

ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอิลิสต์เรซินและซีไอไลต์ต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรด
ไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล



นายชวลินทร์ หมุดสุวรรณ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF ACID SITE DENSITY OF AMBERLYST RESIN AND ZEOLITES ON
ESTERIFICATION OF DICARBOXYLIC ACIDS WITH 2-ETHYL-1-HEXANOL



Mr. Chawalin Mudsuan

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอิลิสต์เรซิน
และซีไอไลต์ต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ
2-เอทิล-1-เฮกซานอล

โดย

นายชวลินทร์ หมุดสุวรรณ


สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

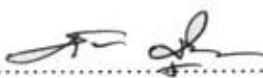

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


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


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)


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


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. สุชาดา บุตรนาค)

ชวลินทร์ หมุดสุวรรณ: ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอร์ลิสต์เรซินและซีโอไลต์ต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (EFFECTS OF ACID SITE DENSITY OF AMBERLYST RESIN AND ZEOLITES ON ESTERIFICATION OF DICARBOXYLIC ACIDS WITH 2-ETHYL-1-HEXANOL.)
 อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 74 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกสองตัวคือกรดแอดิพิคและกรดอะเซลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล และการเสื่อมสภาพของแอมเบอร์ลิสต์เรซินและ ซีโอไลต์ จากการตัดแปรความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายไซเตียมคลอไรด์และเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอร์ลิสต์ 15 จะลดลงจากการศึกษาการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันพบว่า เมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและผลได้ของเอสเทอร์ (ester yield) เพิ่มขึ้น โดยแอมเบอร์ลิสต์ 15 ที่ความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 3.5 มิลลิโมลต่อกรัมให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและผลได้ของเอสเทอร์มากที่สุดกรณีกรดแอดิพิคเป็นสารตั้งและ ปฏิกิริยาของกรดอะเซลาอิกที่ความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 4.7 มิลลิโมลต่อกรัมให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและผลได้ของเอสเทอร์มากที่สุด อย่างไรก็ตามที่ความหนาแน่นตำแหน่งกรด 4.7 มิลลิโมลต่อกรัมทำให้ผลได้ของเอสเทอร์ลดลงซึ่งเกิดจากการไฮโดรไลสิส (hydrolysis) ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์เนื่องจากตำแหน่งกรดที่เกินพอสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันจะดูดซับน้ำไว้ทำให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยา กรณีการใช้กรดอะเซลาอิกเป็นสารตั้งต้นซีโอไลต์ไม่สามารถส่งเสริมเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดเล็กทำให้มีข้อจำกัดในการแพร่ของสารตั้งต้น นอกจากนี้พบว่า การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการดูดซับของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่บนตำแหน่งกรดเกิดมากขึ้นเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้น

ภาควิชา..... เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา..... เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....

ปีการศึกษา 2553

ลายมือชื่อนิสิต..... ๕๐๕๓๗.....

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5272273423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : ESTERIFICATION / ACID SITE DENSITY / AMBERLYST RESIN

CHAWALIN MUDSUWAN: EFFECTS OF ACID SITE DENSITY OF AMBERLYST RESIN AND ZEOLITES ON ESTERIFICATION OF DICARBOXYLIC ACIDS WITH 2-ETHYL-1-HEXANOL. ADVISOR: ASST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAH, Ph.D., 74 pp.

In this research, effects of acid site density on activity and deactivation of amberlyst resin and zeolite in esterification of dicarboxylic acids (adipic acid and azelaic acid) with 2-ethyl-1-hexanol have been investigated. The acid site density of Amberlyst 15 decreased with the increasing of exchanging time and NaCl concentration. It was found that diester yield and diester selectivity increased when the acid site density of the catalyst was increased. Amberlyst 15 with the acid site density of 3.49 and 4.7 mmol g⁻¹ gave the highest initial rate and diester yield in esterification of adipic acid and azelaic acid, respectively. The ester hydrolysis, as reverse reaction, was increased due to the enhancement of acid site density. Study on effects of particle size of the catalyst indicated that the diffusion limitation was absent. Zeolite beta can not catalyze the esterification because of small pore size. Moreover the increasing of acid site density enhanced the deactivation of catalyst by strong adsorption of larger organic compound.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department : Chemical Technology.....

Student's Signature *Chawalin Mudsuvan*

Field of Study : Fuel Technology.....

Advisor's Signature *Chawalit Ngsrivichai*

Academic Year : 2010.....

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ จะสำเร็จลุล่วงมิได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา อบรม สั่งสอนและช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึง อาจารย์ ดร.ดวงกมล นันทศรี และ ดร.สุชาติดา บุตรนาค กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอบพระคุณบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่คอยให้คำแนะนำและสนับสนุนเงินทุนสำหรับงานวิจัยด้านต่างๆ

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอบคุณเพื่อนๆ พี่ และ น้อง ทุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือและมอบกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จด้วยดี

ขอบพระคุณคุณป้า คุณลุง ที่ให้ที่พักอาศัย กำลังใจ และทุนทรัพย์ ตลอดจนจบการศึกษา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนเสมอจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ช
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 สารหลั้อื่น.....	6
2.3 เอสเทอริฟิเคชัน.....	12
2.4 กรดไดคาร์บอกซิลิก.....	12
2.5 แอลกอฮอล์สายโซ่ยาว.....	16
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอริฟิเคชัน.....	16
2.7 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	18
2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	20
2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	29
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	29
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	30

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	33
4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	38
4.1 การเตรียมสารมาตรฐานและเส้นโค้งสอบเทียบ.....	38
4.2 การศึกษาเปรียบเทียบปริมาณน้ำในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรด แอดิฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลในบรรยากาศที่มีไนโตรเจนไหลผ่านเทียบกับระบบ ปิด.....	43
4.3 ซีดจำกัดการถ่ายโอนมวลในซีโอไลต์และแอมเบอลิสต์เรซิน.....	43
4.4 การตัดแปรความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์เรซิน.....	48
4.5 การศึกษาการดูดซับของกรดแอดิฟิบนแอมเบอลิสต์เรซิน.....	49
4.6 เอสเทอร์ฟิเคชันบนแอมเบอลิสต์เรซินที่ผ่านการตัดแปรความ หนาแน่นตำแหน่งกรด.....	52
4.7 การเสื่อมสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของแอมเบอลิสต์เรซิน.....	58
5. สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	64
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	64
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	65
รายการอ้างอิง.....	66
ภาคผนวก.....	68
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดจากข้อมูลการไทเทรต.....	68
ภาคผนวก ข การสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ.....	69
ภาคผนวก ค การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	70
ภาคผนวก ง การคำนวณปริมาณน้ำในปฏิกิริยาและในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยข้อมูล การไทเทรตแบบคาร์ลฟีเชอร์.....	73
ภาคผนวก จ การคำนวณความเข้มข้นที่สมดุลและปริมาณการดูดซับในการสร้าง ไอโซเทอมของการดูดซับกรดแอดิฟิบนแอมเบอลิสต์เรซิน.....	74
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	75

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สารตั้งต้นที่นิยมใช้สำหรับผลิตสารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์.....	9
2.2	สมบัติทางกายภาพของโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์และพอลิโออลเอสเทอร์.....	10
2.3	การใช้งานสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ในด้านต่างๆ.....	13
2.4	จำนวนอะตอมของออกซิเจนที่เชื่อมต่อกันในวงแหวนของโครงสร้างซีโอไลต์.....	21
2.5	สมบัติต่างๆของแอมเบอลิสต์ 15.....	25
2.6	สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของแอมเบอลิสต์เรซิน.....	28
3.1	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือ.....	35
4.1	ปริมาณน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาและในสารผสมจากเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลในระบบปิดและภายใต้บรรยากาศที่มีไนโตรเจนไหลผ่าน.....	44
4.2	ขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในงานวิจัย.....	46
4.3	อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาใน เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่มีแอมเบอลิสต์แบบเม็ดและแบบผงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4.4	ความจุการดูดซับและอัตราส่วนระหว่างกรดแอดิฟิที่ถูกดูดซับกับตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
4.5	พีคต่างๆและการแปลความหมายของแต่ละพีค.....	52
4.6	อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและการกระจายผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เวลา 0.5 ชั่วโมงโดยมีแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
4.7	อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและการกระจายผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เวลา 0.5 ชั่วโมงโดยมีแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
4.8	ผลได้ไดเอสเทอร์และ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสามรอบปฏิกิริยา.....	61

- ข.1 อัตราส่วนของน้ำหนัก2-เอทิลเฮกซิลอดีเพตต่อสารมาตรฐานมาตรฐานภายใน 69
และอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ2-เอทิลเฮกซิลอดีเพตต่อสารมาตรฐานภายใน..
- ง.1 ข้อมูลจากเครื่องคาร์ลฟิสเซอร์ 72



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	ตัวอย่างโครงสร้างของไดแอซิดและแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้สังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์.....	9
2.2	ตัวอย่างกระบวนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ที่ใช้ในปัจจุบัน.....	11
2.3	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.	14
2.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.....	14
2.5	แสดงกระบวนการสังเคราะห์กรดแอดิพิกจากชีวมวล.....	15
2.6	การสังเคราะห์กรดแอสลาอิกจากกรดโอเลอิก.....	16
2.7	ตัวอย่างโครงสร้างของแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้สังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์.....	16
2.8	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	19
2.9	แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาแบบแลงเมียร์-ฮินชีลวูด.....	19
2.10	แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาแบบไรต์ล.....	20
2.11	การเชื่อมต่อของทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกอนและออกซิเจนเป็นอะลูมิโนซิลิเกต	20
2.12	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์.....	21
2.13	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์เบต้า.....	24
2.14	โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอลิสต์เรซิน.....	25
3.1	เทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD).....	31
3.2	ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี.....	33
3.3	เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์.....	34
3.4	แก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies.....	35
3.5	โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	36
4.1	เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล.....	38
4.2	เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล.....	38
4.3	โครมาโทแกรมของสารในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล.....	39
4.4	โครมาโทแกรมของได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต และโมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี.....	39

4.5	โครงสร้างของได 2-เอทิลเฮกซิลแอดีเพต และโมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดีเพต.....	40
4.6	เส้นโค้งสอบเทียบของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดีเพต และโมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดีเพตที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี.....	41
4.7	โครมาโทแกรมของสารในเอสเทอร์พีเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล.....	42
4.8	โครมาโทแกรมของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอสลาเอต และโมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอสลาเอตที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี.....	42
4.9	เส้นโค้งสอบเทียบของของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอสลาเอต และโมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอสลาเอตที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี..	43
4.10	การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์พีเคชันของกรดแอดิฟิกกับ 2-เอทิล-1- เฮกซานอลโดยมีซีโอดีต์เบต้าปริมาณ 3 wt.% และ 8 wt.% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเส้นประแทนผลได้โมโนเอสเทอร์และเส้นทึบแทนผลได้ไดเอสเทอร์.....	45
4.11	การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์พีเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2-เอทิล-1- เฮกซานอลโดยมีซีโอดีต์เบต้าปริมาณ 3 wt. % โดยเส้นประแทนผลได้โมโนเอสเทอร์และเส้นทึบแทนผลได้ไดเอสเทอร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.12	ตัวอย่างด้านยาว และกว้างของโมเลกุลกรดแอดิฟิกจากตารางที่ 4.2.....	46
4.13	การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์พีเคชันของกรดแอดิฟิก กับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีแอมเบอลิสต์ 15 แบบเม็ด และแอมเบอลิสต์ 15 แบบผงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเส้นประแทนผลได้โมโนเอสเทอร์และเส้นทึบแทนผลได้ไดเอสเทอร์.....	47
4.14	การแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na^+ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์กับ H^+ ของหมู่กรดซัลโฟนิกบนแอมเบอลิสต์เรซิน 15.....	48
4.15	ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ต่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์ 15.....	49
4.16	ผลของเวลาแลกเปลี่ยนไอออนต่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์ 15.....	49
4.17	ไอโซเทอมการดูดซับของกรดแอดิฟิกบนแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดแตกต่างกัน.....	50

4.18	FTIR สเปกตรัมของ แอมเบอლისต์ 15 ที่ผ่านการอบที่ 100 °C และ แอมเบอ ลิสต์ 15 ที่นำกวนในสารละลายกรดแอดิพิคใน 1, 4-ไดออกเซนความเข้มข้น ต่างๆ แอมเบอლისต์ 15 กวนใน 1, 4-ไดออกเซนบริสุทธิ์ 0.05 M 0.05 M 0.15 M 0.3 M และ 0.45 M.....	51
4.19	การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2- เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีแอมเบอლისต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 1.9 2.7 3.5 และ 4.7 mmol g ⁻¹ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	54
4.20	ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเค ชันกรดแอดิพิคกับ 2- เอทิล-1-เฮกซานอล.....	55
4.21	FT-IR สเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 3050-3800 และ 1550 – 2000 cm ⁻¹ ของ แอมเบอლისต์ 15 เริ่มต้น และแอมเบอლისต์ 15 หลังอบในตู้อบสุญญากาศที่ 120 °C	56
4.22	การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2- เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีแอมเบอლისต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 1.9 2.7 3.5 และ 4.7 mmol g ⁻¹ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	57
4.23	ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาใน เอส เทอร์ฟิเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2- เอทิล-1-เฮกซานอล.....	58
4.24	ผลของปริมาณแอมเบอლისต์ 15 ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ ทั้งหมดที่ 0.5 ชั่วโมงในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2- เอทิล-1-เฮกซานอล.....	59
4.25	ผลของปริมาณแอมเบอლისต์ 15 ต่อ TOF ที่ 0.5 ชั่วโมงในเอสเทอร์ฟิเคชันของ กรดแอดิพิคกับ 2- เอทิล-1-เฮกซานอล.....	59
4.26	FT-IR สเปกตรัมของแอมเบอლისต์ 15 ก่อนทำปฏิกิริยา ที่มีความหนาแน่น ตำแหน่งกรด 2.7 3.5 และ 4.7 mmol g ⁻¹	62
4.27	FT-IR สเปกตรัมของแอมเบอლისต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 2.7 3.5 และ 4.7 mmol g ⁻¹ หลังใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล 3 ครั้ง.....	62

4.28	FT-IR สเปกตรัมในช่วงเลขคลื่นเลขคลื่น 3050–3800 และ 1550 – 2000 cm^{-1} ของแอมเบอิลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 2.7 3.5 และ 4.7 mmol g^{-1} หลังใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล 3 ครั้ง.....	63
ข.1	เส้นโค้งสอบเทียบของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต.....	69



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

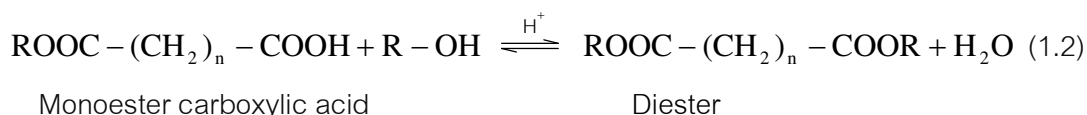
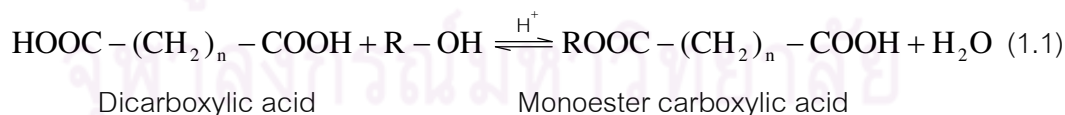
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดได้รับความสนใจและใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymerization) การเปลี่ยนไอโซเมอร์ (isomerization) และการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) เป็นต้น เอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ ซึ่งกำลังได้รับความสนใจในการใช้เป็นสารหล่อลื่นชีวภาพ (biolube) เพื่อทดแทนสารหล่อลื่นจากน้ำมันปิโตรเลียม เอสเทอร์ที่ใช้เป็นสารหล่อลื่นได้มีหลายชนิด ได้แก่ โมโนเอสเทอร์ (monoesters) ไดเอสเทอร์ (diesters) ฟาทาเลต (phthalates) ไตรเมลลิเตต (trimellitates) C_{36} ไดเมอร์ (C₃₆ dimerates) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) และ พอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (complex esters) ไดเอสเทอร์เป็นสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ชนิดหนึ่งที่เหมาะกับน้ำมันพื้นฐาน (base oil) หรือสารหล่อลื่นประเภทพอลิแอลฟาโอเลฟิน (poly α -olefins, PAOs) เพื่อปรับปรุงสมบัติและสมรรถนะในการหล่อลื่นให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน เช่น สารหล่อลื่นในเครื่องยนต์ (engine oils and two-stroke oils) น้ำมันคอมเพรสเซอร์ (compressor oils) น้ำมันหล่อลื่นเครื่องบินไอพ่น (aviation lubricants) น้ำมันเกียร์รถยนต์ (automotive gear oils) และจาระบี (greases) เป็นต้น (Miller และ Elomari, 2008)

สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลิกเอสเทอร์ (carboxylic ester) สองหมู่ซึ่งสามารถเขียนสูตรโครงสร้างทั่วไปได้เป็น $ROOC-(CH_2)_n-COOR$ เมื่อ $n = 4 - 10$ และ R เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 7 - 10 อะตอม ไดเอสเทอร์ที่ใช้เป็นสารหล่อลื่นสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดแอดิพิค (adipic acid, $HOOC(CH_2)_4COOH$) กรดแอซลาอิก (azelaic acid, $HOOC(CH_2)_7COOH$) กับแอลกอฮอล์ไฮดรอกซิลหรือไฮดรอกซิลที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 7 - 12 อะตอม เช่น 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (2-ethyl-1-hexanol, $C_8H_{17}OH$) ไดเอสเทอร์มีดัชนีความหนืด (viscosity index) และจุดไหลเท (pore point) สูงเนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่คล้ายดัมเบล (dumbbell-like structure) โดยไฮโดรคาร์บอนไฮดรอกซิลของกรดไดคาร์บอกซิลิกทำให้ดัชนีความหนืดมีค่าสูง ส่วนกิ่งที่ปลายของหมู่เอสเทอร์ทั้งสองข้างจะมีความเป็นอิสระสามารถหมุนรอบพันธะของหมู่เอสเทอร์ได้จึงทำให้ไดเอสเทอร์มีจุดไหลเทสูงด้วย ไดเอสเทอร์จึงเป็นสารหล่อลื่นที่มีความสมดุล (trade-off) ของดัชนีความหนืดและจุดไหลเท

ปัจจุบันการสังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์ผ่านเอสเทอร์ฟิเคชันใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) โดยมีกรดอินทรีย์ หรือ กรดอินทรีย์เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (p-toluenesulfonic acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการที่ 1.1 และ 1.2) ในระบบนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายรวมกับแอลกอฮอล์ และป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (stirred tank reactor) เพื่อทำปฏิกิริยากับกรดไดคาร์บอกซิลิกและเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีข้อเสียหลายประการ ซึ่งเกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ เช่น ภายหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยาต้องมีขั้นตอนการสะเทิน (neutralization) การล้างและการแยกเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกและมีขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้แห้ง จึงทำให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากและมีการลงทุนค่อนข้างสูงกับขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ เอสเทอร์ให้บริสุทธิ์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) ชนิดกรดเป็นแนวทางหนึ่งในการผลิตสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ที่สะอาดและช่วยลดต้นทุนของกระบวนการผลิตได้ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีกระบวนการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดในการผลิตสารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม

จากสมการที่ 1.1 และ 1.2 การสังเคราะห์ไดเอสเทอร์ผ่านเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์เป็นปฏิกิริยาสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกกรดไดคาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและได้กรดโมโนเอสเทอร์คาร์บอกซิลิก (monoester carboxylic acid) และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ขั้นตอนที่สองกรดโมโนเอสเทอร์คาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยาต่อกับแอลกอฮอล์อีกหนึ่งโมเลกุล และได้ไดเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) มีความเป็นขั้วสูง (high polarity) และมีสมบัติเป็นเบสจึงรวมตัวกับกรดได้อย่างดีส่งผลให้ปริมาณและความแรงของตัวเร่งปฏิกิริยากรดลดลง นอกจากนี้ น้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ กลับเป็นสารตั้งต้นอีกครั้งหนึ่ง



จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นอัตราเร็วในการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน และผลได้ของเอสเทอร์ (ester yield) จึงเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามในบางกรณีเอสเทอร์ฟิเคชันของสารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่บนตำแหน่งกรดอาจทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงได้ เนื่องจากสารตั้งต้นขนาดใหญ่เหล่านั้นไปบดบังตำแหน่งกรดข้างเคียงส่งผลให้การดูดซับ และการเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อพิจารณาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล จะพบว่าผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นทั้งสอง จึงมีโอกาสไปบดบังตำแหน่งกรดข้างเคียงได้มากและน้ำที่เกิดขึ้นจากเอสเทอร์ฟิเคชันทั้งสองขั้นตอนทำให้โอกาสในการเกิดการไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์มากขึ้น ดังนั้นปริมาณตำแหน่งกรดหรือความหนาแน่นตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญต่อเอสเทอร์ฟิเคชันแต่จนถึงปัจจุบันยังไม่มียานวิจัยใดศึกษา ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อการเร่งปฏิกิริยาและการเสื่อมสภาพของ แอมเบออลิสต์เรซิน (Amberlyst resin) และซีโอไลต์ (zeolite) ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อการเร่งปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพของ แอมเบออลิสต์เรซินและซีโอไลต์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการดัดแปรปริมาณตำแหน่งกรดด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน และการดีอะลูมิเนชัน และผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบออลิสต์เรซิน และซีโอไลต์ต่อการสังเคราะห์ ไดเอสเทอร์ และพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดที่มีต่อการสังเคราะห์สารหล่อลื่นไดเอสเทอร์ผ่านเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล และสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบออลิสต์เรซินและซีโอไลต์

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าทฤษฎี และงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ชนิดกรด

2. ศึกษาการดัดแปรความหนาแน่นตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอลิสต์ และซีโอไลต์โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และการดีอะลูมิเนียม (dealumination) ด้วยสารละลายกรดไนตริกตามลำดับโดยแอมเบอลิสต์และซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยคือแอมเบอลิสต์ 15 และซีโอไลต์เบต้าตามลำดับ

3. ศึกษาการแยกสารมาตรฐาน และสร้างเส้นโค้งสอบเทียบเพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

4. ศึกษาการเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอลิสต์เรซินและซีโอไลต์ที่ผ่านการดัดแปรปริมาณตำแหน่งกรดในภาวะเบตซ์ที่อุณหภูมิ 110 °C ความดันบรรยากาศภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนโดยวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลง (conversion) ของกรดไดคาร์บอกซิลิกและการกระจายผลิตภัณฑ์ (product distribution) เอสเทอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

5. ศึกษาผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อการเสื่อมสภาพ และการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอลิสต์เรซิน และซีโอไลต์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยการศึกษากิจกรรมของปฏิกิริยา

6. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอลิสต์เรซิน และซีโอไลต์ที่ผ่านการดัดแปรปริมาณตำแหน่งกรดก่อน และหลังการใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยใช้เทคนิคต่างๆดังนี้

6.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

6.2 วิเคราะห์ความหนาแน่นตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอลิสต์เรซินด้วยวิธีไทเทรต (acid-base titration)

6.3 วิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

6.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่ดูดซับอยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

6.5 วิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเพื่อหาปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Thermogravimetric/Differential thermal analysis (TG/DTA)

7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

สารหล่อลื่น (lubricants) คือสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ใช้ลดแรงเสียดทานระหว่างผิวของแข็งโดยมีหน้าที่หลักคือช่วยลดการสึกหรอและความเสียหายอันอาจเกิดจากการเสียดสีของผิวโลหะได้ ดังนั้นสารหล่อลื่นจึงมีความจำเป็นมากในทุกภาคอุตสาหกรรมที่มีการใช้เครื่องจักรและภาคการขนส่ง (ดร. ปราโมทย์ ไชยเวท, 2552) สารหล่อลื่นที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันหล่อลื่น (lubricants oil) มีหลายชนิด ปัจจุบันสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์เป็นสารหล่อลื่นที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถใช้ทดแทนสารหล่อลื่นจากแหล่งปิโตรเลียมเนื่องจากและสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบในธรรมชาติ นอกจากนี้ยังมีสมรรถนะในการหล่อลื่นสูงและสลายตัวได้เองตามธรรมชาติจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ไดเอสเทอร์เป็นสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์นิยมใช้ผสมกับน้ำมันพื้นฐาน (base oil) เพื่อปรับปรุงคุณภาพและสมรรถนะในการหล่อลื่นให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน เช่น สารหล่อลื่นในเครื่องยนต์ น้ำมันคอมเพรสเซอร์ น้ำมันหล่อลื่นเครื่องบินไอพ่น น้ำมันเกียร์รถยนต์ และจาระบี เป็นต้น โดยทั่วไปไดเอสเทอร์สังเคราะห์จากเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ไฮดรอกซิลหรือไฮดรอกซีโดยมีกรด เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ กระบวนการนี้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้เกิดของเสียและน้ำเสียปริมาณมากดังนั้นปัจจุบันจึงมีความสนใจศึกษาวิจัยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มาใช้แทนซึ่งข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีข้อดีคือ สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย ทำให้ช่วยลดน้ำเสียและของเสียที่เกิดขึ้นกระบวนการจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น (Rudnick และ Shubkin, 1999)

การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สารตั้งต้นจำเป็นต้องถูกดูดซับลงบนตำแหน่งว่องไว (active site) ก่อนจึงสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้รับการอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นใช้แบบจำลองจลศาสตร์ซึ่งมีสองแบบคือ แบบแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood model) และ แบบไรเดิล (Rideal model) การสังเคราะห์สารหล่อลื่นไดเอสเทอร์ผ่านเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์สายโซ่ยาว เป็นเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอน และสามารถผันกลับได้โดยมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง น้ำที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับบนตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ นอกจากนี้จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดหลังผ่านการใช้งานแล้วจะมีการสะสมของสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถดูด

ชั้นบนตำแหน่งกรดได้อย่างแข็งแรง ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลงเมื่อกลับมาใช้ใหม่ ในงานวิจัยเชิงสนใจศึกษาผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ชนิดกรดสองชนิดคือ ซีโอไลต์และแอมเบอลิสต์เรซินที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

2.2 สารหล่อลื่น

สารหล่อลื่นเป็นสารหรือวัสดุที่ใช้ในการหล่อลื่นชิ้นส่วนของเครื่องจักรกล ซึ่งอาจจะอยู่ในสถานะของแข็งหรือของเหลว แต่สารหล่อลื่นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางจะอยู่ในสถานะของเหลว เป็นส่วนใหญ่โดยหน้าที่ของน้ำมันหล่อลื่นมีดังนี้

1. ช่วยหล่อลื่น ฟิล์มบางๆของน้ำมันหล่อลื่นจะทำหน้าที่เคลือบผิวโลหะหรือชิ้นงานที่มีการเคลื่อนที่เพื่อไม่ให้เกิดการเสียดสีกันโดยตรง
2. ช่วยระบายความร้อน เป็นหน้าที่สำคัญข้อหนึ่งสำหรับน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ ซึ่งจะต้องระบายความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบอกสูบ
3. ช่วยทำความสะอาด น้ำมันหล่อลื่นจะเป็นตัวทำความสะอาดคราบเขม่าหรือคราบสกปรกอื่นๆบนพื้นผิวของชิ้นงานที่หล่อลื่น
4. ช่วยป้องกันสนิมและการกัดกร่อน น้ำมันหล่อลื่นที่ดีจะต้องไม่มีสารทำทำให้เกิดการกัดกร่อนและสามารถปกป้องพื้นผิวของโลหะจากการที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน เช่น ไอน้ำหรือแก๊สกรด ที่เกิดจากการเผาไหม้

โดยทั่วไปน้ำมันหล่อลื่นจะมีองค์ประกอบหลักเป็นน้ำมันพื้นฐาน (base oil) 80 – 98% (โดยปริมาตร) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว และอีก 2 – 20% เป็นสารเติมแต่ง (additives) ใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติและสมรรถนะของน้ำมันพื้นฐาน กระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นเป็นหน่วยหนึ่งที่สำคัญของโรงกลั่นน้ำมัน โดยสารป้อน (feedstock) ที่เข้ากระบวนการได้จากหน่วยกลั่นสุญญากาศ (vacuum distillation unit) เป็นน้ำมันหนักที่มีโมเลกุลใหญ่ (จำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 25 – 40 อะตอม) และมีจุดเดือดสูง (> 350 °C) และมีองค์ประกอบอื่น ๆ เจือปนจำนวนมาก เช่น กำมะถันอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ สารประกอบไนโตรเจน โลหะหนัก ยางมะตอย (asphalt) เป็นต้น เพื่อให้ได้น้ำมันหล่อลื่นคุณภาพดีและมีสมบัติตามมาตรฐาน จำเป็นต้องผ่านกระบวนการแยก (separation) และการเปลี่ยนหลายขั้นตอนซึ่งทำให้กระบวนการมีการลงทุนสูงและสิ้นเปลืองพลังงาน (ดร. ปราโมทย์ ไชยเวท, 2552)

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ น้ำมันพืชหรือสัตว์ น้ำมันแร่ และน้ำมันสังเคราะห์ โดยนิยมใช้น้ำมันแร่มาผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นสำเร็จรูปเนื่องจากมีสมรรถนะใน

การหล่อลื่นพอใช้และราคาถูก ส่วนน้ำมันสังเคราะห์เนื่องจากมีราคาแพงจึงนิยมใช้ในงานที่ต้องการคุณสมบัติพิเศษบางอย่างเท่านั้น

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากพืชหรือสัตว์ (vegetable or animal base oil) เป็นน้ำมันหล่อลื่นประเภทแรกที่มนุษย์นำมาใช้แต่เนื่องจากมีความคงตัวทางเคมีต่ำ และเสื่อมสภาพได้ง่ายในขณะใช้งานเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันแร่ปัจจุบันจึงใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นน้อย อย่างไรก็ตามด้วยคุณสมบัติคุณสมบัติที่มีขี้และความหนืดต่ำจึงนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันแร่เพื่อเพิ่มความเป็นขี้และความลื่น

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากปิโตรเลียมหรือน้ำมันแร่ (mineral base oil) เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบัน น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดนี้ผลิตจากไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานสังเคราะห์ (synthetic base oil) เป็นน้ำมันที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมี ส่วนใหญ่ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานในงานที่ต้องการสมบัติพิเศษในด้านดัชนีความหนืดสูง จุดไหลเทต่ำ และมีการระเหยต่ำ เป็นต้น

2.2.1 สารหล่อลื่นสังเคราะห์

สารหล่อลื่นสังเคราะห์คือ สารหล่อลื่นที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมีโดยทั่วไป สารหล่อลื่นเหล่านี้จะมีราคาแพงกว่าสารหล่อลื่นจากปิโตรเลียม แต่มีสมรรถนะในการหล่อลื่นสูงกว่า ส่วนใหญ่ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานในงานพิเศษเฉพาะที่ต้องการสมบัติพิเศษในด้านดัชนีความหนืดสูง จุดไหลเทต่ำ และมีการระเหยต่ำ เป็นต้น ตัวอย่างของน้ำมันสังเคราะห์ที่นิยมใช้กันมากมีดังนี้คือน้ำมันสังเคราะห์ที่ใช้กันมากมีหลายชนิด

ประเภทพอลิแอลฟาโอเลฟิน เป็นสารที่มีค่าดัชนีความหนืดสูงมาก มีจุดไหลเทต่ำ การระเหยตัวต่ำ และมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันดี ปัจจุบันนิยมใช้มากขึ้นเนื่องจากราคาในการผลิตถูกลง

ประเภทพอลิไกลคอล (polyglycol) เป็นสารที่มีจุดเดือดสูงและจุดไหลเทต่ำนิยมใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูงเช่น ใช้น้ำมันเบรก และน้ำมันไฮดรอลิกที่ไม่ติดไฟ เป็นต้น

ประเภทเอสเทอร์เป็นสารที่มีค่าดัชนีความหนืดสูงมาก มีการระเหยตัวต่ำ และสามารถเกาะกับพื้นผิวโลหะได้ดีนิยมใช้เป็นน้ำมันพื้นฐานในงานที่ต้องทำงานกับภาวะที่อุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงมากๆเช่น น้ำมันเทอร์โบของเครื่องบินไอพ่น นอกจากนี้พวกฟอสเฟตเอสเทอร์ (phosphate ester) ก็ยังใช้ทำพวกน้ำมันไฮดรอลิกที่ไม่ติดไฟ หรือที่เรียกกันว่าน้ำมันทนไฟ

2.2.2 สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์

สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ผลิตจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมีและได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุลและโครงสร้างเหมาะสม เอสเทอร์มีสมบัติใน

การหล่อลื่นดีมาก เนื่องจากความมีขี้ของหมู่เอสเทอร์ซึ่งสามารถยึดเกาะพื้นผิวของโลหะที่มีประจุบวกได้อย่างแข็งแรงทำให้เกิดเป็นฟิล์มเคลือบผิวโลหะไว้จึงช่วยลดการเสียดสีของผิวโลหะได้ เมื่อเปรียบเทียบกับสารหล่อลื่นทั่วไปที่ผลิตจากปิโตรเลียมสารหล่อลื่นฐานเอสเทอร์ (ester-based lubricants) ระบายได้น้อยกว่ามีจุดวาบไฟ (flash point) สูงกว่ามากและมีความดันไอลดต่ำกว่ามาก จึงมีความปลอดภัยในการใช้งานมากกว่า นอกจากนี้เอสเทอร์ยังทำหน้าที่เป็นตัวทำลายที่ดีในการละลายและกระจายอนุภาคเขม่าหรือตะกอนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ และจากการสลายตัวของน้ำมัน จึงทำให้ผิวโลหะสะอาด และลดการกัดกร่อนหรือสึกหรอได้ สารประกอบเอสเทอร์มีดัชนีความหนืด (viscosity index) ความเสถียรทางความร้อนและการออกซิเดชันสูงแต่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradability) อย่างไรก็ตามการผลิตราน้ำมันหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ยังมีต้นทุนสูงกว่าการผลิตน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันในปัจจุบัน

เอสเทอร์ที่ใช้เป็นสารหล่อลื่นมีหลายชนิด ได้แก่ โมโนเอสเทอร์ (monoesters) ไดเอสเทอร์ (diesters) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) ฟาธาเลต (phthalates) ไตรเมลลิเตต (trimellitates) C_{36} ไดเมอร์เรต (C_{36} dimerates) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) และ พอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (complex esters) สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของสารหล่อลื่นชนิดโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์และพอลิโออลเอสเทอร์สรุปในตารางที่ 2.2

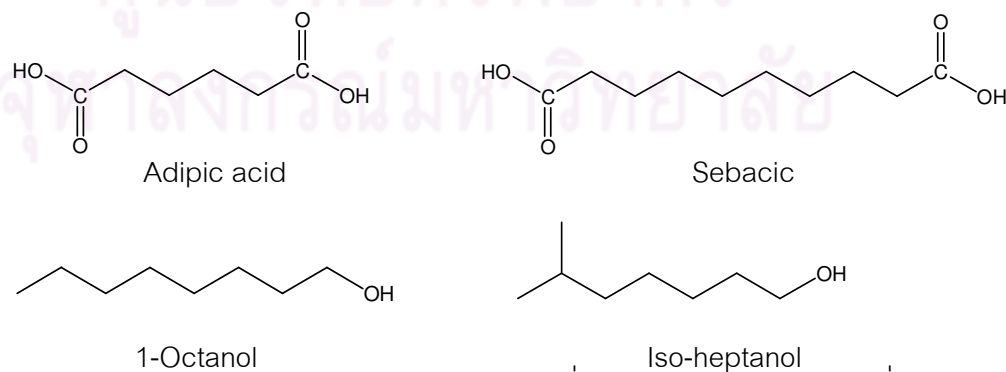
2.2.2.1 สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์

สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์สามารถเขียนโครงสร้างทั่วไปได้เป็น $ROOC-(CH_2)_n-COOR$ ในปัจจุบันนิยมสังเคราะห์จากเอสเทอร์ฟิเคชันของ กรดไดคาร์บอกซิลิกกับโมโนแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวโดยสารตั้งต้นที่นิยมใช้แสดงใน ตารางที่ 2.1 โครงสร้างของสารตั้งต้นที่นำมาสังเคราะห์เป็น ไดเอสเทอร์นั้นมีความสัมพันธ์กับสมบัติของสารหล่อลื่นที่ได้โดยตรงเช่น เมื่อสารหล่อลื่นมีความยาวสายโซ่ที่เป็นเส้นตรงมากขึ้นจะทำให้จุดไหลเทของสาร และดัชนีความหนืดเพิ่มขึ้นดังนั้นสารหล่อลื่นที่ได้จะใช้งานได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่ถ้าเราใช้สารตั้งต้นที่เป็นโซ่กิ่งจะทำให้สารหล่อลื่นที่ได้มีจุดไหลเทต่ำใช้งานได้ดีในงานที่อุณหภูมิต่ำแต่จะทำให้สารหล่อลื่นมีดัชนีความหนืดลดลงเช่นกัน ดังนั้นการเลือกสารตั้งต้นเพื่อจะผลิตสารหล่อลื่นควรเลือกให้เหมาะสมกับภาวะในการใช้งานด้วย

ตารางที่ 2.1 สารตั้งต้นที่นิยมใช้สำหรับผลิตสารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์

Dicarboxylic acid	Monofunctional alcohols
adipic acid (HOOC(CH ₂) ₄ COOH)	isoheptanol (C ₇ H ₁₆ O)
azelaic acid (HOOC(CH ₂) ₇ COOH)	2-ethyl hexanol (C ₈ H ₁₈ O)
sebacic acid (HOOC(CH ₂) ₈ COOH)	isononanol (C ₉ H ₂₀ O)
dodecanedioic acid (HOOC(CH ₂) ₁₀ COOH)	isodecanol (C ₁₀ H ₂₂ O)
	tridecanol (C ₁₃ H ₂₈ O)

ในปัจจุบันนั้นการผลิตสารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์เช่น ลิธิบ์ตรการผลิต้น้ำมันหล่อลื่นลูกสูบจาก ไดไอโซไตรเดซิลแอดิเพต (diisotridecyl adipate) ของ บริษัท Emery industries โดยกระบวนการผลิตแยกเป็นสองส่วนคือ ส่วนการผลิตไอโซไตรเดคานอล (isotridecanol) และส่วนเอสเทอร์ฟิเคชัน ในส่วนแรกจะทำปฏิกิริยาของโพรไพลีน (propylene) กับคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนได้เป็นไอโซไตรเดคานอลซึ่งจะถูกบ่อนเข้าสู่ในส่วนที่สองคือ เครื่องปฏิกรณ์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อทำปฏิกิริยากับกรดแอดิฟิกโดยมีการใช้ แอลกอฮอล์เกินพอประมาณ 10-100 % โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวทำละลาย จุดเดือดต่ำเป็นตัวพาหน้า (water entrainer) หลังจากการทำปฏิกิริยาแล้วผลิตภัณฑ์จะถูกทำให้เป็นกลางและนำเข้าสู่กระบวนการปลดเปลื้อง (strip) แยกตัวพาหน้าและแอลกอฮอล์ส่วนเกินออกไป (Aylesworth, 1967) ตัวอย่างโครงสร้างของไดแอกไซด์และแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเอสเทอร์แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างโครงสร้างของไดแอกไซด์และแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้สังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์และพอลิเอสเทอร์ (Rudnick และ Shubkin, 1999)

Properties	Monoesters	Diesters	Polyol esters
Viscosity at 40 °C, cSt	4 – 10.2	6 – 46	7 – 220
Viscosity at 100 °C, cSt	1 – 4	2 – 8	2 – 20
Viscosity index	190 – 246	120 – 160	50 – 140
Pour point, °C	-50 to 3	-70 to -40	-60 to -9
Flash point, °C	<i>n.d.*</i>	200 – 260	250 – 310
Thermal stability	Good	Good	Excellent
Biodegradability	Good	Good	Excellent

*n.d. means no data.

ไดเอสเทอร์มีดัชนีความหนืดและจุดไหลเทสูงเนื่องจากลักษณะโครงสร้างคล้ายดัมเบล (dumbbell-like structure) โดยใช้ตรงของส่วนไดแอซิดทำให้ดัชนีความหนืดมีค่าสูง ส่วนกิ่งที่ปลายของหมู่เอสเทอร์ทั้งสองข้างจะมีความเป็นอิสระสามารถหมุนรอบพันธะของหมู่เอสเทอร์ได้จึงทำให้ไดเอสเทอร์มีจุดไหลเทสูงด้วย ไดเอสเทอร์จึงเป็นสารหล่อลื่นที่มีความสมดุล (trade-off) ของดัชนีความหนืดและจุดไหลเท อย่างไรก็ตาม ไดเอสเทอร์มีจุดด้อยที่มวลโมเลกุลต่ำ ทำให้จัดเป็นสารหล่อลื่นอุตสาหกรรมที่มีความหนืดต่ำในกลุ่ม ISO 7 – 46 ไดเอสเทอร์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กและมีความเป็นขี้ผึ้ง สามารถใช้เป็นตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพ โดยนำไปผสมกับ PAOs เพื่อเพิ่มสภาพการละลายของสารเติมแต่งและทำหน้าที่เป็น seal-swelling agents

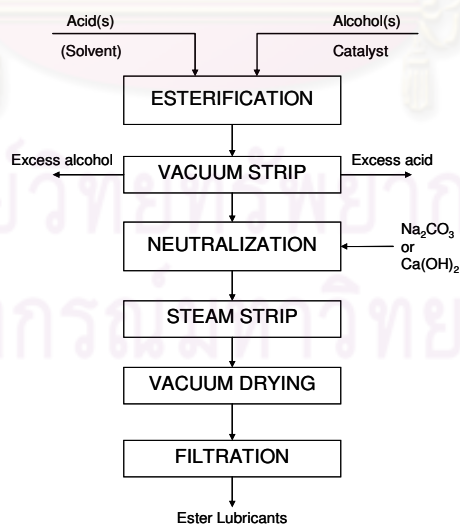
2.2.3 การใช้งานสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์

ในการพิจารณานำสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ เช่น โมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ หรือพอลิเอสเทอร์ ไปใช้งานนั้นควรเลือกจากสมบัติด้านต่างๆของเอสเทอร์ชนิดนั้นๆ เช่น ความสามารถในการทนความร้อน ค่าการระเหย ดัชนีความหนืด ความหนืด สมบัติการสลายตัวตามธรรมชาติ เป็นต้น ให้เหมาะสมกับภาวะการทำงาน นอกจากนี้การพิจารณาเชิงเศรษฐกิจก็มีส่วนสำคัญด้วยเช่นในงานหล่อลื่นหัวสว่านชุดโคลน (drilling mud fluid) ซึ่งใช้ในการขุดเจาะน้ำมันปิโตรเลียมหรือแก๊สธรรมชาติ สารที่จะนำมาใช้หล่อลื่นในกรณีนี้ควรมีราคาถูกเนื่องจากต้องใช้เป็นปริมาณมากและยังนำสารหล่อลื่นกลับมาใช้ใหม่ได้ยากนอกจากนี้ยังต้องเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีสมบัติการหล่อลื่นที่อุณหภูมิต่ำได้ดีดังนั้นตัวเลือกที่นิยมนำมาใช้มากที่สุดคือ

สารหล่อลื่นชนิดโมโนเอสเทอร์เป็นต้นการนำสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ไปใช้งานด้านต่างๆสามารถสรุปดังตารางที่ 2.3

2.2.4 การสังเคราะห์สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์

กระบวนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์แสดงดัง รูปที่ 2.2 ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก เป็นต้น โดยสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนใหญ่ๆได้สามขั้นตอนคือ เอสเทอร์ฟิเคชัน การทำให้เป็นกลาง และการกรอง โดยแอลกอฮอล์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่และกรด ซึ่งอาจผสมอยู่กับตัวทำละลายจะถูกป้อนเข้าไปทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์ โดยระหว่างเกิดปฏิกิริยาสารในปฏิกิริยาบางส่วนจะถูกดึงออกมาเพื่อวัดค่าปริมาณกรด (acid number) ที่เหลืออยู่เมื่อได้ปริมาณกรดตามต้องการแล้วนำผลิตภัณฑ์ไปแยกแอลกอฮอล์ และกรดที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกด้วยวิธีปลดเปลื้องในภาวะสุญญากาศ (vacuum strip) ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนที่สองคือการทำให้เป็นกลางด้วยเบสเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) หรือ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) เมื่อผลิตภัณฑ์เป็นกลางแล้วจะทำการแยกกรดที่เหลือออกอีกครั้งด้วยวิธีปลดเปลื้องด้วยไอน้ำ (steam strip) และทำให้แห้งในภาวะสุญญากาศ (vacuum dry) กรองเอาเบสออกแล้วตรวจสอบปริมาณกรดและแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่อีกครั้งหนึ่งก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางกายภาพต่อไป ในกรณีการผลิตไดเอสเทอร์นั้น อาจมีการใช้แอลกอฮอล์มากเกินไปเพื่อขับเคลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาให้ได้ไดเอสเทอร์มากขึ้นและช่วยเจือจางน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังนอกจากนี้การใช้ azeotroping agent เช่น ไซลีน (xylene) หรือ โทลูอีน (toluene) ยังสามารถช่วยขจัดน้ำออกได้อีกทางหนึ่ง (Rudnick และ Shubkin, 1999)



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างกระบวนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ที่ใช้ในปัจจุบัน

2.3 เอสเทอร์ฟิเคชัน (บัญชา พูลโกคา, 2538; Solomon, 1996)

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิกจะถูกแทนที่ด้วยหมู่ $-OR'$ จากแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ (ester) และน้ำ ดังรูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymer) หลายชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากเอสเทอร์ เรียกว่า พอลิเอสเทอร์ (polyester) เช่น โพลีเอทิลีน เทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate: PET) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเส้นใยและภาชนะบรรจุอาหาร นอกจากนี้เอสเทอร์ฟิเคชันยังใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เช่น สารอิมัลซิไฟเออร์ สารเติมแต่ง เป็นต้น อีกทั้งในปัจจุบันมีการนำมาใช้สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลและน้ำมันหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์อีกด้วย

2.3.1 กลไกการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน

การเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.4

1. การโปรโตเนชัน (protonation) ของอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ด้วยโปรตอนของกรด ได้เป็นคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion)
2. หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยากับ หมู่คาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนตได้เป็นสารมัธยันต์แบบทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)
3. การจัดเรียงโปรตอนใหม่ ทำให้เกิดการสูญเสียโปรตอนและโปรตอนได้เป็นเอสเทอร์

2.4 กรดไดคาร์บอกซิลิก

ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด (dicarboxylic acid) หรือไดแอซิด (diacids) คือ กรดอินทรีย์ (organic acids) ที่ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชัน คาร์บอกซิล (carboxyl group) 2 หมู่ เช่น กรดแอดิพิก (adipic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) กรดแอเซลาอิก (azelaic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) กรดเซบะซิก (sebacic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) โดยกรดข้างต้นสามารถสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นในธรรมชาติได้ดังนี้

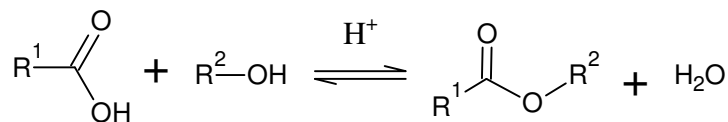
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 การใช้งานสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ในด้านต่างๆ

