

การเตรียมอนุภาคแมงกานีสเชื่อมคลอไรด์ทรงกลมโดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

นายปรัชญา ไรจน์โณทัยกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PREPARATION OF MAGNESIUM CHLORIDE SPHERICAL PARTICLES

BY SPRAY DRYING PROCESS

Mr. Prachya Rojanotaikul

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ทรงกลม
	โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย
โดย	นายปรัชญา โจน์อโณทัยกุล
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.อภิวัฒน์ สุทธิธารวัช
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ศิรชยา กุญชร ณ อยุธยา
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรวัณวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.อภิวัฒน์ สุทธิธารวัช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.ศิรชยา กุญชร ณ อยุธยา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.รัชชัย ชรินทร์พานิชกุล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปวราจารย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.สุเมธ เจริญชัยเดช)

ปรัชญา โจน์โณทัยกุล : การเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ทรงกลมโดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย. (PREPARATION OF $MgCl_2$ SPHERICAL PARTICLES BY SPRAY DRYING PROCESS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ.ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรวัช, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.ศิรชยา กุญชร ณ อยุธยา, ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ, 102 หน้า.

โพลีเอทิลีนเป็นวัสดุสำคัญที่จำเป็นต่อการดำรงชีวิตในปัจจุบัน การผลิตโพลีเอทิลีนนั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีตั้งเร่งปฏิกิริยา โดยในช่วงปี 1950 มีนักวิจัยคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตโพลีเอทิลีนขึ้น เป็นที่รู้จักในชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตทา ส่วนประกอบสำคัญของระบบตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือ ตัวรองรับ โดยทั่วไปใช้แมกนีเซียมคลอไรด์ ในงานวิจัยนี้จะศึกษาวิธีการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย เพื่อให้มีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับคุณสมบัติในอุตสาหกรรม คือ อนุภาคเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดในช่วงแคบ มีความเป็นรูพรุนสูง ความเป็นผลึกต่ำ และมีความแข็งแรงสูง ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะช่วยให้ตัวรองรับสามารถนำไปทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงได้ เนื่องจากคุณสมบัติที่ไวต่อความชื้นและออกซิเจน จึงต้องทำการทดลองภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย โดยจะศึกษาอิทธิพลของสภาวะในการอบแห้งแบบพ่นฝอย คือ อุณหภูมิก๊าซเข้า อัตราเร็วการป้อนสาร ความเข้มข้นของสายป้อน อิทธิพลของชนิดตัวทำละลายแอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ เอทานอล นอร์มอลโพรพานอล และ นอร์มอลบิวทานอล ทั้งนี้ยังศึกษาปริมาณการเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินในการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์อีกด้วย ผลการทดลองพบว่าที่สภาวะการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิก๊าซเข้าสูง อัตราเร็วการป้อนสารต่ำ และความเข้มข้นสายป้อนต่ำ จะให้อนุภาคที่เป็นทรงกลมขนาดเล็ก การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ต่ำ พื้นที่ผิวและรูพรุนสูง ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ ในเรื่องโครงสร้างผลึกของอนุภาค พบว่าตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดนอร์มอลโพรพานอลสามารถทำลายโครงสร้างผลึกของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ได้มากที่สุด รองลงมาคือ นอร์มอลบิวทานอล และเอทานอล ตามลำดับ ส่วนเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินที่เติมเข้าไปจะช่วยลดความเป็นผลึกของอนุภาคได้มากยิ่งขึ้นอีก

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5270383421: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: SUPPORTED CATALYST/ SPHERICAL PARTICLES/ SPRAY DRYING

PRACHYA ROJANOTAIKUL: PREPARATION OF $MgCl_2$ SPHERICAL PARTICLES BY SPRAY DRYING PROCESS, ADVISOR: APINAN SOOTTITANTAWAT, D.Eng., CO-ADVISOR: SIRACHAYA KUNJARA NA AYUDHYA, D.Eng., KAJORNSAK FAUNGNAWAKIJ, D.Eng., 102 pp.

Polyethylene is a dispensable materials for daily live. Production of polyethylene needs the catalysts. In 1950s, researchers discovered the catalysts for polyethylene polymerization as well known in "Ziegler-Natta Catalysts" The important composition of the Ziegler-Natta catalysts system is "Support". Generally, magnesium chloride ($MgCl_2$) is used as supported catalysts. In this research, spray drying process was study for preparation of $MgCl_2$ particles. The required properties of supported catalysts are spherical particle, narrow particle size distribution, high porosity, low, crystallinity and high strength. These properties led to high activity of catalysts. Since, the hygroscopic properties of $MgCl_2$, all experiment must operate in inert atmosphere. Therefore, the effect of spray drying condition were investigated such as gas inlet temperature, feed rate and feed concentration. The effect of type of alcohols was also investigated such as ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol. Moreover, the effect of beta-cyclodextrin content on preparation of $MgCl_2$ particles was study. The results reveal that high gas inlet temperature, low feed rate and low feed concentration gave spherical particles, small size, narrow particles size distribution, low residual alcohol and high surface area and pore volume. The crystallinity of $MgCl_2$ particles tend to low crystallinity when used ethanol, *n*-butanol and *n*-propanol respectively. Besides, added beta-cyclodextrin into solution can decrease the crystallinity of $MgCl_2$ particle.

Department:Chemical.Engineering..... Student's Signature.....

Field of Study:Chemical.Engineering..... Advisor's Signature.....

Academic Year: ...2011.....Co-advisor's Signature.....

Co-advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี ได้รับความช่วยเหลือจากอาจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรมาวัช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร.ศิรชยา กุญชร ณ อยุธยา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม เป็นนักวิจัยที่บริษัท ไทยโพลีเอททีลีน จำกัด และ ดร.ขจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม เป็นนักวิจัยที่ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำเพื่อแก้ไขปัญหาและวิเคราะห์งานวิจัยจนสำเร็จเป็นอย่างดี ขอขอบคุณ ผศ.ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์ ประธานกรรมการ รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล ผศ.ดร.วรงค์ ปวรอาจารย์ และ ดร.สุเมธ เจริญชัยเดช กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับความช่วยเหลือตั้งแต่การตรวจสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์ ให้คำปรึกษาแนะนำ ตลอดจนแก้ไขเพิ่มเติมส่วนที่บกพร่องของงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณคร่ำครวญที่คอยให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจให้ ขอขอบคุณนางสาว ศิริพร มนชยาพิสุทธิ นางสาวสรายุ กรบงกชมาศ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนในศูนย์เชี่ยวชาญเทคโนโลยีอนุภาค ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านข้อมูลในการทำวิจัยข้อคิดเห็นต่างๆ และกำลังใจที่มอบให้อย่างต่างเนื่องเสมอมา รวมถึง คุณภูษณิศา ที่ความช่วยเหลือดำเนินการด้านการเงินในการซื้ออุปกรณ์ และค่าใช้จ่ายในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญเทคโนโลยีอนุภาคไทย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และพี่ๆ ที่ห้องปฏิบัติการ ในการอำนวยความสะดวกในด้านสถานที่ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา ประจำปีการศึกษา 2552 ที่มอบทุนการศึกษาและค่าใช้จ่ายในการศึกษาตลอดการเรียนในระดับปริญญาโท

ขอขอบคุณบริษัท ไทยโพลีเอททีลีน จำกัด ที่มอบทุนสนับสนุนที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย และเชื้อเพลิงสถานที่ บุคลากร ตลอดจนคำแนะนำที่มีประโยชน์ในการทำงานวิจัย จนสำเร็จลุล่วงได้

จึงขอกล่าวนามและแสดงความขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีกเลอร์-แนทตา.....	7
2.1.1 นิยามและคำศัพท์เฉพาะ.....	7
2.1.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีกเลอร์-แนทตา	8
2.1.3 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีกเลอร์-แนทตา.....	9
2.1.4 การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์.....	11
2.1.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ซีกเลอร์-แนทตา	16
2.2 สารเติมแต่ง.....	19
2.2.1 ไฮโคลเด็กซ์ตริน.....	19
2.2.2 สารเติมแต่งชนิดอื่นๆ.....	24
2.3 เทคนิคการทำแห้งแบบพ่นฝอย	24
2.3.1 หลักการพื้นฐานของการทำแห้งแบบพ่นฝอย	25
2.3.2 รูปแบบของเครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอย	26
2.3.3 การทำเป็นละอองและการฉีดพ่นฝอย	29
2.3.4 โครงสร้างและลักษณะของผงแห้ง.....	31

บทที่	หน้า
3	วิธีการดำเนินงานวิจัย 34
3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมี 34
3.2	วิธีการทดลอง..... 34
3.2.1	การเตรียมสารละลายของแมกนีเซียมคลอไรด์ 34
3.2.2	การเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอย..... 35
3.3	การทดสอบสมบัติต่างๆ 39
3.3.1	การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค 39
3.3.2	การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 39
3.3.3	การวิเคราะห์ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค..... 40
3.3.4	การวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนของอนุภาค 41
3.3.5	การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาค 42
3.3.6	การวิเคราะห์ความแข็งแรงของอนุภาค 43
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ข้อมูล 44
4.1	การศึกษาสภาวะการอบแห้งแบบพ่นฝอยและชนิดของแอลกอฮอล์ ในการเตรียมอนุภาค..... 44
4.1.1	อุณหภูมิก๊าซเข้า 44
4.1.1.1	ผลต่อลักษณะสัณฐานของอนุภาค..... 44
4.1.1.2	ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 46
4.1.1.3	ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ 51
4.1.1.4	ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค 52
4.1.1.5	ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค..... 53
4.1.2	อัตราเร็วของสายป้อน 56
4.1.2.1	ผลต่อลักษณะสัณฐานของอนุภาค..... 56
4.1.2.2	ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 57
4.1.2.3	ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ 60
4.1.2.4	ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค 61
4.1.2.5	ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค..... 62

บทที่	หน้า
4.1.3 ความเข้มข้นสายป้อน	63
4.1.3.1 ผลต่อลักษณะสีฐานของอนุภาค.....	63
4.1.3.2 ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค	64
4.1.3.3 ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่	68
4.1.3.4 ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค	69
4.1.3.5 ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค.....	70
4.1.3.6 ผลต่อความแข็งแรงของอนุภาค	71
4.2 การศึกษาการเติมไซโคลเด็กซ์ตรินและชนิดของแอลกอฮอล์	
ในการเตรียมอนุภาค.....	73
4.2.1 ผลต่อลักษณะสีฐานของอนุภาค	73
4.2.2 ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค	78
4.2.3 ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่	81
4.2.4 ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค	83
4.2.5 ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค.....	84
4.2.6 ผลต่อความแข็งแรงของอนุภาค	87
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	89
รายการอ้างอิง.....	91
ภาคผนวก.....	94
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	102

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติของไซโคลเด็กซ์ตรินชนิดต่างๆ	21
3.1 แสดงการออกแบบการทดลองในงานวิจัยส่วนที่ 1	37
3.2 แสดงการออกแบบการทดลองในงานวิจัยส่วนที่ 2	38
3.3 แสดงการออกแบบการทดลองในงานวิจัยส่วนที่ 3	38
4.1 ขนาดอนุภาคและค่า CV ของอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกววน.....	71
ก.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารที่ใช้ในงานวิจัย	95
ข.1 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	96
ข.2 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	96
ข.3 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV ที่ความเข้มข้นสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	97
ข.4 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินและแมกนีเซียมคลอไรด์ ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	97
ข.5 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	98
ข.6 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	98
ข.7 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย ที่ความเข้มข้นสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	99
ข.8 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินและ แมกนีเซียมคลอไรด์ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	99
ข.9 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	100
ข.10 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	100
ข.11 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค ที่ความเข้มข้นสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	101

ตาราง

หน้า

ข.12	แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูปทรงของอนุภาค เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและแมกนีเซียมคลอไรด์ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	101
------	--	-----

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1	การจำลองลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์..... 9
2.2	การจำลองการกระจายตัวของขนาดพอลิเมอร์..... 9
2.3	อนุภาค $MgCl_2/SiO_2$ ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย..... 13
2.4	หน่วยกัลวโคไพลาโนสและโครงสร้างของไซโคลเด็กซ์ตริน 21
2.5	โครงสร้างทางเคมีของไซโคลเด็กซ์ตริน 21
2.6	ความจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาไซโคลเด็กซ์ตรินที่มีต่อสารตั้งต้น..... 22
2.7	หลักการของไซโคลเด็กซ์ตรินในการช่วยปรับปรุงการทำปฏิกิริยาของสาร 23
2.8	กลไกเกิดปฏิกิริยาการเติมโบรมีนโดยใช้ไซโคลเด็กซ์ตริน 23
2.9	แสดงหลักการทำงานของเครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอย..... 27
2.10	Co-current flow dryer 27
2.11	Counter-current flow dryer..... 28
2.12	Mixed flow dryer 29
2.13	a) Rotary atomizer b) Nozzle 30
2.14	ลักษณะผงแห้งที่ได้จากเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย..... 31
2.15	ลักษณะของผงแห้งแบบต่างๆ 32
2.16	อิทธิพลของตัวแปรในการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีต่อคุณสมบัติของอนุภาค 33
3.1	เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยในระบบเปิด 36
3.2	เครื่องดักจับตัวทำละลาย..... 36
3.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 39
3.4	เครื่อง Laser Diffraction Analyzer 40
3.5	เครื่อง Gas Chromatography Analyzer..... 40
3.6	เครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analyzer 41
3.7	เครื่องมือวิเคราะห์การดูดซับ-คายซับไนโตรเจน 42
3.8	เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 42
4.1	ลักษณะสัณฐานของแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ 45
4.2	ลักษณะสัณฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่สภาวะอุณหภูมิก๊าซเข้าที่ $220^{\circ}C$ 45

ภาพที่	หน้า
4.3	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 46
4.4	กลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่ออุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างกัน โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย 47
4.5	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้ง แบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล 49
4.6	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้ง แบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล 49
4.7	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้ง แบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล 50
4.8	Coefficient of Variance ที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 51
4.9	ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 52
4.10	พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 53
4.11	ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ 54
4.12	ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่าน กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ 55
4.13	ลักษณะสัณฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้ง แบบพ่นฝอยที่สภาวะอัตราเร็วสายป้อน 15 ml/min 56
4.14	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 57
4.15	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล 57
4.16	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล 58
4.17	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล 58
4.18	Coefficient of Variance ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 59
4.19	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบอิงจำนวนอนุภาค 60

ภาพที่	หน้า
4.20 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	60
4.21 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	61
4.22 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่าน กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ	62
4.23 ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้ง แบบพ่นฝอยที่สภาวะความเข้มข้นของ $MgCl_2$ 2 g/100 ml	63
4.24 กลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์ ต่างกันโดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย	64
4.25 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	65
4.26 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล	66
4.27 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล	66
4.28 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล	67
4.29 Coefficient of Variance ที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	67
4.30 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	68
4.31 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย	69
4.32 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่าน กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ	70
4.33 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกวนที่ความเข้มข้นสายป้อน 2 g/100 ml เมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล	72
4.34 กระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกวนที่ความเข้มข้นสายป้อน 2 g/100 ml เมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล	72
4.35 กระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกวนที่ความเข้มข้นสายป้อน 2 g/100 ml เมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล	73

ภาพที่	หน้า
4.36	ลักษณะพื้นฐานของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน..... 73
4.37	ลักษณะพื้นฐานของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินในเอทานอลเมื่อผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย.. 74
4.38	ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5 ต่อ 7 กรัม ตัวทำละลาย แอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร 75
4.39	SEM-EDX แบบจุดของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่าน เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน ต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5 ต่อ 7 กรัม ตัวทำละลายเอทานอล 100 มิลลิลิตร..... 75
4.40	SEM-EDX แบบแผนภาพของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่าน เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน ต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5 ต่อ 7 กรัม ตัวทำละลายเอทานอล 100 มิลลิลิตร..... 76
4.41	แบบจำลองสารประกอบเชิงซ้อนของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินและแมกนีเซียมคลอไรด์.. 77
4.42	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล 78
4.43	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล 79
4.44	Coefficient of Variance ที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล..... 79
4.45	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของ MgCl ₂ ต่างๆ โดยใช้เบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 80
4.46	Coefficient of Variance ที่ความเข้มข้นของ MgCl ₂ ต่างๆ โดยใช้เบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 81
4.47	ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล 82
4.48	ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ MgCl ₂ ต่างๆ โดยใช้เบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 82
4.49	พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล 83

ภาพที่	หน้า
4.50	พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ โดยใช้เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย 84
4.51	ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน 85
4.52	ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ ที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินปริมาณต่างๆ ... 85
4.53	ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับ เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อ ใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างๆ (สัดส่วน B-CD/ $MgCl_2$ = 1.5/7) 86
4.54	ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับ เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อ ใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างๆ (สัดส่วน B-CD/ $MgCl_2$ = 1.5/2) 87
4.55	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกววนของตัวอย่าง B-CD_EtOH_1.5/7 88

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมการผลิตพอลิโอเลฟิน (Polyolefins) เป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญและมีการขยายตัวอย่างมาก พอลิโอเลฟินนั้นเป็นตัวแทนตัวพอลิเอทที่สิ้น (Polyethylene, PE) และโพลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความจำเป็นอย่างมากต่อการดำรงชีวิตในปัจจุบัน โดยนำมาใช้เป็นภาชนะบรรจุภัณฑ์ ฟิล์ม ท่อ ชิ้นส่วนรถยนต์ ชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ผลิตภัณฑ์ยา ของเล่น อุปกรณ์ทำครัว วัสดุอุปกรณ์ก่อสร้าง และวัสดุอุปกรณ์การเกษตร [1]

จุดเริ่มต้นของอุตสาหกรรมการผลิตพอลิโอเลฟินนั้น เริ่มต้นในช่วง ค.ศ. 1950 โดยการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไตรคลอไรด์ (Titanium trichloride, $TiCl_3$) โดย Karl Ziegler ประเทศเยอรมนี และ Giulio Natta ประเทศอิตาลี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นที่รู้จักกันดีในชื่อ "Ziegler-Natta catalyst" [2] แต่อย่างไรก็ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงแรกๆ นั้น ยังให้ประสิทธิภาพ (Activity) ที่ต่ำ ทำให้ยังไม่ค่อยมีการขยายตัวของอุตสาหกรรมมากนัก

ในยุคแรกของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเป็น $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ และ $Al(C_2H_5)_2Cl$ ซึ่งยังมี activity และ stereospecificity ต่ำ และในยุคต่อมา ได้มีการเติม Lewis base อย่างสารในกลุ่มแอลกอฮอล์ เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ activity และ stereospecificity เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ดี เกลือไทเทเนียมที่เกี่ยวข้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ยังไม่ค่อยมีประสิทธิภาพเท่าที่ควรและยังเป็นสารพิษที่หลงเหลืออยู่ในพอลิเมอร์ที่ต้องการอีกด้วย [3] ซึ่งต่อมาในปี ค.ศ. 1968 Norio Kashiwa ประเทศญี่ปุ่น ได้ค้นพบตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supported Catalyst) ที่ทำจากแมกนีเซียมคลอไรด์ (Magnesium chloride, $MgCl_2$) และตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (Titanium tetrachloride, $TiCl_4$) โดยใช้ไตรอัลคิลอะลูมิเนียม (Trialkyl aluminum) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Cocatalyst) ซึ่งให้ activity และ stereospecificity ที่สูงมาก นับเป็นจุดกำเนิดอุตสาหกรรมใหม่ในวงการผลิตพอลิโอเลฟินที่ทั่วโลกนิยมใช้กันมาก [1]

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตพอลิเอททีลีนและโพลีโพรพิลีนที่นิยมใช้กันในปัจจุบันคือ $MgCl_2$ และ SiO_2 ซึ่ง $MgCl_2$ นั้น ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดในหมู่ตัวรองรับทั้งหมด เพราะลักษณะโครงสร้างผลึกที่คล้ายกันกับ $TiCl_4$ นั่นเอง [3] ดังนั้น จึงมีนักวิจัยหลายคนที่ยพยายามจะพัฒนาปรับปรุงตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุด เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ เนื่องจากว่าพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นนั้น จะมีรูปร่างและลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่เหมือนกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา หรือที่เรียกว่าปรากฏการณ์การถอดแบบ (Replication phenomena) [2, 4, 5] ดังนั้นหากสามารถสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถควบคุมทั้งรูปร่างและขนาดได้ ก็จะสามารถนำไปผลิตพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการได้

ในโรงงานอุตสาหกรรมมีการใช้แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ (Anhydrous magnesium chloride) เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ไม่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างผลึก เพราะโดยทั่วไปจะอยู่ในรูปไฮเดรตแมกนีเซียมคลอไรด์ (Hydrated magnesium chloride) สูตรทางเคมีคือ $MgCl_2(H_2O)_x$ ซึ่ง x แทนจำนวนของโมเลกุลน้ำที่อยู่ในโครงสร้างผลึก มีตั้งแต่ 2, 4, 6, 8, 12 โมเลกุล ส่วนมากที่พบจะอยู่ในรูปแมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Magnesium chloride hexahydrate, $MgCl_2(H_2O)_6$) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกรูปทรงแปดเหลี่ยม (Octahedral) แต่ที่โรงงานอุตสาหกรรมใช้แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์นั้น เนื่องจากน้ำในปริมาณเพียงเล็กน้อยนั้นจะทำให้ปฏิกิริยารุนแรงกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ เกิดควันหรือลุกติดไฟได้ ซึ่งเป็นอันตรายและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เสื่อมประสิทธิภาพ ไม่เพียงแต่ตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ต้องปราศจากน้ำแล้ว ตัวทำละลายอื่นๆ ไม่ว่าจะเป็นพวกแอลกอฮอล์หรือไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ก็จะต้องปราศจากน้ำด้วย เช่น Anhydrous ethanol หรือ Anhydrous hexane เป็นต้น รวมถึงกระบวนการในการผลิตทุกส่วน ตั้งแต่การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจนถึงการเกิดพอลิเมอร์ เซชันก็จะต้องปราศจากน้ำเช่นกัน [2]

การสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์มีอยู่มากมายหลายวิธี [5] เช่น วิธีการบดโดยใช้ลูกบอลเหล็ก (Ball milling) [6] วิธีการตกตะกอนโดยการระเหยตัวทำละลายออกไป (Precipitating) [7-10] วิธีการตกตะกอนโดยทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Melt quenching) [4, 11, 12] การใช้อนุภาคที่เป็นพวกสารอนินทรีย์มาเป็นตัวเหนียวทำให้เกิดการเกาะตัวของแมกนีเซียมคลอไรด์ [13] และวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอย (Spray drying) [14-16]

วิธี ball milling นั้น เป็นวิธีที่ไม่สามารถควบคุมทั้งขนาดและรูปร่างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งก็จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพต่ำ [5] ส่วนวิธีอื่นๆ นั้น จะให้อนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม (Spherical shape) โดยวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีความสะดวก ไม่ซับซ้อน มีขั้นตอนการทำที่ง่าย คือ กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยวิธีนี้จะเป็นการพ่นสารละลายของแมกนีเซียมคลอไรด์ออกทางหัวฉีด (Atomizer) ทำให้ละอองของสารละลาย (Droplet) มีขนาดเล็ก แล้วมาสัมผัสกับก๊าซร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลาย ก็จะได้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม โดยในสิทธิบัตรของสหรัฐอเมริกาเลขที่ 4,421,674 ได้เปรียบเทียบการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์โดยวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอย และ Ball milling พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น เมื่อนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น จะให้ประสิทธิภาพในการผลิตพอลิเอททีลีนที่สูงกว่า [14] โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเพื่อเตรียมตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์จะต้องทำในระบบปิดเท่านั้น เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้เป็นแอลกอฮอล์ สามารถติดไฟได้ และในกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้นต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก ซึ่งอาจเกิดอันตรายเนื่องจากการติดไฟหรือการระเบิดได้ ดังนั้นในระบบการอบแห้งแบบพ่นฝอยเพื่อระเหยตัวทำละลายพวกแอลกอฮอล์ออก จะต้องใช้ก๊าซเฉื่อยแทนอากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้ออกซิเจนในระบบ โดยทั่วไปจะใช้ก๊าซไนโตรเจนในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

โดยทั่วไปตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ คือ แอลกอฮอล์ เพราะสามารถไปสลายโครงสร้างผลึกของแมกนีเซียมคลอไรด์ได้ ซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวสามารถไปจับกับตัวเร่งปฏิกิริยา $TiCl_4$ ได้ดี [1] การสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ มีปัจจัยที่เกี่ยวข้องมากมายต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แต่ที่สำคัญ คือ ความเป็นรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณพื้นที่ผิวและปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ซึ่งจะต้องมีค่าที่เหมาะสม ไม่มากหรือน้อยเกินไป ดังนั้น การจะควบคุมความเป็นรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขึ้นอยู่กับการระเหยเอาตัวทำละลาย (แอลกอฮอล์) ออก หรือที่เรียกกันว่า "Dealcoholation" [4]

ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความแข็งแรงของอนุภาค เนื่องจากการเกิดพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น หากตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แข็งแรง แต่กัในระหว่างการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) ก็จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่แตก มีรูปร่างที่ไม่แน่นอนตามไปด้วย ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติไม่ติดตามที่ต้องการ ซึ่งได้มีนักวิจัยศึกษาถึงผลของวิธีการปั่นกวนที่มีต่อลักษณะรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย [17]

นอกจากนี้ ยังมีงานวิจัยที่นำเอาไซโคลเด็กซ์ทริน (Cyclodextrin) ซึ่งเป็นแป้งตัดแปรชนิดหนึ่ง มาใช้เป็นสารเติมแต่ง (Additive) ในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และนำไปผลิตพอลิเอททีลีนแล้ว สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิต (Productivity) เพิ่มความหนาแน่น (Bulk density) และลดการเกิดอนุภาคขนาดเล็กของพอลิเมอร์ (Fines particle) ที่ไม่ต้องการได้อีกด้วย [18] และยังมีการประยุกต์ใช้ไซโคลเด็กซ์ทรินในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของเหลว เพื่อช่วยในการถ่ายเทมวลระหว่างสถานะให้ดียิ่งขึ้นในหลายๆ ปฏิกิริยาอีกด้วย [19-21]

จากปัญหาในโรงงานอุตสาหกรรม ที่ใช้แอนไฮดริสแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้มาจากวิธีการบดด้วยลูกบอลเหล็ก (Ball milling) นั้น อนุภาคที่ได้จะมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน (Irregular shape) และคุณสมบัติอื่นๆ เช่น พื้นที่ผิวและปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่น้อย [14] ทำให้เมื่อนำไปผลิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะให้พอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติไม่ติดตามที่ต้องการ ในอุตสาหกรรมนั้นต้องการตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม เนื่องจากจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาและพอลิเมอร์ที่เป็นทรงกลมด้วย จากปรากฏการณ์การถอดแบบที่ได้กล่าวไปข้างต้น [2, 4, 22] ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงศึกษาวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ โดยใช้วิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอยเพื่อแก้ปัญหาที่กล่าวมา ซึ่งวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้นเป็นวิธีที่มีขั้นตอนในการทำไม่ยุ่งยากและยังสามารถขยายขนาดกระบวนการ (Scale up) ได้ง่ายด้วย โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่าง ขนาดและการกระจายตัวของขนาด ความเป็นรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิขาเข้าเครื่องที่ใช้ในการระเหยตัวทำละลายแอลกอฮอล์ออก ความเข้มข้นของสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ และอัตราการป้อนสารเข้าเครื่อง เมื่อได้ตัวรองรับออกมาแล้วนั้น จะนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ คือ รูปร่าง ขนาดและการกระจายตัวของขนาด พื้นที่ผิว ความเป็นรูพรุน ความเป็นผลึก ความหนาแน่น ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค และความแข็งแรงของอนุภาค ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะใช้บ่งบอกถึงคุณสมบัติที่ต้องการหรือไม่ต้องการของตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ อย่างเช่น ขนาดของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เล็กเกินไปอาจจะทำ

ให้เกิดการอุดตัน (Clog) ภายในระบบการผลิต หรือขนาดที่ใหญ่มากเกินไปอาจจะทำให้เกิดการตัน (Plug) ภายในระบบได้ [2] รวมถึงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาคในปริมาณที่ต่างกัน ก็จะส่งผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพของตัวรองรับที่จะนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [7, 8] รวมถึงวิธีการกำจัดแอลกอฮอล์ออกจากอนุภาค ก็จะส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของอนุภาคอีกด้วย [4] นอกจากนี้ยังพิจารณาถึงผลของชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายด้วย คือ Ethanol, *n*-Propanol และ *n*-Butanol ซึ่งแอลกอฮอล์ทั้งสามชนิดนี้เป็นแอลกอฮอล์ไฮโดรเจนที่มีจุดเดือดสูงเพิ่มขึ้นและมีความยาวของสายโซ่ (จำนวนคาร์บอน) มากขึ้น ตามลำดับ ซึ่งมีรายงานหลายงานวิจัย ที่ได้ระบุถึงชนิดของแอลกอฮอล์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ [23] นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินเข้าไปในสารละลายของแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษากระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยในการผลิตอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ และสารตัวเติมในการผลิตอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ โดยจะแบ่งหัวข้อเป็น 3 หัวข้อดังนี้

1.2.1 เพื่อศึกษาผลกระทบของสภาวะในกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของการใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน ต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของการเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินลงในสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ ต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์โดยวิธีการฉีดพ่นฝอยนั้น ต้องศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเข้าในการระเหยตัวทำละลายออก ความเข้มข้นของสายป้อน อัตราเร็วในการป้อนสาร ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้ คือ รูปร่าง ขนาดและการกระจายตัวของขนาด พื้นที่

ผิว ความเป็นรูพรุน ความเป็นผลึก ความแข็งแรง และความหนาแน่น ส่วนคุณสมบัติทางเคมี คือ ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาคตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ นอกจากนี้ยัง ศึกษาผลของการเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินเข้าไปในการเตรียมแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วย เนื่องจาก ระยะเวลาที่จำกัดในการศึกษา จึงยังไม่ได้ศึกษาในส่วนที่จะนำอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์นี้ ไป เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตพอลิเมอร์

1.3.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิก๊าซขาเข้าในการระเหยตัวทำละลายออก (T_{in}) 160 – 220 องศาเซลเซียส

1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสายป้อน 2 – 10 กรัมแมกนีเซียมคลอไรด์ต่อ 100 มิลลิลิตรของแอลกอฮอล์

1.3.3 ศึกษาอิทธิพลของอัตราเร็วของการป้อนสาร 6 – 15 มิลลิลิตรต่อนาที

1.3.4 ศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวทำละลาย Ethanol, *n*-Papanol, *n*-Butanol

1.3.5 ศึกษาผลของเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินเข้าไปในการเตรียมแมกนีเซียมคลอไรด์ ใน ปริมาณ 1.5-4.5 g

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้ คือ สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม ผงอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีรูปร่างทรงกลม และสามารถควบคุมคุณสมบัติ ทางกายภาพต่างๆ ได้ เพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ในการผลิตพอลิ เอททิลีน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา (Ziegler-Natta Catalyst) [2]

โอเลฟิน (Olefins) หรือแอลคีน (Alkenes) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรทางเคมี คือ C_2H_{2x} โดยจะมีพันธะคู่อยู่ที่ตำแหน่งแอลฟา จึงทำให้ถูกเรียกว่า แอลฟาโอเลฟิน โดยทั่วไปแอลฟาโอเลฟินจะมีอยู่สองรูปแบบคือ แบบโซ่ตรงและแบบกิ่ง ตัวอย่างของแอลฟาโอเลฟิน เช่น เอทิลีน (Ethylene) โพรพิลีน (Propylene) หรือ บิวทิลีน (Butylene) เป็นต้น แอลฟาโอเลฟินสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นพอลิเมอร์ได้ เรียกว่า โพลีโอเลฟิน ซึ่งปฏิกิริยานี้จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นที่รู้จักดีในชื่อ “Ziegler-Natta Catalyst” โดยในช่วงปี ค.ศ. 1950 นั้น นักวิจัยชื่อ Karl Ziegler ของประเทศเยอรมนี และ Giulio Natta ประเทศอิตาลี ได้ค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน ได้สารชนิดใหม่ขึ้นคือ พอลิเอทิลีน แต่อย่างไรก็ดี การทดลองเบื้องต้นของ Ziegler นั้น ยังไม่ได้ผลกับโพรพิลีน ต่อมา Natta ได้ประสบความสำเร็จในการผลิตโพลีโพรพิลีนขึ้นในปี 1954 ซึ่งทั้งสองคนได้รับรางวัลโนเบลในสาขาเคมีร่วมกันในปี 1963 เกี่ยวกับงานที่ทำในเรื่องพอลีโอเลฟิน

2.1.1 นิยามและศัพท์เฉพาะ (Definition and Nomenclature)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta เป็นสารประกอบผสมระหว่างโลหะทรานซิชัน (Transition metal) ในหมู่ 3-12 ของตารางธาตุ กับสารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic) ในหมู่ 1,2 หรือ 13 แต่สารประกอบแต่ละชนิดเดี่ยวๆ นั้น ไม่สามารถเปลี่ยนโอเลฟินให้กลายเป็นพอลิเมอร์ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ในทางการค้าส่วนมากจะเป็นของแข็งที่ไม่ละลายในของเหลวอีกตัวหนึ่ง (Heterogeneous solid) ซึ่งภายหลังจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะกระจายตัวอยู่ภายในพอลิเมอร์ที่ได้และไม่สามารถแยกออกได้ด้วย นั่นคือไม่สามารถที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ โดยทั่วไปแล้วโลหะทรานซิชันจะถูกเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนสารประกอบโลหะอินทรีย์นั้นเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Cocatalyst or Activator) ส่วนมากแล้วจะใช้สารประกอบไทเทเนียม (ส่วนใหญ่จะใช้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์, $TiCl_4$) และอลูมิเนียมแอลคิล (Aluminum alkyl)

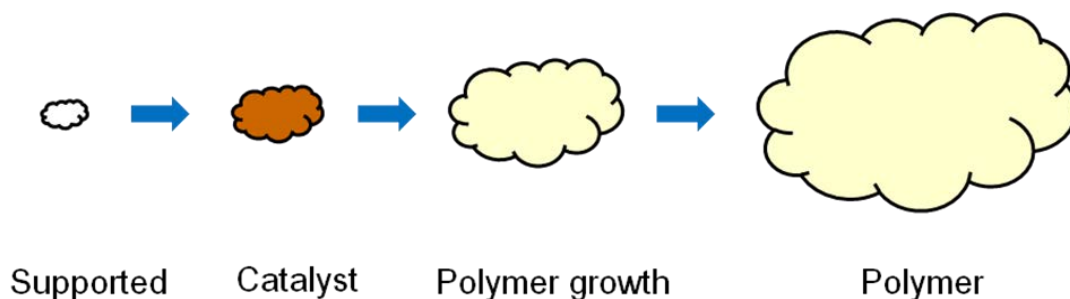
ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะเรียกว่า “Yield”, “Productivity” หรือ “Mileage” และหน่วยที่ใช้เป็นน้ำหนัก (g, kg, lb) ของพอลิเมอร์ต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือน้ำหนักของพอลิเมอร์ต่อน้ำหนักของโลหะทรานซิชันต่อบรรยากาศต่อชั่วโมง (ยกตัวอย่างเช่น g PE / g Ti-atm C₂H₄-h)

ตัวเร่งปฏิกิริยาตำแหน่งเดียว (Single site catalyst) หรือเมทัลโลซีน (Metallocene) ก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นักเคมีใช้ ซึ่งก็ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มย่อยของ Ziegler-Natta เนื่องจากเป็นสารประกอบผสมของโลหะทรานซิชันกับโลหะอินทรีย์ในกลุ่มที่ 13 ของตารางธาตุ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ โดยคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้จะแตกต่างไปจากพอลิเมอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta และกลไกการเกิดปฏิกิริยาก็ก็น่าจะแตกต่างกันด้วย

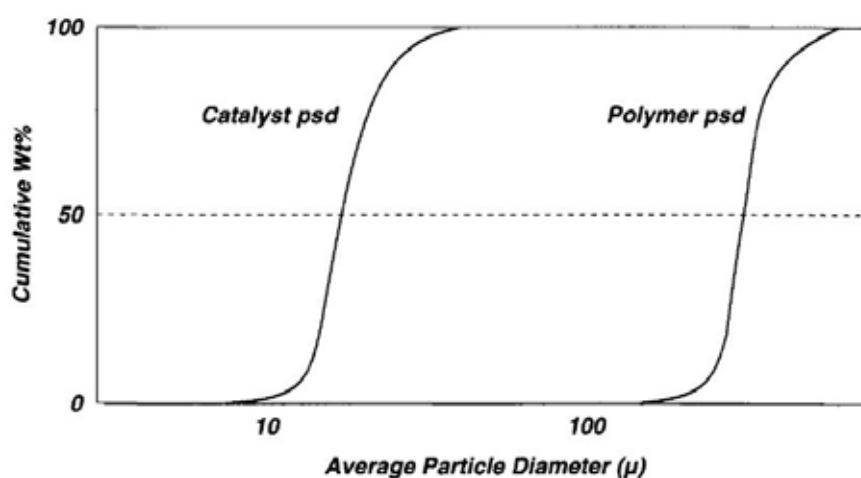
2.1.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนทตา (Characteristics of Ziegler-Natta Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ไม่ใช่สารประกอบบริสุทธิ์ ส่วนใหญ่เป็นของแข็งที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งไม่ละลายในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารละลายอินทรีย์อื่นๆ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ศึกษาได้ยาก ปกติตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta จะมีสีม่วงอมน้ำตาล หรือม่วงอมเทา มีลักษณะเป็นผงหรือเม็ดแข็ง เกิดปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำได้ และจะเกิดควันหรือระเบิดได้เมื่อสัมผัสกับอากาศ จากคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเสื่อมสภาพได้เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนหรือน้ำเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงต้องเก็บรักษาตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย (โดยทั่วไปใช้ก๊าซไนโตรเจน) ดังนั้น ผู้ผลิตพอลิโอเลฟินจึงมักผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เอง โดยซื้อตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมจากผู้ผลิตรายอื่นต่างหาก ซึ่งถ้าผสมตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเข้าด้วยกันแล้วจะไม่มีประสิทธิภาพ จึงต้องผสมในถังปฏิกรณ์เมื่อต้องการผลิตพอลิโอเลฟิน และสูตรการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมักจะเป็นความลับอย่างสูงของผู้ผลิตแต่ละราย

คุณลักษณะสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนนั้นคือ ปรากฏการณ์การถอดแบบของอนุภาค (Phenomenon of particle replication) โดยการกระจายตัวของขนาด (Particle size distribution, psd) และรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะถูกจำลองไปอยู่ในพอลิเมอร์ด้วย ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กมาก พอลิเมอร์ที่ได้ก็จะมีขนาดเล็กมากด้วยเช่นกัน ซึ่งอาจจะมีปัญหาเรื่องการจัดการได้ และถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะกลุ่มกันจนมีขนาดใหญ่ พอลิเมอร์ที่ได้ก็จะมีขนาดใหญ่ด้วยเช่นกัน โดยลักษณะการจำลองรูปร่างและขนาดนั้น แสดงดังในรูปที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 การจำลองลักษณะรูปร่างของพอลิเมอร์ [2]



รูปที่ 2.2 การจำลองการกระจายตัวของขนาดพอลิเมอร์ โดยขนาดเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดประมาณ 40 ไมครอน และขนาดเฉลี่ยของพอลิเมอร์มีขนาดประมาณ 500 ไมครอน [2]

2.1.3 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-แนทตา (Supported Ziegler-Natta Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ ตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active centers) ส่วนใหญ่จะถูกห่อหุ้มไว้ด้วยการเจริญของอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้ไม่มีตำแหน่งให้อนุภาคพอลิเมอร์ตัวอื่นไม่สามารถเกิดต่อได้ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีประสิทธิภาพต่ำ จนกระทั่งในช่วงต้น ค.ศ. 1970 ได้มีการพัฒนาครั้งใหญ่เมื่อมีการใช้ตัวรองรับร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยกระจายตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาให้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นอย่างมาก (มากกว่า 5,000 กรัมโพลีเอทที่ผลิตต่อหนึ่งกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) ซึ่งไตรเอททิลอลูมิเนียม (Triethylaluminum, TEAL) จะนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย โพลีเอท

ที่ลื่นที่ผลิตได้นี้จะมีโลหะทรานซิชันเหลืออยู่น้อยมาก (น้อยกว่า 5 ส่วนในล้านส่วน) ทำให้ไม่จำเป็นต้องทำความสะอาดเครื่องปฏิกรณ์หลังจากผลิตพอลิเมอร์แล้ว

ตัวรองรับก็จะเกิดปรากฏการณ์การถอดแบบไปสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เช่นเดียวกันกับในรูปที่ 1 และ 2 ในโรงงานอุตสาหกรรมจะส่งลำเลียงพอลิเมอร์โดยใช้ลม (Pneumatic conveyor) ดังนั้น พอลิเมอร์ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จะมีปัญหาด้านการลำเลียง เช่น ไปอุดท่อ ส่วนอนุภาคขนาดเล็กก็จะมีปัญหาไปอุดแผ่นกรองหรือปัญหาเรื่องผงฟุ้งกระจาย

สารประกอบอนินทรีย์หลายชนิดถูกทดสอบให้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เกลือของแมกนีเซียมและซิลิกาสามารถใช้เป็นตัวรองรับที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด โดยสารประกอบของแมกนีเซียมที่ใช้มีมากมาย เช่น MgO , $Mg(OH)_2$, $HO MgCl$, $Cl MgOR$ และ $Mg(OR)_2$ แต่แมกนีเซียมคลอไรด์แห้ง (Anhydrous Magnesium Chloride, $MgCl_2$) นิยมใช้มากที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ที่ใช้ในทางการค้า เพราะตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาบนพื้นผิวของสารประกอบแมกนีเซียมนั้นมีความเสถียรต่อไทเทเนียม ส่วนซิลิกานั้น บางครั้งก็เรียกว่า "Carrier" เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปเกาะบนตัวรองรับโดยที่ไม่ได้เกิดพันธะกัน แต่ก็สามารถเกิดปรากฏการณ์การถอดแบบได้เช่นกัน

คุณสมบัติในอุดมคติของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta จะต้องมีคุณสมบัติดังนี้ คือ ลักษณะทางสัณฐาน (Morphology) ของอนุภาคจะต้องสามารถควบคุมได้ ได้แก่ รูปร่าง ขนาด การกระจายตัวของขนาด ความหนาแน่น และมีความเป็นรูพรุนสูง ซึ่งถ้าสามารถผลิตอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีคุณสมบัติดังนี้ได้ จะทำให้เมื่อนำไปผลิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีประสิทธิภาพที่สูง ซึ่งส่งผลต่อพอลิเมอร์ที่ได้ก็จะมีคุณภาพดีตามไปด้วย ดังนั้น การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ถือเป็นขั้นตอนสำคัญขั้นแรก สำหรับการนำไปสู่การพัฒนาพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติที่ดี

2.1.4 การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ (Preparation of Magnesium Chloride Supported Catalyst)

การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตพอลิเมอร์มีอยู่หลายวิธีด้วยกัน ซึ่งหลักการโดยทั่วไปในการเตรียมนั้นมักจะใช้แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น เนื่องจากแมกนีเซียมคลอไรด์ในรูปอื่นจะมีโมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งโมเลกุลของน้ำนี้จะสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ได้ ต่อมาจะต้องหาตัวทำละลายแมกนีเซียมคลอไรด์เพื่อทำลายโครงสร้างผลึกของแมกนีเซียมคลอไรด์นี้ เพื่อให้พื้นผิวของมันยึดติดกับไทเทเนียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างเสถียร ซึ่งตัวทำละลายที่นิยมมากคือ แอลกอฮอล์ เช่น เอทานอลหรือเฮกซานอล เนื่องจากมีราคาถูกและหาง่าย ส่วนตัวทำละลายอีกประเภทหนึ่งคือ Cyclic ether ได้แก่ 1,3-dioxolane (DXL), 1,4-dioxane (DXN), 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) หรือ tetrahydropyran (THP) เป็นต้น ส่วนสารที่ไม่สามารถละลายแมกนีเซียมคลอไรด์จะใช้เป็นตัวนำพา (Carrier) หรือใช้ปกป้องแมกนีเซียมคลอไรด์จากโมเลกุลของน้ำในสิ่งแวดล้อม ได้แก่ n-hexane, n-heptane, cyclohexane, methyl cyclohexane, benzene, toluene เป็นต้น ซึ่งขั้นตอนต่อไปหลังจากที่ทราบตัวทำละลายและสารที่ไม่สามารถละลายได้แล้ว ก็คือขั้นตอนการทำให้แมกนีเซียมคลอไรด์ตกตะกอนหรือตกผลึกคืนกลับมา ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุด เพราะจะทำให้เกิดอนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีรูปร่าง ขนาด การกระจายตัวของขนาด ความเป็นรูพรุน ความเป็นผลึก รวมถึงความแข็งแรงของอนุภาคที่แตกต่างกัน

2.1.4.1 การบดด้วยลูกบอลเหล็ก (Ball milling or Grinding) [6]

เป็นวิธีการที่นำเอาแมกนีเซียมคลอไรด์มาบดโดยใช้ลูกเหล็ก เพื่อให้อนุภาคแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ โดยอาจจะนำเฉพาะแมกนีเซียมคลอไรด์มาบดอย่างเดียว หรือนำแมกนีเซียมคลอไรด์และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์มาบดพร้อมกันเพื่อให้เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเลยก็ได้ ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น (Activity) แต่ความจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาไม่ดี (Stereospecificity) วิธีการนี้ยังไม่สามารถควบคุมรูปร่างอนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ได้ โดยอนุภาคที่ได้จะมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน รวมทั้งขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้ยังไม่สม่ำเสมออีกด้วย และพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวรองรับก็ไม่ได้ถูกปรับปรุงแต่อย่างใด โดยมีงานวิจัยที่เปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวด้วยวิธีการ Ball milling กับวิธีการอื่นๆ ซึ่งจะ

พบว่า วิธีการ Ball milling จะให้ประสิทธิภาพดีต่อกว่าตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีอื่นๆ [14] ซึ่งในปัจจุบันวิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมในการนำมาผลิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

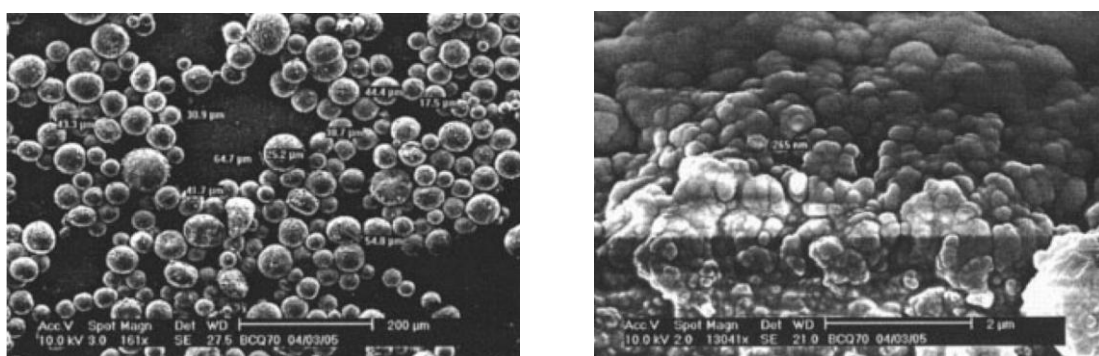
2.1.4.2 การตกตะกอนจากแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ละลายในตัวทำละลาย (Precipitated from Dissolved $MgCl_2$) [7-10]

เป็นวิธีการที่ทำให้แมกนีเซียมคลอไรด์ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายนั้น ตกตะกอนกลับคืนมา ซึ่งสามารถทำได้หลายรูปแบบ ได้แก่ การระเหยตัวทำละลายออก หรือการลดอุณหภูมิ เพื่อให้ตกผลึกกลับคืนมาอย่างรวดเร็ว ยกตัวอย่างเช่น ในสิทธิบัตรของประเทศสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,492,984 ได้เตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลายแมกนีเซียมคลอไรด์กับสารในกลุ่ม Cyclic ether ที่อุณหภูมิสูง เมื่อแมกนีเซียมคลอไรด์ละลายหมดแล้ว ก็ทำให้สารละลายเย็นตัวที่อุณหภูมิต่ำอีกครั้ง ก็จะได้อนุภาคสีขาวของแมกนีเซียมคลอไรด์ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [10] หรือจะทำให้เกิดการตกตะกอนโดยควบคุมอุณหภูมิไว้เท่าเดิม แต่ระเหยตัวทำละลายออกจนถึงจุดอิ่มตัว ก็จะได้อนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ตกตะกอนออกมาเช่นกัน [9] ส่วนงานวิจัยที่ใช้ตัวทำละลายในกลุ่มแอลกอฮอล์ ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Jin Suk Chung และคณะ ในปี 1995 และ 1996 ได้เตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยละลายแมกนีเซียมคลอไรด์กับเอทานอลและโพรพานอลในสารละลาย n-Decane ที่อุณหภูมิสูง เมื่อแมกนีเซียมคลอไรด์ละลายหมด ก็จะค่อยๆ ตกตะกอนออกมาโดยทำแห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศ ก็จะได้อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิตโพลีเอททิลีน โพลีโพรพิลีน หรือโคพอลิเมอร์ของทั้งสองตัวได้ [7, 8]

2.1.4.3 การอบแห้งแบบพ่นฝอย (Spray Drying) [14, 16]

การเตรียมตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยวิธีนี้ จะสามารถผลิตอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์แห้งได้ภายในหนึ่งขั้นตอน โดยการนำสารละลายของแมกนีเซียมคลอไรด์ผ่านเข้าเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย (Spray Dryer) เพื่อสร้างละอองฝอยของสารละลาย แล้วแลกเปลี่ยนความร้อนกับก๊าซร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ก็จะได้ผงอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์มา โดยรายละเอียดของการอบแห้งแบบพ่นฝอยจะอธิบายอยู่หัวข้อถัดไป โดยการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์วิธีนี้ เป็นอีกหนึ่งวิธีที่มีนักวิจัยศึกษา เพราะเป็นวิธีที่ง่าย ขั้นตอนไม่ซับซ้อน สามารถทำได้ไม่ยุ่งยาก ในสิทธิบัตรของประเทศสหรัฐอเมริกาเลขที่ 4,421,674 ได้ศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์แบบ Ball milling

และ Spray drying โดยพบว่าตัวรองรับที่เตรียมได้โดยวิธี Ball milling นั้น จะให้รูปทรงของตัวรองรับที่ไม่แน่นอน (Irregular shape) พื้นที่ผิวและรูพรุนก็มีไม่มาก ซึ่งทำให้เมื่อนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น ให้ประสิทธิภาพที่ต่ำ ส่งผลให้ผลิตโพลีเอททีลีนได้น้อย และคุณสมบัติด้านอื่นๆ ต่ำ ส่วนวิธี Spray drying นั้น จะเตรียมโดยละลายแมกนีเซียมคลอไรด์เข้ากับเอทานอลก่อน เพื่อเป็นการทำลายโครงสร้างผลึกก่อน ได้สารละลายที่อยู่ในรูปของแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ยึดติดกับเอทานอล ($MgCl_2 \cdot EtOH$ adduct) และจึงนำไประเหยเอทานอลออกโดยการฉีดพ่นฝอยด้วยก๊าซไนโตรเจนร้อน ซึ่งจะทำให้ได้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อยู่ในช่วงแคบ มีรูพรุนและพื้นที่ผิวมากกว่า และที่สำคัญยังมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่อีกด้วย ซึ่งจำเป็นต่อการยึดจับกับไทเทเนียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น เมื่อนำไปผลิตโพลีเอททีลีนจึงทำให้ได้ผลผลิตที่สูงมากกว่า และยังมีคุณสมบัติที่ดีขึ้นอีกด้วย [14] และต่อมาในปี 2005 Tao Jiang ได้ศึกษากระบวนการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเชิงซ้อน (Complex supports) ระหว่าง $SiO_2/MgCl_2$ โดยวิธีการ Spray drying ซึ่งโดยปกติแล้วตัวรองรับ SiO_2 จะมีความแข็งแรงสูง ไม่แตกง่าย แต่ไม่มีประสิทธิภาพเท่ากับ $MgCl_2$ เนื่องจาก $MgCl_2$ จะสามารถให้ความเสถียรกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดนั่นเอง แต่ข้อเสียของมันคือไม่ค่อยมีความแข็งแรง แตกง่าย ซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กไม่เป็นที่ต้องการ วิธีการนี้จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดและการกระจายตัวที่ดี และมีพื้นที่ผิวที่สูงอีกด้วย ซึ่งการเกิดอนุภาคตัวรองรับนั้น เกิดมาจากอนุภาคของ SiO_2 ขนาดเล็ก (0.02 – 0.1 ไมครอน) ซึ่งมี $MgCl_2$ เคลือบอยู่มาเกาะรวมกันกันเป็นทรงกลมนั่นเอง [16]



รูปที่ 2.3 อนุภาค $MgCl_2/SiO_2$ ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย [16]

2.1.4.4 การทำให้เย็นแบบพ่นฝอย (Spray Cooling or Spray Quenching) [24]

นอกจากจะมีการใช้วิธี Spray drying แล้ว ยังมีการใช้วิธี Spray cooling อีกด้วย ซึ่งหลักการในการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์วิธีนี้ จะตรงกันข้ามกับวิธีการ Spray Drying คือ ทำให้อนุภาคตกผลึกกลับมาโดยใช้ความเย็น แทนการระเหยตัวทำละลายออก โดยมีสิทธิบัตร เลขที่ 0279818 B1 ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยวิธีนี้ โดยสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์นั้น จะถูกฉีดพ่นฝอยออกมาในภาชนะที่เย็น อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส ก็จะได้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์เช่นกัน

2.1.4.5 การตกตะกอนโดยมีตัวเหนี่ยวนำ (Seeding Process) [13]

เป็นการเตรียมตัวรองรับอีกวิธีหนึ่งที่จะมีตัวล่อที่เรียกว่า “Seed” เป็นตัวช่วยเหนี่ยวนำให้แมกนีเซียมคลอไรด์ตกผลึก โดยปกติวิธีการเตรียมตัวรองรับเชิงซ้อนกับ Inorganic oxide นั้น จะนิยมใช้วิธี Codeposition หรือ Dipmolding ดังในสิทธิบัตรของประเทศสหรัฐอเมริกา เลขที่ 7,402,546 B2 ซึ่งได้ใช้อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum oxide, Al_2O_3) เป็น seed ให้แมกนีเซียมคลอไรด์มาตกผลึก เตรียมโดยละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ในเอทานอลที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แล้วจึงเติมอลูมิเนียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 47 นาโนเมตรลงไป เมื่อระเหยเอทานอลออกโดยใช้สภาวะสุญญากาศ จะทำให้แมกนีเซียมคลอไรด์นั้นไปเคลือบบนผิวของอลูมิเนียมออกไซด์ ได้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูง และขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วงต่ำกว่า 5 ไมครอนอีกด้วย

2.1.4.6 การตกตะกอนด้วยความเย็นอย่างรวดเร็วโดยทำเป็นอิมัลชันละลายหรือปั่นกวนด้วยความเร็วสูง (Emulsion and Quenching, Melt Quenching or High Speed Mixing and Quenching)

เป็นวิธีการเตรียมตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์โดยการนำสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เตรียมไว้ ถ่ายใส่ของเหลวอีกชนิดหนึ่งที่มีอุณหภูมิต่ำมาก เพื่อให้อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ตกตะกอนออกมา ซึ่งสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่กล่าวนี้ อาจจะเป็นรูปของ $MgCl_2$ /Alcohol หรือเตรียมในรูปของอิมัลชัน (Emulsion) ระหว่าง $MgCl_2$ /Alcohol/Hexane ก็ได้ ดังแสดงในงานวิจัยของ Forte และคณะ ในปี 1996 ได้ทำการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี Melt quenching ซึ่งเตรียมโดยละลาย $MgCl_2$ ลงใน EtOH ที่อุณหภูมิสูง จากนั้นก็ถ่ายใส่ลงไป

isoparaffin ที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียสทันที จะทำให้ $MgCl_2$ นั้น ตกตะกอนออกมาเป็นอนุภาคทรงกลม [11] และในปี 2009 ก็มีนักวิจัยได้ศึกษาการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยวิธีนี้เช่นกัน ซึ่งเมื่อได้ตัวรองรับแล้ว เขาได้นำไประเหยแอลกอฮอล์ออกเพิ่มเติม (Dealcoholation) โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนร้อน ใน Fluidized bed reactor ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการกำจัดแอลกอฮอล์ออกนั้น สามารถทำได้สามวิธี คือ ทำภายใต้ก๊าซไนโตรเจนร้อน ภายใต้ความดันสุญญากาศ และกำจัดโดยให้ทำปฏิกิริยากับ Triethylaluminum ซึ่งการกำจัดแอลกอฮอล์ออกนั้นสำคัญต่อตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามาก เพราะจะส่งผลถึงพื้นที่ผิว รูพรุน โครงสร้าง และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ในงานวิจัยนี้ Ethanol/ $MgCl_2$ molar ratio ที่ดีที่สุดคือที่ระดับ 1.8 ซึ่งจะให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงที่สุด และให้โครงสร้างของตัวรองรับที่เป็นแบบเชื่อมโยง (Network) เนื่องจากแอลกอฮอล์ในอนุภาคตัวรองรับนั้นระเหยแทรกผ่านออกมาจากข้างในตัวอนุภาค ซึ่งเมื่อนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและนำไปผลิตเป็นพอลิเมอร์นั้น จะทำให้ได้อนุภาคของพอลิเมอร์ที่เสถียร เนื่องจากพอลิเมอร์ค่อยๆ เกิดปฏิกิริยาจากข้างในตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ได้เกิดขึ้นแค่ภายนอกของอนุภาคเท่านั้น ส่งผลให้สามารถควบคุมการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้ดีมากยิ่งขึ้น และงานวิจัยนี้ยังกล่าวถึงปัจจัยที่สำคัญอีกอย่าง คือ อุณหภูมิและเวลา ที่ใช้ในการ dealcoholation อีกด้วย ซึ่งหากให้อุณหภูมิสูงและเร็วเกินไป จะทำให้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเปราะ แตกได้ง่าย แต่ถ้าหากให้อุณหภูมิต่ำๆ และเวลานานๆ ก็จะทำให้ได้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงมากขึ้นได้ [4]

ในปี 2005 Zhenli Ma และคณะ ได้เตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยวิธี Melt quenching ด้วย แต่ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของความเร็วในการปั่นกววนต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดไว้ด้วย โดยเขาได้ละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ในเอทานอลที่อุณหภูมิสูง จากนั้นก็นำสารผสมของ Methyl siloxane และ Paraffin oil ที่อุณหภูมิเดียวกัน มาผสมกันแล้วปั่นกววนที่ความเร็วต่างๆ สารละลายที่ได้จะเกิดเป็นสารแขวนลอย โดยมีหยด (Droplet) ของสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์แขวนลอยอยู่ หลังจากนั้นก็ถ่ายสารแขวนลอยนี้ลงใน n-hexane ที่อุณหภูมิ -30 องศาเซลเซียส ก็จะได้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งความเร็วที่มากขึ้นในการปั่นกววนสารแขวนลอย จะทำให้ได้ตัวรองรับที่มีขนาดเล็กลงมากขึ้นนั่นเอง [12]

งานวิจัยของ Parada ในปี 2002 ได้เปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมคลอไรด์ทั้งไว้สามวิธี คือ 1. การตกตะกอนโดยระเหยตัวทำละลายที่สภาวะสุญญากาศ 2. ทำให้เย็นอย่างรวดเร็ว และ 3. ตกตะกอนโดยใช้ $SiCl_4$ ในสารละลายเฮกเซน ซึ่งทั้ง

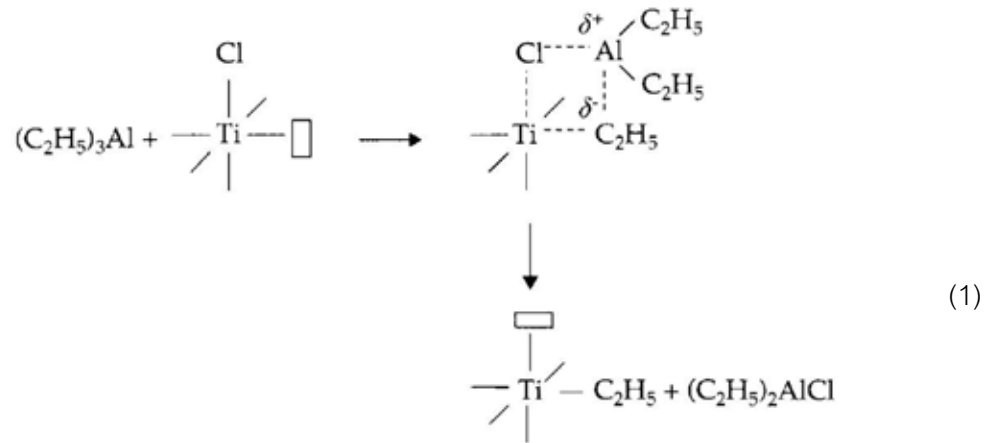
3 วิธีนั้น จะเริ่มจากการละลายแมกนีเซียมคลอไรด์กับ 1-hexanol/isooctane ในสัดส่วน ROH/MgCl₂ molar ratio 3.6 จากนั้นจึงทำการ recrystallize ใหม่ ตามสามวิธีที่กล่าวไป จนได้อนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ออกมา แล้วนำตัวรองรับที่ได้ไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย TiCl₄ แล้วนำไปผลิตพอลิเมอร์ พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีที่สามนั้นมีค่ามากที่สุด รองลงมาคือ วิธีที่ 2 และ 1 ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณที่เหลืออยู่ของแอลกอฮอล์ในตัวรองรับที่เตรียมได้ไม่เท่ากัน ซึ่งแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่นี้ เมื่อนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl₄ ที่เติมลงไปจะไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่เหลือ เกิดเป็น Titanium alkoxide ซึ่งจะเป็นตัวหน่วงปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงไปในทางกลับกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Cocatalyst) ที่ใช้เป็นสารพวก Trialkylaluminum จะสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่เหลือ เกิดเป็น Aluminum alkoxide ซึ่งจะประพฤติตัวเสมือน Electron donor ได้ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นนั่นเอง [25]

2.1.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนทตา (Mechanism of Ziegler-Natta Polymerization Reaction)

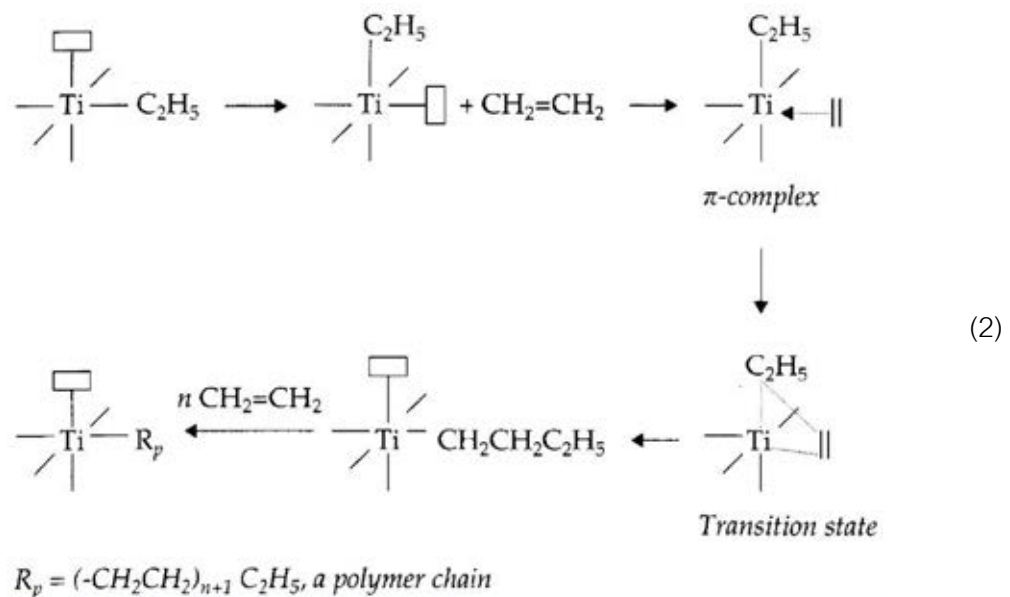
ทั้งที่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta มานานหลายปี แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ก็ยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างสมบูรณ์ แต่หลักการที่สำคัญในการพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta นั้น คือ การเกิดพอลิเมอร์ต่อกันเป็นสายโซ่ (Chain-growth polymerization) ซึ่งขั้นตอนพื้นฐานประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ Initiation, Propagation และ Termination

Cossee และ Arlman เป็นนักวิทยาศาสตร์กลุ่มแรกที่เสนอสรุปกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta และตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทฤษฎีที่นำเสนอเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนย้ายกลุ่มของหมู่แอลคิล หรือที่เรียกว่า "Migratory alkyl transfer" โดยทฤษฎีเป็นที่ยอมรับและใช้กันอย่างกว้างขวาง

รูปแบบของไทเทเนียมจะอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมแปดหน้า โดยจะมีคอลไรด์และตำแหน่งที่ว่างอยู่หนึ่งตำแหน่ง โดยการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากการเกิดตำแหน่งที่ว่างต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (Active center) ซึ่งเชื่อว่าเป็นไทเทเนียมแอลคิล (Titanium alkyl) เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้คือไตรเอทิลอลูมิเนียม (Triethylaluminum, TEAL) กับไทเทเนียม ดังสมการที่ 1

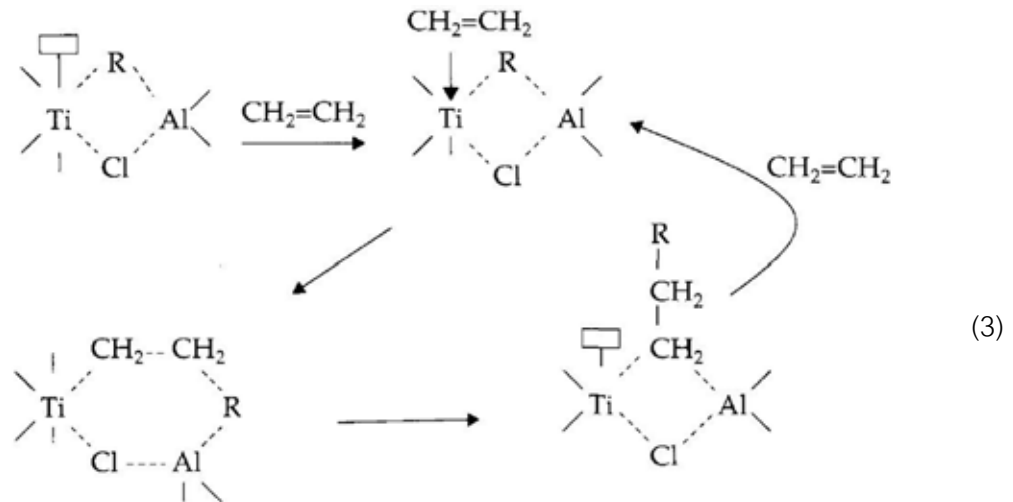


จากนั้นจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (Rearranges) ของหมู่แอลคิลเพื่อให้ตำแหน่งที่ว่างของไทเทเนียมมาอยู่ที่ผิว และเอทิลที่ลีนโมโนเมอร์นั้นจะมาช่วยทำให้เกิด “ π -complex” ขึ้น เป็นผลให้เกิดการต่อกันของเอทิลที่ลีนโมโนเมอร์เป็นลำดับต่อไป ดังสมการที่ 2

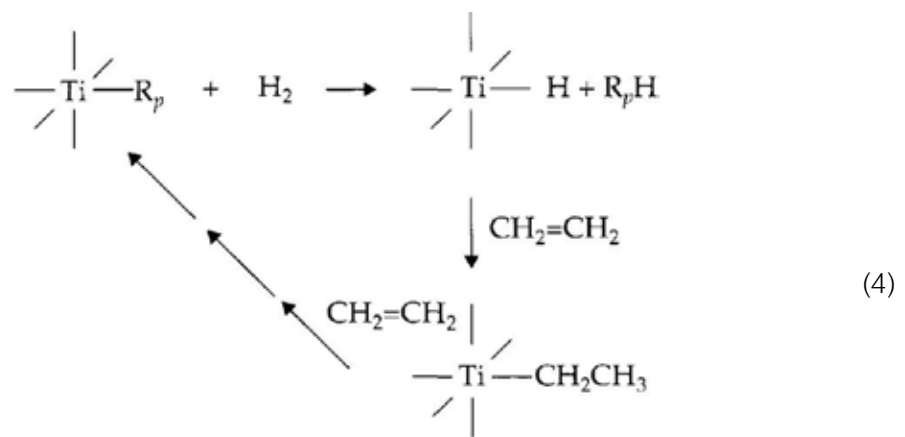


เป็นที่รู้กันดีว่าพันธะซิกม่าระหว่างไทเทเนียมและคาร์บอน (Titanium-carbon σ -bond) ไม่เสถียร จึงทำให้เกิดข้อสงสัยในการเกิดปฏิกิริยาของอลูมิเนียมแอลคิลกลายเป็นไทเทเนียมแอลคิล ซึ่งเรื่องนี้อธิบายว่าไทเทเนียมแอลคิลนั้นถูกทำให้มีเสถียรภาพด้วยอลูมิเนียมแอลคิล เพราะกลไกที่ชอบเป็นตัวช่วยสร้างเสถียรภาพของอลูมิเนียมแอลคิล หรือที่รู้จักในชื่อ “Bimetallic mechanism” ซึ่งเริ่มต้นนั้นถูกเสนอโดย Natta ในช่วงต้น ค.ศ. 1960 โดยหลักการพื้นฐานยังคงคล้ายคลึงกับกลไกของ Cossee-Arman แต่ต่างกันตรงการเข้ามาทำปฏิกิริยาของอลูมิเนียมแอลคิล

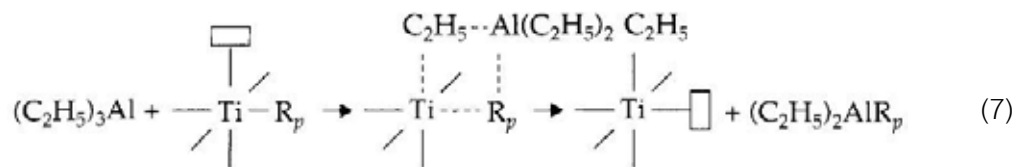
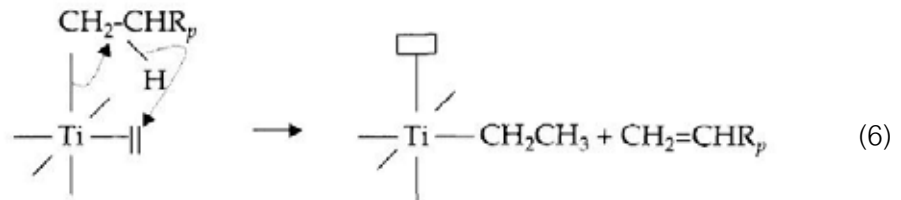
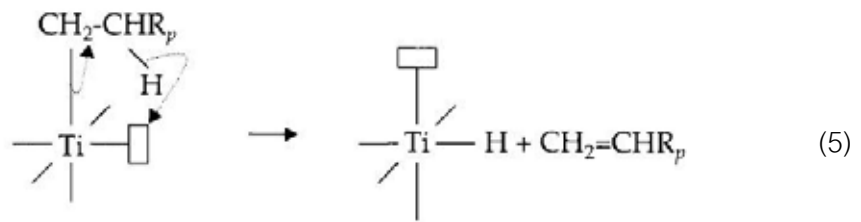
อย่างไรก็ดี การเกิดพอลิเมอร์ไซเคิลนี้ ยังเชื่อว่าเกิดการจากเติมเข้าไปของเอทิลีนที่พันธะของ Ti-C (มากกว่าที่จะเป็นพันธะ Al-C) ซึ่งขั้นตอนสำคัญนี้แสดงในสมการที่ 3



ขั้นตอนสุดท้ายคือการตัดสายโซ่ด้วยไฮโดรเจน เรียกว่า “Hydrogenolysis” ของพันธะ R_p-Ti โดยที่ไทเทเนียมไฮไดรด์นั้น สามารถเกิดปฏิกิริยากับเอทิลีนได้อีกกลายเป็นที่ตำแหน่งวงโคจรต่อปฏิกิริยาสำหรับเกิดการพอลิเมอร์ไซเคิลต่อไป แสดงดังสมการที่ 4



ซึ่งกลไกในการเกิดขั้นตอนสุดท้ายนั้นอาจเกิดได้หลายแบบ โดยจะเกิดตัดพอลิเมอร์ออกที่ตำแหน่งเบต้า (β-elimination) โดยไฮโดรเจนนั้นอาจจะย้ายไปอยู่ที่ไทเทเนียม หรือย้ายไปที่เอทิลีนโมโนเมอร์ หรือย้ายไปที่แอลคิลลูมินัม ดังสมการที่ 5-7 ตามลำดับ



2.2 สารเติมแต่ง (Additive)

2.2.1 ไซโคลเด็กซ์ตริน (Cyclodextrin)

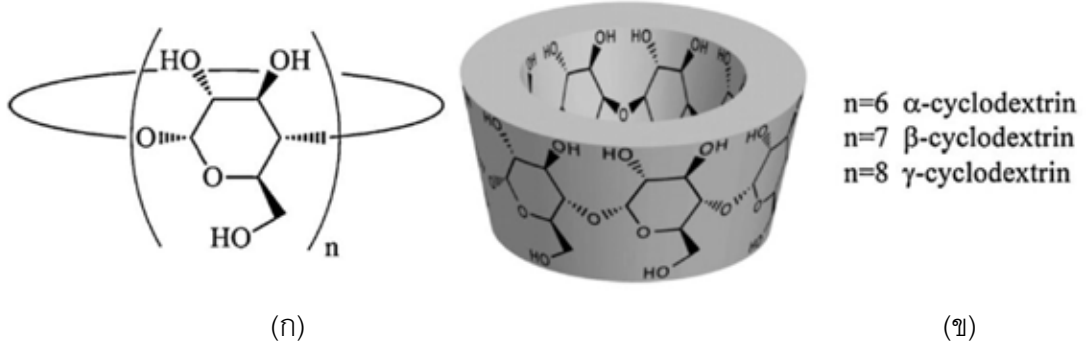
ในปี 1891 ได้มีการค้นพบการพอร์มตัวเป็นโครงสร้างผลึกของสารที่ได้จากการหมักแป้ง โดยในตอนนั้นไม่สามารถชี้ชัดได้ว่าสารที่ค้นพบเป็นสารชนิดใด ต่อมาในปี 1903 Schardinger ได้ศึกษาการสลายแป้งโดยใช้แบคทีเรียชนิดต่าง *Bacillus macerans* พบว่าสามารถสังเคราะห์ได้สารที่เป็นโครงสร้างผลึก 2 ชนิด ซึ่งมีความแตกต่างกันทางโครงสร้างทางเคมี โดยโครงสร้างผลึกของสาร 2 ชนิดนั้นประกอบขึ้นมาจากกลูโคสหลายพันหน่วยมาเชื่อมต่อกันกลายเป็นวงขึ้น ซึ่ง Schardinger เรียกสารที่ค้นพบว่า แอลฟาเด็กซ์ตริน และเบต้าเด็กซ์ตริน ต่อมาในปี 1930 Freudenberg สรุปโครงสร้างผลึกที่ Schardinger ค้นพบว่าเป็นวงเกิดจากกลูโคสหลายพันหน่วยมาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,4-กลูโคไซด์เกิดเป็นวงโครงสร้างผลึกขึ้น และในช่วงปี 1948-1950 ได้มีการค้นพบแกมมาไซโคลเด็กซ์ตรินขึ้น [26]

2.2.1.1 กลไกการสังเคราะห์ไซโคลเด็กซ์ตริน

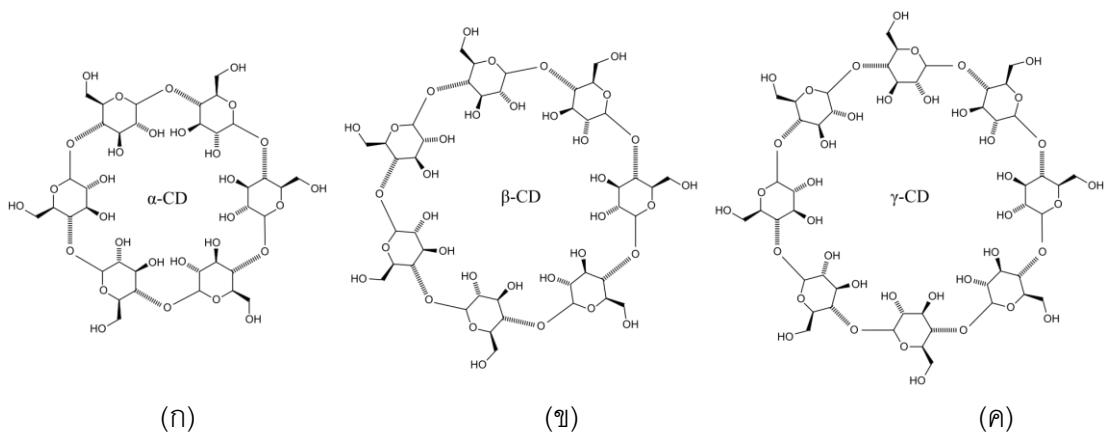
ไซโคลเด็กซ์ตรินเป็นสารที่ดัดแปลงมาจากแป้งโดยใช้เอนไซม์ไซโคลเด็กซ์ตรินไกลโคซิดทรานสเฟอเรส (Cyclodextrin Glycosyl transferase, CGTase) ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่ผลิตได้จากแบคทีเรีย โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากแบคทีเรียชนิดต่าง *Bacillus* โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไซโคลเด็กซ์ตริน คือ cyclization ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ไซโคลเด็กซ์ตรินประกอบด้วย 4 ขั้นตอน [27] คือ

1. กระบวนการผลิตเอนไซม์ CGTase
2. การแยกเอนไซม์ CGTase ออกจากสารอาหาร
3. เอนไซม์ CGTase เปลี่ยนแป้ง โดย CGTase ตัดโมเลกุลของแป้งทำให้เกิดสายไซตรองสั้นๆ ขึ้น และเกิดการ circularization ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของกลูโคไพราโนสแต่ละหน่วยด้วยพันธะแอลฟา 1, 4 กลูโคไซโคโรติก เกิดเป็นวงไซโคลเด็กซ์ตรินขึ้น
4. การตัดแยกไซโคลเด็กซ์ตรินแต่ละชนิดออกจากกัน

โดยทั่วไปแล้วไซโคลเด็กซ์ตรินที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นวง ซึ่งเกิดจากกลูโคไพราโนส (รูปที่ 2.4 ก) หลายๆ หน่วยมาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา 1, 4 กลูโคไซโคโรติก เกิดเป็นวงคล้ายโดนัท (รูปที่ 2.4 ข) จากโครงสร้างของไซโคลเด็กซ์ตรินปรากฏหมู่ไฮดรอกซิลหนึ่งตั้งอยู่ที่ปลายฐานด้านแคบ ขณะที่กลุ่มไฮดรอกซิลอีกด้านหนึ่ง (C2 และ C3) ตั้งอยู่ที่ปลายของฐานด้านกว้าง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ภายนอกของไซโคลเด็กซ์ตรินมีลักษณะเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ ในขณะที่ภายในโพรงของโครงสร้างไซโคลเด็กซ์ตริน ประกอบด้วยโปรตอน H3, H5 และคูโดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ภายในโพรงของไซโคลเด็กซ์ตรินมีลักษณะเป็นไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) โดยไซโคลเด็กซ์ตรินที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ แอลฟาไซโคลเด็กซ์ตริน (α -CD) เบต้าไซโคลเด็กซ์ตริน (β -CD) และแกมมาไซโคลเด็กซ์ตริน (γ -CD) ดังแสดงโครงสร้างทางเคมีในรูปที่ 2.5 นอกจากนี้แล้วยังแสดงสมบัติของไซโคลเด็กซ์ตรินชนิดต่างๆ ในตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.4 หน่วยกลูโคไพลาโนส (ก) และโครงสร้างของไซโคลเด็กซ์ตริน (ข) [20]



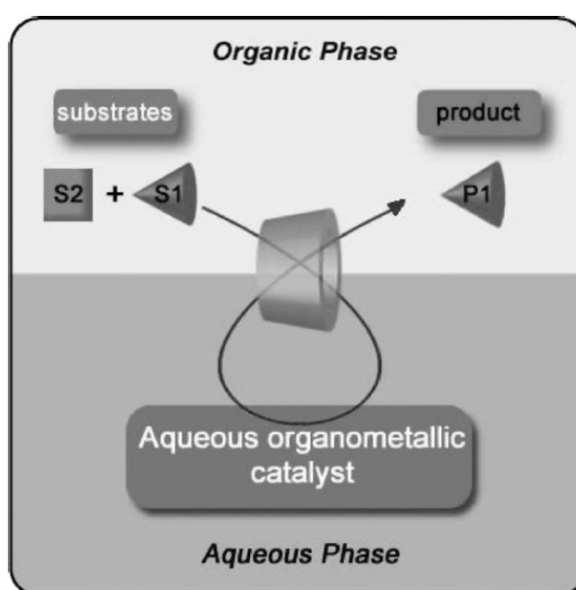
รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของแอลฟาไซโคลเด็กซ์ตริน (ก), เบต้าไซโคลเด็กซ์ตริน (ข), แกมมาไซโคลเด็กซ์ตริน (ค)

ตารางที่ 2.1 สมบัติของไซโคลเด็กซ์ตรินชนิดต่างๆ [28]

คุณสมบัติ	α-CD	β-CD	γ-CD
จำนวนหน่วยกลูโคไพลาโนส	6	7	8
น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	972	1135	1297
การละลายในน้ำที่ 25°C (ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร)	14.5	1.85	23.2
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก (อังสตรอม)	14.6	15.4	17.5
เส้นผ่านศูนย์กลางโพรง (อังสตรอม)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
ขนาดความสูง (อังสตรอม)	7.9	7.9	7.9
ปริมาตรโพรง (ลูกบาศก์อังสตรอม)	174	262	427

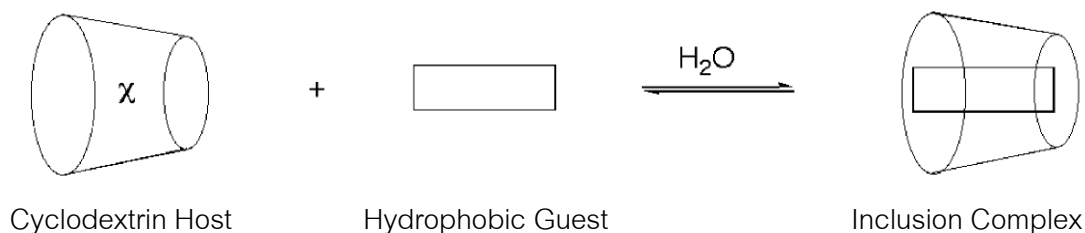
2.2.1.2 ไชโคเลเด็กซ์ตรินในตัวเร่งปฏิกิริยา [20]

ในหลายปีมานี้ ไชโคเลเด็กซ์ตรินมีการใช้อย่างกว้างขวางเกี่ยวกับการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำ จากโครงสร้างที่เป็นวงของโมเลกุลน้ำตาล 6-8 ตัว นี้ สามารถช่วยในการถ่ายโอนมวลในระบบ Aqueous-Organic Two-Phase System ได้ดี ซึ่งจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติในด้านการละลายน้ำของสารประกอบเชิงซ้อนพวกโลหะอินทรีย์ (Organometallic) ช่วยเพิ่มความจำเพาะในการเข้าทำปฏิกิริยาของสาร (Selectivity) โดยในรูปที่ 2.6 จะแสดงหลักการของตัวเร่งปฏิกิริยาไชโคเลเด็กซ์ตริน ที่ช่วยปรับปรุงกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของสาร



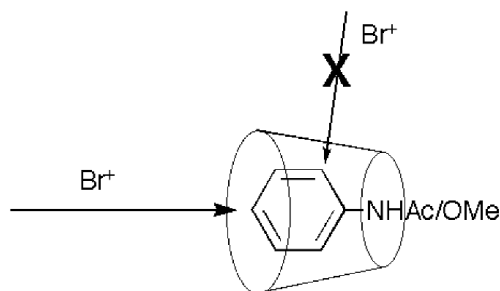
รูปที่ 2.6 ความจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาไชโคเลเด็กซ์ตรินที่มีต่อสารตั้งต้น [20]

มีงานวิจัยหลายงานที่ใช้ไชโคเลเด็กซ์ตรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์สารเคมีบางชนิด โดยใช้คุณสมบัติในเรื่องความแตกต่างของขั้วภายในตัวไชโคเลเด็กซ์ตรินเอง ซึ่งโครงสร้างภายนอกของไชโคเลเด็กซ์ตรินจะมีความชอบน้ำ (Hydrophilic) ส่วนโครงสร้างภายในที่เป็นโพรงนั้นมีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) จากคุณสมบัตินี้เองจะช่วยให้ไชโคเลเด็กซ์ตรินสามารถพาสารที่ไม่ละลายน้ำเข้าไปในส่วนที่ละลายน้ำได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 หลักการของไซโคลเด็กซ์ตรินในการช่วยปรับปรุงการทำปฏิกิริยาของสาร [21]

ในปี 2005 Easton [21] ได้ใช้แอลฟาและเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินในการทำปฏิกิริยาการเติมโบรมีนเข้าไปในโมเลกุล (Bromination) ซึ่งผลที่ได้พบว่า เมื่อใช้ไซโคลเด็กซ์ตรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะช่วยให้สามารถสังเคราะห์สารที่มีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น โดยไซโคลเด็กซ์ตรินจะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาการเติมโบรมีนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง *ortho* ได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับแบบที่ไม่ใช้ไซโคลเด็กซ์ตริน ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กลไกเกิดปฏิกิริยาการเติมโบรมีนโดยใช้ไซโคลเด็กซ์ตริน

นอกจากนี้ยังมีสิทธิบัตรที่ศึกษาไซโคลเด็กซ์ตรินสำหรับพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ด้วย โดยสิทธิบัตรของประเทศสหรัฐอเมริกาเลขที่ 5,767,034 ได้ศึกษาผลของสารเติมแต่ง (Additive) ชนิดต่างๆ ได้แก่ a) สารผสมของ aluminum alkoxide และ polydimethylsiloxane b) aluminosiloxane c) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง aluminum alkyl และ calixarene. d) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง aluminum alkyl และ beta-cyclodextrin ซึ่งพบว่าสารเติมแต่งที่มีเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินนี้ ช่วยเพิ่มผลผลิต เพิ่มความหนาแน่น และยังช่วยลดปริมาณของโพลีเอทิลีน ขนาดเล็กที่ไม่ต้องการได้อีกด้วย โดยพิจารณาขนาดของโพลีเอทิลีนที่มีขนาดเล็กกว่า 106 ไมครอน [18]

2.2.2 สารเติมแต่งชนิดอื่นๆ

สารเติมแต่งอีกชนิดที่เคยมีนักวิจัยทดลอง คือ Anti-foaming agent ซึ่งเป็นสารประกอบพวก poly glycol fatty acid ซึ่งเอาไปผสมกับสารละลายน้ำเกลือของแมกนีเซียมคลอไรด์ (Magnesium chloride brine solution) ในปริมาณ 200 – 1000 ppm ก่อนที่จะนำไป spray dry ผลที่ได้พบว่าสาร anti-foaming สามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่น (Bulk density) ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้มากถึงร้อยละ 48 สำหรับตัวอย่างในไซโคลน และมากถึงร้อยละ 138 สำหรับตัวอย่างที่อยู่ใน Chamber [29]

2.3 เทคนิคการทำแห้งแบบพ่นฝอย (Spray drying technique) [30]

กระบวนการทำแห้งเป็นการดึงของเหลวออกจากของแข็งโดยการระเหย กระบวนการทำแห้งนั้นถูกใช้มานานหลายพันปีแล้วเพื่อลดน้ำหนักสินค้าในการขนส่ง และเพื่อยืดอายุการใช้งานของสินค้านั้น ในอดีตนั้นการทำแห้งจะหมายถึงการกระจายตัวสินค้าให้สัมผัสกับอากาศร้อนจากดวงอาทิตย์ เพื่อรับพลังงานให้น้ำระเหยออกไป ต่อมาในยุคอุตสาหกรรม ได้มีหลากหลายวิธีในการทำแห้ง เพื่อพัฒนาให้ทำแห้งได้เร็วมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลถึงสินค้าที่มีคุณภาพและความคงตัวที่ดีขึ้นนั่นเอง

ในอุตสาหกรรมการทำแห้งในโลกนั้น มีการทำแห้งสองถึงสามรูปแบบที่ใช้หลักการดึงของเหลวมาเข้าที่ต้นกระบวนการ และทำแห้งจนได้ผงแห้งที่ทางออกของกระบวนการ ซึ่งการทำแห้งแบบพ่นฝอยเป็นกระบวนการพิเศษหนึ่ง ที่สามารถผลิตผงแห้งที่ควบคุมขนาดและความชื้นของอนุภาคได้ โดยไม่ต้องคำนึงถึงข้อของเครื่องมือ ซึ่งความพิเศษนี้เองทำให้กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยนี้เป็นหนึ่งในตัวเลือกของโรงงานอุตสาหกรรมหลายๆ แห่งในการทำแห้ง

ข้อดีของกระบวนการทำแห้งแบบพ่นฝอยมีดังนี้

- สามารถทำได้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท ตั้งแต่อุตสาหกรรมยาจนถึงเซรามิก
- สามารถออกแบบได้หลากหลายให้ตรงกับความต้องการ เช่น อัตราการป้อนสารตั้งแต่ 2-3 lb/h ไปจนถึง มากกว่า 100 ton/h
- คุณภาพของผงอนุภาคที่ได้คงที่ตลอดการทำแห้ง

- การทำงานของเครื่องเป็นแบบต่อเนื่อง และสามารถทำงานได้ด้วยระบบอัตโนมัติเต็มรูปแบบ
- สามารถใช้ได้ทั้งสินค้าที่ทนกับความร้อนและไม่ทนต่อความร้อน
- สามารถใช้ได้กับสารที่กัดกร่อน ติดไฟ สารระเบิด หรือเป็นพิษ
- สารป้อนที่ใช้ เป็นได้ทั้งแบบของเหลว, สารแขวนลอย, Slurry, Paste, Gel หรือ Melt form
- สามารถควบคุมความหนาแน่นของสินค้าได้
- สามารถผลิตอนุภาคที่มีรูปร่างทรงกลมได้
- สารตั้งต้นจะไม่สัมผัสกับผิวของโลหะเลย จนกระทั่งกลายเป็นของแข็งแห้ง เพื่อลดปัญหาการกัดกร่อน

2.3.1 หลักการพื้นฐานของการทำแห้งแบบพ่นฝอย (Spray drying basics)

2.3.1.1 ความเข้มข้น (Concentration) สารป้อนต้องมีทำให้เข้มข้นก่อนป้อนเข้าเครื่อง ซึ่งเมื่อเข้าเครื่องทำแห้งแล้ว ปริมาณของแข็งจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการลดลงของปริมาณของเหลวที่ถูกระเหยออกไปในระหว่างการทำแห้งแบบพ่นฝอย

2.3.1.2 การพ่นฝอย (Atomization) เครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอยมีคุณลักษณะที่สำคัญคือ จะทำการฉีดพ่นฝอย (Atomization) สารที่ป้อนเข้าไปให้กลายเป็นละอองเพื่อให้สัมผัสกับอากาศร้อนในเครื่อง ซึ่งในขั้นตอนนี้ออกแบบมาเพื่อสร้างสภาวะที่เหมาะสมในการระเหยของเหลวออก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีคุณสมบัติตามต้องการ โดยทั่วไป atomizer ที่ใช้มีสองรูปแบบคือ Nozzle และ Rotary atomizer

2.3.1.3 การสัมผัสกันระหว่างละอองของเหลวและอากาศ (Droplet-air contact) จะเกิดขึ้นในส่วนที่เรียกว่า Chamber โดยของเหลวที่กลายเป็นละอองนั้นจะสัมผัสกับก๊าซร้อน (เช่น อากาศ) ส่งผลให้เกิดการระเหยของของเหลวมากถึงร้อยละ 95 ภายในเวลาประมาณ 2-3 วินาที ซึ่งรูปแบบของการสัมผัสกันระหว่างสองสถานะนั้น ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของหัวฉีดและก๊าซขาเข้า

2.3.1.4 การทำแห้งละอองของเหลว (Droplet drying) กระบวนการระเหยเอาความชื้นออกไปนั้นมี 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือ อุณหภูมิในอากาศอ้อมตัวที่ผิวของละอองของเหลว มีค่าประมาณเท่ากับอุณหภูมิกระเปาะเปียกของอากาศแห้ง ทำให้มีความชื้นเพียงพอที่น้ำจะระเหย

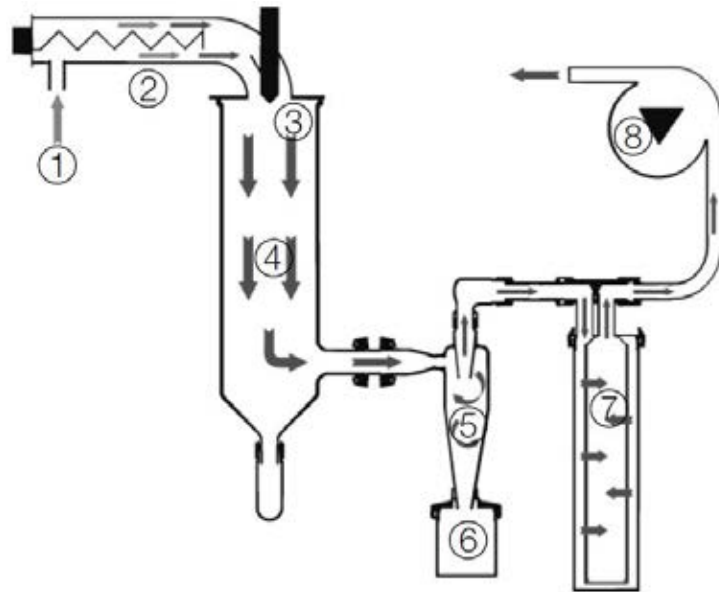
ออกจากผิวไปด้วยอัตราคงที่ ขั้นตอนที่ 2 จะเกิดขึ้นเมื่อความชื้นที่ผิวของละอองของเหลวไม่เพียงพอ (ไม่อิ่มตัว) ส่งผลให้ที่ผิวแห้ง เกิดเป็นเปลือกแข็ง (Shell) ที่พื้นผิว ซึ่งการระเหยต่อจากนี้ จะขึ้นอยู่กับ การแพร่ (Diffusion) ของความชื้นผ่านเปลือกแข็ง ซึ่งเป็นผลทำให้เปลือกนั้นหนาขึ้น ซึ่งในขั้นตอนนี้ อัตราการระเหยจะลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน ก็จะมีรูปแบบการระเหยและการเกิดเป็นอนุภาคที่แตกต่างกันไป เช่น เกิดเป็นทรงกลมกลวง (Hollow sphere) หรือ เกิดรูพรุน (Porous) หรือมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน (Irregularly shaped)

2.3.1.5 การแยก (Separation) หลังจากทำแห้งเรียบร้อยแล้ว ผงอนุภาคของผลิตภัณฑ์จะต้องถูกแยกออกจากอากาศ ในขั้นแรกอนุภาคจะตกลงสู่ก้น chamber แต่จะมีอนุภาคบางส่วนที่ติดไปกับอากาศด้วย ซึ่งอนุภาคส่วนนี้จะต้องถูกแยกออกด้วยเช่นกัน อุปกรณ์ที่ใช้ในการแยกอนุภาค เช่น ไสโคลอน ถูกรอง หรือตัวตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (Electrostatic precipitators) และ Wet scrubber ก็สามารถใช้ในการทำให้อากาศที่ผ่านการทำแห้งนั้นบริสุทธิ์และเย็นตัวก่อนที่จะปล่อยออกสู่บรรยากาศ

2.3.2 รูปแบบของเครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอย (Spray Dryer Type)

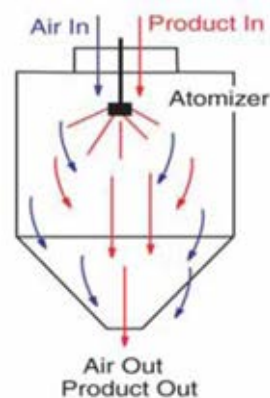
เครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอยมีหลายประเภทขึ้นอยู่กับรูปแบบการสัมผัสกันของละอองของเหลวกับอากาศ ซึ่งรูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบพื้นฐานของกระบวนการทำแห้งแบบพ่นฝอย ซึ่งหมายเลขในรูปแสดงถึง

1. อากาศขาเข้า
2. แหล่งกำเนิดความร้อน
3. หัวฉีด
4. ส่วนที่เกิดการทำแห้ง (Spray cylinder หรือ Spray chamber)
5. ไสโคลอน เพื่อแยกอนุภาคของก๊าซ
6. ภาชนะสำหรับเก็บตัวอย่าง
7. ตัวกรองอากาศขาออก
8. Aspirator ทำหน้าที่ดูดอากาศเข้าสู่ระบบ



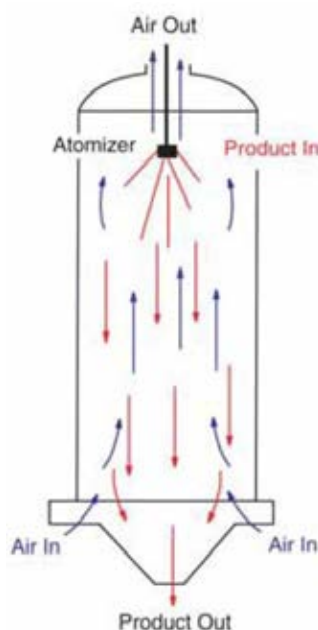
รูปที่ 2.9 แสดงหลักการทำงานของเครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอย [31]

2.3.2.1 Co-current flow dryer หัวฉีดพ่นสารออกไปในทิศทางเดียวกับอากาศร้อนขาเข้า โดยการออกแบบลักษณะนี้เหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่ไม่ทนต่อความร้อน เนื่องจากอากาศที่ร้อนที่สุดจะสัมผัสกับละอองของเหลวที่มีความชื้นมากที่สุด การระเหยจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้อากาศร้อนมีอุณหภูมิลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากไอน้ำที่ระเหยติดมากับอากาศร้อน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไม่เสียหายเพราะอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์จะต่ำตลอดกระบวนการระเหย ซึ่งถ้าหากว่าความชื้นของผลิตภัณฑ์ถึงค่าที่ต้องการแล้ว อุณหภูมิขิงสารก็ไม่สูงขึ้นมาก เนื่องจากในขณะนั้นอุณหภูมิของอากาศร้อนก็เย็นตัวลงไปมากแล้ว โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์จากนมหรือสารที่ไม่ทนต่อความร้อนเหมาะกับการทำแห้งรูปแบบนี้ การทำแห้งแบบนี้ แสดงในรูปที่ 2.10



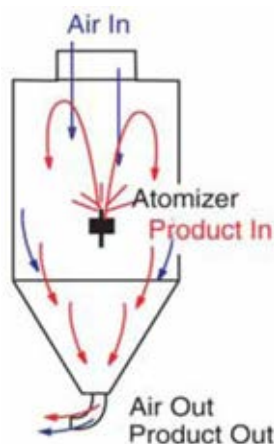
รูปที่ 2.10 Co-current flow dryer

2.3.2.2 Counter-current flow dryer หัวฉีดพ่นสารออกไปในทิศทางตรงกันข้ามกับอากาศร้อนขาเข้า โดยหัวฉีดจะติดตั้งด้านบนและอากาศจะเข้ามาทางด้านล่าง การทำแห้งลักษณะนี้จะเกิดการระเหยเร็วกว่าแบบและใช้พลังงานในรูปแบบที่มีประสิทธิภาพกว่าแบบ Co-current flow เนื่องจากว่าอนุภาคที่แห้งที่สุดจะไปสัมผัสกับอากาศที่ร้อนที่สุด ซึ่งรูปแบบนี้จะไม่เหมาะกับสารที่ไม่ทนต่อความร้อน สารที่นิยมใช้โดยทั่วไปคือ สบู่และผงซักฟอก รูปแบบการทำแห้งแบบนี้ แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 Counter-current flow dryer

2.3.2.3 Mixed flow dryer เป็นการผสมกันระหว่างแบบ Co-current และ Counter-current flow รูปแบบนี้ อากาศขาเข้าจะเข้าที่ด้านบนของเครื่อง ส่วนหัวฉีดจะติดตั้งที่ด้านล่างของเครื่อง รูปแบบการถ่ายเทความร้อนจะเหมือนกันแบบ Counter-current flow ดังนั้น จึงไม่เหมาะกับสารที่ไม่ทนต่อความร้อน โดยลักษณะการทำแห้งแบบ Mixed flow แสดงดังในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 Mixed flow dryer

2.3.3 การทำเป็นละอองและการฉีดพ่นฝอย (Atomization and Sprays)

2.3.3.1 การทำเป็นละออง (Atomization) จุดประสงค์ของหัวฉีดคือเพื่อเป็นมาตรการไหลเข้าสู่ chamber เพื่อผลิตหยดของเหลวที่มีขนาดและการกระจายตัวตามที่ต้องการ การเลือกหัวฉีดที่เหมาะสมนั้น ขึ้นอยู่กับลักษณะสารที่จะป้อน คุณสมบัติของผงที่ต้องการ ลักษณะของเครื่องทำแห้งและความจุ และความความจุของหัวฉีด

2.3.3.2 หัวฉีดชนิดหมุน (Rotary atomizers) ใช้พลังงานในการหมุนหัวฉีดด้วยความเร็วสูง เพื่อกระจายของเหลวให้กลายเป็นละออง สารป้อนจะถูกป้อนเข้ามาบนพื้นผิวของหัวฉีดที่มีลักษณะเป็นล้อ เมื่อหัวฉีดหมุน ของเหลวก็จะกระจายตัวบนพื้นผิวหัวฉีด และหลุดออกกลายเป็นละอองของเหลว

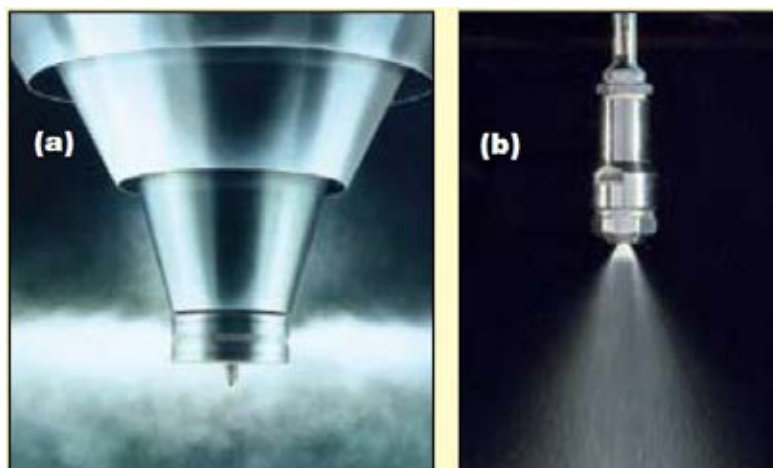
ข้อดีของหัวฉีดชนิดหมุน

- ทำงานได้ที่ความดันต่ำ เนื่องจากใช้พลังงานในการขับเคลื่อนล้อให้หมุนเพื่อสร้างละอองของเหลว
- สามารถประยุกต์ใช้ได้หลายงาน ซึ่งกระบอกฉีด (Nozzles) บางชนิดอาจเกิดปัญหาการอุดตันได้
- สามารถเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเร็วของหัวฉีด

ข้อเสียของหัวฉีดชนิดหมุน

- จะเกิดอนุภาคขนาดเล็ก (fines) ที่ไม่ต้องการในปริมาณมาก
- ต้นทุนสูง
- ค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง
- ไม่เหมาะกับสารที่มีความหนืดสูง

2.3.3.3 กระบอกฉีดชนิดแรงดัน (Pressure nozzles) เป็นกระบอกฉีดที่นิยมใช้กันมากในการทำแห้งแบบพ่นฝอย กระบอกฉีดแบบนี้จะผลิตผงอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ (coarse) และมีการไหลที่มากกว่าผงอนุภาคที่ได้จากหัวฉีดชนิดหมุน กระบอกฉีดชนิดแรงดันที่ใช้ในเครื่องทำแห้งแบบพ่นฝอยเรียกว่า “Vortex nozzles” เนื่องจากมีลักษณะที่ของเหลวเคลื่อนที่ผ่านกระบอกฉีด แล้วของเหลวจะเคลื่อนสัมผัสกับผิวที่ทางเข้าทำให้เกิดเป็นกระแสวนหรือ vortex นั้นเอง ช่วงของการทำงานสามารถทำได้ในช่วงความดันประมาณ 250 – 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว



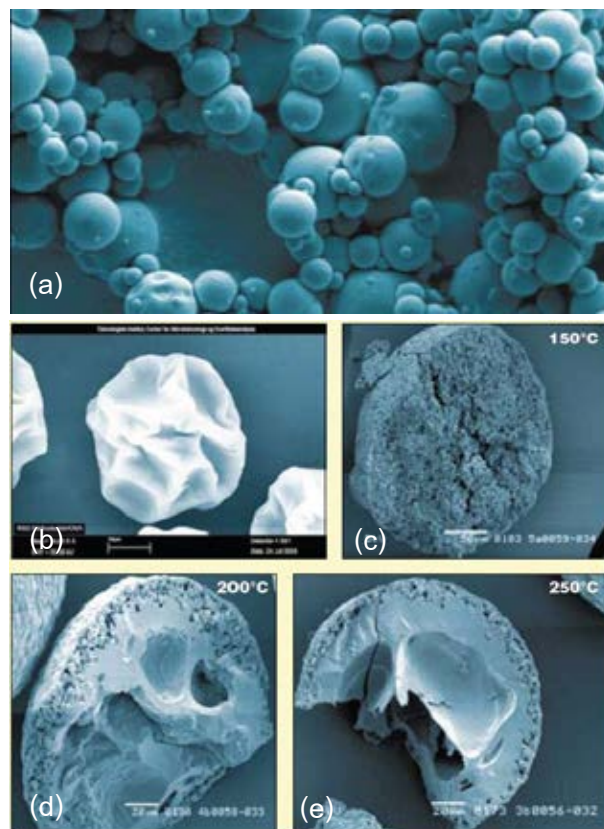
รูปที่ 2.13 a) Rotary atomizer b) Nozzle

2.3.3.4 กระบอกฉีดชนิดของไหลผสม (Two-fluid nozzles or Pneumatic nozzles)

สารละลายที่จะป้อนเข้าและอากาศจะถูกอัดผสมเข้าด้วยกันในกระบอกฉีดชนิดนี้ การออกแบบลักษณะนี้ จะใช้พลังงานจากอากาศที่อัดเข้าไปในกระบอกฉีดให้เป็นประโยชน์ในการฉีดให้ของเหลวกลายเป็นละออง กระบอกฉีดชนิดนี้สามารถใช้ได้กับสารที่มีความหนืดสูง แต่ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานจะแพง เนื่องจากต้นทุนที่สูงของการอัดอากาศ แต่กระบอกฉีดชนิดนี้ก็มีข้อดีสองข้อ คือ สามารถผลิตอนุภาคที่เล็กมากได้และสามารถใช้ได้กับสารที่มีความหนืดสูง โดยทั่วไปกระบอกฉีดชนิดนี้มักจะใช้ในห้องปฏิบัติการหรือโรงงานต้นแบบ เนื่องจากสามารถปรับค่าอัตราการไหลได้กว้าง จึงสามารถผลิตละอองของเหลวได้หลายขนาด

2.3.4 โครงสร้างและลักษณะของผงแห้ง (Structure and morphology)

ข้อดีอย่างหนึ่งของการอบแห้งแบบพ่นฝอย คือ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงแห้ง โดยการระเหยของสารละลายที่มีของแข็งละลายอยู่ในละอองฝอย ซึ่งสารละลายจะระเหยช้ากว่าละอองฝอยของเหลวที่บริสุทธิ์ที่มีขนาดละอองเท่ากัน และรูปร่างของอนุภาคนั้นจะขึ้นกับผลของความดันไอของสารละลาย และระยะเวลาในการระเหย ผลของความดันไอของสารละลายทำให้อุณหภูมิที่ผิวของอนุภาคมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิของการระเหยของเหลวบริสุทธิ์ เมื่อสารละลายเกิดการระเหยของแข็งที่ละลายอยู่ในสารละลายจะเกิดการตกผลึกใหม่และแข็งตัวเป็นเปลือกหุ้มรอบละอองฝอย ซึ่งทำให้เกิดความดันภายในอนุภาคขึ้น ซึ่งผลของความดันที่เกิดขึ้นมาจะมีผลต่อรูปร่างอนุภาคโดยขึ้นกับลักษณะของเปลือกหุ้ม ถ้าเปลือกหุ้มมีรูพรุนความดันสามารถระบายออกได้ อนุภาคจะยังมีรูปร่างเป็นทรงกลมอยู่ แต่ถ้าเปลือกหุ้มไม่มีรูพรุนจะทำให้อนุภาคเกิดการแตกออกเป็นรูหรือแตกออกเป็นชิ้นๆ [32] ดังแสดงในรูปที่ 2.14

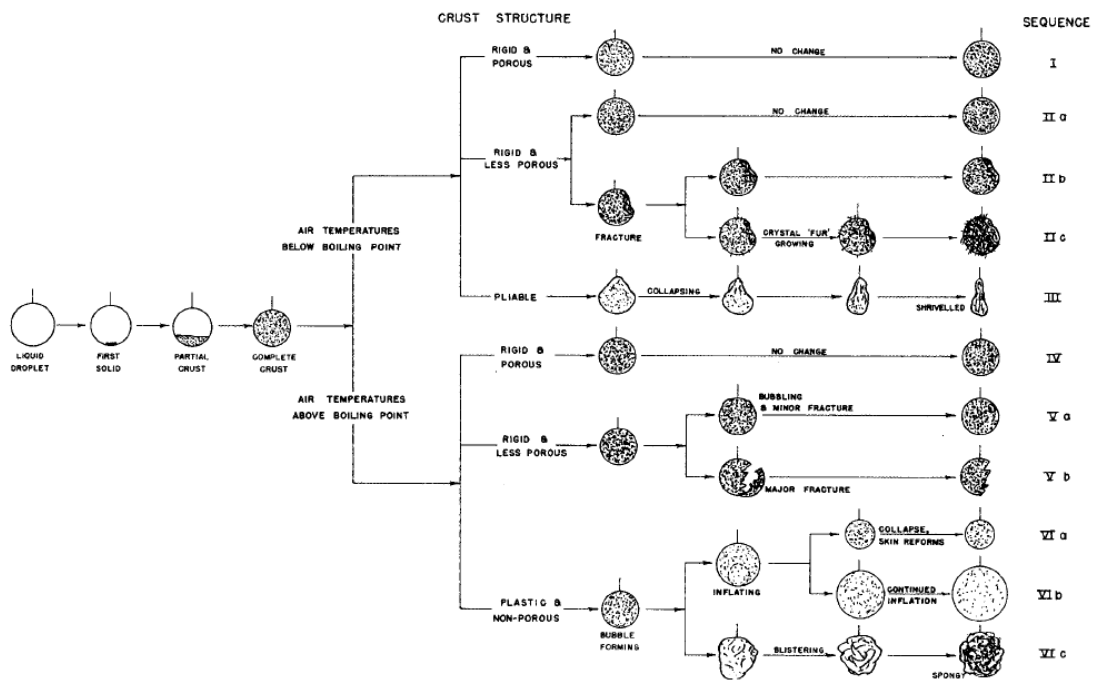


รูปที่ 2.14 ลักษณะผงแห้งที่ได้จากเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย

(a) ผงแห้งทรงกลม (b) ผงแห้งที่เกิดการหดตัว

(c) ผงแห้งที่มีรูพรุน และ (d), (e) ผงแห้งที่เกิดการแตก [32]

Charlesworth และคณะ [33] ศึกษาปรากฏการณ์การอบแห้งแบบแผ่นฝอยของสารละลายที่มีของแข็งละลายอยู่ เมื่ออากาศร้อนสัมผัสกับละอองฝอย ของแข็งที่ละลายอยู่จะเกิดการตกผลึกใหม่กลายเป็นเปลือกแข็ง (Crust) หุ้มรอบละอองฝอย ซึ่งคุณสมบัติของของแข็งที่เกิดขึ้นนี้ จะส่งผลให้เปลือกแข็งของอนุภาคมีลักษณะที่ต่างกัน เช่น มีรูพรุนหรือมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายพลาสติก เป็นต้น โดยอากาศร้อนที่สัมผัสกับละอองฝอย มี 2 ลักษณะ คือ อากาศร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของตัวทำละลายสารของละอองฝอย ซึ่งจะให้รูปร่างของผงแห้งต่างๆ เช่น เป็นทรงกลมที่มีรูพรุน และไม่มีรูพรุน เป็นทรงกลมที่มีรอยแตก เป็นทรงกลมที่มีเปลือกของแข็งบริเวณผิวหน้าของผงแห้ง หรือผงแห้งที่มีการหดตัว ส่วนอากาศร้อนที่มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของตัวละลายของสารของละอองฝอย ซึ่งจะให้รูปร่างผงแห้ง เช่น เป็นทรงกลมที่มีรูพรุน และไม่มีรูพรุน เป็นทรงกลมที่มีรอยแตก หรือแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ หรือมีรูปร่างคล้ายฟองน้ำ เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ลักษณะของผงแห้งแบบต่างๆ [33]

อิทธิพลของตัวแปรในการอบแห้งแบบพ่นฝอย ที่ส่งผลต่อลักษณะของอนุภาคที่สำคัญ ได้แก่ อัตราเร็วลม (Aspirator), ความชื้นของอากาศที่ใช้ในการทำแห้ง (Humidity drying gas), อุณหภูมิอากาศขาเข้า (Inlet temperature), อัตราเร็วของการพ่นฝอย (Spray gas flow), อัตราเร็วของสายป้อน (Feed rate), ความเข้มข้นของของแข็ง (Solid concentration) และปริมาณการแทนที่น้ำด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic solvent instead of water) ดังรูปที่ 2.16

Parameter	Aspirator	Humidity drying gas	Inlet temperature	Spray gas flow	Feed rate	Solid concentration	Organic solvent instead of water
Dependence	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Outlet temperature	↑	↑	↑	↓	↓	↑	↑
Particle size	—	—	—	↓	↑	↑	↓
Humidity in final product	↓	↑	↓	—	↑	↓	↓
Yield	↑	↓	↑	—	↓ ↑	↑	↑

รูปที่ 2.16 อิทธิพลของตัวแปรในการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่มีต่อคุณสมบัติของอนุภาค (Büchi, Switzerland)

อิทธิพลของการอบแห้งแบบพ่นฝอยส่งผลต่อขนาดของอนุภาค ความชื้นในอนุภาคและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ ยกตัวอย่างเช่น เมื่ออัตราเร็วของสายป้อนเพิ่มขึ้น จะเห็นว่า ขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นจะมีขนาดใหญ่ขึ้น และความชื้นที่เหลืออยู่ในอนุภาคก็จะมากขึ้นด้วย เป็นต้น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

3.1.1 แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ (Anhydrous magnesium chloride) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยโพลีเอททีลีน จำกัด

3.1.2 ตัวทำละลายแอลกอฮอล์

- เอทานอล (Anhydrous Ethanol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก บริษัท Mallinckrodt Chemical (Malaysia)

- นอร์มอลโพรพานอล (*n*-Propanol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก บริษัท Quality Reagent Chemical Product, QRèC (Malaysia)

- นอร์มอลบิวทานอล (*n*-Butanol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก บริษัท Quality Reagent Chemical Product, QRèC (Malaysia)

3.1.3 นอร์มอลเฮกเซน (*n*-Hexane) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก บริษัท Quality Reagent Chemical Product, QRèC (Malaysia)

3.1.4 สารเติมแต่ง (Additive)

- ไซโคลเด็กทรีน (Cyclodextrin) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก บริษัท Wagker Chemie AG (Germany)

3.1.5 ซิลิโคนออยล์ (Silicone oil) จากบริษัทรวมเคมี 1986 จำกัด

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมสารละลายของแมกนีเซียมคลอไรด์

ชั่งแมกนีเซียมคลอไรด์แห้ง (Anhydrous magnesium chloride) น้หนัก 2, 4, 7, 10 กรัม มาผสมกับตัวทำละลายแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร (Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol) ในปิกเกอร์ จากนั้นให้ความร้อนสารละลายโดยใช้ Silicone oil เป็นตัวกลางให้ความร้อน ประมาณ 50 องศาเซลเซียส พร้อมปั่นกวนที่ความเร็ว 1,200 รอบต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง จนแมกนีเซียมคลอไรด์ละลายหมด โดยทุกขั้นตอนในการเตรียมต้องทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ซึ่งในที่นี้ใช้ก๊าซไนโตรเจน

ในส่วนที่ต้องมีการเติมไซโคลเด็กตริน จะเติมลงในปริมาณ 1.5, 3.0, 4.5 กรัม ผสมกับแมกนีเซียมคลอไรด์แห้ง 7 กรัม และตัวทำละลายแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปให้ความร้อนที่ 50 องศาเซลเซียส พร้อมปั่นกวนที่ 1,200 รอบต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง จนของแข็งละลายหมด

3.2.2 การเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอย

นำสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.1 มาทำให้เป็นอนุภาคโดยผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย (B-290, Büchi Labortechnik AG; Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ในการทดลองจะใช้ขวดแก้วที่มีฝาเป็นแผ่นยาง (Septum) จากนั้นใช้เข็มสแตนเลสที่ต่อกับสารป้อนเข้าเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเจาะลงไปในขวด เพื่อป้องกันการความชื้นจากอากาศที่อาจจะละลายลงไปในการละลายได้ ซึ่งสภาวะในการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเป็นดังนี้

- อุณหภูมิก๊าซเข้า 160, 180, 200, 220 องศาเซลเซียส
- อัตราเร็วของการป้อนสาร 6, 9, 12, 15 มิลลิลิตรต่อนาที

เนื่องจากสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เตรียมนั้น ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายทั้งหมด ดังนั้น ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยซึ่งเครื่องต้องใช้งานที่ความร้อนสูง ก่อให้เกิดการเสี่ยงต่อการลัดไฟหรือการระเบิดได้ เพื่อความปลอดภัยในการทำงานและไม่ให้ตัวทำละลายที่ระเหยออกไปนั้นส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม จึงต้องทำการอบแห้งโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนและปฏิบัติในระบบปิด ซึ่งใช้ก๊าซไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร (Thai Industrial Gases Public Company Limited, Thailand) เพื่อควบคุมปริมาณออกซิเจนในระบบไม่ให้เกินร้อยละ 6 โดยปริมาตร โดยจะใช้เครื่องดักจับตัวทำละลาย (B-295, Büchi Labortechnik AG; Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งเครื่องนี้เหมาะสำหรับระบบที่มีตัวทำละลายมากกว่าร้อยละ 20 โดยปริมาตร โดยเครื่องจะทำงานที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส ในการควบแน่นตัวทำละลาย แอลกอฮอล์ให้กลับเป็นของเหลว

หลังจากที่ทำการอบแห้งแบบพ่นฝอยเรียบร้อยแล้ว จะต้องทำการเก็บตัวอย่างออกจากภาชนะเก็บ (Collector) โดยใช้ “Glove bag” มาหุ้มและใช้ก๊าซไนโตรเจนช่วยไม่ให้ตัวอย่างสัมผัสกับอากาศ หลังจากนั้นจะนำตัวอย่างไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่อไป



รูปที่ 3.1 เครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยในระบบเปิด



รูปที่ 3.2 เครื่องดักจับตัวทำละลาย

ที่สภาวะในการอบแห้งแบบพ่นฝอยหนึ่งๆ ตัวแปรอื่นที่ไม่ได้ศึกษาจะถูกควบคุมให้คงที่ ดังตารางที่ 3.1-3.3 ซึ่งแสดงข้อมูลการออกแบบการทดลอง ในงานวิจัยนี้จะแบ่งงานออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. ศึกษาสภาวะในการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยพิจารณาตัวแปร 3 ตัว คือ
 - 1.1 อุณหภูมิก๊าซขาเข้า
 - 1.2 ความเข้มข้นของสายป้อน
 - 1.3 อัตราเร็วของการป้อนสาร
2. ศึกษาชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ โดยพิจารณา 3 ตัวแปร คือ
 - 2.1 เอทานอล (Ethanol)
 - 2.2 นอร์มอลโพรพานอล (*n*-Propanol)
 - 2.3 นอร์มอลบิวทานอล (*n*-Butanol)
3. ศึกษาปริมาณการเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน

ตารางที่ 3.1 แสดงการออกแบบการทดลองในงานวิจัยส่วนที่ 1

ตัวอย่าง	อุณหภูมิก๊าซพาเข้า (°C)	ความเข้มข้น MgCl ₂ (g/100 ml Alcohol)	อัตราการป้อนสาร (ml/min)
EtOH_160°C	160	7	6
EtOH_180°C	180	7	6
EtOH_200°C	200	7	6
EtOH_220°C	220	7	6
EtOH_2 g	200	2	6
EtOH_4 g	200	4	6
EtOH_7 g	200	7	6
EtOH_10 g	200	10	6
EtOH_6 ml	200	7	6
EtOH_9 ml	200	7	9
EtOH_12 ml	200	7	12
EtOH_15 ml	200	7	15

ตารางที่ 3.2 แสดงการออกแบบการทดลองในงานวิจัยส่วนที่ 2

ตัวอย่าง	อุณหภูมิก๊าซพาเข้า (°C)	ความเข้มข้น MgCl ₂ (g/100 ml Alcohol)	อัตราการป้อนสาร (ml/min)
PrOH_200°C / BuOH_200°C	200	7	6
PrOH_220°C / BuOH_220°C	220	7	6
PrOH_2 g / BuOH_2 g	200	2	6
PrOH_4 g / BuOH_4 g	200	4	6
PrOH_7 g / BuOH_7 g	200	7	6
PrOH_10 g / BuOH_10 g	200	10	6
PrOH_6 ml / BuOH_6 ml	200	7	6
PrOH_9 ml / BuOH_9 ml	200	7	9
PrOH_12 ml / BuOH_12 ml	200	7	12
PrOH_15 ml / BuOH_15 ml	200	7	15

ตารางที่ 3.3 แสดงการออกแบบการทดลองในงานวิจัยส่วนที่ 3

ตัวอย่าง	ความเข้มข้น β-CD (g/100 ml Alcohol)	ความเข้มข้น MgCl ₂ (g/100 ml Alcohol)	อุณหภูมิก๊าซ พาเข้า (°C)	อัตราการ ป้อนสาร (ml/min)
B-CD_EtOH_1.5/2 B-CD_PrOH_1.5/2 B-CD_BuOH_1.5/2	1.5	2	200	6
B-CD_EtOH_1.5/7 B-CD_PrOH_1.5/7 B-CD_BuOH_1.5/7	1.5	7	200	6
B-CD_EtOH_3.0/7 B-CD_EtOH_4.5/7	3.0/4.5	7	200	6

3.3 การทดสอบสมบัติต่างๆ

3.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค

วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM, Hitachi, S3400N, Japan) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยการวิเคราะห์นั้นทำได้โดย นำผงอนุภาคที่ได้ในข้อ 3.2.2 มาโรยลงบน SEM stub โดยการเตรียมตัวอย่างทั้งหมดต้องทำภายใต้บรรยากาศเฉื่อย โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าในการวิเคราะห์ 20 กิโลโวลต์

นอกจากนี้ ยังสามารถวิเคราะห์หาชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบอยู่ภายนอกของอนุภาคได้ด้วย โดยการวิเคราะห์ใช้ EDX (Energy dispersive X-Ray spectroscopy) เพื่อช่วยตรวจสอบดูว่าสารตัวอย่างที่วิเคราะห์นั้นเป็นสารชนิดใด



รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.3.2 การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

วิเคราะห์สมบัติเชิงกายภาพของอนุภาค คือ ขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงด้วยแสง (Light scattering technique) โดยเครื่อง Laser Diffraction Analyzer (LA-950, HORIBA, Japan) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งค่าดัชนีหักเหของแสงของแมกนีเซียมคลอไรด์ และนอร์มอลเฮกเซน คือ $1.675 \pm 0.01i$ และ 1.3749 ตามลำดับ โดยใช้ นอร์มอลเฮกเซนเป็นตัวกลางเพื่อป้องกันความชื้นที่อาจเข้ามาทำลายอนุภาค



รูปที่ 3.4 เครื่อง Laser Diffraction Analyzer

3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค

โดยใช้เครื่องมือ Gas Chromatography Analyzer (GC-14B, Shimadzu Scientific Instrument, Japan) แสดงดังรูปที่ 3.5 ทำโดยเตรียมแอลกอฮอล์มาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นแน่นอน 4 ค่า มาวิเคราะห์ด้วย GC แล้วนำข้อมูลมาสร้างกราฟมาตรฐาน จากนั้นจึงนำผงอนุภาคตัวอย่าง 0.025 กรัม ละลายในน้ำ DI 2 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วย GC สัญญาณที่ได้จะนำไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน แล้วคำนวณปริมาณแอลกอฮอล์ที่อยู่ในอนุภาคได้ (ฉีดปริมาตร 1 ไมโครลิตร) ตัวตรวจวัด (Detector) เป็นแบบ Flame Ionization Detector (FID) คอลัมน์คือ Capillary Column (DB-WAX, Agilent) โดยสภาวะในการทำงานเป็นดังนี้

อุณหภูมิของคอลัมน์ (Column Temperature) เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิในการฉีด (Injection Temperature) เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด (Detector Temperature) เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.5 เครื่อง Gas Chromatography Analyzer

การวิเคราะห์ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาค ยังสามารถวิเคราะห์ได้ด้วย เครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer, STARe SYSTEM TGA/DSC1, Mettler Toledo, Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์ ดังนี้

- อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 40 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิเริ่มต้น 25 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิสุดท้าย 400 องศาเซลเซียส
- อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

วิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างที่สูญเสียไปที่อุณหภูมิในช่วงจุดเดือดของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด เพื่อดูว่าผลการทดลองสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC หรือไม่



รูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์ Thermogravimetric Analyzer

3.3.4 การวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนของอนุภาค

วิเคราะห์ความเป็นรูพรุนของโครงสร้างอนุภาค ด้วยเครื่องการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption analyzer, BELsorp - mini II, Japan) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 เป็นเครื่องมือที่ใช้การแทนที่พื้นผิวหรือรูพรุนด้วยก๊าซไนโตรเจน เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาตรรูพรุน (Pore Volume) โดยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) รวมทั้งการ

กระจายตัวของรูพรุนสามารถวิเคราะห์โดยวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH) โดยก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างจะถูกนำไปให้ความร้อนภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.7 เครื่องมือวิเคราะห์การดูดซับ-คายซับไนโตรเจน

3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาค

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffraction) โดยเครื่องมือ X-Ray Diffractometer, XRD (Bruker D8 Advance, Germany) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ทำโดยนำผลอนุภาคใส่ลงใน “Holder” ให้เต็มและเกลี่ยให้เรียบ แล้วนำ Mira film มาปิดทับไว้ เพื่อป้องกันความชื้นในอากาศที่สามารถทำลายอนุภาคได้ในระหว่างการวิเคราะห์ โดยสภาวะในการทำงานของเครื่อง คือ Step Time = 0.5, Increment = 0.02° และ $2\theta = 5 - 70^{\circ}$



รูปที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.3.6 การวิเคราะห์ความแข็งแรงของอนุภาค

วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคในการบั่นทอนด้วยใบพัด ทำโดยนำผงอนุภาคปริมาณ 1 กรัม มาใส่ลงในนอร์มอลเฮกเซน (*n*-Hexane) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปบั่นทอนด้วยใบพัด (Mechanical stir) ที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที จากนั้นเก็บตัวอย่างที่ผ่านการบั่นทอนไปวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยเครื่อง Laser Diffraction Analyzer ดังข้อ 3.3.2 [17]

บทที่ 4

ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ข้อมูล

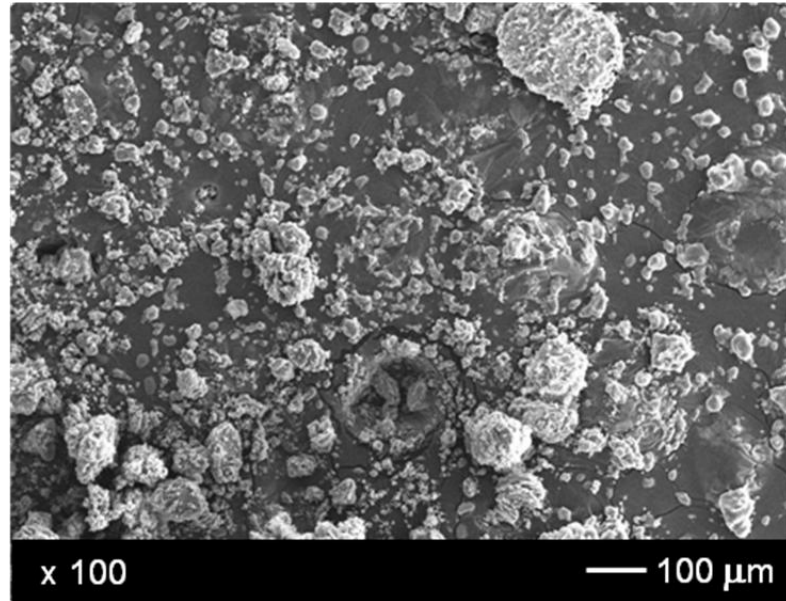
จากการทดลองที่แบ่งออกเป็น 3 ส่วนนั้น ในบทที่ 4 นี้ จะรายงานผลการศึกษาออกเป็น 2 ตอนเท่านั้น คือ งานในส่วนที่ 1 และ 2 จะรายงานผลการศึกษาพร้อมกัน และส่วนที่ 3 จะรายงานในตอนที่ 2 โดยผลการทดลองเรื่องของอุณหภูมิก๊าซเข้าในส่วนของการทำให้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดนอร์มอลโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอล จะไม่ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส เนื่องจากในการทดลองเบื้องต้นโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายแมกนีเซียมคลอไรด์นั้น เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมินี้ อนุภาคที่ได้มีลักษณะที่ขึ้นและเกาะกันมาก จึงไม่ทำการทดลองในแอลกอฮอล์ที่มีจุดเดือดของสารสูงกว่า ซึ่งผลการทดลองในแต่ละส่วน จะแสดงดังต่อไปนี้

4.1 การศึกษาสภาวะการอบแห้งแบบพ่นฝอยและชนิดของแอลกอฮอล์ในการเตรียมอนุภาค

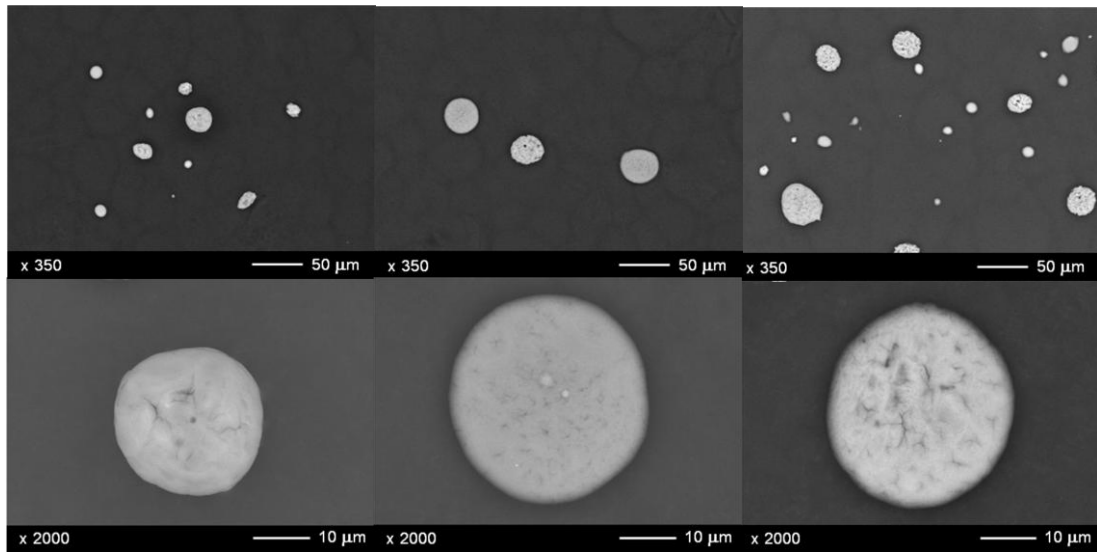
4.1.1 อุณหภูมิก๊าซเข้า

4.1.1.1 ผลต่อลักษณะพื้นฐานของอนุภาค

ผงอนุภาคแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์เริ่มต้น เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้น พบว่าลักษณะพื้นฐานของอนุภาคนั้นมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน (Irregular shape) แสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งเมื่อนำแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์นี้ มาทำการละลายด้วยตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ แล้วนำไปผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย จะให้ผงอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีลักษณะพื้นฐานกลม (Spherical shape) ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จากรูปเป็นอนุภาคที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิก๊าซเข้า 220°C ที่ชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างๆ ซึ่งจะพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะผิวภายนอกขรุขระเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลมาจากการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างก๊าซร้อนและตัวทำละลายในระหว่างการอบแห้งแบบพ่นฝอย ทำให้ตัวทำละลายที่ละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ระเหยกลายเป็นไอ แมกนีเซียมคลอไรด์จึงค่อยๆ ตกผลึกกลับคืนมาอีกรอบ และตัวทำละลายก็จะค่อยๆ ระเหยแทรกผ่านแมกนีเซียมคลอไรด์ออกมา จึงทำให้ผิวของอนุภาคมีความขรุขระ โดยอุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ที่ 160, 180, 200 องศาเซลเซียส จะให้อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เป็นทรงกลมทั้งหมด



รูปที่ 4.1 ลักษณะสัณฐานของแอนไฮดรัสแมกนีเซียมออกไซด์



(a)

(b)

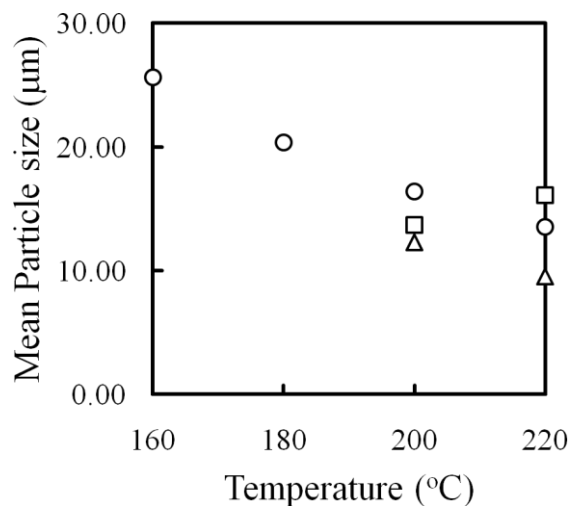
(c)

รูปที่ 4.2 ลักษณะสัณฐานของอนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบฟุ้งฝอย ที่สภาวะอุณหภูมิก๊าซเข้าที่ 220°C

(a) เอทานอล, (b) นอร์มอลโพรพานอล และ (c) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.1.2 ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

รูปที่ 4.3 แสดงขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ จากรูปพบว่าที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าสูงขึ้น ตัวทำละลายเอทานอลและนอร์มอลบิวทานอลจะให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กลง ส่วนนอร์มอลโพรพานอลให้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะ เมื่ออุณหภูมิก๊าซขาเข้าเพิ่มขึ้น อัตราการแลกเปลี่ยนความร้อนจะสูงขึ้น จึงทำให้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ถูกกำจัดออกไปเร็วขึ้น อนุภาคที่ได้จึงมีโอกาที่จะเกิดการเกาะรวมตัวกันน้อยลง ส่วนผลที่ได้จากการใช้นอร์มอลโพรพานอลเป็นตัวทำละลายนั้น พบว่าให้ผลตรงกันข้าม อาจเกิดจากความผิดปกติที่ทำให้อนุภาคเกาะรวมตัวกัน (aggregate) มากขึ้น



รูปที่ 4.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย
(○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

ขนาดละอองฝอย (Droplet size) ที่ถูกพ่น (Spray) ออกมาสามารถถูกคำนวณได้ด้วยสมการ [34]

$$D_{3,2} = \frac{585 \times 10^3 \sqrt{\sigma}}{V_{REL} \sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0.45} \left(\frac{1000 V_{FL}}{V_{AIR}} \right)^{1.5} \quad (1)$$

ขนาดละอองฝอยเฉลี่ยดังสมการ (1) เป็นแบบ Sauter Mean Diameter ซึ่งเป็นละอองฝอยที่เกิดจากหัวฉีดแบบของไหลสองชนิด (Two-Fluid Nozzle) โดยตัวแปรแต่ละตัวมีความหมายดังนี้

σ คือ แรงตึงผิวของตัวทำละลาย (นิวตันต่อเมตร)

ρ คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลาย (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)

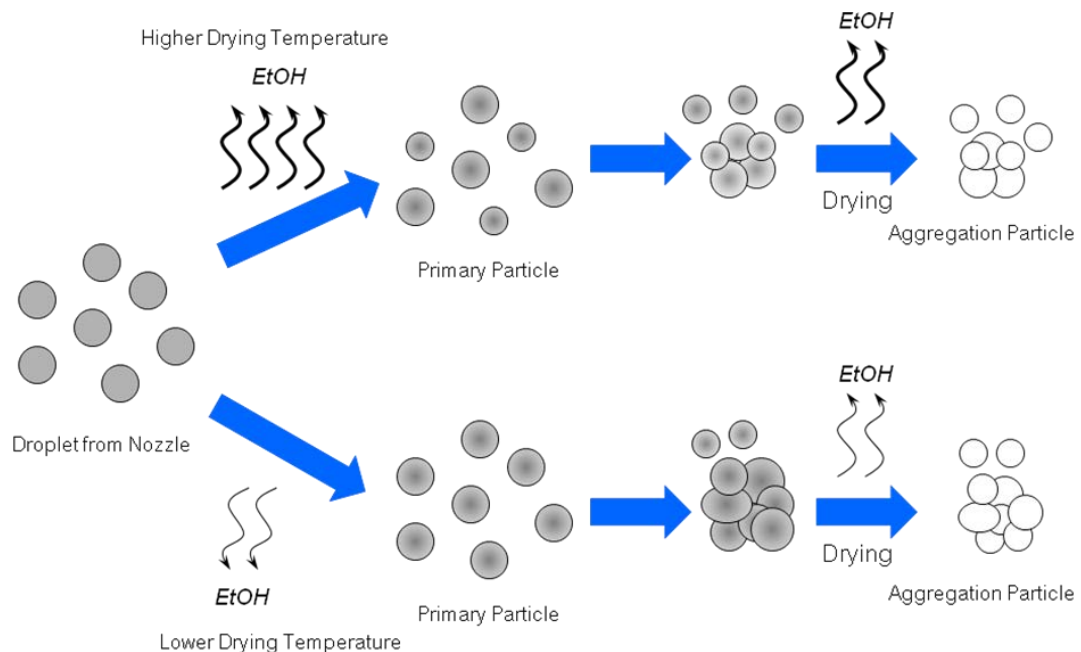
μ คือ ความหนืดของตัวทำละลาย (เซนติพอยส์)

V_{FL} คือ อัตราการป้อนสารละลาย (ลูกบาศก์เมตรต่อวินาที)

V_{AIR} คือ อัตราการไหลของก๊าซขาเข้า (ลูกบาศก์เมตรต่อวินาที)

V_{REL} คือ อัตราเร็วของก๊าซขาออกจากหัวฉีด (เมตรต่อวินาที)

เมื่อกำนวณตามสมการที่ (1) จากคุณสมบัติของตัวทำละลายแอลกอฮอล์แต่ละชนิดแล้ว จะได้ขนาดละอองฝอยที่ออกมาจากหัวฉีดประมาณ 25-30 ไมครอน จะเห็นว่าละอองฝอยเริ่มต้นนั้น (Primary droplets) มีขนาดอยู่ระหว่างขนาดของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์แห้งที่ได้ แสดงว่าเมื่อละอองฝอยเกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนกับก๊าซไนโตรเจนร้อนแล้ว จะได้อนุภาคแห้งที่มีการเกาะตัวกันและไม่เกาะตัวกันผสมกันอยู่ ซึ่งอุณหภูมิที่แตกต่างกันในการแลกเปลี่ยนความร้อน จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้ ซึ่งกลไกการเกิดอนุภาคถูกจำลองไว้ในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 กลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่ออุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างกัน

โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

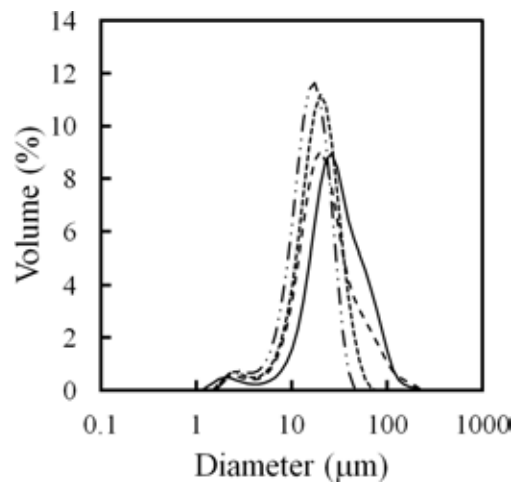
จากรูปเมื่อละอองฝอยถูกพัดออกมาจากหัวฉีด รูปร่างของละอองฝอยจะเป็นทรงกลม เมื่อละอองฝอยเจอกับก๊าซไนโตรเจนร้อน จะเกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนกับตัวทำละลาย แอลกอฮอล์ ทำให้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ค่อยๆ ระเหยออกไปจากละอองฝอย จนถึงจุดที่ความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์อิ่มตัว อนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ก็จะตกผลึกคืนกลับมา ซึ่งในช่วงแรกของการระเหยเอาตัวทำละลายออกนี้ จะถูกควบคุมโดยการถ่ายเทของพลังงานความร้อน ถ้าใช้อุณหภูมิสูง อัตราการถ่ายเทความร้อนจะสูง การระเหยของตัวทำละลายจะออกไปมาก อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์จะเกิดขึ้นเร็ว แต่ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำ อัตราการถ่ายเทความร้อนจะต่ำ การระเหยของตัวทำละลายก็จะน้อย อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ก็จะตกผลึกคืนกลับมาช้ากว่า และเมื่อดำเนินการอบแห้งต่อไป ละอองฝอยก็จะถูกแลกเปลี่ยนความร้อนไปเรื่อยๆ พร้อมกับการเกิดขึ้นของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ภายในละอองฝอย ซึ่งในช่วงนี้ ถ้าละอองฝอยมีปริมาณของตัวทำละลายเหลืออยู่มาก ก็มีโอกาสมากกว่าที่ละอองฝอยนั้นจะมาชนกันและทำให้ละอองฝอยนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งเมื่ออบแห้งเสร็จ อนุภาคของแข็งของแมกนีเซียมคลอไรด์ก็จะมีขนาดใหญ่มากกว่าละอองฝอยที่ได้ แต่ถ้าพิจารณาการใช้อุณหภูมิต่ำในการทำแห้งสูง อนุภาคสุดท้ายที่ได้ก็จะมีโอกาสที่จะเกาะตัวกันน้อยกว่า จึงทำให้ได้อนุภาคเดี่ยวๆ (Primary particles) ออกมาด้วย ในช่วงสุดท้ายของการทำแห้งของละอองฝอย พบว่าการถ่ายโอนมวลเป็นขั้นตอนที่ควบคุมการระเหยตัวทำละลายออก เนื่องจากในช่วงท้ายๆ แมกนีเซียมคลอไรด์เกิดเป็นของแข็งมากขึ้น ซึ่งไปขัดขวางการถูกกำจัดออกของตัวทำละลาย

เมื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.5-4.7 พบว่าที่อุณหภูมิก๊าซเข้าสูงขึ้น ตัวทำละลายเอทานอลให้อนุภาคที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบลง ซึ่งจากกราฟการกระจายตัวของอนุภาคที่เห็น อาจจะไม่สามารถวิเคราะห์ได้ชัดเจนถึงการกระจายตัวว่าแคบหรือกว้าง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงใช้ค่า Coefficient of Variance, CV [35] เป็นตัววิเคราะห์ โดยค่า CV สามารถหาได้จากสมการ (2)

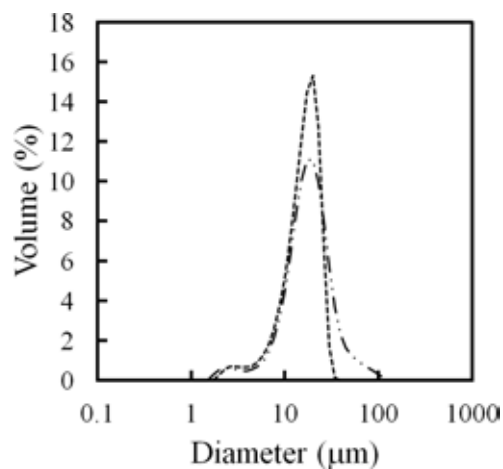
$$CV = \exp(\sigma^2) - 1)^{1/2} \quad (2)$$

โดยที่ CV = Coefficient of Variance
 σ = Geometric Standard Deviation

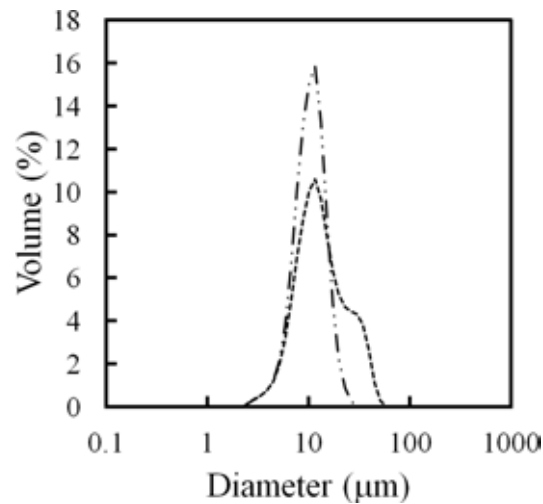
ค่า CV ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากเท่าไร จะหมายถึงการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ และมีลักษณะการกระจายตัวเป็นแบบโค้งปกติ (Normal Curve) มากเท่านั้น และหากค่า CV มีค่ามากๆ (ห่างจาก 1) แสดงว่ามีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงกว้าง ซึ่งเมื่อแปลงกราฟการกระจายตัวของอนุภาคให้กลายเป็นค่า CV แล้ว จะพบว่า ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าที่สูงขึ้น การกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีแนวโน้มแคบลง ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งผลที่ได้จะสอดคล้องกับกราฟการกระจายตัว ซึ่งมีแนวโน้มของกราฟที่แคบลงเช่นกัน จะเห็นว่าที่อุณหภูมิก๊าซเข้าสูงๆ จะมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบลง เนื่องจากเกิดการเกาะกันของอนุภาคที่น้อยกว่า เมื่อเทียบกับสภาวะที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่ำ



รูปที่ 4.5 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย เมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล (—) 160°C (---) 180°C (.....) 200°C และ (- · -) 220°C



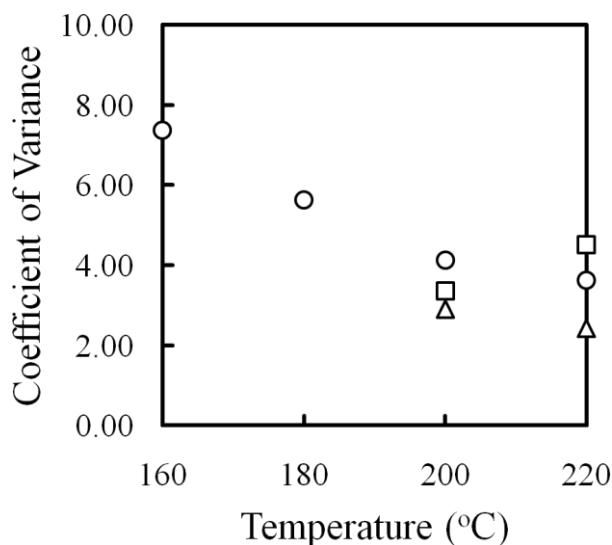
รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย เมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล (.....) 200°C และ (- · -) 220°C



รูปที่ 4.7 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย เมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล (-----) 200°C และ (— · —) 220°C

ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดเอทานอลและนอร์มอลบิวทานอล เมื่ออุณหภูมิก๊าซเข้าสูงขึ้น มีการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอัตราการระเหยตัวทำละลายออกมีค่าสูงขึ้น ทำให้โอกาสที่แต่ละอนุภาคจะกลับมาเกาะตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ลดลง จึงทำให้การกระจายตัวของอนุภาคแคบลงด้วย ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดนอร์มอลโพรพานอล เมื่ออุณหภูมิก๊าซเข้าสูงขึ้น จะให้การกระจายตัวของอนุภาคกว้างขึ้น จากที่กล่าวไปข้างต้นว่าอาจเป็นเพราะความผิดปกติของการเกาะรวมตัวกันของอนุภาค ที่อาจเกิดจากความชื้นในอากาศที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับเมกนีเซียมคลอไรด์ในระหว่างการเก็บตัวอย่าง

เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ย และการกระจายตัวของอนุภาคของตัวทำละลายแอลกอฮอล์แต่ละชนิดนั้น พบว่า นอร์มอลบิวทานอลจะให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุดและการกระจายตัวของอนุภาคแคบที่สุดด้วย เนื่องจากนอร์มอลบิวทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีจุดเดือดสูงที่สุดในสามตัว (ดังแสดงในภาคผนวก ก) ทำให้ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าเดียวกัน อัตราการระเหยออกของแอลกอฮอล์ไม่เท่ากัน ซึ่งนอร์มอลบิวทานอลจะระเหยออกไปได้ช้ากว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเอทานอลที่สามารถระเหยออกไปได้เร็วกว่า จึงทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีการขยายตัวออกน้อยกว่า เนื่องจากกาการระเหย อนุภาคที่ได้จากแอลกอฮอล์ชนิดนอร์มอลบิวทานอลจึงมีขนาดเล็กกว่า

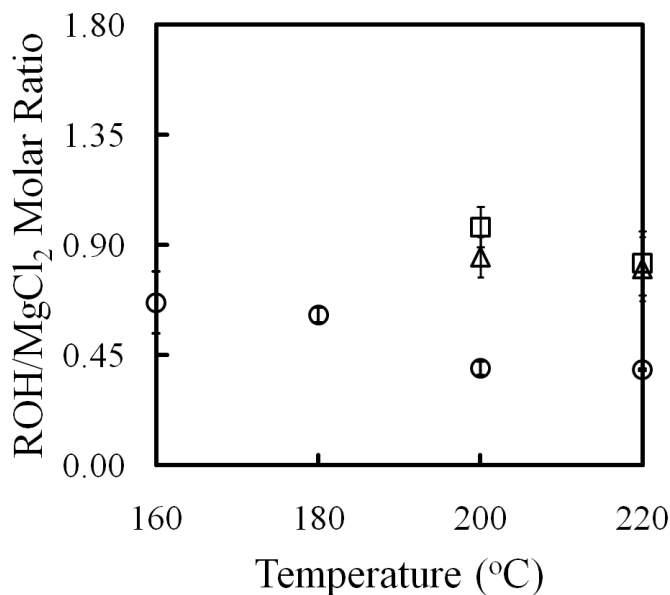


รูปที่ 4.8 Coefficient of Variance ที่อุณหภูมิก๊าซซาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบฟุ้งลอย (○) เอทานอล (□) นอร์มอลไพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.1.3 ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่

ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หลงเหลืออยู่ในอนุภาคแสดงดังรูปที่ 4.9 โดยเมื่ออุณหภูมิของก๊าซซาเข้าสูงเพิ่มขึ้น ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่จะลดลงในทุกชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ที่ใช้ เนื่องจากอุณหภูมิของก๊าซซาเข้าที่สูงขึ้น ทำให้ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของสายป้อนที่เข้ากับก๊าซร้อนต่างกันมากขึ้น จึงทำให้ในการอบแห้งแบบฟุ้งลอยสามารถระเหยตัวทำละลายแอลกอฮอล์ออกไปได้มากขึ้น

และเมื่อพิจารณาตัวทำละลายแอลกอฮอล์แต่ละชนิด พบว่าเอทานอลจะเหลืออยู่น้อยที่สุดที่ทุกๆ จุดของอุณหภูมิก๊าซซาเข้า เนื่องจากเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีจุดเดือดต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์ชนิดอื่นที่ใช้ (ดังแสดงในภาคผนวก ก) และเมื่อเปรียบเทียบกับนอร์มอลไพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอล พบว่าอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์มีปริมาณนอร์มอลไพรพานอลเหลืออยู่มากกว่านอร์มอลบิวทานอลเล็กน้อย ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation) จะเห็นว่าปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่นั้นแทบไม่มีความแตกต่างกันเลย



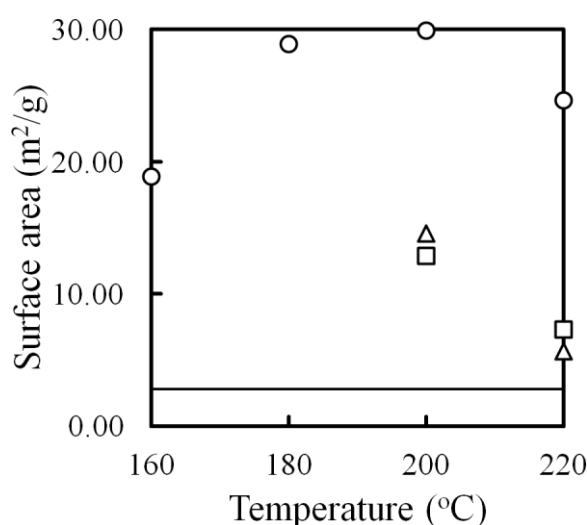
รูปที่ 4.9 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ

ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย (○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.1.4 ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค

โครงสร้างรูพรุนของอนุภาคแสดงโดยพื้นที่ผิวทั้งหมดของอนุภาค โดยถ้าอนุภาคมีพื้นที่ผิวมาก จะหมายถึงอนุภาคมีรูพรุนมาก โดยแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์เริ่มต้นนั้น มีปริมาณพื้นที่ผิวเท่ากับ 2.77 ตารางเมตรต่อกรัมเท่านั้น ซึ่งพื้นที่ผิวของอนุภาคที่ได้จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.10 เมื่อพิจารณาตัวทำลายเอทานอลที่ใช้ พบว่าที่อุณหภูมิก๊าซเข้ามีค่าสูงขึ้น พื้นที่ผิวของอนุภาคสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิก๊าซเข้าสูงขึ้น จนเมื่ออุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคกลับมีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากการยุบตัวของโครงสร้างรูพรุนภายในที่อาจเกิดขึ้นได้เมื่ออัตราการระเหยสูงเกินไป โดยธรรมชาติของแมกนีเซียมคลอไรด์นั้นจะมีลักษณะที่เปราะอยู่แล้ว เหตุการณ์ลักษณะนี้จึงสามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งผลของพื้นที่ผิวที่ลดลงนี้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jalali ในปี 2009 [4] ที่ได้ศึกษาอิทธิพลของการระเหยตัวทำลายเอทานอล (Dealcoholization) ที่มีอยู่ในอนุภาคของแมกนีเซียมคลอไรด์ ซึ่งเขาพบว่า ที่อัตราการระเหยเอทานอลออกโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่สูงมากนั้น จะให้อนุภาคเปราะ แตกง่าย และในทางตรงกันข้ามนั้น ถ้าใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ไม่สูงมากนัก จะให้อนุภาคที่มีลักษณะที่แข็งแรงกว่า และหนาแน่นกว่า

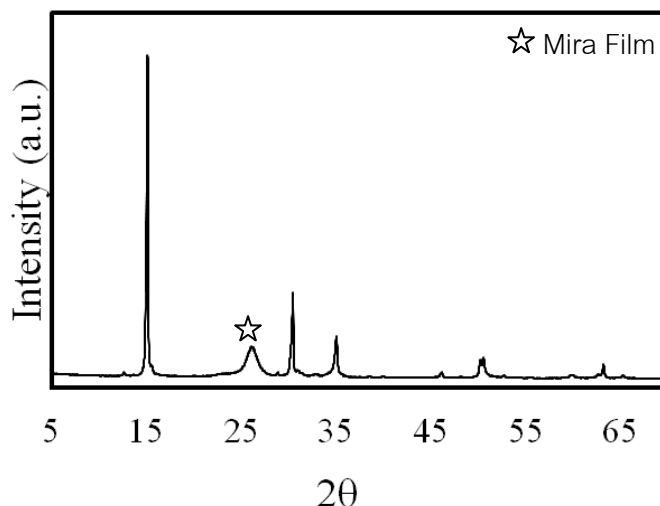
เมื่อพิจารณาตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดนอร์มอลโพรพานอล และนอร์มอลบิวทานอล พบว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิของก๊าซขาเข้าเพิ่มขึ้นที่ 220 องศาเซลเซียส เช่นกัน โดยเมื่อเปรียบเทียบอนุภาคที่ได้ที่สภาวะก๊าซขาเข้าที่ 200 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวของอนุภาคที่ใช้นอร์มอลโพรพานอลมีค่าน้อยกว่านอร์มอลบิวทานอลเล็กน้อย ซึ่งผลก็สอดคล้องกับรูปที่ 4.9 ที่อนุภาคมีปริมาณแอลกอฮอล์เหลือมากกว่า เนื่องจากในการระเหยหรือกำจัดเอาแอลกอฮอล์ออกไปนั้น โอระเหยของแอลกอฮอล์จะต้องแทรกตัวผ่านออกมาจากอนุภาค จึงทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุนขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4.10 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่อุณหภูมิก๊าซขาเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย
 (○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล (△) นอร์มอลบิวทานอล
 และ (—) แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์

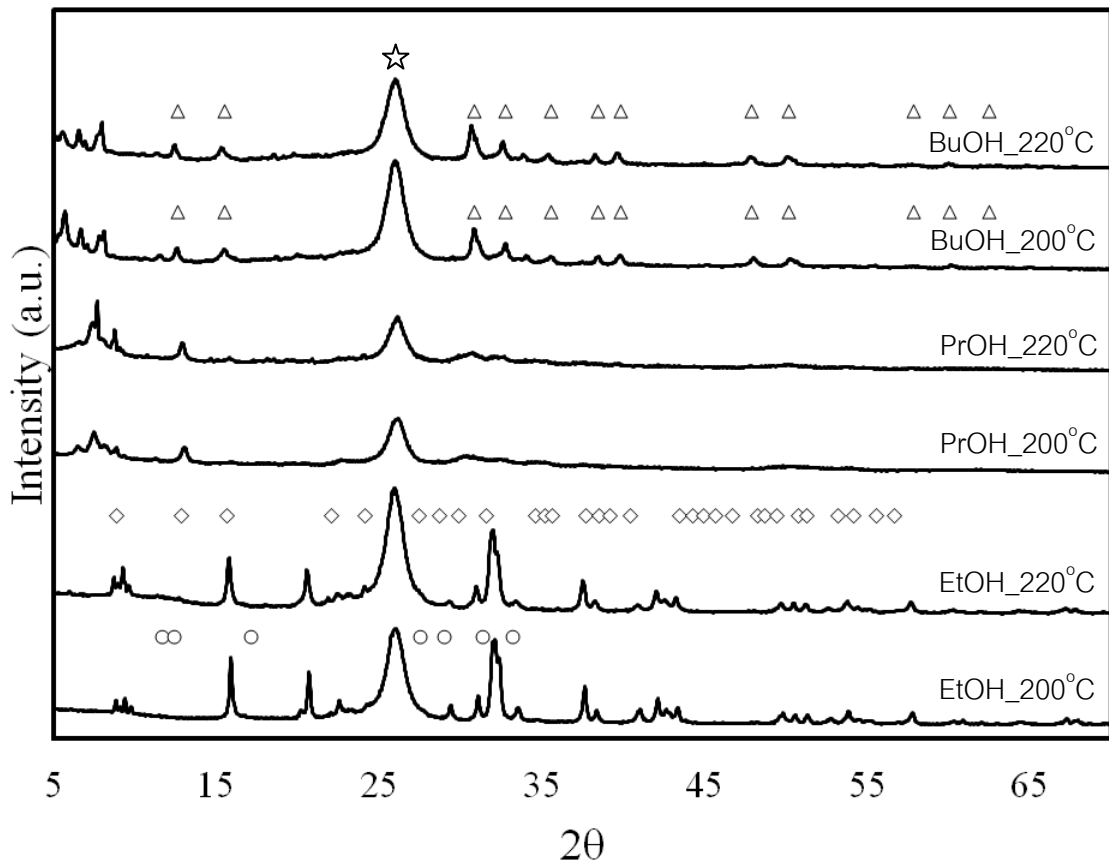
4.1.1.5 ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค

แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์เริ่มต้นมีลักษณะรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของผลึก ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งลักษณะที่ได้เป็นผลึกชนิดแอลฟา ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xu ในปี 2006 ซึ่งใช้แมกนีเซียมคลอไรด์ชนิดแอลฟาเช่นกัน [22] โดยมีตำแหน่งที่สำคัญคือ $2\theta = 15^\circ$ (003), 30° (006), 35° (104) และ 50° (110) และตำแหน่งที่ $2\theta = 26^\circ$ เป็นการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของ Mira film



รูปที่ 4.11 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์

เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างผลึกของแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ พบว่ามี ความเป็นผลึกสูง ซึ่งไม่เหมาะสมในการที่จะเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ตัวรองรับ (อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์) ทำปฏิกิริยากับโลหะทรานซิชันที่เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา หากตัวรองรับมีความเป็นผลึกสูงมาก โลหะทรานซิชันนั้นจะไม่สามารถเกาะที่ พื้นผิวของตัวรองรับได้ดี แต่ถ้าโครงสร้างแมกนีเซียมคลอไรด์ถูกทำลายผลึกไปและเกิดโครงสร้างที่ เป็นรูพรุนสูง จะช่วยให้ตัวรองรับเข้ากันกับโลหะทรานซิชันได้ดีมากขึ้น [22] เมื่อพิจารณาอนุภาค แมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านการทำลายโครงสร้างผลึก ด้วยตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ พบว่ามีลักษณะความเป็นผลึกต่ำลงมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และลักษณะการกระเจิงของรังสี เอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีแอลกอฮอล์หลงเหลืออยู่นั้น เมื่อวิเคราะห์เปรียบเทียบกับ ข้อมูลการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของ $MgCl_2 \cdot EtOH$ และ $MgCl_2 \cdot 6EtOH$ จะไม่พบลักษณะของพีค การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่เหมือนกัน ทั้งนี้เนื่องจากในฐานข้อมูลลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ของ $MgCl_2 \cdot EtOH$ และ $MgCl_2 \cdot 6EtOH$ นั้น สารทั้งสองตัวถูกเตรียมมาจากวิธีการตกตะกอน ซึ่ง ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของแมกนีเซียมคลอไรด์นั้นจะแตกต่างกันออกไป ตามแต่วิธีใน การเตรียมแมกนีเซียมคลอไรด์รวมถึงปริมาณของแอลกอฮอล์ที่หลงเหลืออยู่ในอนุภาคด้วย และใน บางตัวอย่างจะเห็นถึงลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ตรงกับ $MgCl_2 \cdot H_2O$ ซึ่งแสดงว่าใน ระหว่างการวิเคราะห์การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์อยู่นั้น อาจจะมีน้ำเข้าไปในโครงสร้างของ อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ จึงเกิดเป็นผลึกของแมกนีเซียมคลอไรด์ไฮเดรต (Magnesium chloride hydrate) ซึ่งลักษณะเช่นนี้ไม่ใช่คุณสมบัติที่ดีของตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ เนื่องจากน้ำที่เกาะอยู่จะเป็นพิษกับตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา



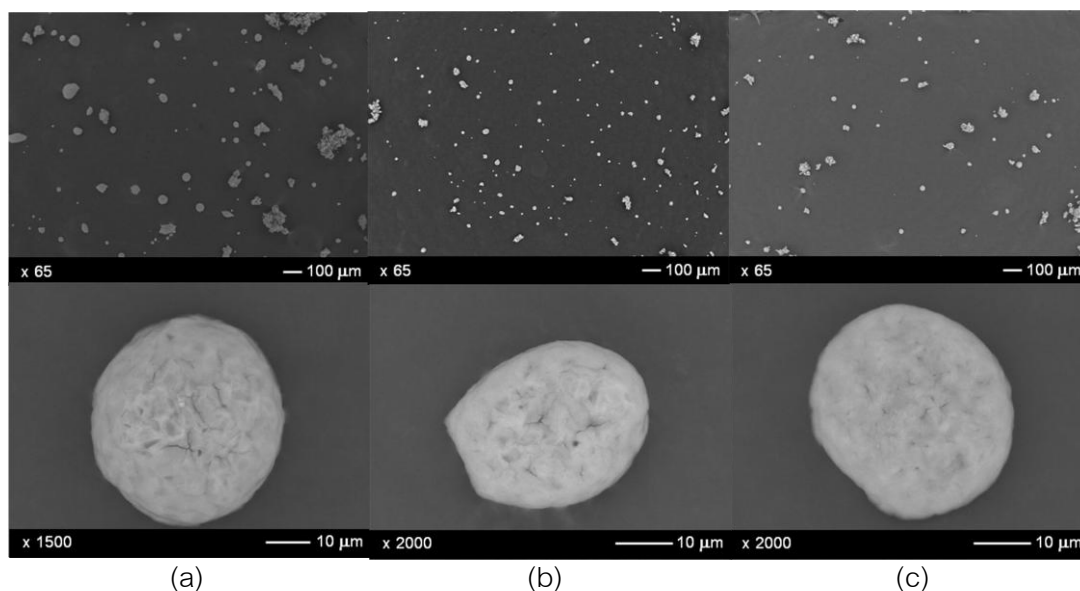
รูปที่ 4.12 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์
ที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบฟุ้งลอยที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ
(☆ Mira film, △ $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ○ $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$, ◇ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

จากรูปที่ 4.12 จะเห็นว่าตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอลจะให้โครงสร้างทางผลึกที่ไม่เป็นระเบียบหรือมีความเป็นผลึกน้อยที่สุด โดยดูจากความเข้มของสัญญาณที่ต่ำ รองลงมาคือนอร์มอลบิวทานอลและเอทานอล ตามลำดับ ซึ่งที่อุณหภูมิขาเข้าของก๊าซที่ต่างกันที่ 200 และ 220 องศาเซลเซียส จะให้ผลของโครงสร้างทางผลึกที่ใกล้เคียงกันในแต่ละชนิดตัวทำละลายแอลกอฮอล์ แสดงว่าอุณหภูมิก๊าซเข้าที่แตกต่างกันในการอบแห้งแบบฟุ้งลอยนั้น ไม่ได้มีผลต่อลักษณะโครงสร้างทางผลึกของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์มากนัก ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลมากกว่าคือชนิดของแอลกอฮอล์

4.1.2 อัตราเร็วของสายป้อน

4.1.2.1 ผลต่อลักษณะพื้นฐานของอนุภาค

ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้จากการศึกษาผลของอัตราเร็วสายป้อนนั้น พบว่าที่ความเร็วของสายป้อนต่างๆ ตั้งแต่ 6, 9, 12, 15 มิลลิลิตรต่อนาที จะให้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยเมื่ออัตราเร็วของสายป้อนเพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มที่อนุภาคจะเกาะกันแล้วเกิดเป็นรูปทรงที่ไม่แน่นอนเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างกว้าง ซึ่งจะมีอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีรูปร่างไม่แน่นอนรวมอยู่ด้วย โดยอนุภาคที่มีลักษณะกลม จะมีผิวที่ขรุขระเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของสายป้อนมากขึ้น ทำให้หัวฉีดสร้างละอองฝอยออกมาที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น (ดังสมการที่ 1) นั่นคือละอองฝอยแต่ละอันจะมีปริมาณแอลกอฮอล์มาก ทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนกับก๊าซขาเข้าลดลง จึงทำให้ระเหยตัวทำละลายแอลกอฮอล์ออกไปได้น้อยกว่า โอกาสที่อนุภาคที่ถูกแลกเปลี่ยนความร้อนไม่สมบูรณ์จะมาเกาะรวมตัวกันก็จะมีสูง ซึ่งจะส่งผลให้ไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้ด้วย

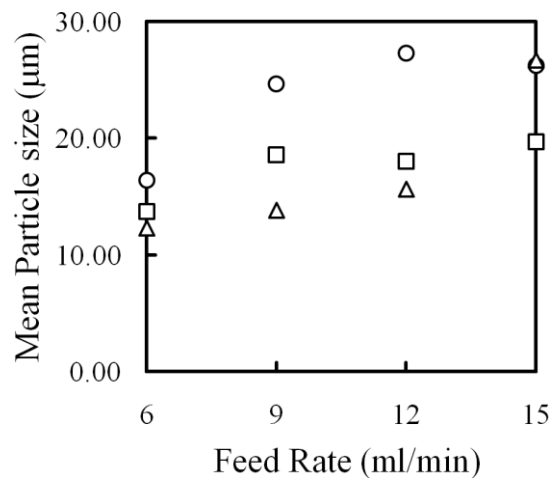


รูปที่ 4.13 ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยที่สภาวะอัตราเร็วสายป้อน 15 ml/min ที่ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน

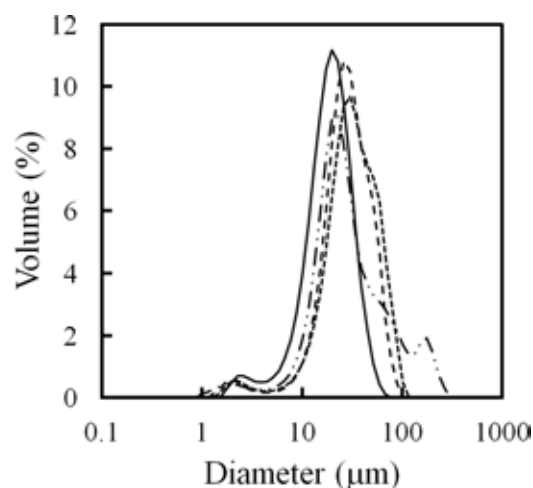
(a) เอทานอล, (b) นอร์มอลโพรพานอล และ (c) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.2.2 ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

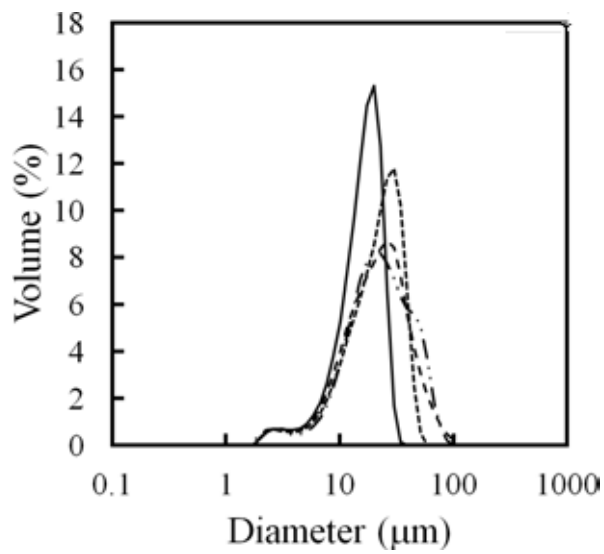
เมื่อเพิ่มอัตราเร็วของสายป้อนมากขึ้นอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่มากขึ้นในทุกๆ ชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ เนื่องจากที่อัตราเร็วที่สูงขึ้น การแลกเปลี่ยนความร้อนของสายป้อนกับก๊าซร้อนขาเข้าในการระเหยตัวทำละลายแอลกอฮอล์ออกไม่เพียงพอ จึงทำให้อนุภาคที่ไม่สมบูรณ์แต่ละอนุภาคมาเกาะรวมตัวกัน เกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.14 โดยเมื่อดูการกระจายตัวของขนาดอนุภาค จะเห็นว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีค่าที่สูงเพิ่มมากขึ้นด้วยเมื่ออัตราเร็วของสายป้อนสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.15-4.18



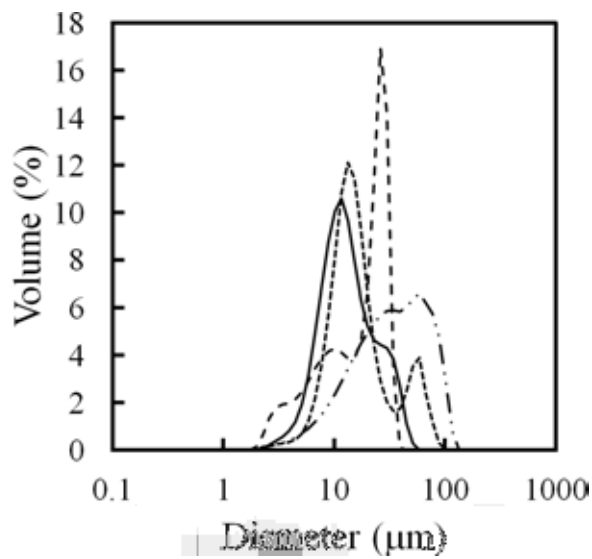
รูปที่ 4.14 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย
(○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล



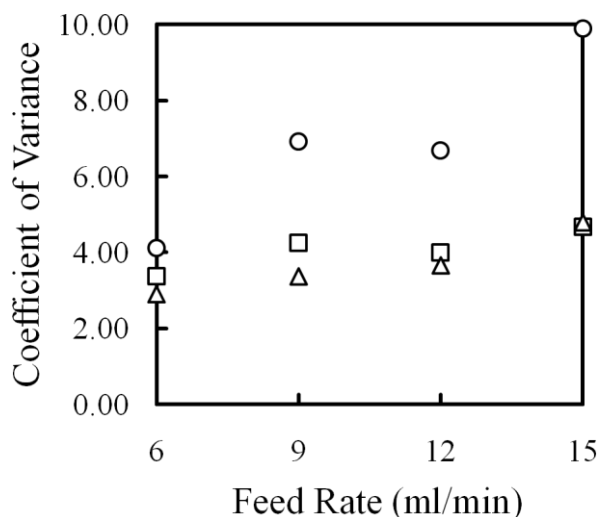
รูปที่ 4.15 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ
ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล
(—) 6 ml/min (---) 9 ml/min (.....) 12 ml/min และ (-.-.-) 15 ml/min



รูปที่ 4.16 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อัตราเร็วของสายป่นต่างๆ
ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล
(—) 6 ml/min (---) 9 ml/min (.....) 12 ml/min และ (- · - ·) 15 ml/min

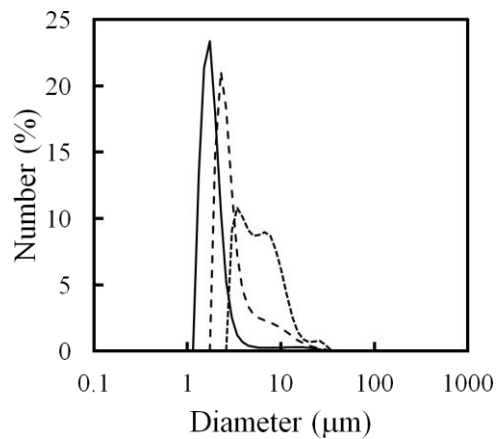


รูปที่ 4.17 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อัตราเร็วของสายป่นต่างๆ
ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล
(—) 6 ml/min (---) 9 ml/min (.....) 12 ml/min และ (- · - ·) 15 ml/min



รูปที่ 4.18 Coefficient of Variance ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย (○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

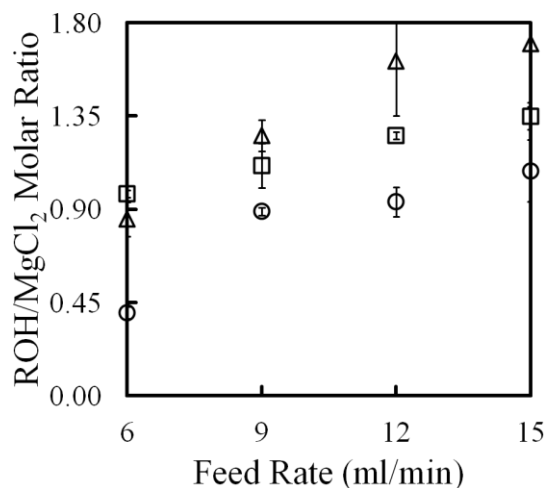
เมื่อพิจารณาลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคดังรูปที่ 4.15-4.16 ที่เป็นค่าอนุภาคเฉลี่ยโดยอิงปริมาตร (%Volume) ของอนุภาค แล้วนำมาเปรียบเทียบกับลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคเดียวกันที่เป็นแบบอิงจำนวน (%Number) ดังรูปที่ 4.19 จะเห็นว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากตัวอย่าง EtOH_6 ml/min มีขนาดเล็กที่สุด รองลงมาคือ PrOH 9 ml/min และ BuOH 9 ml/min ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้ในรูป 4.14 นั้น พบว่าผลตรงข้ามกัน เนื่องจากว่าการพิจารณาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยอิงพื้นฐานคนละอย่าง จะให้ค่าเฉลี่ยที่ต่างกันมาก โดยที่เมื่อนำค่าทั้งสองแบบมาเปรียบเทียบกับจะสามารถวิเคราะห์ได้ว่า ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการอิงจำนวนอนุภาคนั้นให้ค่าที่ต่ำกว่า แสดงว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กนั้นมีจำนวนมาก ซึ่งขนาดที่ได้นี้เป็นขนาดของอนุภาคเดี่ยว (Primary particle) แต่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการอิงปริมาตรแสดงถึงอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ มีปริมาตรสูง เพียงไม่กี่อนุภาค จะมีผลกระทบต่อการคำนวณค่าเฉลี่ยของขนาดโดยรวมมาก ซึ่งจากผลทั้งสองนี้เป็นเครื่องยืนยันได้ว่า อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยนี้ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแล้วนั้น อนุภาคที่ถูกวิเคราะห์ได้เป็นอนุภาคเดี่ยวซึ่งมีจำนวนมาก และอนุภาคที่เกิดการเกาะรวมตัวกันเป็นขนาดใหญ่เพียงไม่กี่อนุภาคเท่านั้น ซึ่งผลในการเปรียบเทียบระหว่างขนาดอนุภาคเฉลี่ยแบบอิงปริมาตรและอิงจำนวนนี้ให้ผลลักษณะเดียวกันในทุกตัวอย่าง



รูปที่ 4.19 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบอิงจำนวนอนุภาค
 (—) EtOH 9 ml/min (---) PrOH 9 ml/min (.....) BuOH 9 ml/min

4.1.2.3 ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่

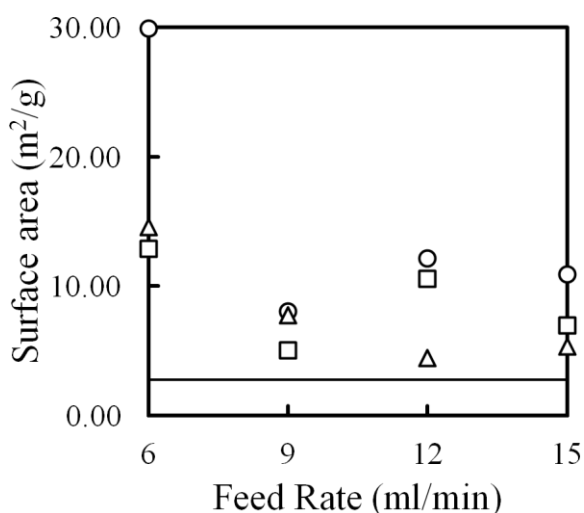
เมื่อเพิ่มอัตราเร็วของสายป้อน ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้นในแต่ละชนิดของแอลกอฮอล์ ดังรูปที่ 4.20 โดยอนุภาคที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายนั้นมีปริมาณแอลกอฮอล์เหลือน้อยที่สุด รองลงมาคือ นอร์มอลโพรพานอล และนอร์มอลบิวทานอล ตามลำดับ เนื่องจากจุดเดือดที่สูง ยากต่อการระเหยออกไป จึงทำให้นอร์มอลบิวทานอล เป็นแอลกอฮอล์ชนิดที่เหลืออยู่ในปริมาณมากที่สุด และจากที่เหตุผลที่กล่าวไปแล้ว เมื่ออัตราเร็วของสายป้อนสูงจะทำให้ละอองฝอยแลกเปลี่ยนความร้อนได้ไม่สมบูรณ์ จึงทำให้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หลงเหลือเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.20 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย (○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.2.4 ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค

เมื่ออัตราเร็วของสายป้อนเพิ่มขึ้น พบว่าอนุภาคมีแนวโน้มที่จะมีพื้นที่ผิวที่น้อยลง ดังรูปที่ 4.21 เนื่องจากเมื่ออัตราการป้อนสารสูง หัวฉีดที่สร้างละอองฝอยออกมาจะมีขนาดใหญ่ขึ้นนั้น ละอองฝอยจะมีปริมาณแอลกอฮอล์สูง เมื่อแลกเปลี่ยนความร้อนกับก๊าซไนโตรเจนร้อน จะไม่สามารถระเหยปริมาณแอลกอฮอล์ออกมาได้มาก ทำให้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หลงเหลืออยู่ในอนุภาคมีเพิ่มขึ้น ละอองฝอยแต่ละอันจึงมาเกาะรวมตัวกันง่าย กลายเป็นละอองฝอยขนาดใหญ่และอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ในที่สุด จากปรากฏการณ์นี้ทำให้อนุภาคที่ได้มีพื้นที่ผิวเกิดขึ้นมาน้อย เพราะไม่สามารถกำจัดแอลกอฮอล์ออกจากอนุภาคได้ เนื่องจากการกำจัดตัวทำละลายแอลกอฮอล์ออกด้วยการระเหยนี้จะเป็นการสร้างพื้นที่ผิวใหม่ขึ้นมา และจากรูปเมื่อพิจารณาถึงชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ พบว่าอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจะมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด รองลงมาคือนอร์มอลโพรพานอล และนอร์มอลบิวทานอล ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้สัมพันธ์กับผลของปริมาณแอลกอฮอล์ที่หลงเหลืออยู่ กล่าวคือ เมื่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่หลงเหลืออยู่ในอนุภาคลดลง ปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสก็จะเพิ่มมากขึ้น



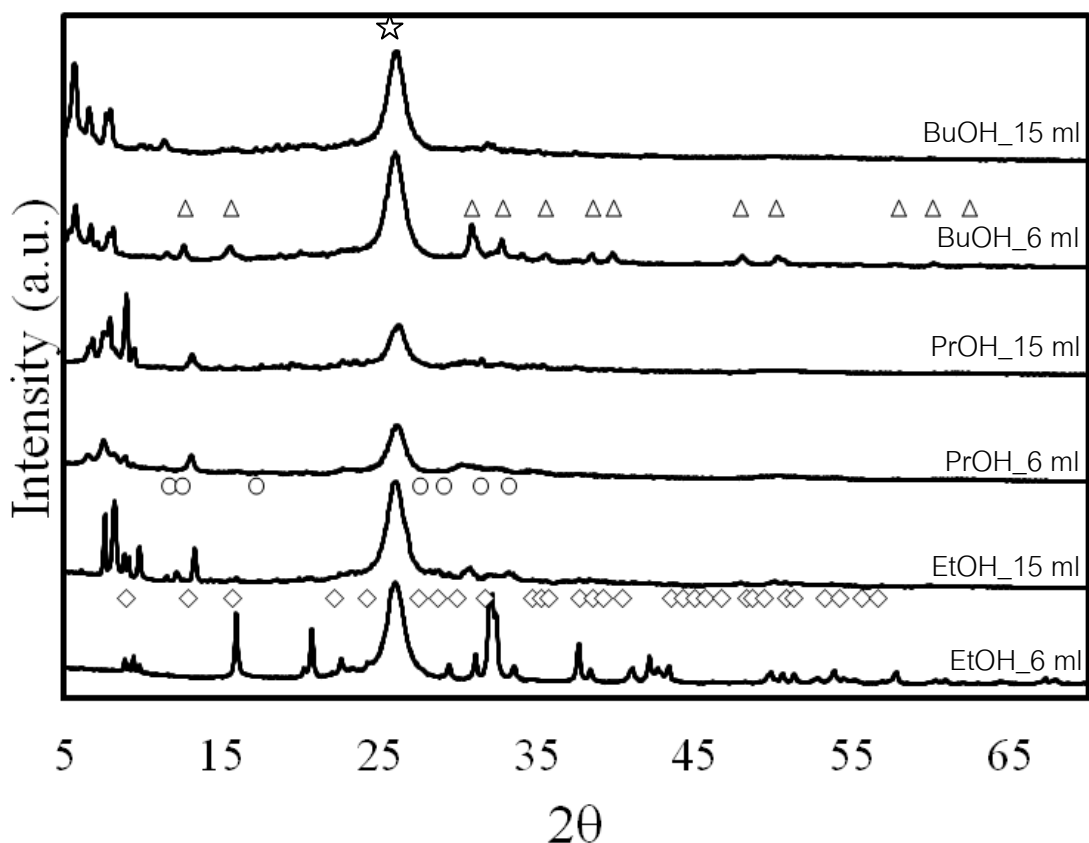
รูปที่ 4.21 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

(○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

และ (—) แคนไฮดริสแมกนีเซียมคลอไรด์

4.1.2.5 ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค

ลักษณะของการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของโครงสร้างผลึกของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ พบว่าลักษณะของการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จะคล้ายกับลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากสภาวะที่อุณหภูมิของก๊าซเข้าต่างๆ ในหัวข้อ 4.1.1.5 ที่ได้แสดงไปแล้ว จะเห็นว่าตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกคือ ชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาอัตราเร็วของสายป้อนที่ต่างกันนั้นให้ลักษณะที่คล้ายกันในแต่ละชนิดของแอลกอฮอล์ และเมื่อเปรียบเทียบชนิดของแอลกอฮอล์ที่แตกต่างกัน พบว่าให้ผลที่เหมือนกันกับหัวข้อที่ 4.1.1.5 คือ นอร์มอลโพรพานอลจะสามารถทำลายโครงสร้างผลึกได้ดีที่สุด รองลงมา คือ นอร์มอลบิวทานอลและเอทานอลตามลำดับ ดังรูปที่ 4.22 และในบางตัวอย่างก็จะพบลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของ $MgCl_2 \cdot H_2O$ ด้วย

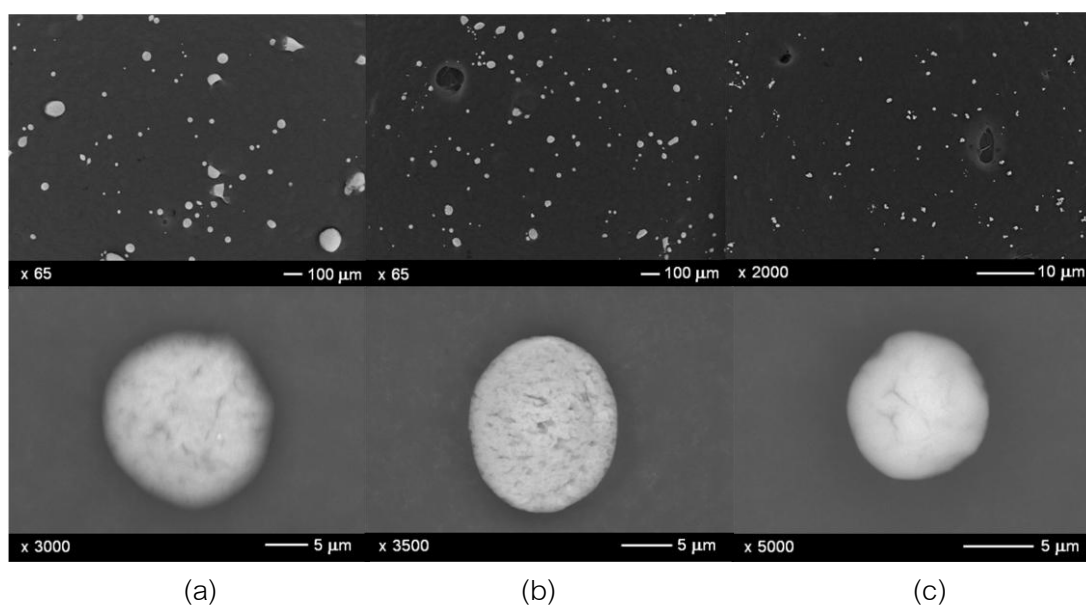


รูปที่ 4.22 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ (☆ Mira film, △ $MgCl_2 \cdot H_2O$, ○ $MgCl_2 \cdot EtOH$, ◇ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

4.1.3 ความเข้มข้นสายป้อน

4.1.3.1 ผลต่อลักษณะพื้นฐานของอนุภาค

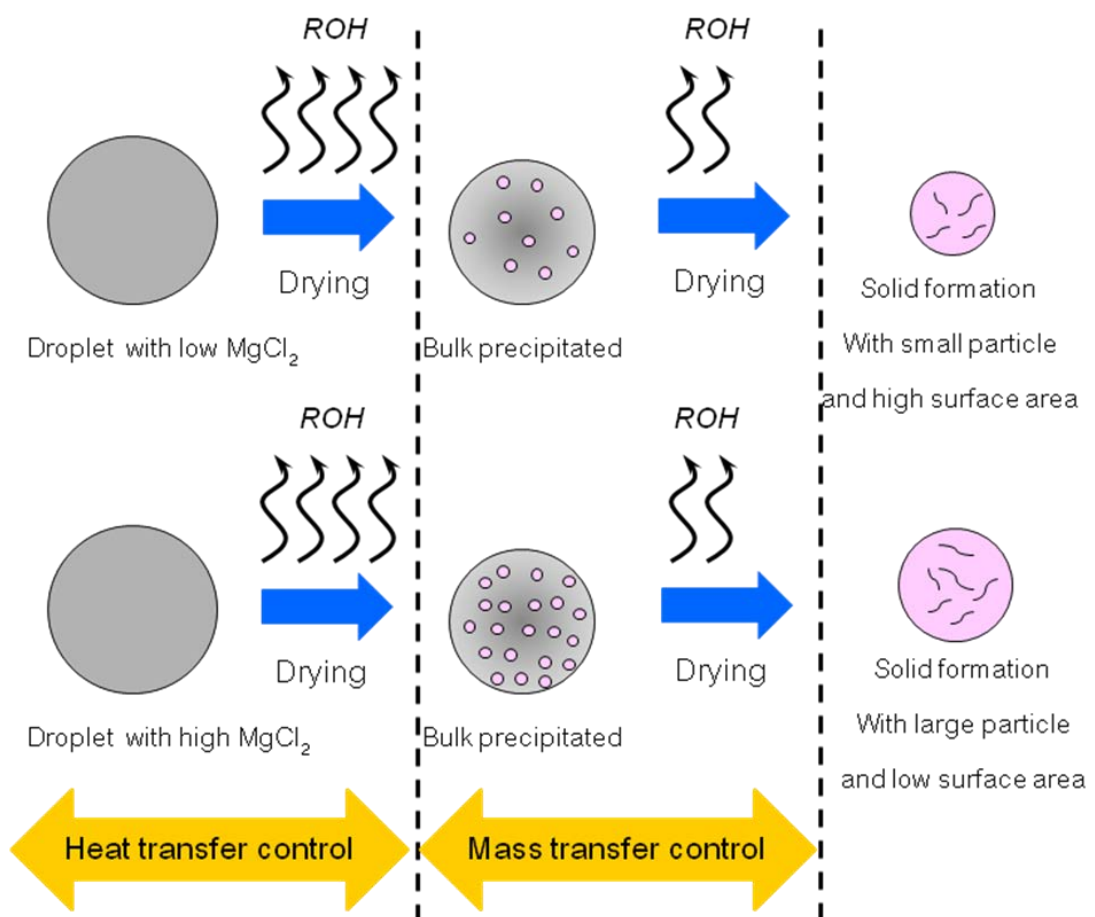
จากรูปที่ 4.23 จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์ 2 กรัมในแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์มีลักษณะกลม ขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ดี โดยเมื่อพิจารณาที่ผิวของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่อใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยที่มีผิวขรุขระเล็กน้อย โดยจากภาพ SEM จะเห็นว่าอนุภาคมีขนาดเล็กถึงเมื่อใช้เอทานอล นอร์มอลโพรพานอล และนอร์มอลบิวทานอล ตามลำดับ ซึ่งเหตุผลที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ไม่เท่ากันจากคุณสมบัติด้านจุดเดือดของแอลกอฮอล์ โดยแอลกอฮอล์ที่มีจุดเดือดสูงนั้นจะระเหยยาก จึงทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กกว่า เมื่อเทียบกับแอลกอฮอล์ที่มีจุดเดือดต่ำกว่าซึ่งระเหยง่ายอนุภาคจึงพองตัวออกและมีขนาดใหญ่มากกว่า



รูปที่ 4.23 ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย ที่สภาวะความเข้มข้นของ $MgCl_2$ 2 g/100 ml ที่ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน
(a) เอทานอล, (b) นอร์มอลโพรพานอล และ (c) นอร์มอลบิวทานอล

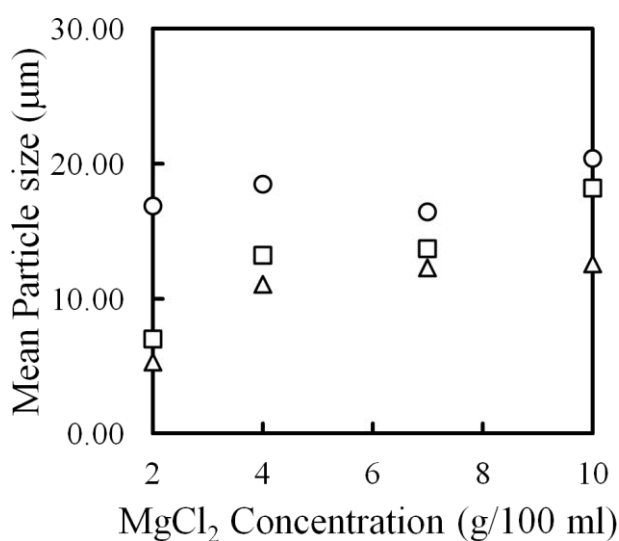
4.1.3.2 ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์มากขึ้น อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้มีแนวโน้มที่จะมีขนาดใหญ่มากขึ้นที่ทุกๆ ชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้น จะทำให้ในละอองฝอยมีแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ละลายอยู่มาก หลังจากทีละอองฝอยแตกเปลี่ยนความร้อนจนแอลกอฮอล์ระเหยออกไปแล้วนั้น จะเหลือแมกนีเซียมคลอไรด์อยู่มากกว่า อนุภาคจึงมีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งกลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์ต่างกัน โดยใช้กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย แสดงในรูปที่ 4.24



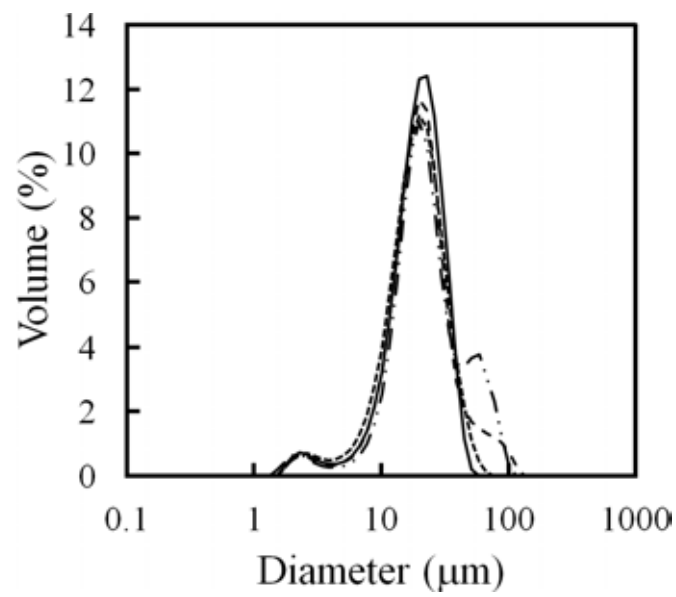
รูปที่ 4.24 กลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์ต่างกันโดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคเฉลี่ยดังรูปที่ 4.25 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสายป้อนมีค่าสูงขึ้น อนุภาคที่ได้ก็มีแนวโน้มที่จะมีขนาดใหญ่มากขึ้นด้วยจากเหตุผลที่กล่าวไปข้างต้น และเมื่อเปรียบเทียบชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ พบว่าเอทานอลจะให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ที่สุด รองลงมาคือ นอร์มอลโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอลตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้จากการใช้เทคนิค Laser light scattering ก็สอดคล้องกับผลที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



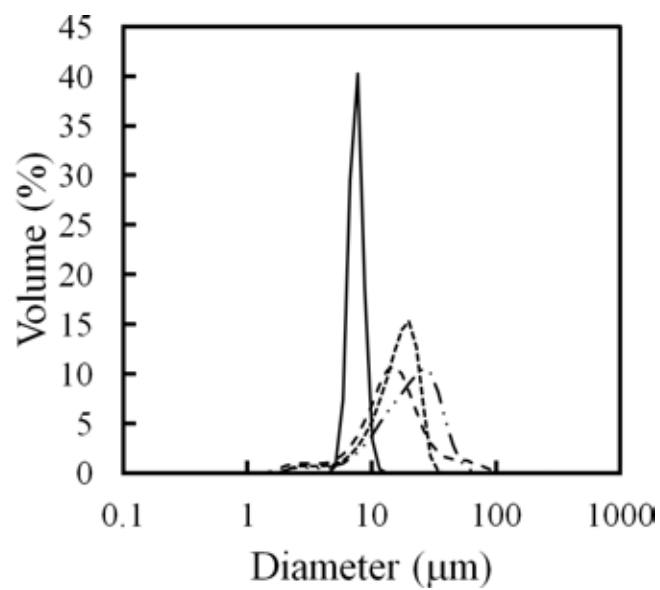
รูปที่ 4.25 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของ MgCl₂ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย (○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

เมื่อพิจารณาถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ดังรูปที่ 4.26-4.29 โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์สูงขึ้น ค่า CV มีค่าสูงขึ้น นั่นหมายถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้างมากขึ้น โดยสภาวะที่ใช้ความเข้มข้นแมกนีเซียมคลอไรด์ 2 กรัมใน 100 มิลลิลิตรของนอร์มอลโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอล จะให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบมาก (ค่า CV เข้าใกล้ 1) ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 4.23 ดังนั้น ที่สภาวะการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์นี้ สามารถผลิตอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม และการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบมากได้



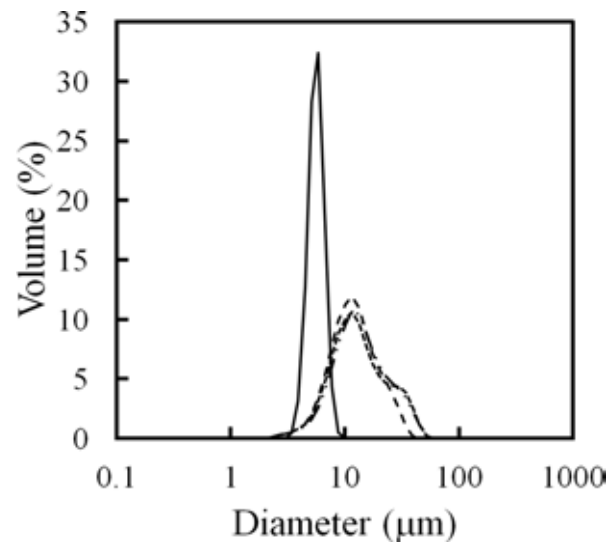
รูปที่ 4.26 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล

(—) 2 g/100 ml (---) 4 g/100 ml (.....) 7 g/100 ml และ (- · - ·) 10 g/100 ml

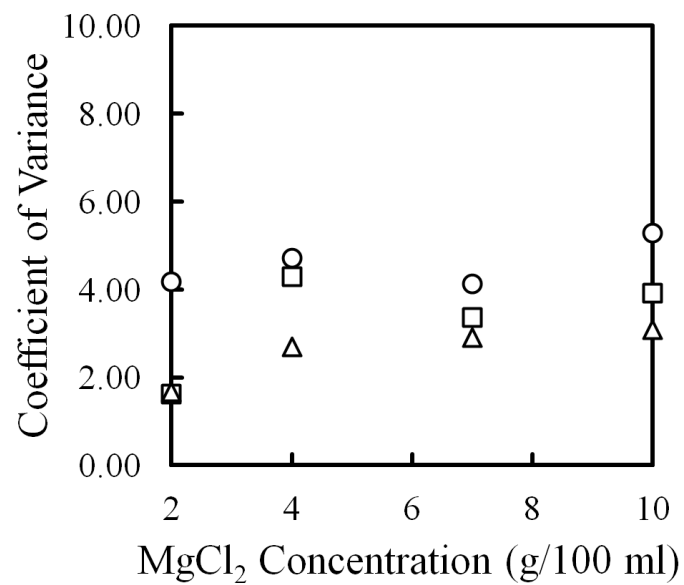


รูปที่ 4.27 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล

(—) 2 g/100 ml (---) 4 g/100 ml (.....) 7 g/100 ml และ (- · - ·) 10 g/100 ml



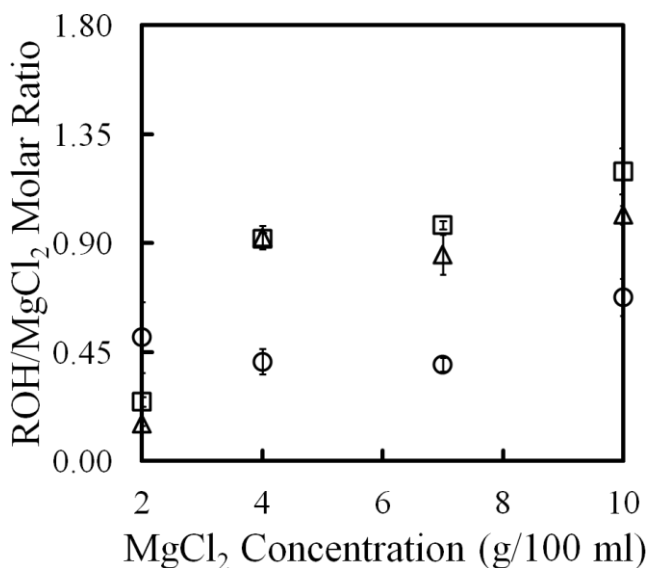
รูปที่ 4.28 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลบิวทานอล
 (—) 2 g/100 ml (---) 4 g/100 ml (.....) 7 g/100 ml และ (- · - ·) 10 g/100 ml



รูปที่ 4.29 Coefficient of Variance ที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย
 (○) เตทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.3.3 ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่

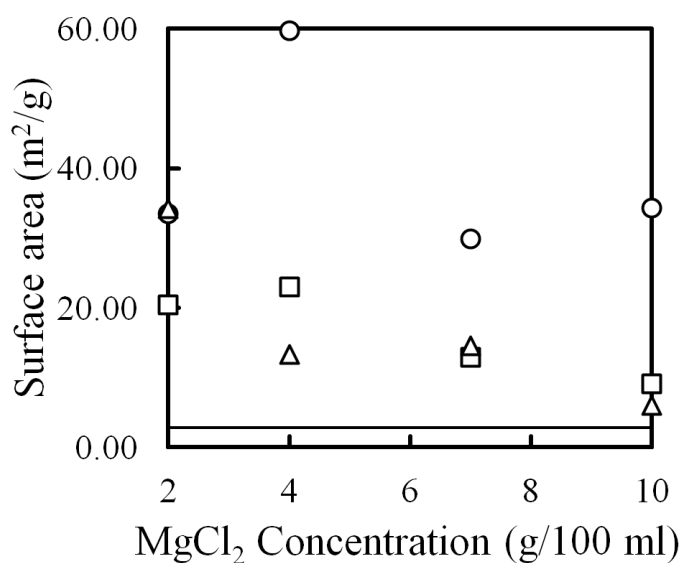
เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์เพิ่มมากขึ้น ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาค หลังจากผ่านการอบแห้งแบบฟลอยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ทุกชนิดดังรูปที่ 4.30 เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์มากขึ้น ปริมาณของแมกนีเซียมในละอองฝอยจะมีปริมาณมากขึ้นด้วย เมื่อทำแห้งในกระบวนการอบแห้งแบบฟลอยจะทำให้เกิดของแข็งของแมกนีเซียมคลอไรด์ตกผลึกกลับคืนมาในละอองฝอย และเมื่อการทำแห้งดำเนินต่อไปเรื่อยๆ ของแข็งที่เกิดขึ้นก็จะมีค่ามากขึ้น ซึ่งจะไปขัดขวางการระเหยออกของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ จึงทำให้เหลือปริมาณแอลกอฮอล์ในอนุภาคมาก โดยในช่วงแรกของการทำแห้งนั้นตัวทำละลายแอลกอฮอล์สามารถระเหยออกได้อย่างอิสระ ซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนความร้อน แต่เมื่อของแข็งเกิดมากขึ้นจนถึงจุดที่ไปขัดขวางการระเหยออกของตัวทำละลาย ช่วงนั้นจะเป็นช่วงที่ถูกควบคุมด้วยการถ่ายเทมวล (Mass transfer control) ดังรูปที่ 4.24 ซึ่งแสดงกลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เมื่อปริมาณของแมกนีเซียมคลอไรด์เริ่มต้นในสารละลายต่างกัน



รูปที่ 4.30 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ MgCl₂ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบฟลอย (○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

4.1.3.4 ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค

เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์เพิ่มมากขึ้น พื้นที่ผิวของอนุภาคมีแนวโน้มที่จะลดลง ในทุกตัวทำละลายแอลกอฮอล์ ดังกลไกในการเกิดอนุภาคดังรูปที่ 4.24 เพราะเมื่อการทำแห้งดำเนินไปถึงจุดที่ถูกควบคุมโดยการถ่ายเทมวล อนุภาคที่มีปริมาณของแข็งมากจะไปขัดขวางการระเหยออกของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ จึงทำให้แอลกอฮอล์เหลือในอนุภาคมากและพื้นที่ผิวดำ ซึ่งจะตรงข้ามกับอนุภาคที่มีปริมาณของแข็งน้อย ตัวทำละลายสามารถระเหยออกไปได้อย่างต่อเนื่องปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาคจึงต่ำและพื้นที่ผิวจึง ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้จากหัวข้อ 4.1.3.3 คือเมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาคจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นด้วย แต่ที่ความเข้มข้นของสายป้อนที่ 4 กรัมต่อเอทานอล 100 ml นั้น ตัวอย่างที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด อาจเป็นเพราะที่ความเข้มข้นและสภาวะในการอบแห้งแบบพ่นฝอยนี้ เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่จะเกิดเป็นของแข็งในละอองฝอยในปริมาณที่สามารถกำจัดแอลกอฮอล์ออกได้โดยไม่ไปขัดขวาง จึงทำให้เกิดพื้นที่ผิวสูงที่สุด ดังรูปที่ 4.31



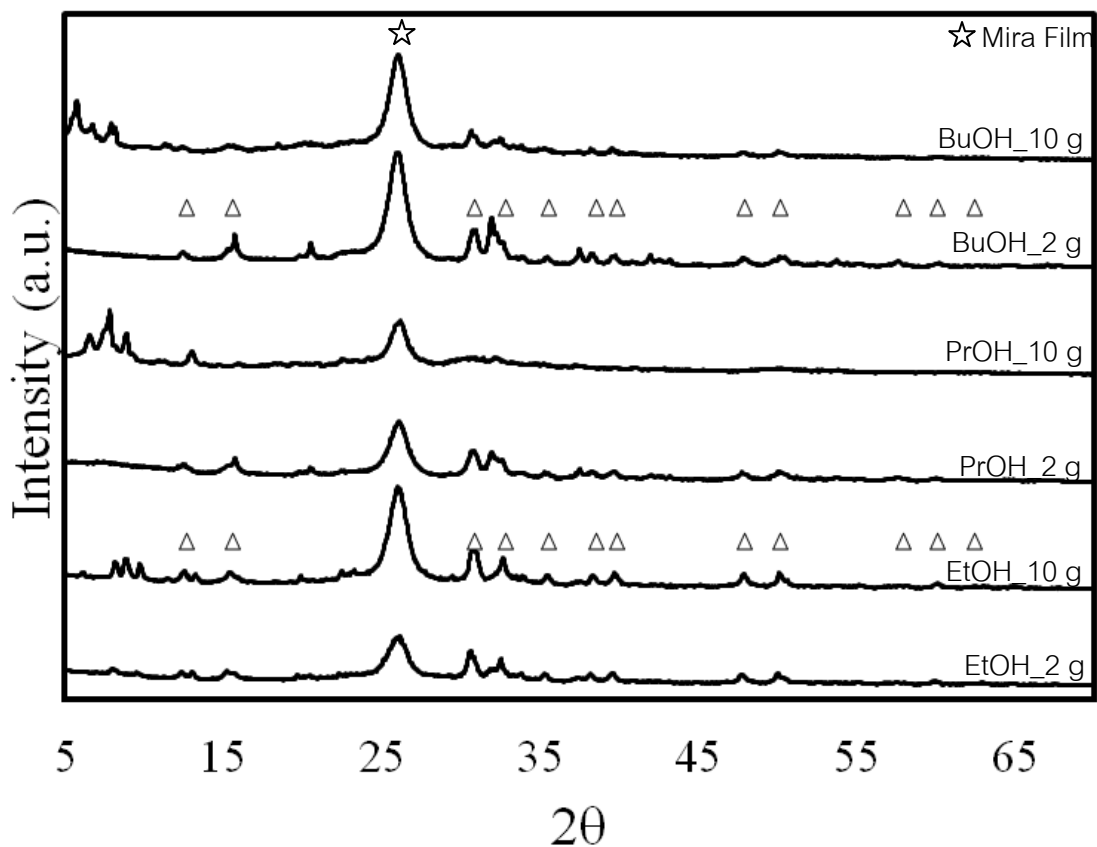
รูปที่ 4.31 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ MgCl₂ ต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

(○) เอทานอล (□) นอร์มอลโพรพานอล และ (△) นอร์มอลบิวทานอล

และ (—) แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์

4.1.3.5 ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค

โครงสร้างผลึกของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้ที่ความเข้มข้นของแมกนีเซียมคลอไรด์ต่างๆ มีแนวโน้มใกล้เคียงกับผลที่ได้จากหัวข้อ 4.1.1.5 และ 4.1.2.5 คือ ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดนอร์มอลโพรพานอลจะให้อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ ที่มีลักษณะเป็นอสัณฐานมากที่สุด (Amorphous) รองลงมาคือ นอร์มอลบิวทานอลและเอทานอล ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.32 และเช่นเดียวกัน ในบางตัวอย่างยังพบลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของผลึก $MgCl_2 \cdot H_2O$ ซึ่งไม่เป็นคุณสมบัติที่ต้องการของตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์



รูปที่ 4.32 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์
ที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ
(☆ Mira film, Δ $MgCl_2 \cdot H_2O$, \circ $MgCl_2 \cdot EtOH$, \diamond $MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

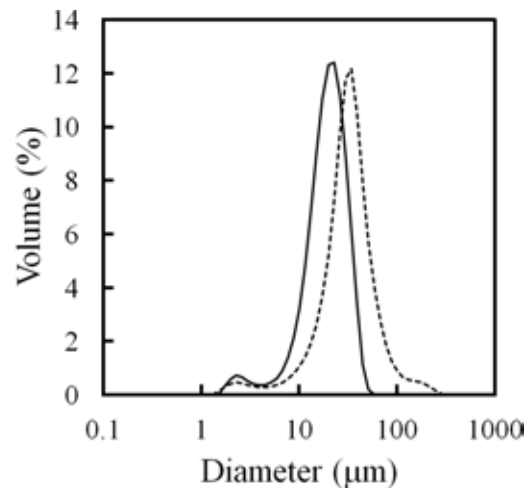
4.1.3.6 ผลต่อความแข็งแรงของอนุภาค

เมื่อนำอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์มาทดสอบการปั่นกวนเพื่อดูว่าอนุภาคมีความแข็งแรงที่เหมาะสมเพื่อจะนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ ผลการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคหลังการปั่นกวนนั้นมีขนาดที่ใหญ่มากขึ้น ดังตารางที่ 4.1 ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากการนำอนุภาคไปปั่นกวนด้วยเฮกเซนในปิกเกอร์นั้น อาจจะมีไอน้ำเล็กน้อยที่สามารถแทรกตัวลงไปในเฮกเซนได้จึงทำให้เกิดการเกาะรวมตัวกันมากขึ้น ซึ่งลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกวนแสดงในรูปที่ 4.33-4.35 โดยตัวอย่างก่อนปั่นกวนที่มีขนาดเล็กมากเท่าไร หลังจากปั่นกวนแล้วนั้น อนุภาคจะมีขนาดใหญ่เพิ่มมากขึ้นและการกระจายตัวของขนาดก็จะมากขึ้นอีกด้วย แต่ถ้าเริ่มต้นด้วยอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก (EtOH_2 g) พบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและการกระจายตัวของขนาดก็จะมากขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงว่าถ้าอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์มีขนาดเล็กมากเช่นเท่าไร อนุภาคนั้นก็จะมีความเสถียรต่ำ

ดังนั้น วิธีการปั่นกวนที่ต้องการทดสอบความแข็งแรงของอนุภาคนั้น ไม่เหมาะสำหรับการทดลอง เนื่องจากไม่เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในเรื่องของการแตกของอนุภาค แต่หลังจากปั่นกวน อนุภาคกลับมาเกาะรวมตัวกันมากขึ้น เนื่องจากในการทำการทดลองไม่ได้ทำภายใต้สภาวะบรรยากาศในโตรเจน ซึ่งในความเป็นจริงเฮกเซนอาจจะละลายความชื้นในอากาศลงไปได้ จึงทำให้อนุภาคที่ทำการปั่นกวนนั้นเสียสภาพและเกาะรวมตัวกัน

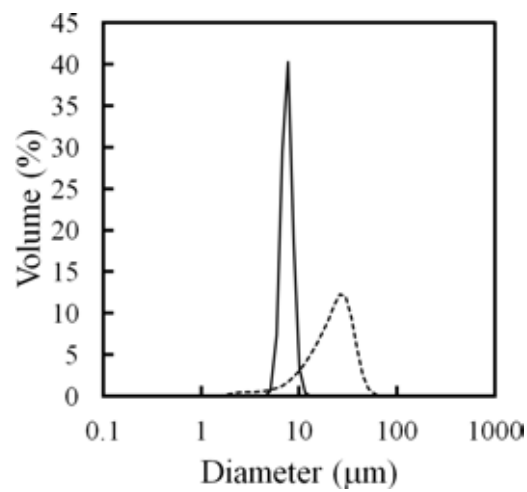
ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคและค่า CV ของอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกวน

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค (ไมครอน)		CV	
	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง
EtOH_2 g	16.89	23.46	4.18	4.52
PrOH_2 g	7.00	18.54	1.62	4.44
BuOH_2 g	5.31	28.19	1.67	14.74



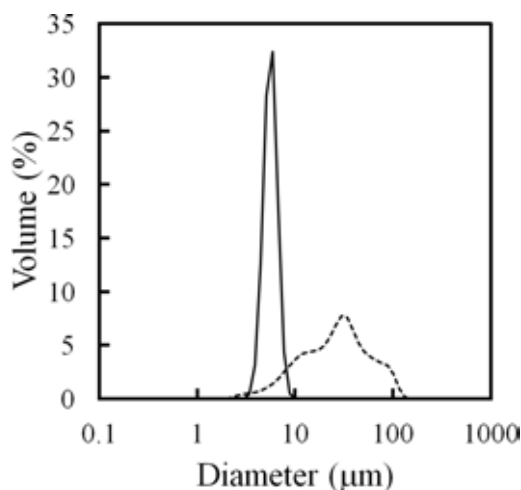
รูปที่ 4.33 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกววน ที่ความเข้มข้นสายป้อน 2 g/100 ml เมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล

(—) ก่อน และ (.....) หลัง



รูปที่ 4.34 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกววน ที่ความเข้มข้นสายป้อน 2 g/100 ml เมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอล

(—) ก่อน และ (.....) หลัง

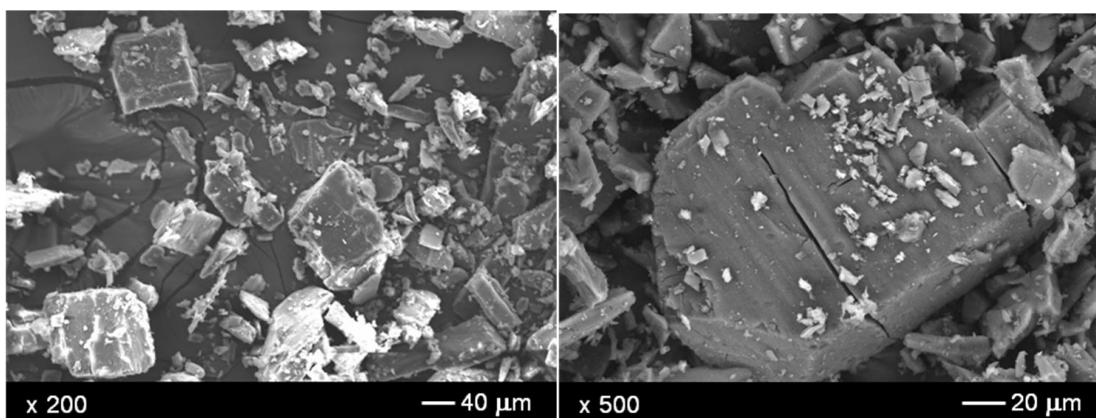


รูปที่ 4.35 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกววน ที่ความเข้มข้นสายป้อน 2 g/100 ml เมื่อใช้ตัวทำละลายนอร์มอลฮีทานอล (—) ก่อน และ (.....) หลัง

4.2 การศึกษาการเติมไซโคลเด็กซ์ตรินและชนิดของแอลกอฮอล์ในการเตรียมอนุภาค

4.2.1 ผลต่อลักษณะพื้นฐานของอนุภาค

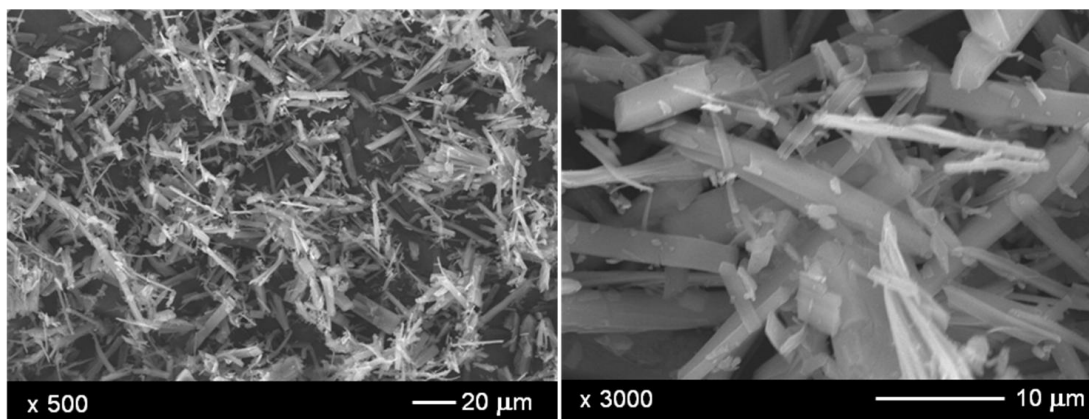
เบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินที่เติมลงไปในกระบวนการละลายแมกนีเซียมคลอไรด์มีลักษณะทางสัณฐาน ดังแสดงในรูปที่ 4.36 จากรูปจะเห็นว่าเบต้าไซโคลเด็กซ์ตรินมีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดใหญ่ มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 50 ไมครอน



รูปที่ 4.36 ลักษณะสัณฐานของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน

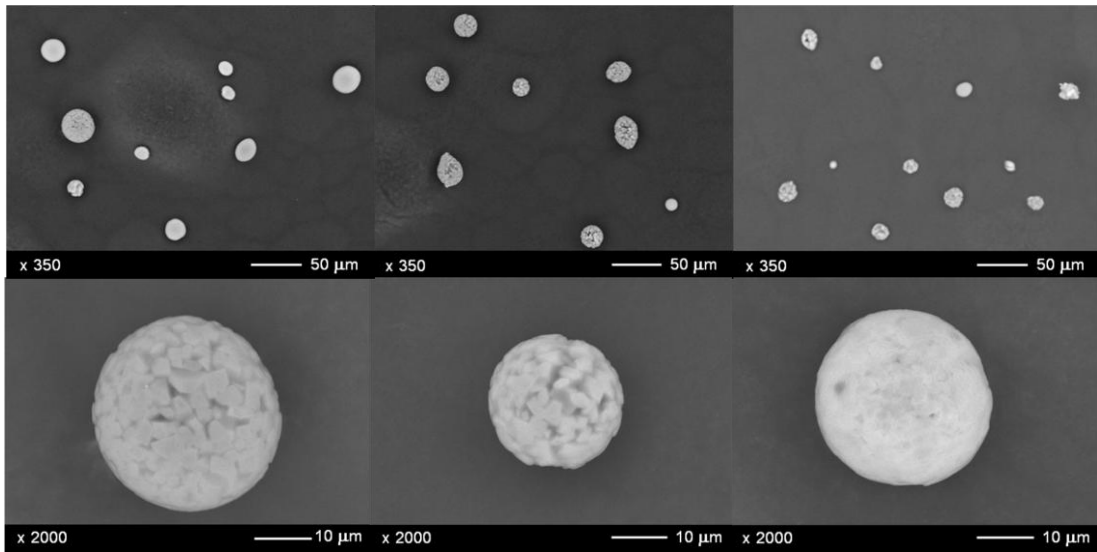
เมื่อนำเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินนี้ไปใส่ในเอทานอล พบว่าเบต้าไซโคลเด็กซ์ตรินไม่ละลายในเอทานอลที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเมื่อนำสารแขวนลอยของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินกับเอ

ทานอลนี้ไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย พบว่าลักษณะสัณฐานที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแท่งตัน (Rod) ดังรูปที่ 4.37 และเมื่อนำไปวัดขนาดด้วยเครื่อง Light Scattering Analyzer นั้นอนุภาคมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 13 ไมครอน



รูปที่ 4.37 ลักษณะสัณฐานของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินในเอทานอลเมื่อผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย

และเมื่อเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินผสมกับแมกนีเซียมคลอไรด์สัดส่วน เบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์เป็น 1.5 ต่อ 7 กรัม ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร พบว่าแอลกอฮอล์ทั้งสามชนิดให้ผลการละลายสารทั้งสองแตกต่างกันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยเอทานอลสามารถละลายสารทั้งสองได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนนอร์มอลโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอลจะสามารถละลายได้ แต่ยังเหลือตะกอนสีขาวบางส่วนเท่านั้น เมื่อนำสารละลายหรือสารแขวนลอยนี้ไปผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย ได้ผลดังรูปที่ 4.38 อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะผิวที่มีเหลี่ยมมุม คล้ายกับเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินเกาะตัวรวมกันและมีแมกนีเซียมคลอไรด์หุ้มล้อมอยู่ภายนอก ซึ่งยืนยันโดยการทำ SEM-EDX เพื่อทดสอบธาตุที่อยู่บนพื้นผิว และพบว่าธาตุที่อยู่บนผิวอนุภาคนั้นประกอบด้วย Mg, Cl และ O เท่านั้น ไม่พบธาตุ C แต่อย่างใด โดยได้ทดสอบโดยการยิงเป็นจุดและยิงเป็นแผนภาพแสดงดังรูปที่ 4.39 และ 4.40 ตามลำดับ

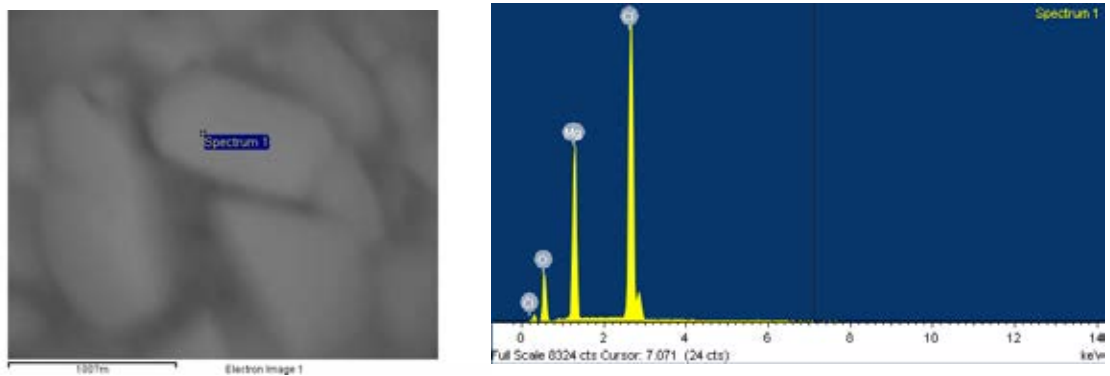


(a)

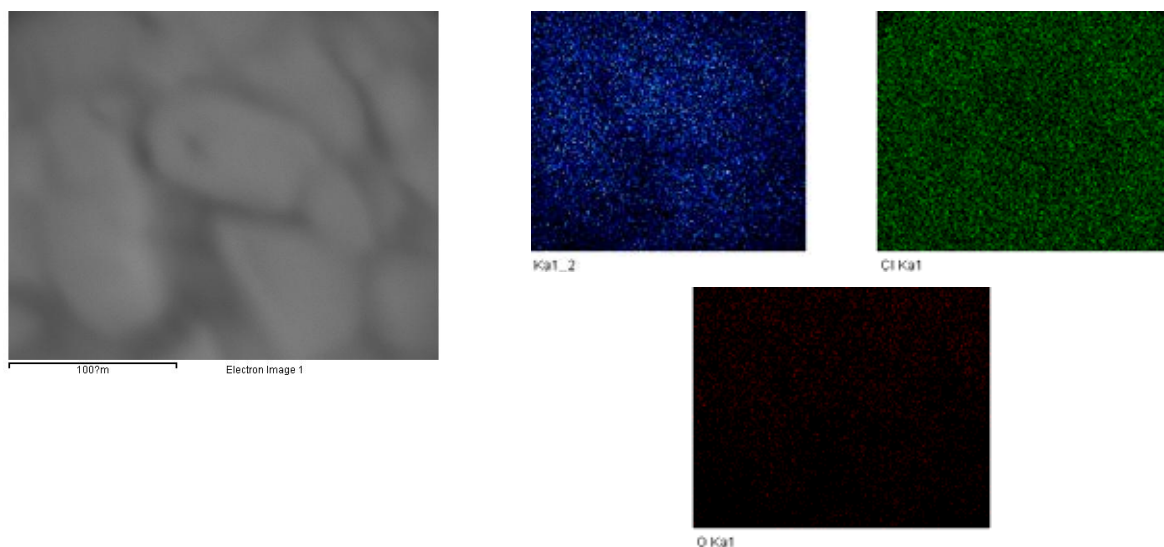
(b)

(c)

รูปที่ 4.38 ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5 ต่อ 7 กรัม ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร (a) เอทานอล, (b) นอร์มอลโพรพานอล และ (c) นอร์มอลบิวทานอล

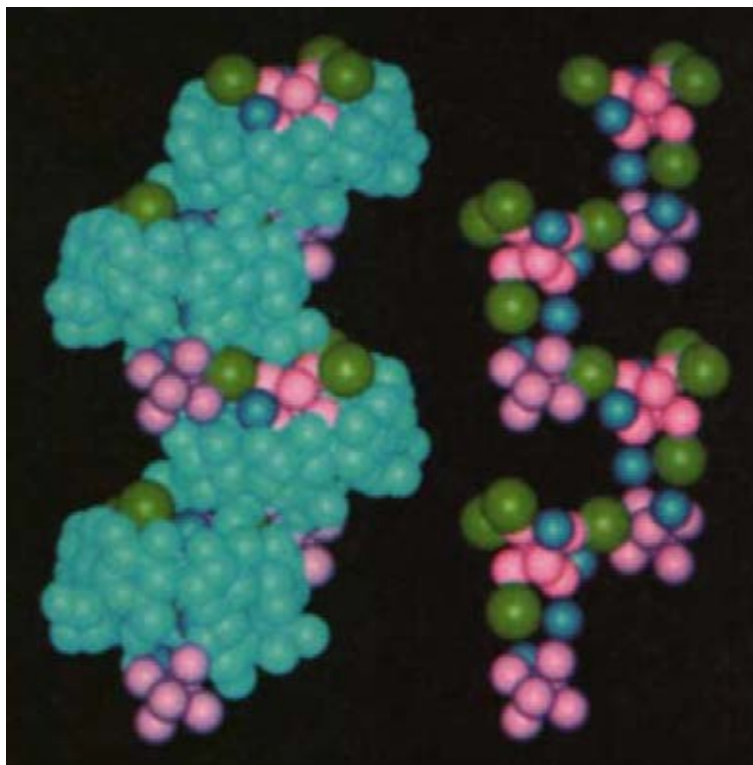


รูปที่ 4.39 SEM-EDX แบบจุดของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5 ต่อ 7 กรัม ตัวทำละลายเอทานอล 100 มิลลิลิตร



รูปที่ 4.40 SEM-EDX แบบแผนภาพของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผ่านเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5 ต่อ 7 กรัม ตัวทำละลายเอทานอล 100 มิลลิลิตร (สีน้ำเงินแทน Mg, สีเขียวแทน Cl, สีแดงแทน O)

ผลการละลายของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินในเอทานอลนั้น เมื่อพิจารณาจะพบว่า เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินหนัก 1.5 กรัม ไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในเอทานอล 100 มิลลิลิตร เมื่อลองเพิ่มแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ลงไปในสารละลาย 2 กรัม พบว่าสารละลายนี้ยังไม่สามารถละลายได้สมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์เป็น 7 กรัม พบว่าสารละลายนี้สามารถละลายเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินและแมกนีเซียมคลอไรด์ได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากว่าปริมาณโมลของแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เติมลงไป อาจจะมากเพียงพอที่จะทำให้ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนนี้ได้มีนักวิจัยศึกษาถึงแบบจำลองการเกิดไว้ดังรูปที่ 4.41



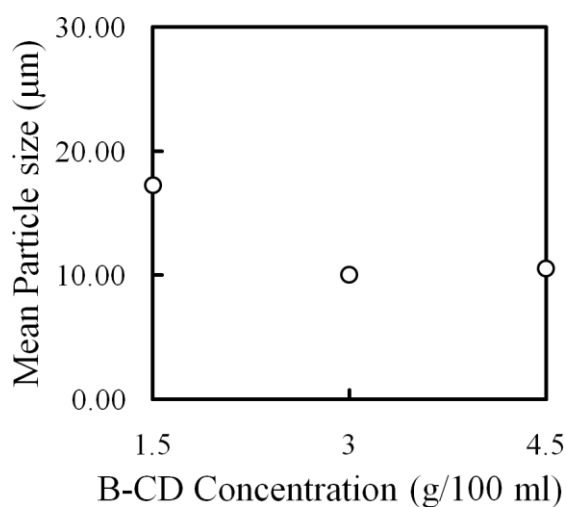
รูปที่ 4.41 แบบจำลองสารประกอบเชิงซ้อนของเบต้า-ไซโคลเด็กตรินและแมกนีเซียมคลอไรด์ [36]

(● B-CD, ● Cl, ● Mg1, ● Mg2, ● Water)

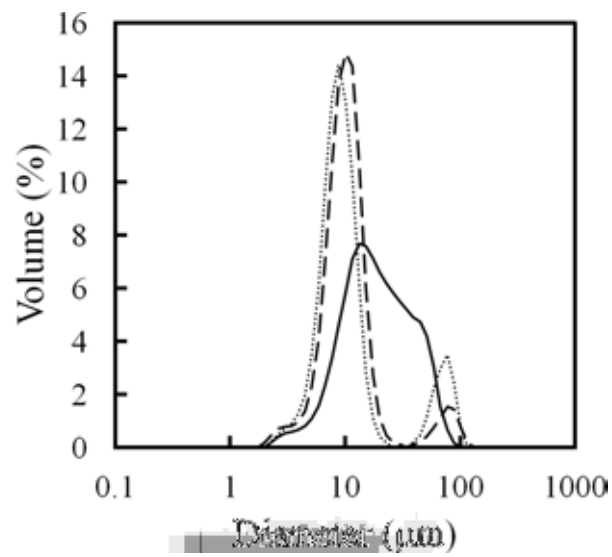
แบบจำลองดังรูปแสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Inclusion complex) ของแมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรตกับเบต้า-ไซโคลเด็กตริน ซึ่งจะพบว่าแมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรตนั้น จะมีรูปร่างเป็นแผงขดไปมา (Herringbone-like) ซึ่งจะแทรกตัวอยู่ในโพรงของเบต้า-ไซโคลเด็กตริน ซึ่งลักษณะนี้จะช่วยเสริมความสามารถในการละลายของเบต้า-ไซโคลเด็กตริน จึงทำให้เมื่อเติมแมกนีเซียมคลอไรด์ลงไปมากขึ้นจึงมีผลทำให้เบต้า-ไซโคลเด็กตรินละลายในเอทานอลได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ดี แบบจำลองนี้ได้ใช้แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ซึ่งในงานวิจัยใช้แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ ดังนั้นจึงต้องศึกษาถึงลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนต่อไป

4.2.2 ผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

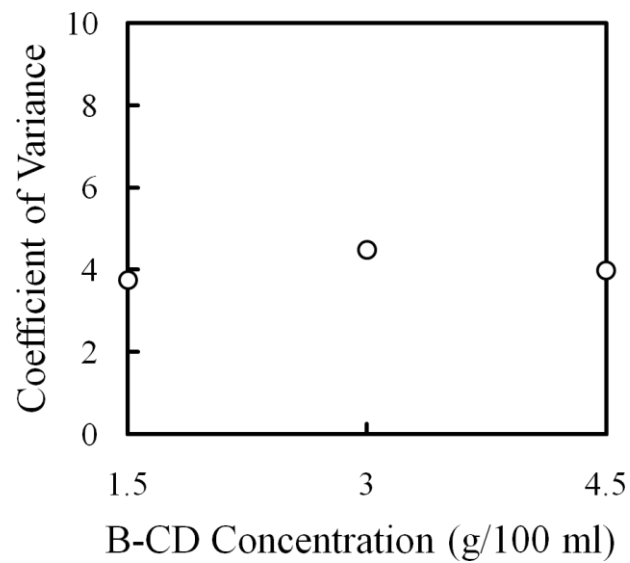
เริ่มต้นจะพิจารณาปริมาณการเติมเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินต่างๆ ที่ 1.5, 3.0 และ 4.5 กรัม โดยใช้แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ 7 กรัม ในเอทานอล 100 มิลลิลิตร หลังจากให้ความร้อนพร้อมปั่นจนแล้ว พบว่าสามารถละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินได้เป็นอย่างดี เมื่อเทียบกับการละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินลงในเอทานอลอย่างเดียว จะพบว่าเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินไม่สามารถละลายได้ หลังจากนั้นนำสารละลายมาผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย ขนาดของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน เป็นดังรูปที่ 4.42 โดยเมื่อเพิ่มปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินเข้าไปนั้น ขนาดอนุภาคจะเล็กลง โดยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแสดงดังรูปที่ 4.43 และเมื่อคำนวณค่า CV แล้วจะได้ดังรูปที่ 4.44 โดยค่า CV ที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินมากขึ้น เนื่องจากเมื่อพิจารณากราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค จะเห็นว่าที่ปริมาณการเติมเบต้าไซโคลเดกซ์ตริน 3.0 และ 4.5 กรัม จะเกิดยอดกราฟขึ้นที่ประมาณ 100 ไมครอน ซึ่งน่าจะเกิดจากความไม่เสถียรของอนุภาค จึงทำให้อนุภาคเกาะรวมตัวกันมาก



รูปที่ 4.42 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล



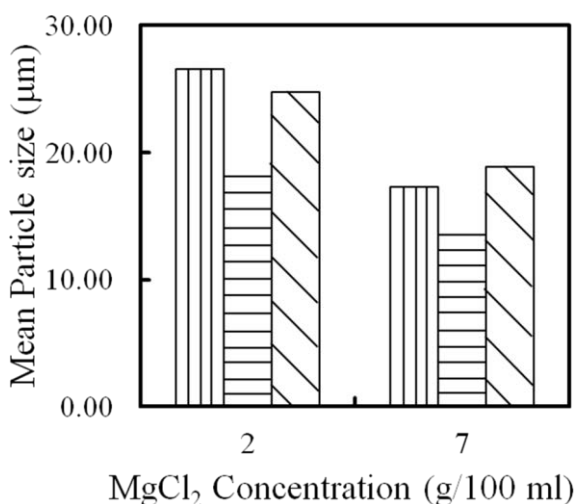
รูปที่ 4.43 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล
 (—) 1.5 g B-CD (---) 3.0 g B-CD (.....) 4.5 g B-CD



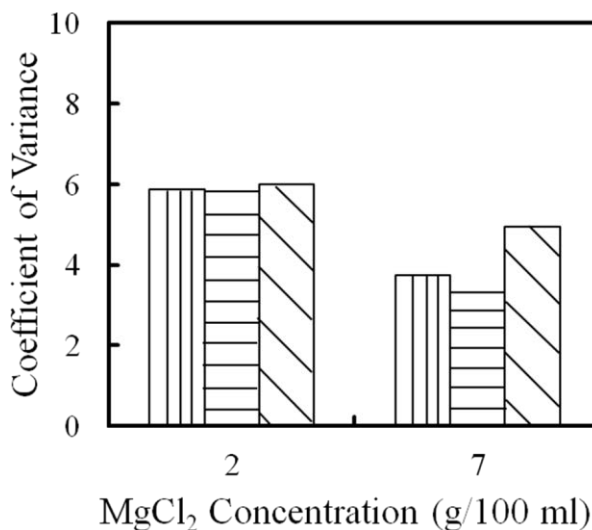
รูปที่ 4.44 Coefficient of Variance ที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล

ต่อมาจะศึกษาถึงชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำละลายสารผสมของแมกนีเซียมคลอไรด์ และเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทริน โดยเติมไซโคลเด็กซ์ทรินลงไป 1.5 กรัม ในแมกนีเซียมคลอไรด์ 2 และ 7 กรัม ในแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร ซึ่งผลการละลายที่ได้แตกต่างกัน คือ สัดส่วนเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5:2 กรัม ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ทุกชนิดนั้น สารไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันเลย แต่เมื่อสัดส่วนของแมกนีเซียมคลอไรด์เพิ่มมากขึ้นเป็น 7 กรัม พบว่าจะสามารถละลายเป็นสารละลายเนื้อเดียวกันได้

เมื่อวิเคราะห์ขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นหลังจากการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น พบว่าในทุกชนิดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ อนุภาคผสมที่สัดส่วนความเข้มข้นเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5:2 กรัม จะมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคผสมที่สัดส่วนความเข้มข้นเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5:7 กรัม ดังรูปที่ 4.45 และการกระจายตัวก็จะมีค่ามากกว่าด้วย (รูปที่ 4.46) ที่เป็นเช่นนี้เพราะผลของการละลายที่แตกต่างกัน คือสารผสมที่สัดส่วนเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5:2 กรัม ไม่ละลายนั้น ในขั้นตอนการป้อนสารเข้าเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอยจะป้อนในรูปของสารแขวนลอย (Slurry) จึงทำให้อนุภาคที่ได้ใหญ่กว่าและการกระจายตัวของขนาดกว้างกว่า เมื่อเทียบกับที่สัดส่วนสารผสมของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5:7 กรัม ซึ่งสามารถละลายเข้ากันเป็นสารละลายได้



รูปที่ 4.45 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของ MgCl₂ ต่างๆ โดยใช้เบต้า-ไซโคลเด็กซ์ทริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย
(▨) เททานอล (▤) นอร์มอลโพรพานอล และ (▥) นอร์มอลบิวทานอล



รูปที่ 4.46 Coefficient of Variance ที่ความเข้มข้นของ MgCl₂ ต่างๆ

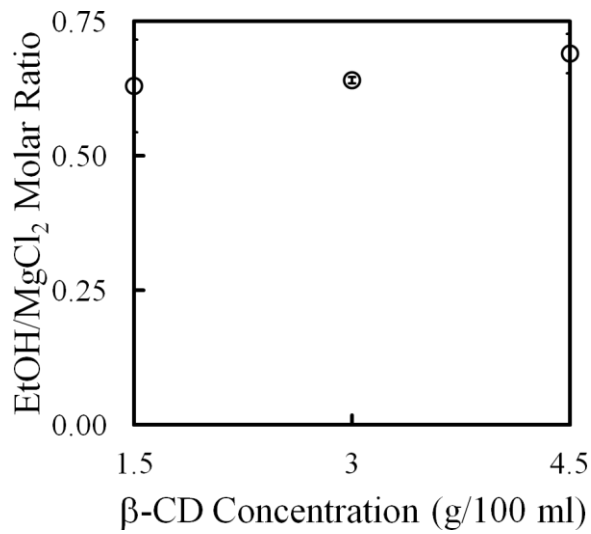
โดยใช้เบต้า-ไซโคลเด็คซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

(▨) เอทานอล (▤) นอร์มอลโพรพานอล และ (▧) นอร์มอลบิวทานอล

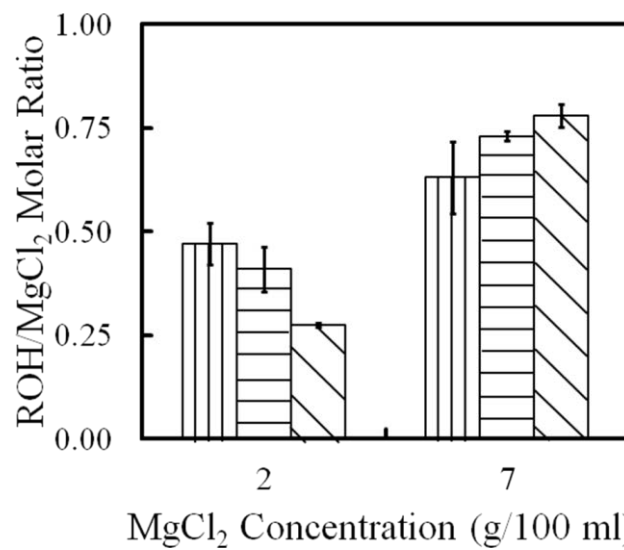
4.2.3 ผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่

ปริมาณของเอทานอลที่เหลืออยู่ในอนุภาค เมื่อเติมเบต้าไซโคลเด็คซ์ตรินปริมาณต่างๆ พบว่าเมื่อเบต้าไซโคลเด็คซ์ตรินมากขึ้น อนุภาคที่ได้มีปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในอนุภาคมากขึ้นเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.47 เนื่องจากปริมาณของของแข็งที่ละลายอยู่มาก เมื่อเจอความร้อนจากก๊าซไนโตรเจนจนตัวทำละลายระเหยออกไป เกิดเป็นของแข็งของเบต้าไซโคลเด็คซ์ตรินกับแมกนีเซียมคลอไรด์ ซึ่งของแข็งที่มากขึ้นจะไปขัดขวางการระเหยออกของตัวทำละลายดังที่ได้กล่าวไปแล้ว

เมื่อพิจารณาถึงผลของสัดส่วนเบต้าไซโคลเด็คซ์ตรินต่อแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ 1.5:2 และ 1.5:7 กรัม พบว่าสัดส่วนที่มากขึ้นก็จะทำให้มีปริมาณแอลกอฮอล์เหลืออยู่ในอนุภาคมากขึ้นด้วย เนื่องจากผลของปริมาณของแข็งที่มีมากกว่า เช่นเดียวกันกับที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น (รูปที่ 4.48)



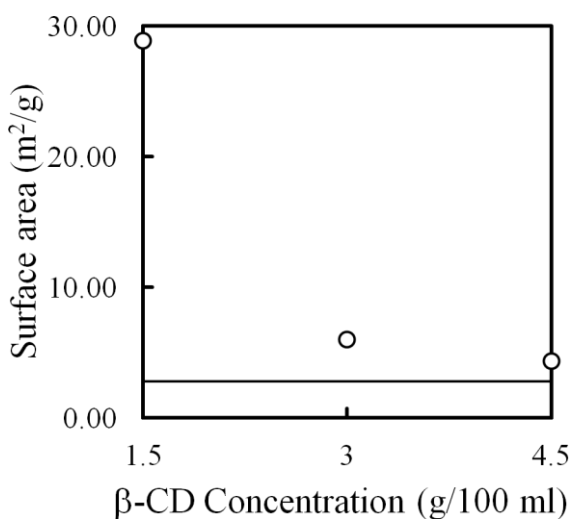
รูปที่ 4.47 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล



รูปที่ 4.48 ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลือในอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ MgCl₂ ต่างๆ โดยใช้เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย (□) เอทานอล (▨) นอร์มอลโพรพานอล และ (▧) นอร์มอลบิวทานอล

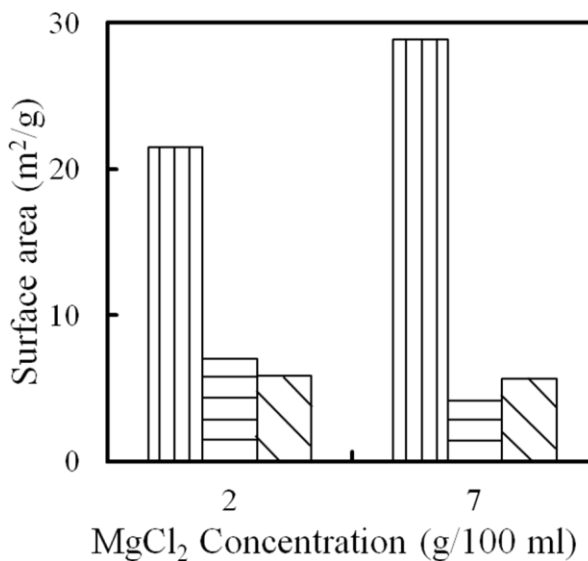
4.2.4 ผลต่อโครงสร้างรูพรุนของอนุภาค

พื้นที่ผิวของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินมีค่าลดน้อยลง เมื่อปริมาณของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินเพิ่มขึ้น เนื่องจากคุณสมบัติของเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่ไม่เกิดรูพรุนหลังจากที่ผ่านการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยพื้นที่ผิวของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินที่ใช้ตัวทำละลายเอทานอล มีพื้นที่ผิว 5.45 ตารางเมตรต่อกรัม ดังนั้นเมื่อปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินมีเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวของอนุภาคก็จะมีค่าลดลง ดังรูปที่ 4.45



รูปที่ 4.49 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่ความเข้มข้นของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายเอทานอล และ (—) แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์

เมื่อพิจารณาปริมาณแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เพิ่มขึ้นในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างๆ ที่ปริมาณเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน 1.5 กรัม อนุภาคผสมที่ได้จากตัวทำละลายเอทานอลพบว่ามีพื้นที่ผิวมีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากตัวทำละลายเอทานอลนั้นมีจุดเดือดที่ต่ำ สามารถถูกกำจัดออกไปได้ง่าย โดยปริมาณแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มากขึ้นนี้ เป็นส่วนที่ทำให้เกิดพื้นที่ผิวใหม่ขึ้นมา ส่วนตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอลนั้น จะเห็นว่าพื้นที่ผิวมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากตัวทำละลายแอลกอฮอล์สองชนิดนี้นั้นมีจุดเดือดที่สูง กำจัดออกได้ยาก ยิ่งเมื่อปริมาณแมกนีเซียมคลอไรด์เพิ่มขึ้นก็จะยิ่งทำให้เกิดพื้นที่ผิวใหม่ขึ้นมาอีก ผลแสดงดังรูปที่ 4.50



รูปที่ 4.50 พื้นที่ผิวของอนุภาค ที่ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ ต่างๆ

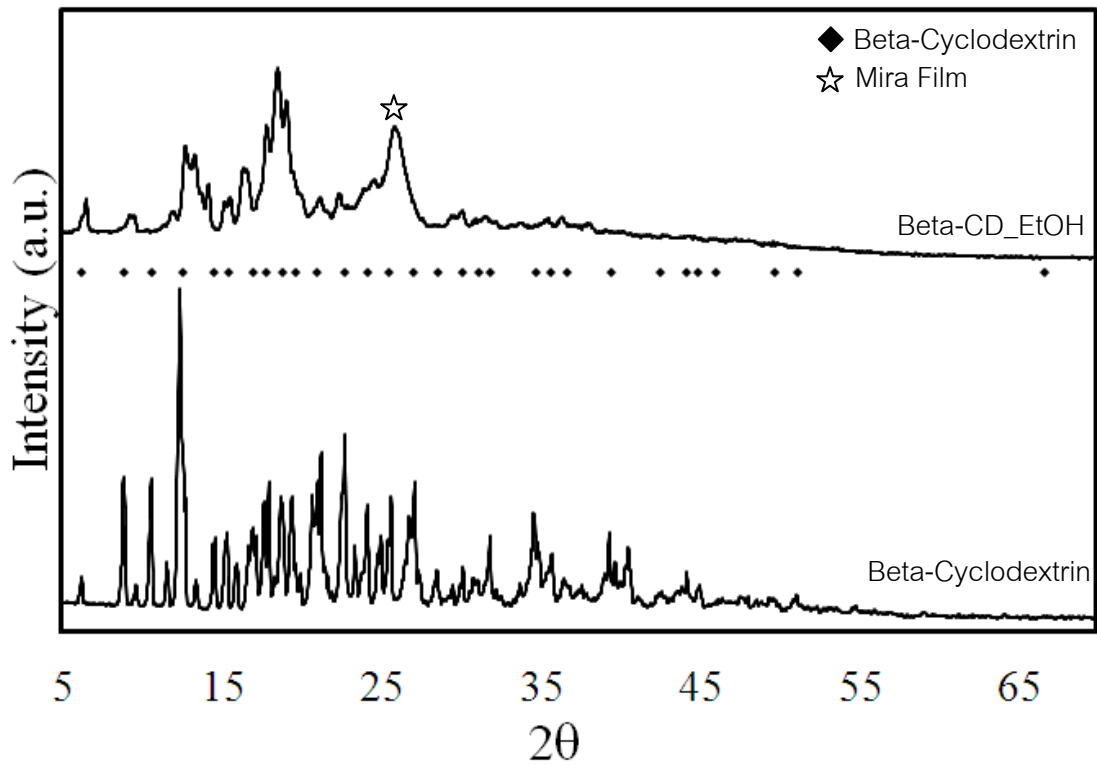
โดยใช้เบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน 1.5 กรัมและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกันในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

(▨) เอทานอล (▤) นอร์มอลโพรพานอล และ (▧) นอร์มอลบิวทานอล

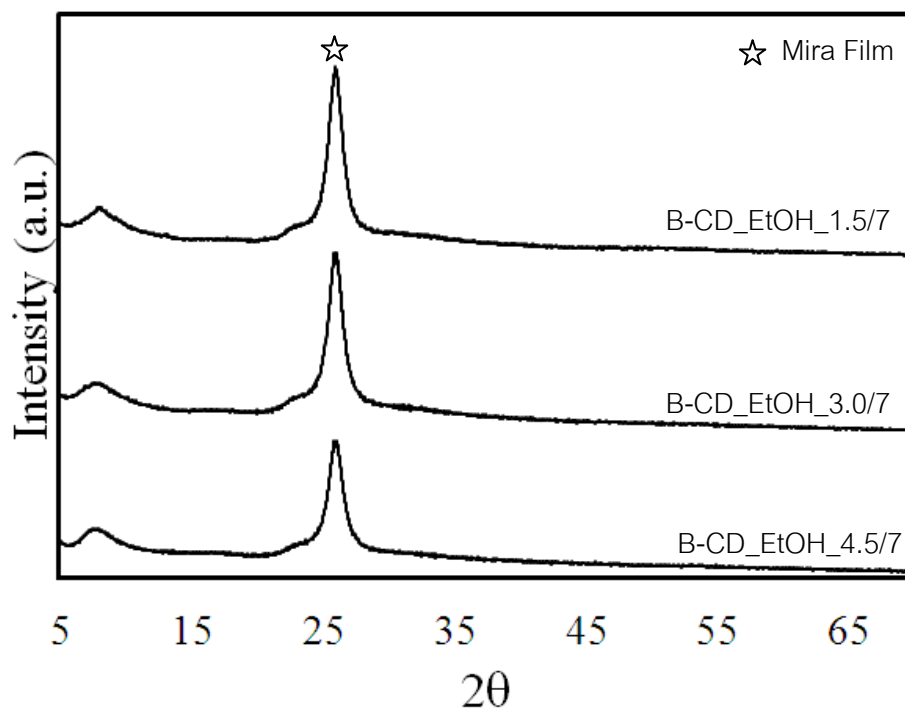
4.2.5 ผลต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาค

โครงสร้างผลึกของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินแสดงดังรูปที่ 4.51 โดยเริ่มต้นได้ทดสอบการละลายของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตริน ซึ่งพบว่าไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ และเมื่อนำสารแขวนลอยของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินในเอทานอลมาอบแห้งแบบพ่นฝอย จะได้ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ เป็นดังรูป 4.51 ซึ่งพบว่าอนุภาคหลังจากการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น มีความเป็นผลึกลดลงเล็กน้อย ดังจะเห็นได้จากระนาบผลึกบางระนาบของเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินหายไป หรือความเข้มลดลง ซึ่งผลเหล่านี้แสดงว่าเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินสามารถละลายได้เล็กน้อยในเอทานอล จึงทำให้โครงสร้างผลึกหายไปบางส่วน

เมื่อพิจารณาปริมาณการเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ตรินลงในแมกนีเซียมคลอไรด์ ปรากฏว่าโครงสร้างผลึกของอนุภาคผสมที่ได้หายไปอย่างชัดเจน ดังรูปที่ 4.52 ซึ่งจากรูปจะเห็นเพียงยอดกราฟของ Mira film ที่ $2\theta = 26^\circ$ เท่านั้นที่ชัดเจน และจะเหลือโครงสร้างผลึกเล็กน้อยในช่วง $2\theta = 5-10^\circ$ ผลที่เกิดขึ้นนี้ อาจเป็นเพราะเบต้าไซโคลเดกซ์ตรินที่ละลายผสมอยู่ในสารละลายนั้น หลังจากทีอบแห้งแบบพ่นฝอยแล้ว จะช่วยไปขัดขวางการตกผลึกกลับคืนมา (Recrystallize) ของแมกนีเซียมคลอไรด์ จึงทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึกต่ำมาก



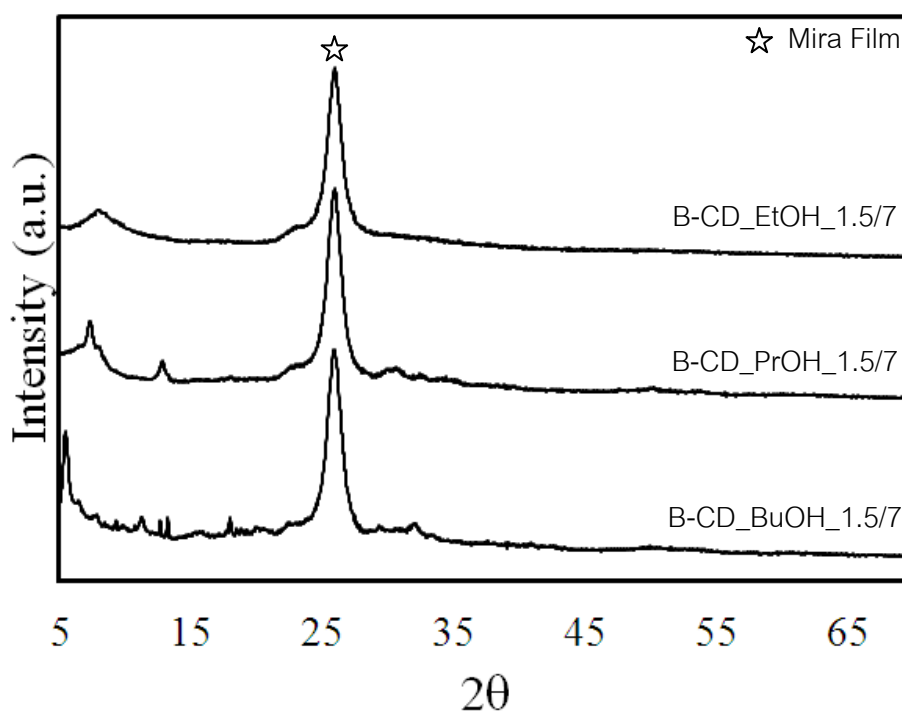
รูปที่ 4.51 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตริน



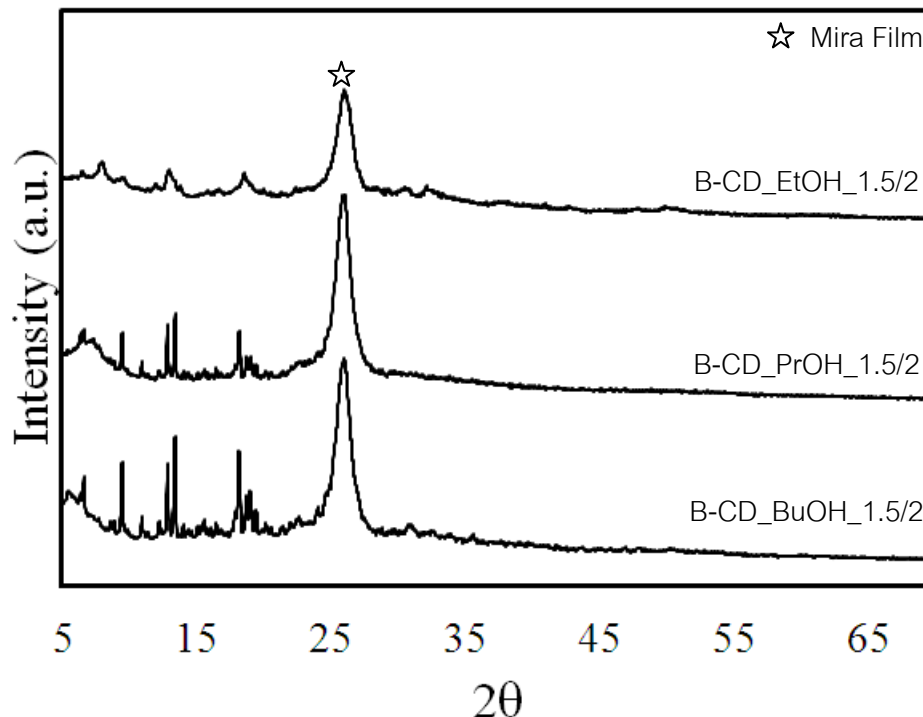
รูปที่ 4.52 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ ที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินปริมาณต่างๆ

และเมื่อวิเคราะห์ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินที่ใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์และสัดส่วนต่างกัน (รูปที่ 4.53-4.54) ผลที่ได้จากรูปที่ 4.53 พบว่าตัวทำละลายเอทานอลสามารถขัดขวางการตกผลึกกลับของแมกนีเซียมคลอไรด์ได้ดีที่สุด ส่วนตัวทำละลายนอร์มอลโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอลจะให้โครงสร้างผลึกของอนุภาคบ้างเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการละลายที่ไม่สมบูรณ์ของสารละลายทั้งสองตัว

และเมื่อพิจารณาสัดส่วนของแมกนีเซียมคลอไรด์กับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินที่แตกต่างกัน พบว่า สัดส่วน B-CD/MgCl₂ = 1.5/2 จะให้อนุภาคที่มีโครงสร้างความเป็นผลึกที่มากกว่า เนื่องจากปัจจัยในเรื่องการละลายที่สารผสมไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ จึงทำให้เห็นแถบสัญญาณของระนาบผลึกของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในช่วง $2\theta = 5-25^\circ$



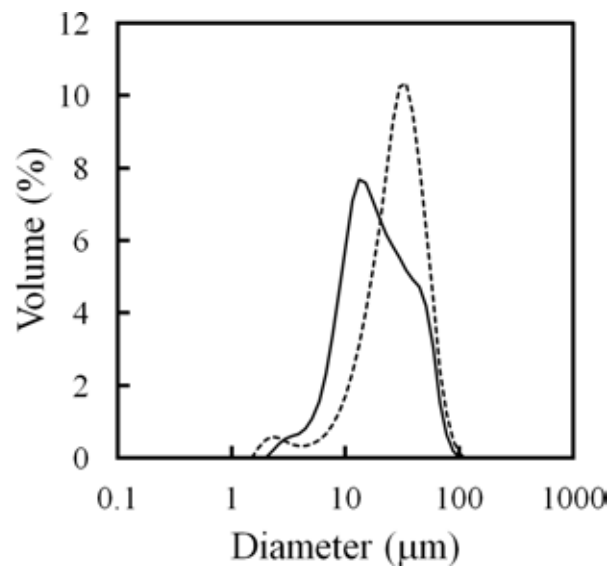
รูปที่ 4.53 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างๆ (สัดส่วน B-CD/MgCl₂ = 1.5/7)



รูปที่ 4.54 ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินที่ผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเมื่อใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่างๆ (สัดส่วน B-CD/MgCl₂ = 1.5/2)

4.2.6 ผลต่อความแข็งแรงของอนุภาค

ทดสอบความแข็งแรงของอนุภาคด้วยตัวอย่าง B-CD_EtOH_1.5/7 ได้ผลของการกระจายตัวของขนาดดังรูปที่ 4.55 โดยเริ่มต้นตัวอย่างมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 17.26 ไมครอน CV = 3.75 และหลังจากที่ปั่นจนแล้ว อนุภาคที่ได้มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 24.34 และค่า CV = 5.40 จากผลการทดลองนี้ แสดงว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นหลังจากการปั่นจนที่ 300 รอบต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง ไม่ได้ทำให้อนุภาคแตกตัว แต่ทำให้เกิดการเกาะรวมตัวกันมากขึ้นอีก ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับที่จะทดสอบความแข็งแรงของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์



รูปที่ 4.55 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก่อนและหลังการปั่นกววน
ของตัวอย่าง B-CD_EtOH_1.5/7 (—) ก่อน และ (-----) หลัง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

สภาวะในการอบแห้งแบบพ่นฝอย คือ อุณหภูมิก๊าซขาเข้า อัตราเร็วของสายป้อน และความเข้มข้นของสายป้อน สามารถผลิตอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมได้ ซึ่งเมื่อพิจารณาปัจจัยต่างๆ สามารถสรุปผลการศึกษาดังนี้

1. เมื่ออุณหภูมิของก๊าซขาเข้าสูงขึ้น อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์จะมีขนาดเล็กลง มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบลง ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ลดลง พื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่ออุณหภูมิก๊าซขาเข้าสูงมากเกินไป

2. เมื่ออัตราเร็วของสายป้อนสูงขึ้น อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้น มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้างมากขึ้น ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวลดลง

3. เมื่อความเข้มข้นของสายป้อนสูงขึ้น อนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้น มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้างมากขึ้น ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวลดลง

แอลกอฮอล์ทั้งสามชนิดคือ เอทานอล นอร์มอลโพรพานอล และนอร์มอลบิวทานอลจะส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์เป็นหลัก โดยนอร์มอลโพรพานอล จะสามารถทำลายโครงสร้างผลึกได้มากที่สุด รองลงมาคือ นอร์มอลบิวทานอลและเอทานอลตามลำดับ

กลไกการเกิดอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย คือ หัวฉีดชนิดสองของไหลจะสร้างละอองฝอยทรงกลม เมื่ออุณหภูมิก๊าซขาเข้าสูงขึ้น จะทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนความร้อนสูงขึ้น ซึ่งส่งผลต่อปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่จะมีปริมาณลดลง ทำให้อนุภาคมีโอกาสที่จะเกาะตัวกันน้อยลง เมื่ออัตราเร็วของสายป้อนสูงขึ้น หัวฉีดจะสร้างละอองฝอยที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ทำให้ไม่สามารถระเหยตัวทำลายแอลกอฮอล์ออกได้สมบูรณ์ อนุภาคจึงมีแอลกอฮอล์เหลือมาก โอกาสที่อนุภาคจะเกาะรวมตัวกันสูง และเมื่อความเข้มข้นของสายป้อน

สูงขึ้น ของแข็งที่เกิดขึ้นมาในละอองฝอยจะมีมาก เมื่อถึงจุดหนึ่งจะไปขัดขวางการระเหยออกของ แอลกอฮอล์ทำให้ปริมาณแอลกอฮอล์เหลืออยู่มาก และพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นจึงมีน้อยลง

เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินที่เติมลงไปจะช่วยลดโครงสร้างผลึกของอนุภาคผสมให้มีความเป็น ผลึกที่ต่ำมากได้เป็นอย่างดี โดยปริมาณสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดคือ เบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินต่อ แมกนีเซียมคลอไรด์ 1.5:7 กรัม ซึ่งสัดส่วนที่นอกเหนือจากนี้ จะให้อนุภาคที่มีความผลึกอยู่ เล็กน้อย เนื่องจากที่สัดส่วนนี้แมกนีเซียมคลอไรด์มีปริมาณมากเพียงพอที่จะเกิดสารประกอบ เชน้ำขึ้นกับเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน ซึ่งจะช่วยให้การละลาย และเมื่อตกผลึกคืนกลับมา นั้น ก็ จะ ขัดขวางการเกิดเป็นผลึกของกันและกันได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เพื่อให้งานวิจัยสมบูรณ์มากขึ้น ควรนำอนุภาคแมกนีเซียมคลอไรด์ที่สังเคราะห์ได้ไป เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และนำไปสังเคราะห์โพลีเอททีลีนต่อไป เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์โพลีเอททีลีน ว่าสอดคล้องกับ คุณสมบัติของตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ผลิตได้หรือไม่

2. เนื่องจากผลการวิเคราะห์ลักษณะการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ (XRD Pattern) ของสาร เชน้ำขึ้นแมกนีเซียมคลอไรด์และเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทริน มีลักษณะที่ไม่มีพีคของการกระเจิงของรังสี เอ็กซ์ที่เห็นได้ชัด ซึ่งทำให้ไม่สามารถยืนยันได้ชัดเจนว่าเป็นสารประกอบใด ดังนั้น เพื่อเป็นการ พิสูจน์ว่าแมกนีเซียมคลอไรด์นั้นเข้าไปเกิดเป็นสารเชิงซ้อน (Inclusion Complex) กับเบต้า-ไซโคล เดกซ์ทริน อาจจะใช้ Infrared Spectroscopy เพื่อดูว่ามีพันธะของ C-C อยู่หรือไม่

รายการอ้างอิง

- [1] Kashiwa, N., *The discovery and progress of MgCl₂-supported TiCl₄ catalysts*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. 42(1): p. 1-8.
- [2] Malpass, D.B., *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*. 2010: Wiley-Scrivener
- [3] Soga, K. and T. Shiono, *Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations*. Progress in Polymer Science (Oxford), 1997. 22(7): p. 1503-1546.
- [4] Jalali Dil, E., et al., *Effect of dealcoholation of support in MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts on catalyst activity and polypropylene powder morphology*. Polymer Bulletin, 2009. 64(5): p. 445-457.
- [5] Ray Hoff, R.T.M., *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*. 2010.
- [6] Bukatov, G.D., et al., *Supported titanium-magnesium catalysts for propylene polymerization*. Kinetics and Catalysis, 2008. 49(6): p. 782-790.
- [7] Chung, J.S., et al., *Effect of ethanol treatment in the preparation of MgCl₂ support for the propylene polymerization catalyst*. Macromolecules, 1995. 28(5): p. 1717-1718.
- [8] Choi, J.H., et al., *The effect of alcohol treatment in the preparation of MgCl₂ support by a recrystallization method on the catalytic activity and isotactic index for propylene polymerization*. European Polymer Journal, 1996. 32(4): p. 405-410.
- [9] Luciani, L., M. Pondrelli, and R. Invernizzi, *Method for preparing a solid catalyst component for ethylene (co)polymerization*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 1992.
- [10] Brems, P. and G.L.G. Debras, *Olefin polymerization catalyst based on magnesium chloride complexes*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 1996.
- [11] Forte, M.C. and F.M.B. Coutinho, *Highly active magnesium chloride supported ziegler-natta catalysts with controlled morphology*. European Polymer Journal, 1996. 32(2): p. 223-231.

- [12] Ma, Z., et al., *Study of propylene polymerization catalyzed by spherical MgCl₂-supported ziegler-natta catalyst system: Preparation of spherical support*. Polymer - Plastics Technology and Engineering, 2005. 44(8-9): p. 1475-1483.
- [13] Klendworth, D.D., M.K. Reinking, and E.D. Kist, *Magnesium chloride support*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 2008.
- [14] Invernizzi, R., et al., *Supported catalysts for the polymerization of ethylene*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 1983.
- [15] Chadwick, J.C. and J.C. van der Sar, *Preparation of spherical magnesium alkoxide particles*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 1988.
- [16] Jiang, T., et al., *Preparation of porous spherical MgCl₂/SiO₂ complex support as precursor for catalytic propylene polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 98(3): p. 1296-1299.
- [17] Yu, H.J., et al., *Study on morphology and particle size distribution of polypropene catalyzed by novel spherical Ziegler-Natta catalyst*. Polymer - Plastics Technology and Engineering, 2004. 43(4): p. 1115-1128.
- [18] Diaz-Barrios, A., et al., *Olefin polymerization catalyst with additive comprising aluminum-silicon composition, calixarene derivatives or cyclodextrin derivatives*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 1998.
- [19] Komiyama, M. and H. Hirai, *Selective syntheses using cyclodextrin as catalyst. I. Control of orientation in the attack of dichlorocarbene at phenolates*. Journal of the American Chemical Society, 1983. 105(7): p. 2018-2021.
- [20] Hapiot, F., et al., *Cyclodextrins and their applications in aqueous-phase metal-catalyzed reactions*. Comptes Rendus Chimie, 2010.
- [21] Easton, C.J., *Cyclodextrin-based catalysts and molecular reactors*. Pure and Applied Chemistry, 2005. 77(11): p. 1865-1871.

- [22] Xu, R., et al., *Preparation of spherical MgCl₂-supported late-transition metal catalysts for ethylene polymerization*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006. 207(8): p. 779-786.
- [23] Raymond B. Seymour, T.C., *Advances in Polyolefins*. 1987.
- [24] Iiskola, E. and J. Koskinen, *Procedure for Manufacturing Catalyst Components for Polymerizing Olefines*, in *European Patent*. 1988.
- [25] Parada, A., et al., *Influence of support recrystallization techniques on catalyst performance in olefin polymerization*. *European Polymer Journal*, 2002. 38(10): p. 2093-2099.
- [26] Szejtli, J., *Past, present, and future of cyclodextrin research*. *Pure and Applied Chemistry*, 2004. 76(10): p. 1825-1845.
- [27] Astray, G., et al., *A review on the use of cyclodextrins in foods*. *Food Hydrocolloids*, 2009. 23(7): p. 1631-1640.
- [28] Del Valle, E.M.M., *Cyclodextrins and their uses: a review*. *Process Biochemistry*, 2004. 39(9): p. 1033-1046.
- [29] Braithwaite, D.G., *Method for producing high bulk density magnesium chloride*, in *United States Patent and Trademark Office Granted Patent*. 1976.
- [30] BET Fog Nozzle, I., ed. *BETE Spray Dry Manual*. 2005.
- [31] Buchi, ed. *Operation Manual Mini Spray Dryer B-290*.
- [32] Masters, K., ed. *Spray drying handbook*. ed. F. edition. 1991, Longman Scientific & Technical: New York.
- [33] Charlesworth, D.H. and W.R. Marshall, *Evaporation from drops containing dissolved solids*. *AIChE Journal*, 1960. 6(1): p. 9-23.
- [34] Mujumdar, A.S., ed. *Handbook of Industrial Drying*. 1987.
- [35] Limpert, E., W.A. Stahel, and M. Abbt, *Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues*. *BioScience*, 2001. 51(5): p. 341-352.
- [36] Nicolis, I., et al., *A Molecular Composite Containing Organic and Inorganic Components—A Complex from β -Cyclodextrin and Hydrated Magnesium Chloride*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995. 34(21): p. 2381-2383.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

คุณสมบัติของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ ก.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	มวลโมเลกุล	ความหนาแน่น (g/cm ³)	จุดเดือด (°C)	ดัชนีการหักเหแสง
แมกนีเซียมคลอไรด์	95.21	2.32	1412	1.675
นอร์มอลเฮกเซน	86.18	0.655	69.0	1.375
เอทานอล	46.07	0.789	78.4	1.360
นอร์มอลโพรพานอล	60.10	0.803	97.0	1.386
นอร์มอลบิวทานอล	72.12	0.810	118.0	1.399

ภาคผนวก ข

ข้อมูลดิบจากการทดลอง

ตารางที่ ข.1 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมครอน)	Coefficient of Variance
EtOH_160°C	25.63	7.36
EtOH_180°C	20.38	5.64
EtOH_200°C	16.42	4.12
EtOH_220°C	13.54	3.62
PrOH_200°C	13.70	3.37
PrOH_220°C	16.10	4.51
BuOH_200°C	12.27	2.90
BuOH_220°C	9.51	2.43

ตารางที่ ข.2 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมครอน)	Coefficient of Variance
EtOH_6 ml	16.42	4.12
EtOH_9 ml	24.65	6.91
EtOH_12 ml	27.31	6.69
EtOH_15 ml	26.24	9.89
PrOH_6 ml	13.70	3.37
PrOH_9 ml	18.56	4.24
PrOH_12 ml	18.04	3.99
PrOH_15 ml	19.68	4.66
BuOH_6 ml	12.27	2.90
BuOH_9 ml	13.80	3.37
BuOH_12 ml	15.61	3.66
BuOH_15 ml	26.68	4.79

ตารางที่ ข.3 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV ที่ความเข้มข้นสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบ
พ่นฝอย

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมครอน)	Coefficient of Variance
EtOH_2 g	16.89	4.18
EtOH_4 g	18.50	4.28
EtOH_7 g	16.42	4.12
EtOH_10 g	20.37	5.29
PrOH_2 g	7.00	1.62
PrOH_4 g	13.19	4.28
PrOH_7 g	13.70	3.37
PrOH_10 g	18.21	3.91
BuOH_2 g	5.31	1.67
BuOH_4 g	11.05	2.69
BuOH_7 g	12.27	2.90
BuOH_10 g	12.59	3.09

ตารางที่ ข.4 แสดงขนาดอนุภาคและค่า CV เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเด็กซ์ตรินและแมกนีเซียมคลอไรด์
ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมครอน)	Coefficient of Variance
B-CD_EtOH_1.5/2	26.54	5.86
B-CD_EtOH_1.5/7	17.26	3.75
B-CD_EtOH_3.0/7	10.01	4.48
B-CD_EtOH_4.5/7	10.51	3.98
B-CD_PrOH_1.5/2	18.13	5.81
B-CD_PrOH_1.5/7	13.49	3.32
B-CD_BuOH_1.5/2	24.72	5.99
B-CD_BuOH_1.5/7	18.85	4.95

ตารางที่ ข.5 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการ
อบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	Molar Ratio (ROH/MgCl ₂)	%Weight Loss
EtOH_160°C	0.67	24.28
EtOH_180°C	0.62	22.95
EtOH_200°C	0.40	16.12
EtOH_220°C	0.39	15.87
PrOH_200°C	0.97	38.09
PrOH_220°C	0.82	34.21
BuOH_200°C	0.85	39.82
BuOH_220°C	0.80	38.38

ตารางที่ ข.6 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการ
อบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	Molar Ratio (ROH/MgCl ₂)	%Weight Loss
EtOH_6 ml	0.40	16.12
EtOH_9 ml	0.89	30.08
EtOH_12 ml	0.94	31.15
EtOH_15 ml	1.09	34.37
PrOH_6 ml	0.97	38.09
PrOH_9 ml	1.11	41.18
PrOH_12 ml	1.26	44.23
PrOH_15 ml	1.35	46.00
BuOH_6 ml	0.85	39.82
BuOH_9 ml	1.26	49.43
BuOH_12 ml	1.62	55.53
BuOH_15 ml	1.70	56.75

ตารางที่ ข.7 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย ที่ความเข้มข้นสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	Molar Ratio (ROH/MgCl ₂)	%Weight Loss
EtOH_2 g	0.51	19.70
EtOH_4 g	0.41	16.55
EtOH_7 g	0.40	16.12
EtOH_10 g	0.68	24.63
PrOH_2 g	0.24	13.38
PrOH_4 g	0.92	36.65
PrOH_7 g	0.97	38.09
PrOH_10 g	1.20	43.02
BuOH_2 g	0.15	10.75
BuOH_4 g	0.92	41.80
BuOH_7 g	0.85	39.82
BuOH_10 g	1.02	44.17

ตารางที่ ข.8 แสดงปริมาณแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่เฉลี่ย เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและแมกนีเซียมคลอไรด์ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

ตัวอย่าง	Molar Ratio (ROH/MgCl ₂)	%Weight Loss
B-CD_EtOH_1.5/2	0.47	18.53
B-CD_EtOH_1.5/7	0.63	23.38
B-CD_EtOH_3.0/7	0.64	23.61
B-CD_EtOH_4.5/7	0.69	25.04
B-CD_PrOH_1.5/2	0.41	20.54
B-CD_PrOH_1.5/7	0.73	31.56
B-CD_BuOH_1.5/2	0.28	17.65
B-CD_BuOH_1.5/7	0.78	37.79

ตารางที่ ข.9 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค ที่อุณหภูมิก๊าซเข้าต่างๆ ในการ
อบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)
EtOH_160°C	18.87	0.0173
EtOH_180°C	28.89	0.0237
EtOH_200°C	29.91	0.0438
EtOH_220°C	24.62	0.0196
PrOH_200°C	12.88	0.0371
PrOH_220°C	7.28	0.0203
BuOH_200°C	14.57	0.0411
BuOH_220°C	5.65	0.0171

ตารางที่ ข.10 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค ที่อัตราเร็วของสายป้อนต่างๆ ในการ
อบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)
EtOH_6 ml	29.91	0.0438
EtOH_9 ml	8.04	0.0267
EtOH_12 ml	12.12	0.0387
EtOH_15 ml	10.88	0.0375
PrOH_6 ml	12.88	0.0371
PrOH_9 ml	5.01	0.0139
PrOH_12 ml	10.55	0.0341
PrOH_15 ml	6.93	0.0197
BuOH_6 ml	14.57	0.0411
BuOH_9 ml	7.73	0.0200
BuOH_12 ml	4.45	0.0142
BuOH_15 ml	5.31	0.0102

ตารางที่ ข.11 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค ที่ความเข้มข้นสายป้อนต่างๆ ในการอบแห้งแบบพ่นฝอย

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)
EtOH_2 g	33.43	0.0384
EtOH_4 g	59.67	0.2511
EtOH_7 g	29.91	0.0438
EtOH_10 g	34.34	0.0368
PrOH_2 g	20.43	0.0534
PrOH_4 g	23.02	0.0850
PrOH_7 g	12.88	0.0371
PrOH_10 g	9.13	0.0242
BuOH_2 g	34.17	0.1031
BuOH_4 g	13.35	0.0242
BuOH_7 g	14.57	0.0411
BuOH_10 g	6.03	0.0198

ตารางที่ ข.12 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของอนุภาค เมื่อเติมเบต้า-ไซโคลเดกซ์ทรินและแมกนีเซียมคลอไรด์ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)
B-CD_EtOH_1.5/2	21.44	0.0766
B-CD_EtOH_1.5/7	28.87	0.0925
B-CD_EtOH_3.0/7	5.98	0.0130
B-CD_EtOH_4.5/7	4.33	0.0093
B-CD_PrOH_1.5/2	6.97	0.0171
B-CD_PrOH_1.5/7	4.13	0.0113
B-CD_BuOH_1.5/2	5.81	0.0117
B-CD_BuOH_1.5/7	5.63	0.0108

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายปรัชญา โรจน์โณทัยกุล เกิดเมื่อวันที่ 24 กรกฎาคม พ.ศ.2529 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร เข้าศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนทวีธาภิเศก สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย