

การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ของโซเดียมเมทอกไซด์

ANTI-SOLVENT CRYSTALLIZATION OF SODIUM METHOXIDE

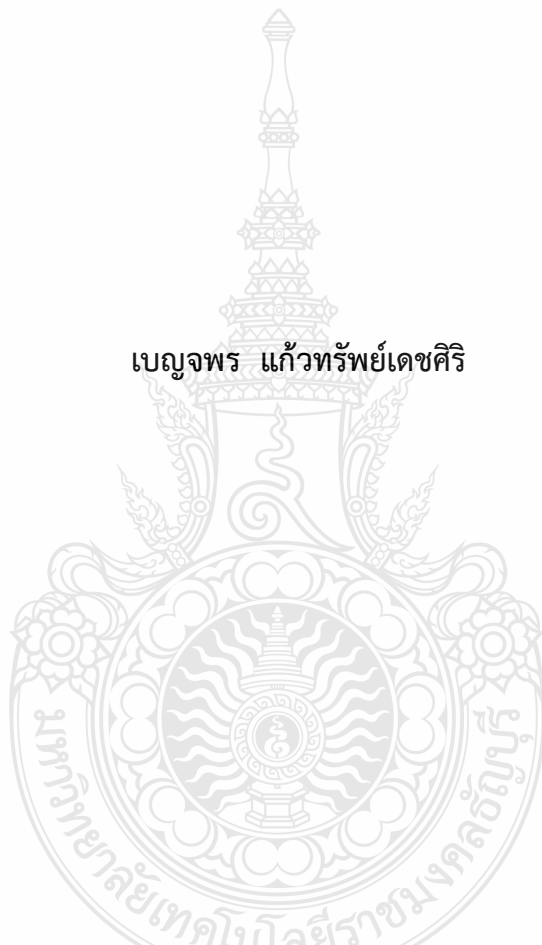
เบญจพร แก้วทรัพย์เดชศิริ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การตกผลึกแบบแอนติโซลเวนต์ของโซเดียมเมทอกไซด์

เบญจพร แก้วทรัพย์เดชศิริ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ของโซเดียมเมทอกไซด์
Anti-Solvent Crystallization of Sodium Methoxide

ชื่อ - นามสกุล

นางสาวเบญจพร แก้วทรัพย์เดชศิริ

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธีระวัฒน์ เหมือนศรีชัย, วศ.ด.

ปีการศึกษา

2562

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ศศิริดี จันทลี

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศศิริดี จันทลี, วศ.ด.)

H. Jint

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์เล็ก วันทา, Ph.D.)

๒๒

กรรมการ

(อาจารย์วีรินทร์ดา อับมานะ, วศ.ด.)

๒๓

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธีระวัฒน์ เหมือนศรีชัย, วศ.ด.)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

๒๔

คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิวกร อ่างทอง, Ph.D.)

วันที่ 1 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2562

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การตกผลึกแบบแอนติโซลเวนต์ของโซเดียมเมทอกไซด์
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวเบญจพร แก้วทรัพย์เดชศิริ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธีระวัฒน์ เหมือนศรีชัย, วศ.ด.
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

การตกผลึกแบบแอนติโซลเวนต์เป็นกระบวนการสำคัญอันหนึ่งสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับกระบวนการผลิตโพลิเอทีลีน งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษากระบวนการตกผลึกแบบแอนติโซลเวนต์ของโซเดียมเมทอกไซด์ โดยใช้เครื่องตกผลึก ขนาด 1 ลิตร ซึ่งการทดลองแบ่งออกเป็น 5 ส่วน ได้แก่ (1) ศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิ 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส และหาความเข้มข้นที่จุดอิ่มตัวด้วยวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (2) ศึกษาการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลาย 13 ชนิด ได้แก่ เฮกเซน, ไซโคลเฮกเซน, เบนซิล แอลกอฮอล์, ฟีนอล, โพรพิลแอลกอฮอล์, บิวทิลแอลกอฮอล์, เอทิลแอลกอฮอล์, เอทิลอะซิเตท, อะซิโตนไนไตรล์, อะซิโตน, ไดเมทิลซัลฟอกไซด์, ไดเมทิลคาร์บอเนต และไดคลอโรมีเทน (3) ศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมโดยเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม 3 ระบบ ได้แก่ เฮกเซนและเมทานอล, บิวทิลแอลกอฮอล์และเมทานอล, ไดเมทิลคาร์บอเนตและเมทานอล ที่อัตราส่วนของแอนติโซลเวนต์ต่อสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล 0:10, 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 และ 10:0 โดยปริมาตร (4) เลือกอัตราส่วนที่เหมาะสม 3 อัตราส่วน ได้แก่ 7:3, 5:5 และ 3:7 โดยปริมาตร เพื่อนำมาเป็นอัตราส่วนในการตกผลึก นำผลึกที่ได้วิเคราะห์คุณสมบัติของผลึกโดยใช้เครื่อง XRD, SEM และ FTIR (5) ศึกษาการตกผลึกในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล โดยใช้อัตราส่วน 5:5 โดยปริมาตร และวิเคราะห์คุณสมบัติผลึกด้วยเครื่อง XRD และ FTIR

ผลจากงานวิจัยนี้พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเพิ่มขึ้น การละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลาย 13 ชนิด พบว่า เฮกเซน บิวทิลแอลกอฮอล์ ไดเมทิลคาร์บอเนต อะซิโตนไนไตรล์ ไดคลอโรมีเทน ไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ ไซโคลเฮกเซน ฟีนอล เอทิลแอลกอฮอล์ เอทิลอะซิเตท โพรพิลแอลกอฮอล์ อะซิโตน ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้เพียงเล็กน้อย และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ เบนซิลแอลกอฮอล์ ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้มากกว่าตัวทำละลายชนิดอื่นๆ จากการศึกษาความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ใน

สารละลายผสมทั้ง 3 ระบบ พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ความสามารถในการละลายของ โซเดียมเมทอกไซด์ลดลง และจากการศึกษาการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากทั้ง 3 ระบบ ผลของ เครื่อง XRD และ SEM ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าผลึกเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ จึงใช้การวิเคราะห์ ผลึกโดยเครื่อง FTIR พบว่าผลึกที่เกิดจากแอนตี้โซลเวนต์ ไดเมทิลคาร์บอนเนต เกิดหมู่ฟังก์ชันโซเดียม (-Na) ที่เลขคลื่น 1445.4 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชันเมทอกไซด์ ($-\text{OCH}_3$) ที่เลขคลื่น 1357.7 cm^{-1} ดังนั้นผลึก ที่วิเคราะห์ได้คือโซเดียมเมทอกไซด์ แต่ผลึกที่เกิดจากแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซน และบิวทิลแอลกอฮอล์ เกิดหมู่ฟังก์ชันเกิดหมู่ฟังก์ชันน้ำ (O-H) ที่เลขคลื่น 813 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันแอลกอฮอล์ ($-\text{OH}$) ที่เลขคลื่น $2922.2\text{--}3635.0\text{ cm}^{-1}$ และหมู่ฟังก์ชันอะซิเตด ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) ที่เลขคลื่น 1050.0 cm^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ผลึกที่ได้มีสิ่งเจือปน และการตกผลึกของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล พบว่า แอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนเนต เกิดสารประกอบโซเดียม ($\text{Na}-\text{O}-\text{Na}$) ที่เลขคลื่น 1412.4 cm^{-1} และ เกิดหมู่ฟังก์ชันเมทอกไซด์ ($-\text{OCH}_3$) ดังนั้นผลึกที่ได้จึงเป็นผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ สำหรับแอนตี้โซลเวนต์ เฮกเซน เกิดหมู่ฟังก์ชันน้ำ (O-H) ที่เลขคลื่นต่ำกว่า 900 cm^{-1} เพิ่มขึ้นมา และแอนตี้โซลเวนต์ บิวทิลแอลกอฮอล์ เกิดหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอกซิลกับเอสเทอร์ ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) ที่เลขคลื่น $1105.0\text{--}1049.10\text{ cm}^{-1}$ ทำให้ผลึกที่ได้มีสิ่งเจือปน

ประโยชน์จากงานวิจัยนี้คือ สามารถคำนวณความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอล และสารละลายผสมได้ และสามารถเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมเป็นแอนตี้โซลเวนต์ใน กระบวนการตกผลึก และความรู้จากการศึกษาครั้งนี้สามารถนำไปพัฒนากระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ โดยการออกแบบกระบวนการตกผลึกในระดับอุตสาหกรรมได้

คำสำคัญ: โซเดียมเมทอกไซด์ แอนตี้โซลเวนต์ ความสามารถในการละลาย การตกผลึก

Thesis Title Anti-Solvent Crystallization of Sodium Methoxide
Name-Surname Ms. Benjaphorn Kaewsubdejsiri
Program Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Thirawat Mueansichai, Ph.D.
Academic Year 2019

ABSTRACT

Anti-solvent crystallization is an important process for synthesizing catalysts. Sodium methoxide is an important catalyst which is used in the biodiesel production process. The purpose of this research was to investigate the anti-solvent crystallization of sodium methoxide by the use of the 1 liter jacket glass vessel to study the solubility. The experiment is divided into five parts comprising: 1) determination of sodium methoxide solubility in methanol at the temperature of 10, 20, 30, 40, 50 and 60°C, and measurement of concentration of saturated solution by the gravimetric method; 2) determination of dissolution of sodium methoxide in 13 solvents, including n-Hexane, Cyclohexane, Benzyl alcohol, Phenol, 1-Butanol, 2-Butanol, Ethyl alcohol, Ethyl acetate, Acetonitrile, Acetone, Dimethyl sulfoxide, Dimethyl carbonate and Dichloromethane; 3) solubility of sodium methoxide in mixed solvents in three systems, including n-Hexane+Methanol, 2-Butanol+Methanol, and Dimethyl carbonate+Methanol, the experiment with ratios of anti-solvent and saturated solution of sodium methoxide in methanol of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, and 0:10 by volume at 33 °C; 4) the anti-solvent and saturated sodium methoxide in methanol ratios of 3:7, 5:5, and 7:3 by volume, being selected to study the crystallization processes and analyze the crystal properties by XRD, SEM, and FTIR; and 5) the anti-solvent and saturated sodium hydroxide in methanol at the ratio 5:5 by volume, being selected to study the anti-solvent crystallization of the reaction between sodium hydroxide and methanol, and the properties of the crystals were analyzed by using XRD and FTIR.

The results showed that the solubility of sodium methoxide in methanol increases when the temperature increases. For the dissolution of sodium methoxide in 13 solvents, it was found that: 1) the following solvents cannot dissolve sodium methoxide:

Dichloromethane, n-Hexane, Dimethyl carbonate, and 2-Butanol; 2) the following can dissolve sodium methoxide minimally: Acetone, Ethyl alcohol, Cyclohexane, Acetonitrile, and 1-Butanol; and 3) the following can dissolve sodium methoxide to a larger extent than the other solvents: Ethyl acetate, Phenol, Dimethyl sulfoxide, and Benzyl alcohol.

From determining the solubility of sodium methoxide in the 3 systems of mixed solvents, it was found that when the anti-solvent ratio increases, the solubility of sodium methoxide decreases. In addition, regarding the crystallization, the analysis of XRD and SEM cannot identify sodium methoxide crystals, while the analysis of FTIR indicates that there are a functional group of sodium (-Na) at the wave number 1445.4 cm^{-1} and a methoxide group ($-\text{OCH}_3$) at 1357.7 cm^{-1} . Therefore, the analyzed crystals are sodium methoxide. For the crystals from anti-solvents of n-Hexane and 2-Butanol, there are a functional group of water (O-H) at the wave number 813 cm^{-1} , an alcohol group (O-H) at the wave number $2922.2\text{--}3635.0\text{ cm}^{-1}$, and acetate ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) at the wave number 1050.0 cm^{-1} , all of which indicate that the crystals contain impurities. For the crystallization of sodium hydroxide in the methanol reaction system, it was found that the anti-solvent of dimethyl carbonate has a functional group of sodium compound ($\text{Na}-\text{O}-\text{Na}$) at the wave number 1412.4 cm^{-1} , as well as a functional group methoxide ($-\text{OCH}_3$), which indicate that the crystals are sodium methoxide. From the anti-solvent of n-Hexane, there is a functional group of water (O-H) at the wave number of less than 900 cm^{-1} , and from the anti-solvent of 2-Butanol, there are a functional group of carboxyl and ester ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) at the wave number from 1105.0 cm^{-1} - 1049.10 cm^{-1} . As a result, the crystals contain impurities.

The benefits of this research are that the solubility of sodium methoxide in methanol and mixed solvents can be calculated to determine the proper solubility of sodium methoxide, which can be used as anti-solvents in the crystallization process to produce sodium methoxide. Additionally, the knowledge from this study can also be used to improve the process of sodium methoxide production by designing crystallization processes in the industrial sector.

Keywords: sodium methoxide, anti-solvent, solubility, crystallization

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีจากความกรุณา ความช่วยเหลือคำแนะนำแก้ไข วิทยานิพนธ์และดูแลความก้าวหน้าอยู่ตลอดเวลาเป็นอย่างดีซึ่งขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระวัฒน์ เหมือนศรีชัย และขอขอบพระคุณ ดร.วีรินทร์ดา อัมมานะ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิธรดี จันทสี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา มหาวิทยาลัยนเรศวร และขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้ คำแนะนำและให้คำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือ แก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับ นี้มีความสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี ราชมงคลธัญบุรี สำหรับการสนับสนุนการใช้เครื่องตกลึก, กล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูง และ ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เป็นส่วนสำคัญใน การสนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ผลึกในการใช้เครื่อง XRD, SEM และ FTIR

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนและประสิทธิ์ประสาทความรู้ วิชาการต่างๆ ขอขอบพระคุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนทั้งกำลังใจและกำลังทรัพย์ ทุกท่านที่มีส่วนให้การสนับสนุนช่วยเหลือ รวมทั้งผู้ที่ไม่ได้กล่าวนามมา ณ ที่นี้ด้วย

เบญจพร แก้วทรัพย์เดชศิริ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
สารบัญตาราง	(10)
สารบัญรูป	(14)
บทที่ 1 บทนำ	18
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	18
1.2 วัตถุประสงค์	20
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	21
1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย	22
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	22
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	23
2.1 โซเดียมเมทอกไซด์	23
2.2 คุณสมบัติต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการตกผลึก	37
2.3 กระบวนการตกผลึก (Crystallization)	41
2.4 ปฏิกิริยาผันกลับ (Reversible reaction)	66
2.5 การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ (Anti-solvent crystallization)	69
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	76
3.1 สารเคมี	76
3.2 อุปกรณ์การทดลอง	76
3.3 วิธีการทดลอง	78
3.4 การดำเนินการทดลอง	85
3.5 การเก็บรวบรวมข้อมูล	85
3.6 วิเคราะห์ข้อมูล	86

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์	87
4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอล	88
4.2 การศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายชนิด ต่างๆ	90
4.3 การศึกษาการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ของโซเดียมเมทอกไซด์	100
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	131
5.1 สรุปผลการทดลอง	131
5.2 ข้อเสนอแนะ	133
บรรณานุกรม	135
ภาคผนวก	141
ภาคผนวก ก. ผลการวิเคราะห์ค่าความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ใน เมทานอล (Solubility)	142
ภาคผนวก ข. ผลการวิเคราะห์ค่าความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ใน ตัวทำละลายอินทรีย์ (Dissolutions)	151
ภาคผนวก ค. ผลการวิเคราะห์ค่าความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ใน เมทานอลต่อตัวทำละลายอินทรีย์ (Anti-solvent Ratio)	154
ภาคผนวก ง. ผลการวิเคราะห์การตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ (Crystallization)	161
ภาคผนวก จ. ผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ (Crystallinity)	166
ภาคผนวก ฉ. บทความวิชาการที่ตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา (TICHE 2018)	173
ประวัติผู้เขียน	182

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	ข้อมูลความเป็นอันตรายบนฉลากของสารเคมีโซเดียมเมทอกไซด์ตามระบบ GHS	25
ตารางที่ 2.2	การเปรียบเทียบสภาวะและผลได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	28
ตารางที่ 2.3	ข้อมูลพื้นฐานทั่วไปของตัวทำละลายอินทรีย์	38
ตารางที่ 2.4	ระบบของผลึกและแลตทิซของ A.j. Bravais แบบ 3 มิติ ทั้ง 7 ระบบ จำนวน 14 ชนิด	49
ตารางที่ 3.1	อัตราส่วนของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลและตัวดำเนินการละลาย ในการทดลอง	82
ตารางที่ 3.2	เลขคลื่นใช้ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของเครื่องมือวิเคราะห์ FTIR	86
ตารางที่ 4.1	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล	88
ตารางที่ 4.2	ความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ที่อุณหภูมิห้องในตัวทำละลายชนิดต่างๆ	91
ตารางที่ 4.3	ความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่าง เฮกเซนต่อเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส	94
ตารางที่ 4.4	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม ระหว่างไดเมทิลคาร์บอนเนตกับเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส	96
ตารางที่ 4.5	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม ระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์ต่อเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส	98
ตารางที่ 4.6	ค่าการคำนวณความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของระบบสารอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล	106
ตารางที่ 4.7	ค่าการคำนวณความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล	120
ตารางที่ 4.8	ค่าการคำนวณความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์	126

สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ ก.1	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัว ที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส	143
ตารางที่ ก.2	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัว ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส	144
ตารางที่ ก.3	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัว ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	145
ตารางที่ ก.4	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัว ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	146
ตารางที่ ก.5	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัว ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	147
ตารางที่ ก.6	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัว ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	148
ตารางที่ ก.7	สารละลายมาตรฐานของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่ 30 %w/w	149
ตารางที่ ข.1	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์ ทั้งหมด 13 ชนิด ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิห้อง	152
ตารางที่ ข.2	ลักษณะทางกายภาพอื่นๆ ของความสามารถในการละลายของโซเดียมเมท อกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์	153
ตารางที่ ค.1	ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอลที่อัตราส่วน (n-Hexane : Methanol) อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส	155
ตารางที่ ค.2	ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอลที่อัตราส่วน (DMC : Methanol) อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส	156
ตารางที่ ค.3	ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอลที่อัตราส่วน (2-Butanol : Methanol) อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส	157

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า	
ตารางที่ ค.4	ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอลที่อัตราส่วน (n-Hexane : Methanol) อุณหภูมิ 60 องศา เซลเซียส	158
ตารางที่ ค.5	ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอลที่อัตราส่วน (DMC : Methanol) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	159
ตารางที่ ค.6	ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอล ที่อัตราส่วน (2-Butanol : Methanol) อุณหภูมิ 60 องศา เซลเซียส	160
ตารางที่ ง.1	ตกผลึกจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	162
ตารางที่ ง.2	ตกผลึกจากระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	164
ตารางที่ ง.3	ความสามารถในการละลายของระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน เมทานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	165
ตารางที่ จ.1	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมท อกไซด์ใน เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็น แอนตี้ไวลเว้นท์ ที่อัตราส่วน 3:7	167
ตารางที่ จ.2	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมท อกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็น แอนตี้ไวลเว้นท์ ที่อัตราส่วน 5:5	167
ตารางที่ จ.3	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมท อกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็น แอนตี้ไวลเว้นท์ ที่อัตราส่วน 7:3	168

สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ จ.4	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 3:7	168
ตารางที่ จ.5	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 5:5	169
ตารางที่ จ.6	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 7:3	169
ตารางที่ จ.7	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 3:7	170
ตารางที่ จ.8	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 5:5	170
ตารางที่ จ.9	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol + acetic acid เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 7:3	171
ตารางที่ จ.10	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 5:5	171
ตารางที่ จ.11	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 5:5	172
ตารางที่ จ.12	ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้ไพล์ในในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol + acetic acid เป็นแอนตี้ไพล์ที่อัตราส่วน 5:5	172

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	โครงสร้างโมเลกุลของโซเดียมเมทอกไซด์	24
รูปที่ 2.2	สารเคมีโซเดียมเมทอกไซด์ในสถานะของแข็ง	24
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride) กับกรดไขมัน (Fatty acid)	26
รูปที่ 2.4	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์	26
รูปที่ 2.5	เซลล์อิเล็กโตรไลต์ไอโซสซึ่งแสดงตัวอย่างหลักการของกระบวนการ	30
รูปที่ 2.6	ผลวิเคราะห์ IR spectra ของสารโซเดียมเมทอกไซด์	31
รูปที่ 2.7	ผลวิเคราะห์เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของสารโซเดียมเมทอกไซด์	31
รูปที่ 2.8	กระบวนการคอสติกคลอไรด์ (Caustic-chlorine process) กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Mercury-electrode cells)	33
รูปที่ 2.9	กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	34
รูปที่ 2.10	กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ของการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา	34
รูปที่ 2.11	กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์จากกระบวนการตกผลึก	35
รูปที่ 2.12	ความสามารถในการละลายของน้ำตาลจากอิมิตัวไปอิมิตัวยิ่งยวด	40
รูปที่ 2.13	ความสัมพันธ์ของความสามารถการละลาย (Representative solubility) ของ Supersolubility diagram	43
รูปที่ 2.14	ด้านทั้ง 8 ด้านของหน้าผลึก	43
รูปที่ 2.15	ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายและอุณหภูมิ	45
รูปที่ 2.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายและความดัน	46
รูปที่ 2.17	การละลายของเกลือแกงและน้ำเป็นสารประกอบไอออนิกในน้ำ ล้อมรอบไอออน	47
รูปที่ 2.18	ความสามารถการละลายของ Dimethyl succinyl succinate ใน Pure organic solvents	48
รูปที่ 2.19	ระบบผลึกแบบ Triclinic	50
รูปที่ 2.20	ระบบผลึกแบบ Monoclinic	50
รูปที่ 2.21	ระบบผลึกแบบ Orthorhombic	51

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 2.22	ระบบผลึกแบบ Tetragonal	51
รูปที่ 2.23	ระบบผลึกแบบ Rhombohedral	52
รูปที่ 2.24	ระบบผลึกแบบ Simple Cubic	52
รูปที่ 2.25	ระบบผลึกแบบ Hexagonal	53
รูปที่ 2.26	ลักษณะผลึกแบบ BCC	53
รูปที่ 2.27	ลักษณะผลึกแบบ FCC	54
รูปที่ 2.28	ลักษณะผลึกแบบ HCP	55
รูปที่ 2.29	การ Form gel ด้วยตาเปล่าโดยไม่ใช้เครื่อง และการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลึกของ Moxidectin ในกระบวนการตกผลึกแบบ Anti-solvent	58
รูปที่ 2.30	กลไกของเจล และ Transformation	58
รูปที่ 2.31	เครื่องตกผลึกแบบการล่อผลึกทำให้เกิดผลึกด้วย Anti-solvent ของยาปฏิชีวนะ Ceftriaxone sodium	59
รูปที่ 2.32	อุปกรณ์การทดลองโซเดียมซัลไฟด์โดยการตกผลึกแบบมีปฏิกิริยา	64
รูปที่ 2.33	ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นแอนตี้ไซลเวนต์กับความเข้มข้นของสารละลาย	70
รูปที่ 2.34	ความสัมพันธ์ของสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (Relative supersaturation) ของ Precipitation diagram	72
รูปที่ 3.1	ชุดเครื่องมือการทดลองเครื่องปฏิกรณ์แก้วขนาด 1000 มิลลิลิตร แบบปิด เครื่องรุ่น IKA*IB 20 pro ของ Water circulation และ IKA*RC 2 basic ของ Water cooled chiller	77
รูปที่ 4.1	ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ	89
รูปที่ 4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโซเดียมเมทอกไซด์ และน้ำหนักของโซเดียมเมทอกไซด์กับชนิดของตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้อง	92
รูปที่ 4.3	สีของสารละลายหลังการผสมระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์กับตัวทำละลาย	92

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับเมทานอล และอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส	95
รูปที่ 4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างไดเมทิลคาร์บอนเนตกับเมทานอลและอัตราส่วนเชิงปริมาตร ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส	97
รูปที่ 4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอลและอัตราส่วนเชิงปริมาตร ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส	99
รูปที่ 4.7	โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบเฮกเซนกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ	102
รูปที่ 4.8	โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบไดเมทิลคาร์บอนเนตกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ	103
รูปที่ 4.9	โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบบิวทิลแอลกอฮอล์กับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ	105
รูปที่ 4.10	FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบเฮกเซนกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ	108
รูปที่ 4.11	FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบไดเมทิลคาร์บอนเนตกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ	109
รูปที่ 4.12	FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบบิวทิลแอลกอฮอล์กับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ	110
รูปที่ 4.13	ลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์	111
รูปที่ 4.14	สัณฐานวิทยาของผลึกของสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์	112
รูปที่ 4.15	สัณฐานวิทยาของระบบเฮกเซนกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล	113
รูปที่ 4.16	สัณฐานวิทยาของระบบไดเมทิลคาร์บอนเนตกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล	115

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 4.17	สัณฐานวิทยาของระบบบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกกับสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล	117
รูปที่ 4.18	โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลที่ชนิดแอนตี้โซลเวนต์ต่างๆ	119
รูปที่ 4.19	FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลที่แอนตี้โซลเวนต์ชนิดต่างๆ	122
รูปที่ 4.20	เปรียบเทียบผลโครงสร้างผลึกระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลกับระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลโดยมีเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์	123
รูปที่ 4.21	เปรียบเทียบผลโครงสร้างผลึกระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลกับระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลโดยมีไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็นแอนตี้โซลเวนต์	124
รูปที่ 4.22	เปรียบเทียบผลโครงสร้างผลึกระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลกับระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลโดยมีบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้โซลเวนต์	125
รูปที่ 4.23	เปรียบเทียบผล FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากเฮกเซนระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล	127
รูปที่ 4.24	เปรียบเทียบผล FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากไดเมทิลคาร์บอนเนตระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล	128
รูปที่ 4.25	เปรียบเทียบผล FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากบิวทิลแอลกอฮอล์ระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล	130

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

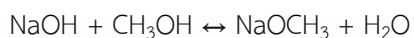
การใช้พลังงานในปัจจุบันที่เพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป เช่น น้ำมันดิบ ทำให้ต้องมีการคิดค้นพลังงานทดแทน [1] ยกตัวอย่างเช่น มีการนำน้ำมันที่ผ่านการปรุงอาหารหรือน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทอด นำมาผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล [2] น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ที่มีสารไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) เป็นองค์ประกอบหลักมาทำปฏิกิริยาเคมีกับอัลคิลแอลกอฮอล์ เช่น เมทิลแอลกอฮอล์ (Methyl alcohol) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) โดยใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการทางเคมีนี้เรียกว่า การสลับหมู่เอสเทอร์หรือทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) [3] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทในการเปลี่ยนแปลงกลไกการเกิดปฏิกิริยาให้รวดเร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลกระทบต่อสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล คือโซเดียมเมทอกไซด์ [4]

วิธีการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ ในปัจจุบันสามารถทำได้หลายวิธี ในอดีตใช้กระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส (Electrodialysis, ED) ซึ่งเป็นกระบวนการแยกองค์ประกอบที่มีประจุออกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนมาต่ออนุกรมกัน ในกรณีของการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์จากโซเดียมอะซิเตทและเมทานอล เมทานอลจะถูกแยกออกเป็นโปรตรอนและไอออน alkoxide เพื่อทำปฏิกิริยากับโซเดียมไอออนที่แยกออกมาจากโซเดียมอะซิเตท เกิดเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ ดังปฏิกิริยาเคมีที่แสดงด้านล่าง



ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่มีเมมเบรนแบบ (Multitude membrane) กั้นอยู่จากกระบวนการจะเกิดของเสีย (Waste) คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) กับก๊าซมีเทน (CH_4) ซึ่งก๊าซจะระเหยหายไปสิ่งแวดล้อม [5] การผลิตโซเดียมเมทอกไซด์กระบวนการที่สอง คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกะ และแยกโซเดียมเมทอกไซด์ด้วยวิธีการกลั่นแบบอะซีโอโทรปิก (Azeotropic Distillation) โดยการให้ความร้อน ในการกลั่นของผสมที่มีการระเหยใกล้เคียงกันออกจากสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เพราะจะมีน้ำ (H_2O) ที่เกิดจาก

ปฏิกิริยาผสมอยู่ทำให้ผลิตภัณฑ์โซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้ไม่มีความบริสุทธิ์ และไม่สามารถนำไปใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้ทันที เนื่องจากน้ำที่ผสมอยู่กับโซเดียมเมทอกไซด์จะไปทำปฏิกิริยาข้างเคียงและเกิดเป็นสบู่ทำให้ผลได้ของไบโอดีเซลต่ำลง ซึ่งกระบวนการกลั่นแยก ทำการทดลองที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 70-80 °C โดยมีปฏิกิริยาดังแสดงด้านล่าง



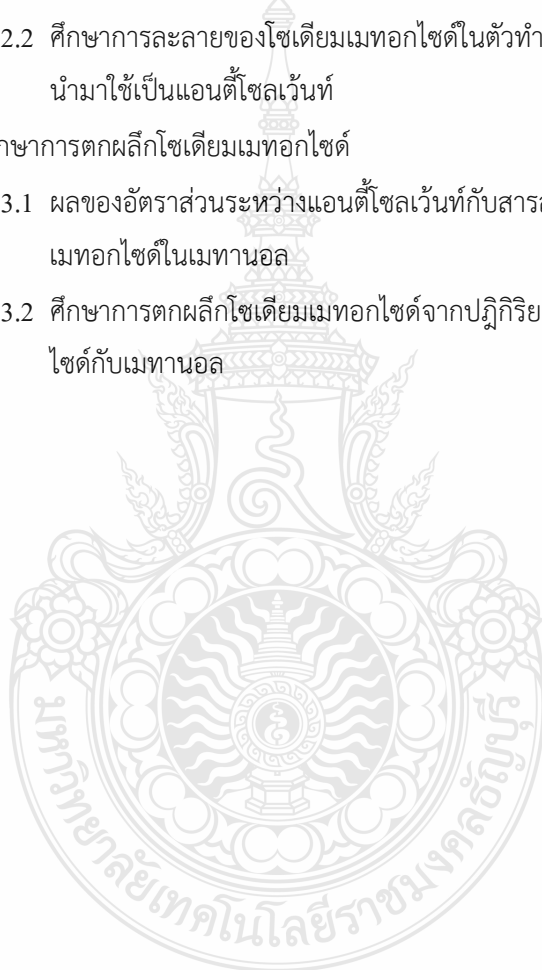
Sodium hydroxide + Methanol \leftrightarrow Sodium methoxide + water [6]

ปัจจุบันโซเดียมเมทอกไซด์นิยม ผลิตโดยกระบวนการกลั่นแบบเกิดปฏิกิริยา (Reactive Distillation : RD) และกำลังจะกลายเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับมากขึ้น เพราะสามารถนำของเสียกลับมาใช้ในกระบวนการทางวิศวกรรมเคมีได้ กระบวนการต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นการกลั่นจะใช้พลังงานสูง เนื่องจากต้องใช้ความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของสารจากของเหลวให้กลายเป็นไอ ดังนั้นหากมีกระบวนการที่สามารถแยกโซเดียมเมทอกไซด์ให้มีความบริสุทธิ์โดยที่ใช้พลังงานลดลงก็จะเป็นทางเลือกที่ดีในการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ต่อไป [7]

จากปัญหาการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ที่กล่าวมาข้างต้น จึงทำให้ต้องมีการศึกษากระบวนการแยกโซเดียมเมทอกไซด์ให้มีความบริสุทธิ์โดยใช้พลังงานที่ลดลง และงานวิจัยนี้เลือก การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์เพื่อแยกโซเดียมเมทอกไซด์ เทคนิคการตกผลึก เป็นวิธีการที่มีศักยภาพสูง และสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิห้อง ผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง และสารตั้งต้นในการนำมาผลิตนั้นหาได้ง่าย และราคาถูก [8] โดยงานวิจัยนี้เริ่มต้นศึกษาความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลก่อน หลังจากนั้นจึงศึกษาชนิดของแอนตี้โซลเวนต์ที่เหมาะสม และการศึกษาการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์โดยวิธีการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ (Anti-solvent Crystallization) เนื่องจากโซเดียมเมทอกไซด์ เป็นวัตถุที่จำเป็นในอุตสาหกรรมพลังงาน จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนากระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ ให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง
 - 1.2.2.1 ศึกษาการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายจำนวน 13 ชนิด
 - 1.2.2.2 ศึกษาการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม 3 ชนิด ที่เลือกนำมาใช้เป็นแอนตี้โซลเวนต์
- 1.2.3 ศึกษาการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์
 - 1.2.3.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างแอนตี้โซลเวนต์กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
 - 1.2.3.2 ศึกษาการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล



1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 วิเคราะห์ผลการละลายที่จุดอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิ 10, 20, 30, 40, 50, 60 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แก้วแบบ Jacketed ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 1.3.2 วิเคราะห์ผลการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลาย
 - 1.3.2.1 วิเคราะห์ผลการละลายที่จุดอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในตัวทำละลายจำนวน 13 ชนิด ที่อุณหภูมิห้อง
 - 1.3.2.2 วิเคราะห์ผลการละลายที่จุดอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเฮกเซนกับเมทานอล (n-Hexane : Methanol) ไดเมทิลคาร์บอนเนตกับเมทานอล (DMC : Methanol) และบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล (2-Butanol : Methanol) ที่อัตราส่วนต่างๆ
- 1.3.3 ทำการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ในแอนตี้โซลเวนต์ด้วยชุดการตกผลึกโดยใช้สภาวะที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แก้วแบบ Jacketed
 - 1.3.3.1 วิเคราะห์ผลของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากข้อ (1.3.3) เพื่อเปรียบเทียบลักษณะ และโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRD, SEM, FTIR
 - 1.3.3.2 ทำการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ในแอนตี้โซลเวนต์ ในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ด้วยชุดการตกผลึกโดยใช้สภาวะที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องตกผลึกด้วยเครื่องปฏิกรณ์แก้วแบบ Jacketed ขนาด 1000 มิลลิลิตร Jacket glass vessel และดูคุณสมบัติผลึกด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRD และ FTIR

1.4 กรอบแนวความคิดในการวิจัย

1.4.1 แนวความคิดในการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์

จากทฤษฎีเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ เพื่อเปลี่ยนเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ งานวิจัยนี้เลือกปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล เพราะเป็นสารตั้งต้นที่ราคาถูกและหาได้ง่ายการแยกสารผสม

1.4.2 แนวความคิดในการแยกโซเดียมเมทอกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลจะได้ผลิตภัณฑ์สองชนิดคือโซเดียมเมทอกไซด์กับน้ำ ซึ่งน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจะต้องถูกกำจัดออกเพราะจะส่งผลกระทบต่อการใช้งานโซเดียมเมทอกไซด์ไปใช้งานต่อโดยจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและเกิดเป็นสบู่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลทำให้ผลได้ลดลง ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการใช้หอกลิ้นในการแยกระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์กับน้ำซึ่งใช้พลังงานค่อนข้างสูงในการดำเนินการ จึงมีแนวคิดในการใช้กระบวนการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์เพื่อแยกโซเดียมเมทอกไซด์ให้มีความบริสุทธิ์โดยมีการใช้พลังงานลดลง

1.4.3 แนวความคิดกระบวนการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์

การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ เป็นกระบวนการตกผลึกซึ่งทำให้เกิดสารละลายอิมตัวยิ่งยวดโดยการเติมสารละลายแอนตี้โซลเวนต์เพิ่มเข้าไปในสารละลายที่มีโซเดียมเมทอกไซด์ละลายอยู่ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายลดลงเกิดเป็นสารละลายอิมตัวยิ่งยวดจึงทำให้โซเดียมเมทอกไซด์แยกตัวออกมาจากสารละลายในสถานะของแข็งที่มีความบริสุทธิ์สูง ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ได้แก่ ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ สภาวะความอิมตัวยิ่งยวด และชนิดของสารละลายแอนตี้โซลเวนต์ โดยจะทำให้คุณสมบัติของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้มีความแตกต่างกัน เช่น ความบริสุทธิ์ รูปร่าง ขนาดของผลึก เป็นต้น

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น

1.5.2 สามารถนำข้อมูลเป็นต้นแบบเพื่อพัฒนาการออกแบบเครื่องตกผลึกในระดับอุตสาหกรรม

1.5.3 ประหยัดต้นทุนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ทั้งวัตถุดิบและพลังงาน

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

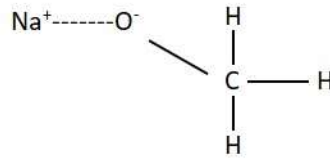
ผู้วิจัยได้ศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับหลักการ แนวคิด และทฤษฎี จากเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยมีข้อมูลดังนี้

2.1 โซเดียมเมทอกไซด์

2.1.1 คุณสมบัติของโซเดียมเมทอกไซด์

โซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium methoxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสเมื่ออยู่ในสถานะของเหลวจะมีคุณสมบัติเป็นของเหลวไวไฟที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ถ้าสารโซเดียมเมทอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำทำให้เกิดการปล่อยก๊าซไวไฟ โดยปัจจุบันมีการนำไปใช้ในการผลิตอัลคาลอยด์ หมึกพิมพ์ ปู่ย สารตกตะกอนของสีย้อม สารเร่งปฏิกิริยา เกลือโมลิบดีนัม สารหน่วงไฟ สารขัดเงา และในกลุ่มของอุตสาหกรรมเคมี เช่นอุตสาหกรรมน้ำมันไบโอดีเซล และอุตสาหกรรมเภสัชภัณฑ์ เป็นต้น [9],[10] แต่กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และในระบบมีน้ำอยู่ โซเดียมเมทอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำ ทำให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน และเกิดขึ้นได้ดีสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่ง ซึ่งปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันจะทำให้เกิดสบู่ และทำให้ค่าผลได้ของการผลิตไบโอดีเซลลดลง [3],[4]

รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของโซเดียมเมทอกไซด์ จะเห็นว่าโซเดียมเมทอกไซด์เป็นสารประกอบไอออนิก ประกอบด้วย Na^+ (Sodium cation), CH_3O^- (Methoxide anion) โดย CH_3O^- จะทำให้มีคุณสมบัติเป็นเบสแก่ และจากรูปที่ 2.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของโซเดียมเมทอกไซด์ จะเห็นได้ว่าเป็นผงของแข็งสีขาวมีความเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ หรือทำเป็นสารละลายอิมัลชันในเมทานอลที่มีความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์ โซเดียมเมทอกไซด์สามารถดูดความชื้นได้ดีมาก หากนำออกมาจากภาชนะบรรจุแล้วตั้งทิ้งไว้สักครู่มันจะดูดความชื้นจากอากาศ จากสภาพที่เป็นผง จะเริ่มเหลว เนื้อสารจะน้อยลง เพราะถูกเจือจางด้วยความชื้น จึงควรเก็บโซเดียมเมทอกไซด์ไว้ในขวดที่มีฝาปิดสนิท เมื่อเตรียมโซเดียมเมทอกไซด์บริสุทธิ์ให้เป็นสารละลายโดยการละลายในเมทานอล จะให้ความร้อนออกมาจึงต้องระมัดระวัง หากเตรียมความเข้มข้นสูงๆ ห้ามเตรียมในภาชนะพลาสติกเนื่องจากความร้อนที่เกิดจากการละลายด้วยเมทานอล จะทำให้พลาสติกละลายได้ ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์จะละลายได้ในตัวทำละลายที่มีขั้วได้อีกนอกจากเมทานอล เช่น เอทานอล และน้ำ ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว และทำปฏิกิริยากับน้ำ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของโซเดียมเมทอกไซด์ [11]



รูปที่ 2.2 สารเคมีโซเดียมเมทอกไซด์ในสถานะของของแข็ง

ตารางที่ 2.1 กล่าวถึงคุณสมบัติและข้อมูลความเป็นอันตรายของสารโซเดียมเมทอกไซด์ โดยข้อมูลในตาราง ประกอบด้วยคำสัญญาณ รูปสัญลักษณ์ และรหัสความเป็นอันตราย ซึ่งเป็นระบบสากล (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals; GHS) ที่ใช้ในการจำแนกความเป็นอันตราย และระบุในฉลากสารเคมีซึ่งเป็นระบบเดียวกันทั่วโลก ในประเทศไทยได้มีการประกาศใช้ระบบ GHS ตามสหประชาชาติ โดยเริ่มใช้กับผลิตภัณฑ์สารเคมีในปี พ.ศ. 2555 จะเห็นได้ว่าโซเดียมเมทอกไซด์ เป็นสารอันตรายเกิดการสะสมความร้อนได้เองจนทำให้เกิดไฟไหม้ได้ และอาจทำให้ผิวหนังไหม้อย่างรุนแรง หรือทำลายดวงตาหากสัมผัสสารโซเดียมเมทอกไซด์ที่มีความเข้มข้น ตั้งแต่ 10 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป และเมื่อสัมผัสกับน้ำจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรง คุณสมบัติอื่นๆ มีดังต่อไปนี้

ชื่อสาร : Sodium methoxide

ชื่อพ้อง : Methanol-sodium derivative, Sodium methanolate, Sodium methylate [12]

น้ำหนักโมเลกุล : 54.02 g/mol

ความหนาแน่น : 945 kg/m³

จุดเดือด : >300 °C

จุดหลอมเหลว : 127 °C

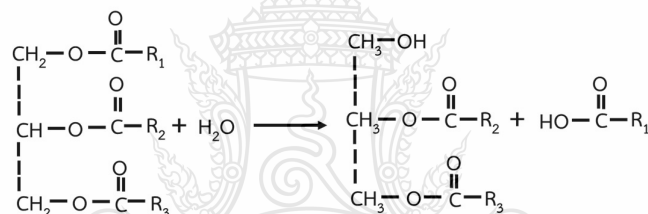
ตารางที่ 2.1 ข้อมูลความเป็นอันตรายบนฉลากของสารเคมีโซเดียมเมทอกไซด์ตามระบบ GHS [13],[14]

คำสัญญาณ (Signal Word)	อันตราย (Danger)
รูปสัญลักษณ์ (Pictogram)	
รหัสความเป็นอันตราย (Hazard Code)	ข้อความแสดงความเป็นอันตราย (Hazard Statement)
H251 Physical Hazard	เกิดการสะสมความร้อนได้เองจนทำให้เกิดไฟไหม้ (Self-heating; may catch fire)
H314 Health Hazard	ทำให้ผิวหนังไหม้อย่างรุนแรงและทำลายดวงตา ความเข้มข้นที่สัมผัส C มากกว่าหรือเท่ากับ 10 % (Cause severe skin burns and eye damage)
EUH014	สัมผัสกับน้ำจะเกิดปฏิกิริยารุนแรง (Reacts violently with water)

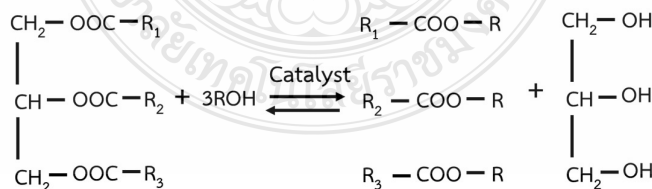
2.1.2 ประโยชน์และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโซเดียมเมทอกไซด์

ในแต่ละปีประเทศไทยต้องนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศจำนวนมาก ภาครัฐจึงมีนโยบายส่งเสริมให้มีการแปรรูปน้ำมันจากพืชหลายชนิดให้เป็นน้ำมันไบโอดีเซลเพื่อลดปริมาณการนำเข้า แต่ในการแปรรูปน้ำมันพืชเป็นน้ำมันไบโอดีเซลต้องผ่านกระบวนการทางเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพราะราคาถูกและหาได้ง่าย ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ถูกนำไปใช้ในรูปของของเหลว ซึ่งมีสถานะเดียวกับน้ำมันพืชที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและไบโอดีเซลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเดียวกับสารเกิดปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ทำให้เกิดเป็นของผสมซึ่งเป็นปัญหากับกระบวนการแยกสารให้บริสุทธิ์ อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ยังทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ และน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาของสารโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride)

เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride) และกรดไขมัน (Fatty acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งกรดไขมันอิ่มตัวจะกลายเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีค่าความบริสุทธิ์ลดลง ดังนั้นถ้าเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์จะทำให้ไม่มีน้ำในระบบ และส่งผลให้ค่าความบริสุทธิ์ของน้ำมันไบโอดีเซลสูงขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการทำให้เกิดน้ำและไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ใหม่ได้ ส่งผลให้สิ้นเปลืองการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ทุกครั้งที่มีการผลิต และกระบวนการผลิตมีราคาแพง ซึ่งการศึกษากการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ เป็นการลดปัญหาการเกิดน้ำในระบบจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เหมาะสม ปัจจุบันสารโซเดียมเมทอกไซด์ที่นำมาใช้แทนสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการอุตสาหกรรมเคมี เช่นการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล [3] ดังในรูปที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride) กับกรดไขมัน (Fatty acid) [4]



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ได้ผลิตภัณฑ์คือไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล [3]

ตารางที่ 2.2 แสดงงานวิจัยที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน คือโซเดียมเมทอกไซด์ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้สารโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีจำนวนทั้งหมด 5 แบบ คือ ขวดก้นกลมในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (Conical flask in water bath), เครื่องปฏิกรณ์แบบไมโครเวฟ (Microwave synthesis reactor), เครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกแบบสามคอ (Cylindrical three-necked reactor), เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ ขนาด 1 ลิตร (Large reactor (1 l capacity)) และขวดที่มีแผ่นกั้น ขนาด 250 มิลลิลิตร (250-mL Baffled flasks) ทั้งหมดที่กล่าวมานี้เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ที่สภาวะต่างๆ ซึ่งจากผลการวิจัยพบว่าในกระบวนการแบบเครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ ขนาด 1 ลิตร ถึงแม้ว่าใช้ระยะเวลาเพียง 30 นาที ที่อุณหภูมิของกระบวนการสูงถึง 40 และ 70 องศาเซลเซียส ผลได้ก็ยิ่งต่ำกว่ากระบวนการแบบเครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกแบบสามคอ, กระบวนการที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไมโครเวฟ และกระบวนการที่ใช้ขวดก้นกลมในอ่างควบคุมอุณหภูมิ จากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ เพื่อนำไตรกลีเซอไรด์มาทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยใช้กระบวนการทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน จากตารางที่ 2.2 จะพบว่ากระบวนการแบบที่ใช้ขวดก้นกลมในอ่างควบคุมอุณหภูมิจะใช้อัตราส่วนระหว่างสารเคมีไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) และ น้ำมัน canola oil ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งจะเกิดกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง และเกิดผลได้น้ำมันไบโอดีเซลมากถึง 96 เปอร์เซ็นต์ [15] และยังคงมีกระบวนการอื่นที่ใช้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบไมโครเวฟ เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ ขนาด 1 ลิตร และขวดที่มีแผ่นกั้น ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งกระบวนการแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบไมโครเวฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์ 0.75 %wt ให้ผลได้ของน้ำมันไบโอดีเซลมากถึง 99.7 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้อัตราส่วนเชิงปริมาตรของเมทานอลต่อน้ำมัน คือ 6:1 ในเวลาเพียง 3 นาที โดยกระบวนการนี้จะใช้พลังงานไฟฟ้าทั้งหมด 750 W [16] เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ ขนาด 1 ลิตร ให้ปริมาณของเอสเทอร์ต่ำกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ โดยมีปริมาณของเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 89.0 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์เท่ากับ 1.3 %wt [18] และขวดที่มีแผ่นกั้น ขนาด 250 มิลลิลิตร จะเห็นได้ว่าน้ำมันใช้ครั้งเดียวจะให้ผลได้ใกล้เคียง 100 เปอร์เซ็นต์ แต่สำหรับน้ำมันพีซีใช้แล้ว ให้ผลได้ของน้ำมันไบโอดีเซลเพียง 92 เปอร์เซ็นต์ [19] และยังพบว่าอุณหภูมิของกระบวนการกับอัตราส่วนในการผลิตมีความสำคัญ เมื่ออุณหภูมิในระบบเพิ่มมากกว่าจุดเดือดของสารละลายเมทานอลที่ 64.4 องศาเซลเซียส ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น และส่งผลให้เกิดผลได้สูงขึ้นเช่นกัน

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบสภาวะและผลได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

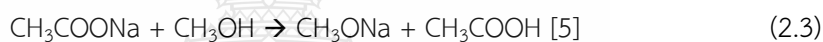
คณะผู้วิจัย	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	อัตราส่วนในการผลิต	อุณหภูมิของกระบวนการ (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลาที่ใช้ทั้งหมด	ผลได้
Takami Kai และคณะ (2014) [15]	Conical flask in water bath	โซเดียมเมทอกไซด์ 2.0 %wt	(DMC:Canola oil), 3:1	65	2 ชั่วโมง	96%
Yuan-Chung Lin และคณะ (2014) [16]	Microwave synthesis reactor	โซเดียมเมทอกไซด์ 0.75 %wt	(MeOH:Oil), 6:1	65	3 นาที	99.7%
Leandro S. และคณะ (2008) [17]	Cylindrical three-necked reactor	โซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอล 1% w/w	-	25 55 และ 60 ตามลำดับ	30-1 ชม. และ 1-2 ชม. ตามลำดับ	80%-96.1% และ 71.1%-82.7% ตามลำดับ
D.Y.C. Leung และ Y. Gua (2006) [18]	Large reactor (1 l capacity)	โซเดียมเมทอกไซด์ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 1.1 1.5 และ 1.3 wt% ตามลำดับ	(MeOH:Canola oil), 7.5:1	70	30 นาที	85.3% 86.0% และ 89.0% ตามลำดับ
J. C. Thompson และ B. B. He (2006) [19]	250-mL Baffled flasks	โซเดียมเมทอกไซด์ 0.46 กรัม	(MeOH:oil), 6:1	40	-	92%

2.1.3 กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์

จากที่กล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ดังนั้นหัวข้อนี้จะกล่าวถึงกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เพื่อให้เห็นพัฒนาการของกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ ซึ่งกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์มีดังต่อไปนี้

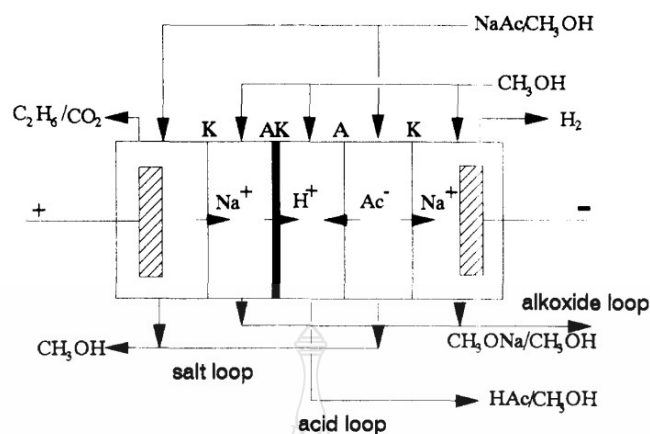
2.1.3.1 กระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส (Electrodialysis process)

ในกระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิสมีการใช้ไฟฟ้าสองขั้วสำหรับแต่ละเซลล์ โดยสามารถนำเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนหลาย ๆ อันมาเรียงต่อกันแบบอนุกรมระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง การผลิตโซเดียมเมทอกไซด์โดยใช้กระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส เกลลี่จะเป็นแหล่งของแอลคาร์ไลน์ ไอออนและจะเปลี่ยนเป็นแก๊สเสีย ได้แก่ อีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ขั้วแอโนด ซึ่งจะมีปริมาณคงที่ เท่ากับปริมาณเกลือที่ใช้ไป ปฏิกริยารวมสำหรับแต่ละเซลล์ในชุดอิเล็กโทรไดอะไลซิสแสดงดังสมการด้านล่าง



อะซิเตตไอออนถูกเปลี่ยนกลับเป็นกรดอะซิติกและสามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นเกลือได้อีกครั้ง

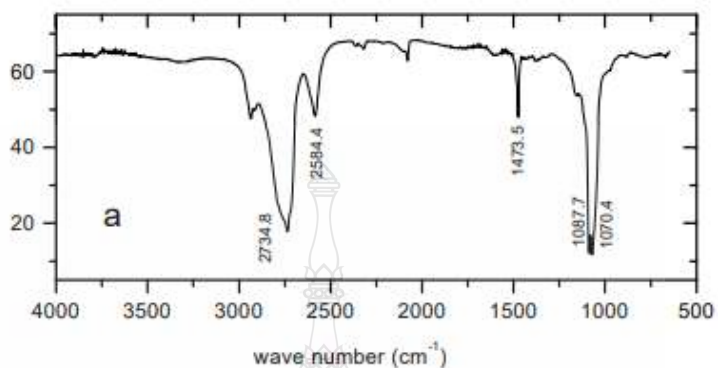
สารละลายเมทานอลิก (Methanolic solution) ของโซเดียมอะซิเตตที่ถูกเจือจางจะถูกหมุนเวียนผ่านขั้วแอโนดทำให้มีการปล่อยโซเดียมไอออนออกมาและโซเดียมไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนบวกเข้าไปสู่ส่วนที่มีการหมุนเวียนเมทานอลเข้ามา ซึ่งเมทานอลเมื่อสูญเสียโปรตรอนไปจะเกิดเป็นเมทอกไซด์ไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับโซเดียมไอออนเกิดเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ [5] ดังที่แสดงในรูปที่ 2.5



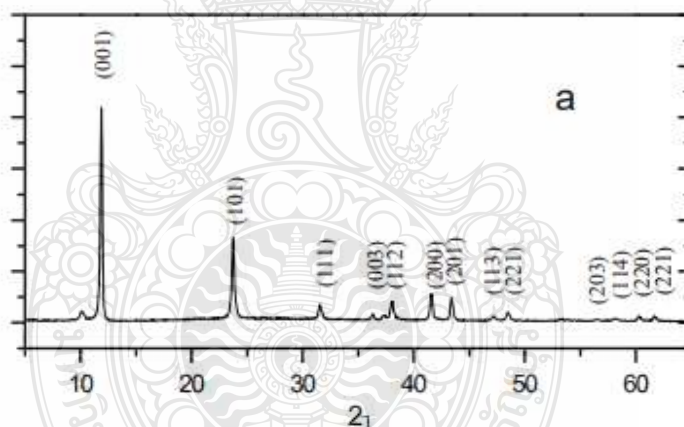
รูปที่ 2.5 เซลล์อิเล็กโทรไลต์ไอออนิกโซเดียมซึ่งแสดงตัวอย่างหลักการของกระบวนการ โดย K คือเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนบวก, A คือเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ [5]

เมื่อผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ได้แล้ว สามารถวิเคราะห์ข้อมูลของสารโซเดียมเมทอกไซด์ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ((X-ray Diffractometer, (XRD)) และเครื่องฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ((Fourier Transform Infrared Spectrometer, (FT-IR)) จากการศึกษาของโซเดียมแอลคาไรด์ โดยการวิเคราะห์จากการขึ้นของกราฟในช่วงเลขคลื่นต่างๆ จากรูปที่ 2.6 เป็นผลการวิเคราะห์เลขคลื่นของสารโซเดียมเมทอกไซด์ จะปรากฏเลขคลื่นของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ 3000 และ 1450 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบ C-H stretching ของแอลคาไรด์กับการสั่นของ C-O ที่ 1050 cm^{-1} ซึ่งเลขคลื่นที่ไม่ควรมีที่ 3500 และ 1600 cm^{-1} เป็นกลุ่ม -OH group ของแอลกอฮอล์อิสระ (Free alcohol) และการละลาย (Solvated alkoxides) ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนความถี่ที่เลขคลื่น 3500 cm^{-1} ของน้ำเพียงอย่างเดียวจะเกิดความหนาแน่นของความถี่เพิ่มขึ้นในตัวอย่าง เมื่อเกิดความถี่จะถูกดูดกลืนไปเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ้าโซเดียมเมทอกไซด์อยู่ในรูปของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ปราศจากน้ำ รูปแบบโครงสร้างผลึกจะเป็นแบบ Tetragonal และในส่วนของ C-O ที่เกิดขึ้นของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ 1070 และ 1088 cm^{-1} เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยน (Shift) กับกลุ่มแอลกอฮอล์ของเมทานอล ซึ่งไฮโดรเจนอะตอม -OH group ของกลุ่มแอลกอฮอล์แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับโลหะโซเดียม (Sodium metal) จนเกิดพันธะของ O-Na bond ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน (Shift) ของ C-O ที่กล่าวข้างต้น และจากรูปที่ 2.7 การแสดงผลของกราฟด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ที่ช่วง $5-65^\circ$ ถ้า sodium alkoxides มีความถี่ที่ลดลงและมีคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น (Carbon chain) จากผลการวิเคราะห์จะเห็นกราฟของโซเดียมเมทอกไซด์เกิดขึ้นที่

10° และ 37° ซึ่งโซเดียมเมทอกไซด์สามารถเกิดมุมมองที่ 10° และ 37° ได้เช่นเดียวกัน 1-5% แต่โซเดียมเอทอกไซด์เกิดขึ้นที่ 9° และ 35° เช่นเดียวกับโซเดียมโพรพอกไซด์ [20] ดังแสดงในรูปที่ 2.6-2.7



รูปที่ 2.6 ผลวิเคราะห์ IR spectra ของสารโซเดียมเมทอกไซด์ [20]



รูปที่ 2.7 ผลวิเคราะห์เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของสารโซเดียมเมทอกไซด์ [20]

โดยกระบวนการข้างต้นเป็นจุดเริ่มต้นของการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ และมีอีกกระบวนการหนึ่งโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (Semi-batch reactor) ซึ่งสารตั้งต้นในการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ไม่ได้มีเพียงแคโซเดียมอะซิเตตกับเมทานอลเท่านั้นยังมีสารตั้งต้นที่ราคาถูกและหาง่าย คือโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล หลังจากนั้นทำการระเหยของเหลวเพื่อกำจัดน้ำ ทำให้เกิดสมดุลทางเคมี (Chemical equilibrium constant) เพื่อลดการเกิดน้ำออกจากปฏิกิริยา โดยหาความเข้มข้นของสารโซเดียมเมทอกไซด์จากวิธีการไตเตรตด้วยกรดไฮโดรคลอ

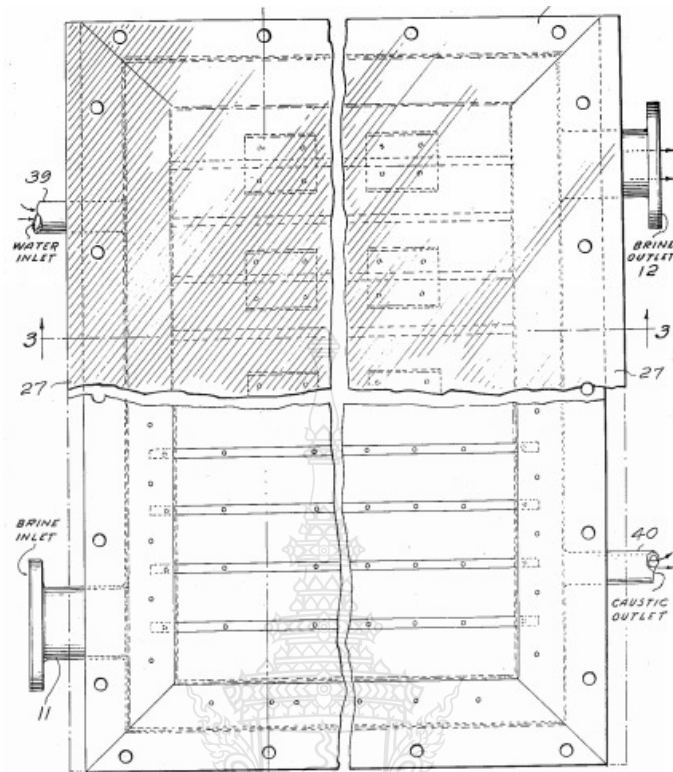
ลิก [21] แต่วิธีการเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งจะใช้สารตั้งต้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลในกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ และได้สารผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการคือน้ำในระบบ โดยจะถูกกำจัดโดยวิธีการระเหยแห้งให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็ง ซึ่งแตกต่างกับกระบวนการกลั่น (Distillation or Reflux condenser) จะใช้สารตั้งต้นในการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ด้วยโซเดียมกับเมทานอล ในการกลั่นโดยมีน้ำเย็นไหลผ่านในระบบระหว่างการกลั่น จะได้ผลิตภัณฑ์ของโซเดียมเมทอกไซด์เป็นของเหลวเพียงอย่างเดียว [22]

2.1.3.2 กระบวนการคอสติกคลอไรด์ (Caustic-chlorine process)

ในกระบวนการมีสารละลายเมทานอล เพื่อให้เกิดสารโซเดียมเมทอกไซด์ที่ต้องการเป็นผลิตภัณฑ์ ดังปฏิกิริยาเคมีที่แสดงด้านล่าง



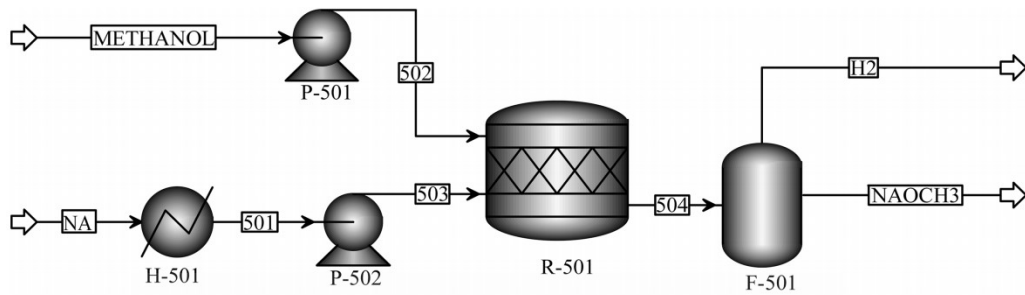
โดยจากกระบวนการใช้กระบวนการคอสติกคลอไรด์ (Caustic-chlorine process) กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Mercury-electrode cells) ซึ่งทั้ง 2 กระบวนการจะถูกควบคุมอัตราการรีฟลักซ์ในระบบทำให้มีอัตราส่วนของปรอท เมทานอล และโซเดียม ถูกนำกลับมาใช้ป้อนในระบบใหม่ โดยมาจากการเติมสารตั้งต้นโซเดียมอะมัลกัมกับเมทานอล โดยเฉพาะเมทานอลจะถูกป้อนเข้าไปให้อยู่ในรูปแบบของไอระเหยที่มากเกินพอ (Vapor) เกิดสารผลิตภัณฑ์ของโซเดียมเมทอกไซด์ ปรอท และแก๊สไฮโดรเจนที่สามารถหายไปเองในสิ่งแวดล้อม [24] ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.8 จะเห็นได้ว่าสารเข้ากระบวนการจะมีตัวทำละลาย (Solvent inlet) กับสารละลายอิมตัวของสารประกอบโซเดียม (Brine inlet) เกิดกระบวนการคอสติก ดังที่อธิบายไปแล้วข้างต้น ดังนั้นกระบวนการคอสติกทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ (Caustic outlet) ที่ต้องการ กับสารละลายอิมตัวของสารประกอบโซเดียมที่เหลือในกระบวนการคอสติก (Brine outlet) โดยในส่วนสารละลายอิมตัวของสารประกอบโซเดียมที่เหลือในกระบวนการคอสติก จะถูกนำมาเป็นสารป้อนเข้าในกระบวนการคอสติกอีกครั้ง [25]



รูปที่ 2.8 กระบวนการคอสติกคลอไรด์ (Caustic-chlorine process) กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Mercury-electrode cells) [25]

2.1.3.3 กระบวนการของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Reactor continuous process)

จากรูปที่ 2.9 เป็นการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องของโซเดียมเมทอกไซด์ จากสารตั้งต้นของโซเดียมกับเมทานอล จะเห็นได้ว่าสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าคือโซเดียมกับเมทานอลผ่านการเข้าปั๊มไปเครื่องปฏิกรณ์ (Jacketed vessel) เมื่อเติมเมทานอลเข้าไปเกิดปฏิกิริยาการคายความร้อน (Exothermic reaction) ของสารละลายผสมระหว่างโซเดียมกับเมทานอล ควรควบคุมอัตราการเติมของตัวทำละลายเมทานอล เพื่อให้อุณหภูมิภายในระบบอยู่ที่ 80-86 องศาเซลเซียส ซึ่งความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์อยู่ที่ประมาณ 28 wt% เท่านั้น โดยสารผลิตภัณฑ์ที่ได้คือโซเดียมเมทอกไซด์ และแก๊สไนโตรเจน ซึ่งแก๊สไนโตรเจนสามารถหายไปเองในสิ่งแวดล้อมเช่นเดียวกันกับแก๊สไฮโดรเจน [24]

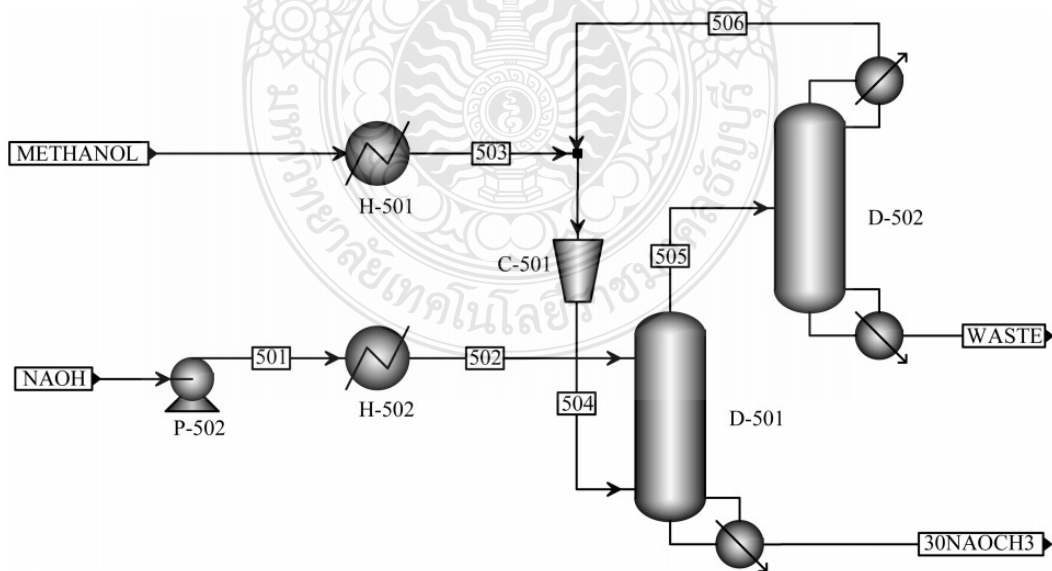


รูปที่ 2.9 กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง [24]

2.1.3.4 กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (Reactive distillation)

จากรูปที่ 2.10 กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (Reactive distillation)

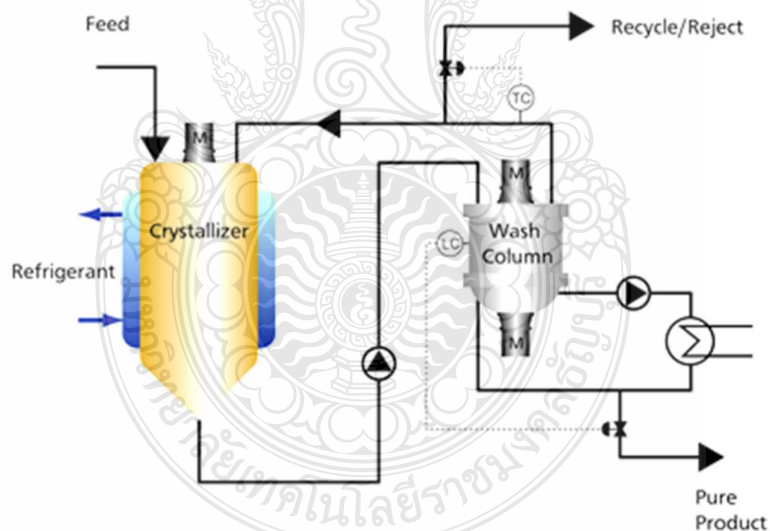
ของโซเดียมเมทอกไซด์ จากสารตั้งต้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล จะเห็นได้ว่ากระบวนการทำงานแบบต่อเนื่อง (Reactor continuous process) ของการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นโซเดียมกับเมทานอล จะเห็นได้ว่าในระบบของกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (Reactive distillation) ของการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ ซึ่งเปลี่ยนสารป้อนเข้าโดยใช้สารตั้งต้นโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล และเพิ่มทอกสันเพิ่มอีก 1 ตัว เพื่อกลั่นแยกเมทานอลกับน้ำให้ย้อนกลับไปในระบบอีกครั้ง ซึ่งเป็นการกลั่นซ้ำจะทำให้เกิดความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่ได้คือ 20-30 wt% และเกิดน้ำในเมทานอลที่ได้คือ 3-10 wt% เท่านั้น [24]



รูปที่ 2.10 กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ของการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา [24]

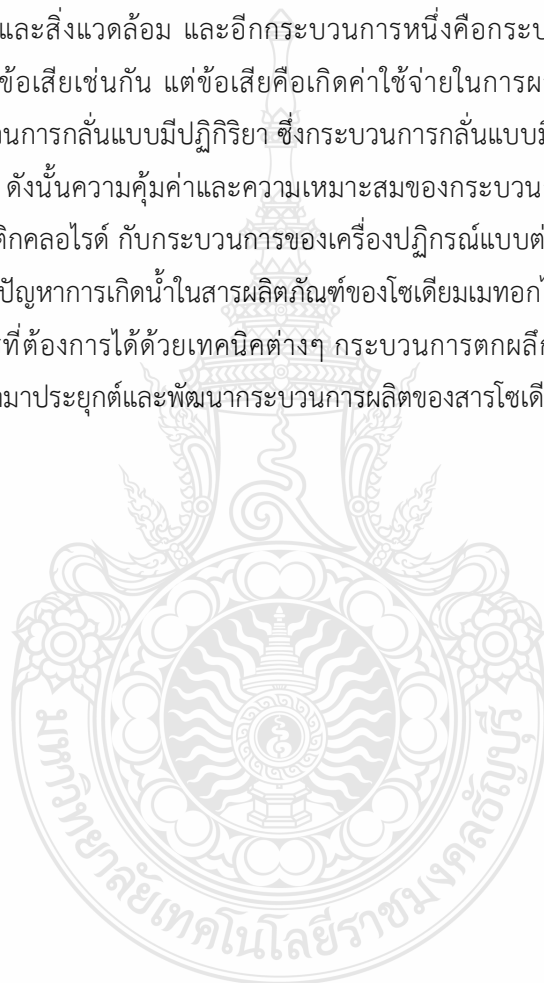
2.1.3.5 กระบวนการตกผลึก (Crystallization process)

จากรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าการตกผลึกเป็นการแยกสารผสม หรือสารผสมไม่บริสุทธิ์ให้กลับมาเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ดังนั้นการออกแบบกระบวนการตกผลึกก็มีความสำคัญในกระบวนการตกผลึกอย่างมาก เครื่องตกผลึกที่ใช้ในกระบวนการตกผลึก ซึ่งเป็นกระบวนการตกผลึกที่สามารถตกผลึกสารที่ต้องการ โดยมีการป้อนเข้าของสารละลายที่ต้องการตกผลึกลงในเครื่องตกผลึกที่ต่อกับเครื่องล้างผลึก (Wash column) เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการหลังจากกระบวนการล้างผลึก และในกระบวนการตกผลึกเมื่อเกิดสารที่เหลือจากกระบวนการตกผลึก สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) หรือนำทิ้งไป (Reject) ซึ่งการตกผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาของสารโซเดียมเมทอกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลช่วยให้ละลายใช้เวลา 1 ชั่วโมง นำไปปรับปริมาตรสารละลายผสมให้มีปริมาตรที่ 500 มิลลิลิตร เป็นการผสมแบบกะ จากนั้นนำไประเหยแห้ง (Evaporate) ปิดบรรจุด้วยอะลูมิเนียมฝอย เพื่อป้องกันสารดูดความชื้นของน้ำในอากาศ ผลิตภัณฑ์จะอยู่ในสถานะของแข็ง [15] หรือจะอยู่ในสถานะของเหลวสามารถนำไปผสมกับน้ำมันคาโนลา (Canola oil) ในกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล [18]



รูปที่ 2.11 กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ จากกระบวนการตกผลึก [26]

กระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ที่กล่าวมาทั้งหมดนั้น พบว่าในข้อ 2.1.3.2-2.1.3.5 มีทั้งข้อดีและข้อเสียของกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ ซึ่งพบว่ากระบวนการคอสติกคลอไรด์ กับกระบวนการของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงเช่นเดียวกัน และให้ค่าผลได้ (% Yield) ดีกว่ากระบวนการอื่นๆ แต่กระบวนการคอสติกคลอไรด์ มีทั้งข้อดี-ข้อเสีย ดังนี้ ข้อดีคือค่าใช้จ่ายในการผลิตและสารตั้งต้นมีราคาถูก และข้อเสียคือกระบวนการคอสติกคลอไรด์เกิดสารปรอทเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายของกระบวนการคอสติกคลอไรด์ที่ไม่ต้องการ ส่งผลให้เป็นสารเคมีที่มีผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม และอีกกระบวนการหนึ่งคือกระบวนการของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง มีข้อดี-ข้อเสียเช่นกัน แต่ข้อเสียคือเกิดค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง และเกิดน้ำในระบบเช่นเดียวกันกับกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยา ซึ่งกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยายังให้ค่าผลได้ที่ต่ำกว่ากระบวนการอื่นๆ ดังนั้นความคุ้มค่าและความเหมาะสมของกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ เป็นกระบวนการคอสติกคลอไรด์ กับกระบวนการของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง และอีกกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจ เพื่อลดปัญหาการเกิดน้ำในสารผลิตภัณฑ์ของโซเดียมเมทอกไซด์ คือกระบวนการตกผลึกที่สามารถตกผลึกสารที่ต้องการได้ด้วยเทคนิคต่างๆ กระบวนการตกผลึกจึงมีข้อดีคือเพื่อลดการใช้พลังงาน ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์และพัฒนากระบวนการผลิตของสารโซเดียมเมทอกไซด์ต่อไป



2.2 คุณสมบัติต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการตกผลึก

กระบวนการผลึกโซเดียมเมทอกไซด์โดยใช้วิธีการตกผลึก หลักสำคัญของกระบวนการคือ คุณสมบัติต่างๆ ของสารละลาย โดยในหัวข้อนี้ จะกล่าวถึง สารละลาย การละลาย และความสามารถในการละลาย

2.2.3 สารละลาย (Solution)

สารละลาย คือ “มีสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป คือตัวทำละลาย (Solvent) เติมในปริมาณที่มากกว่าตัวถูกละลาย (Solute)” การละลายได้ดีต้องมีการเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เพราะ “ตัวถูกละลายที่ไม่มีขั้วจะละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว” และ “ตัวถูกละลายที่มีขั้วจะละลายได้ดีในตัวทำละลายที่มีขั้ว” ถ้าความสามารถในการละลายลดลงหรือละลายได้เพียงบางส่วน และไม่ละลายเลย นั้นหมายความว่าสารผสมที่ทำการละลายมีขั้วที่แตกต่างกัน [27]

2.2.3.1 ตัวถูกละลาย (Solute)

ตัวถูกละลายที่อาจจะเป็นได้ทั้งสถานะของของแข็ง ของเหลว และก๊าซ จะต้องสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์

2.2.3.2 ตัวทำละลาย (Solvents)

การเลือกตัวทำละลายที่ดีที่สุดในการนำไปใช้ในกระบวนการตกผลึก จะต้องมีการพิจารณาปัจจัยหลายอย่าง เช่น คุณสมบัติของโครงสร้างตัวทำละลาย ที่มีความสำคัญในกระบวนการตกผลึก โดยส่วนใหญ่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ตั้งแต่ 1 ถึง 2 ชนิดขึ้นไป เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการบวกรตกผลึกได้ดีขึ้น

2.2.4 การละลาย (Dissolution)

การละลาย คือ ตัวถูกละลายจะสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลาย โดยคุณสมบัติของสาร เช่น ตัวถูกละลายมีขั้วละลายได้ดีในตัวทำละลายมีขั้ว เรียกว่าสารมีขั้ว (Polar protic) ตัวถูกละลายไม่มีขั้วละลายได้ดีในตัวทำละลายไม่มีขั้ว เรียกว่าสารไม่มีขั้ว (Non-polar aprotic) และถ้าตัวถูกละลายที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายได้เพียงเล็กน้อยเรียกว่า สารมีขั้วปานกลาง (Dipolar aprotic)

จากตารางที่ 2.3 ข้อมูลพื้นฐานทั่วไปของตัวทำละลายอินทรีย์บอกถึงสภาพความมีขั้ว และไม่มีขั้วของตัวทำละลายอินทรีย์ โดยตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) หมายถึงตัวทำละลายอีกชนิดที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ (organic compound) ที่มีคาร์บอนอะตอม โดยปกติตัวทำละลายจะมี จุดเดือดต่ำ และระเหยง่าย หรือสามารถกำจัดโดยการกลั่น การระเหย โดยทั่วไปตัวทำละลายไม่ควรทำปฏิกิริยากับตัวถูกละลาย ซึ่งตัวทำละลายจะเป็นของเหลวใสไม่มีสีและส่วนใหญ่มีกลิ่นเฉพาะตัว

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลพื้นฐานทั่วไปของตัวทำละลายอินทรีย์ [28],[29]

Chemical 13 type Base on boiling point	Chemical class	functional group	Group	Polarity
Dichloromethane	Alkanes	Aromatic	Organic compound	More polar than chloroform
Acetone	Ketone	C=O	Organic compound	Polar Aprotic Solvents 21
n-Hexane	Alkanes	Alkanes	Organic compound	Non-polar Solvents 2.0
Ethyl acetate	Ester	O=C=O	Organic compound ละลายได้ดีใน Alcohol group	Non-Polar Solvents 6.0
Ethyl alcohol	Alcohol	(-OH)	Organic compound	Very polar
Cyclohexane	Alkanes	Aromatic	Organic compound	Non-Polar Solvents
Acetonitrile	Nitriles	-C≡N	Organic compound	Polar Aprotic Solvents 37
DMC	Ester	O=C=O	Organic compound	Non-polar Solvents
2-Butanol	Alcohol	(-OH)	Organic compound	Polar Protic Solvents 18
1-Butanol	Alcohol	(-OH)	Organic compound	Polar Protic Solvents 18
Phenol	Phenols	(-OH) + Aromatic	Organic compound	Non-Polar Solvents
Dimethyl sulfoxide [DMSO]	Methyl + sulfur	S=O	Organic compound	Polar Aprotic Solvents 47
Benzyl alcohol	Aromatic alcohol	(-OH) + Aromatic	Organic compound	Polar
Methanol	Alcohol	(-OH)	Organic compound	Polar Aprotic Solvents 33
H ₂ O	Covalent bonds	(H-O)	Organic compound	Polar Aprotic Solvents 80

2.2.3 ความสามารถการละลาย (Solubility)

แบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ ดังนี้

2.2.3.1 สภาพการไม่อิ่มตัว (Unsaturated)

สารละลายไม่อิ่มตัว (Unsaturated solution) หมายถึง การลดหรือเพิ่มอุณหภูมิ ให้ตัวถูกละลายมีปริมาณน้อยกว่าตัวทำละลาย ซึ่งทำให้ตัวถูกละลายสามารถละลายในตัวทำละลายได้อีก [30]

2.2.3.2 สภาพการอิ่มตัว (Saturated)

สารละลายอิ่มตัว (Saturated solution) หมายถึง การลดปริมาณของตัวทำละลาย และเพิ่มปริมาณตัวถูกละลาย จนไม่สามารถละลายต่อไปได้อีก ณ ที่อุณหภูมิคงที่ (T_{atm}) อยู่นั้น [30]

2.2.3.3 สภาพการอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated)

สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) หมายถึง การเปลี่ยนธรรมชาติของระบบที่อุณหภูมิ (มากกว่าจุด Equilibrium) สามารถทำได้โดยใช้วิธีการทำให้เกิดภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด [30] เช่น

- 1) อุณหภูมิ (Temperature) : การลด-เพิ่มอุณหภูมิ
- 2) การระเหย (Evaporation) : การระเหยตัวทำละลายออกจนเข้าสู่ภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด
- 3) การเติมตัวทำละลาย (Salting) : การเติมตัวทำละลายที่สามารถละลายได้ดี ใช้เมื่อค่าความสามารถในการละลาย (Solubility) มีค่าสูงมากๆ
- 4) การเติมสารต้านการละลาย (Anti-solvent) : การเติมสารต้านการละลาย ซึ่งทำให้เกิดการตกผลึกในทันทีและไม่ละลายในสารที่ต้องการตกผลึก

จากรูปที่ 2.12 แสดงความสามารถในการละลายน้ำได้ (Solubility) ต่อน้ำหนักของสารเคมีที่สามารถละลายในน้ำได้ต่อหน่วยปริมาตร (กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร) หรือเปรียบเทียบเป็นต่อร้อยละ (%) โดยความเข้มข้นของสารละลายคือจำนวนสารประกอบที่ละลายในตัวทำละลายในปริมาตรที่กำหนดการละลาย (solubility) ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ปริมาณของตัวถูกละลายสามารถละลายในตัวทำละลายจะมีปริมาณจำกัด โดยสารละลายที่ตัวถูกละลายไม่สามารถละลายเพิ่มได้อีก เรียกว่าสารละลายอิ่มตัว (saturated solution) ถ้าตัวถูกละลายละลายได้น้อยลง โดยเกิดจากอิทธิพลของความดัน ความร้อน มีผลอย่างมากต่อการละลายทำให้เกิดการละลายที่เรียกว่า สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturate solution)



รูปที่ 2.12 ความสามารถในการละลายของน้ำตาลจากอิ่มตัวไปอิ่มตัวยิ่งยวด จากซ้ายไปขวา [ที่มา <http://www.thaifoodscience.com>]



2.3 กระบวนการตกผลึก (Crystallization)

การตกผลึก (Crystallization) ซึ่งในแนวทางปฏิบัติโดยทั่วไปการตกผลึกเป็นการนำตัวถูกละลายไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมที่อุณหภูมิสูงจนได้สารละลายอิ่มตัว นำสารละลายผสมทิ้งไว้ให้เย็นจนเกิดการตกผลึก โดยคาดหวังว่าต้องการสารที่เกิดการตกผลึกเพียงสารเดียวออกมาเท่านั้น และสารเจือปนยังคงละลายอยู่ในสารละลาย สารละลายส่วนที่เหลือนี้เรียกว่า Mother liquor ซึ่งสารที่ต้องการตกผลึกส่วนใหญ่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ร้อนมากกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้นเมื่อให้สารละลายอิ่มตัวที่อุณหภูมิสูง และเย็นตัวลงทำให้สารแยกตัวออกมาจากสารละลายในรูปของของแข็ง กระบวนการนี้เรียกว่า การตกผลึก

2.3.1 การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)

สามารถแยกเป็น 3 รูปแบบ ดังนี้ กระบวนการสร้างเฟสของแข็งใหม่ที่เกิดจากการอิ่มตัว

ยิ่งยวด เรียกว่า “การเกิดนิวเคลียส” ดังนั้นหน่วยที่ผลิตเรียกว่า “นิวเคลียส (Nucleus)” การเกิดนิวเคลียสในสารละลายและเป็นเนื้อเดียวกันเป็นผลมาจากการรวมกลุ่มของโมเลกุลที่เรียกว่า “Primary homogeneous” หรือ “Activated nucleation” หลักจลนศาสตร์จะถูกเร่งปฏิกิริยาโดยการปรากฏตัวของพื้นผิวที่มีอยู่ในรูปของฝุ่นที่ไม่สามารถระบุได้ เมื่อพื้นผิวทำให้เกิดการตกผลึกของตัวเอง ส่งผลให้การเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิเกิดขึ้น เนื่องจากมีการตกผลึกผลึกปฐมภูมิก่อนการเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิ โดยทั่วไปจะเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดที่ต่ำกว่าสารละลายปฐมภูมิ (Primary homogeneous)

2.3.1.1 การเกิดนิวเคลียสปฐมภูมิ (Primary nucleation)

การเกิดนิวเคลียสในสารละลายที่ไม่มีผลึกอยู่ในรูปของสารแขวนลอย เรียกว่า การเกิดนิวเคลียสปฐมภูมิ ซึ่งอาจแบ่งเป็น ดังนี้

- 1) Homogeneous คือ เกิดนิวเคลียสเองในสารละลาย
- 2) Heterogeneous คือ เกิดนิวเคลียสได้โดยอาศัยสิ่งเทียมเป็นตัวเหนี่ยวนำกลไกการเกิดนิวเคลียส

2.3.1.2 การเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิ (Secondary nucleation)

การเกิดนิวเคลียสที่เกิดในสารละลายที่มีนิวเคลียสอยู่ในสารละลาย เรียกว่า การเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิ ซึ่ง “ผลึกเกิดการเติบโตในรูปแบบของเข็มหรือลักษณะเรียวยาว มักจะค่อนข้างเปราะบางและเล็ก ผลึกลักษณะนี้อาจแตกเป็น Secondary nucleation เกิดจากแรงเฉือนบนผิวหน้าผลึกโดยวิธีการไหล เรียกว่า แรงเฉือนของพื้นผิว” มีวิธีทำให้เกิดผลึก ดังนี้

1) Fluid-Shear คือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) โดยทำให้สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated Solution) เคลื่อนที่ผ่านผลึกด้วยความเร็วเพียงพอ ทำให้เกิด Shear stress ที่ผิวหน้าของสารละลาย ทำให้ Nuclei หรือ Embryo หลุดออกจากพื้นผิว ก่อให้เกิดผลึกใหม่

Cluster → Embryo → Nucleus → Crystal ตามลำดับ

2) Contact คือ นิวเคลียสที่เกิดจากการที่ผลึกเกิดการปะทะ หรือชนกันระหว่างใบกวนกับผลึก, ผนังกับผลึก, ผลึกกับผลึก เป็นต้น

3) Fracture คือ การชนกันของผลึกอย่างรุนแรง จนเกิดผลึกที่มีขนาดเล็กและละเอียด

4) Attrition คือ เกิดจากกระบวนการเสียดสีของการเกิดผลึกเล็กๆ ที่ถูกร่อนมาจากผลึกที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นผลึกที่มาจากตัวมันเอง

5) Needle คือ การเกิดผลึกจากผลึกที่มีกิ่งก้านของผลึก เช่น เกล็ดน้ำแข็ง

2.3.1.3 พื้นที่กึ่งเสถียร (Metastable zone)

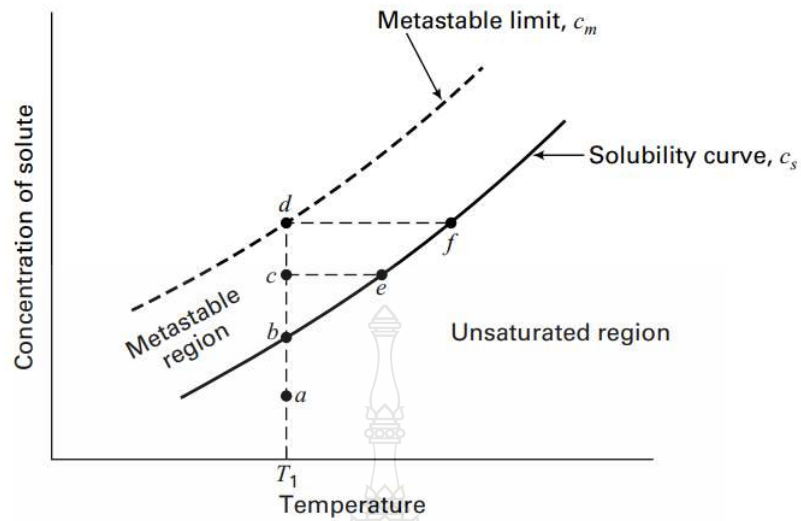
พื้นที่กึ่งเสถียร เกิดจากสภาพอิ่มตัว (Saturated) สามารถทำให้เกิดเส้นกราฟของความสามารถในการละลาย (Solubility curve) แบ่งออกเป็น 3 พื้นที่ ดังนี้

1.) พื้นที่เสถียร (Stable) โดยนำผลึกชนิดเดียวกันละลายในตัวทำละลายแล้วหายไป โดยเส้นกราฟต่ำกว่าสภาพอิ่มตัวเป็นบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าเรียกว่า สภาพไม่อิ่มตัว (Unsaturated)

2.) พื้นที่กึ่งเสถียร (Metastable) บริเวณเส้นกราฟนี้เป็นสารละลายอิ่มตัวไม่มีการตกผลึกขึ้นเอง

3.) พื้นที่ไม่เสถียร (Unstable) เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเหนือเส้นกราฟพื้นที่กึ่งเสถียร จึงสามารถเกิดการตกผลึกได้

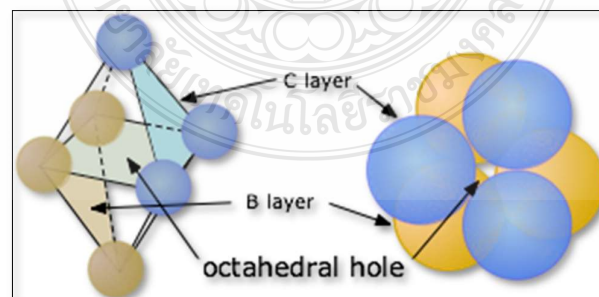
จากรูปที่ 2.13 กราฟของความสัมพันธ์ของความสามารถการละลาย (Representative solubility) จะให้ค่าการละลาย (Dissolution) ค่าหนึ่งที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย สารละลายที่ได้ทำให้เกิดสภาพอิ่มตัว (Saturated) และสภาพไม่อิ่มตัว (Unsaturated) โดยสภาพอิ่มตัวเป็นบริเวณของความเข้มข้นต่ำกว่าเส้นกราฟ Metastable limit ซึ่งสารละลายที่บริเวณนี้จะเป็นสารละลายอิ่มตัวจะไม่มีการตกผลึก หรือถ้าเกิดปรากฏการณ์ของการเกิดผลึกเล็กๆ มากมาย ในพื้นที่กึ่งเสถียรผลึกจะโตขึ้น



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ของความสามารถการละลาย (Representative solubility) ของ Supersolubility diagram [31]

2.3.2 การเติบโตของผลึก และการรวมตัวของผลึก (Crystal Growth / Agglomeration)

การเติบโตของผลึก คือผลึกหลายๆ ผลึกเพิ่มจำนวนเติบโตโดยเกิดขึ้นบนพื้นผิวด้านหน้าของผลึกโดยเปรียบเทียบกับอัตราการโตของแต่ละหน้าผลึกที่สังเกตได้จากลักษณะและรูปร่างของผลึก การโตของผลึกที่รวดเร็วมีแนวโน้มทำให้เกิดผลึกที่จะไปเติมหน้าผลึกที่โตช้ากว่า [32] อัตราการเจริญเติบโตของผลึกเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความเข้มข้นเกินจุดอิ่มตัวพบว่าคริสตัลเพิ่มขนาดการเจริญเติบโต สามารถควบคุมได้ด้วยในเครื่องตกผลึก (Crystallizer) [33]



รูปที่ 2.14 ด้านทั้ง 8 ด้านของหน้าผลึก [27]

การรวมตัวกัน (Agglomeration) คืออัตราการโตของผลึก เกิดขึ้นจากการรวมตัวกันระหว่างการตกผลึกขึ้นอยู่กับสภาวะของอุทกพลศาสตร์ หรือการถ่ายเทมวลของพลังงานที่ป้อนเข้าให้กับปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคกับอนุภาค, อนุภาคกับตัวทำละลาย และความหนาแน่นของสารแขวนลอย ตามกฎการรวมตัวเกิดขึ้นหลังจากการเกิดนิวเคลียสขั้นปฐมภูมิโดยเฉพาะผลึกเล็กๆ จะรวมกันเป็นก้อน ดังนั้นต้องมีการควบคุมการเกิดนิวเคลียสเพื่อกำหนดคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ดี [34] เพราะฉะนั้นกระบวนการเติบโตของผลึกตามลำดับ [32] ดังนี้

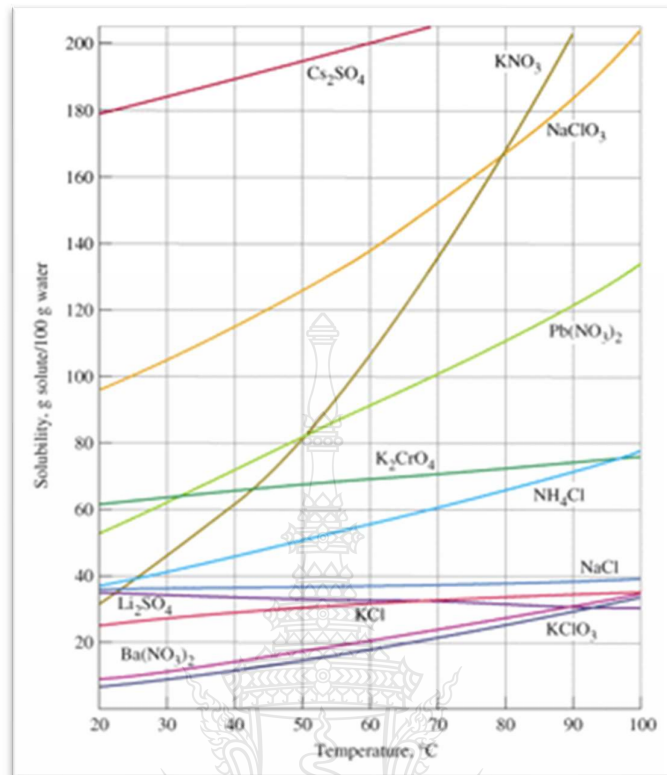
Supersaturation → Nucleation → Growth/Agglomeration → Product

2.3.2.1 การเติบโตของผลึกและการละลาย (Crystal growth and dissolution)

ซึ่งในสารละลายของเหลวที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ปริมาณของตัวถูกละลายที่สามารถละลายในตัวทำละลายได้จะมีปริมาณจำกัด โดยเรียกสารละลายที่ตัวถูกละลายไม่สามารถละลายเพิ่มได้อีกว่า สารละลายอิ่มตัว (Saturated solution) โดยปริมาณของตัวถูกละลายที่ละลายได้ในสารละลายอิ่มตัว ณ ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เรียกว่า ความสามารถในการละลาย หรือการละลายได้ (solubility) เช่น เกลือแกง (NaCl) ละลายในน้ำ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส สามารถละลายได้ 39.1 กรัม แต่ถ้าเพิ่มปริมาณเกลือให้มากขึ้น ส่วนที่เหลือจะไม่ละลายในสารละลายที่อิ่มตัว ตัวถูกละลายจะมีอัตราการละลายเท่ากับอัตราการกลับคืนมาเป็นของแข็ง ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายจะอิ่มตัวคงที่ และถ้าตัวทำละลายเป็นน้ำ ตัวถูกละลายที่ไม่สามารถละลายได้ไม่ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด โดยทั่วไปนิยมบอกการละลายในหน่วยของปริมาณ เช่น ตัวถูกละลายเป็นกรัม (g) ในตัวทำละลายน้ำ 100 กรัม นอกจากนั้น การละลายของตัวถูกละลายจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น ธรรมชาติของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย อุณหภูมิ และความดัน เป็นต้น

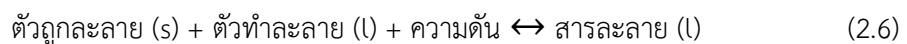
ถ้าการละลายของสารเป็นการ ดูดความร้อน คือ “เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การละลายของสารก็จะเพิ่มขึ้น” ดังปฏิกิริยาข้างต้น [27]



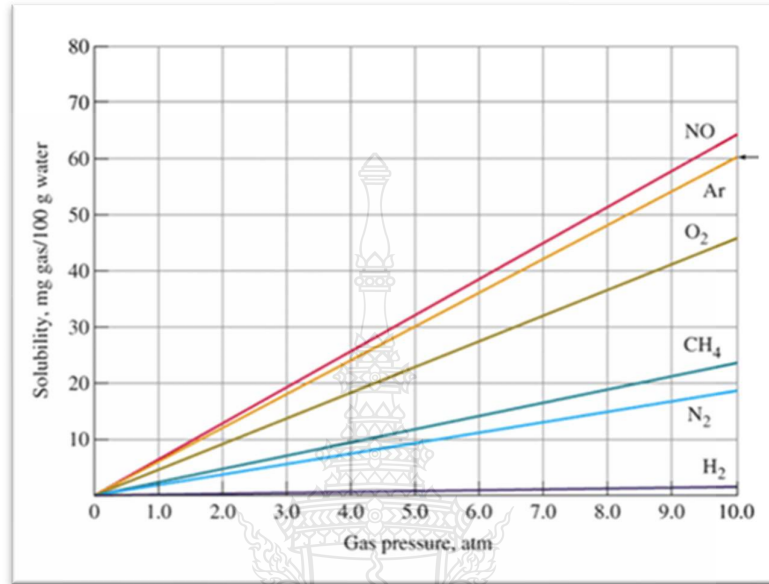


รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายและอุณหภูมิ [27]

จากรูปที่ 2.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายและอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่า “เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของตัวถูกละลายในน้ำ 100 กรัม ถูกละลายเพิ่มสูงขึ้น” สามารถบอกความสามารถการละลายได้จากความชันของกราฟ โดยสังเกตได้จากกราฟของสารที่มีความชันมาก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมิมีการดูดความร้อนสูง ดังนั้นการละลายจะสูง เช่น KNO₃, NaClO₃, Cs₂SO₄ เป็นต้น และสารที่มีความชันน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ มีการดูดความร้อนน้อย ดังนั้นการละลายจะน้อย เช่น K₂CrO₄, KClO₃ เป็นต้น ถ้าการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายเป็นการคายความร้อน คือการให้ความร้อนแก่ระบบ จะทำให้ตัวถูกละลายละลายได้น้อยลง จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อปัจจัยของความดันที่มีผลต่อการละลาย ดังนั้นการเพิ่มความดันมีผลอย่างมากต่อการละลายของแก๊สในของเหลว มากกว่าการละลายของของแข็งในของเหลวดังปฏิกิริยาข้างต้น



เมื่อเพิ่มความดันต่อแก๊ส พบว่าแก๊สสามารถละลายในของเหลวได้มากขึ้น ทำให้จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่อยู่เหนือของเหลวจะลดลง และความเข้มข้นของแก๊สในสารละลายจะเพิ่มขึ้น



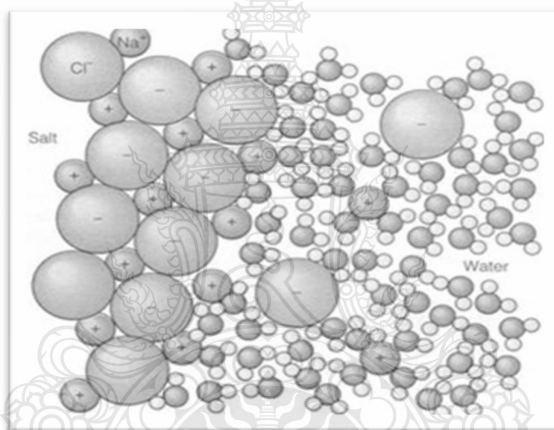
รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายและความดัน [27]

จากรูปที่ 2.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายและความดัน แสดงให้เห็นว่า “เมื่อเพิ่มความดันให้แก๊ส ความสามารถในการละลายของแก๊สในน้ำ 100 กรัม เพิ่มขึ้น” สามารถเรียงความสามารถในการละลายของแก๊ส ตามลำดับ ดังต่อไปนี้



น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุด เพราะความสามารถในการละลายของน้ำ สามารถละลายสารได้เกือบทุกชนิด ซึ่งน้ำเป็นองค์ประกอบหลักในธรรมชาติ และสิ่งมีชีวิต เพราะฉะนั้น “สารละลาย” ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ “ตัวทำละลาย (Solvent)” มีสัดส่วนในปริมาณมากกว่า “ตัวถูกละลาย (Solute)” จะต้องผสมเป็นเนื้อเดียวกัน หมายถึงตัวถูกละลายแพร่กระจายไปในตัวทำละลายได้อย่างทั่วถึงเพราะมีคุณสมบัติเดียวกัน ถ้าตัวทำละลายและตัวถูกละลายไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเพราะคุณสมบัติไม่เหมือนกัน ดังนั้น ความสามารถในการเป็นตัวทำละลายที่ดีของน้ำ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติความมีขั้วในโมเลกุลของน้ำ

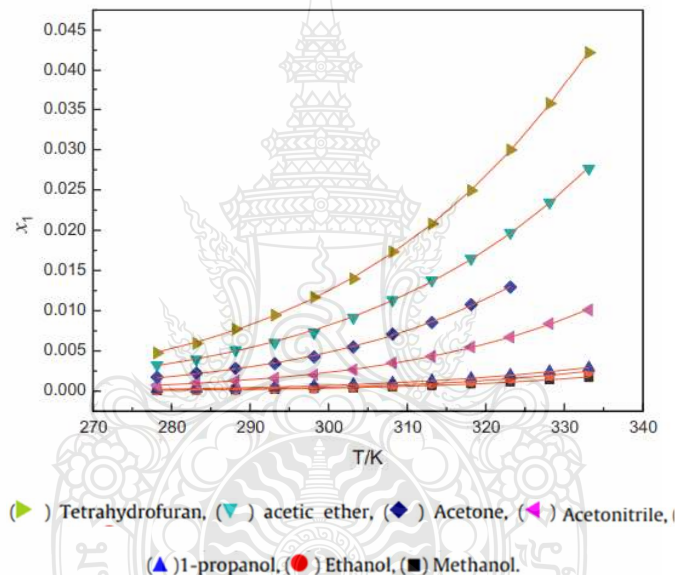
จากรูปที่ 2.17 แสดงการละลายของเกลือแกงและน้ำเป็นสารประกอบไอออนิกในน้ำล้อมรอบไอออนของโซเดียมและคลอไรด์ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำโดยหันด้านประจุตรงข้ามเข้าหากัน ถ้าพิจารณาการละลายของเกลือแกงในน้ำไอออน (Ion) หมายถึงอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่มีประจุมีการรับหรือสูญเสียอิเล็กตรอน ซึ่งแตกต่างไปจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันในพันธะโคเวเลนต์ โดยโซเดียมไอออนในเกลือจะสูญเสียอิเล็กตรอนในขณะที่คลอไรด์เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ทำให้อะตอมของโซเดียมและคลอไรด์ในเกลื่อยึดกันอยู่ โดยพันธะมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมต่างประจุ เรียกพันธะแบบนี้ว่า “พันธะไอออนิก (Ionic bond)” เมื่อเกลือละลายในน้ำความมีขั้วของน้ำจะแยกอะตอมของโซเดียมและคลอไรด์แยกออกจากกัน จะสังเกตเห็นว่า โซเดียมคลอไรด์ไม่ได้อยู่ในสภาพของเกลือในน้ำ ดังนั้น อะตอมของธาตุทั้งสองชนิดจะแยกออกจากกัน เมื่อเกิดการระเหยของน้ำจะเกิดการสร้างตัวเป็นผลึกเกลือ [27]



รูปที่ 2.17 การละลายของเกลือแกงและน้ำเป็นสารประกอบไอออนิกในน้ำล้อมรอบไอออน [27]

ซึ่งโซเดียมและคลอไรด์ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำโดยหันด้านประจุตรงข้ามเข้าหากัน และไม่สามารถละลายน้ำ คือน้ำมัน ถึงแม้ว่าจะเขย่าอย่างแรง เมื่อน้ำมันผสมกับน้ำลักษณะของสารจะเป็นของผสม เพราะโมเลกุลของน้ำมันเป็นสารประกอบไม่มีขั้ว ซึ่งหมายถึงปลายทั้งสองด้านของน้ำมันไม่มีประจุบวกหรือประจุลบ คุณสมบัติของน้ำมันมีข้อดีสำหรับเซลล์ของสิ่งมีชีวิตที่มีผนังเซลล์เป็นสารประกอบประเภทไขมัน และยังเป็นอนุภาคที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังมวลน้ำอื่นได้โดยขบวนการแพร่ (Diffusion) ซึ่งหมายถึงการเคลื่อนที่แบบสุ่มของอนุภาคในสารละลาย เช่น ถ้าใส่เกลือเม็ดลงในน้ำ น้ำจะทำการละลายเม็ดเกลืออย่างรวดเร็วในระยะแรกความเข้มข้นของโซเดียมไอออน และคลอไรด์ไอออนในบริเวณใกล้ก้อนเกลือจะสูง และเมื่อน้ำละลายเม็ดเกลือโดยสมบูรณ์แล้วไอออนทั้งสองจะแพร่ไปยังทุกส่วนของน้ำ ทำให้กลายเป็นสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน เช่นเดียวกันกับก๊าซในบรรยากาศก็สามารถแพร่ลงสู่

ผิวหน้าน้ำได้โดยขบวนการแพร่ ดังนั้นสารอะไรก็ตามที่สามารถละลายในน้ำได้ถือว่าเป็นสารละลายอิมิตัวที่ทราบค่าความเข้มข้นระดับหนึ่ง เพราะอัตราการละลายของสารที่ถูกละลายใหม่จะเท่ากับอัตราการตกผลึกของสารเดิมในน้ำ [27] ดังนั้นในรูปที่ 2.18 จากงานวิจัยจะพบว่า ความสามารถในการละลายของ Dimethyl succinyl succinate ใน Pure organic solvents ของ Tetrahydrofuran, Acetic ether, Acetone, Acetonitrile, 1-propanol, Ethanol, Methanol และสารละลายผสมระหว่าง (Tetrahydrofuran + Methanol) โดยใช้ช่วงอุณหภูมิ 5-60 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ ความสามารถในการละลายของ Dimethyl succinyl succinate ในตัวทำละลายที่เลือกผลการทดลองที่ได้คือมีผลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น [35]

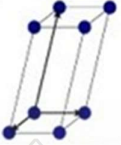
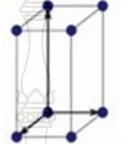

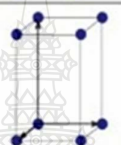
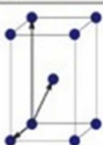
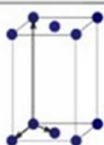
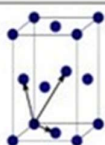
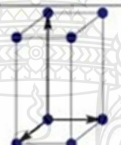
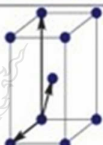
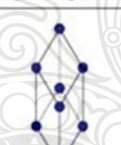
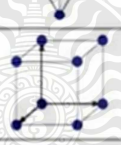

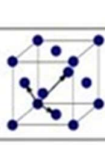
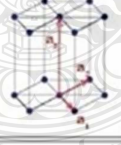


รูปที่ 2.18 ความสามารถการละลายของ Dimethyl succinyl succinate ใน Pure organic solvents [35]

2.3.2.2 โครงสร้างผลึก (Crystal habit modification)

จากตารางที่ 2.4 แสดงระบบของผลึกและแลตทิซของ A.j. Bravais แบบ 3 มิติ ทั้ง 7 ระบบ จำนวน 14 ชนิด เมื่อพิจารณาถึงหลักเกณฑ์ทางเรขาคณิตของระบบผลึกแล้ว จะสามารถแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบ โดยอาศัยความแตกต่างทางความยาวของแกนผลึก และมุมระหว่างแกน (Interaxial Angle) ซึ่งความยาวของแกนผลึกนั้นวัดเป็นหน่วยอังสตรอม (Angstrom = Å) [36]

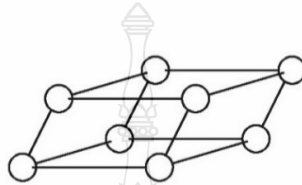
ตารางที่ 2.4 ระบบของผลึกและแลตทิซของ A.J. Bravais แบบ 3 มิติ ทั้ง 7 ระบบ จำนวน 14 ชนิด [37]

Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

โครงสร้างของระบบผลึกต่างๆ จากตารางที่ 2.4 ทำการอธิบายลักษณะโครงสร้างผลึกดังนี้ [36],[37],[38]

1) ระบบผลึกแบบ Triclinic

จากรูปที่ 2.19 แสดงระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉากอีกด้วย ตัวอย่างเช่น $K_2Cr_2O_7$ เป็นต้นระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic เท่านั้น



รูปที่ 2.19 ระบบผลึกแบบ Triclinic

2) ระบบผลึกแบบ Monoclinic

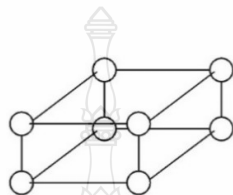
จากรูปที่ 2.20 แสดงระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่งซึ่งจะไม่เท่ากับ 90 องศา ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม 90 องศา กับด้านทั้ง 2 ตัวอย่าง เช่น ผลึกของยิปซัม ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), บอแรกซ์ ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), $KClO_3$, และกำมะถันโมโนคลินิก ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Monoclinic และ End Centered Monoclinic



รูปที่ 2.20 ระบบผลึกแบบ Monoclinic

3) ระบบผลึกแบบ Orthorhombic

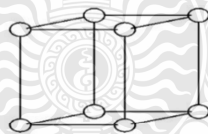
จากรูปที่ 2.21 แสดงระบบผลึกแบบนี้ จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน แต่จะทำมุม 90 องศาซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ K_2SO_4 , KNO_3 , $KMnO_4$, อะราโกไนต์ ($CaCO_3$), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ และไอโอดีน ระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic , Body Centered Orthorhombic, End entered Orthorhombic และ Face Centered Orthorhombic



รูปที่ 2.21 ระบบผลึกแบบ Orthorhombic

4) ระบบผลึกแบบ Tetragonal

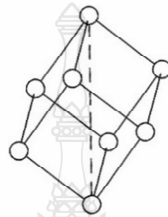
จากรูปที่ 2.22 แสดงระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไป และทั้ง 3 ด้านทำมุม 90 องศาซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่นผลึกของ $NiSO_4$, KH_2PO_4 เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Tetragonal และ Body Centered Tetragonal



รูปที่ 2.22 ระบบผลึกแบบ Tetragonal

5) ระบบผลึกแบบ Rhombohedral

จากรูปที่ 2.23 แสดงระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากันและมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ 90 องศา ตัวอย่างเช่นผลึกของ NaNO_3 , แคลไซต์ (CaCO_3), ZnCO_3 , อะเซติก , แอนติโมนีและบิสมัท ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น



รูปที่ 2.23 ระบบผลึกแบบ Rhombohedral

6) ระบบผลึกแบบ Cubic

จากรูปที่ 2.24 แสดงระบบผลึกแบบนี้มีด้านทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม 90 องศาซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ NaCl , KCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, เหล็ก , ทองแดง , ทอง และสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic , Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic



รูปที่ 2.24 ระบบผลึกแบบ Simple Cubic

7) ระบบผลึกแบบ Hexagonal

จากรูปที่ 2.25 แสดงระบบแบบนี้จะมีด้านเท่ากัน 2 ด้านและทำมุม 120 องศา อีกด้านหนึ่งมีความยาวต่างออกไปและทำมุม 90 องศา กับ 2 ด้านนั้น ตัวอย่างเช่น ผลึกของ แกรไฟต์, แมกนีเซียม, เบริลเลียม และสังกะสี เป็นต้น ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมี 2 ชนิดคือ Simple Hexagonal และ Hexagonal Close-Packed



รูปที่ 2.25 ระบบผลึกแบบ Hexagonal

ระบบผลึกที่ได้กล่าวมาทั้งหมดนั้น ต่างก็เป็นระบบผลึกของของแข็งทั่ว ๆ ไป แต่จะมีระบบผล บางชนิด ที่เป็นระบบผลึกของโลหะ ดังนั้น จึงควรศึกษาระบบผลึกดังกล่าวโดยละเอียด ซึ่งระบบผลึกบางอย่างนั้นมีดังนี้

1) Body – Centered Cubic (BCC) มีหน่วยเซลล์ที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยม ลูกบาศก์ โดยจะมีอะตอมอยู่ในตำแหน่งทั้ง 8 มุม และที่ตำแหน่งกึ่งกลางของเซลล์ พิจารณาจากรูปที่ 2.26 ประกอบด้วยหน่วยเซลล์แบบนี้จะมีโลหะดังต่อไปนี้ วาเนเดียม โมลิบดีนัม ทังสแตน เหล็ก และโคบอลต์ เป็นต้น



รูปที่ 2.26 ลักษณะผลึกแบบ BCC

การหาจำนวนอะตอมของหน่วยเซลล์แบบ BCC สามารถหาได้โดยวิธีการ ดังต่อไปนี้

มีอะตอมที่กึ่งกลางหน่วยเซลล์ = 1 อะตอม

มีอะตอมที่มุมแต่ละมุม = $1/8$ อะตอม

จำนวนอะตอมที่มุมทั้ง 8 มุม = $1/8 \times 8 = 1$

ดังนั้น มีอะตอมทั้งหมด = $1 + 1 = 2$ อะตอม

2) Face - Centered Cubic (FCC) ซึ่งมีหน่วยเซลล์ที่มีลักษณะเป็น

สี่เหลี่ยมลูกบาศก์ มีอะตอมอยู่ที่มุมทั้ง 8 มุม และที่กึ่งกลางในแต่ละด้านของลูกบาศก์อีก 6 ด้าน

พิจารณาจากรูปที่ 2.27 ซึ่งจะมีรูปร่างดังรูประบบผลึกแบบนี้มีอยู่ในโลหะ เช่น ทองแดง เงิน ทองคำ อะลูมิเนียม ตะกั่ว เหล็ก โครเมียม โคบอลต์ นิกเกิล และแพลทินัม เป็นต้น



รูปที่ 2.27 ลักษณะผลึกแบบ FCC

การหาจำนวนอะตอมของหน่วยเซลล์แบบ FCC สามารถหาได้ด้วยวิธีการดังนี้

มีอะตอมที่มุมแต่ละมุม = $1/8$ อะตอม

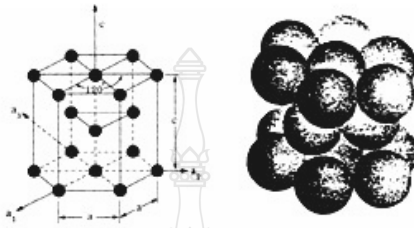
มีอะตอมที่มุมทั้ง 8 มุม = $1/8 \times 8 = 1$ อะตอม

อะตอมที่อยู่ในกึ่งกลางของแต่ละด้าน = $1/2$ อะตอม

อะตอมที่อยู่กึ่งกลางด้านทั้ง 6 ด้าน = $1/2 \times 6 = 3$ อะตอม

ดังนั้น จึงมีอะตอมทั้งหมด = 4 อะตอม

3) Hexagonal Closed Packed (HCP) พิจารณาจากรูปที่ 2.28 โดยมี METAL-ATOM 16 ประกอบด้วยผลึกแบบนี้มีเซลล์เป็น รูป 6 เหลี่ยม ที่มีด้านที่ฐาน 2 ด้าน (a1 และ a2) ยาวเท่ากัน แต่ด้านทั้ง (C) มีความยาวที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งรายละเอียดได้กล่าวไว้แล้วในเรื่องระบบผลึก



รูปที่ 2.28 ลักษณะผลึกแบบ HCP

การหาอะตอมในหน่วยเซลล์แบบ (HCP) หน่วยเซลล์แบบนี้จะเป็นรูป 6 เหลี่ยม ดังนั้นจึงมีวิธีการหาจำนวนอะตอมที่แตกต่างไปจากหน่วยเซลล์แบบอื่น ๆ โดยวิธีการดังนี้

อะตอมทุกอะตอมมีหน่วยเซลล์ใช้อะตอมร่วมกัน = 6 หน่วยเซลล์

ดังนั้น ที่มุมของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมอยู่ = $1/6$ อะตอม

ซึ่งหน่วยเซลล์ 6 เหลี่ยมมีมุมทั้งหมด = 12 มุม

จึงมีอะตอมที่มุม = $(1/6) \times 12 = 2$ อะตอม

มีอะตอมระหว่างระนาบบนกับระนาบฐาน = 3 อะตอม

มีอะตอมที่กึ่งกลางระนาบบนและระนาบฐาน = $(1/2) \times 2 = 1$ อะตอม

ดังนั้น จะมีอะตอมทั้งหมด = $2 + 3 + 1 = 6$ อะตอม

2.3.2.3 ลักษณะและการเปลี่ยนเฟส (Polymorphs and phase transformations)

การตกผลึก (Crystallizations) เป็นการบวนการที่ซับซ้อน (Complex process) ซึ่งประกอบด้วย การถ่ายเทมวล (Multiphase mass transfer) และการถ่ายเทความร้อน (Heat transfer) สิ่งที่จะได้เมื่อเป็นผลิตภัณฑ์ โดยกระบวนการตกผลึกต้องควบคุมโดย Technology condition คือ

- 1) รูปร่างผลึก (Crystal habit)
- 2) ขนาดอนุภาค (Particle size)
- 3) การกระจายตัว (Size distribution)

- 4) ตัวทำละลาย (Solvent)
- 5) อุณหภูมิ (Temperature)
- 6) อัตราการเย็นตัว (Cooling rate)
- 7) อัตราปริมาณการใช้ (Dosing rate)
- 8) สารเติมแต่ง (Additive)

จะทำให้ผลิตภัณฑ์ (Product) มีคุณภาพ เพื่อลดการสร้างเจล การตกผลึกในอุตสาหกรรมที่มีปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างขนาดอนุภาค (Crystal Particle) ที่มีปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ไม่เสถียร การกระจายตัวสามารถบอกลักษณะการรวมตัวได้

เจล (Gel) คือ State ระหว่างของแข็งกับของเหลว เป็นการกระจายตัวของอนุภาคในสารละลาย ที่ติดกัน และเกาะแบบ 3D Network structure มีลักษณะคล้ายเจล เช่น เจลลี่ (Jelly) ,ยางธรรมชาติ (Rubber) ,ซิลิกาเจล (Silica gel) อย่างไรก็ตามมีผู้สนใจศึกษาการเกิดเจลในระบบ ในระดับอุตสาหกรรมการตกผลึก จึงมีความต้องการ การเปลี่ยนแปลง (Transformation) ของสารละลายหรือเจล ดังนี้

- 1) ทำให้โมเลกุลต่ำ (Low molecular weight gelators : LMWGs) มีโมเลกุลแบบ Nanometer size และ Micrometer size
- 2) ปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างเจล และตัวทำละลาย ตัวทำละลายสามารถทำการกระจายตัวได้เรื่อยๆ และโครงสร้างแบบ 3D network การรวมตัวทำให้เกิด Form แบบ Log particle และการตกตะกอน (Settle down)

ถ้าขาดความเสถียรทางเทอร์โมมี 2 กระบวนการที่ทำให้เกิดเจล Gel และผลึก Crystal คือ

- 1) กระบวนการการรวมตัว (Agglomeration process)
- 2) กระบวนการการกระจายตัว (Dissociation process)

ดังนั้น ความเร็ว (Relative velocity) ของทั้ง 2 กระบวนการข้างต้น เกิดการแข่งขันกันระหว่าง Gelation และ Crystallization คือกระบวนการที่ซับซ้อน และยังมีอีกหลายปัจจัย เช่น

- (1) อุณหภูมิ (Temperature)
- (2) ตัวทำละลาย (Solvent)
- (3) ความเข้มข้น (Concentration)
- (4) การนำไฟฟ้า (Electrolyte)

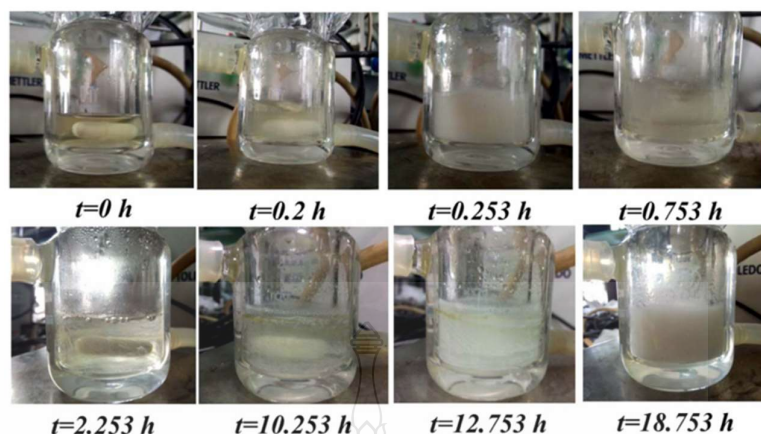
ปัจจัยข้างต้น ก็ยังไม่สามารถทำนายได้ว่า จะเข้าไปเปลี่ยนเป็น Form ของ Gel หรือ Crystal ในกระบวนการจึงเป็นปัญหาสำหรับการควบคุมที่ยากในกระบวนการนี้ กล่าวถึงเครื่องมือ ที่ใช้ดูลักษณะ เช่น

- (1) SEM (Scanning electron microscope)
- (2) AFM (Atomic force microscope)
- (3) NMR (Nuclear magnetic resonance)

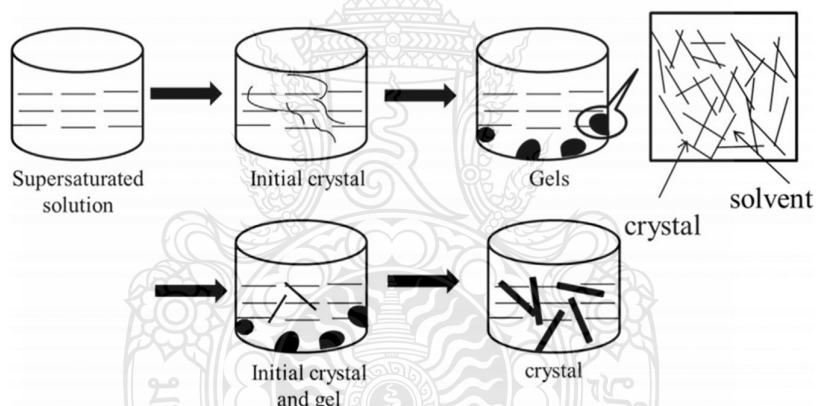
ใช้ดูลักษณะที่เล็กแบบ Microstructure ของ gel ไปเป็น Crystal ดูจาก

- (4) FBRM (Focus beam reflectance)
- (5) FTIR (Fourier Transform Infrared)
- (6) Fluorescence Technique

จากรูปที่ 2.29-2.30 แสดงการ Form gel ด้วยตาเปล่าโดยไม่ใช้เครื่องและการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลึกของ Moxidectin ในกระบวนการตกผลึกแบบ Anti-solvent ในช่วงเวลาผ่านไป เมื่อปล่อยระยะเวลาผ่านไปเกิดการโตของผลึกอย่างช้าๆ จะเห็นได้ว่าเฟสแรก Initial phase ของการตกผลึก คือ ทำให้เป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด Supersaturation โดยใช้ Anti-solvent จะเกิดผลึกนิวเคลียสเล็กๆ ในสารละลาย หลังผ่านไป 0.2 ช.ม. เนื่องจากน้ำที่เติมเข้าไปในสารละลาย ทำให้เกิดปรากฏการณ์ (Phenomenon) คือ การเกิดนิวเคลียส ของ Moxidectin หลังจาก 0.253 ช.ม. สารละลายก็จะขุ่นหมอง และไม่เติมน้ำหลังจาก 0.5 ช.ม. ทำให้เกิดการหยุดยั้งของการเกิดเจล หลังจาก 2 ช.ม. ไม่มีการเติมน้ำ ระบบจะหยุดอยู่ที่ phase gel ถึง 8 ช.ม. เกิดผลึกเล็กๆ เกาะที่ผนัง Crystallizer เมื่อสังเคราะห์สารละลายที่ 2.5 ช.ม. เจลก็ยังคงมีอยู่ในระบบ หลังจาก 8.5 ช.ม. เกิดการเปลี่ยนแปลงของเจลไปเป็นผลึกได้ก็คือการเติมน้ำให้มากขึ้น ระหว่างการตกผลึกแบบ Antisolvent ของ Moxidectin มีความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น เมื่อเติมสารละลาย และเกิดการพาของอนุภาคผลึกเล็กๆ ระหว่างสารละลาย (Bulk solution) และ Liquid phase กระบวนการตกผลึกไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าไม่มีการรวมตัวและการกระจายตัวของผลึกเล็กๆ [39]



รูปที่ 2.29 การ Form gel ด้วยตาเปล่าโดยไม่ใช่เครื่อง และการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลึกของ Moxidectin ในกระบวนการตกผลึกแบบ Anti-solvent [39]

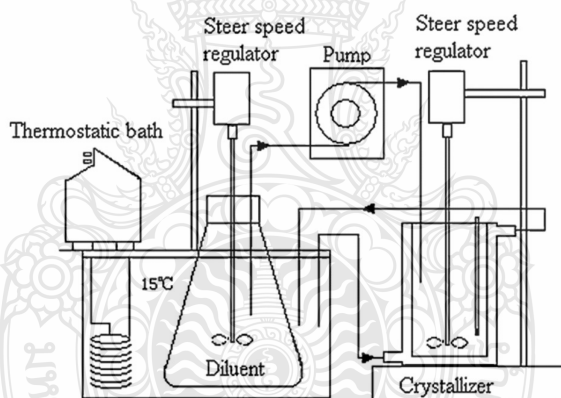


รูปที่ 2.30 กลไกของเจล และ Transformation [39]

และอีกงานหนึ่งโดยใช้วิธีการตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลาย ในการผลิต ceftriaxone sodium โดยใช้อะซิโตนบริสุทธิ์เป็นตัวทำละลาย ผลของการทดลองนั้นการใส่ตัวล่อผลึกจากภายนอกนั้นไม่ปรากฏช่วงการเกิดนิวเคลียสที่ชัดเจนเมื่อใส่ที่อัตราการป้อนที่สูง แต่พบ secondary nuclei อย่างมากที่อัตราการป้อนที่ต่ำ ส่วนสำหรับการใส่ตัวล่อผลึกจากภายในทำโดยการใส่อะซิโตนบริสุทธิ์ลงในสารละลายอิ่มตัวของ ceftriaxone sodium กับอะซิโตน (50%v/v) ผลึกที่ได้มีค่าการกระจายตัวที่แคบ มีการโตของผลึกอย่างต่อเนื่องเมื่อใส่อัตราการป้อนตัวล่อผลึกที่ต่ำ ดังนั้นการใส่ตัวล่อผลึกจากภายในจะให้ผลตอบรับที่ดีในเรื่องของขนาดของผลึกที่ดีกว่าการใส่ตัวล่อผลึกจากภายนอก เนื่องจากการใส่ตัวล่อ

ผลึกจากภายนอกนั้นทำลายสภาวะ axenic ในเครื่องตกผลึกและนำไปสู่ปริมาณของผลึกที่คงที่
 ในแต่ละการทดลอง [40] เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ในการล่อผลึกโดยการเติมอะซิโตนในสารละลายที่ไม่
 อิ่มตัวของ ceftriaxone sodium ผลึกจะโตขึ้นอย่างต่อเนื่องอย่างช้าๆ แม้ปริมาณความเข้มข้นจะต่ำ
 ผลึกที่ได้อาจเป็นแบบ Uni-modal ที่มีขนาด และ น้ำหนัก และคุณภาพที่ดี คาดว่าเทคโนโลยีการ
 นำมาใช้ในอุตสาหกรรมเภสัชกรรม โดย external seeding ก็เป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่อาจจะนำไปสู่
 คุณภาพที่ต่างกัน คุณภาพที่ไม่แน่นอนถ้ากระบวนการที่ต่างกัน

จากรูปที่ 2.31 แสดงเครื่องตกผลึกแบบการล่อผลึกทำให้เกิดผลึกด้วย Anti-solvent ของยาปฏิ
 ชีวนะ Ceftriaxone sodium โดยการตกผลึกแบบใช้ตัวทำละลาย (batch-antisolvent) (ที่เจือจาง) ใช้
 กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเคมี และยา ที่มีการควบคุมขนาด รูปร่าง ทำให้เกิด Uni-modal
 เป็นการกระจายตัวในกระบวนการ (ทำการ centrifuge แยกและทำผลึกให้แห้ง) ทำให้ยามี
 ประสิทธิภาพ การควบคุม ขนาด รูปร่าง ของผลึกที่ผลิตโดยกระบวนการตกผลึกที่ซับซ้อน ดังนั้น
 การควบคุม CSD มีความสำคัญในอุตสาหกรรมการตกผลึก



รูปที่ 2.31 เครื่องตกผลึกแบบการล่อผลึกทำให้เกิดผลึกด้วย Anti-solvent
 ของยาปฏิชีวนะ Ceftriaxone sodium [40]

2.3.3 เทคนิคการตกผลึก (Industrial techniques and equipment)

2.3.3.1 เทคนิคการตกผลึกโดยทั่วไป

- 1) ควรทิ้งให้สารละลายอิ่มตัวเย็นลงอย่างช้าๆ
- 2) ถ้าสารละลายที่ตั้งทิ้งไว้ไม่ตกผลึก อาจกระตุ้นให้เกิดการตกผลึกได้หลายวิธี คือ

(1) ใช้แท่งแก้วชูดที่ผนังด้านในของภาชนะที่ใส่สารละลาย โดยเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส

(2) แช่สารละลายลงในน้ำแข็ง

(3) ใส่ผลึกของสารนั้น 1 เกล็ดลงไปในการละลาย เพื่อเป็นนิวเคลียสสำหรับการตกผลึกวิธีนี้เรียกว่า Seeding

- 3) การกรอง ล้าง และ ทำผลึกให้แห้ง

(1) การกรองผลึกออกจากสารละลายโดยใช้การกรองสุญญากาศ ซึ่งประกอบด้วยกรวยบุดเนอร์ (Aspirator) หรือปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)

(2) ทำผลึกให้บริสุทธิ์โดยการล้างผลึก เพื่อชะเอา Mother liquor ที่ติดอยู่กับผิวผลึกออก เพราะใน Mother liquor มีสารเจือปนที่ไม่ต้องการละลายผสมอยู่

(3) ล้างผลึกแล้วนำเข้าเตาอบ และดูดความชื้น (Desiccator) ที่สำคัญอุณหภูมิของการทำให้แห้งต้องไม่สูงกว่าจุดหลอมเหลวหรืออุณหภูมิการสลายตัวของผลึก

2.3.3.2 เทคนิคแอนตี้โซลเวนต์ (Anti-solvent)

การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ คือ การตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลายใส่เข้าไปเพื่อยับยั้งการละลาย เพื่อให้เกิดเป็นผลึกโดยมีกระบวนการ ดังนี้

Saturated → Supersaturation → Nucleation → Growth → Agglomeration → Product

- 1) ทำการผสมสารที่ต้องการตกผลึกกับตัวทำละลายจนเกิดสภาพที่อิ่มตัว (Saturated)
- 2) เติมตัวต้านการละลาย (Anti-solvent) ลงไป เพื่อให้สารละลายมีความสามารถในการละลายลดลง จึงเกิดสภาพอิ่มตัวยิ่งยวดสูง (Supersaturation)
- 3) ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำไปสู่การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)
- 4) เวลาผ่านไปทำให้เกิดการโตของผลึก (Crystal Growth) เกาะรวมตัวกันของผลึก (Agglomeration) เป็นการรวมตัวกันระหว่างการตกผลึกขึ้นอยู่กับสถานะของอุทกพลศาสตร์ของอัตราการโตของผลึก พลังงานที่ป้อนเข้าปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคกับอนุภาค ปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคกับตัวทำละลายและความหนาแน่นของสารแขวนลอย ตามกฎการรวมตัวเกิดขึ้นหลังจากการเกิดนิวเคลียสขั้นปฐมภูมิโดยเฉพาะผลึกเล็กๆ มีแนวโน้มที่จะรวมกันเป็นก้อน ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมการเกิดนิวเคลียสเพื่อกำหนดคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ดี
- 5) นำผลึกไปแยกออกจากสารละลายซึ่งมีตัวแปรของกระบวนการตกผลึกโดยทั่วไป ดังนี้

- (1) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
- (2) อุณหภูมิ
- (3) ความไวของปฏิกิริยาทางเคมี
- (4) การเจือจางของสารละลาย
- (5) การจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก เช่น การเกิดนิวเคลียส, การเจริญเติบโต, การเกาะรวมตัว
- 6) การวิเคราะห์คุณสมบัติของผลึก
 - (1) ลักษณะผลึก (Morphology)
 - (2) การกระจายขนาด (Distribution)
 - (3) การละลาย (Dissolutions)
 - (4) โครงสร้างผลึก (Characteristics)

สามารถหาค่าความเป็นผลึกได้จากสมการ ดังนี้ โดยค่าความสามารถความเป็นผลึกหาค่าได้จากผลการวิเคราะห์ของกราฟเครื่อง XRD ในการวิเคราะห์ผลึก [41]

$$I(x) = \frac{I(0)}{(1 + kx^2)} \quad (2.7)$$

$$x = 2\theta \quad (2.8)$$

$$k = \frac{0.412}{(FWHM/2)^2} \quad (2.9)$$

$$X_c = \frac{I_{110} + 1.46I_{200}}{I_{110} + 1.46I_{200} + 0.75I_a} \times 100 \quad (2.10)$$

X_c คือ ค่าความเป็นผลึก (Crystallinity)

FWHM คือ พื้นที่ครึ่งหนึ่งของกราฟที่เลือก (Half-maximum)

$I(0)$ คือ พื้นที่กราฟทั้งหมดของกราฟที่เลือก (Maximum intensity)

ซึ่งจากเทคนิคตัวต้านการละลายจากงานวิจัยของ Zhicong Shi และคณะ ได้ศึกษาการเกิดเจลและการเปลี่ยนจากเจลเป็นผลึกของ Moxidectin form I ผ่านการตกผลึกโดยใช้ตัวต้านตัวทำละลาย โดยในการทดลองนี้ใช้ PXRD POM DSC FBRM และ FTIR ในการวิเคราะห์ผลึกและเจลที่ได้ ผลการทดลองนั้นแสดงให้เห็นว่าผลึกที่ได้ตอนแรกมีขนาดเล็กซึ่งพบหลังจากใส่น้ำ (ตัวต้านตัวทำละลาย) เข้าสู่สารละลายจนผลึกกลายเป็นเจลด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่าง Moxidectin กับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งในตอนสุดท้ายเจลเปลี่ยนไปเป็นผลึกที่มีขนาดไม่คงที่ [39]

2.3.4 การออกแบบเครื่องตกผลึก (Crystallizer design)

2.3.4.1 หลักเกณฑ์การเลือกตัวทำละลาย

1) ตัวทำละลายบริสุทธิ์โดยทั่วไป ดังนี้

- (1) เลือกตัวทำละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยากับตัวถูกละลายที่จะตกผลึก
- (2) ตัวทำละลายที่เลือกควรมีจุดเดือดต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของของแข็งที่จะนำมาตกผลึก เพราะถ้าหากมีการหลอมเหลวของของแข็งในสารละลายที่ร้อนไม่ว่าจะก่อนหรือหลังการตกผลึก ดังนั้นสารก็จะกลับมาแข็งตัวทำให้มีการกักเก็บเอาตัวทำละลาย และสิ่งเจือปนไว้ภายในผลึกทำให้ของแข็งที่ได้ไม่บริสุทธิ์
- (3) ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดต่ำๆ สามารถระเหยออกได้ง่ายโดยใช้ความร้อน เพื่อไล่สารตกค้างอยู่บนผลึก ดังนั้นกระบวนการทำให้ผลึกแห้งจึงเป็นไปอย่างรวดเร็ว
- (4) ตัวทำละลายที่ดีควรมีราคาไม่แพงไม่ไวไฟ และมีความเป็นพิษต่ำ

2) ตัวทำละลายผสมโดยทั่วไป ดังนี้

ซึ่งในกรณีที่ไม่สามารถตกผลึกด้วยตัวทำละลายชนิดใดชนิดหนึ่งได้ ดังนั้นจำเป็นต้องใช้เทคนิคการตกผลึกด้วยตัวทำละลายผสม คือ “ตัวถูกละลายละลายได้ดีในตัวทำละลายชนิด (I) ทุกช่วงของอุณหภูมิ ในขณะที่ตัวถูกละลายก็ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิด (II) เช่นกัน หลักเกณฑ์การเลือกตัวทำละลายผสมในการตกผลึก ดังนี้

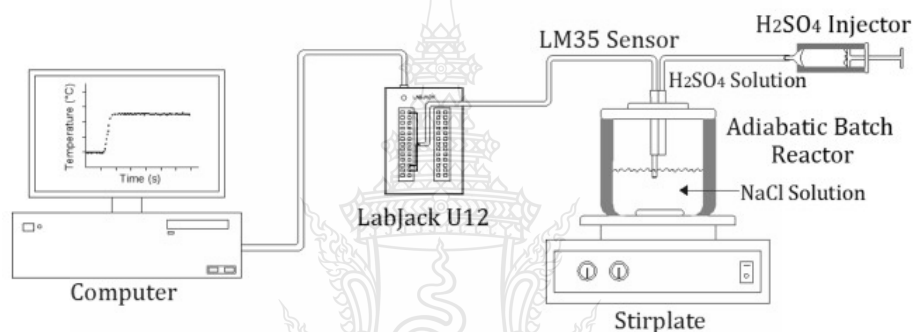
- (1) ตัวทำละลายทั้งสองชนิดต้องผสมเป็นเนื้อเดียวกัน
- (2) ของแข็งที่ต้องการตกผลึกต้องละลายได้ดีในตัวทำละลายชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น
- (3) จุดเดือดของตัวทำละลายทั้งสองชนิดไม่ควรแตกต่างกันมาก

3) ปัจจัยความสามารถในการละลายของสาร ณ อุณหภูมิเดียวกัน สารแต่ละชนิดละลายไม่เท่ากัน ดังนี้

- (1) ชนิดของตัวถูกละลาย (Solute)
- (2) ความดัน (Pressure) ในกรณีที่ตัวถูกละลายมีสถานะเป็นก๊าซ ถ้าความดันเพิ่มตัวถูกละลายจะละลายได้มากขึ้น
- (3) อุณหภูมิ (Temperatures) ความสามารถในการละลายของสารบางชนิดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม แต่บางชนิดละลายได้น้อยลง จึงทำให้เกิด “การตกตะกอนผลึก” เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม
- (4) ชนิดของตัวทำละลาย (Solvents)

จากรูป 2.32 แสดงอุปกรณ์การทดลองโซเดียมซัลไฟด์โดยการตกผลึกแบบมีปฏิกิริยา จากงานวิจัยของกระบวนการตกผลึกสังเคราะห์สาร เช่นสารโซเดียมซัลเฟตโดยการตกผลึกแบบเกิดปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมโครไรด์ และกรดซัลฟิวริก ในสารละลายเอทานอล ดังสมการเคมี ดังนี้ สมการปฏิกิริยาเคมี : $2\text{NaCl}_{(\text{soln})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{soln})} (\text{Add Anti-solvent}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{s})} + 2\text{HCl}_{(\text{soln})}$ โดยใช้โซเดียมคลอไรด์ NaCl และกรดซัลฟิวริก H_2SO_4 เป็นสารละลายที่ทำปฏิกิริยา ที่ 840 องศาเซลเซียส และทำให้เกิดความบริสุทธิ์ของสาร $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ จะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปจะเกิดผลกระทบทางความร้อนในระบบปิดระหว่างอุณหภูมิ และความเข้มข้น ใช้สมการ Stoichiometric Coefficient หาค่าผิดพลาดโดยแทน NaCl : แกมมา (γ) แทน H_2SO_4 : เบต้า (β) ได้ค่าความผิดพลาดที่ 1.88 % สมการคำนวณคุณภาพใช้ AAD ได้ประมาณ 1.15 % ถือว่าดี พบว่าที่อุณหภูมิ 16-20 องศาเซลเซียส เกิดการแยกของผลึกอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นการเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ปฏิกิริยาก็จะเพิ่มมากขึ้น ระหว่างการทดลองในระบบปิด [42] ดังนั้นการตกผลึกแบบมีปฏิกิริยาร่วมด้วย

(Reactive crystallization) สามารถนำกระบวนการไปออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ได้ [43] ซึ่งการควบคุม ปัจจัยและกลไกของปฏิกิริยาการตกผลึกของสารใดสารหนึ่ง ยกตัวอย่างเช่นการตกผลึกถูกเร่งโดยการ ลดหรือการเพิ่มอัตราการเติมของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณ และอัตราเร่ง การกวนผลึก และปริมาณอนุภาค พบว่าความเข้มข้นของแคลเซียมไฮดรอกไซด์หรือการละลายของ Ca(OH)_2 ต่ำ ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ใน “Diffusion field” โซเดียมคาร์บอเนต (ต่ำที่จุดอิ่มตัว) เป็น ประโยชน์สำหรับการตกผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การแพทย์, อาหาร , เอกสาร, พลาสติก, หมึกพิมพ์ ฯลฯ [44] และปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อตัวเร่งคือค่า pH ที่ความเข้มข้น เริ่มต้น อุณหภูมิ [45] ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสภาพแวดล้อมก็สามารถทำการตกผลึกได้เช่นกัน



รูปที่ 2.32 อุปกรณ์การทดลองโซเดียมซัลไฟต์โดยการตกผลึกแบบมีปฏิกิริยา [42]

โดยส่วนใหญ่การเกิดผลึกแบบมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ Surface reaction มากกว่า Initial state reaction เพราะการเกิดแบบมีปฏิกิริยาเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยการเติม Catalysts ซึ่งแน่นอนว่าผลึกไม่ สามารถก่อตัวขึ้นได้ในขั้นตอนเดียว ต้องมีสถานะและตัวช่วยเร่งการเกิดเฉพาะสารที่ต้องการต้องผลึก นั้นต้องทราบอัตราส่วนของ Anti-solvent ที่เป็น Homogenous เช่น liquid-liquid ต้องละลายได้มาก ใน Reactant c แต่ต้องละลายได้น้อยในผลิตภัณฑ์ [46] จากการศึกษาการตกผลึกต้องมีเครื่องมือการ ตกผลึกที่มีการออกแบบ model เช่น

- 1) Batch: เป็นการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างสาร A และ B เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาที่ สภาวะกำหนด ก็นำสารที่ได้หรือผลึกที่ได้ออกทั้งหมด
- 2) Semi-batch: เป็นแบบกึ่งกะ โดยป้อนสาร A และ B เข้าไปสารนั้นจะทำ ปฏิกิริยา สารที่ได้ควรเข้าหรือออกได้ทางเดียว
- 3) Continuous: เป็นแบบการเติมอย่างต่อเนื่อง มีทั้งการเติมสาร A และ B เข้าและออกตลอดเวลา
- 4) Adiabatic Batch Reactor Model: เป็นการกวนสารในระบบปิด แบบ jacket vessel ขนาดต่างๆ ซึ่งระบบนี้ใช้ความร้อนในการละลายตัวถูกละลายที่อุณหภูมิห้อง และจะ เพิ่มตัวทำละลายเพื่อให้ตัวถูกละลาย เป็น Supersaturated และเย็นตัวอย่างช้าๆ เพื่อให้เกิดผลึกหรือ สารละลายผลึก
- 5) fluidized bed reactor (FBR) : เป็นการป้อนเข้าของ Catalyst เพื่อไป แยกสารที่ต้องการตกผลึกเท่านั้น กับตัวสารที่ถูกแพ็กในคอลัมน์ เช่น 6 FP ดีกว่า 2FP นำสารละลาย ส่วนใสหรือสารละลายที่เป็น Supersaturated มาทดสอบ เพื่อหาความเข้มข้นและขนาดด้วยวิธีการไตเตรดหาความเข้มข้น ด้วยสารละลาย EDTA , methyl Orange , Bromomethyl blue และอบ สารละลายเพื่อหา n.n. ผลึก ซึ่งการตรวจสอบโครงสร้างของผลึก วิธีที่ใช้กันมาก เรียงจากความนิยมใช้ เช่นเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติผลึก คือ SEM, XRD, X-ray, PSD, AAS วิธีการตรวจสอบส่วนใหญ่เมื่อทำ การทดสอบ เพื่อหาค่าต่างๆ เช่น ค่า Crystallize Growth (G) การโตของผลึก ค่า AAD ส่วนเบี่ยงเบน เฉลี่ยแน่นอนของผลึกทั้งหมด ค่า % yield ของผลึกที่เกิดขึ้น ค่า % Recovery การกลับคืนของผลึกที่ เกิดขึ้น และค่า % Crystallinity ค่าความเป็นผลึก [43]

2.4 ปฏิกิริยาผันกลับ (Reversible reaction)

2.4.1 ลักษณะทั่วไปของสภาวะสมดุล

ปฏิกิริยาเคมี คือกระบวนการที่สารตั้งต้นเกิดการเปลี่ยนแปลง (เกิดปฏิกิริยา) แล้วได้สารผลิตภัณฑ์ใหม่ ซึ่งการดำเนินของปฏิกิริยาเคมีแบบปฏิกิริยาผันกลับ (Reversible reaction) คือเป็นปฏิกิริยาเคมีที่สารตั้งต้นเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Forward reaction) แล้วเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (Backward reaction) โดยสารผลิตภัณฑ์ทำปฏิกิริยากันเป็นโมเลกุลสารตั้งต้นอีกครั้ง ถ้าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ไปข้างหน้าเท่ากับปฏิกิริยาย้อนกลับจะเกิดสภาวะสมดุลขึ้น ในปฏิกิริยาผันกลับได้ การเกิดขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาจนถึงสภาวะหนึ่งที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์คงที่จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงสุทธิต่อไปอีก สภาวะจุดนี้เรียกว่า สภาวะสมดุล (Equilibrium state) คือสภาวะซึ่งปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่าเท่ากับปฏิกิริยาย้อนกลับ และความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ดังสมการด้านล่าง “เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว ถ้าระบบถูกรบกวนโดยการเปลี่ยนแปลงปัจจัยที่มีผลต่อสภาวะสมดุลของระบบทำให้ระบบเสียสมดุลไป ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่จะลดผลของการรบกวนนั้น เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลใหม่อีกครั้ง” การใช้ประโยชน์หลักของ (Le Chaterier) คือสามารถทำนายทิศทางของการเกิดปฏิกิริยา และใช้ในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม เช่น การเลือกสภาวะที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุด [47]

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า} &= \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ} \\ \text{rate of forward reaction} &= \text{rate of backward reaction} \end{aligned}$$

$$r_f = k_f [A]^a [B]^b \quad (2.11)$$

$$r_r = k_r [C]^c [D]^d \quad (2.12)$$

$$r_f = r_r \quad (2.13)$$

$$k_f [A]^a [B]^b = k_r [C]^c [D]^d \quad (2.14)$$

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.15)$$

r_f คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (The rate of forward of the reaction)

r_r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (The rate of reverse of the reaction)

K_c คือ ค่าคงที่ของสมดุล

k_f คือ ค่าคงที่ที่ภาวะสมดุลอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า

K_p คือ ค่าคงที่ที่ภาวะสมดุลอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

$[A]^a$ คือ สาร A จำนวน a โมล ; [] แทนความเข้มข้นเป็น mol/dm³

$[B]^b$ คือ สาร B จำนวน b โมล ; [] แทนความเข้มข้นเป็น mol/dm³

$[C]^c$ คือ สาร C จำนวน c โมล ; [] แทนความเข้มข้นเป็น mol/dm³

$[D]^d$ คือ สาร D จำนวน d โมล ; [] แทนความเข้มข้นเป็น mol/dm³

โดยถ้า K มีค่ามาก แสดงว่าผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมาก และถ้า K มีค่าน้อย แสดงว่าผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นน้อย

(หมายเหตุ : สารที่มีสถานะเป็นของแข็งไม่นำมาคิดค่า K)

2.4.1.1 ข้อสังเกตของค่าสภาวะสมดุล (K) มีดังนี้

- 1) ค่า K เป็นค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาใดๆ ปฏิกิริยาหนึ่ง ณ อุณหภูมิคงที่ หากอุณหภูมิเปลี่ยน ค่า K ก็จะเปลี่ยน
- 2) กรณีสมดุลเคมีที่เป็นปฏิกิริยาเคมีเดียวกัน แต่สัมประสิทธิ์ต่างกัน ค่า K ก็ จะต่างด้วยเช่นกัน
- 3) เมื่อเขียนสมการเคมีกลับกัน ค่า K ก็จะกลับกันด้วย
- 4) ถ้าสมดุลเคมีนั้นเกิดจากปฏิกิริยาย่อย หลายปฏิกิริยา ค่า K ของปฏิกิริยา รวมมีค่าเท่ากับผลคูณของค่า K ของปฏิกิริยาย่อย
- 5) กรณีปฏิกิริยามีของแข็งอยู่ด้วย ถือว่าของแข็งนั้นมีค่าคงที่ ไม่ต้องนำมา เขียนแสดงในค่าคงที่ของสมดุล

2.4.1.2 สมบัติของระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล

- 1) ต้องเกิดในระบบปิด
- 2) มีสารตั้งต้นเหลืออยู่ทุกสารในระบบ
- 3) สมบัติทางกายภาพของระบบคงที่
- 4) เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้
- 5) ที่สภาวะสมดุลอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการ เกิดปฏิกิริยาผันกลับ

2.4.1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อสภาวะสมดุล

- 1) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น
 - 2) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
- (1) ปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อ $aA + bB = cC + dD$ ก็ต่อเมื่อ เพิ่มอุณหภูมิ ปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น K ลดลง ลดอุณหภูมิ ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น K เพิ่มขึ้น

(2) ปฏิกิริยาคูดความร้อน เมื่อ $aA + bB = cC + dD$ ก็ต่อเมื่อ
เพิ่มอุณหภูมิ ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น K เพิ่มขึ้น
ลดอุณหภูมิ ปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น K ลดลง

3) การเปลี่ยนแปลงความดัน ความดันจะมีผลต่อสมดุลปฏิกิริยาก็ต่อเมื่อ
ต้องมีแก๊สเข้ามาเกี่ยวข้องเท่านั้น คือ เมื่อเพิ่มความดันปฏิกิริยาไปข้างหน้า
มากขึ้น และลดความดันปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น

2.4.1.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อค่าคงที่สมดุล K แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิคงที่ค่า K ก็คงเดิม
- 2) ถ้าระบบไม่เข้าสู่สภาวะสมดุล ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ระบบเข้าสู่สภาวะ
สมดุลได้ เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น
- 3) การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเหมือนไปลดพลังงานกระตุ้น ของทั้ง
ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยสารตั้งต้น
คือโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์ของโซเดียมเมทอกไซด์กับ
น้ำ ดังปฏิกิริยาที่แสดงเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้



เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดำเนินไปอย่างไม่สมบูรณ์ หรือเป็นการ
เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาไปข้างหน้ากับปฏิกิริยาย้อนกลับแล้วสามารถ
กลับไปเป็นสารตั้งต้นได้อีก เกิดจากปฏิกิริยาไม่หยุดนิ่งมีการเปลี่ยนแปลง
ตลอดเวลา ดังนั้นระบบจะให้หยุดนิ่งได้ต้องเกิดที่สภาวะสมดุลในระบบปิด
คือมีการถ่ายเทของพลังงานเพียงอย่างเดียว แต่ไม่มีการถ่ายเทของมวลสาร
ในการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์

2.5 การตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ (Anti-solvent crystallization)

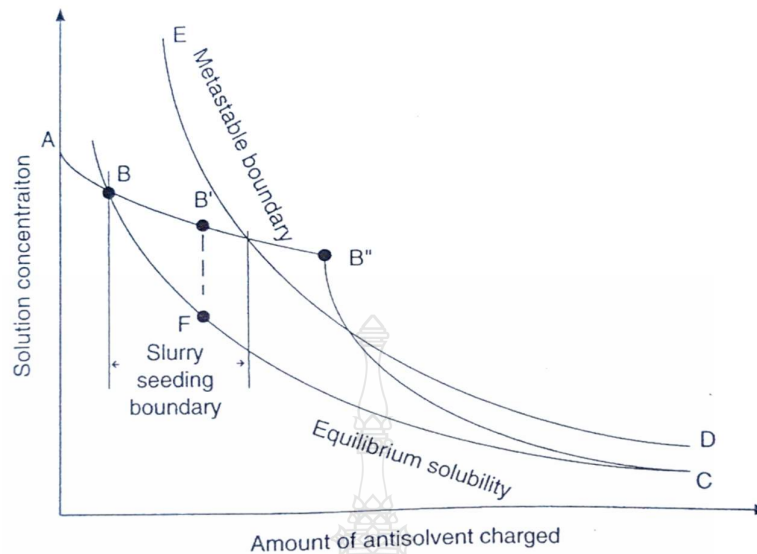
กระบวนการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์เป็นวิธีที่ดีที่สุดในการควบคุมการกระจายขนาดของอนุภาค (particle size distribution (PSD)) จะกล่าวถึงข้อมูลที่สำคัญ ดังนี้

2.5.1 กระบวนการกึ่งกะ (Semi batch operation)

2.5.1.1 การทำงานทั่วไปของกระบวนการ (Normal mode of addition)

กระบวนการกึ่งกะแบบแอนตี้โซลเว้นท์ เมื่อเพิ่มกระบวนการกึ่งกะแบบแอนตี้โซลเว้นท์เข้ามาในการผลิตสารละลายหรือใช้ในการเติมสารละลายที่เป็นแอนตี้โซลเว้นท์จะเกิดการย้อนกลับของสารเติมอย่างต่อเนื่อง (Revers continuous) หรือแบบต่อเนื่องที่ใช้เครื่องผสมโดยการกวน ดังนั้นกระบวนการแอนตี้โซลเว้นท์เป็นสิ่งจำเป็นในกระบวนการเติมสารตัวทำละลาย โดยการผสมสารตัวทำละลายที่กำหนด เพื่อทำการแยกในกระบวนการและการย้อนกลับของสารบริสุทธิ์ที่ต้องการ (Recovery)

จากรูปที่ 2.33 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นแอนตี้โซลเว้นท์กับความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ โดยทั่วไปกราฟที่จุดสมดุลของความสามารถในการละลายระบุว่า A-B-C อาจจะเป็นเส้นโค้งหรือเส้นตรงก็ได้กราฟที่แสดงจะทำให้เกิดความชัดเจน จะเห็นได้ว่าจากจุด A ไปยังจุด B เป็นการเติมแอนตี้โซลเว้นท์ในกระบวนการโดยไม่เกิดการตกผลึก เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายต่ำกว่าความสามารถในการละลาย และในส่วนของพื้นที่กึ่งเสถียร จะอยู่ระหว่างพื้นที่ B-C และ E-D ที่จุด B ความสามารถในการละลายของแอนตี้โซลเว้นท์ โดยการเติมสารละลายแอนตี้โซลเว้นท์อย่างต่อเนื่อง จะถูกพัฒนาไปเป็นความอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation) โดยไม่เกิดนิวเคลียส ในระดับปฐมภูมิ ทุติยภูมิ อัตราการโตผลึก และสิ่งปนเปื้อนในสารละลาย การตกผลึกจึงเป็นที่ต้องการ อีกทั้งยังสามารถควบคุมปริมาณ อัตราการป้อนในกระบวนการ และความเข้มข้นของสารละลาย ให้อยู่ในพื้นที่กึ่งเสถียรของกระบวนการตกผลึก



รูปที่ 2.33 ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นแอนตี้โซลเวนต์กับความเข้มข้นของสารละลาย [31]

ดังนั้นจากกราฟ B-C มีความเป็นไปได้สูงที่จะเกิดกระบวนการโตของผลึก ในขณะที่การละลายจะเห็นได้ว่าจากกราฟ B'-F-C จะทำการเติมแอนตี้โซลเวนต์เพื่อหยุดให้ระบบเกิดความอิ่มตัวยิ่งยวด สามารถนำผลึกที่ได้วิเคราะห์โมเลกุลของผลึกโดยเครื่องฟลูอริเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปคโตรมิเตอร์ หรือวิเคราะห์ช่วงความยาวคลื่นโดยเครื่องอัลตราไวโอเลต

2.5.1.2 การเติมย้อนกลับ (Revers addition)

การเติมย้อนกลับของสารละลายผลิตภัณฑ์โดยการเติมสารแอนตี้โซลเวนต์ซึ่งจะต้องทำสารละลายให้เป็นความความสามารถในการละลายจากนั้นเติมสารแอนตี้โซลเวนต์อย่างช้าๆ ที่จุด A เพราะความสามารถในการละลายอย่างช้าๆ ทำให้เกิดอัตราส่วนการอิ่มตัวยิ่งยวดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ที่จุด (E-F) ก่อนจะเกิดการโตของผลึก ส่งผลให้เกิดนิวเคลียสและการสร้างขนาดอนุภาคผลึกที่ละเอียดมากๆ ดังนั้นจะเห็นว่าความสามารถในการละลายที่ต่ำสามารถเพิ่มอัตราส่วนการเติมแอนตี้โซลเวนต์ เพื่อให้เกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดสูงขึ้นได้

2.5.1.3 การล่อผลึก (Seeding)

การล่อผลึกในที่นี้จะกล่าวถึงประเด็นที่นำไปใช้กับการเพิ่มสารแอนตี้โซลเวนต์เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดนิวเคลียสมากเกินไป การล่อผลึกอาจจะเป็นแบบผง (Powder) หรือสารละลาย (Slurry) ในการนำมาใช้เป็นแอนตี้โซลเวนต์ การล่อผลึกที่ผิวหน้าของสารละลายเป็นการปรับสภาพในการละลายเมื่อเติมแอนตี้โซลเวนต์ ซึ่งสารละลาย (Slurry) เป็นการเติมเพื่อแก้ปัญหาพื้นผิวหน้าใน

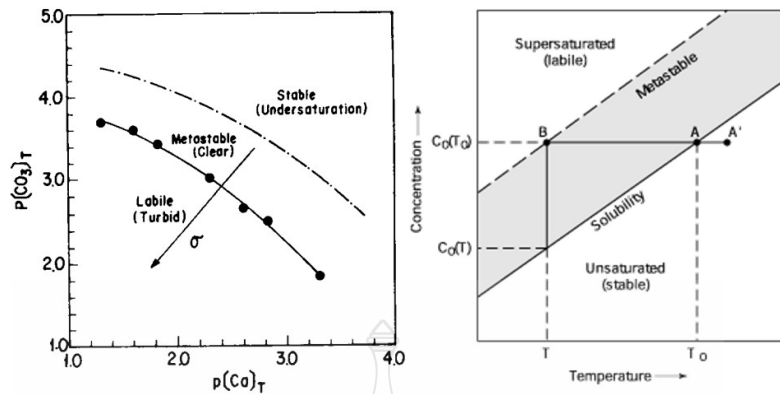
ช่วงแรกให้เกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด โดยระยะเวลาในการเติมไม่สำคัญเท่ากับการล่อผลึก เพราะการล่อผลึกยังสามารถให้เข้าใจจุดของการอิ่มตัวอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาทำให้ความเข้มข้นอยู่ในจุดของพื้นที่กึ่งเสถียร ซึ่งสารแอนตี้โซลเวนต์ที่อยู่ในสารละลาย (Slurry) เกิดการลดความสามารถในการละลายและทำให้เกิดความอิ่มตัวจะต้องใช้การละลายอย่างพอเหมาะ เพื่อให้เกิดจุดของความอิ่มตัวที่เหมาะสม

2.5.2 การตกผลึกแบบผสมในสายการผลิต (In-line mixing crystallization)

การควบคุมกระบวนการการตกผลึกให้เกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดอย่างช้าๆ ในนิวเคลียสและการโตของผลึก โดยการออกแบบเครื่องผสมให้เหมาะสมสำหรับการตกผลึก วัตถุประสงค์เพื่อทำการผสมสารละลายและการนำแอนตี้โซลเวนต์มาใช้เพื่อลดระยะเวลาสั้นที่สุดสำหรับการเกิดนิวเคลียสเพื่อเพิ่มโอกาสในการเพิ่มขนาดของกระบวนการตกผลึก เพราะอัตราการป้อนในระดับห้องทดลอง (laboratory / pilot-scale) จะต้องเหมาะสมในการขยายขนาดการผลิตได้ 2-4 เท่า ขั้นตอนแรกอาจจะใช้เวลานาน อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตก็ยังคงเหมือนเดิม คือการควบคุมการเกิดความอิ่มตัวยิ่งยวดในระหว่างการทำงานของระบบ ดังนั้นเมื่อระยะเวลาเปลี่ยนแปลงไปแต่ภายในระบบก็ยังคงรักษาสภาพให้คงที่ได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของนิวเคลียส

ซึ่งจะเห็นได้ว่างานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารแอนตี้โซลเวนต์ในกระบวนการตกผลึก ดังนี้

จากรูปที่ 2.34 แสดงความสัมพันธ์ของสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (Relative supersaturation) ของ Precipitation diagram จะเห็นได้ว่าค่าความสามารถการละลาย (Solubility) คือค่าความเข้มข้นที่มากที่สุดของตัวถูกละลายที่สามารถละลาย (Dissolution) ในสารละลายที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ เมื่อสารละลายมีสภาวะอุณหภูมิคงที่ตัวถูกละลายจะอิ่มตัว (Saturated) จึงเรียกสารละลายนี้ว่าสารละลายอิ่มตัว (Saturated solution) และสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) เมื่อทำการละลายอิ่มตัวที่อุณหภูมิ T_0 ให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วหรือการตกผลึกด้วยเทคนิคอื่นๆ ให้เป็นอุณหภูมิ T พบว่าไม่เกิดการตกผลึกอย่างทันที เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายที่ T_0 มากกว่า T ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จึงเรียกช่วงนี้ว่าสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) โดยจากกราฟสามารถหาค่าได้จากสมการความสามารถในการละลายแบบอิ่มตัวยิ่งยวด [48]



รูปที่ 2.34 ความสัมพันธ์ของสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (Relative supersaturation) ของ Precipitation diagram [33]

สามารถแสดงค่าความสัมพันธ์ของสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดได้ โดยการหาค่าได้จากสมการ ดังนี้

$$S = C/C^* \quad (2.17)$$

S คือ ค่าสภาพอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation)

C คือ ค่าความเข้มข้นทั้งหมด (Concentration)

C* คือ ค่าสภาพความเข้มข้นอิ่มตัว (Saturation concentration)

การเกิดขึ้นของผลึกเมื่อเวลาผ่านไป เรียกว่าการเกิดเกร็ดผลึก (Nucleation) ส่งผลให้เกิดค่า Relative supersaturation ที่แตกต่างกันมีผลต่อความเข้มข้นและเวลาเริ่มต้น และก็ยังมีผลโดยรวมต่อการควบคุมด้วยเช่นกัน ซึ่งสามารถหาค่าของ Relative supersaturation [33] ได้จากสมการดังนี้

$$\text{Relative supersaturation } \sigma = \left[\frac{IP}{K_{sp}} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (2.18)$$

IP คือ จำนวนไอออนของผลิตภัณฑ์ (Ionic product)

K_{sp} คือ ความสามารถในการละลายของผลิตภัณฑ์ (Solubility product)

ซึ่งสามารถหาอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) ได้จากสมการ [33],[48] ดังนี้

Nucleation rate : partical/V.time

$$J = A \exp[-\Delta G^*/KT] \quad (2.19)$$

J คือ อัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate)

$-\Delta G^*$ คือ พลังงาน (Gib. Energy)

K คือ จุดสมมูลคงที่ (Equilibrium constant)

T คือ อุณหภูมิ (Temperature)

เมื่ออัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้เกิดการโตของผลึกเพิ่มขึ้นทำให้ขนาดผลึก (Crystal size) ก็กับการอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation) เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกันโดยใช้สมการ Growth model เพื่อหา Growth rate ได้จากสมการ [33],[48] ดังนี้

Growth rate : อัตราการโตของผลึก = ขนาด/เวลา

$$G = k_d[\sigma - \sigma_i] \quad (2.20)$$

σ คือ ค่าความสัมพันธ์อิ่มตัวยิ่งยวด (Relative supersaturation)

σ_i คือ ค่าสัมประสิทธิ์แรงตึงผิวอิ่มตัวยิ่งยวด (Interfacial relative supersaturation)

k_d คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล (Mass transfer coefficient)

G คือ อัตราการโตของผลึก (Crystal Growth rate)

$$k_d = [C/\Delta C]V$$

จากที่กล่าวข้างต้นสามารถนำข้อมูลมาปรับใช้ในการควบคุมลักษณะสัณฐาน (Polymorph) โดยการตกผลึกโดยใช้แอนตี้โซลเวนต์แบบความร้อนคงที่ ซึ่งการตกผลึกสารละลายจึงมีความสำคัญและใช้กันอย่างแพร่หลายในทางเภสัชกรรม เคมี และกระบวนการทางอุตสาหกรรมอาหาร เป็นวิธีการผลิตที่มีความบริสุทธิ์ และค่าการกลับคืนของสารได้ดี (Recovery) อีกทั้งเป็นวิธีการประยุกต์ใช้ที่เกี่ยวข้องกับ Driving force สำหรับกระบวนการตกผลึก คือทำให้เป็นอิ่มตัวยิ่งยวด โดยวิธีการข้างต้นดังนี้ Cooling, Anti-solvent addition, Evaporation, pH ซึ่งการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์เป็นการให้ความร้อนกับกระบวนการร่วมด้วย ลักษณะสัณฐานที่เกิดขึ้นจะมีมากกว่า 1 ผลึก และมีลักษณะโครงสร้างทางเคมีที่เหมือนกัน แต่อาจมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่แตกต่างกันซึ่งลักษณะสัณฐานมี 2 อย่างที่แตกต่างกัน คือ กายภาพ (Physical) และเคมี (Chemical) มีความสำคัญในการควบคุมลักษณะสัณฐาน ดังนี้ คือ

โมเลกุลต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ การอิมัตวียังวด การล่อผลึก ตัวทำละลาย ความเป็นกรดต่าง สารเติมแต่ง (Additive) อัตราความเย็น (Cooling rate) และความร้อน (Agitation) [49] ดังนั้นการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์เป็นวิธีการที่ได้เปรียบที่สารจะตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลาย และละลายได้สูงมีความสามารถในการละลายดีกว่า เทคนิคแอนตี้โซลเว้นท์ใช้ในสารที่จะตกผลึกไม่เสถียรในอุณหภูมิสูงเป็นทางเลือกที่ประหยัดพลังงานในการตกผลึก สามารถแยกผลึกออกได้เมื่อใช้พลังงานต่ำ [50] เทคนิคแอนตี้โซลเว้นท์ยังสามารถใช้ในกระบวนการตกผลึกในสารละลายผสมในการหาความสามารถในการละลายที่จุดอิมัตว เพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารละลายก่อนเติมแอนตี้โซลเว้นท์จะได้เป็นสารละลายที่อิมัตวียังวด และสามารถวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (ART-FTIR spectroscopy) และอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (IR spectra) เพื่อทราบความเข้มข้นของผลึกที่ได้ [48] เมื่อการตกผลึกคือการแยกให้มีความบริสุทธิ์จากสารผสมแล้ว โดยมีขั้นตอนการตกผลึกที่เพิ่มเข้ามาในกระบวนการ เช่น Washing, Filtration, Drying, Conveyance และ Packaging มีบทบาทสำคัญในแง่ของคุณภาพ และการพัฒนากระบวนการมี 4 แนวทาง คือ Solvent system, Operation mode, Design of crystallizers และ Operating variables จะได้คุณลักษณะของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป [51] และยังมีงานวิจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้อง เช่น การตกตะกอนด้านการสลายตัวของสารแข็งตัว (Supercritical anti-solvent precipitation, SAS) ได้ถูกนำไปใช้ในการทำ Micronize หลายชนิด มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 30-200 นาโนเมตร การสลายตัวของของเหลวและแรงตึงผิวที่หายไปใสภาวะที่อยู่เหนือวิกฤตจะระบุเป็นกระบวนการในการผลิตอนุภาคแกรไฟต์หรืออนุภาคนาโน และการก่อตัวของผลึก โดยขั้นตอน ดังนี้ (1) หยดละอองด้วยความรวดเร็ว (2) การตกตะกอนจากเฟสของเหลวที่ขยายตัวซึ่งสามารถนำไปสู่คริสตัลที่มีลักษณะต่างๆ ขึ้นอยู่กับตัวทำละลาย [52]

ตัวอย่างงานวิจัยผลกระทบของอัตราความเร็วรอบการกวน และอัตราการป้อนสาร ที่ส่งผลกับลักษณะการรวมตัว และรูปร่างของผลึกพาราเซตามอลในแอนตี้โซลเว้นท์ที่เป็นน้ำกับอะซิโตนผสมกัน และมีการเพิ่มน้ำเข้าไปในถังปฏิกริยาแบบกะ ลักษณะที่เป็น Baffled crystallizer ประกอบด้วยหน้าจอแสดงผลที่มาควบคุมใบพัด ได้ผลลัพธ์แสดงว่า ระดับการรวมตัวกันของผลึกขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและความปั่นป่วนสูงลดระดับการรวมตัวกันของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคสูงสุดโดยการเพิ่มความเร็วรอบของใบกวนในช่วง 200-600 รอบ/นาที จะสามารถสังเกตปฏิกริยาจากด้านนอกของ Reactor ว่าแอนตี้โซลเว้นท์มีการกระจายตัวและคริสตัลแบบ agglomeration พร้อมกับการป้อนสารแอนตี้โซลเว้นท์ที่เพิ่มขึ้น อัตราตั้งแต่ 1-20 กรัม/นาที เนื่องจากนิวเคลียสที่เพิ่มขึ้น ลักษณะผลึกเปลี่ยนเมื่ออัตราการป้อนสารแอนตี้โซลเว้นท์มีการเปลี่ยนแปลง ตรวจสอบกระจายขนาดอนุภาคในแหล่งกำเนิด ข้อมูลที่แสดงให้เห็นว่า FBRM อาจสามารถใช้เป็นเครื่องมือในการควบคุมกระบวนการตกผลึกได้ [53]

ตัวอย่างงานวิจัยการศึกษาพฤติกรรมของ Alkanediol ที่อิมัลชันของโซเดียมคาร์บอเนตผสมน้ำ 1:10 ระหว่างอุณหภูมิ 40 และ 908 องศาเซลเซียส โดยวัดการละลายของโซเดียมคาร์บอเนตที่ผสมกับน้ำ ได้อัลเคนแตกต่างกันไป การวัดการละลายพบว่า ไดเอทิลีนไกลคอล เป็นแอนตี้โซลเวนต์ที่ดีที่สุด [54]

ตัวอย่างงานวิจัยผลการทดลองของการตกผลึกของแอมโมเนียไฮโดรเจนฟอสเฟตจากแอนตี้โซลเวนต์การทำให้สารละลายอิมัลชันที่อุณหภูมิ 30 ° C โดยการเติมเมทานอลด้วยอัตราการป้อนที่กำหนดไว้ ทำการวัดความเข้มข้นที่อุณหภูมินั้นๆ ผลการวิจัยพบว่า

1. การวัดอุณหภูมิของสารละลายระหว่างการให้ Anti-solvent ตีกับตัวทำละลาย
2. มีระยะเวลาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาความร้อน
3. อัตรา $\Delta T / \Delta t$ ของการเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นในอุณหภูมิของสารละลาย
4. การเปลี่ยนแปลงสูงสุด ΔT_{max} ในอุณหภูมิของสารละลาย

เป็นที่ถกเถียงกันอยู่ว่าการป้อนแอนตี้โซลเวนต์ที่เป็นเมทานอลกับสารละลายอิมัลชันหรือทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับความร้อน [55]



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีหลักของกระบวนการตกผลึก

3.1.1.1 โซเดียมเมทอกไซด์ ความบริสุทธิ์ 98% เกรด AR บริษัท Alfa Aesar.

3.1.1.2 เมทานอล ความบริสุทธิ์ 99.8% เกรด AR บริษัท Ajex Finechem Pty Ltd.

3.1.2 สารตัวทำละลายอินทรีย์ทั้งหมด 13 ชนิด ใช้ทดสอบความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ เพื่อเลือกตัวทำละลายที่ไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ โดยนำมาเป็นสารตัวดำเนินการละลาย หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าสารแอนตี้โซลเวนต์ ได้แก่

เฮกเซน (n-Hexane) 99%, ไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane) 99.5%, เบนซิล แอลกอฮอล์ (Benzyl alcohol) 99.8%, ฟีนอล (Phenol) 99.99%, โพรพิลแอลกอฮอล์ (1-Butanol) 99%, บิวทิลแอลกอฮอล์ (2-Butanol) 99.5%, เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) 99.5%, เอทิลอะซิเตท (Ethyl acetate) 99.8%, อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile) 99.8%, อะซิโตน (Acetone) 99.9%, ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide) 99%, ไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl carbonate) 99% และ ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) 99.8%

3.2 อุปกรณ์การทดลอง

3.2.1 สถานที่ทำการทดลองและที่ตั้งเครื่องมือ คือห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี และห้องปฏิบัติการเครื่องมือวิเคราะห์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

3.2.2 เครื่องแก้วและอุปกรณ์การทดลอง

3.2.2.1 ปีกเกอร์ขนาด 50 ,100 มิลลิลิตร

3.2.2.2 ถ้วยกระเบื้อง

3.2.2.3 ขวดแก้ว (Duran)

3.2.2.4 ขวดเก็บสารตัวอย่างสีชาขนาด 25 ,50 มิลลิลิตร

3.2.2.5 ปีเปตขนาด 5, 10, 25 มิลลิลิตร

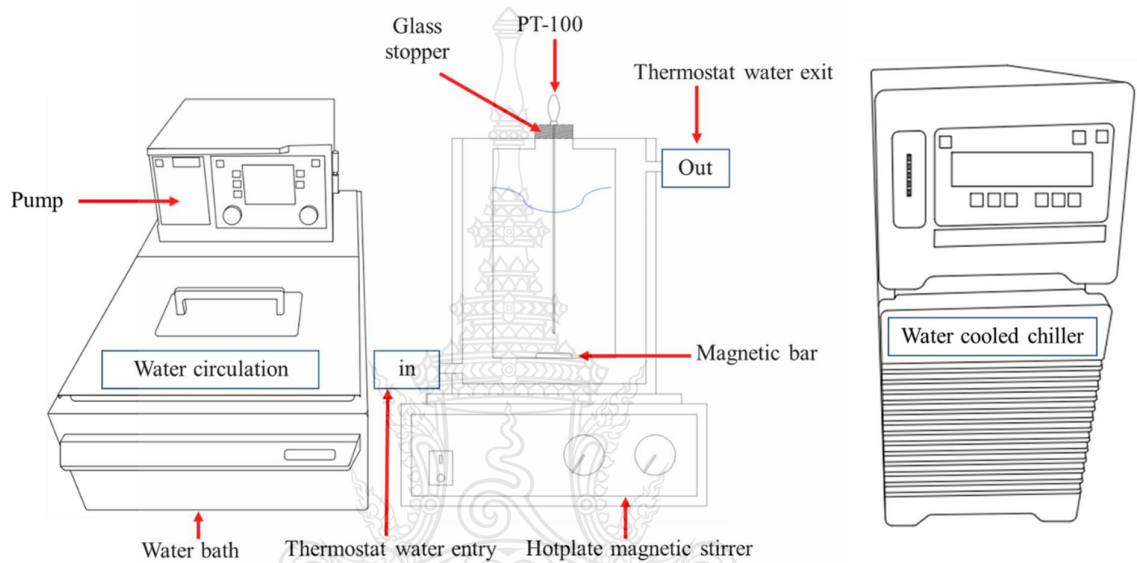
3.2.2.6 กระบอกเข็ม (Syringe) ขนาด 20, 50 มิลลิลิตร

3.2.2.7 สายยางดูดสารเคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางหน้าตัด 3 มิลลิเมตร

3.2.2.8 เมมเบรนที่ใช้ในการกรองชนิด Cellulose Acetate 0.45 ไมครอน
บริษัท HYUNDAI Micro Co.,LTD

3.2.2.9 เครื่องซั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.2.3 ชุดเครื่องมือการทดลองแบบกะของการกวนสารผสมที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้
โดยอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง มีดังนี้



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องมือการทดลองเครื่องปฏิกรณ์แก้วขนาด 1000 มิลลิลิตร
แบบปิด เครื่องรุ่น IKA*IB 20 pro ของ Water circulation และ IKA*RC 2 basic
ของ Water cooled chiller

3.2.3.1 แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)

3.2.3.2 เครื่องกวนสาร (Hotplate magnetic stirrer)

3.2.3.3 ทางน้ำเข้า (Thermostat water entry)

3.2.3.4 ทางน้ำออก (Thermostat water exit)

3.2.3.5 หัววัดอุณหภูมิ (PT-100)

3.2.3.6 จุกแก้ว (Glass stopper)

3.2.3.7 อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)

3.2.3.8 ปั๊ม (Pump)

- 3.2.4 ชุดเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติผลึก
 - 3.2.4.1 SEM (Scanning Electron Microscope)
 - 3.2.4.2 XRD (X-ray diffraction)
 - 3.2.4.3 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

3.3 วิธีการทดลอง

- 3.3.1 หาค่าความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
 - 3.3.1.1 ละลายตัวถูกละลายโซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH_3) ในตัวทำละลายเมทานอล (CH_3OH) โดยปริมาตรสารละลายรวมทั้งหมด 1000 มิลลิตร ณ จุดอิ่มตัว (Saturation) หรือ Over Excess เพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ (หมายเหตุ : ซึ่งอุณหภูมิ 10 และ 20 องศาเซลเซียส ใช้ Water cooled chiller และใช้ Water circulation ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ)
 - 3.3.1.2 ทำการกวนสารละลายที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 72 ชั่วโมง
 - 3.3.1.3 กวนสารละลายผสมครบ 72 ชั่วโมง หยุดการกวนสารละลายผสม 30 นาที โดยทิ้งให้ของของแข็งตกตะกอน
 - 3.3.1.4 อบด้วยกระเบื้องเปล่า 105 องศาเซลเซียส ไล่ความชื้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
 - 3.3.1.5 ชั่งน้ำหนักด้วยกระเบื้องเปล่าโดยใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง [ทำการบันทึกค่าน้ำหนักก่อนใส่สารละลายผสมระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล]
 - 3.3.1.6 เก็บตัวอย่างสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ที่กำหนดแต่ละอุณหภูมิ ดังข้อ (3.3.1.3) โดยกรองสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลอิ่มตัวด้วยกระบอกเข็ม (Syringe) ต่อกับเมมเบรนขนาด 0.45 ไมครอน ซึ่งกรองอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ออก นำสารละลายตัวอย่างมา 5 มิลลิตร
 - 3.3.1.7 เมื่อได้ตัวอย่างสารละลายผสมจากข้อ (3.3.1.6) ไปอบระเหยเมทานอลและน้ำที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
 - 3.3.1.8 ทำการชั่งน้ำหนักด้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

[ทำการบันทึกค่าน้ำหนักหลังอบตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว]

3.3.1.9 ทำซ้ำข้อ (3.3.1.7) จนกว่าน้ำหนักจะคงที่ ทศนิยมแตกต่างกัน้อย
0.00xx กรัม ด้วยวิธี Gravimetric method

3.3.1.10 สร้างกราฟความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์

(Plot graph solubility of NaOCH₃) ที่มีความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ
กับความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ซึ่ง

หาความเข้มข้นจากสูตร $C = \frac{Mass}{Volume}$



- 3.3.2 ทดสอบตัวทำละลายทั้งหมด 13 ชนิด เพื่อเลือกตัวทำละลาย 3 ชนิด มาใช้เป็นสารแอนตี้ไซลเวนท์
- 3.3.2.1 หลอดทดลองทั้งหมด 13 หลอด โดยนำโซเดียมเมทอกไซด์ 98% นำมา 0.054 กรัม (ของแข็ง) เติมตัวทำละลายทั้งหมด 13 ชนิด ในข้อ (3.1.2) ปริมาตร 1 มิลลิตร ลงในหลอดทดลองที่มีโซเดียมเมทอกไซด์ ซึ่งละลายที่ อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ประมาณ 2 ชั่วโมง สังเกตการละลายเบื้องต้น ได้แก่ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนสี ไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์และการแยก ชั้นของสารละลาย
- 3.3.2.2 อบหลอดทดลองเปล่าที่ 105 องศาเซลเซียส ไล่ความชื้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3.3.2.3 ชั่งน้ำหนักหลอดทดลอง โดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
[ทำการบันทึกค่าน้ำหนักก่อนใส่ตัวอย่าง]
- 3.3.2.4 จากข้อ (3.3.2.1) กรองสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายทั้งหมด 13 ชนิด ด้วยกระบอกเข็ม (Syringe) ต่อกับเมมเบรนขนาด 0.45 ไมครอน ซึ่งกรองอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ออกจะได้สารละลายใสตัวอย่างนำมา 0.6 มิลลิตร ลงในหลอดทดลอง
- 3.3.2.5 นำสารละลายตัวอย่างอบซ้ำที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนกว่าน้ำหนักจะนิ่งที่เทคนิคแตกต่างเพียงเล็กน้อย 0.00xx กรัม
- 3.3.2.6 ชั่งน้ำหนักหลอดทดลองโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
[ทำการบันทึกค่าน้ำหนักหลังอบตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว]
- 3.3.2.7 เลือกสารตัวทำละลาย 3 ชนิด ซึ่งไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ หรือละลาย น้อยที่สุด โดยหาความเข้มข้นจากสูตรในข้อ (3.3.1.10)
- 3.3.2.8 สร้างกราฟความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำ ละลายทั้งหมด 13 ชนิด ซึ่งมีความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวทำละลายกับ ความเข้มข้น และน้ำหนักของโซเดียมเมทอกไซด์

- 3.3.3 หออัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ (Anti-solvent ratio) ต่อความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส
- 3.3.3.1 จากข้อ (3.3.2.7) เลือกแอนตี้โซลเวนต์ (Anti-solvent) 3 ชนิด ได้แก่ เฮกเซน (n-Hexane), ไดเมทิลคาร์บอนेट (DMC) และ บิวทิลแอลกอฮอล์ (2-Butanol)
- 3.3.3.2 ละลายตัวถูกละลายโซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH_3) 165.12 กรัม ในสารละลายตัวทำละลายเมทานอล (CH_3OH) ปริมาตร 874 มิลลิตร จะได้ปริมาตรสารละลายรวมทั้งหมด 1000 มิลลิตร ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และกวนสารละลาย 200 รอบ/นาที โดยใช้เวลา 72 ชั่วโมง
- 3.3.3.3 ใช้กระบอกเข็มดูดสารละลายแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ปริมาตร 0:100 10:90 20:80 30:70 40:60 50:50 60:40 70:30 80:20 90:10 และ 100:0 ของอัตราส่วนเชิงปริมาตรใส่ในขวดแก้ว (Duran) จำนวน 11 ขวด ตามลำดับ
- 3.3.3.4 วางขวดแก้ว Duran ลงใน Water bath magnetic stirrer ที่อุณหภูมิภายในขวด 33 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยควบคุมอุณหภูมิภายนอกที่มีการไหลผ่านของน้ำโดยใช้อุณหภูมิ 40 ± 3 และ 67 ± 3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) ที่อัตราการกวน 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
- 3.3.3.5 หยุดการกวนสารละลาย นำสารละลายกรองด้วยกระบอกเข็มฉีดยา (Syringe) ต่อกับเมมเบรนขนาด 0.45 ไมครอน
- 3.3.3.6 อบถ้วยกระเบื้องเปล่าเปล่าที่ 105 องศาเซลเซียส ไล่ความชื้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3.3.3.7 ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง [ทำการบันทึกค่าน้ำหนักก่อนใส่ตัวอย่าง]
- 3.3.3.8 นำตัวอย่างปริมาตร 10 มิลลิตร ลงในถ้วยกระเบื้องโดยอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของแต่ละอัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์แต่ละชนิด
- 3.3.3.9 ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

[ทำการบันทึกค่าน้ำหนักหลังอบตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว]

3.3.3.10 นำตัวอย่างข้อ (3.3.3.8) อบซ้ำที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส

จนกว่าน้ำหนักจะคงที่ ที่ที่ศนิยมแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย 0.00xx กรัม

3.3.3.11 สร้างกราฟอัตราส่วนสารต้านการละลาย (Plot graph Anti-solvent ratio) ที่มีความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนปริมาตรสารตัวต้านการละลายทั้ง 3 ชนิดกับความสามารถการละลายโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล หาความเข้มข้นจากสูตรในข้อ (3.3.1.10)

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลและตัวต้านการละลายในการทดลอง

ขวดทดลอง	ปริมาตรของตัวทำละลาย (มิลลิลิตร)	ปริมาตรของโซเดียมเมทอกไซด์ ในเมทานอล (มิลลิลิตร)
1	0	100
2	10	90
3	20	80
4	30	70
5	40	60
6	50	50
7	60	40
8	70	30
9	80	20
10	90	10
11	100	0

3.3.4 การตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ในแอนตี้โซลเวนต์ทั้ง 3 ระบบ ได้แก่ เฮกเซน (n-Hexane), ไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) และ บิวทิลแอลกอฮอล์ (2-Butanol)

3.3.4.1 เลือกอัตราส่วนสารแอนตี้โซลเวนต์ (Anti-solvent ratio) ซึ่งใช้ผลวิเคราะห์จากข้อ (3.3.3.11) โดยใช้อัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายผสมอิมิตัวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล 3:7 5:5 และ 7:3 ของอัตราส่วนเชิงปริมาตร ตามลำดับ จะได้ปริมาตรรวมปริมาตรทั้งหมด 10 มิลลิลิตร

3.3.4.2 อบถ้วยกระเบื้องเปล่าเปล่าที่ 105 องศาเซลเซียส ไล่ความชื้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.3.4.3 ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
[ทำการบันทึกค่าน้ำหนักก่อนใส่ตัวอย่าง]

3.3.4.4 นำสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กรองด้วยเมมเบรนชนิด Cellulose Acetate 0.45 ไมครอน นำแอนตี้โซลเวนต์เติมลงไปแบบกะ ในอัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ในข้อ (3.3.4.1) ที่ไว้ประมาณ 30 นาที จนเกิดผลึก

(หมายเหตุ : การตกผลึกโดยใช้ตัวดำเนินการละลายชนิด 2-Butanol จะทำการเติมกรดอะซิติก 10 หยด ไม่ให้เกิดสีในการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์)

3.3.4.5 นำ Dropper ดูดสารละลายแยกผลึกของแข็งกับสารละลายที่เหลือจากผลึกออกจากกัน

3.3.4.6 ล้างผลึกด้วยสารตัวดำเนินการละลาย (Anti-solvent) เพียงเล็กน้อย 3-5 มิลลิลิตร

3.3.4.7 นำผลึกที่เป็นของแข็งทำให้ผลึกแห้งโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำซ้ำจนผลึกแห้งสนิทและผลึกที่อบเรียบร้อยแล้วบรรจุใส่ขวดสีชา เก็บรักษาในโถดูดความชื้น (Desiccators) (หมายเหตุ : เนื่องจากสารโซเดียมเมทอกไซด์ทำปฏิกิริยากับอากาศทำให้เกิดน้ำในผลึก ควรอบให้แห้ง และรีบเก็บในโถดูดความชื้น ไม่ควรเก็บในที่มืดส่องผ่าน) และหาค่าความเป็นผลึก (%Crystallinity)

3.3.4.8 นำสารละลายที่เหลือจากการตกผลึก จากข้อ (3.3.4.5-3.3.4.6) นำไปใส่ภาชนะที่เตรียมไว้อีกชุดหนึ่งจากข้อ (3.3.4.2-3.3.4.3) อบที่อุณหภูมิ 120

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำซ้ำจนผลึกแห้งสนิท เพื่อหาปริมาณ น้ำหนักของโซเดียมเมทอกไซด์ที่เหลือ

3.3.4.9 นำผลึกวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRD, SEM, FTIR

3.3.5 การตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ในระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ซึ่งแอนตี้โซลเวนต์ทั้ง 3 ระบบ ได้แก่ เฮกเซน (n-Hexane), ไดเมทิลคาร์บอนेट (DMC) และ (2-Butanol) เลือกใช้อัตราส่วน 5:5 มิลลิลิตรต่อมิลลิลิตร เป็นอัตราส่วนของแอนตี้โซลเวนต์ต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล (Anti-solvent : NaOH + CH₃OH)

3.3.5.1 ผลการวิเคราะห์จากข้อ (3.3.4.9) ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติผลึก

โซเดียมเมทอกไซด์เทียบกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเลือกอัตราส่วนการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ซึ่งเหมือนกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์มากที่สุด สำหรับนำมาตกผลึกในระบบจริงของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล

3.3.5.2 นำโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 300 กรัม ละลายในเมทานอล 860 มิลลิลิตร (CH₃OH) ปริมาตรสารละลายรวม 1000 มิลลิลิตร ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลาย 200 รอบ/นาที จนแน่ใจว่าระบบเข้าสู่สมดุล

3.3.5.3 เมื่อระบบเข้าสู่สมดุลแล้ว หยุดการกวนสารละลายควรทิ้งให้ของแข็งตกตะกอน

3.3.5.4 อบถ้ำยกระเบื้องเปล่าที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

3.3.5.5 ชั่งน้ำหนักถ้ำยกระเบื้องเปล่า โดยใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง [ทำการบันทึกค่าน้ำหนักก่อนใส่สารละลายเพื่อตกผลึก]

3.3.5.6 นำสารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมทานอล น้ำ และโซเดียมเมทอกไซด์ กรองด้วยเมมเบรนที่ใช้ในการกรองชนิด Cellulose Acetate 0.45 ไมครอน นำส่วนใสของสารละลายมาในปริมาตร 5 มิลลิลิตร ใส่ในถ้ำยกระเบื้อง และเติมแอนตี้โซลเวนต์ในปริมาตร 5 มิลลิลิตร ได้แก่ เฮกเซน (n-Hexane), ไดเมทิลคาร์บอนेट (DMC) และ (2-Butanol+ Acetic acid) ตามลำดับ ทั้งหมด 3 ระบบ

- 3.3.5.7 ดูดสารละลายด้วย Dropper เพื่อแยกสารละลายกับของแข็งออกจากกัน
- 3.3.5.8 ล้างผลึกด้วยสารตัวต้านการละลาย (Anti-solvent) โดยใช้แอนตี้โซลเวนต์ ปริมาณน้อยกว่า 5 มิลลิลิตร ดูดสารละลายแอนตี้โซลเวนต์ออกจากของแข็ง โดยใช้ Dropper
- 3.3.5.9 ผลึกตัวอย่างที่ได้นำไปบระเหยตัวทำละลายที่ไม่ต้องการออกไปที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 3.3.5.10 ทำการชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง [ทำการบันทึกค่าน้ำหนักหลังอบตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว]
- 3.3.5.11 ทำซ้ำข้อ (3.3.5.9) จนกว่าน้ำหนักจะคงที่ ที่ทัศนียมแตกต่างเพียงเล็กน้อย 0.00xx กรัม ด้วยวิธี Gravimetric method
- 3.3.3.12 นำผลึกวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRD และ FTIR เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ในข้อ (3.3.4.9)

3.4 การดำเนินการทดลอง

- 3.4.3 หาค่าความสามารถในการละลายโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล (Solubility) เพื่อวิเคราะห์ผลในการเลือกเทคนิคการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์
- 3.4.4 เลือกเทคนิคแอนตี้โซลเวนต์ในการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ และทำการนำตัวทำละลายต่างๆ มาทดสอบที่จุดอิ่มตัว ณ อุณหภูมิห้อง และเลือกแอนตี้โซลเวนต์ละลายในโซเดียมเมทอกไซด์ ที่ได้ความเข้มข้นต่ำสุดมาทำการทดสอบ
- 3.4.5 เลือกตัวทำละลายหรือแอนตี้โซลเวนต์มา 3 ชนิด ทำการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์
- 3.4.6 เปรียบเทียบผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้ด้วยการวิเคราะห์เครื่อง XRD, SEM, FTIR
- 3.4.7 เปรียบเทียบผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากข้อ (3.4.4) ในระบบปฏิกริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลด้วยการวิเคราะห์เครื่อง XRD และ FTIR

3.5 การเก็บรวบรวมข้อมูล

ผลการทดลองประกอบด้วย 4 ส่วน

- 3.5.3 ความสามารถในการละลาย (Solubility)
- 3.5.4 การละลาย (Dissolutions)
- 3.5.5 อัตราส่วนสารตัวต้านการละลาย (Anti-solvent ratio)
- 3.5.6 การตกผลึก (Crystallization)

3.6 วิธีวิเคราะห์ข้อมูล

3.6.3 การวิเคราะห์ผลประเมินบนฐานของแอนตี้โซลเวนต์ และ % Crystallinity

3.6.4 คุณสมบัติและค่าความเข้มข้นของผลึกที่ได้ค่าจาก XRD, SEM, FTIR

ตารางที่ 3.2 เลขคลื่นใช้ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของเครื่องมือวิเคราะห์ FTIR

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
900	C - H bending อัลคีน (หมู่แทนที่ 1 หมู่, $\text{RCH} = \text{CH}_2$)
900-1000	- OH (H_2O)
1100 - 1300	C - O stretching อีเธอร์และเอสเทอร์
1300 - 1390	O - CH_3
1382 - 1036	C - O
1400 - 1490	O - Na
1420 - 1415	C - O, C - H bending
1465 - 1450	C - H bending หมู่ CH_2
1650 - 1550	N - H bending เอมีน
1725	C = O stretching แอลดีไฮด์
3000 - 2800	C - H stretching หมู่ CH_3 , CH_2 และ CH ของอัลเคน
3600 - 3400	O - H stretching (Alcohol, H_2O)

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์

ผลการศึกษาการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ โดยเทคนิคแอนตี้โซลเว้นท์ในเครื่องตกผลึกขนาด 1000 มิลลิลิตร เริ่มจากการหาจุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล โดยการหาความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์ ณ จุดอิ่มตัวของสารละลายเดี่ยว (เมทานอล) และสารละลายผสม (เมทานอลกับแอนตี้โซลเว้นท์) เพื่อใช้ในการศึกษาการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ของโซเดียมเมทอกไซด์ เมื่อทราบจุดอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์แล้วจากนั้นทำการศึกษาการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ จำนวน 13 ชนิด ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อเลือกเป็นแอนตี้โซลเว้นท์สำหรับศึกษาการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ โดยต้องศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมด้วย (เมทานอลกับแอนตี้โซลเว้นท์) นำสารแอนตี้โซลเว้นท์ที่ได้มาศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลกับแอนตี้โซลเว้นท์ เพื่อวิเคราะห์หาอัตราส่วนของสารละลายแอนตี้โซลเว้นท์ชนิดต่างๆ ต่อสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการศึกษาการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ในสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล จากนั้นนำอัตราส่วนแอนตี้โซลเว้นท์ที่เลือกไว้ข้างต้น ซึ่งเป็นระบบที่ไม่เกิดปฏิกิริยา เพื่อใช้อัตราส่วนแอนตี้โซลเว้นท์ที่เหมาะสมสำหรับศึกษาการตกผลึกด้วยแอนตี้โซลเว้นท์อีกระบบหนึ่ง คือระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ซึ่งเป็นระบบปฏิกิริยาจริง โดยทำการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์เช่นเดียวกับการตกผลึกในระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล เพื่อเปรียบเทียบการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ด้วยแอนตี้โซลเว้นท์

4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

จากตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยความสามารถในการละลายสามารถหาได้จากความเข้มข้นของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่จุดอิ่มตัว ณ อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสามารถคำนวณด้วยวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric method) ในการทดลองใช้เวลาในการทำให้สารละลายเข้าสู่จุดอิ่มตัวที่ 72 ชั่วโมง และอัตราการกวนเท่ากันทุกสภาวะที่ 200 รอบ/นาที จากข้อมูลในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลแปรผันตรงตามอุณหภูมิ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดจากการขยายตัวของโมเลกุลในสารละลายระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ทำให้ตัวถูกละลายละลายในตัวทำละลายได้มากขึ้น [56] ในการศึกษาครั้งนี้ใช้อุณหภูมิการทดลองสูงสุดเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากจุดเดือดของเมทานอลมีค่าเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส หากทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้เมทานอลระเหยกลายเป็นไอ [57]

ตารางที่ 4.1 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

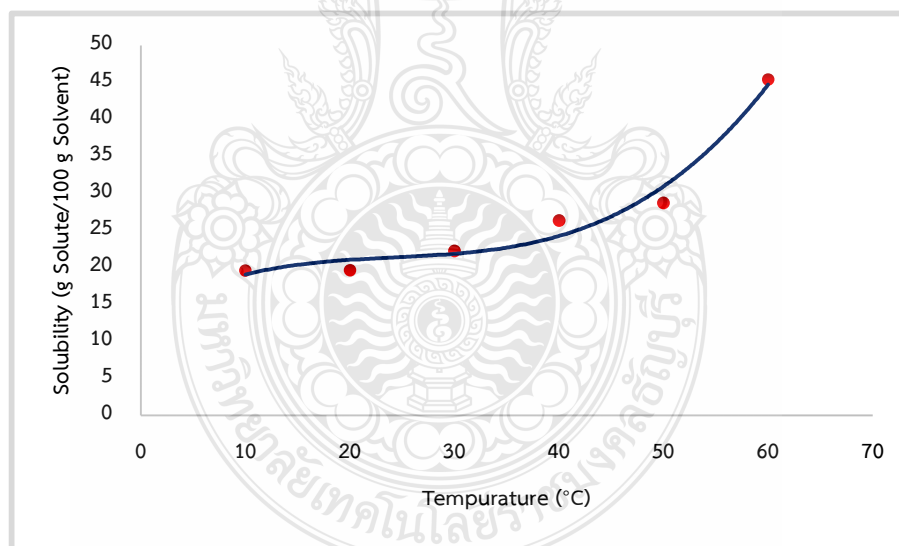
การทดลอง ที่	อุณหภูมิ, (องศาเซลเซียส)	ความสามารถการละลายของโซเดียม เมทอกไซด์ในเมทานอล, (g solute/100 g solvent)
1	10	19.57
2	20	19.61
3	30	22.23
4	40	26.31
5	50	28.71
6	60	45.41

หมายเหตุ: เติมตัวถูกละลายโซเดียมเมทอกไซด์ให้มากกว่าตัวทำละลายเมทานอล 100 กรัม
เวลาสำหรับการทดลอง 72 ชั่วโมง/อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)
อัตราการกวนสารละลาย 200 รอบ/นาที

รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อใช้ในการหาสมการความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถการละลายกับอุณหภูมิ โดยใช้สมการพหุนาม (Polynomial equation) ซึ่งจากรูปที่ 4.1 จะได้จากสมการ ดังนี้

$$\text{ความสามารถในการละลาย} = 0.0005T^3 - 0.0331T^2 + 0.871T + 13.182 \quad (4.1)$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียส โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ เท่ากับ 0.9743 จากรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าเกิดการคายความร้อนในระหว่างกระบวนการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อโซเดียมเมทอกไซด์ละลายในเมทานอลเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการละลายเพิ่มมากขึ้น หากเป็นการดูดความร้อนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายจะลดลงหรือคงที่ [2], [35] สังเกตได้ว่าลักษณะการเพิ่มขึ้นของความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเป็นแบบเอกซ์โพเนนเชียล



รูปที่ 4.1 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2 การศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

4.2.1 การศึกษาการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายเดี่ยว

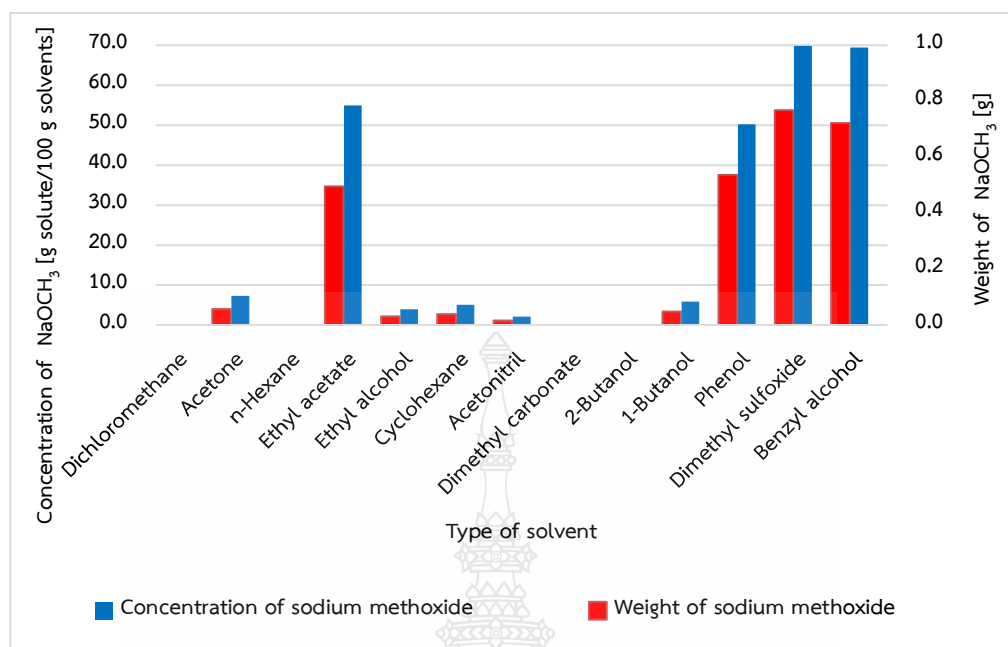
กระบวนการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์มีความจำเป็นต้องใช้ชนิดของแอนตี้โซลเว้นท์ที่เหมาะสม โดยแอนตี้โซลเว้นท์ที่เหมาะสมจะต้องไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการตกผลึก [30] ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คือการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายนั้นๆ ในการศึกษาครั้งนี้ใช้ตัวทำละลายจำนวน 13 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ประกอบด้วย เฮกเซน, โซโคลเฮกเซน, เบนซิล แอลกอฮอล์, ฟีนอล, โพรพิลแอลกอฮอล์, บิวทิลแอลกอฮอล์, เอทิลแอลกอฮอล์, เอทิลอะซิเตท, อะซิโตนไไตรล, อะซิโตน, ไดเมทิลซัลฟอกไซด์, ไดเมทิลคาร์บอเนต และไดคลอโรมีเทน ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าแอนตี้โซลเว้นท์ที่ไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ ได้แก่ เฮกเซน, บิวทิลแอลกอฮอล์, ไดเมทิลคาร์บอเนต, ไดคลอโรมีเทน เพราะเป็นสารละลายแอนตี้โซลเว้นท์ที่ไม่มีขั้ว จึงไม่สามารถละลายได้โซเดียมเมทอกไซด์ที่มีขั้ว [35] และตัวทำละลายที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมเมทอกไซด์ทำให้เกิดสี ได้แก่ บิวทิลแอลกอฮอล์ให้สีเหลือง และ อะซิโตนให้สีส้ม และ ไดคลอโรมีเทนเป็นสารก่อมะเร็งที่ให้กลิ่นฉุน ดังนั้น บิวทิลแอลกอฮอล์, อะซิโตน, ไดคลอโรมีเทน จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาเป็นแอนตี้โซลเว้นท์ นอกจากนี้ โซโคลเฮกเซน, เบนซิล แอลกอฮอล์, ฟีนอล, โพรพิลแอลกอฮอล์, เอทิลแอลกอฮอล์, เอทิลอะซิเตท, อะซิโตนไไตรล, ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ เป็นตัวทำละลายที่ละลายในโซเดียมเมทอกไซด์ เนื่องจากเป็นสารละลายมีขั้ว ดังนั้น ตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเว้นท์ ได้แก่ เฮกเซน, ไดเมทิลคาร์บอเนต และบิวทิลแอลกอฮอล์ เนื่องจากแอนตี้โซลเว้นท์บิวทิลแอลกอฮอล์เป็นสารแอนตี้โซลเว้นท์ที่น่าสนใจ เพราะแอนตี้โซลเว้นท์บิวทิลแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนสีโซเดียมเมทอกไซด์ที่ให้สีเหลือง แต่โซเดียมเมทอกไซด์ไม่ละลายในบิวทิลแอลกอฮอล์จึงนำมาทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยกรดอะซิติกทำให้ไม่มีการเกิดสีของโซเดียมเมทอกไซด์ โดยการหยุดสารละลายกรดอะซิติกจะเกิดการแลกเปลี่ยน Cation ของ Na^+ กับ Anion ของ H^- โดยเกิดการแพร่ (Release) ของ Na^+ ในระบบที่มีเมทานอลหรือเป็นสารอินทรีย์ (Organic compound) ที่สามารถปล่อย H^- ไปมาจนเกิดผลิตภัณฑ์โซเดียมเมทอกไซด์ที่ไม่บริสุทธิ์ คือการเกิดสารใหม่ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นสารโซเดียมอะซิเตตนั่นเอง [5]

ตารางที่ 4.2 ความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ที่อุณหภูมิห้องในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

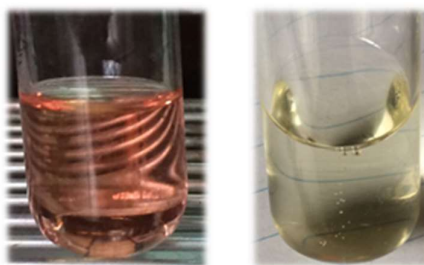
ตัวทำละลาย	ลักษณะทาง		น้ำหนัก ของโซเดียม เมทอกไซด์, (g)	ความเข้มข้น ของโซเดียมเมทอกไซด์, (g solute/100 g solvent)
	กายภาพ			
	สี	กลิ่น		
เฮกเซน	-	-	0.0000	0.00
ไซโคลเฮกเซน	-	-	0.0392	5.03
เบนซิล แอลกอฮอล์	-	-	0.7217	69.39
ฟีนอล	-	-	0.5371	50.20
โพรพิลแอลกอฮอล์	-	-	0.0472	5.83
บิวทิลแอลกอฮอล์	เหลือง	-	0.0000	0.00
เอทิลแอลกอฮอล์	-	-	0.0309	3.91
เอทิลอะซิเตท	-	-	0.4950	54.88
อะซิโตนไนไตรล์	-	-	0.0160	2.04
อะซิโตน	ส้ม	-	0.0574	7.32
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์	-	-	0.7675	69.77
ไดเมทิลคาร์บอนेट	-	-	0.0000	0.00
ไดคลอโรมีเทน	-	กลิ่นฉุน	0.0000	0.00

จากรูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและน้ำหนักของโซเดียมเมทอกไซด์กับชนิดของตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ข้อมูลได้ชัดเจนยิ่งขึ้นในการเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับเป็นแอนตี้โซลเวนต์ จะเห็นได้ว่าตัวทำละลายที่ไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์คือ เฮกเซน, บิวทิลแอลกอฮอล์, ไดเมทิลคาร์บอนेट, ไดคลอโรมีเทน อีกทั้งในส่วนตัวทำละลายที่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้เพียงเล็กน้อย คือ ไซโคลเฮกเซน, โพรพิลแอลกอฮอล์, เอทิลแอลกอฮอล์, อะซิโตนไนไตรล์, อะซิโตน และสุดท้ายตัวทำละลายที่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้มากที่สุด คือ เบนซิลแอลกอฮอล์, ฟีนอล, เอทิลอะซิเตท, ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ เพราะตัวถูกละลายเป็นไอออนิก (Ionic solute) ละลายในสารละลายที่มีขั้ว เมื่อถูกผสมเข้าด้วยกันทำให้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นสารละลายไอออนิก ดังนั้นจึงสามารถละลายในสารละลายที่มีขั้วได้ [5]



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโซเดียมเมทอกไซด์ และน้ำหนักของโซเดียมเมทอกไซด์กับชนิดของตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้อง

รูปที่ 4.3 ผลของสีสารละลายหลังการผสมระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์กับตัวทำละลายจะเห็นได้ว่ามีตัวทำละลาย 2 ชนิด ที่มีการเปลี่ยนแปลงสีหลังจากการผสมระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์กับตัวทำละลาย ได้แก่ อะซิโตน และบิวทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์กับตัวทำละลาย เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่าง Anion กับ Cation ซึ่งสามารถหยุดปฏิกิริยาได้โดยการเติมกรด สำหรับบิวทิลแอลกอฮอล์ถึงแม้จะมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแต่ไม่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ และสามารถเติมกรดอะซิติกเพื่อไม่ให้เกิดสีเหลืองได้ ดังนั้นจึงทำการทดลองใช้เป็นแอนตี้โซลเวนต์ [5]



(a.)

(b.)

รูปที่ 4.3 สีของสารละลายหลังการผสมระหว่างโซเดียมเมทอกไซด์กับตัวทำละลาย

- a. โซเดียมเมทอกไซด์ถูกละลายในอะซิโตนให้สีส้ม
- b. โซเดียมเมทอกไซด์ถูกละลายในบิวทิลแอลกอฮอล์ให้สีเหลือง

4.2.2 การศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2.1 ตัวทำละลายที่เลือกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ได้แก่ เฮกเซน, ไดเมทิลคาร์บอนेट และบิวทิลแอลกอฮอล์ โดยในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม 3 ระบบ ได้แก่ เฮกเซนกับเมทานอล ไดเมทิลคาร์บอนेटกับเมทานอล และบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล ตามลำดับ ซึ่งแต่ละระบบได้ทำการทดลองที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์กับเมทานอล ดังต่อไปนี้ 0:10 1:9 2:8 3:7 4:6 5:5 6:4 7:3 8:2 9:1 และ 10:0 ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.3 ซึ่งแสดงความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่าง เฮกเซนกับเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส โดยอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ได้มีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนต่างๆ ของเฮกเซนจาก 0-100 มิลลิลิตร และปริมาตรของเมทานอล จาก 100-0 มิลลิลิตร จะเห็นได้ว่าความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ลดลง เมื่ออัตราส่วนเชิงปริมาตรของแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนเพิ่มมากขึ้น ที่ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนไม่สามารถละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณเฮกเซนลงไป จึงทำให้ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ลดลง แต่ที่อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส พบว่าที่อัตราส่วน 1:9 และ 2:8 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเมื่อเติมเฮกเซนลงไปเพียงเล็กน้อยจะทำให้สารละลายผสมเกิดเป็นสารละลายอิมตัวยิ่งยวดทำให้ความสามารถในการละลายเพิ่มขึ้น สำหรับอัตราส่วนอื่นๆ เมื่อเฮกเซนเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ลดลง เช่นเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.3 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่าง
เฮกเซนต่อเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนเชิงปริมาตร		อุณหภูมิ 33	อุณหภูมิ 60
เฮกเซน, (มิลลิลิตร)	โซเดียมเมทอกไซด์ใน เมทานอล, (มิลลิลิตร)	องศาเซลเซียส (g solute/100g solvent)	องศาเซลเซียส (g solute/100g solvent)
0	100	24.7088	45.6143
10	90	32.3537	35.6933
20	80	28.3249	33.8013
30	70	23.7140	32.8511
40	60	19.3709	34.5729
50	50	16.4789	32.0752
60	40	13.7723	31.6918
70	30	9.8794	29.4225
80	20	7.3545	11.1130
90	10	3.7554	4.8382
100	0	0.0000	0.0000

รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ เพื่อใช้ในการหาสมการความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถการละลายกับอัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนต่อเมทานอล ซึ่งใช้อัตราส่วนระหว่างแอนตี้โซลเวนต์จาก 0-100 มิลลิลิตร และเมทานอลจาก 100-0 มิลลิลิตร ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ลดลง เมื่ออัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์กับตัวทำละลาย (Volume fraction, V) ของเฮกเซนกับเมทานอลเพิ่มมากขึ้น ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-square) ที่อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.9812 โดยใช้สมการเส้นตรง (linear equation) ในการหาความสัมพันธ์ดังกล่าว จากรูปที่ 4.4 จะได้สมการ ดังนี้

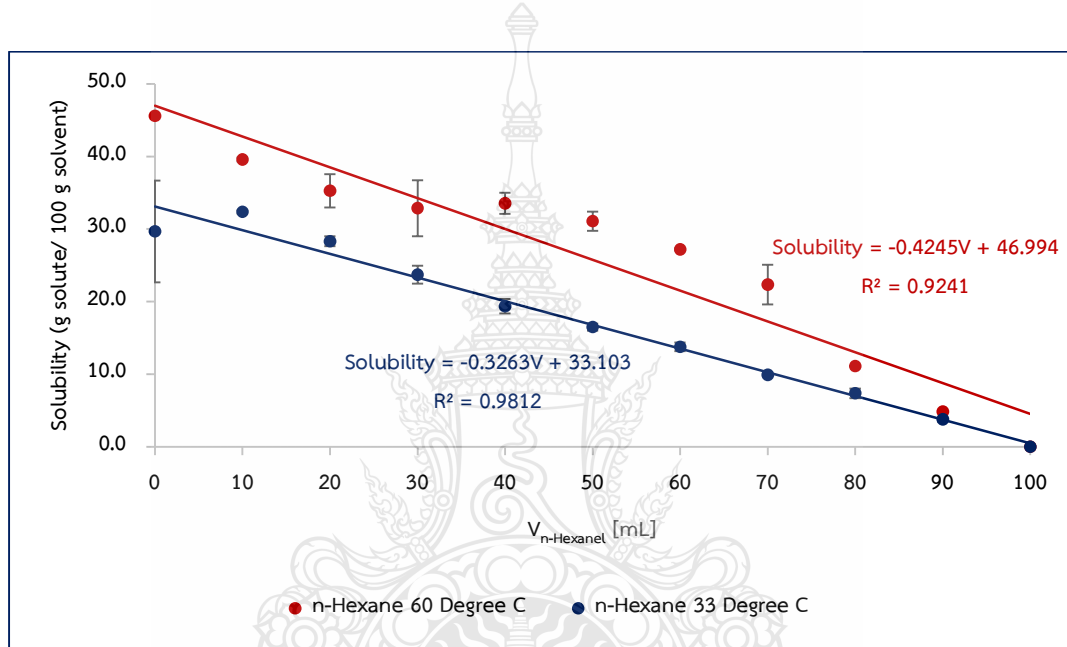
$$\text{ความสามารถในการละลาย} = - 0.3263V + 33.103 \quad (4.2)$$

เมื่อ V คือ อัตราส่วนเชิงปริมาตร ระหว่างเฮกเซนกับเมทานอล

และสมการความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์กับอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างเฮกเซนกับเมทานอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9241

$$\text{ความสามารถการละลาย} = -0.4245V + 46.994 \quad (4.3)$$

เมื่อ V คือ อัตราส่วนเชิงปริมาตร ระหว่างเฮกเซนกับเมทานอล



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนกับเมทานอล และอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมระหว่างไดเมทิลคาร์บอนเตต่อเมทานอล โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างแอนตี้โซลเวนต์ต่อตัวทำละลายเช่นเดียวกับระบบเฮกเซนต่อเมทานอลจะเห็นได้ว่าความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมลดลง เมื่ออัตราส่วนของแอนตี้โซลเวนต์ที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับระบบเฮกเซนต่อเมทานอล เนื่องจากโซเดียมเมทอกไซด์จะละลายได้ดีในตัวทำละลายเมทานอลในอัตราส่วนที่มากกว่า เพราะโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลเป็นสารเคมีที่มีขั้ว สารมีขั้วจะละลายได้ดีในสารที่มีขั้วเหมือนกัน [2]

ตารางที่ 4.4 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่าง ไดเมทิลคาร์บอนेटกับเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนเชิงปริมาตร		อุณหภูมิ 33	อุณหภูมิ 60
ไดเมทิลคาร์บอนेट, (มิลลิลิตร)	โซเดียมเมทอกไซด์ใน เมทานอล, (มิลลิลิตร)	องศาเซลเซียส (g solute/100g solvent)	องศาเซลเซียส (g solute/100g solvent)
0	100	25.8125	45.8855
10	90	24.6267	46.5885
20	80	22.3897	39.1105
30	70	18.9607	28.6800
40	60	16.3277	25.0885
50	50	13.1718	19.0160
60	40	10.0073	16.8475
70	30	7.5337	10.3935
80	20	4.9392	6.6290
90	10	2.4846	3.5290
100	0	0.0000	0.0000

รูปที่ 4.5 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटต่อเมทานอลที่อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส สามารถหาได้จากสมการ ดังนี้

$$\text{ความสามารถในการละลาย} = - 0.272V + 26.894 \quad (4.4)$$

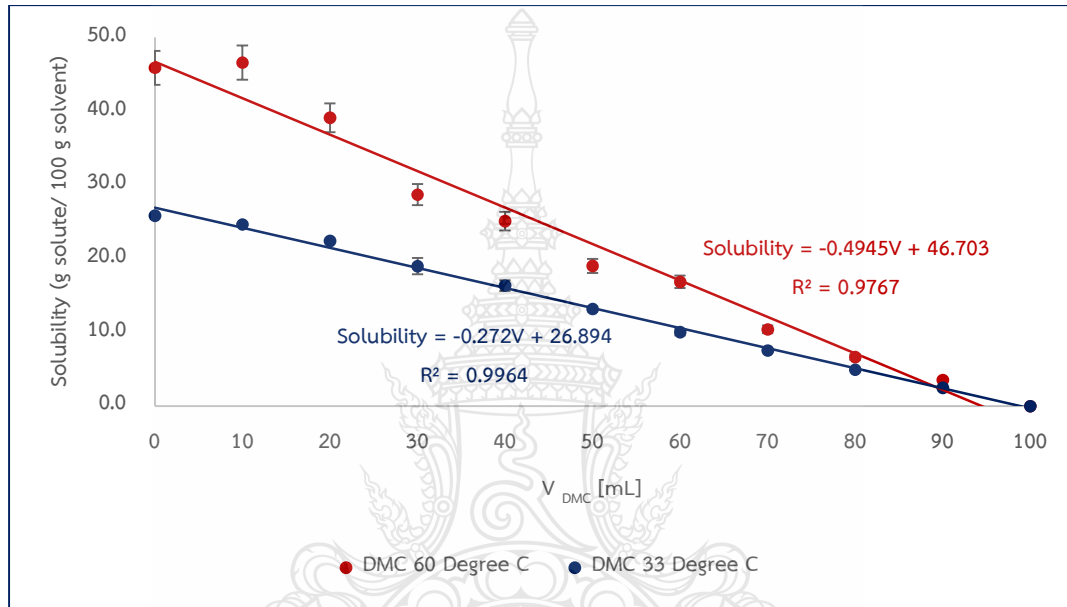
เมื่อ V คือ อัตราส่วนเชิงปริมาตร ระหว่างไดเมทิลคาร์บอนेटกับเมทานอล

เมื่ออัตราส่วนของไดเมทิลคาร์บอนेटเพิ่มขึ้น ความสามารถในการละลายโซเดียมเมทอกไซด์ลดลง ได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9964 เนื่องจากสมการความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสม มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเข้าใกล้ 1 จึงสามารถใช้สมการนี้ในการคำนวณค่าความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมระหว่างแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटกับเมทานอลได้เป็นอย่างดี และสารละลายผสมระหว่างแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेट

ต่อเมทานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สามารถหาได้จากสมการที่ได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9767 ดังนี้

$$\text{ความสามารถการละลาย} = -0.4945V + 46.703 \quad (4.5)$$

เมื่อ V คือ อัตราส่วนเชิงปริมาตร ระหว่าง ไดเมทิลคาร์บอนเนตกับเมทานอล



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโพลีดีเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างไดเมทิลคาร์บอนเนตกับเมทานอลและอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.5 ความสามารถในการละลายของโพลีดีเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่าง (บิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล) เมื่อสารละลายผสมระหว่างแอนตี้ไซลเวนท์บิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล มีอัตราส่วนเพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถในการละลายของโพลีดีเมทอกไซด์จะลดลง เนื่องจากบิวทิลแอลกอฮอล์เป็นสารไม่มีขั้ว ดังนั้นจะไม่ละลายโพลีดีเมทอกไซด์ เพราะโพลีดีเมทอกไซด์มีขั้ว [28],[29]

ตารางที่ 4.5 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่าง
บิวทิลแอลกอฮอล์ต่อเมทานอล ที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนเชิงปริมาตร		อุณหภูมิ 33	อุณหภูมิ 60
บิวทิลแอลกอฮอล์, (มิลลิลิตร)	โซเดียมเมทอกไซด์ใน เมทานอล, (มิลลิลิตร)	องศาเซลเซียส (g solute/100g solvent)	องศาเซลเซียส (g solute/100g solvent)
0	100	25.5276	45.3933
10	90	20.2384	37.3300
20	80	18.1043	31.2766
30	70	15.5338	24.8112
40	60	13.2067	20.3103
50	50	9.7543	17.5345
60	40	9.8051	18.9682
70	30	7.0159	12.0155
80	20	4.3818	6.0332
90	10	2.2215	4.3793
100	0	0.0000	0.0000

รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอลที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรต่างๆ สามารถหาสมการความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์กับอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนดีโซลเว้นท์บิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอลที่อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส ได้ดังสมการ

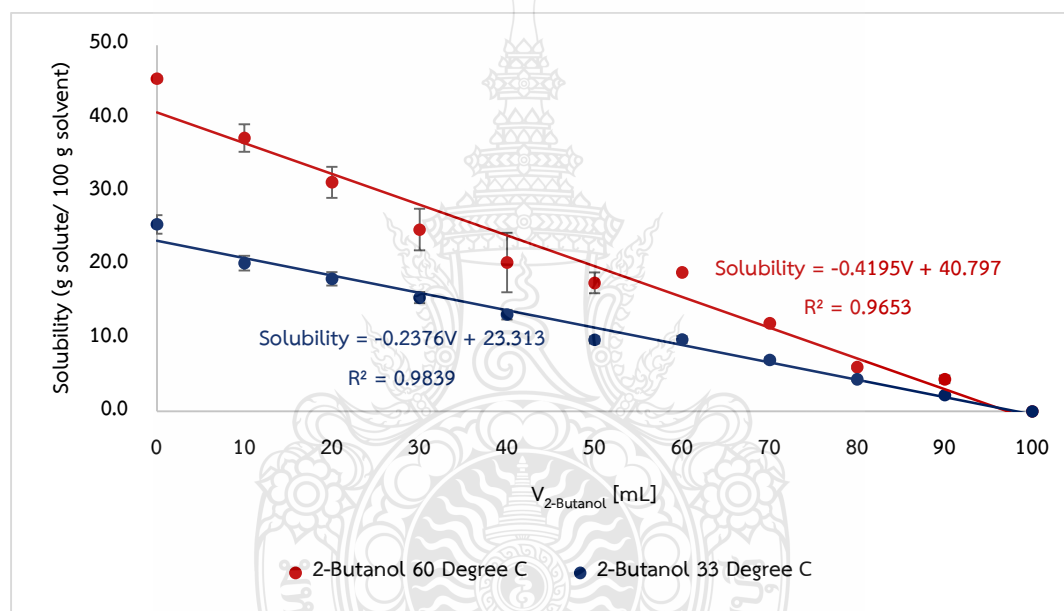
$$\text{ความสามารถการละลาย} = - 0.2376V + 23.313 \quad (4.6)$$

เมื่อ V คือ อัตราส่วนเชิงปริมาตร ระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล
เมื่ออัตราส่วนของบิวทิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ความสามารถในการละลายโซเดียมเมทอกไซด์ลดลงในสารละลายผสม ได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9839 ถ้าต้องการหาความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล สามารถนำสมการที่

4.6 และ 4.7 หาความสามารถในการละลายของสารละลายผสมที่อัตราส่วนที่ต้องการได้ และความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถการละลายกับอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล เมื่ออัตราส่วนเชิงปริมาตรของบิวทิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ความสามารถในการละลายโซเดียมเมทอกไซด์ลดลงในสารละลายผสม ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9653 ได้ดังสมการ

$$\text{ความสามารถการละลาย} = -0.4195V + 40.797 \quad (4.7)$$

เมื่อ V คือ อัตราส่วนเชิงปริมาตร ระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมระหว่างบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอลและอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่อุณหภูมิ 33 และ 60 องศาเซลเซียส

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม 3 ระบบ ได้แก่ เฮกเซนกับเมทานอล โดเมทิลคาร์บอนเตกับเมทานอล และบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล สมการที่ 4.2-4.7 สามารถใช้คำนวณหาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมชนิดต่างๆ ได้ ซึ่งสมการความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมเป็นแบบสมการเส้นตรง เนื่องจากความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัว

ทำละลายผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส ดังนั้นเพื่อให้การทดลองการตกผลึกเห็นผลที่ชัดเจนจึงเลือกใช้อุณหภูมิในการตกผลึกเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.4-4.6 จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณแอนตี้โซลเวนต์เพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ลดลงซึ่งส่งผลต่อสภาพอิมิตัวยิ่งยวดของระบบโดยเมื่อสภาพอิมิตัวยิ่งยวดมีค่าน้อยจะทำให้การตกผลึกเกิดขึ้นอย่างช้าๆ และเมื่อสภาพอิมิตัวยิ่งยวดมีค่ามากจะทำให้การตกผลึกเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์กับสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลจึงเลือกอัตราส่วนเชิงปริมาตรจำนวน 3 ค่า ได้แก่ 3:7 5:5 และ 7:3 เพื่อศึกษาการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ของโซเดียมเมทอกไซด์ต่อไป

4.3 การศึกษาการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ของโซเดียมเมทอกไซด์

4.3.1 ศึกษาอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์กับสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล และชนิดของแอนตี้โซลเวนต์สำหรับการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์

เนื่องจากความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่จุดอิมิตัวไม่สามารถตกผลึกได้ด้วย การเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ เพราะความชันของกราฟต่ำทำให้เมื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิสถานะอิมิตัวยิ่งยวดที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยส่งผลให้การตกผลึกเกิดขึ้นน้อยกว่ากราฟที่มีความชันสูง ดังนั้นจึงต้องหาความสัมพันธ์ของความสามารถในการละลายในตัวทำละลายชนิดอื่น โดยเปรียบเทียบค่าความสามารถในการละลายที่คำนวณโดยสมการที่ได้จากค่าการทดลองในหัวข้อ 4.2 และค่าอัตราส่วนเชิงปริมาตรของแอนตี้โซลเวนต์ที่เติมส่งผลต่อโครงสร้างลักษณะผลึก

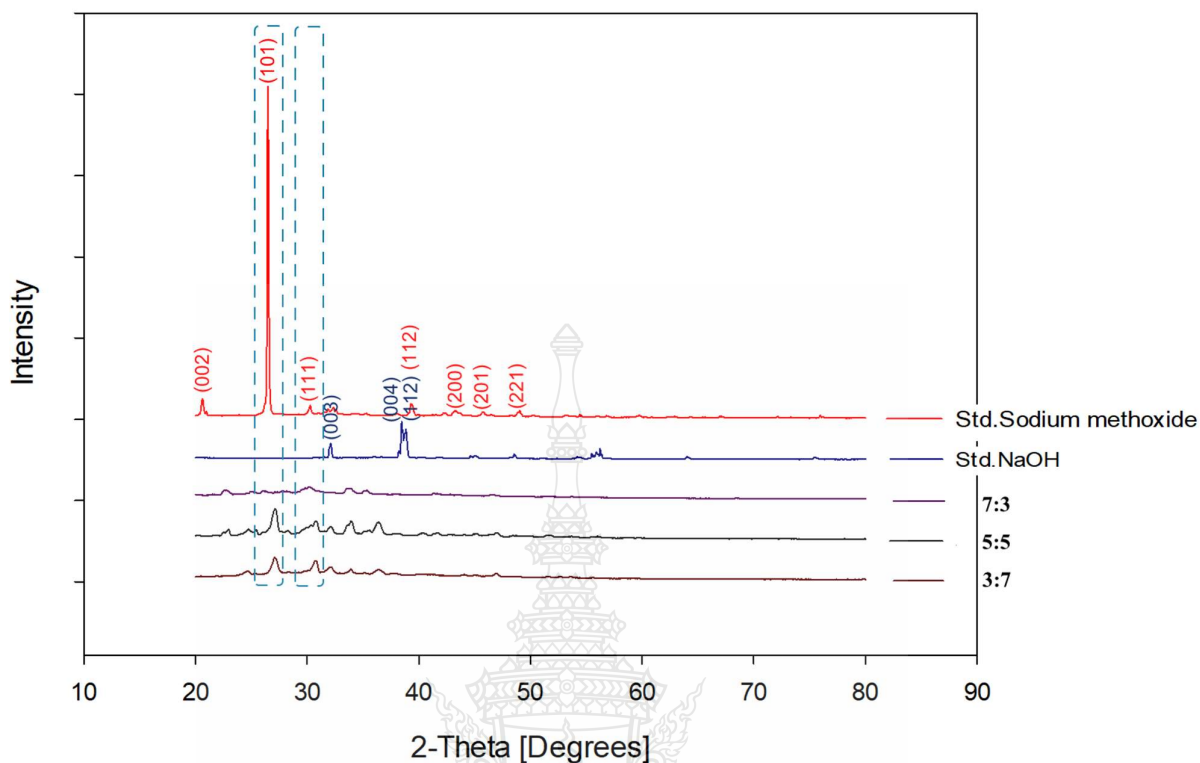
4.3.1.1 ผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer (XRD)) ของระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยมุมขนาด 20-80 องศา ชนิด 2-Theta เพื่อดูลักษณะโครงสร้างผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ ที่ได้จากการตกผลึกในอัตราส่วนเชิงปริมาตรของแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่ 3:7 5:5 และ 7:3 ตามลำดับ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากรูปที่ 4.7 พบว่าสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 26.5 และให้ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 20.6, 30.1, 39.5, 43.3, 45.7, 49.1 เมื่อเปรียบเทียบกราฟของสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ซึ่งวิเคราะห์ด้วยมุมขนาด 5-65 องศา พบว่าให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 24.0 และให้ Intensity ต่ำ

ที่ 2-Theta = 32.0, 37.0, 39.0, 43.0, 45.0, 48.0 และ 49.0 โดยประมาณ [20] ซึ่งจะเห็นว่าสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ที่ให้ 2-Theta = 39.0, 43.0, 45.0 และ 49.0 เหมือนกันกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากผลการวิเคราะห์เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์มี Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 35.8 และ Intensity อื่นๆ ที่ 2-Theta = 38.8 และ 32.1 เมื่อเปรียบเทียบกราฟของสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งวิเคราะห์ด้วยมุมขนาด 10-60 องศา พบว่าให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 38.0 และให้ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 32.0 โดยประมาณ [55] พบว่าสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ 2-Theta ที่เหมือนกันที่ 2-Theta = 32.0 และ 38.0 ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์เช่นกัน โดยผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นดังต่อไปนี้ จะเห็นได้ว่าโครงสร้างผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ มีดังต่อไปนี้

- 1) ระบบของเฮกเซนกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

จากรูปที่ 4.7 ซึ่งแสดงโครงสร้างผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 มี Intensity ที่ 2-Theta = 22.7, 30.1, 33.7 และ 35.2 จะเห็นได้ว่าค่า Intensity ต่ำเนื่องจากของแข็งที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำ ซึ่งมีสาเหตุมาจากปริมาตรแอนตี้โซลเว้นท์มากทำให้เกิดสภาวะอิมตัวยิ่งยวดสูงและเกิดผลึกเร็ว ทำให้เกิดค่าความเป็นผลึกต่ำจึงไม่สามารถบอกได้ว่าเกิดสารได้ เนื่องจากค่า 2-Theta ให้ Intensity ต่ำ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 27.1 และ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 30.8, 32.1, 34.0, 36.3 และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 27.1 และ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 30.8, 32.1, 33.9, 36.3 เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งกราฟของสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าอัตราส่วนผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 กับ 3:7 ตามลำดับ ผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ค่า Intensity เหมือนกันที่ 2-Theta = 30.8, 32.1, 34.0, 36.3 ซึ่งการตกผลึกด้วยเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเว้นท์เกิดกราฟของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2-Theta = 32.1



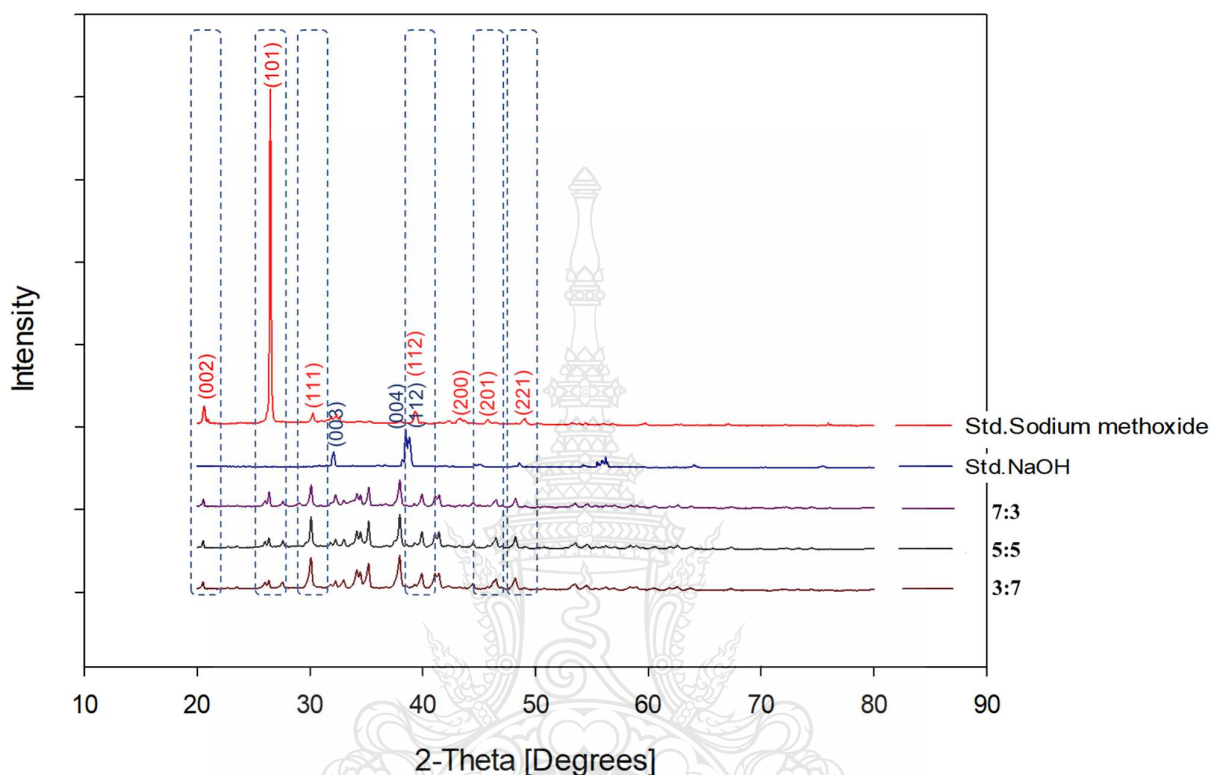
รูปที่ 4.7 โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบ

แยกเซนกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ

- 2) ระบบของไดเมทิลคาร์บอนेटกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์
ในเมทานอล

จากรูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์การตกผลึกที่ใช้ไดเมทิลคาร์บอนेटเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 37.9 และ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 20.6, 26.5, 30.1, 36.3 ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 37.9 กับ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 20.6, 26.5, 30.1, 39.5 และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 37.9 กับ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 20.6, 26.5, 30.1, 39.5 จากกราฟรูปที่ 4.8 พบว่าอัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 5:5 และ 7:3 โครงสร้างลักษณะผลึกเหมือนกันทั้ง 3 อัตราส่วน และเกิดกราฟของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ 2-Theta = 20.6, 26.5, 30.1, 39.5 ซึ่งยังพบว่า Intensity เพิ่มขึ้นจำนวน 4 กราฟที่ 2-Theta = 34.4 และ 39.0 เป็นของสารโซเดียมเมทอกไซด์ และ Intensity ที่ 2-Theta = 35.3 และ 35.9 เป็นของสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นการใช้แอนตี้โซลเวนต์

โดเมทิลคาร์บอนेटพบว่าทั้ง 3 อัตราส่วนมีความเป็นผลึกสูง ดังนั้นสารที่เกิดขึ้นคือสารของโซเดียมเมทอกไซด์และสารของโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.8 โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบ

โดเมทิลคาร์บอนेटกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ

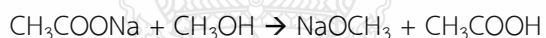
- 3) ระบบของบิวทิลแอลกอฮอล์กับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

จากรูปที่ 4.9 วิเคราะห์การตกผลึกที่ใช้บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนติโซลเวนต์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 27.1 กับ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 24.8, 30.9, 32.2, 34.1, 36.5 ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 27.1 กับ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 24.8, 30.9, 32.2, 36.5 และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 27.1 และ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 24.8, 30.9, 32.2, 36.5 จากกราฟรูปที่ 4.9 โดยใช้บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนติโซลเวนต์พบว่าอัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 เกิด Intensity เพิ่มขึ้นที่ 2-Theta = 34.1 เป็นของสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้น และ

ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 และ 3:7 มีโครงสร้างลักษณะผลึกที่เหมือนกัน และการตกผลึกด้วยบิวทิล แอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนติโซลเวนต์เกิดโซเดียมอะซิเตต [3] จากกระบวนการทดลอง ดังสมการเคมี ดังนี้

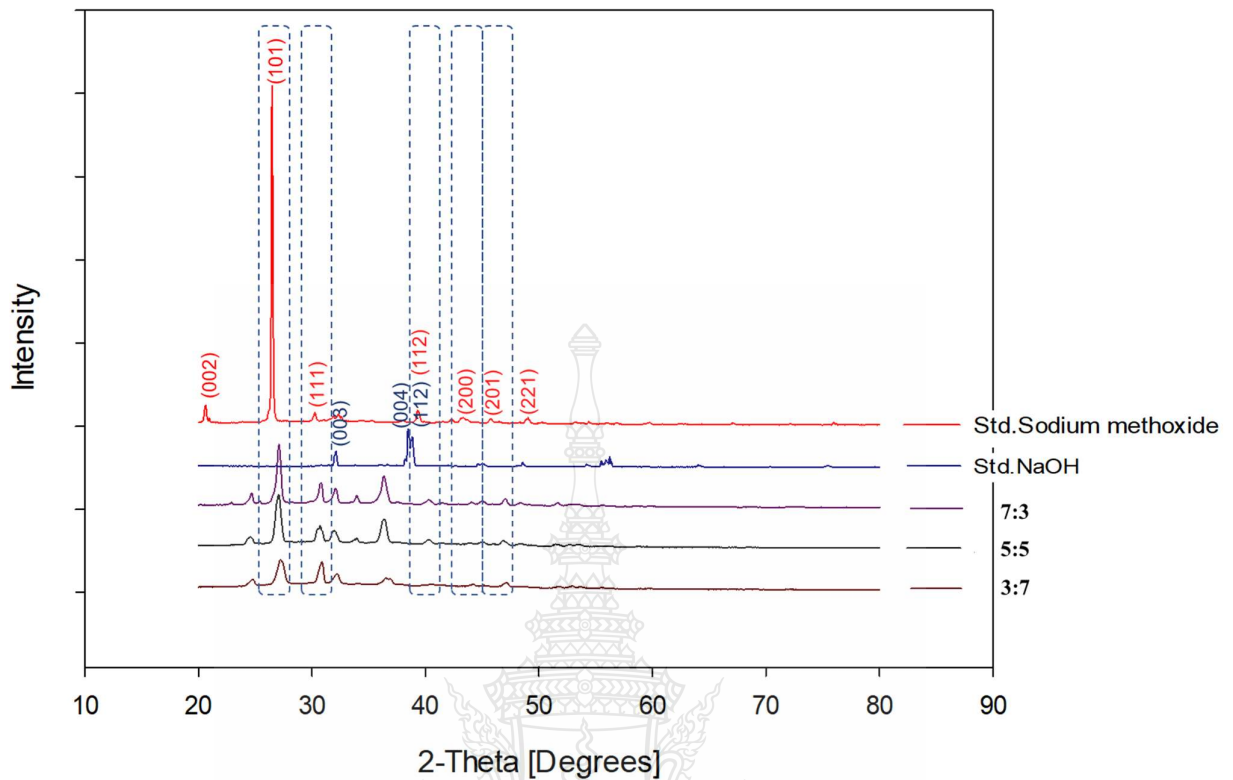


จะสังเกตได้ว่าเมื่อเติมแอนติโซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์ทำให้เกิดปฏิกิริยากับโซเดียมเมทอกไซด์ ซึ่งเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีเหลือง ดังนั้นเมื่อเติมกรดอะซิติกทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองกลับไปเป็นไม่มีสี เป็นผลึกสีขาว จึงสามารถอธิบายได้ว่าเป็นกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ที่ใช้วิธีการทดลองที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้เมมเบรนแบบ (Multitude membrane) ซึ่งเมทานอลจะถูกแยกออกเป็นโปรตรอนและไอออน (Alkoxide) เพื่อทำปฏิกิริยากับโซเดียมไอออนที่แยกออกมาจากโซเดียมอะซิเตต เกิดเป็นโซเดียมเมทอกไซด์ [5] ดังปฏิกิริยาเคมีที่แสดงด้านล่าง



เพราะฉะนั้นกราฟที่ 2-Theta = 24.8, 30.9, 32.2, 36.5 เหมือนกันทั้ง 3 อัตราส่วน มีความเป็นผลึกสูง ให้สารที่เกิดขึ้นทั้งสารของโซเดียมเมทอกไซด์และสารของโซเดียมอะซิเตต





รูปที่ 4.9 โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบ

บิวทิลแอลกอฮอล์กับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ

4) ค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของระบบสารอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล จากตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์มีค่าความเป็นผลึกที่ 69.19 เปอร์เซ็นต์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าความเป็นผลึกที่ 52.11 เปอร์เซ็นต์ พบว่าเมื่อเติมแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 ได้ค่าความเป็นผลึกต่ำที่ 14.74 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากปริมาตรแอนตี้โซลเวนต์มากเกินไปทำให้เกิดสภาพอิ่มตัวยิ่งยวดสูงและเกิดผลึกเร็ว ทำให้เกิดค่าความเป็นผลึกต่ำจึงไม่สามารถบอกได้ว่าเกิดสารได้ ดังนั้นจะเห็นว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมจากการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซน ไดเมทิลคาร์บอนेट และบิวทิลแอลกอฮอล์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ให้ค่าความเป็นผลึกสูงที่ 21.60 38.88 และ 31.65 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซน และไดเมทิลคาร์บอนेट ให้ค่าความเป็นผลึกสูงในอัตราส่วนที่ 5:5 โดยแอนตี้โซลเวนต์ไม่เกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและโซเดียมเมทอกไซด์ แต่สารแอนตี้โซลเวนต์

ของบิวทิลแอลกอฮอล์ให้ค่าความเป็นผลึกสูงที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 ได้ 36.09 เปอร์เซ็นต์ เกิดจากการเติมกรดอะซิติกเข้าไปในกระบวนการจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาจากสีเหลืองเปลี่ยนไปเป็นไม่มีสี ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่เหมาะสมคืออัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 5:5 เพื่อนำไปใช้ในระบบของปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลต่อไป

ตารางที่ 4.6 ค่าการคำนวณความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของระบบสารอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล

ระบบ	แอนติโซลเวนต์	อัตราส่วนเชิงปริมาตร	% Crystallinity [XRD measurements]
สารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์	-	-	69.19 %
สารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์	-	-	52.11 %
ระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล	เฮกเซน	3:7	20.30 %
		5:5	21.60 %
		7:3	14.74 %
	ไดเมทิลคาร์บอนเนต	3:7	31.90 %
		5:5	38.88 %
		7:3	29.73 %
	บิวทิลแอลกอฮอล์	3:7	26.33 %
		5:5	31.65 %
		7:3	36.09 %

4.3.1.2 ผลวิเคราะห์โมเลกุลของผลึกโดยเครื่องฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR))

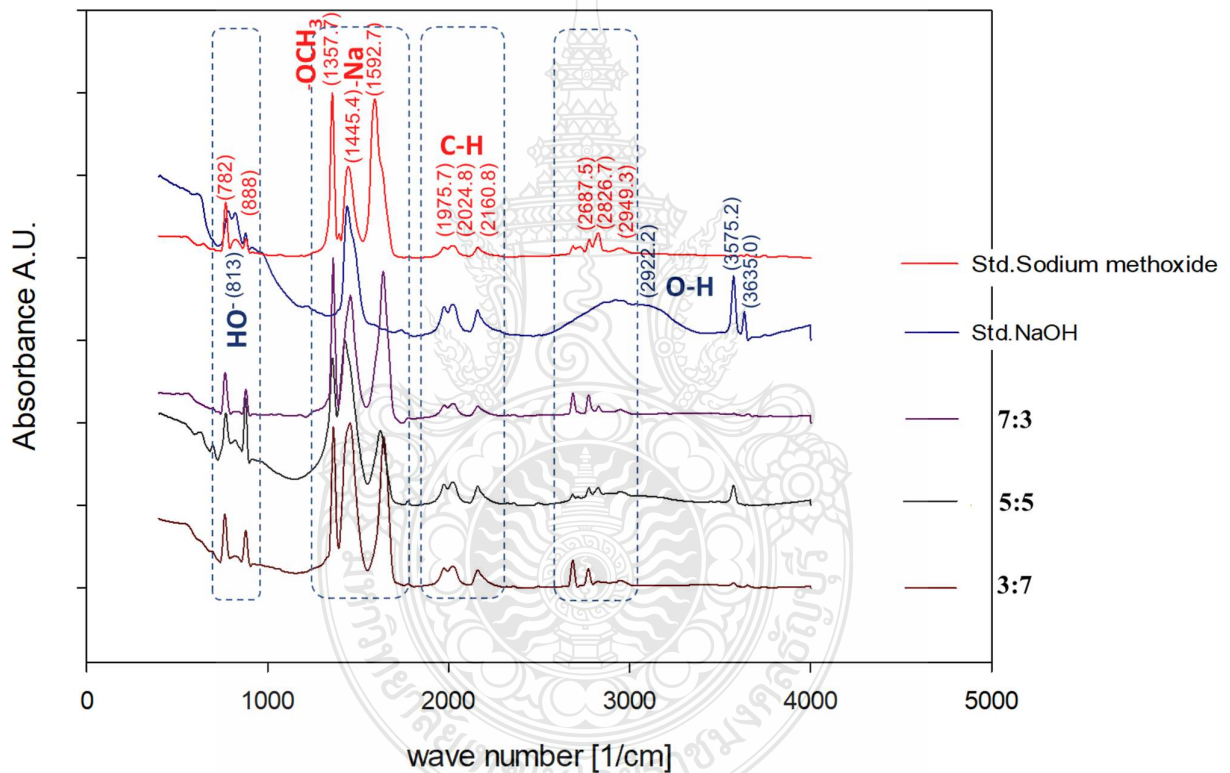
สำหรับระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลจะต้องทราบถึงผลการวิเคราะห์ของสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ให้เลขคลื่นที่ 1357.7, 1445.4, 1592.7, 1975.7, 2024.8, 2160.8, 2687.5, 2826.7, 2949.3 cm^{-1} โดยเลขคลื่นที่สำคัญบอกถึงความเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารมาตรฐาน

โซเดียมเมทอกไซด์คือเลขคลื่นที่ 1445.4 เกิดหมู่ฟังก์ชัน (Sodium alkaline; O – Na) ของโซเดียม เลขคลื่นที่ 1357.7 cm^{-1} เกิดหมู่ฟังก์ชัน (Methoxide; $-\text{OCH}_3$) ของเมทอกไซด์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้เลขคลื่นที่ 1440.0, 1975.5, 2023.1, 2160.4, 2922.2, 3575.2, 3635.0 cm^{-1} ซึ่งกราฟหลักที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเลขคลื่นที่ 1440.0 cm^{-1} เกิดหมู่ฟังก์ชัน (Sodium alkaline; O – Na) ของโซเดียม เหมือนกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ และเลขคลื่น 2800-4000 cm^{-1} เกิดหมู่ฟังก์ชัน ($-\text{OH}$) ของแอลกอฮอล์หรือน้ำ เนื่องจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ไม่สามารถระบุหมู่ฟังก์ชันของสารที่ตกผลึกออกมาได้ ดังนั้นจึงต้องวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูอริเยร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันและชนิดของสารที่ได้จากการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ จะแสดงในรูปที่ 4.10-4.12 ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์โซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายอิมิตัวโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 5:5 และ 7:3 ตามลำดับพบว่า

- 1) ระบบของเฮกเซนกับสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

รูปที่ 4.10 แสดงผลการเปรียบเทียบผลึกที่ได้จากการตกผลึกแบบแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายอิมิตัวโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่ใช้เฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ พบว่าที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 เกิดโซเดียมเมทอกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือ ($\text{O} - \text{CH}_3$) ที่เลขคลื่น 1363.1 cm^{-1} ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน ($\text{O} - \text{Na}$) ที่เลขคลื่น 1458.0 cm^{-1} ของโซเดียม จะเห็นได้ว่าไม่เกิดน้ำหรือความชื้นกับสาร ดังนั้นสารที่ได้คือสารของโซเดียมเมทอกไซด์ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 เกิดโซเดียมเมทอกไซด์ที่เลขคลื่น 1975.0, 2160.5, 2826.3, 2949.4 cm^{-1} และเกิดโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เลขคลื่น 914.0 cm^{-1} มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือ ($\text{O} - \text{CH}_3$) ที่เลขคลื่น 1359.0 cm^{-1} ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน ($\text{O} - \text{Na}$) ที่เลขคลื่น 1427.7 cm^{-1} ของโซเดียม หมู่ฟังก์ชัน ($\text{O}-\text{H}$ stretching) ที่เลขคลื่น 3574.9 cm^{-1} ของแอลกอฮอล์หรือน้ำ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 เกิดหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือ หมู่ฟังก์ชัน ($\text{O} - \text{CH}_3$) ที่เลขคลื่น 1363.8 cm^{-1} ของเมทอกไซด์ ($\text{O} - \text{Na}$) ที่เลขคลื่น 1455.7 cm^{-1} ของโซเดียม ($\text{O}-\text{H}$ stretching) ที่เลขคลื่น 3574.2 cm^{-1} ของแอลกอฮอล์หรือน้ำ เพราะฉะนั้นที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 เกิดโซเดียมเมทอกไซด์ในระบบของสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล แต่ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 และ 3:7 เกิดสารของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขึ้นพร้อมกันกับสารของโซเดียมเมทอกไซด์เกิดขึ้นในระบบด้วยเช่นกัน เพราะสาเหตุเกิดจากน้ำ ($\text{O}-\text{H}$ stretching) หรือ $-\text{OH}$ group ของหมู่แอลกอฮอล์ (Alcohol) เกิดขึ้นในระบบทำให้เกิดโซเดียมไฮดรอกไซด์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล และเกิดหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจน ($\text{N}-\text{H}$ bending) ที่เลขคลื่น

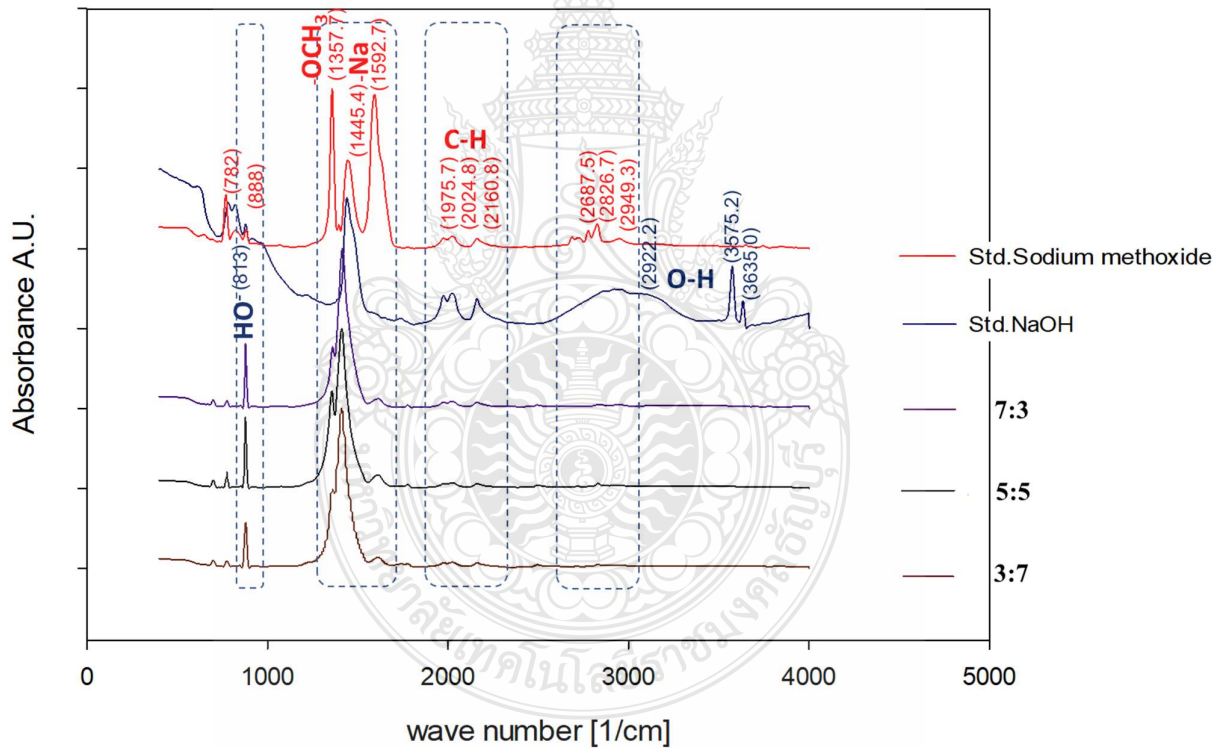
ที่เลขคลื่น 1638.9 cm^{-1} ของทุกอัตราส่วน ส่งผลทำให้เกิดกลุ่มแอลดีไฮด์ (Aldehyde group) ของเฮกเซน เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ ($-\text{CHO}$) ที่เลขคลื่น $2829.6 - 3574.9\text{ cm}^{-1}$ ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกับอะตอมของคาร์บอนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่า ดังนั้นสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลในสารละลายผสมของระบบ (Associated hydrogen bond) การละลายจะลดลงเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้นเพราะมีส่วนที่ไม่มีขั้วมากขึ้น [55] ดังนั้นการใช้เฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ในอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 7:3 มีความเหมาะสม เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารโซเดียมเมทอกไซด์ แต่ในอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 3:7 และ 5:5 จะเกิดสารของโซเดียมเมทอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.10 FT-IR spectra ของผลิตภัณฑ์โซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบเฮกเซน กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ

2) ระบบของไดเมทิลคาร์บอนेटกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์
ในเมทานอล

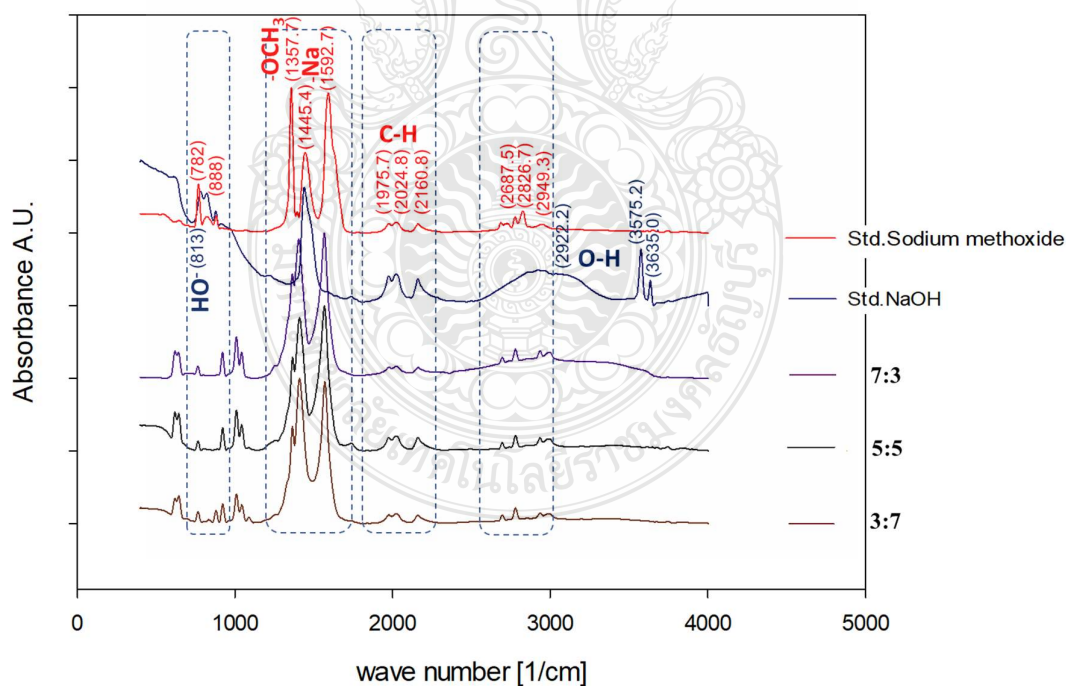
จากรูปที่ 4.11 วิเคราะห์การตกผลึกที่ใช้ไดเมทิลคาร์บอนेटเป็นแอนตี้
โซลเวนต์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1360.5
cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1414.7 cm⁻¹ ของโซเดียม ที่อัตราส่วนเชิง
ปริมาตร 5:5 มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1356.4 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์
หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1411.3 cm⁻¹ ของโซเดียม และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 มีหมู่
ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1359.8 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O -
Na) ที่เลขคลื่น 1410.8 cm⁻¹ ของโซเดียม เพราะฉะนั้นที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 5:5 และ 3:7 เกิด
โซเดียมเมทอกไซด์เพียงอย่างเดียวเท่านั้น



รูปที่ 4.11 FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบไดเมทิลคาร์บอนेट
กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ

3) ระบบของบิวทิลแอลกอฮอล์กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์
ในเมทานอล

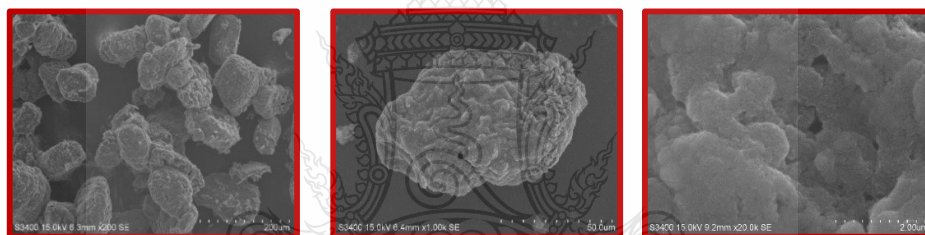
จากรูปที่ 4.12 วิเคราะห์การตกผลึกที่ใช้บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติก เป็นแอนตี้ไฮลเวนท์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น คือหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1363.7 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1405.0 cm⁻¹ ของโซเดียม ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น คือหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1365.4 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1409.9 cm⁻¹ ของโซเดียม และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น คือหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1364.3 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1410.0 cm⁻¹ ของโซเดียม เพราะฉะนั้นที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 5:5 และ 3:7 เกิดโซเดียมเมทอกไซด์และเกิดโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีการเกิดสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเป็นการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอน (C-O) กับหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจน (C-H stretching) ส่งผลให้ที่เลขคลื่น 1000 - 1100 cm⁻¹ เกิดสารของโซเดียมอะซิเตต ดังนั้นระยะเวลาของกระบวนการผลิตโซเดียมเมทอกไซด์ที่สั้นเกินไปจะส่งผลให้เกิดโซเดียมอะซิเตตมากกว่าโซเดียมเมทอกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบ [5]



รูปที่ 4.12 FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบบิวทิลแอลกอฮอล์ กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ

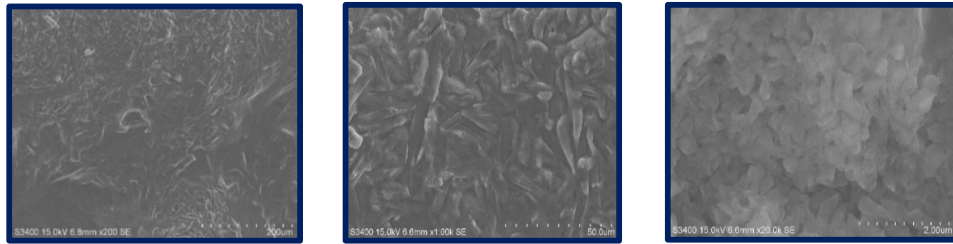
4.3.1.3 ผลวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy (SEM)) ของระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) ของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่าสัณฐานวิทยาของโซเดียมเมทอกไซด์ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็ง และมีลักษณะโครงสร้างของผลึกแบบ Hexagonal [20] นอกจากผลึกแบบ Hexagonal ลักษณะสัณฐานวิทยาของโซเดียมเมทอกไซด์มีลักษณะโครงสร้างอีกแบบหนึ่งคือผลึกแบบ Tetragonal ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาทั้งสองมีความแตกต่างกัน จากรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่ากำลังขยาย ที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 120-140 μm และกำลังขยายที่ 10000 เท่า วัดขนาดผลึกได้ 60-90 μm จากภาพกำลังขยายที่ 10000 เท่า จะสังเกตเห็นว่าผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์มีลักษณะสัณฐานที่ไม่แน่นอนไม่สามารถบอกโครงสร้างของผลึกได้ชัดเจน ดังนั้นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ตกผลึกได้จึงไม่มีรูปร่าง



รูปที่ 4.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ที่กำลังขยาย 200 10000 และ 20000 เท่า จากซ้ายไปขวา

จากรูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยนำข้อมูลเบื้องต้นไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์จากงานวิจัยอื่น ๆ พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะรูปร่างในกลุ่มของ Structure Class ของ Rock salt family ดังนั้นจึงเกิดการจัดเรียงตัวซ้อนทับกันระหว่าง Na^+ และ OH^- เท่านั้น [5] จะเห็นได้ว่าที่กำลังขยาย 200 10000 และ 20000 เท่า ตามลำดับ พบว่าลักษณะผลึกของโซเดียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะที่ไม่ชัดเจน จึงไม่มีรูปร่างเช่นเดียวกันกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์



รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของผลึกของสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์
ที่กำลังขยาย 200 10000 และ 20000 เท่า จากซ้ายไปขวา

- 1) ระบบของเฮกเซนกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

จากรูปที่ 4.15 ซึ่งแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากผลการวิเคราะห์ผลึก พบว่าขนาดของผลึกที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่แตกต่างกันคือ 3:7 5:5 และ 7:3 ตามลำดับ โดยใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีดังต่อไปนี้

ภาพ a. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

3:7 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 100-140 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 70-75 μm

ภาพ b. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

5:5 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 80 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 80-85 μm

ภาพ c. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

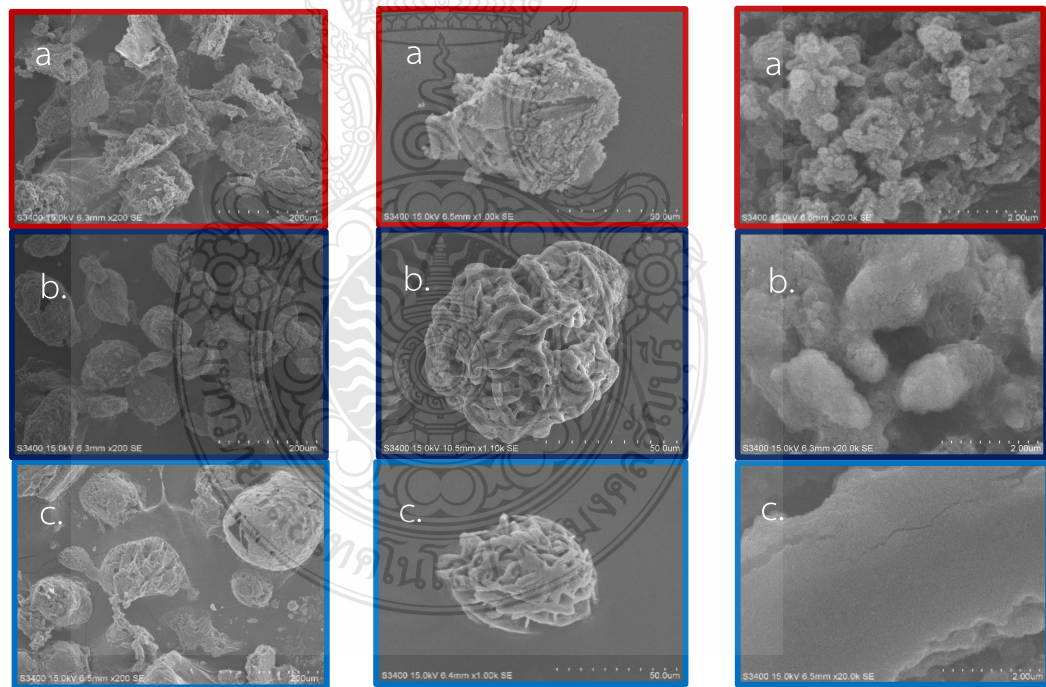
7:3 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 120 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 50-60 μm

จากรูปที่ 4.15 ซึ่งแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ของระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 ในภาพ (a.) เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกมีลักษณะการแตกหักผลึกที่ได้จึงไม่มีรูปร่าง และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ในภาพ (b.) เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบไม่มีรูปร่างซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าเกิดรูปทรงที่

ไม่สามารถบอกได้ เนื่องจากอัตราส่วนการเติมแอนตี้โซลเวนต์ที่มีผลต่อขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ ดังนั้นการเติมอัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ที่น้อยลง ขนาดของสัณฐานวิทยาก็จะมีขนาดใหญ่กว่าอัตราการเติมแอนตี้โซลเวนต์ที่มากขึ้น และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 7:3 ในภาพ (c.) เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกที่มีการซ้อนทับกันจับกันเป็นกลุ่มก้อนแบบไม่มีรูปร่าง ซึ่งกำลังขยายที่ 10000 เท่า มีขนาดผลึกเพียง 50-60 μm โดยขนาดผลึกโซเดียมเมทอกไซด์เล็กกว่าที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 และ 5:5 เนื่องจากอัตราส่วนการเติมแอนตี้โซลเวนต์ที่มีผลต่อการเกิดสภาพจากอิมิตัวไปเป็นสภาพอิมิตัวยิ่งยวด ดังนั้นขนาดผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ขึ้นกับสภาพการอิมิตัวยิ่งยวดนั้นเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว หรือเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ทำให้มีผลต่อขนาดและโครงสร้างของผลึกที่เกิดขึ้น จะพบว่าอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 3:7 ที่กำลังขยาย 200 เท่า มีขนาดผลึก 100-140 μm และที่กำลังขยาย 200 เท่า มีขนาดผลึก 70-75 μm ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถนำผลการวิเคราะห์ไปออกแบบการตกผลึกเพื่อทราบลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต้องการต่อไป



รูปที่ 4.15 สัณฐานวิทยาของระบบเฮกเซนกับสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร (a.) 3:7 (b.) 5:5 (c.) 7:3 ที่กำลังขยาย 200 10000 และ 20000 เท่า จากซ้ายไปขวา

2) ระบบของไดเมทิลคาร์บอนเนตกับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์
ในเมทานอล

รูปที่ 4.16 เมื่อนำของแข็งโซเดียมเมทอกไซด์โดยการตกผลึกด้วยแอนตี้
โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนเนต นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่กำลังขยายสูง เพื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐาน
วิทยาของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ ดังนี้

ภาพ a. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

3:7 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 40 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 55-80 μm

ภาพ b. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

5:5 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 100 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 50-55 μm

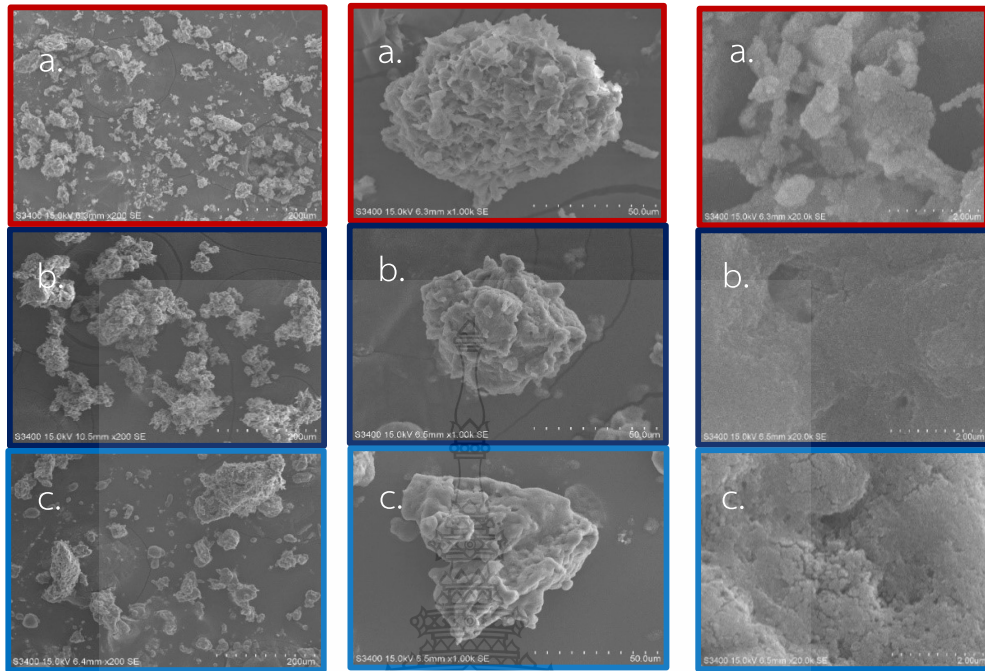
ภาพ c. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

7:3 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 100-140 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 60-70 μm

ซึ่งรูปที่ 4.16 จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกโซเดียม
เมทอกไซด์ โดยการเติมอัตราส่วนแอนตี้โซลเวนต์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร (a.) 3:7 และ (b.) 5:5
ตามลำดับ เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบไม่มีรูปร่าง แต่ขนาดผลึกโซเดียมเมทอกไซด์กำลังขยายที่
10000 เท่า มีขนาดเล็กกว่าอยู่ที่ 55-80 μm และ 50-55 μm ตามลำดับ และที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร
(c.) 7:3 มีขนาดผลึกใหญ่กว่า เกิดลักษณะสัณฐานแบบไม่มีรูปร่าง (Amorphous) เนื่องจากไม่มีการ
จัดเรียงตัวกันอย่างมีรูปแบบ ไม่เป็นผลึกหรือที่เรียกว่า “Non-crystalline” เพราะเกิดจากการเย็นตัว
ลงอย่างรวดเร็วของวัสดุที่ตกผลึก แต่อัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 7:3 เมื่อนำไปเปรียบเทียบขนาดของผลึก
สารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ จะพบว่ามีความใกล้เคียงกันที่กำลังขยายที่ 200 เท่า มีขนาดผลึก
100-140 μm และที่กำลังขยาย 10000 เท่า มีขนาดผลึก 60-70 μm



รูปที่ 4.16 สัณฐานวิทยาของระบบไคเมทิลคาร์บอนเข้ากับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร (a.) 3:7 (b.) 5:5 (c.) 7:3 ที่กำลังขยาย 200 10000 และ 20000 เท่า จากซ้ายไปขวา

3) ระบบของบิวทิลแอลกอฮอล์กับสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

รูปที่ 4.17 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดโดยใช้บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้ไซลเว้นท์ ซึ่งจะกล่าวถึงผลการวิเคราะห์ดังนี้

ภาพ a. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

3:7 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 100-160 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 60 μm

ภาพ b. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

5:5 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 330-465 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 15 μm

ภาพ c. ขนาดของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร

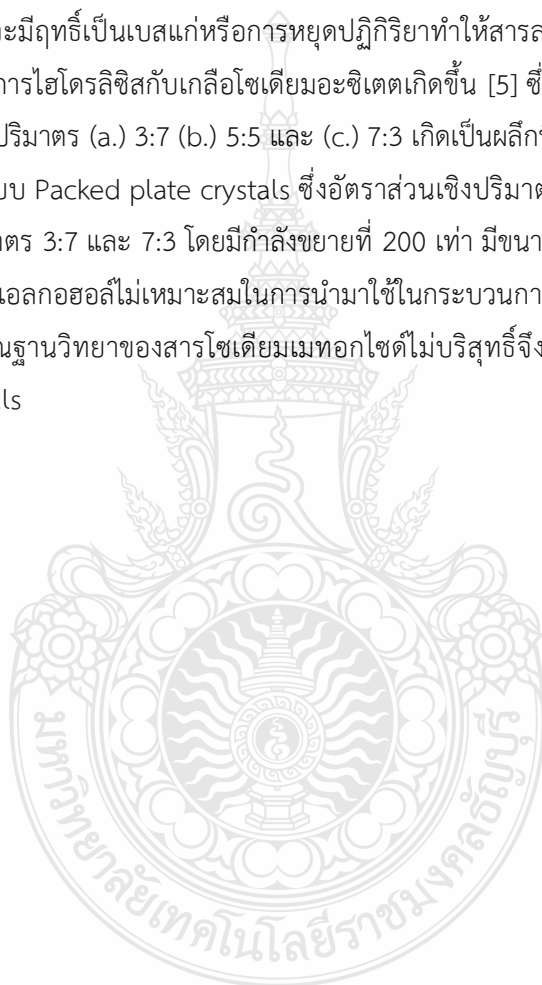
7:3 ที่กำลังขยายต่าง ๆ

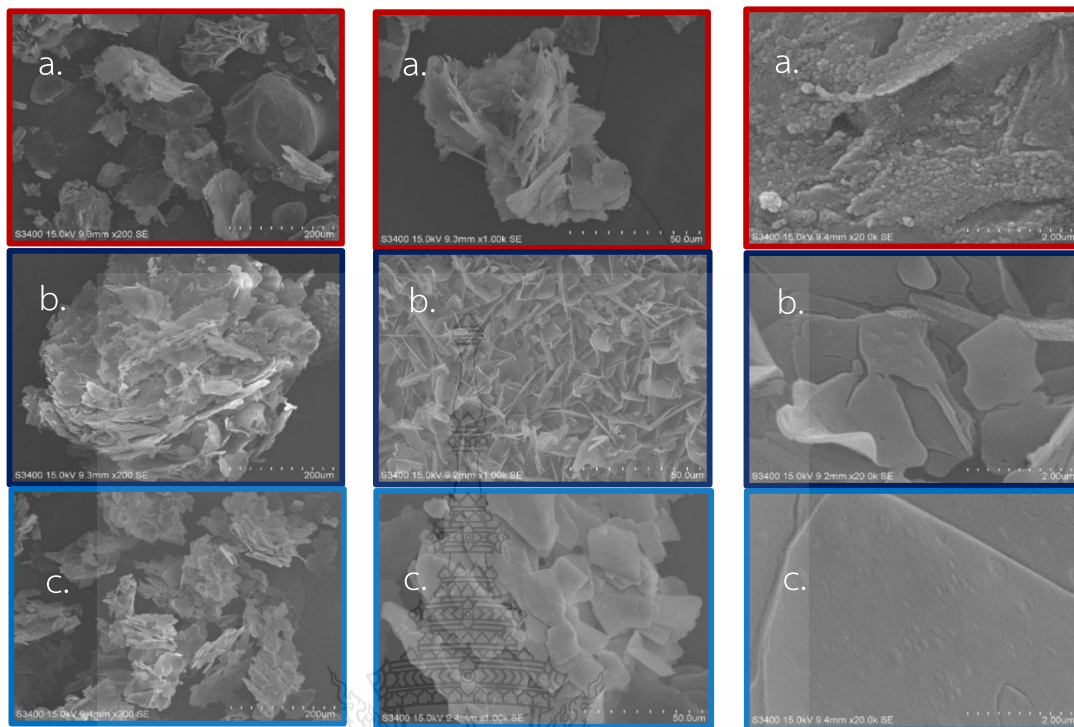
กำลังขยายที่ 200 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 100 μm

กำลังขยายที่ 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 15 μm

ซึ่งรูปที่ 4.17 พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของโซเดียมเมทอกไซด์ที่ใช้แอนตี้

โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติก จากการหยดกรดอะซิติกทำให้โซเดียมเมทอกไซด์เกิดจุด
สมมูลของสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบสแก่หรือการหยุดปฏิกิริยาทำให้สารละลายไม่เปลี่ยนสีหรือไม่มีสี
ดังนั้นกรดอะซิติกเกิดการไฮโดรลิซิสกับเกลือโซเดียมอะซิเตตเกิดขึ้น [5] ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกที่
เกิดขึ้นที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร (a.) 3:7 (b.) 5:5 และ (c.) 7:3 เกิดเป็นผลึกที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาของแผ่น
ผลึกจับกันเป็นกลุ่มแบบ Packed plate crystals ซึ่งอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 5:5 มีขนาดผลึกที่ใหญ่
กว่าอัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 และ 7:3 โดยมีกำลังขยายที่ 200 เท่า มีขนาดผลึก 330-465 μm พบว่า
แอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์ไม่เหมาะสมในการนำมาใช้ในกระบวนการตกผลึกของโซเดียมเมทอก
ไซด์ เพราะลักษณะสัณฐานวิทยาของสารโซเดียมเมทอกไซด์ไม่บริสุทธิ์จึงเกิดลักษณะในรูปแบบของ
Packed plate crystals





รูปที่ 4.17 สัณฐานวิทยาของระบบบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกกับสารละลายอิมัลชันของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร (a.) 3:7 (b.) 5:5 (c.) 7:3 ที่กำลังขยาย 200 10000 และ 20000 เท่า จากซ้ายไปขวา

เพราะฉะนั้นจากการวิเคราะห์ผลการทดลองของโซเดียมเมทอกไซด์ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนดีโซลเว้นท์เฮกเซนที่ 5:5 ของภาพ (b.) เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบไม่มีรูปร่าง ที่กำลังขยาย 10000 เท่า สามารถวัดขนาดผลึกได้ 80-85 μm และการเติมอัตราส่วนแอนดีโซลเว้นท์ไดเมทิลคาร์บอนที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร (a.) 3:7 (b.) 5:5 ตามลำดับ เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบไม่มีรูปร่าง ที่กำลังขยาย 10000 เท่า มีขนาดผลึกเล็กกว่าที่ 55-80 μm และ 50-55 μm ตามลำดับ จากข้อมูลการวิเคราะห์พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาที่ใช้แอนดีโซลเว้นท์ของไดเมทิลคาร์บอน มีรูปร่างของผลึกที่เหมือนกันกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์มากที่สุด

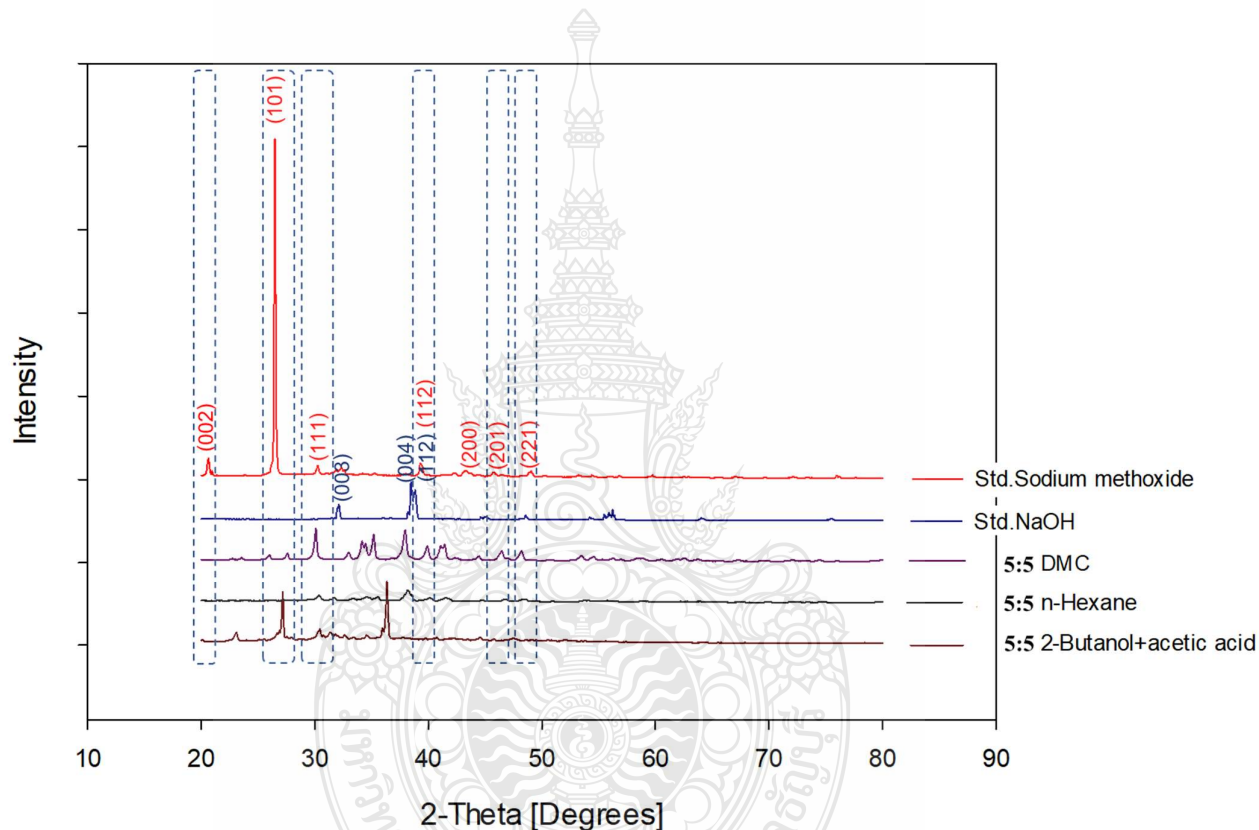
4.3.2 ศึกษาการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์ในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

จากผลการทดลองการตกผลึกของระบบปฏิกิริยา $\text{NaOH} + \text{MeOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ โดยวิเคราะห์ผลจากเครื่องเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ เพื่อดูลักษณะองค์ประกอบของโครงสร้างผลึกและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโซเดียมเมทอกไซด์ โดยใช้เครื่องฟลูอริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรมิเตอร์ จากการตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์แบบแอนตี้โซลเวนต์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรของแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมทานอล น้ำ และโซเดียมเมทอกไซด์ ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 เพราะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการตกผลึกจากข้อมูลการวิเคราะห์ข้างต้นจากระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล โดยใช้เฮกเซน, ไดมิลคาร์บอนเนต และบิวทิลแอลกอฮอล์เป็นแอนตี้โซลเวนต์ ตามลำดับ

4.3.2.1 ผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

จากรูปที่ 4.18 ซึ่งแสดงโครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 พบว่าระบบของเฮกเซนเมื่อเติมในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ผลึกที่ได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ให้ค่า Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 38.2 และให้ค่า Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 30.8, 34.7, 41.6, 45.0, 48.4 เมื่อนำผลการวิเคราะห์ไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ และสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าระบบของเฮกเซนให้กราฟ Intensity ที่เหมือนกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ที่ 2-Theta = 30.8, 45.0, 48.4 และ 2-Theta = 38.2 เป็นของสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซน ทำให้เกิดสารขึ้นในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล มีทั้งของแข็งโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์ แต่ที่ 2-Theta = 38.2 เป็นค่า Intensity ที่สูงที่สุด ดังนั้นผลึกที่ได้จึงเป็นสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ และระบบของไดเมทิลคาร์บอนเนต เมื่อเติมในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ผลึกของแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนเนตให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 30.1, 35.2, 37.9 และให้ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 26.5, 27.6, 32.6, 34.2, 39.5, 41.1, 41.4, 46.5, 48.2 พบว่า 2-Theta = 30.1, 37.9, 26.5, 32.6, 39.5, 48.2 เกิดสารของโซเดียมเมทอกไซด์ และ 2-Theta = 35.2 เกิดสารของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนเนต เกิดของแข็งขึ้นในระบบได้แกโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์ และระบบของบิวทิลแอลกอฮอล์ เมื่อเติมในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ผลึกของแอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์ให้ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 27.1, 36.5 และ Intensity ต่ำที่ 2-Theta = 23.1, 30.9, 31.4, 32.6, 34.6 จากผลการวิเคราะห์ของค่า

Intensity ที่ 2-Theta = 30.9 32.6 เป็นกราฟของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ในระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลเพียงอย่างเดียว แต่แอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์เกิดการเปลี่ยนสีของโซเดียมเมทอกไซด์จึงไม่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นสารแอนตี้โซลเวนต์ในกระบวนการตกผลึก ดังนั้นแอนตี้โซลเวนต์ที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการตกผลึกของระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลคือแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेट เนื่องจากแอนตี้โซลเวนต์ไม่เกิดการทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการตกผลึกคือสารของโซเดียมเมทอกไซด์ (ดังรูปที่ 4.18)



รูปที่ 4.18 โครงสร้างของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ที่ชนิดแอนตี้โซลเวนต์ต่างๆ

4.3.2.2 ค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์
ของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

จากตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นผลึกแสดงให้เห็นว่าผลึกของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรที่เลือกจากระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลจากค่าความเป็นผลึก ซึ่งอัตราส่วนเชิงปริมาตรที่มีค่าความเป็นผลึกสูงถูกนำมาใช้ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 5:5 พบว่าบิวทิลแอลกอฮอล์ และ ไดเมทิลคาร์บอนेट ให้ค่าความเป็นผลึกที่ 42.83 และ 33.52 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นจะพบว่าค่าที่มีความเป็นผลึกต่ำที่ 19.89 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ซึ่งทั้ง 2 ระบบ คือระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล และระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล เนื่องจากเฮกเซนมีความเป็นผลึกต่ำ และบิวทิลแอลกอฮอล์มีความเป็นผลึกสูงแต่การใช้กรดอะซิติกทำให้เกิดความไม่บริสุทธิ์ของสารโซเดียมเมทอกไซด์เกิดขึ้นและเกิดปฏิกิริยาในระบบ ดังนั้นแอนตี้โซลเวนต์ที่เหมาะสมคือไดเมทิลคาร์บอนेटเพราะมีค่าความเป็นผลึกสูงโดยระบบไม่เกิดปฏิกิริยา

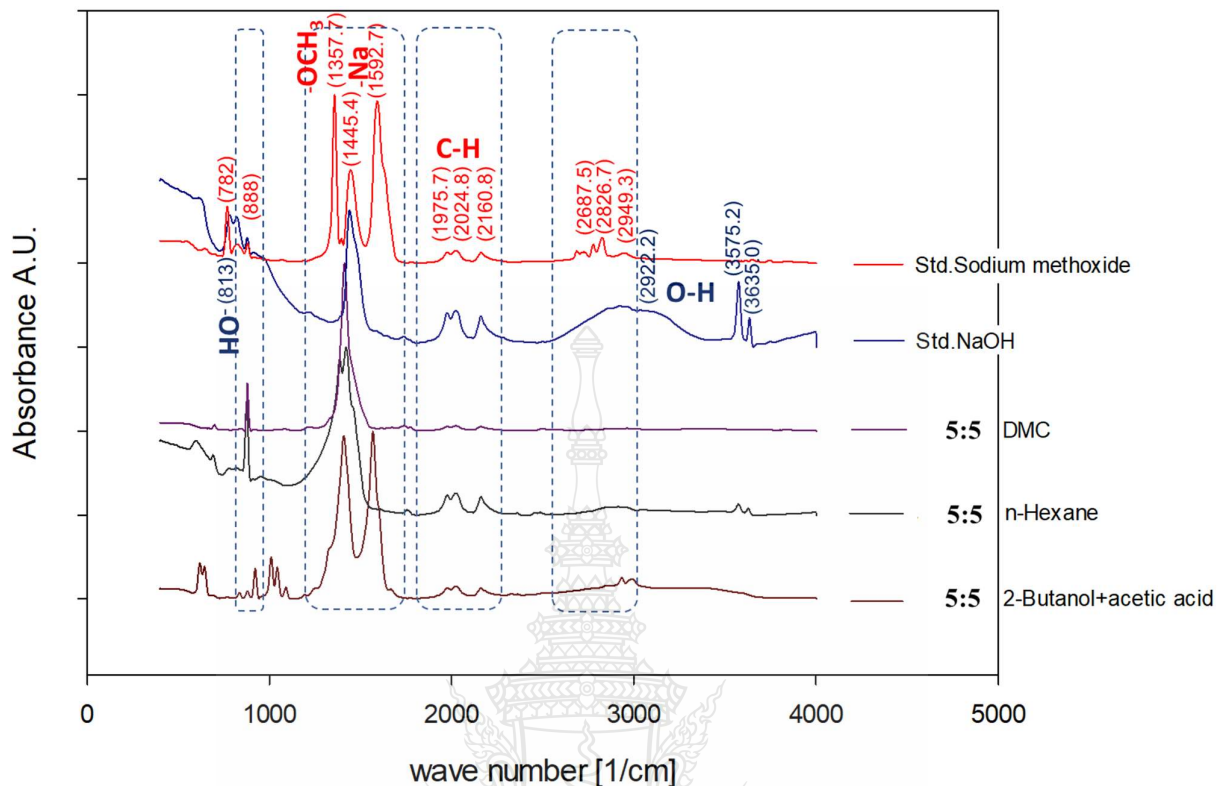
ตารางที่ 4.7 ค่าการคำนวณค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

ระบบ	แอนตี้โซลเวนต์	อัตราส่วนเชิงปริมาตร	% Crystallinity [XRD measurements]
ระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล	เฮกเซน	5:5	19.89 %
	ไดเมทิลคาร์บอนेट	5:5	33.52 %
	บิวทิลแอลกอฮอล์	5:5	42.83 %

4.3.2.3 ผลวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลึกโดยเครื่องฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรมิเตอร์ของระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

จากรูปที่ 4.19 วิเคราะห์การตกผลึกที่ใช้แอนตี้โซลเวนต์ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 โดยมีเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ เกิดหมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1386.0 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1420.9 cm⁻¹ ของโซเดียม และระบบของไดเมทิลคาร์บอนेटเมื่อเติมในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล จากกราฟในรูปที่ 4.19 พบว่าหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบโซเดียม (O - Na) เกิดกราฟอยู่ใกล้กันกับกลุ่มของเมทอกไซด์ (O -

CH₃) ดังนั้นเกิดสารประกอบของโซเดียมที่เป็นฟังก์ชันกลุ่มแบบ (Na-O-Na) และที่อัตราส่วนเชิง ปริมาตร 5:5 เกิดหมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่เลขคลื่น 1412.4 cm⁻¹ ของโซเดียม และระบบของบิวทิล แอลกอฮอล์กับกรดอะซิติก เมื่อเติมในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลที่ อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ใช้บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น ดังนี้ หมู่ฟังก์ชัน (O - CH₃) ที่เลขคลื่น 1042.9, 1090.6 cm⁻¹ ของเมทอกไซด์ หมู่ฟังก์ชัน (O - Na) ที่ เลขคลื่น 1410.0 cm⁻¹ ของโซเดียม โดยแอนตี้โซลเวนต์ของบิวทิลแอลกอฮอล์เกิดแอลดีไฮด์ (Aldehyde) ซึ่งทำปฏิกิริยากับโซเดียมเมทอกไซด์ในส่วนของโซเดียม (Sodium Alkaline) ทำให้เกิด สีเหลือง ดังนั้นเมื่อเติมกรดอะซิติกแฉีกจะเข้าไปจับกับกลุ่มของเมทอกไซด์ (-OCH₃) ทำให้สีเหลือง นั้นหายไป จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการเพิ่มหรือลดของโซ่คาร์บอน (Carbon Chain) จึงทำให้ เกิดโซเดียมอะซีเตต ซึ่งจะเห็นได้ว่าฟังก์ชันกลุ่มของสารประกอบ (Na-O-Na) เกิดจากไดเมทิล คาร์บอนเนต แลกเปลี่ยนกลุ่มของ C-H กับเมทานอล ทำให้กลุ่มของคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H) นั้นมี น้อยมาก ๆ ดังนั้นจึงไม่ปรากฏกลุ่มของเมทอกไซด์ (-OCH₃) ขึ้นในกราฟ [58] เพราะฉะนั้นจากผลการ วิเคราะห์พบว่าที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ของบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ เกิดโซเดียมเมทอกไซด์เหมือนกับอัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 ของเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ แต่ก็ยังมี หมู่ฟังก์ชันของน้ำ (O-H stretching) เกิดขึ้นในระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทา นอล และระบบของสารละลายอิมิตัวโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลด้วยเช่นกัน และที่อัตราส่วนเชิง ปริมาตร 5:5 ที่ใช้ไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็นแอนตี้โซลเวนต์เกิดโซเดียมเมทอกไซด์กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพราะระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลเกิดการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนกับคาร์บอน (C-H stretching) ทำให้หมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจน (N-H bending) หายไปทำให้เกิดโซเดียมไฮดรอก ไซด์เกิดขึ้นแต่ไม่เกิดน้ำในระบบที่มีไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ซึ่งในขณะเดียวกันการตก ผลึกโซเดียมเมทอกไซด์เกิดน้ำในระบบที่มีเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ [59] ดังนั้นแอนตี้โซลเวนต์ที่ เหมาะสมในการนำไปใช้คือไดเมทิลคาร์บอนเนต



รูปที่ 4.19 FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จาก

ระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลที่แอนตี้โซลเวนต์ชนิดต่างๆ

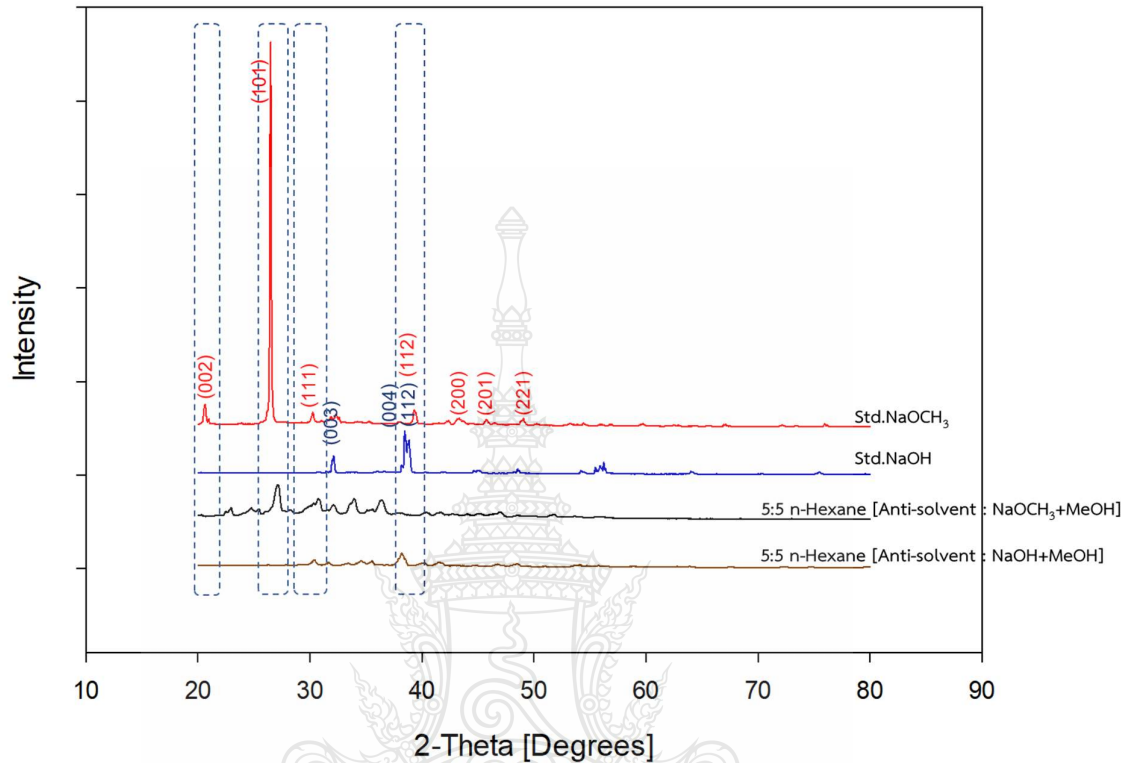
4.3.3 เปรียบเทียบระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

4.3.3.1 เปรียบเทียบผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

1) เปรียบเทียบระบบของเฮกเซนทั้ง 2 ระบบ

รูปที่ 4.20 ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ของทั้ง 2 ระบบ คือระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล โดยมีเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์ จะเห็นได้ว่าระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลมีความเป็นผลึก (crystallinity) ต่ำกว่าระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลเพราะระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลเกิดค่า Intensity ที่ไม่ชัดเจนจึงให้ความเป็นผลึกเพียง 19.89 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นอัตราส่วนที่ 5:5 ของแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนต่อโซเดียมเมทอกไซด์ใน

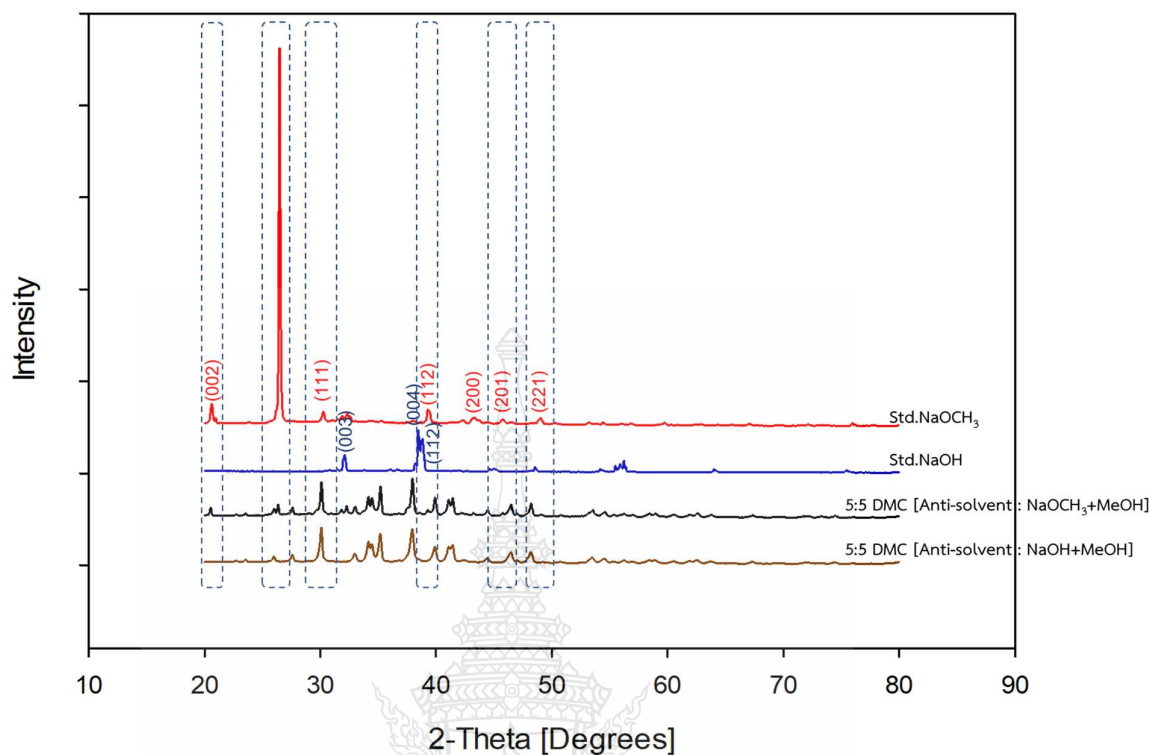
เมทานอลมีความเป็นผลึกสูงถึง 21.60 เปอเซ็นต์ โดยเห็นได้จาก Intensity ที่ 26.5 และ 30.1 เหมือนกันกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์สาร



รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบผลโครงสร้างผลึกระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล กับระบบปฏิกริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลโดยมีเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์

2) เปรียบเทียบระบบของไดเมทิลคาร์บอนเนตทั้ง 2 ระบบ

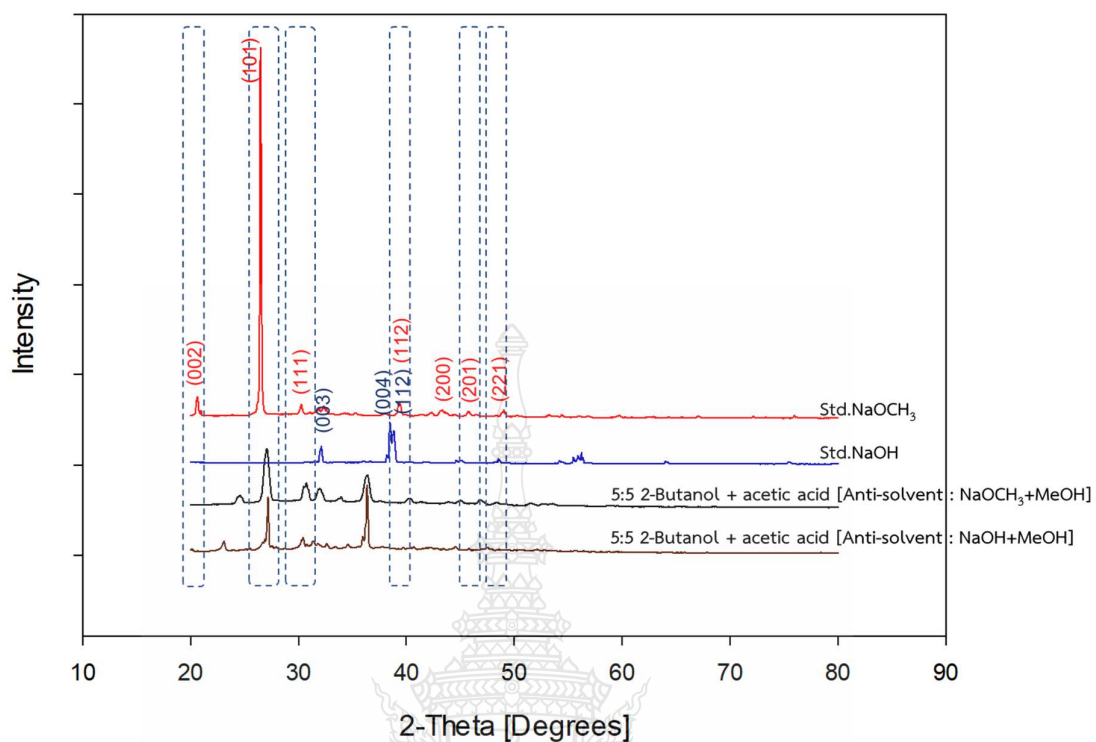
รูปที่ 4.21 เป็นผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 ระบบ เช่นเดียวกันกับที่กล่าวไปแล้วข้างต้นจากรูปที่ 4.15 โดยรูปที่ 4.16 ใช้แอนตี้โซลเวนต์เป็น ไดเมทิลคาร์บอนเนต จะเห็นได้ว่าระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล กับระบบปฏิกริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล มี Intensity เหมือนกัน ที่มุมองศา (2-Theta) เหมือนกัน ดังนั้น Intensity ที่เกิดขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ คือ 30.1 39.5 45.7 และ 49.1 ของทั้ง 2 ระบบ ซึ่งระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล กับระบบปฏิกริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ให้ความเป็นผลึก 38.88 และ 33.52 เปอเซ็นต์ ตามลำดับ จะเห็นว่าค่าความเป็นผลึกใกล้เคียงกันที่อัตราส่วน 5:5 ของแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนเนต



รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบผลโครงสร้างผลึกระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล กับระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล โดยมีไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็น แอนตี้โซลเวนต์

3) เปรียบเทียบระบบของบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกทั้ง 2 ระบบ

รูปที่ 4.22 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์กับสารมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ Intensity ที่ 26.5 30.1 และ 32.1 ที่มีบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล เกิด Intensity ที่ 26.5 30.1 โดยระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอลให้ความเป็นผลึกต่ำ 31.65 เปอเซ็นต์ ซึ่งระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลให้ความเป็นผลึกสูงมากถึง 42.83 เปอเซ็นต์



รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบผลโครงสร้างผลึกระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล กับระบบปฏิกริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล โดยมีบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้โซลเวนต์

เพราะฉะนั้นการวิเคราะห์ผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์โดยวิเคราะห์จากผลของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ โดยเปรียบเทียบผลึกของสารมาตรฐานกับตัวอย่างทดสอบจะเห็นว่าแอนตี้โซลเวนต์ของบิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกมีค่าความเป็นผลึกสูง และ Intensity สูงสุดที่ 2-Theta = 36.5 เป็นของโซเดียมอะซิเตต และแอนตี้โซลเวนต์ที่ใช้ไดเมทิลคาร์บอนเนตเป็นแอนตี้โซลเวนต์ที่มีความเป็นผลึกที่ให้ค่า Intensity กับมุมองศา (2-Theta) เหมือนกันกับสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ และแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนให้ค่าความเป็นผลึกต่ำกว่าแอนตี้โซลเวนต์ชนิดอื่นๆ ดังนั้นเฮกเซนจึงไม่เหมาะสมในการนำมาใช้ในกระบวนการตกผลึก โดยสามารถดูค่าการคำนวณความเป็นผลึกที่ได้จากกราฟผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก เพื่อเลือกอัตราส่วนนำไปใช้ในกระบวนการตกผลึก ซึ่งถ้าค่าความเป็นผลึกสูงผลึกที่ได้จะมีความเป็นผลึกสูง และถ้าค่าความเป็นผลึกต่ำ ผลึกที่ได้จะไม่มีความเป็นผลึกดูได้จากตารางที่ 4.7

- 4) เปรียบเทียบค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ระหว่างระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

จากตารางที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าอิมตัวของทั้ง 2 ระบบ คือระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล พบว่าทั้ง 2 ระบบ ที่ใช้ไดเมทิลคาร์บอนेटเป็นแอนตี้โซลเวนต์ที่มีค่าความเป็นผลึกใกล้เคียงกันที่ 38.88 และ 33.52 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากอัตราส่วนมีความเหมาะสมในกระบวนการตกผลึก โดยใช้อัตราส่วนเชิงปริมาตรที่ 5:5 และค่าความเป็นผลึกที่สูงที่สุดเกิดขึ้นที่ระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล คือ 42.83 เปอร์เซ็นต์ ที่ใช้บิวทิลแอลกอฮอล์กับกรดอะซิติกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ดังนั้นค่าความเป็นผลึกสูงที่เกิดจากการเติมสารแอนตี้โซลเวนต์ลงในระบบเกิดสภาพจากการอิมตัวของสารละลายผสมไปเป็นสภาพอิมตัวยิ่งยวด จึงเกิดผลึกในกระบวนการตกผลึกนั่นเอง

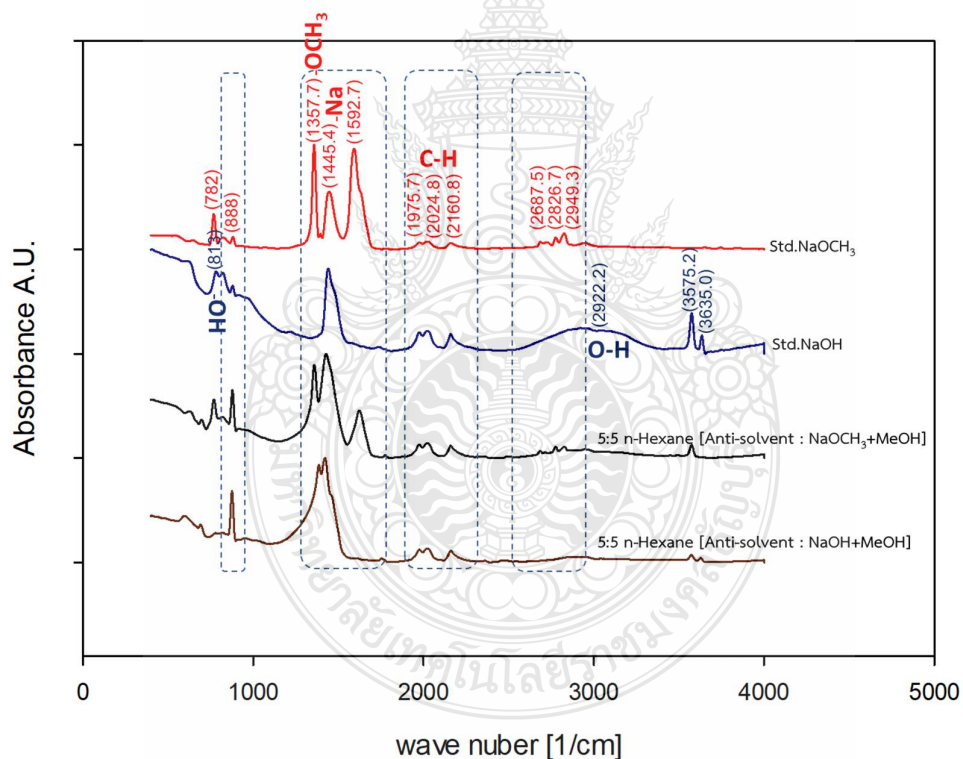
ตารางที่ 4.8 ค่าการคำนวณค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

ระบบ	แอนตี้โซลเวนต์	อัตราส่วน เชิงปริมาตร	% Crystallinity [XRD measurements]
ระบบสารละลายอิมตัว ของโซเดียมเมทอกไซด์ ไซด์กับเมทานอล	เฮกเซน	5:5	21.60 %
	ไดเมทิล	5:5	38.88 %
	คาร์บอนेट	5:5	38.88 %
	บิวทิล แอลกอฮอล์	5:5	31.65 %
ระบบปฏิกิริยาระหว่าง โซเดียมไฮดรอกไซด์กับ เมทานอล	เฮกเซน	5:5	19.89 %
	ไดเมทิล	5:5	33.52 %
	คาร์บอนेट	5:5	33.52 %
	บิวทิล แอลกอฮอล์	5:5	42.83 %

4.3.3.2 เปรียบเทียบผลวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์โดยเครื่องฟลูอริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

1) เปรียบเทียบชนิดแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซน

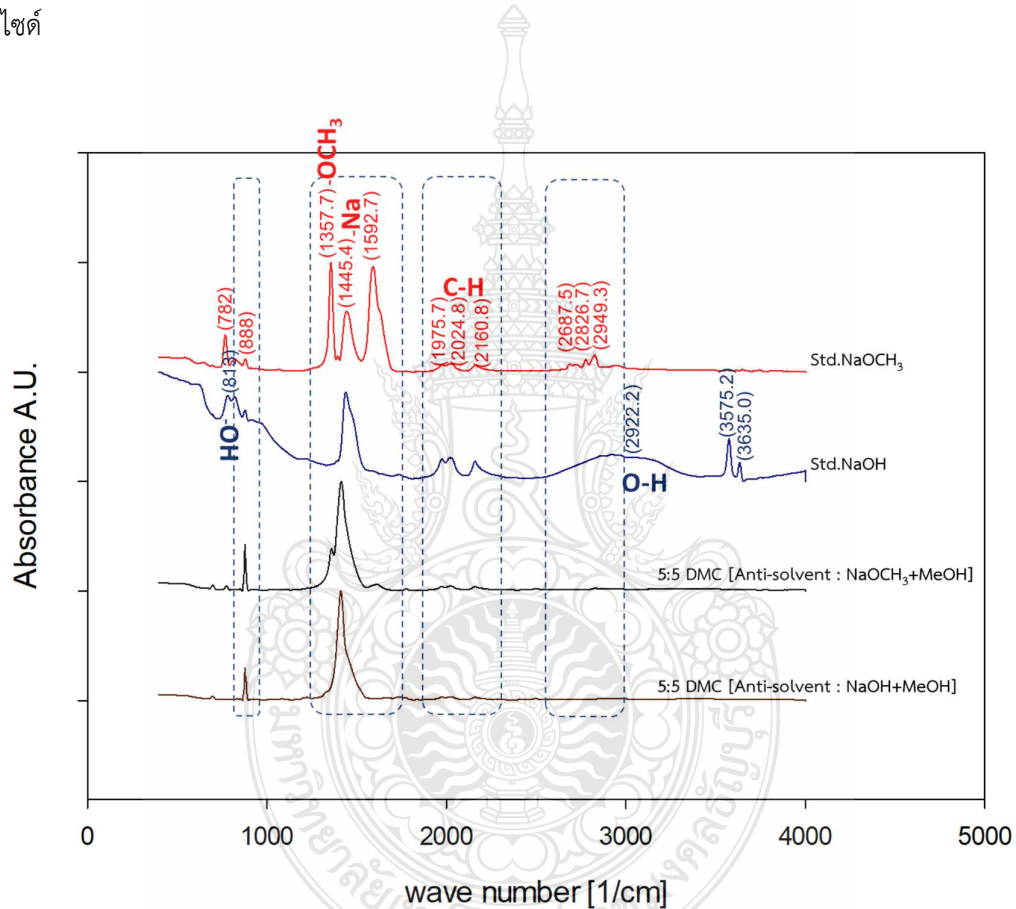
รูปที่ 4.23 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่ต้องการทราบชนิดของผลิตภัณฑ์ได้ โดยตัวอย่างการวิเคราะห์มี 2 ระบบ คือ ระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์กับเมทานอล และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ซึ่งมีเฮกเซนเป็นแอนตี้โซลเวนต์จะเห็นว่าทั้ง 2 ระบบเกิดหมู่ฟังก์ชัน (O-Na) ของโซเดียม ที่เลขคลื่น 1445.4 cm^{-1} และเกิดหมู่ฟังก์ชัน (-OCH₃) ของเมทอกไซด์ ที่เลขคลื่น 1357.7 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชัน (-OH) ของน้ำ ที่เลขคลื่นต่ำกว่า 900 cm^{-1} เกิดขึ้นในระบบเหมือนกัน ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตรเหมือนกัน คือ 5:5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ประกอบไปด้วยโซเดียมเมทอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบผล FT-IR spectra ของผลิตภัณฑ์โซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากเฮกเซนระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล

2) เปรียบเทียบชนิดแอนตี้โซลเวนต์ ไดเมทิลคาร์บอเนต

จากผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อไดเมทิลคาร์บอเนตเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเกิดหมู่ฟังก์ชัน (O-Na) ของโซเดียม ที่เลขคลื่น 1445.4 cm^{-1} และเกิดหมู่ฟังก์ชัน (-OCH₃) ของเมทอกไซด์ ที่เลขคลื่น 1357.7 cm^{-1} และระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล เกิดหมู่ฟังก์ชัน (Na-O-Na) ของสารประกอบโซเดียม ที่เลขคลื่น 1412.4 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 4.24 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลึกของแข็งที่ได้เป็นสารโซเดียมเมทอกไซด์

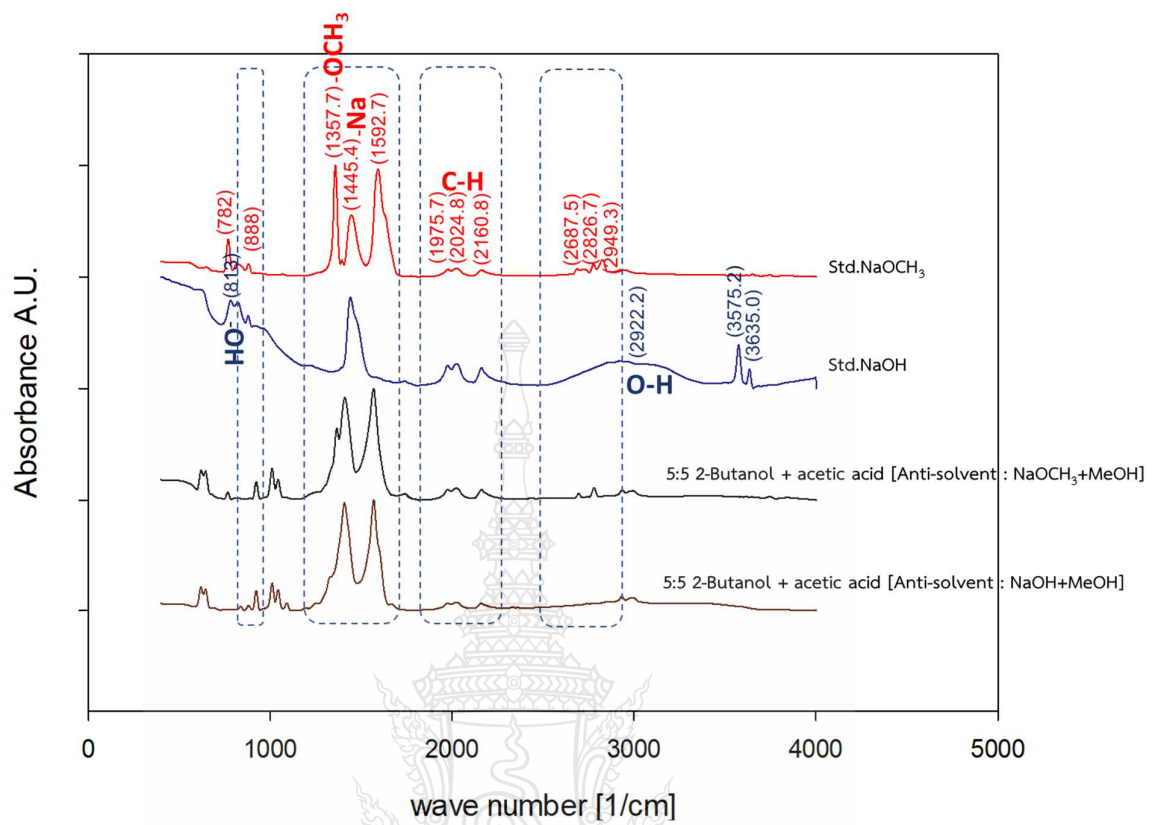


รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบผล FT-IR spectra ของผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ที่ได้จากไดเมทิลคาร์บอเนต ระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล

3) เปรียบเทียบชนิดแอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์

จากรูปที่ 4.25 ผลการวิเคราะห์ชนิดแอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลเกิดฟังก์ชันกลุ่มที่เหมือนกันกับสารโซเดียมเมทอกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟสารมาตรฐานของโซเดียมเมทอกไซด์ ช่วงเลขคลื่นที่พบคือ เกิดหมู่ฟังก์ชัน (O-Na) ของโซเดียม ที่เลขคลื่น 1445.4 cm^{-1} และเกิดหมู่ฟังก์ชัน (-OCH₃) ของเมทอกไซด์ ที่เลขคลื่น 1357.7 cm^{-1} และในระบบของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลเกิดหมู่ฟังก์ชัน (O-Na) ของโซเดียม ที่เลขคลื่น 1445.4 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชัน (O=C-O) ของคาร์บอกซิลกับเอสเทอร์ ที่เลขคลื่น $1105.0 - 1049.10 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งทั้ง 2 ระบบ ใช้แอนตี้โซลเวนต์เป็นบิวทิลแอลกอฮอล์เกิดแอลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมเมทอกไซด์ทำให้เกิดสีเหลือง ดังนั้นเมื่อเติมกรดอะซิติกจะจับกับกลุ่มของเมทอกไซด์ (-OCH₃) ทำให้สีเหลืองหายไป จากปฏิกิริยาทำให้เกิดการเพิ่มหรือลดของ Chain จึงเกิดตัวใหม่เกิดขึ้นคือโซเดียมอะซีเตต จากการเปรียบเทียบชนิดแอนตี้โซลเวนต์ชนิดเดียวกันในการตกผลึกระบบที่ต่างกันสองระบบได้แก่ ระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลและระบบปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลพบว่าผลึกที่ได้จากทั้งสองระบบมีความใกล้เคียงกันคือเป็นสารโซเดียมเมทอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพียงแต่ผลึกของแข็งที่ได้มีความแตกต่างกันเล็กน้อยยกเว้นแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซน ดังนั้นชนิดแอนตี้โซลเวนต์ที่เหมาะสมสำหรับการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์คือไดเมทิลคาร์บอนเตตระไฮไดรด์เพราะหมู่ฟังก์ชันที่ได้มีความใกล้เคียงกับโซเดียมเมทอกไซด์มากที่สุดและไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นในระบบ





รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบผล FT-IR spectra ของผลิตภัณฑ์ไฮดรอกไซด์ที่ได้จากบิวทิลแอลกอฮอล์ ระบบปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกไซด์ในเมทานอล

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายเดี่ยว

จากการวิเคราะห์ความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 10 -60 องศาเซลเซียส สามารถสรุปได้ว่า ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลแปรผันกับอุณหภูมิ แบบเอกซโพเนนเชียล และจากการวิเคราะห์การละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายจำนวน 13 ชนิด ที่อุณหภูมิห้องสามารถสรุปได้ว่าตัวทำละลายที่ไม่สามารถละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้ คือ เฮกเซน ไดเมทิลคาร์บอนเนต และบิวทิลแอลกอฮอล์ซึ่งเลือกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ ส่วนไดคลอโรมีเทน ไม่เลือกเป็นแอนตี้โซลเวนต์ในการศึกษาครั้งนี้ ตัวทำละลายที่สามารถละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้เล็กน้อย คือ ไซโคลเฮกเซน, โพรพิลแอลกอฮอล์, เอทิลแอลกอฮอล์, อะซิโตน ไตรล์, อะซิโตน และสุดท้ายตัวทำละลายที่ละลายโซเดียมเมทอกไซด์ได้มากที่สุด คือ เบนซิล แอลกอฮอล์, ฟีนอล, เอทิลอะซิเตท, ไดเมทิลซัลฟอกไซด์

5.1.2 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสม

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายผสมแปรผันกับปริมาณแอนตี้โซลเวนต์เหมือนกันทั้ง 3 ระบบ ได้แก่ เฮกเซนกับเมทานอล ไดเมทิลคาร์บอนเนตกับเมทานอล และบิวทิลแอลกอฮอล์กับเมทานอล โดยอัตราส่วนเชิงปริมาตรระหว่างแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ที่เลือกใช้ในการทดลองคือ 3:7 5:5 และ 7:3 จากการวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิต่อความสามารถการละลายที่ 33 และ 60 องศาเซลเซียส สามารถสรุปได้ว่าความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสละลายได้มากกว่าอุณหภูมิที่ 33 องศาเซลเซียส เหมือนกันทั้ง 3 ระบบ โดยสามารถคำนวณความสามารถการละลายได้จากสมการที่ 4.2-4.7

5.1.3 การตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์

ในเมทานอล

การตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล โดยใช้อัตราส่วนเชิงปริมาตร 3:7 5:5 และ 7:3 ของแอนตี้โซลเวนต์ต่อสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ที่มีแอนตี้โซลเวนต์จำนวน 3 ชนิด ได้แก่เฮกเซน ไดเมทิลคาร์บอนเนต และบิวทิลแอลกอฮอล์ สามารถสรุปได้ว่าผลึกที่ได้จากแอนตี้โซลเวนต์ใดเมทิลคาร์บอนเนตให้ค่าความเป็นผลึกสูงสุด 38.88% ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 จากการวิเคราะห์ผลของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโต

มิเตอร์สามารถสรุปได้ว่า ของแข็งที่ตกผลึกได้ประกอบด้วย 2 สาร ได้แก่ โซเดียมเมทอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटแสดงให้เห็นว่าผลึกที่ได้ใกล้เคียงกับโซเดียมเมทอกไซด์มากที่สุด ที่ทุกอัตราส่วนเชิงปริมาตร จากผลการวิเคราะห์ด้วย เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปคโตรมิเตอร์ สามารถสรุปได้ว่าของแข็งที่ตกผลึกได้คือโซเดียมเมทอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยดูได้จากหมู่ฟังก์ชันสอดคล้องกับผลวิเคราะห์โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ และจากการวิเคราะห์รูปร่างของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถสรุปได้ว่าแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนและ ไดเมทิลคาร์บอนेट ให้ผลึกที่ไม่มีรูปร่างชัดเจน แต่แอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์ให้ผลึกที่มีรูปร่างแบน ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล คือแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5

5.1.4 การตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล

การตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์จากระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงปริมาตร 5:5 โดยใช้แอนตี้โซลเวนต์จำนวน 3 ชนิด ได้แก่เฮกเซน ไดเมทิลคาร์บอนेट และบิวทิลแอลกอฮอล์ สามารถสรุปได้ว่าแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटให้ค่าความเป็นผลึก 33.52% และจากการวิเคราะห์ผลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ พบว่าแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนเกิดเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ แอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์มีปฏิกิริยาข้างเคียง และแอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटให้ค่า Intensity ตรงกับโซเดียมเมทอกไซด์มากที่สุด และจากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรมิเตอร์สามารถสรุปได้ว่าแอนตี้โซลเวนต์เฮกเซนเกิดน้ำในระบบ ผลึกของแข็งที่ได้มีทั้งโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์ แอนตี้โซลเวนต์บิวทิลแอลกอฮอล์ให้ผลึกของแข็งโซเดียมเมทอกไซด์และโซเดียมอะซิเตต แต่แอนตี้โซลเวนต์ไดเมทิลคาร์บอนेटให้สารประกอบโซเดียม ผลึกของแข็งที่ได้เป็นสารโซเดียมเมทอกไซด์ ดังนั้นแอนตี้โซลเวนต์ที่เหมาะสมในระบบปฏิบัติการระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล คือไดเมทิลคาร์บอนेट

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การปรับปรุงการทดลองให้ดีขึ้น

5.2.1.1 สารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์ที่ความบริสุทธิ์ของของแข็ง คือ 98 % เนื่องจากสารมาตรฐานโซเดียมเมทอกไซด์สามารถเกิดการดูดกลืนความชื้นในอากาศได้เมื่อสารเคมีได้รับความชื้นในอากาศ ดังนั้นส่งผลให้โซเดียมเมทอกไซด์เกิดสารเคมีที่เกิดจากความชื้นเข้าไปทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผสมอยู่ในผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ ซึ่งเป็นผลทำให้โซเดียมเมทอกไซด์ไม่บริสุทธิ์ได้ [20] ดังนั้นควรเก็บในโถดูดความชื้น (Desiccators) เพื่อป้องกันการใช้งานและสารของโซเดียมเมทอกไซด์ไม่จับกันเป็นก้อนแข็ง

5.2.1.2 การศึกษาความสามารถการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายต่างๆ ควรใช้เครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีขนาดเล็กและหลายตัว เนื่องจากต้องวิเคราะห์หลายอัตราส่วนเชิงปริมาตร เพราะถ้าใช้เครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีขนาดใหญ่ทำให้เปลืองสารเคมีในการทำการทดลอง ถ้าจำเป็นต้องใช้ขวดแก้ว (Duran) จะต้องควบคุมอุณหภูมิภายนอกให้มากกว่าอุณหภูมิภายในสารละลายผสมด้วยเครื่องอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบน้ำวน (Circulating Water Bath) โดยใช้หัววัดอุณหภูมิ (Thermocouple) ต้องจุ่มอยู่ในขวดของสารละลายผสม

5.2.1.3 การศึกษาการตกผลึกโซเดียมเมทอกไซด์ ในขั้นตอนของกระบวนการตกผลึกจะมีขั้นตอนของการกรองผลึก เนื่องจากการตกผลึกเกิดปัญหาการกรองผลึกเพราะเกิดการสูญเสียปริมาณของสารที่ต้องการตกผลึกไปกับขั้นตอนดังนี้ ผลึกติดกับภาชนะที่ใช้ตกผลึก และการกรองเกิดการอุดตันระหว่างกระดาษกรองทำให้เกิดปัญหากระดาษกรองขาดทำให้ผลึกของแข็งที่ได้ลงไปผสมกับสารละลายที่เหลือจากการกรอง ดังนั้นในขั้นตอนการแยกผลึกต้องเลือกใช้กระดาษกรองที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถแยกผลึกกับของเหลวได้โดยไม่เกิดปัญหา

5.2.1.4 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล และขั้นตอนการเตรียมสารละลายของปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล ที่สภาวะการตกผลึก 60 องศาเซลเซียส เมื่อกรองสารละลายที่ใช้ควรรักษาอุณหภูมิของสารละลายผสมให้คงที่เพื่อป้องกันปัญหาในการทดลองการตกผลึก

5.2.2 การศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาต่อไป

5.2.2.1 การตกผลึกแบบต่อเนื่องโดยใช้ปั๊มในการเติมแอนตี้โซลเวนต์กับสารผสมที่ต้องการตกผลึกด้วยการควบคุมอัตราการเติม

5.2.2.2 การศึกษาในครั้งนี้เป็นระดับห้องปฏิบัติการซึ่งสามารถนำข้อมูลไปใช้ในการขยายขนาดในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ได้ โดยต้องตรวจสอบข้อสมมุติฐานที่ตั้งไว้ เนื่องจากข้อมูลในระดับห้องปฏิบัติการ ในกระบวนการอาจพบปัญหาการถ่ายเทความร้อนของสารเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อขยายขนาดเป็นระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่อาจเกิดปัญหาการถ่ายเทความร้อนที่มากกว่า อาจทำให้ต้องประเมินความเสี่ยงที่มากกว่าแลปขนาดเล็ก ดังนั้นการขยายขนาดจากระดับห้องปฏิบัติการให้เป็นอุตสาหกรรมที่มีประสิทธิภาพต้องทำความเข้าใจเรื่องแบบจำลอง (modeling) และปรากฏการณ์สิ่งที่จะเกิดขึ้น เพื่อลดปัญหาดังกล่าว



บรรณานุกรม

- [1] (มค.-กพ. 2560). กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน “สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย” , เข้าถึงได้จาก http://www.dede.go.th/ewt_news.php?nid=44623
- [2] คุณนิติพงศ์ ปานกลาง และคณะ. วารสารวิศวกรรมศาสตร์ราชภัฏจันทรเกษม ปีที่ 3 ฉบับที่ 2, หน้า 139. 149, 2547.
- [3] Sara KoohiKamali at al. (2012). Optimization of Sunflower Oil Transesterification Process Using Sodium Methoxide. *The Scientific World Journal*.
- [4] Raj Mosali at al. Keep water content in methanol to a minimum., *Biodiesel Magazine - The Latest News and Data About Biodiesel Production*. June 15, 2010.
- [5] S. Sridhar. (1996). “Electrodialysis in a non-aqueous medium : production of sodium methoxide”. *Journal of Membrane Science*, 113, 73- 79.
- [6] J.Kramis at al. (1958, January 21). “PRODUCTION OF SODIUM METHOXIDE”. United states patent office.
- [7] Tobias Keller. (2014). “Book : Distillation: Equipment and Processes.” *Chapter 8, (P.261-294)*.
- [8] Masakazu Matsumoto and Yoshinari Wada. (2013). “Polymorph control of glycine by antisolvent crystallization using nitrogen minute-bubbles”.
- [9] Tse, S. W. Continuous process for sodium methylate. “United States Statutory Invention Registration”., *U.S. Patent H001697*., Assignee: *E. I. du Pont de Nemours and Company*. Feb. 26, 1997.
- [10] G. Marlair, P. Rotureau, H. Breulet, S. Brohez, Booming development of biodiesel for transport: is fire a safety concern *Fire Mater.* 33 (2009) 1.
- [11] K.Benjaphorn., M.Thirawat., A.Weerinda and A.Suttichai : SOLUBILITY OF SODIUM METHOXIDE IN PURE AND MIXED SOLVENTS. *The 8 th International TIChE Conference (ITICHe 2018) "Designing Tomorrow Towards Sustainable Engineering and Technology"@A-ONE The Royal Cruise Hotel Pattaya, Thailand, November 8-9, 2018.*

- [12] A. B. M. S. Hossain, A. N. Boyce, A. Salleh and S. Chandran. Impacts of alcohol type, ratio and stirring time on the biodiesel production from waste canola oil. *African Journal of Agricultural Research* Vol. 5(14), pp. 1851-1859, 18 July, 2010.
- [13] SIGMA-ALDRICH, Material Safety Data Sheet; Version 4.4, June 2, 2014.
- [14] George Lunn and Eric B. Sansone., Safe Disposal of Highly Reactive Chemicals. *Journal of Chemical Education.*, November 1994. page 972-976.
- [15] Takami Kai., Goon Lum Mak., Shohei Wada., Tsutomu Nakazato., Hirokazu Takanashi., Yoshimitsu Uemura. (2014). Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization. *Bioresource Technology*, 163, 360–363.
- [16] Yuan-Chung Lin., Kuo-Hsiang Hsu., Jia-Fang Lin. (2014). Rapid palm-biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst. *Fuel*, 115, 306–311.
- [17] Leandro S. Oliveira., Adriana S. Franca., Rodrigo R.S. Camargos and Vany P. Ferraz. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3244–3250.
- [18] D.Y.C. Leung and Y. Guo., Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 883–890.
- [19] J. C. Thompson and B. B. He., (2006). CHARACTERIZATION OF CRUDE GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION FROM MULTIPLE FEEDSTOCKS. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* ISSN 0883–8542.
- [20] K CHANDRAN, R NITHYA, K SANKARAN, A GOPALAN and V GANESAN., Synthesis and characterization of sodium alkoxides., *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29, No. 2, April 2006, pp. 173–179. © Indian Academy of Sciences.
- [21] Meng Xiong., Chengxi Wang., and Dandan Shao. (2014). Preparing Sodium Methoxide from Sodium Hydroxide by Reaction Coupling with Separation Processes. *Advanced Materials Research.*, ISSN: 1662-8985, Vols. 986-987, pp 101-105.
- [22] Working with Hazardous Chemicals., Copyright © 1921-2005, *Organic Syntheses, Inc.* All Rights Reserved.

- [23] Robert G. Adams., et al. METHOD OF DENUING SODIUM MERCURY AMAL.GAM AND PRODUCING SODIUM ALCOHOLATES. “United States Patent”., Assignee: Occidental Chemical Corporation., Jan. 21, 1992.
- [24] JoséF. O. Granjo and Nuno M. C. Oliveira., Process Simulation and Techno-Economic Analysis of the Production of Sodium Methoxide., *Industrial & Engineering Chemistry Research. Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 156–167.
- [25] William J. Rose boom and MiAiken. MERCURYTYPE, CAUSTIC, CHELORINE CELL. “United States Patent Office”., November 19, 1952, Serial. No, 321,300.
- [26] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. “การตกผลึก (Crystallization)”. เข้าถึงได้จาก : <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0268/crystallization>
- [27] ณปภัช พิมพ์ดี. “การละลาย (Solubility) และสารละลาย (Solution)” .5 มิถุนายน 2560, เข้าถึงได้จาก : <http://www.scimath.org/lesson-chemistry/item/7178-solubility>
- [28] Mr. Kevin A. Boudreaux Angelo State University CHEM 2353 Fundamentals of Organic Chemistry.https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/index_2353/Chapter_01_2SPP.pdf
- [29] Patrick J. Sinko. (2006). *Martin’s physical pharmacy and pharmaceutical sciences*, sixth edition. Lippincott Williams & Wilkins: China.
- [30] Des O’Grady PhD and Mettler Toledo. (2014). Crystallization and precipitation guide to effective process development. *Journal of Crystallization and Precipitation Research*, 1-16.
- [31] Hsien-Hsin Tung. et al., Crystallization of Organic Compounds. *Industrial Perspective* 2009.
- [32] John Garside, Alfons Mersmann and Jaroslav Nyvit, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates.: *Institution of Chemical Engineers (IChemE).* 2002. Page 12-13,34-35,48,169-171.
- [33] Pao-Chi Chen, Clifford Y. Tai: and K. C. Lee, Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer, *Pergamon* 1 July 1997. PII: S0009-2509(97)00259-5.
- [34] Hee-JeongKim, Sang-DoYeo, “Liquid antisolvent crystallization of griseofulvin from organic solutions” *May 2015, Pages 68-76.*

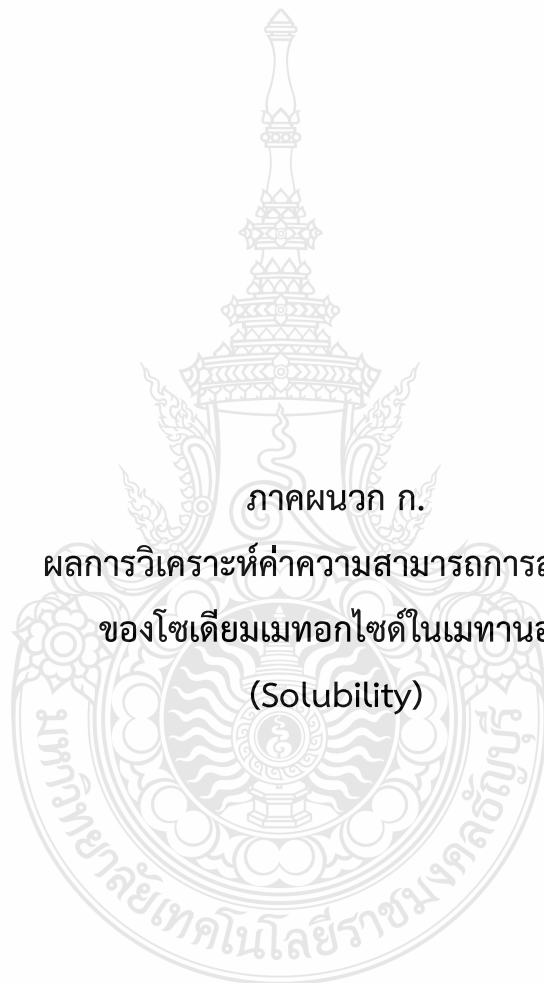
- [35] Yonghong Hu., Yumei Kai., Zheng Cao., Jiaojiao Li., Wenge Yang. (2013). Measurement and correlation solubility and mixing properties of dimethyl succinylsuccinate in pure and mixture organic solvents from (278.15 to 333.15) K. *Fluid Phase Equilibria*, 354, 259–264.
- [36] ประกิจ มารารัมย์, 19 พ.ย. 2557 : บทความระบบและโครงสร้างผลึก, เข้าถึงได้จาก : <https://sites.google.com/site/sutinsorattaworn/bth-thi-7-rabb-laea-khorngrang-phluk>
- [37] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, โครงสร้างของผลึก, เข้าถึงได้จาก : <http://webstaff.kmutt.ac.th/~itasapun/PHY321.pdf>
- [38] Elizabeth A. Wood, Written for the Commission on Crystallographic Teaching of the International Union of Crystallography, *CRYSTALS - A HANDBOOK FOR SCHOOL TEACHERS*, 1972.
- [39] Zhicong Shi, Lin Hao, Mengqian Zhang, Leping Dang and Hongyuan Wei. (2017). Gel formation and transformation of Moxidectin during the anti-solvent crystallization, *Journal of Crystal Growth* 469,8–12.
- [40] Chun-tao Zhang, Hai-rong Wang and Yong-li Wang. (2010). Internally generated seeding policy in anti-solvent crystallization of ceftriaxone sodium, *Chemical Engineering and Processing* 49,396–401.
- [41] A. Sami, E. David and M. Fréchet. (2010). Procedure for evaluating the crystallinity from X-ray diffraction scans of High and Low Density Polyethylene/SiO₂ Composites. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*.
- [42] Juan Carlos Ojeda Toro, Izabela Dobrosz-Gomez, and Miguel Ángel Gomez García. (2015). Kinetic Study on Sodium Sulfate Synthesis by Reactive Crystallization., *February 9, Industrial & Engineering Chemistry Research*. 54, 2311–2316.
- [43] V.C. Taty Costodes and Alison E. Lewis. (2006). Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design, *Chemical Engineering Science* 61,1377 – 1385.

- [44] Mitsutaka Kitamura, Haruo Konno, Atsunari Yasuoka and Hirokatsu Masuoka.(2002). Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide Suspensions, *Journal of Crystal Growth* 236, 323–332.
- [45] Yan Li, Yifei Zhang, Chao Yang and Yi Zhang. (2009). Precipitating sandy aluminium hydroxide from sodium aluminate solution by the neutralization of sodium bicarbonate, *Hydrometallurgy* 98,52–57.
- [46] Ji-Whan Ahn, Jeong-Hwan Kim, Hyun-Seo Park, Jung-Ah Kim, Choon Han and Hwan Kim.(2005). Synthesis of Single Phase Aragonite Precipitated Calcium Carbonate in $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ Reaction System, *Korean J. Chem. Eng.*, 22(6), 852-856.
- [47] Pouria Dasmeha, Debra J. Searles, Davood Ajloo, Denis J. Evans and Stephen R. Williams, On violations of Le Chatelier's Principle for a temperature change in small systems observed for short times, *H. L. Le Chatelier, Comptes rendus*, 99, 786 (1884).
- [48] D. J. Widenski, A. Abbas, J. A. Romagnoli. (2006). Evaluation of the Effect of the Solubility Model on Antisolvent Crystallization Optimization., *Chemical and Biomolecular Engineering*, University of Sydney, Sydney, NSW Australia.
- [49] Rakesh Kumar Garg and Debasis Sarkar. (2016). Polymorphism control of p-aminobenzoic acid by isothermal anti-solvent crystallization., *Journal of Crystal Growth* 454;180–185.
- [50] S. Mostafa Nowee, Ali Abbas and Jose A. Romagnoli.(2008). Anti-solvent crystallization: Model identification, experimental validation and dynamic simulation., *Chemical Engineering Science* 63,5457 – 5467.
- [51] E. Aamir, Z. K. Nagy and C. D. Rielly. Evaluation of the Effect of Seed Preparation Method on the Product., *American Chemical Society, Revised Manuscript Received August 28, 2010*. Crystal Size Distribution for Batch Cooling Crystallization Processes
- [52] E. Reverchon, G. Della Porta, I. De Rosa, P. Subra and D. Letourneur.(2000). Supercritical antisolvent micronization of some biopolymers., *Journal of Supercritical Fluids* 18,239–245.

- [53] Z.Q. Yu, R.B.H. Tana and P.S. Chow. (2005). Effects of operating conditions on agglomeration and habit of paracetamol crystals in anti-solvent crystallization., *Journal of Crystal Growth* 279,477–488.
- [54] H. Oosterhof , G.J. Witkamp and G.M. van Rosmalen.(1999). Some antisolvents for crystallisation of sodium carbonate., *Fluid Phase Equilibria* 155,219–227.
- [55] K. Sangwal.(1998). GROWTH KINETICS AND SURFACE MORPHOLOGY OF CRYSTALS GROWN FROM SOLUTIONS: RECENT OBSERVATIONS AND THEIR INTERPRETATIONS., *Prog. Crystal Growth and Charact. Vol. 36, No. 3, pp. 163-248.*
- [56] Fredrik L. Nordström and Åke C. Rasmuson.(2009). Prediction of solubility curves and melting properties of organic and pharmaceutical compounds., *European journal of pharmaceutical sciences* 36,330–344.
- [57] El-Kattan, Y., McAtee, J., Bessieres, B. Sodium Methoxide. In eEROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis [Online]; Funchs, P.L., Bode, J. W., Charette, A. B., Rovis, T., Eds.; John Wiley & Sons, Posted Sep 13, 2006; <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047084289X.rs089m.pub2/abstract> (accessed Mar 10, 2015).
- [58] Kai-Yi Hsu, Yuan-Chang Hsiao and I-Lung Chien., Design and Control of Dimethyl Carbonate-Methanol Separation via Extractive Distillation in the Dimethyl Carbonate Reactive-Distillation Process, *Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei 10607, Taiwan. Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 735–749.
- [59] Takashi Ohshima., et al. (2012). Supplementary Information for Sodium methoxide: simple but highly efficient catalyst for the direct amidation of esters, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is © The Royal Society of Chemistry.*



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก.

ผลการวิเคราะห์ค่าความสามารถการละลาย

ของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

(Solubility)

ตารางที่ ก.1 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ซั้งครั้งที่ 1	ซั้งครั้งที่ 2	ซั้งครั้งที่ 3	
1	20.5693	21.3244	21.2373	21.2313	0.6650
2	20.3318	21.0438	21.0091	21.0020	0.6737
3	20.3852	21.1255	21.0642	21.0482	0.6710
4	19.9544	20.6190	20.6052	20.6097	0.6531
5	19.9208	20.6331	20.6073	20.6099	0.6878
6	20.4569	21.2185	21.1129	21.1168	0.6580
น.น.เฉลี่ยรวม					0.6681

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.1336	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	134	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	0.69	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	4	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	16	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	13	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	20	g solute/100g solvent

ตารางที่ ก.2 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	
1	20.5692	21.2361	21.2309	-	0.6643
2	19.9204	20.5950	20.5959	-	0.6750
3	19.9576	20.6051	20.6059	-	0.6479
4	20.3879	21.0689	21.0683	-	0.6807
5	20.3402	20.9968	20.9962	-	0.6563
6	20.4570	21.1491	21.1485	-	0.6918
น.น.เฉลี่ยรวม					0.6693

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.1339	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	134	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	0.69	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	4	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	16	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	13	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	20	g solute/100g solvent

ตารางที่ ก.3 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่า 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	
1	19.9526	20.7169	20.7145	-	0.7631
2	20.3860	21.1239	21.1203	-	0.7361
3	20.4545	21.2149	21.2187	-	0.7623
4	19.9175	20.6577	20.6555	-	0.7391
5	20.5681	21.3045	21.3098	-	0.7390
6	20.3348	21.0670	21.0629	-	0.7301
น.น.เฉลี่ยรวม					0.7450

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.1490	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	149	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	0.77	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	4	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	18	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	15	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	22	g solute/100g solvent

ตารางที่ ก.4 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	
1	19.9856	20.8369	20.8499	20.8466	0.8626
2	22.2623	23.0726	23.0834	23.0807	0.8198
3	25.3212	26.1292	26.1388	26.1316	0.8140
4	21.0668	21.9766	21.9789	21.9732	0.9093
5	25.2982	26.1407	26.1441	26.1453	0.8465
6	25.2077	26.0989	26.1020	26.1015	0.8941
น.น.เฉลี่ยรวม					0.8577

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.1715	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	172	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	0.88	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	4	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	21	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	17	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	26	g solute/100g solvent

ตารางที่ ก.5 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	
1	20.3854	21.3230	21.2871	21.2883	0.9023
2	19.9196	20.8525	20.8194	20.8145	0.8973
3	20.3352	21.2849	21.2471	21.2478	0.9123
4	20.4546	21.4586	21.4178	21.4172	0.9629
5	19.9575	20.9033	20.8679	20.8680	0.9105
6	20.5720	21.5486	21.5157	21.5115	0.9416
น.น.เฉลี่ยรวม					0.9211

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.1842	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	184	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	0.95	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	4	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	22	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	18	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	29	g solute/100g solvent

ตารางที่ ก.6 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	
1	19.9546	21.2576	21.2591	-	1.3038
2	19.9191	21.2799	21.2789	-	1.3603
3	20.3870	21.6974	21.6968	-	1.3101
4	20.4552	21.7603	21.7601	-	1.3050
5	20.5706	21.8413	21.8422	-	1.2712
6	20.3370	21.6579	21.6585	-	1.3212
น.น.เฉลี่ยรวม					1.3119

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.2624	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	262	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	1.35	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	4	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	31	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	26	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	45	g solute/100g solvent

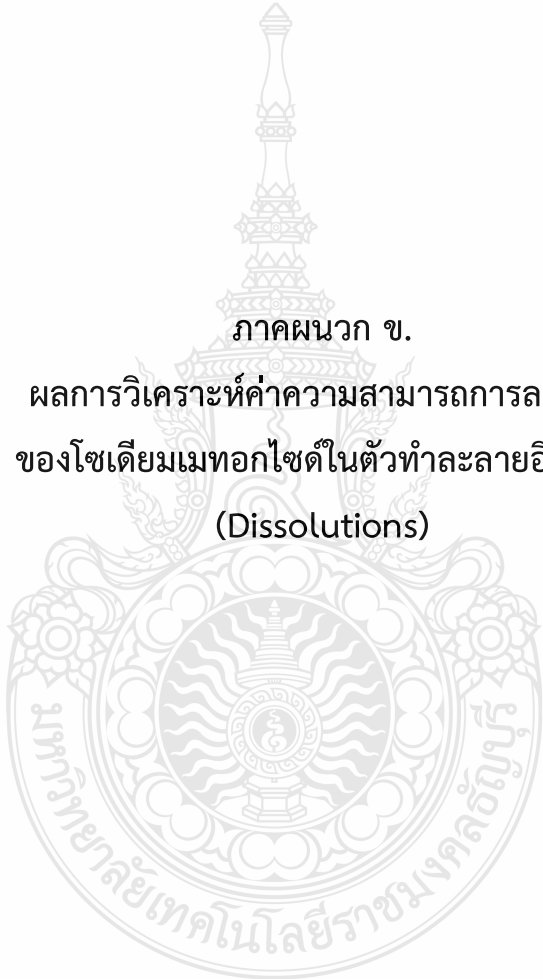
ตารางที่ ก.7 สารละลายมาตรฐานของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลที่ 30 %w/w

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น.น. เฉลี่ย [g]
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	
1	25.2970	26.7262	26.7239	-	1.4281
2	19.9294	21.2720	21.2714	-	1.3423
3	22.2606	23.7222	23.7217	-	1.4614
4	21.0174	22.4497	22.4571	-	1.4360
5	25.2082	26.6692	26.6672	-	1.4600
6	22.0842	23.7484	23.7465	-	1.6633
น.น.เฉลี่ยรวม					1.4652

Density of NaOCH ₃	0.97	g/ml
Density of Methanol	0.792	g/ml
สารละลายอิ่มตัว NaOCH ₃ + Methanol	5	mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	0.2930	หน่วย g/mL
Concentration of NaOCH ₃ (Saturated)	293	หน่วย g/L [W/V]
ระเหยแห้งแล้วเหลือ NaOCH ₃	1.51	ml
ปริมาตร 5 mL มี Methanol	3	ml
น้ำหนักของ Methanol	3	g
NaOCH ₃ + Methanol	4	g
%w/w ของ NaOCH ₃ in Methanol	35	%w/w
%w/V ของ NaOCH ₃ in Methanol	29	%w/V
NaOCH ₃ @ Saturated	53	g solute/100g solvent

เพราะฉะนั้นกระบวนการตกผลึกจึงเลือกทำการทดลองที่ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เทียบกับสารละลายมาตรฐานของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ที่ 30 %w/w ได้ %yield = 90% ในระบบสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล





ภาคผนวก ข.
ผลการวิเคราะห์ค่าความสามารถการละลาย
ของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์
(Dissolutions)

ตารางที่ ข.1 ความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั้งหมด 13 ชนิด ณ จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิห้อง

ลำดับ	Solvents	[ก่อนซั่ง],[g]	[หลังซั่ง],[g]				น้ำหนักสุทธิ NaOCH ₃ ที่ละลายได้ [g]	ปริมาณ NaOCH ₃ ที่ละลายได้ [g/mL]	ลักษณะ		จุดเดือดของ Solvents °C
		น้ำหนักหลอด ทดลอง	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4			สี	กลิ่น	
1	Benzyl alcohol	21.6330	22.3637	22.3573	22.3520	-	0.7217	1.2	*	*	39.6
2	1-Butanol	21.3722	21.6445	21.5276	21.4334	21.4055	0.0472	0.1	*	*	56
3	Dichloromethane	27.0728	26.5687	26.5596	-	-	0.0000	0.0	*	ฉุน	68
4	n-Hexane	21.2793	21.2958	21.2947	21.2788	21.2758	0.0000	0.0	*	*	68
5	Dimethyl carbonate	27.2395	27.2292	27.2257	-	-	0.0000	0.0	*	*	77.1
6	Acetonitrile	21.3706	21.3867	21.3859	21.3872	-	0.0160	0.0	*	*	78.37
7	Acetone	26.7200	26.7790	26.7758	-	-	0.0574	0.1	ส้ม	*	80.75
8	2-Butanol	26.9108	26.9125	26.9047	-	-	0.0000	0.0	เหลือง	*	82
9	Dimethyl sulfoxide	21.3292	22.1122	22.1012	22.0922	22.0798	0.7675	1.3	*	*	90
10	Cyclohexane	21.7379	21.7770	21.7772	-	-	0.0392	0.1	*	*	100
11	Ethyl alcohol	21.3517	21.3827	21.3824	-	-	0.0309	0.1	*	*	117.7
12	Ethyl acetate	26.5687	27.0646	27.0628	-	-	0.4950	0.8	*	*	181.8
13	Phenol	21.5113	22.0705	22.0552	22.0416	22.0238	0.5371	0.9	*	*	189

*Base on boiling point of solvents *Boiling point of methanol 64.7 °C

ตารางที่ ข.2 ลักษณะทางกายภาพอื่นๆ ของความสามารถในการละลายของโซเดียมเมทอกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์

ลำดับ	Solvents	Character	
		Phase	Other
1	Benzyl alcohol	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ
2	1-Butanol	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิเย็นเล็กน้อย
3	Dichloromethane	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ
4	n-Hexane	แยกชั้นเล็กน้อย	อุณหภูมิเย็นเล็กน้อย
5	Dimethyl carbonate	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิเย็นเล็กน้อย
6	Acetonitrile	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	มีไอเย็นเกาะหลอดทดลอง
7	Acetone	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิเย็นเล็กน้อย
8	2-Butanol	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ
9	Dimethyl sulfoxide	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ
10	Cyclohexane	Emulsion	อุณหภูมิเย็นเล็กน้อย
11	Ethyl alcohol	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ
12	Ethyl acetate	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ
13	Phenol	สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน	อุณหภูมิปกติ

ภาคผนวก ค.

ผลการวิเคราะห์ค่าความสามารถการละลาย
ของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอลต่อตัวทำละลายอินทรีย์
(Anti-solvent Ratio)



ตารางที่ ค.1 ความสามารถละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
ที่อัตราส่วน (n-Hexane : Methanol) อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส

ลำดับ ขวด Duran	ปริมาตรรวมที่ 100 mL				ปริมาตรที่นำมาใช้ 10 mL									g solute/100g solvent ครั้งที่ 1	g solute/100g solvent ครั้งที่ 2
	n-Hexane เข้า (mL)	n- Hexane เข้า (g)	NaOC H ₃ +Me OH เข้า (mL)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (g)	น.น.ถ้วย กระเบื้อง เปล่า (g)	น.น.ถ้วยกระเบื้อง เปล่า+น.น ส.ล.ล. NaOCH ₃ +MeOH + n-Hexane (g)	นำ Sample ที่กรอง membraneส.ล.ล. NaOCH ₃ +MeOH+ n-Hexane 10 mL (g)	n- Hexane ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	MeOH ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 1 (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 2 (g)	น.น.เฉลี่ย NaOCH ₃ (g)	NaOCH ₃ g/g		
1	0	0.0000	100	102.1660	20.7518	31.1330	10.3812	0.0000	8.6566	22.4797	22.4731	1.7246	0.1661	24.7088	24.6306
2	10	6.7560	90	86.5530	20.3683	29.6992	9.3309	0.6756	6.6364	22.3992	22.3752	2.0189	0.2164	32.1913	32.5162
3	20	13.5120	80	76.5980	25.2550	34.2660	9.0110	1.3512	5.8121	27.1033	27.1021	1.8477	0.2050	28.8191	27.8307
4	30	20.2690	70	67.5540	25.1884	33.9707	8.7823	2.0269	5.1330	26.8172	26.8045	1.6225	0.1847	24.6002	22.8278
5	40	27.0250	60	56.7850	19.9191	28.3001	8.3810	2.7025	4.3134	21.2875	21.2809	1.3651	0.1629	20.0591	18.6827
6	50	33.7810	50	48.9770	21.0078	29.2836	8.2758	3.3781	3.7264	22.1680	22.1902	1.1713	0.1415	16.8202	16.1376
7	60	40.5370	40	39.9120	22.0830	30.1279	8.0449	4.0537	3.0382	23.0254	23.0466	0.9530	0.1185	13.3438	14.2008
8	70	47.2940	30	30.6050	22.2613	30.0512	7.7899	4.7294	2.3281	22.9832	23.0042	0.7324	0.0940	10.0027	9.7560
9	80	54.0500	20	21.7780	22.3178	29.9006	7.5828	5.4050	1.6620	22.8192	22.8481	0.5159	0.0680	6.8791	7.8298
10	90	60.8060	10	12.2720	14.8814	22.1892	7.3078	6.8342	0.1701	15.1894	15.1805	0.3036	0.0415	3.9565	3.5544
11	100	76.6120	0	0.0000	22.9083	28.9929	6.0846	6.0846	0.0000	22.9087	22.9080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ตารางที่ ค.2 ความสามารถละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
ที่อัตราส่วน (DMC : Methanol) อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส

ปริมาตรรวมที่ 100 mL					ปริมาตรที่นำมาใช้ 10 mL									g solute/100g solvent ครั้งที่ 1	g solute/100g solvent ครั้งที่ 2
ลำดับขวด Duran	DMC เข้า (mL)	DMC เข้า (g)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (mL)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (g)	น.น.ถ้วยกระเบื้องก่อน (g)	น.น.ถ้วยกระเบื้องก่อน+น.น. ส.ล.ล. NaOCH ₃ + MeOH+ DMC (g)	นำ Sample ที่กรอง membrane ส.ล.ล. NaOCH ₃ + MeOH+ DMC 10 mL (g)	DMC ที่มีอยู่ในระบบ (g)	MeOH ที่มีอยู่ในระบบ (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 1 (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 2 (g)	น.น.เฉลี่ย NaOCH ₃ (g)	NaOCH ₃ g/g		
1	0	0.0000	100	103.4060	20.8498	31.1904	10.3406	0.0000	8.6536	22.5378	22.5358	1.6870	0.1631	25.7850	25.840
2	10	10.1294	90	93.0654	25.1914	34.7099	9.5185	0.9343	6.9550	26.8211	26.8200	1.6292	0.1712	24.7223	24.531
3	20	20.2588	80	82.7248	21.0094	30.9358	9.9264	1.9527	6.4792	22.5042	22.5035	1.4945	0.1506	22.3059	22.473
4	30	30.3882	70	72.3842	25.2581	34.9442	9.6861	2.8640	5.4755	26.6059	26.6035	1.3466	0.1390	19.7434	18.178
5	40	40.5176	60	62.0436	19.9231	29.9643	10.0412	3.9669	4.9016	21.0997	21.0919	1.1727	0.1168	16.8431	15.812
6	50	50.6470	50	51.7030	14.9168	24.9229	10.0061	4.9514	4.0973	15.8741	15.8742	0.9574	0.0957	13.4114	12.932
7	60	60.7764	40	41.3624	15.6508	25.8058	10.1550	6.0426	3.3591	16.4080	16.4002	0.7533	0.0742	10.3122	9.702
8	70	70.9058	30	31.0218	15.3741	25.8836	10.5095	7.3109	2.6278	15.9466	15.9432	0.5708	0.0543	7.6577	7.410
9	80	80.0352	20	20.6812	15.3110	25.9670	10.6560	8.4679	1.8077	15.6911	15.6917	0.3804	0.0357	4.9991	4.879
10	90	90.1646	10	10.3406	20.6427	31.3074	10.6647	9.5674	0.8986	20.8413	20.8414	0.1986	0.0186	2.5606	2.409
11	100	100.2940	0	0.0000	20.7514	31.0456	10.2942	10.2942	0.0000	20.7514	20.7514	0.0000	0.0000	0.0000	0.000

ตารางที่ ค.3 ความสามารถละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
ที่อัตราส่วน (2-Butanol : Methanol) อุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียส

ปริมาตรรวมที่ 100 mL					ปริมาตรที่นำมาใช้ 10 mL									g solute/100g solvent ครั้งที่ 1	g solute/100g solvent ครั้งที่ 2
ลำดับขวด Duran	2-Butanol เข้า (mL)	2-Butanol เข้า (g)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (mL)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (g)	น.น.ถ้ายกระเบื้อง ก่อน (g)	น.น.ถ้ายกระเบื้อง ก่อน+น.น.ส.ล.ส.NaOCH ₃ + MeOH+ 2-Butanol (g)	นำ Sample ที่กรอง membrane ส.ล.ส.NaOCH ₃ + MeOH+ 2-Butanol 10 mL (g)	2-Butanol ที่มีอยู่ในระบบ (g)	MeOH ที่มีอยู่ในระบบ (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 1	น.น.อบ ครั้งที่ 2	น.น.เฉลี่ย NaOCH ₃ (g)	NaOCH ₃ g/g		
1	0	0.0000	100	103.4740	22.0897	32.3040	10.2143	0.0000	8.5520	23.7510	23.7530	1.6623	0.1627	25.3294	25.7258
2	10	11.1090	90	93.0598	20.6292	30.7099	10.0807	1.0750	7.6307	22.0067	22.0017	1.3750	0.1364	20.2286	20.2483
3	20	22.2180	80	82.7157	19.9849	30.1358	10.1509	2.1493	6.7519	21.2363	21.2329	1.2497	0.1231	18.1126	18.0959
4	30	33.3270	70	72.3911	20.9174	30.9442	10.0268	3.1609	5.7689	22.0173	22.0116	1.0971	0.1094	15.6180	15.4497
5	40	44.4360	60	62.0389	19.9204	29.9643	10.0439	4.1917	4.8981	20.8756	20.8735	0.9541	0.0950	13.3617	13.0518
6	50	55.5450	50	51.6950	21.7628	31.9229	10.1601	5.2624	4.1883	22.4742	22.4702	0.7094	0.0698	9.6638	9.8449
7	60	66.6540	40	41.3617	20.4053	30.8058	10.4005	6.4179	3.2638	21.1276	21.1205	0.7188	0.0691	9.8014	9.8088
8	70	77.7630	30	31.0226	20.8448	30.8836	10.0388	7.1760	2.3347	21.3744	21.3713	0.5281	0.0526	7.0511	6.9806
9	80	88.8720	20	20.6901	20.5234	30.9670	10.4436	8.4714	1.6374	20.8575	20.8590	0.3349	0.0321	4.3791	4.3845
10	90	99.9810	10	10.3365	20.4485	31.3074	10.8589	9.8414	0.8344	20.6304	20.6328	0.1831	0.0169	2.3563	2.0867
11	100	111.0900	0	0.0000	20.0153	30.0456	10.0303	10.0303	0.0000	20.0199	20.0108	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ตารางที่ ค.4 ความสามารถการละลายจากระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
ที่อัตราส่วน (n-Hexane : Methanol) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ลำดับ ขวด Duran	ปริมาตรรวมที่ 100 mL				ปริมาตรที่นำมาใช้ 10 mL									g solute/100g solvent ครั้งที่ 1	g solute/100g solvent ครั้งที่ 2
	n-Hexane เข้า (mL)	n- Hexane เข้า (g)	NaOCH ₃ +MeOH เข้า (mL)	NaOCH ₃ +MeOH เข้า (g)	น.น.ถ้วย กระเบื้อง เปล่า (g)	น.น.ถ้วยกระเบื้อง เปล่า+น.น ส.ล.ล. NaOCH ₃ +MeOH + n-Hexane (g)	นำ Sample ที่กรอง membraneส.ล.ล. NaOCH ₃ +MeOH+ n-Hexane (g)	n- Hexane ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	MeOH ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 1 (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 2 (g)	น.น.เฉลี่ย NaOCH ₃ (g)	NaOCH ₃ g/g		
1	0	0.0000	100	92.2300	20.3857	29.6087	9.2230	0.0000	6.5899	23.0171	23.0205	2.6331	0.2855	45.6336	45.5956
2	10	11.9030	90	85.0680	20.0226	29.7197	9.6971	1.1903	6.1280	22.4004	22.4024	2.3788	0.2453	39.7944	39.3986
3	20	23.8250	80	70.8170	19.7221	29.1863	9.4642	2.3825	4.9914	21.8112	21.8136	2.0903	0.2209	33.6425	36.9056
4	30	25.3540	70	61.8620	20.5723	29.2939	8.7216	2.5354	4.2714	22.4871	22.4872	1.9149	0.2196	30.1241	35.5782
5	40	33.8050	60	50.8690	19.9301	28.3975	8.4674	3.3805	3.0518	21.9650	21.9655	2.0352	0.2404	32.5192	34.5778
6	50	36.5040	50	44.3220	20.4092	28.4918	8.0826	3.6504	2.5169	22.3226	22.3264	1.9153	0.2370	30.1329	32.0323
7	60	43.8050	40	42.5830	20.8205	29.4593	8.6388	4.3805	2.5019	22.5776	22.5763	1.7565	0.2033	27.0812	27.3216
8	70	47.0790	30	34.5770	21.5892	29.7548	8.1656	4.7079	2.0723	22.9758	22.9735	1.3855	0.1697	20.4079	24.2650
9	80	53.8090	20	27.7200	19.9320	28.0849	8.1529	5.3809	1.9653	20.7401	20.7373	0.8067	0.0989	11.1095	11.1170
10	90	57.4250	10	11.0310	25.2983	32.1439	6.8456	5.7425	0.7337	25.6694	25.6659	0.3694	0.0540	4.8481	4.8283
11	100	63.8060	0	0.0000	25.2568	31.6374	6.3806	6.3806	0.0000	25.2573	25.2548	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ตารางที่ ค.5 ความสามารถละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล

ที่อัตราส่วน (DMC : Methanol) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ลำดับ ขวด Duran	ปริมาตรรวมที่ 100 mL				ปริมาตรที่นำมาใช้ 10 mL									g solute/100g solvent ครั้งที่ 1	g solute/100g solvent ครั้งที่ 2
	DMC เข้า (mL)	DMC เข้า (g)	NaOCH ₃ +MeOH เข้า (mL)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (g)	น.น.ถ้วย กระเบื้อง ก่อน (g)	น.น.ถ้วยกระเบื้อง ก่อน+น.น ส.ล.ล. NaOCH ₃ + MeOH+ DMC (g)	น้ำ Sample ที่กรอง membrane ส.ล.ล.NaOCH ₃ + MeOH+ DMC 10 mL (g)	DMC ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	MeOH ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	น.น.อบครั้งที่ ที่ 1 (g)	น.น.อบครั้งที่ ที่ 2 (g)	น.น.เฉลี่ย NaOCH ₃ (g)	NaOCH ₃ g/g		
1	0	0.0000	100	97.8820	20.5091	30.2973	9.7882	0.0000	7.1429	23.1566	23.1522	2.6453	0.2703	45.9243	45.8480
2	10	10.9102	90	88.5900	22.3169	32.7851	10.4682	1.1478	6.6495	24.9880	24.9875	2.6709	0.2551	46.5364	46.6411
3	20	19.9783	80	78.3910	21.2509	31.1803	9.9294	2.0166	5.5646	23.6007	23.5974	2.3482	0.2365	39.1179	39.1047
4	30	30.8332	70	61.4460	21.2795	30.6680	9.3885	3.1370	4.4108	23.1214	23.1191	1.8408	0.1961	28.6854	28.6757
5	40	40.8688	60	56.3840	15.2374	24.9401	9.7027	4.0774	3.9763	16.8879	16.8849	1.6490	0.1700	25.0852	25.0925
6	50	51.9115	50	44.2830	22.9094	32.6682	9.7588	5.2664	3.1890	24.2148	24.2109	1.3035	0.1336	19.0125	19.0210
7	60	62.7979	40	39.8810	15.3720	25.4713	10.0993	6.1767	2.7491	16.5470	16.5440	1.1735	0.1162	16.8562	16.8398
8	70	72.2788	30	25.9820	15.6106	26.1093	10.4987	7.7226	2.0154	16.3732	16.3693	0.7607	0.0725	10.4214	10.3664
9	80	82.3740	20	17.3260	15.3096	25.8225	10.5129	8.6860	1.3283	15.8092	15.8073	0.4987	0.0474	6.6373	6.6219
10	90	92.6178	10	9.6060	15.3412	26.1748	10.8336	9.8156	0.7458	15.6146	15.6122	0.2722	0.0251	3.5361	3.5227
11	100	102.5896	0	0.0000	14.8786	25.1375	10.2589	10.2589	0.0000	14.8793	14.8776	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

ตารางที่ ค.6 ความสามารถละลายจากระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล
ที่อัตราส่วน (2-Butanol : Methanol) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ปริมาตรรวมที่ 100 mL					ปริมาตรที่นำมาใช้ 10 mL									g solute/100g solvent ครั้งที่ 1	g solute/100g solvent ครั้งที่ 2
ลำดับ ขวด Duran	2-Butanol เข้า (mL)	2-Butanol เข้า (g)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (mL)	NaOCH ₃ + MeOH เข้า (g)	น.น.ถ้าย กระเบื้อง ก่อน (g)	น.น.ถ้ายกระเบื้อง ก่อน+น.น. ส.ล.ล.NaOCH ₃ + MeOH+ 2- Butanol (g)	นำ Sample ที่กรอง membrane ส.ล.ล.NaOCH ₃ + MeOH+ 2-Butanol 10 mL (g)	2- Butanol ที่มีอยู่ใน ระบบ (g)	MeOH ที่ มีอยู่ใน ระบบ (g)	น.น.อบ ครั้งที่ 1	น.น.อบครั้งที่ ที่ 2	น.น.เฉลี่ย NaOCH ₃ (g)	NaOCH ₃ g/g		
1	0	0.0000	100	97.2380	14.5162	24.2400	9.7238	0.0000	7.0901	17.1482	17.1517	2.6338	0.2709	45.6491	45.1376
2	10	7.6610	90	85.7360	15.6385	24.9782	9.3397	0.7661	6.3700	17.8432	17.8410	2.2036	0.2359	36.0020	38.6590
3	20	15.2430	80	73.3690	15.6978	24.5590	8.8612	1.5243	5.4398	17.5959	17.5939	1.8971	0.2141	29.7770	32.7771
4	30	27.4300	70	61.1800	19.8484	28.7094	8.8610	2.7430	4.5950	21.3692	21.3736	1.5230	0.1719	22.8114	26.8113
5	40	33.8820	60	58.5990	20.8103	30.0584	9.2481	3.3882	4.6507	22.0183	22.0208	1.2093	0.1308	17.4428	23.1786
6	50	33.6400	50	45.9030	19.8722	27.8265	7.9543	3.3640	3.4366	21.0245	21.0274	1.1538	0.1450	16.5342	18.5349
7	60	41.1250	40	31.5780	21.0090	28.2793	7.2703	4.1125	1.8540	22.3132	22.3124	1.3038	0.1793	19.0184	18.9184
8	70	50.8010	30	24.1770	25.1942	32.6920	7.4978	5.0801	1.5544	26.0571	26.0580	0.8634	0.1151	11.9659	12.0659
9	80	56.9900	20	17.3020	22.0848	29.5140	7.4292	5.6990	1.2858	22.5293	22.5292	0.4444	0.0598	5.8812	6.1854
10	90	66.1400	10	5.3840	22.2599	29.4123	7.1524	6.6140	0.1754	22.6229	22.6228	0.3630	0.0507	4.7608	3.9986
11	100	72.2580	0	0.0000	19.9226	27.1484	7.2258	7.2258	0.0000	19.9206	19.9191	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000



ภาคผนวก ง.

ผลการวิเคราะห์การตกผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์
(Crystallization)

ตารางที่ ง.1 ตกผลิกระบบสารละลายอิมตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

Anti-solvents	อัตราส่วน Antisolvent : Solutions (mL:mL)	น้ำหนักหลอดทดลอง [g]			อบที่ 120 °C น้ำหนัก ผลึกที่ได้ [g]	น้ำหนัก NaOCH ₃ เฉลี่ย [g]	NaOCH ₃ ที่ตกผลึกได้ [g/mL]	%Yield ประสิทธิภาพ การตกผลึก	NaOCH ₃ ที่คงเหลือ [g/mL]
		ก่อนชั่ง	ชั่งครั้งที่ 1	ชั่งครั้งที่ 2					
DMC	30 :70	27.2754	27.7915	27.7908	0.5158	0.5167	0.0738	28.13	0.1886
	30:70	26.5307	27.0490	27.0453	0.5165				
	30:70	28.3674	28.8869	28.8838	0.5180				
	50:50	26.6626	27.0465	27.0407	0.3810	0.3777	0.0755	28.79	0.1868
	50:50	32.5455	32.9226	32.9201	0.3759				
	50:50	26.4057	26.7827	26.7812	0.3762				
	70:30	28.6350	28.8756	28.8703	0.2379	0.2428	0.0809	30.84	0.1815
	70:30	28.9491	29.1944	29.1915	0.2439				
	70:30	27.0587	27.3019	27.3085	0.2465				
	70:30	27.0587	27.3019	27.3085	0.2465				
2-Butanol + Acetic acid 10 หยด	30:70	32.5616	32.8783	32.8775	0.3163	0.3495	0.0499	19.03	0.2125
	30:70	28.3867	28.7652	28.7626	0.3772				
	30:70	28.2356	28.5911	28.5903	0.3551				
	50:50	32.7954	33.1861	33.1845	0.3899	0.3990	0.0798	30.41	0.1826
	50:50	26.6837	27.0864	27.0835	0.4012				

	50:50	28.3984	28.8057	28.8029	0.4059				
	70:30	27.5803	27.8352	27.8332	0.2539				
	70:30	27.1985	27.4713	27.4705	0.2724	0.2615	0.0872	33.22	0.1752
	70:30	27.2170	27.4766	27.4738	0.2582				
n-Hexane	30:70	32.4948	32.6145	32.6134	0.1192				
	30:70	32.6257	32.7431	32.7412	0.1164	0.1171	0.0167	6.38	0.2457
	30:70	32.4606	32.5775	32.5752	0.1158				
	50:50	32.1834	32.5660	32.5640	0.3816				
	50:50	32.3994	32.7652	32.7608	0.3636	0.3752	0.0750	28.60	0.1873
	50:50	32.9413	33.3227	33.3206	0.3804				
	70:30	32.5813	32.6319	32.6301	0.0497				
	70:30	32.6348	32.6837	32.6814	0.0478	0.0488	0.0163	6.20	0.2461
	70:30	32.4585	32.5088	32.5062	0.0490				

ตารางที่ ง.2 ตกผลึกระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

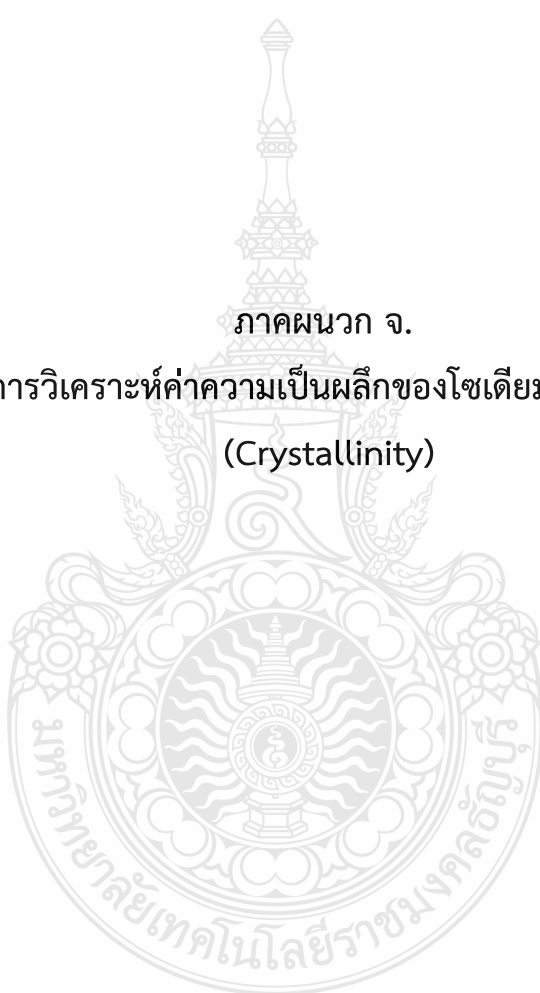
Anti-solvents	อัตราส่วน Antisolvent : Solutions (mL:mL)	น้ำหนักหลอดทดลอง [g]			อบที่ 120 °C น้ำหนัก ผลึกที่ได้ [g]	น้ำหนัก NaOCH ₃ เฉลี่ย [g]	NaOCH ₃ ที่ตกผลึกได้ [g/mL]	%Yield ประสิทธิภาพ การตกผลึก	NaOCH ₃ ที่คงเหลือ [g/mL]
		ก่อนชั่ง	ชั่งครั้งที่ 1	ชั่งครั้งที่ 2					
DMC	50:50	15.7447	18.0374	18.0143	2.281	2.006	0.401	98.89	0.00
		15.8518	17.8232	17.8178	1.969				
		22.1324	23.8263	23.8204	1.691				
		22.3083	24.3919	24.3886	2.082				
2-Butanol + Acetic acid	50:50	20.8303	21.9505	21.9541	1.122	1.415	0.283	69.75	0.12
		20.0068	21.2258	21.2305	1.221				
		19.9147	21.8596	21.8654	1.948				
		20.4503	21.816	21.8208	1.368				
n-Hexane	50:50	20.4349	22.3178	22.3233	1.886	1.976	0.395	97.43	0.01
		19.9063	22.5131	22.5162	2.608				
		20.0012	21.6049	21.6141	1.608				
		20.3818	22.1785	22.1893	1.802				

ตารางที่ ง.3 ความสามารถในการละลายของระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

หลอดที่	น.น.หลอดทดลองเปล่าอบ 105 องศาเซลเซียส	น.น.หลอดทดลองหลังอบตัวอย่าง			น้ำหนักเฉลี่ย [g]
		ซั้งครั้งที่ 1	ซั้งครั้งที่ 2	ซั้งครั้งที่ 3	
1	15.4876	19.0439	19.0440	-	3.56
2	21.1458	25.6572	25.6679	-	4.52
3	15.1181	19.1563	19.1670	-	4.04
4	15.2261	19.3326	19.3390	-	4.11
น.น.เฉลี่ยรวม					4.06
Saturated.60°C [g/mL] = 0.41					

*ปริมาตรสารละลายอิ่มตัวที่ใช้ทั้งหมด 10 mL





ภาคผนวก จ.
ผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นผลึกของโซเดียมเมทอกไซด์
(Crystallinity)

ตารางที่ จ.1 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็นแอนตี้โวลเว้นท์ที่อัตราส่วน 3:7

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x101}	6030.01	1.53E-07	3282.94	2936.40	6027.30	6620.45
$I_{x(max)}$	5189.43	3.35E-07	2218.37	3783.38	5182.87	5346.46
Crystallinity	20.30%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	71162.56					
พื้นที่ ทั้งหมด	83129.47					

ตารางที่ จ.2 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็นแอนตี้โวลเว้นท์ที่อัตราส่วน 5:5

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x101}	7940.03	8.11E-08	4509.16	2945.34	7938.14	7926.63
$I_{x(max)}$	4982.85	2.85E-07	2403.52	4608.21	4976.31	4892.56
Crystallinity	21.60%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	73581.19					
พื้นที่ ทั้งหมด	86400.38					

ตารางที่ จ.3 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็นแอนตี้โวลเว้นท์ที่อัตราส่วน 7:3

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x111}	3315.57	1.26E-06	1145.87	3662.94	3300.39	6310.28
$I_{x(max)}$	3064.51	1.15E-06	1198.98	4519.31	3048.72	4496.03
Crystallinity	14.74%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	59791.71					
พื้นที่ ทั้งหมด	70598.02					

ตารางที่ จ.4 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเว้นท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้โวลเว้นท์ที่อัตราส่วน 3:7

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
$I_{x(max I)}$	8948.88	3.84E-08	6552.90	5761.36	8946.90	5119.51
$I_{x(max II)}$	8394.70	1.83E-07	2997.19	3623.22	8389.13	4298.37
Crystallinity	31.90%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	60318.69					
พื้นที่ ทั้งหมด	69736.57					

ตารางที่ จ.5 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเวนท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ใน
เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้โวลเวนท์
ที่อัตราส่วน 5:5

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
$I_{x(max I)}$	8828.02	1.06E-06	1246.26	5767.58	8774.33	4364.00
$I_{x(max II)}$	8177.14	5.53E-08	5457.72	3623.22	8175.50	18328.11
Crystallinity	38.88%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	43406.04					
พื้นที่ ทั้งหมด	66098.15					

ตารางที่ จ.6 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเวนท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ใน
เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้โวลเวนท์
ที่อัตราส่วน 7:3

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
$I_{x(max I)}$	7233.09	1.15E-07	3788.54	5767.58	7228.30	3357.42
$I_{x(max II)}$	5971.63	1.30E-07	3559.41	3628.16	5968.81	3719.56
Crystallinity	29.73%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	50244.71					
พื้นที่ ทั้งหมด	57321.69					

ตารางที่ จ.7 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเวนท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol เป็นแอนตี้โวลเวนท์ที่อัตราส่วน 3:7

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x101}	7659.58	7.27E-08	4762.32	2958.75	7657.93	8467.67
$I_{x(max)}$	7175.19	8.02E-08	4531.69	3813.80	7172.99	5499.14
Crystallinity	26.33%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	67623.63					
พื้นที่ ทั้งหมด	81590.44					

ตารางที่ จ.8 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเวนท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ในเมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol เป็นแอนตี้โวลเวนท์ที่อัตราส่วน 5:5

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x101}	13597.92	1.4E-08	10809.89	2931.96	13597.36	10516.44
$I_{x(max)}$	7741.42	6.4E-08	5092.84	5290.64	7738.82	6885.59
Crystallinity	31.65%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	71697.03					
พื้นที่ ทั้งหมด	89099.07					

ตารางที่ จ.9 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเวนท์ในระบบสารละลายอิมิตัวของโซเดียมเมทอกไซด์ใน
เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol + acetic acid
เป็นแอนตี้โวลเวนท์ ที่อัตราส่วน 7:3

Graph maximum	I_o	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x101}	15454.71	1.27E-08	11404.02	2940.87	15454.14	9971.36
$I_{x(max)}$	8055.89	4.14E-08	6307.42	5284.65	8054.13	7670.44
Crystallinity	36.09%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	64265.77					
พื้นที่ ทั้งหมด	81907.58					

ตารางที่ จ.10 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเวนท์ในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน
เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย n-Hexane เป็นแอนตี้โวลเวนท์
ที่อัตราส่วน 5:5

Graph maximum	I_o	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x112}	3237.01	2.71E-07	2464.46	5836.50	3231.89	2896.22
I_{x111}	1867.48	8.52E-06	439.92	3697.86	1810.48	1454.18
Crystallinity	19.89%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	31555.53					
พื้นที่ ทั้งหมด	35905.92					

ตารางที่ จ.11 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเว้นท์ในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน
เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย DMC เป็นแอนตี้โวลเว้นท์
ที่อัตราส่วน 5:5

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
I_{x111}	8171.81	9.82E-08	4096.38	3623.22	8168.89	3199.26
I_{x112}	7518.67	3.67E-08	6699.43	6032.94	7517.01	4873.06
Crystallinity	33.52%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	50622.65					
พื้นที่ ทั้งหมด	58694.97					

ตารางที่ จ.12 ตกผลึกที่อัตราส่วนแอนตี้โวลเว้นท์ในระบบปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน
เมทานอล ณ อุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส โดย 2-Butanol + acetic acid
เป็นแอนตี้โวลเว้นท์ ที่อัตราส่วน 5:5

Graph maximum	I_0	k	FWHM	X^2	I_x	I_a
$I_{x(max)}$	15452.35	6.91E-08	4883.61	5284.65	15446.71	5561.58
I_{x101}	12049.18	2.58E-06	799.09	2958.75	11957.86	5329.49
Crystallinity	42.83%					
พื้นที่ I_a ที่เหลือ	58560.03					
พื้นที่ ทั้งหมด	69451.09864					

ภาคผนวก ฉ.

บทความวิชาการที่ตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

(TICHe 2018)



SOLUBILITY OF SODIUM METHOXIDE IN PURE AND MIXED SOLVENTS

Benjaphorn Kaewsubdejsiri¹, Thirawat Mueansichai^{1,*}, Weerinda Appamana¹, and Suttichai Assabumrungrat²

¹ Department of Chemical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathum Thani 12110, Thailand

² Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

*Corresponding author's e-mail address: thirawat.m@en.rmutt.ac.th

Abstract

Sodium methoxide is a catalyst for biodiesel production. This study aims to investigate of the solubility of sodium methoxide in methanol and methanol+n-hexane, methanol+dimethyl carbonate mixed solvents. The property of sodium methoxide solubility is important information for crystallization process design. The solubility of sodium methoxide in methanol was studied measured within the temperature range at 10, 20, 30, 40, 50, 60 °C respectively. The measurement of concentration of saturated solution at each temperature was used gravimetric method. The solubility of sodium methoxide was measured in 0-100 % methanol with n-hexane varying from 100-0 % and 0-100 % methanol with dimethyl carbonate from 100-0 % at 33 °C. The dissolution of the sodium methoxide was carried out in a 1,000 mL jacketed glass vessel. The mixture was stirred vigorously for 72 hours. The results show that the solubility of sodium methoxide in methanol increase as the temperature increase significantly. n-hexane and dimethyl carbonate are antisolvent for sodium methoxide so the solubility of sodium methoxide in methanol+n-hexane mixed solvents is decrease with the increase of n-hexane ratio and the results are the same for methanol+dimethyl carbonate system.

Keywords: Sodium methoxide, Solubility, Methanol, n-Hexane, Dimethyl carbonate

Introduction

Sodium methoxide is an important catalyst because it can use as a catalyst to produce biodiesel by the transesterification of triglyceride with alcohol from vegetable oils and animal fat [1-4]. Sodium methoxide is used as an intermediary in several industrial application such as transesterification [5]. Figure 1 shows the molecular structure of sodium methoxide. Lin et al. used sodium methoxide catalyst to produce palm-biodiesel assisted by a microwave system [2]. Shi et al. used waste chicken fat to produce biodiesel by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide [4]. Nowadays, there are several methods to produce sodium methoxide. For example, electro dialysis in a non-aqueous medium [6], preparing sodium methoxide from sodium hydroxide reaction coupling with separation process [7], manufacture of sodium methoxide from sodium metal and from sodium hydroxide by using reactive distillation [8], and sodium methoxide catalyst prepared by crystallization [1].

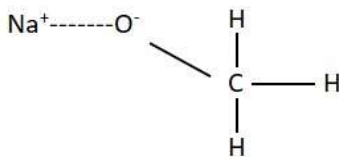


Figure 1 Molecular structure of sodium methoxide

The pure sodium methoxide was produced by many separation techniques, but re-crystallization process is very interesting [6-9]. The quality of the final product of crystallization process depends on the selected process. For determination of the crystallization process and type of solvents, the solubility of a compound in different solvents is the key [9]. The solubility is defined by the quantity of solute dissolve at the saturated solutions point and the saturations at a given temperature can be prepared by dissolved a maximum quantity of solute in a given solvent [10]. Hu et al. reported that the solubility of dimethyl succinyl succinate in tetrahydrofuran, acetic ether, acetone, acetonitrile, 1-propanol, ethanol and methanol pure solvents increased with increasing temperature [9]. There are a lot of studies about solubility such as sodium sulfate solubility in (water + ethanol) mixed solvent in the presence of hydrochloric acid [11], solubility improvement of the anti-cancer drug pazopanib hydrochloride [12], solubility prediction of pharmaceutical compounds in organic and aqueous solvents [13], and solubility parameters of subcritical state and supercritical state of ethanol [14]. Unfortunately, the solubility of sodium methoxide in common solvents was rarely reported in the literature.

In this work, the solubility of sodium methoxide in methanol and mixed organic solvent were investigated. The solubility of sodium methoxide in pure methanol was measured over the temperature range from 10 °C to 60 °C at atmospheric pressure. For mixed organic solvents, there are (methanol+n-hexane) and (methanol+dimethyl carbonate) which varying the ratio from 0 :100 to 100 : 0 at 33 °C. The dissolution of sodium methoxide in various solvents also investigated. Finally, the experimental results were correlated with power law and linear model.

Materials and methods

Chemicals

Sodium methoxide (NaOCH_3) with purity of 98 % was supplied by Alfa Aesar company. Methanol (CH_3OH) was used analytical reagent purity of 99.8 % from Ajex Finechem Pty Ltd. Dimethyl carbonate (DMC) purity of 99 % was supplied by Alfa Aesar company and n-hexane (C_6H_{14}) purity of 96 % was supplied by DAEJUNG company. The organic solvents were analytical grade obtained from Ajex Finechem Pty Ltd. They are hexane, cyclohexane, benzyl alcohol, phenol, 1-butanol, 2-butanol, ethyl alcohol, ethyl acetate, acetonitrile, acetone, dimethyl sulfoxide, dimethyl carbonate, dichloromethane.

Apparatus

The solubility of sodium methoxide was measured by using jacket glass vessel reactor of 1,000 mL from IKA[®]-Werke GmbH & Co.KG. as shown in figure 2 and using syringe filter cellulose acetate from HYUNDAI Micro Co., LTD with a pore size of 0.45 μm and diameter of 25 mm for filtering the solution. The analytical tools for analysis of solid samples are commonly used hot air oven and weighing by four digits balance.

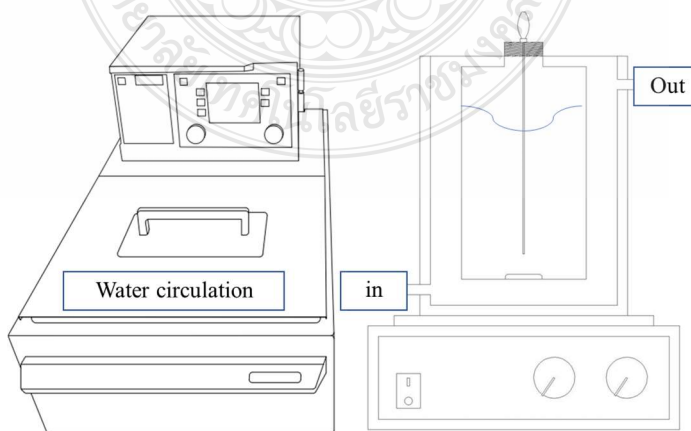


Figure 2 The set-up of solubility measurements

Methods

Solubility of sodium methoxide in pure methanol

Determination of solubility by using jacket glass vessel reactor of sodium methoxide in pure methanol was performed by varying the temperature at 10, 20, 30, 40, 50 and 60 °C respectively. Sodium methoxide 100 g was added into the reactor then added pure methanol 1,000 mL into the reactor. The stirring speed was set at 200 rpm and the solution was maintained at the specific temperature for 72 h. After the solution was saturated the stirring was stopped. The 5 mL of saturated solution was sampling and filtered by syringe. The filtered sample was dried in the oven for 1 h at 105 °C. The weight of dried sample was measured by four digits balance and then calculated the solubility of sodium methoxide.

Dissolution experiment of sodium methoxide in solvents

Determination of dissolution of sodium methoxide in 13 solvents were studied by adding sodium methoxide 0.054 g into 1 mL of each solvent. The solution was shake for 2 h at room temperature. The 0.6 mL of solution was sampling and filtered by syringe. The filtered samples were dried in the oven for 1 h at 105 °C. The weights of dried samples were measured by four digits balance and then the concentration of sodium methoxide was calculated.

Solubility of sodium methoxide in mixed solvents

From the dissolution experiments, n-hexane and dimethyl carbonate were selected as anti-solvent for study the solubility of sodium methoxide in the mixed solvents. The solubility was measured in 0-100 % methanol with n-hexane varying from 100-0 % and 0-100 % methanol with dimethyl carbonate from 100-0 % at 33 °C. At each solvent ratio, the saturated solution in methanol was prepared by adding 100 g of sodium methoxide into 1,000 mL of methanol and stirring for 72 h at 33 °C. Then the saturated solution was mixed with the anti-solvent following the specific methanol to anti-solvent ratio. The 10 mL of saturated solution was filtered by syringe. The filtered sample was dried in the oven for 2 h at 105 °C. The weight of dried sample was measured by four digits balance and then the solubility of sodium methoxide was calculated.

Results and discussion

1. Solubility of NaOCH₃ in CH₃OH

The solubility behavior mostly depends on the temperature. The solubility data of sodium methoxide in pure methanol at temperature 10, 20, 30, 40, 50, and 60 °C were determined using the gravimetric method. Figure 3 shows the solubility of sodium methoxide in pure methanol. Table 1 shows the experimental condition and the solubility of sodium methoxide in pure methanol as well. From figure 3 and table 1, we can see that the solubilities of sodium methoxide in pure methanol was temperature-dependent, increased with increasing the temperature [9]. The reason that the solubility increased with the temperature is when the temperature increased the space between the molecules in the solutions is also increase so the molecule of solute dissolved more in the solvent [13].

Table 1 The solubility of sodium methoxide and experimental conditions

Set number	Temperature, (°C)	Solubility of NaOCH ₃ , (g solute/100 g solvent)
Set I	10	20
Set II	20	20
Set III	30	22
Set IV	40	26
Set V	50	29
Set VI	60	45

Additional data: Mass of sodium methoxide in the solution is 100 g
Time for the experiment is 72 h
Stirring speed is 200 rpm

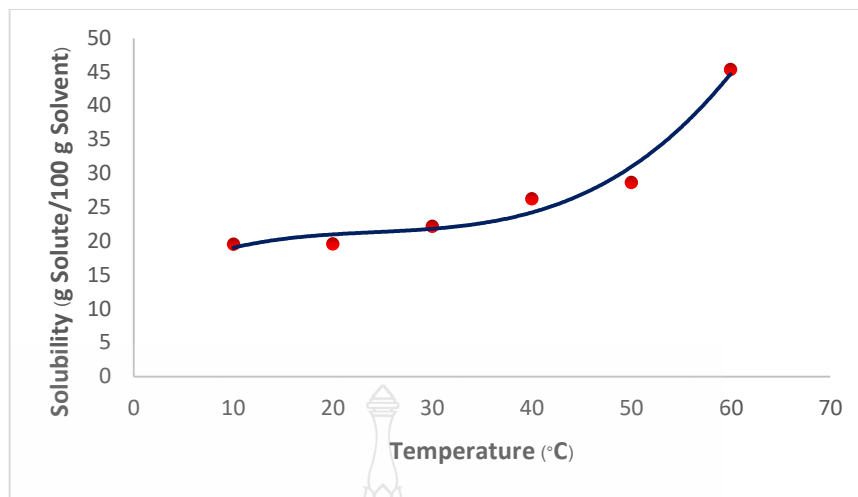


Figure 3 The solubility curves of sodium methoxide in methanol at difference temperature

The solubility of sodium methoxide in pure methanol can calculate from equation 1. As you can see in the equation 1, when the temperature increases the solubility of sodium methoxide is also increase as a function of Polynomial law. R-squared value of equation 1 is 0.9743

$$\text{Solubility} = 0.0005T^3 - 0.0331T^2 + 0.871T + 13.182 \quad (1)$$

2. Dissolution of sodium methoxide in solvents

The important of dissolution in anti-solvent crystallization is how to select the type of suitable anti-solvent. From experiment of dissolution of sodium methoxide in solvents, table 2 reports the measured dissolution of sodium methoxide in various solvent at room temperature. There are 13 solvents in the experiment. They are n-hexane, cyclohexane, benzyl alcohol, phenol, 1-butanol, 2-butanol, ethyl alcohol, ethyl acetate, acetonitrile, acetone, dimethyl sulfoxide, dimethyl carbonate and dichloromethane respectively. Figure 4 shows the relationship between concentration and weight of sodium methoxide with type of solvent at room temperature. From figure 4 and table 2, they were found that n-hexane, 2-butanol, dimethyl carbonate, and dichloromethane cannot dissolved sodium methoxide. Figure 5 shows the color of the solution that changed after mixing of sodium methoxide and solvent. There are 2 solvents which changed the solution color. They are acetone and 2-butanol. This happened because of the chemical reaction between sodium methoxide and solvent. The ionic solute was dissolved by polar solvent [15]. Sodium methoxide is an ionic solvent, so it can dissolve in the polar solvent. Therefore, n-hexane and dimethyl carbonate are the suitable solvent for anti-solvent crystallization of sodium methoxide because the sodium methoxide is insoluble these solvents.

Table 2 The experimental result of NaOCH₃ dissolution in solvents

Solvents	Physical property		Weight of NaOCH ₃ , (g)	Concentration of NaOCH ₃ , (g/mL)
	Color	Smell		
n-hexane	-	-	0.0000	0.0
Cyclohexane	-	-	0.0392	0.1
Benzyl alcohol	-	-	0.7217	1.2
Phenol	-	-	0.5371	0.9
1-Butanol	-	-	0.0472	0.1
2-Butanol	Yellow	-	0.0000	0.0
Ethyl alcohol	-	-	0.0309	0.1
Ethyl acetate	-	-	0.4950	0.8
Acetonitrile	-	-	0.0160	0.0
Acetone	Orange	-	0.0574	0.1
Dimethyl sulfoxide	-	-	0.7675	1.3
Dimethyl carbonate	-	-	0.0000	0.0
Dichloromethane	-	Strong	0.0000	0.0

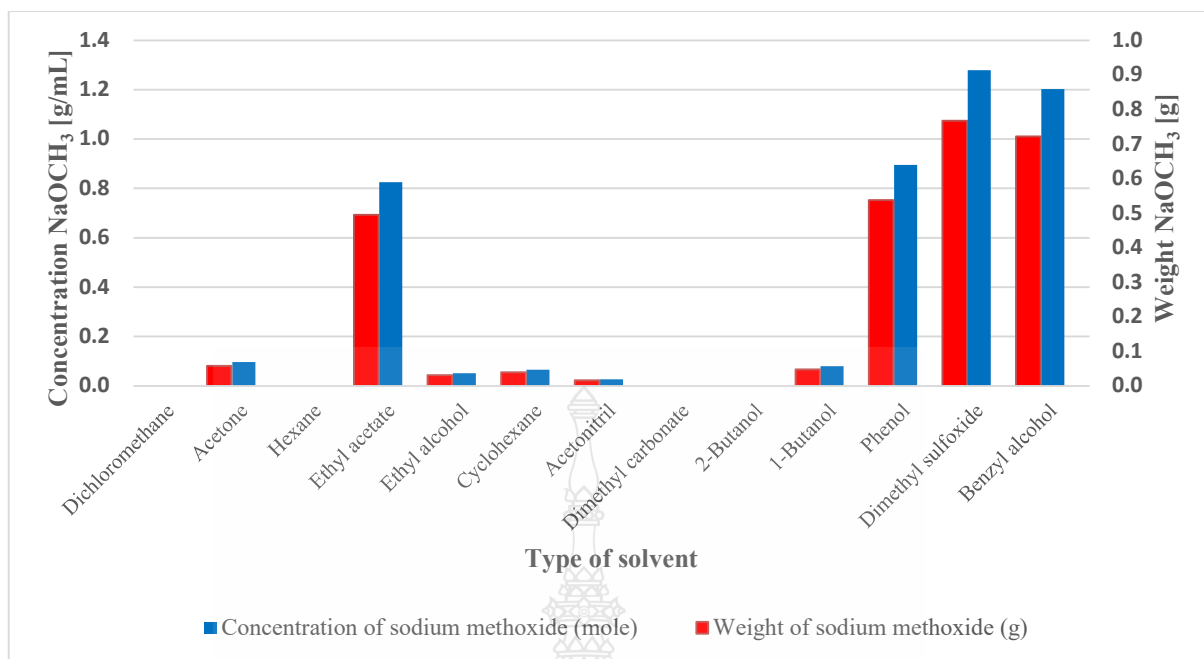


Figure 4 The relationship between concentration and weight of sodium methoxide with type of solvent at room temperature

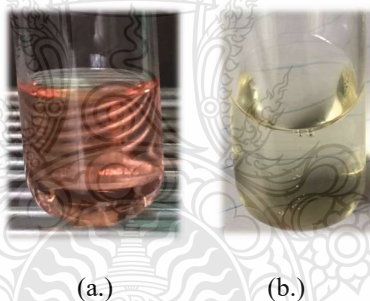


Figure 5 The solution color of the dissolution experiment after mixing of sodium methoxide and solvent

a. Sodium methoxide in pure acetone solution, b. Sodium methoxide in pure 2-butanol solution

3. Solubility of NaOCH_3 in mixed solvents

From the previous section, sodium methoxide was insoluble in hexane and dimethyl carbonate, but it was soluble in methanol. So that methanol is the good solvent for sodium methoxide and anti-solvent crystallization of sodium methoxide needs the information of the solubility of sodium methoxide in mixed solvent. The solubility data of sodium methoxide in methanol + n-hexane mixtures with the solvent ratio ranging from 0:100 to 100:0 are presented in figure 6. For comparison with each of the experimental points, experimental solubility data of sodium methoxide in methanol + n-hexane mixtures are presented in figure 6. The solubility of sodium methoxide decreased with solvent ratio because when the amount of n-hexane in the mixture increase the solubility of sodium methoxide decrease. It can be found that the solubility of sodium methoxide in methanol + n-hexane mixtures is a function of solvent composition. More specifically, the solubility of sodium methoxide in methanol + n-hexane mixtures decrease with the rise of solvent ratio, decreases with increasing n-hexane content of the mixed solvent, by these properties, n-hexane could be used as effective anti-solvent in the crystallization process [16].

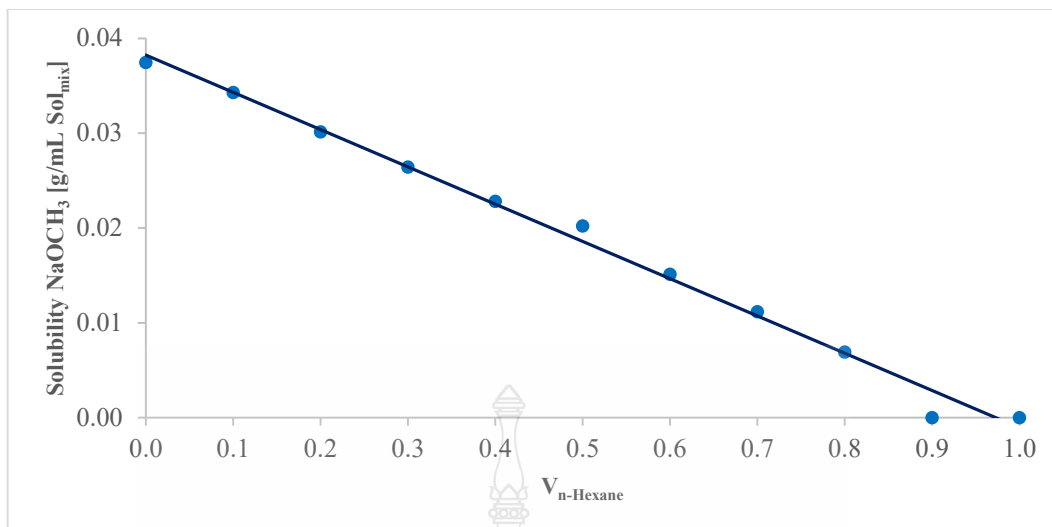


Figure 6 Solubility of NaOCH₃ in mixed solvent (methanol + n-hexane) at 33 °C

The solubility of sodium methoxide in mixed solvent (methanol+n-hexane) can calculate from equation 2. As you can see in the figure 6, when the volume fraction of hexane increases the solubility of sodium methoxide decreases in mixed solvent as a linear function in equation 2. R-squared value of equation 2 is 0.9923

$$\text{Solubility} = -0.0393V + 0.0382 \quad (2)$$

Figure 7 reports the measured solubility of sodium methoxide in (methanol + dimethyl carbonate) mixed solvent, at different volume fraction ranging from 0:100 to 100:0. Figure 7 shows experimental solubility data of sodium methoxide in methanol + dimethyl carbonate mixtures for comparison with each of the experimental points. Similar result of solubility in mixed solvent of methanol and dimethyl carbonate were obtained as found in mixed solvent of methanol and hexane. It can be found that the solubility of sodium methoxide in methanol + dimethyl carbonate mixtures is a function of solvent composition. By the property of dimethyl carbonate, it can be used as anti-solvent in the anti-solvent crystallization of sodium methoxide by using methanol as the solvent [11].

The solubility of sodium methoxide in mixed solvent (methanol+dimethyl carbonate) can calculate from equation 3. As you can see in the figure 7, when the volume fraction of dimethyl carbonate increases the solubility of sodium methoxide decreases in mixed solvent as a linear function as follow:

$$\text{Solubility} = -0.0371V + 0.0367 \quad (3)$$

R-squared value of equation 3 is 0.9982

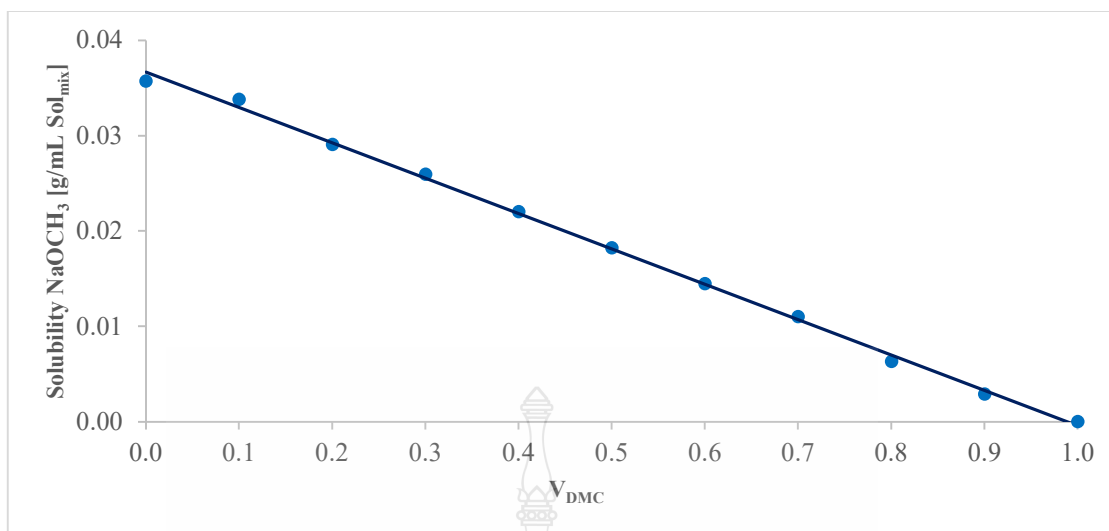


Figure 7 Solubility of $NaOCH_3$ in mixed solvent (methanol + dimethyl carbonate) at 33 °C

Conclusion

Using the gravimetric method, the solubility of sodium methoxide in pure methanol as a function of the temperature from 10 to 60 °C, the dissolution of sodium methoxide in 13 solvents at room temperature, the solubility of sodium methoxide in mixed solvent (methanol+n-hexane and methanol+dimethyl carbonate) as a function of volume fraction were determined in this work. It was found that the solubility of sodium methoxide in pure methanol is proportional with the temperature. Hexane, 2-butanol, dimethyl carbonate, and dichloromethane are the solvents that cannot dissolve sodium methoxide and the suitable solvents for studying the solubility of mixed solvent are hexane and dimethyl carbonate. For the solubility of sodium methoxide in mixed solvent, the solubility of sodium methoxide decreases with increased volume fraction of anti-solvent. From this representation, important information needed to anti-solvent crystallization process can be obtained. Moreover, a great impact of hexane and dimethyl carbonate on the solubility of sodium methoxide in the mixed solvent was investigated.

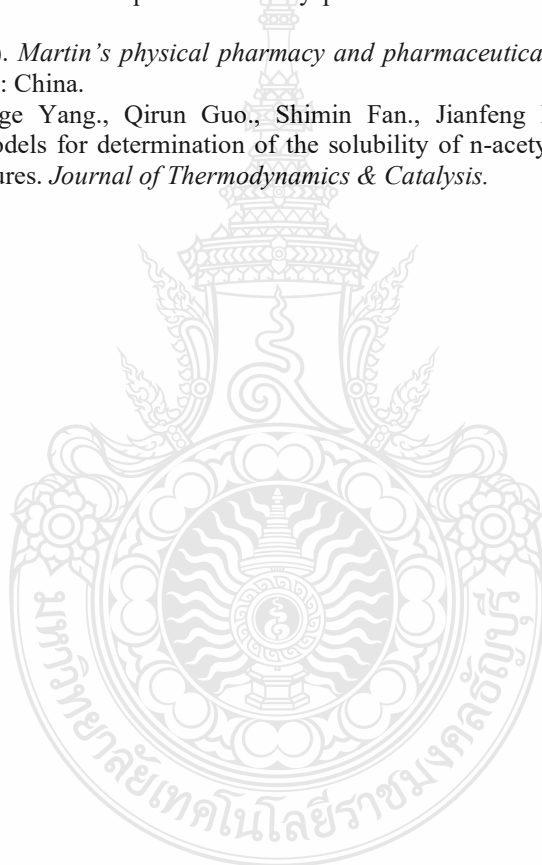
Acknowledgements

The authors are grateful to Faculty of Engineering and Rajamangala University of Technology Thanyaburi financial budget in fiscal year 2017.

References

- [1] Takami Kai., Goon Lum Mak., Shohei Wada., Tsutomu Nakazato., Hirokazu Takanashi., Yoshimitsu Uemura. (2014). Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization. *Bioresource Technology*, 163, 360–363.
- [2] Yuan-Chung Lin., Kuo-Hsiang Hsu., Jia-Fang Lin. (2014). Rapid palm-biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst. *Fuel*, 115, 306–311.
- [3] D.karonis and D.chilari. (2013). A comparison between of sodium methoxide and sodium hydroxide catalysts for ethyl esters production. *Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology*.
- [4] Wenyong Shi., Jianxin Li., Benqiao He., Feng Yan., Zhenyu Cui., Kaiwei Wu., Ligang Lin., Xiaomin Qian., Yu Cheng. (2013). Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. *Bioresource Technology*, 139, 316–322.
- [5] Q. Kwok., B. Acheson., R. Turcotte., A. Janès., G. Marlair. (2013). Fire and explosion hazards related to the industrial use of potassium and sodium methoxides. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 484–490.
- [6] Germlany. (1996). Electrodialysis in a non-aqueous medium: production of sodium methoxide. *Journal of Membrane Science*, 113, 73–79.
- [7] Meng Xiong., Chengxi Wang., and Dandan Shao. (2014). Preparing Sodium Methoxide from Sodium Hydroxide by Reaction Coupling with Separation Processes.

- [7] JoséF. O. Granjo and Nuno M. C. Oliveira. (2016). Process Simulation and Techno-Economic Analysis of the Production of Sodium Methoxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 156–167.
- [9] Yonghong Hu., Yumei Kai., Zheng Cao., Jiaojiao Li., Wenge Yang. (2013). Measurement and correlation solubility and mixing properties of dimethyl succinylsuccinate in pure and mixture organic solvents from (278.15 to 333.15) K. *Fluid Phase Equilibria*, 354, 259–264.
- [10] Des O’Grady PhD and Mettler Toledo. (2014). Crystallization and precipitation guide to effective process development. *Journal of Crystallization and Precipitation Research*, 1-16.
- [11] Juan Carlos Ojeda Toro., Izabela Dobrosz-Gómez and Miguel Ángel Gómez García. (2014). Sodium sulfate solubility in (water + ethanol) mixed solvents in the presence of hydrochloric acid: experimental measurements and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 384, 106–113.
- [12] Maikel Herbrink., Stefanie L. Groenland., Alwin D.R. Huitema., Jan H.M. Schellens., Jos H. Beijnen., Neeltje Steeghs., Bastiaan Nuijen. (2018). Solubility and bioavailability improvement of pazopanib hydrochloride. *International Journal of Pharmaceutics*, 544, 181–190.
- [13] Fredrik L. Nordström and Åke C. Rasmuson. (2009). Prediction of solubility curves and melting properties of organic and pharmaceutical compounds. *European journal of pharmaceutical sciences*, 36, 330–344.
- [14] Yizhak Marcus. (2018). Total and partial solubility parameters of sub- and supercritical ethanol, *J. Chem. Thermodynamics*.
- [15] Patrick J. Sinko. (2006). *Martin’s physical pharmacy and pharmaceutical sciences*, sixth edition. Lippincott Williams & Wilkins: China.
- [16] Wangdan Zhao., Wenge Yang., Qirun Guo., Shimin Fan., Jianfeng Hao., and Yonghong Hu. (2016). Thermodynamic models for determination of the solubility of n-acetylglycine in (methanol+acetonitrile) binary solvent mixtures. *Journal of Thermodynamics & Catalysis*.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - นามสกุล	นางสาวเบญจพร แก้วทรัพย์เดชศิริ
วัน เดือน ปี	23 มกราคม 2536
ที่อยู่	122 ม.4 ตำบลวังกระโจม อำเภอเมือง จังหวัดนครนายก
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ประวัติการทำงาน	ผู้ช่วยนักวิจัย พ.ศ. 2558 – 2559 สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย นักวิทยาศาสตร์ พ.ศ. 2560 – 2563 สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน)
เบอร์โทรศัพท์	088-5961908
อีเมล	Kaewdang.ben@gmail.com Benjaporn_k@mail.rmutt.ac.th