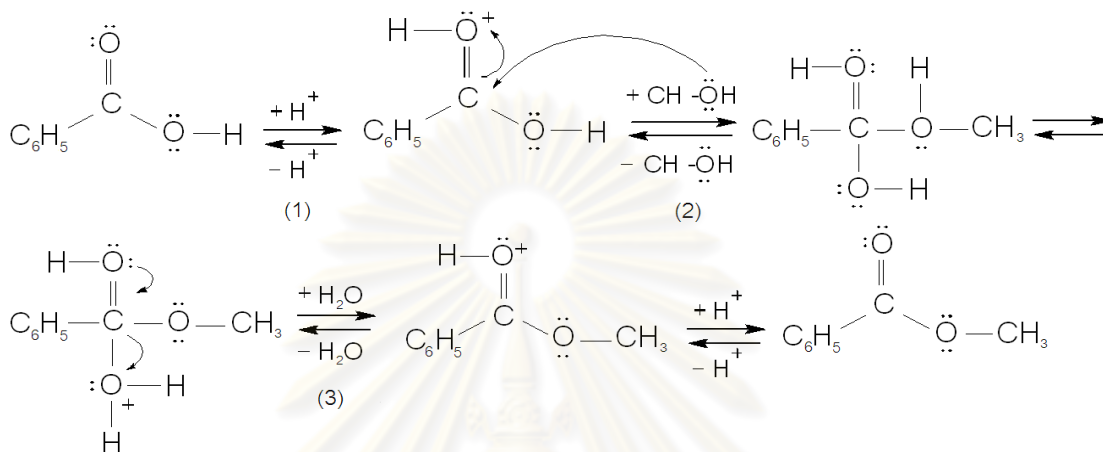
การนำไปใช้งาน	โมนเอสเทอร์	ไดเอสเทอร์	พอลิโออลเอสเทอร์
น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ (Engine oils)	-	●	●
น้ำมันเครื่องยนต์สองจังหวะ (Two – Stroke oils)	-	-	●
น้ำมันคอมเพรสเซอร์ (Compressor oils)	-	●	●
น้ำมันหล่อลื่นเครื่องบิน (Aviation lubricants)	-	●	●
น้ำมันไฮดรอลิก (Hydraulic Fluids)	●	●	●
น้ำมันโซ่อุณหภูมิสูง (High Temperature Chain oils)	-	●	●
น้ำมันเกียร์รถยนต์ (Automotive Gear oils)	-	●	●
น้ำมันหล่อลื่นสว่านเจาะโคลน (Drilling mud lubricants)	●	●	-
น้ำมันหล่อลื่นงานโลหะ (Metalworking fluids)	●	●	-
จาระบี (Greases)	-	●	●
น้ำมันถอดแม่พิมพ์ (Mold release oils)	-	-	●

*- คือ ไม่เหมาะสม

● คือ เหมาะสม



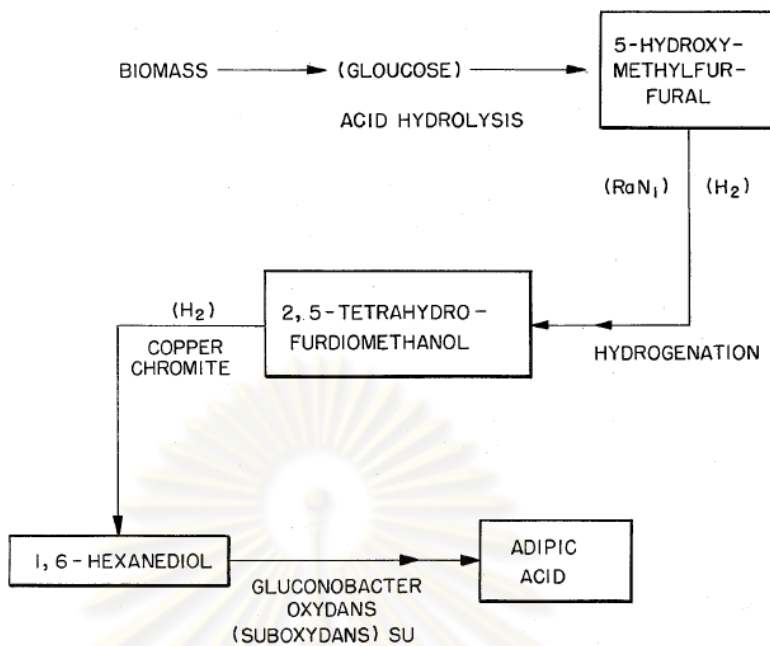
รูปที่ 2.3 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์

2.4.1 การสังเคราะห์กรดแอดิพิคจากชีวมวล

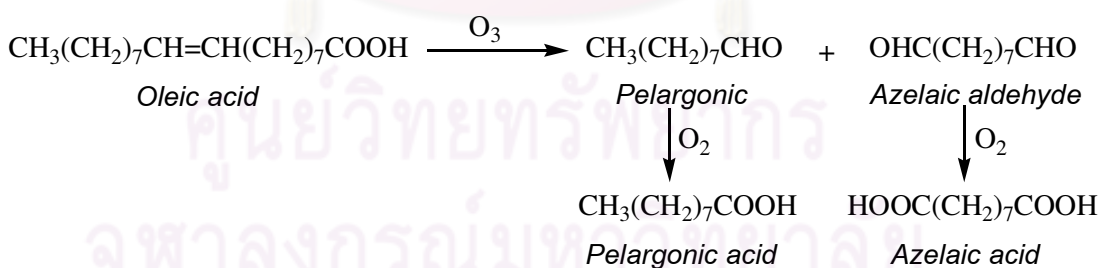
จากสิทธิบัตรของ Hydrocarbon research Inc (Faber และ Princeton, 1981) ทำการสังเคราะห์กรดแอดิพิคจากชีวมวลจำพวกที่มีเซลลูโลส เช่น กระดาษ ไม้ ชี้อ้อย ช้างข้าวโพด โดยมีขั้นตอนการทำปฏิกิริยา คือ ชีวมวลจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยไอน้ำ โดยใช้สารละลายกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ 5-hydroxymethylfurfural หลังจากนั้นนำไปทำไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Raney Nickel จะได้ 2,5-tetrahydrofurdimethanol เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต่อไปคือการนำ 2,5-tetrahydrofurdimethanol ไปทำปฏิกิริยากับ ไฮโดรเจนภายใต้ความดันมากกว่า 1000 psi อุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียส จะได้ 1,6-hexanediol เป็นผลิตภัณฑ์และขั้นสุดท้ายคือการออกซิไดซ์ 1,6-hexanediol ภายในภาวะที่มี microorganism (gluconobacter) เพื่อให้ได้ adipic acid เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ดังรูปที่ 2.5.



รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการสังเคราะห์กรดแอดิพิคจากชีวมวล

2.4.2 การสังเคราะห์กรดแอสลิกจากชีวมวล

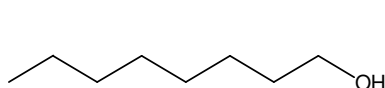
กรดแอสลิกนั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากการนำกรดโอเลอิก (oleic acid) ซึ่งมีมากในน้ำมันมะกอก ไปทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (ozonolysis) หรือปฏิกิริยาออกซิดชัน (oxidation) กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) ดังรูปที่ 2.6.



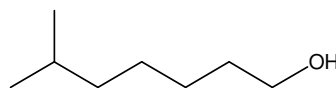
รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์กรดแอสลิกจากกรดโอเลอิก

2.5 แอลกอฮอล์สายโซ่ยาว

แอลกอฮอล์คือสารประกอบอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์ที่มีปริมาณจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 7 – 12 อะตอม เช่น 1-ออกทานอล (1-octanol) ไอโซเฮพทานอล (iso-heptanol) เป็นต้น ตัวอย่างโครงสร้างแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ไดเอสเตอร์แสดงดังรูปที่ 2.7



1-Octanol



iso-heptanol

รูปที่ 2.7 ตัวอย่างโครงสร้างของแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้สังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจเข้าร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด สามารถแบ่งตามวัฏภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกันตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวก organometallic ที่มีลิแกนด์ไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงจึงทำให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรงแต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ทำได้ยากต้องการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จึงทำได้ยากและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้นนอกจากนี้ยังทำให้เกิดของเสียในกระบวนการมากอีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ต่างวัฏภาคกับสารที่ทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็นของแข็ง เช่น ชนิดที่เป็นโลหะ Fe, Ni, Cu, Pt, Pd, Au, Ag ฯลฯ โลหะออกไซด์ Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , CuO ฯลฯ และสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เช่น เคลย์ (clay), แอคติเวเตดคาร์บอน (activated carbon), โมเลกุล่าซีฟ (molecular sieve) และซีโอไลต์ (zeolite) เป็นต้น ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สหรือของเหลวได้ง่ายจึงช่วยลดปริมาณน้ำเสีย และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย (วารสาร มีจันทร์, 2550)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ซึ่งมีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักใช้กรด

ซัลฟิวริก, กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก, tetraalkyl titanate, anhydrous sodium sulfate, phosphorous oxides และ stannous octanoate ในการทำปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธพันธ์ุแบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ได้แก่ MCM-41 เป็นต้น กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ได้แก่ ซีโอไลต์ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเรซิน ได้แก่ Amberlyst-15, SAC-13 กลุ่มheteropolyacid ได้แก่ heteropolyacid ที่ถูกตรึงบนซิลิกา และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด clays ได้แก่ montmorillonite เป็นต้น

2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบเอกพันธ์ุ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ุที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้แก่กรดแร่ต่างๆเช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดอินทรีย์ที่มีความแรงกรดสูง เช่น กรดฟอร์มิก (HCOOH) เป็นต้น โดยกรดที่ได้รับคามนิยมและใช้อย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ตัวอย่างเช่น การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเหลือทิ้งที่มีปริมาณกรดไขมันอยู่มากจึงทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสไม่สามารถใช้ได้เป็นต้น

2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบวิธพันธ์ุ

ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธพันธ์ุแบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น Amberlyst-15, กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆและกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นการรวมระหว่างสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เช่น Nafion/silica composite SAC-13 เป็นต้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารอินทรีย์ มีการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยากุ่มดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เช่น การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสติติกกับเอทานอลโดยใช้ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเรซิน ในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกันพบว่าการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแอสติติกกับเอทานอลที่มีอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติติกต่อเอทานอลเท่ากับ 4 ที่อุณหภูมิ 50 °C โดยมี Amberlyst-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้โดยจะให้ ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดถึง 100 % ภายในเวลา 50 นาที (Morbidelli และ คณะ, 1997) นอกจากนี้การใช้ Amberlyst-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังมีตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มที่เป็น เรซินอีกซึ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอนินทรีย์นั้นมีการนำมาใช้ในงานวิจัยเช่นการศึกษาผลของความยาวของหมู่แทนที่บนตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดลอริก และกรดโอเลอิกโดยใช้ MCM-41 ที่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเป็น $HSO_3-R-MCM-41$ โดย R เป็นหมู่อัลคิลที่มีความยาวแตกต่างกัน พบว่า $HSO_3-ethyl-MCM-41$ ให้% conversion สูงที่สุดมากกว่าร้อยละ 95 ที่เวลา 5 ชั่วโมงเมื่อเทียบกับ MCM-41 ที่มีหมู่อัลคิลเป็นเมทิล ($HSO_3-methyl-MCM-41$) และ MCM-41 ที่มีหมู่อัลคิลผสมระหว่างเมทิลและเอทิล $HSO_3-ethyl/methyl -MCM-41$ พบว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาทั้งหมดจะมีความเลือกจำเพาะต่อเอสเทอร์ชนิดโมโนเอสเทอร์ต่ำ (Sastre และคณะ, 2005)

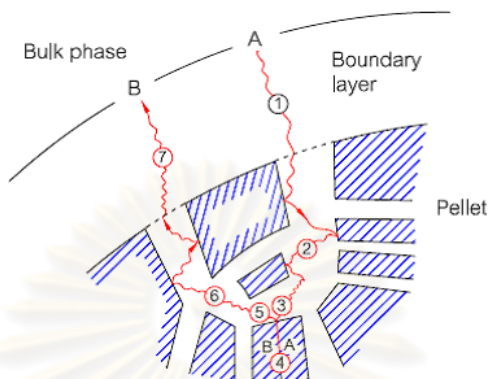
ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มวัสดุผสมระหว่างอินทรีย์และอนินทรีย์ มีงานวิจัยศึกษาผลของความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีผลต่อจลนศาสตร์ของเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้กรดซัลฟิวริกและแนฟิออน/ซิลิกาคอมพอสิต (Nafion/silica composite, SAC-13) เกรดการค้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีการใช้แนฟิออน/ซิลิกาคอมพอสิต 1.09 กรัมเปรียบเทียบกับกรดซัลฟิวริก 0.022 กรัมในสารผสม 45 mL โดยจลนพลศาสตร์เริ่มต้นวัดจากปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรง (แอสติก โพรพิโอนิก บิวไทริก เฮกซานอิก และคาไพโรลิก) กับเมทานอลที่ 60 °C พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงตามจำนวนอะตอมคาร์บอนในสายโซ่กรดที่เพิ่มขึ้นทั้งที่ใช้กรดซัลฟิวริกและ SAC-13 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และยังศึกษาปัจจัยที่สำคัญอื่น ๆ ในกรณีใช้ SAC-13 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การฟื้นฟูสภาพ SAC-13 ที่ผ่านการใช้งานแล้วพบว่ามีความว่องไวลดลงตามจำนวนครั้งที่ใช้และขนาดของหมู่แอลคิลของคาร์บอกซิลิก ซึ่งอาจเนื่องมาจากมีสารตัวกลาง (intermediates) ติดอยู่บนแนฟิออนพอลิเมอร์ทำให้เกิดขวางตำแหน่งกรด (Liu และ Goodwin Jr., 2006)

2.7 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา, 2548)

การเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีเอสเทอร์ฟิเคชันการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งกรดซึ่งอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.8

1. โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่จากวัฏภาคของผสม (bulk phase) ผ่านฟิล์มของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มาสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด
4. โมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์
5. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์คายจากตำแหน่งกรด
6. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านฟิล์มของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์กลับสู่วัฏภาคของผสม

ขั้นตอนใดเกิดขึ้นที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) ของปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นพบว่าขั้นตอนที่ 4 ซึ่งสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา

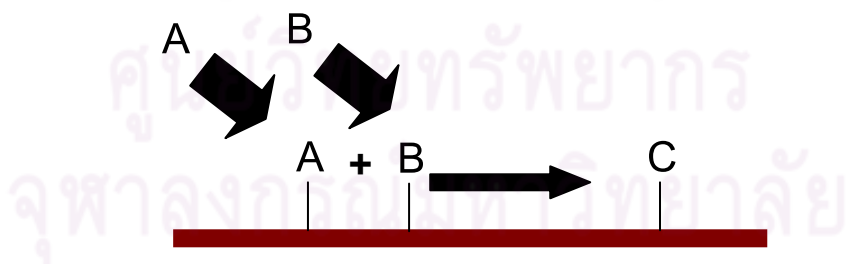


รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิหพันธ์

2.7.1 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ

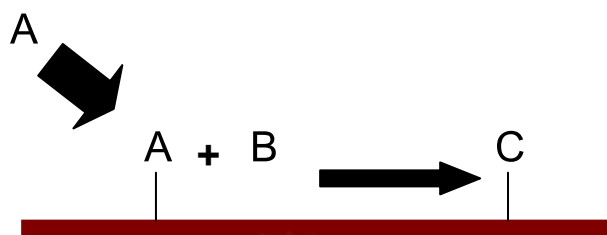
แบบจำลองแลงเมียร์-ฮินเชิลวูด (Langmuir-Hinshelwood Model) ในแบบจำลองนี้การสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาจะถูกดูดซับลงบนส่วนเร่งปฏิกิริยาหมดทุกตัวหลังจากนั้นจึงจะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง เช่นสำหรับปฏิกิริยาของสารตั้งสองตัวคือ A และ B กลายเป็นผลิตภัณฑ์คือ C การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตามแบบจำลองนี้แสดง ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาแบบแลงเมียร์-ฮินเชิลวูด

แบบจำลองไรเดิล (Rideal Model) ในแบบจำลองนี้สารตั้งต้นบางตัวเท่านั้นที่จะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากนั้นสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นตัวอื่น

ในเฟสของผสมแล้วกลายเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอย่างเช่นสำหรับปฏิกิริยาของสารตั้งสองตัวคือ A และ B กลายเป็นผลิตภัณฑ์คือ C การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตามแบบจำลองนี้แสดง ดังรูปที่ 2.10

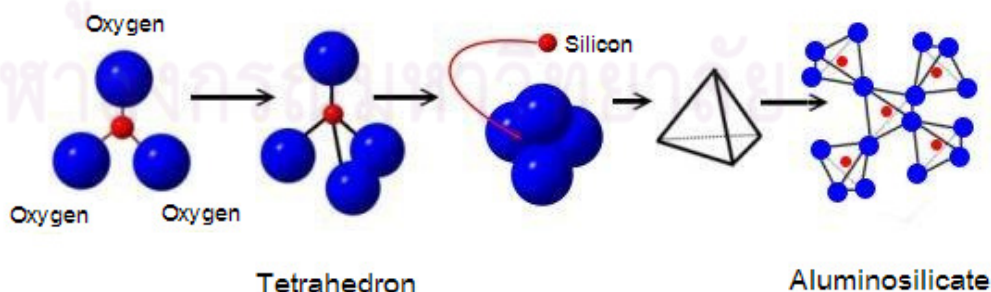


รูปที่ 2.10 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาแบบไรต์ดีล

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการทดลอง

2.8.1 ซีโอไลต์ (Breck, 1974; Weitkamp, 1999; ชัชวาล ฉัตรรัตนนนท์, 2549)

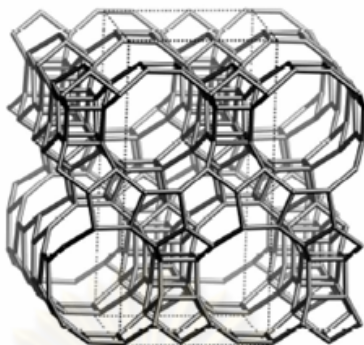
ซีโอไลต์ คือ ผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ที่มีน้ำและผลึกของโลหะแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท ซึ่งส่วนใหญ่มักจะเป็นโลหะโซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเทียม (Sr) และแบเรียม (Ba) โดยหน่วยย่อยที่สุดของซีโอไลต์ ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอมเป็นอะตอมกลาง ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่อะตอม โดยสร้างพันธะเชื่อมกันเป็นเหลี่ยมทรงสี่หน้า (tetrahedron) โครงร่างของซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) หรือ อะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_3^-) จะประกอบกันเป็นอะลูมิโนซิลิเกตโดยการเชื่อมต่อของอะตอมของออกซิเจนแบบไม่มีที่สิ้นสุด ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2

การที่อะตอมของออกซิเจนของซีโอไลต์เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย (framework) ที่ใหญ่ขึ้น จึงทำให้เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติที่มีรูพรุนหรือโพรงเชื่อมโยงถึงกันตลอด ดังรูปที่ 2.12 โดยขนาด

และรูปร่างของโพรงจะแตกต่างกันไปตามอัตราส่วนผสมระหว่าง SiO_4 และ AlO_4^- ซึ่งขนาดรูพรุนของซีโอไลต์อยู่ในช่วง 2-10 อังสตรอม



รูปที่ 2.12 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์

2.8.1.1 การจำแนกประเภทของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถจำแนกประเภทได้หลายลักษณะ โดยอาจพิจารณาจากหน่วยโครงสร้าง (building unit) ลักษณะการเชื่อมต่อของโครงสร้าง อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม หรือจำนวนอะตอมของออกซิเจนบนรูเปิดของซีโอไลต์ตามหน่วยโครงสร้าง ซึ่งปัจจุบันนิยมพิจารณาจากจำนวนอะตอมของออกซิเจนมากกว่าแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 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, β zeolite

2.8.1.2 สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

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

1. ชนิดของตำแหน่งกรด แบ่งออกเป็น 2 ชนิดหลัก ๆ คือ กรดบราวน์สเตท (Bronsted acid) มีตำแหน่งกรดเป็น $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ ซึ่งเป็นตำแหน่งกรดที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา และกรดลิวอิส (Lewis acid) มีตำแหน่งกรดเป็น $\equiv\text{Al}$ ซึ่งตำแหน่งกรดบราวน์สเตท (Bronsted acid site) สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นตำแหน่งกรดลิวอิส (Lewis acid site) ได้จากการสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้าง ที่อุณหภูมิสูง

2. ปริมาณของตำแหน่งกรด กำหนดด้วยอัตราส่วน Si/Al ถ้าปริมาณของอะลูมิเนียมต่ำจะทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกรดมาก จึงเพิ่มลักษณะชอบน้ำแกซีโอไลต์ ทำให้เกิดการดูดซับสารตั้งต้นบนพื้นผิวซีโอไลต์มากขึ้น ซึ่งบางครั้งอาจทำให้เกิดการอุดตันรูพรุนได้

3. ความแรงของตำแหน่งกรด กำหนดด้วยอัตราส่วน Si/Al เช่นกัน ถ้าปริมาณอะลูมิเนียมลด ทำให้ความแรงกรดเพิ่มขึ้น แต่ในกรณีที่อัตราส่วน Si/Al ต่ำ ๆ จะไม่ทำให้ความแรงกรดเพิ่มขึ้น

สมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์ สามารถปรับแต่งได้ผ่านการบำบัดด้วยกรดหรือเบส และการกราฟ (grafting) หมูอินทรีย์บนพื้นผิวซีโอไลต์

2.8.1.3 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีสมบัติความเป็นกรด (acid properties) และสมบัติการเลือกจำเพาะ (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

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

3. สารลดความกระด้างของน้ำ (water softener) เนื่องจากซีโอไลต์มีประจุบวกของโลหะแอลคาไลเกาะอยู่อย่างหลวมๆ เช่น โซเดียม หรือโพแทสเซียม จึงสามารถแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียมไอออน ซึ่งเป็นประจุของโลหะที่อยู่ในน้ำกระด้างได้

4. ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) ซีโอไลต์สามารถใช้ในการกำจัดแอมโมเนียในน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในรูพรุน

ของซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถใช้ขจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) จากไอเสียเครื่องยนต์ให้กลายเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ปลอดภัย ขจัดไอโซโทปกัมมันตรังสีของซีเซียมและสตรอนเทียมจากกากนิวเคลียร์ และใช้แลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของไดวาเลนต์ (divalent) ได้ การแลกเปลี่ยนไอออนจะขึ้นอยู่กับ

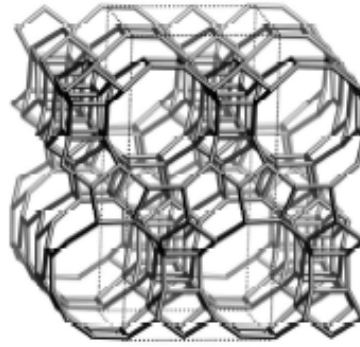
- ธรรมชาติของแคตไอออน
- อุณหภูมิที่ใช้
- ความเข้มข้นของแคตไอออนในสารละลาย
- ชนิดของแอนไอออนที่รวมตัวกับแคตไอออนในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

2.8.1.4 ซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัย

ซีโอไลต์เบต้า (beta zeolite) สังเคราะห์ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1967 จากเจลของโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกตและเตตระเอทิลแอมโมเนียมแคตไอออน มีฟุ่มซิลิกา (fumed silica) เป็นแหล่งซิลิกา โซเดียมอะลูมิเนต (sodium aluminate; NaAlO_2) เป็นแหล่งอะลูมิเนียม และเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetraethylammonium hydroxide; TEAOH) เป็นสารก่อโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ให้ความร้อนในช่วง $100-140^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 6-75 วัน โดยใช้ปฏิกรณ์ความดันสูง (teflon-lined stainless steel autoclave) เพื่อให้โครงสร้างเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึก (crystallization) จากนั้นจึงนำไปเผา (calcinations) เพื่อกำจัดโมเลกุลสารอินทรีย์ในซีโอไลต์ออก

เนื่องจากซีโอไลต์เบต้ามีความคงทนต่อความร้อนสูง และทนต่อสารเคมีจึงนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาแอลคิลชันของสารอะโรมาติก (aromatics alkylation) เป็นตัวดูดซับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากแก๊สไอเสีย (exhaust gas) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของแว็กซ์ (isomerization of wax) เป็นต้น

ซีโอไลต์เบต้า หรือ BEA เป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิดอื่นๆ และมีการเชื่อมต่อของรูพรุนแบบ 3 มิติ (three dimensional system) คือมีช่องที่บิดงอที่ทางเข้ามีอะตอมของออกซิเจนเชื่อมต่อกัน 10 อะตอมวางตัวในแนวแกน Z และมีช่องตรงที่ทางเข้ามีอะตอมของออกซิเจนเชื่อมต่อกัน 12 อะตอมเช่นเดียวกันเชื่อมต่อการเข้าทางแกน x และ y ซึ่งจะทำให้เกิดช่องว่างขนาดใหญ่ตรงรอยต่อดังกล่าว ขนาดรูพรุนซีโอไลต์เบต้าอยู่ระหว่าง 7-8 อังสตรอม และมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมอยู่ระหว่าง 10-100 รูปที่ 2.19 แสดงภาพโครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์เบต้า

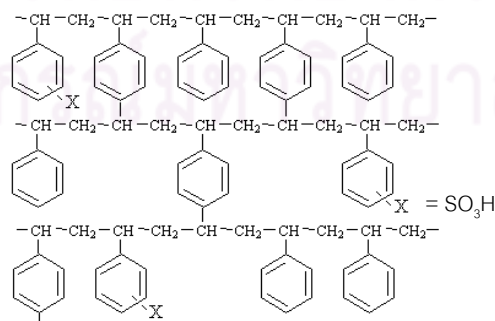


รูปที่ 2.13 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์เบต้า

จากการศึกษาทางวิจัยที่ผ่านมาพบสาเหตุการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชันนั้นน่าจะมีอยู่สามสาเหตุคือ การหลุดออกของตำแหน่งกรด การบดบังตำแหน่งกรดของสารขนาดใหญ่ในปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดอย่างแข็งแรง เนื่องจากลักษณะการเชื่อมต่อรูพรุนของซีโอไลต์เบต้า ทำให้เกิดช่องว่างขนาดใหญ่หากสาเหตุการเสื่อมสภาพเกิด เนื่องมาจากการบดบังตำแหน่งกรดของสารขนาดใหญ่ในปฏิกิริยาสารขนาดใหญ่ดังกล่าวจะเข้าไปสะสมอยู่ในช่องว่างภายในได้ง่าย และทำให้เห็นผลจากเหตุผลการลดลงของความว่องไวอย่างชัดเจน ซีโอไลต์เบต้าที่ใช้ในงานวิจัยนั้นเป็นเกรดการค้าซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) เท่ากับ 38 และมีพื้นที่ผิว $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

2.8.2 แอมเบอลิสต์เรซิน (Rohm and Haas Company, 2010)

แอมเบอลิสต์เรซินคือตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ของแข็งชนิดกรดผลิตโดยบริษัท Rohm and Haas มีองค์ประกอบหลักเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีน (styrene) และไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene) โดยมีหมู่กรดซัลโฟนิกเป็นตำแหน่งว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.14 โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอลิสต์เรซิน

แอมเบอลิสต์เรซินมีหลายชนิดซึ่งแสดงตามรหัสต่างๆ เช่น Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst CH10 เป็นต้นโดยข้อแตกต่างระหว่างแอมเบอลิสต์เรซินโดยในแต่ละรุ่นนั้นก็จะมีปริมาณตำแหน่งกรด พื้นที่ผิว และลักษณะของเรซินที่แตกต่างกันซึ่งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ แบบที่มีรูพรุนคงรูปแน่นอน (macroreticular) เช่น Amberlyst 15 และแบบที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์ (gel) เช่น Amberlyst 31 เป็นต้น ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือมีความเป็นกรดแรง และมีปริมาณตำแหน่งกรดมากจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ส่วนที่เป็นพอลิเมอร์นั้นยังมีความไม่ชอบน้ำ ดังนั้นจึงเหมาะในการนำมาใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงช่วยให้ไม่เกิดการสะสมน้ำบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้คือทนอุณหภูมิได้ต่ำคืออยู่ในช่วง $60 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ขึ้นอยู่กับรุ่นของแอมเบอลิสต์เรซินจึงทำให้ไม่สามารถเพิ่มอุณหภูมิมากๆ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นได้สมบัติ และการนำไปใช้งานของแอมเบอลิสต์รุ่นต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.5 สมบัติต่างๆ ของแอมเบอลิสต์ 15

ลักษณะทางกายภาพ	เมื่อดกลมสีน้ำตาลอ่อน
ปริมาณตำแหน่งกรด	$\geq 4.7\text{ mmol g}^{-1}$
ปริมาณน้ำ	$\leq 1.6\%$
พื้นที่ผิว	$53\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$
ขนาดรูพรุน	300Å
การบวมตัว	38 % ใน phenol
อุณหภูมิการใช้งานสูงสุด	120 $^{\circ}\text{C}$

2.8.2.1 แอมเบอลิสต์เรซินที่ใช้ในงานวิจัย (Rohm and Haas Company, 2010)

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ Amberlyst 15 ซึ่งมีสมบัติด้านต่างๆ ดังตารางที่ 2.5

2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ (Liu และคณะ, 2006) ศึกษาเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอซิติก (acetic acid) กับเมทานอล (methanol) โดยใช้เนฟิออน/ซิลิกา คอปอลิเมอร์ชนิด SAC-13 และกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์พาร์

(Parr reactor) ที่อุณหภูมิ 60 °C พบว่ากรดซัลฟิวริกให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) และการเปลี่ยนของกรดแอสติก (conversion) มากกว่า (82%) SAC-13 (75%) จากการศึกษาผลของปริมาณตำแหน่งกรดของ SAC-13 ต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันพบว่าเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดลดลง จะทำให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาลดลงเป็นปกติโดยตรงต่อปริมาณตำแหน่งกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอธิบายด้วย แบบจำลองจลนพลศาสตร์แบบไรต์ลจากสมการอัตราเร็วของเอสเทอร์ฟิเคชันบน SAC-13 ทำให้ทราบว่าตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ความเข้มข้นของกรดแอสติกและปริมาณตำแหน่งกรดของ SAC-13 จากการเปรียบเทียบผลการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองพบว่ามีความใกล้เคียงกัน

Liu และ Goodwin Jr. (Liu และ Goodwin Jr., 2006) ศึกษาผลของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสติกกับเมทานอลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดซัลฟิวริกพบว่า น้ำทำให้อัตราเร็วและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาลดลงขณะที่พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a) เพิ่มขึ้นผู้วิจัยได้สรุปว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีผลสองลักษณะด้วยกันคือ น้ำเข้าไปล้อมรอบโปรตอนจากกรดซัลฟิวริกทำให้มีความแรงกรดลดลงจึงเร่งปฏิกิริยาได้น้อยลง และน้ำเจือจางความเข้มข้นของโปรตอนจากการทำให้มีปริมาณตำแหน่งกรดลดลงการเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง

Liu และ Goodwin Jr. (Liu และ Goodwin Jr., 2006) ศึกษาผลของความยาวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดคาร์บอกซิลิกต่อการเกิด เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลโดยมี SAC-13 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อความยาวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง เนื่องจากความเกะกะของโมเลกุลกรดคาร์บอกซิลิกมากขึ้นจึงเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดได้ยากขึ้น นอกจากนี้คณะผู้วิจัยพบว่าแบบจำลองจลนพลศาสตร์มีความคลาดเคลื่อนในการทำนายการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาทำปฏิกิริยานานๆ เนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วด้วยเทคนิค FT-IR และ TGA สาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพเกิดจากการดูดซับโมเลกุลขนาดใหญ่บนตำแหน่งกรดของ SAC-13 จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาลดลง

Ding และคณะ (Ding และคณะ, 2009) ศึกษาผลของปริมาณและระยะห่างของตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ (zeolite) ชนิด ZSM-5 ต่อการเกิดโอลิโกเมไรเซชัน (oligomerization) ของเอทิลีนโดยใช้ ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมิเนียมแตกต่างกันพบว่า เมื่อปริมาณตำแหน่งกรดลดลง ทำให้ระยะห่างของตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบของสารประเภทแอลคีน (alkene) เพิ่มมากขึ้นขณะที่การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกลายเป็นแอลเคน (alkane) ลดน้อยลง เนื่องจากเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดลดลงทำให้การถ่ายเทไฮโดรเจน (hydrogen transfer) ในระบบลดลงจึงเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนลดลง

Nagaraju และคณะ (Nagaraju และคณะ, 2006) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ Y, ซีโอไลต์ B และ ZSM-5 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสติคกับ นอมอลโพรพิลแอลกอฮอล์ (n-propyl alcohol) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (iso-propyl alcohol) นอมอลบิวทิลแอลกอฮอล์ (n-butyl alcohol) และ ไอโซบิวทิลแอลกอฮอล์ (iso-butyl alcohol) ที่อุณหภูมิ 110 – 130 °C เป็นเวลา 1 – 2 ชั่วโมงโดยมีอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคกับแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 พบว่าการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีการเปลี่ยนของสารตั้งต้นคงที่หลังจากเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 60 นาที และพบว่าปฏิกิริยาที่เร่งด้วยซีโอไลต์เบต้ามีร้อยละการเปลี่ยนสารของตั้งต้นสูงสุด



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของแอมเบอไลสต์เรซิน

ชนิด	ขนาดรู พรุน (Å)	พื้นที่ผิว ($m^2 g^{-1}$)	ปริมาณ ตำแหน่งกรด ($mmol g^{-1}$)	อุณหภูมิ การใช้งาน สูงสุด ($^{\circ}C$)	ลักษณะการใช้งาน
Amberlyst 15	300	53	4.70	120	Esterification Phenol alkylation Olefin hydration
Amberlyst 16	250	30	4.80	130	Phenol purification Esterification
Amberlyst 31	-	-	4.80	130	Condensation of Bisphenol A
Amberlyst 35	300	50	5.0	150	Dimerization Phenol alkylation
Amberlyst 36	240	33	5.4	150	Esterification Phenol alkylation Phenol purification Dimerization
Amberlyst 39	230	32	5.0	130	Esterification
Amberlyst 46	235	75	5.0	130	Esterification
Amberlyst 70	220	36	2.65	190	Esterification Olefin hydration
Amberlyst CH10	240	33	4.8	130	Hydrogenation
Amberlyst CH26	260	36	4.8	130	Hydrogenation

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานและตัวเร่งปฏิกิริยา

1. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 99.9%: univar
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 99.9%: univar
3. น้ำปราศจากประจุ (Deionized water)
4. ฟีนอล์ฟทาลีน ($C_{20}H_{14}O_4$) 99–102%: Riedel–deHaën
5. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต ($KHC_8H_4O_4$): Fluka
6. 1,4 ไดออกเซน ($C_4H_4O_2$) 99.99%: Fisher Scientific
7. เฮกเซน (C_6H_{14}) commercial grade: Zenpoint
8. เอทิลอะซีเทต (C_4H_8O) commercial grade: Zenpoint
9. ซิลิกา Silica (A 60): Merck

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. กรดแอดิพิค ($C_6H_{10}O_4$) 99.9%: Fluka
2. กรดแอสซาลิก ($C_9H_{16}O_4$) 85%: Fluka
3. 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ($C_8H_{18}O$) 99.0%: Fluka
4. นอมอล์เฮกเซน (C_7H_{16}) 99.86%: Fisher Scientific
5. ไพริดีน (C_5H_5N) 99%: Fisher Scientific
6. *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; MSTFA
($C_6H_{12}SiF_3NO$) 99%: Aldrich
7. Methyl heptadecanoate ($C_{18}H_{36}O_2$) 99.5%: Fluka
8. แอมเบอลิสต์ 15: Sigma Aldrich
9. ซีโอด์เบต้า: Zeochem
10. ไนโตรเจน (N_2) 99.99%: TIG

3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

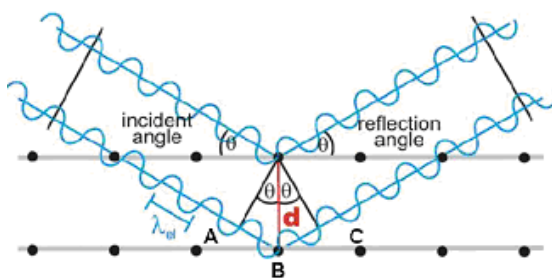
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำเอสเทอริฟิเคชัน

1. ช้อนตักสาร (spatula)
2. ชามกึ่งระเบิด (crucible)
3. โถปลอดความชื้น (desiccator)
4. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
5. เครื่องชั่ง (analytical balance)
6. ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 และ 250 mL
7. ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 50 mL
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. โรตاميเตอร์ขนาด 500 mL (rotameter)
15. ท่อเทฟลอน (teflon tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/16 นิ้ว
16. กรวยกรอง (separating funnel)
17. กระดาษกรอง (filter paper) เบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 mm
18. ไมโครปิเปตขนาด 100 μ L (micropipette)

3.2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติและสารที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้หลักการของ การยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะทำให้เกิดรังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (θ) ดังแสดงใน รูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

เงื่อนไขของการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$AB + BC = n\lambda$$

แต่ $AB = BC = d \sin \theta$

ดังนั้น $d \sin \theta = n\lambda$

สมการที่ 3.1 เรียกว่า “Bragg’s Equation” เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อังสตรอม (wavelength, Å)

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

n คือ จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

3.2.2.2 เครื่องฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)

อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้หาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ โดยอาศัยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเวฟนัมเบอร์ (wave number) เท่ากับ $4000-667 \text{ cm}^{-1}$ หรือ ความยาวคลื่น (wavelength) เท่ากับ $2.5-1.5 \text{ }\mu\text{m}$ หลักการของอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีเนื่องจากโมเลกุลของสารเคมีประกอบด้วยอะตอมซึ่งยึดจับกันด้วยพันธะเคมีและอะตอมเหล่านี้มีการสั่นตลอดเวลาเป็นแบบได้สองแบบ คือ การสั่นแบบยืด (stretching) คืออะตอมสองอะตอมที่สร้างพันธะกันจะสั่นในแนวแกนของพันธะทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองมากขึ้นหรือน้อยลง และการสั่นแบบงอ (bending) เกิดขึ้นเมื่อการสั่นทำให้ตำแหน่งของอะตอมเปลี่ยนไปจากแนวแกนเดิมของพันธะมี 4

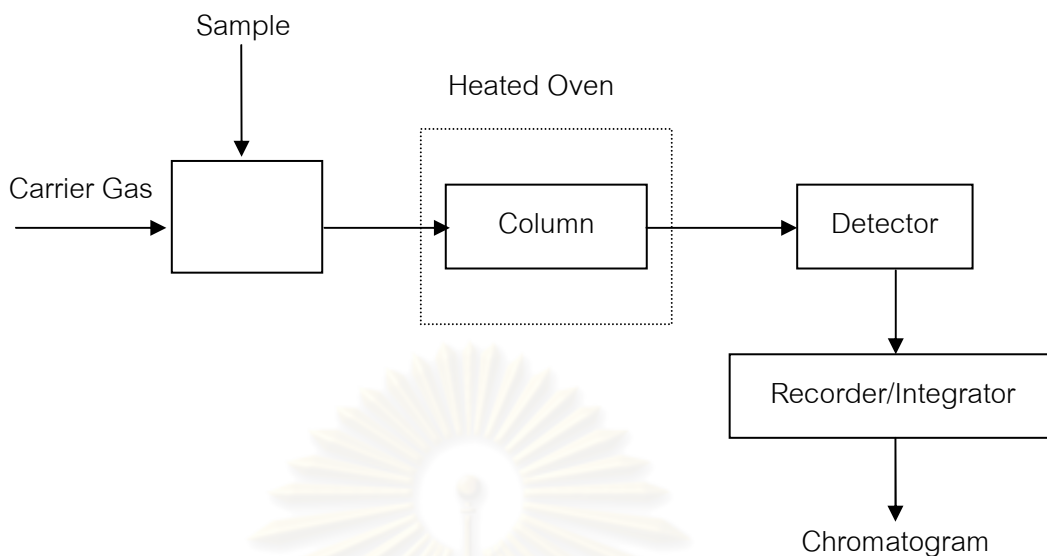
ชนิด เช่น การงอแบบกรรไกร (scissoring) งอแบบโคลง (rocking) การงอแบบกระดิก (wagging) และ การงอแบบบิด (twisting) ถ้าโมเลกุลมีเพียง 2 อะตอม จะมีการสั่นแบบยืดอย่างเดียว แต่ถ้าโมเลกุลมีตั้งแต่ 3 อะตอมจะมีทั้งการสั่นแบบยืด แบบงอ และการสั่นแบบบิดทั้งในและนอกระนาบ โดยการสั่นแบบยืดและแบบงอของแต่ละพันธะแต่ละชนิดจะมีค่าความถี่เฉพาะ เมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของพันธะใด พันธะนั้นจะดูดกลืนรังสีที่มีความถี่นั้นแล้วเข้าสู่ภาวะกระตุ้น (excited state) โมเลกุลจะพยายามกลับสู่สภาวะพื้น (ground state) พร้อมกับคายพลังงานออกมาในรูปของความร้อน ดังนั้นจึงสามารถตรวจสอบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความถี่ต่างๆเพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารชนิดต่างๆได้

การเตรียมสารตัวอย่างของแข็งเพื่อวัดสเปกตรัมด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีสามารถทำได้โดยนำสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งให้เป็นแผ่นกลมบาง (disc) โดยใช้สารตัวอย่าง 1 mg ผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ประมาณ 100–200 mg บดละเอียดและผสมเข้าด้วยกันหลังจากนั้นนำไปอบแห้งแล้วนำไปอัดให้กลายเป็นแผ่นบาง จะได้แผ่นกลมบางใสของสารตัวอย่างผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 mm หนา 1–2 mm

3.2.2.3 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC)

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นรูปแบบหนึ่งของกระบวนการแยกสารทางโครมาโทกราฟี โดยใช้หลักที่ว่าค่าการละลายสัมพัทธ์ (relative solubility) ในวัฏภาคเคลื่อนที่ (stationary phase) และวัฏภาคอยู่นิ่ง (stationary phase) ของสารแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากันเมื่อสารผสมเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคอยู่นิ่งโดยมีในวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นตัวพา จะถูกเหนี่ยวรั้งมากน้อยแตกต่างกันไปเนื่องจากความสามารถในการละลายที่ต่างกันและจะถูกแยกออกจากกัน สารใดที่มีความสามารถละลายในวัฏภาคอยู่นิ่งมากก็จะใช้เวลามากในการเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์

ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงดังรูปที่ 3.2 โดยประกอบด้วย ตำแหน่งฉีดสาร (injector) คอลัมน์ (column) เตาอบ (heated oven) ดีเทคเตอร์ (detector) และ ตัวเก็บและแสดงข้อมูล (recorder and integrator) โดยมีขั้นตอนการทำงานดังนี้ สารตัวอย่างจะถูกทำให้ระเหยและฉีดเข้าคอลัมน์ที่ตำแหน่งฉีดสารและถูกแก๊สตัวพา (carrier gas) พาสารที่ระเหยเป็นไอเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ซึ่งบรรจุด้วยวัฏภาคอยู่นิ่งโดยอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ และเข้าสู่ตัวตรวจวัดที่ต่อเข้ากับปลายอีกด้านหนึ่งของคอลัมน์ดีเทคเตอร์จะวัดค่าการตอบสนองของดีเทคเตอร์เทียบกับเวลาทำให้ได้สิ่งที่เรียกว่าโครมาโทแกรมออกมา (chromatogram)



รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

3.3.1 การตัดแปรตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์เรซิน

กวนแอมเบอลิสต์ 15 ปริมาณ 0.5 g ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.015, 0.03, 0.06 M ปริมาตร 50 mL เป็นเวลา 30 นาที นำของผสมดังกล่าวไปกรองเพื่อแยกแอมเบอลิสต์ 15 ออก แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 50 mL จากนั้นนำของเหลวที่ได้จากการกรองไปไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.02 M เพื่อคำนวณหาปริมาณตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์ 15 หลังการตัดแปรตามสมการที่ 3.1 (ตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก)

$$N = 4.7 - \left(\frac{0.02 \times V}{1000 \times W} \right) \quad (3.1)$$

เมื่อ N คือ ปริมาณตำแหน่งกรด (mmol g^{-1})

V คือ ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรต (mL)

W คือ น้ำหนัก Amberlyst 15 ที่ใช้ในการตัดแปร (g)

3.3.2 การเตรียมสารมาตรฐานและสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ

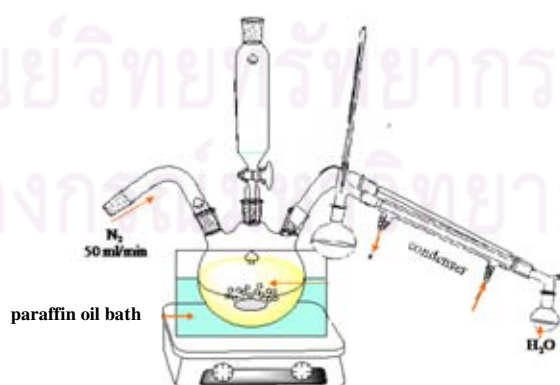
การเตรียมสารมาตรฐานเพื่อใช้ในการสร้างเส้นโค้งสอบเทียบสามารถทำดังนี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล มาแยกด้วยคอลัมน์

โครมาโทกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสอยู่หนึ่งและใช้เฮกเซนร่วมกับเอทิลอะซิเตตเป็นเฟสเคลื่อนที่ ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. ใช้ล่ำลือควาล์วด้านล่างคอลัมน์ด้านล่างเพื่อไม่ให้ซิลิกาเจลหลุดออกไป
2. ใส่ซิลิกาเจลลงในเฮกเซนจนพร้อมก็กลับเทลงไป ในคอลัมน์จนได้ซิลิกาเจลสูงประมาณ 45 cm
3. เปิดวาล์วด้านล่างคอลัมน์จนระดับของเฮกเซนใกล้เคียงกับ ระดับของซิลิกาเจล หลังจากนั้นหยุดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของกรดไตรคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลลงไปประมาณ 3 g
4. เติมเฮกเซนจนเต็มคอลัมน์เปิดวาล์วด้านล่างคอลัมน์เก็บสารละลายที่ออกมาลงในขวด หลังจากนั้นนำสารละลายดังกล่าวไประเหยเฮกเซนออก เก็บสารที่ได้หลังจากการระเหยเฮกเซนไปทดสอบความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี
5. ค่อยเพิ่มปริมาณเอทิลอะซิเตตลงไป ในเฮกเซนเป็นจาก 2.5 5 และ 7.5 % ตามลำดับ เพื่อละลายสารที่มีขั้วเช่นผลิตภัณฑ์โมโนเอสเทอร์ออกมา

3.3.3 เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไตรคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

1. ชั่งกรดไตรคาร์บอกซิลิกและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไตรคาร์บอกซิลิกและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล เท่ากับ 1:2 ลงในขวดก้นกลมสามคอ
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับกรดไตรคาร์บอกซิลิกที่ใช้ไปในปฏิกิริยาลงในขวดสามคอเช่นกัน
3. ให้ความร้อนในอ่างน้ำมันจนได้อุณหภูมิ 110 °C พร้อมทั้งต่อคอนเดนเซอร์ และ แก๊สไนโตรเจนดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.3 เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

4. เก็บตัวอย่างสารในปฏิริยาปริมาณ 0.1 – 0.2 กรัม ตามเวลาดังนี้ 0.5,1,3,5,8 ชั่วโมง และทำการหยุดปฏิริยาด้วยการเติมไฟริดีน 10-15 เท่าเทียบของน้ำหนักตัวอย่างที่เก็บมาทันที
5. ทำการวิเคราะห์การกระจายผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในตัวอย่างที่เก็บได้ด้วย แก๊สโครมาโทกราฟ

3.3.4 การวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชัน

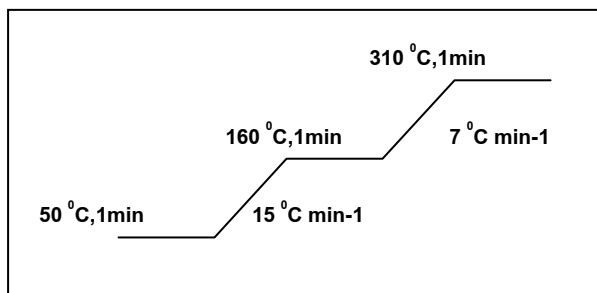
การวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในปฏิริยาสามารถทำได้โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies (รูปที่ 3.4) โดยใช้ ดีเทคเตอร์ชนิด FID คอลัมน์ HP-5 (30 m x 0.320 mm โดยการตั้งภาวะเครื่องแสดงดังตารางที่ 3.1 และการให้ความร้อนในเตาอบดังรูปที่ 3.5 โดยปริมาณสารในปฏิริยาสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ค



รูปที่ 3.4 แก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies

ตารางที่ 3.1 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลือ

Condition	Value
Carrier (He) flow rate	3 mL min ⁻¹
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL min ⁻¹
Air flow rate (for FID)	20 mL min ⁻¹
Detector temperature (for FID)	310 °C
Injection mode	Cool on column
Injection port temperature	50 °C
Injection volume	0.1 µL
Initial column temperature	50 °C
Final column temperature	310 °C



