

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนจากควีนไมน์ไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้  
ซีโอไลต์บิตาและไทเทเนียมบิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



นายรพีพงษ์ นนทพันธ์  
นายวงกต โหมยิตจาตุรนต์  
นายสุภโชค สินเสริมสุขสกุล

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2542

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน... 37634  
วัน, เดือน, ปี 19 ก.ย. 2543

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Synthesis of Phenol and Acetone by Cleavage of Cumene Hydroperoxide  
using Zeolite beta and Ti-beta as Catalyst**



**MR.Rapepong Nonthapone**  
**MR.Wongkot Kositjaturon**  
**MR.Suppachok Sinsermuksakul**

**A Special Project Submitted in partial fulfillment of the  
Requirement for the Degree of Bachelor of Science  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
King mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**

**1999**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนจากควินิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้  
ซีโอไลต์บิตาและไทเทเนียมบิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย นายรพีพงษ์ นนทพันธ์  
นายวงกต โหมยิตจาตุรนต์  
นายสุภโชค สิ้นเสียบสุขสกุล

ภาควิชา เกมี่

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้นำ  
โครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

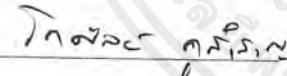
  
ผศ.ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย

หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการโครงการพิเศษ

  
ผศ.ดร. ชีรวัดน์ มงคลอักษรรัตน์

ประธานกรรมการ

  
รศ.ดร. โกศลย์ คุตุสารณู

กรรมการ



ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

กรรมการ

อธิสทิธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนจากควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์บีตาและไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	
โดย	นายรพีพงษ์	นนทพันธ์
	นายวงกต	โฆษิตจาตุรนต์
	นายศุภโชค	สินเสริมสุขสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ตะวัน	สุชน้อย
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2542	

### บทคัดย่อ

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ ฟีนอล และอะซีโตนจากการแตกตัวควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กรดไฮโดรคลอริก ซีโอไลต์บีตา(H-Beta)ที่มีความเป็นกรดและไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) โดยที่ซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดที่ใช้ในการศึกษาได้จากการสังเคราะห์และทำการตรวจสอบลักษณะทางเอกลักษณะด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด (SEM) และการวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่า ซีโอไลต์บีตามีความเป็นผลึกสูงกว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา และมีปริมาณความเป็นกรด เท่ากับ 0.3022 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอไลต์และมีพื้นที่ผิว 728.59 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตามีพื้นที่ผิว 632.619 ตารางเมตรต่อกรัม

จากการวิจัยโดยการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสพบว่า กรดไฮโดรคลอริกให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟีนอลมากกว่าซีโอไลต์บีตา แต่เมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ปริมาณฟีนอลที่เกิดขึ้นมีน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์ฟีนอลในปริมาณมากกว่า แต่พบว่าสามารถลดปริมาณการเกิดอะซีโตนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ในการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ ค่า Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) เท่ากับ 16 ต่อชั่วโมง โดยใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสพบว่าให้ปริมาณฟีนอลน้อยกว่าเป็นครั้ง แต่ซีโอไลต์มีการเสื่อมสภาพช้ากว่าส่วนกรณีการใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียสพบว่าให้ปริมาณฟีนอลมากกว่าการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง และพบว่าที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟีนอลสูงกว่าที่ 120 และ 160 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุด

Special Project Title	Synthesis of Phenol and Acetone by Cleavage of Cumene Hydroperoxide using Zeolite beta and Ti-beta as Catalyst	
Name	MR.Rapepong	Nonthapone
	MR.Wongkot	Kositjaturon
	MR.Suppachok	Sinsermsuksakul
Special Project Advisor	Asst.Prof.Dr.Tawan	Sooknoi
Department	Chemistry	
Academic	1999	

#### Abstract

In this special project, a process of cumene hydroperoxide decomposition to phenol and acetone was investigated using hydrochloric acid, H-beta and Ti-beta as catalyst. The H-beta and Ti-Beta materials were synthesised and characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and gas adsorption technique. The acidity of H-beta was found to be 0.30 mmol/g with surface area of 718 m<sup>2</sup>/g, whilst the surface area of Ti-Beta was estimated to be 632 m<sup>2</sup>/g.

The batch reactor was operated at 80 °C using hydrochloric acid and H-beta as a catalyst. In the reaction using hydrochloric acid, selectivity of phenol was relatively higher than that using H-beta. However the reaction using Ti-beta as catalyst produced much lower phenol selectivity, as compared to those using hydrochloric acid. When the temperature was increased from 120, 140 to 160 °C, the selectivity of phenol was slightly increased. Ti-beta was found to decrease the acetophenone yield which was produced as a byproduct in the reaction. For the reaction conducted in a flow reactor, it was found that the higher reaction temperatures increased the conversion of cumene hydroperoxide. The reaction at 140 °C gave the highest percent selectivity of phenol. However the maximum percent conversion of cumene hydroperoxide was achieved at 160 °C.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสำเร็จของโครงการนี้ ผู้จัดทำโครงการพิเศษนี้ขอขอบคุณผู้ให้ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษา รวมทั้งคอยกระตุ้นสม่ำเสมออย่างดียิ่งในการทำโครงการพิเศษนี้สามารถสำเร็จได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอิศวรัตน์ และรศ.ดร. โกศัลย์ คูสาราญ คณะกรรมการที่ให้ความอนุเคราะห์ตรวจทานรวมทั้งให้คำแนะนำโครงการนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำทำให้โครงการนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจวิเคราะห์ซีโอโลต์ ด้วยเทคนิค XRD และ SEM

ขอขอบคุณที่ ๆ ปริญาโท (พีเต พีเก พีจ่าว ฟีนก พี่ยู พืช) ที่คอยให้คำแนะนำในทุก ๆ เรื่องรวมทั้งช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน ทำให้มีวันนี้ได้

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่ให้กำลังใจและคอยถามไถ่ทำให้โครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นายรพีพงษ์

นนทพันธ์

นายวงกต

โหมจิตจาตุรนต์

นายศุภโชค

สินเสริมสุขสกุล

## สารบัญ

บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
ที่มาและความสำคัญของโครงการพิเศษ	1
วัตถุประสงค์	2
ขอบเขตการศึกษา	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
กระบวนการผลิตฟีนอล	4
กระบวนการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	5
สารตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์	7
โครงสร้างของซีโอไลต์	7
ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์	8
การสังเคราะห์ซีโอไลต์	9
ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์	13
ซีโอไลต์ชนิดบีตาและไทเทเนียมบีตา	14
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
สารเคมี	18
อุปกรณ์และเครื่องมือ	18
แผนการดำเนินงาน	19
วิธีการทดลอง	20
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	20
ตอนที่ 2 การปรับปรุงซีโอไลต์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด	22
ตอนที่ 3 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่ 4 ผลการทดลอง	
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	28
ตอนที่ 2 การหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตา	35
ตอนที่ 3 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	38
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	49
ภาคผนวก	52
เอกสารอ้างอิง	97



## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	ความสัมพันธ์ของปริมาณอะลูมินาและซิลิกา ในรูปของเจลกับอุณหภูมิ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์	10
รูปที่ 2.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการโตขึ้นของผลึกกับเวลา ในการสังเคราะห์เมื่อใช้อุณหภูมิในการ สังเคราะห์แตกต่างกัน	11
รูปที่ 2.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณและชนิดของซีโอไลต์ กับระยะเวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์ที่เปลี่ยนแปลงไป	12
รูปที่ 2.4	โครงสร้างของซีโอไลต์บีตา(BAE)	15
รูปที่ 2.5	รูปแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตา	15
รูปที่ 2.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ โมลของ Ti/(Ti+Si) ในสูตรเจลกับอัตราส่วนของ โมลของ Ti/(Ti+Si)ในโครงสร้างซีโอไลต์	16
รูปที่ 2.7	a และ b แสดงลักษณะโททานิกรูปในโครงสร้างของซีโอไลต์	16
รูปที่ 3.1	การทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง	24
รูปที่ 3.2	คอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	24
รูปที่ 3.3	รูปแบบ Reactor ของการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	25 26
รูปที่ 4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้	28
รูปที่ 4.2	รูปแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตา	29
รูปที่ 4.3	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตาหลังการเผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์	29
รูปที่ 4.4	a และ b รูปผลึกซีโอไลต์บีตา กำลังขยาย 3,500 เท่า จากกล้องจุลทรรศน์แบบกวาด	30
รูปที่ 4.5	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา หลังการเผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์	31
รูปที่ 4.6	a และ b รูปผลึกซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา กำลังขยาย 3,500 เท่า จากกล้องจุลทรรศน์แบบกวาด	32
รูปที่ 4.7	a และ b การกระจายตัวของรูพรุนของซีโอไลต์บีตา ก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาตามลำดับ	34
รูปที่ 4.8	a และ b การกระจายตัวของรูพรุนของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาตามลำดับ	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ 4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาณสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรตเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จากการไทเทรตหาความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	35
รูปที่ 4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาณสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ จากการไทเทรตหาความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์	36
รูปที่ 4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาณสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ จากการไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตา	36
รูปที่ 4.12	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion) ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งเวลาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่าง ๆ	38
รูปที่ 4.13	เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร (% selectivity) ต่อฟินอลที่ได้จากการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	39
รูปที่ 4.14	เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ (% Yield) ของฟินอลเมื่อทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง ที่ 80 องศาเซลเซียสเมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	40
รูปที่ 4.15	เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์(% yield) ของฟินอลเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก ซีโอไลต์บีตา และซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างๆ	41
รูปที่ 4.16	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion) ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่างๆ	42
รูปที่ 4.17	เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ของอะซีโตฟีโนนเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่างๆ	43

### สารบัญรูป(ต่อ)

- รูปที่ 4.18 เปรอ์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของ  
คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อแบบต่อเนื่องโดยใช้  
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  
120 140 และ 160 องศาเซลเซียส 46
- รูปที่ 4.19 เปรอ์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ ( % yield ) ของฟีนอล  
เมื่อทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา  
ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส 46
- รูปที่ 4.20 เปรอ์เซ็นต์การเลือกสรร ( % selectivity )ต่อฟีนอลเมื่อทำ  
ปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา  
ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส 47

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญของโรงงานพิเศษ

ฟินอล เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประวัติยาวนาน มีกระบวนการมากมายที่ใช้ในการสังเคราะห์ ฟินอล ซึ่งเมื่อพิจารณาทางด้านเศรษฐกิจสามารถแบ่งกระบวนการผลิตฟินอลได้ 2 ประเภทคือ

1. กระบวนการผลิตที่ผลิตผลพลอยได้ (Byproduct) มีค่าทางเศรษฐกิจ
2. กระบวนการผลิตที่ผลิตภัณฑ์พลอยได้ไม่มีค่าทางเศรษฐกิจ

ในปี ค.ศ. 1993 ความต้องการทางด้านตลาดของฟินอลทั่วโลกประมาณ  $2.4 \times 10^6$  ตันต่อปี ซึ่งเป็นปริมาณที่สูงมาก กระบวนการผลิตของแต่ละบริษัทจึงมีการปรับปรุงกระบวนการผลิตให้ได้ อัตราการผลิตสูงสุด ในปัจจุบันกระบวนการสังเคราะห์ฟินอลที่นิยมมากได้แก่กระบวนการคิวมิน (Cumene Process) เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเป็นฟินอลสูง ให้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ (Byproduct) น้อย และที่สำคัญผลิตภัณฑ์อะซีโตนที่ได้นั้นยังมีค่าทางด้านเศรษฐกิจ

ปัญหาเกิดขึ้นมากมายในการผลิตฟินอลจากกระบวนการคิวมิน เช่น

1. การสังเคราะห์คิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ทำได้ยาก
2. ความไม่เสถียรของคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์
3. ผลิตภัณฑ์พลอยได้เกิดขึ้นมากหากทำการแยกฟินอลออกจากอะซีโตนและกรดซัลฟิวริก

เพราะฟินอลสามารถทำปฏิกิริยากับอะซีโตน โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้บิสฟินอล (Bisphenol)

รายงานการค้นคว้าเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ฟินอลจากคิวมินเกิดขึ้นมากมาย เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวที่เกิดขึ้น เช่น

1. การสังเคราะห์คิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [1]
2. กระบวนการแยกฟินอลและอะซีโตนโดยใช้หน่วยแยก 4 หน่วย
3. การสกัดฟินอลออกจากน้ำเสียซึ่งเกิดจากกระบวนการแตกตัวของคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ [2]

ในการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนจากคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ผลิตภัณฑ์พลอยได้จะเกิดขึ้นมากหากทำการแยกฟินอลออกจากอะซีโตนและกรดซัลฟิวริก เนื่องจากฟินอลสามารถทำปฏิกิริยากับอะซีโตน โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดบิสฟินอล (Bisphenol) [2,3,4] ที่เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ ดังนั้นโครงการนี้จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) เพื่อใช้แก้ปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น และโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีความจำเพาะเจาะจง ซึ่งจะป้องกันการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ

จากการศึกษาซีโอไลต์บีตาพบว่าสามารถปรับให้ซีโอไลต์มีสภาพเป็นกรดซึ่งเหมาะกับกระบวนการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนจากคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และสามารถแก้ปัญหาเกี่ยวกับตัวทำละลายได้ เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงต้องเติมตัวทำละลายลงไปมาก เพื่อช่วยระบายความร้อนจากพลังงานคายที่ออกมา แต่การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้มีการคายพลังงานน้อยลง โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายเลย

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) ที่เป็นกรด เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนอันจำกัดเหมือนกันกับซีโอไลต์บีตาซึ่งยากที่จะเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ อีกทั้งยังมีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง โดยตำแหน่งไทเทเนียมที่วงไวน่าจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เช่นเดียวกับการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ Oct-1-ene ทำให้เกิดการแตกตัวให้ฟีนอลและอะซีโตนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสามารถสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนที่มีการเลือกสรรต่อ โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เพื่อสามารถนำซีโอไลต์บีตาในการเตรียมผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่มีค่าทางเศรษฐกิจ แทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นกรดในกระบวนการแบบต่อเนื่อง
3. เพื่อให้ทราบถึงความเป็นไปได้ในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการแบบต่อเนื่อง

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีตา (Beta) และไทเทเนียมบีตา (Ti-beta) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ฟีนอล (Phenol) และอะซีโตน (Acetone) จากปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene Hydroperoxide) เพื่อปรับปรุงการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีการเลือกสรรต่อ (Selectivity) ของฟีนอล โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งและแบบต่อเนื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. การเตรียมผลิตภัณฑ์ที่มีค่าทางเศรษฐกิจที่มีการเลือกสรรต่อ โดยใช้ชีโலைต์ เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การใช้ชีโலைต์บีตาแทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเพื่อให้มีความคุ้มค่าในการลงทุน ในทางอุตสาหกรรม
3. ทราบถึงแนวทางและความเป็นไปได้ ในการใช้ชีโலைต์ที่มีโทเพเนียมเป็นองค์ ประกอบเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ทราบข้อมูลและความเหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกตัวของ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์
5. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาชีโலைต์ที่สังเคราะห์ได้นำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการ ทาง อุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 กระบวนการผลิตฟีนอล (Phenol)

เมื่อพิจารณาทางด้านเศรษฐกิจสามารถแบ่งกระบวนการผลิตฟีนอลได้ 2 ประเภทคือ

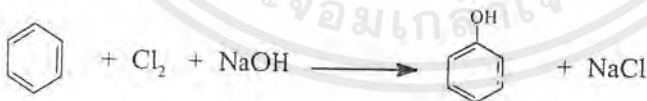
1. กระบวนการผลิตที่ผลิตผลพลอยได้ (Byproduct) มีค่าทางเศรษฐกิจ
2. กระบวนการผลิตที่ผลิตภัณฑ์พลอยได้ไม่มีค่าทางเศรษฐกิจ

กระบวนการผลิตที่ผลิตผลพลอยได้มีค่าทางเศรษฐกิจที่สำคัญ [ 5,6 ] ได้แก่

1. กระบวนการซัลโฟเนชันของเบนซีนโดยบริษัท Reichol Chemical และ Monsanto ในสถานะของเหลว (liquid-phase) เพื่อให้ได้ กรดเบนซีนซัลโฟนิก (Benzenesulfonic acid) ผ่านสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้ได้ฟีนอล ดังปฏิกิริยาดังนี้



2. กระบวนการคลอรีนชันเบนซีน (Benzene Chlorination Process) โดยนำเบนซีนทำคลอรีนชันด้วยก๊าซคลอรีน ซึ่งได้คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) และกรดไฮโดรคลอริก นำมาผ่านสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate) ได้ฟีนอล (Phenol) เฟนิลไดคลอโรเบนซีน (Phenyl dichlorobenzene) เฟนิลฟีนอล (Phenyl phenol) เป็นต้น ดังปฏิกิริยาดังนี้



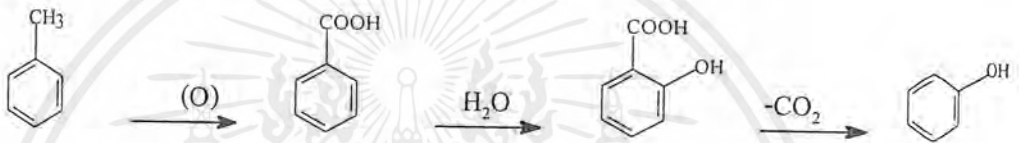
3. กระบวนการออกซิดัลคลอรีนชันเบนซีน ได้ ไดคลอโรเบนซีน (Dichlorobenzene) ทำการแยกเบนซีนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและคลอโรเบนซีนที่ได้ มาทำการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ด้วยไอน้ำ (Steam)



ขั้นสอง



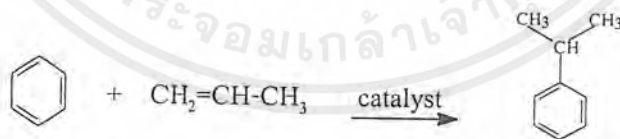
4. กระบวนการที่ใช้โทลูอีน (Toluene) เป็นสารตั้งต้น ทำการออกซิเดชัน โทลูอีนด้วยตัวเร่งโคบอลต์ (Cobalt Catalyst) ได้กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) นำมาทำปฏิกิริยาด้วยไอน้ำและอากาศ ได้ กรดซาลิไซลิก (Salicylic acid) ทำกระบวนการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ (Decarboxylation) ได้ฟีนอลดังปฏิกิริยาดังนี้



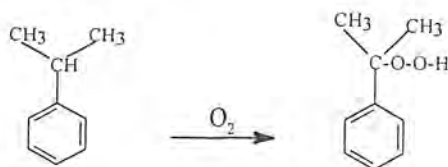
## 2.2 กระบวนการแตกตัว Cumene Hydroperoxide

กระบวนการผลิตฟีนอล และอะซีโตน จากการแตกตัวคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ มี 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การผลิตคิวมิน (Cumene) หรือ มอนอไอโซโพรพิลเบนซีน (Monoisopropyl Benzene) โดยนำเบนซีนและพรอพิรีน ทำปฏิกิริยาในสถานะที่เป็นไอ (Vapour Phase) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เป็นต้น ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 350 psi และสามารถแยก Cumene โดยวิธีแยกลำดับส่วน (Fractionation) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้คือ



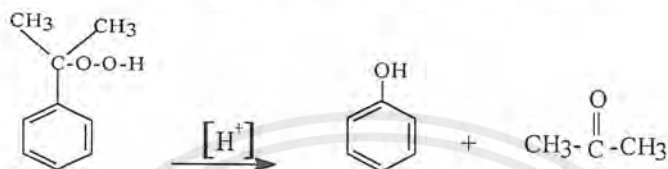
2. การผลิตคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene Hydroperoxide) อัลฟาไฮโดรเจน (Alpha Hydrogen) ของคิวมินมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งคิวมินจะเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide)



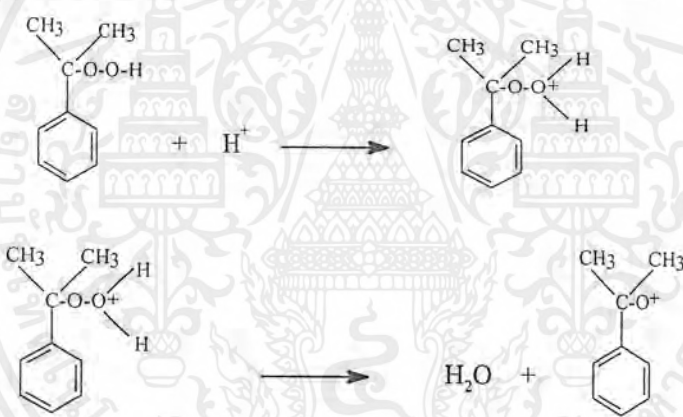
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 90-130 องศาเซลเซียส ความดัน 20-250 psi ปฏิกิริยามีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (% Conversion) ประมาณ 30 % ซึ่งคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะสลายตัว ดังนั้นจึงเติม ตัวยับยั้ง (Inhibitors) พร้อมกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งที่นิยมใช้ เช่น Calcium Carbonate, Sodium Carbonate เป็นต้น

### 3. การสลายตัวของ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ [ 4 ]



ปฏิกิริยาจะมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นแรกจะมีการขจัดน้ำที่เกิดจากการเติม โปรตอน (Protonate) ของHydroperoxide



ในการเกิดการสูญเสียน้ำ มีความน่าจะเป็นว่าจะเกิดขึ้นพร้อมกันกับที่ หมู่ Phenyl เข้าใกล้อะตอมออกซิเจน ที่มีประจุบวก เนื่องจากการสั้น



สารมัธยันต์ (Intermediate) จะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นฟีนอล อะซีโตน และกรด



อะซีโตนและฟีนอลที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ บิสฟีนอล (Bisphenol) เนื่องจากมีกรดอยู่ และควมมีไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จะสลายตัวเป็น คาร์บีนอล (Carbinol) หรือขจัดน้ำ ได้อัลฟาเมทิลสไตรีน (Alpha-methylstyrene) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) เป็นพวกลิโกลเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลสูง [ 6 ]

### 2.3 สารตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ (Zeolite Catalyst) [ 10 ]

ซีโอไลต์ (Zeolite) คือ สารประกอบอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกที่มีอยู่ในธรรมชาติที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ของสารจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างเป็น 3 มิติเรียงตัวกันเป็นหน่วยใหญ่เรียกว่าพอลิไดร่า (Polynedra) ของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  โดยมีการรวมพันธะของออกซิเจน (O) 4 อะตอม กับซิลิกอน (Si) หรือ อะลูมิเนียม (Al) เรียกอะตอมของซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมว่า T-atom ซึ่งโครงสร้างโดยทั่วไปจะมีโครงสร้างแบบเปิดประกอบด้วยโพรง (Cavities or Cage) หรือ ช่อง (Channels) ที่มีโมเลกุลของน้ำและไอออนบวกอยู่ใน โดยปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงสร้างซีโอไลต์ ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 3 ประการได้แก่

#### 1. ลักษณะโครงสร้างของ โมเลกุลของซีโอไลต์

- ขนาดของโพรง น้ำสามารถอยู่ในโพรงของซีโอไลต์ได้ในปริมาณมากเมื่อขนาดของโพรงซีโอไลต์ใหญ่
- รูปร่างของโพรง รูปร่างที่ต่างกันทำให้มีปริมาณน้ำได้แตกต่างกันคือ ในโครงสร้างแบบ Cage มีปริมาณน้ำมากกว่าแบบ Channels

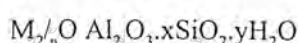
2. ความหนาแน่นประจุของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ โดยซีโอไลต์ที่มีความหนาแน่นประจุ (Charge density) สูงจะมีปริมาณน้ำอยู่ในโพรงซีโอไลต์มากกว่าซีโอไลต์ที่มีไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุน้อย

สำหรับปริมาณไอออนบวกที่มีอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ขึ้นกับองค์ประกอบของซีโอไลต์

3. องค์ประกอบของซีโอไลต์ (Zeolite Composition) ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูง

### 2.4 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโลหะหมู่ 1 และ 2 เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม ซึ่งมีน้ำผลึกอยู่ ซีโอไลต์มีโครงสร้างผลึกเป็นอะลูมิโนซิลิเกตที่ต่อกันไปอย่างไม่มีที่สิ้นสุดในสามมิติของรูปทรงสี่หน้าของ  $\text{AlO}_4$  และ  $\text{SiO}_2$  ที่มีการใช้ออกซิเจนร่วมกัน ซีโอไลต์อาจแสดงได้โดยสูตรอย่างง่ายดังนี้



โดยให้ x ปกติแล้วเท่ากับหรือมากกว่า 2 ซึ่ง  $\text{AlO}_4$  จะต่อกับเฉพาะ  $\text{SiO}_4$  เท่านั้น  
n เป็นเลขประจุของประจุบวก

จากโครงสร้างพื้นฐานของซิลิกอน (Silicon) เมื่อ  $\text{Al}^{3+}$  เข้าไปแทน  $\text{Si}^{4+}$  ในโครงสร้างจะทำให้เกิดโครงสร้างใหม่ที่เป็นโครงร่างที่มีประจุลบจำนวนมาก (Polyanionic Framework) มีองค์ประกอบเป็น  $[(\text{Al}_x\text{Si}_{n-x})\text{O}_2]^{x-}$  จะเห็นว่าจะเกิดประจุลบขึ้นซึ่งประจุลบนี้จะถูกทำให้สมดุลได้โดยการใส่ประจุบวกเข้าไป ประจุบวกที่ใส่เข้าไปนี้ คือโลหะอัลคาไล หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ ดังสมการข้างล่างนี้



M = โลหะ (Cation) ที่มีประจุ + m

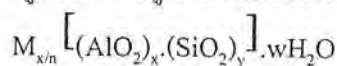
X = จำนวนอะตอมของอลูมิเนียม (Al)

ถ้า M = โซเดียม เราจะเขียนสมการเคมีที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



อัตราส่วนของ O/(Al+Si) ในโครงสร้างผลึกจะมีค่าเท่ากับ 2 ในโครงสร้างของซีโอไลต์จะมีทั้งช่องว่างและรูที่ต่อเชื่อมกัน ซึ่งจะเต็มไปด้วยประจุบวกและโมเลกุลของน้ำซึ่งประจุบวกนี้สามารถเคลื่อนที่ หรือเกิดการแลกเปลี่ยนกับประจุบวกอื่น ๆ ได้ น้ำที่อยู่ในผลึกของซีโอไลต์ก็สามารถเคลื่อนย้ายได้เช่นกัน ในซีโอไลต์หลาย ๆ ชนิดทั้งซีโอไลต์จากแร่และจากการสังเคราะห์ การแลกเปลี่ยนประจุบวกหรือการไล่น้ำออกอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ ประจุบวกของแอมโมเนียม หรือ อัลคิลแอมโมเนียมอาจถูกจัดไว้ในประเภท ซีโอไลต์สังเคราะห์ เช่น  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  เป็นต้น ในซีโอไลต์สังเคราะห์บางชนิด อะลูมิเนียมไอออนอาจถูกได้ด้วยไอออนชนิดอื่น เช่น แคลเซียมไอออนและซิลิกอนไอออนอาจถูกแทนได้ด้วยเจอมาเนียมหรือฟอสฟอรัสไอออนได้

สูตรโครงสร้างของซีโอไลต์มักถูกแสดงในรูปของหน่วยเซลล์ของผลึก ดังนี้



M เป็นไอออนบวกที่มีประจุ n

w เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำ

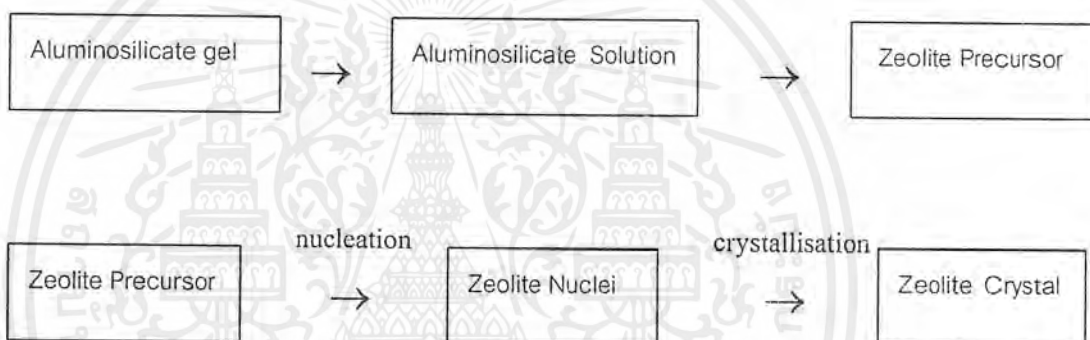
อัตราส่วนของ y/x ปกติแล้วมีค่าระหว่าง 1-5 ขึ้นกับโครงสร้างของผลึก และผลรวม (x+y) จะเท่ากับจำนวนของรูปทรงสี่หน้าทั้งหมดในหน่วยเซลล์

เครื่องหมาย [ ] แสดงถึงองค์ประกอบในโครงสร้างหลัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์

การเกิดซีโอไลต์เริ่มจากสารประกอบของซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายกลายเป็นสารละลายหรือเจล ในการที่ซิลิกอนจะละลายออกมาเป็นสารละลายได้จะต้องใช้สถานะที่มีค่าความเป็นเบสสูง จากนั้นซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมที่เป็นสารละลายซึ่งมีความไม่เสถียรจะจับตัวเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดเท่าที่จะทำได้ซึ่งเป็น สื่อ (Precursor) ของซีโอไลต์ (โครงสร้างทฤษฎีมูรูปร่างต่าง ๆ ) จากนั้น สื่อซีโอไลต์ จะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์เล็ก ๆ ซึ่งนิวเคลียสของซีโอไลต์ เหล่านี้จะประกอบไปด้วยเซลล์หน่วย (Unit Cell) ของซีโอไลต์ซึ่งมีโครงสร้างเดียวกันกับซีโอไลต์ที่จะสังเคราะห์ จากนั้นจะเป็นช่วงที่เกิดการ โตของผลึก ทำให้ผลึกของซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้น



## 2.6 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite Synthesis)

การสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้คือ

1. อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา (Silica/Alumina Ratio)
2. ความเป็นด่าง
3. อุณหภูมิและความดัน
4. ระยะเวลาของการสังเคราะห์
5. สารประกอบเติมเฟลต

### 1. อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา (Silica/Alumina Ratio)

อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินามีผลต่อขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์ กล่าวคืออัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ คือ ถ้าปริมาณของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงมากจะเป็นผลให้เกิดโครงสร้างที่เป็นช่อง (Channels Structure) เช่น Mordenite แต่ถ้ามีปริมาณของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาดำ้มักจะเป็นผลให้เกิดโครงสร้างแบบโพรง (Cage Structure) เช่น ซีโอไลต์เอ (Zeolite A) และ ซีโอไลต์เอ็กซ์ (Zeolite X) เป็นต้น

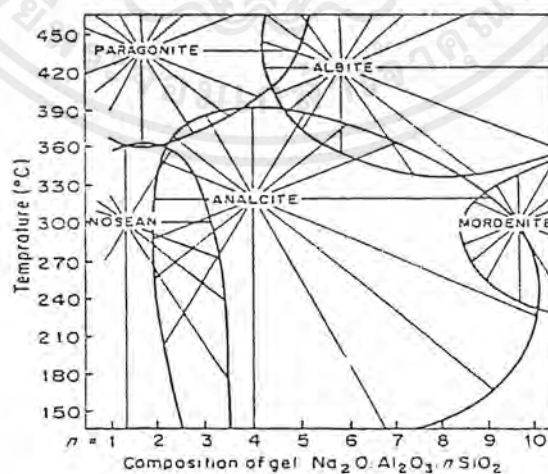
นอกจากนั้นอัตราการเกิดผลึกยังขึ้นกับอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาอีกด้วย กล่าวคือในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาของเจลต่ำ จะมีอัตราในการตกผลึกเร็วเนื่องจากอะลูมิเนียมในโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าจะแสดงประจุลบ จึงถูกเหนี่ยวนำโดยไอออนบวกที่ใช้สังเคราะห์ให้เกิดเป็นนิวเคลียส (Nucleus) ของซีโอไลต์ได้ง่ายกว่าเจลที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูง

## 2. ความเป็นกรด-เบส

ซิลิกอนสามารถละลายได้ดีที่ค่าความเป็นเบสของสารละลายสูงๆ ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงต้องใช้สารละลายที่มีค่าความเป็นเบสสูงในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เพราะจะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายออกมาเป็นสารละลายได้ดี เมื่อซิลิกอนละลายออกมาเป็นสารละลายก็จะเกิดการตกผลึกของซีโอไลต์ทำให้เกิดการตกผลึกขึ้น แต่สารละลายไม่ควรมีความเป็นเบสสูงเกินไป เพราะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในรูปสารละลายไม่สามารถตกผลึกเป็นซีโอไลต์ได้

## 3. อุณหภูมิและความดัน

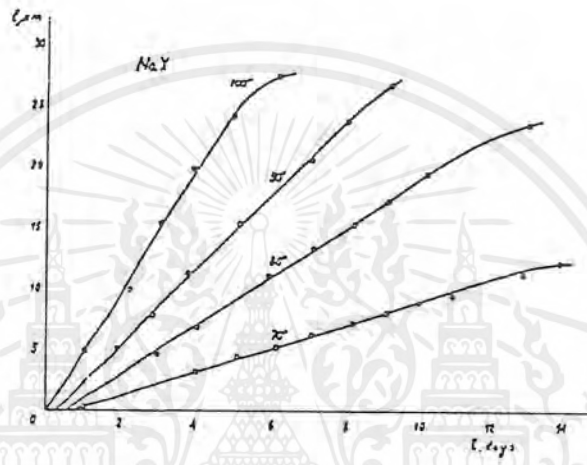
อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยพบว่าที่อุณหภูมิและความดันต่างกันมีผลทำให้ได้ผลึกซีโอไลต์ที่ต่างกันดังรูปที่ 2.1 พบว่าที่องค์ประกอบเจล (Gel Composition) เดียวกัน เมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่างกันจะทำให้ได้ ซีโอไลต์ที่ต่างชนิดกัน เช่น ที่องค์ประกอบเจล  $n$  เท่ากับ 6 สามารถสังเคราะห์ Analcite ได้ที่ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แต่ที่องค์ประกอบเจลเดียวกัน ณ. ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส จะได้ Albite



รูปที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณต่าง อะลูมินาและซิลิกาในรูปของเจลกับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

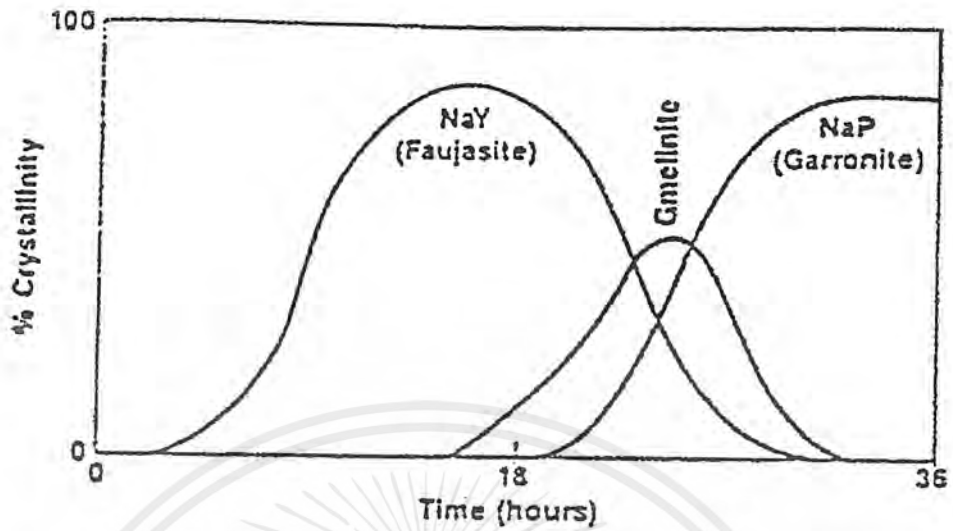
นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ยังเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการเกิดผลึกโดยที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงจะมีผลให้ระยะเวลาสั้นกว่าการใช้อุณหภูมิต่ำ เช่น ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X ดังรูปที่ 2.2 พบว่าที่อุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์ถึง 13 วัน แต่ที่อุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการสังเคราะห์ เพียง 2 วัน



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการโตขึ้นของผลึกกับเวลาในการสังเคราะห์เมื่อใช้ อุณหภูมิในการ สังเคราะห์แตกต่างกัน

#### 4. ระยะเวลาของการเกิดผลึก

ระยะเวลาในการตกผลึกของซีโอไลต์ต้องอยู่ในช่วงเวลาที่เหมาะสม โดยการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่สภาวะหนึ่ง ๆ ระยะเวลาจะเป็นตัวกำหนดปริมาณและชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น กล่าวคือ มีช่วงเวลาหนึ่งเท่านั้นที่เกิดเป็นผลึกที่ต้องการและได้ประมาณผลึกสูงสุด ดังนั้นจึงต้องมีการกำหนดระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลึกของซีโอไลต์ในปริมาณมาก โดยระยะเวลาในการตกผลึกมีผลทำให้ปริมาณของซิลิกาและอะลูมินาในเจล สารละลายและผลึกเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นานเกินไปจะเกิดซีโอไลต์ชนิดอื่น ๆ ขึ้น ดังรูปที่ 2.3 เช่น ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY มีจุดเกิดผลึกที่มากที่สุดที่เวลา 18 ชั่วโมง แต่เมื่อใช้นานกว่า 18 ชั่วโมงจะทำให้เกิดซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่ง คือ Gmelinite แล้วเกิดเป็นซีโอไลต์ P ตามลำดับ หรือถ้าเลือกระยะเวลาไม่เหมาะสมอาจเกิดของผสมของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดซึ่งการเกิดซีโอไลต์หลายชนิดในเวลาเดียวกัน เราเรียกว่า Multiphase Crystallization



รูปที่ 2.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณและชนิดของซีโอไลต์กับระยะเวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์ที่เปลี่ยนแปลงไป

ระยะเวลาที่ใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์แบ่งได้เป็น 2 ช่วงคือ

1. ช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) เป็นช่วงเวลาที่ทำให้ของผสมเกิดเป็นนิวเคลียสของผลึกหรือเกิดกระบวนการนิวเคลียส (Nucleation) ในช่วงเวลานี้เป็นตัวกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ โดยการเกิดนิวเคลียสจะมีการดึงเอา Precursor และโครงสร้างทุติยภูมิจากสารละลายเข้ามารวมกันเป็น นิวเคลียส ถ้านิวเคลียสไม่มีความเสถียรจะละลายกลับไปเป็นสารละลายเช่นเดิม เจลที่ใช้สังเคราะห์มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงจะมีช่วงเวลานี้นานกว่าเจลที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาดำ เนื่องจากมีอัตราการก่อนิวเคลียสต่ำ การกวนของผสมไว้ที่อุณหภูมิห้องก่อนการสังเคราะห์เป็นการทำให้ได้อายุ (Aging) จะช่วยลดเวลาในการเหนี่ยวนำได้ซึ่งจะช่วยลดระยะเวลาของการตกผลึก จากการศึกษาถึงอิทธิพลของการกวนของผสมก่อนทำการตกผลึกซีโอไลต์ NaA พบว่าที่ปริมาณผลึกขนาดเดียวกัน เจลที่ทำการกวนจะใช้เวลาในการสังเคราะห์ เร็วขึ้น

2. ช่วงก่อผลึก (Crystal Growth) ช่วงเวลานี้เป็นขึ้นที่ เกิดต่อจากช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) โดยผลึกจะต้องมีขนาดวิกฤต (Critical Size) จึงจะเกิดการก่อตัวของผลึกต่อไป อุณหภูมิและความเป็นเบสที่สูงขึ้นจะทำให้อัตราการก่อผลึกเพิ่มขึ้นด้วย

##### 5. สารประกอบเทมเพลต (Template Compound)

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์สิ่งที่กำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ได้โดยตรงอีกประการหนึ่งคือสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ในเจลที่ใช้สังเคราะห์ ซึ่งเรียกว่าเทมเพลต (Template)

โดยสารประกอบเทมเพลตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic Template) จะพบอยู่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์อยู่แล้ว เช่น ไอออนของโซเดียม ซึ่งเชื่อว่าจะมีความสัมพันธ์กับสารประกอบ เทมเพลตอินทรีย์
2. สารประกอบอินทรีย์ (Organic Template) จุดเด่นของสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์คือ เมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ตามต้องการ สามารถทำการเผาให้สลายตัวได้

## 2.7 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถนำมาประยุกต์เพื่อใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น

1. ตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchanger)
2. ตัวดูดซับ (Absorbent)
3. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite Catalyst)

### การใช้ซีโอไลต์สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchanger)

ไอออนบวกภายในซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นได้จึงสามารถนำมาใช้ในขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายชนิด เช่น ในอุตสาหกรรมการซักฟอก ไอออนบวกในซีโอไลต์จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกของ แคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ) และแมกนีเซียม ( $Mg^{2+}$ ) ที่ผสมอยู่ในผงซักฟอกได้ ไอออนของแคลเซียมหรือแมกนีเซียมเข้าไปอยู่ในโพรงของซีโอไลต์จะเป็นการลดแรงตึงผิวของน้ำ นอกจากนี้ยังใช้ในการบำบัดน้ำเสียหรือสามารถใช้ในการกำจัดโลหะต่าง ๆ น้ำมัน แอมโมเนียมไอออน

### การใช้เป็นตัวดูดซับ

เมื่อทำการไล่น้ำออกจากโพรงของซีโอไลต์จะทำให้เกิดช่องว่างในโพรงของซีโอไลต์มากขึ้นซึ่งโพรงนี้จะมีความสามารถในการดูดซับ โมเลกุลได้มากยิ่งขึ้น จึงทำให้โมเลกุลต่าง ๆ สามารถเข้าสู่ภายในโพรงได้แต่ขนาดของโมเลกุลที่เข้าสู่โพรงจะถูกกำหนดโดยหน้าตาของโพรง จากสมบัตินี้จึงนำซีโอไลต์มาใช้สำหรับเป็น

- Drying Agent เช่น ในการผลิตตู้เย็นจะใช้ซีโอไลต์ในการทำให้สารทำความเย็นประเภทฮาโลคาร์บอน (Halocarbon) แห้ง หรือ ใช้ในการกำจัดน้ำออกจากไฮโดรเจนและออกซิเจน
- Gas Purification โดยทำการไล่น้ำออกจากก๊าซ ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ออกจาก LPG และใช้ในการบำบัดอากาศให้บริสุทธิ์โดยซีโอไลต์จะเข้าไปจับกับไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไดออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์
- Liquid-phase Separation เป็นการแยกของผสมที่เป็นของเหลวโดยใช้ซีโอไลต์ที่มีขนาดของโพรงต่าง ๆ กัน โดยนำซีโอไลต์มาเรียงเป็นชั้น ๆ ตามขนาดของรูพรุน ใน Fixed bed เพื่อแยกของเหลวที่มีขนาดโมเลกุลต่างกันที่ผสมกันอยู่

## การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite Catalysts)

Acid site เกิดขึ้นในซีโอไลต์ที่มีปริมาณของซิลิกาอยู่มาก ๆ หรือมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมิเนียมสูง ๆ

Basic site เกิดขึ้นในซีโอไลต์ที่มีปริมาณของอะลูมิเนียมมาก ๆ หรือมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมิเนียมต่ำ ๆ

Transition metal site เป็นซีโอไลต์ที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งจะมีการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น การใช้ในปฏิกิริยา Hydrocracking จะใช้ซีโอไลต์ X หรือ Y ที่มี Co , Mo , W และ Ni เป็น Active site

สำหรับการใช้งาน โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีมากมายเช่น

- ปฏิกิริยา Hydrocracking
- Benzene alkylation
- Xylene isomerization

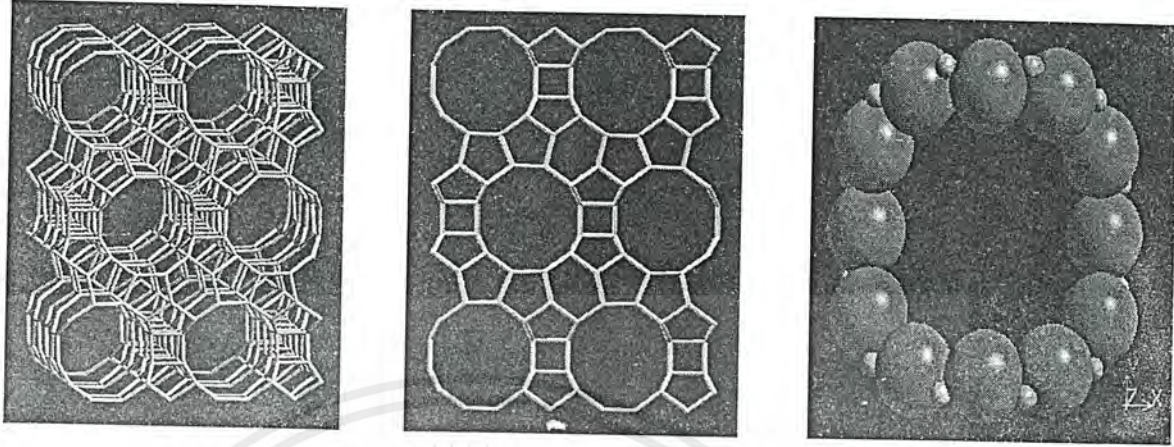
## 2.8 ซีโอไลต์ชนิดบีตาและเทคโนโลยีบีตา

### ● ซีโอไลต์บีตา (Beta) [ 11 ]

ซีโอไลต์บีตา มีการค้นพบในปี ค.ศ. 1967 และได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ มากมาย เช่น

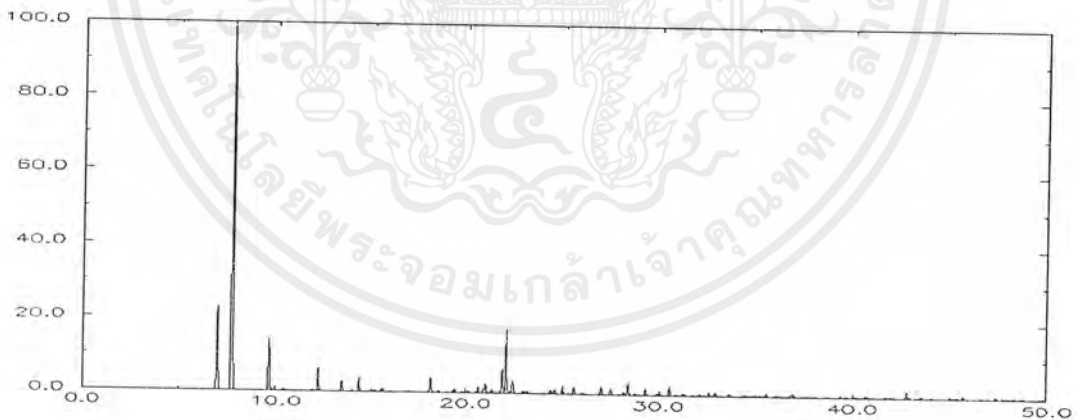
- ปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking)
- ปฏิกิริยาอัลคิเลชัน (Alkylation)
- ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerisation)
- ปฏิกิริยาดิสพรอพอร์ทิเนชัน (Disproportionation)

ซีโอไลต์ บีตา มี Si:Al ในผลึกที่มีช่วงกว้างประมาณ 20-1000 โครงสร้างของบีตาเป็นระบบปิด 3 ทิศทาง ( 3-Dimensional pore opening system) แบบท่อ (Channel Structure) รูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ บีตาเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ (12 T-Ring or Large Pore) มีขนาด 0.76X0.64 nm ซีโอไลต์ บีตามีโครงสร้างแสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของซีโอไลต์บีตา(BAE)

รูปแบบเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction Pattern) ของซีโอไลต์บีตา แสดงดังรูป 2.5 พบว่ามีพีคที่เห็นได้ชัด 4 พีค ที่  $2\theta$  เท่ากับ 6.98 7.76 9.68 และ 22.11



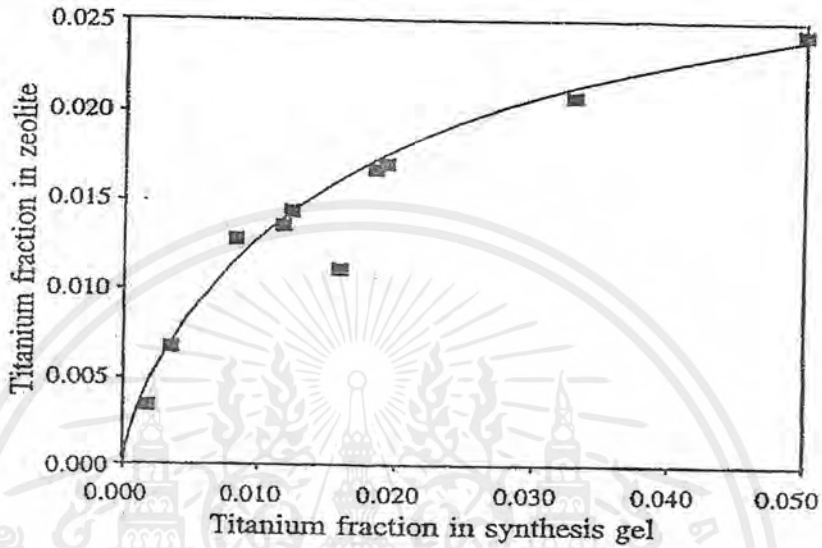
รูปที่ 2.5 รูปแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตา [12]

• ซีโอไลต์ไทเทเนียม บีตา (Ti-Beta)

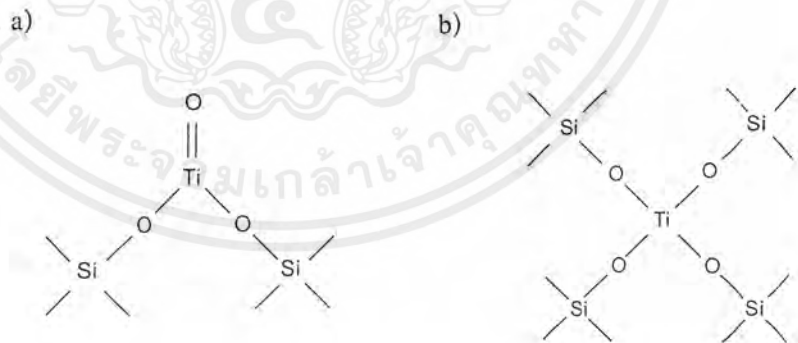
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา จัดเป็นวัสดุคล้ายซีโอไลต์ บีตา คือมีโครงสร้าง (Framework) แบบเดียวกัน แต่ภายในโครงสร้างจะมีไทเทเนียม ประกอบอยู่ภายในโครงสร้างด้วย ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาใช้ เติตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดไซโคลเฮกซิลเมทิลโดเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (DCDMAOH) เป็นเทมเพลตอินทรีย์ ซึ่งซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้พบว่าปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์มีความสัมพันธ์กับไทเทเนียมในสูตรเจลดังรูปที่ 2.6



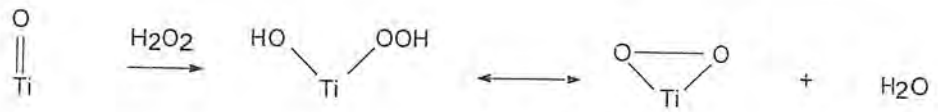
รูปที่ 2.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของโมลของ Ti/(Ti+Si) ในสูตรเจลกับอัตราส่วนของโมลของ Ti/(Ti+Si) ในโครงสร้างซีโอไลต์ [13]



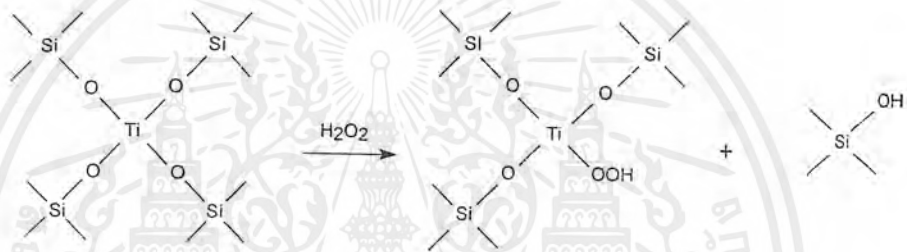
รูปที่ 2.7 a และ b แสดงลักษณะไทเทนิลกรุปในโครงสร้างของซีโอไลต์

ไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ [14] ได้มีการศึกษาพบว่า จะเกิดได้ 2 แบบ คือ มีลักษณะเป็นไทเทนิลกรุป (Titanyl group) ดังแสดงรูป 2.7a (Species I) หรือมีโครงสร้างเป็นทรง

เหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ดังรูป 2.7b (Species II) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่วงโคจรของซีโอไลต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้ดังสมการ



Species I [ 15 ]



Species II [ 16 ]

นอกจากนี้ยังพบว่าซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ จะเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อเทียบกับไทเทเนียมออกไซด์

### บทที่ 3

#### การดำเนินงานวิจัย

##### 3.1 สารเคมี

1. คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ( $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ ) (Fluka Assay 80 % in cumene)
2. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)
3. เมทานอล ( $CH_3OH$ )
4. อะลูมิเนียมไนเตรต ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )
5. เอทานอล ( $C_2H_5OH$ )
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
7. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (KHP)
8. ฟีนอล์ฟทาเลอิน (Phenolphthalein)
9. เตตระบิวทิล ออโทไททานเนต ( $Ti(OBu)_4$ )
10. ซิติกอนออกไซด์ (Fume  $SiO_2$ )
11. อะลูมิเนียมเอทอกไซด์ ( $Al(OC_2H_5)_3$ )
12. สารแขวนลอยซิติก้า 40 wt% (Ludox-AS 40)
13. อะซีโตน ( $C_3H_6O$ )
14. ฟีนอล ( $C_6H_5OH$ )
15. น้ำปราศจากไอออน (Deionised water)

##### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
2. ตู้อบ
3. เครื่องชั่ง
4. ช้อนตักสาร
5. บีกเกอร์พลาสติก
6. ขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร
7. ขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร
8. บิวเรต 50 มิลลิลิตร
9. หลอดหยด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. เทอร์โมมิเตอร์
11. กระจกนาฬิกา
12. แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Bar)
13. ชุดกรองลดความดัน
14. กระดาษกรองเบอร์ 1
15. กระบอบอกดวง
16. ขวด 3 คอ
17. คอนเดนเซอร์
18. ข้อต่อ (Joint)
19. เครื่องชั่งน้ำหนัก
20. ขวดพลาสติกสำหรับบรรจุตัวอย่าง
21. ภาชนะบรรจุตัวอย่าง (Vial)
22. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD)
23. กล้องจุลทรรศน์แบบกวาด (SEM)
24. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ (GC)
25. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)
26. เตาเผา (furnace)

### 3.3 แผนการดำเนินงาน

#### ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ บีตา (Beta)
2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ไทเทเนียม บีตา (Ti-Beta)
3. การเผาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เพื่อให้สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์สลายตัว
4. ตรวจสอบลักษณะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้
  - ศึกษาลักษณะของผลึกโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบกวาด (SEM)
  - ตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
  - ตรวจสอบพื้นที่ผิวและสมบัติการดูดซับสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ตอนที่ 2** การปรับปรุงซีโอไลต์ให้มีคุณสมบัติ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

1. ศึกษาวิธีการ และปรับปรุงซีโอไลต์ ให้มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด
2. หาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์โดยวิธี โพเทนซิโอเมตริกไทเทรชัน

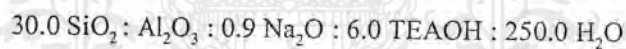
**ตอนที่ 3** การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

1. ทำการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตน จากควิมีน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)
3. การนำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์ ฟีนอล และอะซีโตน จากควิมีน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์
4. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

### 3.4 วิธีทดลอง

**ตอนที่ 1** การสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา [ 17 ] โดยใช้สูตรเจล ดังนี้



- ชั่ง โซเดียมอะลูมินาต (Sodium Aluminate) 1.15 กรัม และเติมน้ำกลั่น 3.73 กรัม ในขวดพลาสติกรูปหม้อ ทำการปั่นกวน
- เติม เทตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 40 wt % 17.18 กรัม
- ใส่แท่งแม่เหล็กกลงไปปั่นกวน
- ค่อย ๆ หยดสารแขวนลอยซิลิกา (Ludox-AS 40) 34.99 กรัม และปั่นกวนอย่างแรงเป็นเวลา 45 นาที
- เทเจลที่ได้ลงในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง(Autoclave)และอบที่160 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 วัน
- กรองซีโอไลต์ที่ได้ โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างซีโอไลต์ด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH เป็น 7
- นำสารที่กรองได้ไปอบที่ 60-80 องศาเซลเซียส จนแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) [ 18 ] โดยใช้สูตรเจตคังนี้  
 $2.09 \text{ TiO}_2 : 64.48 \text{ TEAOH} : 117.6 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 18275.51 \text{ H}_2\text{O}$ 
  - ชั่งสารละลายเตตระเอทิลแอมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 22.4 wt % หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 ml ทำการปั่นกวนโดยแท่งแม่เหล็ก
  - เติมน้ำละลายเตตระเอทิลอโทไททานเนต ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) 0.36 กรัม
  - ค่อย ๆ เติมน้ำซิลิกอนออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ชนิด Fume 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด ทำการปั่นกวนที่ 20 องศาเซลเซียส จนเกิดเจลใส ใช้เวลาประมาณ 5 นาที
  - เติมน้ำอะลูมิเนียมไนเตรท ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสารทั้งหมดรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ประมาณ 2 นาที
  - เทเจลลงในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave) และอบที่ 135 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน
  - นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน และล้างด้วยน้ำกลั่น จน pH ประมาณ 9
  - นำสารที่ได้ไปอบที่ 60 องศาเซลเซียส จนแห้ง
3. การเผาไล่สารประกอบแอมพลอนไนทรีน ออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcination)
  - นำไอแก้วบรรจุลงในคอลัมน์
  - นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เทลงในคอลัมน์ และนำไอแก้วปิดด้านบนของคอลัมน์
  - นำคอลัมน์ที่เตรียมได้ใส่เตาเผาแบบท่อ (Tube Furnace)
  - ตั้งอุณหภูมิ 510 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส ต่อนาที และมีออกซิเจน เป็นตัวพาให้ความร้อน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
  - เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดการให้ความร้อน และทิ้งคอลัมน์ให้เย็น
  - นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เก็บในขวดพลาสติกที่เตรียมไว้
4. การทดสอบสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ที่เตรียมขึ้น
  - 4.1 การศึกษารูปร่างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด(SEM) กำลังขยาย 700-10000 เท่า
    - นำแท่นทองเหลือง (Stub) มาติดเทปกาวสองหน้า
    - โรยตัวอย่างซีโอไลต์ลงบนเทปกาวให้บางที่สุด
    - นำซีโอไลต์ที่มีตัวอย่างซีโอไลต์ติดอยู่เข้าเครื่องเคลือบทองภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 10 นาที
    - นำเข้าเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 700-10000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การตรวจสอบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Beta และ Ti-Beta โดยใช้ เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกโตมิเตอร์(XRD) ที่องศา 2 $\theta$  ในช่วง 5-50 แหล่งกำเนิดแสง CuK $\alpha$

### ตอนที่ 2 การปรับปรุงซีโอไลต์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

1. วิธีปรับปรุงซีโอไลต์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

- นำซีโอไลต์ บีตา ประมาณ 2 กรัม ปั่นกวนในสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH<sub>4</sub>Cl) ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พร้อมทั้งด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- กรองซีโอไลต์ที่ได้แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- นำซีโอไลต์ไปเผาเพื่อให้แอมโมเนีย สลายตัวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ณ บรรยากาศของออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

2. การไทเทรตเพื่อหาค่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมทรีไทเทรชัน

2.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมิโซเดียมเตตระโบเรต ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

- ชั่งสารมาตรฐานปฐุมภูมิโซเดียมเตตระโบเรต (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) น้ำหนัก 1.9069 กรัม
- ละลายด้วยน้ำ และปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

2.2 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

- ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 2.08 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่มีน้ำกลั่นอยู่
- ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

2.3 การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

- ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 28 % ปริมาตร 0.80 ml ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร
- ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

2.4 การไทเทรตเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

- ปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร ใส่แท่งแม่เหล็ก และจัดขั้วแก้ว (Glass Electrode) ให้จุ่มลงในสารละลาย
- ทำการวัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต

- หยดสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่า pH ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH คงที่
  - เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์
  - ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนปริมาตรของสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตจาก 0.5 เป็น 0.2 มิลลิลิตรบริเวณที่ค่า pH มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์ที่ได้ไทเทรตในครั้งแรก
- 2.5 การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
- ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
  - ใส่แท่งคนแม่เหล็ก และจัดขี้แก้ว ให้จุ่มลงในสารละลาย
  - วัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่า pH ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH คงที่
  - เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่ได้กับปริมาตรของไทเทรนต์
  - ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตรเป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่า pH มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์ที่ได้ไทเทรตในครั้งแรก
- 2.6 การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการไทเทรตย้อนกลับ
- ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด บีตาที่ผ่านการปรับปรุงให้มีคุณสมบัติเป็นกรดแล้ว น้ำหนัก 0.075 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
  - ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
  - เติมน้ำแอมโมเนียมคลอไรด์จำนวน 0.10 กรัม
  - นำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนในอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
  - ใส่แท่งคนแม่เหล็กและจัดขี้แก้ว ให้จุ่มลงในสารละลาย
  - ทำการวัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
  - หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ครั้งละ 0.54 ml พร้อมวัดค่า pH ที่หยดสารละลายจนกระทั่งความต่างศักย์คงที่
  - เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับไทเทรนต์

- ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตร เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์ที่ได้ไทเทรตในครั้งแรก
- กำหนดหาปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหลืออยู่ ทำให้ทราบความเป็นกรดในซีโอไลต์

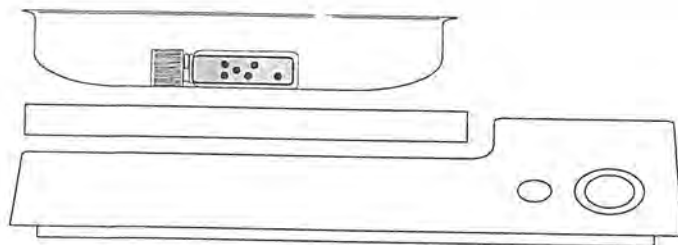
### ตอนที่3 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

#### 3.1 การสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [ 19 ]

- เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % w/w จำนวน 0.03 กรัม
- เตรียมสารละลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 80 % w/w 2 กรัม
- เทสารละลายกรดไฮโดรคลอริกผสมกับสารละลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในขวดเก็บตัวอย่างสารขนาดเล็ก ( vial )
- ทำการให้ความร้อนพร้อมเขย่าตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 , 20 , 30 และ 40 นาทีดังรูปที่ 3.1
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax

#### 3.2 ทำการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาแบบเบตช์ (Batch Reaction)

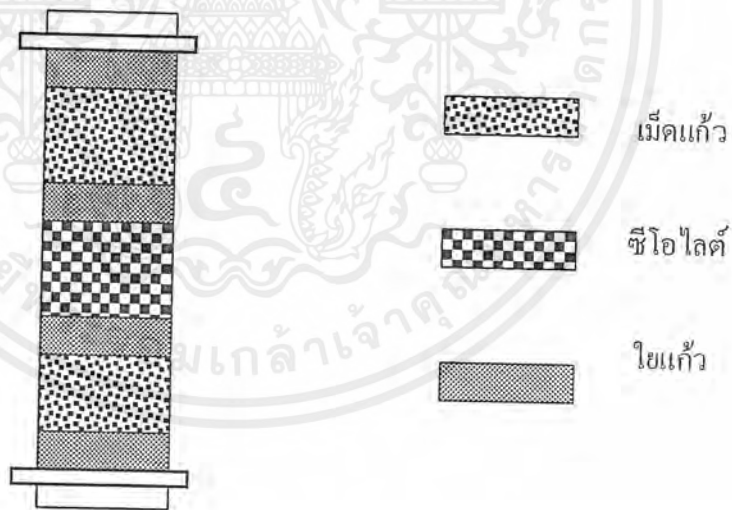
- เตรียมสารละลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 80% w/w จำนวน 2 กรัม
- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่ปรับปรุงให้เป็นกรดแล้วจำนวน 0.023 กรัม
- เทสารละลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาในขวดเก็บสารตัวอย่างขนาดเล็ก
- ทำการให้ความร้อนพร้อมเขย่าที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 10 , 20 , 30 และ 40 นาที
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax



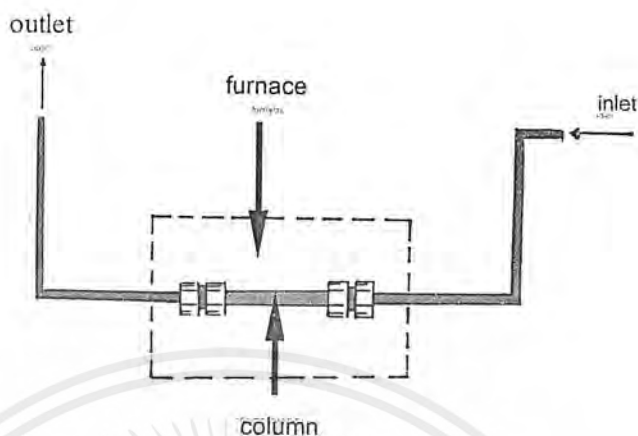
รูปที่ 3.1 การทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง

3.3 ทำการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตน โดยใช้ซีโอล์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Flow Reaction) [20]

- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอล์บิตาที่ปรับปรุงให้เป็นกรดแล้วจำนวน 0.1217 กรัม
- เตรียมเม็ดแก้ว (Glass Bead) และใยแก้ว
- ทำการบรรจุสารต่างๆที่เตรียมไว้ลงในคอลัมน์ตามลำดับดังรูป 3.2 เพื่อทำเป็น Reactor
- นำคอลัมน์ที่ได้จากตอนแรกมาประกอบกับท่อโดยใช้ข้อต่อเป็นตัวเชื่อมให้ได้รูปแบบ Reactor ดังรูป 3.3
- ฉีดสารละลายควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % w/w เข้า Reactor ด้วยอัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (ml/hr) โดยใช้ปั๊มเข็ม (Syringe Pump) โดยที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 20 นาที
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax



รูปที่ 3.2 คอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.3 แสดงรูปแบบ Reactor ของการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 ทำการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบแบทช์ (Batch Reaction)

- เตรียมสารละลายควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 80% w/w จำนวน 2 กรัม
- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาจำนวน 0.1150 กรัม
- เทสารละลายควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาในลงในหม้อนิ่งอัดไอ (Autoclave)
- ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
- ทำการทดลองซ้ำอีก 3 ครั้งโดยทำการรีฟลักซ์ที่ 140 160 และ 180 องศาเซลเซียส
- กรองแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยกระดาษกรอง
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax (ref. Condition)

3.5 ทำการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Flow Reaction)

- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่ปรับปรุงให้ป็นกรดแล้วจำนวน 0.1217 กรัม
- เตรียมเม็ดแก้ว (Glass Bead) และใยแก้วอย่างละประมาณ 10 กรัม
- ทำการบรรจุสารต่างๆที่เตรียมไว้ลงในคอลัมน์ตามลำดับดังรูป 3.2

- นำคอลัมน์ที่ได้จากตอนแรกมาประกอบกับท่อโดยใช้ข้อต่อเป็นตัวเชื่อมให้ได้รูปแบบ Reactor ดังรูป 3.2
- ผีตสารละลายควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % w/w เข้า Reactor ด้วย อัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (ml/hr) โดยไซริงก์ปั๊ม (Syringe Pump) โดย ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 120 , 140 และ 160 องศาเซลเซียส
- เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 20 นาที
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax



## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด (Scanning Electron microscope;SEM) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction;XRD)

สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถนำมาตรวจสอบรูปร่างและลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด (Scanning Electron microscope;SEM) และตรวจสอบโครงสร้างความเป็นรูพรุนโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction;XRD)โดยใช้แหล่งแสงของรังสีเอกซ์ (X-ray) เป็น  $\text{CuK}\alpha$  พบว่าซีโอไลต์ที่เตรียมได้มีลักษณะดังนี้

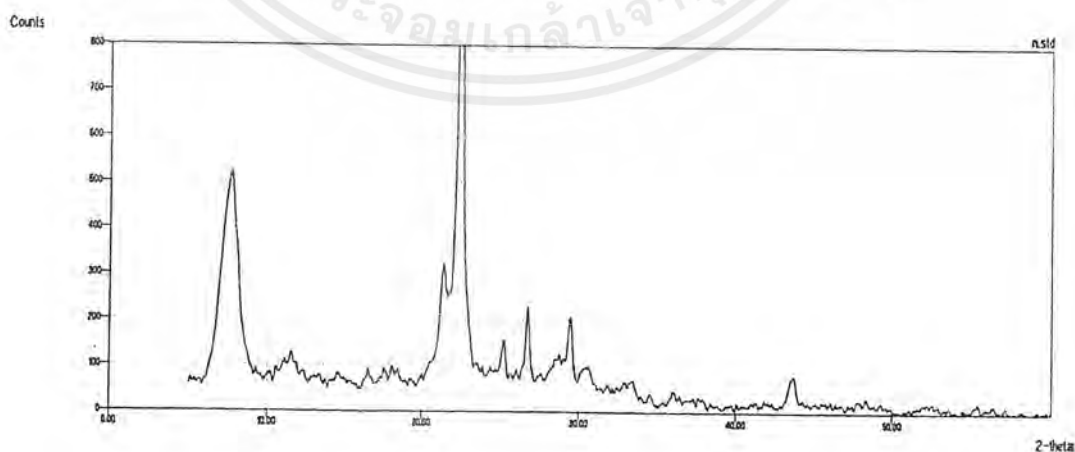
##### 1. ซีโอไลต์บีตา

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาซึ่งมีสูตรเจล  $30.0 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.9 \text{ Na}_2\text{O} : 6.0 \text{ TEAOH} : 250.0 \text{ H}_2\text{O}$  และมี Si:Al ในสูตรเจลเป็น 15 พบว่าผลิตภัณฑ์ได้มีสีขาวเป็นผงละเอียด และไม่จับตัวเป็นก้อน

หลังจากนั้นนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้าง และรูปร่างผลิตภัณฑ์เพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซีโอไลต์บีตา

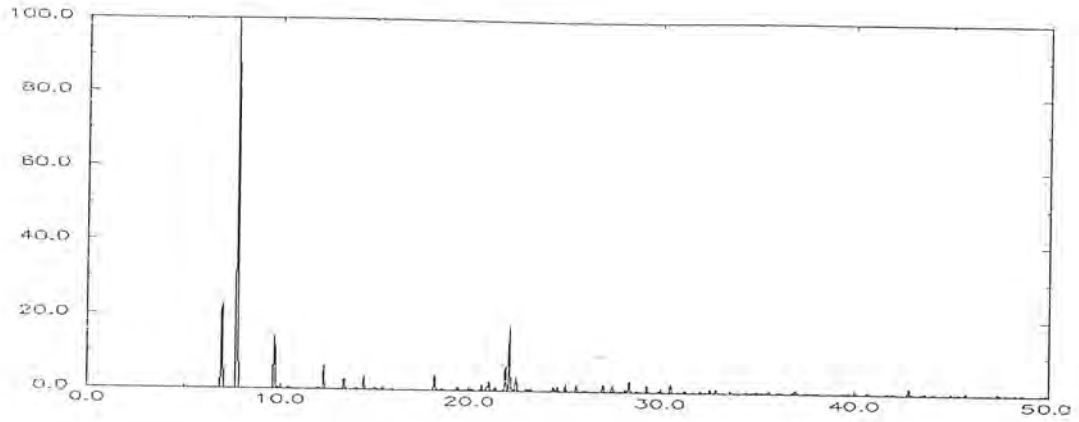
##### 1.1 โครงสร้างและความเป็นรูพรุนของซีโอไลต์บีตา

นำซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้าง และความเป็นรูพรุน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แล้วนำกราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปรียบเทียบกับกราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐานของซีโอไลต์บีตา



รูป 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้

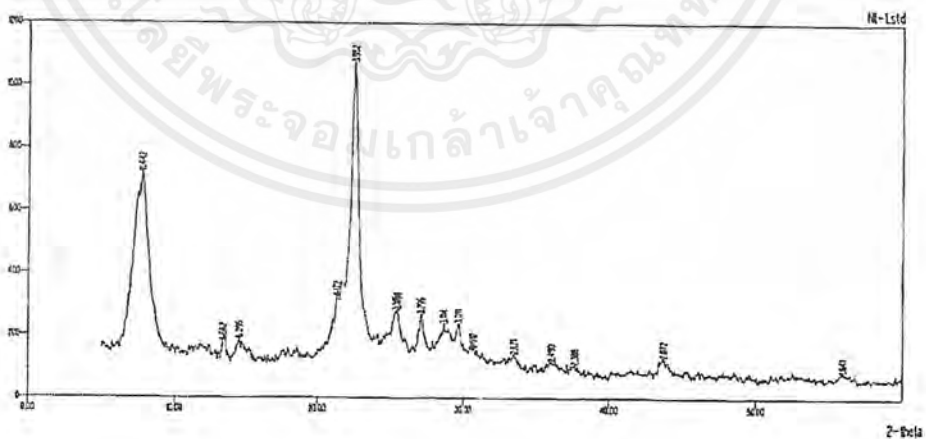
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและตีพิมพ์หรือส่งต่อผู้อื่นโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตา [12]

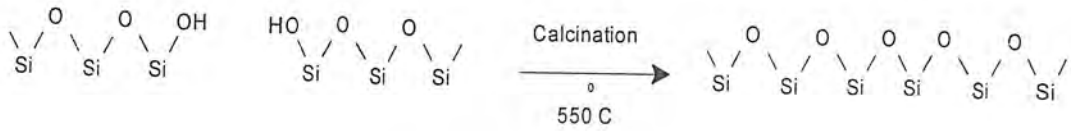
จากรูปที่ 4.1 พบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 6.98 7.76 9.68 และ 22.11 ซึ่งใกล้เคียงกับรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นพีกมาตรฐานของซีโอไลต์บีตา [12] แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบซีโอไลต์บีตา และมีขนาดรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 6.4-7.6 อังสตรอม มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง

หลังจากนั้นนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ แล้วปรับสภาพให้เป็นกรด แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างอีกครั้งเพื่อยืนยันว่าเมื่อเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์แล้วโครงสร้างของซีโอไลต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเสื่อมสภาพแสดงผลดังรูปที่ 4.3



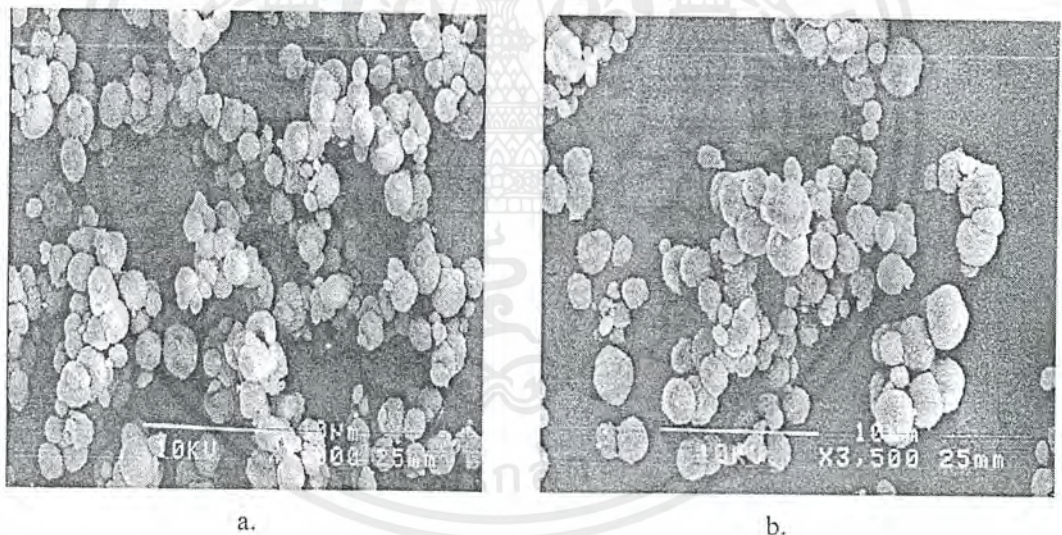
รูปที่ 4.3 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บีตาหลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์

จากรูปที่ 4.3 หลังการเผาได้สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์พบว่าพิกที่ 2θ มีลักษณะแหลมขึ้น แสดงว่าซีโอไลต์มีผลึกที่สมบูรณ์ขึ้น เนื่องจากเผาได้สารเทมเพลตอินทรีย์ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนภายในโครงสร้างของซีโอไลต์เกิดการรวมกัน และสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์จะถูกกำจัดออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ เป็นผลให้รูของซีโอไลต์มีขนาดเล็กลงเล็กน้อย



### 1.2 รูปร่างและลักษณะพื้นผิวของ ซีโอไลต์บีตา (Zeolite Beta)

จากการนำผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์มาตรวจสอบรูปร่าง และลักษณะพื้นผิวของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด ดังรูปที่ 4.4 a และ b พบว่าซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะกลม มีผลึกขนาดเล็กแต่ขนาดไม่เท่ากัน และมีความเป็นผลึกสมบูรณ์



รูป 4.4 a และ b แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดของผลึกซีโอไลต์บีตา กำลังขยาย 3,500 เท่า

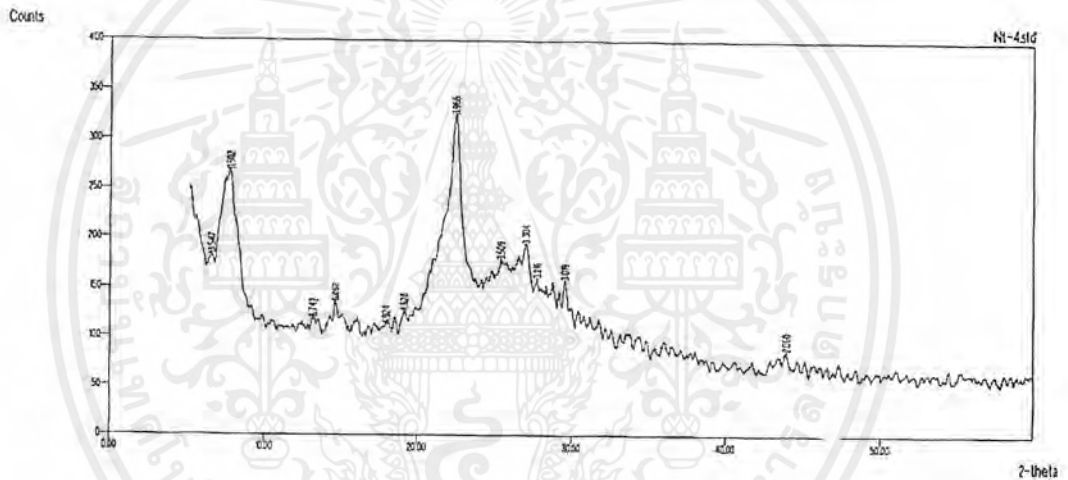
## 2. ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาซึ่งมีสูตรเจด  $2.09 \text{ TiO}_2 \cdot 64.48 \text{ TEAOH} \cdot 117.6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18275.51 \text{ H}_2\text{O}$  และมี  $\text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Si})$  ในสูตรเจดเป็น 0.0175 พบว่าผลึกซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่ได้มี  $\text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Si})$  ประมาณ 0.016 [13] ส่วนผลึกที่ได้มีสีขาวเป็นผงละเอียด และไม่จับตัวเป็นก้อน

หลังจากนั้นนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจโครงสร้าง และรูปร่างผลึกเพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

### 2.1 โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

นำซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้าง และความเป็นรูพรุน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

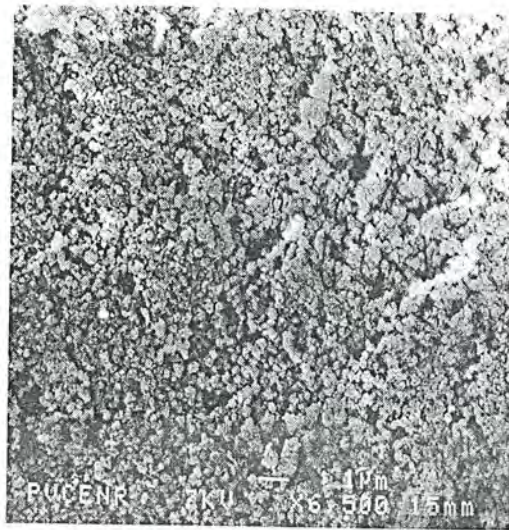


รูปที่ 4.5 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาหลังการเผาไล่เทมเพออินทรีย์

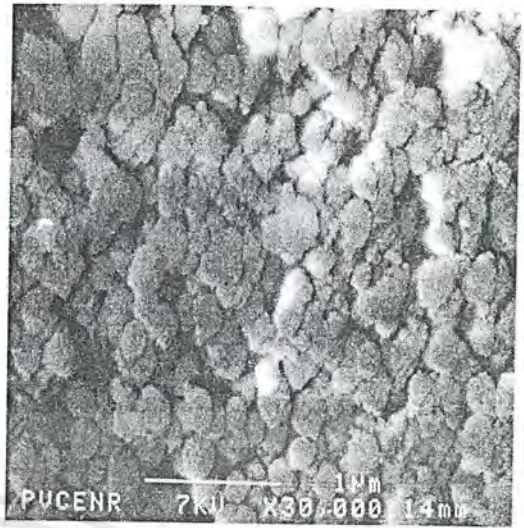
จากรูปที่ 4.5 พบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 6.98 7.76 9.68 และ 22.11 ซึ่งใกล้เคียงกับพีกมาตรฐานของซีโอไลต์บีตา แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา แต่เนื่องจากความสูงของแต่ละพีกต่ำดังนั้นซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้จึงมีความเป็นผลึกน้อยหรือมีอสัณฐานมาก

### 2.2 รูปร่างและลักษณะพื้นผิวของ ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Zeolite Beta)

นำผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์มาตรวจสอบรูปร่างและลักษณะพื้นผิวของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.6 a และ b พบว่าผลึกที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนกลมเม็ดละเอียด แต่มีความผลึกน้อยสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูป 4.5



a.



b.

รูปที่ 4.6 a และ b แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดของพอลิเอทิลีนไกลคอลไดอะครีเลตที่ไทเทเนียมบีตา  
กำลังขยาย 6,500 เท่า และ 30,000 เท่า

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับของของแข็ง ( Autosorb-1C) จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคเป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยการวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซ[21] ซึ่งก๊าซที่ใช้คือ ก๊าซไนโตรเจน โดยค่าที่วัดได้ คือ ค่าไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm ) ซึ่งสามารถใช้สมการ BET ประเมินค่าพื้นที่ผิว (Surface Area ) ของของแข็ง และใช้สมการ HK [21] หาค่าการกระจายขนาดของรูพรุน พบว่าตัวอย่างที่ทำการศึกษา คือ ซีโอไลต์บีตา (Beta) และซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) มีค่าพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนแสดงดังตารางที่ 4.1

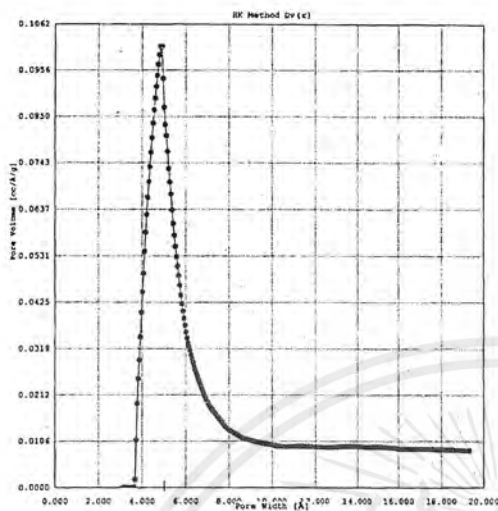
คุณสมบัติ	ซีโอไลต์			
	Beta		Ti-Beta	
	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา
พื้นที่ผิว ( $m^2/g$ )	718	223	632	135
ขนาดของรูพรุน(อังสตรอม)	4.8	5.2	4.9,15.6*	5.2,15.5*

ตาราง 4.1 ตารางแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (\*ขนาดของรูพรุนของส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) )

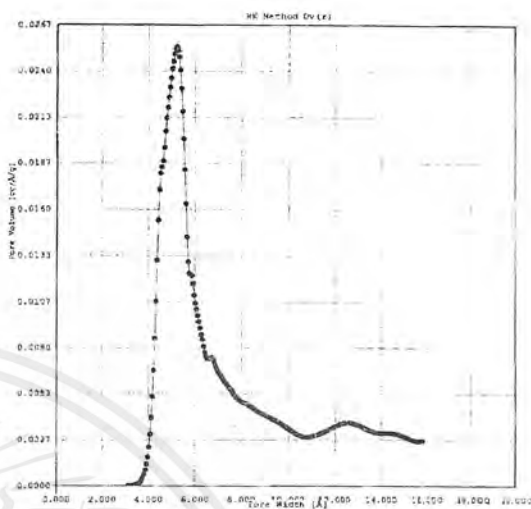
จากตาราง 4.1 พบว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลต์บีตา มีค่า  $718 m^2/g$  การกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์บีตาดังรูป 4.6 a มีค่า 4.8 อังสตรอม เมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวลดลงเป็น  $223 m^2/g$  และการกระจายขนาดของรูพรุนดังรูป 4.6 b เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 5.2 อังสตรอม แต่มีความสูงของพีกลดลงนั้นแสดงว่าจะเกิดถ่านโค้ก (Coke) เกาะที่ผิวภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้พื้นที่ผิวลดลง และเกิดการอุดตันของรูพรุนเพราะทำให้ปริมาณของรูพรุนที่มีการกระจายขนาด 4.8 – 5.2 อังสตรอม ลดลง

ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตามีพื้นที่ผิว  $632 m^2/g$  ซึ่งมีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลต์บีตา เพราะซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตามีความเป็นผลึกน้อยทำให้พื้นที่ผิวมีค่าน้อยซึ่งสอดคล้องกับผลของการตรวจสอบโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังรูป 4.5 ส่วนการกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตามี 2 ตำแหน่งคือ 4.9 อังสตรอม และ 15.6 อังสตรอม ดังรูป 4.8 a ซึ่งการกระจายขนาดที่ตำแหน่ง 15.6 อังสตรอม ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตานั้น เป็นค่าการกระจายขนาดของรูพรุนของส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) เมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวลดลงเป็น  $135 m^2/g$  และการกระจายขนาดของรูพรุนดังรูป 4.8 b เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 5.2 อังสตรอม แต่มีความสูงของพีกลดลงนั้นแสดงว่าจะเกิดถ่านโค้ก (Coke) เกาะที่ผิว

ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้พื้นที่ผิวลดลง และเกิดการอุดตันของรูพรุนเพราะทำให้ปริมาณของรูพรุนที่มีการกระจายขนาด 4.9 – 5.2 อังสตรอม ลดลง

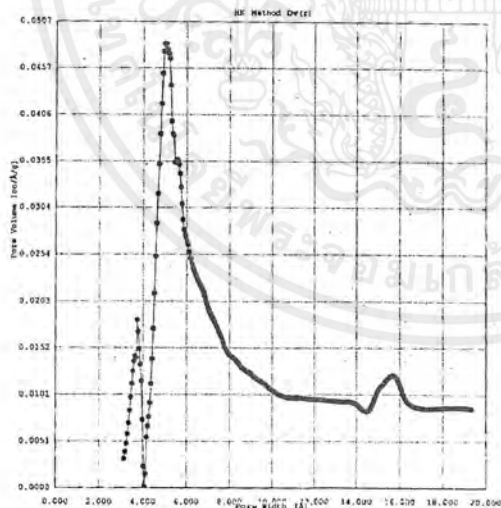


a.

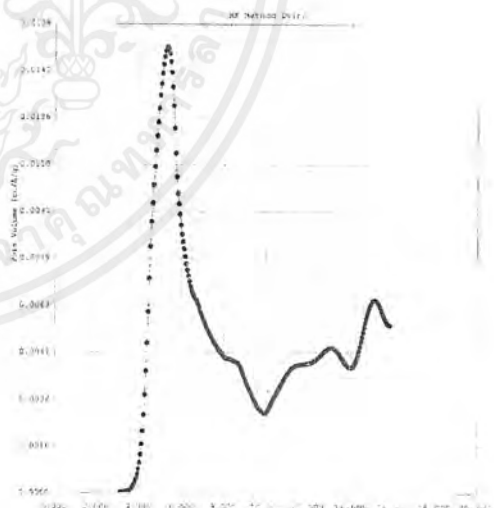


b.

รูปที่ 4.7 a และ b แสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์บีดาก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาตามลำดับ



a.



b.

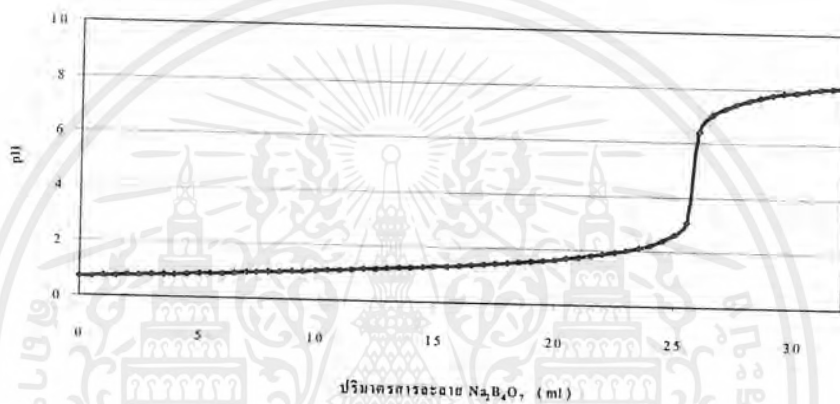
รูปที่ 4.8 a และ b แสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีดาก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและตีพิมพ์ซ้ำอย่างใดถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 2 การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่มีความเป็นกรดโดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

๑ การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์

ทำการทดลองหาค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก โดยทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรตเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ไทเทรตสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 25 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรตเข้มข้น 0.05 โมลาร์ เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรต ผลที่ได้แสดงดังรูป 4.9

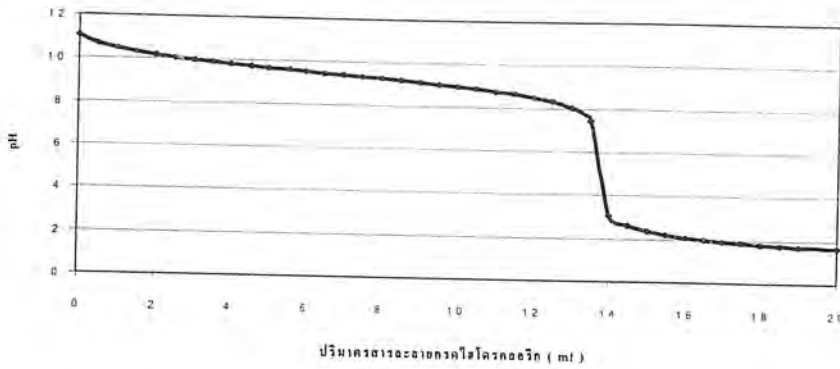


รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรตเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จากการไทเทรตหาความเข้มข้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

จากรูปที่ 4.9 จุดยุติที่ได้คือปริมาตรของสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโซเดียมเตตระโบเรตเข้มข้น 0.05 โมลาร์ เป็น 25.75 มิลลิลิตร ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.1028 โมลาร์

๑ การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมลาร์

ทำการทดลองหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยทำการไทเทรตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 25 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.1028 โมลาร์ เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ผลที่ได้แสดงดังกราฟ 4.10

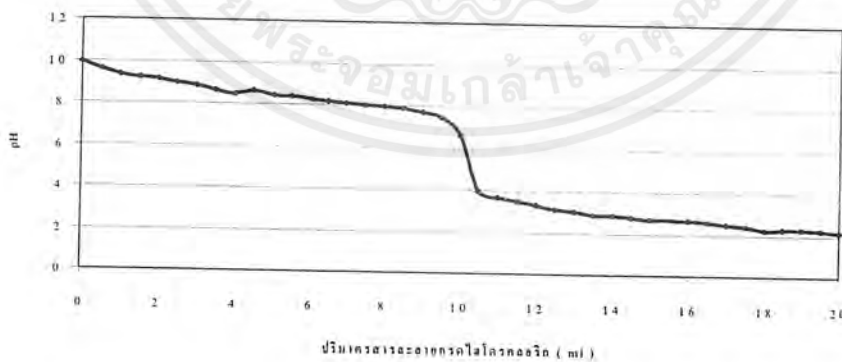


รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ จากการไทเทรตหาความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

จากรูป 4.10 จุดยุติที่ได้คือปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ เป็น 13.75 มิลลิลิตร ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.0565 โมลาร์

- การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตาที่ปรับสภาพความเป็นกรดแล้ว

ทำการไทเทรตหาความเป็นกรดโดยเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.0565 โมลาร์ 25 มิลลิลิตรและแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.1144 กรัม ลงในบีกเกอร์ซึ่งมีซีโอไลต์ 0.0803 กรัม ทำการไทเทรตด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ผลที่ได้แสดงดังรูป 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ จากการไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตา

จากรูป 4.11 จุดยุติที่ได้คือปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์ เป็น 10.8 มิลลิลิตร ปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ได้จากสูตร

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณความเป็นกรด} &= \text{ความเป็นกรด} / \text{น้ำหนัก} \\ &= [(\text{ปริมาตร} \times \text{ความเข้มข้น})_{\text{ซีเดียมไฮดรอกไซด์}} - (\text{ปริมาตร} \times \text{ความเข้มข้น})_{\text{กรดไฮโดรคลอริก}}] / \text{น้ำหนักซีโอไลต์} \end{aligned}$$

จากสูตรหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตาได้

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณความเป็นกรด} &= [(25 \times 0.0565) - (10.8 \times 0.1028)] / 0.0803 \\ &= 0.3022 \text{ มิลลิโมลต่อกรัมซีโอไลต์} \end{aligned}$$

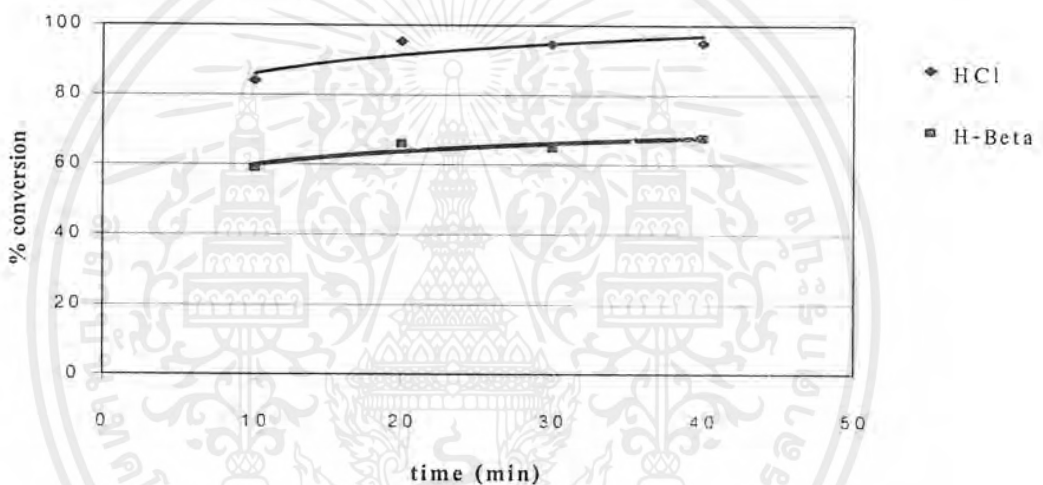


### ตอนที่ 3 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

#### 3.1 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการใช้กรดไฮโดรคลอริก และซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

- การสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง (Batch Reaction)

จากการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 20 30 และ 40 นาที พบว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยา สีของสารตั้งต้นจะเปลี่ยนจากสีใสขุ่นเป็นสีเหลืองเข้มขึ้นตามระยะเวลา เมื่อทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วย GC พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion) ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.12



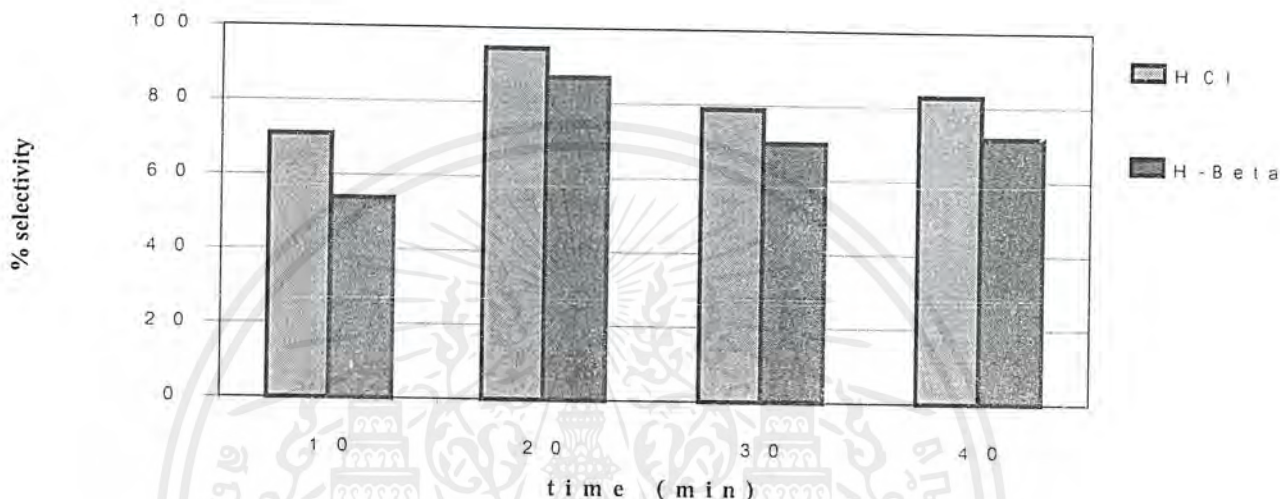
รูปที่ 4.12 แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion) ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก และซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งเวลาที่เหมาะสมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.12 พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion) ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งทั้งสองมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีเวลาในการเร่งปฏิกิริยาสารตั้งต้นมากขึ้นตามทฤษฎีทางจลนศาสตร์ (Kinetics) ปฏิกิริยาที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สูงกว่าการใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะการใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีศักยภาพสูง

กว่าการใช้ซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะว่าเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ( Heterogeneous Reaction )

เมื่อทำการเปรียบเทียบการเลือกสรร ( selectivity ) ของผลิตภัณฑ์ฟีนอลที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นครั้งโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลแสดง

ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร ( % selectivity ) ของฟีนอลที่ได้จากการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

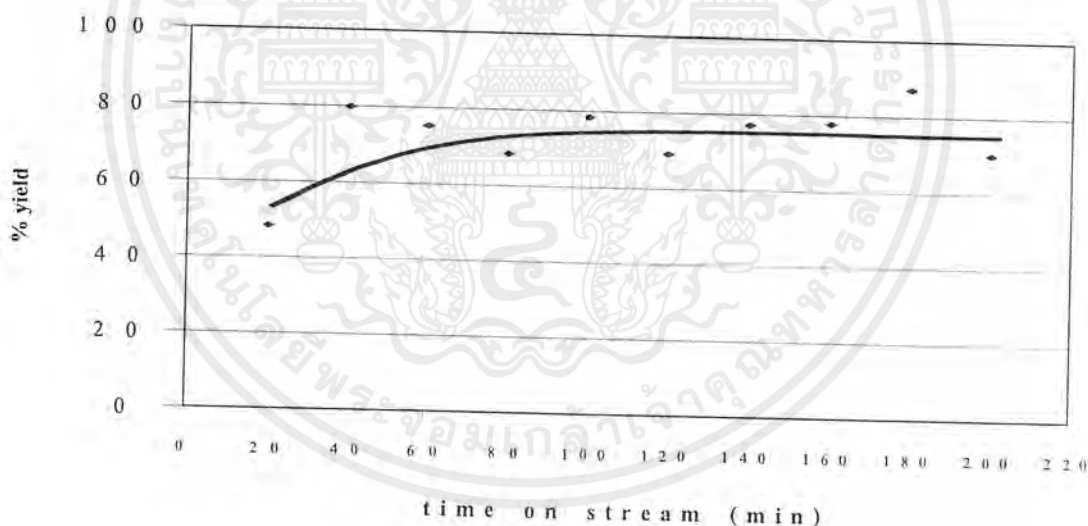
จากรูปที่ 4.13 พบว่าปฏิกิริยาที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกจะให้การเลือกสรรต่อฟีนอลสูงกว่าปฏิกิริยาที่ใช้ซีโอไลต์บิตา และที่เวลา 20 นาที ปฏิกิริยาทั้งสองแบบจะมีการเลือกสรรของฟีนอลสูงสุด ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยหรือมากกว่า 20 นาทีการเลือกสรรของฟีนอลลดลง เนื่องจากในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยายังไม่ถึงสมดุล เมื่อเวลา 20 นาที ในกรณีของกรดไฮโดรคลอริก ฟีนอลที่เกิดขึ้นสามารถเกิดเป็นบิสฟีนอลเอและผลิตภัณฑ์อื่นต่อไปได้โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนกรณีใช้ซีโอไลต์บิตา เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟีนอลลดลง เนื่องจากการเสื่อมสภาพของซีโอไลต์ที่เกิดจากการที่ฟีนอลสามารถเกิดปฏิกิริยาในรูพรุนของซีโอไลต์ บิตา กลายเป็นสารประกอบจำพวกพอลินิวเคลียร์อะโรมาติก ( Polynuclear Aromatic ) ซึ่งติดค้างอยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ โดยพิจารณาได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับดังตาราง 4.1 ซึ่งพบว่าซีโอไลต์หลังทำปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง

ดังนั้นจากการทดลองหาเวลาที่เหมาะสมในการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เพราะทำให้ได้ฟินอลในปริมาณสูงสุด

จากการที่ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จึงสามารถทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องได้ ซึ่งจะทำให้ประหยัดตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากฟินอลที่เกิดขึ้นจะไม่ตกค้างอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสียสภาพช้าลง และยังให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงด้วย

- การสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนจากควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง ( Flow Reaction )

จากการทดลองโดยฉีดสารละลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (% w/w) ด้วยอัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมงผ่านเครื่องปฏิกรณ์ ( Reactor ) ที่มีซีโอไลต์บิตา 0.1620 กรัม ทำการทดลองที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เก็บสารผลิตภัณฑ์ทุก 20 นาที แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการตรวจสอบด้วยก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานนานขึ้น ปริมาณฟินอลที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงแสดงไว้ดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 แสดงเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ ( % Yield ) ของฟินอลเมื่อทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่ 80 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

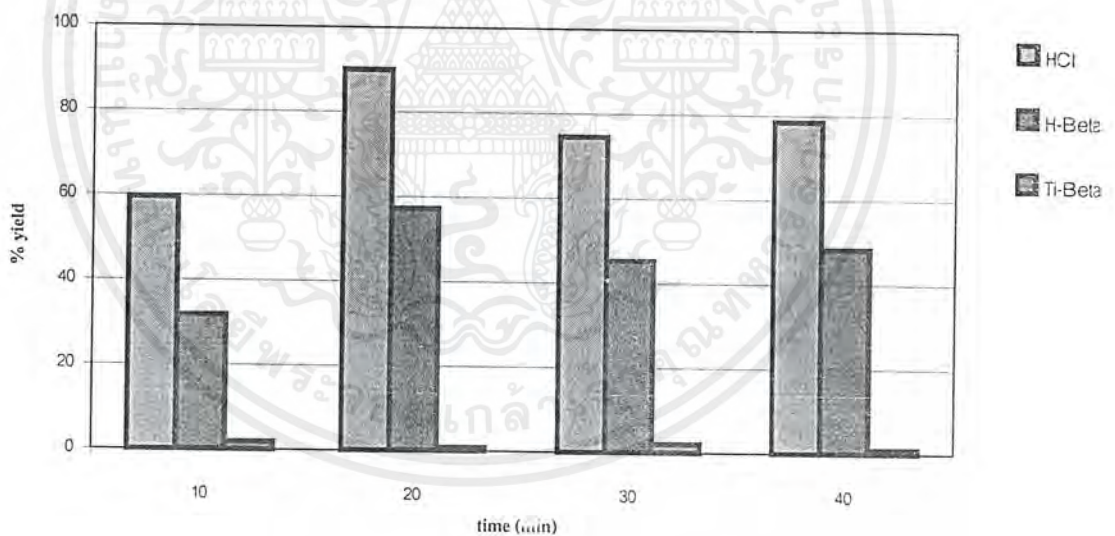
จากรูปที่ 4.14 พบว่าเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ ( % Yield ) ของฟินอลมีค่าน้อยในตอนแรกเนื่องจากอัตราการไหลยังไม่คงที่แต่หลังจากนั้นปริมาณของฟินอลจะเริ่มเพิ่มขึ้นแล้วคงที่ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ที่ฟินอลมีค่าคงที่ เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นแบบต่อเนื่องทำให้ไม่เกิดการสะสมของฟินอลภายในรูพรุนพอลิเมอร์

อะโรมาติกจึงเกิดขึ้นน้อยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาเกิดการเสื่อมสภาพช้า และสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้นานกว่าการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง

### 3.2 การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

- การสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง (Batch Reaction)

จากการสังเคราะห์ฟินอลโดยใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจำนวน 2 กรัม ทำปฏิกิริยากับซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาจำนวน 0.1150 กรัม ที่ 80 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 10 20 30 และ 40 นาที แล้วตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย GC พบว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณฟินอลของปฏิกิริยาเป็นครั้งเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณฟินอลเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาดังแสดงในรูปที่ 4.15



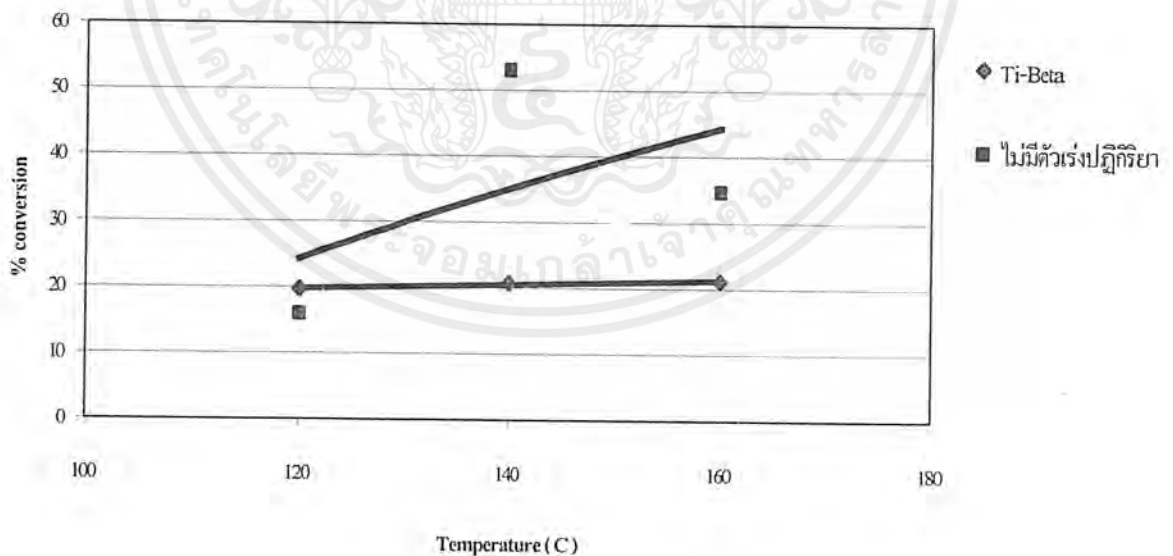
รูปที่ 4.15 แสดงเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ (% yield) ของฟินอลเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก ซีโอไลต์บีตา และซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างๆ

จากรูปที่ 4.15 เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ของฟินอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่า สามารถใช้กรดไฮโดรคลอริก และซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสได้ แต่ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตานั้นไม่เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส เพราะให้เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ของฟินอลต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิต้านอันตรกิริยา (Interaction) ของไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์กับหมู่เปอร์ออกไซด์ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นได้ยาก ทำให้เกิดการแตกตัวได้น้อย

ดังนั้นจึงทำการทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบปริมาณฟินอลของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา และไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส

- ปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นครั้งแรกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

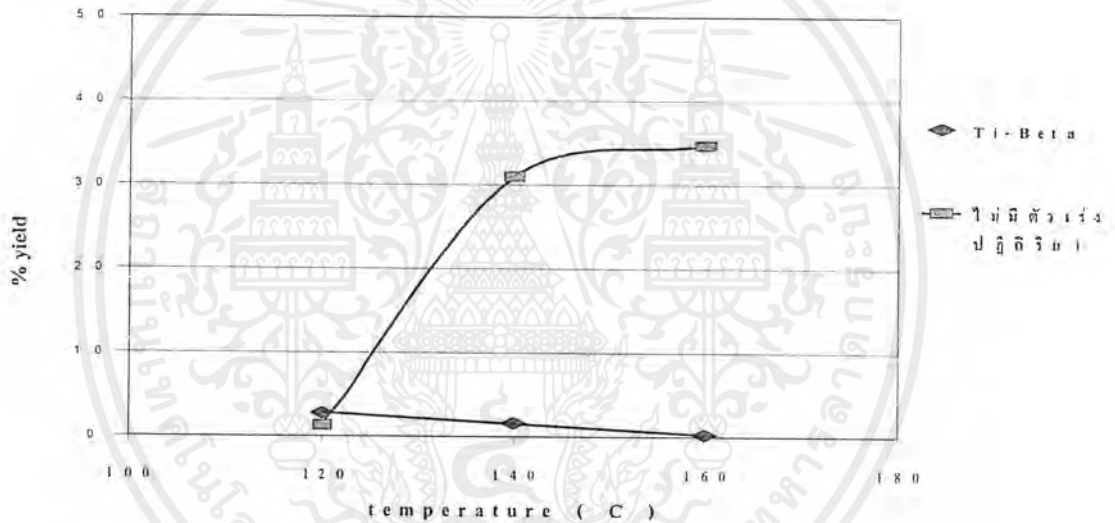
จากการทดลองที่อุณหภูมิ 120 140 และที่ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจำนวน 20 กรัม เมื่อทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย GC พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion) ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่างๆ

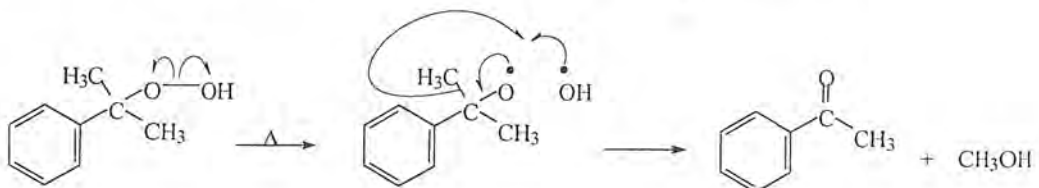
จากรูปที่ 4.16 เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ขึ้น ส่วนปฏิกิริยาที่ใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีการป็นกวนขณะทำปฏิกิริยาจึงทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นกลับเพิ่มขึ้นน้อยมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาช่วยให้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้น

นอกจากนั้นเป็นที่น่าสังเกตว่าในปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ทำให้ได้ปริมาณของอะซีโตนเพิ่มขึ้น แต่มีอะซีโตนเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 แสดงเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ของอะซีโตนเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีปริมาณอะซีโตนเพิ่มขึ้น เนื่องจากควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวเนื่องจากความร้อน โดยจะเกิดผ่านกลไกการแตกตัวด้วยอนุมูลอิสระ ดังปฏิกิริยาข้างล่าง



แต่ปฏิกิริยาที่ใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ปริมาณของอะซีโตนที่เกิดขึ้นน้อยกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของรูพรุนจะไปขัดขวางการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยไทเทเนียมจะทำปฏิกิริยากับหมู่เปอร์ออกไซด์ของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ดังปฏิกิริยาข้างล่าง

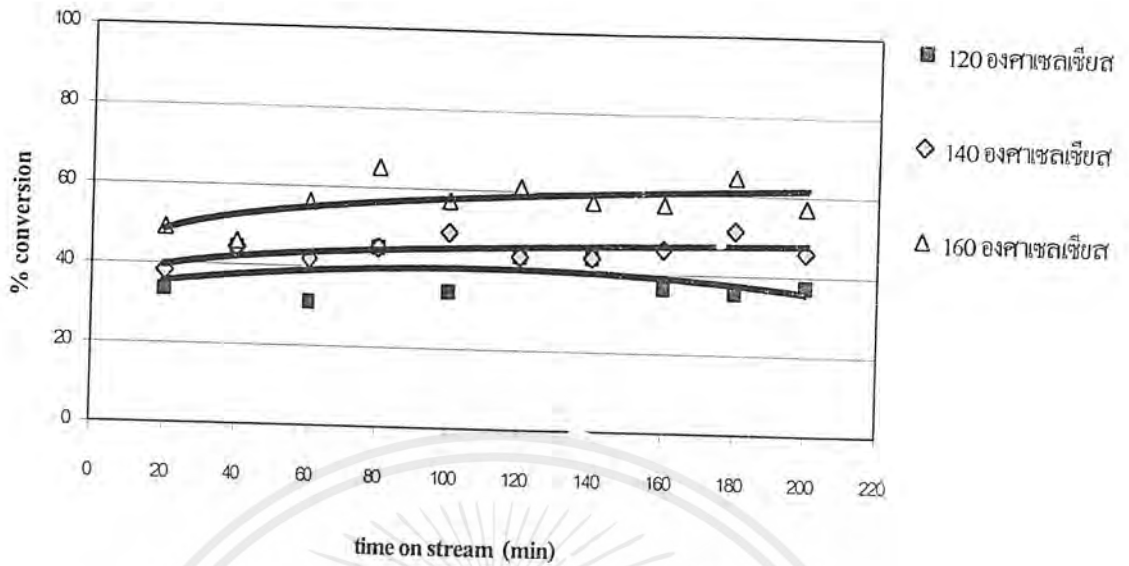


จากการที่ไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ไปทำปฏิกิริยากับหมู่เปอร์ออกไซด์ทำให้คิวมินแตกตัวผ่านอนุมูลอิสระได้น้อย ด้วยเหตุนี้เองทำให้คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้น

ถึงแม้ว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาจะช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนแก่คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ แต่ในการทำปฏิกิริยาเป็นครั้งไทเทเนียมในโครงสร้างซีโอไลต์มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เพื่อให้ได้ฟินอลและอะซีโตนต่ำมาก เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงและอยู่ในสภาวะของเหลว ทำให้ปริมาณคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณไทเทเนียมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active Site) มีค่าสูง และในการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง ไม่ได้มีการปั่นกวาน จึงทำให้ปริมาณของฟินอลและอะซีโตนเกิดขึ้นน้อยมากและยังทำให้เกิดถ่านโค้กในรูพรุนมากด้วย ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองทำปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบต่อเนื่อง โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์และลดการเกิดถ่านโค้กในรูพรุน

- การสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนจากคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Flow Reaction)

จากการทดลองโดยฉีดสารละลายคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราการไหล 3.45 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ผ่านถังปฏิกรณ์ ที่มีซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา 0.12 กรัม แบ่งการทดลองเป็น 3 ชุด โดยทำการทดลองที่ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เก็บสารผลิตภัณฑ์ทุก ๆ 20 นาที แล้วทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย GC เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์แสดงดังรูป 4.18



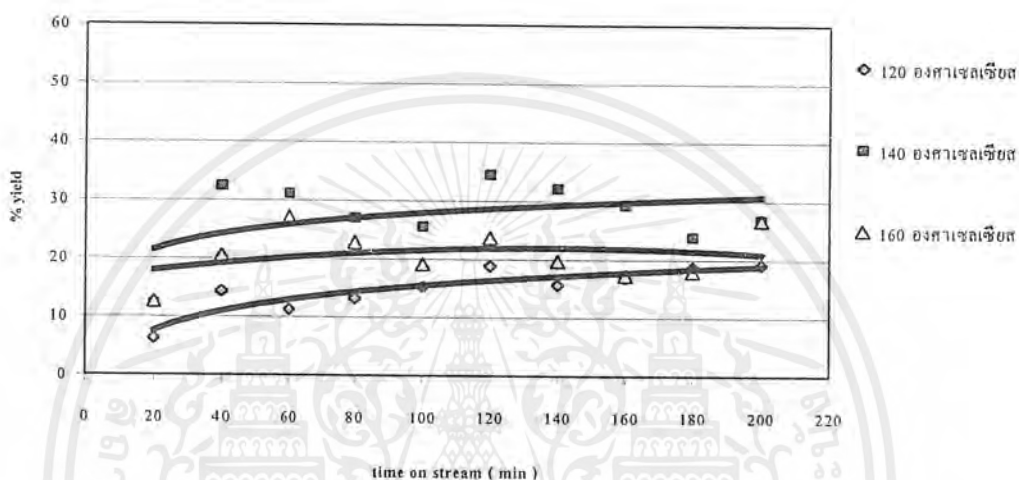
รูปที่ 4.18 แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีการแตกตัวมากขึ้นตามทฤษฎีทางจลนศาสตร์ คือ เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ค่าคงตัวของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังความสัมพันธ์ข้างล่าง

$$K = A_0 e^{-E_a/RT}$$

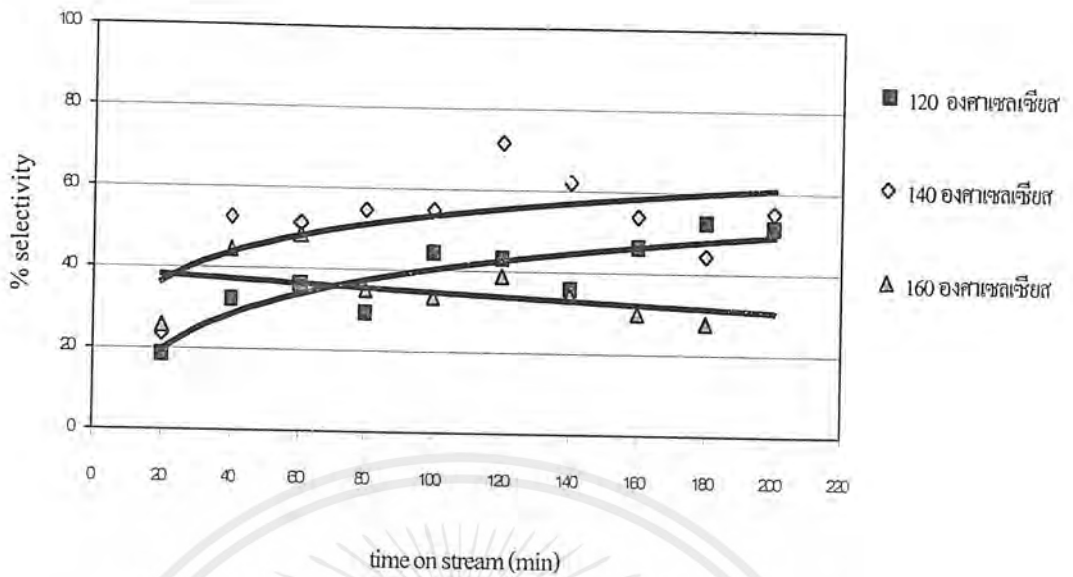
- เมื่อ
- K คือ ค่าคงตัวในการเกิดปฏิกิริยา
  - $A_0$  คือ ค่าคงตัวของ Arrhenius
  - $E_a$  คือ พลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยา
  - R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ( Gas constant )
  - T คือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณฟินอลที่ เกิดขึ้นสูงกว่าการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เนื่องจากการทำปฏิกิริยาเป็นครั้งไม่มีการปั่นกววน ทำให้สาร ตั้งตั้งต้นมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาได้น้อย ปริมาณฟินอลในปฏิกิริยาเป็นครั้งจึงเกิดขึ้นน้อย แต่เมื่อทำ ปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องทำให้สารตั้งต้นมีเข้าทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมใน โครงสร้างของซีโอไลต์ได้ มากกว่าการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง และเนื่องจากฟินอลที่เกิดขึ้นในรูพรุนของซีโอไลต์ไม่มีการตกค้าง อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก แสดงดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 แสดงเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ (% yield) ของฟินอล เมื่อทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.19 เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ (% yield) ฟินอลที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่า 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมีย่อมทำให้สารตั้งต้นมีพลังงานมากขึ้นทำให้สามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ของฟินอลมีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสถึงแม้ว่าจะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงกว่าดังรูปที่ 4.18 เนื่องจากควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดการแตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอะซิโตนที่สามารถเกิดจากการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิสูงดังที่กล่าวมาแล้วในเรื่องการทำปฏิกิริยาเป็นครั้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เปอร์เซ็นต์เลือกสรร (% selectivity) ค่อฟินอลลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 แสดงเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร (% selectivity) ต่อฟินอล เมื่อทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.20 เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้การเลือกสรรต่อฟินอลเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ควมมีไฮโดรเปอร์ออกไซด์สลายตัวเนื่องจากความร้อนด้วย ซึ่งจะทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์พลอยได้เพิ่มสูงขึ้นดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

การทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 120 และ 140 อนุภาคเซลเซียส พบว่าเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรของฟินอลในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาตอนแรกจะต่ำแล้วค่อยๆเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์เมื่อใช้งานในตอนแรกจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สารอะซีโตนีโนนมาก แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยานานๆ ทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟินอลจึงมากขึ้น

การทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 160 อนุภาคเซลเซียส พบว่าเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรของฟินอลในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาตอนแรกมีค่าสูงแต่เมื่อใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาไปนานๆ พบว่าเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรของฟินอลกลับลดลงเนื่องจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง ทำให้ควมมีไฮโดรเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนก่อให้เกิดถ่านโค้กในรูพรุนของซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเพราะ

ไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์โดนปกคลุมด้วยถ่านโค้กซึ่งสอดคล้องกับพื้นที่ผิวที่ลดลง ไทเทเนียมจึงไม่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปริมาณของฟินอลที่สังเคราะห์ได้จึงลดลง

จากการทดลองการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนจากคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 140 องศาเซลเซียส เพราะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่หมู่เปอร์ออกไซด์ของโมเลกุลคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดอันตรกิริยากับไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ ทำให้ปฏิกิริยาที่ 140 องศาเซลเซียสได้เปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟินอลสูง โดยเกิดอะซีโตนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำทำให้เกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของสารตั้งต้นน้อย



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์

##### ซีโอไลต์บีตา (Beta)

ซีโอไลต์บีตาซึ่งสังเคราะห์จากสูตรเจล 30.0 SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.9 Na<sub>2</sub>O : 6.0 TEAOH : 250.0 H<sub>2</sub>O ซึ่งมี Si : Al ในสูตรเจลเป็น 15 เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างและความเป็นรูพรุนโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ( XRD ) พบว่าเป็นผลึกของซีโอไลต์บีตาเพราะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คล้ายกับรูปแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ( XRD ) ของซีโอไลต์ชนิดบีตา

ซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบกวาด ( SEM ) ผลึกที่ได้มีรูปร่างกลมและมีความเป็นผลึกสูง

ตรวจสอบพื้นที่ผิวและการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยเครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับของของแข็ง ซีโอไลต์บีตามีพื้นที่ผิว 718 m<sup>2</sup>/g แต่เมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาทำปฏิกิริยาแล้วพบว่าพื้นที่ผิวของผลึกลดลงเป็น 223 m<sup>2</sup>/g เนื่องจากเกิดถ่านโค้กพวกพอลิโนวเคลียร์อะโรมาติกเคลือบผิวและอุดตันอยู่ภายในรูพรุน

การกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์บีตามีค่า 4.8 อังสตรอม ( Å ) แต่เมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาในการทำปฏิกิริยาพบว่ามีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 5.2 อังสตรอม แต่ความสูงของพีคลดลง แสดงว่าปฏิกิริยามีการเกิดโค้กขึ้นในรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้รูพรุนขนาด 4.8-5.2 อังสตรอม มีปริมาณลดลง

ซีโอไลต์บีตาทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์ เมื่อเผาไล่แอมโมเนียแล้วจะได้ซีโอไลต์บีตาที่มีความเป็นกรด แล้วสามารถหาปริมาณความเป็นกรดได้โดยใช้เทคนิคโพเทนซีโอเมตริกไทเทรชันได้ปริมาณความเป็นกรด 0.34 มิลลิโมลต่อกรัมซีโอไลต์

##### ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ( Ti-Beta )

ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาซึ่งสังเคราะห์จากสูตรเจล 2.09 TiO<sub>2</sub> : 64.48 TEAOH : 117.6 SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 18275.51 H<sub>2</sub>O ผลึกที่ได้เป็นซีโอไลต์ชนิดบีตาเนื่องจากมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบเดียวกับรูปแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ชนิดบีตาแต่ความสูงของพีคต่ำเพราะซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกต่ำ

ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบกวาด ( SEM ) ผลึกที่ได้มีรูปร่างกลม

ตรวจสอบพื้นที่ผิวและการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยด้วยเครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับของแข็ง ซีโอไลต์บีตามีพื้นที่ผิว  $632 \text{ m}^2/\text{g}$  แต่เมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาทำปฏิกิริยาแล้วพบว่าพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์เป็น  $E \text{ m}^2/\text{g}$  เนื่องจากเกิดถ่านโค้ก

การกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตามีค่า 4.9 อังสตรอม ( $^{\circ}\text{A}$ ) แต่เมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 5.2 อังสตรอม แต่ความสูงของพีกลดลง แสดงว่าในปฏิกิริยาเกิดโค้กขึ้นในรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้รูพรุนขนาด 4.9 – 5.2 อังสตรอม มีปริมาณลดลง

## 2. การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

- การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเป็นครั้งและแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส

เวลาที่เหมาะสมในการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง คือ 20 นาที เพราะในช่วงเวลานี้ให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟินอลสูงที่สุด แต่ถ้าเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะทำให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟินอลลดลงเนื่องจากสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ ส่วนการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่มีค่า LHSV เท่ากับ 16 ต่อชั่วโมง ให้ปริมาณฟินอลน้อยกว่าการทำปฏิกิริยาเป็นครั้งแต่เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรต่อฟินอลสูงขึ้น เพราะไม่มีการสะสมของสารภายในรูพรุนทำให้เกิดอันตรกิริยากันเอง อีกทั้งการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องทำให้ซีโอไลต์เสื่อมสภาพช้าลง

- การศึกษาการใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 80 องศาเซลเซียส

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นให้ปริมาณฟินอลต่ำมาก เนื่องจากซีโอไลต์ไทเทเนียมมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาน้อยมากที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาดำๆ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาเพราะหมู่เปอร์ออกไซด์ในโมเลกุลของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดอันตรกิริยา ( Interaction ) กับไทเทเนียมใน โครงสร้างของซีโอไลต์ได้ดีที่อุณหภูมิสูง

- การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งต่ออุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส

เมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเป็นครั้งจะให้ปริมาณฟินอลเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเดียวกันแต่จะช่วยให้การยับยั้งในการเกิดอะซีโตน ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง เพราะไทเทเนียม

ที่อยู่ในรูปของซีไอไลต์เกิดอันตรกิริยากับหมู่เปอร์ออกไซด์ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ทำให้มีความเสถียรต่ออนุมูลที่สูงขึ้นมากขึ้น

• การศึกษาอนุมูลที่เหมาะสมในการใช้ซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้ซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่ LHSV เท่ากับ 16 ต่อชั่วโมง เพราะสารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นฟินอลได้ดี เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนได้อะซิโตนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการมากขึ้น

การทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีฟินอลเกิดขึ้นมากกว่าการทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เพราะทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องสารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมในโครงสร้างของซีไอไลต์ได้มากกว่า และพบว่าปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องยังช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพช้าลง เนื่องจากไม่มีการสะสมในรูปของซีไอไลต์ทำให้เกิดถ่านโค้กในรูปของได้น้อย

ข้อเสนอแนะในการทดลอง

1. ศึกษาการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีไอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเปรียบเทียบกับการใช้ซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์
2. ศึกษาการใช้ซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตาซึ่งมีความเป็นกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เพื่อให้ซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตามีความสามารถ (Activity) ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น
3. ศึกษาการใช้ซีไอไลต์บีตาและซีไอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสถานะก๊าซ เพื่อลดเวลาในการทำปฏิกิริยา ( Contact Time ) และลดการเกิดถ่านโค้กในรูปของซีไอไลต์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและดัดแปลงอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก  
ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ



ตารางที่ 1ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาเป็นครั้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดไฮโดรคลอริก

TIME	CHP <sub>เริ่มต้น</sub>	CHP <sub>ที่เหลือ</sub>	Phenol <sub>เดี่ย</sub>	Acetone <sub>เดี่ย</sub>	Acetophenone <sub>เดี่ย</sub>	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol
(min)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)				
10	1.24	0.23	0.84	0.83	0.03	68.14	66.70	81.66	83.44
20	1.24	0.06	1.12	0.91	0.03	90.07	73.35	95.36	94.45
30	2.18	0.12	1.62	2.04	0.09	74.58	93.76	94.61	78.83
40	1.22	0.06	0.96	1.03	0.04	78.56	84.79	94.93	82.75

ตารางที่ 2ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาเป็นครั้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่ปรับความเป็นกรดแล้ว

TIME	CHP เริ่มต้น	CHP ที่เหลือเฉลี่ย	Phenol เฉลี่ย	Acetone เฉลี่ย	Acetophenone เฉลี่ย	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol
(min)	(mmol)	( mmol )	( mmol )	( mmol )	( mmol )				
10	0.80	0.33	0.25	0.29	0.18	31.80	36.81	59.00	53.89
20	1.04	0.35	0.60	0.27	0.13	57.32	26.06	66.05	86.79
30	1.03	0.36	0.47	0.31	0.17	45.29	30.27	64.83	69.86
40	1.24	0.40	0.60	0.46	0.25	48.43	36.88	67.63	71.60

ตารางที่ 3ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่ปรับความเป็นกรดแล้ว

TIME	CHP <sub>เหลือ</sub>	Phenol <sub>เหลือ</sub>	Acetone <sub>เหลือ</sub>	Acetophenone <sub>เหลือ</sub>	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol
(min)	( mmol )	( mmol )	( mmol )	( mmol )				
0	1.24	0	0	0.03	0	0	0	0
20	0.54	0.60	0.27	0.24	48.25	22.15	56.32	85.68
40	0.15	0.99	1.01	0.10	79.87	81.68	87.64	91.13
60	0.33	0.89	0.52	0.23	71.61	42.23	73.25	97.77
80	0.16	0.85	1.17	0.08	68.39	94.15	86.72	78.87
100	0.30	0.91	0.74	0.19	73.66	59.54	76.10	96.80
120	0.30	0.86	0.83	0.15	69.11	66.86	76.69	90.11
140	0.37	0.85	0.54	0.23	68.45	43.76	70.24	97.45
160	0.41	0.77	0.53	0.19	62.16	43.06	67.07	92.68
180	0.38	0.80	0.60	0.18	64.75	48.57	69.58	93.06
200	0.37	0.85	0.50	0.18	68.88	40.44	70.42	97.81

ตารางที่ 4ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาเป็นครั้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

TIME	CHP <sub>เริ่มต้น</sub>	CHP <sub>ที่เหลือ</sub>	Phenol <sub>เหลือ</sub>	Acetone <sub>เหลือ</sub>	Acetophenone <sub>เหลือ</sub>	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol
(min)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)				
10	0.25	0.63	0.02	0.58	0.31	1.92	45.26	51.53	3.73
20	0.24	0.36	0.01	0.71	0.13	0.88	57.59	70.86	1.24
30	0.23	0.47	0.02	0.84	0.23	2.14	68.55	61.85	3.45
40	0.21	0.25	0.01	0.72	0.16	1.05	66.72	77.04	1.36

ตารางที่ 5 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาเป็นครั้งที่อุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีด้า

Temp.	CHP เริ่มต้น	CHP ที่เหลือเฉลี่ย	Phenol เฉลี่ย	Acetone เฉลี่ย	Acetophenone เฉลี่ย	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol	% yield of acetophenone
(°C)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)					
120	1.03	0.83	0.02	0.03	0.02	2.82	0	19.64	14.35	2.77
140	1.07	0.85	0.01	0.03	0.02	2.37	0	20.73	11.43	1.60
160	1.17	0.92	0.04	0.06	0	5.12	8.64	21.13	24.21	0

ตารางที่ 6 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาเป็นครั้งที่อุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Temp	CHP เริ่มต้น	CHP ที่เหลือเฉลี่ย	Phenol เฉลี่ย	Acetone เฉลี่ย	Acetophenone เฉลี่ย	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol	% yield of acetophenone
(°C)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)					
120	1.07	0.90	0	0	0.01	0	0	15.90	0	1.29
140	1.06	4.97	0.06	0	0.33	5.38	0	53.02	10.15	30.96
160	1.06	0.69	0	0	0.37	0	0	34.64	0	34.68

ตารางที่ 7ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

TIME (min)	CHP <sub>เดลิ้ว</sub> (mmol)	Phenol <sub>เดลิ้ว</sub> (mmol)	Acetone <sub>เดลิ้ว</sub> (mmol)	Acetophenone <sub>เดลิ้ว</sub> (mmol)	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol	% yield of acetophenone
0	1.24	0	0	0.03	0	0	0	0	0
20	0.82	0.08	0	0.35	6.26	0	33.59	18.64	25.87
40	0.69	0.18	0.13	0.34	14.31	10.23	44.38	32.25	24.77
60	0.85	0.14	0	0.35	11.26	0	31.05	36.27	25.65
80	0.68	0.16	0.13	0.34	13.24	10.45	45.00	29.41	25.10
100	0.81	0.19	0.17	0.31	15.24	13.71	34.35	44.37	22.78
120	0.70	0.23	0	0.38	18.85	0	43.60	43.24	28.15
140	0.70	0.19	0.12	0.40	15.64	9.54	43.66	35.82	30.02
160	0.79	0.21	0	0.35	16.84	0	36.34	46.35	25.72
180	0.80	0.23	0.16	0.29	18.66	13.05	35.56	52.49	20.59
200	0.78	0.24	0	0.32	19.10	0	37.22	51.34	23.35

ตารางที่ 8ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

TIME (min)	CHP <sub>เหลือ</sub> (mmol)	Phenol <sub>เหลือ</sub> (mmol)	Acetone <sub>เหลือ</sub> (mmol)	Acetophenone <sub>เหลือ</sub> (mmol)	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol	% yield of acetophenone
0	1.24	0	0	0.03	0	0	0	0	0
20	0.60	0.15	0.20	0.20	12.20	16.19	51.40	23.73	21.37
40	0.47	0.40	0.41	0.21	32.41	32.88	61.75	52.49	23.03
60	0.49	0.39	0.36	0.22	31.15	29.20	60.83	51.20	23.62
80	0.63	0.33	0.19	0.26	27.01	14.99	49.41	54.66	29.29
100	0.66	0.32	0.21	0.19	25.55	16.91	46.60	54.83	20.30
120	0.62	0.43	0	0.28	34.48	0	48.12	71.66	31.37
140	0.60	0.40	0	0.31	32.16	0	51.82	62.05	35.65
160	0.56	0.36	0	0.28	29.34	0	54.45	53.88	31.27
180	0.57	0.30	0.16	0.34	23.85	12.83	53.81	44.32	38.69
200	0.64	0.33	0	0.32	26.84	0	48.75	55.06	35.88

ตารางที่ 9ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา

TIME	CHP <sub>เหลือ</sub>	Phenol <sub>เหลือ</sub>	Acetone <sub>เหลือ</sub>	Acetophenone <sub>เหลือ</sub>	% yield of phenol	% yield of acetone	% conversion of CHP	% selectivity of phenol	% yield of acetophenone
(min)	( mmol )	( mmol )	( mmol )	( mmol )					
0	1.24	0	0	0.03	0	0	0	0	0
20	0.63	0.16	0.17	0.36	12.64	13.36	49.06	25.76	26.44
40	0.67	0.25	0.18	0.37	20.48	14.62	45.92	44.60	27.01
60	0.54	0.34	0.20	0.40	27.18	16.10	56.22	48.34	30.09
80	0.43	0.28	0.24	0.46	22.80	19.10	65.16	34.99	35.01
100	0.53	0.24	0.26	0.37	19.08	21.25	57.04	33.45	27.73
120	0.48	0.29	0.19	0.48	23.66	15.68	60.93	38.83	36.19
140	0.53	0.24	0.16	0.49	19.73	13.11	57.61	34.25	37.49
160	0.53	0.21	0.22	0.43	17.23	17.90	57.41	30.01	32.29
180	0.44	0.22	0.30	0.41	17.92	24.52	64.61	27.74	30.82
200	0.53	0.33	0	0.57	26.73	0	57.11	46.80	43.41



น้ำ	1.944	โมล	ใช้ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.008		โมล
			เท่ากับ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.739		กรัม
			มี $\text{Al}_2\text{O}_3$ ใน $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	0.721		กรัม
			ต้องใช้ $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ เพิ่ม	0.229		กรัม
			เติมน้ำ	0.038		กรัม
<b>หาปริมาณน้ำ</b>						
น้ำจากสารละลายอื่น	10.308+21.000	=		31.308		กรัม
และน้ำจากปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเอทอกไซด์				0.038		กรัม
∴ เติมน้ำอีก				3.73		กรัม



ซีโอไลตไทเทเนียมบีตา (Ti-beta zeolite)

สูตรเจด

$$20.896 \text{ TiO}_2 : 644.776 \text{ TEAOH} : 1176.119 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 18257051 \text{ H}_2\text{O}$$

	กำหนดให้น้ำ		25	มิลลิลิตร
	เท่ากับน้ำ		$25/18 = 1.39$	โมล
หาปริมาณ SiO <sub>2</sub>				
	น้ำ 18257.51	โมล ใช้ SiO <sub>2</sub>	119	โมล
	น้ำ 1.39	โมล ใช้ SiO <sub>2</sub>	0.905	โมล
		เท่ากับ SiO <sub>2</sub>	0.543	กรัม
หาปริมาณ Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>				
	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$			
	น้ำ 18257.51	โมล ใช้ TiO <sub>2</sub>	20.896	โมล
	น้ำ 1.39	โมล ใช้ TiO <sub>2</sub>	$1.59 \times 10^{-3}$	โมล
		ใช้ Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	0.541	กรัม
		ใช้น้ำ	$3.18 \times 10^{-3}$	โมล
		เท่ากับน้ำ	0.057	กรัม
หาปริมาณ TEAOH				
	น้ำ 18257.51	โมล ใช้ TEAOH	644.776	โมล
	น้ำ 1.39	โมล ใช้ TEAOH	$49.08 \times 10^{-3}$	โมล
		เท่ากับ	7.228	กรัม
		เท่ากับสารละลาย TEAOH (40%)	18.026	กรัม
		มีน้ำ	10.816	กรัม
หาปริมาณ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3$			
	น้ำ 18257.51	โมล ใช้ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	โมล
	น้ำ 1.39	โมล ใช้ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.076 \times 10^{-3}$	โมล
		เท่ากับ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0.057	กรัม

มีน้ำเหลือ

0.004

กรัม

หาปริมาณน้ำ

ปริมาณน้ำที่อยู่ในสารละลาย  $10.816 + 0.004 = 10.82$  กรัม

·· เติมน้ำเพิ่ม 14.18 กรัม



ภาคผนวก ก

ผลและวิธีการคำนวณหาความเป็นกรดของซีโอไลต์บิตา

ตารางที่ 1ค แสดงการไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดไฮโดรคลอริก

Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ( ml )	pH	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ( ml )	PH	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ( ml )	pH
0	0.69	11	1.11	22	1.86
1	0.73	12	1.15	23	2.02
2	0.76	13	1.2	24	2.23
3	0.8	14	1.24	25	2.63
4	0.83	15	1.3	26	6.4
5	0.87	16	1.35	27	7.25
6	0.9	17	1.41	28	7.57
7	0.94	18	1.48	29	7.76
8	0.98	19	1.55	30	7.89
9	1.02	20	1.64	31	8.01
10	1.06	21	1.74	32	8.09

จาก



จุดยุติ 25.75 มิลลิลิตร

สารละลาย Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> เข้มข้น 0.0499 โมลต่อลิตร

จากปฏิกิริยา Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 1 โมล ทำปฏิกิริยากับ HCl 2 โมล

สารละลาย Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 25.75 มิลลิลิตร = 0.0013 โมล ทำปฏิกิริยากับ HCl 0.0026 โมล

สารละลาย HCl 25 มิลลิลิตร มี HCl 0.0026 โมล

สารละลาย HCl เข้มข้น 0.1028 โมลต่อลิตร

ตารางที่ 2ค แสดงการไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

HCl ( ml )	pH	HCl ( ml )	pH
0	11.03	10	8.95
1	10.48	11	8.74
2	10.17	12	8.49
3	9.96	13	8.04
4	9.8	14	8.06
5	9.66	15	2.34
6	9.52	16	2.07
7	9.38	17	1.9
8	9.25	18	1.79
9	9.11	19	1.68

จาก



จุดยุติ 13.75 มิลลิลิตร

สารละลาย HCl เข้มข้น 0.1028 โมลต่อลิตร

จากปฏิกิริยา  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 โมล ทำปฏิกิริยากับ HCl 1 โมล

สารละลาย HCl 13.75 มิลลิลิตร = 0.0014 โมล ทำปฏิกิริยากับ  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.0014 โมล

สารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 มิลลิลิตร มี  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.0014 โมล

สารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น 0.0565 โมลต่อลิตร

ตารางที่ 3ค แสดงการไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตา

HCl( ml )	PH	HCl( ml )	PH
0	9.92	10.5	3.96
1	9.36	11.5	3.49
2	9.12	12.5	3.13
3	8.85	13.5	3.03
4	8.47	14.5	2.86
5	8.42	15.5	2.7
6	8.26	16.5	2.58
7	8.09	17.5	2.42
8	7.96	18.5	2.26
9	7.72	19.5	2.22

