

เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ ในคาร์บอนไดออกไซด์
ภาวะเหนือวิกฤต

นายศิวพล พิมเสน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ 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.

ESTERIFICATION OF OCTANOIC ACID WITH TRIMETHYLOLPROPANE USING $H_3PW_{12}O_{40}$ IN
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Mr. Siwapon Pimsan

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เอสเตอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอล
โพรเพนโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะ
เหนือวิกฤต

โดย

นายศิวพล พิมเสน

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

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

ศิวพล พิมเสน: เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต (ESTERIFICATION OF OCTANOIC ACID WITH TRIMETHYLOLPROPANE USING $H_3PW_{12}O_{40}$ IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE.) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 70 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพน (TMP conversion) และการเลือกเกิด (selectivity) โมโน, ได และไตรเอสเทอร์ โดยพบว่า การลดอัตราส่วนของไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิก ทำให้กรดออกทานอิกสามารถถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ขึ้นลดลงเนื่องจากไตรเมทิลอลโพรเพนไปเกาะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ลดลง การเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นผิวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทำให้การเลือกเกิดไตรเอสเทอร์สูงขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลทำให้ค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์สูงขึ้น ส่วนกรดไขมันที่มีสายโซ่สั้นให้การเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ ที่สูงกว่ากรดไขมันที่มีสายโซ่ยาวเนื่องจากสามารถแพร่เข้าทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน นั้นให้การเลือกเกิดไตรเอสเทอร์สูงกว่าในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากการป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในปฏิกิริยาเป็นการไล่น้ำที่เกิดขึ้นออกจากปฏิกิริยา ส่วนปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งหลังการทำปฏิกิริยาในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต นั้นมีปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งน้อยกว่าที่ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติการถ่ายเทความร้อน และถ่ายโอนมวลสารที่ดีกว่าในบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน ภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลไตรเมทิลอลโพรเพนต่อกรดออกทานอิกเท่ากับ 1:4 อุณหภูมิปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไตรเมทิลอลโพรเพน และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ในภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554..... ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5272567023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : ESTERIFICATION / $H_3PW_{12}O_{40}$ / SUPERCRITICAL CARBON

SIWAPON PIMSAN: ESTERIFICATION OF OCTANOIC ACID WITH TRIMETHYLOLPROPANE USING $H_3PW_{12}O_{40}$ IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE. ADVISOR: ASSOC. PROF. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D. CO-ADVISOR: ASST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAH Ph.D., 70 pp.

The research presents esterification of octanoic acid and trimethylolpropane (TMP) by using $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on montmorillonite in supercritical carbondioxide ($SCCO_2$). This research investigated the effects of temperature, TMP to octanoic acid molar ratio, amount of catalyst and chain length of fatty acids on TMP conversion and selectivity of mono-, di-, triester. It was found that decreasing of TMP/fatty acid molar ratio promoted TMP conversion and selectivity of triester due to the TMP absorption on catalyst surface was reduced. The increasing amount of catalyst also enhanced TMP conversion and selectivity of triester because the increasing of surface area and active site. The TMP conversion and selectivity of trimester was risen with increasing temperature and reaction time. The short chain fatty acid promoted TMP conversion and selectivity of triester due to it can be easily diffused into catalyst pore. However, selectivity of triester in atmospheric pressure with varying nitrogen of 50 ml/min was more than that produced in $SCCO_2$ because nitrogen carried water away from the reaction. On the other hand, amount of adsorbed organic on catalyst in $SCCO_2$ was less than in nitrogen atmospheric due to $SCCO_2$ the heat and mass transfer properties is $SCCO_2$ was better than nitrogen atmospheric. The optimal reaction conditions were trimethylolpropane/octanoic acid molar ratio of 1:4 reaction temperature of 150 °C, catalyst amount of 8 wt% of trimethylolpropane and reaction time of 8 h. in atmosphere addition with nitrogen flow.

Department : Chemical Technology Student's Signature _____
 Field of Study : Chemical Technology Advisor's Signature _____
 Academic Year : 2011 Co-advisor' Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ จะสำเร็จลุล่วงมิได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุดิษฐ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรุสศรัวีชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา อบรม สั่งสอนและช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เวียงร้อยเจริญ และ ดร.สุชาดา บุตรนาถ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ให้ทุนสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆในงานวิจัย

ขอบคุณ ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว เพื่อนๆ พี่ และ น้อง ทุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และมอบกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงคุณยายและผู้มีพระคุณทุกท่านที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนเสมอจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่	
1.บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
2.เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สารหล่อลื่น.....	5
2.2 กรดไขมัน.....	10
2.3 เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	13
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.5 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	15
2.6 เฮเทอโรพอลิแอสிட.....	16
2.7 แร่ดินเหนียว.....	17
2.8 แร่มอนต์มอริลโลไนต์.....	21
2.9 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	23
2.10 สมบัติของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	25
2.11 ลักษณะเฉพาะของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	27
2.12 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	28
2.13 ความสามารถในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย.....	29

2.14	คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	30
2.15	ความแรงของกรด.....	30
2.16	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
3.	วิธีดำเนินการวิจัย.....	36
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	36
3.2	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	36
3.3	ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	39
4.	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	45
4.1	การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.2	ผลของอุณหภูมิผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	49
4.3	ผลของอัตราส่วนโมลไตรเมทิลต่อกรดไขมันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	51
4.4	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	53
4.5	เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	54
4.6	การศึกษาอิทธิพลของความยาวของสายโซ่กรดไขมันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	56
4.7	ผลของปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	57
4.8	ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	57
4.9	ผลของภาวะที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	59
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	62
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	63
	รายการอ้างอิง.....	64
	ภาคผนวก.....	66
	ภาคผนวก ก การคำนวณการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโฟรเพน.....	66
	ภาคผนวก ข การคำนวณการเลือกเกิด.....	68
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	69

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
1.1	การแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์.....	1
2.1	ตัวอย่างโครงสร้างของพอลิแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้สังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดพอลิแอลเอสเทอร์.....	8
2.2	โครงสร้างทั่วไปของกรดไขมันและสูตรโครงสร้างของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว.....	10
2.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิก (CH ₃ COOH) กับแอลกอฮอล์(CH ₃ CH ₂ CHCH ₃ OH) โดยมี H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.4	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	16
2.5	สมการเคมีในการเตรียมเฮเทอโรพอลิเอซิด.....	16
2.6	ก) หน่วยแผ่นซิลิการูปสี่เหลี่ยม (silica tetrahedron) ข) สัญลักษณ์เทียบเท่า...	18
2.7	ก) อะลูมินารูปแปดเหลี่ยม (alumina octahedron) ข) สัญลักษณ์เทียบเท่า.....	18
2.8	แร่มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite).....	19
2.9	แร่ซิลไลต์ (Illite).....	20
2.10	แร่กาลินไนต์ (Kaolinite).....	20
2.11	โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite).....	22
2.12	ยึดติดกันระหว่างชั้นของเคลย์กับประจุบวกที่อยู่ระหว่างชั้นเคลย์.....	22
2.13	แผนผังวิภาคของคาร์บอนไดออกไซด์และภาวะเหนือวิกฤตของสารอื่น.....	24
2.14	การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นรีดิวส์ (ρ_R) ของสารบริสุทธิ์ในบริเวณที่ใกล้เคียงกับจุดวิกฤต.....	25
2.15	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าความสามารถในการแพร่ ที่ความดันต่างๆ	26
2.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่างๆ.....	26
2.17	ผลของความดันที่มีต่อสภาพขั้วของ อีเทน โพรเพน และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส.....	27
3.1	เทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD).....	37
3.2	เครื่อง thermal analyzer รุ่น Pyris Diamon ของ Perkin Elmer	39
3.3	มอนต์มอริลโลไนต์ในสารละลาย H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	40

3.4	สารที่มีลักษณะเป็นก้อนแฉกเปียก (wet cake).....	40
3.5	เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์.....	41
3.6	การอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องปั๊มแรงดันสูง.....	41
3.7	เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	42
3.8	แก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies	43
3.9	โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	43
3.10	Hammett อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการหาความแรงกรด.....	44
4.1	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์..	46
4.2	รูปแบบ XRD ของ $H_3PW_{12}O_{40}$	46
4.3	ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ methyl red เป็นอินดิเคเตอร์.....	48
4.4	ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ bromothymol blue เป็นอินดิเคเตอร์.....	48
4.5	FT-IR สเปกตรัมในช่วงคลื่น $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์.....	49
4.6	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที.....	50
4.7	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโฟรเพนและกรดออกทานอิก.....	51
4.8	ผลของอัตราส่วนโมลไตรเมทิลต่อกรดไขมันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที.....	52
4.9	ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที.....	53
4.10	ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกจำเพาะของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน.....	55

4.11	ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะบรรยากาศ.....	55
4.12	ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกจำเพาะของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ภายใต้ภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส.....	56
4.13	ผลของความยาวของสายโซ่กรดไขมันต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะบรรยากาศ	56
4.14	โครงสร้างของกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	57
4.15	ผลของปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะบรรยากาศ (K-10 = montmorillonite, hpa = $H_3PW_{12}O_{40}$).....	58
4.16	ผลของการนำตัวเร่ง $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์กลับมาใช้ใหม่ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะบรรยากาศ.....	59
4.17	ภาวะที่ใช้ในการทดลอง ที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (N2 = Nitrogen SCCO2 = Supercritical carbondioxide).....	60
4.18	TGA/DTA ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ภาวะเหนือวิกฤตคาร์บอนไดออกไซด์ 90 บาร์.....	61
4.18	TGA/DTA ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ภาวะบรรยากาศ.....	62
5.1	ภาวะที่ใช้ในการทดลอง ที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (N2 = Nitrogen 5 bar SCCO2 new = Supercritical Carbondioxide use molecular sieve).....	64
ก.1	โคมาโทแกรมแสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกกับ อัตราส่วนโมล 1:4 อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน.....	67
ก.2	กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไตรเมทิลอลโพรเพน.....	67

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพของโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์และพอลิออลเอสเทอร์.....	7
2.2	สมบัติทางกายภาพของพอลิออลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ.....	8
2.3	การใช้งานสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ในด้านต่างๆ.....	9
2.4	กรดไขมันอิ่มตัวในธรรมชาติ.....	11
2.5	กรดไขมันไม่อิ่มตัวในธรรมชาติ.....	12
2.6	การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรดของเฮเทอโอฟอริเอซิดชนิดต่างๆ....	17
2.7	สมบัติต่างๆของอนุภาคดินเหนียวพวกซิลิเกต	21
2.8	แสดงค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....	23
2.9	สมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของไหลภาวะเหนียววิกฤต เปรียบเทียบกับแก๊สและ ของเหลว.....	24
2.10	อินดิเคเตอร์ทั่วไปที่ใช้ในวัดความแรงของกรด.....	32
3.1	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่ เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือ.....	43
4.1	แสดงค่า pH และ สีของ Hammett อินดิเคเตอร์ ที่ใช้.....	47
4.2	แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett อินดิเคเตอร์.....	47

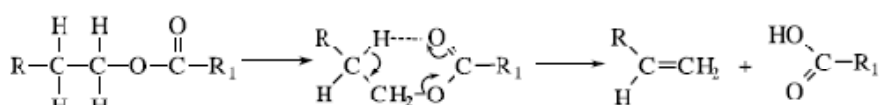
บทที่ 1

บทนำ

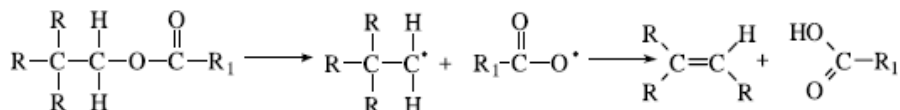
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันอย่างแพร่หลายนั้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเลียมซึ่งเป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด จึงได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อค้นหาแหล่งทรัพยากรใหม่ที่ได้จากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเพื่อลดการพึ่งพาผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม น้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรจำพวกน้ำมันพืชจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจเพราะเป็นแหล่งทรัพยากรหมุนเวียนที่สามารถหาได้ง่าย จึงมีความเป็นไปได้ในการที่จะนำมาใช้งานแต่เนื่องจากน้ำมันพืชเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ที่อุณหภูมิต่ำ และมีจุดไหลเทสูง จึงทำให้ต้องมีการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันพืชเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน

การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นคุณภาพสูงโดยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นจะทำให้ได้น้ำมันหล่อลื่นที่สลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าน้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์ เนื่องจากเดิมทีโครงสร้างของน้ำมันพืชซึ่งเป็นกลีเซอไรด์มีอะตอมของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งบีตา ดังรูปที่ 1 (ก) ซึ่งสามารถเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้และทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้เป็นโครงสร้างที่ไม่อิ่มตัวซึ่งสามารถเกิดได้เองที่อุณหภูมิที่ต่ำ ส่วนน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นไม่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งบีตาซึ่งทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิที่สูงกว่าเนื่องจากต้องใช้พลังงานในการแตกพันธะออกดังรูปที่ 1 (ข) ส่วนจุดไหลเทของน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในน้ำมันพืชโดยถ้ามีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่มากก็จะทำให้มีจุดไหลเทที่ต่ำลง



ก) เอสเทอร์ที่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งบีตา



ข) เอสเทอร์ที่ไม่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งบีตา

รูปที่ 1 แสดงการแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันนั้นส่วนใหญ่จะเป็นชนิดเอกพันธุ์ซึ่งให้ร้อยละของผลได้ที่สูงและใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อย แต่มีข้อเสียคือจะมีปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังทำให้เกิดการกัดกร่อนต่อเครื่องปฏิกรณ์และมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงได้มีการแก้ปัญหาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซึ่งช่วยลดปัญหาในการ

แยกตัวเร่งปฏิกิริยาและยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ เฮเทอโรพอลิแอซิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษพันธุ์ชนิดกรด ที่มีค่าการกักต่อน้ำที่ต่ำ และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง 300-350 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่ต่ำเพียง 1-10 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดเล็กจึงทำให้ยากต่อการแยกออก จึงได้มีการเตรียมเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้สูงขึ้นในงานวิจัยนี้เลือกใช้มอนต์มอริลโลไนต์นั้นเพราะมีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและราคาถูก

ตัวกลางที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นมีผลต่อร้อยละของผลได้และยังส่งผลต่อการเกาะของสารอินทรีย์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยโดยตัวกลางที่เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นจะช่วยให้เกิดการถ่ายโอนความร้อนและถ่ายโอนมวลสารของสารในระบบได้ดี เมื่อเปรียบเทียบกับตัวกลางที่เป็นไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สและมีซิไทลีน (mesitylene) ซึ่งเป็นของเหลว พบว่าตัวกลางที่เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะเหนือวิกฤตนั้นให้ร้อยละผลได้มากที่สุด และการเกาะของสารอินทรีย์บนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวกลางที่เป็นซิไทลีน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนของสารตั้งต้น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เวลา และตัวกลางที่ใช้ในการทดลอง ในเอสเทอร์ฟิเคชันของออกทานอนิกและไตรเมทิลอลโพรเพน เพื่อให้ได้ภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอนิกและ ไตรเมทิลอลโพรเพน โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวกลางคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตเพื่อเปรียบเทียบกับภาวะปกติ วิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นที่ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างออกทานอนิกและไตรเมทิลอลโพรเพนในตัวกลางคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอนิกกับไตรเมทิลอลโพรเพน โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

2. ศึกษาวิธีการทดลองและการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง วางแผนการดำเนินการทดลองและเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
3. ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์พิกัดระหว่างกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพน ในตัวกลางคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 110-160 องศาเซลเซียส ความดัน 6-12 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลไตรเมทิลอลโพรเพนต่อกรดออกทานอิก 1:3-1:10 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นที่ได้ด้วยเทคนิค แก๊สโครมาโทกราฟี
4. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้
 - 4.1 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่เกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค เครื่องฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
 - 4.2 วิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเพื่อหาปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาลิซิส
5. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารหล่อลื่น

สารหล่อลื่น (lubricating oil) เป็นสารหรือวัสดุที่ใช้ในการหล่อลื่นชิ้นส่วนต่างๆของเครื่องจักรกล ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของของแข็งที่เป็นผง ของเหลว และแก๊ส แต่สารหล่อลื่นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางจะอยู่ในลักษณะของเหลว เช่น น้ำมันหล่อลื่น หรือสารที่มีลักษณะเหนียว เช่น จาระบี เป็นต้น โดยนำไปใช้หล่อลื่นชิ้นส่วนของเครื่องยนต์และเครื่องจักรกล เช่นภายในห้องเพลลาข้อเหวี่ยง ห้องเกียร์ และเฟืองท้าย เป็นต้น ฟิล์มบางของน้ำมันหล่อลื่นจะทำหน้าที่เคลือบผิวโลหะหรือชิ้นงานที่มีการเคลื่อนที่เพื่อไม่ให้เกิดการเสียดสีกันโดยตรง นอกจากนี้ น้ำมันหล่อลื่นยังช่วยระบายความร้อนเป็นหน้าที่สำคัญข้อหนึ่งสำหรับน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ ซึ่งจะต้องระบายความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบอกสูบและช่วยทำความสะอาด โดยน้ำมันหล่อลื่นจะเป็นตัวทำความสะอาดคราบเขม่าหรือคราบสกปรกอื่นๆบนผิวของชิ้นงานที่หล่อลื่นรวมถึงช่วยป้องกันสนิมและการกัดกร่อน น้ำมันหล่อลื่นที่ดีนั้นจะต้องไม่มีสารที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนและสามารถปกป้องผิวของโลหะจากการกัดกร่อน เช่น ไอน้ำหรือแก๊สกรด ที่เกิดจากการเผาไหม้(ประเสริฐ เทียนนิมิต, 2532)

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

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ น้ำมันพีทหรือสัตว์ น้ำมันแร่ และน้ำมันสังเคราะห์ โดยนิยมใช้น้ำมันแร่มาผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นสำเร็จรูปเนื่องจากมีสมรรถนะใน

การหล่อลื่นพอใช้และราคาถูก ส่วนน้ำมันสังเคราะห์เนื่องจากมีราคาแพงจึงนิยมใช้ในงานที่ต้องการสมบัติพิเศษบางอย่างเท่านั้น

2.1.1 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากพืชหรือสัตว์ (vegetable or animal base oil)

สมัยก่อนนิยมนำมาใช้ในงานหลายอย่าง ปัจจุบันมีการใช้น้อยมาก เนื่องจากน้ำมันจากพืชหรือสัตว์จะมีความคงตัวทางเคมีต่ำ เสื่อมสภาพได้ง่ายในขณะใช้งาน เมื่อนำมาใช้จะต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ ทำให้ราคาแพงมาก ความนิยมจึงหมดไป แต่จะใช้เฉพาะในงานหล่อลื่นที่ต้องการสมบัติพิเศษบางอย่างเท่านั้น ส่วนใหญ่มักใช้เป็นตัวเติมสำหรับเพิ่มคุณภาพให้น้ำมันหล่อลื่นที่ผลิตจากน้ำมันปิโตรเลียมเพื่อเพิ่มความข้นและความสามารถในการผสมเข้ากับน้ำได้ เป็นต้น

2.1.2 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากปิโตรเลียมหรือน้ำมันแร่ (mineral base oil)

เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่นิยมใช้มากที่สุด เนื่องจากมีคุณภาพดีราคาถูก น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดนี้เป็นผลผลิตอันหนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบในหอกกลั่น ส่วนเบาที่มีจุดเดือดต่ำ ได้แก่ แก๊สโซลีน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล จะระเหยออกมาเป็นไอแยกออกมา ส่วนหนักที่มีจุดเดือดสูงจะไม่ระเหยเป็นไอและเหลืออยู่เป็นพวกน้ำมันเตา ไซและยางมะตอย ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้ น้ำมันแร่ที่ได้จากการนำส่วนที่อยู่กันหอกกลั่นบรรยากาศมาผ่านกระบวนการกลั่นภายใต้สุญญากาศ แยกเอาน้ำมันหล่อลื่นชนิดใสและชั้นออกมาที่เหลือเป็นกากก็สามารถนำไปผลิตยางมะตอยได้ ชนิดและปริมาณของน้ำมันแร่ที่แยกออกมาได้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบที่นำมากลั่น น้ำมันดิบบางอย่างก็ไม่เหมาะที่จะนำมาผลิตน้ำมันแร่ น้ำมันแร่ที่ได้จากน้ำมันดิบพวกพาราฟินิกมักจะมีไขสูงจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดเอาไขออก น้ำมันแร่ที่ได้จากการกลั่นแยกภายใต้สุญญากาศนี้ ปกติคุณภาพจะไม่ดีพอที่จะนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นต้องผ่านกระบวนการต่างๆเพื่อกำจัดเอาสารที่ไม่ต้องการออกและเพื่อให้มีความอยู่ตัวเชิงเคมีและเชิงความร้อนดีพอ

2.1.3 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันสังเคราะห์ (synthetic base oil)

เป็นน้ำมันที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมี วัสดุที่นำมาสังเคราะห์มักนำมาจากน้ำมันปิโตรเลียมส่วนใหญ่ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานในงานพิเศษเฉพาะที่ต้องการสมบัติพิเศษในด้านความข้นใสสูง จุดไหลเทต่ำ และมีการระเหยต่ำ เป็นต้น ตัวอย่างของน้ำมันสังเคราะห์ที่ใช้กันมากมีดังนี้

1. พอลิแอลฟาโอเลฟิน (polyalphaolefin; PAO) เป็นสารที่มีค่าดัชนีความข้นใสสูงมากมีจุดไหลเทต่ำ การระเหยตัวต่ำ และมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันดี ปัจจุบันเริ่มนิยมใช้กันมากขึ้นเพราะราคาถูกและสามารถผลิตได้ง่าย

2. พอลิไกลคอล (polyglycol) เป็นสารที่มีจุดเดือดสูงและจุดไหลเทต่ำ นิยมใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูงเช่น ใช้ทำน้ำมันเบรก และน้ำมันไฮดรอลิกที่ไม่ติดไฟ เป็นต้น
3. แฮโลจีเนตไฮโดรคาร์บอน (halogenated hydrocarbon) เช่น คลอโรฟลูออโรคาร์บอน ใช้ทำน้ำมันสำหรับเครื่องอัดออกซิเจน เพราะมีความอยู่ตัวทางเคมีและความอยู่ตัวเชิงความร้อนดีมาก
4. พอลิฟีนิลอีเทอร์ (polyphenyl ether) เป็นสารที่ใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูงมากถึง 800 องศาเซลเซียส เช่น น้ำมันไฮดรอลิกในยานอวกาศเนื่องจากมีความอยู่ตัวเชิงความร้อนสูงมากและมีความสามารถในการต้านทานต่อรังสีนิวเคลียร์ได้ด้วย

2.1.4 สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์

เอสเทอร์ (esters) สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ผลิตจากการนำน้ำมันพืชหรือไฮดรคาร์มาผ่านกระบวนการทางเคมีและได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุลและโครงสร้างเหมาะสม เอสเทอร์มีสมบัติในการหล่อลื่นดีมาก เนื่องจากความมีขี้ของหมู่เอสเทอร์ซึ่งสามารถยึดเกาะพื้นผิวของโลหะที่มีประจุบวกได้อย่างแข็งแรงทำให้เกิดเป็นฟิล์มเคลือบผิวโลหะไว้จึงช่วยลดการเสียดสีของผิวโลหะได้ เมื่อเปรียบเทียบกับสารหล่อลื่นทั่วไปที่ผลิตจากปิโตรเลียมสารหล่อลื่นฐานเอสเทอร์ (ester-based lubricants) ระบายได้น้อยกว่ามีจุดวาบไฟ (flash point) สูงกว่ามากและมีความดันไอต่ำกว่ามาก จึงมีความปลอดภัยในการใช้งานมาก นอกจากนี้เอสเทอร์ยังทำหน้าที่เป็นตัวทำลายที่ดีในการละลายและกระจายอนุภาคเขม่าหรือตะกอนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ และจากการสลายตัวของน้ำมัน จึงทำให้ผิวโลหะสะอาด และลดการกัดกร่อนหรือสึกหรอได้ สารประกอบเอสเทอร์มีดัชนีความหนืด (viscosity index) ความเสถียรทางความร้อนและการออกซิเดชันสูงแต่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradability) อย่างไรก็ตามการผลิตน้ำมันหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ยังมีต้นทุนสูงกว่าการผลิตน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันในปัจจุบัน เอสเทอร์ที่ใช้เป็นสารหล่อลื่นมีหลายชนิดดังนี้ และ คุณสมบัติดังตารางที่ 2.1

2.1.4.1 โมโนเอสเทอร์ (monoesters)

โมโนเอสเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดโมโนคาร์บอกซิลิก (กรดโอเลอิก, กรดสเตียริก) กับโมโนแอลกอฮอล์โดยจะมีโครงสร้างทั่วไปเป็น $R''OOC-R'$ และมีความหนืดต่ำ

2.1.4.2 ไดเอสเทอร์ (diesters)

สารหล่อลื่นชนิดไดเอสเทอร์สามารถเขียนโครงสร้างทั่วไปได้เป็น $R'OOC-(CH_2)_n-COOR''$ ในปัจจุบันนิยมสังเคราะห์จาก เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับโมโนแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวโครงสร้างของสารตั้งต้นที่นำมาสังเคราะห์เป็นไดเอสเทอร์นั้น มีความสัมพันธ์กับสมบัติของสารหล่อลื่นที่ได้โดยตรงเช่น เมื่อสารหล่อลื่นมีความยาวสายโซ่ที่เป็นเส้นตรงมากขึ้นจะทำให้จุด

ไหลเทของสาร และดัชนีความหนืดเพิ่มขึ้นดังนั้นสารหล่อลื่นที่ได้จะใช้งานได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่ถ้าใช้สารตั้งต้นที่เป็นโซ่กิ่งจะทำให้สารหล่อลื่นที่ได้มีจุดไหลเทต่ำใช้งานได้ดีในงานที่อุณหภูมิต่ำ แต่จะทำให้สารหล่อลื่นมีดัชนีความหนืดลดลงเช่นกัน ดังนั้นการเลือกสารตั้งต้นเพื่อจะผลิตสารหล่อลื่นควรเลือกให้เหมาะกับภาวะในการใช้งานด้วย ไดเอสเทอร์มีดัชนีความหนืดและจุดไหลเทสูงเนื่องจากลักษณะโครงสร้างคล้ายดัมเบล (dumbell-like structure) โดยโซ่ตรงของส่วนไดแอซิดทำให้ดัชนีความหนืดมีค่าสูง ส่วนกิ่งที่ปลายของหมู่เอสเทอร์ทั้งสองข้างจะมีความเป็นอิสระสามารถหมุนรอบพันธะของหมู่เอสเทอร์ได้จึงทำให้ไดเอสเทอร์มีจุดไหลเทสูงด้วย ไดเอสเทอร์จึงเป็นสารหล่อลื่นที่มีความสมดุล (trade-off) ของดัชนีความหนืดและจุดไหลเท อย่างไรก็ตาม ไดเอสเทอร์มีจุดด้อยที่มวลโมเลกุลต่ำ ทำให้จัดเป็นสารหล่อลื่นอุตสาหกรรมที่มีความหนืดต่ำในกลุ่ม ISO 7 – 46 ไดเอสเทอร์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กและมีความเป็นขั้วสูง สามารถใช้เป็นตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพ โดยนำไปผสมกับ PAOs เพื่อเพิ่มสภาพการละลายของสารเติมแต่งและทำหน้าที่เป็น seal-swelling agents

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์และพอลิโออลเอสเทอร์ (Rudnick, L.R. and Shubkin, R.L., 1999)

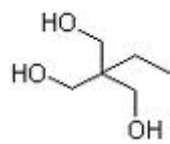
คุณสมบัติ	โมโนเอสเทอร์	ไดเอสเทอร์	พอลิโออลเอสเทอร์
Viscosity at 40 °C, cSt	4 – 10.2	6 – 46	7 – 220
Viscosity at 100 °C, cSt	1 – 4	2 – 8	2 – 20
Viscosity index	190 – 246	120 – 160	50 – 140
Pour point, °C	-50 to 3	-70 to -40	-60 to -9
Flash point, °C	<i>No data</i>	200 – 260	250 – 310
Thermal stability	Good	Good	Excellent
Biodegradability	Good	Good	Excellent

2.1.4.3 พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters)

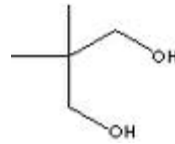
พอลิโออลเอสเทอร์ เกิดจากปฏิกิริยาพอลิแอลกอฮอล์กับกรดโมโนคาร์บอกซิลิกโดยทั่วไป จะมีสมบัติทางกายภาพดังตารางที่ 2.2 ซึ่งจะพบว่ามีความหนืดที่อยู่ในช่วงที่กว้างมาก พอลิโออล

เอสเทอร์นั้นมีทั้งข้อดีและข้อเสียเมื่อเปรียบเทียบกับไดเอสเทอร์โดยพอลิออลเอสเทอร์จะย่อยสลายได้ง่ายและมีความเสถียรทางความร้อนที่สูงกว่า แต่พอลิออลเอสเทอร์นั้นจะมีราคาสูงกว่าไดเอสเทอร์ตัวอย่างโครงสร้างของโพลีแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิออลเอสเทอร์แสดงดังรูปที่

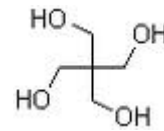
2.1



Trimethylol propane (TMP)



Neopentyl glycol (NPG)



Pentaerythritol (PE)

รูปที่ 2.1 ตัวอย่างโครงสร้างของโพลีแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้สังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดพอลิออลเอสเทอร์

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิออลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ (Rudnick, L.R. and Shubkin, R.L., 1999)

Polyol type	Viscosity (cSt)		Pour	Viscosity	Biodegradability
	at 40 °C	at 100 °C	point, °C	index	(% in 21 days)
NPG					
n-C ₇	5.6	1.9	-64	no data	100
n-C ₉	8.6	2.6	-55	145	97
n-C ₈ /C ₁₀	8.1	2.4	-53	119	100
TMP					
n-C ₇	13.9	3.4	-60	120	100
n-C ₉	21.0	4.6	-51	139	100
n-C ₈ /C ₁₀	20.4	4.5	-43	137	96
Oleate	46.8	9.4	-39	191	100
iso-C ₉	51.7	7.2	-32	98	7
PE					
n-C ₉	32.2	6.1	-7	140	100
n-C ₈ /C ₁₀	30.0	5.9	-4	145	100
iso-C ₉	129.2	11.6	-22	70	8

ตารางที่ 2.3 การใช้งานสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ในด้านต่างๆ

การนำไปใช้งาน	โมโนเอสเทอร์	ไดเอสเทอร์	พอลิโออลเอสเทอร์
น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ (Engine oils)	x	o	o
น้ำมันเครื่องยนต์สองจังหวะ (Two – Stroke oils)	x	x	o
น้ำมันคอมเพรสเซอร์ (Compressor oils)	x	o	o
น้ำมันหล่อลื่นเครื่องบิน (Aviation lubricants)	x	o	o
น้ำมันไฮดรอลิก (Hydraulic Fluids)	o	o	o
น้ำมันเกียร์รถยนต์ (Automotive Gear oils)	x	o	o
น้ำมันหล่อลื่นสว่านเจาะโคลน (Drilling mud lubricants)	o	o	x
น้ำมันหล่อลื่นงานโลหะ (Metalworking fluids)	o	o	x
จาระบี (Greases)	x	o	o
น้ำมันถอดแม่พิมพ์ (Mold release oils)	x	x	o

*x คือ ไม่เหมาะสม

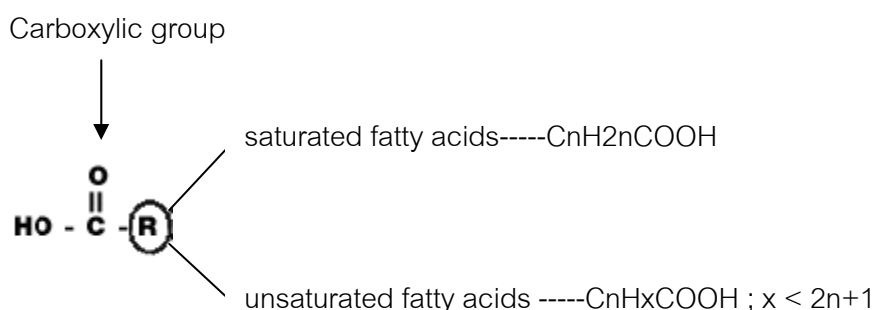
o คือ เหมาะสม

2.1.5 การใช้งานสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์

ในการพิจารณานำสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ เช่น โมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ หรือ พอลิโออลเอสเทอร์ ไปใช้งานนั้นควรเลือกจากสมบัติด้านต่างๆของเอสเทอร์ชนิดนั้นๆ เช่น ความสามารถในการทนความร้อน ค่าการระเหย ดัชนีความหนืด ความหนืด สมบัติการสลายตัวตามธรรมชาติ เป็นต้น ให้เหมาะสมกับภาวะการทำงาน นอกจากนี้การพิจารณาเชิงเศรษฐกิจก็มีส่วนสำคัญด้วยเช่นในงานหล่อลื่นหัวสว่านชุดโคลน (drilling mud fluid) ซึ่งใช้ในการขุดเจาะน้ำมันปิโตรเลียมหรือแก๊สธรรมชาติ สารที่จะนำมาใช้หล่อลื่นในกรณีนี้ควรมีราคาถูกเนื่องจากต้องใช้เป็นปริมาณมากและยังนำสารหล่อลื่นกลับมาใช้ใหม่ได้ยากนอกจากนี้ยังต้องเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีสมบัติการหล่อลื่นที่อุณหภูมิต่ำได้ดีดังนั้นตัวเลือกที่นิยมนำมาใช้มากที่สุดคือ สารหล่อลื่นชนิดโมโนเอสเทอร์ เป็นต้น การนำสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ไปใช้งานด้านต่างๆสามารถสรุปดังตารางที่ 2.3

2.2 กรดไขมัน (fatty acid)

กรดไขมันเป็นสารอินทรีย์ประเภทคาร์บอกซิลิกแอซิด (carboxylic acid) ซึ่งมีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเป็นสายยาว จำนวนอะตอมคาร์บอนอย่างน้อย 8 อะตอม กรดไขมันจำแนกออกเป็น 2 ประเภทคือ กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acids) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acids) โดยมีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทั่วไปของกรดไขมันและสูตรโครงสร้างของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว

กรดไขมันอิ่มตัวประกอบด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมของไฮโดรเจนอยู่เต็มทีหรือพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด กรดไขมันชนิดนี้มีสูตรทั่วไปคือ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ที่มีค่ามากและเป็นเลขคู่ (แต่จำนวนคาร์บอนทั้งหมดเป็นเลขคี่ เช่น 11, 13, 15, 17... ตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัวเช่น กรดลอริก $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$) กรดปาล์มติก ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) กรดสเตียริก ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) เป็นต้น มักพบในไขมันสัตว์ดังตารางที่ 2.4 ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัว เป็นกรดไขมันที่สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมีพันธะ

ระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะคู่อย่างน้อย 1 ตำแหน่ง มีสูตรทั่วไปคือ C_nH_xCOOH เมื่อ n แทนเลขจำนวนเต็มใดๆ และ x น้อยกว่า $2n+1$ ตัวอย่างของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเช่น กรดปาล์มิโตเลอิก $C_{15}H_{29}COOH$ กรดโอเลอิก ($C_{17}H_{33}COOH$) มักพบในน้ำมันพืช ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 กรดไขมันอิ่มตัวในธรรมชาติ

ชื่อกรดไขมัน	จำนวน		จุด หลอมเหลว ว ($^{\circ}C$)	จำนวนพันธะ คู่ระหว่าง คาร์บอน	แหล่งที่พบ
	คาร์บอน	สูตรโครงสร้าง			
แอซิติก					
(Acetic)	2	CH_3COOH	16.5	-	น้ำส้มสายชู
บิวไทริก					
(Butyric)	4	C_3H_7COOH	-7.9	-	เนย น้ำมัน
แคโพรอิก					
(Caproic)	6	$C_5H_{11}COOH$	-3	-	มะพร้าว เนย น้ำมัน
แคพริก					มะพร้าว
(Capric)	8	$C_7H_{15}COOH$	32.1	-	ปาล์ม น้ำมัน
ลอริก					
(Lauric)	12	$C_{11}H_{23}COOH$	44.2	-	มะพร้าว น้ำมัน
ไมริสติก					มะพร้าว ไช
(Myristic)	14	$C_{13}H_{27}COOH$	53.9	-	สัตว์
ปาล์มิติก					ไขพืชและ
(Palmitic)	16	$C_{15}H_{31}COOH$	63.1	-	สัตว์
สเตียริก					ไขพืชและ
(Stearic)	18	$C_{17}H_{35}COOH$	69.6	-	สัตว์
อะราชีดิก					
(Arachidic)	20	$C_{19}H_{39}COOH$	76.5	-	น้ำมันถั่วลิสง

ตารางที่ 2.5 กรดไขมันไม่อิ่มตัวในธรรมชาติ

ชื่อกรดไขมัน	จำนวน	สูตรโครงสร้าง	จุด	จำนวน	แหล่งที่พบ
	คาร์บอน		หลอมเหลว	พันธะคู่	
	อะตอม		(°C)	ระหว่าง	
				คาร์บอน	
ปาล์มิติโทเลอิก (Palmitoleic)	16	$C_{15}H_{29}COOH$	-0.5	1	สัตว์และ ไขมันพืช
โอเลอิก (Oleic)	18	$C_{17}H_{33}COOH$	13.4	1	สัตว์ไขมัน และน้ำมัน พืช
ไลโนเลอิก (Linoleic)	18	$C_{17}H_{33}COOH$	-3	2	น้ำมันลินซีด น้ำมันพืช
ไลโนเลนิก (Linolenic)	18	$C_{17}H_{29}COOH$	-11	3	น้ำมันลินซีด
อะราชิโดนิก (Arachidonic)	12	$C_{19}H_{31}COOH$	-49.5	4	สมองและ เนื้อเยื่อ ประสาท

กรดไขมันที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่ คือ ประมาณ 14-22 อะตอม แต่ที่พบบ่อยเป็นกรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 หรือ 18 อะตอม กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบบ่อยที่สุดคือ ปาล์มิติติก รองลงมาคือ กรดสเตียริก ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบบ่อยที่สุดคือ กรดโอเลอิก

กรดไขมันสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของเอสเทอร์ เป็นปฏิกิริยาที่เอสเทอร์แยกสลายด้วยน้ำ ได้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

นอกจากนี้กรดไขมันยังสามารถจำแนกเป็นกรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย (essential fatty acid) เป็นกรดไขมันที่ร่างกายไม่สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้เอง และเป็นกรดไขมันที่ร่างกายขาดไม่ได้อย่างยิ่ง จึงจำเป็นต้องได้รับจากสารอาหารโดยตรง ได้แก่ กรดไลโนลีนิก (linoleic acid) ซึ่งช่วยป้องกันอาการผิวหนังแห้งและผมหงอก กรดไขมันอีกประเภทคือ กรดไขมันที่ไม่จำเป็นต่อร่างกาย (nonessential fatty acid) เป็นกรดไขมันที่ร่างกายสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ มีอยู่ในอาหารประเภทไขมันทั่วไป เช่น กรดปาล์มิติติก (Palmitic acid) กรดสเตียริก (stearic acid) กรดโอเลอิก (oleic acid) เป็นต้น

กรดไขมันเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตเอสเทอร์ สำหรับใช้ในงานด้านเชื้อเพลิงและสารหล่อลื่นสังเคราะห์ เช่นสารหล่อลื่นชีวภาพ (bio-lubricants) เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพและเคมีที่เหมาะสมและสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (bio-degradable)

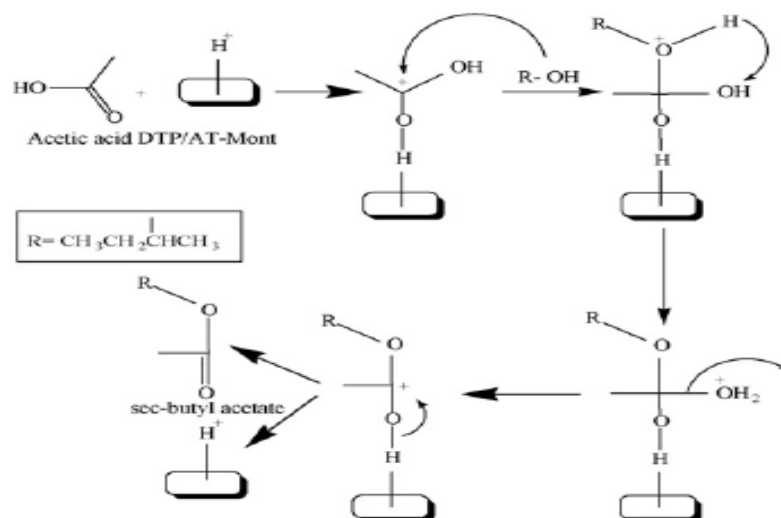
2.3 เอสเทอร์ฟิเคชัน (บัญชา พูลโกศา, 2538; Solomon, 1996)

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับกรดคาร์บอกซิลิก โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิกจะถูกแทนที่ด้วยหมู่ $-OR'$ จากแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ และน้ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ หลายชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากเอสเทอร์ เรียกว่า พอลิเอสเทอร์ เช่น โพลีเอทิลีน เทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate: PET) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเส้นใยและภาชนะบรรจุอาหาร นอกจากนี้เอสเทอร์ฟิเคชันยังใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เช่น สารอิมัลซิฟายเออร์ สารเติมแต่ง เป็นต้น อีกทั้งในปัจจุบันมีการนำมาใช้สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลและน้ำมันหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์อีกด้วย

2.3.1 กลไกการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน

กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.3

1. การโปรโตเนชัน (protonation) ของอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ด้วยโปรตอนของกรดได้เป็นคาร์บอนเนียมไอออน (carbonium ion)
2. หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนตได้เป็นสารมัธยันต์แบบทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ขั้นตอนนี้เกิดช้าสุดเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)
3. การจัดเรียงโปรตอนใหม่ ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำและโปรตอน ได้เป็นเอสเทอร์



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิก (CH_3COOH) กับแอลกอฮอล์ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) โดยมี $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta., 2010)

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นหรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น และเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วสารนั้นคงแสดงสมบัติเหมือนเดิมแม้ว่าอาจเข้าร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยานั้นเปลี่ยนแปลงไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามวิธภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวิธภาคเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นของเหลวหรือแก๊ส ส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกันตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวก organometallic ที่มีลิแกนด์ไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียดสภาพในภาวะที่ใช้ ความร้อนหรือความดันสูงข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงจึงทำให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรงแต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้น

และผลิตภัณฑ์ทำได้ยากดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จึงทำได้ยากและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้น นอกจากนี้ยังทำให้เกิดของเสียในกระบวนการมากอีกด้วย

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

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สหรือของเหลวได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ช่วยลดปริมาณน้ำเสีย สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ มีความแข็งแรงเชิงกลสูงและทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและยังสามารถเพิ่มผลได้ (yield) และการเลือกเกิดจำเพาะ (selectivity) ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการโดยการปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสมกับกระบวนการ

2.5 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา, 2548)

การเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีเฮเทอโรจีเฟนการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งกรดซึ่งอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.4

1. การถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นจากสารละลายหรือของผสมมายังชั้นฟิล์มของสารที่ปกคลุมบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force)

2. สารตั้งต้นในชั้นฟิล์มแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเช่นเดียวกับขั้นที่ 1 สารจะแพร่จากพื้นที่ที่มีความเข้มข้นสูงไปยังพื้นที่ที่มีความเข้มข้นต่ำ

3. การดูดซับสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพันธะทางเคมีหรือการดูดซับเชิงเคมี (chemisorption) ซึ่งจะเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว (monolayer) ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับอยู่ในช่วง 40-200 กิโลจูลต่อโมล

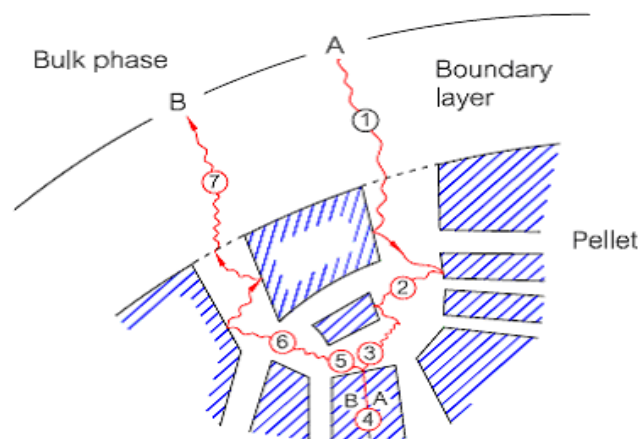
4. สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่างไว้ โดยทั่วไปขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยารวม สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่างไว้ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนอยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium)

5. การคายสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่างไว้ ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไว้อยู่ในภาวะสมดุลแล้ว สารผลิตภัณฑ์จะถูกปล่อยออกจากตำแหน่งที่ว่างไว้

6. สารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน โดยสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนที่มีความเข้มข้นสูงจะแพร่ออกไปยังพื้นที่ที่มีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ต่ำกว่า

7. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่จากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของสารในสารละลายหรือของผสมต่ำลงส่งผลให้เกิดการถ่ายโอนมวลผ่านฟิล์มของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์กลับสู่วัฏภาคของผสม

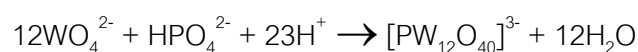
ขั้นตอนใดเกิดขึ้นที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) ของปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นพบว่าขั้นตอนที่ 4 ซึ่งสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์

2.6 เฮเทอโรพอลิแอซิด (heteropoly acid) (M. Baerns, 2003)

เฮเทอโรพอลิแอซิด มีการเริ่มนำมาใช้ในปี 1970 โดยใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาชนิดกรด ดังตารางที่ 2.6 เนื่องจากสมบัติในการรีดออกซ์และความเป็นกรด โดยทั่วไปจะมีสูตรโมเลกุลเป็น $X_xM_yO_z^{n-}$ เมื่อ X คือ เฮเทอโรอะตอม อย่างเช่น ฟอสฟอรัส (P) และ ซิลิกอน (Si) ส่วน M คือ โลหะทรานซิชัน อย่างเช่น ทังสแตน (W) โมลิบดีนัม (Mo) วาเนเดียม (V) เป็นต้น ส่วนที่เป็นประจุลบ อย่างเช่น $PW_{12}O_{40}^{3-}$ โดยการเตรียมมันเกิดผ่านสมการเคมีดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 สมการเคมีในการเตรียมเฮเทอโรพอลิแอซิด

เฮเทอโรพอลิแอซิดนั้นมีความเป็นผลึกที่สูงและเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง โดยการละลายนั้นจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของตัวทำละลาย มีพื้นที่ผิวประมาณ 1-10 ตารางเมตรต่อกรัม และมี Bronsred acid สูง โดยการใช้งานนั้นสามารถใช้ได้โดยตรงหรือทำการเตรียมลงบนตัวรองรับที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น แร่ดินเหนียว หรือสารจำพวกพอลิเมอร์ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา โดยการนำเฮเทอโรพอลิแอซิดไปใช้แสดงดังตารางที่ 2.6

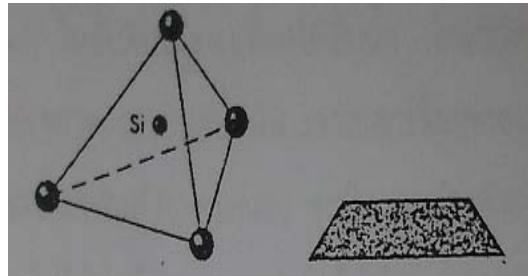
ตารางที่ 2.6 การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดกรดของเฮเทอโรพอลิแอซิด ชนิดต่างๆ

Catalyst	Reaction	Specific feature
$H_3PW_{12}O_{40}$	$CH_3COOH + C_2H_5OH$	T = 150 °C, selectivity 91% at 90% conversion
$H_3PW_{12}O_{40}$	alkylation of aromatics	T = 30 - 100 °C
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	alkylation of isobutane by butene	T = 20 - 40 °C
$Pd_{1.5}PW_{12}O_{40}$	isomerisation of alkanes	T = 210 °C
$H_3PW_{12}O_{40}$	$CH_3OH(CH_3OCH_3)$ hydrocarbons	T = 300 °C
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	isobutene + methanol	T = 290 °C, selectivity 74%
$H_6P_2W_{18}O_{62}$	benzene + nitrobenzene	T = 50 °C
$CsH_3PMo_{11}V_1O_{40}$	methacrolein to methacrylic acid
$H_3PMo_{12}O_{40}$	isobutane to methacrylic acid	T = 280 80-85% selectivity
$H_3PMo_{10}V_2O_{40}$	isobutyric acid to methacrylic acid	T = 350 C, 45% selectivity

2.7 แร่ดินเหนียว (clay mineral) (สถาพร คูวิจิตรจรรู, 2542)

ดินเหนียว (clay) มีขนาดเล็กกว่า 2 ไมครอน ($\times 10^{-6}$ m) และมีสมบัติทางด้านประจุไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้นเมื่อมีขนาดเล็กลงตามลำดับ แร่ดินเหนียวหลักประกอบด้วย ไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมซิลิเกต หรือเฮลิก และแมกนีเซียม กับรูปแบบแร่ธาตุต่าง (Alkaline Minerals) เป็นส่วนประกอบหลัก แร่ธาตุเหล่านี้จะไม่ละลายในกรดมีลักษณะซึมซับน้ำได้ดี ยึดหยุ่นเมื่อเปียกและยึดน้ำได้มี มีความเชื่อมแน่นเมื่อแห้งรูปลักษณะแร่ธาตุส่วนใหญ่เป็นผลึกเป็นแผ่นหรือเป็นโครงสร้างเป็นชั้นของแร่ 2 ชนิดคือ แผ่นซิลิกา และแผ่นอะลูมินา

แผ่นซิลิกา (silica sheet) เป็นรูปสี่เหลี่ยม (Tetrahedron) ประกอบด้วยจากระนาบสามเหลี่ยม 4 ด้าน มีอะตอมออกซิเจนอยู่ที่จุดยอดระยะห่างเท่ากัน และอะตอมซิลิกาอยู่ภายในมีระยะห่างจากอะตอมออกซิเจนเท่ากัน แผ่นซิลิกาแสดงในรูปที่ 2.5

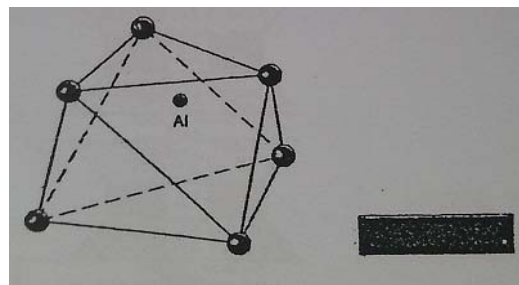


ก)

ข)

รูปที่ 2.5 ก) หน่วยแผ่นซิลิการูปสี่เหลี่ยม (silica tetrahedron)

ข) สัณฐานลักษณะเทียบเท่า



ก)

ข)

รูปที่ 2.6 ก) อะลูมินารูปแปดเหลี่ยม (alumina octahedron)

ข) สัณฐานลักษณะเทียบเท่า

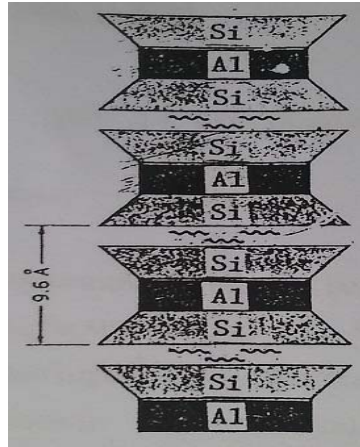
แผ่นอะลูมินา เป็นแถวเรียงสอง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยมีอะตอมของอะลูมินาอยู่ตรงกลางรูปแปดเหลี่ยม (Octahedron) ซึ่งมีอะตอมของออกซิเจนไฮดรอกซิล (OH) ในแนวตั้งในแถวสลับกันตามลำดับ

การศึกษาแร่ธาตุดินเหนียวในปัจจุบันใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีอัตราส่วนขยายสูง การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ ซึ่งด้วยเครื่องมืออุปกรณ์สมัยใหม่เหล่านี้ทำให้สามารถศึกษาแร่ธาตุดินเหนียวได้อย่างกว้างขวาง

แร่ธาตุดินเหนียว โดยปกติแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลักซึ่งจะแยกตามลักษณะโครงสร้างการจับตัวของธาตุดินเหนียว และสมบัติสมบัติต่างๆดังตารางที่ 2.7

2.7.1 กลุ่มมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite)

มอนต์มอริลโลไนต์ ประกอบด้วยแผ่นอะลูมินารูปแปดเหลี่ยม 2 แผ่น ดังแสดงรูปที่ 2.7 การจับตัวกันระหว่างแผ่นแร่ธาตุที่ค่อนข้างหลวม ทำให้เป็นแร่ธาตุที่ไม่อยู่ตัวโดยเฉพาะเมื่อเปียก โดยมีลักษณะดูดซับน้ำได้มากหลังจากนั้นจะบวมตัวและขยายตัวสูง ในทางตรงกันข้ามเมื่อแห้งจะหดตัวมากซึ่งจะเห็นรอยแตกแยกอย่างชัดเจน

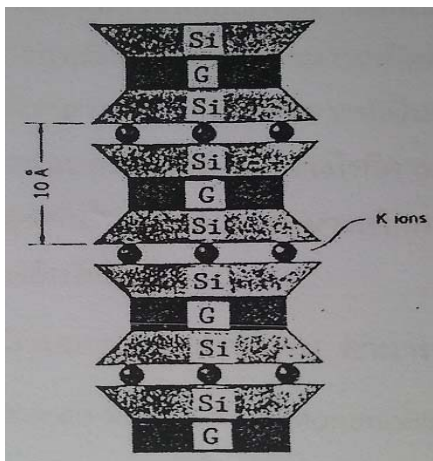


รูปที่ 2.7 แร่มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite)

มอนต์มอริลโลไนต์ เกิดจากการผุกร่อนของแร่ธาตุเฟอร์โรแมกนีเซียม (ferromagnesium mineral) และจะมีแร่ธาตุอยู่ยอกอีก 2 ชนิด คือไบเบิ้ลไลต์ (beidellite) และนอนไทรต์ (nontrite) มอนต์มอริลโลไนต์มีสมบัติพิเศษจะบวมตัวหลายเท่าเมื่อนำมาผสมกับน้ำมีค่าพิกัดเหลว (liquid limit) สูงกว่า 500% ทำให้มีสมบัติพิเศษที่นำมาใช้ในงานด้านวิศวกรรม เช่น ผสมน้ำนำไปอัด ในชั้นดินใต้ฐานเขื่อนให้ที่บ้น้ำ นำมาผสมน้ำเป็นโคลนเจาะดิน เจาะบ่อบาดาล เจาะบ่อน้ำมัน เจาะเสาเข็ม เป็นต้น ซึ่งสมบัติพิเศษของน้ำโคลนเบนโตไนต์จะมีความถ่วงจำเพาะสูงกว่าเล็กน้อย และจะเคลือบผนังบ่อดิน(ทราย) ไม่ให้น้ำซึมออกจากบ่อดินได้เร็วสามารถเวียนน้ำโคลนกลับขึ้นมาใช้ใหม่ได้และน้ำโคลนจะทำให้เกิดแรงดันทดแทนดินที่ขุดออกไปจากหลุมดินผนังไม่ให้ดินพังในขณะที่ใช้เครื่องมือขุดเจาะลงไปสามารถทำงานได้ระดับน้ำโคลนได้ตามปกติ

2.7.2 กลุ่มอิลไลต์ (Illite)

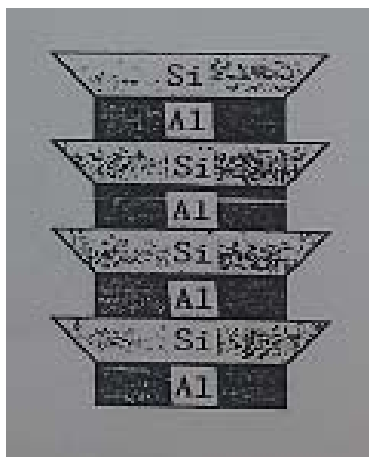
มีโครงสร้างคล้ายกลุ่มมอนต์มอริลโลไนต์ แต่มีส่วนประกอบทางเคมีที่ต่างกัน แสดงในรูปที่ 2.8 ส่วนประกอบพื้นฐานของอิลไลต์ประกอบด้วยแผ่นกิบไซต์รูปแปดเหลี่ยม (Gibbsite octahedron) ระหว่างแผ่นซิลิกาสี่เหลี่ยม (silica tetrahedron) 2 แผ่น มีสมบัติไม่เหมือนมอนต์มอริลโลไนต์ที่ซับน้ำได้ดีและมีอนุภาคขนาดเล็ก แต่อิลไลต์จะรวมกันเป็นขนาดใหญ่จึงสามารถซึมซับน้ำได้น้อยกว่ามอนต์มอริลโลไนต์สามารถขยายตัวได้น้อยกว่าโดยปกติอิลไลต์เกิดในลักษณะอนุภาคเป็นแผ่นแบนเล็กๆปนกับแร่ธาตุดินเหนียวและแร่ธาตุไม่ให้ดินเหนียว



รูปที่ 2.8 แร่อิลไลต์ (Illite)

2.7.3 กลุ่มเกาลินไนต์

เกิดจากแผ่นซิลิกาสี่เหลี่ยมเดี่ยว (single tetrahedral silica) และแผ่นอะลูมินาแปดเหลี่ยมเดี่ยว (single tetrahedral alumina) ซึ่งจะเกิดซ้อนกันหลายชั้นไม่มีลิ้นสุดเกิดเป็นโครงผลึก (Lattice) ของแร่ธาตุการจัดเรียงของแร่ธาตุดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แร่เกาลินไนต์ (Kaolinite)

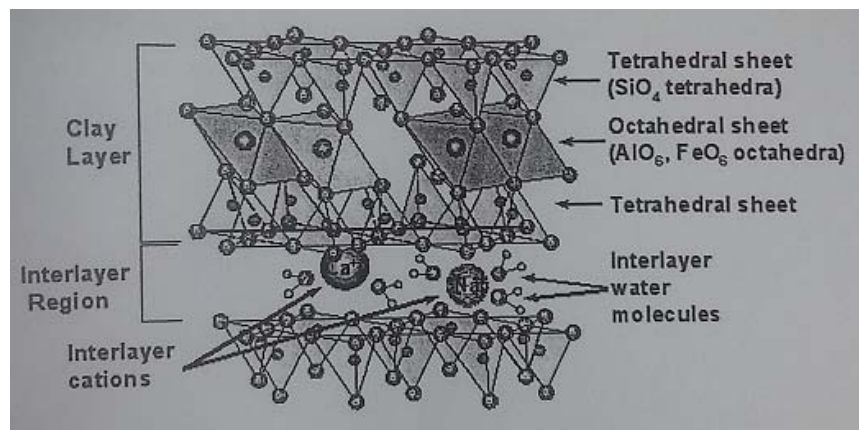
เกาลินไนต์เกิดจากการผุกร่อนของ เฟลด์สปาร์ (Felspar) สลับกับชั้นซิลิกอน และ ยังมีแร่ย่อยอีกคือ ดิกไคต์ (dickite) นาไคต์ (nacrite) และ ฮาลลอยไซต์ (halloysite) เกาลินไนต์มีสภาวะคงตัวมาก มีสมบัติเป็นโครงสร้างเชื่อมแน่น สูงทำให้น้ำซึมเข้าไปได้ยาก และไม่ขยายตัวเมื่ออ้อมด้วยน้ำ ใช้เป็นวัตถุดิบทำอุตสาหกรรมเครื่องปั้นดินเผา

ตารางที่ 2.7 สมบัติต่างๆของอนุภาคดินเหนียวพวกซิลิเกต (เกษมศรี ชัยซ้อน, 2541)

คุณสมบัติต่างๆ	ชนิดของอนุภาคดินเหนียวพวกซิลิเกต		
	Montmorillonite	Kaolinite	Illite
ขนาดผลึก(micron)	0.01-1.0	0.1-5.0	0.1-2.0
รูปร่าง	แผ่นบางมีขอบไม่ สม่ำเสมอ	แผ่นบางรูปหก เหลี่ยม	แผ่นบางมีขอบไม่ สม่ำเสมอ
พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	700-800	5.0-20.0	
ความยืดหยุ่น	สูง	ต่ำ	ปานกลาง
ความสามารถในการยึดและ หดตัว	สูง	ต่ำ	ปานกลาง
ความสามารถในการ แลกเปลี่ยน ประจุบวก (me/100g)	80-100	3.0-15.0	15.0-40.0

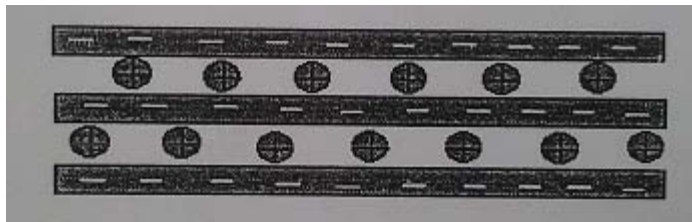
2.8 แร่มอนต์มอริลโลไนต์

มอนต์มอริลโลไนต์ เป็นแร่ดินเหนียวที่มีโครงสร้างซ้อนทับกัน มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ ซึ่ง x แทนด้วยปริมาณน้ำที่อยู่เป็นองค์ประกอบของแร่ดินเหนียว ซึ่งประกอบด้วยชั้นของแผ่นอะลูมิเนียมโดยชั้นที่อยู่ตรงกลางจะชั้นของอะลูมินา ที่ถูกประกบบนและล่างด้วยชั้นซิลิกาเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า 2:1 phyllosilicate แต่ชั้นจะมีความบางมากซึ่งจะมีความหนาน้อยกว่า 1 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 1000 เท่า ทำให้มีค่า aspect ratio สูงระหว่างชั้นจะมีช่องว่างขนาดเล็กเรียกว่าแกลเลอรี (gallery) ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite)

พื้นผิวของชั้นอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) จะมีประจุลบแต่ชั้นเหล่านี้สามารถยึดเกาะกันได้ด้วยประจุบวก เช่น โซเดียมไอออน (Na^+) และแคลเซียมไอออน (Ca^+) จะทำหน้าที่ยึดชั้นของดินที่มีประจุลบเอาไว้ด้วยกันจึงทำให้ชั้นของดินยึดติดแน่นดังแสดงในรูป 2.12



รูปที่ 2.11 การยึดติดกันระหว่างชั้นของเคลย์กับประจุบวกที่อยู่ระหว่างชั้นเคลย์

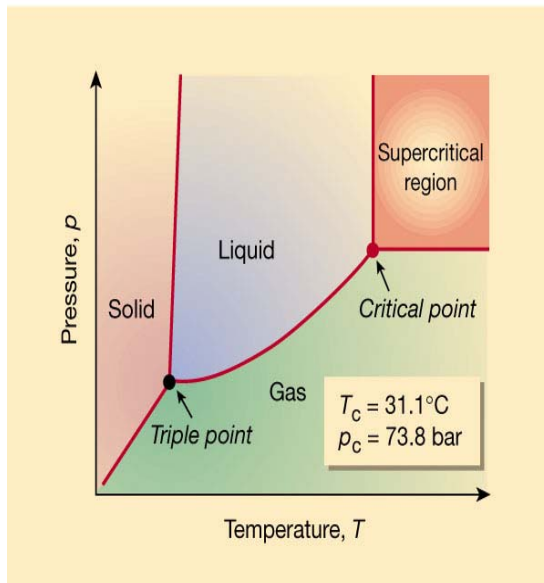
มอนต์มอริลโลไนต์เป็นวัสดุธรรมชาติที่มีพื้นผิวสูงจึงมีการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขนาดและรูปร่างของรูพรุนนั้นมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยานั้น โดยจากการศึกษาในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันทานตะวันกับเมทานอล ในอัตราส่วนโมล 1:15 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของสารผสม อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประกอบด้วยมอนต์มอริลโลไนต์, ผงถ่านกัมมันต์ (activated carbon), ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5, ซีโอไลต์ชนิด H-beta และซีโอไลต์ชนิด TS-1 พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 2.8 โดยสามารถเรียงลำดับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเปลี่ยนน้ำมันสูงที่สุดได้ดังนี้ มอนต์มอริลโลไนต์ > ผงถ่านกัมมันต์ > ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 > ซีโอไลต์ชนิด H-beta > ซีโอไลต์ชนิด TS พบว่าซึ่งสามารถสรุปได้ว่าขนาดรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดเล็กทำให้ปฏิกิริยามีโอกาสเกิดขึ้นอย่างจำกัดจึงเหมาะสมกับการผลิตไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กเท่านั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นจะแตกต่างกันตามขนาดของรูพรุน ถ้าขนาดของรูพรุนมีขนาดเล็กพื้นที่ผิวสัมผัสจะสูงทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี เนื่องจาก โอกาสในการชนกันของโมเลกุลของสารตั้งต้นจะมีสูง แต่ขีดจำกัดคือเกิดได้เฉพาะสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กที่สามารถผ่านรูพรุนเข้าไปได้เท่านั้น ในทางกลับกันถ้ารูพรุนมีขนาดใหญ่โอกาสในการทำปฏิกิริยากันจะต่ำกว่า แต่จะสามารถเกิดสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้นได้และการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเป็นไปได้อย่างรวดเร็ว (V.V. Bokade และคณะ, 2007)

ตารางที่ 2.8 ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
Clay (montmorillonite)	223
Activated carbon	300
ZSM-5	350
H-beta	550
TS-1	400

2.9 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid) คือสารใดๆในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว โดยสามารถอธิบายภาวะเช่นนี้ได้จากแผนภาพวัฏภาคของอุณหภูมิและความดัน (Pressure – Temperature Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆ ดังรูปที่ 2.13 ซึ่งแสดงสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมีเส้นการระเหิด (Sublimation line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับแก๊ส เส้นการหลอมเหลว (Melting line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับของเหลว และเส้นความดันไอ (Vapor pressure line) อยู่ระหว่างสถานะของแก๊สกับของเหลว จุดที่รวมทั้ง 3 สถานะเรียกว่า Triple Point (TP) โดยแก๊สสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธีคือ การเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงซึ่งจะทำให้เกิดการดึงดูดระหว่างกันจึงทำให้แก๊สเปลี่ยนเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหนึ่งโมเลกุลของแก๊สเกิดมีพลังงานจลน์มากแม้จะให้ความดันมากเท่าใด ก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature, T_c) และความดันที่จุดนี้เรียกว่า ความดันวิกฤต (Critical Point, P_c) โดยจุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับ T_c และความดันเท่ากับ P_c เรียกว่า จุดวิกฤต (Critical Point, CP)



compound	T_c (°C)	P_c (atm)
H ₂	-239.9	12.8
C ₂ H ₄	9.9	50.5
Xe	16.6	57.7
CHF ₃	25.9	47.8
CO ₂	31.0	72.9
C ₂ H ₆	32.3	48.2
CH ₃ OH	240.0	78.5
H ₂ O	374.2	218.3

รูปที่ 2.12 แผนผังวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์และภาวะเหนือวิกฤตของสารอื่นๆ
(ที่มา: http://www.nature.com/nature/journal/v405/n6783/fig_tab/405129a0_F1.html)

เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ (Physicochemical properties) ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตซึ่งมีสถานะร่วมระหว่างของเหลวกับแก๊ส ดังตารางที่ 2.9 สมบัติการเป็นตัวทำละลายจะขึ้นกับความหนาแน่นซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว โดยโมเลกุลของสารที่ถูกละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤต และเกิดปฏิสัมพันธ์ (การมีขั้ว, พันธะไฮโดรเจน ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวถูกละลาย) ทำให้พลังงานเอนทาลปีลดลงจึงเกิดการละลายได้ดี ขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็ยังคงมีความหนืดและแรงตึงผิวที่ต่ำจึงทำให้มีความสามารถในการแพร่กระจายได้ดี ด้วยสมบัติดังกล่าวนี้จึงทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีข้อดีกว่าตัวทำละลายของเหลว คือ มีความสามารถในการทำละลายและมีอัตราการถ่ายโอนมวลที่ดีกว่าตัวทำละลายแบบดั้งเดิม

ตารางที่ 2.9 สมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของไหลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว (Taylor L.T. 1996.)

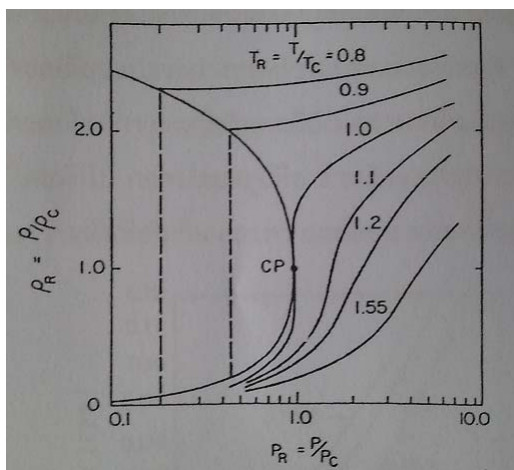
State of fluid	Density (g/ml)	Dynamic Viscosity (g/cm-sec)	Diffusion Coefficient (cm ² /sec)
Gas (ambient)	0.0006-0.002	0.0001-0.003	0.1-0.4
Supercritical fluid(T_c , P_c)	0.2-0.5	0.0001-0.0003	0.0007
Liquid (ambient)	0.6-1.6	.0.002-0.03	0.000002-0.00002

2.10 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีสถานะร่วมระหว่างของเหลวและแก๊สทำให้มีสมบัติทั้งความสามารถในการแพร่กระจาย ซึ่งเป็นสมบัติของแก๊สและค่าความหนาแน่นซึ่งเป็นสมบัติของของเหลวแม้จะไม่สามารถแพร่กระจายได้ดีเท่าแก๊ส ค่าความหนาแน่นไม่มากเท่าของเหลว แต่ก็มีสมบัติทั้ง 2 ประการ ซึ่งทำให้เหมาะสมในการใช้สกัดผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ โดยเมื่อของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้รับอิทธิพลของอุณหภูมิและความดัน จะส่งผลต่อสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เช่น ค่าความหนาแน่น ค่าความสามารถแพร่กระจาย ความหนืด และค่าคงที่สภาพขั้ว (Dielectric Constant)

2.10.1 ค่าความหนาแน่น

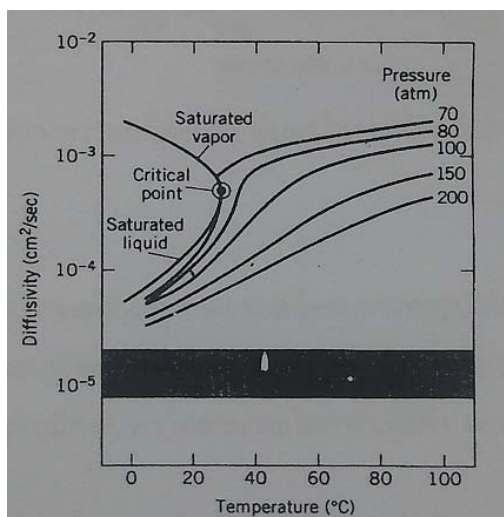
ค่าความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน จากรูปที่ 2.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ในบริเวณจุดวิกฤต สำหรับอุณหภูมิรีดิวซ์ ($T_R = T/T_C$) ในช่วง 0.9-1.2 และความดันรีดิวซ์ ($P_R = P/P_C$) ที่มากกว่า 1.0 พบว่าค่าความหนาแน่นรีดิวซ์ ($\rho_R = \rho/\rho_C$) จะเพิ่มขึ้นจาก 0.1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับแก๊สจนถึง 2.5 ซึ่งทำให้มีค่าใกล้เคียงกับของเหลวแต่เมื่อ T_R เพิ่มขึ้นถึง 1.55 จะต้องเพิ่ม P_R มากกว่า 10 จึงจะทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนาแน่นใกล้เคียงของเหลว โดยจะสังเกตเห็นว่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิคงที่ จะไม่เป็นลักษณะเชิงเส้นคือ ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มความดันเพียงเล็กน้อยและอุณหภูมิคงที่



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นรีดิวซ์ (ρ_R) ของสารบริสุทธิ์ในบริเวณที่ใกล้เคียงกับจุดวิกฤต

2.10.2 การแพร่

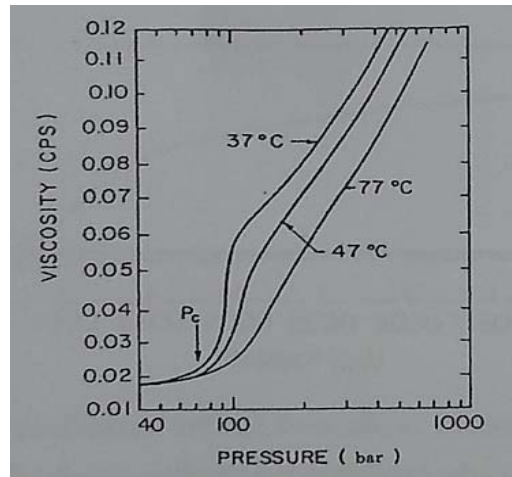
รูปที่ 2.14 แสดงให้เห็นว่าสภาพแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีค่ามากกว่าสภาพแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่อยู่ในสถานะของเหลวและสภาพแพร่ในภาวะวิกฤตลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้นนอกจากนี้สภาพแพร่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเมื่ออยู่ใกล้จุดวิกฤต



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าความสามารถในการแพร่ ที่ความดันต่างๆ

2.10.3 ความหนืด

ความหนืดของของไหลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน แต่สำหรับของเหลวจะขึ้นกับอุณหภูมิเพียงอย่างเดียวในขณะที่ความดันจะมีผลเล็กน้อยต่อความหนืดของของเหลว โดยในรูปที่ 2.15 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในบริเวณจุดวิกฤต แต่ถึงแม้ความดันจะสูงถึง 300-400 บาร์ คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตก็ยังมี ความหนืดเพียง 0.09 cPs ซึ่งต่ำกว่าความหนืดของตัวทำละลายอินทรีย์โดยทั่วไป กล่าวโดยสรุปคือ สำหรับของไหลภาวะเหนือวิกฤต เมื่ออุณหภูมิคงที่ ความหนืดจะเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น และความหนืดจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

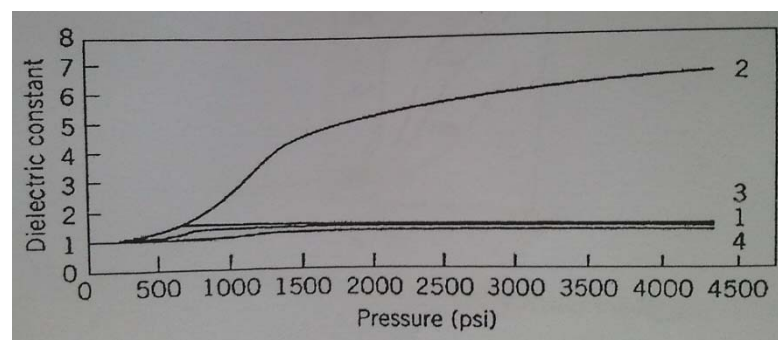


รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิแม้จะมีผลทำให้ค่าความสามารถในการแพร่เพิ่มขึ้น แต่ก็ทำให้ความหนาแน่นลดลงเช่นเดียวกัน ในขณะที่การเพิ่มความดัน แม้จะทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น แต่ก็ทำให้ค่าความสามารถในการแพร่กระจายหรือการละลายลดลง ดังนั้นในการที่จะเพิ่มหรือลดความดันหรืออุณหภูมิ ต้องพิจารณาถึงผลกระทบของค่าความสามารถในการแพร่และความหนาแน่นว่าอย่างไรนั้นมีผลมากกว่ากัน

2.10.4 ค่าคงที่สภาพขั้ว

ค่าคงที่สภาพขั้วสัมพันธ์กับสมบัติการละลายของของไหล เช่น น้ำมีค่าสภาพขั้วลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดัน เป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าสถิตระหว่างไอออนลดลง ทำให้ไอออนสามารถเป็นอิสระจากไอออนคู่ ดังนั้นภาวะดังกล่าวทำให้น้ำในภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วมากกว่าตัวที่ละลายที่มีขั้ว จากรูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่างผลของความดันที่มีผลต่อสภาพขั้วและความหนาแน่นของอีเทน (Ethane) โพรเพน (Propane), และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (Sulfur Hexafluoride) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.16 ผลของความดันที่มีต่อสภาพขั้วของ อีเทน โพรเพน และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

2.11 ลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

2.11.1 สมบัติการถ่ายโอน (Transport Properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูงจึงทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง และสามารถแทรกซึม (Penetrate) เข้าไปในโครงสร้างของตัวถูกละลายได้ดีทำให้ตัวถูกละลายสามารถละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤต และกระจายออกไปบริเวณอื่นได้ง่าย คือมีอัตราการถ่ายโอนมวลสูงซึ่งแสดงถึงการที่เป็นตัวทำละลายที่ดีของของไหลภาวะเหนือวิกฤต แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นจึงต้องมีการปรับภาวะเพื่อให้ได้ภาวะที่เหมาะสมในการสกัด

2.11.2 สมบัติการทำละลาย (Solubility Properties)

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่เหนือกว่าตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป เนื่องจากสามารถปรับให้มีความเข้มข้นได้ง่ายกว่าโดยการปรับภาวะให้เป็นภาวะเหนือวิกฤต ตัวแปรประการแรกคืออุณหภูมิ โดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทำให้มีการละลายเพิ่มมากขึ้น แต่ในของไหลภาวะเหนือวิกฤตการเพิ่มอุณหภูมิก่อให้เกิดผล 2 ประการขัดแย้งกันประการแรกคือ เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย และประการที่สองคือลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของตัวถูกละลายอยู่ห่างกับของไหลภาวะเหนือวิกฤตการละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

2.11.3 สมบัติการเลือก (Selectivity Properties)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่สามารถปรับอุณหภูมิและความดันเพื่อให้มีความสามารถในการทำละลายที่เหมาะสมกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดได้มากที่สุดโดยที่มีสารไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติเลือกเฉพาะค่อนข้างดี ทำให้สามารถนำมาใช้ในการสกัดแบบ Fractionate Extraction ภาวะที่ใช้จะเริ่มต้นจากบริเวณจุดวิกฤต แล้วค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิและความดัน ด้วยเทคนิคนี้สามารถสกัดแยกสารออกเป็นส่วนต่างๆ เช่น การสกัดพริกไทย แยกเป็นส่วนที่ให้รสเผ็ด และส่วนที่ให้กลิ่นหอม เป็นต้น

จากสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลว คือมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงและความหนืดต่ำซึ่งเป็นสมบัติของแก๊ส และมีค่าความหนาแน่นสูง ความสามารถในการละลายสูง ซึ่งเป็นสมบัติของของเหลว จึงทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.12 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ถึงแม้ว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เริ่มแพร่หลายมาเมื่อไม่นานนี้เอง ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตสามารถสรุปเป็นข้อได้ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัด (Supercritical Fluid Extraction: SCF) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นจำนวนมาก และงานสกัดสารที่มีปริมาณน้อย
2. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่งานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography)
3. ใช้ในการศึกษาทางสเปกโทรสโกปี (Spectroscopic Studies) ของสารผสมเชิงซ้อน (Complex mixtures)
4. ใช้ประโยชน์ในด้านการรักษาสิ่งแวดล้อม (Environment Remediation) เช่น การบำบัดของเสีย และการกำจัดสารเคมีในดิน เป็นต้น
5. ใช้ในการสังเคราะห์ทางเคมี
6. ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากถ่านหินศักดิ์ต่ำ

2.13 ความสามารถในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สเฉื่อย ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ ไม่ช่วยในการเผาไหม้ แต่ช่วยให้ไฟดับ โดยมีน้ำหนักน้อยกว่าอากาศประมาณ 1.5 เท่า อยู่ในสภาพของเหลวที่อุณหภูมิ -55 ถึง 31 องศาเซลเซียส และความดัน 5 ถึง 74 บาร์

คาร์บอนไดออกไซด์เหลว เป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว (non polar solvent) สภาพมีขั้วของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 26.5×10^{-25} ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าสารไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเมื่อเปรียบเทียบกับ ยกเว้นมีเทน สภาพมีขั้วของคาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกับเฮกเซน และเพนเทน สามารถผสมกันได้ดีกับตัวทำละลายตั้งแต่ เมทานอล ไปจนถึง เพนเทน และพวกไฮโดรคาร์บอนบริสุทธิ โมโนเทอร์ปีน แอลดีไฮด์ริก และคีโตนิก โมโนเทอร์ปีน และพวกกรดคาร์บอนิกเหลว

ในสภาพแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายในน้ำมันดิบและสารไฮโดรคาร์บอนได้ดีกว่าน้ำ โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นตัวทำให้สภาพการเคลื่อนที่ได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้น นั่นคือทำให้ความหนืดของน้ำมันลดลง เมื่อเพิ่มความดันการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำมันจะเพิ่มขึ้นแต่เมื่อลดอุณหภูมิ การละลายจะลดลง

ความเหมาะสมของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายพิจารณาจากข้อดีดังนี้

1. สมดุลเฟส (phase equilibrium)

- เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารอินทรีย์หลายชนิด
 - การละลายซึ่งกันและกันกับน้ำมีค่าน้อย
 - การระเหยสัมพัทธ์สูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารอินทรีย์ที่สกัดได้ทำให้สามารถแยกออกจากสารชนิดอื่นได้ง่าย
2. สมบัติการถ่ายโอน (transport properties)
 - มีค่าความหนืดต่ำ
 - สัมประสิทธิ์การกระจายตัวมีค่าสูง
 3. สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic properties)
 - สามารถสร้างสภาพที่จุดวิกฤต (critical point) ได้
 - ค่าความร้อนของการระเหยมีค่าต่ำ
 4. ความปลอดภัย (safety)
 - ไม่เป็นพิษไม่ติดไฟ
 5. ราคาถูกกว่าตัวทำละลายอื่นๆและหาได้ง่าย

2.14 คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

จากข้อดีของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตข้างต้นจึงเป็นที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตอีกทั้งการนำคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตต่ำคือที่ 31.41 องศาเซลเซียส และ 74 บาร์ ตามลำดับ

กระบวนการสกัดสารด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีข้อได้เปรียบกว่าตัวทำละลายอื่นในการสกัดนอกเหนือจากข้อดีที่กล่าวข้างต้นแล้วคือ

- ไม่ก่อให้เกิดปัญหามลพิษ
- ใช้พลังงานในการดำเนินงานต่ำมีอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตต่ำทำให้สามารถควบคุมได้ง่าย
- คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายเฉื่อยไม่ทำปฏิกิริยาเคมี
- สามารถทำการสกัดแบบลำดับส่วนได้
- ในการสกัดสารภายใต้ความดัน สารที่มีจุดเดือดสูงสามารถกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิต่ำ จึงสามารถสกัดสารที่มีจุดเดือดสูงได้
- ไม่เกิดการสูญเสียหรือเปลี่ยนแปลงสภาพของสารที่ไม่อยู่ตัวหรือสลายตัวง่ายที่อุณหภูมิต่ำ
- สามารถแยกตัวทำละลายและตัวถูกละลายออกจากกันได้ง่ายหลังการสกัดแล้ว
- สามารถหมุนเวียนคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่ได้
- ไม่มีการเหลือคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตกค้างในสารที่สกัดได้

ข้อเสียเปรียบของกระบวนการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต มีดังนี้

- เป็นการยากที่จะยอมรับการใช้ความดันที่สูงในอุตสาหกรรม ที่ไม่นิยมปฏิบัติงานเกี่ยวกับการใช้ความดันสูง
- การลงทุนสร้างโรงงานสูง ทำให้เสี่ยงต่อการลงทุน
- ต้นทุนในการบำรุงรักษาสูง

2.15 ความแรงของกรด (Acid strength) (M. Yurdakoc, 1999)

ความแรงกรดบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิริยานั้นจะมีค่าเท่ากับความสามารถของผิวที่เปลี่ยนเบสที่ถูกดูดซับให้กลายเป็นคู่กรด (conjugate acid) โดยการที่โปรตอนเคลื่อนที่จากผิวของตัวเร่งปฏิริยาไปยังตัวถูกดูดซับ โดยความแรงของกรดจะหาได้จาก Hammett และ Deyrup's H_0 acidity function

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BH^+]$$

เมื่อ $[B]$ = ความเข้มข้นของเบส

$[BH^+]$ = ความเข้มข้นของคู่กรด

$$pK_a = pK_{BH^+}$$

ถ้าปฏิริยาเกิดจากการที่อิเล็คตรอนคู่โดดเดี่ยวเคลื่อนที่จากตัวถูกดูดซับไปยังผิวของตัวเร่งปฏิริยาจะได้

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[AB]$$

เมื่อ $[AB]$ = ความเข้มข้นของเบสที่ทำปฏิริยากับลิวอิซแอซิด

$[B]$ = ความเข้มข้นของเบส

$$pK_a = pK_{BH^+}$$

ปริมาณของกรดบนตัวเร่งปฏิริยามักจะแสดงในรูปของจำนวนหรือ mmol ของ acid sites โดยมี 2 วิธีหลักๆ เพื่อหาความแรงและปริมาณของกรดบนตัวเร่งปฏิริยามีดังนี้

1. เอมีนไตเตรชัน (Amine titration) โดยใช้ Hammett อินดิเคเตอร์
2. การดูดซับแก๊สพื้นฐาน (Gaseous base adsorption)

วิธีเอมีนไตเตรชันจะใช้อินดิเคเตอร์ ซึ่งสีของอินดิเคเตอร์ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิริยาจะเป็นตัววัดความแรงของกรด ถ้าสีของอินดิเคเตอร์อยู่ในรูปของกรดค่า H_0 ของตัวเร่งปฏิริยาจะเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าของ pK_a ของคู่กรดของอินดิเคเตอร์ โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ทั่วไปและค่า pK_a แสดงดังตารางที่ 2.10

ปริมาณของ acid sites บนผิวของตัวเร่งปฏิริยาจะสามารถหาได้จากการทำ เอมีนไตเตรชัน (amine titration) ทันทีหลังจากการหาความแรงของกรดตามวิธีข้างต้นโดยการนำตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ใส่อินดิเคเตอร์ละลายในเบนซีนและนำมาไตเตตด้วย n-butylamine โดยวิธีนี้จะเป็นการวัดค่าความเป็นกรดของทั้ง Bronsted acid และ Lewis acid แต่ไม่นิยมใช้กับตัวอย่างที่มีสีเข้าซึ่งจะทำให้สังเกตการเปลี่ยนสีได้ยาก และในอีกวิธีหนึ่งคือ วิธี IR spectroscopic โดยใช้ไพริดีนเป็นตัวถูกดูดซับ โดยจะวัดค่าความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในเทอมของไพริดีนที่ถูกดูดซับในช่วงเลขคลื่น $1,660-1,400\text{ cm}^{-1}$

ตารางที่ 2.10 อินดิเคเตอร์ทั่วไปที่ใช้ในวัดความแรงของกรด

Indicator	Color Base	Color Acid	pK _a
	Form	Form	
Neutral red	yellow	red	6.80
Methyl red	yellow	red	4.20
Phenylazonaphtylamine	yellow	red	4.00
p-Dimethylaminoazobenzene	yellow	red	3.30
2-Amino-5-azotoluene	yellow	red	2.00
Benzeneazodiphenylamine	yellow	purple	1.50
Crystal violet	blue	yellow	0.80
p-Nitrobenzeneazo-(p-nitro-diphenylamine)	orange	purple	0.43
Dicinnamalacetone	yellow	red	-3.00
Benzalacetophenone	colorless	yellow	-5.60
Anthraquinone	colorless	yellow	-8.20
2,4,6-Trinitroaniline	colorless	yellow	-10.10
p-Nitrotoluene	colorless	yellow	-11.35
m-Nitrotoluene	colorless	yellow	-11.99
p-Nitrofluorobenzene	colorless	yellow	-12.44
p-Nitrochlorobenzene	colorless	yellow	-12.70
m-Nitrochlorobenzene	colorless	yellow	-13.16
2,4-Dinitrotoluene	colorless	yellow	-13.75
2,4-Dinitrofluorobenzene	colorless	yellow	-14.52
1,3,5-Trinitrotoluene	colorless	yellow	-16.04

2.16 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

R. Yunus และคณะ (2005) ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการไหลเทที่อุณหภูมิต่ำของ น้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มและไตรเมทิลอลโพรเพน ซึ่งปกติจะมีจุดไหลเทอยู่ที่ -4 ถึง 4 องศาเซลเซียส โดยก่อนนำเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มมาทำปฏิกิริยานั้นได้นำไปกลั่นที่อุณหภูมิ 150 ถึง 180 องศาเซลเซียส ความดัน 0.1 มิลลิบาร์ เพื่อแยกกรดไขมันไม่อิ่มตัวออกโดยที่เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มจะมีกรดปาล์มิติกน้อยกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ และมีองค์ประกอบหลักเป็นกรดโอเลอิก หลังจากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับไตรเมทิลอลโพรเพน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือโซเดียมเมทอกไซด์ พบว่าภาวะที่ให้ร้อยละผลได้สูงที่สุดอยู่ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มต่อไตรเมทิลอลโพรเพนที่ 3.8:1 ถึง 3.9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.8-0.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 ถึง 150 องศาเซลเซียส ความดันน้อยกว่า 0.3 มิลลิบาร์ ซึ่งให้ค่าร้อยละผลได้อยู่ที่ 99.3 ซึ่งประกอบไปด้วยไตรเอสเทอร์ 98.0 เปอร์เซ็นต์ โดยที่น้ำมันหล่อลื่นที่ได้มีจุดไหลเทที่ต่ำลงอยู่ที่ -37 องศาเซลเซียส

S. Gryglewics และคณะ (2003) ศึกษาการเตรียมน้ำมันหล่อลื่นจากน้ำมันพืชและน้ำมันไฮลด์วีโดยแบ่งเป็นสองกระบวนการโดยกระบวนการแรกนำน้ำมันที่ 415 กรัมมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล 35 กรัม โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำที่อุณหภูมิระหว่าง 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ หลังจากนั้นนำเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับนีโอเพนทิลไกลคอลและไตรเมทิลอลโพรเพนในอัตราส่วนเมทิลเอสเทอร์ 15 กรัม ต่อนีโอเพนทิลไกลคอล 8 กรัม และไตรเมทิลอลโพรเพน 6.7 กรัม โดยใช้แคลเซียมเมทอกไซด์ 0.3 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 ชั่วโมง น้ำมันหล่อลื่นที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยามาทำการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนเพื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชโดยดูจากค่าความหนืดและความเป็นกรดที่เปลี่ยนแปลง และน้ำมันหล่อลื่นที่ได้นั้นสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชแต่ละชนิดพบว่าน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่สูงนั้นจะทนต่อการสลายตัวทางความร้อนได้ต่ำกว่าน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากไตรเมทิลอลโพรเพนนั่นมีค่าการสลายตัวทางความร้อนที่สูงกว่าน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากนีโอเพนทิลไกลคอล

V.V. Bokade และคณะ (2009) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือเฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์โดยเฮเทอโรพอลิแอซิดที่ใช้ประกอบด้วยฟอสโฟทังสติกแอซิด โซเดียมทังสเตตไฮเดรต และโดเดคาโมลิบโดฟอสฟอริกแอซิด ซึ่งพบว่าฟอสโฟทังสติกแอซิด 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับนั้นให้ผลได้มากที่สุด 92 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเปลี่ยนชนิดของน้ำมันพืชเป็นชนิดที่ประกอบด้วยกรด

ไขมันอิสระ 32 เปอร์เซ็นต์และน้ำ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าผลได้ลดลงเหลือ 90 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาเดิมพบว่าให้ร้อยละผลได้คงที่

S.K. Bhorodwaj และคณะ (2010) ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเซค-บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดแอสติกโดยใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการปรับปรุงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำมอนต์มอริลโลไนต์ปริมาณ 1 กรัม มารีฟลักซ์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 4 โมลาร์ เป็นเวลา 15 นาที ก่อนที่จะนำมาเป็นตัวรองรับ โดยพบว่าฟอสโฟทังสติกแอซิด 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ และอัตราส่วนระหว่างกรดต่อแอลกอฮอล์เป็น 3 ต่อ 1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.3 กรัม นั้นให้ร้อยละผลได้ 80 และค่าการเลือกมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์

A. Sakthivel และคณะ(2007) ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดลอริกในตัวกลางคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นวัสดุเมโซพอร์รัสที่ประกอบด้วยอะลูมิเนียมและเซอร์โคเนียม โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ที่ความดันของคาร์บอนไดออกไซด์ 10 เมกะพาสคัล ให้ผลได้สูงที่สุดคือ 93 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเปรียบเทียบการเกิดไคบบนตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวกลางคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตกับตัวกลางที่เป็นมิสไซล์พบว่าเป็นในตัวกลางคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตเกิดไคบบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า

V.V. Bokade และคณะ(2007) ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันชีวภาพและน้ำมันหล่อลื่นชีวภาพโดยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันจากดอกทานตะวันกับแอลกอฮอล์สายโซ่สั้นและสายโซ่ยาวโดยใช้เฮเทอโรพอลิแอซิด ($H_3PW_{12}O_{40}$) บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้นั้นประกอบด้วย เมทานอล เอทานอล นอร์มอลโพรพานอล นอร์มอลออกทานอล อัตราส่วนโมล 1:15 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของสารผสม อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยพบว่าเมทานอลให้ค่าการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์สูงที่สุดและนอร์มอลออกทานอลที่เป็นแอลกอฮอล์สายโซ่สั้นที่สุด นั้นให้ค่าการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ต่ำที่สุดเนื่องจากนอร์มอลออกทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่สายโซ่ยาวที่สุดจึงทำให้การเข้าทำปฏิกิริยานั้นเกิดได้ยากกว่าแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้น

Dhame.S และคณะ (2010) ศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันของนอมอลบิวทิลลิวลิเนต (*n*-butyl levulinate) จากกรดลิวูลินิก (levulinic acid) โดยใช้เฮเทอโรพอลิแอซิดบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ โดยเปรียบเทียบปริมาณเฮเทอโรพอลิแอซิด 0%, 10%, 15%, 20%, 30% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ นอมอลบิวทานอล (*n*-butanol) และ กรดลิวูลินิก ในอัตราส่วนโมล 1 : 6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของกรดที่ 120 องศาเซลเซียส และเวลาการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง พบว่าค่าการเปลี่ยนของกรดลิวูลินิกจะเพิ่มสูงขึ้นตาม

ปริมาณเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์บนตัวรองรับโดยค่าการเปลี่ยนของกรดสีวูลินิกจะเริ่มคงที่เมื่อใช้ เฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์ 20% บนตัวรองรับมอนิโธมอร์ฟอลโลไนต์

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1.1 ฟอสโฟทังสติกแอซิด ($H_3PW_{12}O_{40}$) analytical grade: Himedia

3.1.1.2 มอนต์มอริลโลไนต์ (K-10): Aldrich

3.1.1.3 เมทานอล (CH_3OH) analytical grade: Qrec

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

3.1.2.1 กรดออกทานอิก ($C_8H_{16}O_2$) 98%: Fluka

3.1.2.2 กรดไมริสติก ($C_{14}H_{28}O_2$) 98.5%: Fluka

3.1.2.3 กรดลอริก ($C_{12}H_{24}O_2$) Synthesis grade: Qrec

3.1.2.4 กรดปาล์มิติก ($C_{16}H_{32}O_2$) 98.5%: Fluka

3.1.2.5 ไพริดีน (C_5H_5N) 99%: Fisher Scientific

3.1.2.6 ไตรเมทิลอลโพรเพน ($C_6H_{14}O_3$) 99%: Merck

3.1.2.7 *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; MSTFA

($C_6H_{12}SiF_3NO$) 99%: Aldrich

3.1.2.8 เมทิลฮันเดคาโนเอต ($C_{12}H_{24}O_2$) 98%: Fluka

3.1.2.9 ไนโตรเจน (N_2) 99.99%: TIG

3.1.2.10 คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) 99.99%: TIG

3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำเอสเทอร์ฟิเคชัน

3.2.1.1 ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 50 mL

3.2.1.2 ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 50, 100 และ 250 mL

3.2.1.3 เครื่องชั่ง (analytical balance)

3.2.1.4 โถปลอดความชื้น (desiccators)

3.2.1.5 ช้อนตักสาร (spatula)

3.2.1.6 หลอดหยด (dropping funnel)

3.2.1.7 เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)

3.2.1.8 อ่างน้ำมัน (oil bath)

3.2.1.9 แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)

3.2.1.10 เครื่องกวนพร้อมให้ความร้อน (hot plate stirrer)

3.2.1.11 กรวยกรอง (funnel)

3.2.1.12 โรตاميเตอร์ขนาด 500 mL/min (rotameter)

3.2.1.13 ท่อเทฟลอน (teflon tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/8 นิ้ว

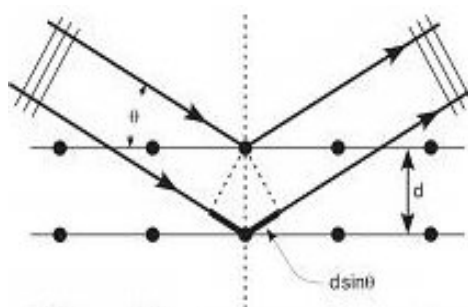
3.2.1.14 ไมโครปิเปตขนาด 100 μ L (micropipette)

3.2.1.14 แท่งแก้วคนสาร (stirring Rod)

3.2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติและสารที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้หลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะทำให้รังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (θ) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

โดยสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้ $d \sin \theta = n\lambda$

เรียกว่า “Bragg’s Equation” เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

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

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อังสตรอม (wavelength, Å)

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

n คือ จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีองค์ประกอบหรือโครงสร้างต่างกัน เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับผลึกจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

3.2.2.2 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC)

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นรูปแบบหนึ่งของกระบวนการที่แยกสารทางโครมาโทกราฟี โดยใช้หลักการที่ว่าค่าการละลายสัมพัทธ์ (relative solubility) ของวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) และวัฏภาคอยู่นิ่ง (stationary phase) ของสารซึ่งแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากันเมื่อสารผสมเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคที่อยู่นิ่งโดยมีในวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นตัวพา วัฏภาคที่เคลื่อนที่จะถูกเหนี่ยวนำช้าลงเล็กน้อย แตกต่างกันไปเนื่องจากความสามารถละลายที่ต่างกันและจะถูกแยกออกจากกัน สารใดที่สามารถละลายได้ในวัฏภาคอยู่นิ่งมากก็จะใช้เวลาในการเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์

ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบด้วย ตำแหน่งฉีดสาร (injector) คอลัมน์ (column) เตาอบ (heated oven) ตัวตรวจวัด (detector) และ ตัวเก็บและแสดงข้อมูล (recorder and integrator) โดยมีขั้นตอนการทำงานดังนี้ สารตัวอย่างถูกทำให้ระเหยและฉีดเข้าคอลัมน์ที่ ตำแหน่งฉีดสารและจะถูกแก๊สตัวพา (carrier gas) พาสารที่ระเหยเป็นไอเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ซึ่ง จะบรรจุด้วยวัฏภาคอยู่นิ่งโดยอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ และเคลื่อนที่เข้าสู่ตัวตรวจวัดที่ ต่อเข้ากับปลายอีกด้านหนึ่งของคอลัมน์ซึ่งจะวัดค่าการตอบสนองเทียบกับเวลาซึ่งผลที่ได้จะ ออกมาในรูปแบบที่เรียกว่าโครมาโทแกรมออกมา (chromatogram)

3.2.2.3 เครื่องฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้หาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ โดยอาศัยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเวฟนัมเบอร์ (wave number) เท่ากับ $4000-667\text{ cm}^{-1}$ หรือ ความยาวคลื่น (wavelength) เท่ากับ $2.5-1.5\ \mu\text{m}$ หลักการของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเนื่องจากโมเลกุลของสารเคมีประกอบด้วยอะตอมซึ่งยึดจับกันด้วยพันธะเคมีและอะตอมเหล่านี้มีการสั่นตลอดเวลาแบ่งได้สองแบบ คือ การสั่นแบบยืด (stretching) คืออะตอมสองอะตอมที่สร้างพันธะกันจะสั่นในแนวแกนของพันธะทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองมากขึ้นหรือน้อยลง และการสั่นแบบงอ (bending) เกิดขึ้นเมื่อการสั่นทำให้ตำแหน่งของอะตอมเปลี่ยนไปจากแนวแกนเดิมของพันธะมี 4 ชนิด เช่น การงอแบบกรรไกร (scissoring) งอแบบโคลง (rocking) การงอแบบกระดิก (wagging) และการงอแบบบิด (twisting) ถ้าโมเลกุลมีเพียง 2 อะตอม จะมีการสั่นแบบยืดอย่างเดียว แต่ถ้าโมเลกุลมีตั้งแต่ 3 อะตอมจะมีทั้งการสั่นแบบยืด แบบงอ และการสั่นแบบบิดทั้งในและนอกระนาบ โดยการสั่นแบบยืดและแบบงอของแต่ละพันธะแต่ละชนิดจะมีค่าความถี่เฉพาะ เมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของพันธะใด พันธะนั้นก็จะดูดกลืนรังสีที่มีความถี่นั้นแล้วเข้าสู่ภาวะกระตุ้น (excited state) โมเลกุลจะพยายามกลับสู่สถานะพื้น (ground state) พร้อมกับคายพลังงานออกมาในรูปแบบของความร้อน ดังนั้นจึงสามารถตรวจสอบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความถี่ต่างๆเพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารชนิดต่างๆได้

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

3.2.2.4 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analyzer)

เครื่อง thermal analyzer ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น Pyris Diamon ของ Perkin Elmer แสดงดังรูปที่ 3.2 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิเครื่องประกอบด้วยเตาเผา (furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิในการสลายตัว



รูป 3.2 เครื่อง thermal analyzer รุ่น Pyris Diamon ของ Perkin Elmer

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์

3.3.1.1 ชั่งน้ำหนักของมอนต์มอริลโลไนต์ 10 กรัม และชั่ง $H_3PW_{12}O_{40}$ ในอัตราส่วน $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนต์มอริลโลไนต์

3.3.1.2 ละลาย $H_3PW_{12}O_{40}$ ในเมทานอล 10 ml และค่อยๆเติมมอนต์มอริลโลไนต์ลงในสารละลายโดยทำการกวนด้วยแท่งแก้วตลอดเวลาในการเติมแสงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 มอนต์มอริลโลไนต์ในสารละลาย $H_3PW_{12}O_{40}$

3.3.1.3 ทำการรวนต่อเนื้อของสารที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนเค้กเปียก (wet cake) แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 สารที่มีลักษณะเป็นก้อนเค้กเปียก (wet cake)

3.3.1.4 นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยหลังจากการอบแล้วนำสารที่ได้ไปเก็บในโถดูดความชื้น

3.3.2 เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ ไตรเมทิลอลโพรเพน

3.3.2.1 ซึ่งกรดออกทานอิกและไตรเมทิลอลโพรเพน ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดออกทานอิก เท่ากับ 1: 4 โดยกำหนดให้ปริมาตรรวมของทั้งสองสารเป็น 10 กรัม ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml

3.3.2.2 เติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับไตรเมทิลอลโพรเพน ลงในขวดสามคอเช่นกัน

3.3.2.3 ให้ความร้อนในอ่างน้ำมันจนได้อุณหภูมิ 140 °C พร้อมทั้งต่อขวดสามคอเข้ากับคอนเดนเซอร์ และป้อนแก๊สไนโตรเจนในอัตรา 50 มิลลิลิตรต่อนาที ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เอสเตอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

3.3.2.4 เก็บตัวอย่างสารในปฏิริยาปริมาณ 0.1 – 0.2 กรัม ตามเวลา 0.5 1 3 5 และ 8 ชั่วโมงทำหยุดปฏิริยาด้วยการเติมไพรดีน 20 เท่าเทียบกับน้ำหนักตัวอย่างที่เก็บมาทันที

3.3.2.5 ทำการวิเคราะห์หาการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในตัวอย่าง ที่เก็บได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.3.3 เอสเตอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตคาร์บอนไดออกไซด์

3.3.3.1 ชั่งกรดออกทานอิกและไตรเมทิลอลโพรเพนในอัตราส่วน โดยโมลระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพน และกรดออกทานอิก เท่ากับ 1 : 4 ลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงขนาด 100 ml โดยกำหนดให้ปริมาตรรวมของทั้งสองเป็น 30 กรัม

3.3.3.2 เติมตัวเร่งปฏิริยาปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับไตรเมทิลอลโพรเพนลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

3.3.3.3 นำเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงมาใส่ความดันด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปั๊มแรงดันสูงที่กำหนดความดันเริ่มต้นก่อนทำปฏิริยาเป็น 60, 70, 80 บาร์ และนำไปติดตั้งเพื่อให้ความร้อน 140 องศาเซลเซียสดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.6 แสดงการอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องปั๊มแรงดันสูง

3.3.3.4 เก็บตัวอย่างสารในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงปริมาณ 0.1 – 0.2 กรัม ที่เวลา 8 ชั่วโมงและทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมไพรดีน 20 เท่าเทียบของน้ำหนักตัวอย่างที่เก็บมาทันที

3.3.3.5 วิเคราะห์หาการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในตัวอย่าง ที่เก็บได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี



รูปที่ 3.7 เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

3.3.4 การวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในเอสเทอร์ฟิเคชัน

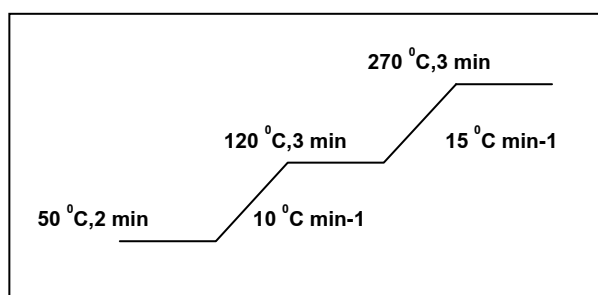
การวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies ดังรูปที่ 3.8 โดยใช้ ตัวตรวจวัดชนิด FID คอลัมน์ DB-5HT (15 m x 0.320 mm) โดยการตั้งภาวะเครื่องแสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.8 แก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies

ตารางที่ 3.1 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือ

Condition	Value
Carrier (He) flow rate	3 mL min ⁻¹
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL min ⁻¹
Air flow rate (for FID)	20 mL min ⁻¹
Detector temperature (for FID)	270 °C
Injection mode	Cool on column
Injection port temperature	50 °C
Injection volume	0.1 µL
Initial column temperature	50 °C
Final column temperature	270 °C



รูปที่ 3.9 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เนื่องจากในปฏิกิริยามีสารที่ระเหยได้ยากอยู่เช่น กรดออกทานอิก ผลิตภัณฑ์โมโนเอสเทอร์ไดเอสเทอร์และไตรเอสเทอร์ เป็นต้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการทำกรดคาร์บอกซิลิกและโมโนเอสเทอร์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่ายด้วยการเติม MSTFA เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีได้โดยสามารถทำได้ดังต่อไปนี้

3.3.4.1 ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.1 g ลงในขวดใส่ตัวอย่าง (vial)

3.3.4.2 เติม MSTFA ปริมาตร 100 µL ลงในขวดปริมาตรและเขย่าอย่างแรง เป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที

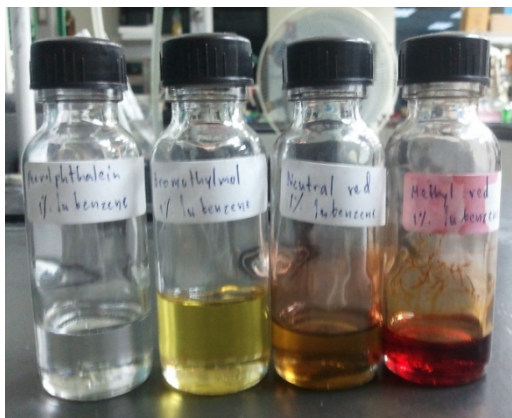
3.3.4.3 เติมเมทิลอันเดคาโนเอต (methyl undecanoate) เข้มข้น 30 mg mL⁻¹ ปริมาตร 100 µL เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) แล้วปรับปริมาตรด้วยนอมอร์มัลเฮปเทน (n-heptane)

3.3.5 การวิเคราะห์หาความแรงกรด

3.3.5.1 อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.3.5.2 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบ 0.1 กรัมแล้วลงในหลอดทดลอง

3.3.5.3 ใส่สารละลายอินดิเคเตอร์ 0.1 % ในเบนซีนลงในหลอดทดลอง 3 หยด และดูการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่เกิดขึ้นโดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ประกอบด้วย methyl red, neutral red, bromothymol blue และ Phenolphthalein โดยสีของอินดิเคเตอร์แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 Hammett อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการหาความแรงกรด

บทที่ 4

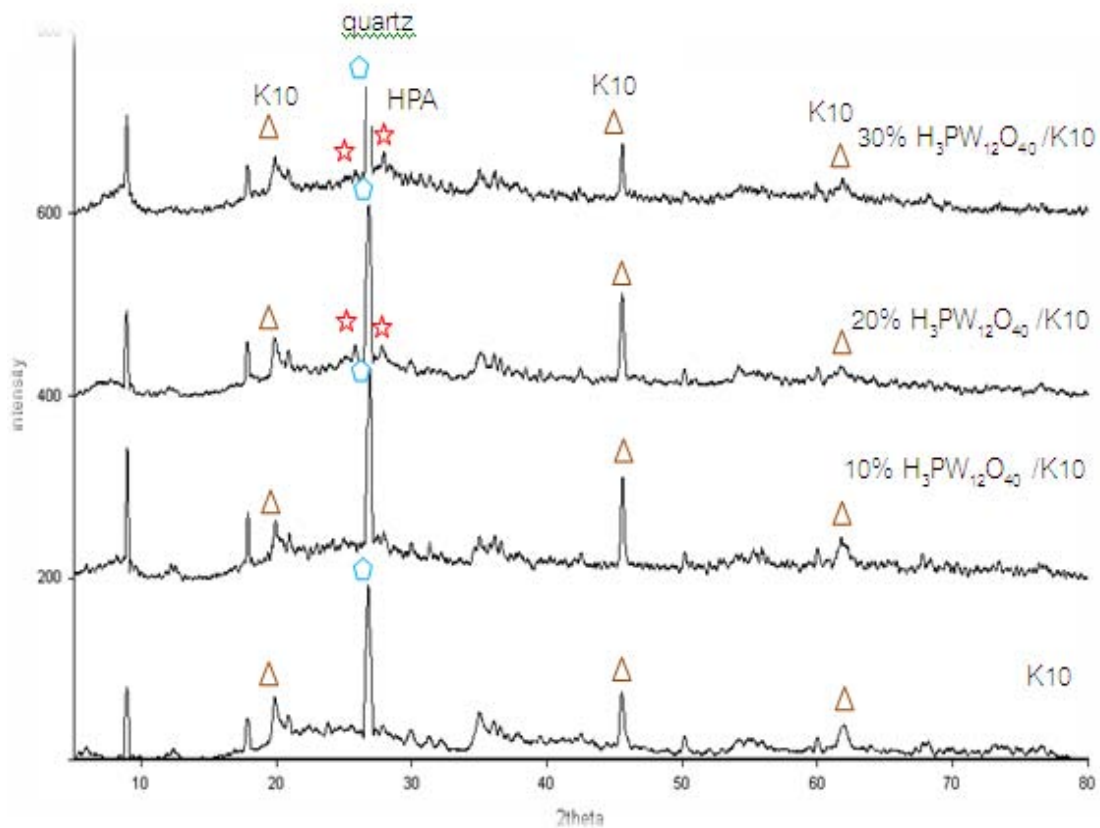
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ โดยศึกษาผลของการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับ ผลของอุณหภูมิ เวลา อัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพน (TMP conversion) และการเลือกเกิด (selectivity) โดยนำผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นไปทดสอบ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่สังเคราะห์ได้นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง XRD, FTIR และวัดค่าความแรงของกรดโดยใช้ Hammett อินดิเคเตอร์ และวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเพื่อหาปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย TG/DTA

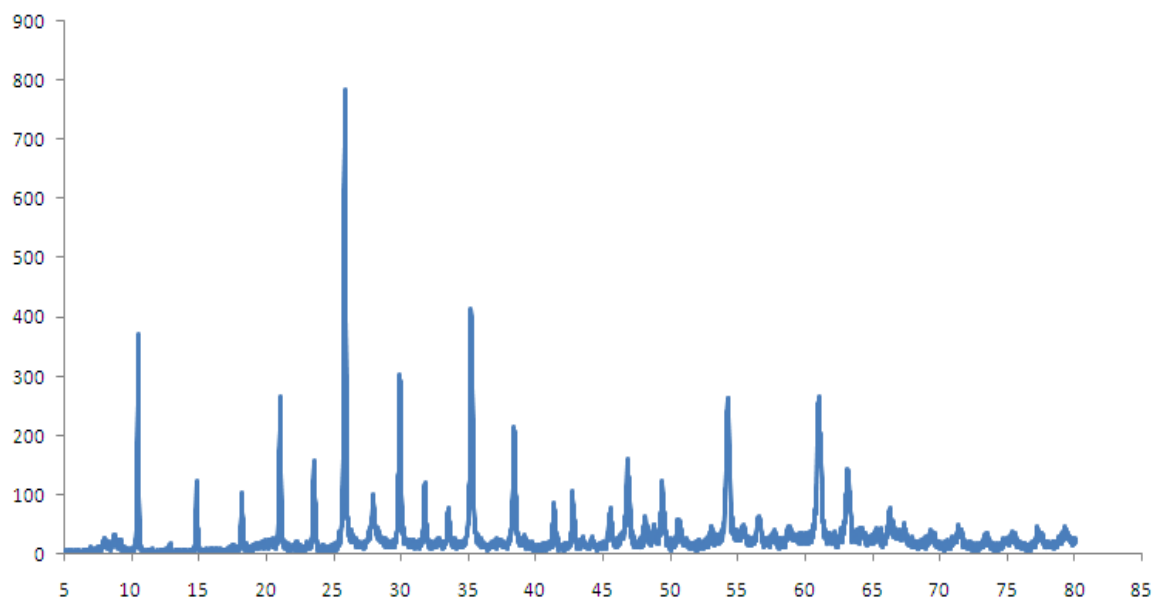
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 4.1 และ 4.2 พบว่า XRD ของมอนต์มอริลโลไนต์(K-10) ที่ใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีพีคหลักที่ 2θ เท่ากับ 19.89, 46.24, และ 61.18 (V.V. Bokade and G.D. Yadav,2011) และพีคที่สูงที่สุดนั้นเป็นพีคของควอซซีมีค่า 2θ เท่ากับ 26.2 และเมื่อทำการเตรียม $H_3PW_{12}O_{40}$ ลงบนมอนต์มอริลโลไนต์โดยเพิ่มจาก 10 เป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบพีคเอกลักษณ์ของ $H_3PW_{12}O_{40}$ ที่ 2θ เท่ากับ 25.8 โดยมีลักษณะพีคแหลมคมซึ่งแสดงความเป็นผลึกของ $H_3PW_{12}O_{40}$ ที่เกิดขึ้นบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ และเมื่อเพิ่มปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ เป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า ค่าความเข้มแสง(intensity) พีคของควอซซี และพีคของมอนต์มอริลโลไนต์นั้นลดลง เนื่องจากว่าการเพิ่มปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ นั้นเป็นการเพิ่มความเข้มข้นกรดแก่สารละลาย ในขั้นตอนการเตรียมนั้นจะต้องนำมอนต์มอริลโลไนต์ลงไปกวนซึ่งในสารละลาย เมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากนั้นอาจทำให้ควอซซีซึ่งอยู่ที่ผิวบนสุดของโครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์นั้นหลุดออกทำให้โครงสร้างของดินนั้นเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ $H_3PW_{12}O_{40}$

4.1.2 ค่าความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การหาค่าความแรงกรดสามารถหาได้จากการใช้ Hammett อินดิเคเตอร์ และดูจากการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์

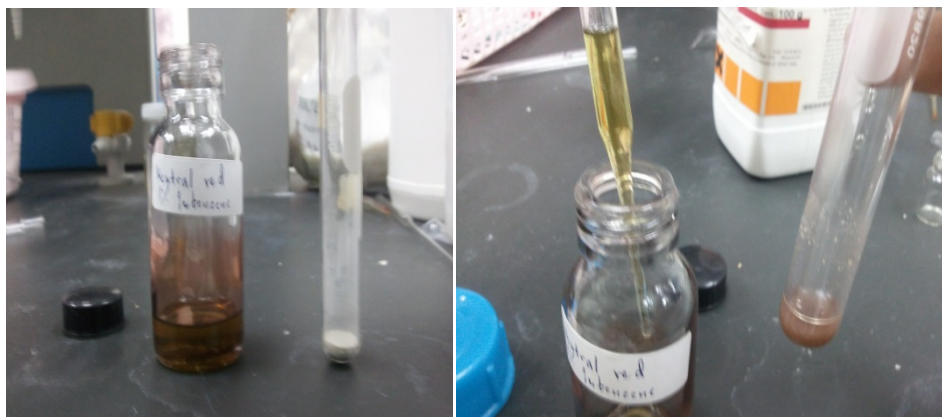
ตารางที่ 4.1 ค่า pH และ สีของ Hammett อินดิเคเตอร์ ที่ใช้

Indicator	M.W.	Basic color	Acid color	pK _a
methyl red	269.3	yellow	red	4.2
neutral red	288.78	yellow	red	6.8
bomothymol	624.39	blue	red	7.2
phenolphthalein	318.32	pink	colorless	9.5

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ H₃PW₁₂O₄₀ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ มาหาความแรงกรดโดยการหยด Hammett อินดิเคเตอร์ ลงในหลอดทดลองที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่พบว่า การเปลี่ยนแปลงสีเป็นดังตารางที่ 4.2 โดยสีที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่า pK_a ที่น้อยกว่า 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าการเปลี่ยนแปลงสีของ Hammett อินดิเคเตอร์ ที่ใช้

catalysts	indicator	pK _a	result	acid strength
	methyl red	4.2	+	
20% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /K-10	neutral red	6.8	+	pK _a < 4.2
	bromothymol			
	blue	7.2	+	
	phrnolphthalein	9.8	+	



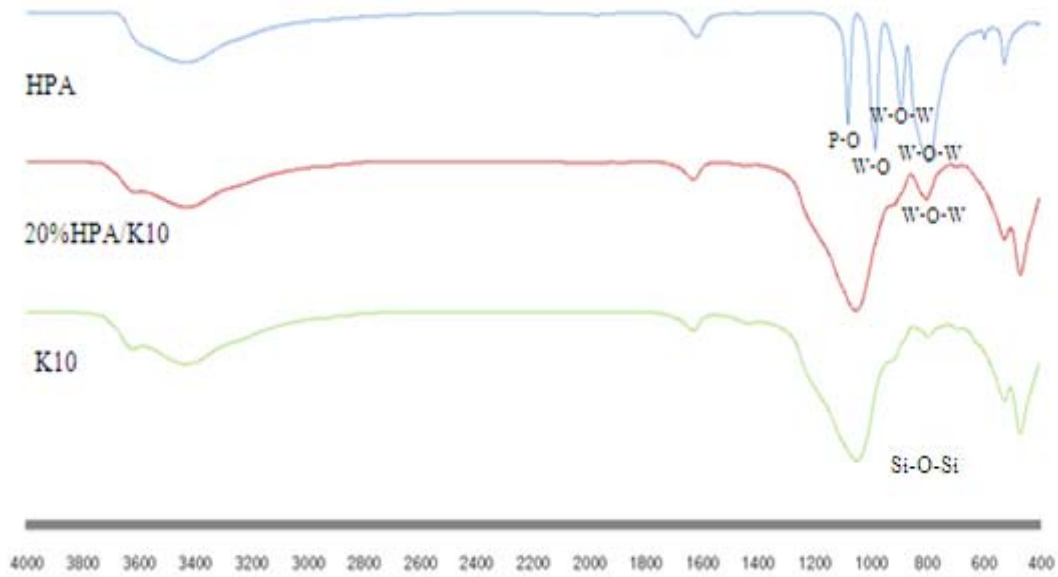
รูปที่ 4.3 ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ methyl red เป็นอินดิเคเตอร์



รูปที่ 4.4 ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ bromothymol blue เป็นอินดิเคเตอร์

4.1.3 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR

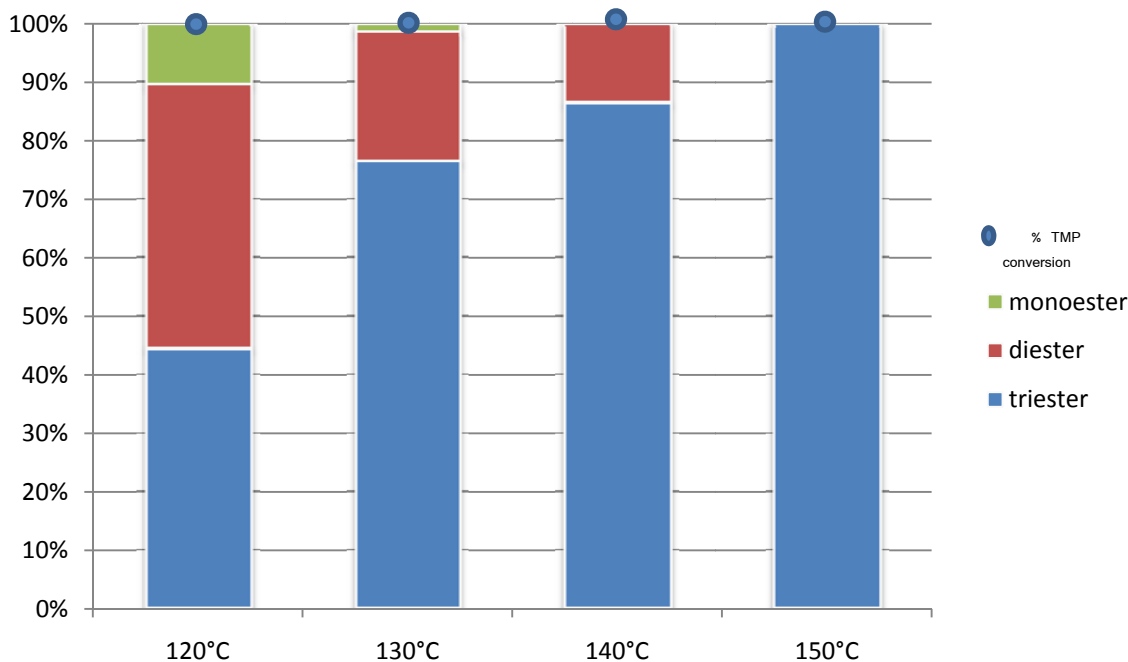
จากรูปที่ 4.5 พบว่า $H_3PW_{12}O_{40}$ มีพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 1080 cm^{-1} (P-O), 984 cm^{-1} (W=O), 894 และ 801 cm^{-1} (W-O-W) และเมื่อทำการเตรียม $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์ในดีโอดีน น้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ พบพีคที่ตำแหน่ง 801 cm^{-1} (W-O-W) เพิ่มขึ้นแสดง ส่วนพีค 1080 cm^{-1} (P-O), 984 cm^{-1} (W=O), 894 cm^{-1} (W-O-W) นั้นไม่ปรากฏชัดเจนเนื่องจากที่ตำแหน่ง 1097 cm^{-1} (Si-O-Si) เป็นตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันของซิลิกา ซึ่งซิลิกามีปริมาณมากจึงทำให้บดบังพีคเอกลักษณ์ของ $H_3PW_{12}O_{40}$ บางส่วน



รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมในช่วงคลื่น $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนท์

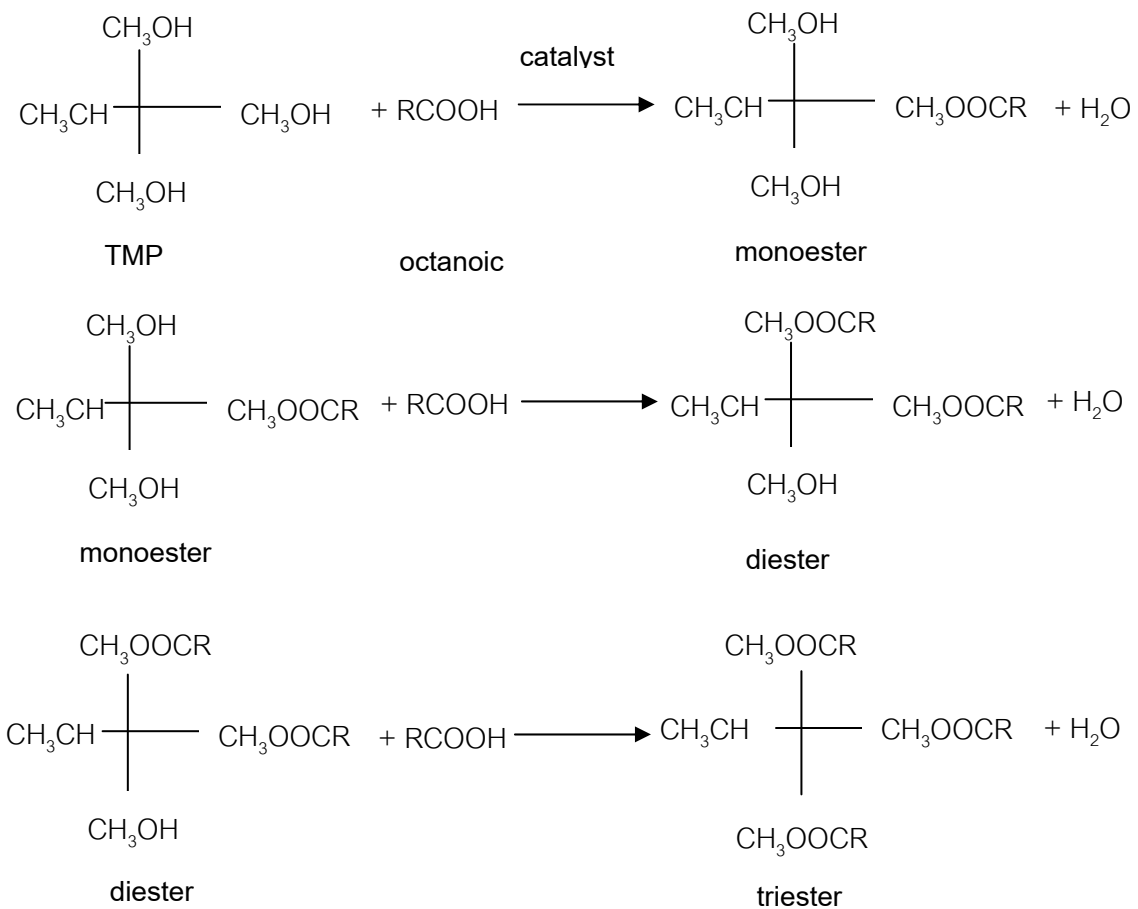
4.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโฟรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

อุณหภูมินั้นมีผลต่อค่าคงที่อัตราเฉพาะปฏิกิริยา (specific rate constant) ซึ่งจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.7 นั้นขั้นที่กำหนดปฏิกิริยาคือขั้นที่ไดเอสเทอร์เปลี่ยนไปเป็นไตรเอสเทอร์ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นขั้นตอนนี้ที่มีค่าคงที่อัตราเฉพาะปฏิกิริยาน้อยที่สุดซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นนั้นจะมีผลทำให้ค่าคงที่อัตราเฉพาะเพิ่มขึ้น จึงทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 120 – 150 องศาเซลเซียส ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะบรรยากาศ

เมื่อพิจารณาผลอุณหภูมิที่มีต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้อัตราส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อกรดเป็น 1:4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลไลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกำหนดอุณหภูมิที่ใช้เป็น 120 130 140 และ 150 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพนนั่นคงที่อยู่ที่ 100 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์ (monoester) ลดลงจาก 10.42 เป็น 0 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์นั้นเพิ่มขึ้น จาก 44.41 เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งขั้นตอนในการเกิดไตรเอสเทอร์นั้นเป็นขั้นที่เกิดได้ยากที่สุดเนื่องจากความเกาะของไดเอสเทอร์นั้นมีมากกว่าโมโนเอสเทอร์ ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจึงทำให้พลังงานจลน์ของสารนั้นมีมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดไตรเอสเทอร์จึงทำให้การเลือกเกิดไตรเอสเทอร์สูงขึ้น และการเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์ลดลงโดยกลไกในการเกิดไตรเอสเทอร์เป็นดังรูปที่ 4.7



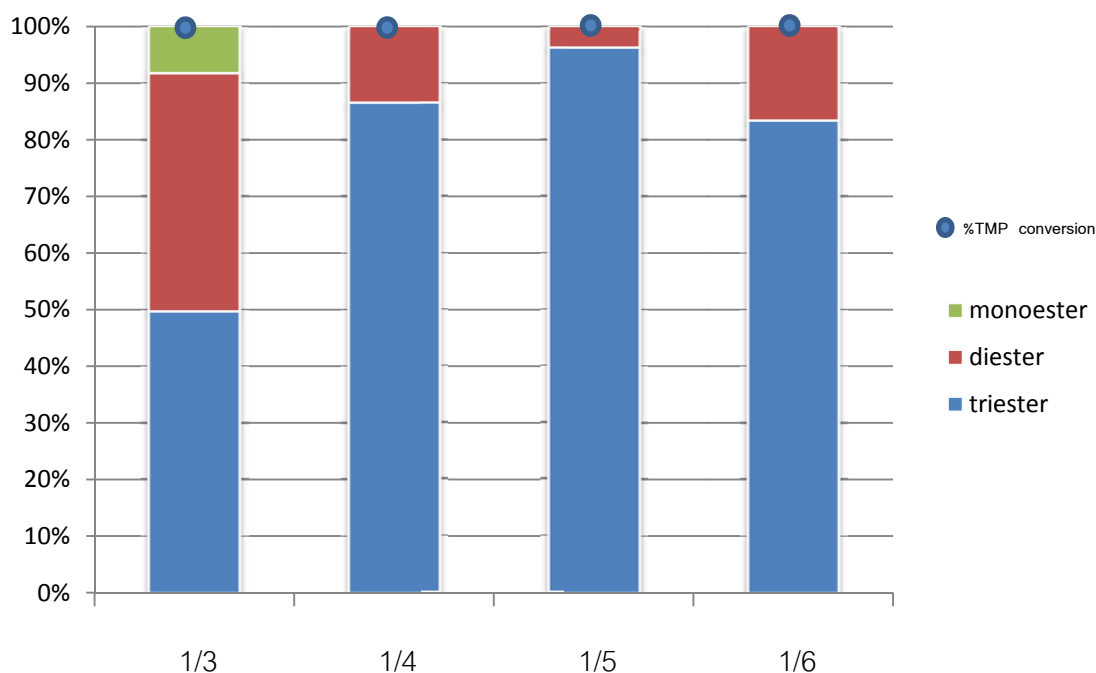
รูปที่ 4.7 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดออกทานอิก

4.3 ผลของอัตราส่วนโมลไตรเมทิลต่อกรดไขมันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

งานวิจัยนี้ได้ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโมลไตรเมทิลอลโพรเพนต่อกรดไขมันอยู่ที่ 1 : 3 1 : 4 1 : 5 และ 1 : 6 เพื่อทำการศึกษามวลของอัตราส่วนที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนโมลไตรเมทิลต่อกรดไขมันที่มีต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนตม์อริลโลไนต์ปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของไตรเมทิลอลโพรเพน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอุณหภูมิที่ใช้เป็น 140 องศาเซลเซียสระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโมลไตรเมทิลอลโพรเพนต่อกรดออกทานอิก จากรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนจาก 1 : 3 เป็น 1 : 5 การเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนมีค่าคงที่ ส่วนค่าการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 49.55 เป็น 96.33 เปอร์เซ็นต์ ส่วนค่าการเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์ลดลงจาก 8.22 เป็น

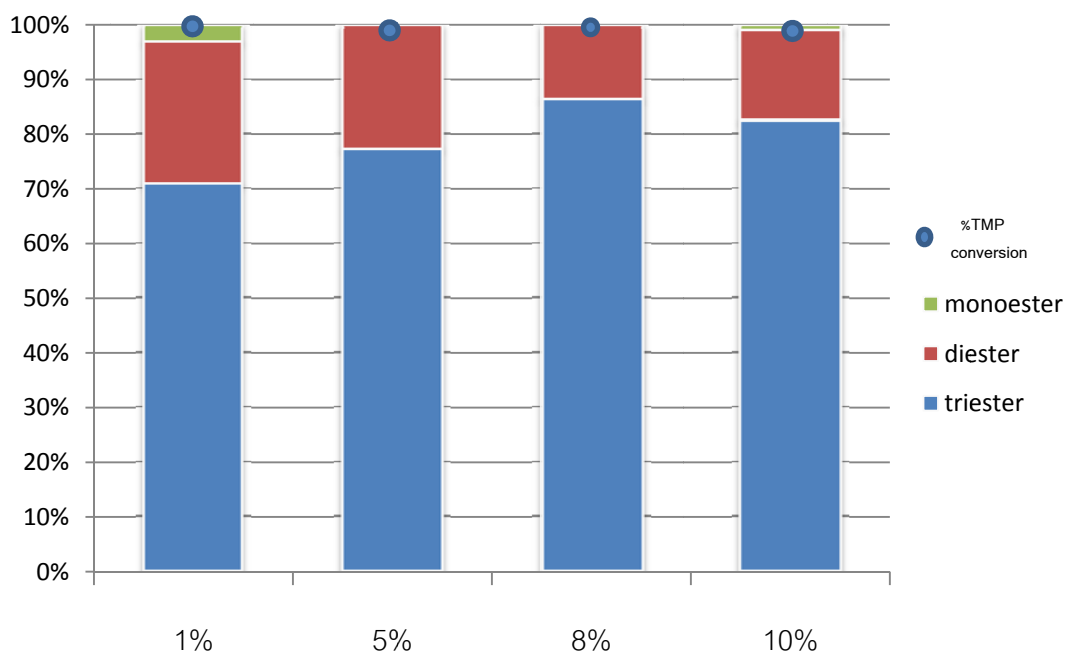
0 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากที่อัตราส่วน 1 : 3 นั้นมีปริมาณไตรเมทิลอลิโพรเพนสูงที่สุด ซึ่งโมเลกุลของไตรเมทิลอลิโพรเพนนั้นประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ จึงทำให้โมเลกุลของไตรเมทิลอลิโพรเพนมีลักษณะที่ชอบน้ำ และเนื่องจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอดมอลิโพรเพน มีความเป็น Bronsted acid สูง (V.V. Bokade and G.D. Yadav., 2009) จึงมีลักษณะที่ชอบน้ำเหมือนกันจึงทำให้ไตรเมทิลอลิโพรเพนนั้นถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น และขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาของกรดออกทานอิกกับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปที่ 2.1 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับกรดก่อน จึงส่งผลให้การเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์ที่ 1 : 3 นั้นสูงที่สุด และจากการเพิ่มอัตราส่วนโมลไตรเมทิลอลิโพรเพนต่อกรดออกทานอิก จาก 1 : 5 เป็น 1 : 6 ทำให้การเลือกเกิดไดเอสเทอร์นั้นเพิ่มขึ้นจาก 3.70 เป็น 16.57 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการหลุดของ $H_3PW_{12}O_{40}$ จากตัวรองรับมอดมอลิโพรเพน เนื่องจาก $H_3PW_{12}O_{40}$ นั้นละลายได้ในตัวทำละลายที่มีขั้วและจากการเพิ่มขึ้นของกรดออกทานอิกทำให้ความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยามีมากขึ้นจึงทำให้เกิดการหลุดออกของ $H_3PW_{12}O_{40}$ (S.K. Bhorodwaj and D.K. Dutta., 2010)



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนโมลไตรเมทิลต่อกรดไขมันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลิโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะบรรยากาศ

4.4 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การทดลองนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของไตรเมทิลอลโพรเพนเพื่อทำการศึกษาผลของอัตราส่วนกรดออกทานอิกต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



รูปที่ 4.9 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะบรรยากาศ

เมื่อพิจารณาผลน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลไลไนต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คุณสมบัติที่ใช้เป็น 140 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยกำหนดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 5 8 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไตรเมทิลอลโพรเพน จากรูปที่ 4.9 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 เป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนไม่เปลี่ยนแปลง แต่การเลือกเกิดต่อโมโนเอสเทอร์ลดลงจาก 3.03 เป็น 0 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และการเลือกเกิดต่อไดเอสเทอร์ลดลงจาก 26.10 เป็น 13.57 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มโอกาสให้สารตั้งต้นสามารถดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตร

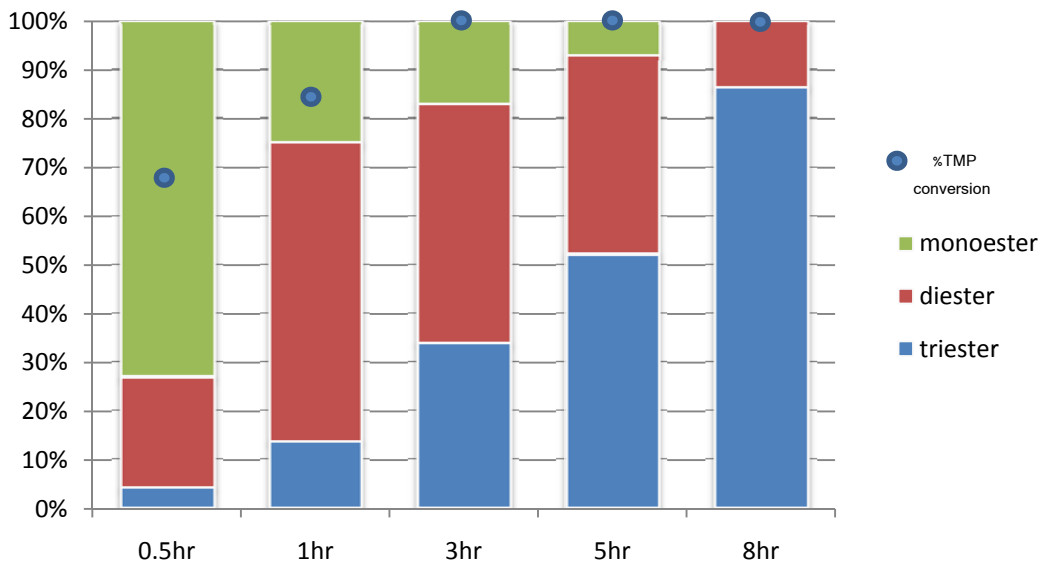
เมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์สูงขึ้นจาก 70.87 เป็น 86.43 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 8 เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน พบว่าการเลือกเกิดไตรเมทิลอลโพรเพนลดลงจาก 86.43 เป็น 82.49 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และการเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์นั้นเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ อาจเป็นไปได้ว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปนั้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีลักษณะพื้นผิวที่ชอบน้ำเกิดการรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจึงไปลดพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกเกิดได้น้อยลง ทำให้ผลของการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ลดน้อยลงไปด้วย

4.5 เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

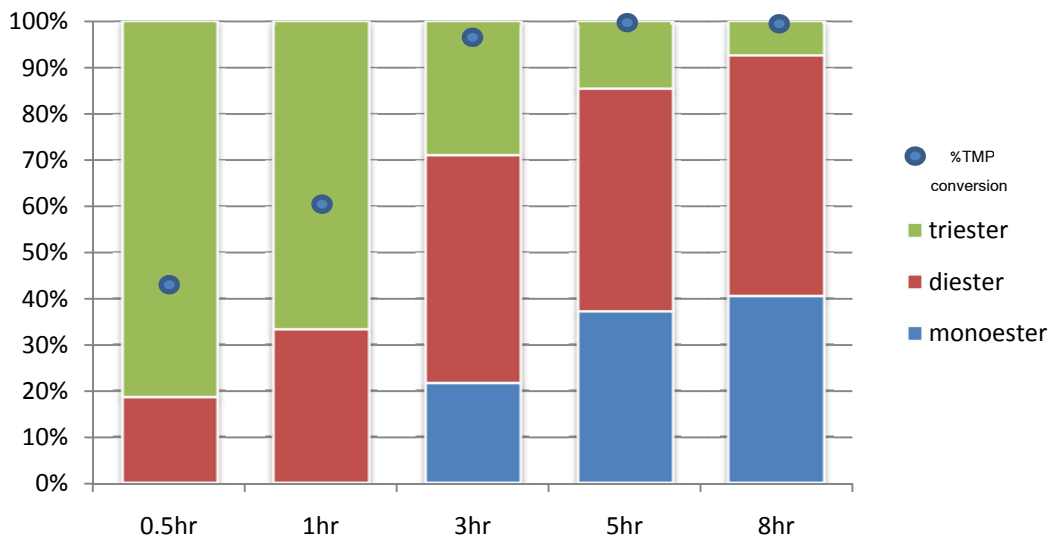
การทดลองนี้ได้ทำการปรับเวลาที่ใช้ในช่วง 0.5 ถึง 8 ชั่วโมง เพื่อทำการศึกษาผลของอัตราส่วนกรดออกทานอิกต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เมื่อพิจารณาผลอุณหภูมิที่มีต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้อัตราส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อกรดเป็น 1:4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5, 1, 3, 5 และ 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยกำหนดอุณหภูมิที่ใช้เป็น 140 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.10 พบว่าค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นเพิ่มขึ้นจาก 60.49 เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0.5 เป็น 3 ชั่วโมง เนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลาในการแพร่เข้าทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนของ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ได้มากขึ้น อีกทั้งส่วนของโมโนเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนั้นเข้าทำปฏิกิริยากับกรดออกทานอิกเกิดเป็นไดเอสเทอร์และไตรเอสเทอร์ตามลำดับ จึงทำให้การเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์ลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพนของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะมีสูงกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นที่ใส่เข้าไปนั้น จะทำหน้าที่ลดพลังงานการก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันลงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิเท่ากัน และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิ 140 และ 150 องศาเซลเซียสในรูปที่ 4.12 โดยใช้อัตราส่วน โมลแอลกอฮอล์ต่อกรดเป็น 1:4 โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่เวลา 0.5

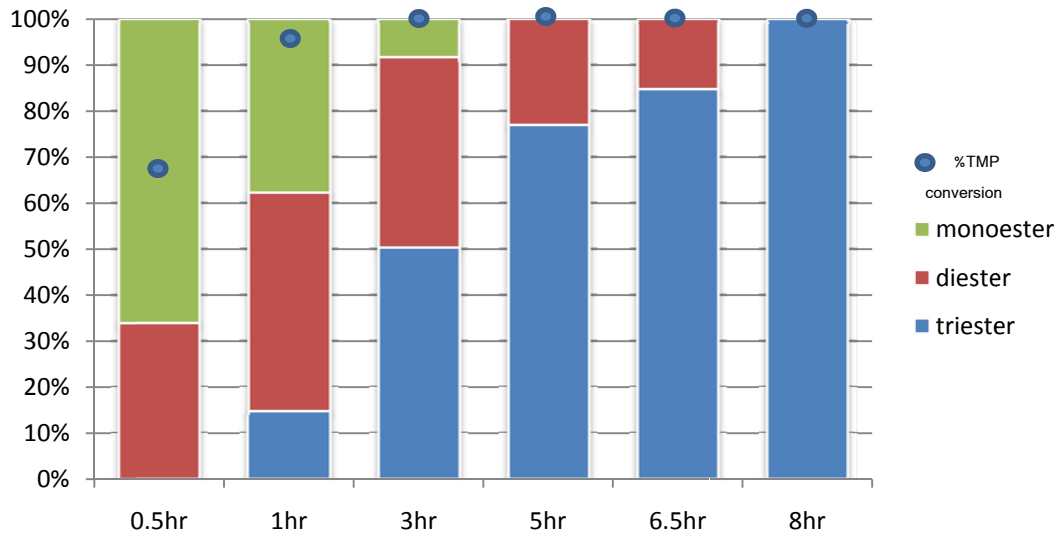
ชั่วโมงเท่ากันนั้น อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโพรเพนสูง
กว่า



รูปที่ 4.10 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกจำเพาะของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ภายใต้ภาวะบรรยากาศ



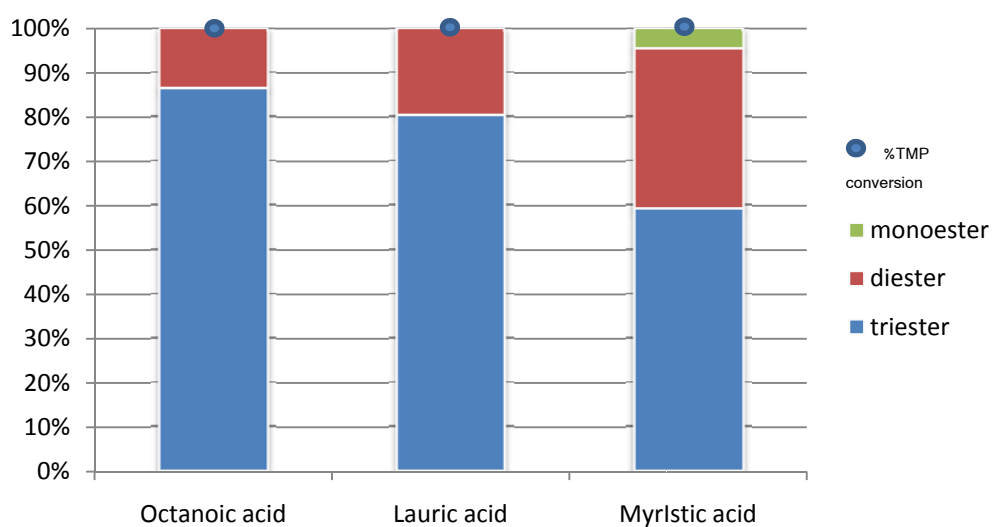
รูปที่ 4. 11 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะบรรยากาศ



รูปที่ 4.12 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลลอลไพรเพนและการเลือกจำเพาะของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ภายใต้ภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

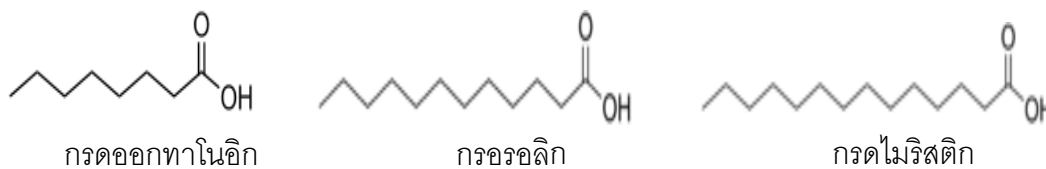
4.6 การศึกษาอิทธิพลของความยาวของสายโซ่กรดไขมันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลลอลไพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของความยาวสายโซ่กรดไขมัน โดยใช้กรดไขมันที่มีความยาวสายโซ่ต่างกัน 3 ชนิดคือ กรดออกทานอิก กรดลอริก และกรดไมริสติก ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ผลของความยาวของสายโซ่กรดไขมันต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลลอลไพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะบรรยากาศ

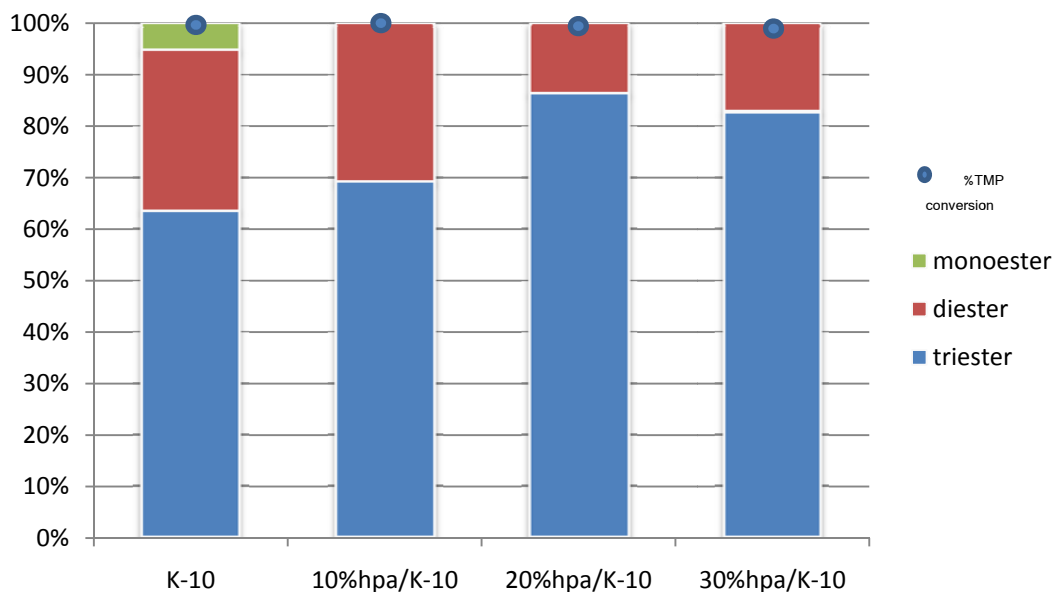
จากรูปที่ 4.13 เมื่อพิจารณาผลของความยาวสายโซ่ต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับ ไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้อัตราส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อกรดเป็น 1:4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณ เป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกำหนดอุณหภูมิที่ใช้เป็น 140 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนนั่นคงที่ส่วนการเลือกเกิดจำเพาะ โมโนเอสเทอร์และไดเอสเทอร์นั้นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อกรดไขมันนั้นมีสายโซ่ยาวขึ้นจึงมีข้อจำกัดด้าน การแพร่เข้าทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนของ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ กรดออกทาโนอิกมีโมเลกุลที่มีสายโซ่สั้นที่สุดจึงมีข้อจำกัดด้านการแพร่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ที่สุด ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายในรูพรุนได้ดีกว่ากรดลอลิกและกรดไมริสติก ซึ่ง โครงสร้างของกรดที่ใช้ในปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 โครงสร้างของกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

4.7 ผลของปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของ ไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

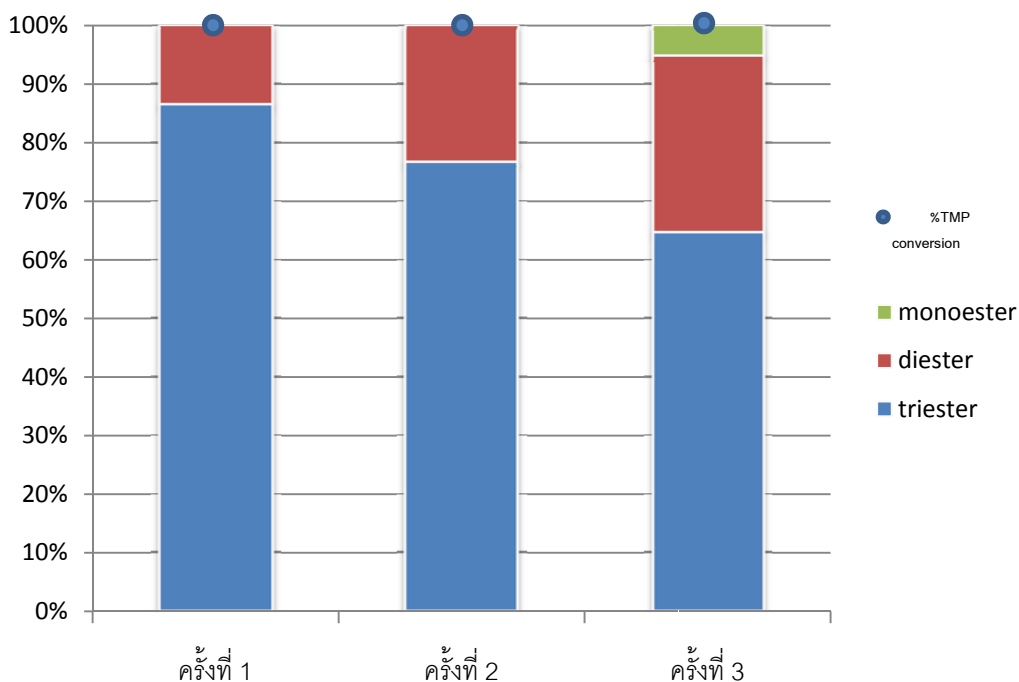
การทดลองนี้ศึกษาผลของปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ โดยได้ทำ การกำหนดน้ำหนักของ $H_3PW_{12}O_{40}$ เป็น 0, 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของ ไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะบรรยากาศ (K-10 = montmorillonite, hpa = $H_3PW_{12}O_{40}$)

เมื่อพิจารณาผลอุณหภูมิที่มีต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้อัตราส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อกรดเป็น 1:4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน จากรูปที่ 4.15 พบว่าค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพนมีค่าคงที่ที่ 100 เปอร์เซ็นต์เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ $H_3PW_{12}O_{40}$ จาก 0 เป็น 30 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์นั้นมีค่าลดลงจาก 5.08 เป็น 0 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์มีค่าสูงจาก 63.59 เป็น 86.43 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อปริมาณของ $H_3PW_{12}O_{40}$ เพิ่มจาก 0 เป็น 20 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจาก $H_3PW_{12}O_{40}$ เป็นส่วนที่มี Bronsted acid ที่สูงนั้นจะไปเกาะอยู่บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์จึงทำให้มีปริมาณบริเวณเร่ง (active site) เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ $H_3PW_{12}O_{40}$ เพิ่มจาก 20 เป็น 30 เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าการเกิดไตรเอสเทอร์ลดลงจาก 86.43 เป็น 82.82 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ อาจเกิดได้จากปริมาณของ $H_3PW_{12}O_{40}$ ที่มากเกินไปร่วมตัวกันเป็นก้อนซึ่งจะไปบดบังรูพรุนจึงทำให้พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง (S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta., 2010)

4.8 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

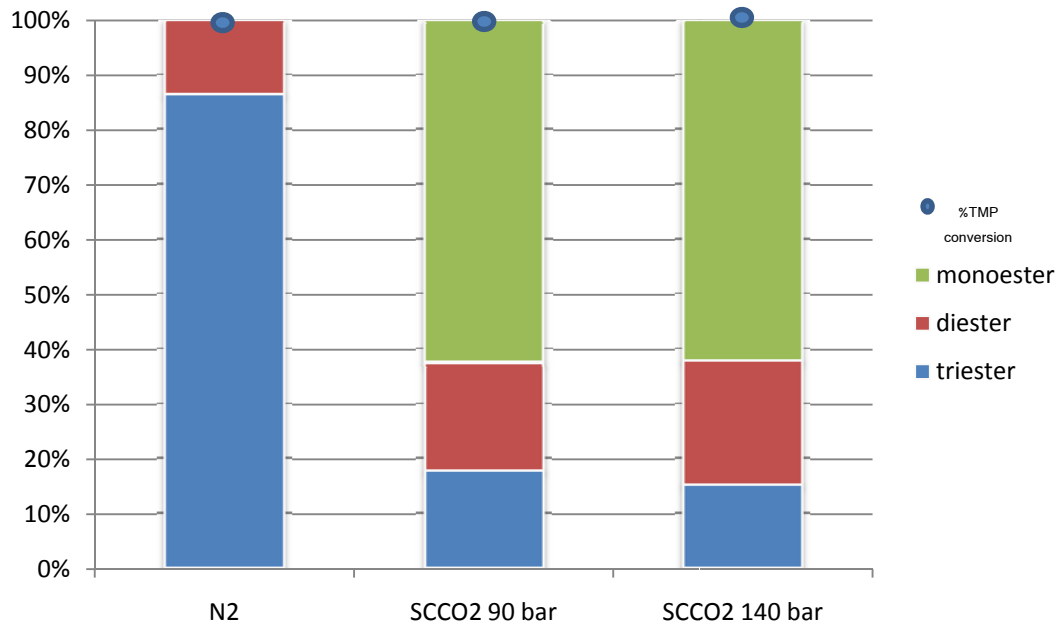


รูปที่ 4.16 ผลของการนำตัวเร่ง $H_3PW_{12}O_{40}$ บนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์กลับมาใช้ใหม่ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะบรรยากาศ

เมื่อพิจารณาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้อัตราส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อกรดเป็น 1:4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน โดยก่อนนำมาใช้นั้นได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ออกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ นำมาล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) ปริมาณ 25 มิลลิลิตร เพื่อล้างสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่ยังเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และจึงนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยจากรูปที่ 4.16 พบว่าค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพนนั่นคงที่ที่ 100 เปอร์เซ็นต์ส่วนการเลือกจำเพาะไตรเอสเทอร์นั้นลดลงจากจำนวนครั้งการนำกลับมาใช้ใหม่ และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้วไปทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาลิซิส (TA/DTA) ในช่วง 40 ถึง 800 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงประมาณ 55 เปอร์เซ็นต์ โดยสาเหตุที่เป็น

เช่นนี้เนื่องจากว่าการเกาะของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ไปขัดขวางสารตั้งต้นที่จะแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.9 ผลของภาวะที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

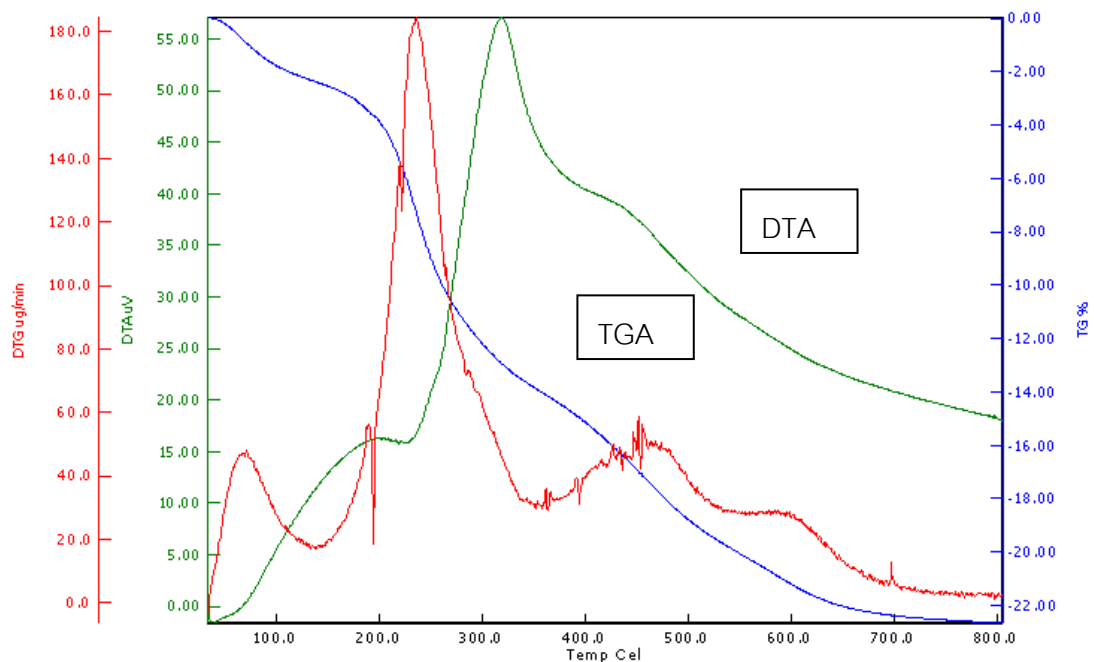


รูปที่ 4.17 ภาวะที่ใช้ในการทดลอง ที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (N2 = Nitrogen SCCO2 = Supercritical Carbondioxide)

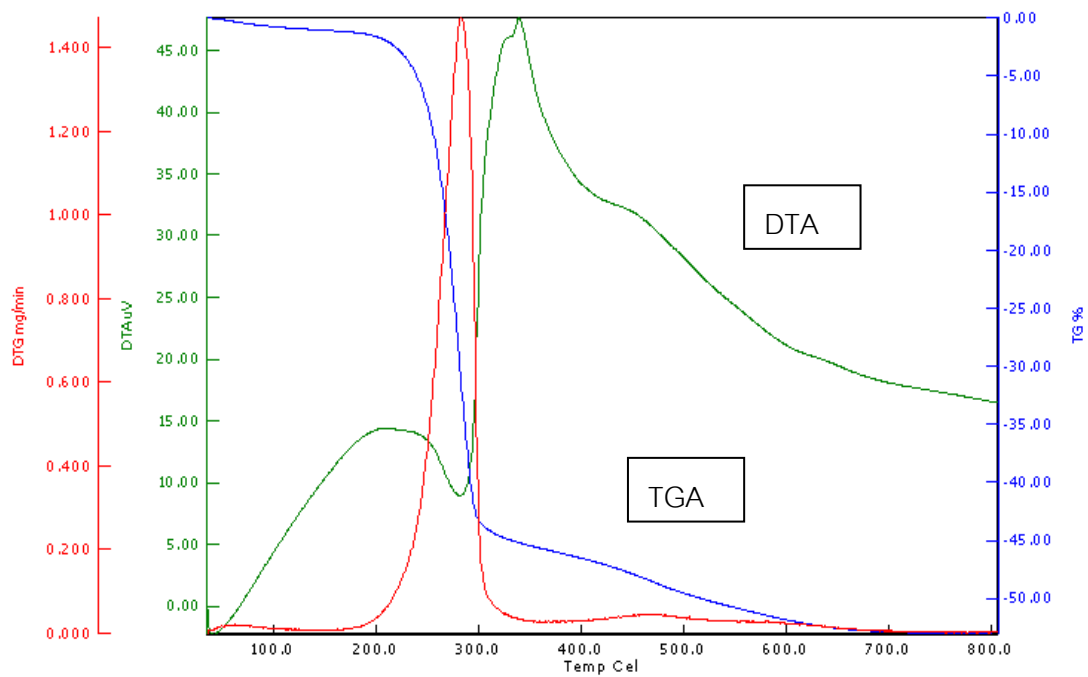
จากรูปที่ 4.17 เมื่อพิจารณาผลภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้อัตราส่วนโมลแอกทอส์ต่อกรดเป็น 1:4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน 140 องศาเซลเซียส โดยการเปรียบเทียบภาวะที่ใช้ในการทดลองพบว่าเมื่อความดันของคาร์บอนไดออกไซด์ขณะทำปฏิกิริยาเพิ่มจาก 90 บาร์ เป็น 140 บาร์ พบว่าค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลโพรเพนนั่นคงที่ที่ 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการเลือกเกิดของโมโนเอสเทอร์นั้น ลดลงจาก 17.84 เป็น 15.20 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการเลือกเกิดไดเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 19.64 เป็น 22.66 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์นั้นลดลงจาก 62.65 เป็น 62.14 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่าการเปลี่ยนไตรเอสเทอร์และการเลือกเกิด โมโนได และไตรเอสเทอร์นั้น มีค่าเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อความดันที่เพิ่มสูงขึ้น 50 บาร์ และเมื่อ

เปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาที่ภาวะปกติในขวดสามคอภายใต้การป้อนแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ตลอดเวลา การป้อนแก๊สไนโตรเจนนั้นเพื่อเป็นการไล่น้ำออกจากปฏิกิริยา พบว่าการเลิกเกิดของไตรเอสเทอร์นั้นลดลงอย่างมาก เนื่องจากการไล่น้ำออกจากปฏิกิริยานั้นเป็นการดึงสารผลิตภัณฑ์ออกจากระบบจึงทำให้ปฏิกิริยานั้นดำเนินไปข้างหน้าได้ดี

ปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถวิเคราะห์ได้จากการนำไปทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอลานาลิซิส (TA/DTA) จากรูป 4.18 และ 4.19 ซึ่งพบว่าที่คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นน้ำหนักของตัวเร่งหลังการทำปฏิกิริยาลดลง 25 เปอร์เซ็นต์ส่วนที่ภาวะปกติภายใต้การป้อนก๊าซไนโตรเจนน้ำหนักของตัวเร่งหลังการทำปฏิกิริยาลดลง 55 เปอร์เซ็นต์ โดยการลดลงของน้ำหนักในช่วงแรกอยู่ที่ประมาณ 50 ถึง 150 องศาเซลเซียส นั้นเป็นการสลายตัวของน้ำและการลดลงของน้ำหนักในช่วง 150 ถึง 350 องศาเซลเซียส นั้นเป็นการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการลดลงของน้ำหนักในช่วง 400 องศาเซลเซียส ขึ้นไปนั้นเนื่องจากการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณสารอินทรีย์ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีน้อยกว่าที่ภาวะบรรยากาศภายใต้การป้อนก๊าซไนโตรเจนนั้น อธิบายได้จากที่คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นมีสมบัติการถ่ายเทความร้อน และถ่ายโอนมวลสาร ได้ดีจึงทำให้สารผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้นในปฏิกิริยาสามารถแพร่ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า



รูปที่ 4.18 TGA/DTA ตัวเร่งปฏิกิริยา 20 เปอร์เซ็นต์ $H_3PW_{12}O_{40}$ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลไลไนต์ที่ภาวะเหนือวิกฤตคาร์บอนไดออกไซด์ 90 บาร์



รูปที่ 4.19 TGA/DTA ตัวเร่งปฏิกิริยา 20 เปอร์เซ็นต์ H₃PW₁₂O₄₀ โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ภาวะบรรยากาศ

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกนั้นให้ค่าการเปลี่ยนไตรเมทิลอลโพรเพน 100 เปอร์เซ็นต์ การเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ภาวะทำปฏิกิริยาอัตราส่วนโมลไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกเป็น 1:4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน อุณหภูมิที่ใช้ 150 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนภาวะไนโตรเจน อัตราป้อน 50 มิลลิลิตรต่อนาที

กรดไขมันที่มีสายโซ่ยาวขึ้นนั้นให้ค่าการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากกรดไขมันสายโซ่ยาวแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากกว่ากรดไขมันสายโซ่สั้น

คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตให้ค่าการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากไม่สามารถนำน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกได้เมื่อเปรียบเทียบกับภายใต้ภาวะบรรยากาศป้อนแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อเป็นการไล่น้ำออก และความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้นละลายได้ไม่ดี

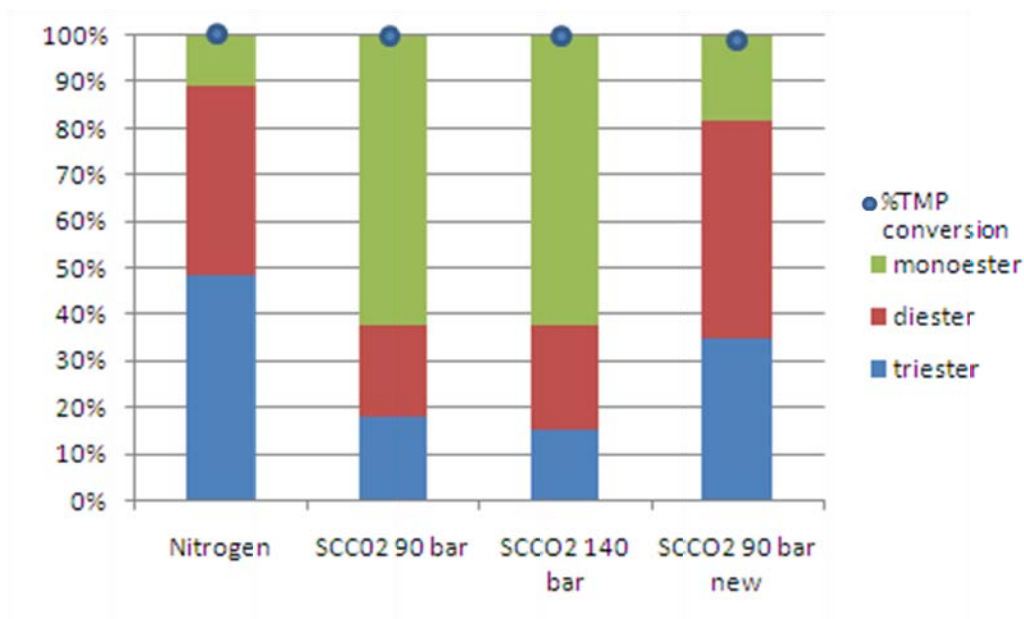
ปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนตัวเร่งหลังการทำปฏิกิริยาในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตพบว่ามีปริมาณน้อยกว่าที่ภาวะบรรยากาศที่มีการป้อนแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นมีสมบัติถ่ายเทความร้อน และถ่ายโอนมวลสารที่ดีทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดสามารถแพร่ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่นั้นพบว่าในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 2 และ 3 นั้นค่าการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโพรเพนและการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ลดลงเนื่องจาก $H_3PW_{12}O_{40}$ นั้นหลุดออกจากตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์

5.2 ข้อเสนอนณะ

ในการทำปฏิกิริยาในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตควรมีการป้อนน้ำเย็นตลอดเวลาให้แก่เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงเพื่อลดการเสียหายของอุปกรณ์ภายใน และ MSTFA ที่ใช้ในการเปลี่ยนกรดไขมันและแอลกอฮอล์เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย นั้นควรป้องกันไม่ให้น้ำเกาะบริเวณขวดและภายในฝาปิด

การลดน้ำของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยการใช้โมเลกุลซีฟเพื่อดูดซับน้ำ โดยใช้ปริมาณอัตราส่วนโมลไตรเมทิลอลไพโรเพนกับกรดออกทานอิกเป็น 1:4 โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลไพโรเพน อุณหภูมิที่ใช้ 140 องศาเซลเซียส ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตโดยการใส่โมเลกุลซีฟ(molecular sieve) ปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าให้การเลือกเกิดไตรเอสเทอร์สูงชันกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ได้ใส่โมเลกุลซีฟ



รูปที่ 5.1 ภาวะที่ใช้ในการทดลอง ที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของไตรเมทิลอลไพโรเพนและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (N₂ = Nitrogen 5 bar SCCO₂ new = Supercritical Carbondioxide use molecular sieve)

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

เกษมศรี ชับซ้อน. ปฐพีวิทยา. พิมพ์ครั้งที่ 3. สำนักพิมพ์นานาสังพิมพ์, 2541

ชวลินทร์ หมุดสุวรรณ. ผลของความหนาแน่นตำแหน่งกรดของแอมเบอลิสต์เรซินและซีโอไลต์ต่อ
เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไดคาร์บอกซิลิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล, ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553

บัญชา พูลโกคา. แอลกอฮอล์ II [ออนไลน์]. 2538

แหล่งที่มา: www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/.../Alcohol-II.pdf. [2554, 25
สิงหาคม]

ประเสริฐ เทียนนิมิต. เชื้อเพลิงและสารหล่อลื่น บริษัท ซีเอ็ดดูเคชั่นจำกัด, 2532.

ปราโมทย์ ไชยเวท. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: จุฬ
มหาวิทยาลัย, 2552.

พิชร์ณัฐ เสวตรรัตน์. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.

วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย, 2550

วรากร มีจันทร์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโคโคไธลโมสต์ธรรมชาติสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
ของน้ำมันพืช, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550

วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. กรุงเทพฯ :

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี, 2548

สถาพร คูวิจิตรจากร. ปฐพีศาสตร์. ไลบราวี นาย พับลิชชิง, 2542

อัญชลี สุทธิประการ. แร่ในดิน. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร, 2534

ภาษาอังกฤษ

Available from:

http://www.nature.com/nature/journal/v405/n6783/fig_tab/405129a0_F1.html

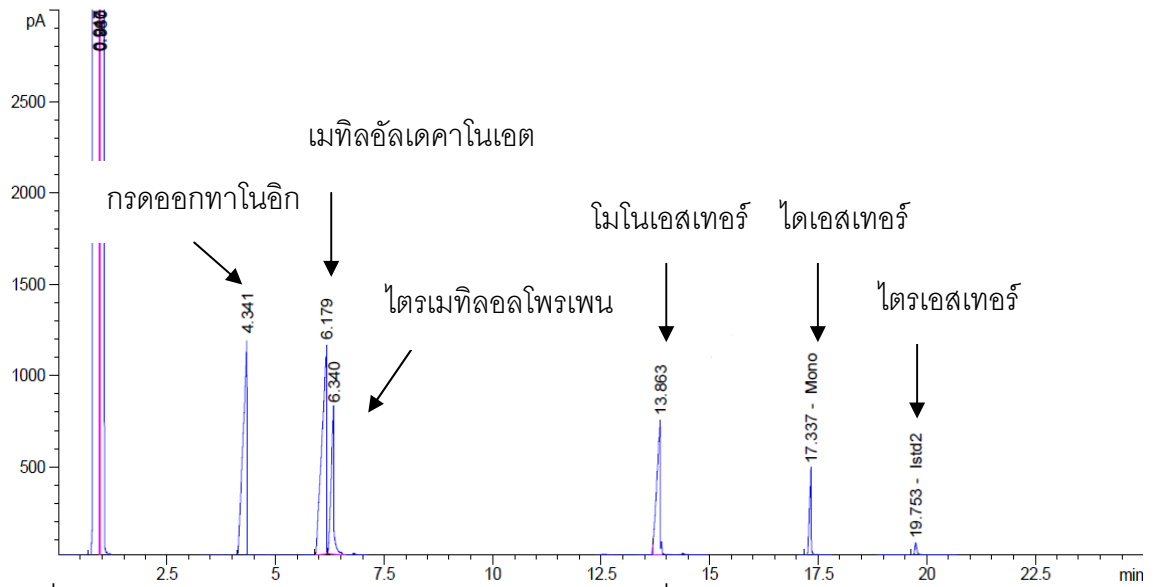
[2010 september]

A. Sakthivel, R. Nakamura, K. Komura, Y. Sugi Esterification of glycerol by lauric acid
over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in
supercritical carbon dioxide medium. Journal of Supercritical Fluids 42 (2007):
219-225

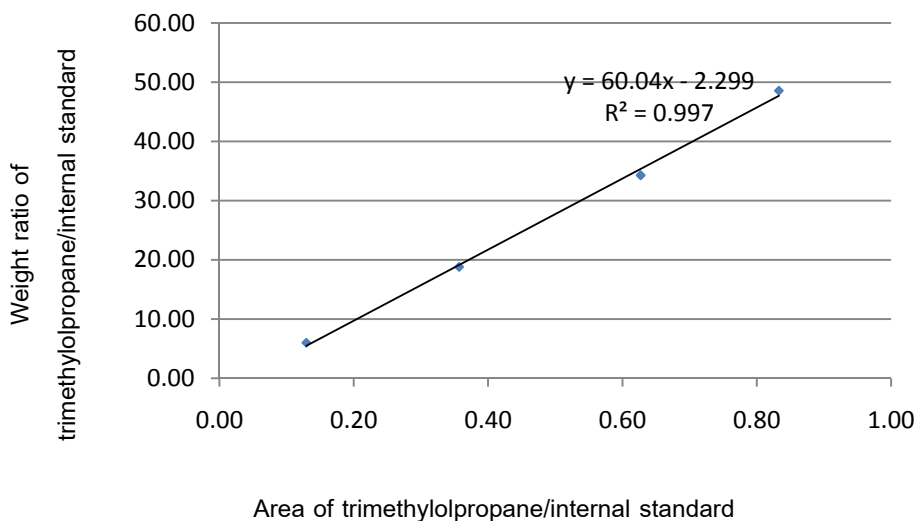
- M. Baerns .Basic Principles In Applied Catalysis. Germany: Springer, 2004.
- M. Yurdakoc, M. Akcay, Y Tonbul and K Yuradaka. Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption.Turk J Chem. 23 (1999): 319-327.
- S. Gryglewicz, W. Piechocki, G. Gryglewicz Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats” Bioresource. Technology 87 (2003): 35-39
- S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta. Heteropolyacid supported modified Montmorillonite clay: An effective catalyst for the esterification of acetic acid with sec-butanol. Applied Catalysis A: 378 (2010): 221-226.
- Rudnick, Leslie R. and Shubkin, Ronald L. Synthetic Lubricant and high- performance functional fluids. New York: Marcel Dekker, 1999
- R.Yunus, A.F.Razi, T.I.Ooi, R.Omar and A.Idris. Synthesis of Palm Oil Based Trimethylolpropane Esters with Improved Pour Points. Ind. Eng.Chem.Res 44 (2005): 8178-8183.
- V.V. Bokade and G.D. Yadav, Transesterification of Edible and Nonedible Vegetable Oils with Alcohols over Heteropolyacids Supported on Acid-Treated Clay Ind. Eng.Chem.Res 48 (2009): 9408-9415.

ภาคผนวก ก
การคำนวณการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโพรเพน

เมื่อได้เส้นโค้งสอบเทียบของสารไตรเมทิลอลโพรเพนแล้วเราสามารถคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงไตรเมทิลอลโพรเพนในเอสเทอร์พีเคชันที่ใช้ไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดออกทานอิกเป็นสารตั้งต้นได้จากพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมแสดงดังนี้



รูปที่ ก.1 โครมาโทแกรมแสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดออกทานอิกกับ อัตราส่วนโมล 1:4 อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ $H_3PW_{12}O_{40}$ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับมอนตม์อริลโลไนต์ ปริมาณเป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพน



รูปที่ ก.2 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไตรเมทิลอลโพรเพน

พื้นที่ใต้กราฟต่างๆในโครมาโทแกรมของสารจากเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพน ที่เวลา 0.5 ชั่วโมง มีดังนี้

$$\text{ไตรเมทิลอลโพรเพน} = 1799 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{สารมาตรฐานภายใน} = 8490 \text{ หน่วย}^2$$

สมการเส้นโค้งสอบเทียบของ ไตรเมทิลอลโพรเพนคือ $y_1 = 60.04 x_1 - 2.299$

เมื่อ x_1 คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของไตรเมทิลอลโพรเพนต่อสารมาตรฐานภายใน

y_1 คือ อัตราส่วนของน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพนต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลเบื้องต้นได้ว่า

$$x_1 = 1799/8490 = 0.21$$

เมื่อแทน X_1 ในสมการเส้นโค้งสอบเทียบของไตรเมทิลอลโพรเพนจะได้

$$y_1 = 10.42 \text{ (น้ำหนักของไตรเมทิลอลโพรเพน / น้ำหนักสารมาตรฐานภายใน)}$$

เพราะฉะนั้น เมื่อใช้ สารมาตรฐานภายในเท่ากับ 0.6045 mg/20ml ใน vial ปริมาณ 0.1 ml จะมี น้ำหนักสารมาตรฐานภายใน 0.0032 g ดังนั้นจะมีไตรเมทิลอลโพรเพน เท่ากับ

$$\text{ไตรเมทิลอลโพรเพน} = 10.42 \times 0.0032 = 0.0313 \text{ g/l}^* \text{g vial}$$

โดยในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเตรียมตัวอย่างดังนี้

เก็บตัวอย่างจากปฏิกิริยามา 0.1196 g

1. เจือจางด้วยไฟริดีน 2.2881 g ความหนาแน่น 0.9819 g/cm³
2. นำสารละลายหลังเจือจางไปวิเคราะห์ 0.1097 g

เพราะฉะนั้นในสารละลายผสมระหว่างตัวอย่างกับไฟริดีน 2.2881 g จะมี

$$\text{ไตรเมทิลอลโพรเพน} = 0.0313 \times 0.1097 \times 2.2881 = 0.0079 \text{ g}$$

ดังนั้นในปฏิกิริยา 9.9976 g มี

$$= (0.0079 \times 9.9976) / 0.1196 = 0.66 \text{ g}$$

แสดงว่ามีไตรเมทิลอลโพรเพนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา 0.66 กรัม

เมื่อใช้ไตรเมทิลอลโพรเพน 1.8842 กรัม เป็นสารตั้งต้น

$$\text{ไตรเมทิลอลโพรเพน} = (1.8842 - 0.66) / 1.8842 = 64.9 \%$$

ภาคผนวก ข
การคำนวณการเลือกเกิด

พื้นที่พื้นใต้กราฟในโครมาโทแกรมของสารจากเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลไพรเพนที่

เวลา 0.5 ชั่วโมง

$$\text{โมโนเอสเทอร์} = 4218.68 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{ไดเอสเทอร์} = 1317.29 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{ไตรเอสเทอร์} = 234.56 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟรวมในโครมาโทแกรม} = 4218.68 + 1317.29 + 234.56 = 5770.53 \text{ หน่วย}^2$$

$$\text{ค่าการเลือกเกิดโมโนเอสเทอร์} = (4218.68 / 5770.53) \times 100 = 73.11 \%$$

$$\text{ค่าการเลือกเกิดไดเอสเทอร์} = (1317.29 / 5770.53) \times 100 = 22.83 \%$$

$$\text{ค่าการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์} = (234.56 / 5770.53) \times 100 = 4.06 \%$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายศิวพล พิมเสน เกิดวันที่ 24 มกราคม 2530 ที่จังหวัดชลบุรีสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552