



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก
โดยใช้กรดทังสโตฟอสฟอริกตรึงบนวัสดุแบบมีรูพรุนที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน
Esterification of glycerol and acetic acid using tungstophosphoric
acid immobilized on amino-functionalized porous materials

ชื่อนิสิต นางสาวชุตินา ตั้งกู
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก
โดยใช้กรดทังสโตฟอสฟอริกตรึงบนวัสดุแบบมีรูพรุนที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน

Esterification of glycerol and acetic acid using
tungstophosphoric acid immobilized on
amino-functionalized porous materials

โดย
นางสาวชุติมา ตั้งกู

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560

โครงการ ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก

โดยใช้กรดทั้งสโตฟอสฟอริกตรึงบนวัสดุแบบมีรูพรุนที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน

โดย นางสาวชุติมา ตั้งฤ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต)

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

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ ปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก
 โดยใช้กรดทั้งสโตฟอสฟอริกที่รีงบนวัสดุแบบมีรูพรุนที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวชุตินา ตั้งกุล เลขประจำตัว 5733080723

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ที่ถูกเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนแล้วตรึงด้วยกรดทั้งสโตฟอสฟอริกถูกสังเคราะห์ขึ้นสำเร็จ โดยใช้ชื่อเป็น SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O ตามลำดับ วัสดุเหล่านี้ได้รับการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ผลการวิเคราะห์พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นรูพรุนแบบเมโซชนิดหกเหลี่ยมค่อนข้างสูง บ่งชี้ได้ว่าโครงสร้างหลักของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ยังคงถูกรักษาไว้ภายหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยสารประกอบไฮโดรเจนที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และกรดทั้งสโตฟอสฟอริก โดยพื้นที่ผิวขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน และความเป็นกรดของ SBA-15-N-H2O เท่ากับ 337 ตารางเมตรต่อกรัม 8.06 นาโนเมตร และ 136 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ ขณะที่สมบัติเหล่านี้ของ MCM-41-N-H2O เท่ากับ 290 ตารางเมตรต่อกรัม 2.43 นาโนเมตร และ 93 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ วัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกโดยใช้กลีเซอรอลต่อกรดอะซิติกในอัตราส่วน 1 ต่อ 6 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล เมื่อใช้ SBA-15-N-H2O (82.7%) จะมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ MCM-41-N-H2O (78.1%) โดยมีสาเหตุหลักเนื่องมาจากค่าความเป็นกรดที่สูงกว่า นอกจากนี้ ผลจากการทดลองบ่งชี้ว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นมอนออะซิตินมากกว่า ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนใหญ่กว่า จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดอะซิตินและไตรอะซิตินสูงกว่า นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา นอกเหนือจากนี้ ในการศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ถึง 6 ครั้ง โดยไม่สูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากความแข็งแรงของอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันอะมิโนกับไอออนของกรดทั้งสโตฟอสฟอริก

คำสำคัญ: ปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชัน; กลีเซอรอล; ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์; กรดทั้งสโตฟอสฟอริก; วัสดุเมโซพอร์สซิลิกาที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน

Project Title Esterification of glycerol and acetic acid using tungstophosphoric acid immobilized on amino-functionalized porous materials

Student Name Miss Chutima Tangku Student ID 5733080723

Advisor Name Wipark Anutrasakda, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

Tungstophosphoric acid (HPW) was successfully immobilized on the surface of amino-functionalized SBA-15 and MCM-41, designated as SBA-15-N-H2O and MCM-41-N-H2O, respectively. Their characteristics were investigated using XRD, N₂ adsorption-desorption, and FT-IR techniques. The characterization results showed that the synthesized materials exhibited highly ordered mesoporous structure, indicating that the structures of SBA-15 and MCM-41 supports were preserved after the modification with aminosilane and HPW. The surface area, pore diameter, and acidity of SBA-15-N-H2O were 337 m² g⁻¹, 8.06 nm, and 136 μmol g⁻¹, respectively; while those of MCM-41-N-H2O were 290 m² g⁻¹, 2.43 nm, and 93 μmol g⁻¹, respectively. The synthesized materials were tested as heterogeneous catalysts for the esterification of glycerol with acetic acid using a glycerol/acetic acid molar ratio of 1:6, 100 °C, 3 h, and 3 wt.% catalyst loading. The glycerol conversion over SBA-15-N-H2O (82.7%) was higher than that achieved over MCM-41-N-H2O (78.1%) mainly due to its higher acidity. In addition, the results indicated that the pore sizes of the catalysts played an important role for the selectivity of acetic products. Specifically, the use of MCM-41-N-H2O having smaller pore sizes led to a higher selectivity towards monoacetic while that of SBA-15-N-H2O having larger pore sizes gave higher selectivities towards bulkier diacetic and triacetic. Effect of reaction parameters including reactants ratio, reaction temperature, and catalyst loading was also studied. In addition, the study of catalyst reusability showed that MCM-41-N-H2O could be reused up to six cycles without significant loss of catalytic activity due to the strong interaction between the amino groups and the HPW anions.

Keywords: Esterification; Glycerol; Heterogeneous catalyst; Tungstophosphoric acid; Amino-functionalized mesoporous silica

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือเป็นอย่างดียิ่งจาก อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำสิ่งต่างๆในการดำเนินการทดลอง ตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนช่วยเหลือไขข้อบกพร่องต่างๆทำให้โครงการนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต และอาจารย์ ดร.นำพล อินสิน ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการ ในการสอบ และเสียสละเวลาในการตรวจสอบแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคุณอาจารย์ในภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนางสาวกุลธิดา รัชฎาภิบาล นิสิตปริญญาโท รวมถึงนิสิตปริญญาเอก และปริญญาโทอื่นๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในการทดลอง และให้คำปรึกษาในการดำเนินการจัดทำเล่มรายงาน ตลอดจน เป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยเรื่อยมา จนงานวิจัยนี้สำเร็จ

และขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัว ที่คอยเป็นกำลังใจ เป็นแรงผลักดันให้แก่ข้าพเจ้า ได้ดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ญ
บทที่ 1 บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	1
1.1 บทนำ	1
1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	1
1.1.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	2
1.1.1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์	2
1.1.1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิธพันธ์	2
1.1.2 วัสดุเม็ฐรฐน	2
1.1.3 วัสดุเม็ฐพอร้ส	3
1.1.3.1 กลไกการสร้างตัวของวัสดุเม็ฐพอร้ส	3
1.1.4 วัสดุเม็ฐพอร้สซิลิกา	4
1.1.5 กรดท้งสโ้ตพอสพอร้ก (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀)	5
1.1.6 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	5
1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	8
1.3 วัสดุประสงค้	10
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	10
บทที่ 2 การทดลอง	11
2.1 สารเคมี	11
2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	11

สารบัญ (ต่อ)

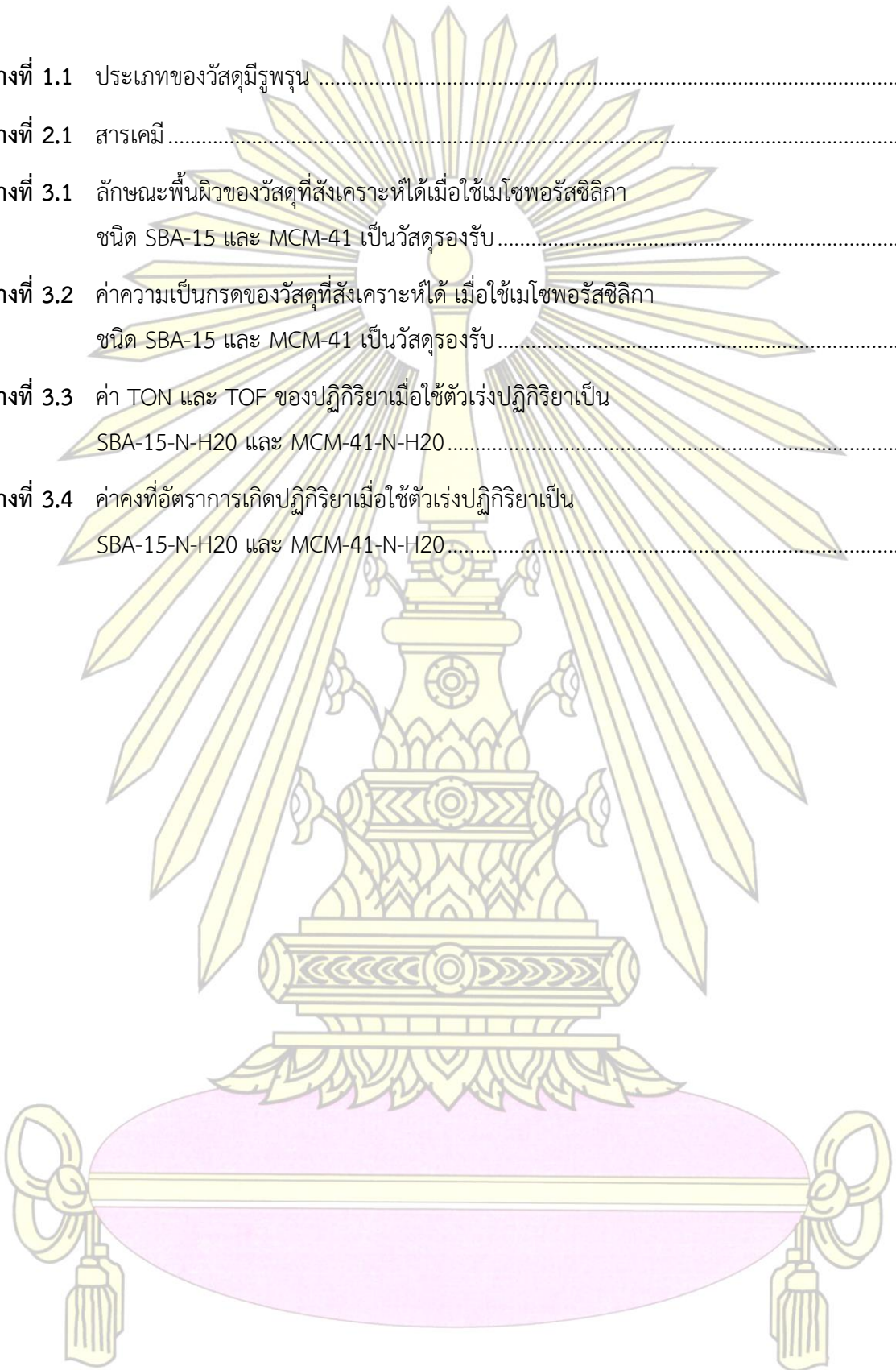
	หน้า
2.2.1 การสังเคราะห์วัสดุรองรับ.....	11
2.2.1.1 การสังเคราะห์วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15	11
2.2.1.2 การสังเคราะห์วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41	12
2.2.2 การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับ.....	12
2.2.3 การตรึงกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโน.....	13
2.3 การหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้	13
2.3.1 การแสดงคาร์ดิซสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ด้วยสารละลายปฏิกิริยา.....	13
โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP)	13
2.3.2 การไทเทรตตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	14
2.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยา	14
เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก	14
2.5 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา.....	14
2.5.1 อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น	14
2.5.2 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา.....	14
2.5.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.6 การทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ.....	14
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	15
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	15
3.1.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD).....	15
3.1.1.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์น เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15	15
เป็นวัสดุรองรับ.....	15
3.1.1.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์น เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41	16
เป็นวัสดุรองรับ.....	16
3.1.2 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N ₂ adsorption-desorption).....	17

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)	20
3.1.4 การไทเทรต (Titration).....	21
3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	22
3.2.1 ทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกา ชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังถูกดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทั้งสโตฟอสฟอริก.....	22
3.2.2 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	26
3.2.3 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา.....	26
3.2.3.1 อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น.....	26
3.2.3.2 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา.....	27
3.2.3.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
3.2.4 การทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ	29
3.2.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา.....	30
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....	32
บรรณานุกรม.....	34
ประวัติผู้วิจัย.....	38

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	3
ตารางที่ 2.1 สารเคมี	11
ตารางที่ 3.1 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกา ชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ	18
ตารางที่ 3.2 ค่าความเป็นกรดของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกา ชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ	22
ตารางที่ 3.3 ค่า TON และ TOF ของปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20	26
ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20	31



สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1	กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวล-โบลซ์มันน์ [2].....	1
รูปที่ 1.2	การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	2
รูปที่ 1.3	ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	3
รูปที่ 1.4	ตัวอย่างโครงสร้างวัสดุเมโซพอร์รัส ก) เฮกซะโกนอล ข) คิวบิก ค) เมโซ-ลาเมลา	3
รูปที่ 1.5	กลไกการสร้างตัวของวัสดุเมโซพอร์รัส.....	4
รูปที่ 1.6	เปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของวัสดุเมโซพอร์รัสชนิด SBA-15 และ MCM-41	4
รูปที่ 1.7	ลักษณะโครงสร้างของ SBA-15 และ MCM-41	4
รูปที่ 1.8	โครงสร้างของกรดเฮเทอโรพอลิซไนต์กรดทั้งสโตฟอสฟอริก ($H_3PW_{12}O_{40}$).....	5
รูปที่ 1.9	ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.....	6
รูปที่ 1.10	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ในสภาวะกรด.....	6
รูปที่ 1.11	ปฏิกิริยาต่อเนื่องระหว่างกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิก.....	7
รูปที่ 1.12	ปฏิกิริยาคู่ขนานระหว่างกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิก	8
รูปที่ 2.1	รูปแบบกำหนดคุณสมบัติในการกำจัดสารต้นแบบของ SBA-15.....	12
รูปที่ 2.2	โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิด APTES.....	12
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับโดยวิธีการทอดหลังกระบวนการสังเคราะห์ ..	13
รูปที่ 2.4	ปฏิกิริยาการตรึงกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโน โดยวิธีอิมเพกเนชัน.....	13
รูปที่ 3.1	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 0.5-5.0 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์รัสซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ	15
รูปที่ 3.2	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์รัสซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ	16
รูปที่ 3.3	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 0.5-5.0 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์รัสซิลิกาชนิด MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ.....	17

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า	
รูปที่ 3.4	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2 θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ.....	17
รูปที่ 3.5	ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกา ชนิด SBA-15 และ MCM-41เป็นวัสดุรองรับ.....	19
รูปที่ 3.6	การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกา ชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ	20
รูปที่ 3.7	อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกา ชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ	21
รูปที่ 3.8	ตำแหน่งพันธะในโครงสร้างของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัม	21
รูปที่ 3.9	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (ก) และร้อยละการเลือกเกิดของอะซิติก (ข, ค , ง) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก (สภาวะที่ใช้: อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล).....	24
รูปที่ 3.10	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก	24
รูปที่ 3.11	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก เมื่อใช้ SBA-15-N-H20และ MCM-41-N-H20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	25
รูปที่ 3.12	การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก (1:1, 1:3, 1:6 และ 1:9) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล.....	27
รูปที่ 3.13	การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส) อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล.....	28
รูปที่ 3.14	การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ 2, 3, 4 และ 5 โดยมวล) มีอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง	29

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 3.15 การทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 และ MCM-41-H20 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก (สภาวะที่ใช้: อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล)..... 30
- รูปที่ 3.16 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20 (สภาวะที่ใช้: อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก เท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล)..... 31



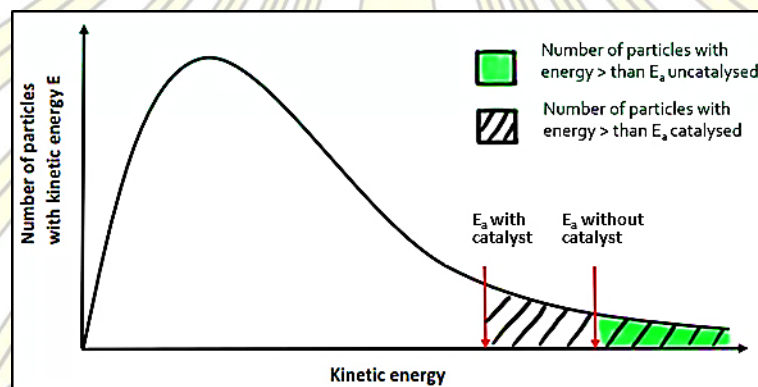
บทที่ 1

บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.1 บทนำ

1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

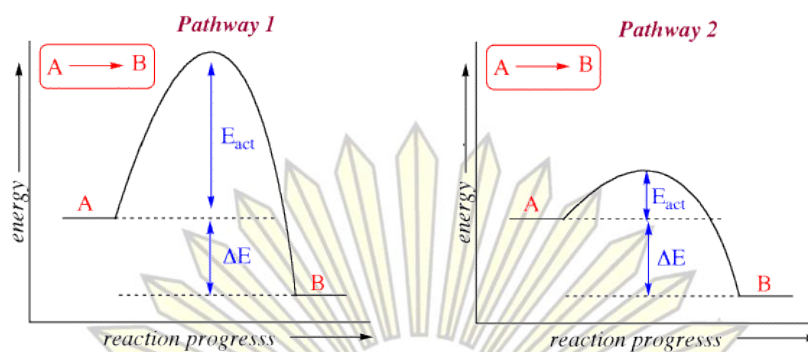
ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยา เพื่อลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และหลังจากการเกิดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปจะยังคงมีสมบัติและปริมาณเหมือนเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา [1] และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถอธิบายโดยใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ได้ดังรูปที่ 1.1 กล่าวคือเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์จะเลื่อนมาทางซ้าย ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.1 กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ [2]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ในเส้นทางเดิมลดลง แต่เป็นการเพิ่มวิถี (pathway) หรือเส้นทางเลือกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์เดิม ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น ซึ่งถ้าหากอนุภาคที่มีพลังงานสูงเพียงพอ ก็ยังสามารถชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะเดิมที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [3]

เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่ถูกร่งจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งพลังงานก่อกัมมันต์จะลดลงทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้างหน้าและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นย้อนกลับ [4]



รูปที่ 1.2 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา
เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [5]

1.1.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์
และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

1.1.1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับ
สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มักพบได้บ่อยในวัฏภาคของของเหลวหรือแก๊ส [6]
ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี เนื่องจากโมเลกุลทั้งหมดของตัวทำปฏิกิริยา
และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อจำกัดในเรื่องของ
การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

1.1.1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

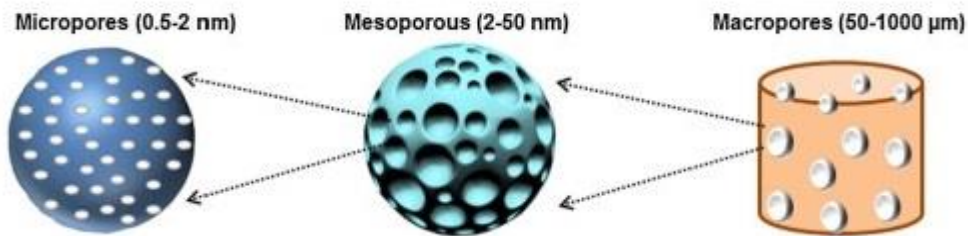
ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างกับ
สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้น
อยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว เช่น สารประกอบโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline-earth metal compound)
[7] ซีโอไลต์ [8] โดยวัสดุรองรับชนิดหนึ่งที่ยิมนำมาใช้ในตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ วัสดุเมโซพอร์ัส
ซิลิกา โดยปกติปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตำแหน่งบริเวณเร่งของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักมีการตัดแปรพื้นผิวของวัสดุรองรับได้ด้วย สารประกอบโลหะ กรดและเบส [9-11]
แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์
เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นเฉพาะบนพื้นผิว แต่ก็สามารถตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวสูง รวมถึง
ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ [12]

1.1.2 วัสดุเมโซพอร์ัส

วัสดุเมโซพอร์ัส (Porous Materials) เป็นวัสดุที่ในปัจจุบันมีการนำใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น
ตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับ หรือเซ็นเซอร์ โดยวัสดุเมโซพอร์ัส สามารถแบ่งประเภทได้ตามขนาดของรูพรุน
ตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and
Applied Chemistry) หรือที่มีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC โดยจัดแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังตาราง 1.1 และรูป 1.3

ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [13]

ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน
ไมโครพอร์ส	< 2 นาโนเมตร
เมโซพอร์ส	2 – 50 นาโนเมตร
มาโครพอร์ส	> 50 นาโนเมตร

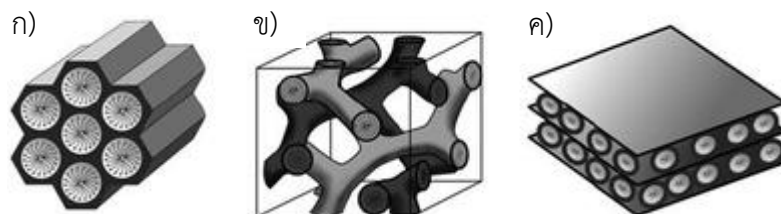


รูปที่ 1.3 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [14]

ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่สามารถนำไปใช้งานได้หลายอย่าง แต่มีข้อจำกัดในการคัดแยกโมเลกุลที่มีขนาดเล็กเท่านั้น เนื่องจากซีโอไลต์มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของไมโครพอร์ส เพื่อที่จะสามารถนำวัสดุไปใช้กับงานที่หลากหลายมากขึ้น การพัฒนาวัสดุเมโซพอร์สจึงกำลังได้รับความนิยมมากขึ้น

1.1.3 วัสดุเมโซพอร์ส

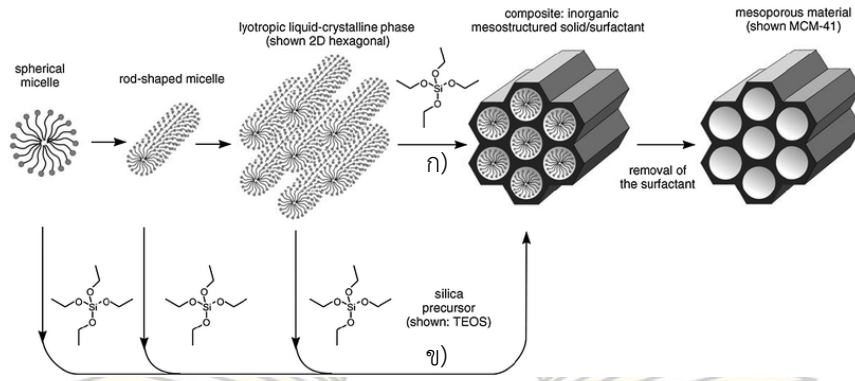
วัสดุเมโซพอร์สเป็นวัสดุที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร วัสดุเมโซพอร์สเป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานได้กว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับหรือแยกโลหะหนักทางด้านสิ่งแวดล้อม ใช้เป็นตัวนำส่งยาหรือใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น วัสดุเมโซพอร์สมีรูปร่างแตกต่างกันขึ้นอยู่กับแม่แบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตัวอย่างของโครงสร้างวัสดุเมโซพอร์ส แสดงในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 ตัวอย่างโครงสร้างวัสดุเมโซพอร์ส ก) เฮกซะโกนอล ข) คิวบิก ค) เมโซ-ลามেলা [15]

1.1.3.1 กลไกการสร้างตัวของวัสดุเมโซพอร์ส

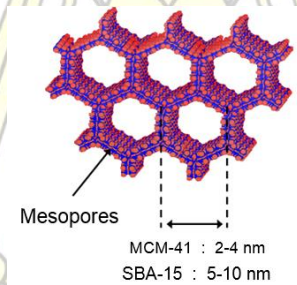
การสร้างตัวของวัสดุเมโซพอร์สสามารถเกิดได้ผ่าน 2 กลไก ดังแสดงในรูปที่ 1.5 โดยกลไก ก) คือ สารต้นแบบของวัสดุเมโซพอร์สถูกสร้างขึ้นมาก่อนที่จะเพิ่มแหล่งซิลิกาเข้าไปในระบบ ขณะที่กลไก ข) ตรงข้ามกับกลไกแรกคือ สารต้นแบบของวัสดุเมโซพอร์สถูกสร้างขึ้นหลังจากเพิ่มแหล่งซิลิกาเข้าไปในระบบแล้ว [16]



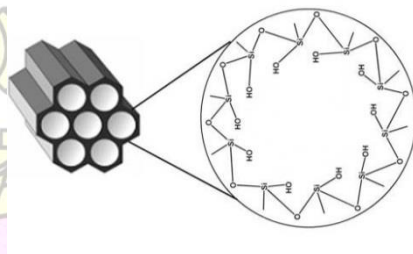
รูปที่ 1.5 กลไกการสร้างตัวของวัสดุเมโซพอร์รัส

1.1.4 วัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกา

วัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกาที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ได้แก่ วัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 โดยวัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนแตกต่างกัน ดังรูปที่ 1.6 แต่มีสมบัติที่น่าสนใจร่วมกันคือ เป็นวัสดุที่มีความเฉื่อย มีพื้นที่ผิวสูง (มากกว่า 700 ตารางเมตรต่อกรัม) มีการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงแคบ และมีปริมาตรรูพรุนมากกว่า 0.9 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม รวมถึงมีสมบัติที่เสถียรต่อสารเคมีและความร้อน [18] ลักษณะทางกายภาพของวัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกาทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นแบบหกเหลี่ยม มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.6 เปรียบเทียบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของวัสดุเมโซพอร์รัสชนิด SBA-15 และ MCM-41 [17]

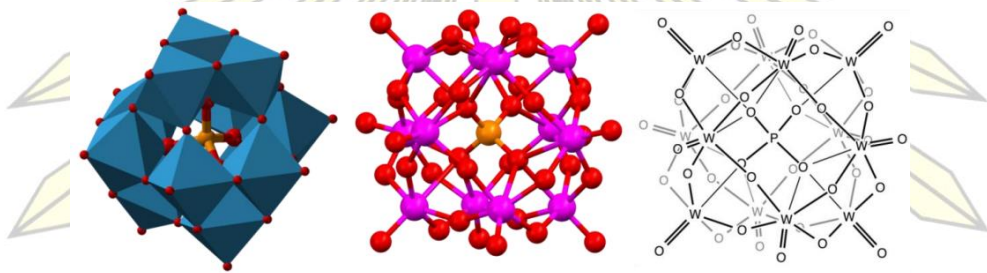


รูปที่ 1.7 ลักษณะโครงสร้างของ SBA-15 และ MCM-41 [19]

1.1.5 กรดทั้งสโตฟอสฟอริก ($H_3PW_{12}O_{40}$)

กรดเฮเทอโรพอลิ เป็นสารประกอบขนาดใหญ่ซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุโลหะ เช่น ทังสแตน (W), โมลิบดีนัม (Mo) ฯลฯ อะตอมออกซิเจน (O) เฮเทอโรอะตอม เช่น ฟอสฟอรัส (P), ซิลิกอน (Si), อะลูมิเนียม (Al) ฯลฯ และอะตอมไฮโดรเจน (H) [20] กรดเฮเทอโรพอลิชนิดกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ซึ่งโครงสร้างเป็นแบบเคกกันเป็นหนึ่งในกรดเฮเทอโรพอลิที่ได้รับความสนใจในการนำมาใช้งานในหลากหลายปฏิกิริยา [21-22]

เคกกัน คือ ลักษณะของโครงสร้าง โดยทั่วไปจะมีสูตรคือ $[XM_{12}O_{40}]^{x-}$ โดย x คือ อะตอมกลาง (P^{5+} , Si^{4+}) และ M คือ อะตอมโลหะ (W^{6+} , Mo^{6+}) ลักษณะโครงสร้างของกรดเฮเทอโรพอลิชนิดกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ($H_3PW_{12}O_{40}$) แสดงดังรูป 1.8 กล่าวคือ ธาตุฟอสฟอรัสเป็นอะตอมกลางล้อมรอบด้วยธาตุทังสแตน และออกซิเจน ซึ่งโครงสร้างนี้จะเป็นโครงสร้างของแอนไอออน ซึ่งถ้าไปรวมตัวกับโปรตอนซึ่งเป็นแคตไอออนก็จะมีสามารถในการเป็นกรดที่มีประสิทธิภาพ

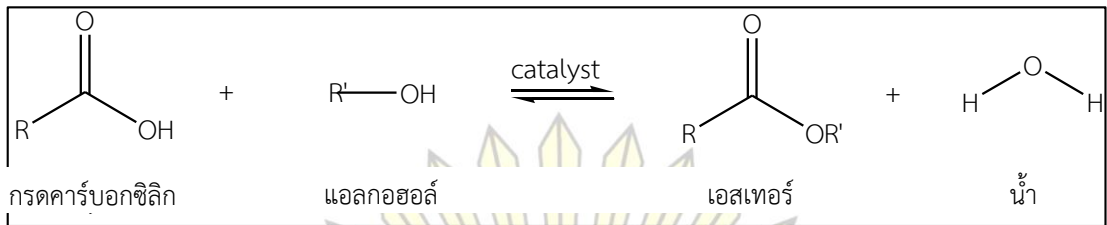


รูปที่ 1.8 โครงสร้างของกรดเฮเทอโรพอลิชนิดกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ($H_3PW_{12}O_{40}$)

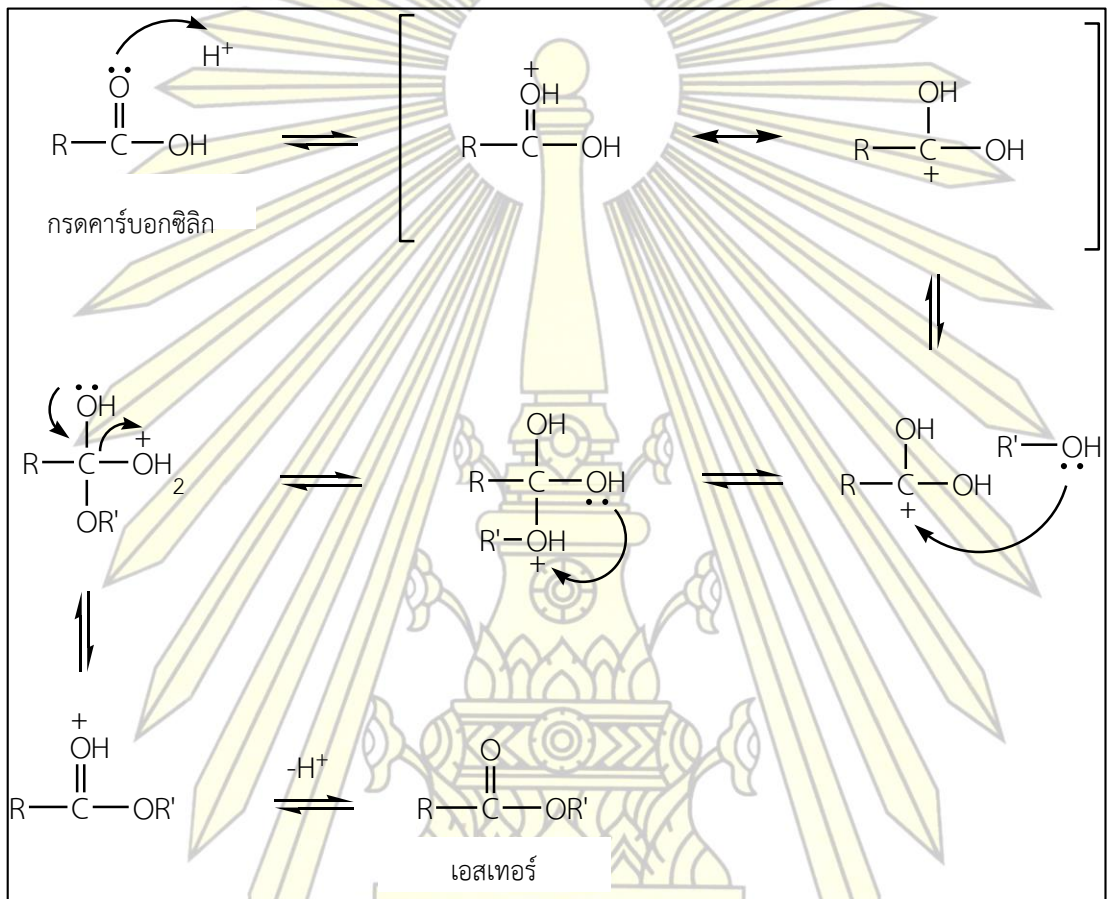
กรดทั้งสโตฟอสฟอริก ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีความเป็นกรดสูงและมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าโครงสร้างชนิดอื่น [23] อย่างไรก็ตาม กรดทั้งสโตฟอสฟอริก มีข้อเสีย คือ พื้นที่ผิวต่ำ ($<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ซึ่งทำให้เกิดข้อจำกัดที่สารตั้งต้นจะสามารถแพร่เข้าไปถึงตำแหน่งที่จะเกิดปฏิกิริยา (active sites) ได้ [24] ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้กรดทั้งสโตฟอสฟอริกร่วมกับวัสดุที่มีรูพรุน เช่น วัสดุเมโซพอร์ซิซิลิกา [25] เซอร์โคเนีย [26] ซีโอไลต์ [27] ซึ่งส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของบริเวณเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ก็ยังคงเกิดปัญหาเรื่องการถูกชะออกของตัวเร่งปฏิกิริยา (leaching) เนื่องจากอันตรกิริยาของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกและวัสดุรองรับยังไม่แข็งแรง ดังนั้นจึงมีงานวิจัยบางส่วนได้ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมลงบนผิวของวัสดุรองรับก่อนการเติมกรดทั้งสโตฟอสฟอริก เพื่อสร้างอันตรกิริยาที่แข็งแรงของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกกับโมเลกุลอินทรีย์ผ่านพันธะไอออนิก [28]

1.1.6 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาในการเตรียมเอสเทอร์ผ่านการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ สมการเป็นดังรูปที่ 1.9 โดยทั่วไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเกิดขึ้นได้ช้า หากไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [29] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ซึ่งมีกลไกการเร่งปฏิกิริยา เป็นดังรูปที่ 1.10



รูปที่ 1.9 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

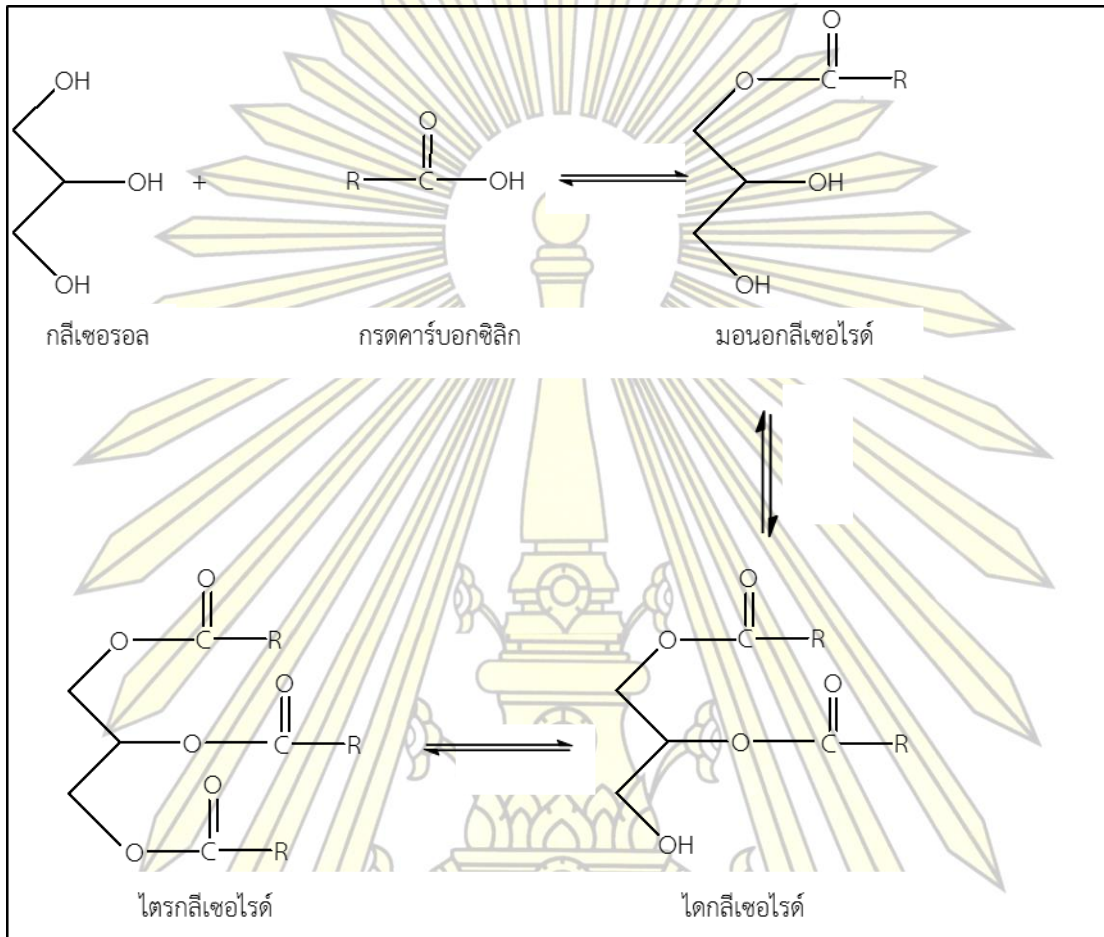


รูปที่ 1.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ในสภาวะกรด

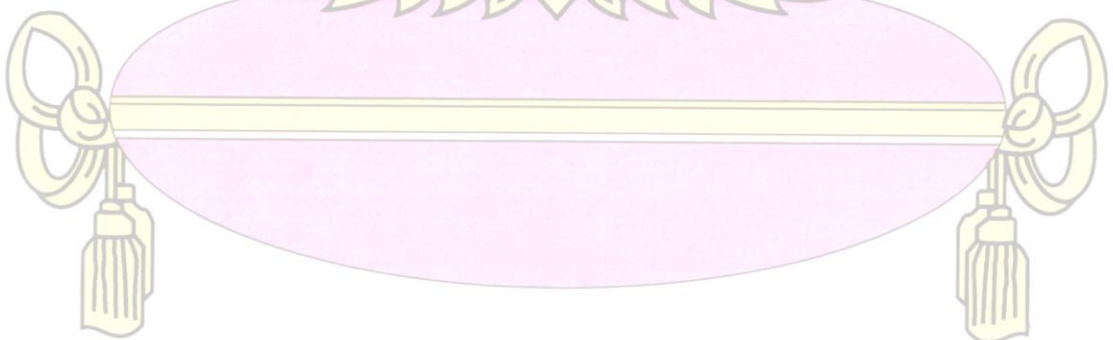
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันหนึ่งที่ถูกนำมาศึกษามากขึ้นในปัจจุบัน คือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิก เนื่องจาก กลีเซอรอลมีปริมาณล้นตลาดจากการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งนอกเหนือจากการนำกลีเซอรอลไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมอาหาร เครื่องสำอาง รวมถึงอุตสาหกรรมยาแล้ว กลีเซอรอลยังสามารถถูกเปลี่ยนให้เป็นสารเคมีต่าง ๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้นได้ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ 2 เส้นทาง

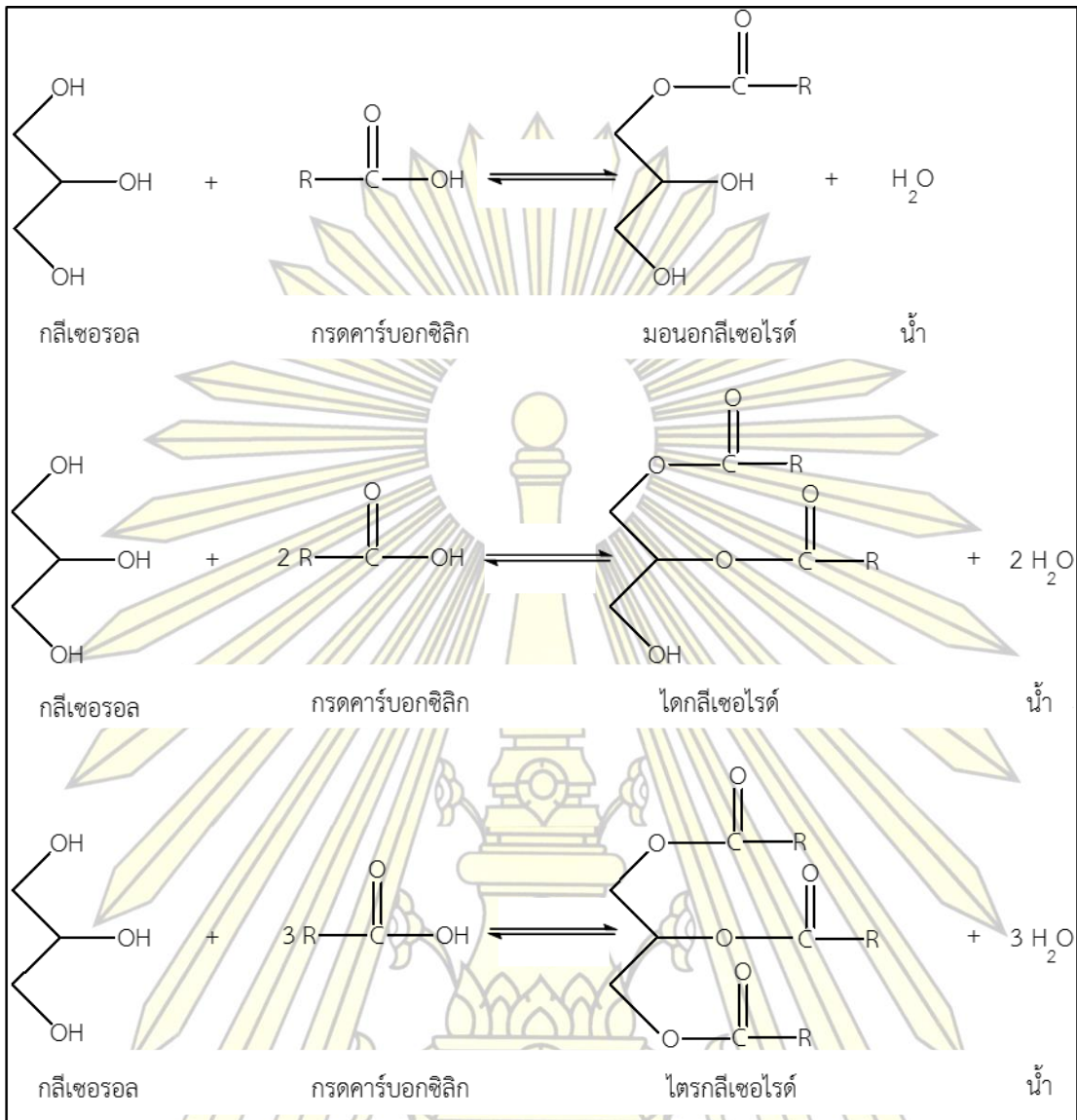
(i) ปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Consecutive reaction pathway) ดังรูปที่ 1.11 กล่าวคือ มอนอกลิเซอไรด์จะเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิก ขณะที่ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ก็จะเกิดจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของมอนอกลิเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ กับกรดคาร์บอกซิลิก ตามลำดับ

(ii) ปฏิกิริยาคู่ขนานที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible parallel reaction pathway) ดังรูปที่ 1.12 กล่าวคือ มอนอกลิเซอไรต์ ไคกลิเซอไรต์ และไตรกลิเซอไรต์ เกิดจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิกโดยตรง โดยไม่ผ่านปฏิกิริยาระหว่างไคกลิเซอไรต์ และไตรกลิเซอไรต์ กับกรดคาร์บอกซิลิก



รูปที่ 1.11 ปฏิกิริยาต่อเนื่องระหว่างกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิก [30]





รูปที่ 1.12 ปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิก [31]

1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบัน ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดคาร์บอกซิลิกถูกนำมาศึกษามากขึ้น ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น มีงานวิจัยจำนวนมากที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจาก วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากและปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดี แต่มีข้อเสียคือ มีกระบวนการยุ่งยากในการแยกตัวเร่งหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ทำให้เกิดการก่ดกร่อนในระบบ อีกทั้งไม่สามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ุสำหรับใช้ในปฏิกิริยานี้มากขึ้น เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ุตรึงลงบนวัสดุรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง ทนต่ออุณหภูมิและสารเคมีได้ดี ทำให้สามารถแยกกลับมาใช้ใหม่ได้ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

Zhu และคณะ (2013) [26] ใช้เทคนิค NH_3 -TPD ในการหาปริมาณกรดของเซอร์โคเนียที่ตรึงด้วยกรด 3 ชนิดคือ กรดทังสโตซิลิก กรดทังสโตฟอสฟอริก และกรดฟอสโฟโมลิบดิก พบว่า เซอร์โคเนียที่ตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริกให้ค่าความเป็นกรดสูงสุด รองลงมาคือ เซอร์โคเนียที่ตรึงด้วยกรดทังสโตซิลิก และกรดฟอสโฟโมลิบดิก ตามลำดับ

Goncalves และคณะ (2012) [32] ได้เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ กรดทังสโตฟอสฟอริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก และกรดซัลฟิวริก ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกและเอทานอล พบว่า เมื่อใช้กรดทังสโตฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลมากที่สุด คือ ร้อยละ 92 รองลงมาคือ กรดซัลฟิวริก และกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเป็น ร้อยละ 19 และ ร้อยละ 8 ตามลำดับ

Tropecelo และคณะ (2010) [33] ได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพของกรดเฮเทอโรพอลิ 3 ชนิด ได้แก่ กรดทังสโตฟอสฟอริก กรดโมลิบโดฟอสฟอริก และกรดทังสโตซิลิก ร่วมกับ SBA-15 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดปาล์มมิติก และเอทานอลพบว่ากรดทังสโตฟอสฟอริกให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นสูงสุด

Brahmkhatri และ Patel (2011) ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดปาล์มมิติกและเมทานอล โดยใช้กรดทังสโตฟอสฟอริก ร่วมกับ MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่อใช้เวลา 4 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มมิติกสูงถึง ร้อยละ 80 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดปาล์มมิติกเป็นร้อยละ 100 ในเวลา 6 ชั่วโมง [34]

Patel และ Brahmkhatri (2013) [35] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของกรดทังสโตฟอสฟอริก ร่วมกับ MCM-41 เทียบกับ SBA-15 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอล โดยสภาวะที่ใช้กรดทังสโตฟอสฟอริก ร่วมกับ SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ค่าคงที่อัตราเร็วกว่าในสภาวะที่ใช้กรดทังสโตฟอสฟอริก ร่วมกับ MCM-41 ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกที่มีค่ามากกว่าเมื่อใช้กรดทังสโตฟอสฟอริก ร่วมกับ SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

อย่างไรก็ตาม เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ในบางงานวิจัยเริ่มมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกดัดแปรพื้นผิวของวัสดุรองรับให้เป็นหมู่ฟังก์ชันอะมิโนก่อนการตรึงด้วยกรด มาใช้ในปฏิกิริยาต่างๆมากขึ้น โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

Luo และคณะ (2014) [36] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{HPW-NH}_2\text{-MCM-41}$ เพื่อใช้ในการกำจัดกัมมะถันจากไดเบนโซไซโอเฟน จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไซโอเฟนสูงถึงร้อยละ 100 เมื่อใช้ $\text{HPW-NH}_2\text{-MCM-41}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ถึง 5 ครั้งโดยไม่ได้ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไซโอเฟนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

Xie and Hu (2016) [28] ได้ศึกษาปฏิกิริยาอะซิโดลิซิสของน้ำมันถั่วเหลืองกับกรดคาปริลิกและกรดคาปริก โดยใช้ $\text{SBA-15-pr-NH}_2\text{-HPW}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดทังสโตฟอสฟอริกที่แตกต่างกัน (30%, 50% และ 70% โดยน้ำหนัก) โดยเมื่อหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า 70% $\text{SBA-15-pr-NH}_2\text{-HPW}$ ให้ค่าความเป็นกรดสูงสุด คือ 1.12 มิลลิโมลต่อกรัม รองลงมาคือ 50% $\text{SBA-15-pr-NH}_2\text{-HPW}$ และ 30% $\text{SBA-15-pr-NH}_2\text{-HPW}$ ให้ค่าความเป็นกรดเท่ากับ 1.02 และ 0.31 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดไปทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาอะซิโดลิซิส พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 70% $\text{SBA-15-pr-NH}_2\text{-HPW}$ ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดคาปริลิกเป็น ร้อยละ 62.2 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดคาปริลิกเป็น ร้อยละ 64.5

ภายในเวลา 10 ชั่วโมง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 70% SBA-15-pr-NH₂-HPW ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของกรดคาปริลิก และกรดคาปริลิกที่สูงกว่า เมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา 50% SBA-15-pr-NH₂-HPW และ 30% SBA-15-pr-NH₂-HPW เนื่องมาจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่า นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ถึง 5 ครั้งโดยไม่ได้ทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของกรดคาปริลิกและกรดคาปริลิกลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้น จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยการดัดแปรพื้นผิวของวัสดุรองรับแบบมีรูพรุนให้เป็นหมู่ฟังก์ชันอะมิโนก่อน จากนั้นจึงปรับให้พื้นผิวของวัสดุมีความเป็นกรดโดยใช้กรดเฮทเทอโรพอลิซิงโครนิกทั้งสโตฟอสฟอริก แล้วจึงนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและกรดอะซิติก ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง เช่น มอนออะซิติกสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรม พอกหนัง ขณะที่ไดอะซิติก และไตรอะซิติกใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณภาพในพลาสติกและเชื้อเพลิงได้

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โดยใช้กรดทั้งสโตฟอสฟอริกตรึงบนวัสดุแบบรูพรุนที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน
2. เพื่อนำตัวเร่งวิวิธพันธุ์ที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยใช้วัสดุรองรับแบบมีรูพรุน 2 ชนิด คือ วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ที่ถูกดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน คือ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (APTES) จากนั้นจึงปรับให้พื้นผิวของวัสดุมีความเป็นกรดโดยใช้กรดเฮทเทอโรพอลิซิงโครนิกทั้งสโตฟอสฟอริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเค้กกัน เนื่องจากมีความเป็นกรดสูงและมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าโครงสร้างชนิดอื่น แล้วจึงนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและกรดอะซิติกโดยศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ศึกษาความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ และศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

บทที่ 2 การทดลอง

2.1 สารเคมี

ตารางที่ 2.1 สารเคมี

สารเคมี	บริษัทจำหน่าย
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	Aldrich
Tri-block copolymer pluronic (P123)	Aldrich
Hexadecyltrimethylammonium bromide	Sigma-Aldrich
3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)	Aldrich
Phosphotungstic acid hydrate (HPW)	Sigma-Aldrich
Glycerol (C ₃ H ₈ O ₃)	Sigma-Aldrich
Acetic acid (CH ₃ COOH)	Merck
1-Hexanol (C ₆ H ₁₄ O)	Sigma-Aldrich
Sodium hydroxide (NaOH)	Merck
Sodium chloride (NaCl)	Carlo erba reagents
Potassium hydrogen phthalate (KHP)	Merck
Molecular sieve 4A	Sigma-Aldrich
Acetone (C ₃ H ₆ O)	Merck
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	Merck
Toluene (C ₆ H ₅ CH ₃)	Carlo erba reagents

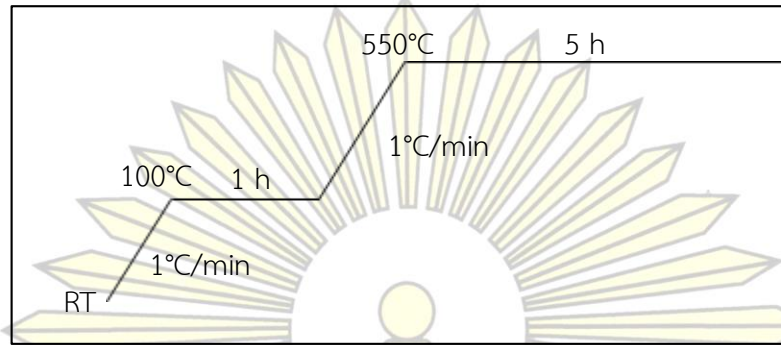
2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 การสังเคราะห์วัสดุรองรับ

2.2.1.1 การสังเคราะห์วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15

วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้แอมฟิฟิลิกไตรบล็อคโคพอลิเมอร์ชนิดพลูโรนิก 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) เป็นสารต้นแบบ และใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) เป็นแหล่งซิลิกา โดยใช้วิธีสังเคราะห์ตามวิธีของ Tropecelo และคณะ [33] เริ่มจากนำพลูโรนิก 123 ปริมาณ 20 กรัม ละลายด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 600 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนที่อุณหภูมิห้อง หลังจากสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เติมเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต 42.5 กรัม ที่ลดหยดจนหมด และกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและกวนต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำสารละลายที่ได้ใส่โถเคลฟและนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่น และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้

ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารต้นแบบ โดยใช้รูปแบบกำหนดอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.1



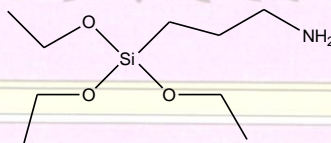
รูปที่ 2.1 รูปแบบกำหนดอุณหภูมิในการกำจัดสารต้นแบบของ SBA-15

2.2.1.2 การสังเคราะห์วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41

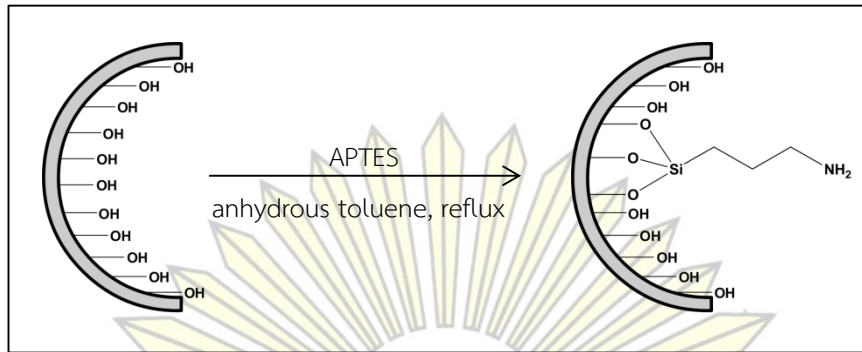
วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41 ถูกสังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($C_{19}H_{42}BrN$, CTAB) เป็นสารต้นแบบและใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) เป็นแหล่งซิลิกา ซึ่งดัดแปลงการสังเคราะห์จากวิธีของ Chen และคณะ [37] เริ่มจากนำซิลิโคลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 12 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 600 มิลลิลิตร กวนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นหยดสารละลายแอมโมเนีย 51.2 มิลลิลิตรเพื่อละลายสารต้นแบบแล้วเติมเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต 50 กรัม ลงไปที่ละหยดจนหมด และกวนต่ออีก 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล อบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารต้นแบบ โดยใช้รูปแบบกำหนดอุณหภูมิเช่นเดียวกับการกำจัดสารต้นแบบของ SBA-15 ดังรูปที่ 2.1

2.2.2 การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับ

วัสดุรองรับทั้งสองชนิด คือ SBA-15 และ MCM-41 ถูกเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนโดยใช้สารโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.2 โดยใช้วิธีการต่อติดหลังกระบวนการสังเคราะห์ (post-grafting synthesis) ซึ่งดัดแปลงจากวิธีของ Wang และคณะ [38] เริ่มจากนำวัสดุรองรับ 1 กรัม มารีฟลักซ์ด้วยโทลูอีน 50 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นนำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยเอทานอล และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับแสดงดังรูปที่ 2.3



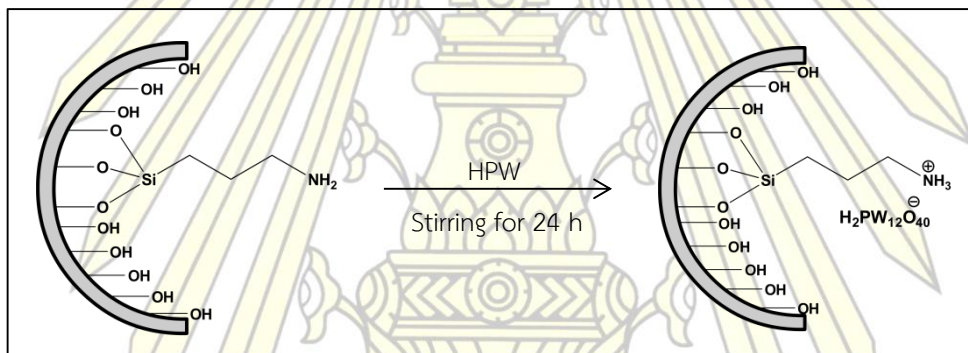
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของอะมิโนไซเลนชนิด APTES



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับโดยวิธีการต่อติดหลังกระบวนการสังเคราะห์

2.2.3 การตรึงกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโน

กรดทั้งสโตฟอสฟอริกถูกตรึงบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโนโดยใช้วิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation method) ตามวิธีของ Zhang และคณะ [39] เริ่มจากนำวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโนมา 0.5 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร จากนั้นเติมกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ภายใต้การกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นล้างของแข็งที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตน อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาการตรึงกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโนแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการตรึงกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโนโดยวิธีอิมเพรกเนชัน

อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ก็ยังได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาควบคุมไว้ด้วย โดยทำการสังเคราะห์วัสดุรองรับเมโซพอร์รัสซิลิกา (วิธีเดียวกับหัวข้อ 2.2.1) แล้วจึงปรับให้พื้นผิวของวัสดุมีความเป็นกรดโดยใช้กรดเซเทอโรพอลิซันดิกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (วิธีเดียวกับหัวข้อ 2.2.3) โดยไม่ผ่านกระบวนการการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนด้วยสารโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (APTES)

2.3 การหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

2.3.1 การแสดนดาร์ไดซ์สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ด้วยสารละลายปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP)

นำ KHP 0.02xx กรัม ละลายในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรให้เป็น 100.00 มิลลิลิตร ในขวดกำหนดปริมาตร จากนั้นปิเปตสารละลาย KHP ที่เตรียมไว้มา 20.00 มิลลิลิตร ไทเทรตกับสารละลาย NaOH 0.001x โมลาร์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

2.3.2 การไทเทรตตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

การหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยดัดแปลงวิธีของ Mbaraka และคณะ [40] ซึ่งนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มา 0.04 กรัม แล้วเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ 12 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปไทเทรตกับสารละลาย NaOH 0.001x โมลาร์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

2.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก

การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกทำโดยดัดแปลงจากวิธีของ Patel และคณะ [41] เริ่มต้นจากการนำกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกในอัตราส่วน 1:6 โดยโมล และตัวเร่งร้อยละ 3 โดยมวล รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 1-6 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา แยกตัวเร่งออกโดยการปั่นเหวี่ยง ส่วนของสารตั้งต้นที่เหลือและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีที่ต่อกับเฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (GC-FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด CP-Sil8 และใช้เฮกซานอลเป็นสารมาตรฐานภายใน (Internal standard)

2.5 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา

2.5.1 อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดอะซิติกที่ต่างกัน 4 ค่า คือ 1:1, 1:3, 1:6 และ 1:9 ถูกศึกษาในสภาวะที่อุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียสและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวลของปริมาณสารตั้งต้น

2.5.2 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกโดยใช้อุณหภูมิที่ต่างกัน 4 ค่า คือ 90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส ถูกศึกษาในสภาวะที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวลของปริมาณสารตั้งต้น

2.5.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน 4 ค่า คือ ร้อยละ 2, 3, 4 และ 5 โดยมวลของปริมาณสารตั้งต้น ถูกศึกษาในสภาวะที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อกรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 และอุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส

2.6 การทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

วิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ ดัดแปลงจากวิธีของ Chen และคณะ [37] โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นที่เหลือและสารผลิตภัณฑ์โดยการปั่นเหวี่ยง จากนั้นล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอทานอล แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้ซ้ำในครั้งต่อไป

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

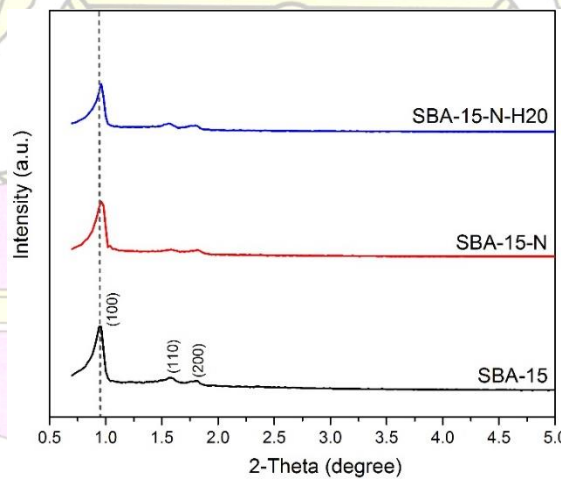
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

3.1.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD)

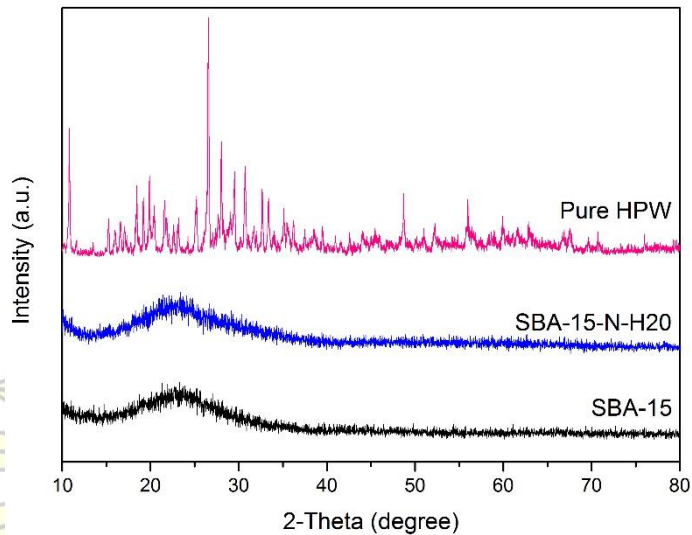
3.1.1.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์น เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ

วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยสังเคราะห์ตามวิธีของ Tropecelo และคณะ [33] เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของ วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15, วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 หลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (SBA-15-N) และเมื่อถูกตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริก (SBA-15-N-H2O) ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 0.5 - 5.0 องศา ซึ่งแสดงดังรูป 3.1 พบว่า วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 ให้ดิฟแฟรคชันพีค 3 ตำแหน่ง คือ ที่มุม $2\theta = 0.94, 1.58$ และ 1.80 องศา ซึ่งตรงกับระนาบสะท้อนที่ (100), (110) และ (200) ตามลำดับ ผลของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้าง 2 มิติ ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล [42] จากนั้นเมื่อเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับชนิด SBA-15 และตรึงกรดทังสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโนแล้ว เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นยังคงคล้ายเดิม แสดงให้เห็นว่า การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และการตรึงกรดทังสโตฟอสฟอริกเข้าไป ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 ถูกทำลาย แต่การที่สัญญาณมีค่าลดลงอาจเนื่องมาจากความเป็นผลึกของวัสดุรองรับน้อยลง

เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 ก่อนและหลังตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริกในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา ซึ่งแสดงดังรูป 3.2 พบว่า ไม่ปรากฏสัญญาณของกรดทังสโตฟอสฟอริกในตัวอย่าง SBA-15-N-H2O ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวได้ดีของกรดทังสโตฟอสฟอริกบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ โดยสัญญาณที่พบในช่วง $2\theta = 15 - 30$ องศา เป็นสัญญาณของออสซิลานซิลิกา



รูปที่ 3.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 0.5-5.0 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ

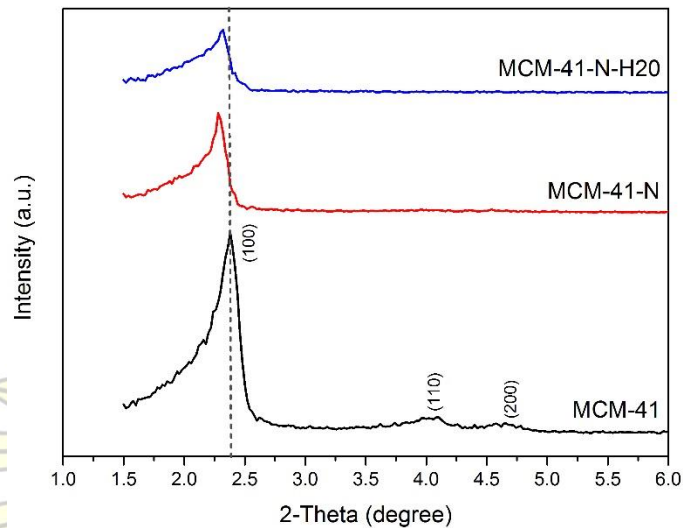


รูปที่ 3.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ

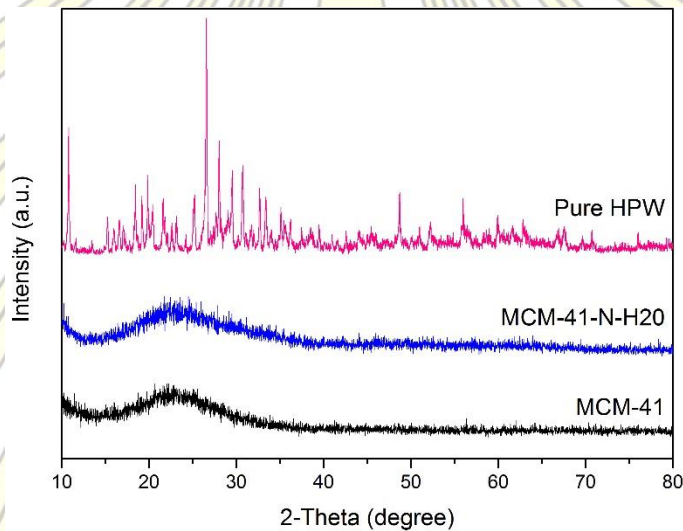
3.1.1.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์น เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ

วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 ถูกสังเคราะห์โดยดัดแปลงการสังเคราะห์จากวิธีของ Chen และคณะ [37] เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41, วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 หลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (MCM-41-N) และเมื่อถูกตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริก (MCM-41-N-H2O) ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 1.0 - 6.0 องศา ซึ่งแสดงดังรูป 3.3 พบว่า วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 ให้ดิฟแฟรกชันพีค 3 ตำแหน่ง คือ ที่มุม $2\theta = 2.38, 4.10$ และ 4.66 องศา ซึ่งตรงกับระนาบสะท้อนที่ (100), (110) และ (200) ตามลำดับ ผลของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้าง 2 มิติ ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเอกซะโกนอล [43] จากนั้นเมื่อเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนบนวัสดุรองรับชนิด MCM-41 และตรึงกรดทังสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อะมิโนแล้ว เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นยังคงคล้ายเดิม แสดงให้เห็นว่า การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และการตรึงกรดทังสโตฟอสฟอริกเข้าไป ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 ถูกทำลาย แต่การที่สัญญาณมีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากความเป็นผลึกของวัสดุรองรับน้อยลง นอกจากนี้ยังพบว่า ดิฟแฟรกชันพีคของวัสดุรองรับหลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และเมื่อถูกตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริกจะเลื่อนไปทางที่มุมของการเลี้ยวเบนลดลง จากกฎของแบรกก์ $2d\sin\theta = n\lambda$ แสดงว่าระยะห่างระหว่างชั้นของอนุภาค (d-spacing) ของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 ก่อนและหลังตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริก ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา ซึ่งแสดงดังรูป 3.4 พบว่า ไม่ปรากฏสัญญาณของกรดทังสโตฟอสฟอริกในตัวอย่าง MCM-41-N-H2O ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวได้ดีของกรดทังสโตฟอสฟอริกบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ โดยสัญญาณที่พบในช่วง 2θ เท่ากับ 15 - 30 องศา เป็นสัญญาณของออสัญฐานซิลิกา



รูปที่ 3.3 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 0.5-5.0 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ



รูปที่ 3.4 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ

3.1.2 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption)

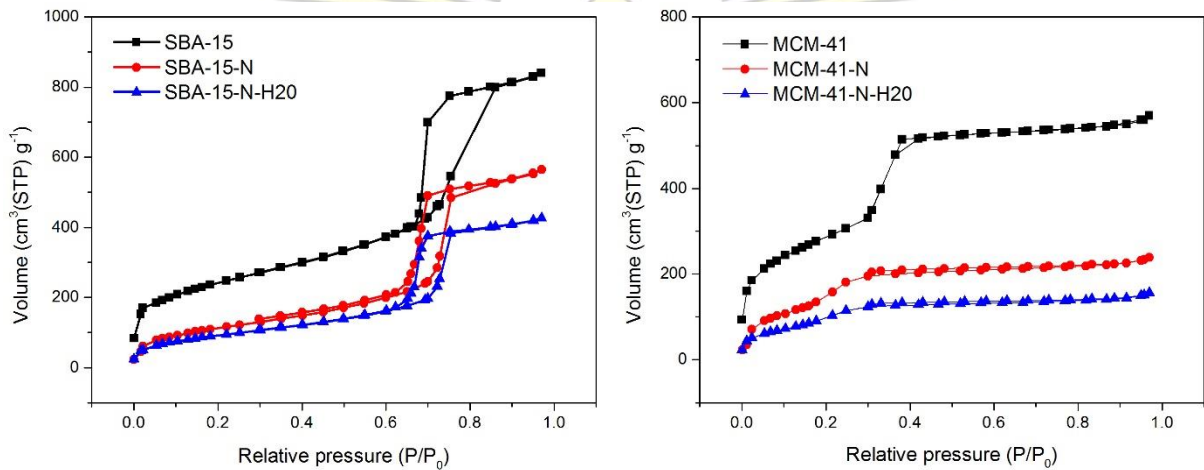
ลักษณะพื้นผิวของรูพรุนในวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพันธ์กับปริมาตรหรือน้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) ของวัสดุนั้น ๆ แล้วแสดงผลออกมาในรูปของไอโซเทอร์ม โดยการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และปริมาตรของรูพรุน อาศัยทฤษฎีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ขณะที่ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) สามารถคำนวณด้วยวิธีของ Barret-Joyner-Halender (BJH) และใช้สมการของ t -plot ในการคำนวณพื้นที่ผิวภายนอกและภายในของวัสดุ ซึ่งผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ แสดงดังตารางที่ 3.1

วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 869 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 774 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวนอก 95 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุน 1.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเท่ากับ 8.06 นาโนเมตร ขณะที่วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1,035 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 994 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวนอก 41 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุน 0.84 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเท่ากับ 2.43 นาโนเมตร ซึ่งหลังจากเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและตรึงกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับทั้ง 2 ชนิด ผลการวิเคราะห์พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งจำแนกเป็นพื้นที่ผิวภายในและพื้นที่ผิวนอก รวมถึงปริมาตรของรูพรุนรวมมีค่าลดลง กล่าวคือ วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 ที่เติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และถูกตรึงด้วยกรดทั้งสโตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับแล้ว พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 337 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 288 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวนอก 49 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุน 0.67 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ขณะที่วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 290 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 268 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวนอก 22 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุน 0.19 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะแสดงให้เห็นว่า หมู่ฟังก์ชันอะมิโน และกรดทั้งสโตฟอสฟอริกไปสร้างพันธะอยู่บนพื้นผิวของวัสดุรองรับทั้งพื้นที่ผิวภายในและพื้นที่ผิวนอก ซึ่งเมื่อพิจารณาการลดลงของพื้นที่ผิวนอกและภายในของรูพรุนพบว่า การลดลงของพื้นที่ผิวนอก มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการลดลงของพื้นที่ผิวภายในของรูพรุน แสดงให้เห็นว่า หมู่ฟังก์ชันอะมิโน และกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ส่วนใหญ่ไปสร้างพันธะที่พื้นผิวภายในของรูพรุน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาตรของรูพรุน โดยปริมาตรของรูพรุนจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อวัสดุรองรับถูกเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทั้งสโตฟอสฟอริก ตามลำดับ [44] แต่อย่างไรก็ตาม อีกปัจจัยหนึ่งที่อาจส่งผลกระทบต่อลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนคือการอุดตันที่บริเวณปากของรูพรุน อันเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและกรดทั้งสโตฟอสฟอริก เป็นผลทำให้การดูดซับแก๊สไนโตรเจนลดลง จึงทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนลดลง [37]

ตารางที่ 3.1 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ

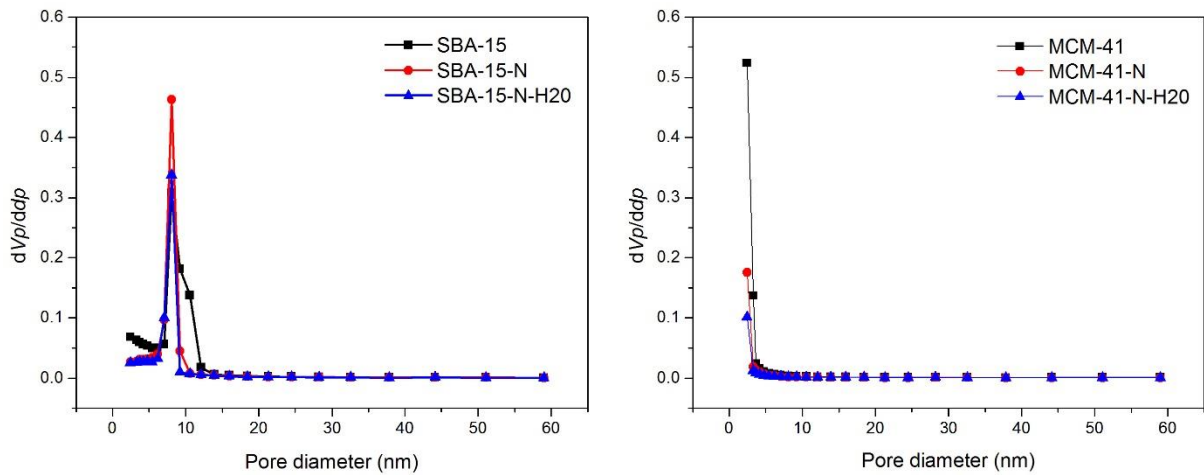
วัสดุที่สังเคราะห์	พื้นที่ผิวจำเพาะ [m ² g ⁻¹]	พื้นที่ผิวนอก [m ² g ⁻¹]	พื้นที่ผิวภายใน [m ² g ⁻¹]	ปริมาตรรูพรุน [cm ³ g ⁻¹]	ขนาดรูพรุน (nm)
SBA-15	869	95	774	1.20	8.06
SBA-15-N	423	67	356	0.89	8.06
SBA-15-N-H2O	337	49	288	0.67	8.06
MCM-41	1,035	41	994	0.84	2.43
MCM-41-N	321	25	296	0.30	2.43
MCM-41-N-H2O	290	22	268	0.19	2.43

เมื่อพิจารณาไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.5 พบว่า ไอโซเทอร์มของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเป็นประเภทเดียวกัน คือ ประเภทที่ 4 ตามหมวดหมู่ของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (IU-PAC) ซึ่งจัดเป็นวัสดุในกลุ่มเมโซพอร์ส [45] นอกจากนี้ยังพบว่า ไอโซเทอร์มของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสองชนิด หลังจากเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับแล้ว ยังคงรักษาความเป็นวัสดุเมโซพอร์สไว้ได้ แสดงว่า หมู่ฟังก์ชันอะมิโน และกรดทังส์โตฟอสฟอริกไม่ทำให้โครงสร้างของวัสดุรองรับถูกทำลาย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันดังกล่าวข้างต้น แต่การที่ปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนลดลงเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่ลดลง [46]



รูปที่ 3.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของรูพรุน ด้วย BJH plot ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและจำนวนของรูพรุนเมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ (รูปที่ 3.6) พบว่า จุดที่กราฟสูงที่สุดคือ 8.06 นาโนเมตร ในขณะที่เมื่อวัสดุรองรับเป็นเมโซพอร์สซิลิกาชนิด MCM-41 จุดที่กราฟสูงที่สุดคือ 2.43 นาโนเมตร ซึ่งจุดสูงสุดของกราฟ แสดงถึงขนาดของรูพรุนที่มีจำนวนมากที่สุดในวัสดุรองรับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดรูพรุนของวัสดุรองรับทั้งสองชนิด หลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริก ยังคงอยู่ในช่วงของเมโซพอร์ส คือ 2-50 นาโนเมตรซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับดังกล่าวข้างต้น แต่อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าจุดสูงสุดของกราฟของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ทั้งก่อนและหลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริกจะอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน คือ 8.06 และ 2.43 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนแตกต่างกัน กล่าวคือ หลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริกบนวัสดุรองรับ จำนวนของรูพรุนที่มีขนาดเล็กจะมีจำนวนเพิ่มขึ้น แสดงว่า หมู่ฟังก์ชันอะมิโนและกรดทังส์โตฟอสฟอริก สามารถเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของวัสดุรองรับ ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวภายในและปริมาตรรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ ดังตารางที่ 3.1 ตามที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น

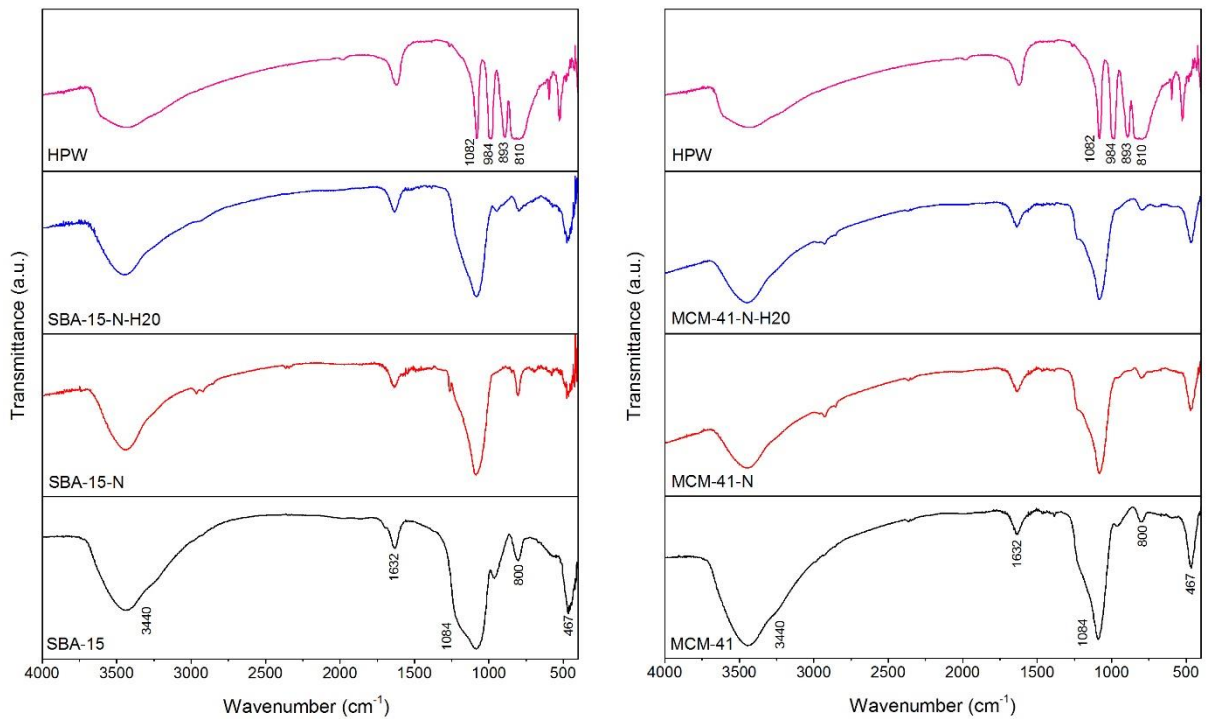


รูปที่ 3.6 การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์
เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ

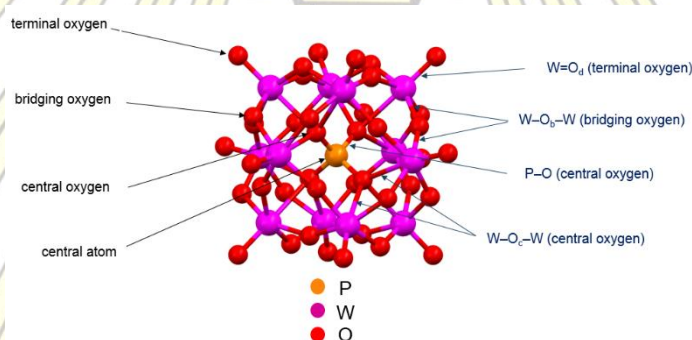
3.1.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

