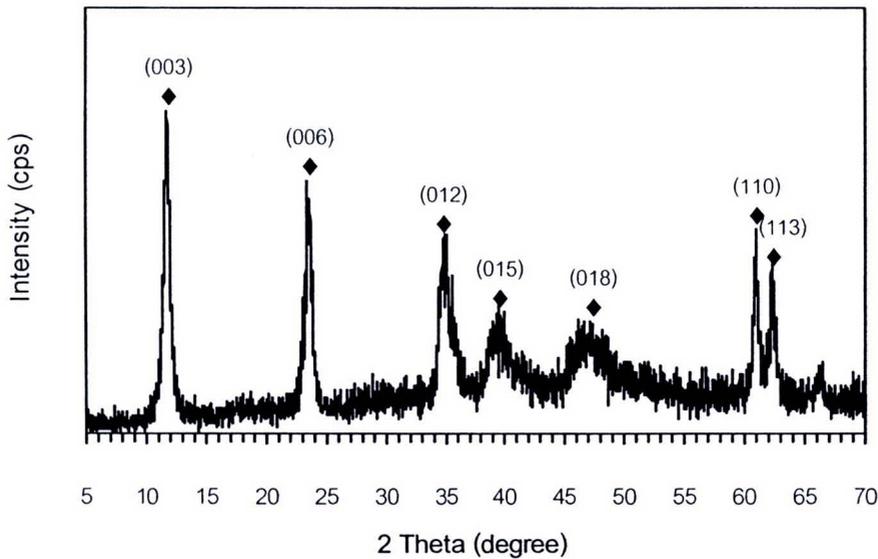


## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

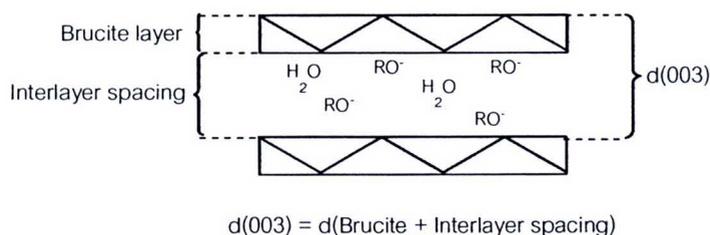
เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติหรือมาจากการสังเคราะห์ที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมนั้นมักมีลักษณะโครงสร้างแบบไฮดรทัลไซต์ (hydrotalcite) โดยประกอบด้วยชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีโลหะสองบวกและสามบวก คือ แมกนีเซียมและอะลูมิเนียมจัดเรียงตัวแบบออกตะฮีดรอลกับไฮดรอกไซด์ไอออน เกิดซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยมีโมเลกุลน้ำและคาร์บอเนตไอออนเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น ให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นประมาณ 2.80-2.90 อังสตรอม [31] เมื่อทำการสังเคราะห์และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้รูปแบบ XRD ดังรูปที่ 4.1



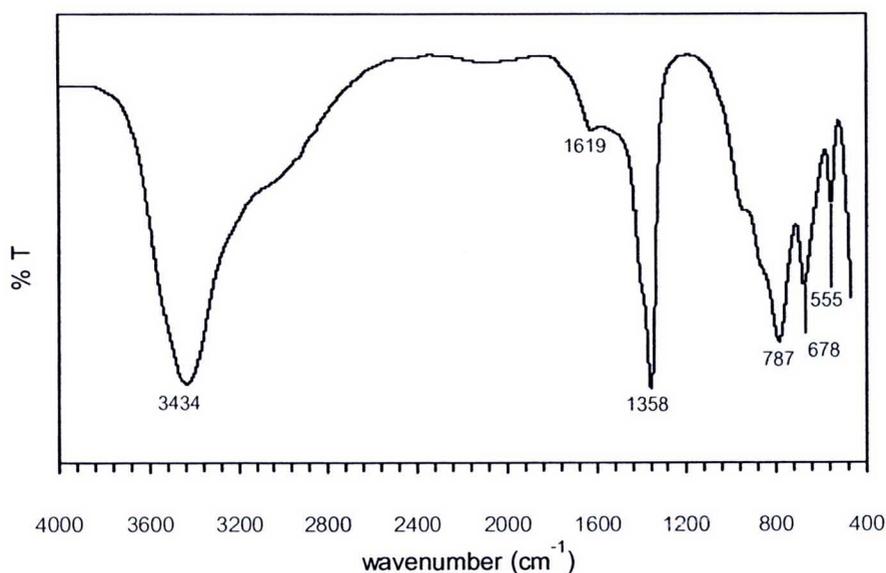
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น  $[\text{CO}_3^{2-}\text{-MgAl LDH}]$  (สัญลักษณ์  $\blacklozenge$  = hydrotalcite)

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนประจุลบภายในช่องว่างระหว่างชั้น ( $\text{CO}_3^{2-}\text{-MgAl LDH}$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 11.62, 23.46, 35.14, 39.76, 47.3, 60.98 และ 62.24 [32] ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างแบบไฮดรทัลไซต์ มีความเป็นเนื้อเดียวกันของโครงสร้าง

ไม่มีการเจือปนของเฟสอื่น เช่น  $Mg(OH)_2$  หรือ  $Al(OH)_3$  แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดเป็นโครงสร้างของโลหะไฮดรอกไซด์สมบูร์น โดยมีการสะท้อนที่ระนาบผลึก (003), (006), (009), (012), (015), (018), (110) และ (113) โดยพีคมีความเข้มสูง แสดงให้เห็นว่าลักษณะโครงสร้างมีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง เมื่อพิจารณาระนาบผลึก (003) ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d_{spacing}$ ) ดังกล่าวเป็นผลรวมของระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) และชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (brucite layer, 4.8 อังสตรอม) ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ดังนั้นสามารถนำระนาบผลึกดังกล่าวมาคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ ตามสมการของ Bragg's Equation และระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นได้ (ดังแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ง) ให้ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d_{(003)}$ ) เท่ากับ 7.56 อังสตรอมและระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น 2.76 อังสตรอม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ S.K. Sharma และคณะ [33] ที่มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 2.85 อังสตรอม และเมื่อพิจารณาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏรูปแบบ ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 ระนาบผลึก (003) ของโครงสร้างเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.3 รูปแบบ FTIR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น  $[CO_3^{2-}-MgAl\ LDH]$

รูปที่ 4.3 แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น ปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ O-H stretching ที่จำนวนคลื่น 3434 เซนติเมตร<sup>-1</sup> และ metal-O ที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 1000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เนื่องมาจากโครงสร้างของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ โดยหมู่ฟังก์ชันที่จำนวนคลื่น 1619 และ 1358 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นเนื่องมาจากโมเลกุลน้ำและคาร์บอนเนตไอออน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีคาร์บอนเนตไอออนและโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างจริง

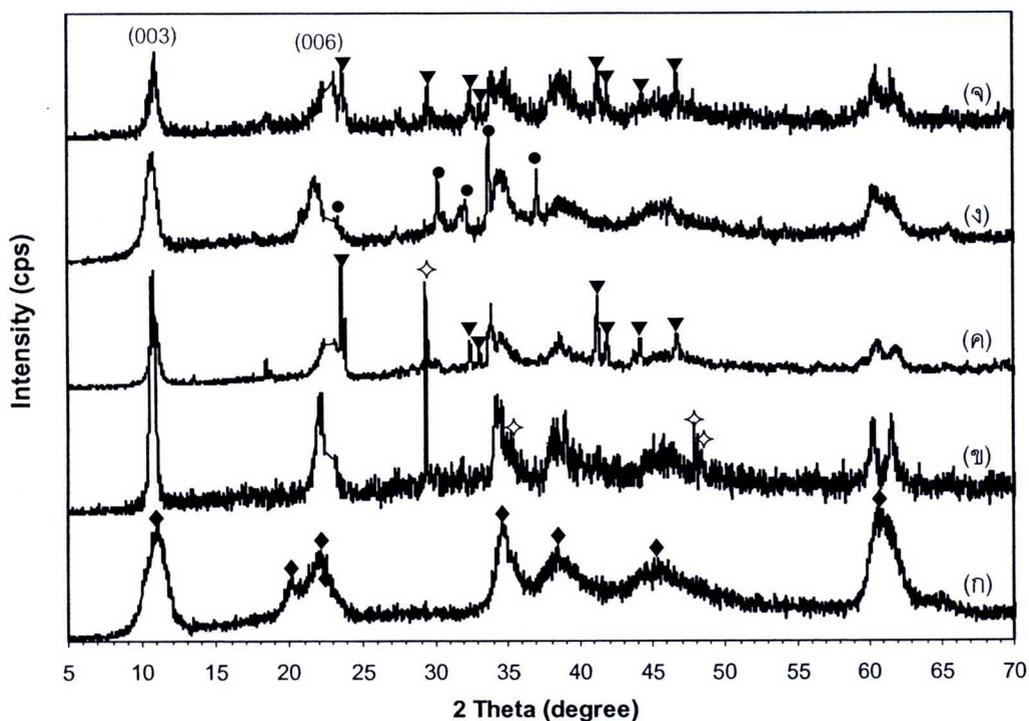
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FTIR ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งมีคาร์บอนเนตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบเพียง 2.76 อังสตรอม ซึ่งคาดว่าในแง่ของการนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ยาก และประกอบกับคาร์บอนเนตไอออนเป็นไอออนที่มีความเป็นเบสอ่อนส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ช้า ซึ่งเมื่อนำไปศึกษาการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตเพียง 38.4 เปอร์เซ็นต์และผลได้ของโมโนลอรเรนเท่ากับ 29.1 เปอร์เซ็นต์ จึงทำการดัดแปรโครงสร้างโดยสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนโดยผ่านเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นเพื่อขยายช่องว่างระหว่างชั้นและเพิ่มสมบัติความเป็นเบส โดยทำการสอดแทรกโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อช่วยให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์สูงสุด ซึ่งนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนมาศึกษาลักษณะสมบัติโดยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

#### 4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

งานวิจัยนี้ศึกษาการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ได้แก่ เมทอกไซด์ไอออน ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), เอทอกไซด์ไอออน ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ), ไอโซโพรพอกไซด์ไอออน ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ ) และเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ( $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ ) ผ่านเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้รูปแบบ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.4

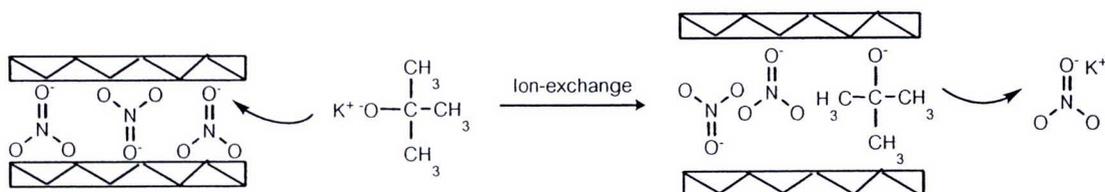
รูปแบบ XRD ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีในเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ให้เป็นวัสดุตั้งต้นในการสอดแทรก ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 11.2, 22.7, 34.4, 38.6, 45.5, 61.8 และ 65.7 ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์ แบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) มีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 3.04 อังสตรอม จากลักษณะพีคที่ค่อนข้าง

กว้างแสดงถึงลักษณะของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่เป็นวัสดุตั้งต้น (layered host) ในการสอดแทรก แอลคอกไซด์ไอออนนั้นมีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำ ภายหลังจากการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิดเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น แสดงรูปแบบ XRD ภายหลังจากการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนได้ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ข) ถึง (จ) พบลักษณะโครงสร้างรูปแบบ XRD ยังคงลักษณะเฟสแบบไฮโดรทัลไซต์ แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้นไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเดิม เนื่องจากยังคงลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์เช่นเดียวกับโครงสร้างเดิมก่อนการสอดแทรก เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของโครงสร้างภายหลังจากการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออน พบว่า เมื่อทำการสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออนลักษณะของพีคจะมีความแหลมและความเข้มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าภายหลังจากสอดแทรกนั้นเกิดความเป็นผลึกของโครงสร้างมากขึ้น เนื่องจากเมทอกไซด์ไอออนมีความยาวสายโซ่สั้นส่งผลให้สอดแทรกเข้าสู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ได้ง่ายกว่าการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนที่มีสายโซ่ยาว ทำให้เมทอกไซด์ไอออนสอดแทรกเข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นได้อย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงตัวอย่างโครงสร้างของแอลคอกไซด์ตามตารางที่ 2.4



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{NO}_3^-$ -MgAl LDH, (ข)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ค)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ง)  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH และ (จ)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH (สัญลักษณ์ ♦ = hydroxalcite, ▼ =  $\text{KNO}_3$ , ● =  $\text{LiNO}_3$ , ◈ =  $\text{NaNO}_3$ )

นอกจากนั้น รูปแบบ XRD แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแลกเปลี่ยน แอลคอกไซด์ไอออนนั้นไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอดโครงสร้าง พบพีคของโซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ), โพแทสเซียมไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ ) และลิเทียมไนเตรต ( $\text{LiNO}_3$ ) ซึ่งคาดว่าเฟสดังกล่าวเป็นผลจากกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างระหว่างชั้น ดังแสดงตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 ซึ่งให้เห็นว่าเกิดการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่ภายในโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในช่องว่างระหว่างชั้นจริง [27] โดยแสดงกลไกการแลกเปลี่ยนแอลคอกไซด์ ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ดังรูปที่ 4.5



**รูปที่ 4.5** กลไกการแลกเปลี่ยนไนเตรตไอออนกับแอลคอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

เมื่อพิจารณาระนาบผลึกภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออน พบว่ามีการเลื่อนของระนาบผลึก (003) ที่  $2\theta$  ประมาณ 11.2 ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น ( $\text{NO}_3^-$ -MgAl LDH) ไปทาง  $2\theta$  ต่ำลงเมื่อทำการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิด แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้นส่งผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d_{\text{spacing}}$ ) เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือกล่าวได้ว่าการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนส่งผลให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังแสดงระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังจากสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระนาบผลึก (003)		ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น, ILS <sup>n</sup> (อังสตรอม)	ผลต่างระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น $\Delta$ ILS <sup>m</sup> (อังสตรอม)
	ตำแหน่ง 2 $\theta$	ระยะห่างระหว่างระนาบ (อังสตรอม)		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -MgAl LDH	11.62	7.56	2.76	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -MgAl LDH	11.20	7.84	3.04	0
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	10.74	8.18	3.38	0.34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	11.02	7.97	3.17	0.13
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	10.76	8.17	3.37	0.33
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	10.88	8.08	3.28	0.24

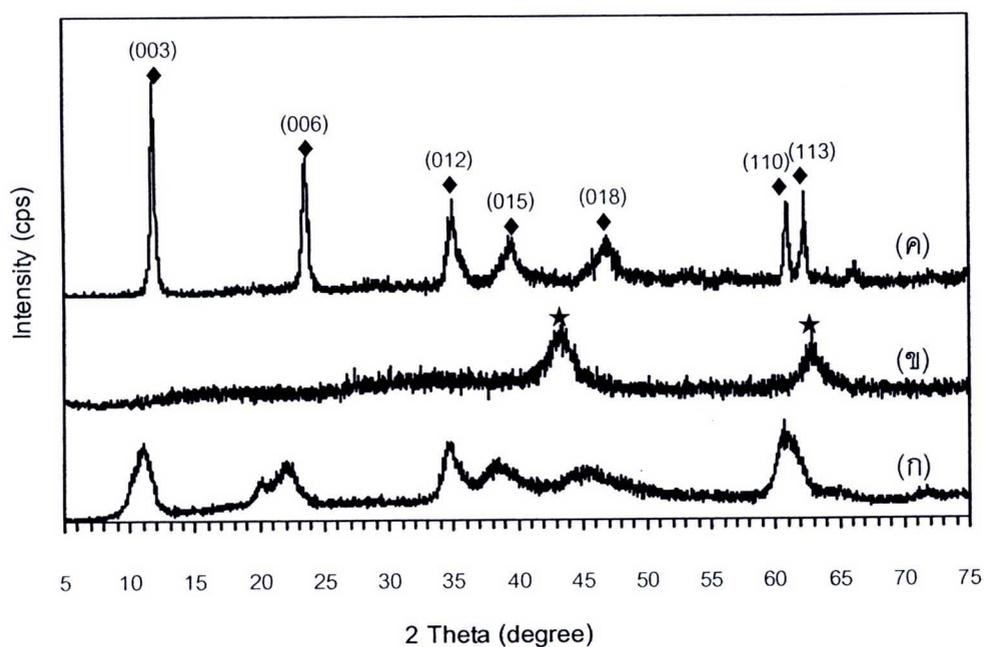
<sup>n</sup>ILS คือ ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) ซึ่งคำนวณจากระยะห่างระหว่างระนาบ(003)-ความหนาของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (4.8 อังสตรอม)

<sup>m</sup> $\Delta$ ILS คือ ผลต่างของระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนกับระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - MgAl LDH (3.04 อังสตรอม)

ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่คำนวณได้ตามตารางที่ 4.1 พบว่าระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-MgAl LDH) ก่อนการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนเท่ากับ 3.04 อังสตรอม ภายหลังจากสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนจะส่งผลให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้น โดยพบว่าระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเกิดการขยายเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (0.13 - 0.34 อังสตรอม) แสดงให้เห็นว่าลักษณะการจัดเรียงตัวของผลึกภายหลังจากสอดแทรกของแอลคอกไซด์ไอออนนั้นมีการจัดเรียงตัวแบบขนานอนขนาน (parallel) กับชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น แต่ลักษณะของการเพิ่มขึ้นนั้นไม่เป็นไปตามแนวโน้มในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ซึ่งให้เห็นว่าการสอดแทรกของแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์นั้นไม่มีรูปแบบที่แน่นอน ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นไม่เพิ่มตามขนาดสายโซ่ของแอลคอกไซด์ไอออนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยพบว่าเมทอกไซด์ไอออน มีความสามารถในการสอดแทรกเข้าสู่ภายในโครงสร้างให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นสูงสุดเท่ากับ 3.38 อังสตรอม ถึงแม้ว่าจะมีขนาดสายโซ่สั้นที่สุดเมื่อเทียบไอออนอีก 3 ชนิด ซึ่งคาดว่ากรรมิขนาดสายโซ่สั้นส่งผลให้เกิดการสอดแทรกเข้าไปกระจายในชั้นช่องว่างระหว่างชั้นได้ง่าย โดยระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่ขยายมากขึ้นเป็นผลเฉลี่ยจากหลายไอออนภายในโครงสร้างที่สอดแทรกพร้อมกันอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้น เช่น ไนเตรตไอออน

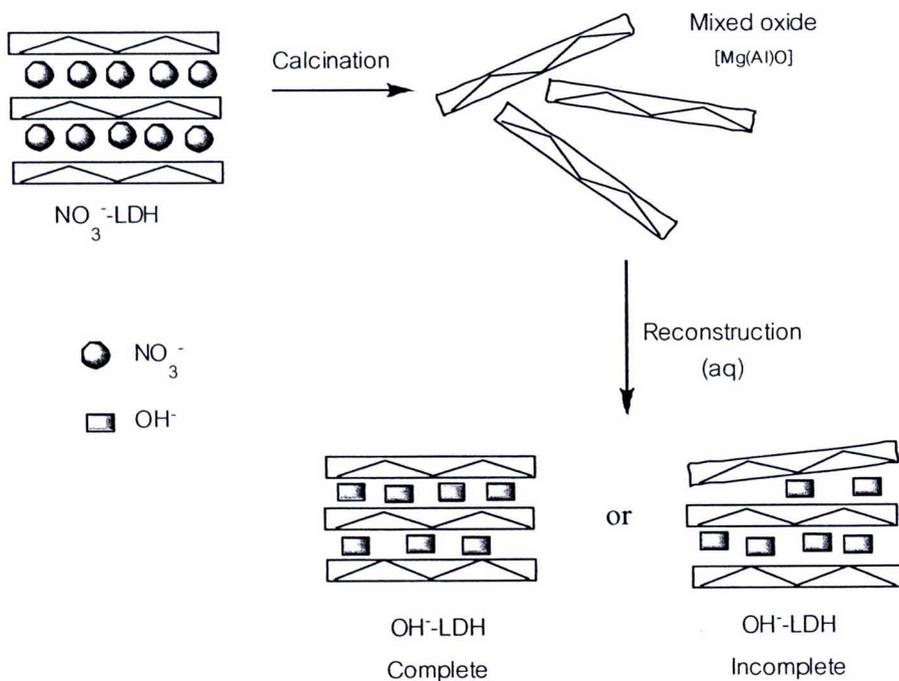
ที่เป็นไอออนเติมภายในโครงสร้างหรือโมเลกุลน้ำ ซึ่งคาดว่ามียอดประจุบวกทางเคมีแสดงได้ตามสมการ  $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{(x/n-y)}(OR)_y \cdot mH_2O$  โดย A คือ ไอออนเติมภายในโครงสร้าง และ OR คือ แอลคอกไซด์ไอออน โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ E. Garder และคณะ [25] ที่พบว่า การสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออนให้ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นสูงสุดเท่ากับ 4.04 อังสตรอม เมื่อเทียบกับการสอดแทรกด้วย เอทอกไซด์ ไอโซโพรพอกไซด์และเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน

โดยทั่วไปการดัดแปรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานิยมดัดแปรโดยการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งมีสมบัติเป็นเบสที่แรงเข้าสู่โครงสร้างเพื่อเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ ได้ดี เช่น งานวิจัยของ Corma และคณะ [2] ศึกษาการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ โดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ พบว่าเมื่อนำไปใช้เร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลโอเลอีนกับกลีเซอรอลสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นว่าการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างส่งผลในทางที่ดีในการนำไปเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยที่ทำการศึกษานี้จึงทำการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนเพื่อศึกษาเปรียบเทียบในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน ดังแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนที่สังเคราะห์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $NO_3^-$ -MgAl LDH, (ข) calcined MgAl LDH (500 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง) และ (ค)  $OH^-$ -MgAl LDH (สัญลักษณ์ ★ = MgO, ◆ = hydrotalcite)

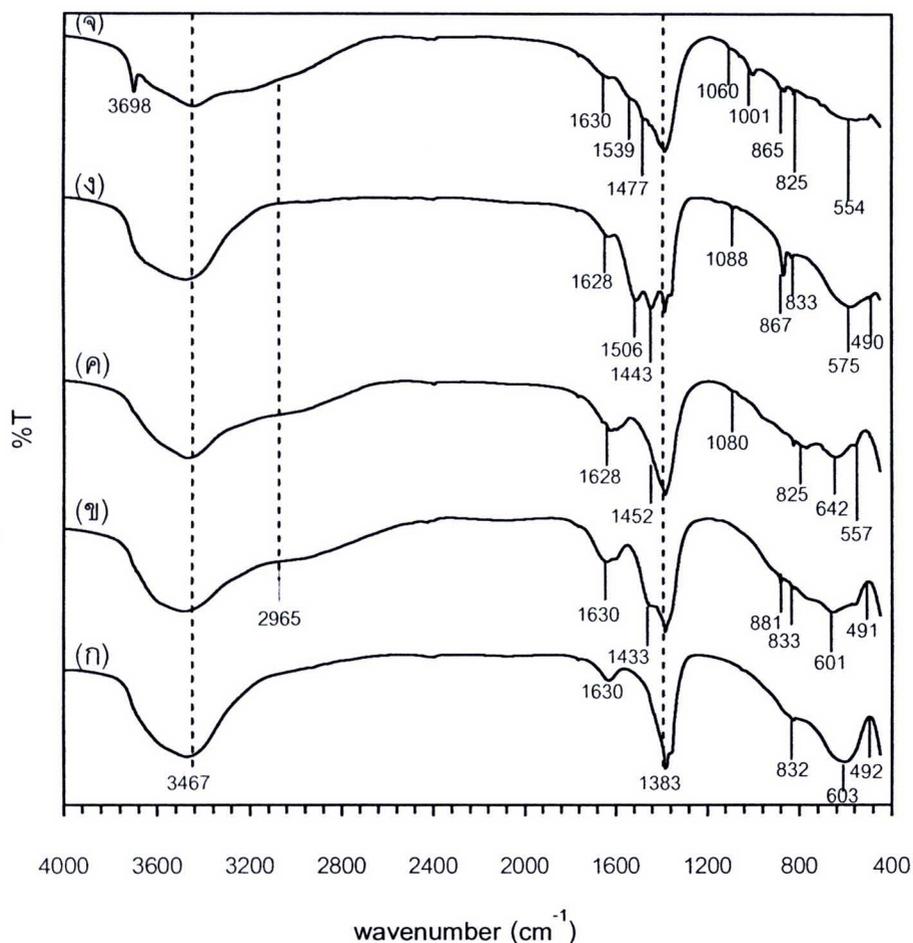
รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน (OH) โดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ ในขั้นตอนแรกนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ก) ที่มีโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง โดยที่อุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์กลายเป็นโลหะออกไซด์ผสมของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมออกไซด์ ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 42 และ 62 ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ข) และเมื่อทำการฟื้นฟูสภาพโดยทำการสัมผัสกับน้ำ พบว่าโครงสร้างสามารถกลับสู่โครงสร้างแบบไฮโดรทัลไซต์เหมือนโครงสร้างเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ค) โดยแสดงแผนภาพกระบวนการฟื้นฟูสภาพได้ดังรูปที่ 4.7 และจากพีคที่ปรากฏมีความเข้มและความแหลมของพีคเพิ่มขึ้นภายหลังการฟื้นฟูสภาพ แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะความเป็นผลึกสูงขึ้นเนื่องจากการฟื้นฟูสภาพทำที่ภาวะอุณหภูมิสูงส่งผลช่วยให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น และมีการฟื้นฟูสภาพโดยสมบูรณ์เนื่องจากไม่ปรากฏเฟสของโลหะออกไซด์ผสม โดยมีระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 2.92 อังสตรอม ซึ่งแคบกว่าของโครงสร้างเดิมก่อนการสอดแทรก เนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าไนเตรตไอออน เมื่อสอดแทรกแล้วส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นแคบลง



รูปที่ 4.7 กระบวนการสอดแทรกไฮดรอกไซด์ไอออนโดยวิธีการฟื้นฟูสภาพ

#### 4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR

ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญด้วยเทคนิค FTIR ได้ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญปรากฏสเปกตรัมดังรูปที่ 4.8

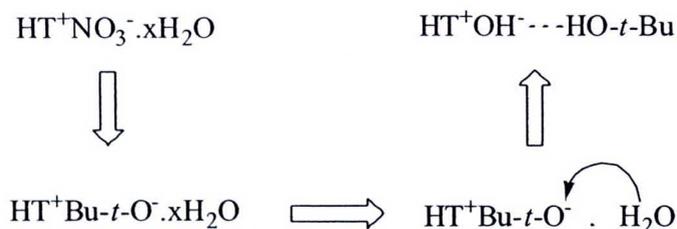


รูปที่ 4.8 รูปแบบ FTIR สเปกตรัมของ (ก)  $\text{NO}_3^-$ -MgAl LDH, (ข)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ค)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ง)  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH และ (จ)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH

รูปแบบ FTIR ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีไนเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการสอดแทรก ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ก) พบว่า เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้นก่อนการสอดแทรกมีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ ปรากฏจำนวนคลื่นที่  $3467 \text{ cm}^{-1}$  จากการสั่นของฟังก์ชัน O-H stretching ของหมู่ไฮดรอกไซด์ในชั้นโลหะไฮดรอกไซด์และโมเลกุลน้ำที่อยู่

ภายในช่องว่างระหว่างชั้น โดยโมเลกุลของน้ำแสดงหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญที่จำนวนคลื่น 1630 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นฟังก์ชัน O–H bending และที่จำนวนคลื่น 1383 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นเนื่องจากฟังก์ชัน N–O stretching ของไนเตรตไอออน และสเปกตรัมที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 1000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นเนื่องจาก Metal–O stretching และ bending ของโลหะในชั้นไฮดรอกไซด์ และภายหลังการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนนั้นมีรูปแบบสเปกตรัมใกล้เคียงกับสเปกตรัมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ตั้งต้น ดังแสดงในรูป 4.8 (ข) ถึง (จ) โดยพบแถบเพิ่มที่จำนวนคลื่นในช่วง 1400 ถึง 1500 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นการสั่นของฟังก์ชัน C–C bending ในขณะที่จำนวนคลื่นประมาณ 2800-3000 และ 1060 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เป็นการสั่นของฟังก์ชัน C–H stretching และ C–O stretching ตามลำดับ อันเนื่องมาจากโมเลกุลของแอลคอกไซด์ที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ จากแถบที่ปรากฏภายหลังผ่านการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ชนิดต่างๆ พบว่า ยังคงปรากฏสเปกตรัมที่จำนวนคลื่น 1383 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นฟังก์ชัน N–O stretching ของไนเตรตไอออน แสดงให้เห็นว่าภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนยังคงเหลือไนเตรตไอออนอยู่ในโครงสร้าง

สเปกตรัมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนดังแสดงในรูปที่ 4.8 (จ) พบจำนวนคลื่นในช่วง 3000-4000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เกิดการแยกออกเป็น 2 แถบ คาดว่าเป็นผลจากการเกิด OH<sup>-</sup> ที่จำนวนคลื่น 3698 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เนื่องจากเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีความแข็งแรงสูงและจากลักษณะโครงสร้างที่มีโมเลกุลน้ำอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นทำให้เกิดการโปรโตเนตจากโมเลกุลน้ำให้กับเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ทำให้แปรสภาพเป็นเตริต-บิวทานอล และ OH<sup>-</sup> บางส่วน แสดงให้เห็นว่าเมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นแล้วสามารถเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออนร่วมกันภายในช่องว่างระหว่างชั้น [34] ได้ ซึ่งสอดคล้องกับแถบของโมเลกุลน้ำที่ลดลงซึ่งคาดว่ากลไกการเกิดสามารถแสดงได้ตามรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดไฮดรอกไซด์ไอออนผ่านเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิด จะเห็นว่าเมื่อขนาดโมเลกุลของแอลคอกไซด์ไอออนมีขนาดใหญ่ขึ้นเกิดการ

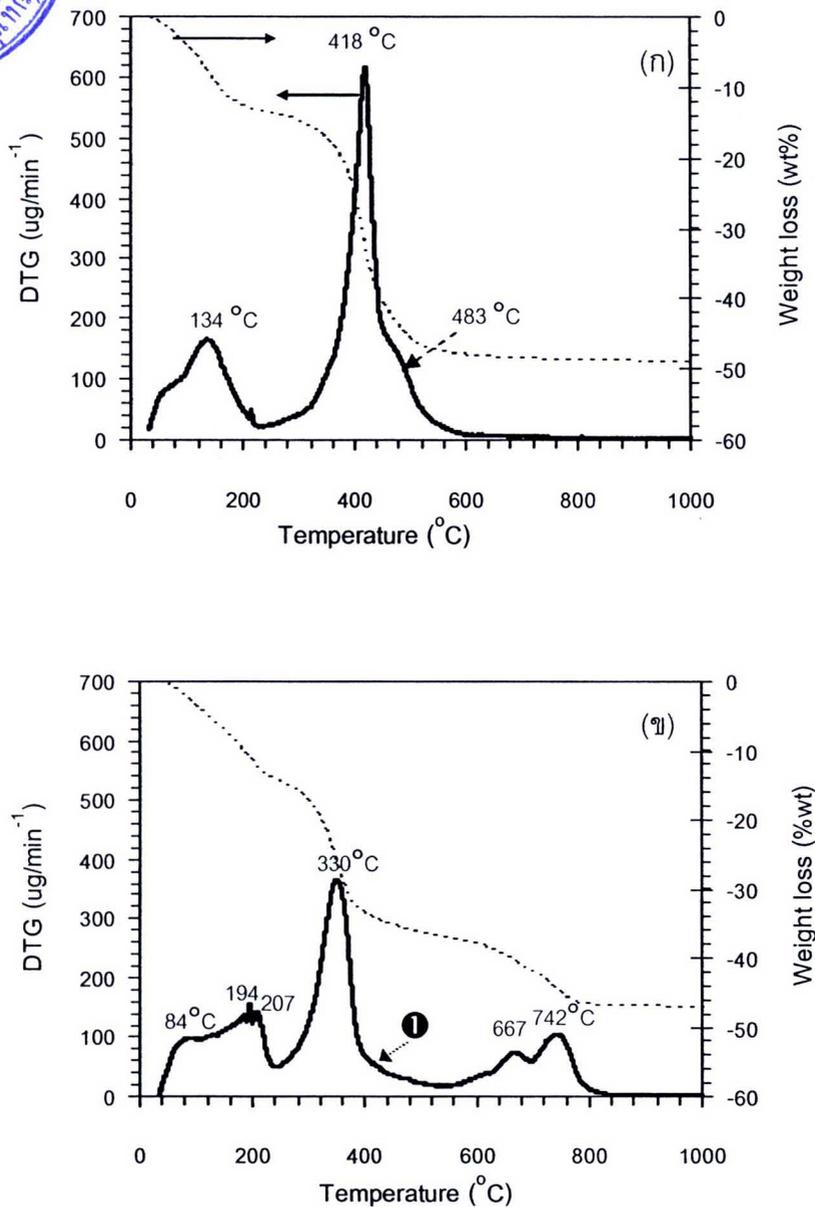
เลือนของสเปกตรัมที่จำนวนคลื่นในช่วง 1400-1500 เซนติเมตร<sup>-1</sup> และการเลือนของแถบที่จำนวนคลื่นต่ำกว่า 1000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ไปยังจำนวนคลื่นที่สูงขึ้นคาดว่าเป็นผลจากลักษณะการยึดเกาะกันระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์กับแอลคอกไซด์ไอออนมีลักษณะการยึดเกาะอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นมีความแข็งแรงมากขึ้น ดังสรุปฟังก์ชันที่สำคัญได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ

จำนวนคลื่น (เซนติเมตร <sup>-1</sup> )	หมู่ฟังก์ชัน
~3698	O-H free ion
3300-3500	O-H stretching ของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์
2800-3000	C-H stretching ของแอลคอกไซด์ไอออน
1630	O-H bending ของโมเลกุลน้ำ
1400-1600	C-C bending ของแอลคอกไซด์ไอออน
1385	N-O stretching ของไนเตรตไอออน
1060	C-O stretching ของแอลคอกไซด์ไอออน
ต่ำกว่า 1000	Metal-O หรือ O-Metal-O ของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์

#### 4.1.3 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TG/DTA

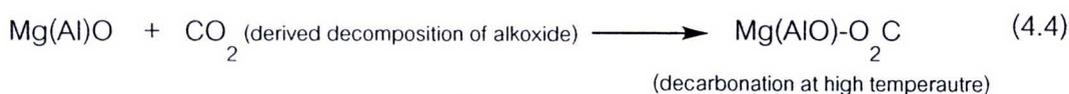
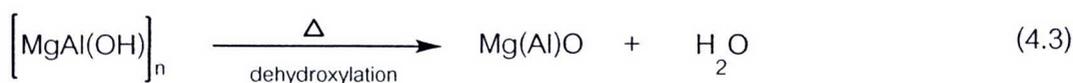
ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการดัดแปรโครงสร้างโดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค TG/DTA แสดงโปรไฟล์ตัวอย่างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีไนเตรตเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการสอดแทรกและเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 โปรไฟล์ TG/DTG ของ (น) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-MgAl LDH และ (ข) t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>-</sup>-MgAl LDH

โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มี ไนเตรตไอออนเป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (น) แสดงการสลายตัวแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นหรือน้ำที่ดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 13 ช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 418 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (dehydroxylation) ดังสมการที่ 4.3 ร้อยละ 29.14 ต่อเนื่องกับการสลายตัวช่วงที่สามของไนเตรตไอออนที่อุณหภูมิ 483 องศาเซลเซียส ร้อยละ 6.43 ภายหลังทำการแทรกแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่โครงสร้างพบว่าโปรไฟล์การสลายตัว

ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีลักษณะการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยการสอดแทรก แอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิดจะมีลักษณะโปรไฟล์ที่คล้ายกัน ดังแสดงตัวอย่างโปรไฟล์การสลายตัวในภาคผนวก จ จากรูปที่ 4.10 (ข) แสดงตัวอย่างลักษณะการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน มีการสลายตัวช่วงแรก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 210 องศาเซลเซียสเป็นการสูญเสียน้ำที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ น้ำภายในช่องว่างระหว่างชั้น ช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 348 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นต่อเนื่องกับการสลายตัวของไนเตรตไอออน (หมายเลข ๑) ที่เหลืออยู่ภายในโครงสร้าง เมื่อเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของเตริต-บิวทอกไซด์ที่ สอดแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์กับอุณหภูมิการสลายตัวของ โปแทสเซียมบิวทอกไซด์ (*t*-BuOK) ที่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 286 องศาเซลเซียส [27] ซึ่งให้เห็นว่าเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนเมื่อสอดแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นจะมีอันตรกิริยาทางประจุที่ แข็งแรงกับชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ และช่วงที่สามที่อุณหภูมิ 580-800 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นการ สลายตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ (เกิดจากการสลายตัวของเตริต-บิวทอกไซด์) ที่ดูดซับบนผิวของโลหะ ออกไซด์ผสมในรูปแบบคาร์บอเนต ตามสมการที่ 4.4 ส่งผลให้มีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิดังกล่าว



เมื่อพิจารณาช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของตัวแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิดภายในโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์และทำการเทียบปริมาณในการสอดแทรกคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในการสอดแทรกเทียบกับสารตั้งต้นของแอลคอกไซด์ไอออนชนิดนั้นๆ (การคำนวณแสดงในภาคผนวก จ) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่า เมื่อขนาดแอลคอกไซด์ไอออนมีสายโซ่ยาวขึ้นจะมีอุณหภูมิในการสลายตัวจากโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่ามีการจัดเรียงตัวยึดเกาะภายในโครงสร้างที่แข็งแรง โดยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนมีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงสุดที่ 348 องศาเซลเซียส แต่ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแอลคอกไซด์ไอออนเข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นลดลงเมื่อขนาดของแอลคอกไซด์ไอออนมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เดิมก่อนการแลกเปลี่ยนไอออนมีระยะช่องว่างระหว่าง

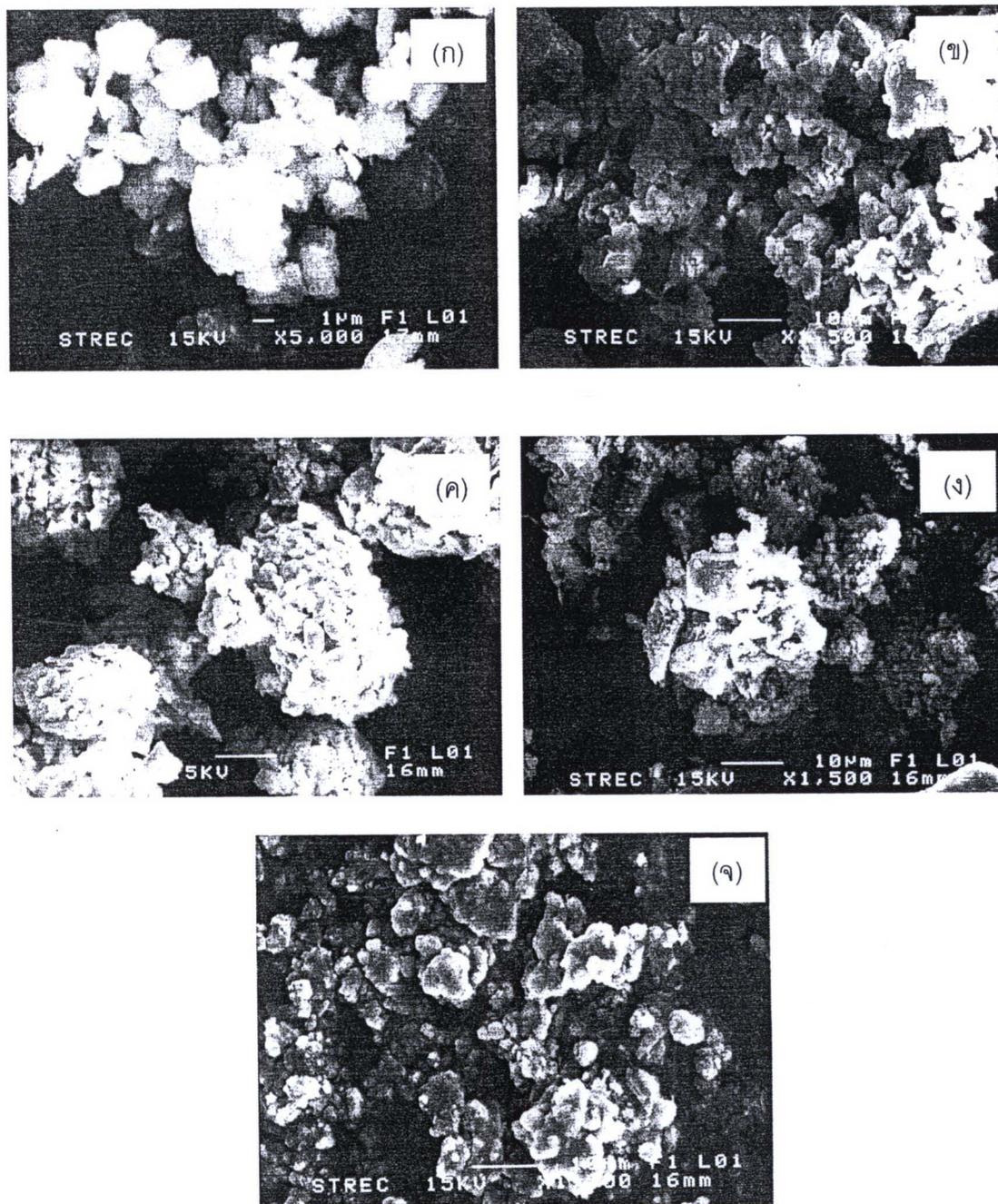
ชั้นที่แคบส่งผลให้การแพร่เข้าไปเกิดการแลกเปลี่ยนในกรณีที่เป็นไอออนโมเลกุลใหญ่นั้นเกิดขึ้นได้ยาก โดยเมทอกไซด์ไอออนสามารถแทรกเข้าสู่ภายในโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ได้สูงสุด คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสอดแทรก เท่ากับ 0.96 โมลเปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.3 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวและปริมาณของแอลคอกไซด์ที่สอดแทรกได้ในเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัว (°C)	ปริมาณแอลคอกไซด์ $\times 10^{-3}$ (mol/g <sub>catalyst</sub> )	เปอร์เซ็นต์ การสอดแทรก (mol%)
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	311	5.84	0.96
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	315	3.93	0.74
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	320	3.61	0.64
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>-</sup> -MgAl LDH	348	3.21	0.44

#### 4.1.4 การวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM

ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงได้ในรูปที่ 4.10 (ก) พบลักษณะอนุภาคเป็นแผ่นผลึก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.9 ไมโครเมตร โดยภายหลังการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออนแต่ละชนิด พบว่าเกิดการเกาะรวมกลุ่มของอนุภาคเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการสอดแทรก ดังรูป 4.11 (ข) ถึง (จ) ให้ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้น เป็น 2.2, 4.4, 7.5 และ 7.8 ไมโครเมตร สำหรับเมทอกไซด์ เอทอกไซด์ ไอโซโพรพอกไซด์ เตรีต-บิวทอกไซด์ไอออน ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าเกิดการเกาะรวมกลุ่มนั้นเกิดจากโลหะไนเตรต ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการสอดแทรกโดยการแลกเปลี่ยนไอออน ได้แก่ โพแทสเซียมไนเตรต ลิเทียมไนเตรต โซเดียมไนเตรต ซึ่งปรากฏใน XRD ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น เกาะรวมกับเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ทำการสอดแทรก เนื่องจากโลหะไนเตรตดังกล่าวไม่ละลายในเตตระไฮโดรฟิวแรน ทำให้ล้างจากผลิตภัณฑ์ได้ไม่หมด



รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ (ก)  $\text{NO}_3^-$ -MgAl LDH, (ข)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ค)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -MgAl LDH, (ง)  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ -MgAl LDH และ (จ)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -MgAl LDH (กำลังขยาย 1500 เท่า)

## 4.2 การทดสอบการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอล

### 4.2.1 การศึกษาผลของชนิดแอลคอกไซด์

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดต่างๆ ต่อผลได้ของโมโนลอรินและการกระจายของผลิตภัณฑ์ ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของชนิดแอลคอกไซด์ต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตและกลีเซอรอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยา* (mol/g <sub>Catalyst</sub> ·h)	การเปลี่ยนเมทิลลอรเรต (mol%)	ผลได้ของโมโนลอริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
				โมโน-	ได-	ไตร-
Blank	0	0	0	0	0	0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - MgAl LDH	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> - MgAl LDH	0.166	71.8	58.9	82.0	17.9	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> - MgAl LDH	0.157	81.1	63.5	72.9	20.2	6.8
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup> - MgAl LDH	0.154	84.8	73.4	84.3	13.1	2.6
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>-</sup> - MgAl LDH	0.155	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8

ภาวะปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต, 6; อุณหภูมิ, 150 องศาเซลเซียส; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา, 3 ชั่วโมง

\*อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาคำนวณที่เวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของชนิดแอลคอกไซด์ต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ พบว่าการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอลในภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใดๆ แสดงว่าการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทิลลอรเรตกับกลีเซอรอลเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่มีไนเตรตไอออนเป็นไอออนประจุลบในช่องว่างระหว่างชั้น (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-MgAl LDH) นั้นเมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตไปเป็นผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากไนเตรตไอออนที่เป็นไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นนั้นมีความเป็นเบสที่ต่ำมากส่งผลให้ไม่สามารถประพฤติตัวเป็นนิวคลีโอไฟล์ช่วยให้

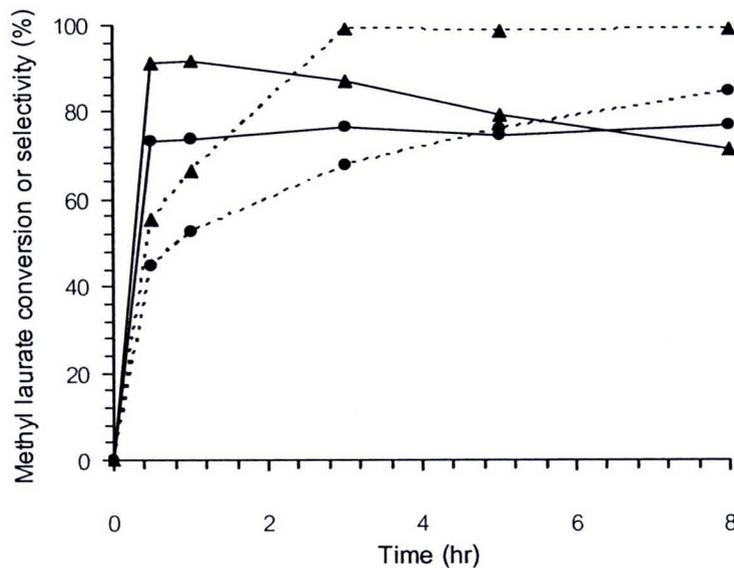
เกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ได้ แต่พบว่าเมื่อมีการดัดแปรโครงสร้างของ  $\text{NO}_3^- \text{MgAl LDH}$  โดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออน ได้แก่ เมทอกไซด์ ( $\text{CH}_3\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ), เอทอกไซด์ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ) ไอโซโพรพอกไซด์ ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ) และ เตรีต-บิวทอกไซด์ ( $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ) ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น พบว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนทั้ง 4 ชนิด จะส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงขึ้นให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์

เมื่อพิจารณาอัตราเร็วเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการดัดแปรโดยการสอดแทรกแอลคอกไซด์ไอออน ให้อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน มีอัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด เท่ากับ  $0.166 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$  เมื่อสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออน อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาจะลดต่ำลงสวนทางกับความแรงเบสของแอลคอกไซด์ไอออน แสดงให้เห็นว่าในการพิจารณาอัตราเร็วเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาควรพิจารณาความแรงเบสประกอบกับปริมาณของแอลคอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าไปได้ภายในช่องว่างระหว่างชั้น โดยเมทอกไซด์ไอออนสามารถสอดแทรกเข้าสู่ภายในของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ได้ปริมาณมากกว่าแอลคอกไซด์ชนิดอื่น เนื่องจากมีโมเลกุลขนาดเล็กและประกอบมีการขยายระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เพิ่มสูงสุด เท่ากับ 3.38 อังสตรอม จึงส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าสู่ช่องว่างระหว่างชั้นได้ง่ายและเกิดปฏิกิริยาได้เร็วเนื่องจากมีโอกาสสัมผัสกับเมทอกไซด์ไอออนที่มีปริมาณการสอดแทรกได้มากกว่าการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนชนิดอื่น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้มีอัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ในส่วนของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นมีความแรงเบสสูงสุดแต่จากโครงสร้างของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นมีลักษณะสายโซ่เป็นกิ่งทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ภายในโครงสร้างเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกได้ค่อนข้างยากส่งผลให้อัตราเร็วเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ  $0.155 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$  ซึ่งต่ำกว่าการสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออนที่มีโครงสร้างขนาดเล็ก

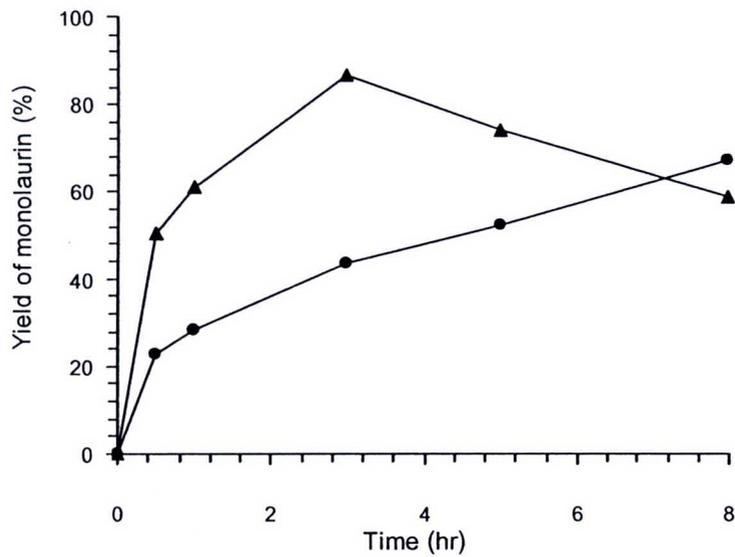
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ดัดแปรโครงสร้างโดยการสอดแทรกด้วยแอลคอกไซด์ไอออนนั้น นอกจากจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงขึ้นแล้ว ยังให้เปอร์เซ็นต์ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย ให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงสุด 99.0 เปอร์เซ็นต์เมื่อสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน เนื่องจากมีความแรงเบสสูงสุด มีค่า  $\text{pK}_a$  เท่ากับ -5 ซึ่งสอดคล้องกับผลได้ของโมโนลอรินที่เพิ่มเป็น 86.6 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ พบว่า การสอดแทรกด้วยเมทอกไซด์ไอออน

เอทอกไซด์ไอออน ไฮโดรอกไซด์ไอออน นั้นมีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์กลายเป็นได-และไตรกลีเซอไรด์มากกว่า เนื่องจากไอออนทั้ง 3 ชนิดนั้น เป็นไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน มีการยึดเกาะกับโครงสร้างของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์แข็งแรงน้อยกว่าเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน จากผลอุณหภูมิการสลายตัวของแอลคอกไซด์ไอออนโดยเทคนิค TG/DTA ทำให้เมื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาอาจเกิดการหลุดของไอออนจากภายในช่องว่างระหว่างชั้นสเฟลของผสมในปฏิกิริยา จากค่าพีเอชของผสมก่อนการทำปฏิกิริยานั้นมีค่าพีเอชเป็น 7 โดยภายหลังการทำปฏิกิริยาพบว่าพีเอชของผสมเป็น 9 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอาจมีแอลคอกไซด์ไอออนซึ่งมีสมบัติความเป็นเบสเกิดการหลุดจากโครงสร้างภายในช่องว่างระหว่างชั้นสเฟลของผสมในปฏิกิริยาทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายในเฟลของของผสม จึงเกิดผลิตภัณฑ์เป็น ได- และไตรกลีเซอไรด์ได้ง่ายเนื่องจากไม่สามารถควบคุมขนาดของผลิตภัณฑ์โดยช่องว่างระหว่างชั้นได้ ส่วนเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นคาดว่ามีการยึดเกาะในโครงสร้างแข็งแรง ทำให้เกิดการหลุดหลุดได้ยาก ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนมากเกิดภายในช่องว่างระหว่างชั้น ส่งผลให้ควบคุมผลิตภัณฑ์ได้ง่ายให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินสูงสุด 87.3 เปอร์เซ็นต์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน

#### 4.2.2 การศึกษาผลของไฮดรอกไซด์ไอออน



รูปที่ 4.12 ผลของไฮดรอกไซด์ไอออนและเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โดยที่ -▲- คือ การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตบน  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ , -●- คือ การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตบน  $\text{HO}^- \text{MgAl LDH}$ , ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินของ  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ , ● คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินของ  $\text{HO}^- \text{MgAl LDH}$



รูปที่ 4.13 ผลของไฮดรอกไซด์ไอออนและเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนที่สอดแทรกเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ต่อต่อผลได้ของโมโนลอรีนโดยที่ ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรีนของ  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ , ● คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรีนของ  $\text{HO}^- \text{MgAl LDH}$

รูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดงผลทรานส์โอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอรเตบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนเทียบกับการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน พบว่า อัตราเร็วเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่เวลา 1 ชั่วโมง ของการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนนั้นเท่ากับ  $0.155 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$  ซึ่งสูงกว่า การสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนที่ให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $0.07 \text{ mol/g}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}$  นอกจากนั้นเมื่อทำการพิจารณาผลได้ของโมโนลอรีน พบว่า การสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนให้ผลได้ของโมโนลอรีน 67.2 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง ส่วนการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนให้ผลได้ของโมโนลอรีน 86.6 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 3 ชั่วโมง จากระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นของการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนมีช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบเพียง 2.92 อังสตรอม ซึ่งเมื่อเทียบกับ การสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนซึ่งมีช่องว่างระหว่างชั้นที่มากกว่า มีระยะช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ 3.28 อังสตรอม ส่งผลให้สารตั้งต้นสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างระหว่างชั้นได้มากกว่าการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน ดังนั้นการสอดแทรกด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนจึงใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าและมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าการสอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน

### 4.2.3 การศึกษาผลของภาวะในการทำปฏิกิริยา

#### 4.2.3.1 อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต

งานวิจัยนี้ได้ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต 4, 6 และ 8 ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออน ( $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$ ) เพื่อทดสอบผลของอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตต่อการเปลี่ยนและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอรเรต

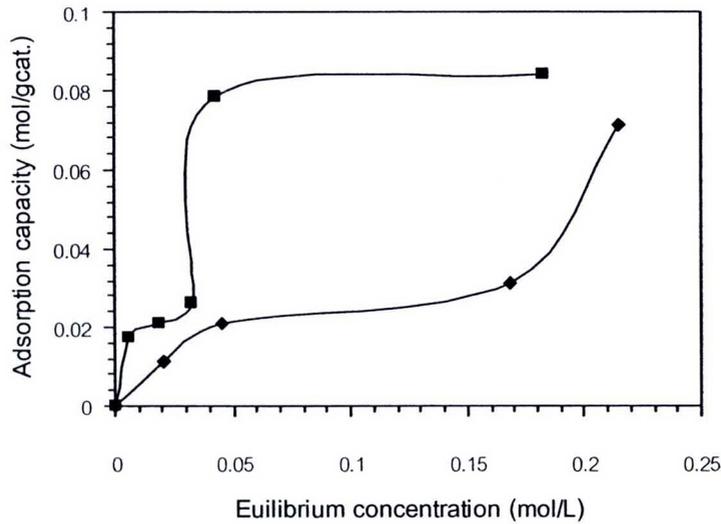
ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$

อัตราส่วนโดยโมล กลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต	การเปลี่ยน เมทิลลอรเรต (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอรริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
			โมโน-	ได-	ไตร-
4	96.5	53.0	55.0	26.3	18.8
6	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8
8	88.4	65.2	73.7	11.0	12.6

ภาวะปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ, 150 องศาเซลเซียส; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลา, 3 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตจาก 4 เป็น 6 ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรต ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรรินเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณกลีเซอรอลที่มากเกินไปช่วยส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นผลิตภัณฑ์โมโนลอรรินได้สูงสุด ลดโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างโมโนลอรรินที่ติดกับเมทิลลอรเรตได้ผลิตภัณฑ์เป็นได-และไตรกลีเซอไรด์ตามลำดับ และจากความสามารถในการดูดซับของสารตั้งต้นสองชนิดที่แตกต่างกันบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$  โดยแสดงรูปแบบการดูดซับได้ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งเมทิลลอรเรตมีความสามารถในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่ากลีเซอรอล ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต จะช่วยให้กลีเซอรอลเข้าดูดซับเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรตจาก 6 เป็น 8 พบว่า ให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรต ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรรินลดลง คาดว่ามาจากผลของการละลายได้ร่วมกันของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรต เนื่องจาก

ปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้การกวนให้เป็นเนื้อเดียวทำได้ยาก ทำให้สารตั้งต้นไม่ผสมเป็นเฟสเดียวกันไม่สามารถสัมผัสกันได้อย่างทั่วถึงหรือเกิดการเกาะของกลีเซอรอลบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีกลีเซอรอลที่มากเกินไป ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรต ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินลดลง



รูปที่ 4.14 การดูดซับกลีเซอรอลและเมทิลลอเรตบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{-MgAl LDH}$  (สัญลักษณ์คือ ■ การดูดซับเมทิลลอเรต และ ◆ การดูดซับกลีเซอรอล)

#### 4.2.3.2 อุณหภูมิปฏิกิริยา

อุณหภูมิปฏิกิริยามีผลต่อการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเทิลลอเรต จึงได้ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิปฏิกิริยาระหว่าง 130 ถึง 180 องศาเซลเซียส ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.6

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาจาก 130 เป็น 150 องศาเซลเซียส ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตสูงขึ้นจาก 97.1 เป็น 99.0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และผลได้ของโมโนลอรินเพิ่มขึ้นจาก 77.8 เป็น 86.8 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นช่วยให้สารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี และช่วยเร่งปฏิกิริยาให้ดำเนินไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาถึงการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินพบว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรินลดลงจาก 87.3 เป็น 71.0 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากโมโนลอรินที่เกิดขึ้นถูกร่งให้ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องจากเมทิลลอเรตได้เป็นได-และไตรลอริน ตามลำดับ โดยที่ อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้เมทิลลอเรตถูกใช้ในการทำปฏิกิริยากับโมโนลอรินเป็นส่วนใหญ่เนื่องจาก ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนลอรินกับเมทิลลอเรตเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเมทิลลอเรตเพราะโมโนลอรินมีลักษณะเป็นสารอิมัลซิฟายเออร์ ซึ่งมีส่วนหัวชอบน้ำและส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ ทำให้สามารถเข้าจับกับโมเลกุลของ

เมทิลลอรเรตซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดีกว่ากลีเซอรอลซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว แต่พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 180 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตลดลงจาก 99.0 เป็น 93.0 เปอร์เซ็นต์ คาดว่าเกิดจากการผันกลับของผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลลอรเรตเนื่องจากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ส่งผลให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตลดลง

**ตารางที่ 4.6** ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{--MgAl LDH}$

อุณหภูมิปฏิกิริยา (°C)	การเปลี่ยน เมทิลลอรเรต (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
			โมโน-	ได-	ไตร-
130	97.1	77.8	80.1	16.9	3.0
150	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8
180	93.4	66.1	71.0	21.8	7.2

ภาวะปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเรต, 6; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา, 3 ชั่วโมง

#### 4.2.3.3 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้ได้เพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 ถึง 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อทดสอบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ได้ผลดังตารางที่ 4.7

จากตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 เป็น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มโอกาสให้สารตั้งต้นสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้เกิดการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเรตเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้การเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์สูงขึ้นด้วย จาก 87.0 เป็น 87.3 เปอร์เซ็นต์ แต่ลดลงเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและการเลือกจำเพาะต่อโมโนกลีเซอไรด์ลดลงจาก 87.3 เป็น 73.3 เปอร์เซ็นต์ เช่นเดียวกับการเปลี่ยนของเมทิลลอรเรตและผลได้ของผลิตภัณฑ์ เนื่องจากการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมกลุ่มกันและมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นจะไปลดพื้นที่ผิวในการเร่ง

ปฏิกิริยา ทำให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเดลดลง ทำให้ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลและเมทิลลอรเดเกิดได้น้อยลง ทำให้ได้ผลของโมโนลอรินลดลงไปด้วย

**ตารางที่ 4.7** ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอรเดและการกระจายของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^- \text{MgAl LDH}$

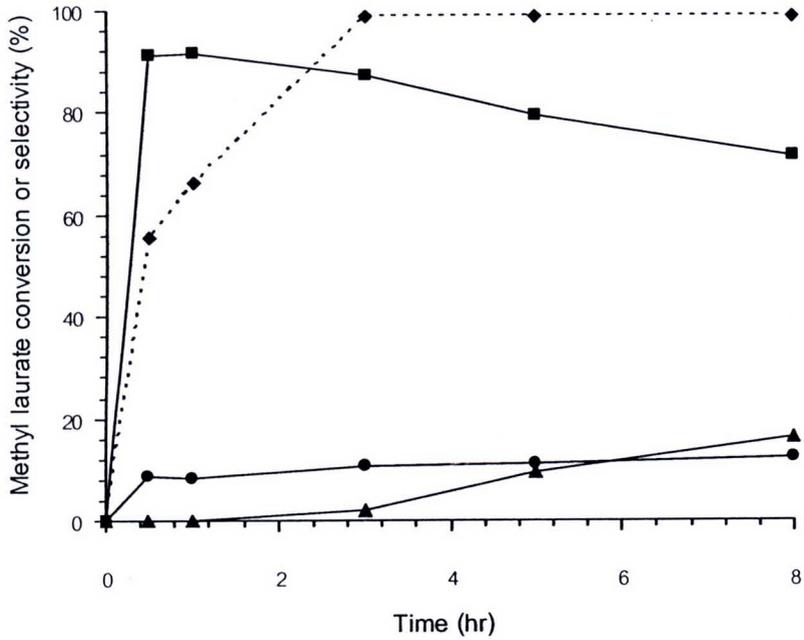
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% wt.)	การเปลี่ยน เมทิลลอรเด (mol%)	ผลได้ของ โมโนลอริน (mol%)	การเลือกจำเพาะต่อ ผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ (mol%)		
			โมโน-	ได-	ไตร-
0	0	0	0	0	0
2	81.9	71.3	87.0	13.0	0
4	99.0	86.6	87.3	10.8	1.8
6	74.3	54.5	73.3	26.0	2.7

ภาวะปฏิกิริยา: อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเด, 6; อุณหภูมิปฏิกิริยา, 150 องศาเซลเซียส; ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง

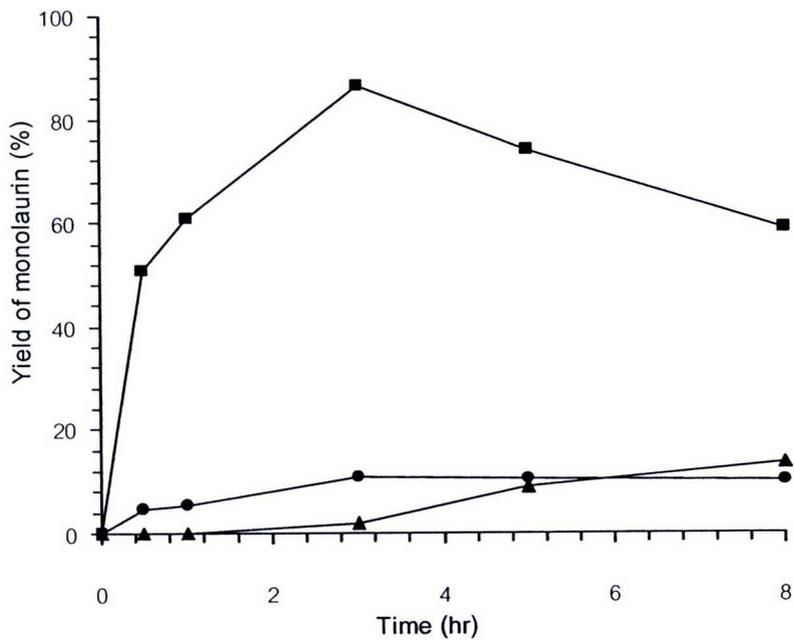
#### 4.2.3.4 เวลาทำปฏิกิริยา

การทดลองได้ทำการปรับเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1-8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอรเด 6 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16

จากรูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนของเมทิลลอรเดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ ไอออน พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอรเดเพิ่มขึ้น ในช่วง 0 ถึง 3 ชั่วโมงของปฏิกิริยา โดยให้การเปลี่ยนของเมทิลลอรเดสูงสุด 99.9 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 3 ชั่วโมงและจากรูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ พบว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดผลได้ของโมโนลอรินเพิ่มขึ้น จนถึงชั่วโมงการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ให้ผลได้ของโมโนลอรินเท่ากับ 86.6 เปอร์เซ็นต์หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโมโนลอรินจะลดลงเนื่องจากโมโนลอรินที่เกิดขึ้นไดลอรินและไตรลอรินตามลำดับ

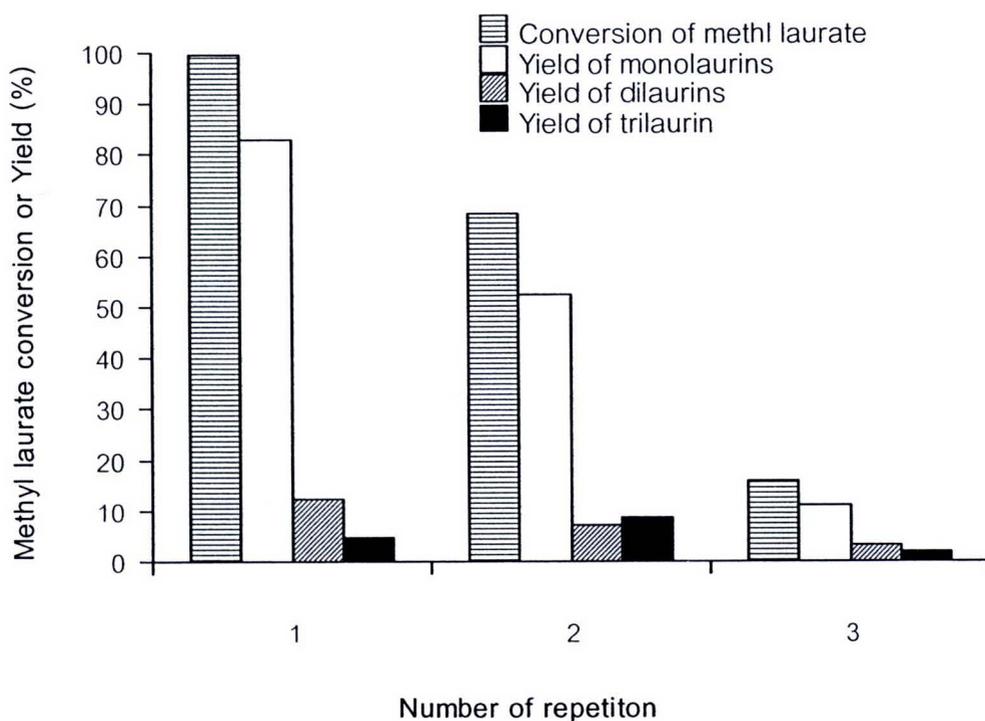


รูปที่ 4.15 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ของ  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{MgAl LDH}$  โดยที่ ◆ คือ การเปลี่ยนของเมทิลลอเรต, ■ คือ การเลือกจำเพาะต่อโมโนลอรีน, ● คือ การเลือกจำเพาะต่อไดลอรีนและ ▲ คือ การเลือกจำเพาะต่อไตรลอรีน



รูปที่ 4.16 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ของ  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{MgAl LDH}$  โดยที่ ■ คือ ผลได้ของโมโนลอรีน, ● คือ ผลได้ของไดลอรีน และ ▲ คือ ผลได้ของไตรลอรีน

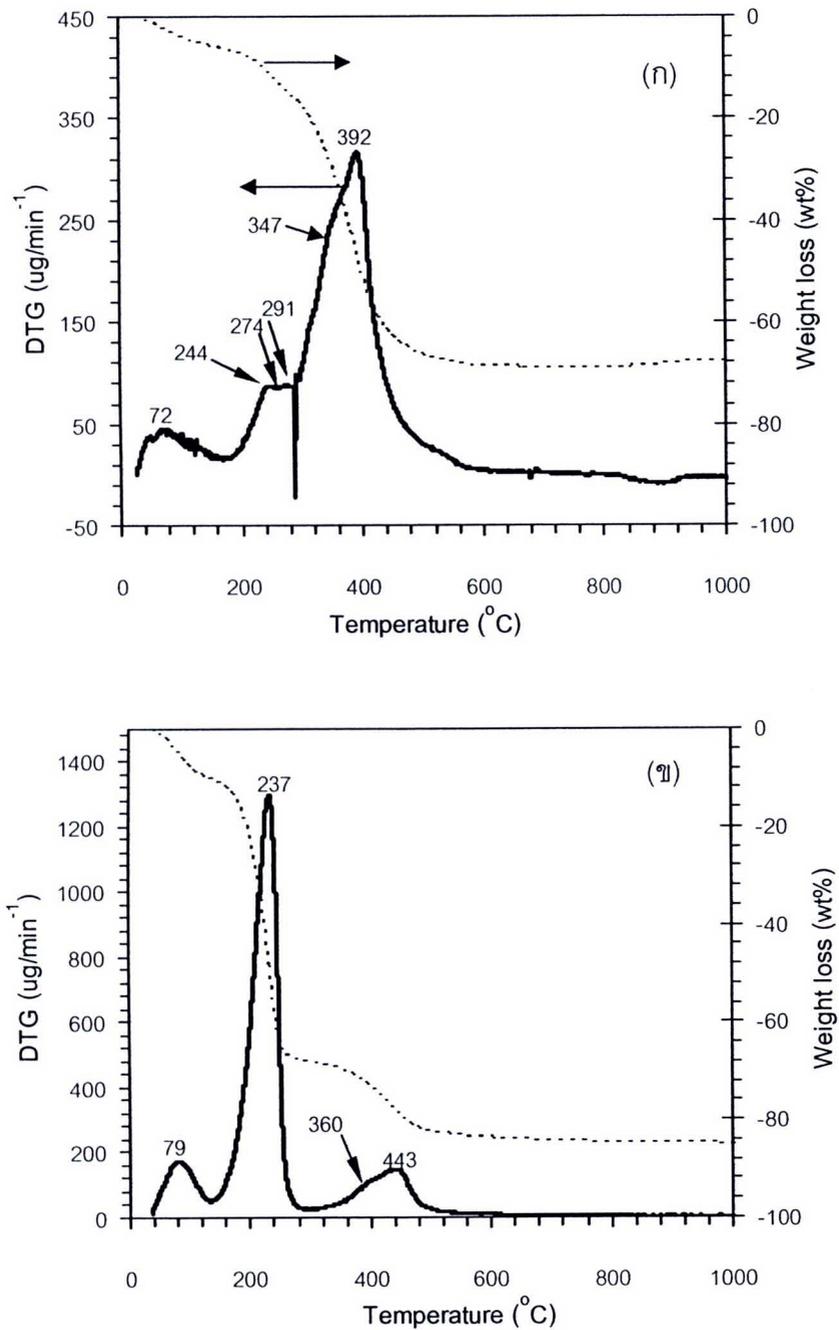
#### 4.2.3 การศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.17 การนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{MgAl LDH}$  ในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอเรตกับกลีเซอรอล ภายใต้การทำปฏิกิริยา อัตราส่วนกลีเซอรอลต่อเมทิลลอเรต 6, อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและระยะเวลา 3 ชั่วโมง

รูปที่ 4.17 แสดงผลการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทิลลอเรตและกลีเซอรอล โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วมากรองโดยใช้ไฟรดินเป็นตัวทำละลายเพื่อนำกลับมาใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันครั้งต่อไป พบการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ในครั้งแรกที่ทำปฏิกิริยา ให้ผลได้ของโมโนลอรินและการเลือกจำเพาะต่อโมโนลอริน 86.6 และ 87.3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในครั้งแรกมีลักษณะสีที่เปลี่ยนแปลงเป็นสีน้ำตาลอ่อนและมีความหนืดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย จากนั้นการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตลดลงเหลือ 70 เปอร์เซ็นต์ในครั้งที่สองโดยลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนืดเพิ่มขึ้นและเมื่อผ่านการเร่งปฏิกิริยาครั้งที่สามจะเหลือเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของเมทิลลอเรตน้อยกว่า 20 เปอร์เซ็นต์และผลได้ของโมโนลอรินน้อยลงเหลือเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีการเสื่อมสภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยา เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่

ผ่านการใช้งานในครั้งแรกและครั้งที่สามมาวิเคราะห์โดยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อน พบ  
 โปรไฟล์การสลายตัวแสดงได้ดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O-MgAl LDH}$  ภายหลังจากการใช้งาน (ก)  
 ครั้งที่หนึ่ง (ข) ครั้งที่สาม

จากรูปที่ 4.18 แสดงโปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ สอดแทรกด้วยเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนหลังผ่านการทำทรานเอสเทอริฟิเคชันในครั้งที่หนึ่ง ดังแสดง ในรูปที่ 4.18 (ก) แสดงการสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วง 240-300 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ กลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ที่เกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณา ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งานในครั้งที่สาม ดังแสดงในรูปที่ 4.18 (ข) พบอุณหภูมิการสลายตัวที่ 237 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกลีเซอรอลร้อยละ 50.7 ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทาง กายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนืดสูงหลังผ่านการนำกลับมาใช้งานครั้งที่สาม ซึ่งคาดว่า การเกาะของกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์กลีเซอไรด์ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การดูดซับของ สารตั้งต้นเข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากส่งผลให้เมื่อนำกลับมาใช้งานในครั้งต่อไปให้การเปลี่ยนของ เมทิลลอเรต ลดลงและพิจารณาปริมาณของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนภายในโครงสร้างของเลเยอร์ ดับเบิลไฮดรอกไซด์ภายหลังการใช้งานจากช่วงอุณหภูมิการสลายตัวที่ 300-500 องศาเซลเซียส พบปริมาณเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนลดลงจาก 3.65 เป็น 1.95 มิลลิกรัม แสดงให้เห็นว่าเกิดการ หลุดของเตริต-บิวทอกไซด์ไอออนส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนของเมทิลลอเรตเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง