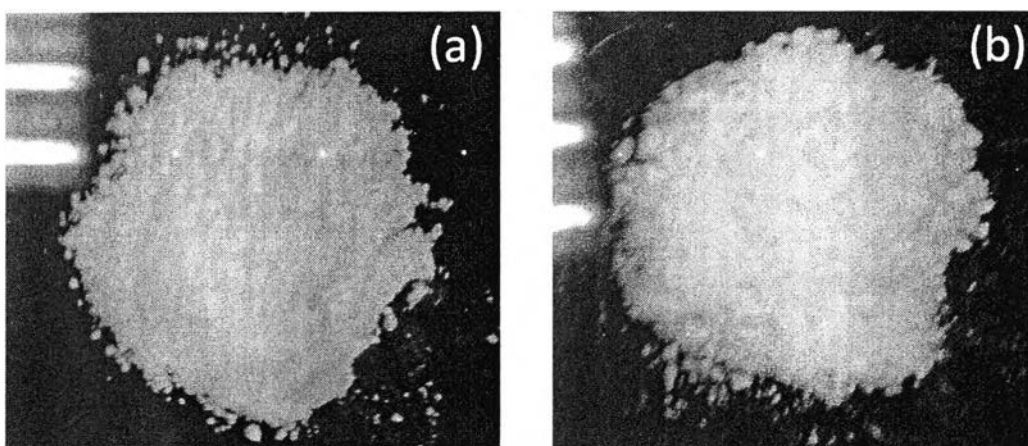


บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ HTC-as และ KF/HTC-500

4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้



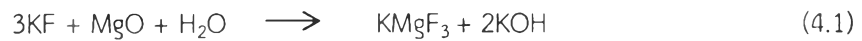
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) HTC-as และ (b) KF/HTC-500

จากรูปที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยเป็นผงของแข็งสีขาว ไม่จับตัวเป็นก้อน แสดงให้เห็นว่าการอิมเพกเนชัน (impregnation) ด้วยโพแทสเซียมฟลูออไรด์ ไม่ทำให้ลักษณะทางกายภาพของ HT-as เปลี่ยนไป

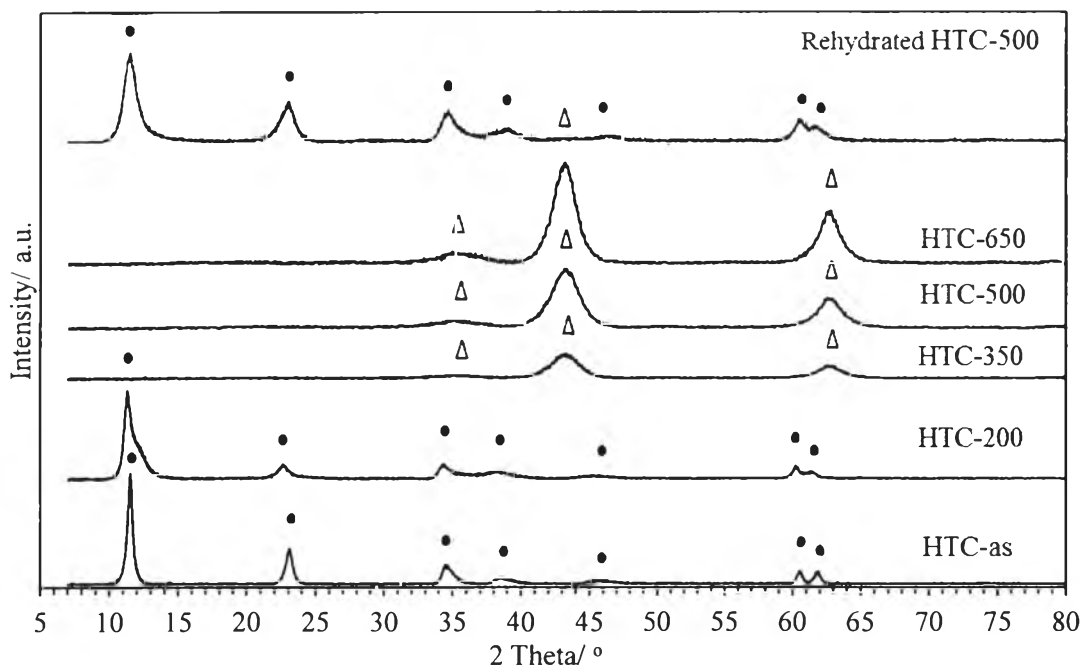
4.1.2 โครงสร้างผลึก: X-ray diffraction (XRD)

จากรูปที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as ที่สังเคราะห์ได้แสดงรูปแบบ XRD ของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์หรือไฮโดรทัลไซต์ (Mg-Al LDH) ซึ่งพบพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 11.8^\circ, 23.3^\circ, 35.1^\circ, 39.5^\circ, 47.5^\circ, 53.4^\circ$ และ 61.1° [19, 25, 26] และโครงสร้างไม่มีการเจือปนของวัฏภาคอื่น เช่น $Mg(OH)_2$ หรือ $Al(OH)_3$ เมื่อทำการเผา HTC-as ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจาก Mg-Al LDH เป็น ออกไซด์ผสมของ Mg-Al [19, 25] ซึ่งเริ่มปรากฏเห็นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นความเป็นผลึกของออกไซด์ผสมจะสูงขึ้น ขณะที่การทำรีไฮเดรต HTC-500 (rehydrated HTC-500) ที่เตรียมโดย HTC-500 ปรากฏวัฏภาค Mg-Al LDH กลับคืนมาแสดงว่าเกิด memory effect ขึ้น ซึ่งเป็นสมบัติของ Mg-Al LDH แต่ความเป็นผลึกลดลง

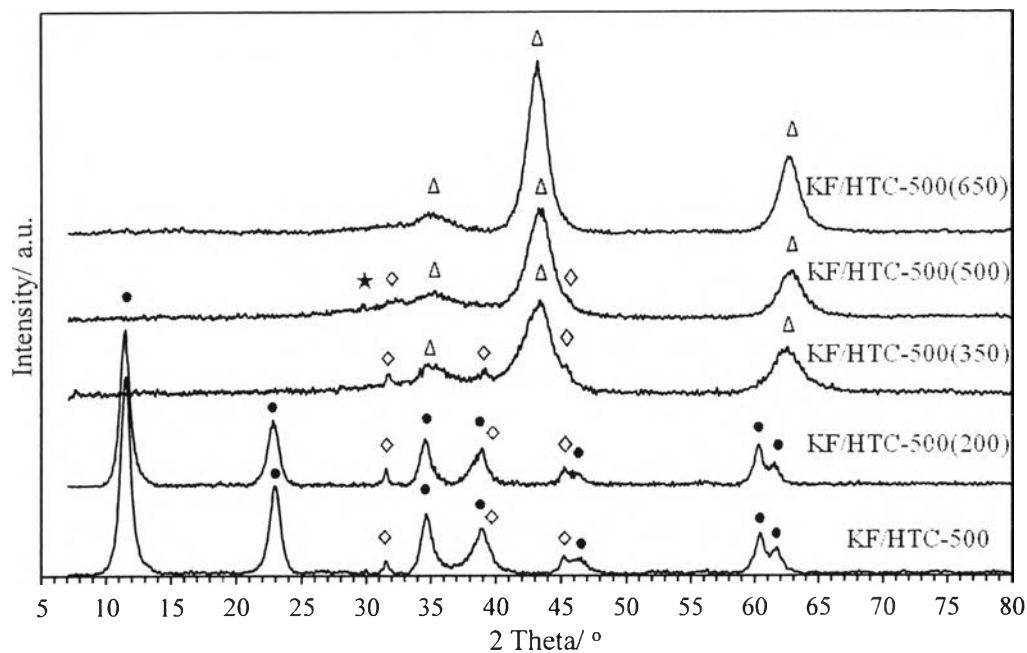
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของ KF/HTC-500 ที่เตรียมโดยใช้ HTC-500 เป็นตัวรองรับ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการเผายังคงปรากฏวัฏภาค Mg-Al LDH แสดงว่าเกิด memory effect ขึ้น นอกจากนี้ยังปรากฏวัฏภาคใหม่ที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.8^\circ, 39.2^\circ$ และ 45.6° ซึ่งแสดงโครงสร้างของ KMgF_3 [28-30] โดยเกิดขึ้นระหว่างการอิมเพคเนชัน ดังสมการปฏิกิริยาที่ (4.1)



เมื่อทำการเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิต่างๆ KMgF_3 จะค่อยๆ ลดลงและหายไปที่อุณหภูมิในการเผา 650 องศาเซลเซียส ขณะที่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่เกิดขึ้นตามปฏิกิริยาไม่พบในรูปแบบ XRD ที่ได้ จึงคาดว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีการกระจายตัวที่ติดบนพื้นผิวของ Mg-Al LDH และเมื่อทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะปรากฏวัฏภาคโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ขึ้นซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนวัฏภาคของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และหายไปที่อุณหภูมิในการเผา 650 องศาเซลเซียส นอกจากนี้จะสังเกตการเปลี่ยนวัฏภาคไปเป็นออกไซด์ผสมของ Mg-Al เช่นเดียวกับในกรณีของ Mg-Al LDH



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ HTC-as ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (สัญลักษณ์ : ● = Mg-Al LDH และ Δ = Mg-Al mixed oxide)



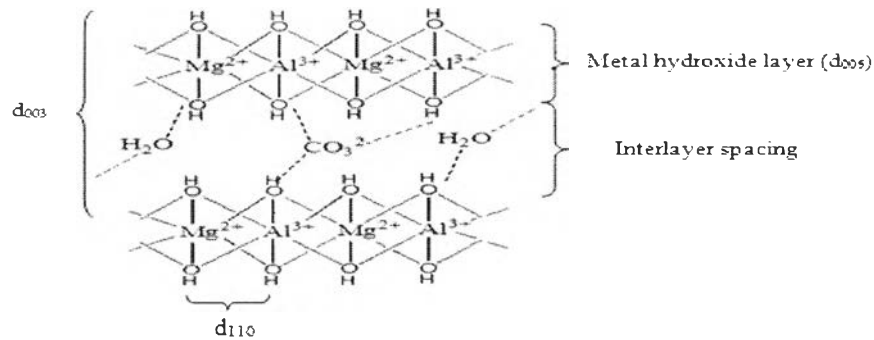
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ KF/HTC-500 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (สัญลักษณ์: ● = Mg-Al LDH, Δ = Mg-Al mixed oxide ★ = K₂O และ ◊ = KMgF₃)

ตารางที่ 4.1 ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังการอิมเพรคเนชันด้วยโพแทสเซียมฟลูออไรด์

Sample	(003)		(006)		(110)		
	2θ (°)	d ₀₀₃ (Å)	2θ (°)	d ₀₀₆ (Å)	2θ (°)	d ₁₁₀ (Å)	a (Å)
HTC-as	11.44	7.72	23.10	3.84	60.55	1.527	3.054
Rehydrated HTC-500	11.44	7.72	22.98	3.86	60.55	1.527	3.054
KF/HTC-500	11.22	7.87	22.98	3.86	60.44	1.530	3.060

จากโครงสร้าง Mg-Al LDH แสดงดังรูปที่ 4.4 ระนาบผลึก (003) ปรากฏระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (d_{003}) ส่วนระนาบผลึก (006) ปรากฏระยะห่างของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (d_{006}) และระนาบผลึก (110) ปรากฏระหว่างอะตอมของ Mg และ Al ที่สามารถใช้คำนวณค่าเซลล์หน่วย (unit cell dimension, $a = 2d_{110}$) ของอะตอม Mg กับ Al ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล [18, 25] เมื่อพิจารณาผลของการอิมเพรคเนชันด้วยโพแทสเซียมฟลูออไรด์ต่อระยะห่างช่องว่างในชั้นผลึก จากตารางที่ 4.1 พบว่า d_{003} ของรีไฮเดรต HTC-500 มีค่าเท่ากับ HTC-as แต่ KF/HTC-500 มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่ามีแอนไอออนแทรกสอดในช่องว่างระหว่างชั้น เช่น ฟลูออไรด์ (F) ขณะที่ d_{006} ของรีไฮเดรต HTC-500 และ KF/HTC-500 มีค่าเท่ากัน แต่มากกว่า HTC-as อาจเป็นเพราะผลจากการเกิด memory effect ของ HTC-as และ d_{110} ของ HTC-as และ รีไฮเดรต HTC-500 มีค่าเท่ากัน

แต่ KF/HTC-500 มีค่าเพิ่มขึ้น โดยอาจจะเป็น F เข้ามาแทรกระหว่างอะตอม Mg กับ Al ในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาค่า a พบว่ามีค่าที่สอดคล้องกับอัตราส่วน Mg ต่อ Al เท่ากับ 3:1 ซึ่งสอดคล้องกับที่ใช้สังเคราะห์ในงานวิจัยก่อนหน้า [18, 26]

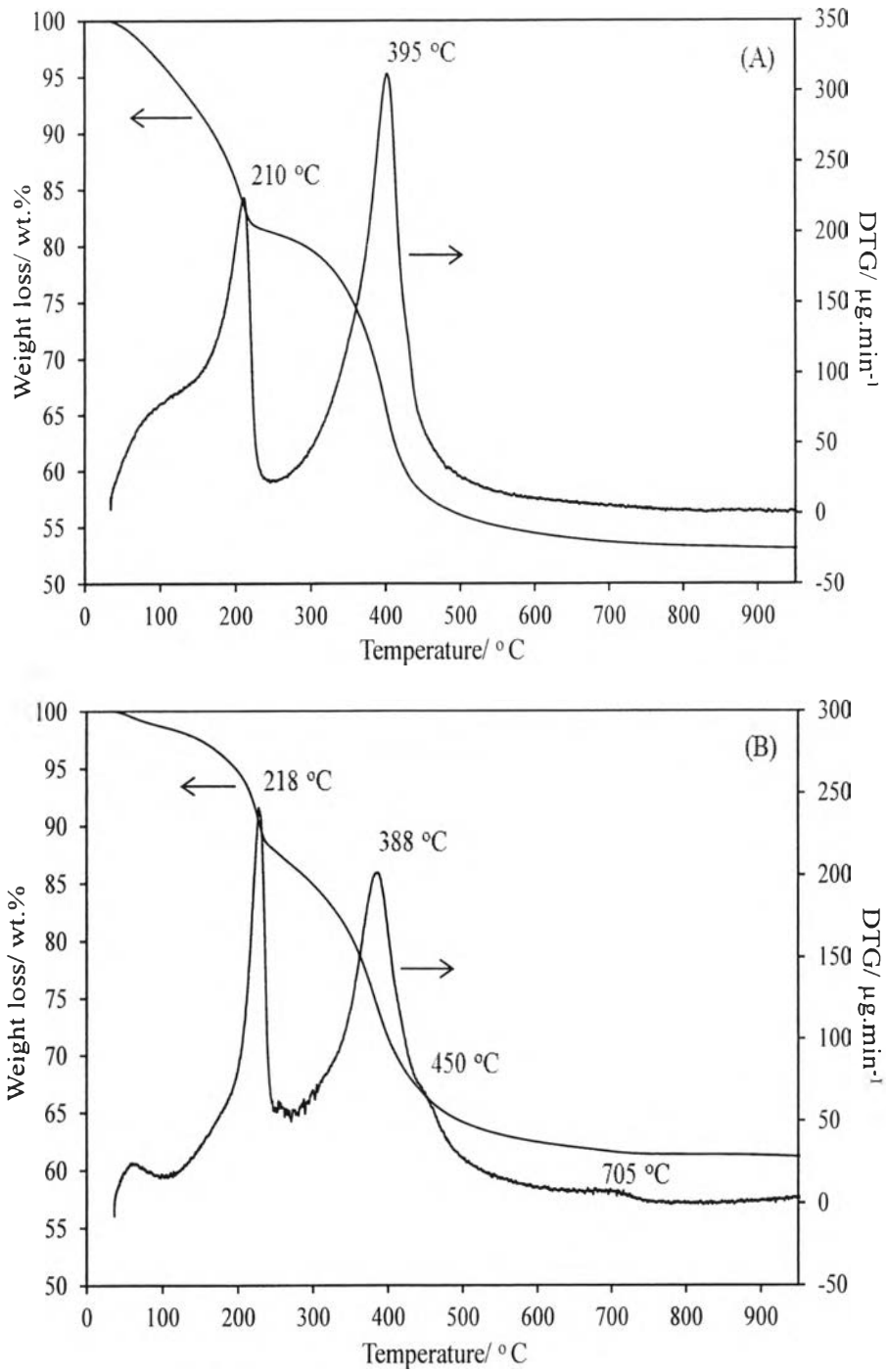


รูปที่ 4.4 ระนาบผลึกของโครงสร้าง Mg-Al LDH [17]

4.1.3 การสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)

รูปที่ 4.5 (A) แสดงการสลายตัวทางความร้อนของ HTC-as พบว่า การสูญเสียน้ำหนักช่วงแรกเกิดในช่วงอุณหภูมิ 50-250 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการระเหยของน้ำในรูปความชื้นและน้ำที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของ HTC-as น้ำหนักที่สูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้ประมาณ 20% การสูญเสียน้ำหนักในช่วงที่สองเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 300-550 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่อยู่ภายในชั้นบรูไซต์ (brucite) ผ่านปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชัน (dehydroxylation) และการสลายตัวของไอออนคาร์บอเนต (CO₃²⁻) ในช่องว่างระหว่างชั้นของ HTC-as น้ำหนักที่สูญเสียน้ำหนักประมาณ 29% ซึ่งการสลายตัวในช่วงนี้จะทำให้เกิดเป็นวัฏภาคของออกไซด์ผสมของ Mg-Al และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อยซึ่งเป็นช่วงของการเกิดวัฏภาค MgAl₂O₄ (spinel phase) [4, 25, 31]

รูปที่ 4.5 (B) แสดงการสลายตัวทางความร้อนของ KF/HTC-500 พบว่า การสูญเสียน้ำหนักในช่วงที่หนึ่งและสองมีความคล้ายคลึงกับรูปแบบการสลายตัวของ HTC-as โดยน้ำหนักที่สูญเสียน้ำหนักคิดเป็น 12% และ 22% ตามลำดับ นอกจากนี้พบการสูญเสียน้ำหนักในช่วงใหม่ที่อุณหภูมิประมาณ 400-510 องศาเซลเซียส ซึ่งน่าจะเป็นการสลายตัวของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (สังเกตประกอบกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD) และที่ประมาณ 530-720 องศาเซลเซียส ซึ่งเกี่ยวข้องกับโพแทสเซียมออกไซด์และ KMgF₃ (สังเกตประกอบกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD) แต่น้ำหนักที่ลดลงเพียงเล็กน้อยเป็นผลมาจากโพแทสเซียมฟลูออไรด์ที่ใส่ลงไป ใน HTC-500 มีปริมาณน้อย



รูปที่ 4.5 รูปแบบการสลายตัวทางความร้อนของ (A) HTC-as และ (B) KF/HTC-500



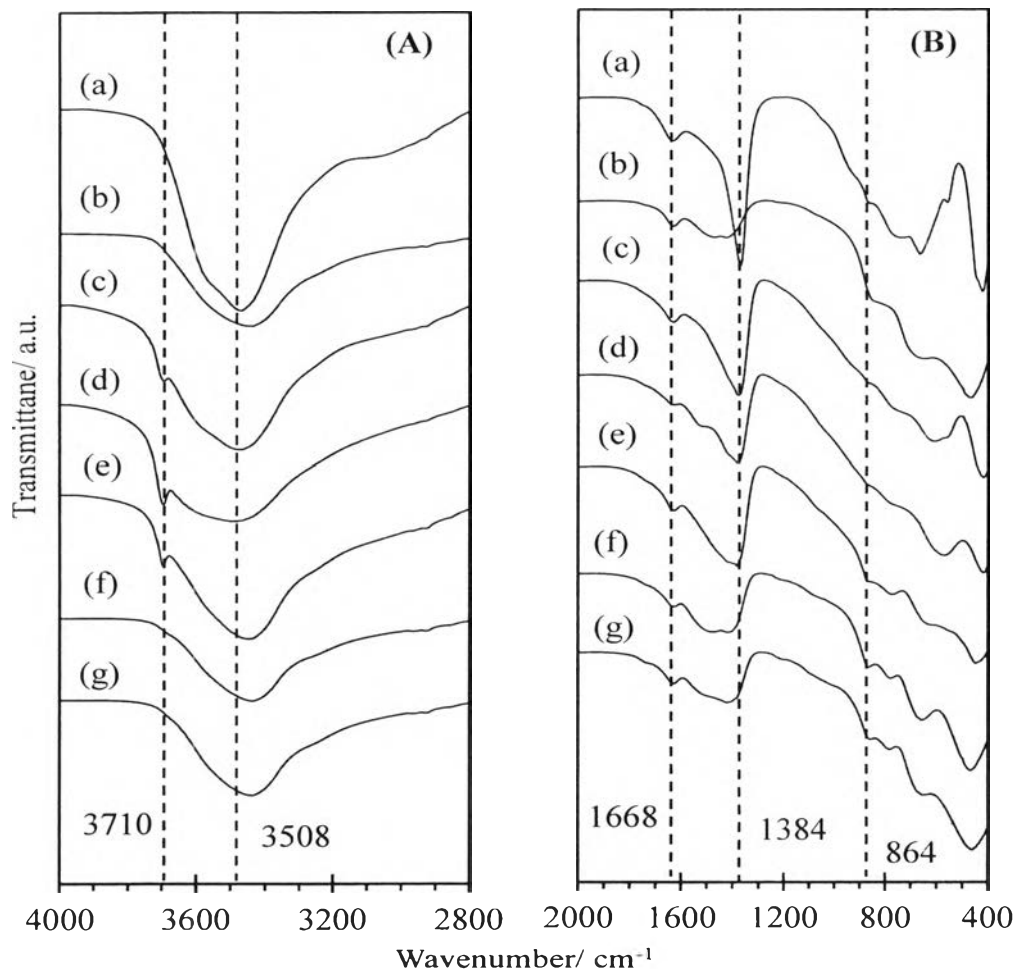
4.1.4 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

เทคนิค FTIR นำมาใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ จากรูปที่ 4.5 HTC-as แสดงแถบการดูดกลืนที่สำคัญที่จำนวนคลื่น (wavenumber) ต่อไปนี้ ที่ 3508 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$), 1668 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของน้ำ (H_2O) ในช่องว่างระหว่างชั้นและ 1384 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ในช่องว่างระหว่างชั้นและที่ 864 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนของไอออนคาร์บอเนตซึ่งเกิดจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ (CO_2) นอกจากนี้พบแถบการดูดกลืนที่จำนวนคลื่น 800 และ 660 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพันธะ Mg-O และที่จำนวนคลื่น 554 และ 788 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ Al-O [4, 19, 26, 32] สำหรับ KF/HTC-500 จะปรากฏแถบการดูดกลืนที่แตกต่างอย่างเห็นได้ชัดที่จำนวนคลื่น 3710 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และจะหายไปเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส แสดงว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สลายตัวเป็นโพแทสเซียมออกไซด์ ส่วนแถบการสั่นหลักอื่นๆยังคงสอดคล้องกับ HTC-as นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น แถบการดูดกลืนที่จำนวนคลื่น 3508 , 1668 และ 1384 cm^{-1} จะค่อยๆลดลง เนื่องจากมีการสลายตัวออกไปของหมู่ไฮดรอกซิล, น้ำและคาร์บอเนตภายในช่องว่างระหว่างชั้นแต่ที่จำนวนคลื่น 3508 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิลยังคงเห็นได้ชัดอยู่ เนื่องจากการดูดซับความชื้นจากอากาศบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตำแหน่งจำนวนคลื่นต่างๆสรุปดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as และ KF/HTC-500 ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR

จำนวนคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3750 - 3700	O-H stretching ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
3495 - 3468	O-H stretching ของน้ำในช่องว่างระหว่างชั้นและชั้นบรรจุไซด์
1630 - 1624	O-H bending ของโมเลกุลน้ำ
1380 - 1370	CO_3^{2-} ในช่องว่างระหว่างชั้น
875-870	CO_3^{2-} bending ที่เกิดจากการดูดซับ CO_2 ในอากาศ
735	Mg-O ของ $\text{Mg}(\text{OH})_2$
665	Al-O ของ $\text{Al}(\text{OH})_3$
654	Mg-O ของ Mg oxide
558	Al-O ของ AlO_6
471	Al-O ของ Al oxide
422	Al-O ของ AlO_4



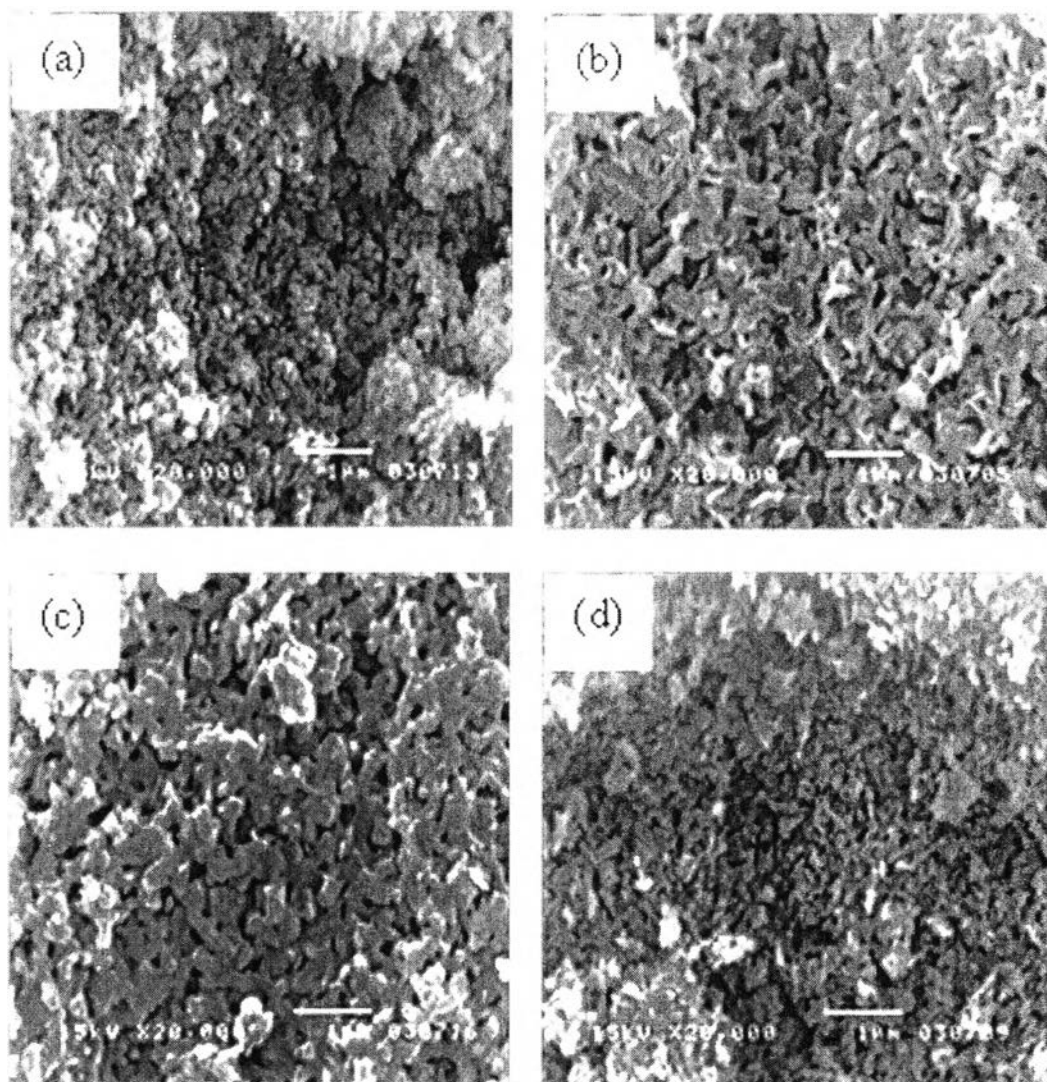


รูปที่ 4.6 สเปกตรัม FTIR ของ (a) HTC-as, (b) HTC-500, (c) KF/HTC-500, (d) KF/HTC-500(200), (e) KF/HTC-500(350), (f) KF/HTC-500(500) และ (g) KF/HTC-500(650) ในช่วง (A) พลังงานสูงและ (B) พลังงานต่ำ

4.1.5 สันฐานวิทยา: Scanning electron microscopy (SEM)

Wang และคณะ [33] รายงานว่าค่า pH ของระบบในการสังเคราะห์ Mg-Al LDH ส่งผลต่อ สันฐาน (morphology) ของ Mg-Al LDH โดยทั่วไประบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ Mg-Al LDH มีค่า pH = 10 ซึ่งเป็นค่า isoelectric point (IEP) ของ Mg-Al LDH ทำให้การจัดเรียงของอนุภาคมี รูปทรงเป็นแผ่น (plate-like particles) ขณะที่งานวิจัยนี้ระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ Mg-Al LDH มี pH = 13 ซึ่งมีค่าสูงกว่า isoelectric point (IEP) ส่งผลให้เกิดการผลักรันของประจุลบโดยรอบ อนุภาค ดังนั้นอนุภาคจึงมีการจัดเรียงเป็นเกล็ดขนาดเล็ก (30-50 นาโนเมตร) รวมกลุ่มกัน (nanoparticle aggregates) แสดงในรูปที่ 4.7 (a) เมื่อทำการเผา HTC-as ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.7 (b)) จะเห็นว่าอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเกล็ดเกิดการแตกและมีความพรุน

เพิ่มขึ้น การเติมโพแทสเซียมฟลูออไรด์ (รูปที่ 4.7 (c)) ทำให้อนุภาครวมตัวเป็นเกล็ดอีกครั้งแต่มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าอนุภาคของ HTC-as เริ่มต้น เมื่อทำการเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.7 (d)) พบว่า อนุภาคจะแตกออกเป็นเกล็ดขนาดเล็กและมีความพรุนมากขึ้น ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับสัณฐานของ HTC-500



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของ (a) HTC-as, (b) HTC-500, (c) KF/HTC-500 และ (d) KF/HTC-500(500)

4.1.6 ความเป็นเบส: Hammett titration

ตารางที่ 4.3 ความแรงและปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ชนิดต่างๆ

Sample	Basic strength ^a	Total basicity	
		(mmol/g)	Metal phase/Active component ^b
HTC-as	$9.8 < H_- < 15$	0.30	Mg-Al LDH, OH
HTC-200	$9.8 < H_- < 15$	0.38	Mg-Al LDH
HTC-350	$9.8 < H_- < 15$	1.50	Mg-Al mixed oxide,
HTC-500	$15 < H_- < 18.4$	2.14	Mg-Al mixed oxide, O ²⁻
HTC-650	$9.8 < H_- < 15$	1.31	Mg-Al mixed oxide, O ²⁻ , MgAl ₂ O ₄
KF/HTC-500	$15 < H_- < 18.4$	1.72	Mg-Al LDH, OH, KOH, KMgF ₃ , F
KF/HTC-500(200)	$15 < H_- < 18.4$	1.96	Mg-Al LDH, KOH, KMgF ₃ , F
KF/HTC-500(350)	$15 < H_- < 18.4$	2.93	Mg-Al mixed oxide, KOH, KMgF ₃ , F,
KF/HTC-500(500)	$15 < H_- < 18.4$	2.56	Mg-Al mixed oxide, K ₂ O, KMgF ₃ , F, O ²⁻
KF/HTC-500(650)	$15 < H_- < 18.4$	2.19	Mg-Al mixed oxide, F, O ²⁻ , MgAl ₂ O ₄

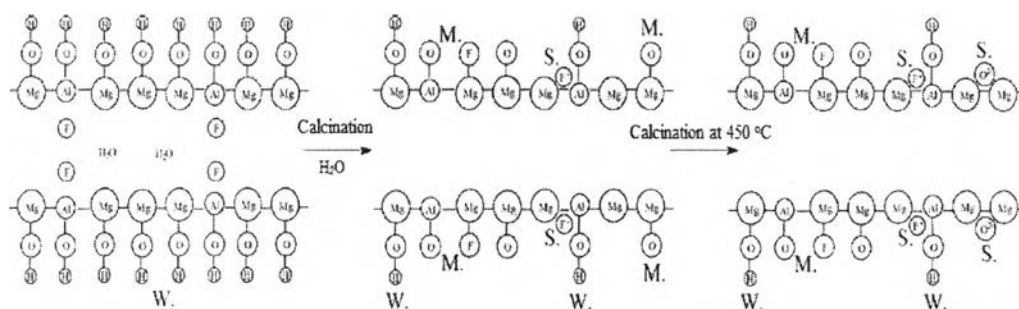
^aIndicators included neutral red ($H_- = 6.8$), bromothymol blue ($H_- = 7.2$), phenolphthalein ($H_- = 9.8$), 2,4-dinitroaniline ($H_- = 15.0$) and 4-nitroaniline ($H_- = 18.4$).

^bDetermined by XRD and FTIR analysis while F⁻ and O²⁻ corresponded to the previous work [29].

จากตารางที่ 4.3 พบว่า HTC-as ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (HTC-500) มีความแรงเบส (basic strength) สูงกว่า HTC-as เริ่มต้นและ HTC-as ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจาก Mg-Al LDH ที่ประกอบไปด้วยตำแหน่งเบสอ่อน (weak basic sites) ไปเป็นออกไซด์ผสมของ Mg-Al ที่ประกอบไปด้วยตำแหน่งเบสปานกลาง (moderate basic sites) ส่งผลให้ความแรงเบสไม่แตกต่างกัน และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดวัฏภาคออกไซด์ผสมของ Mg-Al ที่สมบูรณ์ [26] และเกิดองค์ประกอบที่ว่องไว (active compound) ขึ้นคือ ออกไซด์ (O²⁻) ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสแก่ (strong basic sites) [29] ดังนั้น HTC-500 จึงมีความแรงเบสเพิ่มขึ้น ขณะที่การเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส (HTC-650) มีความแรงเบสลดลง เนื่องจากออกไซด์ผสมของ Mg-Al บางส่วนถูกเปลี่ยนเป็น MgAl₂O₄ ทำให้ความเป็นเบสต่ำลง [19, 25, 31] เมื่อพิจารณาปริมาณเบส (total basicity) พบว่า HTC-200 และ HTC-350 มีปริมาณเบสสูงกว่า HTC-as ทั้งที่ตำแหน่งเบสของ HTC-as มีความแรงมากกว่า เป็นเพราะตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as น่าจะอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของ Mg-Al LDH เช่น OH⁻ ที่อยู่ร่วมกับ H₂O ส่งผลให้การไตเตรทไม่สามารถวิเคราะห์ได้ เนื่องจากโมเลกุลของอินดิเคเตอร์ไม่สามารถเข้าไปดูดซับบนตำแหน่งเบสในช่องว่างระหว่างชั้นได้จึงทำให้ค่าความเป็นเบสต่ำกว่าความเป็นจริง และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะให้ปริมาณเบสมีค่าสูงสุด เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงนี้ทำให้เกิดตำแหน่งเบสที่มีความว่องไวเพิ่มขึ้น ได้แก่ ออกไซด์ผสมของ Mg-Al และ

ออกไซด์ ขณะที่อุณหภูมิการเผา 650 องศาเซลเซียส มีปริมาณเบสลดลงเพราะวัฏภาค $MgAl_2O_4$ ที่เกิดขึ้นไปลดปริมาณตำแหน่งเบสที่ว่องไวของออกไซด์ผสมของ Mg-Al ในระบบ

ขณะที่ KF/HTC-500 มีความแรงเบสและปริมาณเบสที่สูงกว่า HTC-as เนื่องจาก KF/HTC-500 ปรากฏตำแหน่งเบสแก่เพิ่มขึ้น ได้แก่ โพแทสเซียมออกไซด์ $KMgF_3$ และฟลูออไรด์ (F) ซึ่ง $KMgF_3$ และฟลูออไรด์ จะแทรกสอดในโครงสร้าง Mg-Al LDH แสดงดังรูป 4.8 เมื่อทำการเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิต่างๆไม่ส่งผลให้ความแรงเบสเปลี่ยนแปลงเพราะชนิดเบสที่ปรากฏเป็นเบสปานกลางและเบสแก่ ขณะที่ปริมาณเบสเพิ่มสูงขึ้นโดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (KF/HTC-500(350)) เนื่องจาก KF/HTC-500(350) มีวัฏภาค $KMgF_3$ ในปริมาณมาก (สังเกตประกอบกับเทคนิค XRD) ซึ่งวัฏภาคนี้ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (co-catalyst) กับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ได้ดี [28, 34] แต่การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 500 องศาเซลเซียส ให้ปริมาณเบสที่ลดลง เนื่องจาก $KMgF_3$ มีปริมาณลดลง และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สลายตัวเกิดเป็นโพแทสเซียมออกไซด์ (สังเกตประกอบกับเทคนิค FTIR) ส่งผลให้สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมลดลง แต่อย่างไรก็ดีการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยังคงให้ปริมาณเบสที่สูงเมื่อเทียบกับการเผาที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากปรากฏเบสออกไซด์ (สังเกตจากรูปที่ 4.8) และโพแทสเซียมออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นเบสแก่ และเมื่ออุณหภูมิการเผาที่ 650 องศาเซลเซียส มีปริมาณเบสลดลงเนื่องจากเกิดวัฏภาค $MgAl_2O_4$

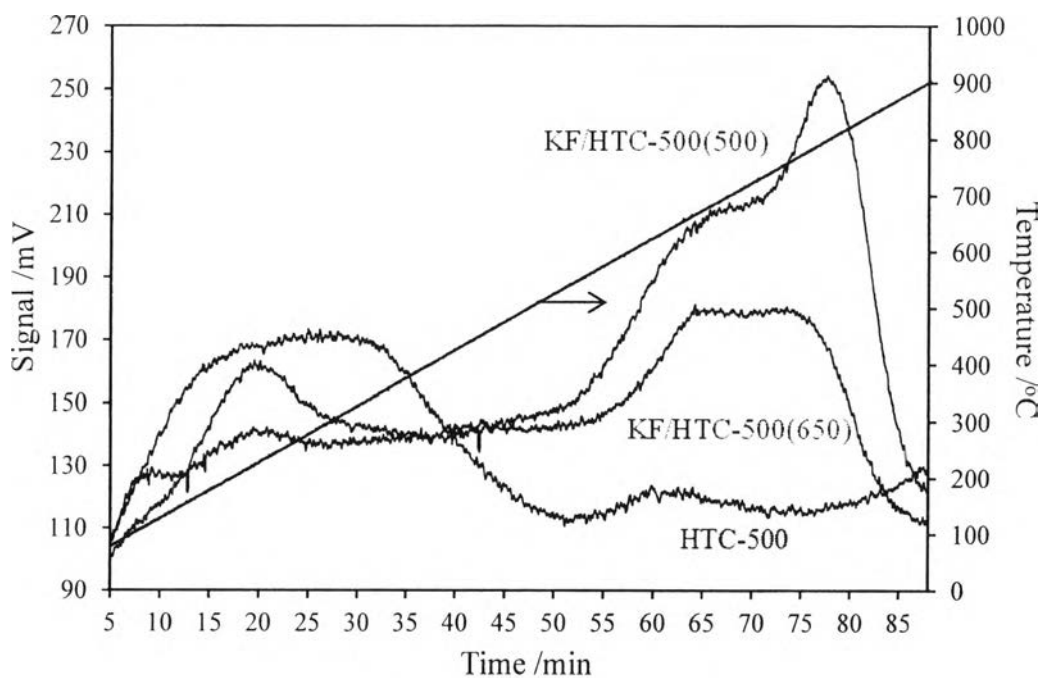


รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนวัฏภาคของ KF/HTC-500 ระหว่างการเผา (W แทน ตำแหน่งเบสอ่อน, M แทนตำแหน่งเบสปานกลาง และ S แทนตำแหน่งเบสแก่ [29])

4.1.7 การคายคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม: Temperature-programmed desorption of CO_2 (CO_2 -TPD)

จากรูปที่ 4.9 พบว่า HTC-500 ปรากฏตำแหน่งเบสสองกลุ่ม โดยช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสปานกลางของออกไซด์ผสมของ Mg-Al และช่วง 600-800 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสแก่ของออกไซด์ (O^{2-}) [29] ส่วน KF/HTC-500(500) และ KF/HTC-500(650) พบว่าตำแหน่งเบสปานกลางของออกไซด์ผสมของ Mg-Al มีปริมาณน้อยลง ขณะที่ตำแหน่งเบสแก่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ HTC-500 เป็นเพราะวัฏภาคและองค์ประกอบที่ว่องไวใหม่ที่เกิดจากการอิมเพรคเนชันเช่น ฟลูออไรด์, โพแทสเซียมออกไซด์ และ $KMgF_3$ ซึ่งเป็นกลุ่มของตำแหน่งเบสที่แรง [28] แต่ KF/HTC-500(650) มีตำแหน่งเบสแก่น้อยกว่า KF/HTC-500(500) เนื่องจาก

KMgF₃ และโพแทสเซียมออกไซด์สลายตัวไปที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และพบตำแหน่งเบสปานกลางในช่วง 100-300 องศาเซลเซียสของ MgAl₂O₄ (ดังแสดงด้วย XRD)

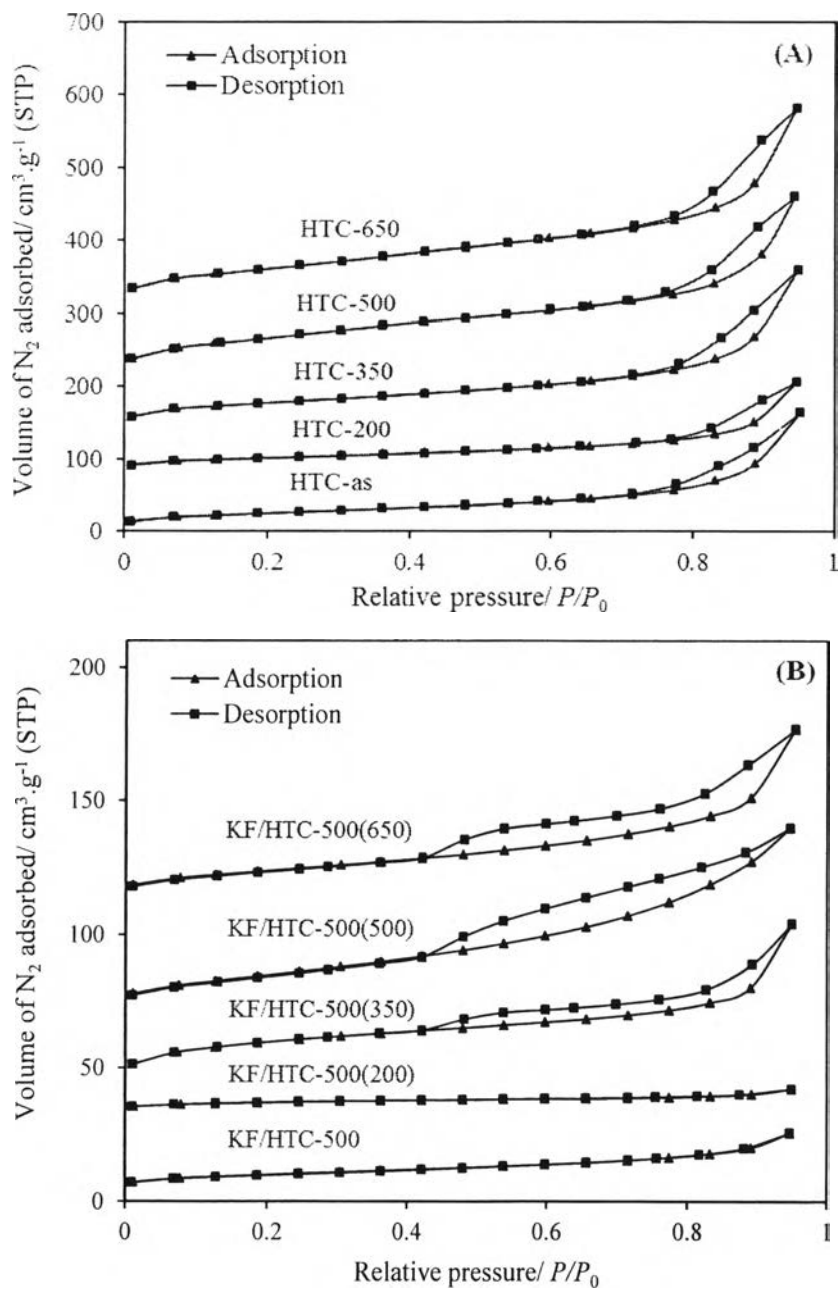


รูปที่ 4.8 รูปแบบ CO₂-TPD ของ HTC-500, KF/HTC-500(500) และ KF/HTC-500(650)

4.1.8 พื้นที่ผิวและความพรุน: N₂ adsorption-desorption measurement

จากรูปที่ 4.9 (A) แสดงไอโซเทอรั่มของการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as มีไอโซเทอรั่มแบบที่ IV ที่มี hysteresis loop ตามการแบ่งของ IUPAC [35] ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดกลาง (20-50 อังสตรอม) รูพรุนเหล่านี้ น่าจะเกิดจากการซ้อนทับกันของอนุภาคเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (HTC-200) พบว่าขนาด hysteresis loop ลดลง เนื่องมาจากการหลุดตัวของโครงสร้างเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการสูญเสียน้ำในช่องว่างระหว่างชั้น อย่างไรก็ตามเมื่อเผาที่อุณหภูมิการเผา 350 องศาเซลเซียส (HTC-350) ขนาด hysteresis loop จะเพิ่มขึ้น เพราะโครงสร้างเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เริ่มมีการแตกออกเพื่อเกิดเป็นออกไซด์ผสมของ Mg-Al และขนาด hysteresis loop จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาที่เพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิในการเผา 500 องศาเซลเซียสให้ hysteresis loop ที่มีขนาดรูพรุนค่อนข้างใกล้เคียงกัน

จากรูปที่ 4.9 (B) พบว่าไอโซเทอรั่มของ KF/HTC-500 มีขนาด hysteresis loop ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับ HTC-as แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคใหม่ไปแทรกสอดระหว่างรูพรุนของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ จึงทำให้โครงสร้างมีรูพรุนขนาดกลางลดลง และเมื่อเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (KF/HTC-500(200)) การเกิด hysteresis loop จะลดลง และจะเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับกรณีการเผา HTC-as ที่อุณหภูมิต่างๆ แต่ขนาดรูพรุนที่ปรากฏมีขนาดแตกต่างกัน โดย KF/HTC-500(500) ให้ขนาดรูพรุนที่ใกล้เคียงกันมากที่สุด



รูปที่ 4.9 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (A) HTC-as และ (B) KF/HTC-500



2263379310

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ชนิดต่างๆ

Sample	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (Å)
HTC-as	87	0.14	66
HTC-200	74	0.11	60
HTC-350	153	0.21	56
HTC-500	236	0.28	50
HTC-650	210	0.25	51
KF/HTC-500	19	0.023	49
KF/HTC-500(200)	8	0.008	36
KF/HTC-500(350)	66	0.062	40
KF/HTC-500(500)	70	0.098	56
KF/HTC-500(650)	48	0.064	51

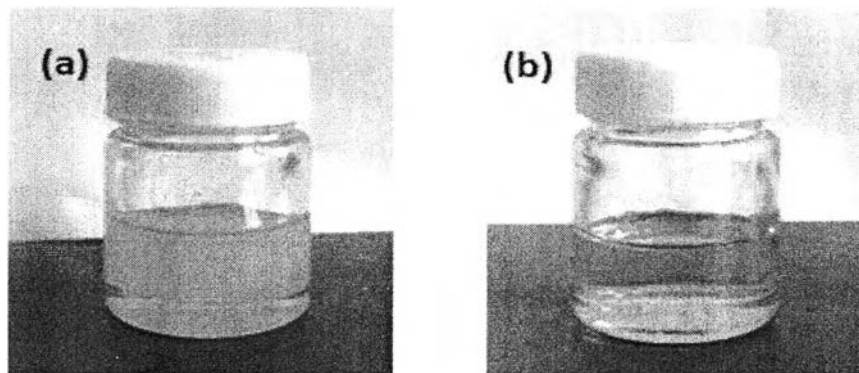
จากตารางที่ 4.4 พบว่าการเผา HTC-as ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ส่งผลให้พื้นที่ผิวปฏิกิริยาที่ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลง ซึ่งน่าจะเกิดจากการสูญเสียภายในช่องว่างระหว่างชั้นส่งผลให้เกิดการทรุดตัวของโครงสร้างดับเบิลเลเยอร์ไฮดรอกไซด์และทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น พบว่าพื้นที่ผิวปฏิกิริยาที่ปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากการเปลี่ยนวัฏภาคจาก Mg-Al LDH เป็นออกไซด์ผสมของ Mg-Al โดยอุณหภูมิในการเผา HTC-as ที่ให้สมบัติความพรุนสูงสุดคือ 500 องศาเซลเซียส (HTC-500) เมื่ออิมเพคเนชันโพแทสเซียมฟลูออไรด์ลงบน HTC-500 (KF/HTC-500) พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลง อาจเป็นเพราะโพแทสเซียมฟลูออไรด์ที่เติมลงไปทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค และเมื่อทำการเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (KF/HTC-500(200)) พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากชั้นบุรุษแตกออกและเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นออกไซด์ผสมของ Mg-Al ซึ่งสอดคล้องกับกรณีของการเผา HTC-as แต่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะอนุภาคใหม่ที่เกิดขึ้นเริ่มมีการเปลี่ยนวัฏภาคจึงทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น โดยอุณหภูมิในการเผา KF/HTC-500 ที่ให้สมบัติความพรุนสูงสุดคือ 500 องศาเซลเซียส (KF/HTC-500(500)) อย่างไรก็ตามก็ยังคงมีค่าต่ำกว่า HTC-500 เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมฟลูออไรด์ทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาค (ดังแสดงด้วยภาพถ่าย SEM)



228379310

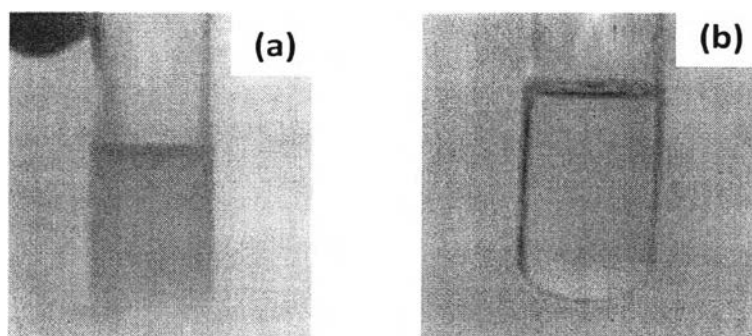
4.2 การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสและตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

4.2.1 การเปรียบเทียบลักษณะผลิตภัณฑ์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสและตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

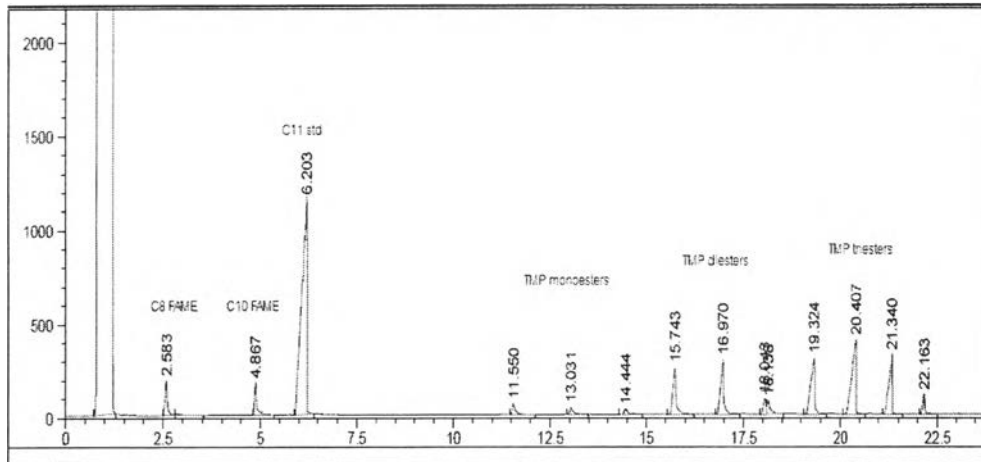
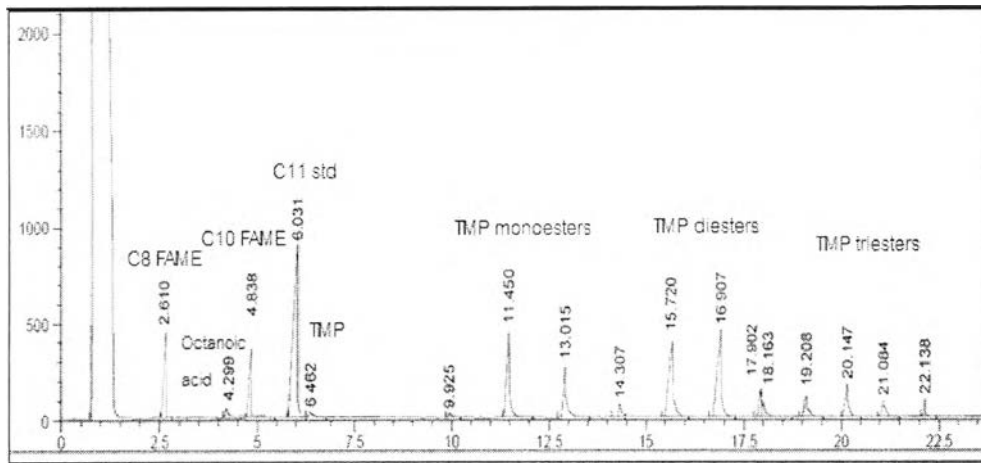


รูปที่ 4.10 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบลักษณะของผลิตภัณฑ์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสจะให้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นคอลลอยด์และเมื่อตั้งทิ้งไว้จะเกิดการแยกชั้น ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจะมีลักษณะใส นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสมีข้อดี คือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายด้วยการกรอง ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสต้องทำการสะเทินด้วยกรดเพื่อหยุดปฏิกิริยา และทำให้แห้งก่อนนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบซึ่งมีขั้นตอนที่ยุ้งยากกว่า



รูปที่ 4.11 ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (a) ก่อน และ (b) หลัง การสะเทินด้วยกรดแอสติกและการทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน (homogenization)



รูปที่ 4.12 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ชนิดเบส

รูปที่ 4.11(a) เป็นลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส ซึ่งมีสีขาวขุ่น เมื่อทำการเติมกรดแอซิดกลงไปจะทำให้ได้สารละลายที่มีลักษณะใสขึ้นดังรูปที่ 4.11 (b) แสดงให้เห็นว่าลักษณะคอลลอยด์ที่เห็นน่าจะเป็นสบู่หรือเกลือของกรดไขมันซึ่งเกิดขึ้นจากการดูดความชื้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และทำให้เกิดปฏิกิริยาแซปอนิฟิเคชัน โดยยืนยันได้ด้วยการวิเคราะห์ปริมาณสบู่ในรูปของกรดคาร์บอกซิลิกด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (a) ซึ่งพบกรดออกทานอิก (octanoic acid) ที่ $rt = 4.299$ min และพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ชนิดเบสไม่ทำให้เกิดสบู่ ดังรูปที่ 4.12 (b)

4.2.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ (C₈-C₁₀ TMP esters)

ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่ 1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์, โซเดียมเมทอกไซด์และโพแทสเซียมฟลูออไรด์ พบว่า โซเดียมเมทอกไซด์และโพแทสเซียมฟลูออไรด์ ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME conversion) ใกล้เคียงกัน แต่โพแทสเซียมฟลูออไรด์ ให้การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ (triesters selectivity) ที่สูงกว่า นอกจากนี้พบการเกิดสบู่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้เกิดสบู่ในปริมาณมากที่สุด ส่วนการใช้โพแทสเซียมฟลูออไรด์เกิดสบู่ น้อยที่สุด ดังนั้น โพแทสเซียมฟลูออไรด์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ โดยให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ 92% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 63% โดยมวล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่ 2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ได้แก่ แคลเซียมไฮดรอกไซด์, แคลเซียมออกไซด์, HTC-500 และ KF/HTC-500(500) พบว่า แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าแคลเซียมออกไซด์เริ่มต้น เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์เริ่มต้นแปรสภาพเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) เมื่อสัมผัสอากาศ การเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้วัฏภาคเหล่านี้สลายตัวไปเป็นแคลเซียมออกไซด์อีกครั้ง ซึ่งมีความเป็นเบสสูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบ HTC-500 และ KF/HTC-500(500) กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น พบว่าให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ที่สูงกว่า และมีการเลือกจำเพาะต่อมอนอเอสเทอร์ที่ค่อนข้างน้อย โดย KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 99% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์ (triesters yield) เท่ากับ 81% โดยมวล

4.3 การสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as และ KF/HTC-500 : ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.6 เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เร่งด้วย HTC-as ที่ผ่านการอบที่ 60 และ 120 องศาเซลเซียส (Entry 1 และ 2 ตามลำดับ) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบที่ 60 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดสบู่ขึ้นและให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ ต่ำกว่ากรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอบที่ 120 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าความชื้นส่งผลเสียต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยในภาวะที่มีความชื้นจะเกิดแซปอนิฟิเคชันทำให้เกิดสบู่ขึ้น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันกับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [2, 15, 23, 36] เมื่อทำการเผา HTC-as ที่อุณหภูมิต่างๆ (Entry 2 ถึง 6) พบว่าการเผาที่ 200 องศาเซลเซียส ทำให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ต่ำลง แต่มีการเลือกจำเพาะของโมโนเอสเทอร์ (monoesters selectivity) ที่ค่อนข้างสูง อาจเป็นเพราะลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-200 มีพื้นที่ผิว

และความพรุนลดลงจึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้ยาก ขณะที่การเผาที่ 350 องศาเซลเซียส ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as ที่ผ่านการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเพราะตำแหน่งเบสที่เกิดปฏิกิริยาของ HTC-as แสดงสมบัติความเป็นเบสมากกว่า HTC-350 และการเผา HTC-as ที่ 500 องศาเซลเซียส ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์สูงสุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะ ความพรุน และปริมาณเบสที่สูงกว่า HTC-as ส่งผลให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นเป็น 650 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ต่ำลงซึ่งเป็นผลจากพื้นที่ผิวจำเพาะ ความพรุน และมีปริมาณเบสที่ลดลง เนื่องจากการเกิดวิฤภาค $MgAl_2O_4$ ดังนั้น HTC-as ที่ผ่านการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส จึงมีความเหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ 83% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 60% โดยมวล

ตารางที่ 4.7 เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500 ที่ผ่านการอบที่ 60 และ 120 องศาเซลเซียส (Entry 1 และ 2 ตามลำดับ) ให้ผลสอดคล้องกับกรณีของ HTC-as แต่ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ที่สูงกว่า เนื่องจาก KF/HTC-500 มีความเป็นเบสที่สูงกว่า เมื่อทำการเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิต่างๆ (Entry 2 ถึง 6) พบว่าการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจะสูงขึ้นและให้ค่าสูงสุดเมื่อเผา KF/HTC-500 ที่อุณหภูมิ 350 และ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณเบสที่สูง (ตารางที่ 4.3) เมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นเป็น 650 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันลดลง ซึ่งสอดคล้องกับกรณีของ HTC-650 ขณะที่การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์จะสูงขึ้นตามอุณหภูมิการเผาที่เพิ่มขึ้น โดย KF/HTC-500 ที่เผา 200 และ 350 องศาเซลเซียส ให้การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์สูงกว่า HTC-as ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากมีปริมาณเบสที่สูงกว่าจึงทำให้ช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ดี และเมื่อเผา KF/HTC-500 ที่ 500 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์สูงสุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนที่เหมาะสม ดังนั้น KF/HTC-500 ที่ผ่านการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส จึงมีความเหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา โดยให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 99% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 81% โดยมวล



228379310

ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิพรินเอสเทอร์

Entry	Catalyst	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	NaOH	84.7	99.9	5.7	40.1	48.3	6.0	4.8	33.9	40.9	5.0	102.1
2	NaOCH ₃	92.8	>99.9	12.6	41.2	41.8	4.4	11.7	38.3	38.8	4.1	104.1
3	KF	91.8	>99.9	3.6	26.5	69.9	1.0	3.3	24.3	63.3	0.9	103.1
4	Ca(OH) ₂	74.7	>99.9	3.9	39.2	56.9	-	2.9	29.2	42.5	-	104.2
5	CaO ^a	70.4	>99.9	6.6	46.2	47.2	-	4.7	32.6	33.2	-	103.2
6	CaO ^b	88.1	>99.9	8.7	35.3	56.0	-	7.7	31.1	49.3	-	103.4
7	HTC-500	82.8	>99.9	1.9	25.8	72.3	-	1.5	25.8	59.9	-	104.7
8	KF/HTC-500(500)	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	101.1

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

^aCatalyst was not calcined.

^bCatalyst was calcined at 800 °C for 4 h.



ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิในการเผา HTC-as^c ต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิพรินเอสเทอร์

Entry	Calcination temperature (°C) ^c	FAME Conversion (wt.%)	TMP Conversion (wt.%)	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
				Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1 ^a	-	44.4	99.6	30.7	36.2	30.6	2.5	13.6	16.1	13.6	1.1	102.8
2 ^b	-	83.0	>99.9	3.8	41.3	54.9	-	3.1	34.3	45.6	-	103.1
3	200	33.5	98.8	84.3	15.7	-	-	29.9	5.6	-	-	103.4
4	350	43.0	98.0	72.7	22.3	5.0	-	31.2	9.6	2.2	-	101.4
5	500	82.8	>99.9	1.9	25.8	72.3	-	1.5	25.8	59.9	-	104.7
6	650	53.2	98.0	59.9	36.5	23.4	-	31.9	19.4	12.5	-	102.6

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

^aCatalyst was dried at 60 °C.

^bCatalyst was dried at 120 °C.

^cCatalysts were calcined for 5 h



ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในการเผา KF/HTC-500^c ต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิพรินเอสเทอร์

Entry	Calcination temperature (°C) ^c	FAME Conversion (wt.%)	TMP Conversion (wt.%)	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
				Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1 ^a	-	55.5	99.6	32.3	60.6	4.5	2.6	17.9	33.7	2.5	1.4	100.9
2 ^b	-	85.4	>99.9	4.5	33.5	62.1	-	3.8	28.6	53.0	-	103.4
3	200	75.0	>99.9	5.7	28.8	65.5	-	4.3	21.0	49.1	-	105.1
4	350	>99.9	>99.9	4.7	30.2	65.0	-	4.7	30.2	65.0	-	102.0
5	500	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	101.1
6	650	94.5	>99.9	9.8	35.4	54.8	-	9.2	33.5	51.8	-	102.9

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

^aCatalyst was dried at 60 °C.

^bCatalyst was dried at 120 °C.

^cCatalysts were calcined for 4 h.

4.4 ผลของภาวะในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อการสังเคราะห์ ไตรเมทิลอลโพรเพน เอสเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

4.4.1 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพน เอสเทอร์

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) [2, 21, 30] ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นเพราะช่วยเพิ่มพลังงานจลน์ (kinetic energy) ให้กับสารตั้งต้น จากตารางที่ 4.8 พบว่า การใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งเสริมให้เกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิสูงเกินไปทำให้เมทิลเอสเทอร์ถูกใช้มากขึ้น แต่ไม่ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์และไตรเอสเทอร์แตกต่างกัน อาจเป็นเพราะผลจากการเกิดปฏิกิริยาแข่งขันระหว่างทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับแซปอนิฟิเคชัน จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ช้า มีผลให้เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันถูกใช้ แต่ไม่ถูกเปลี่ยนเป็นไตรเอสเทอร์ทั้งหมด

ตารางที่ 4.9 และ 4.10 พบว่า เมื่อใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์และ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลในลักษณะที่คล้ายกัน โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจะเพิ่มขึ้นและส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ซึ่ง KF/HTC-500(500) สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทุกอุณหภูมิ เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ในกรณีของ KF/HTC-500(500) พบว่าที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นมอนอเอสเทอร์ซึ่งมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 170 องศาเซลเซียส มอนอเอสเทอร์ลดลงและถูกเปลี่ยนเป็นไตรเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้เกิดสารโมเลกุลใหญ่เพิ่มขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 170 องศาเซลเซียสให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 99% โดยมวลและผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 81% โดยมวล

ตารางที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Temperature (°C)	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1	130	55.0	99.2	16.8	44.6	35.6	4.0	9.0	23.7	19.2	2.0	101.7
2	150	67.5	99.8	20.9	36.9	37.2	5.0	14.1	24.9	25.1	3.4	102.3
3	170	92.8	>99.9	12.6	41.2	41.8	4.4	11.7	38.3	38.8	4.1	104.1

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h; under N₂ flow.

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Temperature (°C)	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1	130	57.0	99.0	43.1	36.7	20.1	-	24.6	20.9	11.5	-	100.2
2	150	65.3	>99.9	23.8	31.1	45.1	-	15.6	20.3	29.4	-	102.2
3	170	74.7	>99.9	3.9	39.2	56.9	-	2.9	29.2	42.5	-	104.2

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h; under N₂ flow.



ตารางที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Temperature (°C)	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	130	59.1	99.8	68.5	31.5	-	-	40.5	18.6	-	-	101.7
2	150	73.8	>99.9	12.2	45.6	42.2	-	9.1	33.6	31.1	-	104.2
3	170	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	100.0

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h; under N₂ flow.



ตารางที่ 4.11 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Ratio FAME:TMP	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	3.5:1	92.8	>99.9	12.6	41.2	41.8	4.4	11.7	38.3	38.8	4.1	104.1
2	6:1	42.4	>99.9	2.3	29.5	63.4	5.0	1.0	12.5	26.9	2.0	104.1

Reaction conditions: catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

ตารางที่ 4.12 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Ratio FAME:TMP	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	3.5:1	74.7	>99.9	3.9	39.2	56.9	-	2.9	29.2	42.5	-	104.2
2	6:1	48.4	>99.9	-	21.7	78.3	-	-	10.5	37.9	-	102.9
3	9:1	37.0	>99.9	-	3.4	96.6	-	-	1.2	35.7	-	103.7

Reaction conditions: catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.



2263379310

ตารางที่ 4.13 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Ratio FAME:TMP	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1	3.5:1	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	101.1
2	5:1	56.02	>99.9	-	19.8	80.2	-	-	11.1	44.9	-	105.4
3	6:1	47.82	>99.9	-	10.9	89.1	-	-	5.21	42.6	-	104.1

Reaction conditions: catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

2263379310

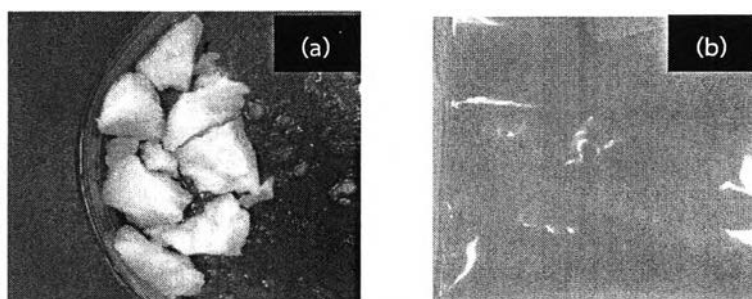
เลขทะเบียน..... 2290
 หมายเลข..... 25 ก.ย. 2561
 เลข..... 2556

4.4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์

ตารางที่ 4.14 พบว่าการลดปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ลดลงจาก 5 เป็น 1 % โดยมวล ช่วยลดการเกิดสบู่และทำให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์สูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มสัดส่วนโดย โมลของ FAME ต่อ TMP จาก 3.5:1 เป็น 6:1 ไม่ส่งผลต่อการเกิดสบู่ในผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยจากงานวิจัยก่อนหน้าที่ได้กล่าวไว้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสของหมู่ 1 (homogeneous alkaline catalysts) ไม่ควรใช้ในปริมาณที่มากเพราะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาแซปอนิฟิเคชันและขัดขวางการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยปริมาณที่พอเหมาะอยู่ที่ 0.5% โดยมวล [2, 13]

กรณีแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (ตารางที่ 4.15) พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 เป็น 5% โดยมวล การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เป็นเพราะการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ในระบบให้เพิ่มขึ้นจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจะมีค่าการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ที่ใกล้เคียงกัน เป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน่าจะเกิดจากการเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) ส่งผลให้ตำแหน่งกัมมันต์ถูกบดบังจึงเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี หรืออาจมีการเสียดสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างเกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 4.14 (a))

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) ที่มากขึ้น ส่งผลให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเช่นกัน (ตารางที่ 4.16) โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ 3 และ 8% โดยมวล อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 5 เป็น 8% โดยมวล ไม่ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์แตกต่างกันมาก ขณะที่การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 10% โดยมวล ทำให้ได้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ลดลง อาจเป็นเพราะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปส่งผลให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเกาะกลุ่มกัน (รูปที่ 4.14 (b)) แต่น้อยกว่ากรณีของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) ที่เหมาะสมคือ 5% โดยมวล โดยให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 99% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 81% โดยมวล



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ (a) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และ (b) KF/HTC-500(500)

ตารางที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Catalyst		FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
	amount (wt.%)	Ratio FAME:TMP	Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	1 ^a	3.5:1	>99.9	>99.9	6.4	31.9	61.7	-	6.4	31.9	61.7	-	102.2
2	5	3.5:1	92.8	>99.9	12.6	41.2	41.8	4.4	11.7	38.3	38.8	4.1	104.1
3	1 ^a	6:1	49.9	>99.9	-	11.4	88.6	-	-	5.7	42.5	44.2	100.2
4	5	6:1	42.4	>99.9	2.3	29.5	63.4	5.0	1.0	12.5	26.9	2.0	104.1

Reaction conditions: temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow. ^aReaction mixture formed colloid but fatty acid could not be detected by GC.

ตารางที่ 4.15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Catalyst		FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
	amount (wt.%)	Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	1	50.6	>99.9	>99.9	10.5	61.3	28.2	-	5.3	31.0	13.2	-	100.9
2	5	74.7	>99.9	>99.9	3.9	39.2	56.9	-	2.9	29.2	42.5	-	104.2
3	8	76.7	>99.9	>99.9	3.0	38.4	58.6	-	2.3	29.4	44.9	-	102.1
4	10	79.9	>99.9	>99.9	5.0	34.7	60.3	-	4.0	27.7	48.1	-	103.5

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

ตารางที่ 4.16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลิโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Catalyst amount (wt.%)	FAME Conversion (wt.%)	TMP Conversion (wt.%)	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
				Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono Esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1	1	98.9	99.89	18.5	46.4	35.1	-	18.3	46.0	35.0	-	101.7
2	3	>99.9	>99.9	2.3	29.2	68.5	-	2.3	29.2	68.5	-	103.0
3	5	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	101.1
4	8	>99.9	>99.9	-	17.2	82.8	-	-	17.2	82.8	-	103.3
5	10	93.2	>99.9	1.2	23.2	75.5	-	1.2	21.6	70.4	-	104.2

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.



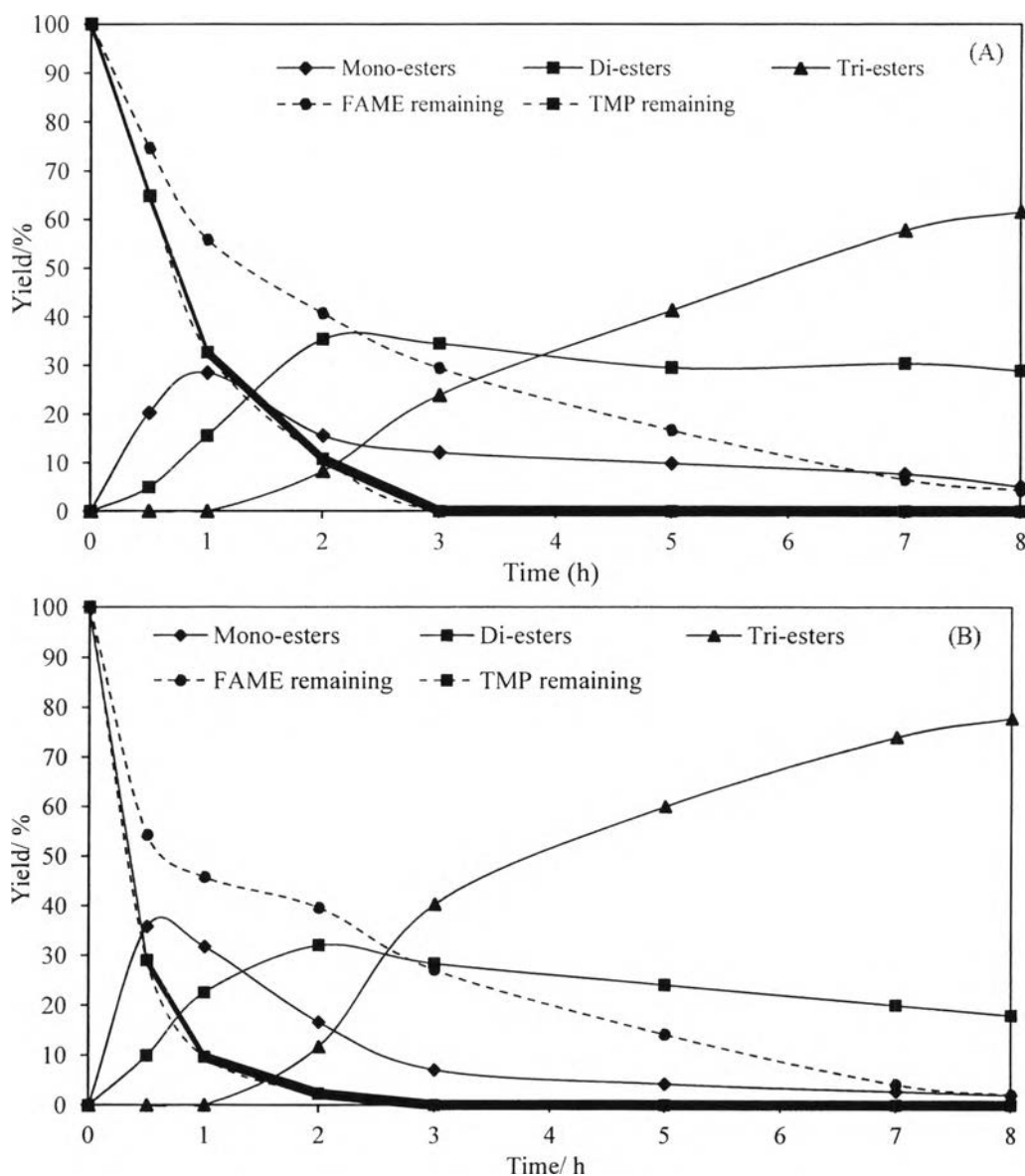
4.4.4 ผลของเวลาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์

STEP: 1	FAME + TMP	⇌	Monoester + Methanol
STEP: 2	FAME + Monoester	⇌	Diester + Methanol
STEP: 3	FAME + Diester	⇌	Triester + Methanol

การทำปฏิกิริยาระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับไตรเมทิลอลโพรเพนเพื่อสังเคราะห์ไตรเอสเทอร์เป็นปฏิกิริยาสามขั้นตอน โดยขั้นแรกเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทำปฏิกิริยากับไตรเมทิลอลโพรเพนได้ผลิตภัณฑ์เป็นมอนอเอสเทอร์ จากนั้นมอนอเอสเทอร์เกิดปฏิกิริยากับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันต่อได้ไดเอสเทอร์ในขั้นที่สอง และไดเอสเทอร์จะเกิดปฏิกิริยากับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันได้ไตรเอสเทอร์ เป็นขั้นตอนที่สาม โดยขั้นตอนที่สามจะเกิดได้ช้าและเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา [10, 37, 38]

รูปที่ 4.15 (a) และ 4.15 (b) แสดงผลของเวลาต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์และ KF/HTC-500(500) พบว่า ในช่วงเริ่มต้นจนถึง 1 ชั่วโมงแรก KF/HTC-500(500) สามารถเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ไวกว่าโซเดียมเมทอกไซด์ โดยเมทิลเอสเทอร์ถูกใช้ในปริมาณมาก เพื่อเปลี่ยนเป็นมอนอเอสเทอร์และไดเอสเทอร์ เป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) มีพื้นที่ผิวและความพรุนที่สูง ทำให้เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแพร่เข้าไปดูดซับบนพื้นผิวดังกล่าวได้มาก ส่งผลให้ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น จึงขับเคลื่อนปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดี และในช่วง 1-2 ชั่วโมงต่อมา สำหรับ KF/HTC-500(500) ปฏิกิริยาเกิดช้าลง เนื่องจากในระบบมีปริมาณมอนอเอสเทอร์และไดเอสเทอร์ที่สูง และกำลังเข้าสู่ขั้นตอนที่เปลี่ยนจากไดเอสเทอร์เป็นไตรเอสเทอร์ซึ่งเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา ดังนั้นระบบจำเป็นต้องเกิดไดเอสเทอร์ในปริมาณที่มากพอที่จะขับเคลื่อนปฏิกิริยาไปข้าง ขณะที่การใช้โซเดียมเมทอกไซด์เกิดปฏิกิริยาได้ไวกว่า เนื่องจากระบบมีปริมาณมอนอเอสเทอร์และไดเอสเทอร์ไม่มาก ดังนั้นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจึงถูกใช้ เพื่อให้เกิดมอนอเอสเทอร์และไดเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 3 ปฏิกิริยาจะเกิดได้ไวขึ้น เนื่องจากระบบถูกขับเคลื่อนเพื่อให้ได้ไตรเอสเทอร์มากขึ้น โดย KF/HTC-500(500) จะเกิดไตรเอสเทอร์ได้ไวกว่าโซเดียมเมทอกไซด์ เนื่องจากความเข้มข้นของไดเอสเทอร์บริเวณพื้นผิวดังกล่าวมีค่าสูง จึงช่วยขับเคลื่อนปฏิกิริยาเกิดเป็นไตรเอสเทอร์ได้ไว และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจนครบ 8 ชั่วโมง ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน มอนอเอสเทอร์ และไดเอสเทอร์จะลดลง ขณะที่ปริมาณไตรเอสเทอร์จะเพิ่มมากขึ้น





รูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงผลได้ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด (A) ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์. Reaction condition: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 °C; catalyst amount, 1 wt.%; time, 8 h; under N₂ flow และ (B) ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500). Reaction condition: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 °C; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h; under N₂ flow.



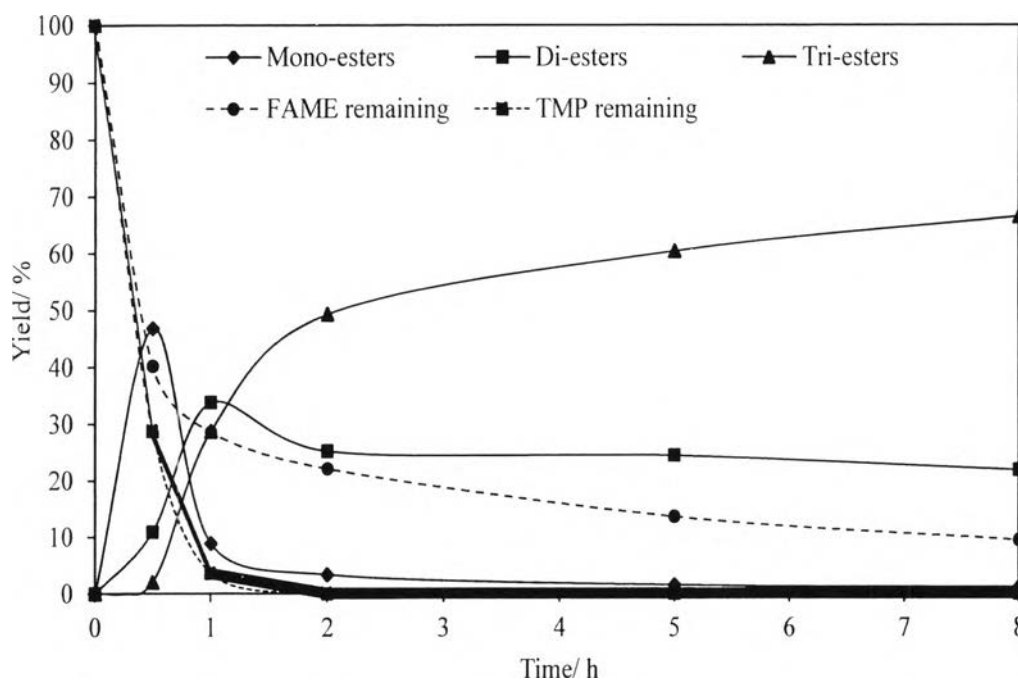
2263379310

4.4.5 ผลของความดันต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500)

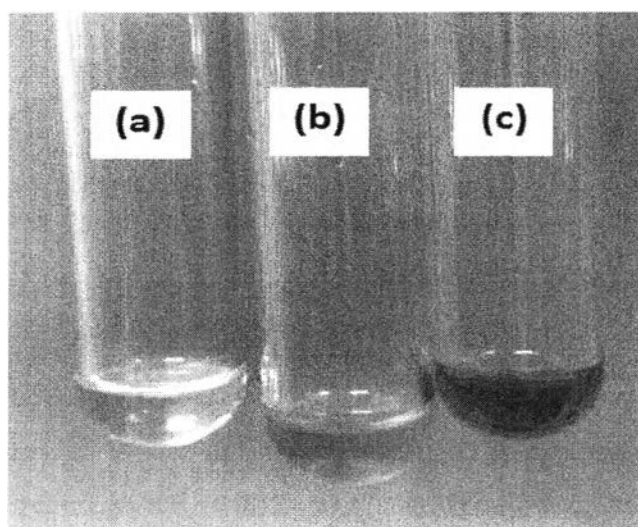
เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ตามเวลา (รูปที่ 4.15 (B) กับ 4.16) พบว่า ในครึ่งชั่วโมงแรกระบบที่ใช้ความดัน 500 มิลลิบาร์ จะเกิดปฏิกิริยาได้ไวกว่าระบบที่ใช้ความดัน 1000 มิลลิบาร์ โดยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันถูกใช้ในปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดมอนอเอสเทอร์และ ไดเอสเทอร์ในปริมาณมากอย่างเห็นได้ชัด และเริ่มเกิดไตรเอสเทอร์ขึ้น ขณะที่ระบบที่ใช้ความดัน 1000 มิลลิบาร์เริ่มเกิดปฏิกิริยาได้ช้าและเริ่มเกิดไตรเอสเทอร์เมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 หลังจากนั้นระบบที่ใช้ความดัน 500 มิลลิบาร์จะเกิดปฏิกิริยาได้ช้า ตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 จนถึงชั่วโมงที่ 8 โดยมีการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นน้อยลง ขณะที่ระบบที่ใช้ความดัน 1000 มิลลิบาร์เกิดได้ไวขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าระบบที่ลดความดันจะเข้าสู่สมดุลได้ไวกว่า เนื่องจากระบบมีการกำจัดเมทานอลออกได้ไว และเมื่อพิจารณาสิ่งที่ได้จากปฏิกิริยาที่ความดัน 500 มิลลิบาร์ (รูปที่ 4.17) พบว่าสีของผลิตภัณฑ์เข้มขึ้นเมื่อเวลาให้การทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะที่ภาวะความดันต่ำและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง ทำให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เสียสภาพขณะเกิดปฏิกิริยา ขณะที่ระบบที่ใช้ความดัน 1000 มิลลิบาร์ ให้สีของผลิตภัณฑ์มีลักษณะใสและอ่อนกว่า ดังได้กล่าวไว้ข้างต้น (รูปที่ 4.11 (b)) นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและผลได้ของไตรเอสเทอร์ที่เวลา 8 ชั่วโมง (ตารางที่ 4.17) พบว่า ระบบที่ใช้ความดัน 1000 มิลลิบาร์ ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและผลได้ของไตรเอสเทอร์ที่สูงกว่าระบบที่ใช้ความดัน 500 มิลลิบาร์ ดังนั้น ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ 1000 มิลลิบาร์ ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ 99% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 81% โดยมวล



2263379310



รูปที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงผลได้ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) ที่ปฏิกิริยาที่ความดัน 500 มิลลิบาร์. Reaction condition: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 °C; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h.



รูปที่ 4.17 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลิโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ความดัน 500 มิลลิบาร์ ที่เวลาต่างๆ (a) 2 ชั่วโมง (b) 5 ชั่วโมง และ (c) 8 ชั่วโมง

4.4.6 ผลของชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) ต่อการสังเคราะห์ไตรเมทิลอล โพรเพนเอสเทอร์

ตารางที่ 4.18 แสดงการเปรียบเทียบชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C_8-C_{10} และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน $C_{12}-C_{14}$ ในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) พบว่าให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน ทุกอัตราส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) สามารถใช้ได้กับเมทิลเอสเทอร์หลายชนิด โดยไม่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง



ตารางที่ 4.17 ผลของความดันต่อการสังเคราะห์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลลอโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Pressure (mbar)	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	1000	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	101.1
2	500	92.4	>99.9	1.3	22.2	75.5	-	1.2	20.5	69.7	-	102.2

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%, temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

ตารางที่ 4.18 ผลของชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันต่อการสังเคราะห์ไตรเมทิลออโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Entry	Type of FAME	Ratio FAME:TMP	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (%)				Mass
			Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	balance (%)
1	C ₈ -C ₁₀ FAME	3.5:1	>99.9	>99.9	1.8	17.4	80.7	-	1.8	17.4	80.7	-	101.1
2	C ₈ -C ₁₀ FAME	5:1	56.0	>99.9	-	19.8	80.2	-	-	11.1	44.9	-	105.4
3	C ₈ -C ₁₀ FAME	6:1	47.8	>99.9	-	10.9	89.1	-	-	5.21	42.6	-	104.1
4	C ₁₂ -C ₁₄ FAME	3.5:1	>99.9	>99.9	1.1	18.3	80.6	-	1.1	18.3	80.6	-	101.1
5	C ₁₂ -C ₁₄ FAME	5:1	58.2	>99.9	-	20.2	79.8	-	-	12.1	45.4	-	102.4
6	C ₁₂ -C ₁₄ FAME	6:1	50.9	>99.9	-	17.5	82.5	-	-	8.9	42.0	-	104.4

Reaction conditions: catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.



4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500)

ตารางที่ 4.19 พบว่าการนำ KF/HTC-500(500) ที่ใช้ครั้งแรกมาทำปฏิกิริยาต่อจะให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ลดลงเล็กน้อย และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ครั้งที่สองมาทำปฏิกิริยาต่อจะให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและการเลือกจำเพาะต่อไตรเอสเทอร์ลดลงจากเดิมอย่างมาก เมื่อพิจารณาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.19) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ครั้งแรก (used KF/HTC-500(500)) ยังคงปรากฏวัฏภาคหลัก คือ ออกไซด์ผสมของ Mg-Al แต่วัฏภาค $KMgF_3$ และโพแทสเซียมออกไซด์มีปริมาณลดลง ซึ่งน่าจะส่งผลให้ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิด memory effect ขึ้นจึงพบวัฏภาคแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ แต่ระนาบผลึก (003) กว้างขึ้น ($d_{003} = 9.82 \text{ \AA}$) เมื่อเทียบกับ KF/HTC-500 ก่อนใช้ ($d_{003} = 7.87 \text{ \AA}$) ซึ่งอาจจะเกิดจากการแทรกสอดของไตรเมทิลอลโฟรเพน, มอนอเอสเทอร์หรือไดเอสเทอร์ หลังจากนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (regenerated KF/HTC-500(500)) ปรากฏวัฏภาคคล้ายกับ KF/HTC-500(500) แต่วัฏภาค $KMgF_3$ และโพแทสเซียมออกไซด์มีปริมาณลดลง และเมื่อศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน (รูปที่ 4.20) พบการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 20% โดยช่วงอุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ภายในชั้นบุรูไซด์หรือไตรเมทิลอลโฟรเพนที่อาจแทรกสอดในช่องว่างระหว่างชั้น และช่วงอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส อาจเป็นกลุ่มผลิตภัณฑ์ที่แทรกสอดในช่องว่างระหว่างชั้น ได้แก่ มอนอเอสเทอร์, ไดเอสเทอร์หรือไตรเอสเทอร์ เป็นเพราะสารกลุ่มนี้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง นอกจากนี้การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส น่าจะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนต ($MgCO_3$) ที่เกิดขึ้นระหว่างการวิเคราะห์เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เกิดการดูดซับเชิงเคมี (chemisorption) กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส

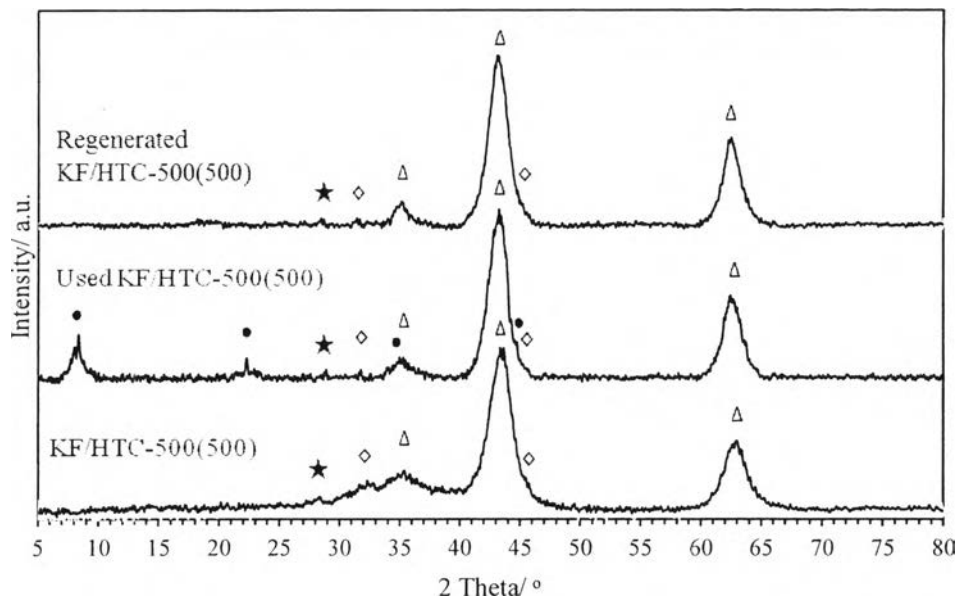


ตารางที่ 4.19 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500)^a ต่อการสังเคราะห์ C₁₂-C₁₄ ไตรเมทิลอลิพรินเอสเทอร์

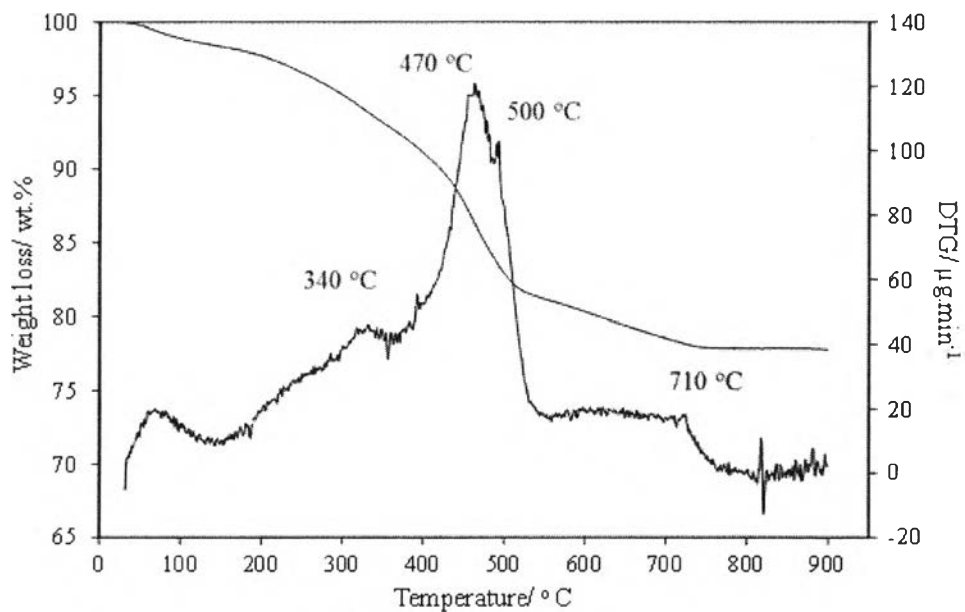
Entry	Regeneration	FAME	TMP	Production distribution (%)				Yield (wt.%)				Mass balance (%)
		Conversion (wt.%)	Conversion (wt.%)	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	Mono esters	Di esters	Tri esters	Fatty acid	
1	-	>99.9	>99.9	1.1	18.3	80.6	-	1.1	18.3	80.6	-	101.1
2	1	97.8	>99.9	2.3	20.0	77.7	-	2.2	19.56	75.9	-	101.6
3	2	79.2	>99.9	11.4	25.5	63.1	-	9.0	20.2	49.9	-	101.4

Reaction conditions: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; catalyst amount, 5 wt.%; temperature, 170 °C; time, 8 h; under N₂ flow.

^aCatalyst was regenerated by calcination at 120 °C for 1 h and then 500 °C for 4 h.



รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของ KF/HTC-500(500), used KF/HTC-500(500) และ regenerated KF/HTC-500(500) (สัญลักษณ์ : ● = Mg-Al LDH, Δ = Mg-Al mixed oxide ★ = K₂O และ ◇ = KMgF₃)



รูปที่ 4.19 การสลายตัวทางความร้อนของ used KF/HTC-500(500)