หมู่ฟังก์ชันบนวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี แสดงผลออกมาในรูปของอินฟราเรดสเปกตรัม ซึ่งผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้เมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ แสดงดังรูปที่ 3.7 จากอินฟราเรดสเปกตรัม พบว่า วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ให้สเปกตรัมคล้ายคลึงกัน โดยหมู่ฟังก์ชันที่พบในวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 มีดังนี้ ความถี่ของการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H พบที่ $3,440\text{ cm}^{-1}$ ความถี่ของการสั่นแบบยืดที่ขยับไม่สมมาตรและยืดสมมาตรของพันธะ Si-O-Si พบที่ $1,084$ และ 800 cm^{-1} ตามลำดับ และความถี่ของการสั่นแบบงอของพันธะ Si-O-Si พบที่ 467 cm^{-1} โดยหมู่ฟังก์ชันที่กล่าวมาข้างต้น บ่งบอกถึงพันธะในโครงสร้างซิลิกาของวัสดุรองรับทั้งสองชนิด ซึ่งหลังจากเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริกแล้ว อินฟราเรดสเปกตรัมยังคงให้สัญญาณที่ความถี่เดิม แสดงว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้ หลังเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริกยังคงรักษาโครงสร้างของวัสดุรองรับไว้ได้ นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ความถี่ที่ 1632 cm^{-1} ซึ่งเป็นความถี่ของการสั่นแบบงอของโมเลกุลน้ำ อาจเกิดจากการดูดซับโมเลกุลของน้ำของวัสดุรองรับทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของน้ำกับกลุ่มของ Si-OH [47]

นอกจากหมู่ฟังก์ชันของวัสดุรองรับ SBA-15 และ MCM-41 แล้วเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปียังสามารถใช้พิสูจน์การมีอยู่ของกรดทังสโตฟอสฟอริกได้เช่นกัน กล่าวคือ จะพบสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันของกรดทังสโตฟอสฟอริก ดังนี้ ความถี่ของการสั่นแบบยืดของพันธะ P-O พบที่ 1082 cm^{-1} ขณะที่พันธะระหว่างทังสเตนกับออกซิเจนอะตอมที่ตำแหน่งปลาย ($\text{W}=\text{O}_d$) ให้ความถี่ของการสั่นที่ 984 cm^{-1} ส่วนความถี่ของการสั่นที่ 893 และ 810 cm^{-1} เป็นความถี่ของการสั่นของพันธะ $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ และ $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ ตามลำดับ [47] โดยโครงสร้างกรดทังสโตฟอสฟอริกแสดงดังรูปที่ 3.8 แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุ SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O ซึ่งมีปริมาณของกรดทังสโตฟอสฟอริกอยู่เพียงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก อาจเป็นสาเหตุที่ไม่พบสัญญาณของกรดทังสโตฟอสฟอริกที่กล่าวไว้ข้างต้นได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 3.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เมื่อเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ



รูปที่ 3.8 ตำแหน่งพันธะในโครงสร้างของกรดทังสโตฟอสฟอริกที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัม

3.1.4 การไทเทรต (Titration)

ค่าความเป็นกรดของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไทเทรต ซึ่งผลการหาค่าความเป็นกรดของวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ก่อนและหลังตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริก แสดงดังตารางที่ 3.2 วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 มีค่าความเป็นกรด 88 ไมโครโมลต่อกรัม ขณะที่วัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด MCM-41 มีค่าความเป็นกรด 83 ไมโครโมลต่อกรัม เมื่อวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาทั้ง 2 ชนิด ถูกตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริก พบว่า ค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นโดยค่าความเป็นกรดของวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังตรึงด้วยกรดทังสโตฟอสฟอริก เท่ากับ 136 และ 93 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ จากค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นสามารถยืนยันได้ว่ากรดทังสโตฟอสฟอริกถูกตรึงอยู่บนวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิลิกาทั้ง 2 ชนิด

ตารางที่ 3.2 ค่าความเป็นกรดของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ

วัสดุที่สังเคราะห์ได้	ค่าความเป็นกรด ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
SBA-15	88
SBA-15-N-H2O	136
MCM-41	83
MCM-41-N-H2O	93

3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

หลังจากวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 ถูกดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และปรับให้วัสดุรองรับมีความเป็นกรดโดยการตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริกแล้วนั้น วัสดุดังกล่าวถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ซึ่งการทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ จะแบ่งเป็น 5 ส่วน ดังนี้

- I. ทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังถูกดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริก
- II. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังถูกดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริกผ่านหน่วยวัดความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Turn over number, TON และ Turn over frequency, TOF)
- III. ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
- IV. ทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ
- V. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

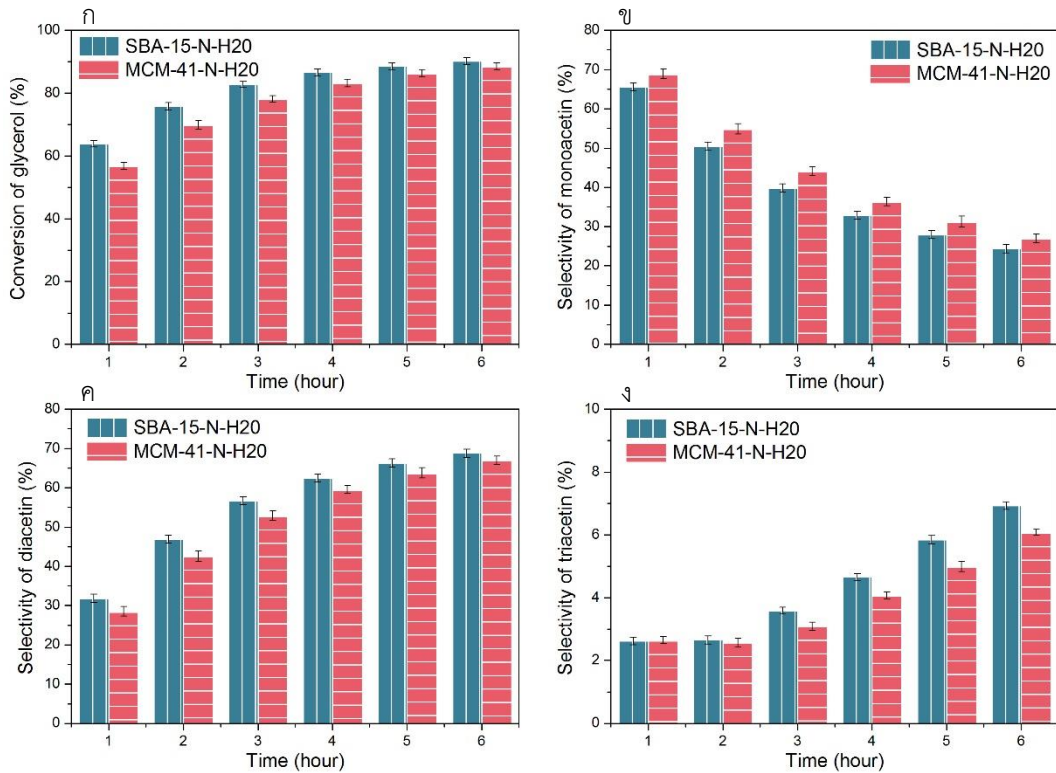
3.2.1 ทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังถูกดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริก

วัสดุรองรับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังดัดแปรพื้นผิวโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและตรึงด้วยกรดทังส์โตฟอสฟอริก ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (conversion) เมื่อใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.9ก จากกราฟพบว่า แนวโน้มร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลคล้ายคลึงกันเมื่อใช้ SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ กล่าวคือ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วใน 3 ชั่วโมงแรก (เพิ่มจากร้อยละ 64 เป็นร้อยละ 83 และร้อยละ 57 เป็นร้อยละ 78 เมื่อใช้ SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ) หลังจากนั้น ปฏิกิริยาจะเริ่มเข้าสู่สมดุลในชั่วโมงที่ 4 ของการเกิดปฏิกิริยา โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ซึ่งหลังจากชั่วโมงที่ 6 ของการเกิดปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนแปลง

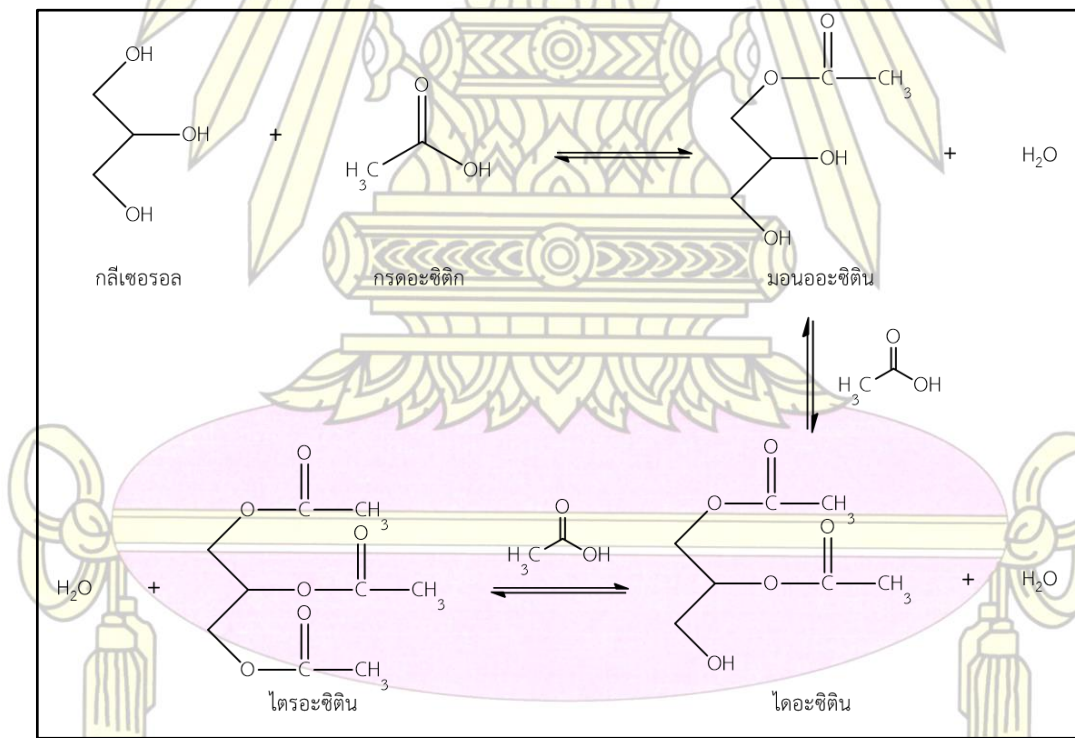
ของกลีเซอรอลสูงถึงร้อยละ 90 และร้อยละ 88 เมื่อใช้ SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีความเป็นกรดต่างกันไม่ได้ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหลังสิ้นสุดปฏิกิริยาชั่วโมงที่ 6 แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลการทดลองเฉพาะในช่วง 3 ชั่วโมงแรกนั้น จะสังเกตได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเมื่อใช้ SBA-15-N-H2O จะมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ MCM-41-N-H2O อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากสองปัจจัย คือ 1. ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O มีค่าความเป็นกรด (136 ไมโครโมลต่อกรัม) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O (93 ไมโครโมลต่อกรัม) 2. การถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้น (mass transfer) เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O สามารถเกิดได้ดีกว่าเนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่า (8.06 nm) MCM-41-N-H2O (2.43 nm)

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ได้แก่ มอนออะซิติก ไดอะซิติก และไตรอะซิติก เมื่อพิจารณาการเลือกเกิดของมอนออะซิติก ซึ่งแสดงดังรูป 3.9 พบว่า แนวโน้มร้อยละการเลือกเกิดของมอนออะซิติกคล้ายคลึงกันเมื่อใช้ SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ กล่าวคือ ร้อยละการเลือกเกิดของมอนออะซิติกลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-20 จะให้ร้อยละการเลือกเกิดของมอนออะซิติกสูงสุดในชั่วโมงแรก คือ ร้อยละ 66 เช่นเดียวกับกับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ที่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของมอนออะซิติกสูงสุดในชั่วโมงแรก คือ ร้อยละ 69 ในทางตรงกันข้าม เมื่อพิจารณาการเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกซึ่งแสดงดังรูป 3.9ค และ 3.9ง ตามลำดับ พบว่า แนวโน้มร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกคล้ายคลึงกันเมื่อใช้ SBA-15 และ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ กล่าวคือ ร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-20 ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิติก และไตรอะซิติกสูงสุดในชั่วโมงที่ 6 คือ ร้อยละ 69 และ 7 ตามลำดับ เช่นเดียวกับกับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ที่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติก สูงที่สุดในชั่วโมงที่ 6 คือ ร้อยละ 66 และ 6 ตามลำดับ จากค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้ แสดงให้เห็นว่า วัสดุรองรับต่างชนิดที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกัน ส่งผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ซึ่งมีขนาดของรูพรุนเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O (ตารางที่ 3.1) จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นมอนออะซิติกมากกว่า ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O ซึ่งมีขนาดของรูพรุนใหญ่กว่า จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดอะซิติกและไตรอะซิติกสูงกว่า ณ เวลาหนึ่ง ๆ

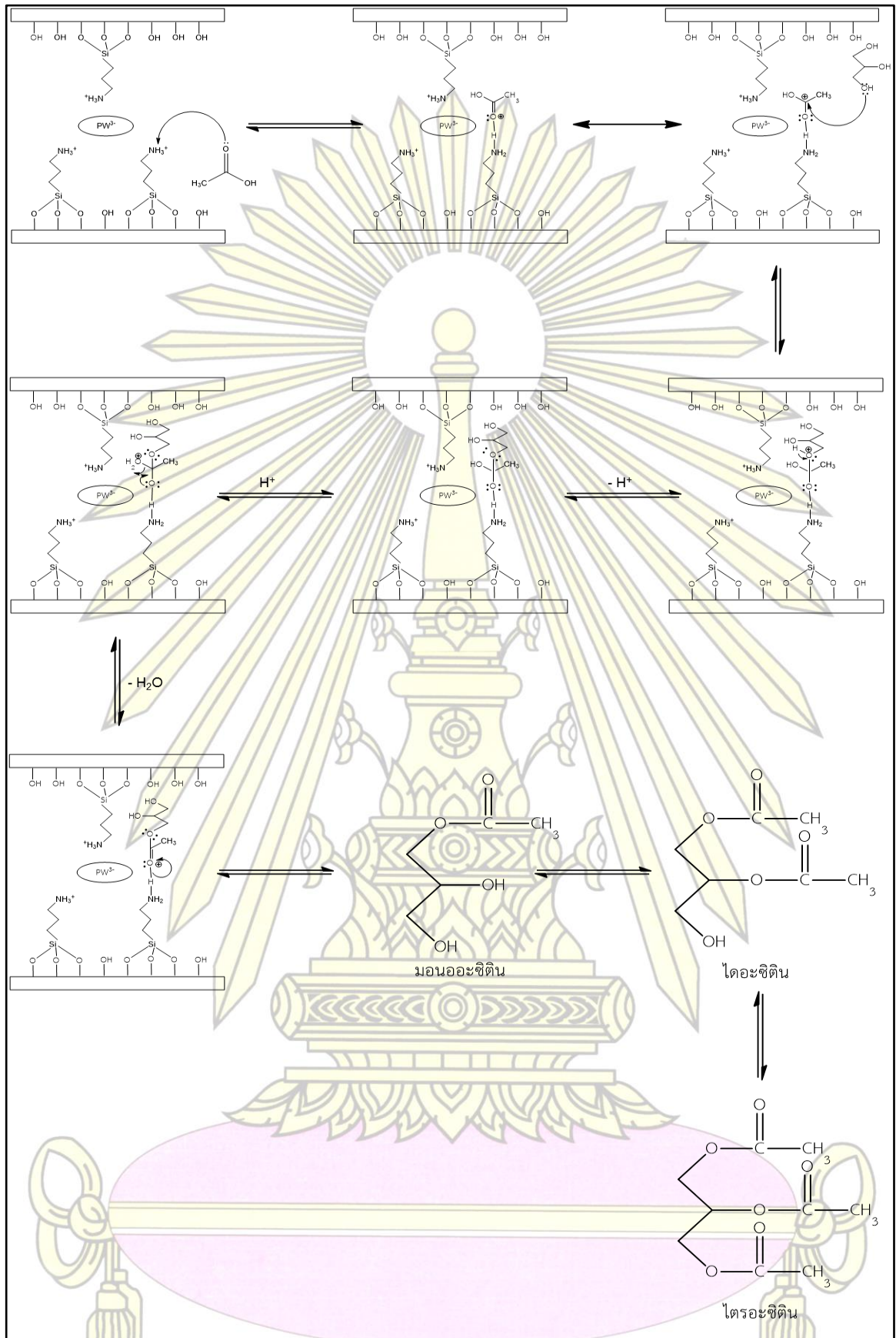
จากที่กล่าวไว้ข้างต้นถึงแนวโน้มของการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ คือ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การเลือกเกิดของมอนออะซิติกจะลดลง ในขณะที่การเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกจะเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Patel และคณะ [41] ที่แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก เป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (consecutive reaction pathway) กล่าวคือ มอนออะซิติกจะเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ในขณะที่ไดอะซิติกและไตรอะซิติกจะเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของมอนออะซิติกกับกรดอะซิติก และ ไดอะซิติกกับกรดอะซิติกตามลำดับ โดยเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก และกลไกการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงได้ดังรูป 3.10 และ 3.11 ตามลำดับ



รูปที่ 3.9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (ก) และร้อยละการเลือกเกิดของอะซิติก (ข, ค, ง) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก (สภาวะที่ใช้: อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก เท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล)



รูปที่ 3.10 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก



รูปที่ 3.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก
เมื่อใช้ SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พิจารณาจากความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านหน่วยวัดความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ค่า turn over number (TON) หมายถึง จำนวนสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาหรือจำนวนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา และ ค่า turn over frequency (TOF) หมายถึง จำนวนสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาหรือจำนวนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาใน 1 หน่วยเวลา ซึ่งค่า TON และ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 และตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 แสดงดังตารางที่ 3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 ให้ค่า TON เท่ากับ 570 และ TOF เท่ากับ 1.58 รอบต่อนาที่ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่า TON และ TOF ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 ที่ให้ค่า TON และ TOF เท่ากับ 687 และ 1.91 รอบต่อนาที่ ตามลำดับ โดยค่า TON และ TOF ที่มากกว่า แสดงถึง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 จึงมีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20

ตารางที่ 3.3 ค่า TON และ TOF ของปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Turn over number, TON ¹	Turn over frequency, TOF ² (min ⁻¹)
SBA-15-N-H20	570	1.58
MCM-41-N-H20	687	1.91

¹ TON = จำนวนโมลรวมของผลิตภัณฑ์ (โมล) / ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล)

² TOF = TON / 360 min

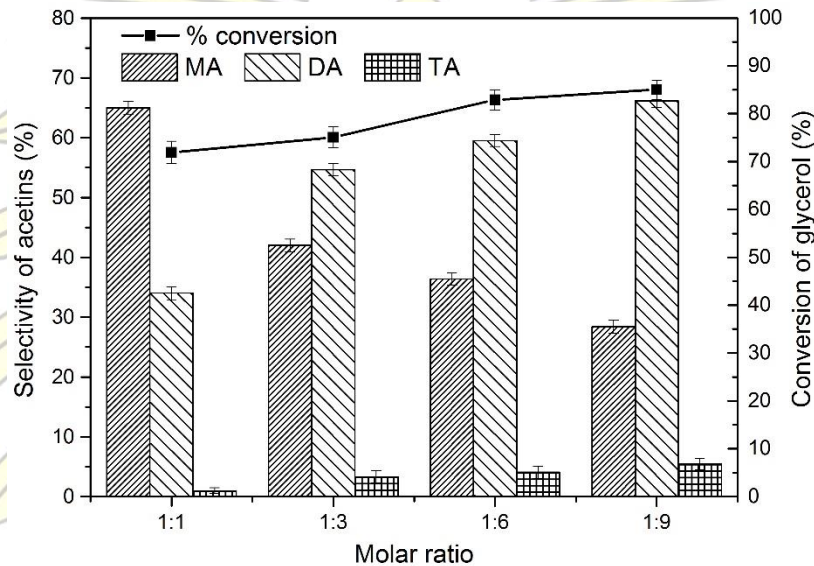
3.2.3 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20 ผ่านค่า TON และ TOF พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 จึงถูกเลือกให้เป็นตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.3.1 อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น

การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H20 จะใช้อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกแตกต่างกัน 4 ค่า คือ 1:1, 1:3, 1:6 และ 1:9 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.12 พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเพิ่มขึ้น โดยที่อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:1 ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเท่ากับร้อยละ 72 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะสูงถึงร้อยละ 85 เมื่ออัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเป็น 1:9 ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น สามารถอธิบายโดยใช้หลักของ เลอ ชาเตอลิเอ กล่าวคือ เมื่อปริมาณของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ในที่นี้คือ กรดอะซิติก จะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ทำให้สมดุลเลื่อนไปทางขวาของปฏิกิริยา ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง

ของกลีเซอรอลสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก จาก 1:6 เป็น 1:9 ไม่ได้ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก เมื่อมีปริมาณกรดอะซิติกในปฏิกิริยามากจนถึงระดับหนึ่ง จะทำให้การเข้าแพร่สู่รูพรุนของสารตั้งต้นเพื่อเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณาการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ พบว่า การเลือกเกิดของมอนออะซิติกจะลดลง ในขณะที่การเลือกเกิดของไดอะซิติก และไตรอะซิติกจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณของกรดอะซิติกที่เพิ่มขึ้น เพิ่มโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดอะซิติกกับหมู่ไฮดรอกซิลของมอนออะซิติกและไดอะซิติก จึงส่งผลให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกเพิ่มขึ้น

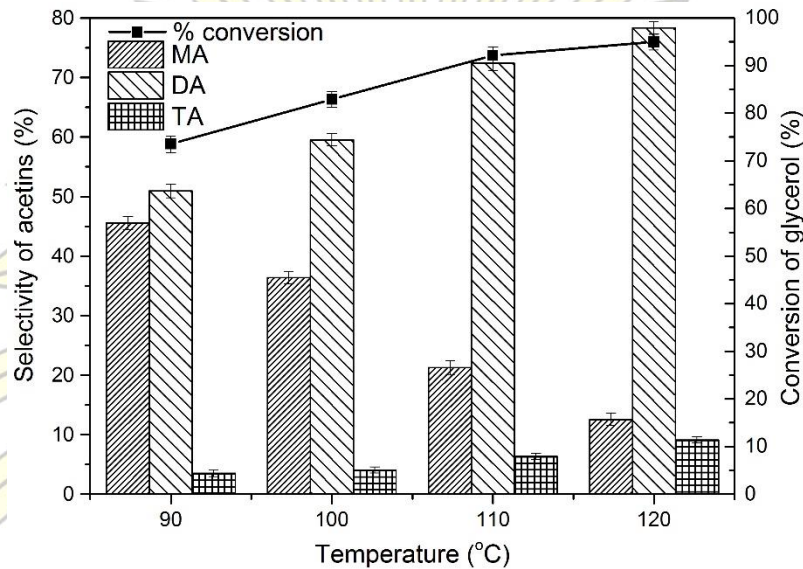


รูปที่ 3.12 การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก (1:1, 1:3, 1:6 และ 1:9) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล

3.2.3.2 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H₂O จะใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน 4 ค่า คือ 90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส โดยอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเป็น 1:6 เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 3.13 จากกราฟพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 73 เมื่อใช้อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นร้อยละ 95 เมื่อใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งสาเหตุที่การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของสารในระบบ ทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น จึงช่วยเพิ่มโอกาสในการชนกันของอนุภาคมากขึ้น ส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากันได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 110 องศาเซลเซียสเป็น 120 องศาเซลเซียส ไม่ได้ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากจุดเดือดของกรดอะซิติกอยู่ที่ประมาณ 118 องศาเซลเซียส นั่นแสดงว่าหากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ 120 องศาเซลเซียส จะทำให้ปริมาณของกรดอะซิติกในการทำปฏิกิริยาลดน้อยลง เนื่องจาก การกลายเป็นไอของกรดอะซิติก ดังนั้น ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจึงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาถึงการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ พบว่า

เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้การเลือกเกิดของมอนออะซิติกลดลง ในขณะที่การเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกจะเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิ เป็นการเพิ่มกระบวนการแบบดูดความร้อนให้กับระบบ (endothermic process) [48] อีกทั้งยังทำให้โอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดอะซิติกกับหมู่ไฮดรอกซิลของมอนออะซิติกและไดอะซิติกมีมากขึ้น จึงเกิดเป็นไดอะซิติกและไตรอะซิติกตามลำดับ

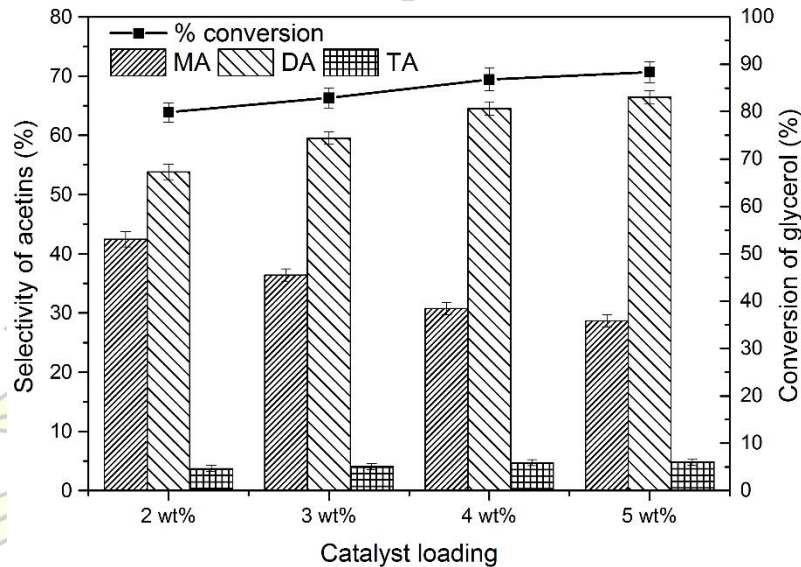


รูปที่ 3.13 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส) อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล

3.2.3.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H₂O จะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 4 ค่า คือ ร้อยละ 2, 3, 4 และ 5 โดยมวลของปริมาณสารตั้งต้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเป็น 1:6 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 3.14 จากกราฟพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 80 เมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระบบร้อยละ 2 โดยมวล เป็นร้อยละ 88 เมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระบบร้อยละ 5 โดยมวล ซึ่งการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เนื่องจาก ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ดังนั้นเมื่อระบบมีความเป็นกรดมากขึ้นก็จะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ จากร้อยละ 4 โดยมวล เป็นร้อยละ 5 โดยมวล ไม่ได้ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อาจเนื่องมาจาก การใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 4 โดยมวลของสารตั้งต้น ก็สามารถทำให้ระบบมีความเป็นกรดที่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะดังกล่าวได้ [49] ดังนั้น ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจึงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาถึงการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเลือกเกิดของมอนออะซิติกลดลง ในขณะที่การเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะเป็นการเพิ่มตำแหน่งของบริเวณเร่งให้กับระบบ ส่งผลทำให้

โอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดอะซิติกกับหมู่ไฮดรอกซิลของมอนออะซิติกและไดอะซิติกมีมากขึ้น จึงเป็นผลทำให้ร้อยละการเลือกเกิดของไดอะซิติกและไตรอะซิติกเพิ่มขึ้น

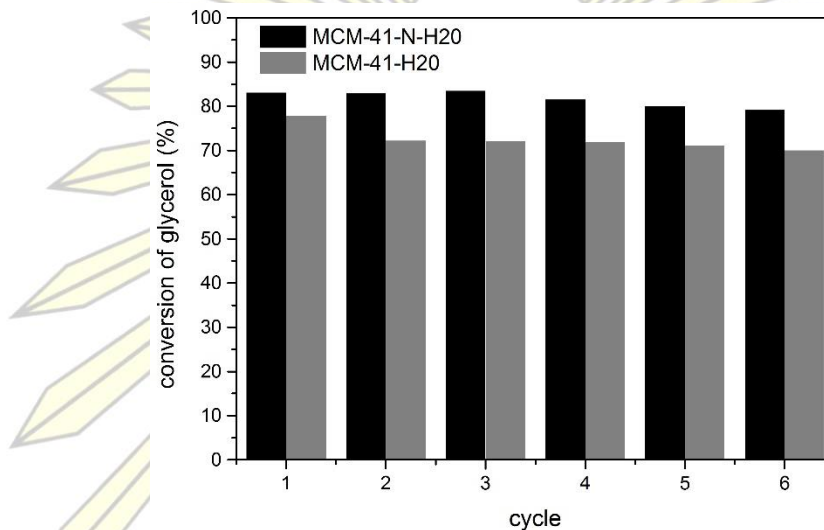


รูปที่ 3.14 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ 2, 3, 4 และ 5 โดยมวล) มีอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

3.2.4 การทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

ผลการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O และ MCM-41-H2O ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกเป็นจำนวน 6 ครั้ง แสดงดังรูปที่ 3.14 จากผลการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยาได้ แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำได้ดีกว่า คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O โดยเมื่อพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O จะมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-H2O เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O มีค่าความเป็นกรด (93 ไมโครโมลต่อกรัม) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-H2O (87 ไมโครโมลต่อกรัม) นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลหลังจากทำปฏิกิริยาครบ 6 ครั้ง พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ลดลงเพียงร้อยละ 4.7 ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-H2O ลดลงถึงร้อยละ 10.1 และเมื่อพิจารณาผลการทดลองในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-H2O ซ้ำในปฏิกิริยาครั้งที่ 2 พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลลดลงไปถึงร้อยละ 7.3 ซึ่งการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลอย่างรวดเร็วนี้ อาจมีสาเหตุมาจากการเกิดการซ้อนกันเป็นชั้น (multilayer) ของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกที่ตรึงอยู่บนวัสดุรองรับเมโซพอร์ซิติกชนิด MCM-41 ทำให้อันตรกิริยาของพันธะที่ซ้อนกันเป็นชั้นไม่แข็งแรงมากพอ ส่งผลให้เกิดการหลุดออกจากโครงสร้างของวัสดุรองรับ นำไปสู่การลดลงอย่างรวดเร็วของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล [37] ดังนั้น การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนในตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกระจายตัวของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกที่ตรึงบนวัสดุรองรับ ทำให้กรดทั้งสโตฟอสฟอริกที่ถูกตรึงบนวัสดุรองรับ มีโอกาสที่จะเกิดการซ้อนกันเป็นชั้นของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกลดลง

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H₂O ยังคงมีประสิทธิภาพสูงเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำถึง 6 ครั้งนั้น สามารถอธิบายได้จากความแข็งแรงของอันตรกิริยาภายในโครงสร้าง ซึ่งประกอบไปด้วย 1. การยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic interaction) ระหว่าง NH₃⁺ ของหมู่ฟังก์ชันอะมิโน กับไอออนลบของกรดทั้งสโตฟอสฟอริก (PW) [28] 2. พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ฟังก์ชันซิลานอล ($\equiv\text{Si-OH}$) บนวัสดุรองรับ กับ อะตอมออกซิเจนของกรดทั้งสโตฟอสฟอริก [50] ด้วยพันธะที่แข็งแรงดังกล่าว จึงส่งผลให้ สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H₂O กลับมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 3.15 การทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H₂O และ MCM-41-H₂O ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก (สภาวะที่ใช้: อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก เท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล)

3.2.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H₂O และ MCM-41-N-H₂O ใช้สภาวะของการทดลอง คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเป็น 1:6 อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล และเวลา 10 - 60 นาทีแรกของปฏิกิริยา จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาถูกศึกษาผ่านสมการที่ (1) - (4) ซึ่งจะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln([C]_0/[C])$ กับ เวลา (t) แสดงดังรูปที่ 3.15 จากกราฟพบว่า ทั้งปฏิกิริยาที่ใช้ SBA-15-N-H₂O และ MCM-41-N-H₂O เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างปริมาณการใช้กลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นกับเวลาในการทำปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่า จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกลีเซอรอล โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Patel และคณะ [41]

จากสมการของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง [17]

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} \quad : \quad \text{Rate} = -\frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (1)$$

$$\text{จัดสมการใหม่ได้เป็น} \quad : \quad -\frac{d[C]}{[C]} = k dt \quad (2)$$

$$\text{อินทิเกรตสมการที่ (2) จะได้} \quad : \quad \ln[C] = -kt + \ln[C]_0 \quad (3)$$

จัดรูปสมการที่ (3) ให้สอดคล้องกับสมการเส้นตรง $y = mx + b$ ได้เป็น:

$$\ln\frac{[C]_0}{[C]} = kt \quad (4)$$

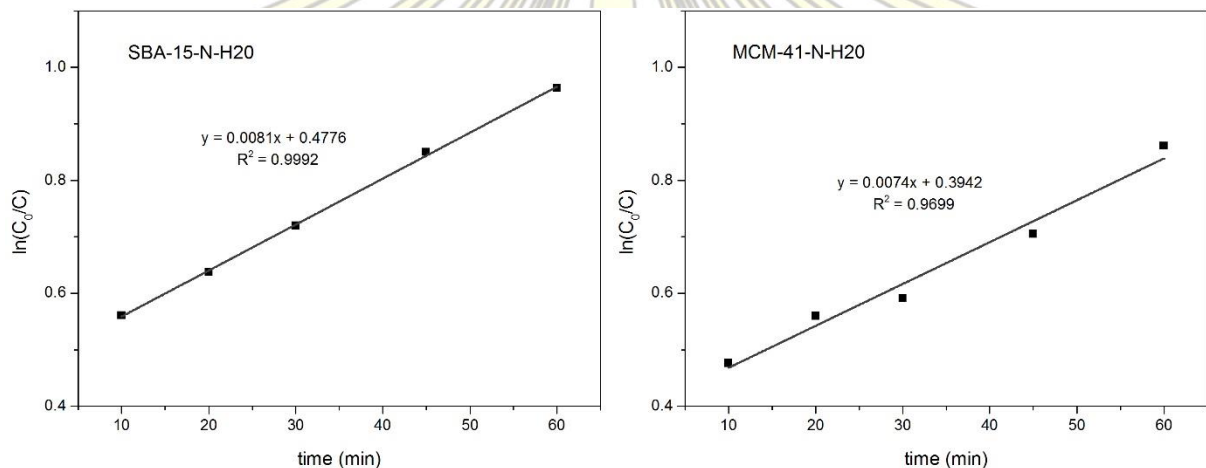
ดังนั้น ค่าความชัน (slope) = k

เมื่อ k = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (นาที่⁻¹)

[C]₀ = ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เวลาเท่ากับศูนย์ (โมลาร์)

[C] = ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เวลาใด ๆ (โมลาร์)

t = เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที่)



รูปที่ 3.16 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20 (สภาวะที่ใช้: อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติก เท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล)

เมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.4 พบว่า ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก เมื่อใช้ SBA-15-N-H20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีค่า 8.10×10^{-3} นาที่⁻¹ ซึ่งมีค่าสูงกว่า เมื่อใช้ MCM-41-N-H20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 7.40×10^{-3} นาที่⁻¹ โดยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H20 เป็นผลมาจาก ค่าความเป็นกรดและลักษณะรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่มีค่าสูงกว่า เมื่อใช้ SBA-15-N-H20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น SBA-15-N-H20 และ MCM-41-N-H20

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) $\times 10^{-3}$ (min ⁻¹)
SBA-15-N-H20	8.10
MCM-41-N-H20	7.40

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O เริ่มจากสังเคราะห์วัสดุรองรับเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 จากนั้นดัดแปรพื้นผิวให้เป็นหมู่ฟังก์ชันอะมิโนโดยใช้โพรพิลไตรเอทอซซิลเลน (APTES) ด้วยวิธีการติดหลังกระบวนการสังเคราะห์ (post-grafting synthesis) แล้วจึงปรับให้พื้นผิวของวัสดุให้เป็นกรดโดยใช้กรดเฮทเทอโรพอลิซินิกกรดทั้งสโตฟอสฟอริกซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเค้กกัน โดยใช้วิธีอิมเพรเกชัน (impregnation method) ด้วยปริมาณกรดร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่า วัสดุที่ได้ยังคงรักษาความเป็นรูพรุนแบบเมโซไว้ได้ แสดงว่า การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และกรดทั้งสโตฟอสฟอริกไม่ทำให้โครงสร้างของวัสดุรองรับ ถูกทำลาย โดยพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ เท่ากับ 337 ตารางเมตรต่อกรัม และ 8.06 นาโนเมตร ตามลำดับ ขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ MCM-41 เป็นวัสดุรองรับ เท่ากับ 290 ตารางเมตรต่อกรัม และ 2.43 นาโนเมตร ตามลำดับ และค่าความเป็นกรดของวัสดุรองรับเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด SBA-15 และ MCM-41 หลังตรึงด้วยกรดทั้งสโตฟอสฟอริก เท่ากับ 136 และ 93 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ

วัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด (SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O) ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ อัตราส่วนของกลีเซอรอล:กรดอะซิติกเท่ากับ 1:6 โดยโมล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยมวล ผลจากการทดลองที่สำคัญมีดังนี้

1. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเมื่อใช้ SBA-15-N-H2O จะมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ MCM-41-N-H2O สาเหตุเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O มีความเป็นกรด (136 ไมโครโมลต่อกรัม) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O (93 ไมโครโมลต่อกรัม) อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O มีขนาดรูพรุน 8.06 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ที่มีขนาดรูพรุน 2.43 นาโนเมตร จึงทำให้การถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้น (mass transfer) เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O สามารถเกิดได้ดีกว่า นอกจากนี้ยังพบว่า วัสดุรองรับต่างชนิดที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกัน ส่งผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ซึ่งมีขนาดของรูพรุนเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นมอนออะซิติกมากกว่า ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O ซึ่งมีขนาดของรูพรุนใหญ่กว่า จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดอะซิติกและไตรอะซิติก สูงกว่า ณ เวลาหนึ่ง ๆ

2. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O และ MCM-41-N-H2O พบว่า จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15-N-H2O จะมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (8.10×10^{-3} นาที⁻¹) สูงกว่าค่าที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O (7.40×10^{-3} นาที⁻¹)

3. ผลการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O มาใช้ซ้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติก พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O ยังคงมีประสิทธิภาพสูงเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำถึง 6 ครั้ง อีกทั้งยังให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O เนื่องจาก การเติมหมู่ฟังก์ชันอะมิโนในตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H2O สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกระจายตัวของกรดทั้งสโตฟอสฟอริกที่ตรึงบนวัสดุรองรับ โอกาสในการเกิดการหลุดออกจากโครงสร้างของ

วัสดุรองรับจึงลดลง นอกจากนี้ยังมีผลจากความแข็งแรงของอันตรกิริยาภายในโครงสร้าง ได้แก่ การยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงไฟฟ้าสถิตย์ ระหว่าง NH_3^+ ของหมู่ฟังก์ชันอะมิโน กับ PW ของกรดทังสโตฟอสฟอริก และพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ฟังก์ชันซิลานอล ($\equiv\text{Si-OH}$) บนวัสดุรองรับกับอะตอมออกซิเจนของกรดทังสโตฟอสฟอริก จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41-N-H₂O สามารถกลับมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดอะซิติกได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ข้อเสนอแนะสำหรับงานในอนาคต

1. ศึกษาอุณหภูมิศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและกรดอะซิติก ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์, การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี
2. ศึกษาค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่กรดอินทรีย์เป็นกรดสายยาว แล้วเปรียบเทียบกับค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาที่ได้ทำการศึกษาในโครงการวิจัยนี้ เพื่อที่จะสามารถศึกษาอิทธิพลของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น หรืออาจจะทำการศึกษาในปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด



บรรณานุกรม

- [1] *Definition of Catalyst* [Online]. **2017**. Available from: <https://www.chemicool.com/definition/catalyst.html> [2018, Jan 10]
- [2] *Describe the effect of a catalyst on a chemical reaction / Maxwell-Boltzmann Curves* [Online]. **2014**. Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=wDkii633T9Q> [2018, Jan 10]
- [3] *The effect of catalysts on reaction rates* [Online]. **2013**. Available from: <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/catalyst.html> [2018, Jan 10]
- [4] *Reaction Rates* [Online]. Available from: <http://slideplayer.com/slide/10788240/> [2018, Jan 10]
- [5] Shapley, P. *Reaction Coordinate Diagrams* [Online]. **2012**. Available from: <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/a8/2.html> [2018, Jan 10]
- [6] *Homogeneous Catalyst* [Online]. Available from: <https://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/homogeneous-catalyst.html> [2018, Jan 10]
- [7] Yoosuk, B.; Krasae, P.; Puttasawat, B.; Udomsap, P.; Viriya-empikul, N.; Faungnawakij, K., Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162 (1), 58-66.
- [8] Prinsen, P.; Luque, R.; González-Arellano, C., Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 262, 133-139.
- [9] Zhao, Y.; Zhang, X.; Song, X.; Liu, F., Highly Active and Recyclable Mesoporous Molecular Sieves CaO(SrO,BaO)/SBA-15 with Base Sites as Heterogeneous Catalysts for Methanolysis of Polycarbonate. *Catalysis Letters* **2017**, 147 (12), 2940-2949.
- [10] Diaz, I.; Márquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J. n.; Sastre, E., Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica. *Journal of Catalysis* **2000**, 193 (2), 283-294.
- [11] Yokoi, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T., Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 421-422, 14-37.
- [12] Guldhe, A.; Singh, P.; Ansari, F. A.; Singh, B.; Bux, F., Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. *Fuel* **2017**, 187, 180-188.
- [13] *Mesoporous materials* [Online]. **2013**. Available from: <https://www.slideshare.net/VijayMarakatti/mesoporous-materials> [2018, Jan 10]
- [14] Owens, G. J.; Singh, R. K.; Foroutan, F.; Alqaysi, M.; Han, C.-M.; Mahapatra, C.; Kim, H.-W.; Knowles, J. C., Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science* **2016**, 77, 1-79.
- [15] Gibson, L. T., Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. *Chem Soc Rev* **2014**, 43 (15), 5163-72.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [16] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, 45 (20), 3216-51.
- [17] d2phaser. *SAXS-Analysis of the Mesoscopic Catalyst SBA-15* [Online]. **2015**. Available from: <http://www.d2phaser.com/en/#145-report-xrd-13> [2018, Jan 31]
- [18] Li, X.; Ji, W.; Zhao, J.; Wang, S.; Au, C., Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15. *Journal of Catalysis* **2005**, 236 (2), 181-189.
- [19] Guo, Z. *Chiral mesoporous silica behaves as a carrier of chiral drugs* [Online]. **2010**. Available from: <http://iopscience.iop.org/0957-4484/labtalk-article/42565> [2018, Feb 2]
- [20] Heteropoly Acids [Online]. **2013**. Available from: http://www.jnm.co.jp/en/products/heteropoly_acids.html [2018, Feb 2]
- [21] Singh, S.; Patel, A., Selective solvent free oxidation of aldehydes to carboxylic acids over anchored 12-tungstophosphoric acid using different oxidants. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, 52, 120-126.
- [22] Jović, A.; Bajuk-Bogdanović, D.; Nedić Vasiljević, B.; Milojević-Rakić, M.; Krajišnik, D.; Dondur, V.; Popa, A.; Uskoković-Marković, S.; Holclajtner-Antunović, I., Synthesis and characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 186, 430-437.
- [23] Timofeeva, M. N., Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 256 (1-2), 19-35.
- [24] Abdollahi-Alibeik, M.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Zaghghi, Z.; Yousefi, B. H., Efficient synthesis of 1,5-benzodiazepines catalyzed by silica supported 12-tungstophosphoric acid. *Catalysis Communications* **2008**, 9 (15), 2496-2502.
- [25] Shen, H.; Li, Y.; Huang, S.; Cai, K.; Cheng, Z.; Lv, J.; Ma, X., The carbonylation of dimethyl ether catalyzed by supported heteropoly acids: The role of Brønsted acid properties. *Catalysis Today* **2018**.
- [26] Zhu, S.; Zhu, Y.; Gao, X.; Mo, T.; Zhu, Y.; Li, Y., Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. *Bioresour Technol* **2013**, 130, 45-51.
- [27] Wang, Y.; Song, H.; Sun, X., Alkylation of toluene with tert-butyl alcohol over HPW-modified H β zeolite. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, 37 (12), 2134-2141.
- [28] Xie, W.; Hu, P., Production of Structured Lipids Containing Medium-Chain Fatty Acids by Soybean Oil Acidolysis Using SBA-15-pr-NH₂-HPW Catalyst in a Heterogeneous Manner. *Organic Process Research & Development* **2016**, 20 (3), 637-645.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [29] Kong, P. S.; Aroua, M. K.; Wan Daud, W. M. A., Catalytic esterification of bioglycerol to value-added products. *Reviews in Chemical Engineering* **2015**, 31 (5).
- [30] Szela, g, H. and Zwierzyko, W. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of sodium and potassium soaps. *European Journal of Lipid Science and Technology* **1998**, 100(7), 302-307.
- [31] Sánchez, N., Martínez, M., and Aracil, J. Selective Esterification of Glycerine to 1-Glycerol Monooleate. 1. Kinetic Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36(5), 1524-1528.
- [32] de Godói Silva, V. W.; Laier, L. O.; Silva, M. J. d., Novel H₃PW₁₂O₄₀: Catalysed Esterification Reactions of Fatty Acids at Room Temperature for Biodiesel Production. *Catalysis Letters* **2010**, 135 (3-4), 207-211.
- [33] Tropecêlo, A. I.; Casimiro, M. H.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E., Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 390 (1-2), 183-189.
- [34] Brahmkhatri, V.; Patel, A., Biodiesel Production by Esterification of Free Fatty Acids over 12-Tungstophosphoric Acid Anchored to MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50 (11), 6620-6628.
- [35] Patel, A.; Brahmkhatri, V., Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. *Fuel Processing Technology* **2013**, 113, 141-149.
- [36] Luo, G.; Kang, L.; Zhu, M.; Dai, B., Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology* **2014**, 118, 20-27.
- [37] Chen, Y.; Zhang, X.; Dong, M.; Wu, Y.; Zheng, G.; Huang, J.; Guan, X.; Zheng, X., MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: Structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, 61, 147-155.
- [38] Wang, S.; Wang, K.; Dai, C.; Shi, H.; Li, J., Adsorption of Pb²⁺ on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 262, 897-903.
- [39] Zhang, Z.; Zhang, F.; Zhu, Q.; Zhao, W.; Ma, B.; Ding, Y., Magnetically separable polyoxometalate catalyst for the oxidation of dibenzothiophene with H₂O₂. *J Colloid Interface Sci* **2011**, 360 (1), 189-94.
- [40] Mbaraka, I., Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis* **2003**, 219 (2), 329-336.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [41] Patel, A.; Singh, S., A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: Kinetics and effect of support. *Fuel* **2014**, 118, 358-364.
- [42] Karaki, M.; Karout, A.; Toufaily, J.; Rataboul, F.; Essayem, N.; Lebeau, B., Synthesis and characterization of acidic ordered mesoporous organosilica SBA-15: Application to the hydrolysis of cellobiose and insight into the stability of the acidic functions. *Journal of Catalysis* **2013**, 305, 204-216.
- [43] Najafi Chermahini, A.; Nazeri, M., Esterification of the levulinic acid with n -butyl and isobutyl alcohols over aluminum-containing MCM-41. *Fuel Processing Technology* **2017**, 167, 442-450.
- [44] Yang, H.; Zhang, G.; Hong, X.; Zhu, Y., Dicyano-functionalized MCM-41 anchored-palladium complexes as recoverable catalysts for Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 210 (1-2), 143-148.
- [45] Liu, Y.; Li, Z.; Yang, X.; Xing, Y.; Tsai, C.; Yang, Q.; Wang, Z.; Yang, R. T., Performance of mesoporous silicas (MCM-41 and SBA-15) and carbon (CMK-3) in the removal of gas-phase naphthalene: adsorption capacity, rate and regenerability. *RSC Advances* **2016**, 6 (25), 21193-21203.
- [46] Huo, C.; Ouyang, J.; Yang, H., CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route. *Sci Rep* **2014**, 4, 3682.
- [47] Hoo, P.-Y.; Abdullah, A. Z., Direct synthesis of mesoporous 12-tungstophosphoric acid SBA-15 catalyst for selective esterification of glycerol and lauric acid to monolaurate. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 250, 274-287.
- [48] Okoye, P.U., Abdullah A.Z., Hameed B.H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. *Fuel* **2017**, 209, 538-544.
- [49] Karaki, M.; Karout, A.; Toufaily, J.; Rataboul, F.; Essayem, N.; Lebeau, B., Synthesis and characterization of acidic ordered mesoporous organosilica SBA-15: Application to the hydrolysis of cellobiose and insight into the stability of the acidic functions. *Journal of Catalysis* **2013**, 305, 204-216.
- [50] Singh, S.; Patel, A., Selective Green Esterification and Oxidation of Glycerol over 12-Tungstophosphoric Acid Anchored to MCM-48. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53 (38), 14592-14600.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวชุตินา ตังกู เกิดเมื่อวันที่ 10 เดือน พฤศจิกายน พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน ประจวบวิทยาลัย จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 301/18 ตำบลทับสะแก อำเภอทับสะแก จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ รหัสไปรษณีย์ 77130 อีเมล tang.chutima38@gmail.com