รูปที่ 3.5 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เนื่องจากในปฏิกริยามีสารที่ระเหยได้ยากอยู่เช่น กรดไตรคาร์บอกซิลิก ผลิตภัณฑ์โมโนเอสเทอร์ เป็นต้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการทำกรดคาร์บอกซิลิกและโมโนเอสเทอร์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่ายเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีได้โดยสามารถทำได้ดังต่อไปนี้

1. ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.1 g ลงในขวดปริมาตร (vial)
2. เติม N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide ปริมาตร 100 μL เพื่อเปลี่ยนกรดแอดิพิกและโมโนออกทิลแอดิเพตให้เป็นอนุพันธ์ของกรด แอดิพิกและโมโนออกทิลแอดิเพตอย่างแข็งแรง เป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที
3. เติม เมทิล เฮปตะเดคาโนเอต (methyl heptadecanoate) เข้มข้น 30 mg mL⁻¹ ปริมาตร 100 μL เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) แล้วปรับปริมาตรด้วยนอมอลเฮปเทน (n-heptane)

3.3.5 การหาปริมาณน้ำในปฏิกริยาและบนตัวเร่งปฏิกริยา

ปริมาณน้ำในปฏิกริยาสามารถหาได้โดยนำผลิตภัณฑ์ปริมาณ 100 μL ไปวิเคราะห์ด้วยการไทเทรตแบบคาร์ลฟิสเชอร์ (Karl Fischer titration) การหาปริมาณน้ำในตัวเร่งปฏิกริยาสามารถทำได้โดยนำตัวเร่งปฏิกริยาใช้แล้วมากรนด้วยไฟรีดีน 20 mL เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วนำไฟรีดีนดังกล่าว 100 μL ไปวิเคราะห์ด้วยการไทเทรตแบบคาร์ลฟิสเชอร์แล้วนำไปคำนวณหาปริมาณน้ำที่เหลืออยู่ตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ง

3.3.6 การสร้างไอโซโทมการดูดซับของกรดแอดิพิก

การสร้างไอโซโทมการดูดซับของกรดแอดิพิกสามารถทำได้โดยกรน แอมเบอลิสต์ 15 ปริมาณ 0.01 g ในสารละลายของกรดแอดิพิกใน 1,4-ไดออกเซน ปริมาณ 25 mL โดยสารละลายดังกล่าวมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.0376-0.45 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการกรองและนำสารละลายที่กรองได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อหาปริมาณกรดแอดิพิก

ที่เหลืออยู่และคำนวณความเข้มข้นที่จุดสมดุลและปริมาณการดูดซับต่อไปตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก จ

3.3.7 การวิเคราะห์สารที่ดูดซับอยู่บนแอมเบอลิสต์เรซิน

การวิเคราะห์สารที่ดูดซับบนแอมเบอลิสต์เรซินสามารถทำได้ด้วยเทคนิค FTIR โดยบดแอมเบอลิสต์เรซินหลังการกวนกับสารละลายกรดเอติพิกใน 1, 4-ไดออกเซนผสมกับโพแทสเซียมโบรมาต (KBr) อัดให้เป็นแผ่นก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วย FTIR รุ่น Spectrum One ของบริษัท Perkin Elmer เพื่อดูหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่ดูดซับบนแอมเบอลิสต์เรซิน



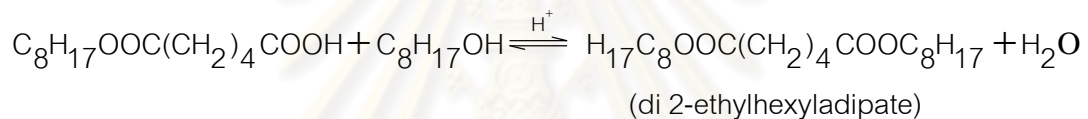
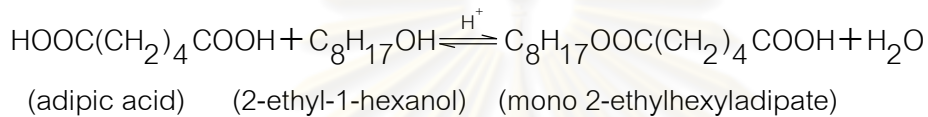
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

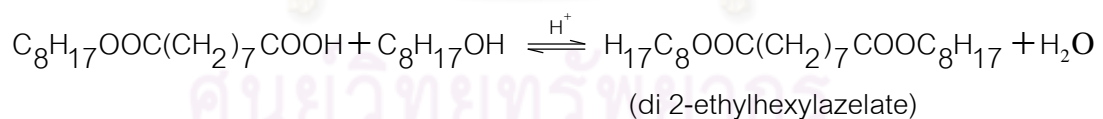
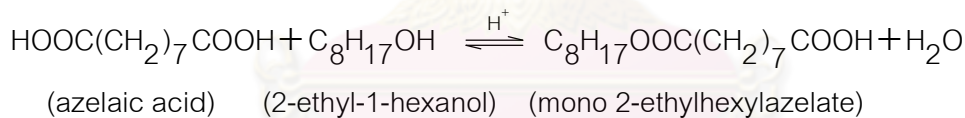
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การเตรียมสารมาตรฐานและเส้นโค้งสอบเทียบ

การวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลือในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไตรคาร์บอกซิลิกสองตัวคือกรดแอดิพิกและกรดแอสซาลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (รูปที่ 4.1 และ 4.2) ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีต้องสร้างเส้นโค้งสอบเทียบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ แต่เอสเทอร์ของกรดทั้งสองตัวนั้นไม่มีจำหน่าย ดังนั้นจำเป็นต้องสังเคราะห์ขึ้นและแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี



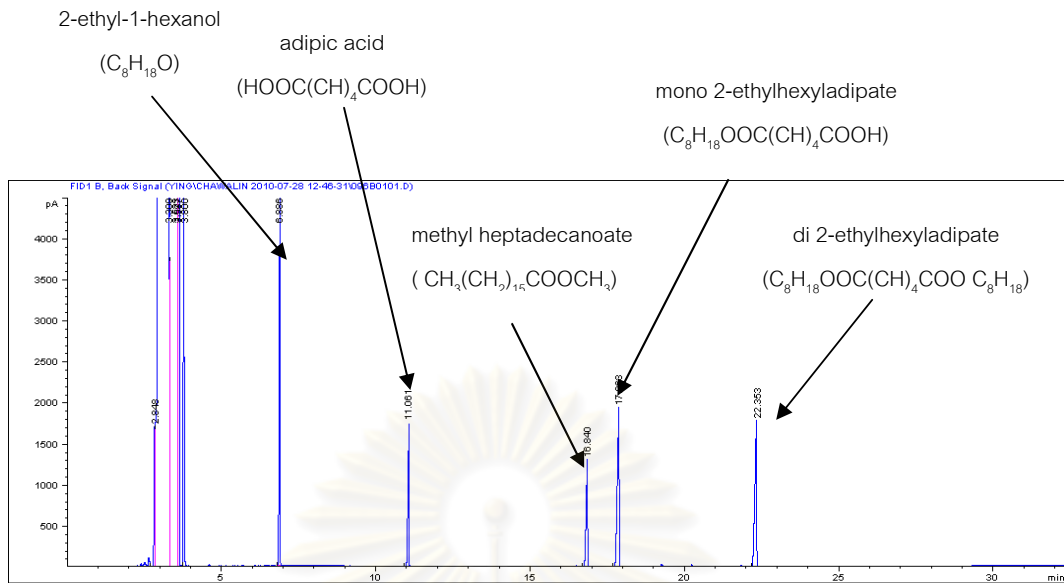
รูปที่ 4.1 เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล



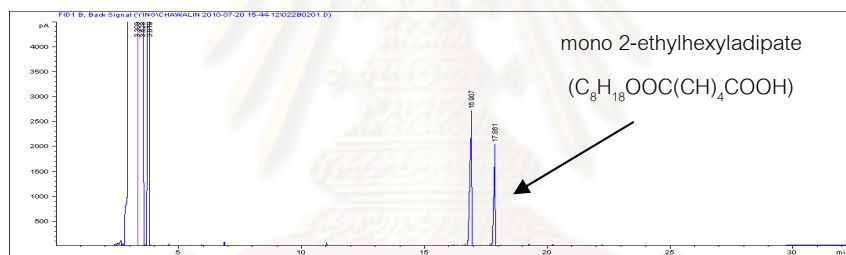
รูปที่ 4.2 เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสซาลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

4.1.1 สารมาตรฐานและเส้นโค้งสอบเทียบของเอสเทอร์จากกรดแอดิพิก

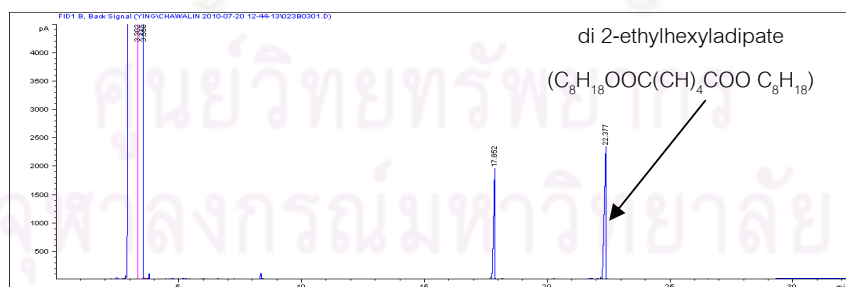
โครมาโทแกรมของสารผสมที่ได้จากเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดแอดิพิกเป็นสารตั้งต้น (รูปที่ 4.3) พบพีคหลักสี่พีคคือที่เวลาประมาณ 6.8 11.1 16.8 และ 22.4 นาที โดยพีคที่ 17.8 นาทีเป็นพีคของสารมาตรฐานภายใน (internal standard) พีคที่ 11.1 และ 6.8 นาทีเป็นของสารตั้งต้นคือกรดแอดิพิกและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลตามลำดับ ดังนั้นอีกสองพีคที่เหลืออยู่เป็นของสารผลิตภัณฑ์คือที่เวลา 16.8 และ 22.4



รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมของสารในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล



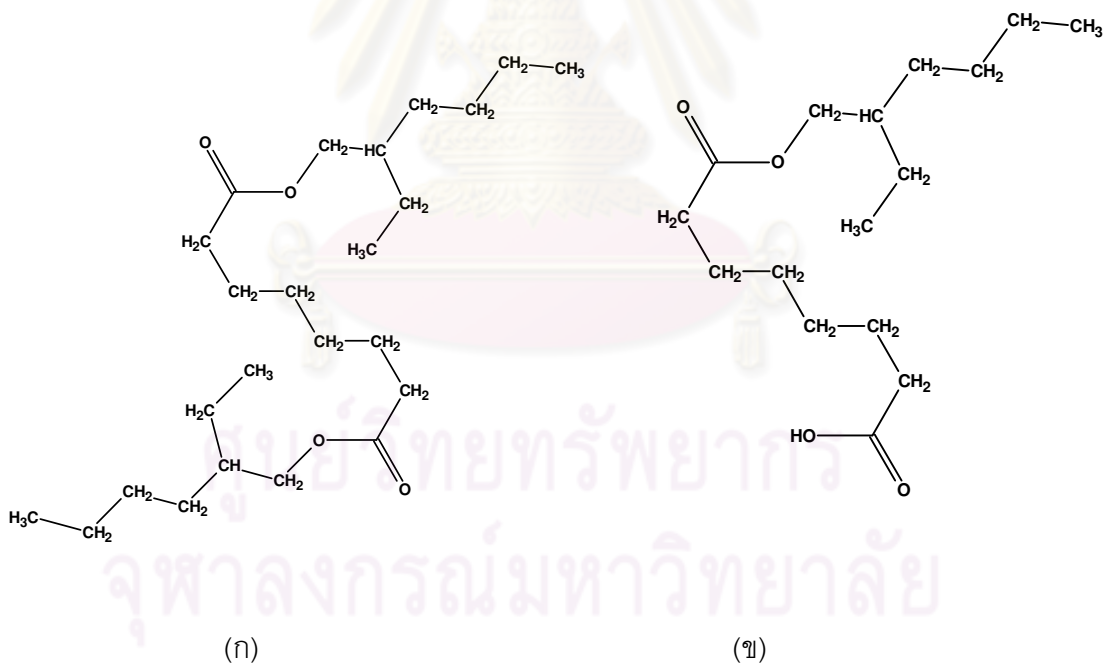
(ก)



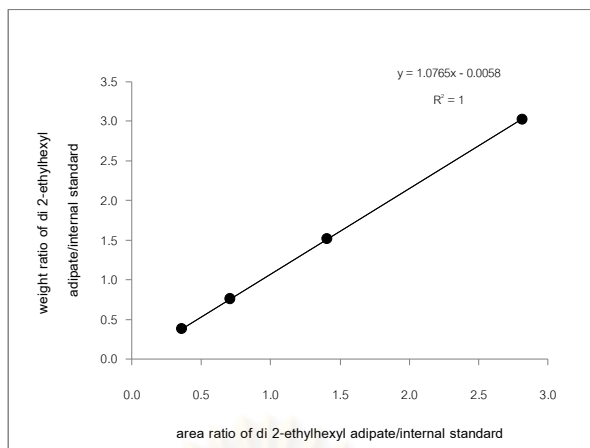
(ข)

รูปที่ 4.4 โครมาโทแกรมของ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต (ก) และ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต (ข) ที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

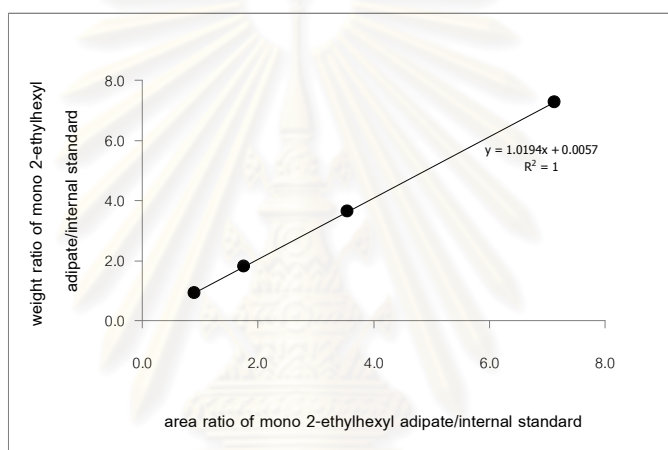
เมื่อนำสารผสมดังกล่าวมาแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีพบว่า ได 2-เอทิลเฮกซิลอดิเพต (di 2-ethylhexyladipate) ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นขั้วน้อยที่สุดจะออกมาจากคอลัมน์ก่อนเมื่อใช้เฮกเซนที่มีความเป็นขั้วต่ำเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ หลังจากนั้นเพิ่มปริมาณเอทิลอะซิเตตเป็น 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรทำให้เฟสเคลื่อนที่มีความเป็นขั้วเพิ่มมากขึ้นทำให้ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลอดิเพต (mono 2-ethylhexyladipate) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีขั้วมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ ได 2-เอทิลเฮกซิลอดิเพต (โครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ทั้งสองแสดงดังรูปที่ 4.5) ออกมาโดยเมื่อนำสารที่ออกมาไปทดสอบความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ได้โครมาโทแกรมแสดงดังรูปที่ 4.4 จากโครมาโทแกรมของสารที่แยกได้ทั้งสองตัวพบว่ามีเพียงพีคของสารแต่ละตัวพีคเดียวจึงสามารถยืนยันว่า สารที่แยกได้มีสิ่งเจือปนน้อยจนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีตรวจไม่พบ สารเหล่านี้จะถูกใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ (รูปที่ 4.6) ซึ่งพบว่าเส้นโค้งสอบเทียบของสารทั้งสองมีลักษณะเป็นเส้นตรงและมีค่าอาร์สแคว (R^2) มากกว่า 0.9 เส้นโค้งสอบเทียบนี้จะถูกนำไปใช้เปรียบเทียบคำนวณปริมาณสารที่อยู่ในปฏิกิริยาต่อไป



รูปที่ 4.5 โครงสร้างของได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต (ก) และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต (ข)



(ก)



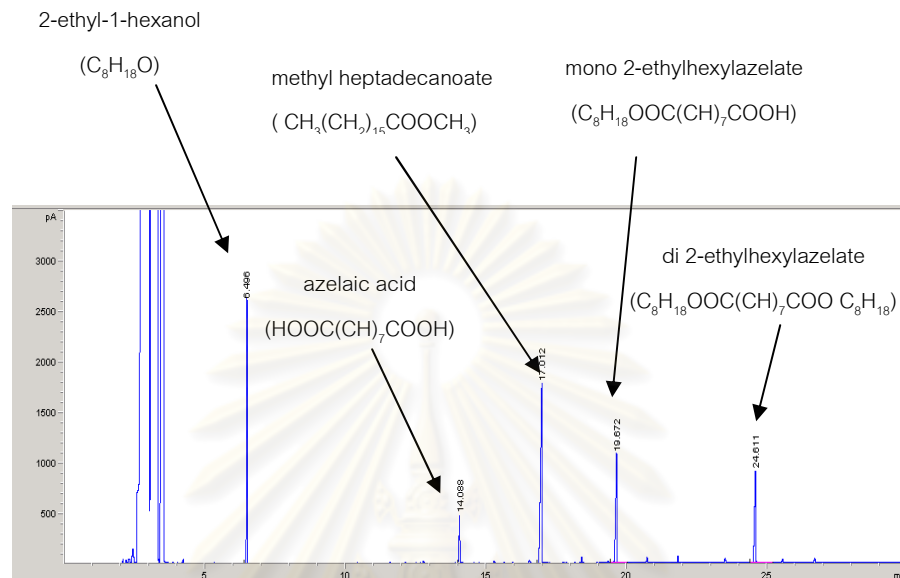
(ข)

รูปที่ 4.6 เส้นโค้งสอบเทียบของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต (ก) และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต (ข) ที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

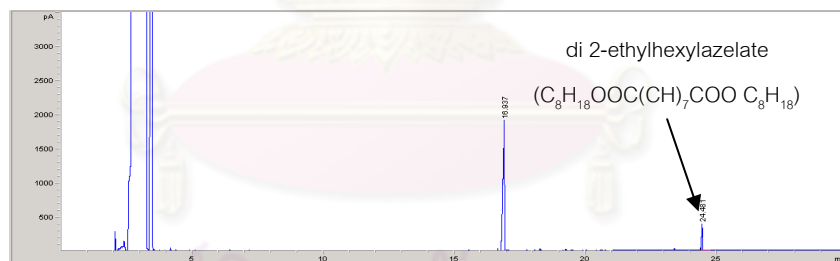
4.1.2 สารมาตรฐานและเส้นโค้งสอบเทียบของเอสเทอร์จากกรดแอสลาอิก

สารผสมจากเอสเทอร์พีเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลก็พบพีคหลักที่พีคเช่นเดียวกับกรณีกรดแอดิพิค (รูปที่ 4.7) เมื่อนำสารตั้งต้นมาทดสอบเปรียบเทียบพบว่าพีคของกรดแอสลาอิกและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลขึ้นที่ 6.5 และ 14.1 นาทีตามลำดับสังเกตว่ากรดแอสลาอิกออกจากคอลัมน์ช้ากว่ากรดแอดิพิคเนื่องจากการวิเคราะห์ใช้ระบบตัวฉีด (injector) แบบ cool on column ซึ่งสารตัวอย่างถูกฉีดเข้าคอลัมน์ในสถานะของเหลวแล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ตั้งไว้เพื่อให้ระเหยออกมา ดังนั้นเอสเทอร์จากกรดแอสลาอิกที่มีจุดเดือดสูงกว่าจึงออกจากคอลัมน์ได้ช้ากว่า โดยจากการนำไปแยกพบว่าได้ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอสลาอेट (di 2-

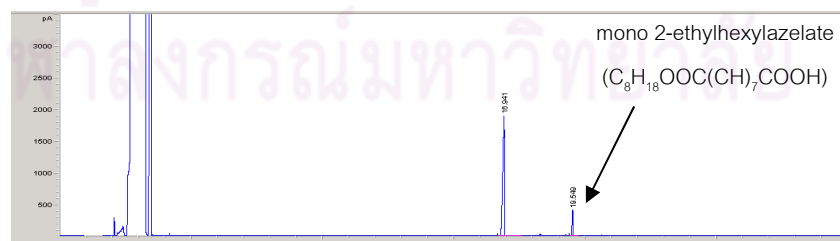
ethylhexylazelate) และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอสเซลลาเอต (mono 2-ethylhexylazelate) ที่มีความบริสุทธิ์ หลังจากนั้นนำไปสร้างเส้นโค้งสอบเทียบเช่นเดียวกับกรณีเอสเทอร์ของกรดแอซิดฟิสิก (รูปที่ 4.8 และ 4.9)



รูปที่ 4.7 โครมาโทแกรมของสารในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอซิดอีกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

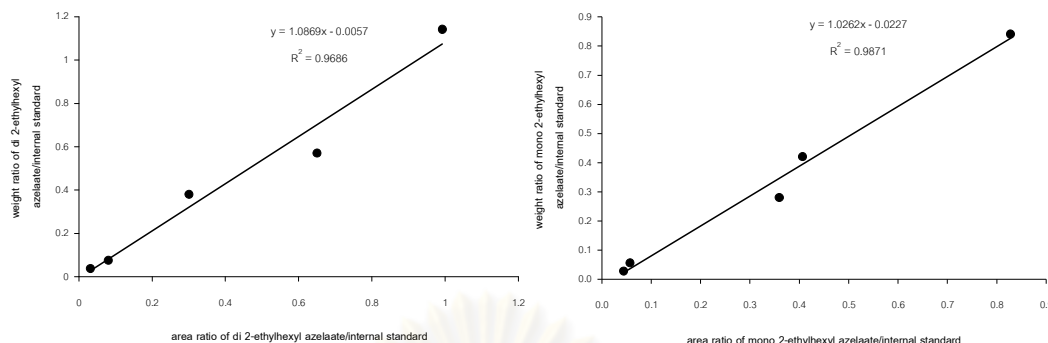


(ก)



(ข)

รูปที่ 4.8 โครมาโทแกรมของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอสเซลลาเอต (ก) และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอสเซลลาเอต (ข) ที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.9 เส้นโค้งสอบเทียบของของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอสเซลาเอต (ก) และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอสเซลาเอต (ข) ที่ได้จากการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

4.2 การศึกษาเปรียบเทียบปริมาณน้ำในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลในบรรยากาศที่มีไนโตรเจนไหลผ่านเทียบกับระบบปิด

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาเคมีที่สามารถผันกลับได้ดังนั้นการเคลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์เอสเทอร์มากที่สุดได้ โดยการใช้ไนโตรเจนไหลผ่านปฏิกิริยาเพื่อพ่นน้ำที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงออกจากปฏิกิริยาจากการทดลองพบว่าในระบบนี้ได้ผลได้เอสเทอร์ที่ 5 ชั่วโมงมากกว่า (74.4%) ในเอสเทอร์ฟิเคชันในระบบปิด (42.5%) และสามารถนำน้ำออกจากปฏิกิริยาได้ถึง 84% ของน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (ตารางที่ 4.1)

4.3 ขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลในซีโอไลต์และแอมเบอลิสต์เรซิน

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นเองได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ที่ 110 °C โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลได้เอสเทอร์ทั้งหมด (total ester yield) ที่ 8 ชั่วโมงเท่ากับ 92.3 % โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดเท่ากับ 0.41 mmol g⁻¹ (initial rate of esters) และได้ผลิตภัณฑ์ชนิดโมโนเอสเทอร์มากกว่าไดเอสเทอร์คือ 40.3 และ 52.0 % ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสซาลิกกับแอลกอฮอล์ตัวเดียวกัน พบว่าเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสซาลิกเกิดได้ช้ากว่า คือมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดเท่ากับ 0.15 mmol g⁻¹ และ ให้ผลได้เอสเทอร์ทั้งหมดน้อยกว่าคือ 88.6 % โดยให้โมโนเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เช่นเดียวกับกรณีกรดแอดิพิก

ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์โดยทั่วไปแล้วจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาที่เร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีขีดจำกัดที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์เข้าหรือออกจากรูพรุน โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยมีขนาดใหญ่จึงอาจเกิดขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลได้มาก ดังนั้นจึงต้องศึกษาผลของขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลในการเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์เบต้า และแอมเบอลิสต์ 15

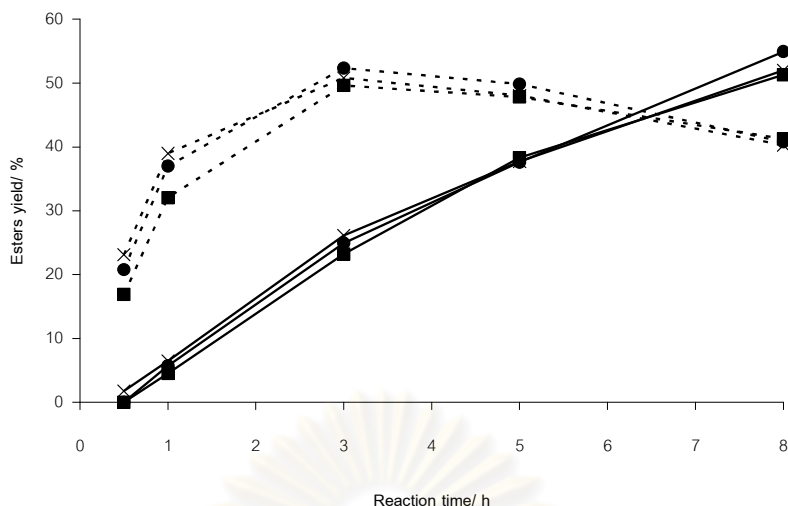
ตารางที่ 4.1 ปริมาณน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาและในสารผสมจากเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลในระบบปิดและภายใต้บรรยากาศที่มีไนโตรเจนไหลผ่าน

Esterification system	Total ester yield (mol %)	Selectivity (%)		Amount of water (mg)			Compare with theoretical water yield ^a (%)
		mono-	di-	catalyst	Reaction	total	
closed	89.3	57.3	42.7	320	750	1070	92.2
nitrogen flow	98.5	26.6	73.4	80	163	243	16.0

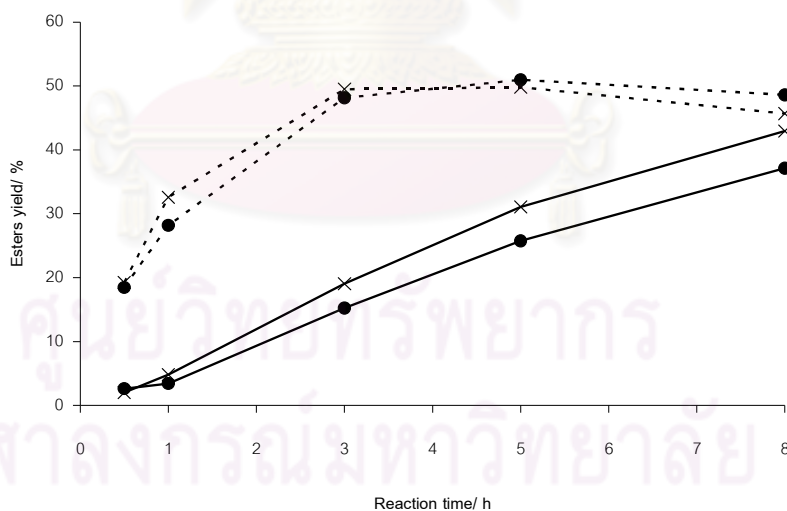
^aปริมาณน้ำที่เหลืออยู่เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; reaction time, 5h)

4.3.1 ขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลของซีโอไลต์เบต้า

พิจารณารูปที่ 4.10 พบว่าการกระจายผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล โดยมีซีโอไลต์เบต้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แตกต่างกันถึงแม้จะใช้ซีโอไลต์เบต้าในปริมาณมากถึง 8 wt.% ก็ตามสรุปได้ว่าซีโอไลต์เบต้าไม่สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้ เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์เบต้ามีขนาดเล็กมากคือประมาณ 5–6 Å โดยสารตั้งต้นคือแอดิพิคและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล มีขนาดที่เกือบพอดีกับรูพรุน (ตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.12) ดังนั้นการถ่ายโอนสารตั้งต้นเข้าสู่ตำแหน่งกรดในรูพรุนของซีโอไลต์เบต้าเป็นไปได้ยากการเร่งปฏิกิริยาจึงยากที่จะเกิดขึ้น แม้จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นแต่ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนมากก็จะเข้าไปอุดตันทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ก็พบปรากฏการณ์นี้เช่นกัน (รูปที่ 4. 11)



รูปที่ 4.10 การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีซีไอต์เบต้าปริมาณ 3 wt.% (■) และ 8 wt.% (●) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (x) โดยเส้นประแทนผลได้โมโนเอสเทอร์และเส้นทึบแทนผลได้ไดเอสเทอร์ (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C)

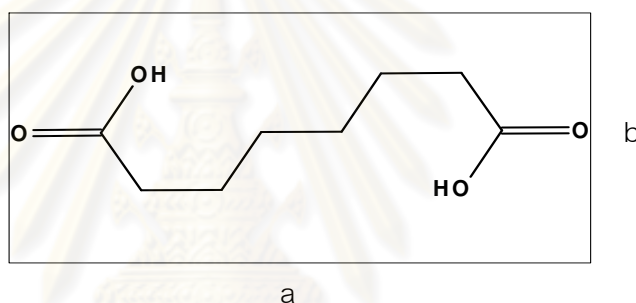


รูปที่ 4.11 การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอเซลลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีซีไอต์เบต้าปริมาณ 3 wt. % (●) โดยเส้นประแทนผลได้โมโนเอสเทอร์และเส้นทึบแทนผลได้ไดเอสเทอร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (x) (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to azelaic acid, 2; temperature, 110 °C)

ตารางที่ 4.2 ขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในงานวิจัย

Molecules	Width (Å) ^a	Length (Å) ^a
adipic acid	3.2	10.1
mono 2-ethylhexyl adipate	9.2	14.5
di 2-ethylhexyl adipate	8.8	12.9
azelaic acid	3.3	12.4
mono 2-ethylhexyl azelate	11.4	14.6
di 2-ethylhexyl azelate	10.1	18.6
2-ethyl-1-hexanol	5.9	8.0

^a จากโปรแกรม Hyper Chem.



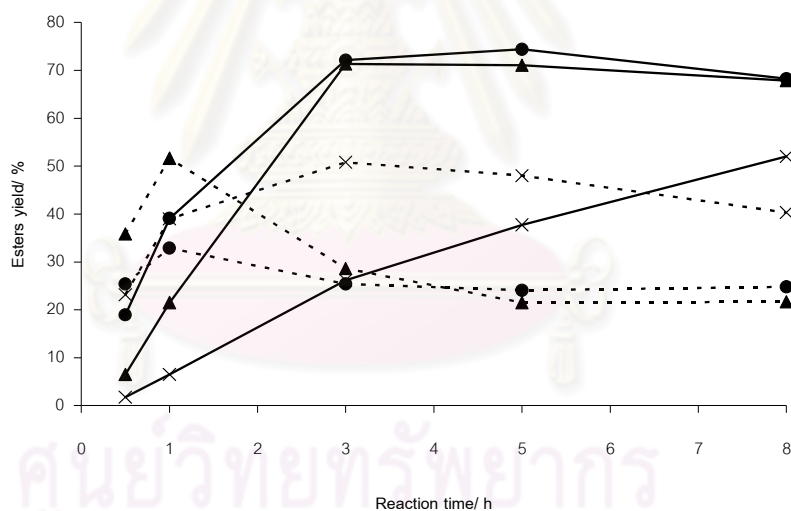
รูปที่ 4.12 ตัวอย่างด้านยาว (a) และกว้าง (b) ของโมเลกุลกรดแอดิพิกจากตารางที่ 4.2

4.3.1 ขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลของแอมเบอลิสต์ 15

การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลของแอมเบอลิสต์ 15 ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ทำได้โดยการทดลองเปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของปฏิกิริยาที่เร่งด้วย แอมเบอลิสต์ 15 เริ่มต้นซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดกลมสีน้ำตาลมีขนาดรูพรุนอยู่ที่ 300 Å กับ แอมเบอลิสต์ 15 ที่นำไปบดเป็นผงเพื่อทำลายโครงสร้างรูพรุนของเรซินพบว่าแอมเบอลิสต์ 15 ทั้งสองแบบให้ผลได้เอสเทอร์รวมที่ 8 ชั่วโมงถึง 99.9 % โดยผลได้เอสเทอร์ทั้งหมดที่ 0.5 ชั่วโมงทั้งกรณีเร่งด้วยแอมเบอลิสต์ 15 และกรณีเร่งด้วยแอมเบอลิสต์ 15 แบบผงมีค่าใกล้เคียงกันคือ 44.3 และ 42.4 % ตามลำดับนอกจากนี้อัตราเร็วเริ่มต้นของการเกิดเอสเทอร์ทั้งหมด (initial rate of total ester) และ TOF ยังมีค่าใกล้เคียงกันอีกด้วย (ตารางที่ 4.3) แสดงให้เห็นว่า ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุนหรือไม่นั้นก็ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น

หรือไม่มีขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นนั่นเอง เนื่องจากแอมเบอิลิสต์ 15 มีรูพรุนขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นทั้งสอง

สิ่งที่น่าสนใจคือเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.13 ซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วย แอมเบอิลิสต์ 15 ทั้งสองแบบพบว่าที่เวลาทำปฏิกิริยาช่วง 0–3 ชั่วโมงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอิลิสต์ 15 แบบเม็ดซึ่งมีรูพรุนให้ผลิตภัณฑ์ชนิดไดเอสเทอร์มากกว่ากรณีที่เร่งด้วยแอมเบอิลิสต์ 15 ที่เป็นผงอธิบายได้ดังนี้ เมื่อสารตั้งต้นทั้งสองแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันบนตำแหน่งกรดได้เป็นโมโนเอสเทอร์ หลังจากนั้นโมโนเอสเทอร์จะคาย (desorption) จากตำแหน่งกรดแล้วเคลื่อนที่ออกจากรูพรุนซึ่งขณะเคลื่อนที่ออกจากภายในรูพรุนโมโนเอสเทอร์จะเคลื่อนที่ผ่านตำแหน่งกรดอื่นๆภายในรูพรุนด้วย ดังนั้นจึงมีโอกาสดูดซับบนตำแหน่งกรดและเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลอีกครั้งได้เป็นไดเอสเทอร์ ดังนั้นเมื่อโครงสร้างรูพรุนถูกทำลายจากการอบซึ่งทำให้เกิดช่องเปิดมากมายโมโนเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจึงเคลื่อนที่ออกจากรูพรุนได้ง่ายกว่าและเคลื่อนที่ผ่านตำแหน่งกรดน้อยกว่าทำให้โอกาสดูดซับบนตำแหน่งกรดแล้วเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่สองน้อยลง



รูปที่ 4.13 การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิค กับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีแอมเบอิลิสต์ 15 แบบเม็ด (●) และ แอมเบอิลิสต์ 15 แบบผง (▲) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (×) โดยเส้นประแทนผลได้โมโนเอสเทอร์และเส้นทึบแทนผลได้ไดเอสเทอร์ (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %)

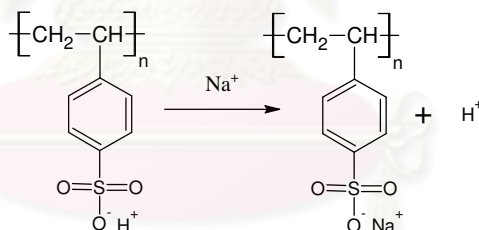
ตารางที่ 4.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาใน เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่มีแอมเบอลิสต์แบบเม็ดและแบบผงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Initial rate of esters ^a (mmol min ⁻¹)	TOF (min ⁻¹)
granule Amberlyst 15	0.70	0.70
powder Amberlyst 15	0.72	0.72
blank ^a	0.41	-

^aไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %)

4.4 การตัดแปรความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์เรซิน

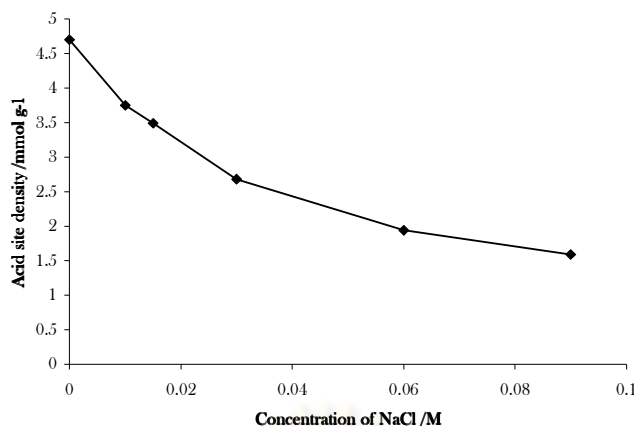
การตัดแปรตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์ 15 ทำได้ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na⁺ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์กับ H⁺ ของหมู่กรดซัลโฟนิคบนแอมเบอลิสต์ 15 ดังรูปที่ 4.14 โดยตัวแปรสำคัญในการแลกเปลี่ยนไอออนสำคัญมีสองตัวแปรคือ เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์



รูปที่ 4.14 การแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na⁺ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์กับ H⁺ ของหมู่กรดซัลโฟนิคบนแอมเบอลิสต์เรซิน 15

4.4.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ต่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดหลังการแลกเปลี่ยนไอออนของแอมเบอลิสต์ 15

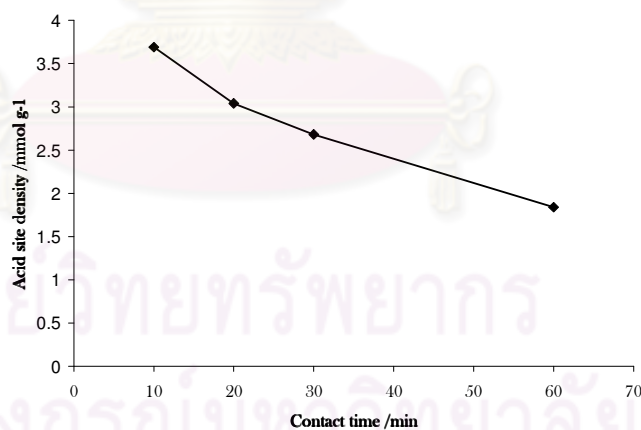
จากผลการทดลองเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นทำให้ความหนาแน่นตำแหน่งกรดหลังแลกเปลี่ยนไอออนลดลง (รูปที่ 4.15) เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นสารละลายโซเดียมคลอไรด์เพิ่ม ปริมาณ Na⁺ ก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วยดังนั้นโอกาสในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ H⁺ ของหมู่กรดซัลโฟนิคบนแอมเบอลิสต์เรซิน 15 จึงมากขึ้น



รูปที่ 4.15 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ต่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอริสต์ 15 (Exchange condition: stirring rate, 250 rpm; time, 30min)

4.4.2 ผลของเวลาการแลกเปลี่ยนต่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดหลังการแลกเปลี่ยนไอออนของแอมเบอริสต์ 15

เวลาแลกเปลี่ยนไอออนเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่ทำการศึกษาพบว่า เมื่อเวลาแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นทำให้ความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอริสต์เรซินลดลงด้วย (รูปที่ 4.16) เนื่องจากเมื่อเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้น การแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na^+ กับ H^+ เกิดได้มากขึ้นความหนาแน่นตำแหน่งกรดที่เหลืออยู่จึงลดลง

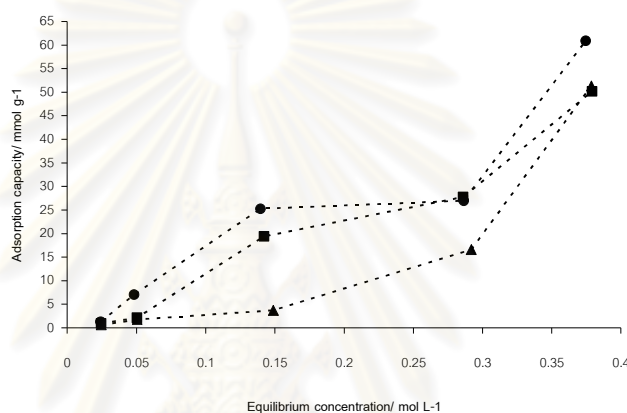


รูปที่ 4.16 ผลของเวลาแลกเปลี่ยนไอออนต่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอริสต์ 15 (Exchange condition: stirring rate, 250 rpm; concentration of NaCl solution, 0.03 M)

4.5 การศึกษาการดูดซับของกรดแอดิพิคบนแอมเบอริสต์เรซิน

การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากในการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จากการศึกษาการไปโซเทอมดูดซับของกรดแอดิพิคบนแอมเบอริสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่างๆ รูปที่ 4.17 พบว่ามีลักษณะเป็นไอโซเทอมแบบที่ 4

ของBrunauer) อย่างไรก็ตามช่วงที่ความจุการดูดซับ (adsorption capacity) มีค่าคงที่ซึ่งตามแบบจำลองการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) โดยมีอัตราส่วนระหว่างตำแหน่งกรดต่อกรดแอดิพิคเป็นหนึ่งในแต่จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนดังกล่าวไม่เท่ากับหนึ่งและเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.4 เนื่องจากกรดแอดิพิคที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับกรดแอดิพิคอื่นในรูปวงได้จึงทำให้เกิดการสะสมของกรดแอดิพิคเพิ่มขึ้นกว่าการดูดซับแบบชั้นเดียว โดยเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดลดลงผลของปรากฏการณ์ดังกล่าวจึงลดลงไปด้วยและอัตราส่วนระหว่างกรดแอดิพิคที่ดูดซับกับตำแหน่งกรดจึงเข้าใกล้ 1 มากขึ้น

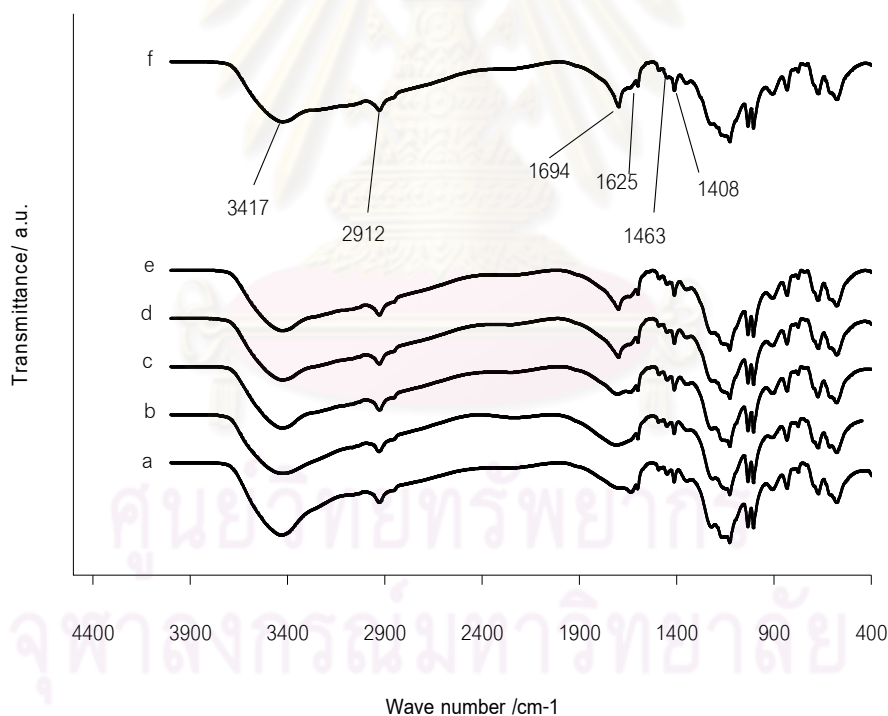


รูปที่ 4.17 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดแอดิพิคบนแอมเบอริลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดแตกต่างกัน (▲ = 2.7 mmol g⁻¹ ■ = 3.4 mmol g⁻¹ และ ● = 4.7 mmol g⁻¹)

ตารางที่ 4.4 ความจุการดูดซับและอัตราส่วนระหว่างกรดแอดิพิคที่ถูกดูดซับกับตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

Acid site density (mmol g ⁻¹)	Adsorption capacity of adipic acid (mmol g ⁻¹)	Ratio of adsorbed adipic acid to acid site of Amberlyst 15
2.7	3.72	1.38
3.5	19.40	5.71
4.7	26.99	5.74

เมื่อนำแอมเบอลิสต์หลังผ่านการดูดซับไปทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR ได้ผลตามรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อแอมเบอลิสต์ 15 ผ่านการดูดซับแล้วสเปกตรัมที่ได้จาก FT-IR มีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับแอมเบอลิสต์ 15 ก่อนการดูดซับดังนี้ มีการเพิ่มขึ้นของพีคที่ประมาณ 1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นแบบยืดของ C=O (C=O stretching) ในหมู่คาร์บอกซิลของกรดอินทรีย์อย่างเห็นได้ชัด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดแอติฟิกในการดูดซับและพีคที่ประมาณ 2900 cm^{-1} แสดงถึง พีคของการสั่นแบบยืดของ C-H (C-H stretching) ซึ่งอยู่ในโมเลกุลของ $-\text{CH}_2-$ ก็เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเกิดการดูดซับของกรดแอติฟิกบนแอมเบอลิสต์ 15 เพิ่มมากขึ้นนอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของพีคที่ 1700 และ 2900 cm^{-1} นั้นสัมพันธ์กับการลดลงของพีคที่ประมาณ 1630 และ 3400 cm^{-1} คือพีคการสั่นแบบงอของ O-H (OH bending) ในโมเลกุลของน้ำและการสั่นแบบยืดของ O-H (OH stretching) ตามลำดับจากการลดลงและเพิ่มขึ้นของพีคที่กล่าวมาแล้วทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่ากรดแอติฟิกสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้และยังสามารถเข้าไปแย่งชิงตำแหน่งกรดในการดูดซับกับโมเลกุลของน้ำได้ด้วยโดยพีคต่างๆที่เกิดขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.18 FTIR สเปกตรัมของ (a) แอมเบอลิสต์ 15 ที่ผ่านการอบที่ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ แอมเบอลิสต์ 15 ที่นำกวนในสารละลายกรดแอติฟิกใน 1, 4-ไดออกเซนความเข้มข้นต่างๆ (b) แอมเบอลิสต์ 15 กวนใน 1, 4-ไดออกเซนบริสุทธิ์ (c) 0.05 M (d) 0.05 M (e) 0.15 M (f) 0.3 M และ (f) 0.45 M

ตารางที่ 4.5 พีคต่างๆและการแปลความหมายของแต่ละพีค

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
3400	O–H stretching of water
2900	C–H stretching of $-\text{CH}_2-$ / $-\text{CH}_3$
1700	C=O stretching of carboxyl group [8]
1640	O–H bending of adsorbed water
1460	C–H bending and/or scissoring
1410	O–H bending of carboxyl group
930	O–H bending of carboxyl group

4.6 เอสเทอร์ฟิเคชันบนแอมเบอิลิสต์เรซินที่ผ่านการดัดแปรความหนาแน่นตำแหน่งกรด

จากการทดลองข้างต้นแอมเบอิลิสต์ 15 สามารถเร่งเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไคคาร์บอกซิลิกทั้งสองตัวกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลได้และให้ผลิตภัณฑ์ชนิดไดเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้เป็นเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอน และสามารถผันกลับได้โดยมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง น้ำที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับบนตำแหน่งกรดที่เหลือจากการเร่งปฏิกิริยาได้ทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ ดังนั้นการศึกษาความหนาแน่นตำแหน่งกรดที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ให้ได้ไดเอสเทอร์จึงมีความสำคัญ

4.6.1 ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกับ

2-เอทิล-1-เฮกซานอล

ตารางที่ 4.6 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและการกระจายผลิตภัณฑ์ที่เวลา 0.5 ชั่วโมง พบว่าเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นจาก 1.9 เป็น 2.7 และ 3.4 mmol g^{-1} ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและผลไดเอสเทอร์ทั้งหมดที่เวลาครึ่งชั่วโมงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อตำแหน่งกรดเพิ่มจาก 3.4 เป็น 4.7 mmol g^{-1} อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากช่วงต้นของเอสเทอร์ฟิเคชันอัตราการเกิดน้ำเร็วมาก เมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดมากเกินไปที่เกิดจากปฏิกิริยาจึงถูกตำแหน่งกรดที่เหลือจากการเร่งปฏิกิริยาดึงเอาไอน้ำจึงถูกพาออกจากปฏิกิริยาได้ช้าผลิตภัณฑ์เกิดการไฮโดรไลซิส จึงทำให้อัตราการเกิด เอสเทอร์ฟิเคชันลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นโอกาสในการดูดซับของโมโนเอสเทอร์อีกครั้งบนตำแหน่งกรดและเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นไดเอสเทอร์นั้นมากขึ้น

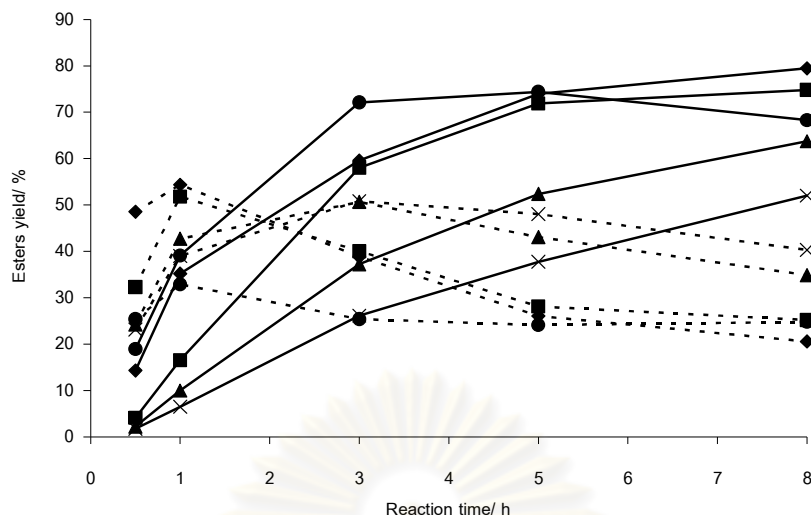
ตารางที่ 4.6 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและการกระจายผลิตภัณฑ์ใน เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เวลา 0.5 ชั่วโมงโดยมีแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Acid site density (mmol g ⁻¹)	Initial rate ^a (mmol min ⁻¹)			Esters yield (mol %)			Selectivity (%)	
	mono-	di-	Total	mono-	di-	total	mono-	di-
4.7	0.42	0.31	0.73	25.4	19.0	44.4	57.3	42.7
3.5	0.80	0.24	1.03	48.5	14.3	62.8	77.2	22.8
2.7	0.53	0.07	0.60	32.3	4.1	36.4	88.6	11.3
1.9	0.40	0.04	0.43	24.2	2.3	26.5	91.5	8.5

^a อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 0.5 ชั่วโมง (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %)

การกระจายผลิตภัณฑ์ที่เวลาการทำปฏิกิริยา 0.5–8 ชั่วโมงในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล โดยแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าช่วง 0.5–1 ชั่วโมง โมโนเอสเทอร์จะเกิดขึ้นมากแล้วค่อยๆ ลดลง เนื่องจากโมโนเอสเทอร์ที่อยู่ในปฏิกิริยาเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันอีกครั้งเป็นไดเอสเทอร์ พบว่าเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นเวลาที่เกิดการลดลงของโมโนเอสเทอร์จะน้อยลง เช่นในกรณีเร่งด้วยแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 4.7 3.5 และ 2.7 mmol g⁻¹ พบการลดลงที่เวลาการทำปฏิกิริยาประมาณ 1 ชั่วโมง และในกรณีเร่งด้วยแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 1.9 mmol g⁻¹ การลดลงของโมโนเอสเทอร์เกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง เนื่องจากเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้น โอกาสการดูดซับอีกครั้งของโมโนเอสเทอร์และเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันบนตำแหน่งกรดมากขึ้นส่งผลให้มีช่วงเวลาที่คงอยู่ในปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้พบว่า การลดลงของโมโนเอสเทอร์จะเกิดขึ้นเมื่อผลได้โมโนเอสเทอร์มีค่าประมาณ 50 %

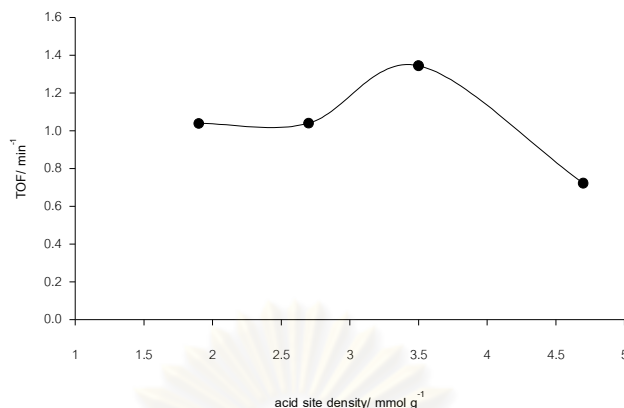
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.19 การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเตอร์ในเอสเตอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 1.9(▲) 2.7(■) 3.5(◆) และ 4.7(●) mmol g⁻¹ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (×) (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %)

ประเด็นสำคัญอีกประเด็นหนึ่งเมื่อพิจารณาการเร่งเอสเตอร์ฟิเคชันด้วยแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่า 4.7 mmol g⁻¹ พบว่าที่เวลา 8 ชั่วโมงผลได้ไดเอสเตอร์ลดลงเนื่องจากมีตำแหน่งกรดบางส่วนไม่ได้ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจึงสามารถดูดซับบนตำแหน่งกรดเหล่านี้และเหล่านี้ และทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์ผลได้ไดเอสเตอร์ที่เวลา 8 ชั่วโมงจึงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของ TOF เมื่อเทียบกับกรณีการเร่งปฏิกิริยาด้วย แอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 3.5 mmol g⁻¹ (รูปที่ 4.20) ซึ่ง แสดงว่ามีตำแหน่งกรดบางส่วนไม่ได้ใช้งาน

โดยการดูดซับของน้ำบนตำแหน่งกรดเกิดขึ้นได้อย่างแข็งแรงจากการทดลองพบว่า FT-IR สเปกตรัมของแอมเบอลิสต์ 15 เริ่มต้นก่อนนำไปทำปฏิกิริยา (รูปที่ 4.21) ปรากฏพีคที่ประมาณ 1630 cm⁻¹ ที่แสดงถึงการสั่นแบบงอของ OH (OH bending) ในโมเลกุลน้ำและพีคที่ประมาณ 3400 cm⁻¹ ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดของ OH (OH stretching) ในโมเลกุลน้ำและถึงแม้จะนำแอมเบอลิสต์ 15 ข้างต้นไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120 °C ก็ยังคงพบพีคทั้งสองอยู่ ดังนั้นที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 110 °C ซึ่งใช้ในการทดลองนั้นจึงสามารถเกิดการดูดซับของน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ซึ่งส่งผลให้เกิดการไฮโดรไลซิสที่กล่าวมาแล้วข้างต้น



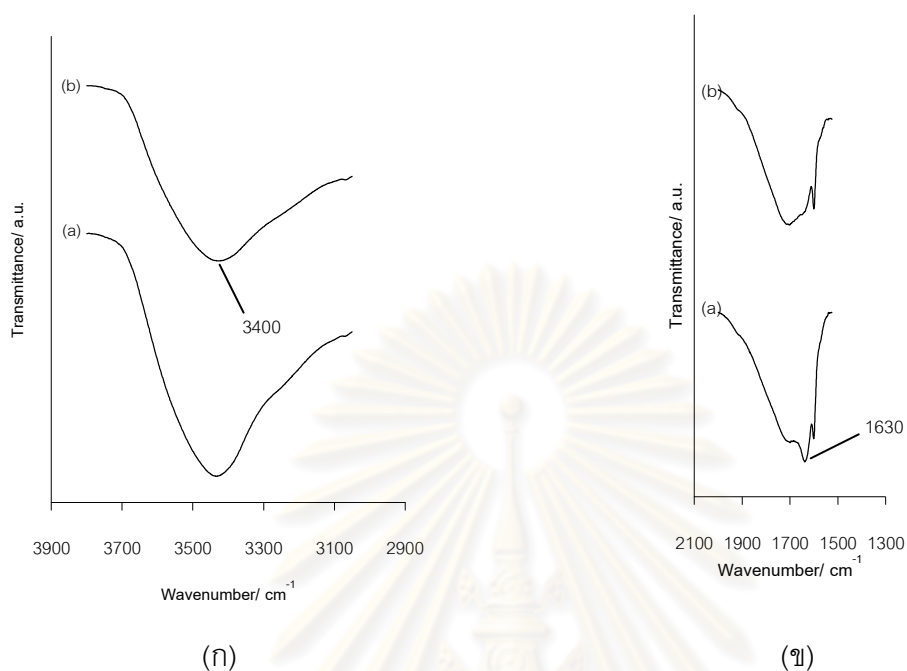
รูปที่ 4.20 ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชันกรดแอติฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

4.6.2 ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอเซลลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอเซลลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล พบว่าจากตารางที่ 4.7 การเพิ่มความหนาแน่นตำแหน่งกรดจาก 1.9 เป็น 2.7 3.4 และ 4.7 mmol g⁻¹ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดเพิ่มมากขึ้นแตกต่างกับกรณีที่ใช้กรดแอติฟิเป็นสารตั้งต้น ซึ่งเกิดการลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาความหนาแน่นตำแหน่งกรดมากกว่า 3.4 mmol g⁻¹ เนื่องจากเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอเซลลาอิกช้ากว่ากรดแอติฟิ ดังนั้นอัตราการเกิดน้ำในปฏิกิริยาช้ากว่าระบบจึงมีเวลาพาน้ำออกไปการเกิดปฏิกิริยาผันกลับเกิดไม่มากจึงไม่ส่งผลให้อัตราการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันลดลง

เมื่อพิจารณาการกระจายผลิตภัณฑ์ที่เวลาการทำปฏิกิริยา 0.5–8 ชั่วโมง (รูปที่ 4.22) คือ ช่วง 0.5 ถึง 1 ชั่วโมงนั้นเช่นเดียวกับกรณีของกรดแอติฟิคือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นจะเป็นโมโนเอสเทอร์ส่วนมากและเมื่อเวลาผ่านไปโมโนเอสเทอร์จะลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเป็นไดเอสเทอร์ แต่ในกรณีนี้ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 1.9 2.7 และ 3.4 mmol g⁻¹ จะพบการลดลงของผลได้โมโนเอสเทอร์ที่ประมาณ 3 ชั่วโมง ซึ่งช้ากว่ากรณีกรดแอติฟิที่การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 2.7 และ 3.4 mmol g⁻¹ เกิดการลดลงที่ 1 ชั่วโมงเนื่องมาจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์โมโนเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้มีขนาดใหญ่กว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่หาตำแหน่งกรดเพื่อเกิดปฏิกิริยาจึงช้าและยากกว่า

โมโนเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจะคงอยู่ในระบบได้นานกว่า จึงต้องใช้ความหนาแน่นตำแหน่งกรดมากกว่า เพื่อเพิ่มโอกาสให้โมโนเอสเทอร์ดูดซับเกิดปฏิกิริยาครั้งที่สองได้



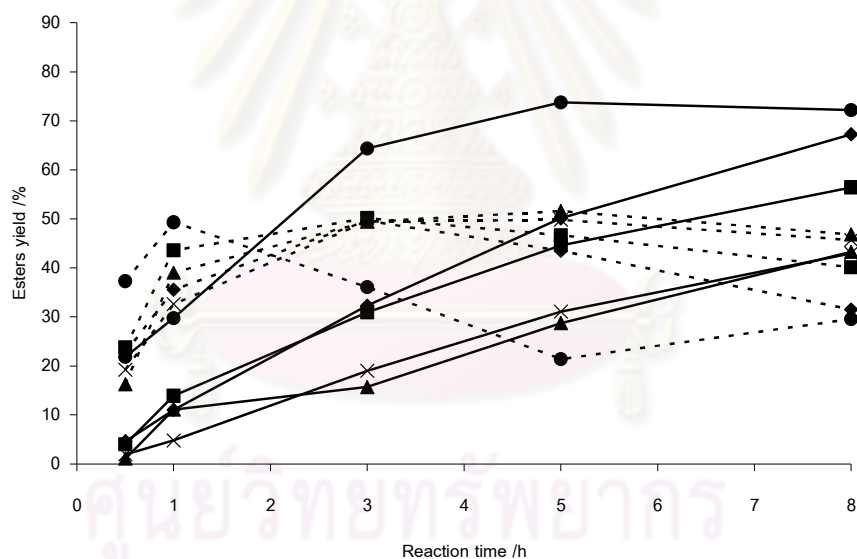
รูปที่ 4.21 FT-IR สเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 3050–3800 (ก) และ 1550 – 2000 cm^{-1} (ข) ของแอมเบอิลิสต์ 15 เริ่มต้น (a) และ แอมเบอิลิสต์ 15 หลังอบในตู้อบสุญญากาศที่ 120 °C (b)

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาที่เวลา 8 ชั่วโมงเอสเทอร์ฟิเคชันที่เร่งด้วยแอมเบอิลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 4.7 mmol g^{-1} ยังคงเกิดการไฮโดรไลซ์ของผลิตภัณฑ์ทำให้สังเกตถึงการลดลงของผลได้ไดเอสเทอร์เช่นกัน แม้ว่าน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาในช่วงต้นนั้นสามารถพาออกจากระบบไปได้มากกว่ากรณีใช้กรดแอดิฟิกเป็นสารตั้งต้นดังที่อธิบายไว้ข้างต้น อย่างไรก็ตามยังคงมีน้ำบางส่วนที่ดูดซับอย่างแข็งแรงบนตำแหน่งกรดและเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นน้ำเหล่านี้ก็จะสะสมมากขึ้น จนสามารถทำให้เกิดการไฮโดรไลซ์ของสารตั้งต้นได้ในที่สุดโดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดมากโอกาสที่น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีมากไปด้วยซึ่งความหนาแน่นของตำแหน่งกรด หรือปริมาณตำแหน่งกรดต่อพื้นที่นี้น่าจะส่งผลมากกว่าปริมาณตำแหน่งกรดที่เหลือเนื่องจากเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.23 พบว่าค่า TOF ของเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดเอเซลาอิกที่เร่งด้วยแอมเบอิลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่าง ๆ นั้นมีค่าใกล้เคียงกันมากและมีค่าน้อย ตำแหน่งกรดหนึ่งตำแหน่งสามารถผลิตเอสเทอร์ได้ประมาณ 0.5-0.6 โมเลกุลเท่านั้นซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีตำแหน่งกรดบางส่วนไม่ถูกใช้งานในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน แต่ไม่เกิดการไฮโดรไลซ์ที่การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรदन้อยกว่า 4.7 mmol g^{-1}

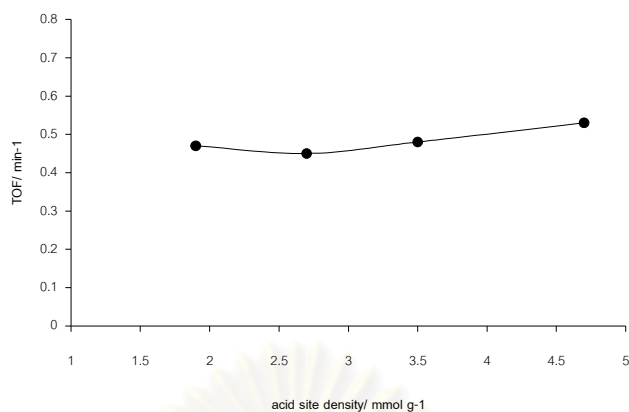
ตารางที่ 4.7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและการกระจายผลิตภัณฑ์ใน เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอซลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เวลา 0.5 ชั่วโมงโดยมีแอมเบอิลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Acid site density (mmol g ⁻¹)	Initial rate ^a (mmol min ⁻¹)			Esters yield (%)			Selectivity (%)	
	mono-	di-	Total	mono-	di-	total	mono-	di-
4.7	0.52	0.12	0.64	37.3	8.7	46.0	81.1	18.9
3.5	0.31	0.06	0.37	22.7	4.6	27.3	83.1	16.9
2.7	0.16	0.03	0.19	23.8	4.0	27.8	85.5	14.5
1.9	0.11	0.01	0.12	15.3	1.1	16.1	93.2	6.8

^a อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 0.5 ชั่วโมง (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to azelaic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %)



รูปที่ 4.22 การกระจายผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอซลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลโดยมีแอมเบอิลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 1.9 (▲) 2.7 (■) 3.5 (◆) และ 4.7 (●) mmol g⁻¹ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (x) (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to azelaic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %)

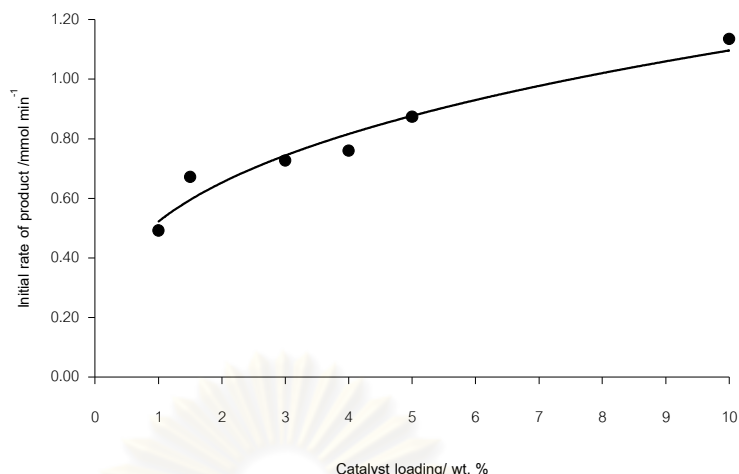


รูปที่ 4.23 ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดต่อ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอเซลาอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

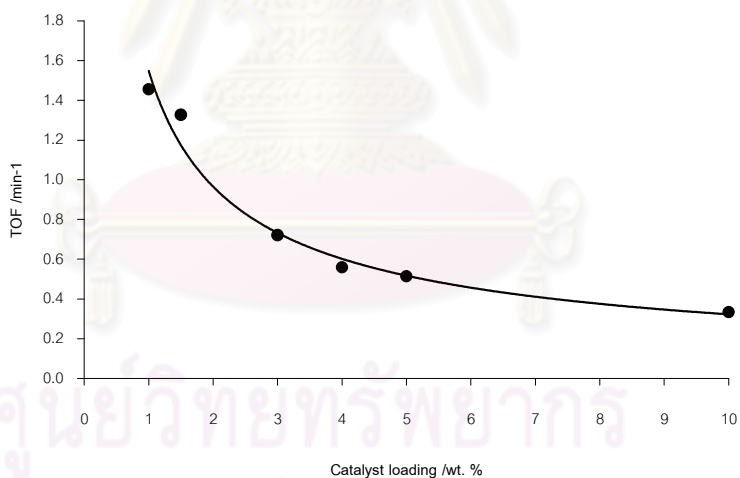
4.7 การเสื่อมสภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของแอมเบอลิสต์เรซิน

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนอาจมีสาเหตุจากสามกรณี คือการเสื่อมสภาพเนื่องจากตำแหน่งกรดถูกชะละลายออกไปขณะทำปฏิกิริยา (acid leaching) การเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นดูดซับอย่างแข็งแรงบนตำแหน่งกรด และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ในปฏิกิริยาดูดซับบนตำแหน่งกรดจึงไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ โดยในกรณีแรกนั้นไม่น่าจะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแอมเบอลิสต์เรซินเนื่องจากการยึดกันระหว่างตำแหน่งกรดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพันธะทางเคมีจึงไม่น่าจะถูกชะละลายออกไปด้วยสารเคมีหรือตัวทำละลาย

เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้อย่างเต็มประสิทธิภาพทำให้การศึกษาค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเห็นได้อย่างชัดเจน จึงได้มีการทดลองผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอติพิคต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมด และ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 4.24 และ 4.25) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดที่เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงสังเกตได้จากค่า TOF ที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 wt. % เป็น 3 wt. % เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปทำให้มีตำแหน่งกรดที่เหลือจากการเร่งปฏิกิริยาอยู่มาก



รูปที่ 4.24 ผลของปริมาณแอมเบอลิสต์ 15 ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดที่ 0.5 ชั่วโมงในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C)



รูปที่ 4.25 ผลของปริมาณแอมเบอลิสต์ 15 ต่อ TOF ที่ 0.5 ชั่วโมงในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิคกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C)

จากตารางที่ 4.8 แสดงผลได้ไดเอสเทอร์ที่ได้จากรอบปฏิกิริยาตั้งแต่ 1-3 รอบและ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละรอบปฏิกิริยาพบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาหลายรอบขึ้นผลได้ไดเอสเทอร์และ TOF จะลดลง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งกรดต่างกันพบว่าแอมเบอลิสต์

15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 4.7 mmol g^{-1} มีการลดลงของผลได้ไดเอสเทอร์มากที่สุดคือ 31% และการลดลงของผลได้ไดเอสเทอร์นี้จะน้อยลงเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดลดลง

เมื่อนำแอมเบอლისต์ 15 ก่อนใช้และหลังใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล สามารถปฏิกิริยาได้ในหนึ่งรอบทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมงไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมตามรูปที่ 4.26 และ 4.27 สเปกตรัมของแอมเบอლისต์หลังจากนำไปใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อเทียบกับก่อนใช้มีพีคที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดสามพีคคือ 1630 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบงอของ OH (O-H bending) ในโมเลกุลน้ำ พีคที่ประมาณ 3400 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดของ OH (O-H stretching) ในโมเลกุลน้ำและพีคที่ 1700 cm^{-1} เป็นพีคการสั่นแบบยืดของ C=O (C=O stretching) ในหมู่คาร์บอกซิลของกรด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วนั้นจะมีพีคที่ 1700 cm^{-1} สูงขึ้น แสดงว่ามีสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอกซิลดูดซับอยู่หลังใช้งานและพบการลดลงของพีคที่ 1630 และ 3400 cm^{-1} และเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นพีคที่ 1700 cm^{-1} จะสูงขึ้นประกอบกับพีคของการสั่นแบบยืดของ C-H (C-H stretching) ซึ่งอยู่ในโมเลกุลของ $-\text{CH}_2-$ ที่ประมาณ 2900 cm^{-1} สูงขึ้นด้วย แสดงว่ามีสารอินทรีย์ดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต้องเคลื่อนผ่านตำแหน่งกรดมากขึ้นโอกาสถูกดูดซับจึงมากขึ้นไปด้วยทำให้สารดังกล่าวออกจากรูพรุนได้ยากดั่งนั้นหลังจากการทำปฏิกิริยาจึงมีสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถออกจากรูพรุนได้เพิ่มขึ้น

นอกจากการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของพีคแล้วเมื่อพิจารณารูปที่ 4.28 ซึ่งแสดง FT-IR สเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น $3050-3800$ และ $1550-2000 \text{ cm}^{-1}$ ของแอมเบอლისต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 2.7 และ 3.5 mmol g^{-1} หลังใช้ พบว่าพีคการสั่นแบบยืดของ C=O มีตำแหน่งที่เปลี่ยนไปเมื่อเปรียบเทียบกับ FT-IR สเปกตรัมของกรดแอดิฟิกับแอมเบอლისต์ที่ไดเซนอไปแล้วข้างต้น คือเคลื่อนจากตำแหน่ง 1698 cm^{-1} เป็น 1710 cm^{-1} สาเหตุอาจเนื่องมาจากสารที่ดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้นั้นมีสารประกอบเอสเทอร์ถูกดูดซับอยู่ซึ่งการสั่นแบบยืดของ C=O ในหมู่เอสเทอร์นั้นจะขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่นสูงกว่าการสั่นแบบยืดของ C=O ในกรดไโคคาร์บอกซิลิก

ดังนั้นเมื่อพีคทั้งสองเกิดขึ้นพร้อมกันพีครวมที่ได้จึงมีเลขคลื่นมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบการเคลื่อนของพีคการสั่นแบบยืดของ O-H ด้วยคือเคลื่อนจากตำแหน่ง 3427 cm^{-1} เป็น 3440 cm^{-1} แสดงว่ามีสารอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งไม่ใช่กรดแอดิฟิถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า นอกจากกรดแอดิฟิแล้วผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ยังสามารถถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย

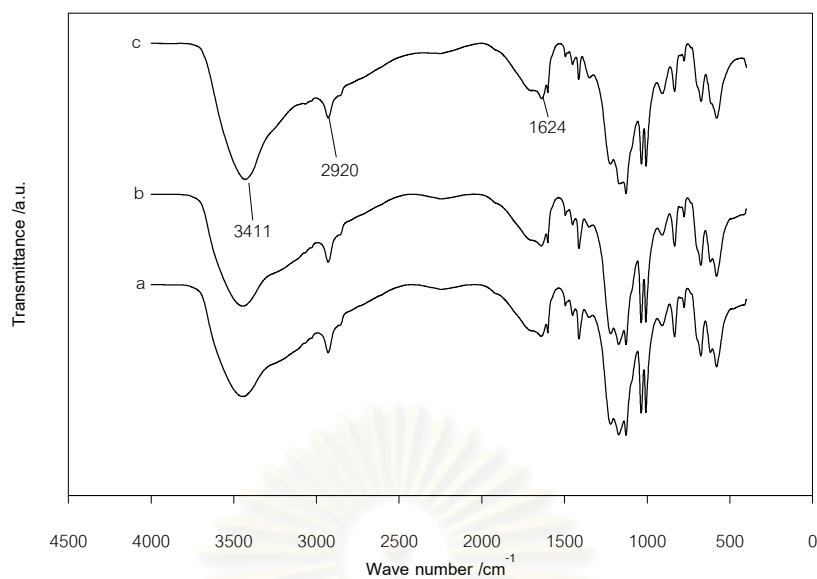
ตารางที่ 4.8 ผลได้ไดเอสเทอร์และ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสามรอบปฏิกิริยา

Cycle ^a	Acidsite density of Amberlyst 15 (mmol g ⁻¹)								
	4.7			3.5			2.7		
	TOF (min ⁻¹)	Diester yield (mol %)	Relative ^b change (%)	TOF (min ⁻¹)	Diester yield (mol %)	Relative ^b change (%)	TOF (min ⁻¹)	Diester yield (mol %)	Relative ^b change (%)
1	1.41	72.9	0	1.42	65.9	0	1.01	55.5	0
2	0.69	65.8	9	0.95	55.6	11	0.80	48.8	3
3	0.70	50.3	31	0.88	49.8	22	0.77	46.2	11

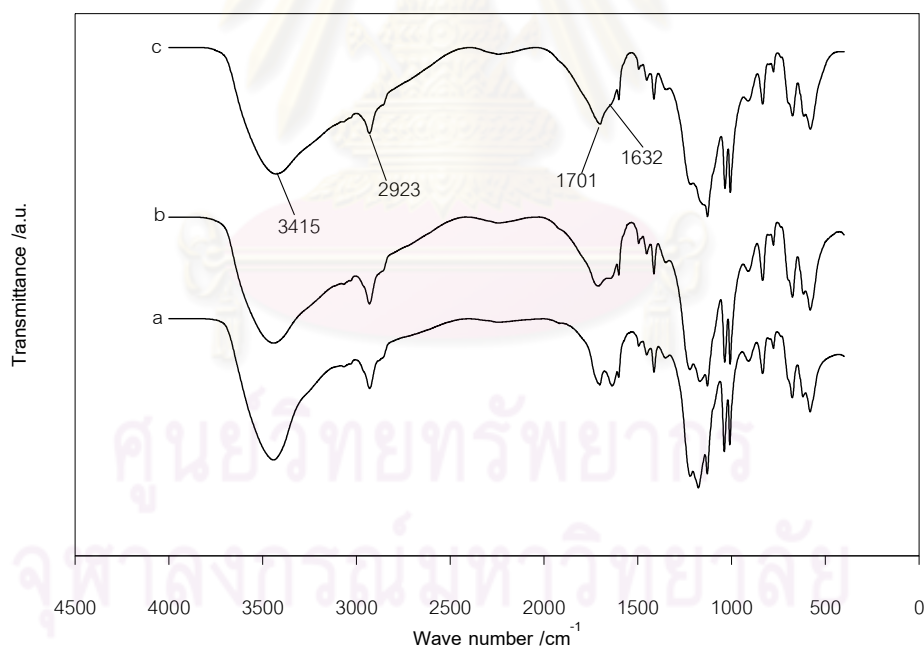
^a จำนวนรอบในการทำปฏิกิริยาโดยในแต่ละรอบทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

^b การเปลี่ยนแปลงของผลได้ไดเอสเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับผลได้ไดเอสเทอร์ที่ได้จากรอบปฏิกิริยาแรก

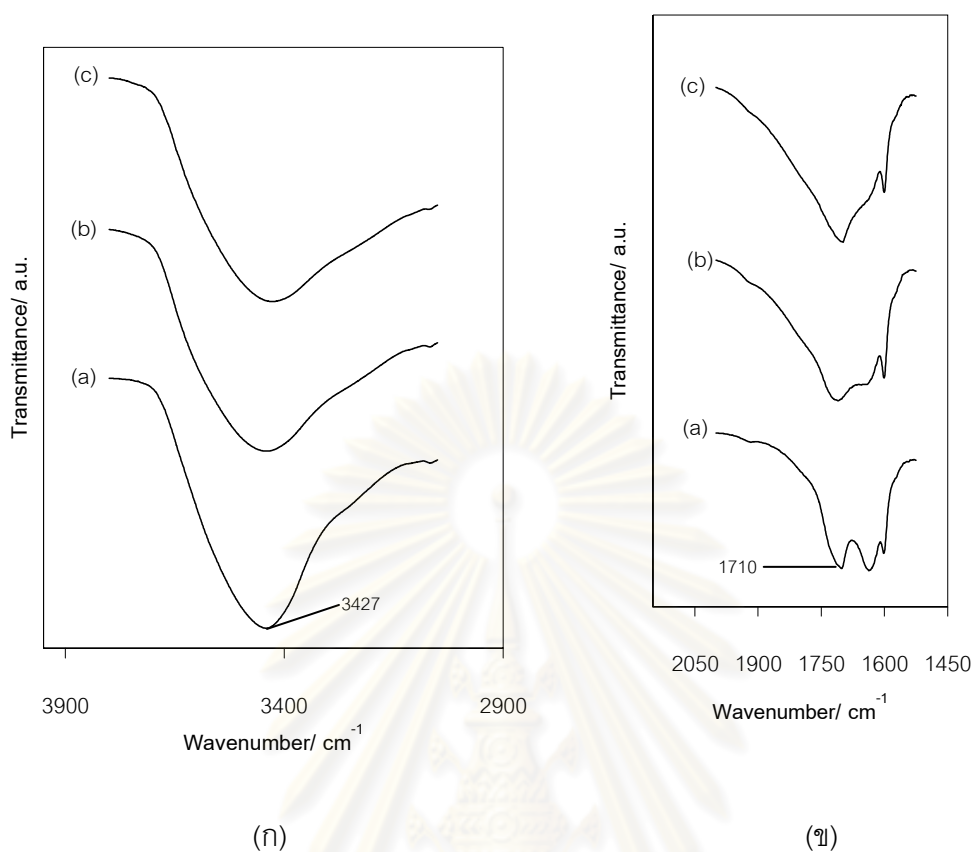
(Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 1 wt. %)



รูปที่ 4.26 FT-IR สเปกตรัมของแอมเบอิลิสต์ 15 ก่อนทำปฏิกิริยา ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 2.7 (a) 3.5 (b) และ 4.7 mmol g⁻¹ (c)



รูปที่ 4.27 FT-IR สเปกตรัมของแอมเบอิลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 2.7 (a) 3.5 (b) และ 4.7 mmol g⁻¹ (c) หลังใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล 3 ครั้ง (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 1 wt. %; reaction time, 8h.)



รูปที่ 4.28 FT-IR สเปกตรัมในช่วงเลขคลื่นเลขคลื่น 3050–3800 (ก) และ 1550 – 2000 cm^{-1} (ข) ของแอมเบอლისต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรด 2.7 (a) 3.5 (b) และ 4.7 mmol g^{-1} (c) หลังใช้ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิพิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล 3 ครั้ง (Reaction conditions: molar ratio of 2-ethyl-1-hexanol to adipic acid, 2; temperature, 110 °C; catalyst loading, 3 wt. %; reaction time, 8h.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

เอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้บรรยากาศที่มีการไหลของไนโตรเจนให้ผลได้ไดเอสเทอร์ที่ 5 ชั่วโมง (74.4%) มากกว่า เอสเทอร์ฟิเคชันในระบบปิด (42.5%) และพบว่าไนโตรเจนสามารถพาน้ำออกจากปฏิกิริยาได้ 84 % การเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอลิสต์ 15 แบบเม็ดให้ผลได้ไดเอสเทอร์ (39%) มากกว่าแอมเบอลิสต์ 15 แบบผง (21%) และไม่พบขีดจำกัดการถ่ายโอนมวล โดยซีโอไลต์เบต้าไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้

ความจุของการดูดซับแบบชั้นเดียวในไอโซเทอมแบบ Langmuir ลดลงเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์ 15 ลดลงและอัตราส่วนระหว่างกรดแอติฟิกับตำแหน่งกรดเข้าใกล้ 1 มากขึ้น และจากผล FTIR พบการเพิ่มขึ้นของพีคการสั่นแบบยืดของ C=O (1700 cm^{-1}) และการสั่นแบบยืดของ C-H (2900 cm^{-1}) พร้อมกับการลดลงของพีคการสั่นแบบงอและแบบยืดของ O-H (1630 และ 3400 cm^{-1}) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดแอติฟิเพิ่มขึ้น

อัตราการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอติฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล และผลได้ไดเอสเทอร์มากที่สุด (79%) เมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 3.5 mmol g^{-1} สำหรับกรณีใช้กรดแอเซลาอีกเป็นสารตั้งต้นแอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 4.7 mmol g^{-1} ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของเอสเทอร์ทั้งหมดและผลได้ไดเอสเทอร์มากที่สุด (71 %)

การเสื่อมสภาพของแอมเบอลิสต์ 15 เกิดขึ้นจากสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ในปฏิกิริยาดูดซับบนตำแหน่งกรดและเมื่อความหนาแน่นตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นการเสื่อมสภาพจะมากขึ้นด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

การเจือจางตัวอย่างที่เก็บได้จากเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไพริดีนควรอยู่ในช่วง 10-15 เท่าโดยน้ำหนักเพื่อให้เปลี่ยนกรดที่เหลือ และโมโนเอสเทอร์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่ายได้หมดและการตัดแปรตำแหน่งกรดด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนไม่ควรใช้เครื่องกวนเนื่องจากเม็ดแอมเบอลิสต์สามารถแตกได้ควรใช้เครื่องเขย่าแทน

รายการอ้างอิง

- [1] ปราโมทย์ ไชยเวท. ปิโตเลียมเทคโนโลยี. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [2] วรกร มีจันทร์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากไดไลไมด์ธรรมชาติสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [3] บัญชา พูลโกคา. แอลกอฮอล์ II [ออนไลน์]. 2538. แหล่งที่มา: www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/.../Alcohol-II.pdf. [2554, 5 เมษายน]
- [4] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี, 2548.
- [5] ชัชวาล ฉัตรรัตนนท์. การวิเคราะห์และลักษณะสมบัติของซีโอดีจากถั่วลันเตาสำหรับกำจัดซัลเฟอร์ซัลเฟต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [6] Rudnick, Leslie R. and Shubkin, Ronald L. Synthetic Lubricant and high-performance functional fluids. New York: Marcel Dekker, 1999.
- [7] Liu, Y., Edgar, L. and Jame G., G. Jr. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. Journal of catalysis 243 (2006): 221–228.
- [8] Solomon, T.W.G. Organic chemistry. United States of America: John Wiley&Sons, 1996.
- [9] Harold A., W. and Bryan G., R. Industrial Organic Chemicals. United States of America: John Wiley&Sons, 1996.
- [10] Morbidelli, M., Mazzotti, M., Neri, B., Gelosa, D. and Kruglov, A. Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. Industrial & Engineering Chemistry Research 36 (1997): 3-10.
- [11] Sastre, E., Díaz, I., Mohino, F., Blasco, T. and Pérez-Pariente, J. Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids. Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005): 33-42.

- [12] Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieve: Structure; Chemistry and Use. New York : Wiley, 1974.
- [13] J. Weitkamp. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. Germany : Springer, 1999.
- [14] Rohm and Haas Company. Catalysis of amberlyst resin [Online]. 2009. Available from: www.amberlyst.com [2010, April]
- [15] Rohm and Haas Company. Amberlyst Catalysts LabProcedures [Online]. 2010 Available from: www.amberlyst.com [2010, April]
- [16] Rohm and Haas Company. Amberlyst 15dry [Online]. 2010 Available from: www.amberlyst.com [2010, April]
- [17] Liu, Y., Edgar, L. and Jame G., G. Jr. Comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogenous acid catalyst. Journal of catalysis 242 (2006): 278–286.
- [18] Liu, Y., Edgar, L. and Jame G., G. Jr. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. Journal of Molecular Catalysis A 245 (2006): 132–140.
- [19] Ding, X., Geng, S., Li, C., Yang, C. and Wang, G. Effect of acid density of HZSM-5 on the oligomerization of ethylene in FCC dry gas. Journal of Natural Gas Chemistry 12 (2009): 156–160.
- [20] Nagaraju, N., Chary, K.V.R., Kirumakki, S.R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. Applied Catalysis A 299 (2006): 185–192.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดจากข้อมูลการไทเทรต

การคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดจากการไทเทรตแสดงดังสมการ 3.1 แสดงตัวอย่างการคำนวณ ดังนี้

ข้อมูลจากการไทเทรตมีดังนี้

ความเข้มข้น NaOH เท่ากับ 0.0204 M

ปริมาตรที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากับ 30.0 M

น้ำหนักแอมเบอลิสต์ 15 ที่นำไปตัดแปรตำแหน่งกรดเท่ากับ 0.5011 g

ดังนั้นโมลของกรดที่ถูกแลกเปลี่ยนออกมาเท่ากับ

$$\left(\frac{0.0204 \times 30.0}{0.5011 \times 1000} \right) \times 1000 \text{ mmol g}^{-1}$$

แอมเบอลิสต์ 15 เริ่มต้นมีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 4.7 mmol g⁻¹ ดังนั้นความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์ 15 หลังการตัดแปรเท่ากับ

$$4.7 - \left(\frac{0.0204 \times 30.0}{0.5011 \times 1000} \right) \times 1000 = 3.476 \text{ mmol g}^{-1}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

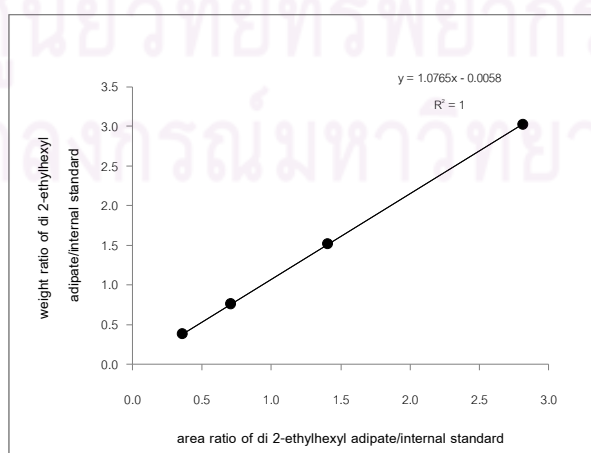
การสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ

เส้นโค้งสอบเทียบสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารในปฏิกิริยาสามารถสร้างได้จากการนำสารมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์สูงปริมาณต่างๆมาวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักสารตัวอย่างกับพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมโดยเทียบกับสารมาตรฐานภายในคือ methylheptadecanoate ดังตัวอย่างตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข.1 อัตราส่วนของน้ำหนัก2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานมาตรฐานภายในและอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน

อัตราส่วนของน้ำหนัก2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน	อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน
0.3784314	0.359
0.7568627	0.708
1.5137255	1.408
3.0274510	2.819

เมื่อนำข้อมูลข้างต้นมาเขียนกราฟโดยให้แกน X เป็นอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของ 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายในและแกน Y เป็นอัตราส่วนของน้ำหนัก 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายในได้กราฟดังนี้



รูปที่ ข.1 เส้นโค้งสอบเทียบของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต

ภาคผนวก ค

การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชัน

เมื่อได้เส้นโค้งสอบเทียบของสารต่างๆแล้วเราสามารถคำนวณปริมาณสารในเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดแอดิฟิกและเอเซลาอิกเป็นสารตั้งต้นได้ โดยตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณโมโนเอสเตอร์และไดเอสเตอร์ในเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล จากพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมแสดงดังนี้

พื้นที่ใต้กราฟต่างๆในโครมาโทแกรมของสารจากเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เวลา 0.5 ชั่วโมงมีดังนี้

$$\text{ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต} = 4942 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต} = 4827 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{กรดแอดิฟิก} = 7628 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{สารมาตรฐานภายใน} = 7935 \text{ หน่วย}^2$$

สมการเส้นโค้งสอบเทียบของ ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต คือ $y_1 = 1.0765x_1 - 0.0058$

สมการเส้นโค้งสอบเทียบของ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต คือ $y_2 = 1.0194x_2 + 0.0057$

เมื่อ x_1 คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน

y_1 คือ อัตราส่วนของน้ำหนักได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน

x_2 คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน

y_2 คือ อัตราส่วนของน้ำหนักได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลเบื้องต้นได้ว่า

$$x_1 = 4942/7935 = 0.623$$

$$x_2 = 4827/7935 = 0.608$$

เมื่อแทน X_1 และ X_2 ในสมการเส้นโค้งสอบเทียบของได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตได้

$$y_1 = 0.665 \text{ (mg of di 2-ethyladipate/mg of internal standard)}$$

$$y_2 = 0.620 \text{ (mg of mono 2-ethyladipate/mg of internal standard)}$$

เพราะฉะนั้น เมื่อใช้ สารมาตรฐานภายในเท่ากับ 3.14 mg ในvial จะมีได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต และ โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพตเท่ากับ

$$\text{ได 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต} = 0.665 \times 3.14 = 2.09 \text{ mg}$$

$$\text{โมโน 2-เอทิลเฮกซิลแอดิเพต} = 0.620 \times 3.14 = 1.95 \text{ mg}$$

โดยในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเตรียมตัวอย่างดังนี้

1. เก็บตัวอย่างจากปฏิกิริยามา 0.5571 g
2. เจือจางด้วยไพริดีน 5.5890 g
3. นำสารละลายหลังเจือจางไปวิเคราะห์ 0.1330 g

เพราะฉะนั้นในสารละลายผสมระหว่างตัวอย่างกับไพริดีน 6.1461 g มี

$$\text{โด 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{6.1461 \times 2.09 \times 10^{-3}}{0.133} = 0.096 \text{ g}$$

$$\text{โมนอ 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{6.1461 \times 1.95 \times 10^{-3}}{0.133} = 0.090 \text{ g}$$

ดังนั้นในปฏิกิริยา 20.0071 g มี

$$\text{โด 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{0.096 \times 20.0071}{0.5571} = 3.447 \text{ g}$$

$$\text{โมนอ 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{0.090 \times 20.0071}{0.5571} = 3.232 \text{ g}$$

เมื่อใช้กรดแอคติก 0.049 mmol เป็นสารตั้งต้นคิดเปอร์เซ็นต์ผลได้เอสเทอร์เท่ากับ

$$\text{โด 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{\left(\frac{3.447}{370.6}\right)}{0.049} \times 100 = 19.0 \%$$

$$\text{โมนอ 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{\left(\frac{3.232}{258.4}\right)}{0.049} \times 100 = 25.5\%$$

และสามารถคำนวณอัตราการเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นที่ครึ่งชั่วโมงได้ดังนี้

$$\text{อัตราการเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นของ โด 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{\left(\frac{3.447}{370.6}\right)}{30} = 0.31 \text{ mmol g}^{-1}$$

$$\text{อัตราการเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นของ โมนอ 2-เอทิลเฮกซิลแอคติเพต} = \frac{\left(\frac{3.232}{258.4}\right)}{30} = 0.42 \text{ mmol g}^{-1}$$

โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมคิดได้จาก $0.31 + 0.42 = 0.73 \text{ mmol g}^{-1}$

และ TOF แอมเบอลิสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 4.7 mmol g^{-1} ซึ่งใช้ในปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2145 g สามารถหาได้ดังนี้

$$\text{TOF} = \frac{\left(\frac{3.447}{370.6} + \frac{3.232}{258.4}\right)}{30 \times 0.2145 \times 4.7 \times 10^{-3}} = 0.72 \text{ min}^{-1}$$

ภาคผนวก ง

การคำนวณปริมาณน้ำในปฏิกิริยาและในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยข้อมูลการไทเทรตแบบคาร์ลฟิสเซอร์

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณน้ำจากเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอดิฟิกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ในระบบปิดเป็นเวลา 5 ชั่วโมงซึ่งได้ข้อมูลจากเครื่องคาร์ลฟิสเซอร์ดังตาราง ตารางที่ ง.1 ข้อมูลจากเครื่องคาร์ลฟิสเซอร์

ครั้งที่วิเคราะห์	ปริมาณน้ำในส่วนต่างๆ (wt. %)		
	ในตัวเร่งปฏิกิริยา	ในผลิตภัณฑ์	ติดบนอุปกรณ์
1	12.9	2.6	9.2
2	12.8	2.6	9.1
3	12.8	2.7	9.1
เฉลี่ย	12.9	2.6	9.1

โดย สารผลิตภัณฑ์ = 20.0060 g

ไพรดีนที่ใช้ล้างตัวเร่งปฏิกิริยา = 3.8019 g

ไพรดีนที่ใช้ล้างอุปกรณ์ = 3.9386 g

น้ำในไพรดีน = 0.24 wt. %

การคำนวณปริมาณน้ำในผลิตภัณฑ์หาได้โดย

$$\text{ปริมาณน้ำในปฏิกิริยา} = \left[\frac{(2.6 - 0.24)}{100} \times 20.0060 \right] + \left[\frac{(9.1 - 0.24)}{100} \times 3.9386 \right] = 750 \text{ mg}$$

การคำนวณปริมาณน้ำในตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้โดย

$$\text{ปริมาณน้ำในตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{(12.9 - 0.24)}{100} \times 3.8019 = 320 \text{ mg}$$

ภาคผนวก จ

การคำนวณความเข้มข้นที่สมดุลและปริมาณการดูดซับในการสร้างไอโซเทอม ของการดูดซับกรดแอดิพิคบนแอมเบอไลสต์เรซิน

สามารถคำนวณความเข้มข้นที่สมดุลและปริมาณการดูดซับจากสมการเส้นโค้งสอบเทียบของกรดแอดิพิค คือ $y = 0.8023x - 0.0038$

เมื่อ x คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของกรดแอดิพิคต่อสารมาตรฐานภายใน

y คือ อัตราส่วนของน้ำหนักกรดแอดิพิคต่อสารมาตรฐานมาตรฐานภายใน

โดยตัวอย่างการคำนวณในกรณีการดูดซับของสารละลายกรดแอดิพิคเข้มข้น 0.3 M บนแอมเบอไลสต์ 15 ที่มีความหนาแน่นตำแหน่งกรดเท่ากับ 4.7 mmol g^{-1} ด้วยวิธีเดียวกับภาคผนวก ค. หลังทำการดูดซับแล้วพบใน vial เท่ากับ 4.19 mg กรณีนี้จะดูดสารละลายกรดแอดิพิค 0.1 mL จาก 25 mL เพื่อใช้วิเคราะห์ดังนั้นดห้ลือกรดแอดิพิคเหลืออยู่ทั้งหมด

$$\text{กรดแอดิพิคที่เหลืออยู่} = \frac{4.19 \times 10^{-3} \times 25}{0.1} = 1.047 \text{ g} = \frac{1.047}{146.14} = 7.16 \text{ mmol}$$

โดยเริ่มต้นซึ่งกรดแอดิพิคมา $1.0976 \text{ g} = 7.51 \text{ mmol}$ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.0129 g

เพราะฉะนั้นกรดแอดิพิคถูกดูดซับไป $7.51 - 7.16 = 0.35 \text{ mmol}$

ดังนั้น

$$\text{ความเข้มข้นที่สมดุล} = \frac{0.35 \times 10^{-3} \times 1000}{24.9} = 0.29 \text{ M}$$

$$\text{ความจุการดูดซับ} = \frac{0.35 \times 10^{-3}}{0.0129} = 26.99 \text{ mmol g}^{-1}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชวลินทร์ หมุดสุวรรณ เกิดวันที่ 28 กรกฎาคม 2529 ที่จังหวัดระนองสำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 และได้เข้าร่วมนำเสนองานวิจัยนี้ในงาน Pure and Applied Chemistry International Conference 2011 (PACCON 2011)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย