



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรภาพสูงสำหรับกระบวนการ
ผลิตไบโอดีเซลโดยการติดหมู่เอมีนบนเมโซพอร์สซิลิกา

โดย

ผศ.ดร.ชนาธิป สามารถ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

มิถุนายน 2556

สัญญาเลขที่ MRG5480200

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรภาพสูงสำหรับกระบวนการ
ผลิตไบโอดีเซลโดยการติดหมู่เอมีนบนเมโซพอร์สซิลิกา

ผศ.ดร.ชนาธิป สามารถ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย
สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

รูปแบบ Abstract (บทคัดย่อ)

Project Code : MRG 5480200

Project Title : ตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรภาพสูงสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยการ
ติดหมู่เอมีนบนเมโซพอร์ซิซิลิกา

Investigator : ผศ.ดร.ชานธิป สามารถ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

E-mail Address : chantip@tu.ac.th

Project Period : 24 เดือน

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ที่มีเสถียรภาพ โดยการกราฟต์หมู่เอมีนบนตัวรองรับซีโอไลต์วาย โดยศึกษาความแตกต่างทางโครงสร้างที่มีผลต่อปริมาณการกราฟต์ ได้แก่ 3-Aimnopropyl trimethoxysilane N-[3-Trimethoxysilyl) propyl]ethylenediamine และ N-[3-Trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine และศึกษาผลของอัตราส่วนของหมู่เอมีนต่อปริมาณซีโอไลต์ (10, 20 และ 30 มิลลิโมลต่อซีโอไลต์วาย) และเวลาในการกราฟต์ (1, 2 และ 3 ชั่วโมง) พบว่าปริมาณการกราฟต์ของหมู่เอมีนสูงที่สุดในสภาวะการกราฟต์ 3-Aimnopropyl trimethoxysilane อัตราส่วนความเข้มข้นของ amino groups 30 มิลลิโมลต่อซีโอไลต์วาย ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีน 3 ชั่วโมง (N1-ZY-30-3) หลังจากนั้นจะถูกนำมาศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิลเลตและเมทานอล โดยจะศึกษาผลของสภาวะปฏิกิริยา ได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา (1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (328, 338, 348 และ 358 K) จากผลการทดลองพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นกับปริมาณการกราฟต์ของหมู่เอมีน ซึ่ง N1-ZY-30-3 จะทำให้ได้ความเข้มข้นในการเกิดเมทิลบิวทิลเรตซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาสูงที่สุดเท่ากับ 11.53 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และความสามารถในการทำปฏิกิริยา (TON) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า N1-ZY-30-3 ให้ค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุด

คือ 27.53 โดยสภาวะในการทำปฏิกิริยาได้แก่ 338 K และ 5 ชั่วโมง เมื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากพอที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก และเมื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอล ไทรบิวทิเรต และเมทานอล พบว่าสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสอง และคำนวณค่า พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy (E_a)) ได้เท่ากับ 2.116 KJ/mol

คำหลัก : ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน; ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์; การกราฟต์หมู่ฟังก์ชัน

Three different structures of amine compound such as 3-aminopropyl (N1), N-propyl ethylene diamine (N2) and N-propyl ethylenetriamine (N3) were functionalized on Zeolite Y by post grafting method. The effects of amine structure, grafting time and amine concentration on grafting efficiency were investigated. The molecular structure of amine compound played the important role on the amino concentration in zeolite surface. 3-aminopropyl (N1) presented the highest grafting efficiency due to small molecule and low steric structure. The high concentration of amine compound and long grafting time provided better grafting efficiency. The amine grafted on zeolite Y was tested the catalytic activity and stability in transesterification between glyceryl tributyrate and methanol. The catalytic activity was depended on the amino group concentration of amine grafting on zeolite Y. The highest catalytic activity (TON=27.53) was obtained by N1-ZY-30-3 which was referred the amino propyl grafted on zeolite Y at amine concentration 30 mol/g of zeolite and grafting time 3h. The catalytic stability was approved by reuse for 4 times which the concentration of product was reduced about 8% of each cycle.

Keywords: Transesterification; heterogeneous catalyst; functional grafting

สารบัญ

	หน้า
บทนำ	1
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
ระเบียบวิธีวิจัย	19
ผลการทดลอง	22
สรุปผลการทดลอง	38
เอกสารอ้างอิง	39

ตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรภาพสูงสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยการติดหมู่เอมีนบน

เมโซพอร์ซิลิกา

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาอินทรีย์ที่สำคัญในอุตสาหกรรม ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถใช้เพื่อสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่มีความต้องการของประชากรได้หลากหลายชนิด [1,2] เช่น Biodiesel เป็นการผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ระหว่าง น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ กับ แอลกอฮอล์ เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไป [3] Diphenyl carbonate เป็นตัวกลางที่สำคัญสำหรับการผลิตสารอินทรีย์จำนวนมากเช่นยาสารกำจัดศัตรูพืชและผลิต โพลีคาร์บอเนต [4,5] Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate เป็น monomer ของ Polyethylene terephthalate เพื่อใช้เป็นตัวผลิตพลาสติก ฟิล์ม [6] Dimethyl carbonate เป็นวัตถุดิบในการผลิต Polycarbonate และสามารถเป็นตัวเพิ่มค่า octane ของ gasoline [7,8] และ glycerol carbonate สามารถใช้เป็นตัวทำละลายที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม, สารลดแรงตึงผิว, กาว, หมึก, สีน้ำมัน, และอิเล็กทรอนิกส์ และยังใช้เป็นตัวกลางสำหรับการผลิตสารเคมี เช่น ยา, พลาสติก, สิ่งทอ, และเครื่องสำอางเป็นต้น [9,10,11] จากข้อมูลดังกล่าว ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถผลิตสารเคมีได้หลากหลายชนิด

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วและได้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มากที่สุดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เบส เช่น NaOH KOH HCl H₂SO₄ เป็นต้น [12] ตัวเร่งชนิดนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี แต่ต้องใช้น้ำเป็นจำนวนมากในการล้าง ส่งผลให้เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ต่อมานิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ เช่น Ethylenediamine, Diethylamine (DEA) และ Triethylamine เป็นต้น [13,14] เพื่อลดปัญหาเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม แต่

ตัวเร่งชนิดนี้ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Heterogeneous จึงถูกสังเคราะห์ขึ้น เพื่อสะดวกต่อการใช้งานที่มากกว่าและมีจุดเด่นที่หลากหลายที่สำคัญตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Heterogeneous จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่เป็นตัวรองรับและในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

ซีโอไลต์วาย ถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับเนื่องจากพื้นที่ผิวสูงความเป็นรูพรุนสูงประกอบด้วยโพรงและช่องว่างที่มีความเป็นระเบียบสม่ำเสมอและมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางรูขุมชนที่มีขนาดใหญ่เกือบ Mesopore นอกจากนี้ซีโอไลต์วายมีกลุ่มไฮดรอกซิลเป็นจำนวนมากบนพื้นผิว ดังนั้น ซีโอไลต์วาย เป็นวัสดุทางเลือกที่จะติดหมู่ฟังก์ชันลงบนพื้นผิวและในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาสารที่เติมเข้าไปนั้นเกาะอยู่บนบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับเช่นหมู่เบสอินทรีย์ ได้แก่ สารประกอบเอมีน

สำหรับในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีพันธ์ ที่ทำการติดหมู่เบสอินทรีย์ ได้แก่สารประกอบเอมีนโดยใช้ตัวรองรับคือซีโอไลต์วายและนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง กลีเซอรอลไตรบิวทิลเลต และเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

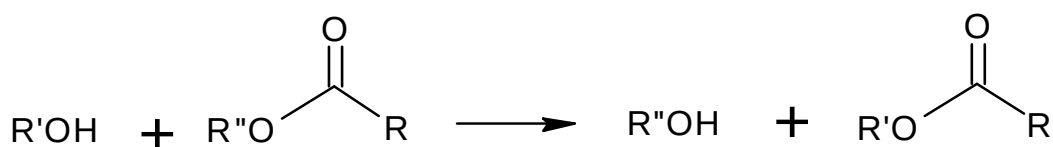
1. เพื่อศึกษาเทคนิคการตรึงสารประกอบเอมีนบนซีโอไลต์วายที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
2. เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างสารประกอบเอมีนที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
3. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการนำสารประกอบเอมีนที่ถูกตรึงบนซีโอไลต์วายมาเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
4. เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิลเรต และเมทานอล

5. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการนำกลับมาใช้ใหม่

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาอินทรีย์ที่สำคัญ ที่เกิดจาก Alkoxy group (-OR) ของเอสเทอร์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ในรูปอื่นตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน คือ กระบวนการแลกเปลี่ยน Alkoxy group ระหว่างเอสเทอร์กับแอลกอฮอล์ โดยที่กรดสามารถเร่งปฏิกิริยาโดยให้โปรตอนแก่หมู่ Alkoxy ขณะที่เบสสามารถเร่งปฏิกิริยาโดยย้ายโปรตอนจากแอลกอฮอล์ สำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ สารประกอบไตรกลีเซอไรด์ จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แอลคิลเอสเทอร์ [1]

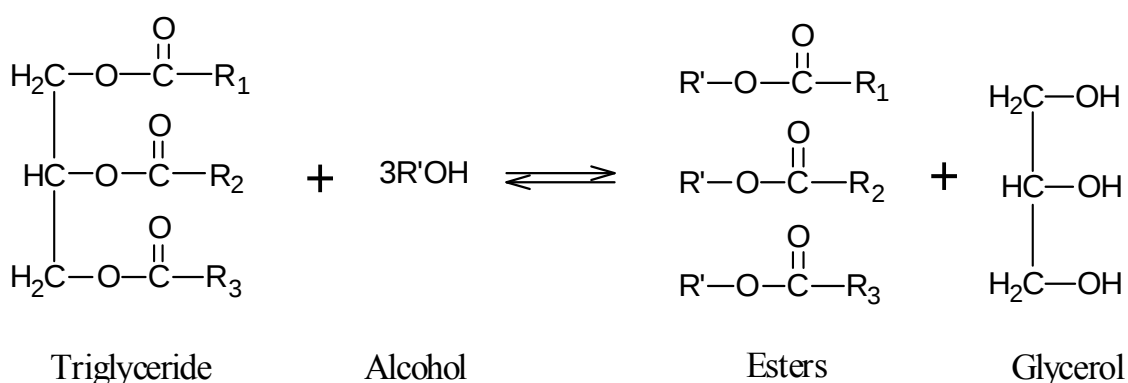


รูปที่ 1 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างแอลกอฮอล์กับเอสเทอร์

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถใช้เพื่อสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่มีความต้องการของประชากรได้หลากหลายชนิดเช่น

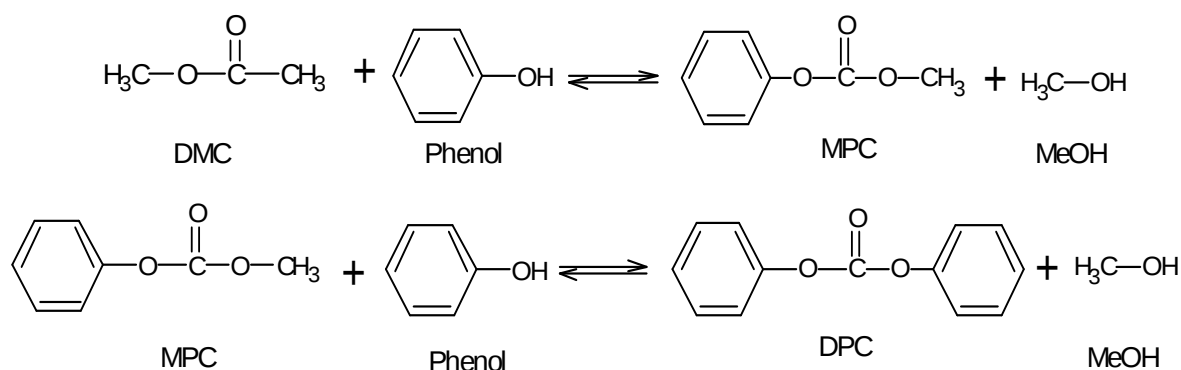
Dias และคณะ [15] ผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไปโดยไบโอดีเซล เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ปลอดภัย ต่อสิ่งแวดล้อม และมีคุณสมบัติ ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลได้เลือกใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมี ประสิทธิภาพสูง โดยเบสที่ทดลองใช้ คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้น

ระหว่าง 0.5 ถึง 1wt% โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ผลผลิตสูงถึง 94 ถึง 99% และเลือกใช้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงเดือดของเมทานอลในการทำปฏิกิริยาคือ 60°C ถึง 70°C ที่อัตราส่วน ระหว่างน้ำมันต่อ เมทานอล เป็น 1:6 โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิมากขึ้น ปฏิกิริยาผันกลับจะเกิดได้ดีขึ้นและทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นน้อยลง



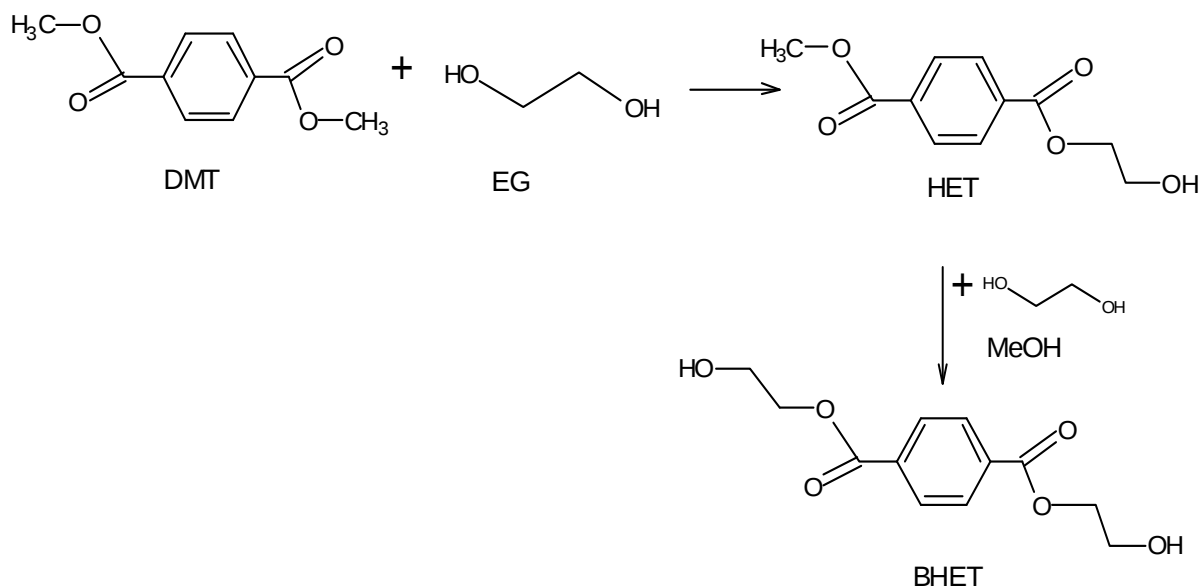
รูปที่ 2 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

Shuwen และคณะ [4] ได้ทำการสังเคราะห์ Diphenyl carbonate จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นตัวกลางที่สำคัญสำหรับการผลิตสารอินทรีย์จำนวนมากเช่นยาสารกำจัดศัตรูพืชและผลิตโพลีคาร์บอเนต สำหรับการผลิตโพลีคาร์บอเนตแบบดั้งเดิมมีการใช้สาร ฟอสจีน (phosgene) หรือ คาร์บอนิลคลอไรด์ (carbonyl chloride) ซึ่งเป็นสารพิษที่มีอันตรายสูง ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมดังนั้นจึงมีการผลิตDiphenyl carbonate เพื่อมาแทนฟอสจีนโดยสังเคราะห์ Diphenyl carbonate จาก dimethyl carbonate (DMC) กับ phenol ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Ti/ HMS (Heteroelements-containing mesoporous molecular sieves) ที่ความเข้มข้นของ Ti ต่อ HMS เป็น 1 ต่อ 30 โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ผลผลิตสูงถึง 99% และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 175 °C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง



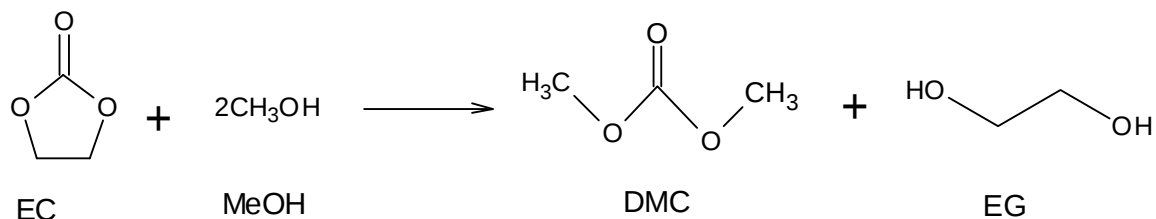
รูปที่ 3 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง dimethyl carbonate กับ phenol

Gorzawski และคณะ [6] ได้ทำการสังเคราะห์ bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็น monomer ของ Polyethylene terephthalate เพื่อใช้เป็นตัวผลิตพลาสติก ฟิล์มโดยสังเคราะห์ bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) จาก dimethyl terephthalate (DMT) กับ ethylene glycol (EG) โดยทั่วไปการสังเคราะห์ bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรก เป็นการทำปฏิกิริยาจาก dimethyl terephthalate (DMT) กับ ethylene glycol (EG) เกิดเป็น 2-hydroxyethyl terephthalate (HET) และ methanol จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 2-hydroxyethyl terephthalate (HET) ทำปฏิกิริยากับ ethylene glycol และเกิดเป็น bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na/NaOH/Al₂O₃ และ CsO/Al₂O₃ ในการเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ผลผลิตสูงถึง 88% และ 90% ตามลำดับ และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 180°C เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง



รูปที่ 4 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง dimethyl terephthalate กับ ethylene glycol

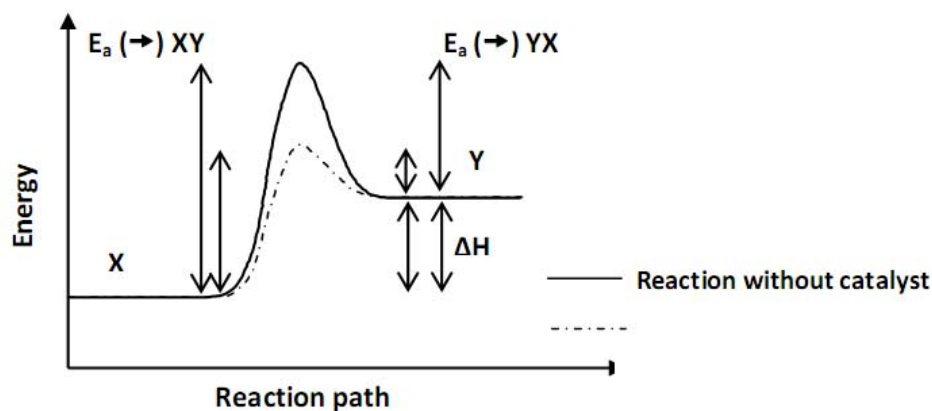
Georgiana และคณะ [7] ได้ทำการสังเคราะห์ Dimethyl carbonate (DMC) จากปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ริฟิเคชัน ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโพลีคาร์บอเนต และสามารถใช้เป็นตัวเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมันเบนซิน ใช้เป็นตัวทำละลาย สีทาบ้าน สารยืดยืด อุตสาหกรรมยา โดยการ สังเคราะห์ Dimethyl carbonate (DMC) จาก ethylene carbonate (EC) และ methanol โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{NH}_4\text{-dawsonites}$ ซึ่งอุณหภูมิ 973 เคลวิน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ ethylene carbonate ต่อ methanol เป็น 1 ต่อ 12 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% โดยให้ร้อยละของผลผลิตเป็น



รูปที่ 5 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง ethylene carbonate และ methanol

ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น และเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วสารนั้นคงแสดงสมบัติเหมือนเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมหรือไม่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยก็ได้ แต่เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะกลับคืนมาอย่างเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง แต่จะไม่ทำให้ พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ พลังงาน ของปฏิกิริยา จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดเร็วขึ้น ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อกัมมันต์

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งตามสถานะที่เข้าทำปฏิกิริยาออกเป็น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคหรือสถานะเดียวกันกับสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ได้แก่ ต่าง และกรด การใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าการใช้กรด ซึ่งต่างที่นิยมใช้ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากมีราคาถูก และเกิดการกัดกร่อนน้อยกว่ากรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ มีข้อดี คือ ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง ใช้เวลาน้อย และเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงต่ำ แต่มีข้อเสีย คือ มีค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง เพราะสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาทุกรอบการผลิต ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ไม่สามารถดำเนินการผลิตแบบต่อเนื่อง (Continuous) ได้ มีความอ่อนไหวต่อปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบ จึงจำเป็นต้องใช้วัตถุดิบที่มีคุณภาพสูง เพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และ/หรือ saponification

และที่สำคัญ ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องใช้น้ำปริมาณมากล้างผลิตภัณฑ์ให้มีฤทธิ์เป็นกลาง นอกจากนี้ น้ำล้างผลิตภัณฑ์ซึ่งมีฤทธิ์เป็นด่างต้องนำไปบำบัดก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม

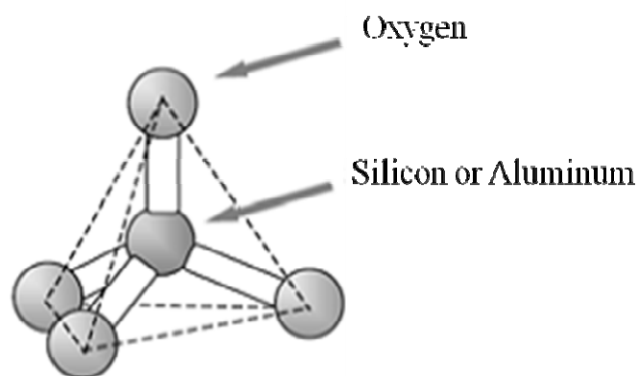
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิวัฒนาการต่างไปจากสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ยังไม่เป็นที่รู้จักและใช้กัน แต่วัสดุมีศักยภาพความเป็นไปได้สูงที่จะช่วยลดต้นทุนการผลิตได้ เพราะมีจุดเด่นหลายอย่าง ดังนี้

1. แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ได้ง่าย
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้
3. สามารถปรับปรุงกระบวนการผลิตเป็นแบบต่อเนื่องได้
4. ช่วยลดการใช้น้ำเพื่อล้างฤทธิ์ต่างออกจากผลิตภัณฑ์ จึงลดการเกิดน้ำเสียจากกระบวนการผลิต
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์มีความแข็งแรงเชิงกลสูง สามารถทนความดัน และอุณหภูมิสูงได้
6. มีอายุการใช้งานนาน สามารถเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ (yield) ได้

ในปัจจุบันนี้นักวิจัยจึงได้พยายามวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งสะดวกต่อการใช้งานมากกว่าและมีจุดเด่นที่หลากหลายที่สำคัญตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่เป็นตัวรองรับ เช่น ซีโอไลต์ เมโซพอร์สซิลิกา เป็นต้น

ซีโอไลต์ คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอน(หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4)

สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิคอน (อะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซิลิโอสเป็นผลึกแข็ง เป็นรูปพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร) นอกจากซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซิลิโอสยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆ และยังมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถต้มให้เดือดระเหยออกไปได้ ซิลิโอสนั้นอาจเกิดขึ้นตามธรรมชาติในรูปของแร่ธาตุ มีการทำเป็นเหมืองซิลิโอสในพื้นที่หลายแห่งของโลก หรืออาจสังเคราะห์ขึ้นได้โดยกระบวนการทางเคมี เพื่อประโยชน์ทางการค้า ซึ่งจะทำให้ได้ซิลิโอสที่มีสมบัติเฉพาะเจาะจง ทำให้สามารถเลือกใช้ซิลิโอสที่มีหลากหลายชนิดสำหรับการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิโอสมีสมบัติที่เด่น และเอื้อประโยชน์ต่อการนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ มีความเสถียรทางความร้อน มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง มีความเป็นระเบียบสม่ำเสมอ



รูปที่ 7 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของซิลิโอส

ซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุน ได้เป็น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน

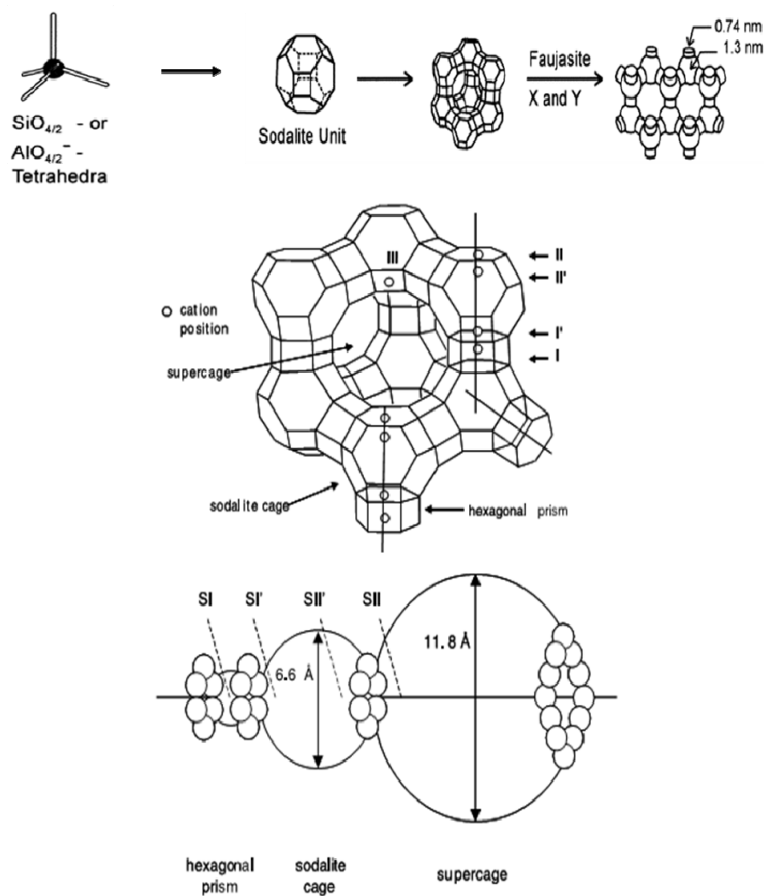
Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

ซีโอไลต์วาย (Zeolite Y)

ซีโอไลต์วาย จัดเป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ในกลุ่ม Faujasite ตามการจัดจำแนกของ Breck ซึ่งมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแบบปริซึมหกเหลี่ยม (Hexagonal prism) หรือ D_6R มีอัตราส่วนของ Si ต่อ Al เป็น 1.5 ถึง 3 จัดเป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเท่ากับ 6.0-8.0 อังสตรอม และขนาดของโพรงเป็น 11.8 อังสตรอม ดังรูปที่ 8 ซีโอไลต์วาย ประกอบด้วยรูปทรงหลายหน้า และมีหน่วยที่เล็กที่สุดนั้นเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกาและอะลูมินา ซึ่งรูปทรงหลายหน้า

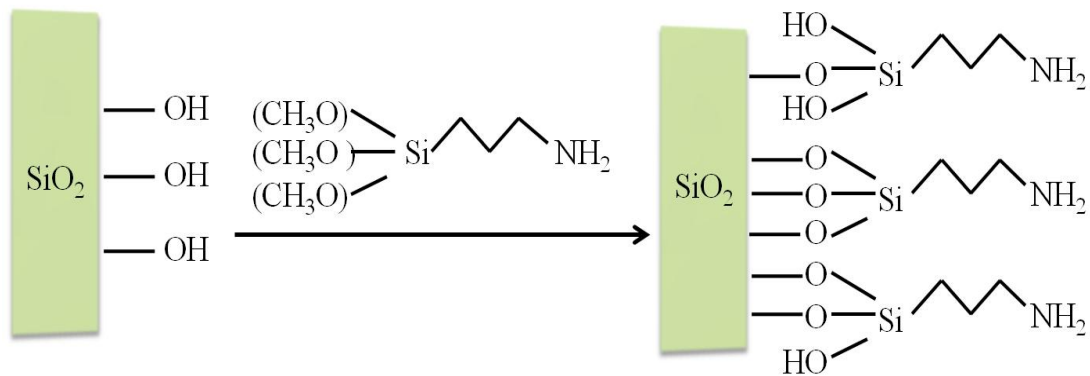
นั้นเป็นรูปทรง ที่มีขนาดใหญ่ที่เรียกว่าโซดาไลต์ (sodalite) ซึ่งรูปทรงดังกล่าวจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอม โดยมีประมาณของช่องว่างเป็นทรงกลม

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์วาย นั้นมีขนาดโพรงและช่องเปิดที่กว้างมาก จึงทำให้ซีโอไลต์วาย สามารถยอมให้โมเลกุลขนาดใหญ่ผ่านเข้าออกได้ ซีโอไลต์วายจึงเหมาะสมที่จะใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา หรือตัวรองรับได้



รูปที่ 8 แสดงโครงสร้างซีโอไลต์วาย

ส่วนของบริเวณเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนของสารที่ถูกเติมเข้าไปในระหว่างกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ให้สารที่เติมเข้าไบนั้นเกาะอยู่บนบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับ เช่นหมู่เบสอินทรีย์ ได้แก่ สารประกอบเอมีน ดังรูปที่ 9 แสดงกลไกการสังเคราะห์



รูปที่ 9 แสดงกลไกการสังเคราะห์ 3-Aminopropyl on Zeolite

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นสิ่งสำคัญมากเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำต่อการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งนักวิจัยหลายคนพยายามที่คิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพมากกว่าเดิม

Georgogianni และคณะ [16] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เอกพันธ์คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ อัตรา 2.0% โดยน้ำหนักสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน กับ เมทานอลและเอทานอล จากผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน กับ เมทานอลให้ผลผลิตไบโอดีเซลสูงสุด 95% เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที ในขณะที่ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน กับ เอทานอลให้ผลผลิตไบโอดีเซลสูงสุด 98% เวลาทำปฏิกิริยา 40 นาที

ตัวเร่งปฏิกิริยา เอกพันธ์ ให้ผลในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ผลิตน้ำเสียเป็นจำนวนมากก่อให้เกิดความเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีกลุ่มนักวิจัยได้นำเสนอตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น ของเหลวอินทรีย์ ซึ่งสามารถลดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ เช่นรายงานต่อไปนี้

Wanget และคณะ[13] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เอกพันธ์ ที่เป็น ของเหลวอินทรีย์ คือ สารประกอบเอมีน คือ Ethylenediamine (EDA), Diethylamine (DEA) และTriethylamine (TEA) โดย ของเหลวอินทรีย์ สามารถลดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพ กับ เมทานอล จากผลการทดลองพบว่าสามารถผลิตเป็นไบโอดีเซลได้แต่ยังมีร้อยละของการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ยังน้อยอยู่ คือเมื่อเรียงลำดับการปฏิกิริยาแล้วได้ผลผลิตออกมาสูงที่สุด คือ EDA (71%) > DEA (59%) > TEA (54%) เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิที่ใช้ 523 เคลวิน และได้ทำการวิจัยต่อโดยนำ ของเหลวอินทรีย์ คือ Triethylamine (TEA) มา co-catalyst กับ

Propylene oxide แล้วนำมาเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพ กับ เมทานอลอีกครั้ง พบว่า ร้อยละของการเกิดผลิตภัณฑ์สูงขึ้นเป็น 89.5

Zhiyong [14] และคณะ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น ของเหลวอินทรีย์ คือสารประกอบเอมีน คือ triethylamine (TEA), diethylamine (DEA), ethylenediamine (EDA) and monoethanolamine (MEA) ใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพ กับ เมทานอล จากผลการทดลองพบว่าสามารถผลิตเป็นไบโอดีเซลได้แต่ยังมีร้อยละของการเกิดผลิตภัณฑ์ DEA>TEA>MEA>EDA เวลาทำปฏิกิริยา 150 นาที อุณหภูมิที่ใช้ 553 เคลวิน โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดเรพ ต่อเมทานอลเป็น 24 ต่อ 1 ซึ่งร้อยละของการเกิดผลิตภัณฑ์สูงสุดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น DEA เท่ากับ 79

ตัวเร่งปฏิกิริยา เอกพันธ์ ที่เป็น ของเหลวอินทรีย์สามารถลดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ แต่ก็ยังไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นนักวิจัยมีความสนใจในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ ซึ่งสะดวกต่อการใช้งานมากกว่าและมีจุดเด่นที่หลากหลายที่สำคัญตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเช่นรายงานต่อไปนี้

Malyaadriet และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Mg/Al/Zr สำหรับการสังเคราะห์Glycerol carbonateโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง Glycerol กับ Dimethyl carbonate จากผลการทดลองพบว่าสามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้สูงสุด คือ 94% ซึ่งสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิที่ใช้ 373 เคลวิน และ เวลา 90 นาที โดยใช้อัตราส่วนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยา Mg/Al/Zr คือ 3:1:1 โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Glycerol ต่อ Dimethyl carbonate เป็น 1 ต่อ

Gorzawski และคณะ [6] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เพื่อเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่าง Methyl benzoate และ Dimethyl terephthalate กับ Ethylene glycol โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อตัวเร่ง คือ 1.0 mol MB/g จากผลการทดลองพบว่าสามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้ 90% และ 94% ตามลำดับ สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิที่ใช้ 423 เคลวิน และ เวลา 6 ชั่วโมง

Yanminet และคณะ [18] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ สำหรับการสังเคราะห์ Methyl propyl carbonate (MPC) เพื่อเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่าง Dimethyl carbonate (DMC) กับ Propanol จากผลการทดลองพบว่าสามารถผลิตเป็น Methyl propyl carbonate ได้สูงสุด คือ 54% อุณหภูมิที่ใช้ 403 เคลวิน โดยใช้อัตราส่วนโมล Propanol ต่อ DMC คือ 0.5:1

อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธ์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ดังนั้นจึงมีการพัฒนา ตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธ์ ให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นสำหรับการเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ให้เกิดเร็วขึ้นและให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สูงขึ้น เช่นรายงานต่อไปนี้

Yu-Yuane และคณะ [19] ได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ สำหรับปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ซีโอไลต์วาย เป็นตัวรองรับ เนื่องจาก มีพื้นที่ผิวสูงความเป็นรูพรุนสูง ประกอบด้วยโพรงและช่องว่างที่มีความเป็นระเบียบสม่ำเสมอ และใช้ โซเดียม ในการโหลดลงบนพื้นผิวของ ซีโอไลต์วาย เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่าง Triolein กับ Methanol จากผลการทดลองพบว่าสามารถผลิตเป็น Biodiesel ได้ 97.3% อุณหภูมิที่ใช้ 338 เคลวิน

Xie และคณะ [20,21] ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม โดยบรรจุสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงบนตัวรองรับ คืออะลูมินา และซีโอไลต์วาย เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ นอกจากนี้แล้วยังทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่โหลดลงบนตัวรองรับ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอล และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ซึ่งผลการวิจัยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ คือ 25 wt% $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งอุณหภูมิ 333 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 15 ต่อ 1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 3 กรัม โดยให้ร้อยละของผลผลิตเป็น 91.07 โดยในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ที่ใช้ KOH/NaY นั้นมีสภาวะที่แตกต่างกัน แต่ให้ร้อยละของผลผลิตที่เท่ากัน โดยสภาวะที่เหมาะสมของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่ง KOH/NaY คือ 10 wt% KOH/NaY ซึ่งอุณหภูมิ 333 เคลวิน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 15 ต่อ 1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 6 กรัม

Supamathanon และคณะ [22] ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสนูปดำและเมทานอลเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิพันธ์ คือ โพแทสเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ตัวรองรับเป็น ซีโอไลต์ วาย และได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการโหลดโพแทสเซียมลงบนตัวรองรับ คือ 4 8 และ 12 wt% ซึ่งผลการวิจัยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา K/NaY คือ 12 wt% ซึ่งเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ 338 เคลวิน โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 16 ต่อ 1 โดยให้ร้อยละของผลผลิตไบโอดีเซลสูงที่สุดเป็น 73.4%

ระเบียบวิธีวิจัย

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการติดหมู่ฟังก์ชันเอมี ลงบนตัวรองรับซีโอไลต์วาย

หมู่ฟังก์ชันเอมี ที่ใช้ในการทดลอง

- 3-Aimnpropyl trimethoxysilane (N1)
- N-[3-Trimethoxysilyl] propyl]ethylenediamine (N2)
- N-[3-Trimethoxysilyl] propyl] diethylenetriamine (N3)

ซีโอไลต์วายต้องมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลลงบนตัวรองรับซีโอไลต์วาย ด้วยกรดซึ่งจะไปทำการ protonate กับออกซิเจนบนพื้นผิวของซีโอไลต์วาย ทำให้ได้หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลในโครงสร้างซีโอไลต์วายเพิ่มขึ้น โดยวิธีการเตรียมดังต่อไปนี้ ทำการผสมซีโอไลต์วาย 5 กรัม (Sigma-Aldrich, USA) กับกรด ไฮดรอกลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 70 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าโดยใช้เสียงความถี่สูงเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองตะกอน พร้อมกับล้างด้วยน้ำกลั่นในปริมาณมาก แล้วนำตะกอนที่ได้จากการกรองไปอบที่อุณหภูมิ 393 เคลวิน เป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำซีโอไลต์วาย 1 กรัม ผสมกับโทลูอีโนปราศจากน้ำ 30 มิลลิลิตร นำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิ 383 เคลวิน 30 นาที แล้วทำการเติมเอมีน ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของ amino group 10, 20 และ 30 มิลลิโมลต่อซีโอไลต์วาย 1 กรัม แล้วทำการรีฟลักซ์ 1, 2 และ 3 ชั่วโมงตามลำดับที่อุณหภูมิ 383 เคลวิน เมื่อครบเวลาทำการกรองตัวเร่งด้วยการกรองสุญญากาศ แล้วนำไปสกัดวิธี Soxhlex extraction ด้วยไดคลอโรมีเทนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ติดหมู่ฟังก์ชันเอมีน

การกำหนดการเรียกชื่อตลอดทั้งเอกสารนี้ a-ZY-b-c

a คือ ชนิดของสารประกอบเอมีน

ZY คือ ซีโอไลต์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

b คือ ความเข้มข้นของหมู่อะมิโน (มิลลิโมลต่อกรัม)

c คือ เวลาในการติดหมู่ฟังก์ชัน (ชั่วโมง)

2. การวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการติดหมู่ฟังก์ชัน amino ลงบนตัวรองรับซีโอไลต์วายเป็นที่เตรียมได้มาทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค ดังต่อไปนี้

2.1 เทคนิคการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal gravimetric analysis, TGA)

เพื่อศึกษาปริมาณ amino group ที่มีบนซีโอไลต์วายเป็นที่ทำการชั่งซีโอไลต์วายเป็นที่หนัก 3 - 7 มิลลิกรัม ใส่ลงในภาชนะอลูมิเนียมที่ใช้สำหรับเครื่อง TGA ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC1 แล้วทำการตั้งโปรแกรมแบบสแกนอุณหภูมิแบบต่อเนื่อง ตั้งแต่อุณหภูมิ 373-1073 เคลวินที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 283 เคลวินต่อนาที ใช้แก๊สไนโตรเจนและออกซิเจนเป็นแก๊สตัวพา

2.2 เทคนิคการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR))

เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่ติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับเครื่อง FT-IR ยี่ห้อ Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR ใช้แบบวิธี UATR ในช่วงความถี่ระหว่าง 4000-500 cm^{-1}

2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณ-ความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature-programmed desorption of carbon dioxide (CO_2 -TPD))

เพื่อศึกษาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นเบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง CO₂-TPD ยี่ห้อ TPD/R/O 1100

2.4 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ amino group ในตัวเร่งปฏิกิริยา

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ 2 กรัม กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 กรัม จากนั้นนำมาผสมกับน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำไปไทเทรตกับกรดไฮดรอกลอร์ิกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้วคำนวณหาความเข้มข้นของ amino group ในตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอล ไตรบิวทิลเลตและเมทานอล

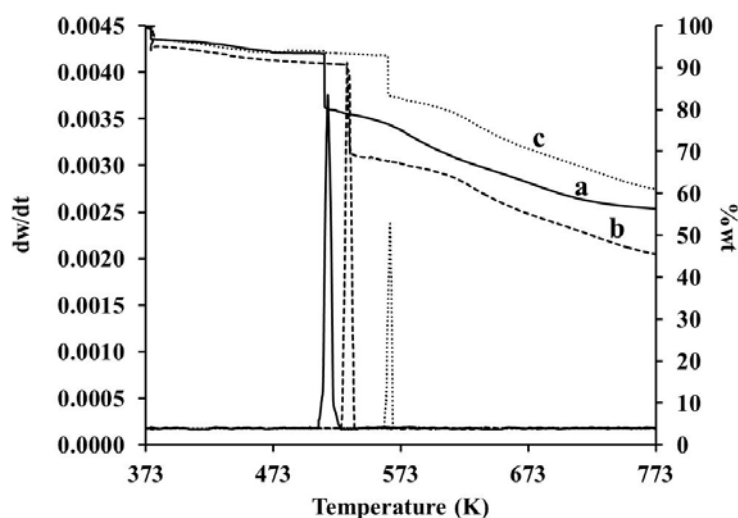
กลีเซอรอล ไตรบิวทิลเลต ผสมกับเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:30 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 35 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ไตรบิวทิลเลต ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 338 เคลวินเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการหยุดปฏิกิริยา โดยแช่ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำสารละลายไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 นาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ ถูกนำไปตรวจสอบในเชิงคุณภาพและปริมาณด้วย Gas chromatography / Mass spectrometer ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำกลับมาใช้ใหม่เพื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษา อุณหภูมิ (328, 338, 348, 358) และเวลา (1, 2, 3, 4, 5) เพื่อหาการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุด และศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Kinetics)

ผลการทดลอง

1. ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน

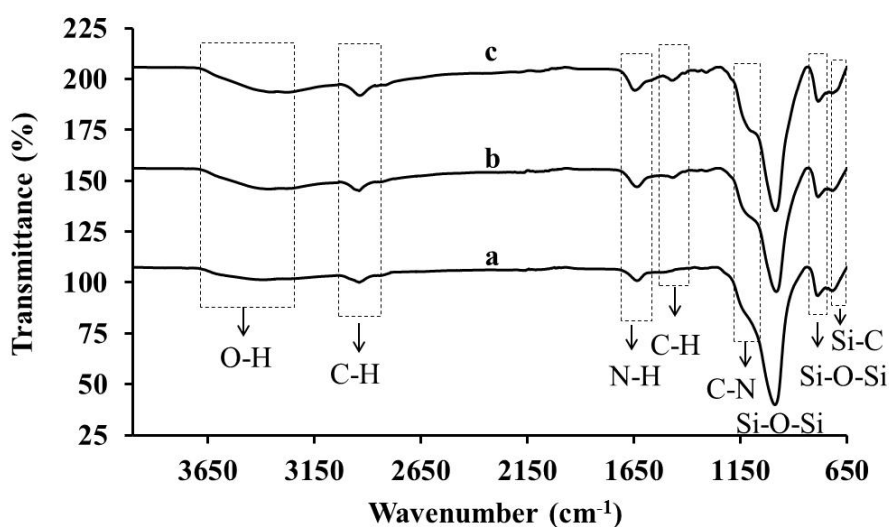
จากการศึกษาปริมาณการสลายด้วยความร้อน โดยแสดงรูปที่ 10 เปรียบเทียบการสลายตัวของ amine ทั้ง 3 ชนิด โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิในช่วง 373-1073 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงที่สารอินทรีย์จะเกิดการสลายตัว พบว่า 3-aminopropyl บนตัวรองรับซีโอไลต์วาย (N1) และ N-propyl ethylenediamine บนตัวรองรับซีโอไลต์วาย (N2) N-propyl diethylenetriamine บนตัวรองรับซีโอไลต์วาย (N3) มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 513, 533, 563เคลวินตามลำดับ ซึ่งการสลายตัวของสารประกอบเอมีนขึ้นอยู่กับจำนวนของ amino group เนื่องจาก amino group จะ donates electron เพื่อให้ คาร์บอนที่อยู่ตรงกลางเสถียร



รูปที่ 10 แสดง DTA ของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (a) N1-ZY-30-3, (b) N2-ZY-30-3, (c) N-ZY-30-3

2. ผลจากการศึกษาการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR))

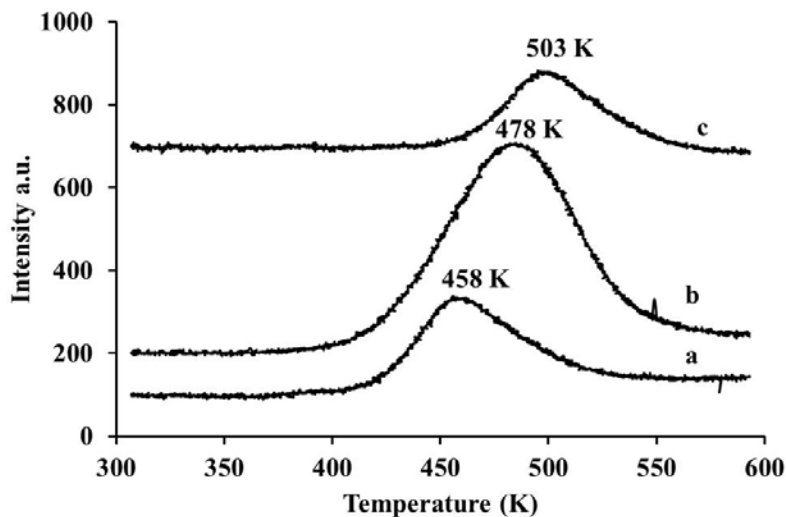
จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด แสดงดังรูปที่ 11 โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงความถี่ระหว่าง 4000-500 cm^{-1} จากผลการทดลองพบพีกหมู่ O-H มีแถบกว้างที่ประมาณช่วง 3500 ถึง 3200 cm^{-1} และ พีกหมู่ Si-O-Si ที่ตำแหน่ง 1,050 ถึง 900 cm^{-1} และ 800 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างทั่วไปของซีโอไลต์วอยและพบพีก Si-C ที่ตำแหน่ง 695 cm^{-1} พบพีก C-H ที่ตำแหน่ง 2922 และ 1450 cm^{-1} พบพีก N-H ที่ตำแหน่ง 1650 cm^{-1} และที่ตำแหน่ง 1100 cm^{-1} เป็นพีกของ C-N ซึ่งพีกที่เกิดขึ้นสามารถยืนยันได้ว่าหมู่ amino group สามารถเกาะติดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ได้



รูปที่ 11 แสดง FT-IR ของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (a) N1-ZY-30-3, (b) N2-ZY-30-3, (c) N-ZY-30-3

3. ผลจากการศึกษาการวิเคราะห์ความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature-programmed desorption of carbon dioxide (CO₂-TPD))

จากการศึกษาความแรงของเบสแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด แสดงดังรูปที่ 12 ที่ติดหมุบนพื้นผิวซีโอไลต์วายโดยให้พื้นผิวดูดซับแก๊สที่เป็นกรด (CO₂) ไว้จนอิ่มตัวก่อน โดยให้เหลือเฉพาะก๊าซ CO₂ ที่เกิดการดูดซับทางเคมี (chemisorptions) บนพื้นผิวของซีโอไลต์วาย จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่างเพื่อให้พื้นผิวคายก๊าซ CO₂ ออกมา ซึ่งอุณหภูมิที่พื้นผิวคายก๊าซ CO₂ ออกมาเป็นตัวบอกความแรงของตำแหน่งที่เป็นเบสจากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิที่พื้นผิวของซีโอไลต์วายคายก๊าซ CO₂ ปรากฏที่อุณหภูมิ 458 478 และ 503 ของ N1-ZY-30-3 N2-ZY-30-3 และ N3-ZY-30-3 ตามลำดับ ดังนั้นสามารถเรียงลำดับความแรงของเบสได้ดังนี้ N3-ZY-30-3 > N2-ZY-30-3 > N1-ZY-30-3 ผลที่ได้จาก CO₂-TPD ทำให้ทราบว่าเมื่อเพิ่มความยาวของ alkyl chain และ จำนวนของ amino groups ทำให้ความแรงของเบสเพิ่มขึ้น



รูปที่ 12 Temperature-programmed desorption of carbon dioxideของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (a) N1-ZY-30-3, (b) N2-ZY-30-3, (c) N3-ZY-30-3

4. ผลของการหาความเข้มข้นของ amino group ในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการศึกษาหาความเข้มข้นของ amino groups ในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการไตเตรทกับ กรดไฮโดรคลอริก แล้วคำนวณหาความเข้มข้นของ amino groups ในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีนมากขึ้น ความเข้มข้นของ amino groups ในตัวเร่งปฏิกิริยา ก็เพิ่มมากขึ้น และยังพบอีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3-aminopropyl บนตัวรองรับซีโอไลต์วาย ที่ความเข้มข้น 30 มิลลิโมล ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีน 3 ชั่วโมง (N1-ZY-20-3) มีความเข้มข้นของ amino groups สูงสุด อาจเนื่องมาจาก 3-aminopropyl มีโมเลกุลที่สั้นทำให้มีความเกาะก่น้อยกว่าตัวอื่น แสดงดังตารางที่ 3

5. การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอล

จากผลการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ของกลีเซอรอล ไตรบิวทิลเลต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ติดหมู่ฟังก์ชันเอมีนบนตัวรองรับซีโอไลต์วาย ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของ amino groups 10, 20 และ 30 มิลลิโมลต่อซีโอไลต์วาย 1 กรัม ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีนเท่ากับ 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมงแสดงดังตารางที่ 1 พบว่า การติดหมู่ฟังก์ชัน 3-aminopropyl บนตัวรองรับซีโอไลต์วาย ที่ความเข้มข้น 30 มิลลิโมล ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีน 3 ชั่วโมง (N1-ZY-30-3) จะมีความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ (เมทิลบิวทิเรต) ที่สูงสุดเท่ากับ 11.53 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และจากการศึกษาคำนวณหา ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Turn over number (TON)) พบว่า N1-ZY-30-3 ให้ค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุดคือ 27.53

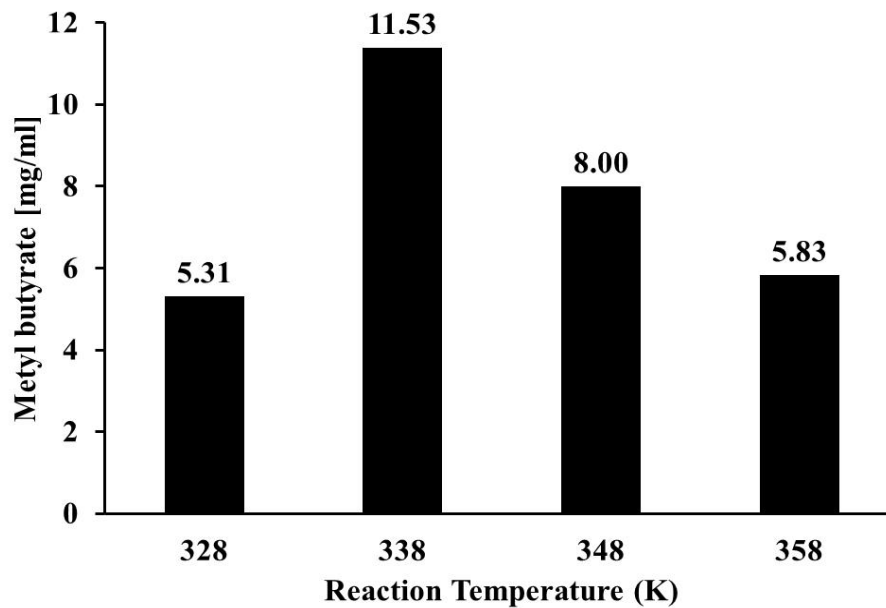
ตารางที่ 3 ความเข้มข้นของ amino groups และผลของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และผลของความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	Concentration	Methyl	TON[*]
	[mmol/g] of amino	butyrate	
	groups	[mg/ml]	
N1-ZY-10-1	1.12	2.35	12.92
N1-ZY-10-2	1.59	4.77	18.51
N1-ZY-10-3	1.66	5.38	19.97
N2-ZY-10-1	0.71	0.74	6.44
N2-ZY-10-2	0.82	0.97	7.31
N2-ZY-10-3	1.03	1.67	9.99
N3-ZY-10-1	1.04	1.86	10.99
N3-ZY-10-2	1.27	2.98	14.44
N3-ZY-10-3	0.97	1.41	8.96
N1-ZY-20-1	1.93	7.97	25.46
N1-ZY-20-2	1.87	7.58	24.97
N1-ZY-20-3	2.02	8.80	26.86
N2-ZY-20-1	0.65	0.56	5.33
N2-ZY-20-2	1.03	1.48	8.84
N2-ZY-20-3	1.20	2.84	14.59
N3-ZY-20-1	1.10	2.14	11.97
N3-ZY-20-2	1.37	3.67	16.49

N3-ZY-20-3	1.41	3.78	16.51
N1-ZY-30-1	1.97	8.77	27.42
N1-ZY-30-2	2.46	10.98	27.50
N1-ZY-30-3	2.59	11.53	27.53
N2-ZY-30-1	1.30	3.32	15.74
N2-ZY-30-2	1.30	3.37	15.96
N2-ZY-30-3	1.43	3.89	16.78
N3-ZY-30-1	1.14	2.25	12.18
N3-ZY-30-2	1.41	3.73	16.31
N3-ZY-30-3	1.42	3.80	16.48

5.1 ผลของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอล

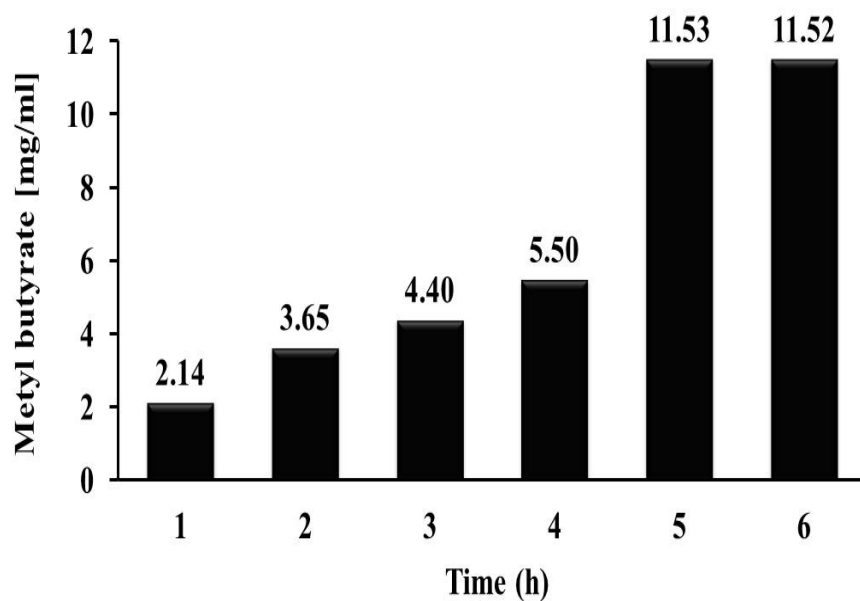
จากผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ดังรูปที่ 13 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจาก 328 K เป็น 338 K ความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรตสูงขึ้นและหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 348 K และ 358 K พบว่าความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรตลดลง เนื่องจากว่าเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลส่งผลให้ปริมาณของเมทานอลลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอลคือ 338 K



รูปที่ 13 ความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรทที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา N1-ZY-30-3 เวลาในการทำการทดลอง 5 ชั่วโมง

5.2 ผลของเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอล

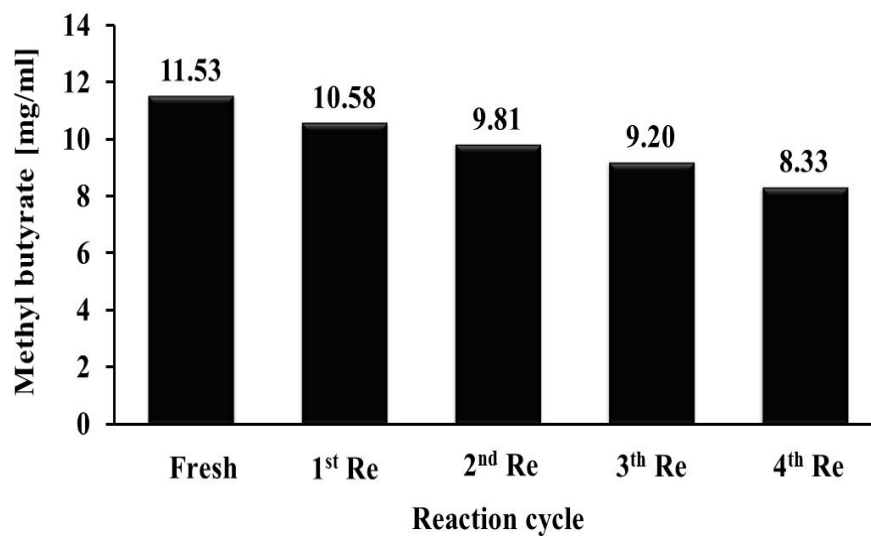
จากผลการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ดังรูปที่ 14 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นจาก 1 ชั่วโมง จนถึง 5 ชั่วโมง ความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรทสูงขึ้นต่อเนื่องและสูงที่สุด 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้น ความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรทก็เข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งพบว่าเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอลคือ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 14 ความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรทที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา N1-ZY-30-3 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลอง 338 K

5.3 ผลของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการนำกลับมาใช้ใหม่

จากผลการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา N1-ZY-30-3 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลอง 338 K และ เวลาในการทำการทดลอง 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 15 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ความเข้มข้นของเมทิลบิวทิเรท ลดลง น้อยมาก ดังนั้นจึงสรุปผลได้ว่าสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้



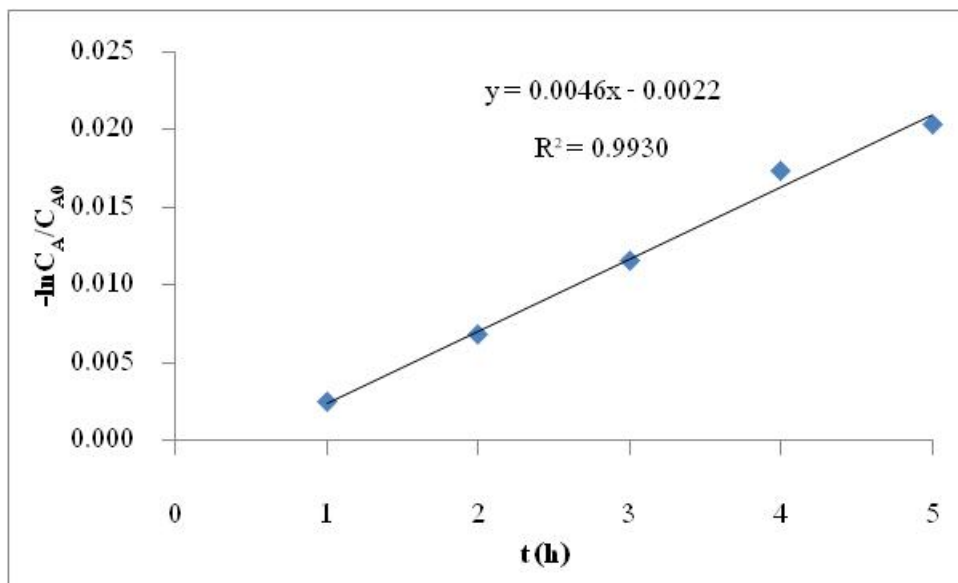
รูปที่ 15 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา N1-ZY-30-3

5.4 ผลของการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอล

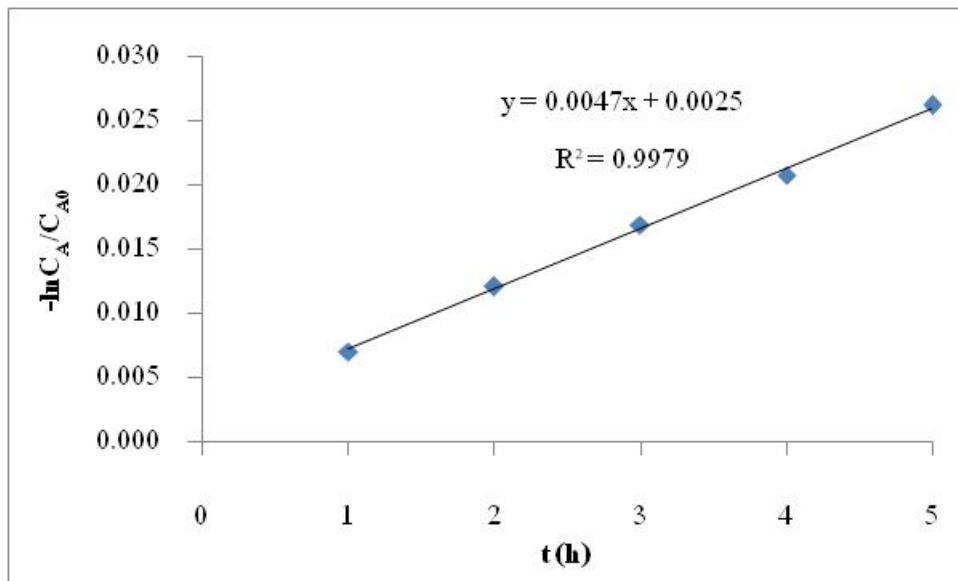
จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอลซึ่งใช้สมการ first order และ second order โดยใช้อุณหภูมิ 328, 338, 348 และ 358 K และเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง

$$\text{สมการของ first order} \quad -\ln C_A/C_{A0} = Kt$$

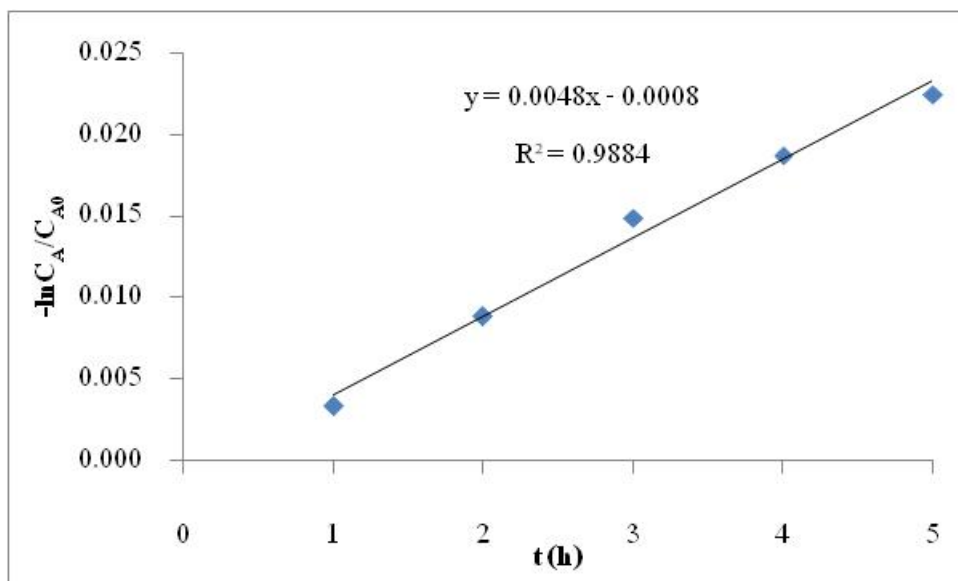
จากสมการของ first order สามารถสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า t (แกน x) และค่า $-\ln C_A/C_{A0}$ (แกน y) สามารถคำนวณค่าความชัน (K) ที่อุณหภูมิ 328, 338, 348 และ 358 K ดังแสดงในรูปที่ 16, 17, 18 และ 19 ตามลำดับ



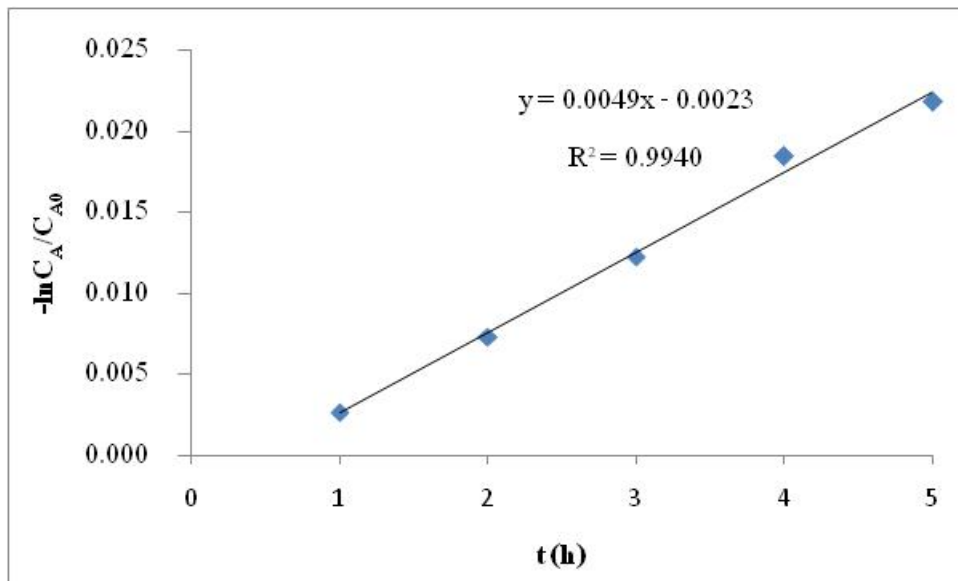
รูปที่ 16 แสดงกราฟ first order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 328 K



รูปที่ 17 แสดงกราฟ first order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทีเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 338 K



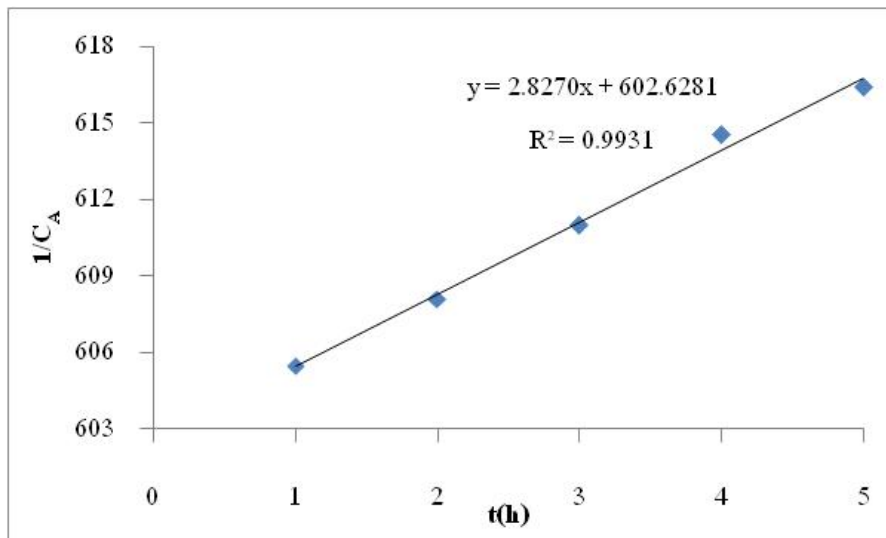
รูปที่ 18 แสดงกราฟ first order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทีเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 348 K



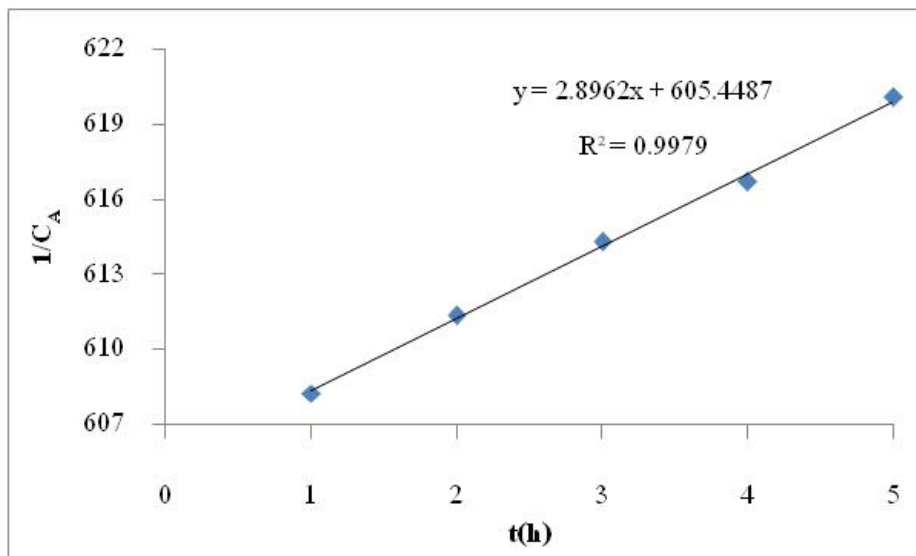
รูปที่ 19 แสดงกราฟ first order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทีเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 358 K

สมการของ second order $1/C_A = Kt + 1/C_{A0}$

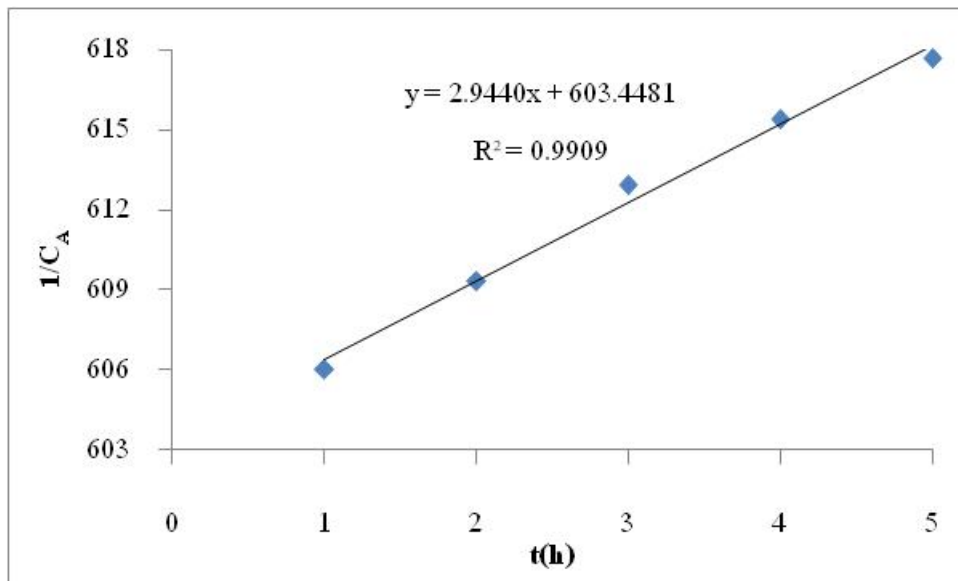
จากสมการของ second order สามารถสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า t (แกน x) และค่า $1/C_A$ (แกน y) สามารถคำนวณค่าความชัน(K)ที่อุณหภูมิ 328, 338, 348 และ 358 K ดังแสดงในรูปที่ 20, 21, 22 และ 23 ตามลำดับ



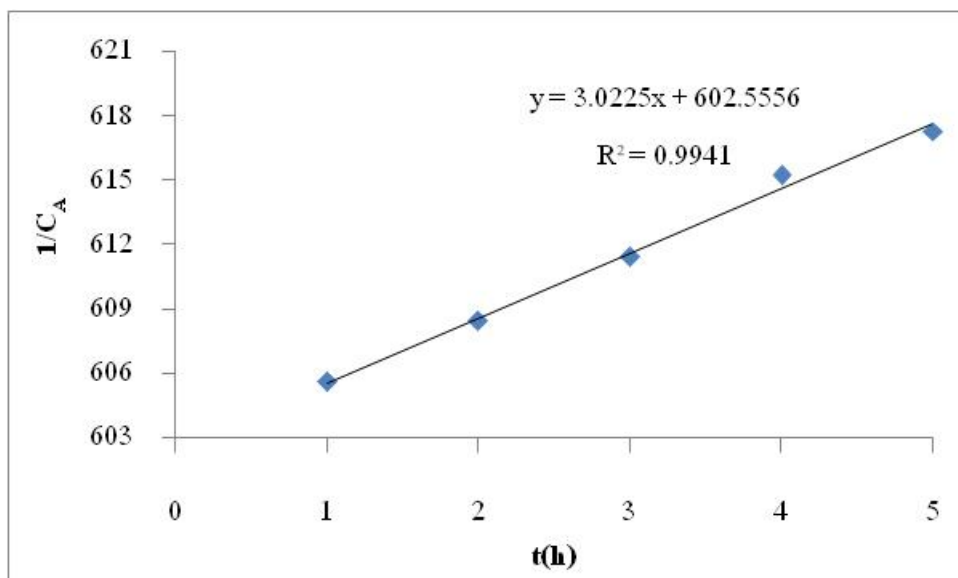
รูปที่ 20 แสดงกราฟ second order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 328 K



รูปที่ 21 แสดงกราฟ second order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 338 K



รูปที่ 22 แสดงกราฟ second order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 348 K



รูปที่ 23 แสดงกราฟ second order เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไทรบิวทิเรต และเมทานอลที่อุณหภูมิ 358 K

ตารางที่ 4 แสดงตัวบ่งชี้ที่คำนวณได้จากสมการ first order และ second order ของ
เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอล

Temperature(K)	first order		second order	
	K	R ²	K	R ²
328	0.0046	0.9930	2.8270	0.9931
338	0.0047	0.9979	2.8962	0.9979
348	0.0048	0.9884	2.9440	0.9909
358	0.0049	0.9940	3.0225	0.9941

สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอลโดยใช้ first order ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิ 328 338 และ 358 K พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เข้าใกล้ 1 แต่ที่อุณหภูมิ 348 K มีค่า R^2 ไม่เข้าใกล้ 1 (ต้องมี $R^2 > 0.99$ ยอมรับ) จึงสรุปได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอล ไม่สอดคล้องกับ first order

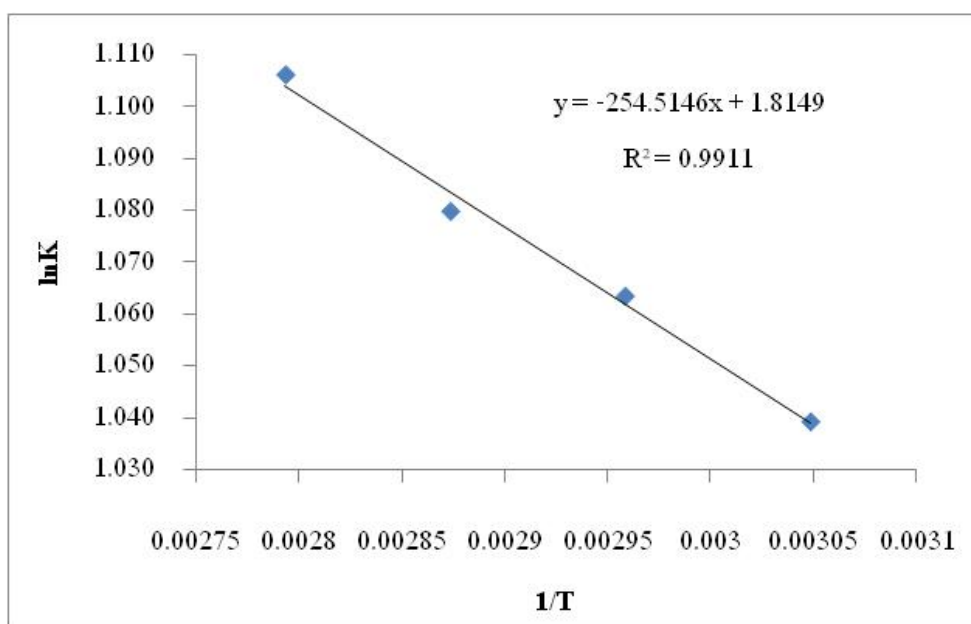
สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอลโดยใช้ second order ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลองมีค่า R^2 เข้าใกล้ 1 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอล สอดคล้องกับ second order

5.5 ผลของการศึกษาพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy (E_a))

การศึกษาพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy (E_a)) เป็นการศึกษาหา พลังงานต่ำสุดที่ ต้องการในการทำให้เริ่มเกิดปฏิกิริยา หาได้จากสมการ Arrhenius

$$\text{สมการ } \ln(K) = -E_a/R \cdot 1/T + \ln(K_0)$$

จากสมการของ Arrhenius สามารถสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $1/T$ (แกน x) และค่า $\ln(K)$ (แกน y) สามารถคำนวณหาค่า E_a ได้จากความชัน ($-E_a/R$) ดังแสดงในรูปที่ 24



รูปที่ 24 แสดงกราฟพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy (E_a))

จากกราฟสามารถหาค่า E_a ได้ เท่ากับ 2116.03 J/mol หรือ 2.116 KJ/mol

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่มีเสถียรภาพเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิลเลตและเมทานอลโดยใช้ตัวรองรับเป็นซีโอไลต์วาย การค้า มาทำการติดหมู่เบสอินทรีย์ได้แก่สารประกอบเอมีน โดยศึกษาความแตกต่างในการเร่งปฏิกิริยาของหมู่เอมีนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 3-Aimnpropyl trimethoxysilane N-[3-Trimethoxysilyl) propyl]ethylenediamine และ N-[3-Trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine ในการทดลองการติดหมู่เอมีนบนพื้นผิวใช้เทคนิคการควบแน่นหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซีโอไลต์วาย ของสารประกอบออร์กาโนซิลิเกตที่มีหมู่เอมีน โดยจะศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ในการติดหมู่เอมีน ได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนความเข้มข้นของ amino groups 10, 20 และ 30 มิลลิโมลต่อซีโอไลต์วาย และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีน จาก 1 ชั่วโมง เป็น 2 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการติดหมู่เอมีน 3-Aimnpropyl trimethoxysilane อัตราส่วนความเข้มข้นของ amino groups 30 มิลลิโมลต่อซีโอไลต์วาย ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการติดหมู่เอมีน 3 ชั่วโมง มีความเข้มข้นในการเกิดเมทิลบิวทิเรต สูงที่สุดเป็น 11.53 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรและความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า N1-ZY-30-3 ให้ค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุดคือ 27.53 จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลไตรบิวทิเรต และเมทานอล สอดคล้องกับ second order และหาค่า พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy (Ea)) ได้เท่ากับ 2116.03 J/mol หรือ 2.116 KJ/mol

เอกสารอ้างอิง

- [1] Junzo O., Transesterification. Chemical Reviews, **1993**, **93**, 449-1470.
- [2] Saravanamurugan, S.; Sujandi; Han, D.-S.; Koo, J.-B.; Park, S.-E., Transesterification reactions over morphology controlled amino-functionalized SBA-15 catalysts. Catalysis Communications **2008**, **9** (1), 158-163.
- [3] Knothe, G., Biodiesel and renewable diesel: A comparison. Progress in Energy and Combustion Science **2010**, **36** (3), 364-373.
- [4] Luo, S.; Chen, T.; Tong, D.; Zeng, Y.; Lei, Y.; Wang, G., Synthesis of Diphenyl Carbonate via Transesterification Catalyzed by HMS Mesoporous Molecular Sieves Containing Heteroelements. Chinese Journal of Catalysis **2007**, **28** (11), 937-939.
- [5] Weiqing, Z.; Xinqiang, Z.; Yanji, W.; Jiyan, Z., Synthesis of diphenyl carbonate by transesterification over lead and zinc double oxide catalyst. Applied Catalysis A: General **2004**, **260** (1), 19-24.
- [6] Gorzawski, H.; Hoelderich, W. F., Transesterification of methyl benzoate and dimethyl terephthalate with ethylene glycol over superbases. Applied Catalysis A: General **1999**, **179** (1–2), 131-137.
- [7] Stoica, G.; Abelló, S.; Pérez-Ramírez, J., Na-dawsonite derived aluminates for DMC production by transesterification of ethylene carbonate. Applied Catalysis A: General **2009**, **365** (2), 252-260.

- [8] Sankar, M.; Nair, C. M.; Murty, K. V. G. K.; Manikandan, P., Transesterification of cyclic carbonates with methanol at ambient conditions over tungstate-based solid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2006**,312 (0), 108-114.
- [9] Malyaadri, M.; Jagadeeswaraiah, K.; Sai Prasad, P. S.; Lingaiah, N., Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2011**,401 (1–2), 153-157.
- [10] Bai, R.; Wang, Y.; Wang, S.; Mei, F.; Li, T.; Li, G., Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/ γ -Al₂O₃. *Fuel Processing Technology***2013**,106 (0), 209-214.
- [11] Simanjuntak, F. S. H.; Widyaya, V. T.; Kim, C. S.; Ahn, B. S.; Kim, Y. J.; Lee, H., Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium–lanthanum mixed oxide catalyst. *Chemical Engineering Science* **2013**,94 (0), 265-270.
- [12] Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* **2010**,28 (4), 500-518.
- [13] Wang, L.; Tang, Z.; Xu, W.; Yang, J., Catalytic transesterification of crude rapeseed oil by liquid organic amine and co-catalyst in supercritical methanol. *Catalysis Communications* **2007**, 8 (10), 1511-1515.
- [14] Tang, Z.; Wang, L.; Yang, J., Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor. *Eur. J. Lipid Sci. Technol* **2008**, (110), 747–753.

- [15]. Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel* **2008**, 87 (17–18), 3572-3578.
- [16] Georgogianni, K. G.; Katsoulidis, A. K.; Pomonis, P. J.; Manos, G.; Kontominas, M. G., Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90 (7–8), 1016-1022.
- [17] Malyaadri, M.; Jagadeeswarai, K.; Sai Prasad, P. S.; Lingaiah, N., Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 401 (1–2), 153-157.
- [18] Yanmin, D.; Xingquan, C.; Chunxiang, Z.; Tiansheng, Z., Synthesis of methyl propyl carbonate via gas-phase transesterification over $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 331 (1–2), 125-129.
- [19] Yu-Yuan, W.; Hsin-Yu, C.; Bing-Hung, C.; Duu-Jong, L., Optimization of sodium loading on zeolite support for catalyzed transesterification of triolein with methanol. *Bioresource Technology: General* **2011**.
- [20] Xie, W.; Huang, X.; Li, H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* **2007**, 98 (4), 936-939.
- [21] Xie, W.; Peng, H.; Chen, L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2006**, 300 (1), 67-74.
- [22] Supamathanon, N.; Wittayakun, J.; Prayoonpokarach, S., Properties of Jatropha seed oil from Northeastern Thailand and its transesterification catalyzed by potassium supported on NaY zeolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2011**, 17 (2), 182-185