

ปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์



นางสาวพิชรัตน์ ภู่วรรณ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ESTERIFICATION OF GLYCEROL OVER ZEOLITE CATALYSTS



Miss Pitchanut Swetarat

ศูนย์วิทยทรัพยากร

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา
ซีโอไลต์

โดย

นางสาวพิชร์ณัฐ์ เศวตรรัตน์

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

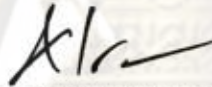
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

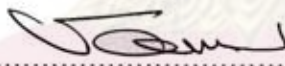


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์




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



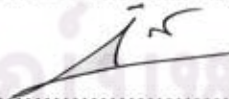
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)



..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)



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



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. กัญย์ กังวานสายชล)

พิธีรณัฎฐ์ เศวตรัตน์ : ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกริยาซีโอไลต์.
(ESTERIFICATION OF GLYCEROL OVER ZEOLITE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 91 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับการสังเคราะห์โมโนและไดกลีเซอไรด์ โดยศึกษาหาผลของโครงสร้างซีโอไลต์ที่มีผลต่อผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ และเปรียบเทียบกับการใช้วัสดุพรุนขนาดกลางชนิดกรด (acid mesoporous materials) และแร่ดิน (clay minerals) เป็นตัวเร่งปฏิกริยาและศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ การเติมตัวทำละลายร่วม ความยาวของสายโซ่กรดไขมัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกริยา พบว่า ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนเล็ก (micropores) มีความเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อโมโนกลีเซอไรด์มากกว่าวัสดุพรุนขนาดกลางและแร่ดิน และความเป็นกรด (acidity) ที่แรงของซีโอไลต์ ทำให้สามารถเร่งปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดี เมื่ออัตราส่วนโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมันลดลง กรดไขมันสามารถดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยาได้มากขึ้น ทำให้ผลได้ของโมโนกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้น อัตราการกวนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกริยาที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกริยากระจายตัวได้ดีในของผสมปฏิกริยา ความเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์จึงเพิ่มขึ้น แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิปฏิกริยาและระยะเวลาทำปฏิกริยา ส่งผลให้ความเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลง เนื่องจากโมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกริยากับกรดไขมันเกิดเป็นได-และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ ส่วนกรดไขมันที่มีสายโซ่สั้น ให้ผลได้ของโมโนกลีเซอไรด์มากกว่ากรดไขมันที่มีสายโซ่ยาว เนื่องจากกรดไขมันสายโซ่สั้นสามารถแพร่เข้าทำปฏิกริยาภายในรูพรุนของซีโอไลต์ได้มากกว่า โดยซีโอไลต์ที่สามารถเร่งปฏิกริยาได้ดี คือ MCM-22 เมื่อเติมตัวทำละลายร่วมในปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า การเปลี่ยนของกรดไขมันและความเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ เนื่องจากตัวทำละลายร่วมมีสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilicity) จึงดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยา ทำให้กรดไขมันไม่สามารถเข้าจับกับตำแหน่งกรด (acid site) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยาได้ ภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อกรดไขมันเท่ากับ 1, อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที, อุณหภูมิปฏิกริยา 110 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และระยะเวลาทำปฏิกริยา 8 ชั่วโมง

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....

ปีการศึกษา...2552

ลายมือชื่อนิสิต.....พิธีรณัฎฐ์ เศวตรัตน์.....

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5072390023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : ESTERIFICATION / GLYCEROL / ZEOLITE

PITCHANUT SWETARAT : ESTERIFICATION OF GLYCEROL OVER ZEOLITE
CATALYSTS. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. CHAWALIT
NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 91 pp.

Zeolites were used as heterogeneous catalysts for the synthesis of mono- and diglycerides. The effect of zeolites structures and the catalytic performance of zeolites have been investigated in comparison with acid mesoporous materials and clay minerals. The suitable condition for esterification of glycerol with fatty acids such as the addition of co-solvent, long length chain of fatty acids and the types of catalyst was also studied. It was found that zeolites showed a superior performance as an active and selective solid catalyst for glycerol esterification than acid mesoporous materials and clay minerals. The decreasing of glycerol/fatty acid ratio promoted monoglycerides yields due to the fatty acids can more adsorb on the surface area of catalysts. The increasing of stirring rate and catalyst mass improved the distribution of catalyst that promoted the monoglycerides selectivity. But the increasing of the reaction temperatures and the reaction times decreased monoglycerides selectivity due to the monoglyceride esterification that gave di- and triglycerides, respectively. The fatty acid short chain length promoted monoglycerides yield due to fatty acid short chain length has can easily diffused into micropores. It was found that MCM-22 showed superior performance for glycerol esterification. The addition of co-solvent decreased the acid conversion and monoglycerides selectivity due to the hydrophilicity of co-sovent. The suitable reaction condition was glycerol/oleic acid molar ratio of 1, stirring rate of 150 rpm, reaction temperature of 110 °C, catalyst mass of 6 wt%, and reaction time of 8 h.

Department :Chemical Technology.....

Student's Signature

Pitchanut Swetarat

Field of Study : ...Chemical Technology.....

Advisor's Signature

Chawalit Ngamcharussrivichai

Academic Year :2009.....

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ จะสำเร็จลุล่วงมิได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรุสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ ดร.ดวงกมล นันทศรี และ ดร.กันย์ กังวานสายชล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ทุนโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมีที่ช่วยสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆ ในงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ให้ทุนสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆ ในงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่คอยเป็นกำลังใจ ให้คำแนะนำและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์กาลีเซอไรด์.....	6
2.3 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	9
2.4 กาลีเซอรอล.....	10
2.5 กรดไขมัน.....	12
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.7 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	16
2.8 ซีโอดี.....	17
2.9 ซีโอดีที่ใช้ในงานวิจัย.....	30
2.10 มิโซพอร์สโมเลกุลารซีฟ.....	34
2.11 แร่ดินเหนียว.....	35

บทที่	หน้า
2.12 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	41
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	41
3.2 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	46
3.3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง.....	48
4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเฮสเทอร์ฟิเคชัน.....	58
5. สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	73
รายการอ้างอิง.....	74
ภาคผนวก.....	77
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี...	78
ภาคผนวก ข การคำนวณหาปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	91

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	กรดไขมันอิ่มตัวในธรรมชาติ.....	13
2.2	กรดไขมันไม่อิ่มตัวในธรรมชาติ.....	14
2.3	จำนวนอะตอมของออกซิเจนที่เชื่อมต่อกันในวงแหวนของโครงสร้างซีโอไลต์.....	23
2.4	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	27
2.5	ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารก่อตัวโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์.....	27
2.6	ตัวอย่างสารอนินทรีย์ (แอลคาไลหรือแอลคาไลเอิร์ท) และสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารก่อโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์.....	26
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์กรดไขมันและกลีเซอไรด์.....	46
4.1	ผลของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์.....	58
4.2	ผลของอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิกต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β	61
4.3	ผลของอัตราการกวนต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β	62
4.4	ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β	63
4.5	ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β	64
4.6	ผลของความยาวสายโซ่กรดไขมันต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	70
4.7	ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β	72

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันเป็นโมโนกลีเซอไรด์.....	1
1.2	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมันเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ.....	1
2.1	โครงสร้างหน่วยย่อยของซีโอไลต์.....	5
2.2	โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง.....	5
2.3	โครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปของโมโนกลีเซอไรด์.....	6
2.4	โครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปของไดกลีเซอไรด์.....	7
2.5	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอสเทอร์ของกรดไขมัน..	7
2.6	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน.....	7
2.7	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมัน....	8
2.8	ลักษณะของสารลดแรงตึงผิว (surfactant).....	8
2.9	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.	9
2.10	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.....	10
2.11	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเบส.....	11
2.12	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	11
2.13	โครงสร้างทั่วไปของกรดไขมันและสูตรโครงสร้างของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว.....	12
2.14	สมการเคมีปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอทิลแอสซีเตต.....	14
2.15	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	16
2.16	การเชื่อมต่อของทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกอนและออกซิเจนเป็นอะลูมิโนซิลิเกต	19
2.17	โครงสร้าง 3 มิติของอะลูมิโนซิลิเกต.....	20
2.18	ลักษณะโครงสร้างของ (n) analcite (ข) sodalite.....	23
2.19	ลักษณะโครงสร้างของ (n) A (ข) erionite (ค) ZK-5.....	23
2.20	ลักษณะโครงสร้างของ (n) offretite (ข) ZSM-5 (ค) MCM-22.....	24
2.21	ลักษณะโครงสร้างของ (n) Y (ข) mordenite.....	24
2.22	โครงสร้างตำแหน่งกรดบรอนสเตท (Bronsted acid site).....	28
2.23	การแปลงสภาพของตำแหน่งกรดบรอนสเตทเป็นตำแหน่งกรดลิวอิส.....	28

2.24	โครงสร้างของ beta zeolite.....	30
2.25	โครงสร้างของซีโอไลต์ Y.....	31
2.26	โครงสร้างของซีโอไลต์ MCM-22.....	32
2.27	โครงสร้างของซีโอไลต์ del-MCM-22.....	33
2.28	การเตรียมซีโอไลต์ delaminated MCM-22.....	33
2.29	ขั้นตอนการสังเคราะห์ MCM-41.....	34
2.30	โครงสร้างของ MCM-41.....	35
2.31	ลักษณะโครงสร้างแบบชั้น 1:1 ของกลุ่มคาโอลิไนต์.....	36
2.32	ลักษณะโครงสร้างของคาโอลิไนต์.....	36
2.33	ลักษณะโครงสร้างแบบชั้น 2:1 ของกลุ่มมอนท์มอริลโลไนต์/สเมคไทต์.....	37
2.34	โครงสร้างของมอนท์มอริลโลไนต์.....	37
2.35	โครงสร้างของไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite).....	38
3.1	เทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	42
3.2	เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM).....	43
3.3	ระบบภายในเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	44
3.4	เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence) รุ่น PW2400 ยี่ห้อ Phillips.....	44
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800..	45
4.1	รูปแบบ XRD ของ beta ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$	52
4.2	รูปแบบ XRD ของ HUSY ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7$	53
4.3	รูปแบบ XRD ของ MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$	53
4.4	รูปแบบ XRD ของ del-MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$	54
4.5	รูปแบบ XRD ของ AI-MCM-41 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$	54
4.6	รูปแบบ XRD ของ Hydrotalcite.....	55
4.7	รูปแบบ XRD ของ Montmorillonite (K-10).....	55
4.8	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ β ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$	56
4.9	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$	57

4.10	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ del-MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$	57
4.11	โมเลกุลของกลีเซอรอลและตำแหน่งกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
4.12	ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.	66
4.13	ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	67
4.14	ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา β	68
4.15	ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22.....	68
4.16	ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา del-MCM-22.....	69



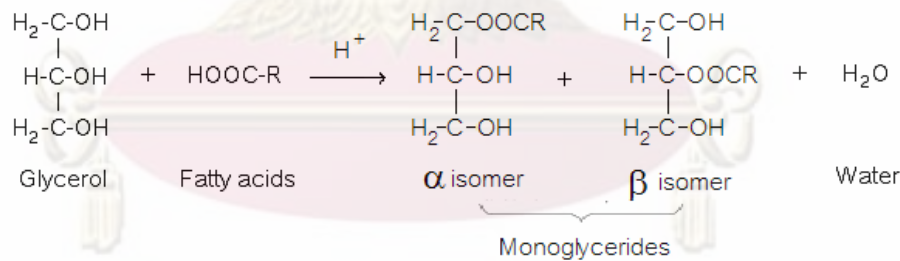
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

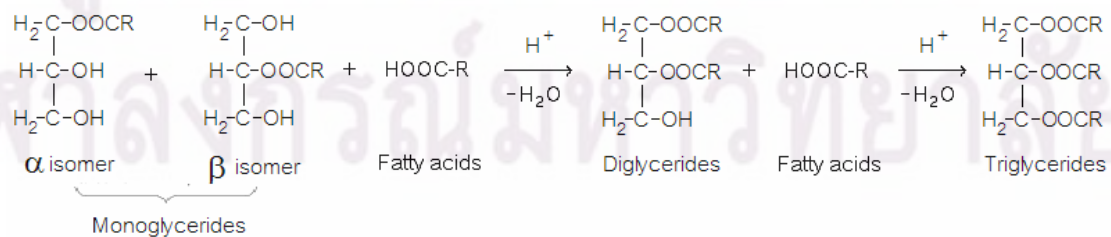
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันพืชและไขมันสัตว์เป็นแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียนที่ยั่งยืน สำหรับผลิตเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีมูลค่าสูงหลายชนิด ซึ่งรวมเรียกว่า โอลีโอเคมิคอล (oleochemicals) เช่น เมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) หรือที่รู้จักในชื่อ ไบโอดีเซล ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวทดแทนน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม โอลีโอเคมิคอลเป็นสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradable) และไม่เป็นพิษ การนำไปใช้จึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ผลพลอยได้จากการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ คือ กลีเซอรอล ซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ประเภทพอลิออล (polyol) เมื่อนำกลีเซอรอลมาทำให้บริสุทธิ์ขึ้น สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมูลค่าสูงได้หลากหลายชนิด โมโนกลีเซอไรด์ (monoglycerides) หรือกรดไขมันโมเลกุลเดี่ยวของกลีเซอรอล เป็นสารเคมีมีค่าสูงชนิดหนึ่ง มักใช้เป็น อิมัลซิไฟเออร์ (emulsifiers) ในอุตสาหกรรมอาหาร ยา และเครื่องสำอาง โดยสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) ของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน ในภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 1.1)



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันเป็นโมโนกลีเซอไรด์



รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมันเป็นไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ

กระบวนการผลิตโมโนกลีเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันในระดับอุตสาหกรรม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) ชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) หรือกรดซัลโฟนิคอินทรีย์ (organic sulfonic acid) เป็นต้น ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาระหว่าง 120-230 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ทำให้ได้ผลได้ (yield) ของโมโนกลีเซอไรด์เป็น 40-60 เปอร์เซ็นต์ อยู่ร่วมกับไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเกิดจากการที่โมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับกรดไขมันดังรูปที่ 1.2 จึงจำเป็นต้องนำไปผ่านการกลั่นแยก เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรด์ขึ้นเป็นมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานสูง นอกจากนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดต้องมีขั้นตอนการสะเทิน (neutralization) เพื่อหยุดปฏิกิริยา ทำให้เกิดสบู่และเกลือปริมาณสูง ซึ่งทำให้สูญเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มในการแยกและทำให้กรดไขมันที่เหลือบริสุทธิ์ อีกทั้งไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการ [1] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) มาใช้แทน ซึ่งช่วยลดขั้นตอนของกระบวนการผลิตได้ เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ไม่ละลายในสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จึงไม่ต้องมีการสะเทิน สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนการล้าง จึงช่วยลดปริมาณน้ำเสียและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่มีสมบัติทางกายภาพและเคมีเหมาะสม ได้แก่ ความแรงและปริมาณตำแหน่งกรด (acid site) ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิว สามารถช่วยเพิ่มการเลือกจำเพาะ (selectivity) และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโนกลีเซอไรด์ในกระบวนการได้ในขั้นตอนเดียว

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์
- 1.2.2 ศึกษาผลของภาวะในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันด้วยซีโอไลต์ที่มีต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันชนิดต่าง ๆ
- 1.3.2 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน, อุณหภูมิปฏิกิริยา,

อัตราการกรวน, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาในการทำปฏิกิริยาและการเติมตัวทำละลายร่วมที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันด้วยซีโอไลต์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีความว่องไวและมีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ในกลีเซอรอลกับกรดไขมัน
- 1.4.2 ได้องค์ความรู้ใหม่เพื่อการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สำหรับการผลิตกลีเซอไรด์แบบเลือกจำเพาะในระดับอุตสาหกรรม

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1. ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาริวิวิพันธุ์
- 1.5.2. เตรียมซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทอื่น ๆ ที่สนใจ ได้แก่ MCM-22, delaminated MCM-22 (del-MCM-22), ซีโอไลต์ β , USY, วัสดุรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) ชนิด MCM-41 ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ (Al-MCM-41) และแร่ดินเหนียว (clay) ชนิดไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) และมอลต์-โมริลโลไนต์ (montmorillonite (K-10)) เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันชนิดต่างๆ
- 1.5.3. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้
 - วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและหาอัตราส่วนโดยโมล Si/Al ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปคโตรสโคปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy ; XRF)
 - โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction ; XRD)
 - สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy ; SEM)
- 1.5.4. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1, อัตราการกรวน 150 รอบต่อนาทีและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมีขั้นตอนการทำปฏิกิริยาดังนี้

- ผสมกรดไขมันกับตัวเร่งปฏิกิริยาลงในขวดก้นกลมสามคอที่ต่อกับกรวยหยดที่บรรจุด้วยกลีเซอรอลและคอลัมน์ที่บรรจุด้วยซีโอไลต์ A จากนั้นควบคุมอุณหภูมิที่ 110 องศาเซลเซียส ด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath) เป็นเวลา 15 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนไหลผ่านด้วยอัตรา 100 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อัตราการหมุน 150 รอบต่อนาที
- หยดกลีเซอรอลลงในของผสมของกรดไขมันและตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นเวลา 8 ชั่วโมง
- ปล่องของผสมหลังปฏิกิริยาให้แยกชั้น นำผลิตภัณฑ์ชั้นบน ซึ่งประกอบด้วยกรดไขมัน, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ มารอง จากนั้นวิเคราะห์หาการเปลี่ยน (conversion) ของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้วิธีมาตรฐาน EN 14105

1.5.5. ศึกษาผลของภาวะในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน, อัตราการหมุน, อุณหภูมิทำปฏิกิริยา, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาทำปฏิกิริยา และการเติมตัวทำละลายร่วม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

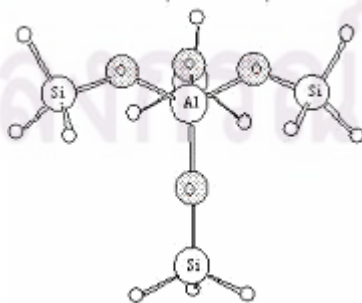
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

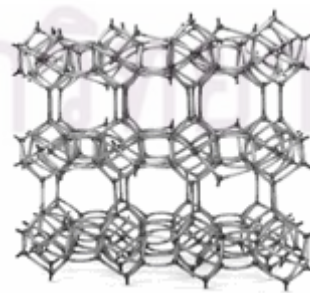
2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ตั้งแต่อดีตมาจนถึงปัจจุบัน มีหลายงานวิจัยที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดมาใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน เช่น เฮเทอโรพอลิแอซิด (heteropolyacids) [2], แคทไอออนเรซิน (solid cation resins) [3], ซีโอไลต์ (zeolites) [4] และวัสดุรูพรุนขนาดกลางที่ผ่านการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (organo-functionalized mesoporous silica materials) [5] แต่เนื่องการนำเฮเทอโรพอลิแอซิด, แคทไอออนเรซิน และวัสดุรูพรุนขนาดกลางกลับมาใช้ใหม่ ต้องอาศัยตัวทำละลายมาสกัด (extraction) สารอินทรีย์ที่ตกค้างออกก่อนแล้วนำไปอบแห้ง ซึ่งการใช้ตัวทำละลายสกัดมีข้อดีคือ ไม่สิ้นเปลืองพลังงาน แต่ถ้าเอาสารอินทรีย์ออกไม่หมดจะสูญเสียตำแหน่งกรดไป ทำให้การเร่งปฏิกิริยาในครั้งต่อไปลดลง งานวิจัยนี้จึงสนใจนำซีโอไลต์ซึ่งเป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (microporous materials) มาใช้เป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน เนื่องจากซีโอไลต์มีความเสถียรทางความร้อนและความร้อนในภาวะที่มีน้ำ (thermal and hydrothermal stability) จึงสามารถฟื้นฟูสภาพด้วยความร้อน (thermal regeneration) และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการเผาในบรรยากาศที่มีออกซิเจนได้เลยโดยไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย

ซีโอไลต์ คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ซึ่งมีหน่วยย่อยที่ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน หรืออะลูมิเนียมหนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4^-) สร้างพันธะกันเป็นทรงสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุมโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน (รูปที่ 2.1) ก่อให้เกิดเป็นโครงร่างผลึกที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง มีรูพรุนที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบแบบสามมิติ ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์อยู่ในช่วง 2-10 อังสตรอม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างหน่วยย่อยของซีโอไลต์



รูปที่ 2.2 โครงร่างผลึกของซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง

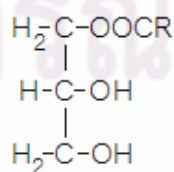
โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เป็นแบบเปิด (รูปที่ 2.2) การเชื่อมต่อของอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมผ่านอะตอมของออกซิเจน ทำให้เกิดประจุลบบนพื้นผิว ซึ่งตามธรรมชาติจะมีไอออนประจุบวก (cation) และโมเลกุลของน้ำทำหน้าที่ดุลประจุ (charge balance) อยู่ภายใน ไอออนประจุบวกเหล่านี้สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกอื่น ๆ ได้ ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ในกรณีที่ไอออนประจุบวกที่ทำหน้าที่ดุลประจุโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นโปรตอน (H^+) จะทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นกรดขึ้น เช่น bridging hydroxyl ($\equiv Si-OH-Al \equiv$) ส่งผลให้ซีโอไลต์แสดงสมบัติเป็นกรดชนิดบราวน์สเตท (Bronsted acid) นอกจากนี้การที่ซีโอไลต์มีขนาดรูพรุนที่แน่นอน ทำให้มีสมบัติการเลือกจำเพาะ (selective properties) สูง จากสมบัติข้างต้นสามารถนำซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับในกระบวนการสังเคราะห์สารเคมี กระบวนการกลั่นปิโตรเลียม (petroleum refining) และกระบวนการบำบัดน้ำ (water treatment) เป็นต้น

นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังสามารถปรับแต่งได้ผ่านการบำบัดด้วยกรดหรือเบส และการกราฟ (grafting) หมู่อินทรีย์บนพื้นผิว จึงคาดว่าวัสดุซีโอไลต์จะสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลได้ดีและมีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์

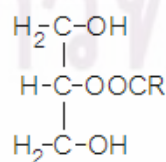
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันด้วยซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ และศึกษาผลของการปรับปรุงโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ และหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ด้วย

2.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์ (synthesis of glyceride derivatives) [1]

อนุพันธ์กลีเซอไรด์ที่สนใจมี 2 ชนิด ได้แก่ โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ โครงสร้างของโมโนกลีเซอไรด์ แบ่งออกเป็น 2 แบบคือ α -โมโนกลีเซอไรด์ และ β -โมโนกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 2.3 ส่วนไดกลีเซอไรด์ก็มี 2 แบบเช่นกันคือ 1,2-ไดกลีเซอไรด์ และ 1,3-ไดกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 2.4

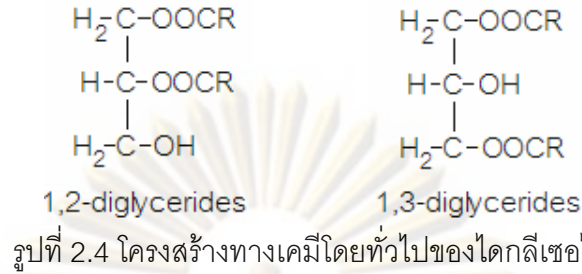


α -monoglycerides



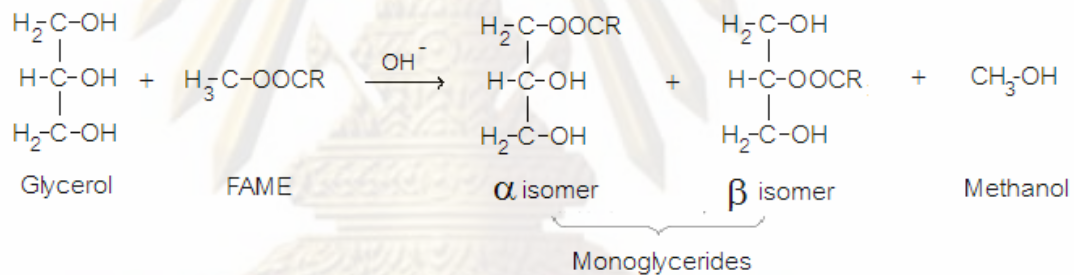
β -monoglycerides

รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีโดยทั่วไปของโมโนกลีเซอไรด์



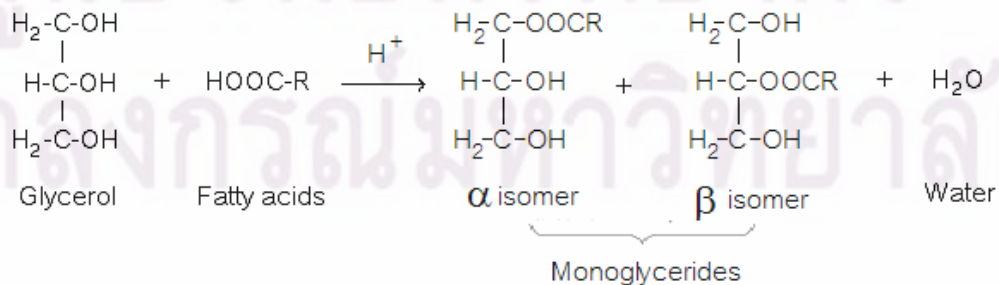
โดยทั่วไปอนุพันธ์กลีเซอไรด์ สามารถสังเคราะห์ได้จาก 2 ปฏิกิริยาหลัก ได้แก่

- 1) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์หรือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters; FAME) กับกลีเซอรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) ชนิดเบส ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาระหว่าง 220-260 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ดังรูปที่ 2.5



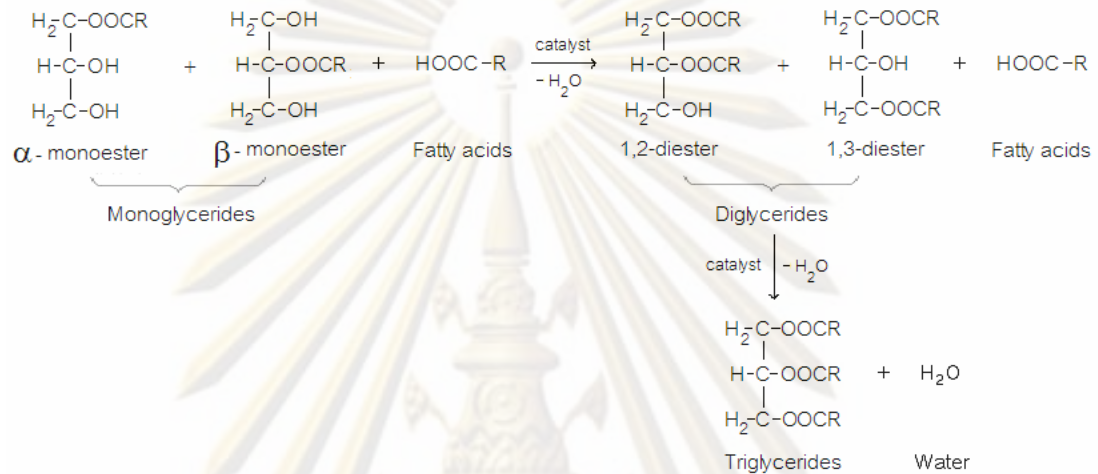
รูปที่ 2.5 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอสเทอร์ของกรดไขมัน

- 2) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ของกลีเซอรอลกับกรดไขมันหรือคาร์บอกซิลิก (carboxylic) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาระหว่าง 90-120 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน

โมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอสเทอร์กับกลีเซอรอล และในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับสารตั้งต้นเอสเทอร์และกรดไขมัน ได้เป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์กับกรดไขมัน

อนุพันธ์กลีเซอไรด์ นิยมนำมาใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ [6] เช่น

1. สารอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ในอุตสาหกรรมอาหาร, ยา และเครื่องสำอาง เนื่องจากลักษณะโดยทั่วไปของโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์คล้ายสารลดแรงตึงผิว (surfactant) คือมีส่วนหัวที่ชอบน้ำ (hydrophilic head) และส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic tail) ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งจะช่วยให้สารตั้งต้นที่มีลักษณะชอบน้ำและไม่ชอบน้ำเข้ากันได้ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับยาผ่านผิวหนังได้อีกด้วย



รูปที่ 2.8 ลักษณะของสารลดแรงตึงผิว (surfactant)

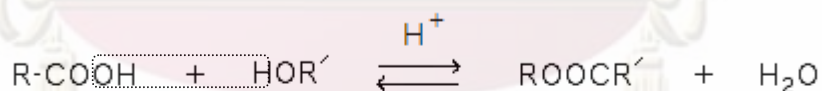
2. สารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) ในอุตสาหกรรมพลาสติก เพื่อเพิ่มสมบัติในทางอ่อนตัว เพิ่มความเหนียว เพิ่มความทนทานต่อความร้อน และเพิ่มความต้านทานการสึกหรอ เช่น พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastic) โดยจุลินทรีย์จะทำลายโครงสร้างของพลาสติกที่ถูกฝัง ทำให้พลาสติกค่อย ๆ สลายหายไปกับดินได้ตามธรรมชาติ

3. สารหล่อลื่น (lubricant) ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิง เช่น น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ (engine oil), น้ำมันหล่อลื่นสำหรับตัดกลึงโลหะ (metal cutting fluid) และน้ำมันเกียร์ (gear oil) เป็นต้น สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์และพอลิเอสเตอร์ (polyesters) มีสมบัติทั่วไปคือ มีค่าดัชนีความหนืด (viscosity index) สูง, จุดไหลเท (pour point) ต่ำ สามารถลดความฝืดและการสึกหรอในเครื่องจักร และช่วยให้ผลิตภัณฑ์หลุดออกจากอุปกรณ์การผลิตได้ง่าย

4. สารยับยั้งแบคทีเรีย (antifungal) ในสบู่ เช่น ไตรอะซิทีน (triacetin) เป็นอนุพันธ์กลีเซอไรด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ซึ่งนอกจากจะนำไตรอะซิทีนมาใช้เป็นสารยับยั้งแบคทีเรียแล้ว ยังสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำหอมและบู่หรือได้อีกด้วย

2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) [7,8]

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมัน หรือกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลของกรดไขมันหรือกรดคาร์บอกซิลิกถูกแทนที่ด้วยหมู่ $-OR'$ จากแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ (ester) และน้ำ ดังรูปที่ 2.9



Carboxylic acid

Alcohol

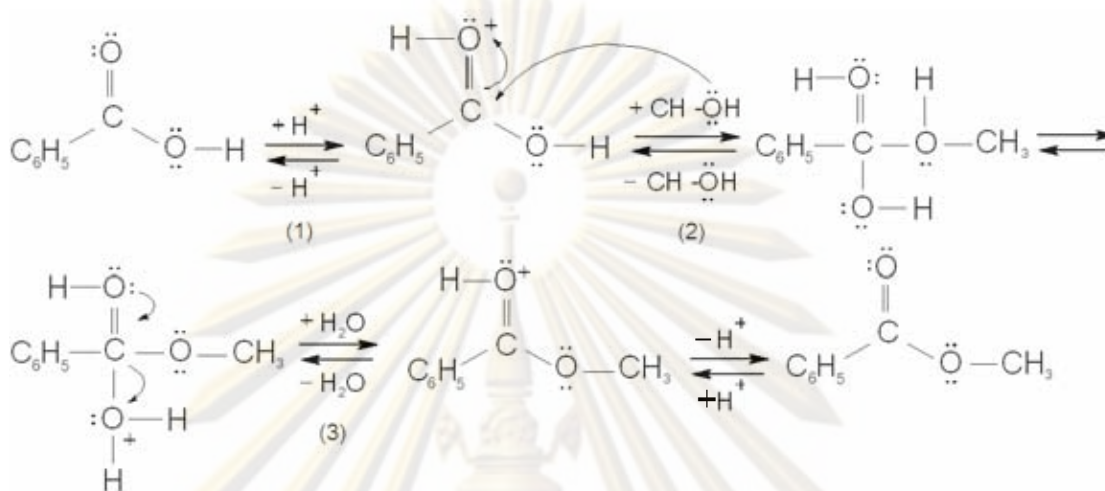
Ester

Water

รูปที่ 2.9 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กลไกของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์

- (1) การโปรโตเนชัน (protonation) ของอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ด้วยกรด ได้เป็นคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion)
- (2) หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์เข้าจับกับหมู่คาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต ได้เป็นสารมัธยันต์แบบทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)
- (3) การจัดเรียงโปรตอนใหม่ ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำและโปรตอน ได้เป็นเอสเทอร์

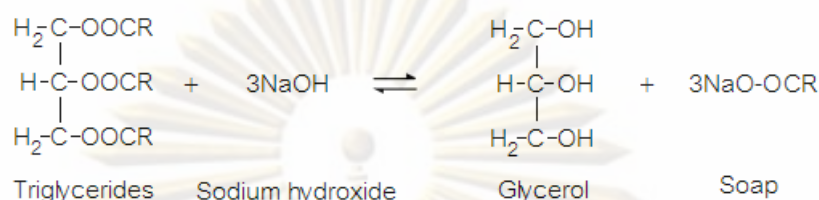
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymer) หลายชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากเอสเทอร์ เรียกว่า พอลิเอสเทอร์ (polyester) และใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เช่น สารอิมัลซิฟายเออร์ สารเติมแต่ง และสารหล่อลื่น เป็นต้น

2.4 กลีเซอรอล (glycerol) [6]

กลีเซอรอลเป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์ มีสูตรทางเคมีคือ $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ซึ่งเป็นไตรไฮดรอกซิลแอลกอฮอล์ สมบัติทางเคมีทั่วไปของกลีเซอรอลมีความคล้ายแอลกอฮอล์ ไฮดรอกซิลในหมู่ไฮดรอกซิลมีสมบัติเป็นกรดที่อ่อนมาก และสามารถเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันอื่นได้ง่าย

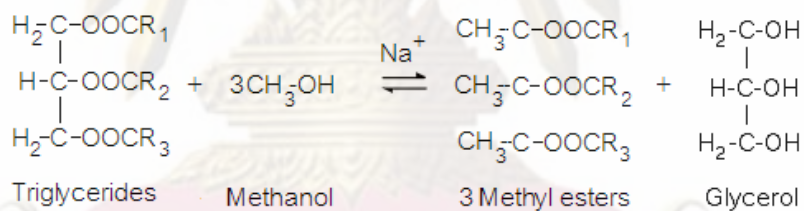
กลีเซอรอล ผลิตได้จากปฏิกิริยาซาโปนิฟิเคชัน (saponification) หรือปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ใช้ในการผลิตสบู่

และไบโอดีเซลตามลำดับ โดยมีกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) ดังรูปที่ 2.11 และ 2.12 ตามลำดับ



รูปที่ 2.11 สมการเคมีปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเบส

ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ เป็นปฏิกิริยาที่ไตรกลีเซอไรด์ถูกแยกสลายด้วยน้ำโดยมีเบสเข้าร่วม (alkaline hydrolysis) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) ได้กลีเซอรอลและเกลือของกรดไขมันหรือสบู่



รูปที่ 2.12 สมการเคมีปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล

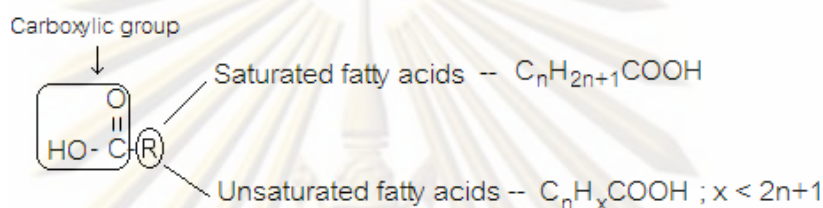
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ เป็นปฏิกิริยาที่หมู่แอลคอกซี (alkoxy group) ของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์

ปัจจุบันปริมาณกลีเซอรอลที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีมากขึ้นตามความต้องการของการใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม โดยในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้กลีเซอรอลดิบเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ จึงมีงานวิจัยหลายงานที่สนใจศึกษาการนำกลีเซอรอลมาใช้ผลิตเป็นสารเคมีมูลค่าสูงต่างๆ เช่น โมโนกลีเซอไรด์ เป็นต้น

กลีเซอรอล ใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องสำอางที่ให้ความชุ่มชื้นแก่ผิวหรือที่เรียกกันทั่วไปว่า มอยส์เจอร์ไรเซอร์ (moisturize) ใช้เป็นสารให้ความหวาน (sweeteners) ในยา, ยาสีฟัน และอาหารลดความอ้วน เป็นต้น

2.5 กรดไขมัน (fatty acid) [9]

กรดไขมันเป็นสารอินทรีย์ประเภทคาร์บอกซิลิกแอซิด (carboxylic acid) ซึ่งมีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเป็นสายยาว จำนวนอะตอมคาร์บอนอย่างน้อย 8 อะตอม กรดไขมันจำแนกออกเป็น 2 ประเภทคือ กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acids) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acids) โดยมีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างทั่วไปของกรดไขมันและสูตรโครงสร้างของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว

กรดไขมันอิ่มตัว ประกอบด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมของไฮโดรเจนอยู่เต็มทีหรือพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด กรดไขมันชนิดนี้มีสูตรทั่วไปคือ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็มใด ๆ ที่มีค่ามากและเป็นเลขคี่ (แต่จำนวนคาร์บอนทั้งหมดเป็นเลขคู่) เช่น 11,13,15,17... ตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัวเช่น กรดลอริก ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$) กรดปาล์มิติก ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) กรดสเตียริก ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) เป็นต้น มักพบในไขมันสัตว์ ดังตารางที่ 2.1 ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัว เป็นกรดไขมันที่สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะคู่อย่างน้อย 1 ตำแหน่ง มีสูตรทั่วไปคือ $\text{C}_n\text{H}_x\text{COOH}$ เมื่อ n เลขจำนวนเต็มใด ๆ และ x น้อยกว่า $2n+1$ ตัวอย่างของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเช่น กรดปาล์มิโตเลอิก ($\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$) กรดโอเลอิก ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) มักพบในน้ำมันพืช ดังตารางที่ 2.2

ศูนย์วิทยาศาสตร์สุขภาพ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 กรดไขมันอิ่มตัวในธรรมชาติ

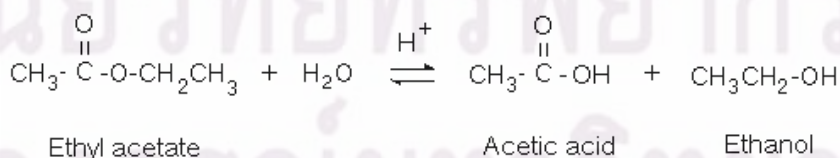
ชื่อกรดไขมัน	จำนวน C อะตอม	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอม เหลว(°C)	จำนวนพันธะคู่ ระหว่าง คาร์บอน	แหล่งที่พบ
แอสिटิก (Acetic)	2	CH ₃ COOH	16.5	-	น้ำส้มสายชู
บิวไทริก (Butyric)	4	C ₃ H ₇ COOH	-7.9	-	เนย น้ำมัน มะพร้าว
แคโพรอิก (Caproic)	6	C ₅ H ₁₁ COOH	-3.0	-	เนย น้ำมัน มะพร้าว ปาล์ม
แคพริก (Capric)	8	C ₇ H ₁₁ COOH	32.1	-	เนย น้ำมัน มะพร้าว ปาล์ม
ลอรริก (Lauric)	12	C ₁₁ H ₁₁ COOH	44.2	-	น้ำมันมะพร้าว
ไมริสติก (Myristic)	14	C ₁₃ H ₁₁ COOH	53.9	-	น้ำมันมะพร้าว ไฮสตีร์
ปาล์มิติก (Palmitic)	16	C ₁₅ H ₁₁ COOH	63.1	-	ไขพืชและสตีร์
สเตียริก (Stearic)	18	C ₁₇ H ₁₁ COOH	69.6	-	ไขพืชและสตีร์
อะราซิดิก (Arachidic)	20	C ₁₉ H ₁₁ COOH	76.5	-	น้ำมันถั่วลิสง

ตารางที่ 2.2 กรดไขมันไม่อิ่มตัวในธรรมชาติ (ต่อ)

ชื่อกรดไขมัน	จำนวน C อะตอม	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอม เหลว(°C)	จำนวนพันธะ คู่ระหว่าง คาร์บอน	แหล่งที่พบ
ปาล์มิโทเลอิก (Palmitoleic)	16	C ₁₅ H ₂₉ COOH	-0.5	1	สัตว์และไขมัน- พืช
โอเลอิก (Oleic)	18	C ₁₇ H ₃₃ COOH	13.4	1	สัตว์ ไขมัน และ น้ำมันพืช
ไลโนเลอิก (Linoleic)	18	C ₁₇ H ₃₃ COOH	-5	2	น้ำมันลินซีด น้ำมันพืช
ไลโนเลนิก (Linolenic)	18	C ₁₇ H ₂₉ COOH	-11	3	น้ำมันลินซีด
อะราชิโดนิก (Arachidonic)	12	C ₁₉ H ₃₁ COOH	-49.5	4	สมองและ เนื้อเยื่อ ประสาท

กรดไขมันที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่มีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่ คือ ประมาณ 14-22 อะตอม แต่ที่พบบ่อยเป็นกรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 หรือ 18 อะตอม กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบบ่อยที่สุดคือ ปาล์มิติก รองลงมาคือ กรดสเตียริก ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบบ่อยที่สุดคือ กรดโอเลอิก

กรดไขมันสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของเอสเทอร์ เป็นปฏิกิริยาที่เอสเทอร์แยกสลายตัวด้วยน้ำ ได้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 สมการเคมีปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอทิลแอซีเทต

นอกจากนี้กรดไขมันยังสามารถจำแนกเป็นกรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย (essential fatty acid) เป็นกรดไขมันที่ร่างกายไม่สามารถสังเคราะห์ขึ้นเองได้ และเป็นกรดไขมันที่ร่างกายขาดไม่ได้อย่างยิ่ง จึงจำเป็นต้องได้รับจากสารอาหารโดยตรง ได้แก่ กรดไลโนลีนิก (linoleic acid)

กรดไลโนลินิก (linolenic acid) ซึ่งช่วยป้องกันอาการผิวหนังแห้งและผมหงอก กรดไขมันอีกประเภทคือ กรดไขมันที่ไม่จำเป็นต่อร่างกาย (nonessential fatty acid) เป็นกรดไขมันที่ร่างกายสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ มีอยู่ในอาหารประเภทไขมันทั่วไป เช่น กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) กรดสเตียริก (stearic acid) กรดโอเลอิก (oleic acid) เป็นต้น

กรดไขมันเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตเอสเทอร์ สำหรับใช้ในงานด้านเชื้อเพลิงและสารหล่อลื่นสังเคราะห์ เช่น สารหล่อลื่นชีวภาพ (biolubricants) เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพและเคมีที่เหมาะสมและสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (bio-degradable)

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) [10]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามวิธภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวิธภาคเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวก Organometallic ที่มีลิแกนด์ไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

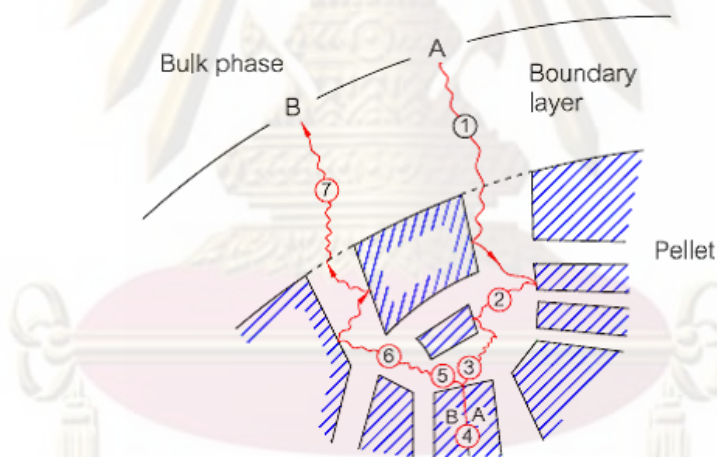
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวิธภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งภาวะในการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการการใช้ส่วนใหญ่คือ การกลั่น หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาล้น

2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวิธภาคกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ได้แก่ พื้นผิวโลหะ เช่น Fe, Ni, Cu, Pt, Pd, Au, Ag ฯลฯ โลหะออกไซด์ เช่น Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , CuO , TiO_2 , V_2O_5 ฯลฯ และสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เช่น เคลย์ (clay), แอคติเวตคาร์บอน (activated carbon), โมเลกุลซีฟ (molecular sieve) และซีโอไลต์ (zeolite) เป็นต้น

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สหรือของเหลวได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ช่วยลดปริมาณน้ำเสีย สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ มีความแข็งแรงเชิงกลสูงและทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและยังสามารถเพิ่มผลได้ (yield) และความจำเพาะการเกิด (selectivity) ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับกระบวนการ

2.7 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์ (heterogeneous catalysis) [11]

การเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์

(1) การถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นจากสารละลายหรือของผสมมายังชั้นฟิล์มของสารที่ปกคลุมบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force)

(2) สารตั้งต้นในชั้นฟิล์มแพร่เข้าสู่พรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1 สารจะแพร่จากพื้นที่ที่มีความเข้มข้นสูงไปยังพื้นที่ที่มีความเข้มข้นต่ำ

(3) การดูดซับสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพันธะทางเคมี หรือการดูดซับเชิงเคมี (chemisorption) ซึ่งจะเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว (monolayer) ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับอยู่ในช่วง 40-200 กิโลจูลต่อโมล

(4) สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว โดยทั่วไปขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยารวม สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไวที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนอยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium)

(5) การคายสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่องไว ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไว้อยู่ในภาวะสมดุลแล้ว สารผลิตภัณฑ์จะถูกปล่อยออกจากตำแหน่งที่ว่องไว

(6) สารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน โดยสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนที่มีความเข้มข้นสูงจะแพร่ออกไปยังพื้นที่ที่มีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่า

(7) การถ่ายโอนมวลของสารผลิตภัณฑ์จากในรูพรุนมายังชั้นฟิล์มที่ปกคลุมบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นของสารในสารละลายหรือของผสม (bulk phase) ต่ำลง ส่งผลให้เกิดการถ่ายโอนมวลไปยังชั้นฟิล์มและออกไปยังสารละลายหรือของผสม

2.8 ซีโอไลต์ (zeolite) [12,13,14]

2.8.1 ประวัติซีโอไลต์

คำว่า “ซีโอไลต์” มาจากภาษากรีกสองคำคือ zein แปลว่า to boil และ lithos แปลว่า stone รวมความหมายแล้วแปลว่า หินเดือด (boiling stone) เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนแก่ผลึกแล้วจะเกิดฟอง และไอน้ำออกมาจากก้อนผลึก แร่กลุ่มนี้ประกอบไปด้วยอะลูมิเนียมซิลิเกตของแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ทที่มีน้ำอยู่ในโครงผลึก ซีโอไลต์ที่ค้นพบขณะนั้นคือ Stibite

ในปี ค.ศ. 1840 A. Damour ได้ค้นพบว่าเมื่อผลึกซีโอไลต์ที่มีน้ำในโครงผลึก (hydrated zeolites) จะสูญเสียน้ำจากการดีไฮเดรชัน (dehydration) แล้วจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (spongy framework) ซึ่งสามารถดูดซับแอลกอฮอล์ เบนซีน คลอโรฟอร์ม คาร์บอนไดออกไซด์ และปรอทได้

ต่อมาในปี ค.ศ. 1845 H.S. Thomson ได้ทำการทดลองนำเอาดินมาทำการดูดซับเกลือแอมโมเนียโดยทดสอบการละลายของเกลือแอมโมเนียผ่านลงไปบนดิน และเมื่อทำการกรองจะได้สารละลายของแคลเซียมผ่านลงมา ส่วนเกลือแอมโมเนียจะถูกดินดูดซับเอาไว้ ต่อมา J.T. Way พบว่าซิลิเกตที่มีน้ำในผลึกในดินนี้เป็นตัวทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวขึ้น

ปี ค.ศ. 1909 F. Gradjean ได้ทดสอบการดูดซับแก๊สของซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง คือ chabazite พบว่าสามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนีย อากาศ ไฮโดรเจน ไอโอดีน คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และโบรมีนที่อุณหภูมิสูงได้ แม้แต่ไอของปรอทก็อาจถูกดูดซับได้

ปี ค.ศ. 1925 Weigel และ Steinhof ได้ค้นพบว่าซีโอไลต์มีสมบัติในการเลือกดูดซับ สารอินทรีย์โมเลกุลเล็กๆ และปล่อยสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ๆ ออกมา ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดย Mcbain ในปี ค.ศ. 1932 โดยเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า “Molecular sieving”

ต่อมาในปี ค.ศ. 1948 Union Carbide Corporation ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับซีโอไลต์ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมแรกและได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ขึ้นมาโดย Reed และ Breck ในปี ค.ศ. 1956 และยังมีรายงานเกี่ยวกับโครงสร้างที่เป็นรูปทรงเหลี่ยมลูกบาศก์ของ faujasite ซึ่งเกิดในธรรมชาติ และซีโอไลต์เอทีสังเคราะห์ขึ้น

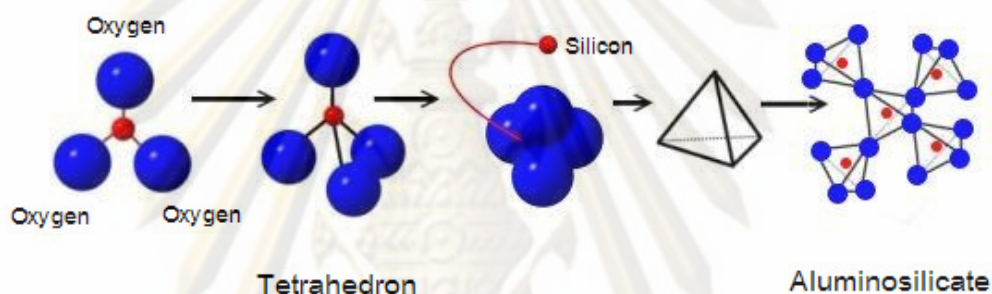
ในยุคแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำภายใต้ภาวะที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกันกับที่พบในหินบะซอลต์ ต่อมาในปี ค.ศ. Milton และคณะทำงานของบริษัท Union Carbide ได้พัฒนาเทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้สารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูง ทำปฏิกิริยาในภาชนะปิด หรือระบบปิด ซึ่งกระบวนการและเทคนิคนี้ได้ถูกพัฒนาขยายออกไปมากขึ้น เพื่อใช้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์

เป็นที่น่าสังเกตว่าตั้งแต่ปี ค.ศ. 1948 จนถึง 1972 มีผลงานวิจัยเกี่ยวกับด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของซีโอไลต์เกิดขึ้นกว่า 7,000 เรื่อง นอกจากนี้ยังมีเอกสารสิทธิบัตรอีกกว่า 2,000 ฉบับ แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของซีโอไลต์ในการนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมด้านต่างๆ นอกจากนี้มีรายงานว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์ทำได้ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1862 แต่ Breck ได้ให้ความเห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ขณะนั้นไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) และสารบางตัวยังไม่สามารถสร้างแบบจำลองที่แน่นอนได้ด้วย ดังนั้นเขาจึงเชื่อว่าการสังเคราะห์ครั้งแรกที่สามารถพิสูจน์ได้ เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด analcime โดย Barrer

ปี ค.ศ. 1981 มีการค้นพบซีโอไลต์ในธรรมชาติกว่า 40 ชนิด และซีโอไลต์กว่า 100 ชนิดได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา ในขณะที่ความต้องการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์มีเพิ่มมากขึ้นแต่ความต้องการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติยังคงมีอยู่อย่างจำกัด กล่าวคือ จะมีการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติก็ต่อเมื่อการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ในพื้นที่นั้นไม่คุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ทั้งในด้านการทดลองและในด้านอุตสาหกรรม

2.8.2 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ คือ ผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ที่มีน้ำผลึกของโลหะแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท ซึ่งส่วนใหญ่มักจะเป็นโลหะโซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเชียม (Sr) และแบเรียม (Ba) โดยหน่วยย่อยที่สุดของซีโอไลต์ประกอบด้วย อะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอมเป็นอะตอมกลาง ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่ อะตอม โดยสร้างพันธะเชื่อมกันเป็นเหลี่ยมทรงสี่หน้า (tetrahedron) โครงร่างของซิลิกอน- ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) หรือ อะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_3^-) จะประกอบกัน เป็นอะลูมิโนซิลิเกตโดยการเชื่อมต่อของอะตอมของออกซิเจนแบบไม่มีที่สิ้นสุด ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 การเชื่อมต่อของทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกอนและออกซิเจนเป็นอะลูมิโนซิลิเกต

สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์ คือ



n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) ส่วนมากมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 2 สำหรับโลหะแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท ตามลำดับ

x คือ จำนวนโมลของ SiO_2 ซึ่งจะมีค่ามากกว่า หรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

สูตรแสดงหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์



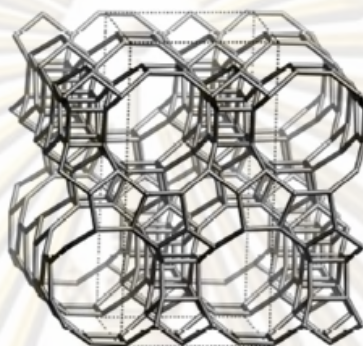
n คือ วาเลนซ์ของไอออนบวก (M)

w คือ จำนวนโมลของน้ำต่อหน่วยเซลล์

$x + y$ คือ จำนวนรูปทรงเตตระฮีดรอลทั้งหมดของหน่วยเซลล์

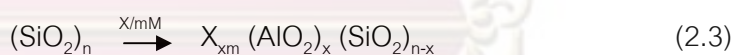
y/x จะมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 5 โดยขึ้นกับโครงสร้าง

จากการที่อะตอมของออกซิเจนแต่ละหน่วยย่อยของซีโอไลต์เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย (framework) ที่ใหญ่ขึ้น จึงทำให้เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติที่มีรูพรุนหรือโพรงเชื่อมโยงถึงกันตลอด ดังรูปที่ 2.17 โดยขนาดและรูปร่างของโพรงจะแตกต่างกันไปตามอัตราส่วนผสมระหว่าง SiO_4 และ AlO_4^- ซึ่งขนาดรูพรุนของซีโอไลต์อยู่ในช่วง 2-10 อังสตรอม



รูปที่ 2.17 โครงสร้าง 3 มิติของอะลูมิโนซิลิเกต

เมื่อมีอะตอมของอะลูมิเนียมมาแทนที่ตำแหน่งอะตอมของซิลิกอน จะทำให้เกิดความไม่สมดุลของประจุไฟฟ้าเนื่องจากอะลูมิเนียมมีเลขออกซิเดชันเป็น +3 ในขณะที่ซิลิกอนมีเลขออกซิเดชันเป็น +4 ดังนั้นเพื่อให้โครงสร้างของซีโอไลต์เสถียร จึงมีไอออนประจุบวกของโลหะ แอลคาไล หรือ แอลคาไลเอิร์ตมาดุลประจุลบที่เกินบนพื้นผิว ดังสมการ



M คือ ไอออนประจุบวกของโลหะที่มีประจุ +m

x คือ จำนวนอะตอมของอะลูมิเนียม (Al)

n คือ จำนวนโมลของ SiO_2

กระบวนการเกิดซีโอไลต์แบ่งได้ 2 วิธีใหญ่ ๆ คือ

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (mineral zeolites or naturally occurring zeolites) ส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของมอนอหรือไดวาเลนต์เบส (mono or divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำในผลึกบางส่วน หรือทั้งหมดโดยที่โครงสร้างจะไม่มีเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างซีโอไลต์จากธรรมชาติได้แก่ faujasite, erionite, offretite, chabazite, gmelinite, mordenite และ heulandite เป็นต้น

เราสามารถแบ่งชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติตาม Hydrological system ได้ดังนี้ คือ

ก. Saline, Alkaline lakes แบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามการเปลี่ยนแปลงของผิวโลก คือ arid region และ semiarid region การตกตะกอนในลักษณะนี้จะทำให้เกิดระบบ close basin และควบคุมการเปลี่ยนแปลงของ clastic material และ basin edge สิ่งเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการควบคุม lake chemistry

ข. Saline, Alkaline soils ภาวะภูมิอากาศเป็นตัวควบคุมการเกิดซีโอไลต์ใน Saline, Alkaline soils การก่อตัวใน arid region และ semiarid region เกิดจากการระเหยน้ำที่ผิวดินที่เกิดจากโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต โดยน้ำฝนจะไหลซึมผ่านชั้นดิน แล้วจะละลายโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต ทำให้ค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น และทำให้เกิดอะลูมิโนซิลิเกตในพื้นดินขึ้น

ค. Marine Sediments ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากตะกอนที่อยู่ในทะเลภายใต้อุณหภูมิต่ำและค่าความเป็นกรด-เบสที่เป็นกลาง

ง. Open Hydrologic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำใต้ดินที่ไหลผ่าน porous pyroclastic ซึ่งทำปฏิกิริยากับ vitric ash

จ. Hydrothermal Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากระบบที่มีอัลคาไลกับสารละลายกรดอ่อน การตกตะกอนถูกกำหนดจากปัจจัยของอุณหภูมิ ความสามารถในการเปียกได้ของแร่หิน และลักษณะของของไหลที่ไหลผ่าน ในส่วนที่ตื้นและเย็นที่สุดจะเกิดซีโอไลต์ชนิด mordenite และ clinoptilolite สำหรับในส่วนที่ลึกและร้อนกว่าจะเกิดซีโอไลต์ชนิด analcime และ laumontite

ฉ. Burial Diagenetic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้จะพบอยู่ในตะกอนที่เกิดจากภูเขาไฟ (volcanolastic sediment)

ช. Magmatic Systems เป็นซีโอไลต์ที่ตกผลึกอยู่ระหว่างชั้นของหินแมกมาที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาของของเหลวกับหินที่อยู่ล้อมรอบซีโอไลต์ ส่วนมากจะพบในหินอัคนี และอาจพบบ้างใน interstitial และ globules

2. ซีโอไลต์จากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolites)

ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของออกไซด์ชนิดเบสต่าง ๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีน้ำในผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดขึ้นได้ทั้งในลักษณะที่เป็นเจล (gelation) เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเป็นเม็ด

ทราย (sand-like) ซึ่งเป็นประโยชน์ในการที่จะได้ซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบและโครงสร้างตรงตามวัตถุประสงค์การใช้งาน

ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีวิธีการเรียกชื่อได้หลายวิธี เช่น วิธีการเรียกชื่อที่คล้ายระบบของ IUPAC โดยเรียกชื่อเป็นสารประกอบเชิงซ้อน 1 หน่วยเซลล์ เช่น

- analcime ($\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่า โซเดียม-16-อะลูมิโน-32-ซิลิเกต-16-น้ำ
- Jadenite ($\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$) เรียกว่า โซเดียม-4-อะลูมิโน-8-ซิลิเกต
- Zeolite A ($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่า โซเดียม-12-อะลูมิโน-12-ซิลิเกต-27-น้ำ

การเรียกชื่อดังกล่าวต้องมีความรู้เกี่ยวกับหน่วยเซลล์ สำหรับวิธีอื่น ๆ เช่น การใช้ตัวอักษรหรือกลุ่มตัวอักษรและตัวเลข เป็นต้น ซึ่งวิธีหลังจะเป็นที่นิยมกว่า ซีโอไลต์สังเคราะห์เหมาะสมสำหรับงานวิจัยและมีประโยชน์กับอุตสาหกรรมมากกว่าซีโอไลต์จากธรรมชาติ เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นแบบเดียวกันมากกว่าและยังมีความบริสุทธิ์สูงกว่า ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับงานอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมือนกันทุกครั้งโดยเฉพาะสารเจือปนที่อยู่ในซีโอไลต์ธรรมชาติ เช่น เหล็ก ซึ่งในบางกรณีแม้มีปริมาณเพียงเล็กน้อยก็สามารถก่อให้เกิดผลเสียในปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

2.8.3 การจำแนกประเภทของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถจำแนกประเภทได้หลายลักษณะโดยอาจพิจารณาจากหน่วยโครงสร้าง (building unit), ลักษณะการเชื่อมต่อของโครงสร้าง, อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม หรือจำนวนอะตอมของออกซิเจนบนรูเปิดของซีโอไลต์ตามหน่วยโครงสร้าง ซึ่งปัจจุบันนิยมพิจารณาจากจำนวนอะตอมของออกซิเจนมากกว่า

ประเภทของซีโอไลต์ตามจำนวนอะตอมของออกซิเจนบนรูเปิดของซีโอไลต์ แสดงดังตารางที่ 2.3 และแสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.18-2.21

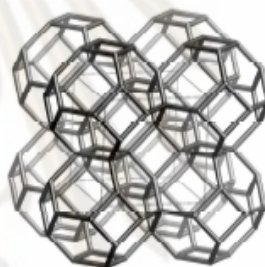
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 จำนวนอะตอมของออกซิเจนที่เชื่อมต่อกันในวงแหวนของโครงสร้างซีโอไลต์

จำนวนอะตอมออกซิเจนในวงแหวน	ขนาดรูพรุนมากที่สุด (อังสตรอม)	ตัวอย่างซีโอไลต์
6	2.8	analcime, sodalite
8	4.3	A, erionite, ZK-5
10	6.3	ferrierite, ZSM-23, MCM-22
12	8.0	Y, mordenite

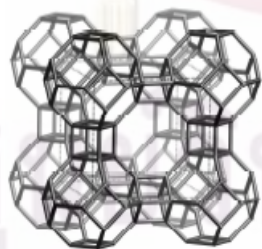


(ก)

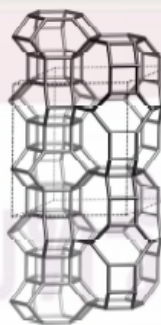


(ข)

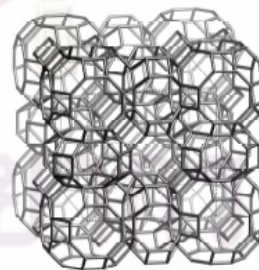
รูปที่ 2.18 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) analcime (ข) sodalite



(ก)

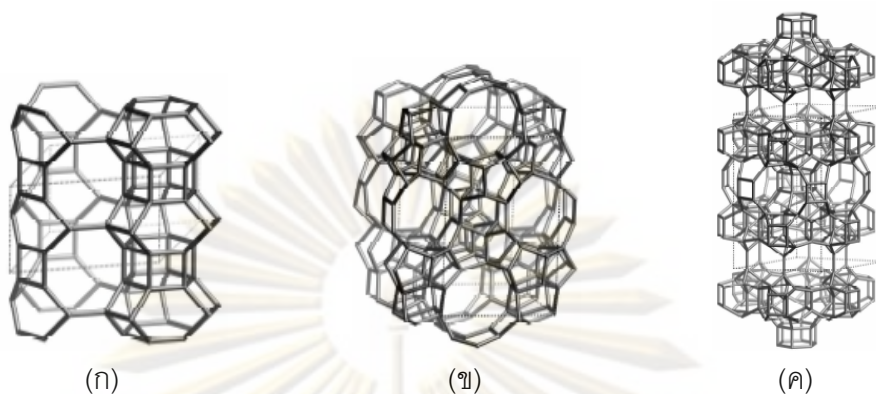


(ข)

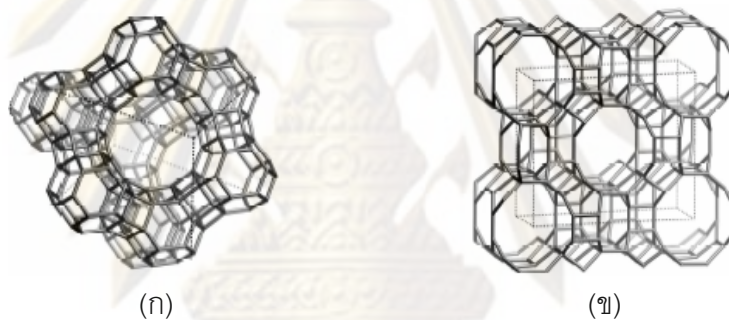


(ค)

รูปที่ 2.19 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) A (ข) erionite (ค) ZK-5



รูปที่ 2.20 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) offretite (ข) ZSM-5 (ค) MCM-22



รูปที่ 2.21 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) Y (ข) mordenite

เมื่อพิจารณาถึงกลไกการดูดซับและแลกเปลี่ยนไอออนในโครงสร้างซีโอไลต์ จะเกี่ยวข้องกับรูเปิดในผลึกที่มีน้ำและไม่มีน้ำของซีโอไลต์ และแรงกระทำ (interaction) ของโมเลกุลและไอออนกับรูเปิดเหล่านี้ ซึ่งรูเปิดถูกกั้นด้วยอะตอมของออกซิเจนที่เชื่อมต่อกันเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า

ขนาดรูเปิดของซีโอไลต์ถูกควบคุมโดยขนาดวงแหวน วงแหวนเหล่านี้จะมีอะตอมของออกซิเจนเป็น 6, 8, 10 หรือ 12 อะตอม ซึ่งวงแหวนที่สมมาตรจะมีขนาดใหญ่ที่สุด ส่วนวงแหวนที่ไม่สมมาตรนั้นเกิดจากการปรับองศาอะตอมที่เชื่อมต่อกัน เช่น โครงสร้างของซีโอไลต์ A มีรูเปิดหลักเป็นวงแหวนที่มีออกซิเจนเชื่อมต่อกัน 8 อะตอม ซึ่งค่อนข้างสมมาตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 4.2-4.3 อังสตรอม โดยวัดเทียบจากอะตอมไอออนที่กลมและแข็งที่สุด (hard sphere) แล้วคำนวณจากระยะทางระหว่างอะตอมของออกซิเจน 2 อะตอมที่อยู่ตรงข้ามกันในวงแหวน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ยอมรับได้ของไอออนของออกซิเจนในผลึกซิลิเกต (silicate crystals) คือ 2.7 อังสตรอม

วิธีการคำนวณข้างต้นก็ยังมีข้อจำกัดด้านรัศมีของไอออน เนื่องจากพันธะระหว่างอะตอมของไอออนมีความแข็งแรงไม่เท่ากัน อีกทั้งยังมีปัจจัยด้านพลังงานจลน์ (kinetic energy) ที่มีใน

โมเลกุลที่แพร่ผ่านรูเปิด หรือการสามารถเอาชนะพลังงานศักย์ (potential energy) ที่กีดขวางรูเปิด ภายในช่องระหว่างผลึก

นอกจากนี้อิทธิพลของอุณหภูมิและการสั่นโดยความร้อนของอะตอมของออกซิเจนในวงแหวนสำคัญต่อการวิเคราะห์ขนาดรูเปิดเช่นกัน โดยขนาดรูเปิดที่มีประสิทธิภาพจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิและจะลดขนาดตามการลดอุณหภูมิ ซึ่งสนับสนุนการดูดซับโมเลกุลที่โดยปกติแล้วขนาดโมเลกุลที่แพร่ผ่านจะสัมพันธ์กับขนาดรูเปิดของซีโอไลต์เป็นอย่างดี

2.8.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยทั่วไปจะใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) ซึ่งประกอบด้วยแหล่งของอะลูมินา ซิลิกา และแอลคาไล โดยรวมตัวกันเป็นเจลที่มีลักษณะไม่เป็นสารเนื้อเดียวกัน และจะก่อตัวขึ้นเป็นผลึกอย่างช้า ๆ ภายในช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิการเกิดผลึกจะอยู่ในช่วง 150-200 องศาเซลเซียส หรือสูงกว่านั้นที่ความดันเท่ากับความดันของไอน้ำอิ่มตัวในภาชนะนั้น ดังตารางที่ 2.4 ในบางครั้งอาจเกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ได้มากกว่า 1 ชนิด

ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่ดีที่สุดทำจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์หลายอย่างซึ่งประกอบไปด้วย อัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณน้ำที่เติมเข้าไป ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราเร็วในการกวน และปริมาณของไอออนบวกของทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปะปนกันอยู่ โดยปกติการก่อโครงสร้างของซีโอไลต์มีความสลับซับซ้อนมากแต่แนวความคิดหลักคือ ไอออนบวกที่มีอยู่จะช่วยทำให้เกิดแรงกระทำต่อสารก่อโครงสร้าง (templating action) ได้ดีขนาดไหน สารก่อโครงสร้างที่ใช้เป็นสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ที่ทำหน้าที่ให้ไอออนบวกของสารประกอบซิลิกาและอะลูมินาเข้ามาเกาะ ทำให้เกิดโครงสร้างของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตที่มีลักษณะโครงสร้างถอดแบบจากโครงสร้างของสารก่อโครงสร้างนั้น ๆ ในขั้นตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์ สารก่อโครงสร้างจะถูกกำจัดออกไปโดยการเผา (calcination) เหลือแต่โครงสร้างผลึกของอะลูมิโนซิลิเกตที่ต้องการเท่านั้น ตัวอย่างของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นสารก่อโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ แสดงไว้ในตารางที่ 2.5 และ 2.6

ตารางที่ 2.4 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ

ซีโอไลต์	สารตั้งต้น	องค์ประกอบของสารตั้งต้น (moles/ Al_2O_3)				อุณหภูมิและ เวลาในการบ่ม
		$(\text{R}_4\text{N})_2\text{O}$	Na_2O	SiO_2	H_2O	
Mordenite	NaAlO_2 , silica sol	-	2	12	xs	300 °C, 24 h.
Analcime	NaAlO_2 Silicic acid	-	1	2-10	xs	300 °C, 24 h.
A	NaAlO_2 sodium silicate NaOH	-	2	2	35	20-175 °C
X	NaAlO_2 , NaOH sodium silicate colloidal SiO_2	-	3.6	3	144	20-120 °C
Y	NaAlO_2 , NaOH sodium silicate	-	8	20	320	20-175 °C
Ferrierite	silica gel	-	1	10	Excess NaOH	150 °C
ZK-5	silica gel NaAlO_2 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_1(\text{OH})_2$	11 DDO ^a	1.5	11	480	100 °C, 192 h.
β	colloidal SiO_2 Al and NaAlO_2 TEA-OH	10.5 TEA ^b	0.33	99	1400	100 °C, 1440 h.
ZSM-5	TPA-OH NaAlO_2 , SiO_2	8.6 TPA ^c	10	27.7	453	150 °C, 120-192 h.
$\text{TMA}\Omega$	colloidal SiO_2 $\text{Al}(\text{OH})_2$, NaOH TMA-OH	1.4 TMA ^d	5.6	20	280	100 °C, 64 h.

(a) DDO คือ 6-hydroxy-D-norleucine (b) TEA คือ tetraethylammonium

(c) TPA คือ tetrapropylammonium (d) TMA คือ tetramethylammonium

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารก่อโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์

ซีโอไลต์	Organic template
Beta	DABCO (+HF) (+MeNH ₂)
ferrierite	H ₂ N(CH ₂) _n NH ₂ , n=3,4
gismondine	Me ₄ N ⁺
sodalite	Me ₄ N ⁺
ZSM-5	Pr ₄ N ⁺ (+F ⁻) Pr ₃ NH ⁺ (+F ⁻) Pr ₂ NH ₂ ⁺ (+F ⁻)
ZSM-11	H ₂ N(CH ₂) _n NH ₂ , n=5,6 H ₂ N(CH ₂) _n NH ₂ , n=7,10
ZSM-12	DABCO (+HF) (+MeNH ₂)
ZSM-22	CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂ (+HF)
ZSM-23	d- <i>n</i> -propylamine (+HF)

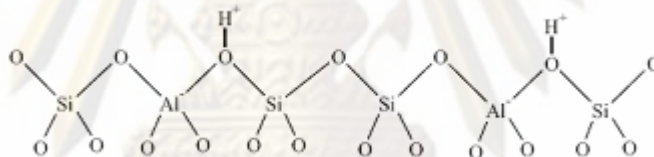
ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างสารอนินทรีย์ (แอลคาไลหรือแอลคาไลเอิร์ท) และสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารก่อโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์

ซีโอไลต์	Inorganic + organic template
High-silica faujasite	Na ⁺ + 15-crown-5 Na ⁺ + (HOCH ₂ CH ₂) ₂ Me ₂ N ⁺ Na ⁺ + Pr ₄ N ⁺ and/or Bu ₄ N ⁺
Hexagonal analogues of faujasite	Na ⁺ + 18-crown-6 Na ⁺ + MaEt ₃ N ⁺
MCM-22	Na ⁺ + hexamethyleneimine
Nu-86	Na ⁺ + Me ₃ N ⁺ (CH ₂) _n N ⁺ Me ₃ (n=8,9)
Nu-87	Na ⁺ + Me ₃ N ⁺ (CH ₂) _n N ⁺ Me ₃ (n=8-12)
ZSM-18	Na ⁺ + tris-quaternary ammonium
ZSM-57	Na ⁺ + Et ₃ N ⁺ (CH ₂) ₅ N ⁺ Et ₃
ZSM-58	Na ⁺ + methyltropylium

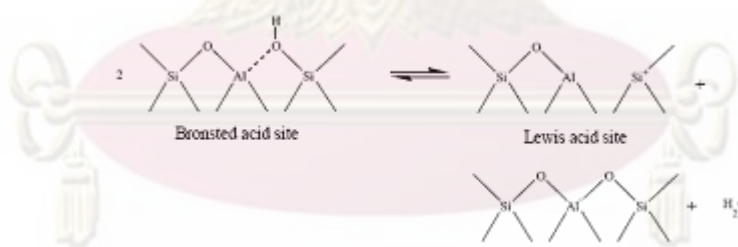
2.8.5 สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

สมบัติที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์มี 2 ประการ คือ สมบัติการเลือกจำเพาะและความเป็นกรด สมบัติการเลือกจำเพาะเกิดขึ้นจากโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดนั้น ๆ โดยถูกกำหนดด้วยอะตอมของออกซิเจนที่ล้อมรอบรูเปิด ดังนั้นสารตั้งต้นต้องมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของซีโอไลต์ จึงจะสามารถแพร่เข้าทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนได้ ส่วนสมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

(1) ชนิดของตำแหน่งกรด แบ่งออกเป็น 2 ชนิดหลัก ๆ คือ กรดบราวน์สเตท (Bronsted acid) มีตำแหน่งกรดเป็น $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$ ซึ่งเป็นตำแหน่งกรดที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.22 และกรดลิวอิส (Lewis acid) มีตำแหน่งกรดเป็น $\equiv\text{Al}$ ซึ่งตำแหน่งกรดบราวน์สเตท (Bronsted acid site) สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นตำแหน่งกรดลิวอิส (Lewis acid site) ได้ โดยการปรับสภาพซีโอไลต์ที่อุณหภูมิสูง เกิดการสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.22 โครงสร้างตำแหน่งกรดบราวน์สเตท (Bronsted acid site)



รูปที่ 2.23 การแปลงสภาพของตำแหน่งกรดบราวน์สเตทเป็นตำแหน่งกรดลิวอิส

(2) ปริมาณของตำแหน่งกรด กำหนดด้วยอัตราส่วน Si/Al ถ้าปริมาณของอะลูมิเนียมในเยื่อตาจะทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกรดมาก จึงเพิ่มลักษณะชอบน้ำแก่ซีโอไลต์ ทำให้เกิดการดูดซับสารตั้งต้นบนพื้นผิวซีโอไลต์มากขึ้น ซึ่งบางครั้งอาจทำให้เกิดการอุดตันรูพรุนได้

(3) ความแรงของตำแหน่งกรด กำหนดด้วยอัตราส่วน Si/Al เช่นกัน ถ้าปริมาณอะลูมิเนียมลดลง ทำให้ความแรงกรดเพิ่มขึ้น แต่ในกรณีที่อัตราส่วน Si/Al ต่ำ ๆ จะไม่ทำให้ความแรงกรดเพิ่มขึ้น

สมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์ สามารถปรับแต่งได้ผ่านการบำบัดด้วยกรดหรือเบส และการกราฟ (grafting) หมู่อินทรีย์บนพื้นผิวซีโอไลต์

2.8.6 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีสมบัติเป็นกรด (acid properties) และการเลือกจำเพาะ (selective properties) สูง มีความเสถียรทางความร้อนและความร้อนในภาวะที่มีน้ำ (thermal and hydrothermal stability) จึงสามารถฟื้นฟูสภาพด้วยความร้อน (thermal regeneration) และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการเผา (calcination) ในบรรยากาศที่มีออกซิเจน จึงมักนำเอาซีโอไลต์มาใช้งาน 4 ประเภทหลัก ๆ ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน (alkylation) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) เป็นต้น โดยมีการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับปฏิกิริยามากขึ้น A. Corma et al. [15] ได้นำ MCM-22 precursor มาแยกชั้นลามิเนตออก เกิดเป็นซีโอไลต์โครงสร้างใหม่คือ delaminated MCM-22 หรือ ITQ-2 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ *m*-xylene ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่า ITQ-2 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของ *m*-xylene สูงขึ้นจาก MCM-22 เนื่องจากพื้นที่ผิวภายนอกมากขึ้น ทำให้สารตั้งต้นมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวดังกล่าวมากขึ้น

A. Gola et al. [16] ทำการปรับอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์ Y เพื่อเพิ่มความเป็นกรด (acidity) โดยการนำซีโอไลต์ Y ผ่านไอน้ำ (hydrothermal steaming) ทำให้อะตอมของอะลูมิเนียมถูกดึงออกจากโครงสร้างซีโอไลต์ (dealumination) จากนั้นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต (ammonium nitrate; NH_4NO_3) แล้วนำไปเผา (calcination) อะตอมของซิลิกอนจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่แทนที่อะตอมของอะลูมิเนียมที่หลุดออกไป ทำให้อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูงขึ้น เพิ่มความเป็นกรดของซีโอไลต์ และมีโครงสร้างที่คงทนต่อความร้อนมากขึ้น เรียกว่า Ultrastable Y (USY)

ซึ่งในปัจจุบัน USY นำมาใช้ในกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) การแตกสลาย (cracking) และแอลคิลเลชันของไฮโดรคาร์บอนในโรงกลั่นน้ำมัน

2. ใช้เป็นสารดูดซับ (sorption agent) ซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นรูพรุน ทำให้มีสมบัติการเลือกจำเพาะ สามารถดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด จึงนำซีโอไลต์มาใช้ในการแยกสาร (separation) การทำให้บริสุทธิ์ (purification) และการทำให้แห้ง (dehydration) โดยซีโอไลต์สามารถดูดซับและคายน้ำได้ คือเมื่อให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ น้ำในรูพรุนจะระเหยออกไป แต่เมื่อซีโอไลต์สัมผัสกับไอน้ำอีกครั้ง ก็สามารถดูดซับน้ำได้อีก นอกจากนี้ยังใช้ซีโอไลต์ในการดูดซับสารอื่น เช่น ไอโอดีน ตะกั่ว และแอมโมเนีย เป็นต้น

3. สารลดความกระด้างของน้ำ (water softener) เนื่องจากซีโอไลต์มีประจุบวกของโลหะ แอลคาไลเกาะอยู่อย่างหลวมๆ เช่น โซเดียม หรือโพแทสเซียม จึงสามารถแลกเปลี่ยนประจุกับ แคลเซียมและแมกนีเซียมไอออน ซึ่งเป็นประจุของโลหะที่อยู่ในน้ำกระด้างได้

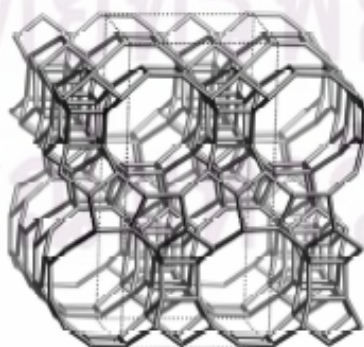
4. ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) ซีโอไลต์สามารถใช้ในการกำจัด แอมโมเนียในน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในรูพรุน ของซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) จากไอเสียเครื่องยนต์ให้ กลายเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ปลอดภัย ขจัดไอโซโทปกัมมันตรังสีของซีเซียมและ สตรอนเทียมจากกากนิวเคลียร์ และใช้แลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของไดวาเลนต์ (divalent) ได้

การแลกเปลี่ยนไอออนจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของแคตไอออน
- อุณหภูมิที่ใช้
- ความเข้มข้นของแคตไอออนในสารละลาย
- ชนิดของแอนไอออนที่รวมตัวกับแคตไอออนในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

2.9 ซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัย (zeolites used in the present thesis)

2.9.1 ซีโอไลต์ β หรือ BEA มีการเชื่อมต่อของรูพรุนแบบ 3 มิติ มีอะตอมของออกซิเจน เชื่อมต่อกัน 12 อะตอม ขนาดรูพรุนซีโอไลต์อยู่ระหว่าง 7-8 อังสตรอม (รูปที่ 2.24) และมี อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมอยู่ระหว่าง 10-100

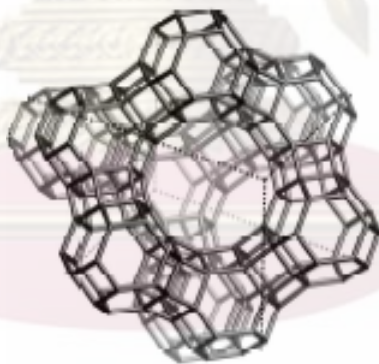


รูปที่ 2.24 โครงสร้างของซีโอไลต์ β

ซีโอไลต์ β สังเคราะห์ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1967 จากเจลของโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกตและเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ มีฟุ้งซิลิกา (fumed silica) เป็นแหล่งซิลิกา โซเดียมอะลูมิเนต (sodium aluminate; NaAlO_2) เป็นแหล่งอะลูมิเนียม และเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetraethylammonium hydroxide; TEAOH) เป็นสารก่อโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ให้ความร้อนในช่วง 100-140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6-75 วัน โดยใช้ปฏิกรณ์ความดันสูง (teflon-lined stainless steel autoclave) เพื่อให้โครงสร้างเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึก (crystallization) จากนั้นจึงนำไปเผา (calcinations) เพื่อกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์ในซีโอไลต์ออก

ซีโอไลต์ β นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เนื่องจากมีความคงทนต่อความร้อนสูงและทนต่อสารเคมี ใช้เป็นวัสดุแลกเปลี่ยนไอออนในอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา

2.9.2 ซีโอไลต์ Y มีโครงสร้างแบบ faujasite (FAU) มีการเชื่อมต่อของรูพรุนแบบ 3 มิติ มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบรูเปิด 12 อะตอม ขนาดรูเปิดภายนอกอยู่ระหว่าง 7-8 อังสตรอม ดังรูปที่ 2.25 และมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมน้อยกว่า 1.5



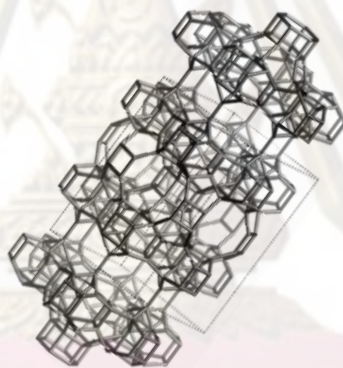
รูปที่ 2.25 โครงสร้างของซีโอไลต์ Y

ซีโอไลต์ Y สังเคราะห์โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล มีซิลิกาโซล (silica sol) เป็นแหล่งซิลิกา ส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH) และโซเดียมอะลูมิเนต (sodium aluminate; NaAlO_2) เป็นแหล่งอะลูมิเนียม ให้ความร้อนประมาณ 80-160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน ในปฏิกรณ์ความดันสูง (teflon-lined stainless steel autoclave) เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึก (crystallization) จากนั้นจึงนำไปเผา เพื่อกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์ที่เป็นสารก่อโครงสร้างผลึกออก

ซีโอไลต์ Y นิยมใช้ในการดูดซับสารในกระบวนการแยก หรือการทำให้บริสุทธิ์ เนื่องจากมีขนาดรูพรุนใหญ่และมีพื้นที่ผิวภายนอกสูง นอกจากนี้ซีโอไลต์ Y ยังสามารถนำมาปรับปรุงสมบัติ

ความเป็นกรดได้โดยการนำไปแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต (ammonium nitrate; NH_4NO_3) เพื่อเพิ่มความแรงกรด อยู่ในรูปซีโอไลต์ USY ซึ่งนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมการกลั่น เช่น ปฏิกิริยาการแตกสลาย (cracking) เป็นต้น

2.9.3 ซีโอไลต์ MCM-22 มีโครงสร้างแบบ MWW มีการเชื่อมต่อของรูพรุนแบบ 3 มิติ มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบรูเปิด 10 อะตอม โดยมีช่องว่างขนาดใหญ่ทรงกระบอก (cylindrical supercage) $7.1 \times 7.1 \times 18.4$ อังสตรอม เชื่อมต่อกับช่องว่างขนาด 4.0×5.5 อังสตรอม จำนวน 6 ช่อง มีขนาดรูเปิดภายนอกอยู่ระหว่าง 6-7 อังสตรอม ดังรูปที่ 2.26 และมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมอยู่ระหว่าง 10-30

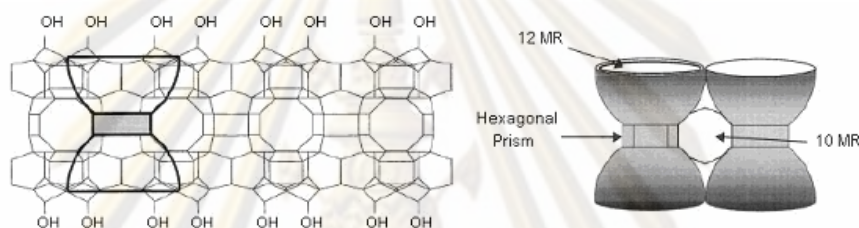


รูปที่ 2.26 โครงสร้างของซีโอไลต์ MCM-22

ซีโอไลต์ MCM-22 ถูกสังเคราะห์ครั้งแรกโดยบริษัทโมบิล (Mobil cooperation) โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล มีเฮกซะเอทิลีนอิมาย (hexamethylenimine; HMI) เป็นสารก่อโครงสร้างผลึก และมีซิลิกา (SiO_2) เป็นแหล่งซิลิกา ส่วนโซเดียมอะลูมิเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นแหล่งอะลูมิเนียม ทำการตกผลึกในปฏิกรณ์ความดันสูง จากนั้นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แล้วเผาเพื่อกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์ที่เป็นสารก่อโครงสร้างผลึกออก

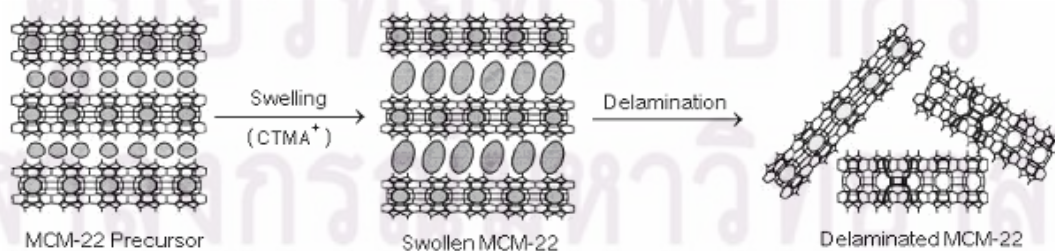
ซีโอไลต์ MCM-22 มีความเสถียรต่อความร้อนสูง มีสมบัติการเลือกจำเพาะและความเป็นกรดสูง จึงนิยมนำซีโอไลต์ MCM-22 มาใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการแยก

2.9.4 ซีโอไลต์ delaminated MCM-22 (del-MCM-22) มีโครงสร้างแบบ ITQ-2 มีการเชื่อมต่อของรูพรุนแบบ 3 มิติ มีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบรูเปิด 10 และ 12 อะตอม โครงสร้างชนิด “House of card” ลักษณะเป็นแผ่นบางมีความหนา 25 อังสตรอม ในแต่ละชั้นเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมจัดเรียงตัวเป็นถ้วย ขนาด 7.1×7.1 อังสตรอม มีพื้นที่ผิวภายนอกมากกว่า 700 ตารางเมตรต่อกรัม สามารถทะลุผ่านเข้าไปในแผ่นขนาด 6 วงได้ทั้งสองด้าน มีความสูงภายใน 18.2 อังสตรอม ถ้วยเหล่านี้เป็นโพรงครึ่งวงขนาด 12 วง และมีโพรงขนาด 10 วงอยู่ระหว่างถ้วย ดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 โครงสร้างของซีโอไลต์ delaminated MCM-22

ซีโอไลต์ delaminated MCM-22 สังเคราะห์ได้จากการทำซีโอไลต์ MCM-22 precursor ให้อบในสารละลายเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (hexadecyltrimethylammonium bromide; CTABr) และสารละลายเตตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrapropylammonium hydroxide; TPAOH) ทำให้เกิด Cetyltrimethylammonium cations (CTMA⁺) ซึ่งจะช่วยกำจัดสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ โดยการแลกเปลี่ยนไอออน จากนั้นจึงแยกلامีนา (laminar) แต่ละชั้นออกจากกัน โดยใช้คลื่นเสียงความถี่สูง (sonicate) ทำให้ได้ซีโอไลต์ชั้นเดี่ยว ที่เรียกกันทั่วไปว่า ITQ-2 หรือ delaminated MCM-22 ดังรูปที่ 2.28



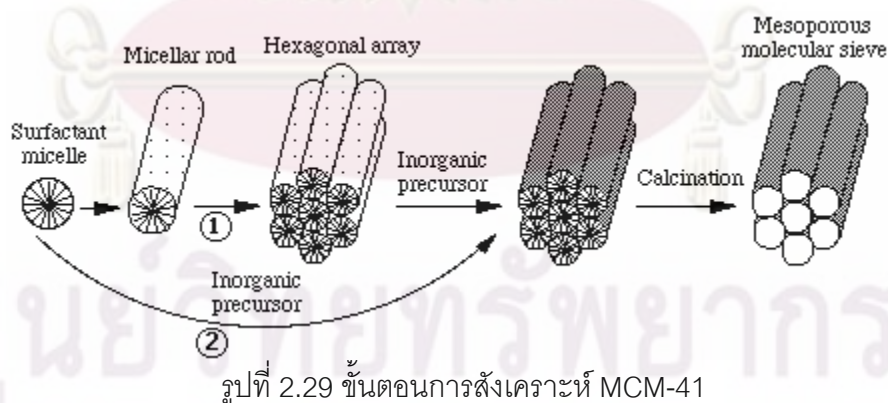
รูปที่ 2.28 การเตรียมซีโอไลต์ delaminated MCM-22

เนื่องจากซีโอไลต์ ITQ-2 มีพื้นที่ผิวภายนอก (external surface area) สูงและมีตำแหน่งที่ว่างไว้เพิ่มขึ้น จึงเหมาะสมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่สารตั้งต้นมีขนาดโมเลกุลใหญ่ ไม่สามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดภายในรูพรุนที่มีรูเปิดเป็นอะตอมของออกซิเจน 10 อะตอมได้ อย่างไรก็ตาม การใช้เพียงพื้นที่ผิวภายในในการเร่งปฏิกิริยา จะทำให้สมบัติการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ลดลงได้

2.10 มิโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟ (mesoporous molecular sieve) [17,18]

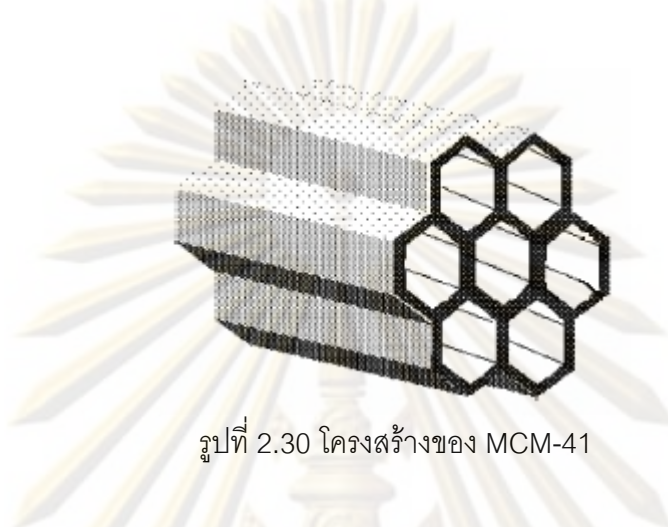
วัสดุรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) เป็นวัสดุที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ระหว่าง 20-500 อังสตรอม เช่น MCM-41, MCM-48 และ MCM-56

MCM-41 มีองค์ประกอบหลักเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) สังเคราะห์ได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate; Na_2SiO_3) เป็นแหล่งซิลิกาและสารละลาย Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) โดยเริ่มจากสารลดแรงตึงผิวก่อตัวเป็นไมเซลล์ (micelle) จากนั้นแถวของไมเซลล์ได้จัดเรียงตัวแบบทรงหกเหลี่ยม เมื่อใส่แหล่งซิลิกาลงไป จะไปจับกับส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวเกิดการควบแน่น (condensation) แล้วเมื่อนำไปกำจัดสารลดแรงตึงผิวออก (calcination) จะทำให้เกิดช่องว่างรูพรุนได้เป็นรูพรุนขนาดกลาง รูปที่ 2.29



โดยปกติแล้ว MCM-41 มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 20-30 อังสตรอม มีพื้นที่ผิวเฉลี่ย 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม โดยรูพรุนมีการจัดเรียงเป็นทรงหกเหลี่ยมสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 2.30 พื้นผิวซิลิกาภายในเมื่อออกซิเจนจับกับโปรตอนกลายเป็นหมู่ซิลินอล (Si-OH) จะมีสมบัติมีขั้ว (hydrophilicity) และทนต่อความร้อนได้ดี ด้วยลักษณะเด่นดังกล่าวจึงสามารถนำมาใช้เป็นตัว

รองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst support) และวัสดุดูดซับ (adsorbent) ในปัจจุบันพบว่า วัสดุ MCM-41 ยังไม่ได้มีการผลิตในเชิงพาณิชย์เนื่องจากสารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีราคาแพง



รูปที่ 2.30 โครงสร้างของ MCM-41

MCM-41 มีประสิทธิภาพการดูดซับสารอินทรีย์ชนิดมีขั้วได้ดี เนื่องจากสภาพความมีขั้วของหมู่ Si-OH ที่ผิวของวัสดุ แต่สำหรับสารอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้วปริมาณการดูดซับต่ำโดยเฉพาะอย่างยิ่งในภาวะที่มีความชื้น เนื่องจากเกิดการแข่งขันในการดูดซับของน้ำและสารอินทรีย์ ดังนั้นการพัฒนาวัสดุ MCM-41 มาใช้งานเป็นตัวดูดซับสำหรับงานทางด้านอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ระเหยได้จึงต้องมีการปรับปรุงผิวสมบัติเพื่อให้มีความเหมาะสมในการใช้งานมากยิ่งขึ้น

2.11 แร่ดินเหนียว (clay minerals) [19,20]

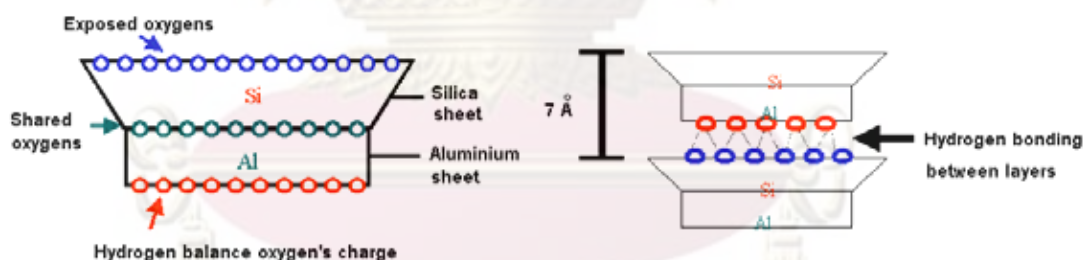
แร่ดินเหนียว เป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมฟิลาซิลิเกต (hydrous aluminium phyllosilicates) บางครั้งประกอบด้วยเหล็ก, แมกนีเซียม, โดหะแอลคาไล, แอลคาไลเอิร์ท และประจุบวกอื่น ๆ ดินเหนียวมีโครงสร้างคล้ายกับไมคาส (micas) ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นหกเหลี่ยมแบนราบ (flat hexagonal sheets) มีขนาดเล็กกว่า 2 ไมครอน มีพื้นผิวจำเพาะสูง พองตัวเมื่อมีน้ำและหดตัวเมื่อแห้ง เหนียว และลื่นมือ มีสีต่าง ๆ เช่น น้ำตาล แดง และดำ ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคถูกเคลือบด้วยออกไซด์ของเหล็กและฮิวมัส โดยทั่วไปแร่ดินเหนียวเกิดขึ้นจากการแปรสภาพ ผุพัง (weathering) ของแร่ดั้งเดิม ซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากการกระทำของน้ำในสภาพอุณหภูมิและความดันปกติ (hydrothermal) แร่ดินเหนียวโดยทั่วไปอยู่ในหินชั้นเซดิเมนทารี (sedimentary rock) ซึ่งมีลักษณะเป็นแร่ดินที่มีความละเอียด อย่างเช่น เชล (shale), มัสสโตน (mudstone) และ ซิลตโตน (siltstone) และในหินชนวนชั้นเมตามอฟิก (metamorphic slate)

แร่ดินเหนียวมี 2 ลักษณะ คือแบบชั้น 1:1 และ 2:1 โดยแร่ดินเหนียวแบบชั้น 1:1 ประกอบด้วยแผ่นเตตระฮีดรอล (tetrahedral sheets) ของซิลิกา 1 แผ่นและแผ่นออกตะฮีดรอล (octahedral sheets) ของอะลูมินา 1 แผ่นประกบกัน เช่น คาโอไลไนต์ (kaolinite) และ เซอร์เพนไทต์ (serpentine) ส่วนแร่ดินแบบ 2:1 ประกอบด้วยแผ่นเตตระฮีดรอลของซิลิกา 2 แผ่นประกบเข้ากับแผ่นออกตะฮีดรอลของอะลูมินากับแมกนีเซียม 1 แผ่น เช่น อิลไลต์ (illite), สเมคไทต์ (smectite), แอตทาพูลไกต์ (attapulgite) และ คลอไรท์ (chlorite)

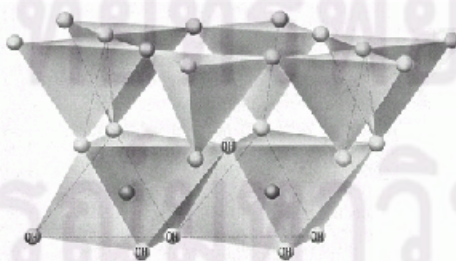
แร่ดินแบ่งออกเป็น 4 ชนิดหลักๆ คือ

1. กลุ่มคาโอไลไนต์ (kaolinite group)

ได้แก่ คาโอไลไนต์ (kaolinite), ดิคไคต์ (dickite) และนาโคริต์ (nacrite) มีสูตรโครงสร้าง $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ลักษณะโครงสร้างโดยทั่วไปของกลุ่มคาโอไลไนต์เป็นแบบชั้น 1:1 ซึ่งประกอบด้วยแผ่นซิลิเกต (silicate sheets; Si_2O_5) 1 แผ่น ประกบทับแผ่นของอะลูมิเนียมออกไซด์/ไฮดรอกไซด์ (aluminum oxide/hydroxide layers; $\text{Al}_2(\text{OH})_4$) 1 แผ่น โดยมีอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมร่วมเกาะอะตอมของออกซิเจนตัวเดียวกันในด้านที่ประกบเข้าหากัน จึงทำให้แผ่นทั้งสองประสานรวมกันเข้าเป็นผลึกของแร่คาโอไลไนต์ ดังรูป 2.31



รูปที่ 2.31 ลักษณะโครงสร้างแบบชั้น 1:1 ของกลุ่มคาโอไลไนต์

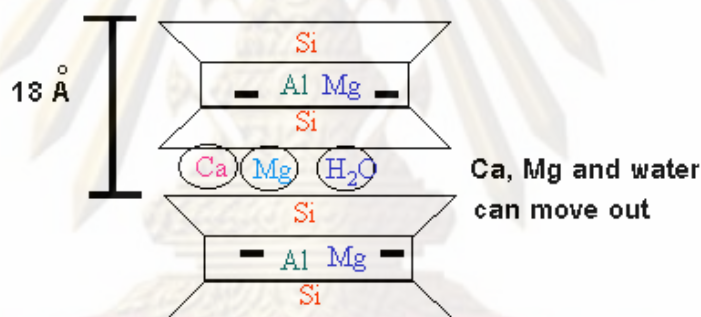


รูปที่ 2.32 ลักษณะโครงสร้างของคาโอไลไนต์

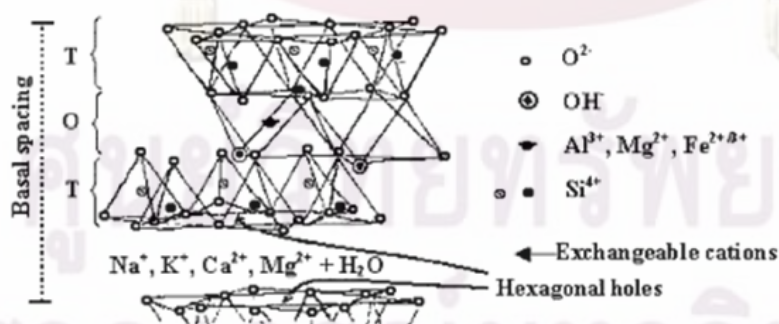
แร่ดินในกลุ่มกาโอไลไนท์ใช้สำหรับผลิตกระดาษเงาในอุตสาหกรรมกระดาษ สารเติมแต่งสำหรับสี, ยาง และพลาสติกในอุตสาหกรรมเซรามิก

2. กลุ่มมอนท์มอริลโลไนต์/สเมคไทต์ (Montmorillonite/Smectite group)

แร่ดินในกลุ่มนี้ประกอบด้วยแร่หลายชนิด ได้แก่ ไพโรฟิลไลต์ (pyrophyllite), ทัลค์ (talc), เวอร์มิคูไลต์ (vermiculite), ซอลโคไนต์ (sauconite), ซาปอนไนต์ (saponite), นอนโทรไนต์ (nontronite) และมอนท์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) ซึ่งแตกต่างกันที่ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี สูตรโครงสร้างโดยทั่วไปคือ $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 - xH_2O$ ซึ่ง x แทนด้วยปริมาณน้ำที่อยู่เป็นองค์ประกอบของแร่ดินเหนียว ลักษณะโครงสร้างโดยทั่วไปของกลุ่มมอนท์มอริลโลไนต์/สเมคไทต์ประกอบด้วย แผ่นซิลิกา (silica sheet) 2 แผ่น และ แผ่นอะลูมินา (alumina sheet) 1 แผ่น เป็นชนิดแบบชั้น 2:1 ดังรูปที่ 2.33 โดยมีอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมในแผ่นเหล่านี้ต่างก็เกาะยึดออกซิเจนร่วมกัน ประกอบกันเป็นผลึกของมอนท์มอริลโลไนต์/สเมคไทต์ ดังรูปที่ 2.34

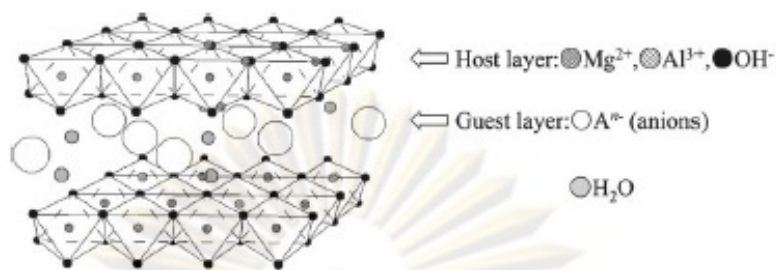


รูปที่ 2.33 ลักษณะโครงสร้างแบบชั้น 2:1 ของกลุ่มมอนท์มอริลโลไนต์/สเมคไทต์



รูปที่ 2.34 โครงสร้างของมอนท์มอริลโลไนต์

(T, tetrahedral sheet; O, octahedral sheet)



รูปที่ 2.35 โครงสร้างของไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite)
(สูตรโครงสร้าง $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$)

ในอุตสาหกรรมมักนำแร่ดินกลุ่มนี้มาใช้เป็นส่วนประกอบในแป้งทาหน้า เช่น ทัลค์ (talc) เป็นสารเติมแต่งในสี, ยาง, อุปกรณ์ไฟฟ้า, พอร์ตเลนที่ทนความร้อนและกรด และใช้เป็นพลาสติกไฮเซออร์ (plasticizers) ในแม่แบบทรายและวัสดุอื่นๆ

3. กลุ่มอิลไลท์ (Illite group)

แร่ดินเหนียวกลุ่มอิลไลท์ เป็นองค์ประกอบหลักของหินอัคนีและหินแปร มีสูตรโครงสร้างคือ $(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ โดยที่ x คือปริมาณน้ำที่อยู่ในแร่ดิน ลักษณะโครงสร้างโดยทั่วไปของแร่ดินเหนียวกลุ่มอิลไลท์ ประกอบด้วยแผ่นซิลิกา (silica sheet) 2 แผ่น ประกบแผ่นอะลูมินา (alumina sheet) 1 แผ่น คล้ายกับกลุ่มมอนท์มอริลโลไนต์/สเมคไทต์ แร่พวกนี้คล้ายมาสโคไวต์แต่มีโพแทสเซียมในผลึก (Interlayer) น้อยกว่าและมีน้ำในช่องแร่ดินมากขึ้น แร่อิลไลต์ไม่ขยายตัวเมื่อเปียกและหดตัวเมื่อแห้ง โดยทั่วไปมักใช้แร่กลุ่มนี้ซึ่งเป็นส่วนประกอบในหินบางๆ เป็นสารเติมแต่งและใช้ในการขุดเจาะโคลน

4. กลุ่มคลอไรต์ (Chlorite group)

แร่ดินในกลุ่มนี้อาจไม่ใช่ดินเสมอไป บางครั้งจะแยกบางกลุ่มออกจากฟิลโลซิลิเกต ซึ่งแร่ดินกลุ่มนี้ไม่เป็นที่รู้จักมากนัก ยกตัวอย่างเช่น เอมิไซต์ (amesite), คามอไซต์ (chamosite), กอนเยอไรต์ (gonyerite), โอดิไนต์ (odinite), และ ทูริงไกต์ (thuringite) เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.12 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Y. Pouilloux et al. [3] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกและกรดโอเลอิก โดยใช้ ion-exchange resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า อัตราการดูดซับกลีเซอรอลและกรดไขมันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี จะส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น และการกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาด้วยโมเลกุลาร์ซีฟ ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้เป็น 90 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกจำเพาะเท่ากับ 85 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมันเท่ากับ 6 อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 90 องศาเซลเซียส และเวลาการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง นอกจากนี้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันที่สั้นลง จะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากสายโซ่ที่สั้นกว่าจะสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยายังตำแหน่งที่ร่องไวกภายในรูพรุนได้ง่ายกว่า

M. da S. Machado et al. [4] ศึกษาการสังเคราะห์กลีเซอรอลโมโนลอรเตดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริก โดยใช้ซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ซีโอไลต์ β , Y และมอร์ดีไนต์ ที่มีอัตราส่วน Si/Al ต่าง ๆ โดยศึกษาปัจจัยความเร็วรอบวน อุณหภูมิทำปฏิกิริยา อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดลอริก และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ซีโอไลต์ Y ที่มีอัตราส่วน Si/Al สูงขึ้น ทำให้ได้ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อกลีเซอรอลโมโนลอรเตดสูงขึ้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่มีปริมาณ Al ต่ำ มีตำแหน่งที่ร่องไวกที่แรงกว่า อีกทั้งซีโอไลต์ Y ที่มีอัตราส่วน Si/Al สูง แสดงความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มากกว่าด้วย ในทางตรงกันข้ามซีโอไลต์มอร์ดีไนต์ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกจำเพาะต่อกลีเซอรอลโมโนลอรเตดต่ำ เนื่องจากข้อจำกัดด้านการแพร่ของซับสเตรทอินทรีย์ (organic substrate) ไปยังตำแหน่งที่ร่องไวกภายในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยระบบรูพรุนมิติเดียว (monodimensional channel system) ซึ่งจำกัดปฏิกิริยาให้เกิดขึ้นบนตำแหน่งที่ร่องไวกที่พื้นผิวภายนอกอนุภาค ส่วนซีโอไลต์ β เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยมีการเลือกจำเพาะต่ออนุพันธ์โมโนกลีเซอไรด์เป็น 60 เปอร์เซ็นต์ ที่ผลได้ 20 เปอร์เซ็นต์

Joaquín Pérez-Pariente et al. [18] ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลอริกและกรดโอเลอิกด้วยซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ซีโอไลต์ β , USY และมอร์ดีไนต์ และวัสดุรูพรุนขนาดกลาง MCM-41 ที่มีหมู่ฟังก์ชัน (functionalised ordered mesoporous MCM-41) ที่มีอัตราส่วน Si/Al และวิธีการเตรียมแตกต่างกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 (Si/Al=15) มีความว่องไวต่ำกว่าซีโอไลต์ แต่มีการเลือกจำเพาะต่อโมโนโอเลอีนสูงกว่า เนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าซีโอไลต์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ที่มีหมู่เมทิลมาก ซึ่งเตรียมโดยวิธีการควบแน่นร่วม (co-condensation) มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซึ่ง

กรณีที่ใช้กรดลิกเป็นกรดไขมัน มีการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์เป็น 95 เปอร์เซ็นต์ ส่วนกรดโอเลอิก มีการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์เป็น 80 เปอร์เซ็นต์

Wim D. Bossaert et al. [21] ศึกษาการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลิก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด ได้แก่ HUSY, เรซินซิลโฟนิค, ซิลิกาเจล และวัสดุพูนขนาดกลางที่มีหมู่ซิลโฟนิค ซึ่งเตรียมโดยการกราฟ 3-เมอร์แคพโทโพรพิล แล้วผ่านการออกซิเดชันด้วย H_2O_2 พบว่า ซิลิกาเจลที่มีหมู่ซิลโฟนิค มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 112 องศาเซลเซียส ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง เนื่องจากมีรูพูนขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

Isabel Díaz et al. [22] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดลิกและกรดโอเลอิก โดยใช้ MCM-41 ที่พื้นผิวประกอบด้วยหมู่แอลคิล (เมทิล หรือ โพรพิล) และหมู่กรดซิลโฟนิคที่เตรียมโดยวิธีการควบแน่นร่วมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด พบว่า การเพิ่มปริมาณของหมู่เมทิลบนพื้นผิว ส่งผลให้ความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินเพิ่มขึ้นเป็น 95 เปอร์เซ็นต์ ที่ผลได้ของโมโนลอรินเท่ากับ 60 เปอร์เซ็นต์ ส่วนกรณีที่ใช้กรดโอเลอิกเป็นกรดไขมัน การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์เป็น 63 เปอร์เซ็นต์ ที่ผลได้ของโมโนลอรินเท่ากับ 60 เปอร์เซ็นต์ เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 100 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยาเป็น 8 ชั่วโมง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

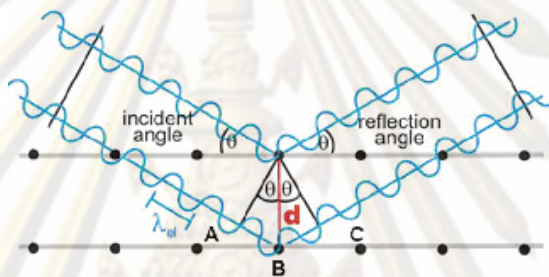
3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ช้อนตักสาร (spatula)
2. ชามกระเบื้อง (crucible)
3. โถปลอดความชื้น (desiccator)
4. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
5. เครื่องชั่ง (analytical balance)
6. ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
7. ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร
8. กรวยหยด (dropping funnel)
9. คอลัมน์แก้ว (glass column)
10. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
11. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
12. เครื่องกวนพร้อมให้ความร้อน (hot plate stirrer)
13. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
14. โรตاميเตอร์ (rotameter)
15. ท่อเทฟลอน (teflon tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/16 นิ้ว
16. กรวยกรอง (separating funnel)
17. กระจกกรองเบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตร
18. ไมโครปิเปต (micropipette)

3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้หลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะทำให้เกิดรังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (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)

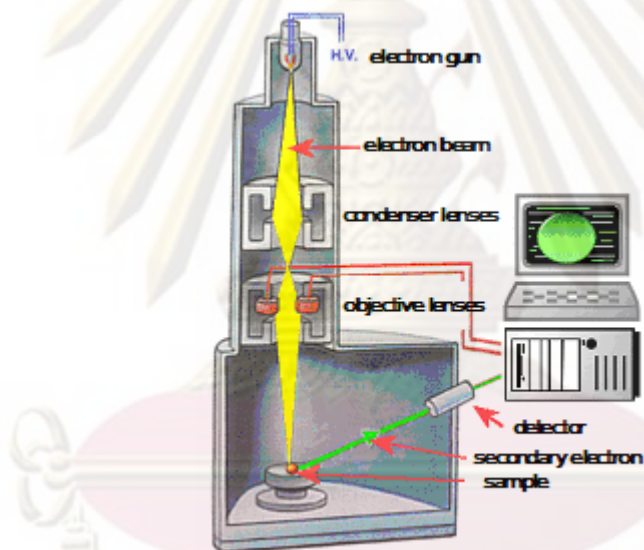
θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบ (angle between the lattice plane and X-Ray, degree)

n คือ จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

2. เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope: SEM)

เครื่อง SEM ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น JSM-5800 LV ยี่ห้อ JEOL เครื่อง SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐาน (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการทำงานของ SEM เริ่มจากการปล่อยลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) โดยใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสอิเล็กตรอนนั้นให้ตกกระทบผิวหน้าของสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหรืออิเล็กตรอนทุติยภูมิหลุดออกมา แล้วสะท้อนไปยังเครื่องรวบรวมอิเล็กตรอน เครื่องจับสัญญาณจะจับสัญญาณไว้แล้วขยายให้มากขึ้น เพื่อส่งผลและแปรเป็นภาพออกมา



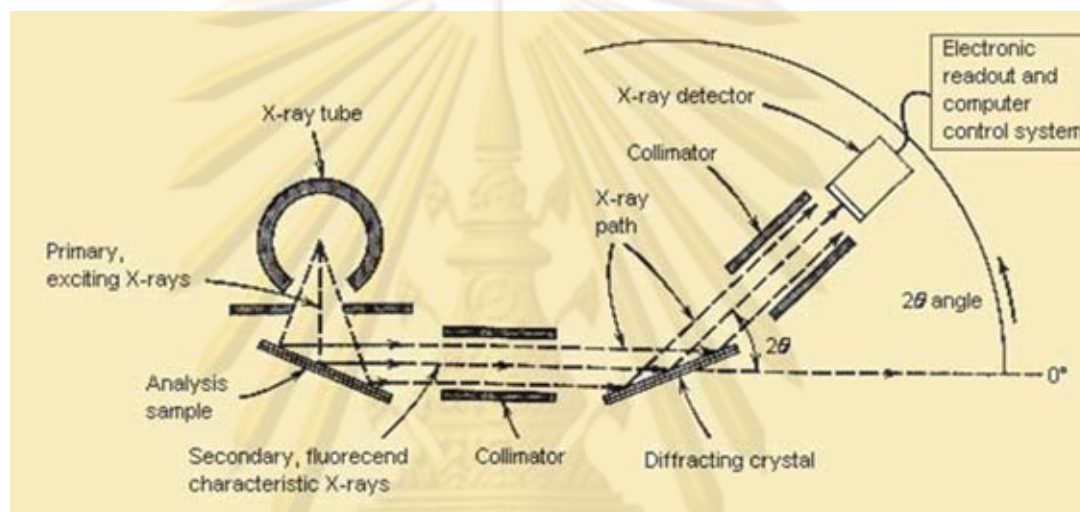
รูปที่ 3.2 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

3. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence: XRF)

เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น PW2400 ยี่ห้อ Phillips เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยวัดปริมาณรังสีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง โดยรังสีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่าน คอลลิเมเตอร์ (collimator) ในรูปลำรังสีขนานไปยัง Diffracting crystal ซึ่งมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d) ที่แน่นอน เช่น คิวทซ์, ลิเทียมฟลูออไรด์และโมกกา เป็นต้น โดย Diffracting crystal จะทำให้อัตราการเกิดการเลี้ยวเบนเข้าสู่เครื่องตรวจจับรังสีเอกซเรย์ (X-ray detector) โดยปกติ Diffracting

crystal จะทำมุม θ กับระนาบรังสีซึ่งขนานจากคอลลิเมเตอร์และทำมุม 2θ กับเครื่องตรวจวัด ดังรูปที่ 3.3 การคำนวณหาค่าความยาวคลื่น (Wavelength, λ) ของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์จากสารตัวอย่างทำได้โดยแทนค่าในสมการ Bragg's law

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$



รูปที่ 3.3 ระบบภายในเครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์



รูปที่ 3.4 เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence) รุ่น PW2400 ยี่ห้อ Phillips

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์กรดไขมันและกลีเซอไรด์

ปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์สำหรับงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ Varian ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ ใช้ Capillary column รุ่น AT-1 HT ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 10 เมตร ภายในบรรจุ ATTM-1 ht หนา 0.25 ไมโครเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสคงที่ สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 380 องศาเซลเซียส และใช้ดีเทคเตอร์ ชนิด FID เพื่อวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ ภาวะในการวิเคราะห์สำหรับหาการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 3.1 ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์กรดไขมันและกลีเซอไรด์

Condition	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
Injection part temperature	380 °C
Inject volume	0.1 µL
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	370 °C



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800

3.2 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ซีโอไลต์ β (อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$):Tosoh
2. ซีโอไลต์ HUSY (อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7$):Tosoh
3. ซีโอไลต์ MCM-22 (อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$)
4. ซีโอไลต์ delaminated MCM-22 (อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$)
5. MCM-41 ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ (อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$)
6. Hydrotalcite
7. Montmorillonite (K-10):Aldrich

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Hexamethylenimine 99.8%:Aldrich
2. Silica (Aerosil 200):Degussa
3. Sodium aluminate (NaAlO_2): Carlo Erba
4. Sodium hydroxide (NaOH) 98.0%:Prolabo
5. Deionized water
6. Ammonium nitrate (NH_4NO_3):Aldrich
7. Ludox HS-40 (SiO_2) 40.0%wt:Dopont
8. Ammonium hydroxide (NH_3OH):Aldrich
9. Hexadecyltrimethylammonium chloride ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$):Aldrich
10. Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH):Aldrich
11. Ammonium hydroxide (NH_4OH):Aldrich
12. Hexadecyltrimethylammonium chloride ($\text{NMe}_3(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Cl}$):Aldrich
13. Magnesium sulfate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):Aldrich
14. Aluminium sulfates ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$):Aldrich
15. Sodium carbonate (Na_2CO_3):Carlo Erba

3.2.3 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ซีโอดี A ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3 มิลลิเมตร:Tosoh
2. แก๊สไนโตรเจน (N_2) 99.99%:TIG
3. กลีเซอรอล (glycerol, $C_3H_8O_3$) 99.5%:Univar
4. กรดแอสติติก (acetic acid, $C_2H_4O_2$) 99.8%:Qręc
5. กรดลอริก (lauric acid, $C_{12}H_{24}O_2$) 96.0%:Fluka
6. กรดปาล์มิติก (palmitic acid, $C_{16}H_{32}O_2$) 95.0%:Cica-Reagent
7. กรดโอเลอิก (oleic acid, $C_{18}H_{34}O_2$) 99.99%:Panreac

3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์กรดไขมันและกลีเซอไรด์

1. Monoacetin ($C_5H_{10}O_4$, 40%): ACROS Organics
2. Diacetin ($C_7H_{12}O_5$, 40%): ACROS Organics
3. Triacetin ($C_9H_{14}O_6$, 99%): ACROS Organics
4. Monolaurin ($C_{15}H_{30}O_4$, 99%):Sigma
5. Dilaurin ($C_{27}H_{52}O_5$, 99%):Sigma
6. Trilaurin ($C_{39}H_{74}O_6$, 99%):Sigma
7. Monopalmitin ($C_{19}H_{38}O_4$, 99%):Sigma
8. Dipalmitin ($C_{35}H_{68}O_5$, 99%):Sigma
9. Tripalmitin ($C_{51}H_{98}O_6$, 99%):ACROS Organics
10. Monoolein ($C_{21}H_{40}O_4$, 5 mg/ml in pyridine):Restek
11. Diolein ($C_{39}H_{72}O_5$, 5 mg/ml in pyridine):Restek
12. Triolein ($C_{57}H_{104}O_6$, 5 mg/ml in pyridine):Restek
13. Tricaprin ($C_{21}H_{38}O_6$, 8 mg/ml in pyridine):Restek
14. Methyl undecanoate ($C_{12}H_{24}O_2$, 98%):Restek
15. Methyl heptadecanoate ($C_{18}H_{36}O_2$, 99.5%):Fluka
16. N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; MSTFA
($C_6H_{12}SiF_3NO$, 99%):Aldrich
17. Pyridine (C_5H_5N , 99%):Carlo Erba
18. n-heptane (C_7H_{16} , 99%):Merck

3.3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ MCM-22 อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ [23]

1. นำโซเดียมอะลูมิเนต 0.9 กรัมและโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.6 กรัมละลายในน้ำกลั่น 124.2 กรัม จากนั้นเติมเฮกซะเมทิลอิมิด 7.61 กรัมและซิลิกา 9.23 กรัมลงไปกวนด้วยใบพัดกวนเป็นเวลา 30 นาที
2. นำเจลที่ได้บรรจุลงในภาชนะสเตนเลสความดันสูงขนาด 60 มิลลิลิตร (PTFE-lined stainless-steel autoclave) แล้วให้ความร้อนที่ 150 องศาเซลเซียส อัตราการหมุน 60 รอบต่อนาที เพื่อให้เจลเกิดผลึก
3. นำภาชนะสเตนเลสควบคุมความดันที่บรรจุของแข็งมาให้ความเย็นอย่างช้าๆ (quenching) ด้วยน้ำเย็น จากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปเหวี่ยงแยกที่ 1000 รอบต่อนาที แยกของแข็งออกมาล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสข้ามคืน
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้เป็น MCM-22 precursor
5. นำ MCM-22 precursor มาแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตเข้มข้น 1 โมลาร์ 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเป็น 1:20
6. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ del-MCM-22 อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ [15]

1. นำ MCM-22 precursor ที่สังเคราะห์ได้ 5.4 กรัมมาแขวนลอยในน้ำกลั่น 21.6 กรัม ปรับ pH ให้น้อยกว่า 9
2. เติมสารละลายเฮกซะดีซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เข้มข้น 29 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณ 105 กรัมและสารละลายเตตระโพพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณ 33 กรัม จากนั้นนำไปกลั่นแบบไหลกลับ (refluxed) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 16 ชั่วโมง
3. นำสารแขวนลอยที่ได้วางในอ่างอัลตราโซนิก เพื่อแยกชั้นลามิनाที่คลื่นความถี่ 40 กิโลเฮิร์ต กำลัง 50 วัตต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยควบคุม pH อยู่ที่ 12.5 และ

ควบคุมอุณหภูมิไม่เกิน 50 องศาเซลเซียส แล้วปรับ pH ให้น้อยกว่า 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น

4. ทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตเข้มข้น 1 โมลาร์ 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเป็น 1:20
5. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.3.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ MCM-41 อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$ [24]

1. สารละลาย A เตรียมโดยนำ Ludox HS-40 ซึ่งเป็นแหล่งซิลิกา 35 กรัมมาผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 117 กรัมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. สารละลาย B เตรียมโดยนำสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 0.725 กรัมผสมกับเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ซึ่งเป็นสารก่อโครงร่าง 12.5 กรัม และน้ำกลั่น 37.5 กรัม
3. นำสารละลาย A และ B มาผสมกันกับ $\text{NaAlO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 2.154 กรัม และน้ำกลั่น 13.56 กรัม แล้วกวนด้วยแท่งกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. นำเจลที่ได้บรรจุลงในภาชนะพลาสติกพอลิโพรพิลีนขนาด 0.3 ลิตร แล้วอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. นำภาชนะที่บรรจุเจลที่ได้มาทำให้เย็นในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ และปรับ pH ให้เป็น 11 ด้วยสารละลายกรดแอสติกเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
6. นำเจลไปอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำซ้ำข้อ 5 อีกครั้ง จากนั้นจึงกรองแล้วอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส
7. เมาของแข็งที่ได้ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารก่อโครงร่างออก จากนั้นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 วัน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้วัสดุรูพรุนขนาดกลางที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ

3.3.1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา Hydrotalcite [25]

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา hydrotalcite ด้วยวิธี co-precipitation โดยเริ่มจากนำของผสมระหว่างสารละลายแมกนีเซียมไนเตรด ($Mg(SO_3)_2 \cdot 6H_2O$) และสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรด ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ที่มีอัตราส่วน Mg/Al เท่ากับ 2 หยดลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตภายใต้การกวน ควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ปรับ pH ให้อยู่ประมาณ 10 ด้วยสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วนำของผสมไปปรับสภาพด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำเจลที่ได้มารอง และล้างด้วยน้ำอุ่น
3. นำของแข็งไปแขวนลอยในน้ำอุ่น 1000 มิลลิลิตรอีกครั้ง แล้วกรองล้าง แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
4. นำของแข็งไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

3.3.2 การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. นำกรดไขมันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผา (calcined) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว ผสมภายในขวดก้นกลมสามคอ ต่อเข้ากับกรวยหยดบรรจุกลีเซอรอล ท่อแก๊สไนโตรเจน และคอลัมน์บรรจุซีโอไลต์ A
2. ให้ความร้อนกับของผสมของกรดไขมันกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยอัตรา 100 มิลลิลิตรต่อนาที และกวนของผสมด้วยแท่งกวนแม่เหล็กตามอัตราที่กำหนด เป็นเวลา 15 นาที
3. หยดกลีเซอรอลลงไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดไขมันในขวดก้นกลมสามคอ ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องจนสิ้นสุดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด
4. ปล่อยของผสมจากปฏิกิริยาให้แยกชั้น นำของผสมผลิตภัณฑ์ชั้นบน ซึ่งประกอบด้วยกรดไขมัน โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณด้วยเทคนิค GC
5. นำของผสมชั้นล่าง ซึ่งประกอบด้วยกลีเซอรอล, น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา ไปเจือจางด้วยไพรดีน แล้วกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากของผสมระหว่างกลีเซอรอล, น้ำ และไพรดีน

3.3.2 การทำกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย

การทำกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย ใช้วิธีการที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน EN 14105

1. ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.1 กรัมลงในขวดปริมาตร (vial)
2. เติม tricapin เข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็น internal standard เทียบกับโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์
3. เติม N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide เข้มข้นร้อยละ 99 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ของกรดไขมันและกลีเซอไรด์ เขย่าอย่างแรง
4. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 40 นาทีในอ่างน้ำมันซิลิโคน
5. เติม methyl heptadecanoate หรือ methyl undecanoate เข้มข้น เข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็น internal standard เทียบกับกรดไขมันแล้วปรับปริมาตรด้วย n-heptane

3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี(GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP3800 แบบ FID Detector มีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์จะใช้วิธี Internal Standardization Method โดยใช้ methyl heptadecanoate และ methyl undecanoate เป็น internal standard เทียบกรดไขมัน และ tricapin เป็น internal standard เทียบกับกลีเซอไรด์ โดยใช้ n-heptane เป็นตัวทำละลาย ตัวอย่างโครมาโตแกรมที่ได้และวิธีวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์ ดังแสดงในภาคผนวก ก และ ข

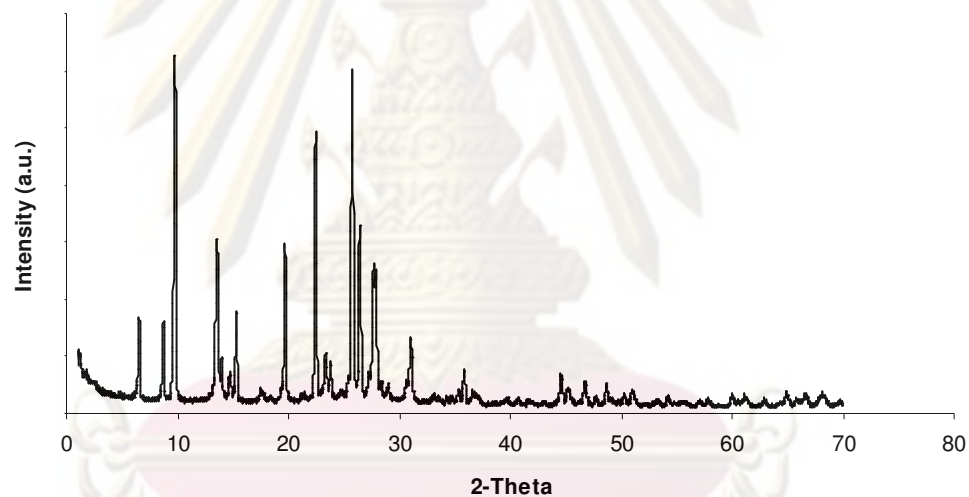
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

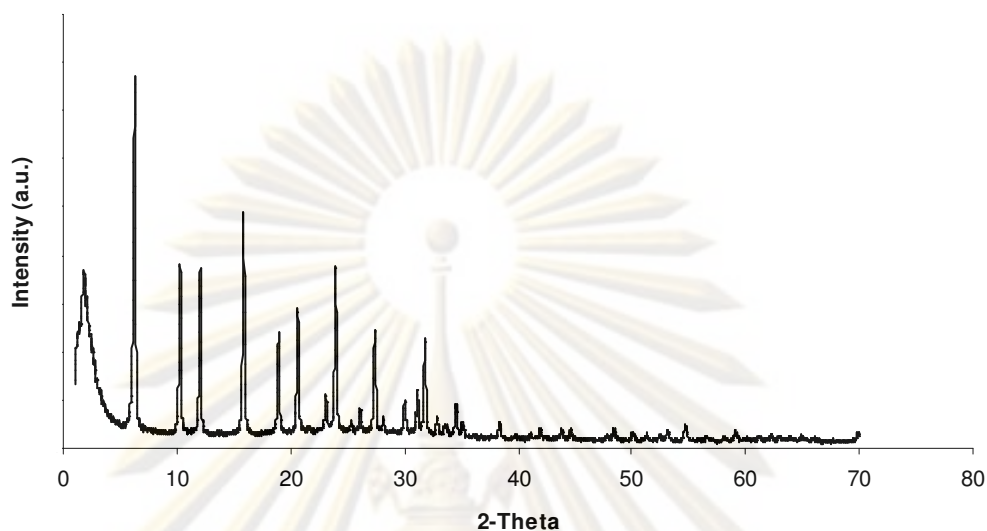
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งชนิดซีโอไลต์, วัสดุรูพรุนขนาดกลางและดินเหนียวด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้รูปแบบ XRD ดังนี้



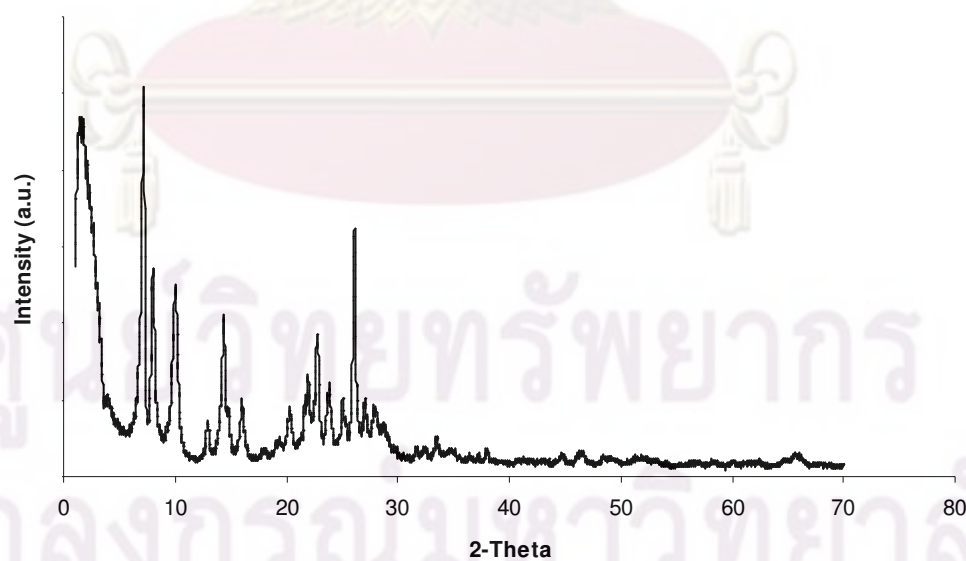
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ beta ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$

จากรูปที่ 4.1 พบว่า XRD ของตัวอย่างแสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA ซึ่งปรากฏพีคที่ 2θ เท่ากับ 7.74, 9.68 และ 22.11 เป็นพีคหลัก [26] อีกทั้งลักษณะพีคที่แหลม แสดงถึงความเป็นผลึกของซีโอไลต์ โดยขนาด d-spacing ของระนาบผลึกอยู่ประมาณ 22.8 อังสตรอม



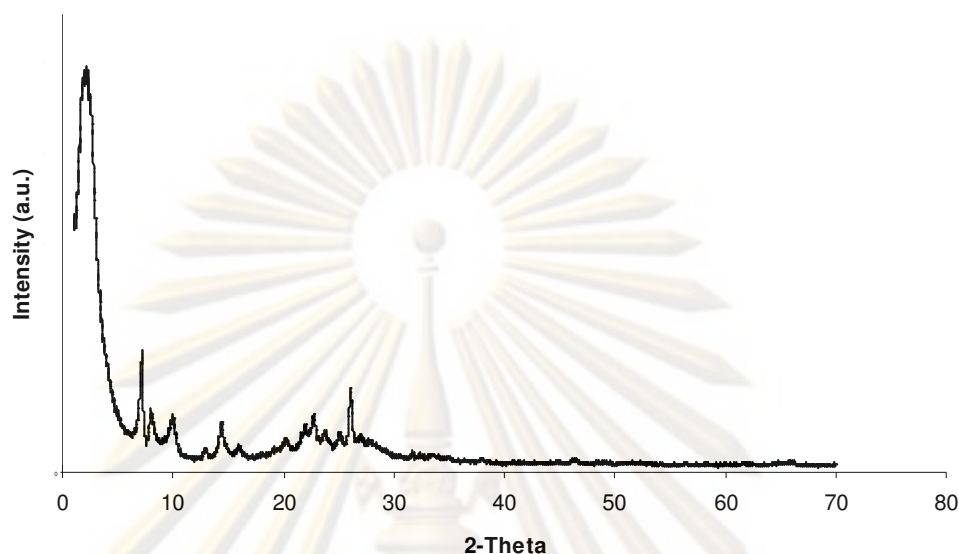
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ HUSY ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7$

จากรูปที่ 4.2 พบว่า XRD ของตัวอย่างแสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ FAU ที่ปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 6.10 เป็นพีคหลัก [26] อีกทั้งลักษณะพีคที่แหลม แสดงถึงความเป็นผลึกของซีโอไลต์ โดยขนาด d-spacing ของระนาบผลึกอยู่ประมาณ 28.9 อังสตรอม



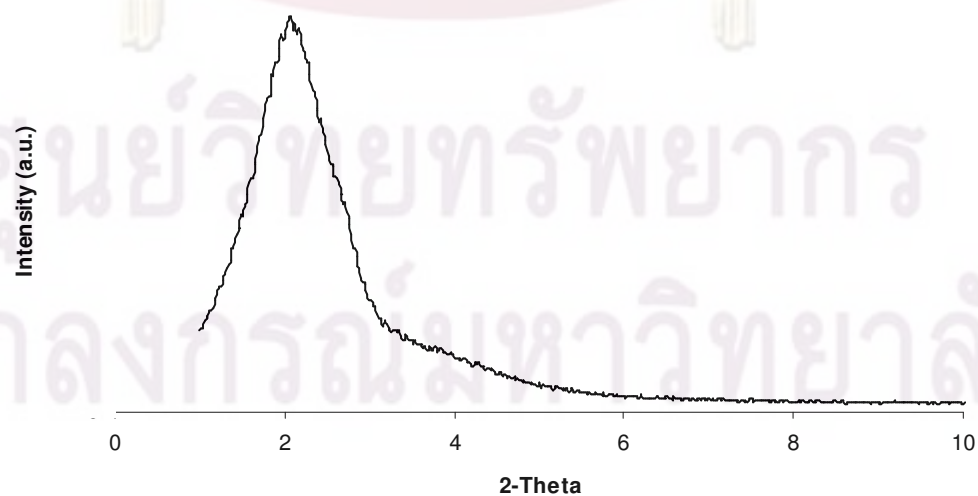
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$

จากรูปที่ 4.3 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ MWW ซึ่งปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 7.18 เป็นพีคหลัก [26] มีขนาด d-spacing ของระนาบผลึกอยู่ประมาณ 24.6 อังสตรอม



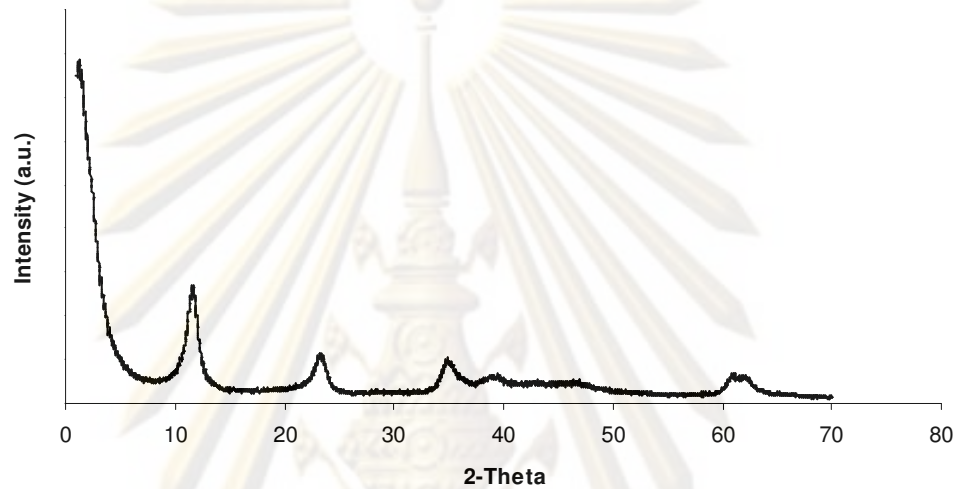
รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของ del-MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$

รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ MWW ซึ่งปรากฏพีคที่ 2θ เท่ากับ 7.18 เป็นพีคหลัก [26] เช่นเดียวกับซีโอไลต์ MCM-22 แต่ความเข้มของพีคซีโอไลต์ del-MCM-22 ลดลงจากซีโอไลต์ MCM-22 แสดงว่าความเป็นผลึกของซีโอไลต์ลดลง เนื่องจากการเชื่อมต่อนของชั้น MWW หายไป ทำให้ลักษณะโพรงของซีโอไลต์กว้างขึ้น โดยรูปแบบ XRD สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างของ ITQ-2 ที่เป็นชั้นบาง ๆ มีขนาดโพรงกว้างกว่าซีโอไลต์ MWW

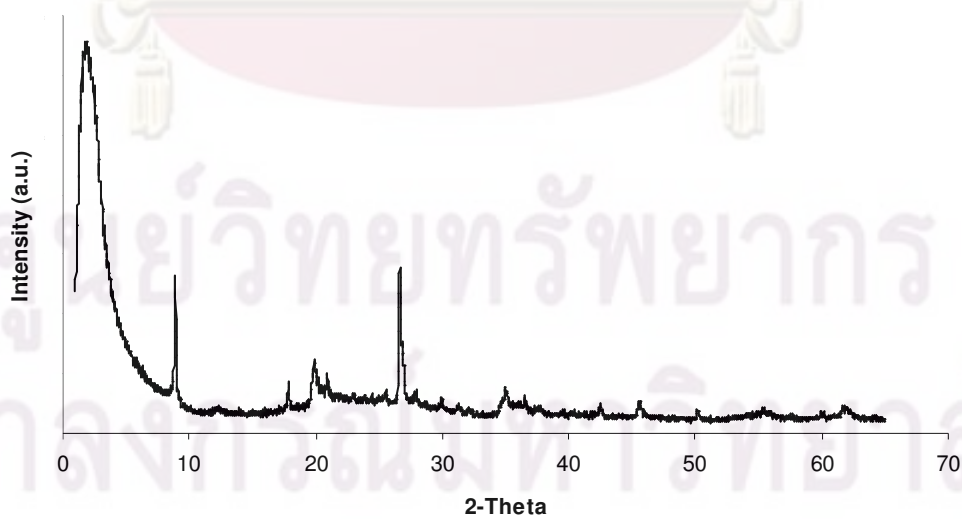


รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของ Al-MCM-41 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$

จากรูปที่ 4.5 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Al-MCM-41 ซึ่งปรากฏพีคที่ 2θ ประมาณ 2.5-3.1 เป็นพีคหลัก [24] โดยพีคที่ปรากฏมีความเข้มต่ำแสดงลักษณะของผลึกแบบอสัณฐาน มีขนาดของ d-spacing ประมาณ 63.0 อังสตรอม อีกทั้งแสดงลักษณะเฉพาะของผลึกแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) ของวัสดุรูพรุนขนาดกลาง



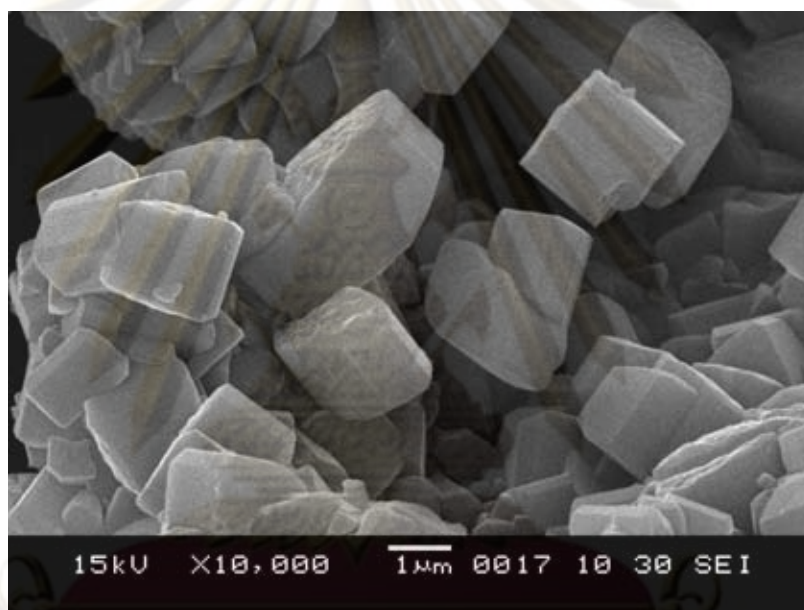
รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของ Hydrotalcite



รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของ Montmorillonite (K-10)

จากรูปที่ 4.6 และ 4.7 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Hydrotalcite ซึ่งปรากฏพีคที่ 2θ ประมาณ 11.0, 23.4, 35.1 และ 63.0 [25] และลักษณะโครงสร้างของ Montmorillonite จะปรากฏพีคที่ 2θ ประมาณ 8.7, 20.9 และ 26.8 [27] โดยลักษณะพีคที่เกิดขึ้นค่อนข้างแหลมแสดงโครงสร้างที่เป็นผลึกเล็กน้อย โครงสร้างของ

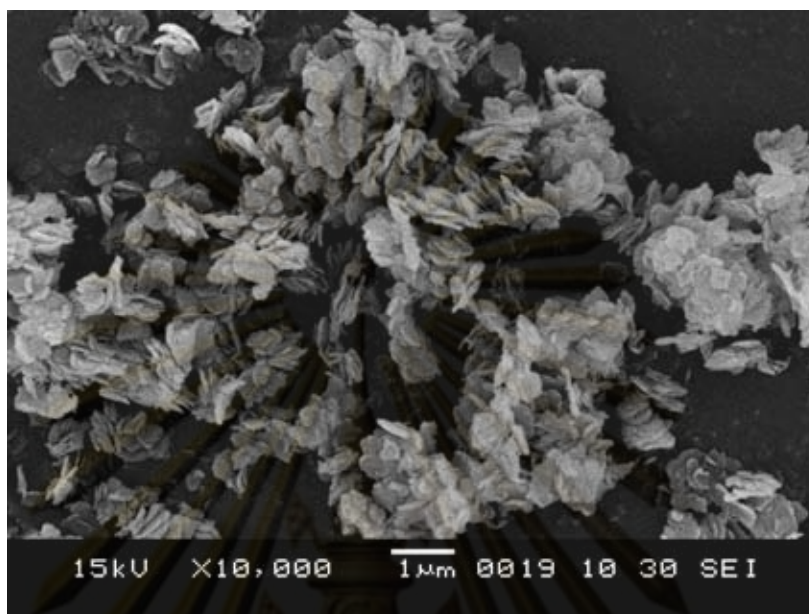
4.1.2 การวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ β ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$

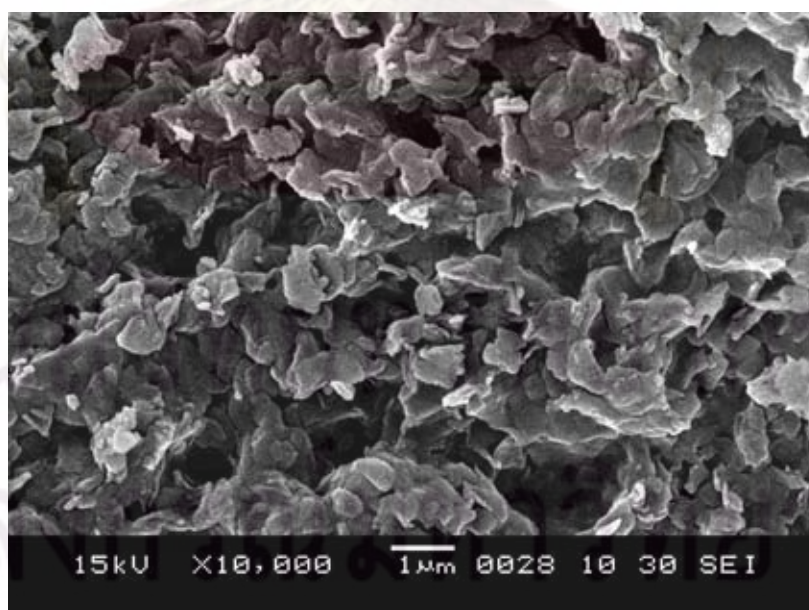
รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ β พบว่ามีลักษณะเป็นทรงปิรามิดหัวตัด (truncated bipyramidal) [28] ผิวเรียบ ขนาดอนุภาคประมาณ 1-3 ไมโครเมตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$

รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ MCM-22 พบว่ามีลักษณะเป็นแผ่นขนาดเล็กประมาณ 0.4-0.7 ไมโครเมตร เกาะกลุ่มรวมกัน



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ del-MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$

รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ del-MCM-22 พบว่ามีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ขนาดประมาณ 1.0-2.0 ไมโครเมตร

4.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

4.2.1 การศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบที่แตกต่างกันไป โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ วัสดุรูพรุนขนาดกลาง และแร่ดินเหนียวต่อผลได้โมโน-กลีเซอไรด์และการกระจายของผลิตภัณฑ์ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์

Catalyst	Initial rate* (mg/h.g _{cat})	% Acid conversion	% Monoglyceride Yields	% Glyceride selectivity		
				mono-	di-	tri-
Blank	-	20.8	7.9	38.2	47.3	14.5
Beta (25)	13.9	34.4	13.9	40.5	45.3	14.2
HUSY (7)	1.3	34.0	12.5	36.9	49.1	14.0
MCM-22 (30)	22.9	35.0	15.8	45.2	42.1	12.7
Del-MCM-22 (30)	20.5	31.5	14.1	44.9	43.8	11.3
Al-MCM-41 (26)	33.2	29.6	10.3	34.8	50.4	14.8
Hydrotalcite	5.1	29.7	12.3	41.3	44.6	14.1
Montmorillonite	5.3	23.6	10.4	44.3	44.1	11.6

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส; อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

* ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

() ตัวเลขในวงเล็บแสดงอัตราส่วนระหว่าง SiO₂/Al₂O₃

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันในภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิริยา ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมัน (acid conversion) เป็น 20.8 และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อโมโนกลีเซอไรด์เท่ากับ 38.2 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับกลีเซอรอล สามารถเกิดขึ้นได้ด้วยการเร่งปฏิริยาของกรดไขมันเอง โดยการแตกตัวให้โปรตอนของกรดไขมัน แต่เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิริยา จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิริยา β , MCM-22 และ del-MCM-22 ให้การเปลี่ยนของกรดไขมันมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์ เมื่อพิจารณาอัตราเร็วเริ่มต้นที่เวลาทำปฏิริยา 1 ชั่วโมง พบว่า MCM-22 ให้อัตราเร็วเริ่มต้นสูงสุดคือ 22 mg/h.g_{cat} ตามด้วย del-MCM-22, β ตามลำดับ ในช่วงแรกของการเกิดปฏิริยา สารตั้งต้นอาจมีข้อจำกัดด้านการแพร่เนื่องจากไม่มีเวลามากพอที่จะแพร่เข้าทำปฏิริยาภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ดังนั้นปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับกลีเซอรอลจึงเกิดบนพื้นผิวภายนอกเป็นส่วนใหญ่ ทำให้ซีโอไลต์ที่มีอนุภาคขนาดเล็กอย่าง MCM-22 สามารถเร่งปฏิริยาได้ดี แต่เมื่อทำปฏิริยาต่อเนื่องจนครบ 8 ชั่วโมง สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าทำปฏิริยาภายในรูพรุนของซีโอไลต์ได้มากขึ้น ตัวเร่งปฏิริยา β จึงให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันมากขึ้นตาม เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ พบว่า MCM-22 ให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์มากกว่า 45 เปอร์เซ็นต์ ตามด้วย del-MCM-22 และ β ตามลำดับ ซึ่งพบว่า del-MCM-22 ให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์มากกว่า β ทั้ง ๆ ที่ซีโอไลต์ β ให้การเปลี่ยนของกรดไขมันสูงกว่า del-MCM-22 ทั้งนี้เนื่องจากกรณีซีโอไลต์ β ไปเร่งให้กรดไขมันถูกใช้ไปกับการทำปฏิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับโมโนกลีเซอไรด์มากกว่าที่จะเร่งให้กรดไขมันทำปฏิริยากับกลีเซอรอล จึงส่งผลให้ซีโอไลต์ β ให้การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์สูงกว่าโมโนกลีเซอไรด์นั่นเอง ส่วนในกรณีของ HUSY ให้อัตราเร็วเริ่มต้น 1.3 mg/h.g_{cat} ที่เวลาทำปฏิริยา 1 ชั่วโมง เนื่องจากข้อจำกัดด้านการแพร่เช่นกัน แต่เมื่อทำปฏิริยาต่อเนื่องจนครบ 8 ชั่วโมง พบว่า HUSY ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันเป็น 34.0 เปอร์เซ็นต์ แต่ให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ต่ำ เนื่องจากซีโอไลต์ HUSY มีปริมาณอะลูมิเนียมสูง จึงมีตำแหน่งกรดมาก สามารถดูดซับสารตั้งต้นได้ดี จึงอาจทำให้สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิริยาขาดขวางไม่ให้สารตั้งต้นที่เหลือแพร่เข้าไปทำปฏิริยาภายในรูพรุน สารตั้งต้นที่เหลือจึงเกิดปฏิริยาด้วยตัวเอง (autocatalytic) ทำให้โมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นทำปฏิริยาต่อเนื่องกับกรดไขมันเกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ได้ง่ายกว่าสารตั้งต้นที่ทำปฏิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตามลำดับ ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์สูงกว่าโมโนกลีเซอไรด์

เมื่อใช้ AI-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ให้การเปลี่ยนของกรดไขมันเป็น 29.6 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งน้อยกว่าซีโอไลต์ แต่เมื่อพิจารณาอัตราเริ่มต้น พบว่า AI-MCM-41 ให้อัตราเร็วเริ่มต้น 33.2 mg/h.g_{cat} ซึ่งมากกว่าซีโอไลต์ เนื่องจาก AI-MCM-41 เป็นวัสดุรูพรุนขนาดกลาง มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าซีโอไลต์ จึงส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่ากรณีของซีโอไลต์ แต่เนื่องจาก AI-MCM-41 มีรูพรุนขนาดใหญ่ ทำให้โมโนกลีเซอไรด์มีโอกาสทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ภายในรูพรุนของ AI-MCM-41 ซึ่งอาจทำให้กลีเซอรอลกับกรดไขมันไม่สามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนได้ เพราะมีโมเลกุลของไดกลีเซอไรด์ขัดขวางอยู่ จึงส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์สูงกว่าโมโนกลีเซอไรด์

เมื่อนำ hydrotalcite ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ ซ้อนกัน มีช่องว่างระหว่างชั้นประมาณ 7 อังสตรอม มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า hydrotalcite ให้อัตราเร็วเริ่มต้นน้อยกว่า 5.0 mg/h.g_{cat} และให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันต่ำกว่าซีโอไลต์ เนื่องจากสารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างได้เพียง 2 ทิศทาง ซึ่งแตกต่างจากซีโอไลต์ที่มีการเชื่อมต่อของรูพรุนแบบ 3 มิติ ทำให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนได้มากกว่า อีกทั้งอาจยังมีไอออนหลงเหลืออยู่ระหว่างชั้นของ hydrotalcite ทำให้ขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างนั้น ส่วนในกรณีของ montmorillonite ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ คล้ายกับ hydrotalcite และมีขนาดช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 7 อังสตรอม ให้อัตราเร็วเริ่มต้นและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันต่ำกว่าซีโอไลต์ และวัสดุรูพรุนขนาดกลาง เนื่องจากข้อจำกัดด้านการแพร่ของสารตั้งต้น แต่อย่างไรก็ตาม hydrotalcite และ montmorillonite ก็ให้เปอร์เซ็นต์การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่า 40 เปอร์เซ็นต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.2 การศึกษาผลของภาวะในการทำปฏิกิริยา

4.2.2.1 อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน

งานวิจัยนี้ได้ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมันอยู่ที่ 1, 3 และ 6 เพื่อทดสอบผลของอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมันต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน ตารางที่ 4.2 ผลของอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิกต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β

Glycerol:oleic Acid ratio	% Acid conversion	% Monoglyceride Yields	% Glyceride selectivity		
			mono-	di-	Tri-
1	34.4	13.9	40.5	45.3	14.2
3	29.0	11.4	39.2	47.6	13.5
6	25.0	8.6	34.2	49.7	16.1

ภาวะปฏิกิริยา: อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส; อัตราการกรวน 150 รอบต่อนาที; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมันจาก 1 เป็น 6 ส่งผลให้การเปลี่ยนของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงจาก 34.4 เป็น 25.0 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะชอบน้ำ เพราะมีหมู่ -OH และโมเลกุลของกลีเซอรอลก็มีลักษณะชอบน้ำเช่นกัน เนื่องจากโมเลกุลของกลีเซอรอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ด้วยกัน ดังรูปที่ 4.11 ทำให้กลีเซอรอลถูกดูดซับบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น จึงไปขัดขวางกรดไขมันให้เข้าไปดูดซับบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 4.11 โมเลกุลของกลีเซอรอลและตำแหน่งกรดบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.2.2 อัตราการกวน

ของผสมปฏิกิริยาถูกปรับเปลี่ยนอัตราการกวนอยู่ระหว่าง 150-250 รอบต่อนาที โดยใช้แท่งกวนแม่เหล็ก เพื่อทดสอบผลของการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของอัตราการกวนต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β

Stirring rate (rpm)	% Acid conversion	% Monoglyceride yields	% Glyceride selectivity		
			mono-	di-	Tri-
150*	20.8	7.9	38.2	47.3	14.5
150	34.4	13.9	40.5	45.3	14.2
200	26.9	11.4	42.2	42.7	13.9
250	24.4	10.7	44.0	41.6	14.4

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

* ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากตารางที่ 4.3 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการกวนจาก 150 เป็น 250 รอบต่อนาที ทำให้การเปลี่ยนของกรดไขมันลดลงจาก 34.4 เป็น 24.4 เปอร์เซ็นต์ แต่การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงขึ้นจาก 40.5 เป็น 44.0 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเพิ่มอัตราการกวน ส่งผลให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวดีขึ้น สารตั้งต้นจึงมีโอกาสถูกดูดซับและแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนซีโอไลต์ได้ดีขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันเกิดการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มากขึ้นด้วย จากตารางจะพบว่าเมื่อการเปลี่ยนของกรดไขมันลดลงจะส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงขึ้น เนื่องจากถ้าโมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว จะทำให้ในระบบเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมัน โมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมัน และไดกลีเซอไรด์กับกรดไขมันขึ้นพร้อมกัน ถ้าการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมัน ซึ่งเกิดเป็นปฏิกิริยาแรกก็จะดีขึ้นตาม จึงเป็นเหตุให้ที่อัตราการกวน 200 และ 250 รอบต่อนาที ให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่าไดกลีเซอไรด์

4.2.2.3 อุณหภูมิปฏิกิริยา

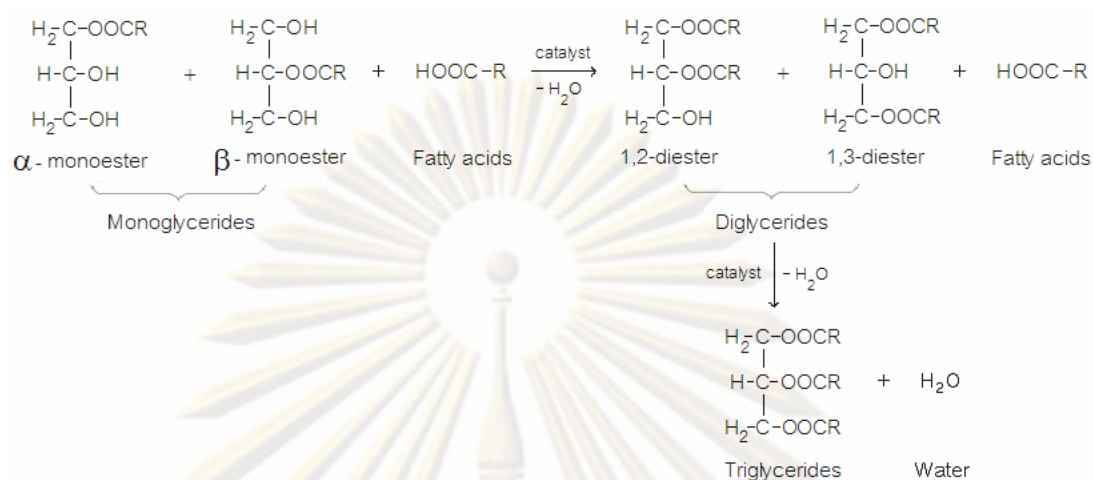
อุณหภูมิปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอล และโมโนกลีเซอไรด์เป็นอย่างมาก จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 100-130 องศาเซลเซียส ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β

Reaction temperature (°C)	% Acid conversion	% Monoglyceride yields	% Glyceride selectivity		
			mono-	di-	tri-
100	18.3	8.3	45.4	40.7	13.9
110	34.4	13.9	40.5	45.3	14.2
120	51.4	19.6	38.1	46.0	15.8
130	60.7	21.6	35.6	46.5	17.9

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยา ส่งผลให้การเปลี่ยนกรดไขมันสูงขึ้น จาก 18.3 เป็น 60.7 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นช่วยเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อพิจารณาถึงการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ พบว่า เมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงจาก 45.4 เป็น 35.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากโมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นถูกเร่งให้ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องจากกรดไขมันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.6 โดยที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้กรดไขมันถูกใช้ในการทำปฏิกิริยากับโมโนกลีเซอไรด์เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมันเกิดขึ้นง่ายกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน เพราะโมโนกลีเซอไรด์มีลักษณะเป็นสารอิมัลซิฟายเออร์ ซึ่งมีส่วนหัวที่ชอบน้ำและส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ ทำให้สามารถเข้าจับกับโมเลกุลของกรดไขมันซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วได้ดีกว่ากลีเซอรอล ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว ดังนั้นในภาวะปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิสูง จะส่งผลให้ได้การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์สูงกว่าการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์



รูปที่ 2.6 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์กับกรดไขมัน

4.2.2.4 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้ได้เพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 4 ไปยัง 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อทดสอบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ได้ผลดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β

Catalyst mass (wt%)	% Acid conversion	% Monoglyceride yields	% Glyceride selectivity		
			mono-	di-	tri-
0	20.8	7.9	38.2	47.3	14.5
4	34.4	13.9	40.5	45.3	14.2
6	34.4	15.6	45.3	42.6	12.1
8	25.0	10.9	43.5	41.5	15.0

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

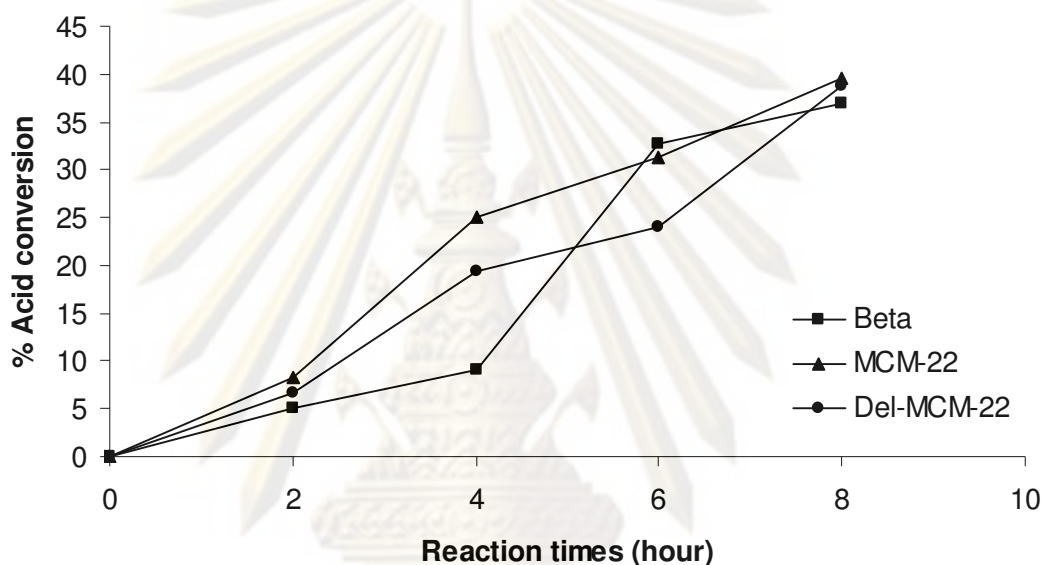
จากตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 4 เป็น 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันไม่เปลี่ยนแปลง แต่การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 40.5 เป็น 45.3 เปอร์เซ็นต์ เนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มโอกาสให้สารตั้งต้นสามารถดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงขึ้นจาก 40.5 เป็น 45.3 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 6 เป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า การเปลี่ยนของกรดไขมันลดลงจาก 34.4 เป็น 25.0 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงจาก 45.3 เป็น 43.5 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีลักษณะพื้นผิวที่ชอบน้ำเกิดการรวมกลุ่มกันและมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นจะไปลดพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเปลี่ยนของกรดไขมันจึงลดลง ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันเกิดได้น้อยลง ทำให้ผลได้ของโมโนกลีเซอไรด์ลดลงไปด้วย ส่วนโมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นแล้วก็จะทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ จึงส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์สูงกว่าการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.2.5 เวลาทำปฏิกิริยา

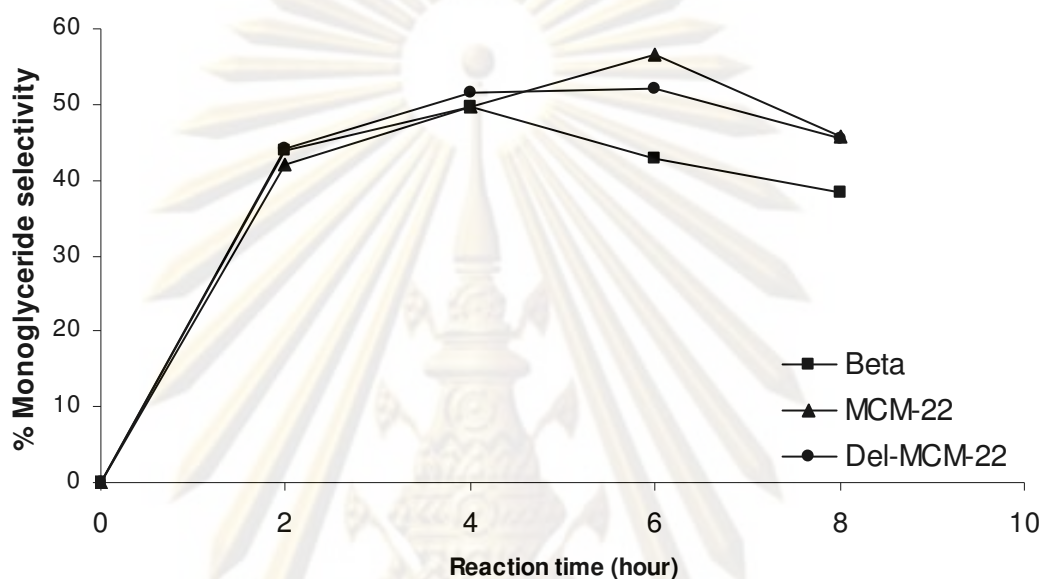
การทดลองได้ทำการปรับเปลี่ยนเวลาทำปฏิกิริยาในช่วง 2-8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1 อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.12 และ 4.13



รูปที่ 4.12 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

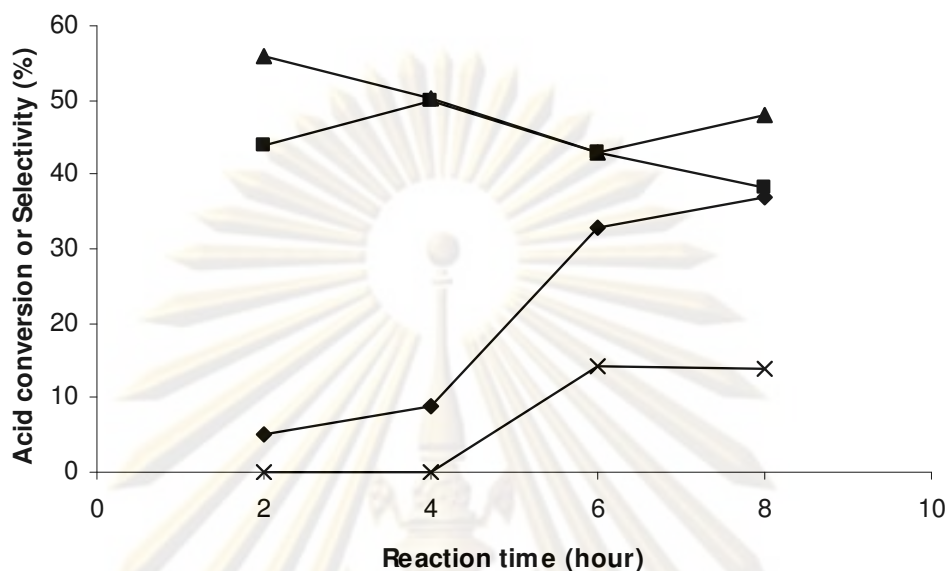
จากรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนของกรดไขมันบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ พบว่า ในช่วง 0-5 ชั่วโมงของปฏิกิริยา ซีโอไลต์ β ให้การเปลี่ยนของกรดไขมันต่ำกว่า MCM-22 และ del-MCM-22 ตามลำดับ เนื่องจากสารตั้งต้นมีข้อจำกัดด้านการแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ส่วน MCM-22 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกรดไขมันสูงกว่า del-MCM-22 และ β ในช่วงแรกของปฏิกิริยา เนื่องจาก MCM-22 และ del-MCM-22 มีอัตราเร็วเริ่มต้นสูงกว่า β ดังตารางที่ 4.1 เมื่อเวลาทำปฏิกิริยาผ่านไปหลังจาก 5 ชั่วโมง พบว่า ซีโอไลต์ β ให้การเปลี่ยนของกรดไขมันสูงขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลาแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนซีโอไลต์มากขึ้น อีกทั้งกรดไขมันบางส่วนเข้าทำปฏิกิริยากับโมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นเป็นได-กลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ ทำให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงเมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.13 แต่เมื่อเวลาทำปฏิกิริยาผ่านไป 7 ชั่วโมง ซีโอไลต์ β ให้การเปลี่ยนของกรดไขมันลดลงน้อยกว่า MCM-22 และ del-MCM-22 เช่นเดียวกับช่วงแรกของ

ปฏิกิริยา เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจลดลง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอย่าง ไตรกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีสายโซ่ยาวเข้าขัดขวางการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมัน

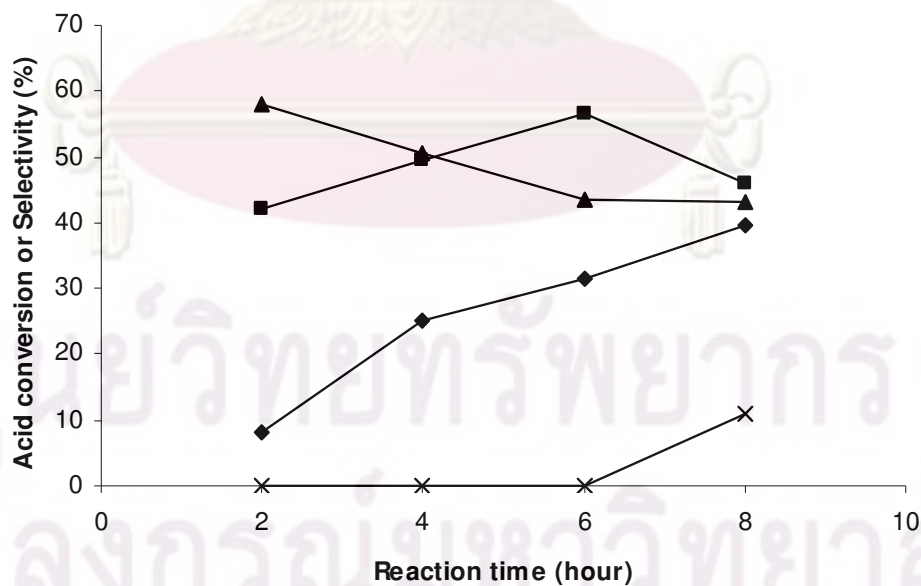


รูปที่ 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

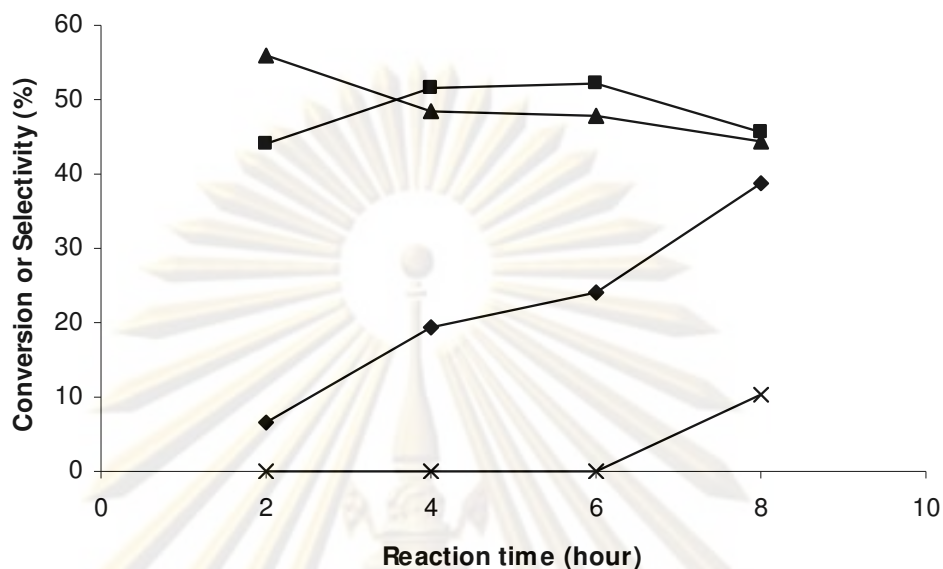
จากรูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาทำปฏิกิริยากับการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ พบว่า เมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลง เนื่องจากโมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดไขมันที่เหลือได้เป็นไตรกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.14 ถึง 4.16 เมื่อพิจารณาเวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง พบว่า ซีโอไลต์ MCM-22 ให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่า del-MCM-22 และ β เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันบน MCM-22 จะเกิดบนพื้นผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา แต่กรณี del-MCM-22 และ β จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันได้ทั้งบนพื้นผิวภายนอกและภายในรูพรุน ดังนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดภายในรูพรุนอาจไปขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้น เพื่อเข้าทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนซีโอไลต์



รูปที่ 4.14 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา β โดยที่ ◆ คือ การเปลี่ยนของกรดไขมัน ■ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์ และ × คือ การเลือกจำเพาะต่อไตรกลีเซอไรด์



รูปที่ 4.15 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 โดยที่ ◆ คือ การเปลี่ยนของกรดไขมัน ■ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์ และ × คือ การเลือกจำเพาะต่อไตรกลีเซอไรด์



รูปที่ 4.16 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา del-MCM-22 โดยที่ \blacklozenge คือ การเปลี่ยนของกรดไขมัน \blacksquare คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ \blacktriangle คือ การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์ และ \times คือ การเลือกจำเพาะต่อไตรกลีเซอไรด์

จากรูปที่ 4.14 ถึง 4.16 พบว่า เมื่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันจะแปรผกผันกับการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ เนื่องจากที่เวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น กรดไขมันจะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับโมโนกลีเซอไรด์ เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ส่งผลให้การเปลี่ยนของกรดไขมันเพิ่มขึ้น แต่การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลง เมื่อเปรียบเทียบการเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์กับโมโนกลีเซอไรด์ พบว่า ในกรณีที่ใช้ β และ del-MCM-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาทำปฏิกิริยามากกว่า 4 ชั่วโมง และในกรณีที่ใช้ MCM-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาทำปฏิกิริยามากกว่า 6 ชั่วโมง การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์มากกว่าการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ เพราะปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์กับกรดไขมันเกิดได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน เนื่องจากโมโนกลีเซอไรด์มีลักษณะเป็นอิมัลชันฟายเออร์ มีส่วนหัวที่ชอบน้ำและส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ ทำให้สามารถเข้ากันได้ดีกับกรดไขมันมากกว่ากลีเซอรอล

4.2.3 การศึกษาอิทธิพลของความยาวสายโซ่กรดไขมัน

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของความยาวสายโซ่กรดไขมัน โดยใช้กรดไขมันที่มีความยาวสายโซ่ต่างกัน 4 ชนิด คือ กรดแอสติก, กรดลอริก, กรดปาล์มิติก และกรดโอเลอิก ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลของความยาวสายโซ่กรดไขมันต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

Catalyst	Fatty acid	% Acid conversion	% Monoglyceride yields	% Glyceride selectivity		
				mono-	di-	Tri-
Blank	Acetic acid	31.2	3.4	10.8	10.3	78.9
	Lauric acid	74.8	33.5	44.8	45.7	9.5
	Palmitic acid	56.6	10.5	18.8	73.9	7.3
	Oleic acid	20.8	7.6	36.2	50.0	13.8
Beta	Acetic acid	44.9	16.0	35.7	15.8	48.5
	Lauric acid	64.0	35.0	54.6	40.8	4.6
	Palmitic acid	63.4	12.2	19.3	72.9	7.8
	Oleic acid	34.4	12.0	40.5	45.3	14.2
MCM-22	Acetic acid	49.5	19.4	39.2	12.6	48.2
	Lauric acid	69.9	36.8	52.7	42.0	5.3
	Palmitic acid	65.4	10.8	16.5	74.8	8.8
	Oleic acid	35.0	15.8	45.2	42.1	12.7
Del-MCM-22	Acetic acid	50.2	16.0	31.8	10.9	57.3
	Lauric acid	67.6	38.7	63.0	33.2	3.8
	Palmitic acid	64.0	11.3	17.7	73.8	8.5
	Oleic acid	31.5	14.1	44.9	43.8	11.3

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที; น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส (กรณีใช้กรดแอสติกเป็นสารตั้งต้นให้อุณหภูมิปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส); ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.6 พบว่า กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความยาวสายโซ่กรดไขมันเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลง เนื่องจากกรดไขมันที่มีสายโซ่ยาวมีความเกาะกัน จึงเข้าจับกับกลีเซอรอลเพื่อทำปฏิกิริยาได้ยาก ส่วนกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า กรดไขมันสายโซ่ยาวมีข้อจำกัดด้านการแพร่เข้าทำปฏิกิริยา ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงเช่นเดียวกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนในกรณีที่ใช้กรดปาล์มิติกเป็นสารตั้งต้น ให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ต่ำกว่ากรดไขมันสายโซ่ยาวอย่างกรดโอเลอิก เนื่องจากกรดปาล์มิติกเป็นกรดไขมันอิ่มตัว มีความเข้ากันกับกลีเซอรอลได้ดีเท่ากับกรดโอเลอิก ซึ่งเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว ทำให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ที่ใช้กรดปาล์มิติกเป็นกรดไขมันต่ำกว่าโมโนกลีเซอไรด์ที่ใช้กรดโอเลอิกเป็นกรดไขมัน แต่เมื่อกรดปาล์มิติกทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกลีเซอรอล เกิดเป็นโมโนกลีเซอไรด์แล้ว โมโนกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นจะสามารถเข้ากันได้ดีกับกรดปาล์มิติกได้มากขึ้น เนื่องจากโมโนกลีเซอไรด์มีลักษณะเป็นอิมัลซิฟายเออร์ จึงทำให้โมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อเนื่องกับกรดปาล์มิติก เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ การเลือกจำเพาะต่อไดกลีเซอไรด์จึงสูงกว่าโมโนกลีเซอไรด์ โดยเมื่อพิจารณาถึงการกระจายของผลิตภัณฑ์ พบว่า ซีโอไลต์ MCM-22 ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและให้การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ดี อีกทั้งเมื่อกรดไขมันมีความยาวสายโซ่เพิ่มขึ้น ซีโอไลต์ MCM-22 ก็ยังให้ผลได้ของโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่าซีโอไลต์ตัวอื่น ซึ่งโมโนกลีเซอไรด์นับว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเป็นส่วนใหญ่ ในกรณีของกรดไขมันสายโซ่สั้นอย่างกรดลอริกซึ่งมีข้อจำกัดด้านการแพร่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายในรูพรุนได้ดีกว่ากรดปาล์มิติกและโอเลอิก จึงส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่าไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ส่วนในกรณีของกรดแอสติกซึ่งเป็นกรดไขมันสายโซ่สั้นก็มีข้อจำกัดด้านการแพร่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ต่ำกว่ากรดไขมันตัวอื่น จึงทำให้การเปลี่ยนของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ไม่สูงมากนัก

4.2.4 การศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายร่วม

ตัวทำละลายร่วมที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้คือ เตตระไฮโดรฟูแรน โดยใช้อัตราส่วนของ กลีเซอรอลต่อตัวทำละลายร่วมเป็น 0.33 ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการเปลี่ยนกรดไขมันและการกระจายของผลิตภัณฑ์บน ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β

Solvent	% Acid	% Monoglyceride yields	% Glyceride selectivity		
	Conversion		mono-	di-	tri-
without	34.4	13.9	40.5	45.3	14.2
THF	29.4	10.7	36.6	45.5	17.9

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อตัวทำละลายร่วม 0.33; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส; อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที; น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

สารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะความเป็นขั้วที่แตกต่างกัน โดยกลีเซอรอลเป็น โมเลกุลที่มีขั้ว และกรดไขมันเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ทำให้สารตั้งต้นทั้งสองตัวนี้เข้าทำปฏิกิริยากันได้ ยาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงนำ THF มาเป็นตัวทำละลายร่วม เพื่อให้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยา กันได้ดีขึ้น จากตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมลงไปในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ กลีเซอรอลจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ ลดลง ถึงแม้ว่าความสามารถในการละลายของกรดไขมันกับกลีเซอรอลจะดีขึ้นก็ตาม เนื่องจาก THF ไปเจือจางสารตั้งต้น อีกทั้ง THF เป็นตัวทำละลายร่วมที่มีขั้ว จึงเข้าดูซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแทนที่สารตั้งต้นในปฏิกิริยาได้ดีอีกด้วย

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีความว่องไวและการเลือกจำเพาะต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากที่สุดคือ ซีโอไลต์ MCM-22 โดยให้การเปลี่ยนของกรดไขมันเป็น 35 เปอร์เซ็นต์และการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์เป็น 45.2 เปอร์เซ็นต์ ที่ภาวะการทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิกเท่ากับ 1, อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

ภาวะทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β คือ อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิกเท่ากับ 1, อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

กรดไขมันที่มีสายโซ่สั้นช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ เนื่องจากไม่มีข้อจำกัดด้านการแพร่ ทำให้ซีโอไลต์สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันได้ดีที่ภาวะการทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดโอเลอิกเท่ากับ 1, อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

ตัวทำละลายร่วมช่วยให้ความสามารถในการละลายของกลีเซอรอลกับกรดไขมันดีขึ้น แต่ไปลดการเปลี่ยนของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ เนื่องจากตัวทำละลายร่วมไปเจือจางสารตั้งต้น อีกทั้งยังขัดขวางการเข้าคู่ดักจับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ต้องควบคุมภาวะการทำปฏิกิริยาอย่างเคร่งครัดและหลีกเลี่ยงไม่ให้โมโนกลีเซอไรด์เข้าทำปฏิกิริยากับกรดไขมันเพื่อเกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ การเปลี่ยนกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ ควรใช้พาราฟิล์มปิดฝา vial อย่างแน่นหนา เพื่อไม่ให้สารผลิตภัณฑ์และตัวทำละลายระเหยออกระหว่างการให้ความร้อนแก่สารที่บรรจุใน vial

รายการอ้างอิง

- [1] A. Corma.; S.B.A. Hamid.; S. Iborra.; A. Velty. Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. Journal of catalysis 234 (2005): 340-347.
- [2] P. Ferreira.; I.M. Fonseca.; A.M. Ramos.; J. Vital.; J.E. Castanheiro. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. Catalysis Communications 10 (2009): 481-484.
- [3] Y. Pouilloux.; S. Abro.; C. Vanhove.; J. Barrault. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: Preparation of monoglycerides. Journal of Molecular Catalysis A 149 (1999): 243-254.
- [4] M. da S. Machado.; J. Pérez-Pariente.; E. Sastre.; D. Cardoso.; A.M. de Guereñu. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. Applied Catalysis A 203 (2000): 321-328.
- [5] X. Lin.; G.K. Chuah.; S. Jaenicke. Base-functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides. Journal of Molecular Catalysis A 150 (1999): 287-294.
- [6] H. A. Wittcoff.; B.G. Reuben 1996. Industrial organic chemicals. United States of America: John Wiley&Sons.
- [7] T.W.G. Solomon 1996. Organic chemistry. United States of America: John Wiley&Sons.
- [8] ปัญญา พูลโกศา. แอลกอฮอล์ II [ออนไลน์]. สถานที่ผลิต: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538. แหล่งที่มา: www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/.../Alcohol-II.pdf. [2552, 5 มิถุนายน]
- [9] สถาบันส่งเสริมและพัฒนานวัตกรรมการเรียนรู้. สารประกอบทางเคมีของสิ่งมีชีวิต [ออนไลน์]. สถานที่ผลิต: สถาบันส่งเสริมและพัฒนานวัตกรรมการเรียนรู้, 2540. แหล่งที่มา: [http://reg.ksu.ac.th/teacher/myweb/Bio1/courseBio1/chapter %202.doc](http://reg.ksu.ac.th/teacher/myweb/Bio1/courseBio1/chapter%202.doc). [2552, 28 มิถุนายน]

- [10] วรากร มีจันทร์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโดโลไมต์ธรรมชาติสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [11] วิโรจน์ บุญอำนาจวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [12] D.W. Breck 1974. Zeolite Molecular Sieve: Structure; Chemistry and Use. New York: Wiley.
- [13] J. Weitkamp.; L.Puppe 1999. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. Germany: Springer.
- [14] ชัชวาล ชัตร์ตันนนท์. การวิเคราะห์และลักษณะสมบัติของซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหินสำหรับการกำจัดซัลเฟอร์เชื้อเพลิงเหลว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [15] A. Corma.; V. Fornés.; J.M. Guil.; S. Pergher.; Th.L.M. Maesen.; J.G. Buglass. Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. Microporous and Mesoporous Materials 38 (2000): 301-309.
- [16] A. Gola.; B. Rebours.; E. Milazzo.; J. Lynch.; E. Benazzi.; S. Lacombe.; L. Delevoye.; C. Fernandez. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites. Microporous and Mesoporous Materials 40 (2000) 73-83.
- [17] Y. Toshiyuki. Studies on the synthesis and application of organic-functionalized mesoporous silica. Doctor's thesis. Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, 2004.
- [18] J. Pérez-Pariente.; I. Díaz.; F. Mohino.; E. Sastre. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts. Applied Catalysis A 254 (2003) 173-188.
- [19] Wikipedia. Clay minerals[Online]. 2009. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Clay_minerals. [2009, June 22]

- [20] บุญแสน เตียนบุญคุณธรรม. แร่ดิน[ออนไลน์]. สถานที่ผลิต: ภาควิชาเทคโนโลยีการผลิตพืช คณะเทคโนโลยีการเกษตรและเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์, 2540 แหล่งที่มา: http://www.nsruc.ac.th/e-learning/soil/lesson_7_3.php. [2552, 2 สิงหาคม]
- [21] W.D. Bossaert.; D.E. De Vos.; W.M. Van Rhijn.; J. Bullen.; P.J. Grobet.; P.A. Jacobs. Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. Journal of Catalysis 182 (1999) 156-164.
- [22] I. Díaz.; C. Márquez-Alvarez.; F. Mohino.; J. Pérez-Pariente.; E. Sastre. Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica Part 2. Esterification of glycerol with fatty acids. Journal of Catalysis 193 (2000) 295-302.
- [23] A. Corma.; C. Corell.; J. Pérez-Pariente. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. Journal of Zeolite 15 (1995): 2-8.
- [24] J.H. Kim.; M. Tanabe.; M. Niwa. Characterization and catalytic activity of the Al-MCM-41 prepared by a method of gel equilibrium adjustment. Mesoporous Materials 10 (1997): 85-93.
- [25] A.H. Padmasri.; A. Venugopal.; V. Durga Kumari.; K.S. Rama Rao.; P. Kanta Rao. Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al hydrotalcite catalysts for *tert*-butylation of phenol with *iso*-butanol—a comparative study. Journal of Molecular Catalysis A 188 (2002): 255-265.
- [26] M.M.J. Treacy.; J.B. Higgins 2001. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for zeolites. Netherlands: Elsevier science.
- [27] C. Volzone.; J.Ortiga. Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions. Process Safety and Environmental Protection. 82 (2004): 170-174.
- [28] J. Sun.; G. Zhu.; Y. Chen.; J. Li.; L. Wang.; Y. Peng.; H. Li.; S. Qiu. Synthesis, surface and crystal structure investigation of the large zeolite beta crystal. Microporous and Mesoporous Materials. 102 (2007): 242-248.



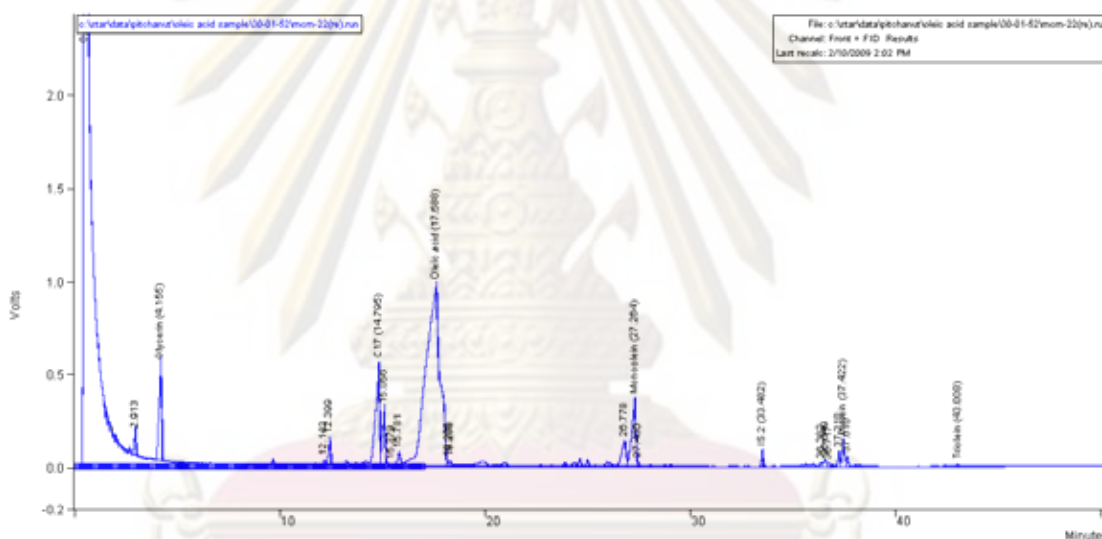
ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

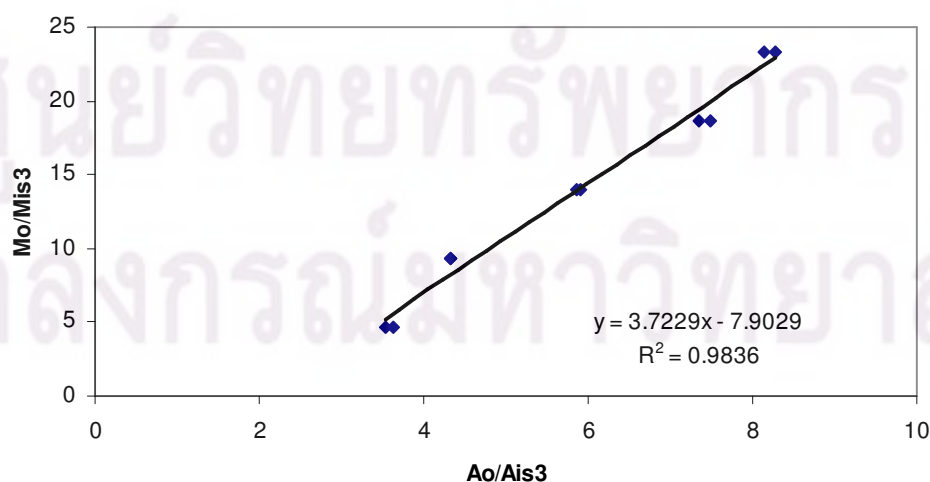
ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี

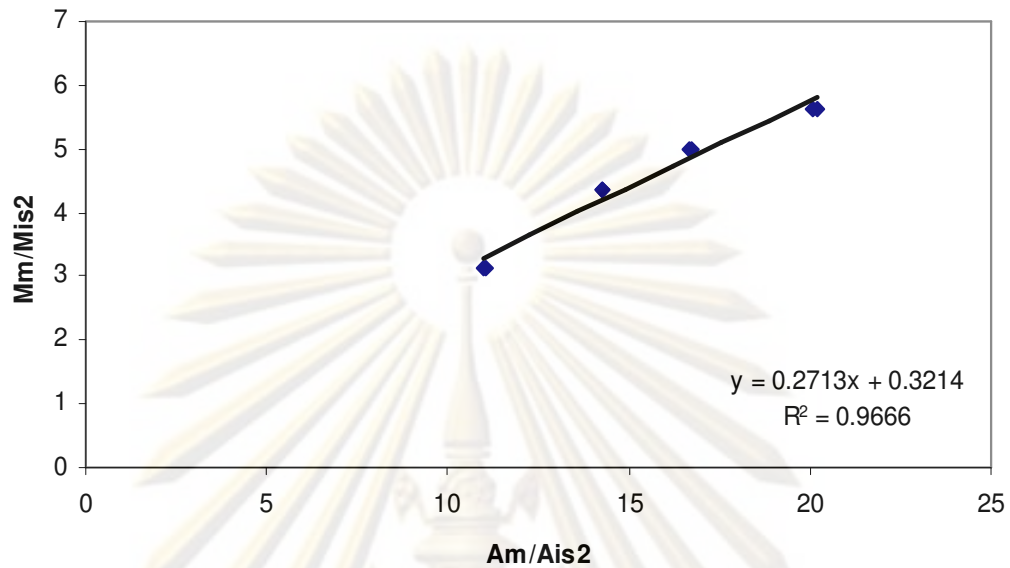
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ VARIAN CP-3800 GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบแฟรมไอออนไนเซชัน (flame ionization detector; FID) และคอลัมน์แบบแพค (packed column) โดยใช้ภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.1 ปราบกฏผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ ก.1 และเส้นโค้งที่ได้จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ความเข้มข้นต่าง ๆ เทียบกับสารเทียบมาตรฐานแสดงดังรูปที่ ก.2-ก.15



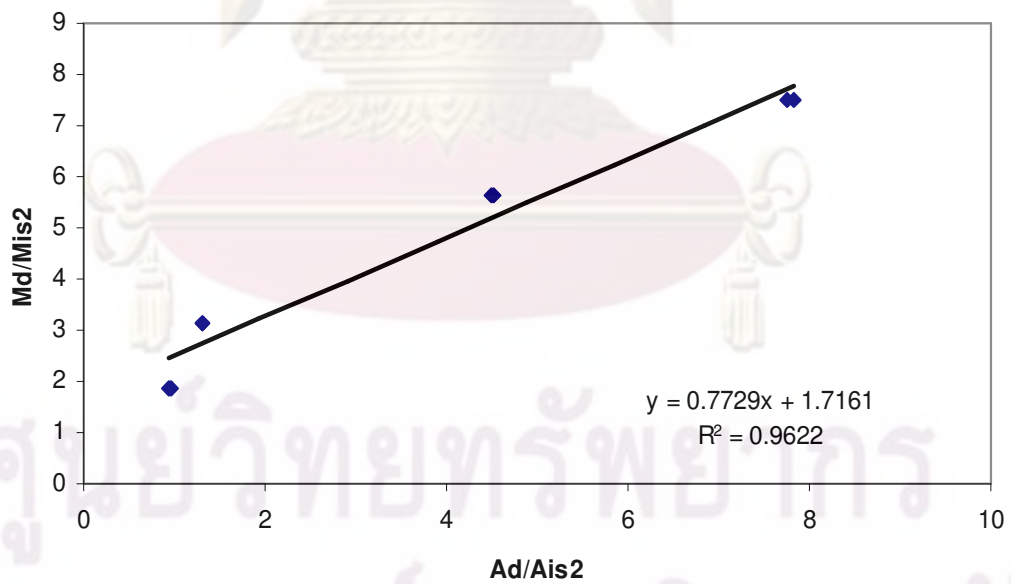
รูปที่ ก.1 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ MCM-22



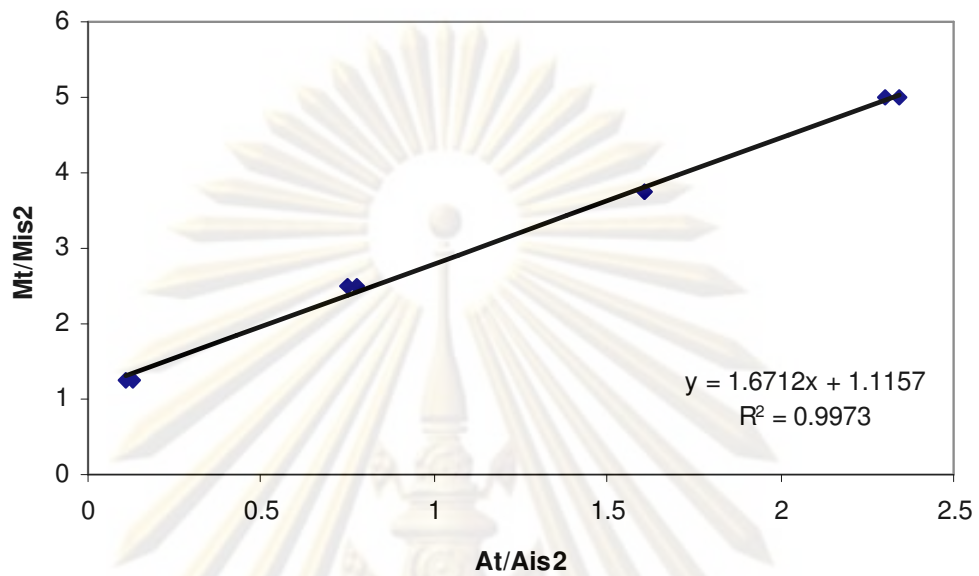
รูปที่ ก.2 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของกรดโอเลอิก



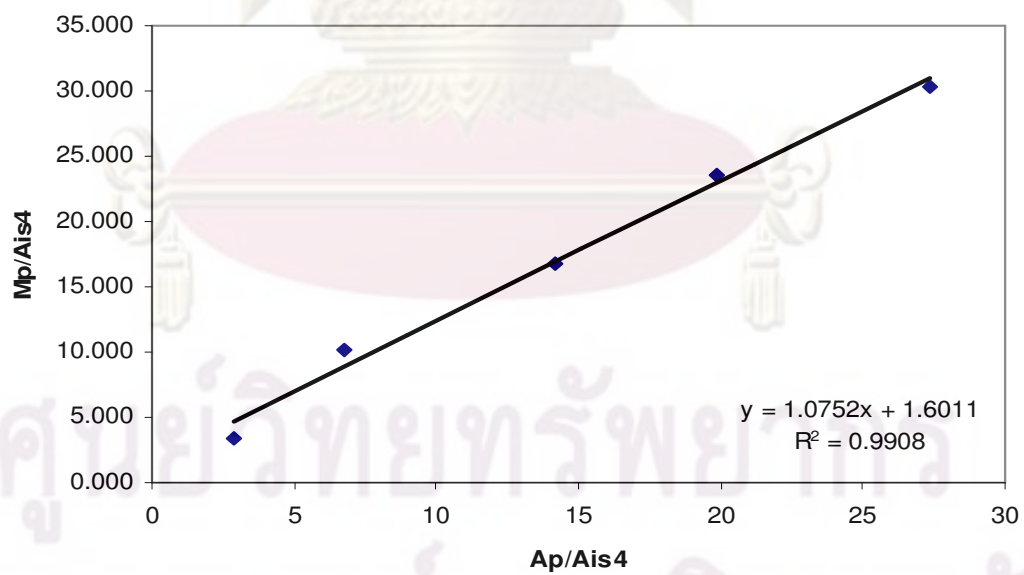
รูปที่ ก.3 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของโมโนโอเลอิน



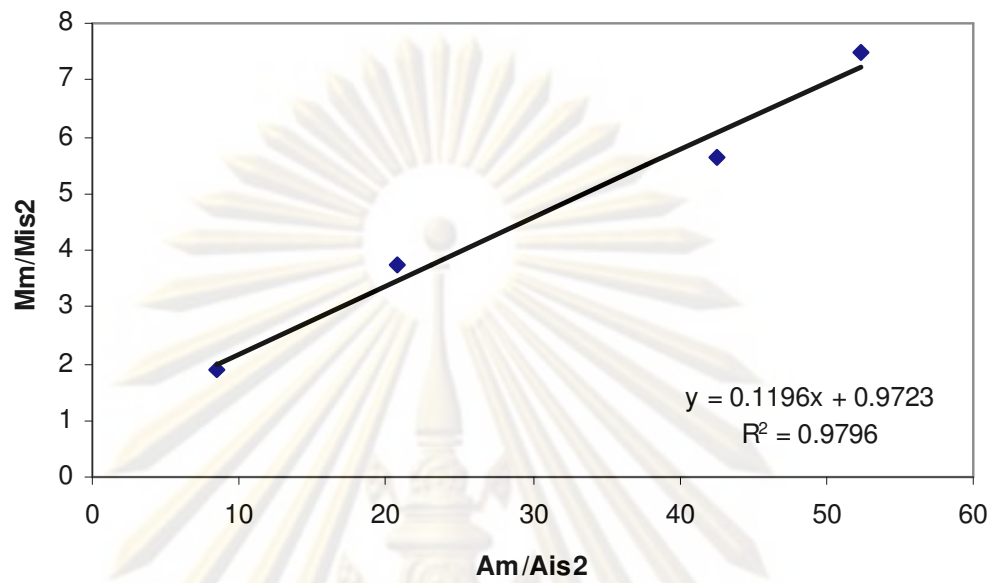
รูปที่ ก.4 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไดโอเลอิน



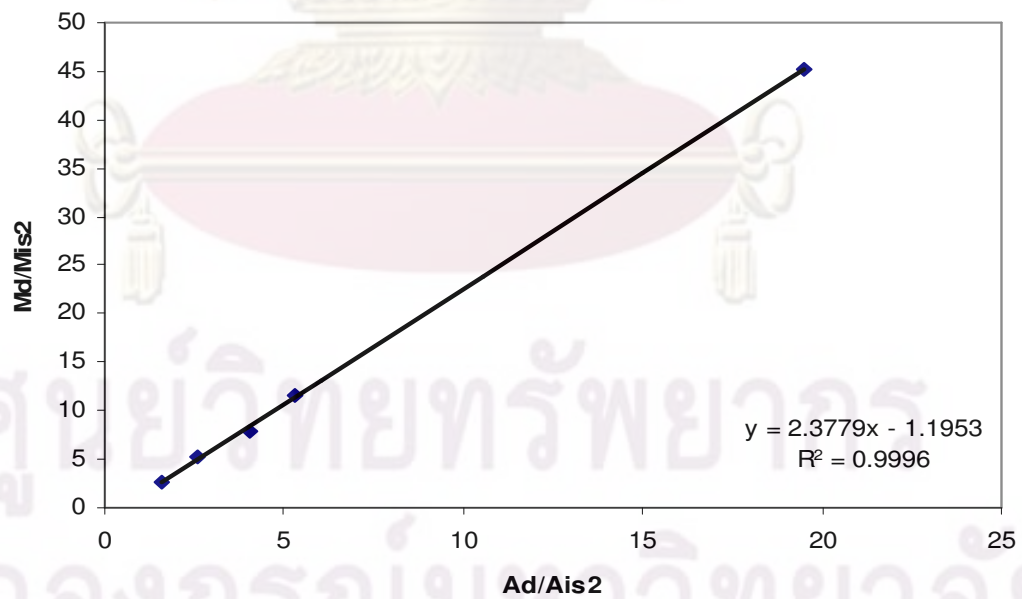
รูปที่ ก.5 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไตรโอเลอิน



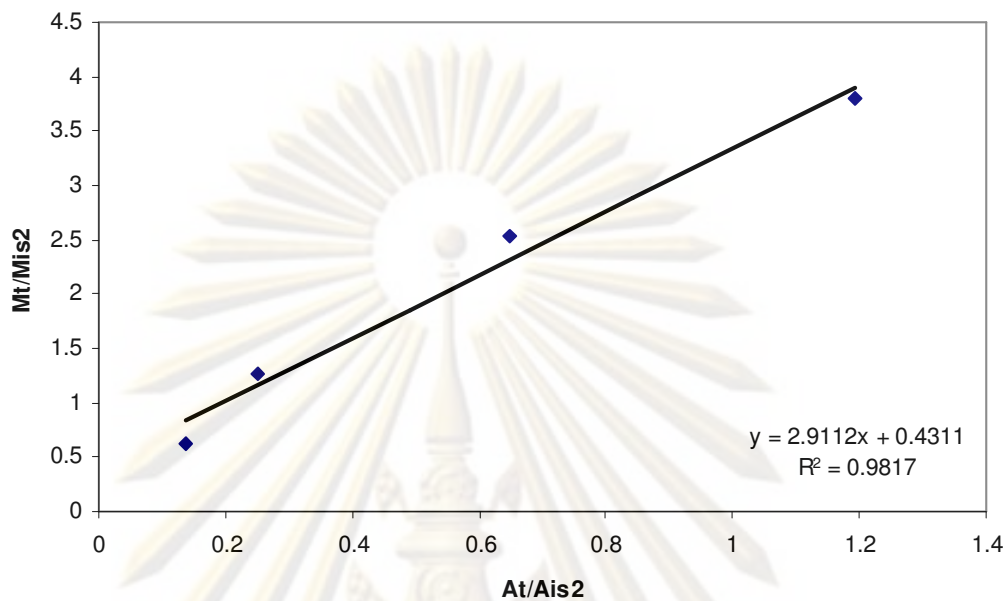
รูปที่ ก.6 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของกรดปาล์มิติก



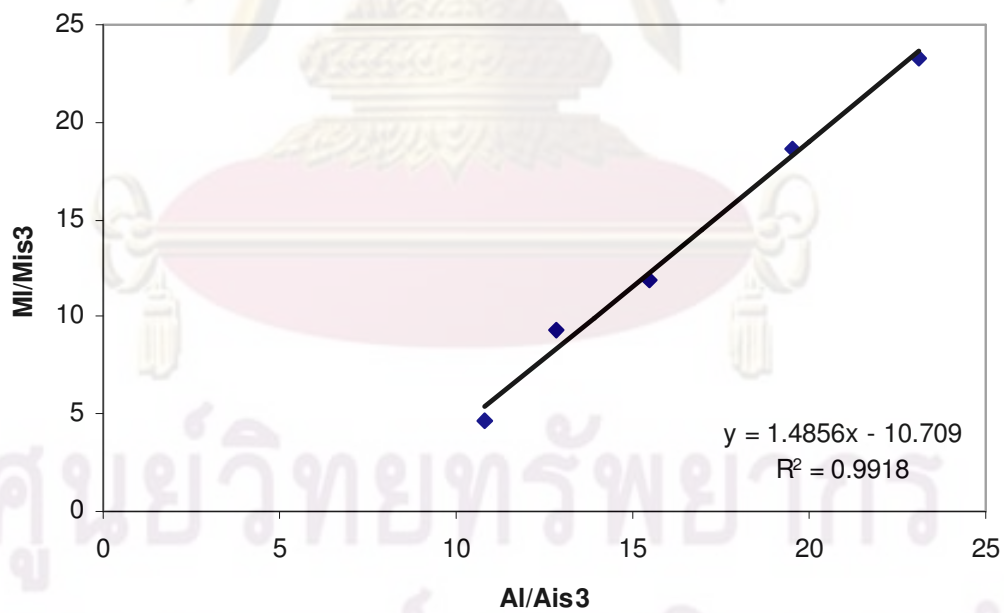
รูปที่ ก.7 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของโมโนปาล์มิติน



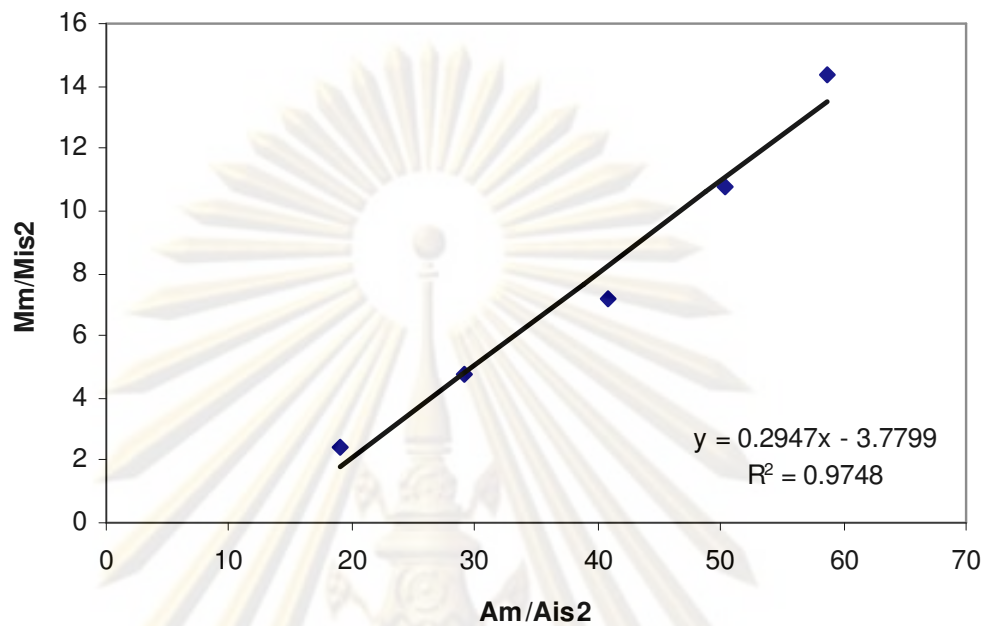
รูปที่ ก.8 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไดปาล์มิติน



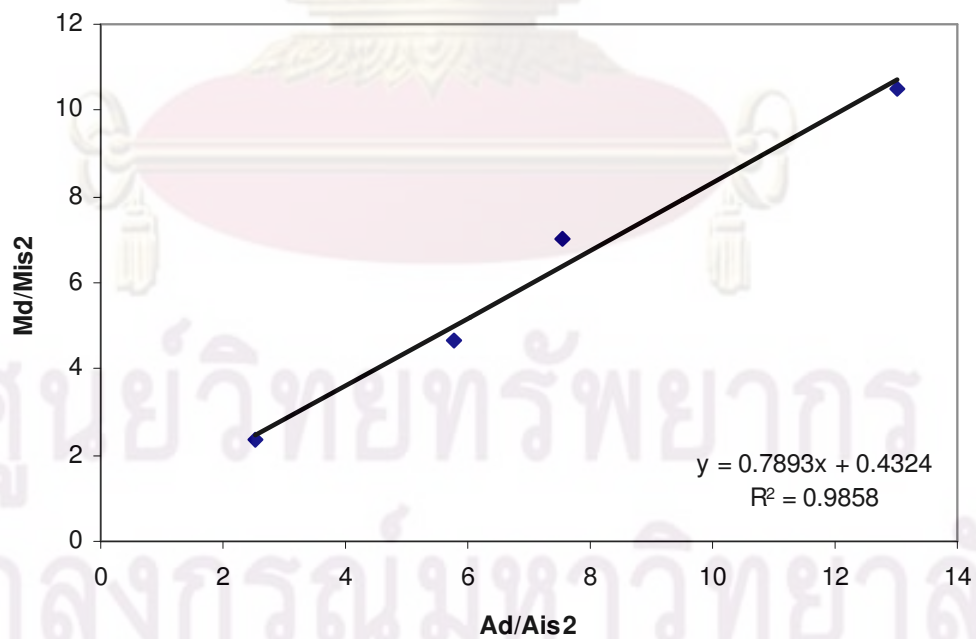
รูปที่ ก.9 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไตรปาล์มิติน



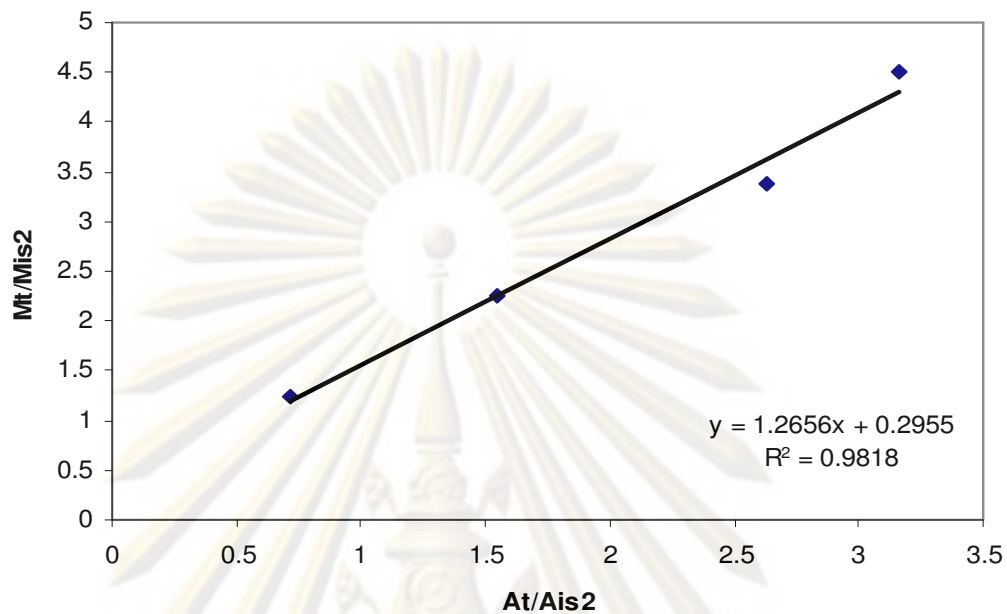
รูปที่ ก.10 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของกรดลอริก



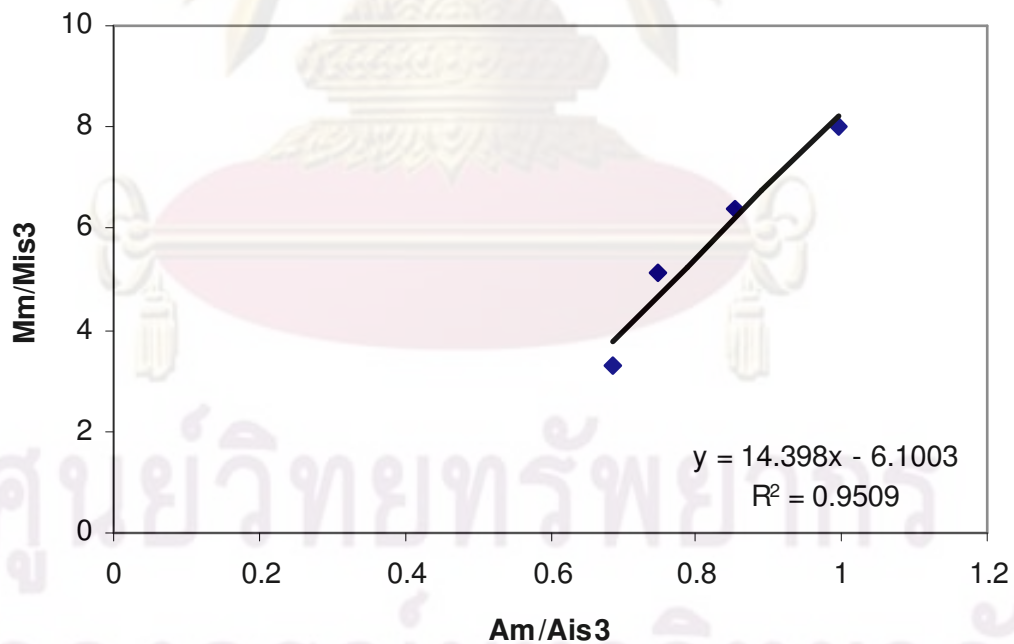
รูปที่ ก.11 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของโมเมนต์อิน



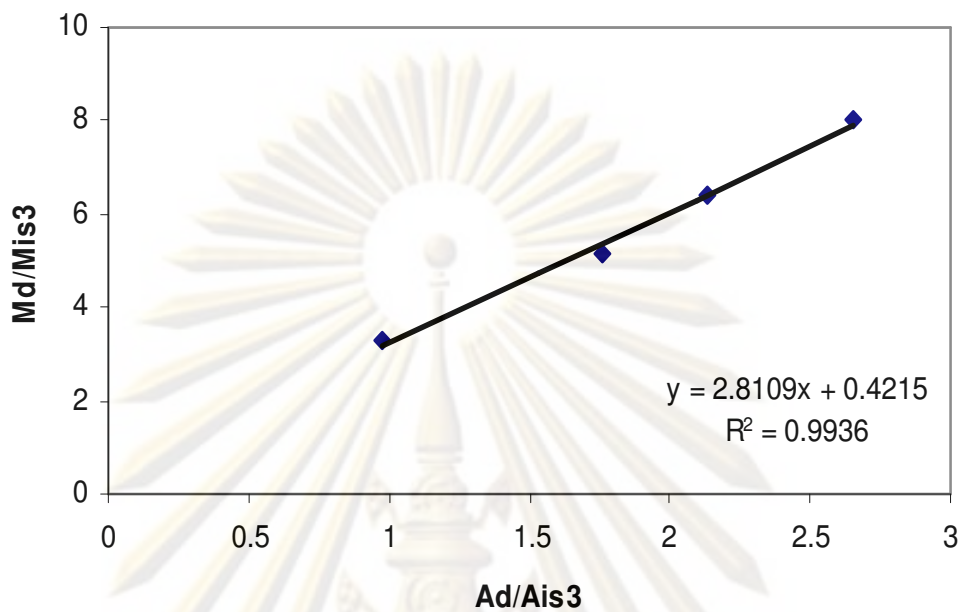
รูปที่ ก.12 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไดลอิน



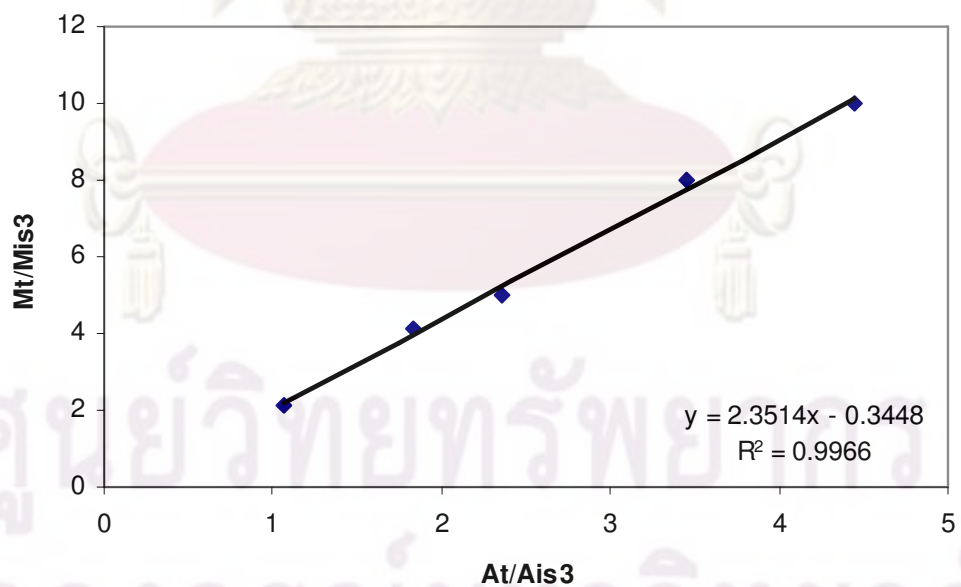
รูปที่ ก.13 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไทรลอริน



รูปที่ ก.14 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของโมนอะซีติน



รูปที่ ก.15 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไดอะซิติน



รูปที่ ก.16 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไตรอะซิติน

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาปริมาณกรดไขมันและกลีเซอไรด์

กลีเซอไรด์แต่ละกลุ่ม จะปรากฏเป็นพีคเล็กๆ ดังรูป 1ก. โดยต้องนำพีคมารวมกัน แล้วคำนวณเปอร์เซ็นต์ของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์จากพื้นที่ใต้พีครวมในแต่ละกลุ่มเทียบกับเส้นโค้งมาตรฐานตามสมการดังต่อไปนี้

1) สมการเทียบเส้นโค้งมาตรฐานของกรดไขมัน

$$M_f/M_{is3} = a_f(A_f/A_{is3}) + b_f$$

โดยที่ M_f = น้ำหนักของกรดไขมัน (มิลลิกรัม)

M_{is3} = น้ำหนักของ internal standard No.3 (มิลลิกรัม)

A_f = พื้นที่พีคของกรดไขมัน

A_{is3} = พื้นที่พีคของ internal standard No.3

a_f และ b_f = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับกรดไขมัน

หมายเหตุ Internal standard No.3 คือ Methylheptadecanoate เข้มข้น 30 wt%

2) สมการเทียบเส้นโค้งมาตรฐานของกลีเซอไรด์

$$M_m/M_{is2} = a_m(A_m/A_{is2}) + b_m$$

$$M_d/M_{is2} = a_d(A_d/A_{is2}) + b_d$$

$$M_t/M_{is2} = a_t(A_t/A_{is2}) + b_t$$

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

ตามลำดับ

M_{is2} = น้ำหนักของ internal standard No. 2 (มิลลิกรัม)

A_m, A_d, A_t = พื้นที่พีคของโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์

ตามลำดับ

A_{is2} = พื้นที่พีคของ internal standard No.2

a_m และ b_m = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับโมโนกลีเซอไรด์

a_d และ b_d = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับไตรกลีเซอไรด์

a_t และ b_t = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับไตรกลีเซอไรด์

หมายเหตุ Internal standard No.2 คือ Tricapin เข้มข้น 8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

3) การคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกลีเซอไรด์

คำนวณเปอร์เซ็นต์ (m/m) ของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์ โดยการคำนวณดังสมการ

$$M = [a_m(\sum A_m/A_{is2}) + b_m] \times (M_{is2}/m) \times 100$$

$$D = [a_d(\sum A_d/A_{is2}) + b_d] \times (M_{is2}/m) \times 100$$

$$T = [a_t(\sum A_t/A_{is2}) + b_t] \times (M_{is2}/m) \times 100$$

โดยที่ M, D, T = เปอร์เซ็นต์โมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์ ในสารตัวอย่าง

$\sum A_m, \sum A_d, \sum A_t$ = พื้นที่พีคของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์

A_{is2} = พื้นที่พีคของ internal standard No.2

M_{is2} = พื้นที่พีคของ internal standard No.2 (มิลลิกรัม)

m = น้ำหนักของตัวอย่าง (มิลลิกรัม)

a_m และ b_m = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับโมโนกลีเซอไรด์

a_d และ b_d = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับไตรกลีเซอไรด์

a_t และ b_t = ค่าคงที่จากสมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับไตรกลีเซอไรด์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ข.1 ตัวอย่างการคำนวณหาค่าคงที่สมการเส้นโค้งมาตรฐานสำหรับโมโนโอเลอิน

M_m	M_{is2}	M_m/M_{is2}	A_m	A_{is2}	A_m/A_{is2}
1.912	0.8	2.390	1972087	103651	19.026
3.824	0.8	4.780	2196027	75436	29.111
5.736	0.8	7.170	6040619	147905	40.841
8.604	0.8	10.755	8614413	171234	50.308

หมายเหตุ X แทน A_m/A_{is2} และ Y แทน M_m/M_{is2}

X	Y	X^2	Y^2	XY
19.026	2.390	361.997	5.712	45.473
29.111	4.780	847.458	22.848	139.151
40.841	7.170	1668	51.409	292.831
50.308	10.755	2530.88	115.670	541.061

$\sum X=197.956$	$\sum Y=39.445$	$\sum X^2=8850.5$	$\sum Y^2=401.275$	$\sum XY=1895.843$
------------------	-----------------	-------------------	--------------------	--------------------

$$\text{และ } (\sum X)^2 = 39186.698 \quad (\sum Y)^2 = 1555.119 \quad N=5$$

คำนวณหาค่าคงที่สมการเส้นโค้งมาตรฐานจากสมการ

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

$$\text{ดังนั้น } a_m = \frac{(5 \times 1895.843) - (197.956 \times 39.445)}{(5 \times 8850.5) - 39186.698} = 0.29468$$

$$b_m = \frac{197.956 - (0.29468 \times 39.445)}{5} = -3.77992$$

ตารางที่ ข.2 ตัวอย่างการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโนโอเลอิน จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β ที่ภาวะทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อัตราการกรวน 150 รอบต่อนาที; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Time	Glycerides	A_i	A_j	A_{ij}	A_{is2}	A_{ij}/A_{is2}	%Yields	%Selectivity
2 h.	mono-	673791	4899119	5572910	910660	6.120	1.585	43.96
	di-	231074	722915	953989	910660	1.048	2.021	56.04
	tri-	0	0	0	910660	0.000	0.000	0.00
4 h.	mono-	742747	6838396	7581143	661362	11.463	2.745	49.80
	di-	357555	1133140	1490695	661362	2.254	2.767	50.20
	tri-	0	0	0	661362	0.000	0.000	0.00
6 h.	mono-	1689121	10410670	12099791	661168	18.301	4.229	42.88
	di-	794779	2265457	3060236	661168	4.629	4.235	42.94
	tri-	0	249730	249730	661168	0.378	1.398	14.17
8 h.	mono-	1679174	12792288	14471462	617480	23.436	5.343	38.18
	di-	1444641	3876305	5320946	617480	8.617	6.701	47.89
	tri-	0	487810	487810	617480	0.790	1.949	13.93

หมายเหตุ A_{ij}/A_{is2} แทน $\sum A_m/A_{ei2}$

คำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโนโอเลอินจากสมการ

$$\begin{aligned}
 M &= [a_m(\sum A_m/A_{ei2}) + b_m] \times (M_{is2}/m) \times 100 \\
 &= [0.29468(6.120) - 3.77992] \times 0.008 \times 100 \\
 &= 1.585 \%
 \end{aligned}$$

คำนวณเปอร์เซ็นต์การเลือกจำเพาะต่อโมโนโอเลอินจากสมการ

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{M}{M+D+T} \times 100$$

$$= \frac{1.585}{1.585+2.021+0} \times 100 = 43.96$$

ตารางที่ ข.3 ตัวอย่างการคำนวณหาการเปลี่ยนกรดไขมัน จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดโอเลอิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ β ที่ภาวะทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อกรดไขมัน 1; อัตราการกวน 150 รอบต่อนาที; อุณหภูมิปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียส และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Time	Glycerides	Ao	Ais3	Ao/Ais3	Mo/Mis3	Mo (mg)	% Acid conversion
2 h.	mono- di- tri-	80150952	10141975	7.902894	21.519	64.556	5.00
4 h.	mono- di- tri-	75689936	9883249	7.658406	20.609	61.826	9.02
6 h.	mono- di- tri-	63488953	10214987	6.215275	15.236	45.708	32.74
8 h.	mono- di- tri-	56213211	9431191	5.960	14.287	42.861	36.93

คำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกรดไขมันจากสมการ

$$\% \text{ Acid conversion} = \frac{Mi - Mo}{Mi} \times 100$$

โดยที่ Mi = น้ำหนักกรดโอเลอิกเริ่มต้น (มิลลิกรัม)

Mo = น้ำหนักกรดโอเลอิกที่เหลือ (มิลลิกรัม)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพิชญ์ณัฐ เศรษฐรัตน์ เกิดวันที่ 3 มกราคม 2528 ที่จังหวัดเชียงใหม่ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย