-dihydroxy stearate และเกิด methyl 9-oxononate และ

pelargonic aldehyde ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยา oxidative cleavage ทำให้ ร้อยละการเลือกเกิดได้และร้อยละผลได้ของอิพอกไซด์ลดลง

ข้อเสนอแนะสำหรับงานในอนาคต

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 ที่มีขนาดเมโซพอร์สและมีพื้นผิวเป็น ไฮโดรโฟบิกในขั้นตอนเดียว เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนใหญ่เพียงพอและมีพื้นผิวเหมาะสม สำหรับสารตั้งต้นขนาดใหญ่ที่ไม่มีขั้ว เช่น เมทิลโอลิเอท

บรรณานุกรม

- [1] *Definition of Biodiesel* [Online]. **2019**. Available from : <http://www.cpiagrotech.com/knowledge-101/> [2019, Mar 26]
- [2] *5 รถพลังงานไฟฟ้าที่จะได้เห็นบนถนนไทยในปี 2019* [Online]. **2019**. Available from : <https://chobrod.com> [2019, Mar 26]
- [3] Danov, S. M.; Kazantsev, O. A.; Esipovich, A. L.; Belousov, A. S.; Rogozhin, A. E.; Kanakov, E. A., Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catalysis Science & Technology* **2017**, 7 (17), 3659-3675.
- [4] *Definition of Catalyst* [Online]. **2017**. Available from : <https://www.chemicool.com/definition/catalyst.html> [2019, Mar 26]
- [5] *Describe the effect of a catalyst on a chemical reaction / Maxwell-Boltzmann Curves* [Online]. **2014**. Available from : <https://www.youtube.com/watch?v=wDkii633T9Q> [2019, Mar 26]
- [6] *The effect of catalysts on reaction rates* [Online]. **2013**. Available from : <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/catalyst.html> [2019, Mar 26]
- [7] *Reaction Rates* [Online]. Available from : <http://slideplayer.com/slide/10788240/> [2019, Mar 26]
- [8] Shapley, P. *Reaction Coordinate Diagrams* [Online]. **2012**. Available from: <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/a8/2.html> [2019, Mar 26]

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [9] Homogeneous Catalyst [Online]. Available from: <https://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/homogeneous-catalyst.html> [2019, Mar 28]
- [10] Yoosuk, B.; Krasae, P.; Puttasawat, B.; Udomsap, P.; Viriya-empikul, N.; Faungnawakij, K., Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162 (1), 58-66.
- [11] Prinsen, P.; Luque, R.; González-Arellano, C., Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 262, 133-139.
- [12] Zhao, Y.; Zhang, X.; Song, X.; Liu, F., Highly Active and Recyclable Mesoporous Molecular Sieves CaO(SrO,BaO)/SBA-15 with Base Sites as Heterogeneous Catalysts for Methanolysis of Polycarbonate. *Catalysis Letters* **2017**, 147 (12), 2940-2949.
- [13] Díaz, I.; Márquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J. n.; Sastre, E., Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica. *Journal of Catalysis* **2000**, 193 (2), 283-294.
- [14] Yokoi, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T., Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 421-422, 14-37.
- [15] Guldhe, A.; Singh, P.; Ansari, F. A.; Singh, B.; Bux, F., Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. *Fuel* **2017**, 187, 180-188.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [16] *Mesoporous materials* [Online]. **2013**. Available from:
<https://www.slideshare.net/VijayMarakatti/mesoporous-materials>
[2019, Mar 29]
- [17] การสังเคราะห์ซีโอไลต์ [Online]. **2006**. Available from:
<http://www.chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-SYNTHESIS-ZEOLITE.pdf> [2019, Mar 30]
- [18] Fang, X., Wu, L., Yu, Y., Sun, L., Liu, Y. Improving the catalytic performance of TS-1 through Zn (AC)₂ modification. *Catal Commun.* **2018**, 114, 1-5
- [19] Shima, H., Tatsumi, T., Kondo, N, J., Direct FT-IR observation of oxidation of 1-hexene and cyclohexene with H₂O₂ over TS-1. *Micropor Mesopor Mat.* **2010**, 135, 13-20
- [20] Song, S., Wang, P., He, Y., Li, J., Dong, M., Wang, J. Preparation, characterization and catalytic properties of Ti-rich Ti-YNU-1. *Micropor Mesopor Mat.* **2012**, 159, 74-80
- [21] Bellussi, G., Millini, R., Pollesel, P., Perego, C. Zeolite science and technology at Eni. *New J. Chem.* **2016**, 40, 4061-4077
- [22] What is epoxidation? [Online]. **2016**. Available from:
http://www.lib.kps.ku.ac.th/SpecialProject/General_Science/2549/Bs/Wipawadeeln/chapter1.pdf [2019, Mar 30]
- [23] Wei, Y.; Li, G.; Lü, Q.; Cheng, C.; Guo, H., Green and efficient epoxidation of methyl oleate over hierarchical TS-1. *Chinese Journal of Catalysis* 2018, 39 (5), 964-972.
- [24] การให้ความร้อนด้วยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าย่านความถี่คลื่นไมโครเวฟ และคลื่นวิทยุ [Online]. **2018**. Available from:
<http://www.phtnet.org/2018/09/1044/> [2019, Apr 10]

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [25] Bogdal, D.; Lukaszewicz, M.; Pielichowski, J.; Bednarz, S., Microwave-Assisted Epoxidation of Simple Alkenes in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Synthetic Communications* **2006**, 35 (23), 2973-2983.
- [26] Wilde, N.; Worch, C.; Suprun, W.; Gläser, R., Epoxidation of biodiesel with hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 164, 182-189.
- [27] Wilde, N.; Pelz, M.; Gebhardt, S. G.; Gläser, R., Highly efficient nano-sized TS-1 with micro-/mesoporosity from desilication and recrystallization for the epoxidation of biodiesel with H₂O₂. *Green Chemistry* **2015**, 17 (6), 3378-3389.
- [28] Abrantes, M.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Almeida Paz, F. A.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Microwave-assisted molybdenum-catalysed epoxidation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 320 (1-2), 19-26.
- [29] Bogdal, D.; Bednarz, S.; Łukaszewicz, M.; Kasprzyk, W., Intensification of oxidation and epoxidation reactions—Microwave vs. conventional heating. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2018**, 132, 208-217.
- [30] Fan, W., Duan, R. D., Yokoi, T., Wu, P., Yoshihiro, K., Tatsumi, T. Synthesis, Crystallization Mechanism, and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 Free of Extraframework Titanium Species. *J. Am. Chem. Soc* **2008**, 130, 10150-10164.
- [31] White, L.; Koo, Y.; Yun, Y.; Sankar, J., TiO₂ Deposition on AZ31 Magnesium Alloy Using Plasma Electrolytic Oxidation. *Journal of Nanomaterials* **2013**, **2013**, 1-8.

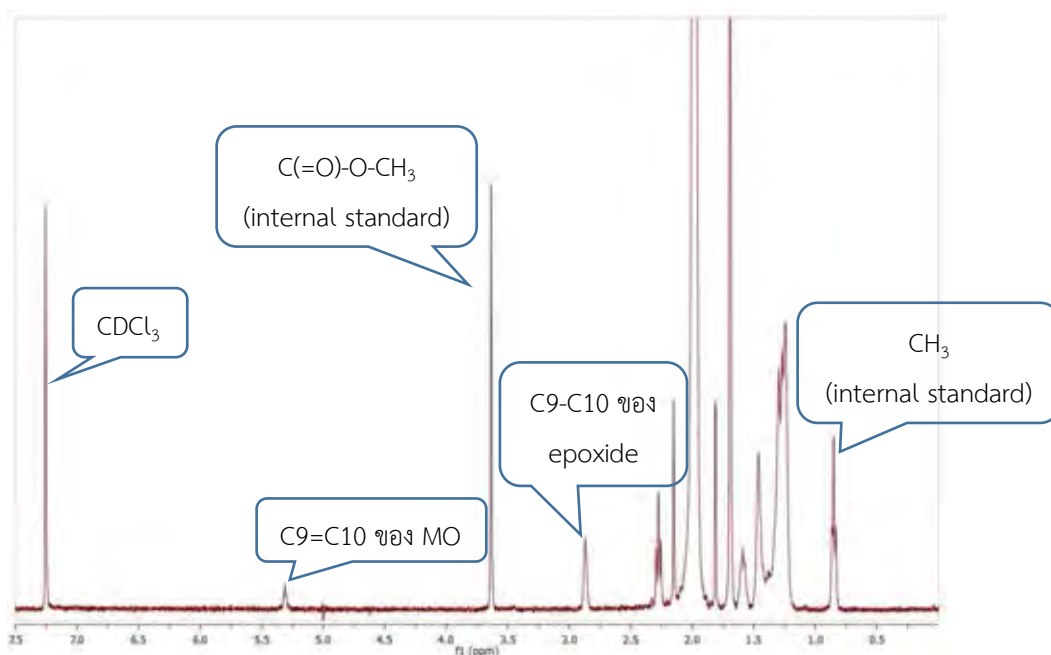
บรรณานุกรม (ต่อ)

- [32] Ko, S.; Pekarovic, J.; Fleming, P. D.; Ari-Gur, P., High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO₂ composite sheet using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property. *Materials Science and Engineering: B*, **2010**, 166 (2), 127-131.
- [33] Sofyan, N.; Ridhova, A.; Yuwono, A. H.; Udhiarto, A., Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles using low hydrothermal temperature for dye-sensitized solar cell. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018**, 316.
- [34] Wang, W. K.; Chen, J. J.; Zhang, X.; Huang, Y. X.; Li, W. W.; Yu, H. Q., Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. *Sci Rep* **2016**, 6, 20491.
- [35] Buapan, E.; Chaichana, E.; Chitpong, N.; Jongsomjit, B., Synthesis of Mesoporous TiO₂ with a Template Free One Step Reaction of Acid-Catalyzed TiC. *Engineering Journal* **2018**, 22 (3), 11-24.
- [36] Du, S.; Sun, Q.; Wang, N.; Chen, X.; Jia, M.; Yu, J., Synthesis of hierarchical TS-1 zeolites with abundant and uniform intracrystalline mesopores and their highly efficient catalytic performance for oxidation desulfurization. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 (17), 7992-7998.
- [37] Bagheri, S.; Shamel, K.; Abd Hamid, S. B., Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method. *Journal of Chemistry* **2013**, 2013, 1-5.

ภาคผนวก

1. ตัวอย่าง NMR spectrum

ตัวอย่าง NMR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 โดยใช้กระบวนการให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำมัน ทำปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมง ใช้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสารตั้งต้นเป็น 1:3



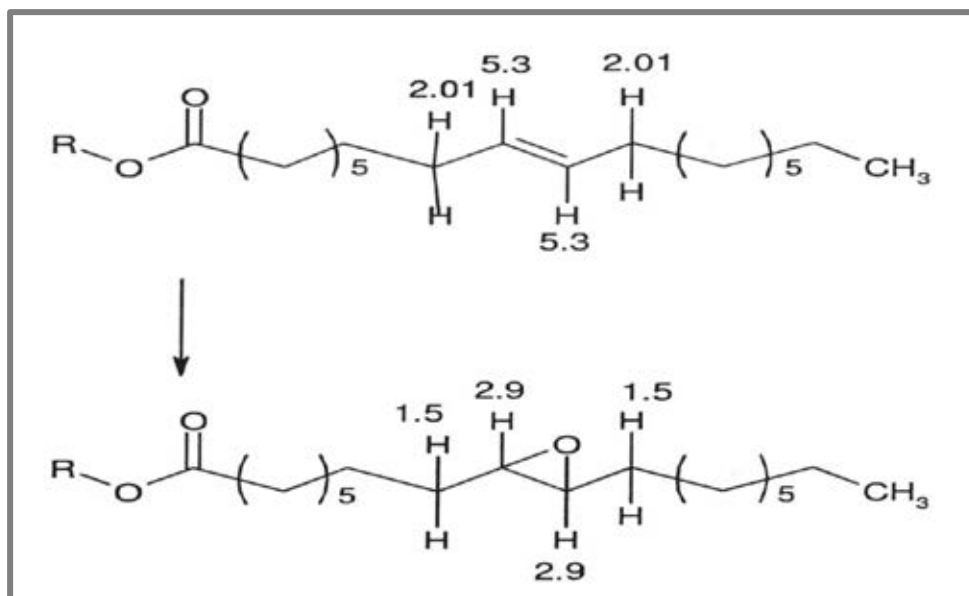
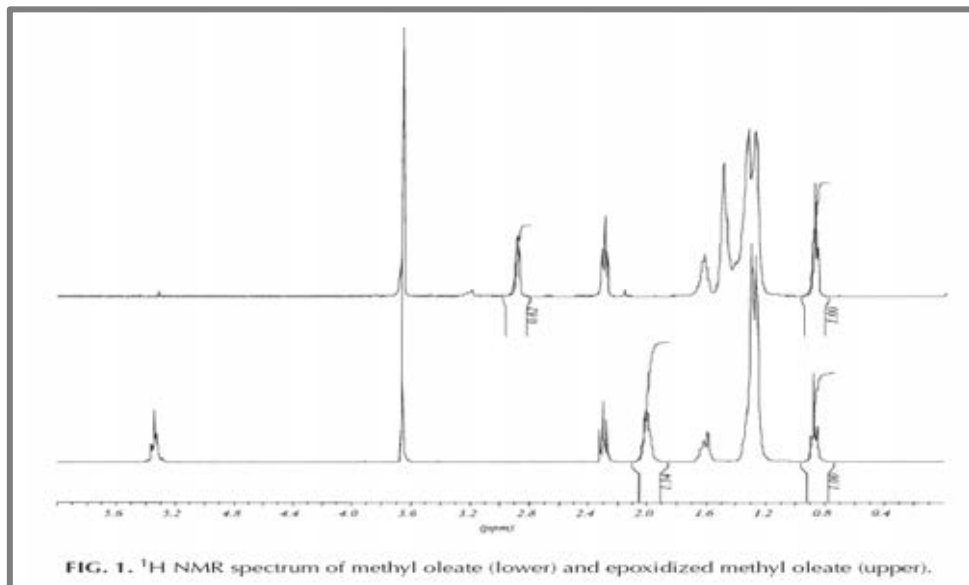
2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละการเลือกเกิดได้และร้อยละผลได้จากปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันของเมทิลโอลิเอท

Sampling volume 250 uL

CDCl₃ 1000 uL

Chemical shifts:

CDCl ₃	7.26	ppm		
C ₉ =C ₁₀ of MO	5.3	ppm	(reactant)	2 H's
C ₉ -C ₁₀ of epoxide	2.9	ppm	(product)	2 H's
C(=O)-O-CH ₃	3.6	ppm	(internal std)	3 H's



คำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงจาก

$$\text{Conversion (X, \%)} = \frac{\frac{N_S \times A_{5.3,0}}{N_{5.3} \times A_{S,0}} - \frac{N_S \times A_{5.3,t}}{N_{5.3} \times A_{S,t}}}{\frac{N_S \times A_{5.3,0}}{N_{5.3} \times A_{S,0}}} \times 100$$

โดย N_S = จำนวนโปรตอนของ internal standard

$N_{5.3}$ = จำนวนโปรตอนที่สัญญาณ 5.3 ppm

$A_{5.3,0}$ = ความเข้มของสัญญาณของสารตั้งต้นที่ 5.3 ppm

$A_{5.3,t}$ = ความเข้มของสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ 5.3 ppm

$A_{S,0}$ = ความเข้มของสัญญาณ internal standard ที่ 5.3 ppm ที่เวลาเริ่มต้น

$A_{S,t}$ = ความเข้มของสัญญาณ internal standard ที่ 5.3 ppm ที่เวลาหนึ่งๆ

คำนวณร้อยละการเลือกเกิดได้จาก

$$Selectivity (S, \%) = \frac{\frac{A_{2.9,t}}{A_{S,t}}}{\frac{A_{5.3,0}}{A_{S,0}} - \frac{A_{5.3,t}}{A_{S,t}}} \times 100$$

โดย $A_{2.9,t}$ = ความเข้มของสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ 2.9 ppm

คำนวณร้อยละผลได้จาก

$$Yield (Y, \%) = \frac{Conversion \times Selectivity}{100}$$

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวธาวินี อยู่ประเสริฐ เกิดเมื่อวันที่ 5 เดือน มกราคม พ.ศ. 2540 ที่กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน ศึกษานารี กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2557 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2558 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 39/16 แขวงบางแค เขตบางแค กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10160 อีเมล Thavinee.yooprasert@gmail.com