จุดยุติที่ได้คือปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1028 โมลาร์เป็น 10.8 มิลลิลิตร ปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ได้จากสูตร

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณความเป็นกรด} &= \text{ความเป็นกรด} / \text{น้ำหนัก} \\ &= \frac{[(\text{ปริมาตร} \times \text{ความเข้มข้น})_{\text{กรดไฮโดรคลอริก}} - (\text{ปริมาตร} \times \text{ความเข้มข้น})_{\text{เบสเติมไฮดรอกไซด์}}]}{\text{น้ำหนักซีโอไลต์}} \end{aligned}$$

จากสูตรหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตาได้

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณความเป็นกรด} &= \frac{[(25 \times 0.0565) - (10.8 \times 0.1028)]}{0.0803} \\ &= 0.3022 \text{ มิลลิโมลต่อกรัมซีโอไลต์} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ง

การคำนวณควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์[19]

ควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 10 <sup>6</sup> กรัม ใช้กรดไฮโดรคลอริก	1200	กรัม
ควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 16 กรัม ใช้กรดไฮโดรคลอริก	$\frac{1200 \times 16}{10^6}$	กรัม
∴ ใช้กรดไฮโดรคลอริก	0.0192	กรัม
กรด 37 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก		
เนื้อกรด 37 กรัม ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก	100	กรัม
เนื้อกรด 0.0192 กรัม ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก	$\frac{100 \times 0.0192}{37}$	กรัม
∴ ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก	0.051	กรัม
น้ำเกินมา	0.0321	กรัม
ใช้กรดไฮโดรคลอริกวมกับควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	20.0192	กรัม
น้ำ 1.48 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทั้งหมด		
ใช้น้ำ	$\frac{1.48 \times 20.0192}{100}$	= 0.2962 กรัม
∴ ใช้น้ำ	0.2962 - 0.0321	= 0.2641 กรัม
∴ สารละลายควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (80 % wt)	= 20	กรัม
น้ำ	= 0.2641	กรัม
สารละลายกรดไฮโดรคลอริก	= 0.0510	กรัม

ภาคผนวก จ

การคำนวณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

กำหนดให้ LHSV ( Liquid hourly space velocity) เป็น 16 ต่อชั่วโมง ( $\text{hr}^{-1}$ ) [20]

$$\text{LHSV} = \frac{\text{อัตราการไหลของสารตั้งต้น (ml/hr)}}{\text{ปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา (ml)}}$$

เมื่อ อัตราการไหลของสารละลายควินไฮนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เป็น 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

$$\text{LHSV} = 16 = \frac{3.54}{\text{ปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

$$\text{ปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0.221 \text{ มิลลิลิตร}$$

เมื่อซีโอไลต์บีตามีความหนาแน่น 0.5 กรัมต่อมิลลิลิตร

$$\text{ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0.11 \text{ กรัม}$$



**ภาคผนวก ฉ**  
**การเตรียมสารมาตรฐาน**

การเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการคำนวณค่าคงที่ (K)

เตรียมสารละลายมาตรฐานซึ่งประกอบด้วย คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ฟีนอล อะซีโตน คิวมิน อะซีโตฟีโนน และตัวทำละลายเอทธานอล ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน นำสารที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี จากนั้นนำพื้นที่ใต้พีคมาคำนวณโดยวิธี internal standard โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้พีคกับความเข้มข้น ดังนี้

หาค่า K ได้จากสมการดังนี้

$$\frac{A}{A_{int}} = K[C]$$

โดยที่ค่า

- K คือ ค่าคงที่ของสารที่ต้องการวิเคราะห์
- A คือ พื้นที่ใต้พีคของสารที่ต้องการวิเคราะห์
- A<sub>int</sub> คือ พื้นที่ใต้พีคของ internal standard
- C คือ ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่อสารทั้งหมด

สาร	K
คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์	0.204
ฟีนอล	0.204
อะซีโตน	0.149
คิวมิน	0.204
อะซีโตฟีโนน	0.204

ภาคผนวก ข  
การคำนวณหาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์  
จากความสัมพันธ์

$$\frac{A}{A_{int}} \propto C$$

$$\frac{A}{A_{int}} = K[C]$$

$$[C] = \frac{A}{A_{int}} \times \frac{1}{K} \times f$$

โดยที่

$$f = \frac{\text{น้ำหนัก internal standard ในตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์}}{\text{น้ำหนัก internal standard ในสารละลายมาตรฐาน}}$$

จะได้ความเข้มข้นของสารในหน่วยกรัมต่อน้ำหนักของสารทั้งหมด  
สามารถหาปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ( จำนวนโมล ) ได้โดย

$$\text{จำนวน โมล} = \frac{C \times \text{สารทั้งหมด ( กรัม )}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารนั้น}}$$

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ( % conversion ) ของสารตั้งที่ใช้ในปฏิกิริยา

$$\% \text{ conversion} = \frac{(\text{จำนวน โมลสารตั้งต้น} - \text{จำนวน โมลสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยา}) \times 100}{\text{จำนวน โมลสารตั้งต้น}}$$

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การให้ผลิตภัณฑ์ (% yield) ที่ได้จากปฏิกิริยา

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่สนใจ} \times 100}{\text{จำนวน โมลของสารตั้งต้น}}$$

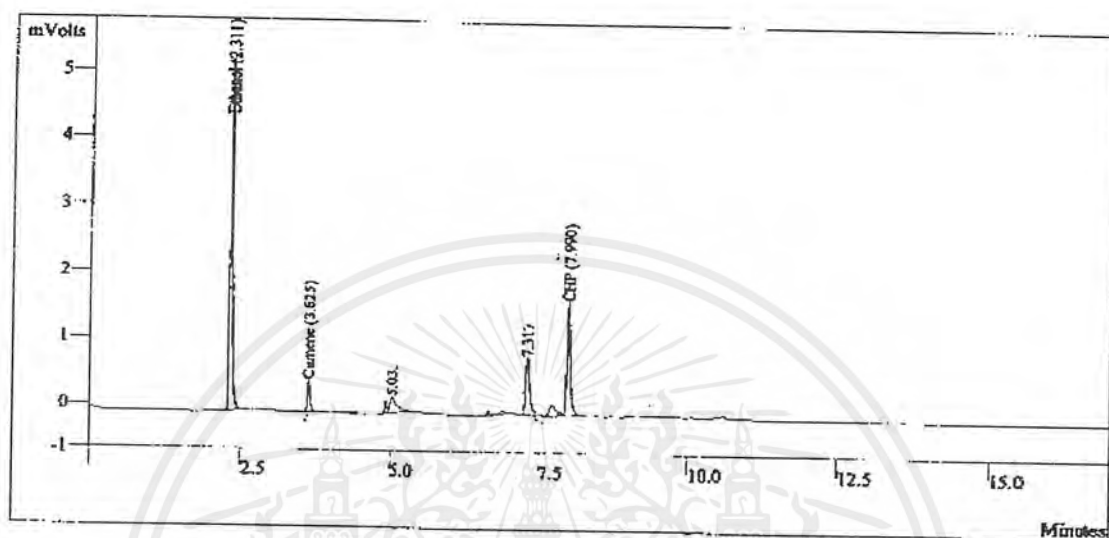
การคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อผลิตภัณฑ์

$$\% \text{ selectivity} = \frac{\% \text{ yield ของสารที่ต้องการ}}{\% \text{ conversion}} \times 100$$

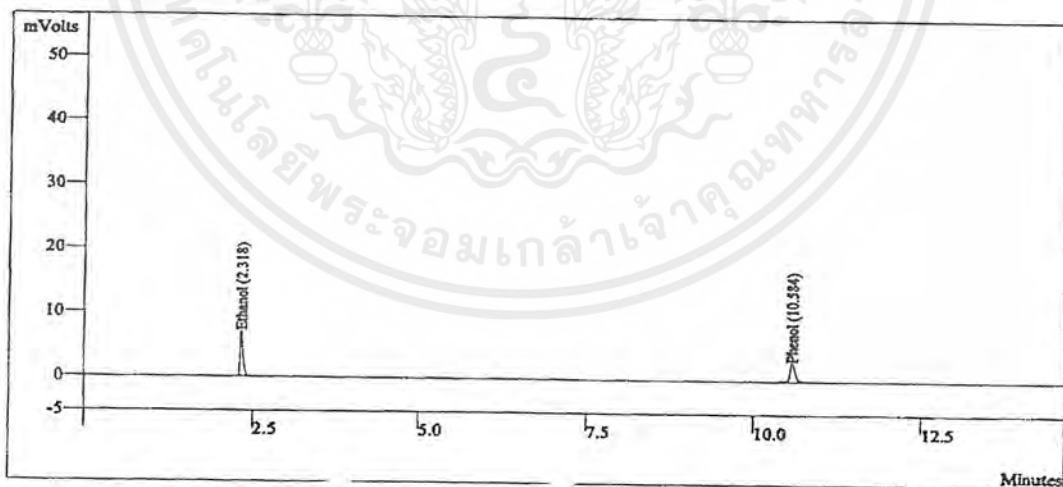


ภาคผนวก ข

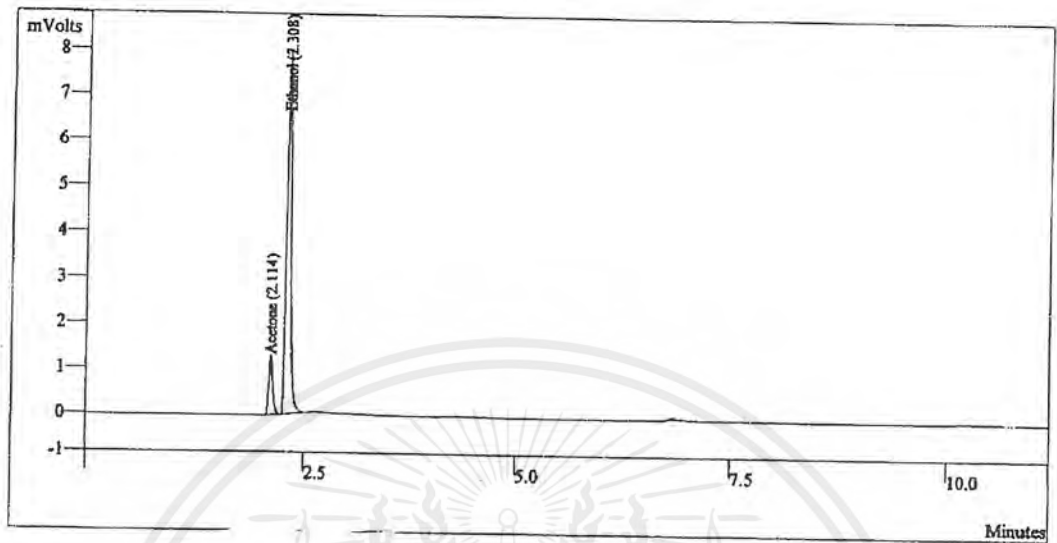
โครมาโทแกรมที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี



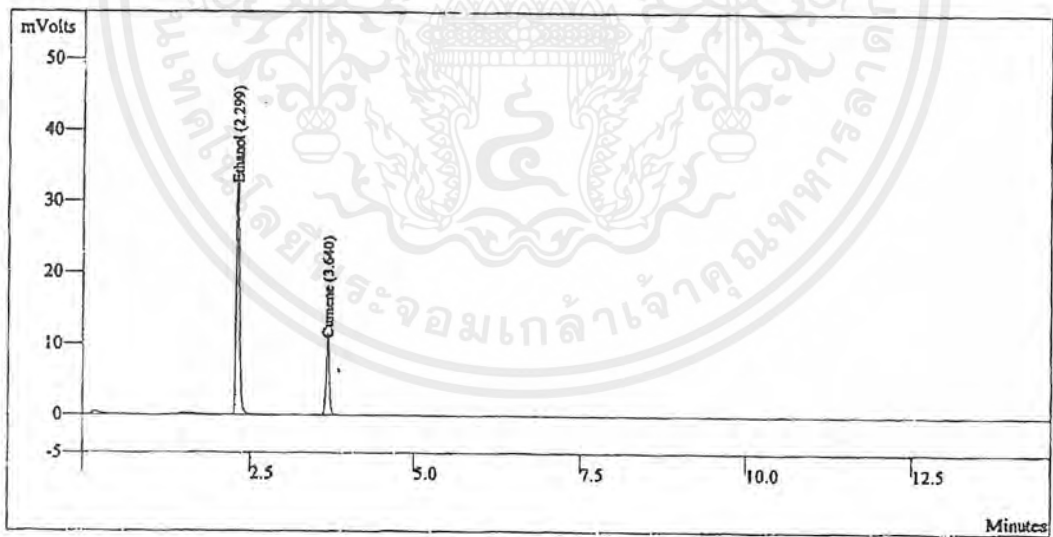
รูปที่ 1 ข แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น



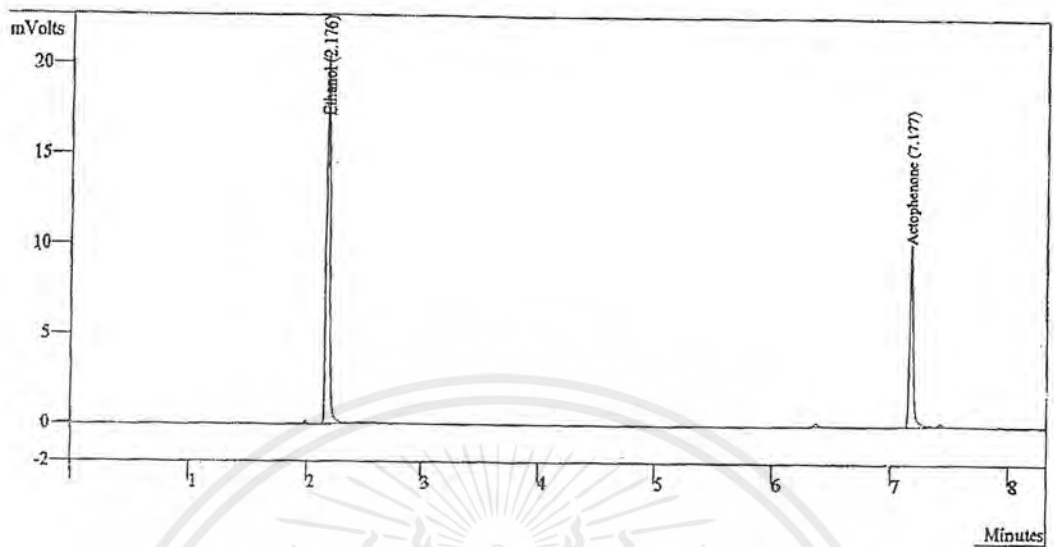
รูปที่ 2 ข แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานของฟีนอล ที่ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3 แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานอะซีโตน ที่ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

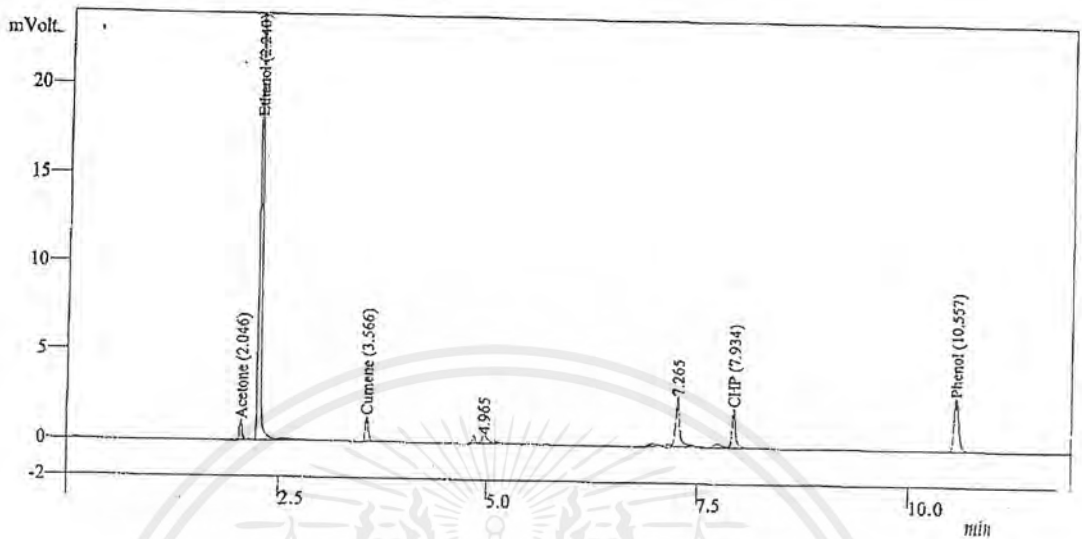


รูปที่ 4 แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานคิวมิน ที่ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น



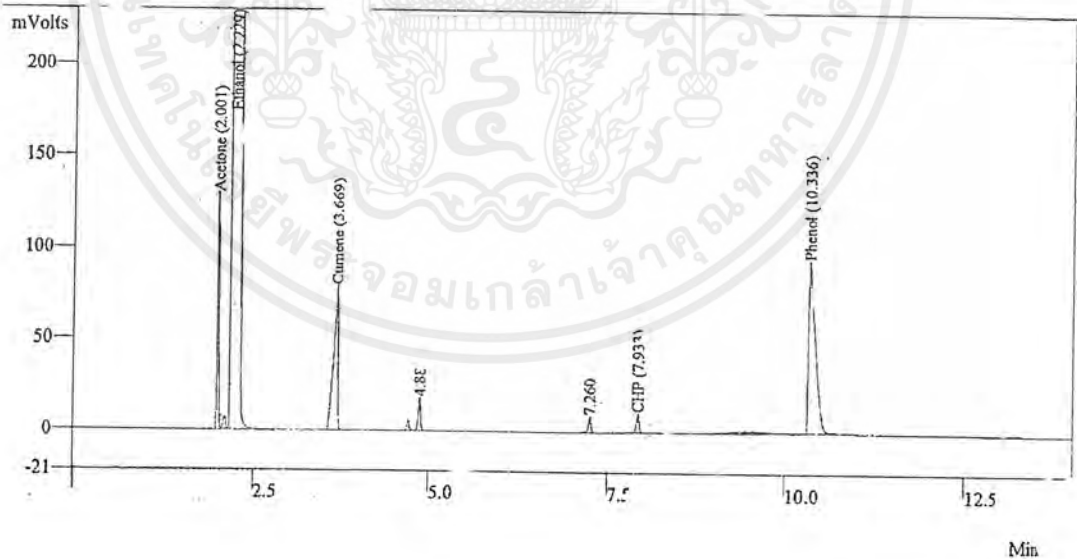
รูปที่ 5ข แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานของอะซีโตฟีโนนที่ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

c:\star\data\3800.44732.run Middle = FID RESULTS

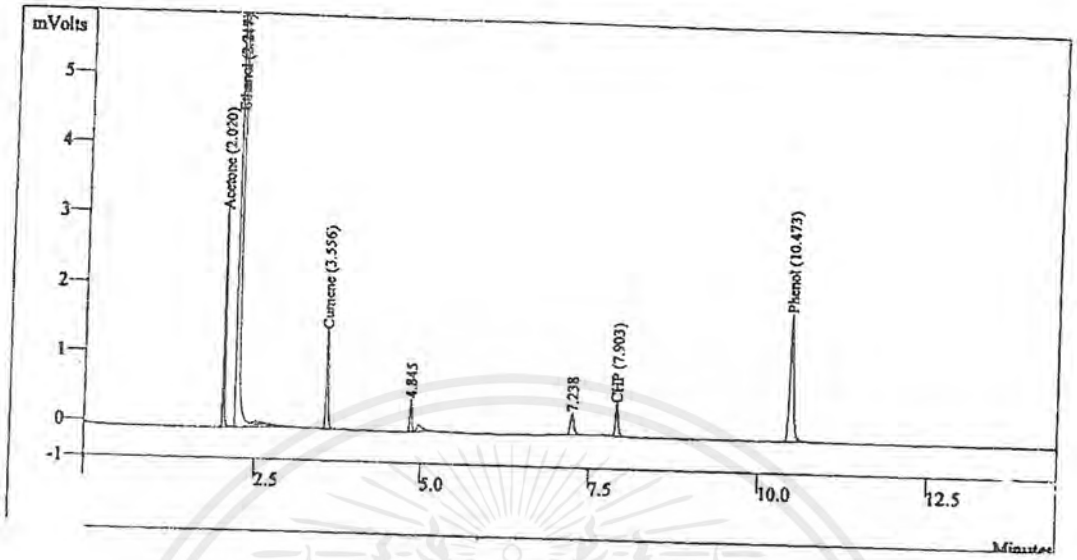


รูปที่ 6x แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิบัติการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก ที่ 80 องศาเซลเซียส เวลา 20 นาที

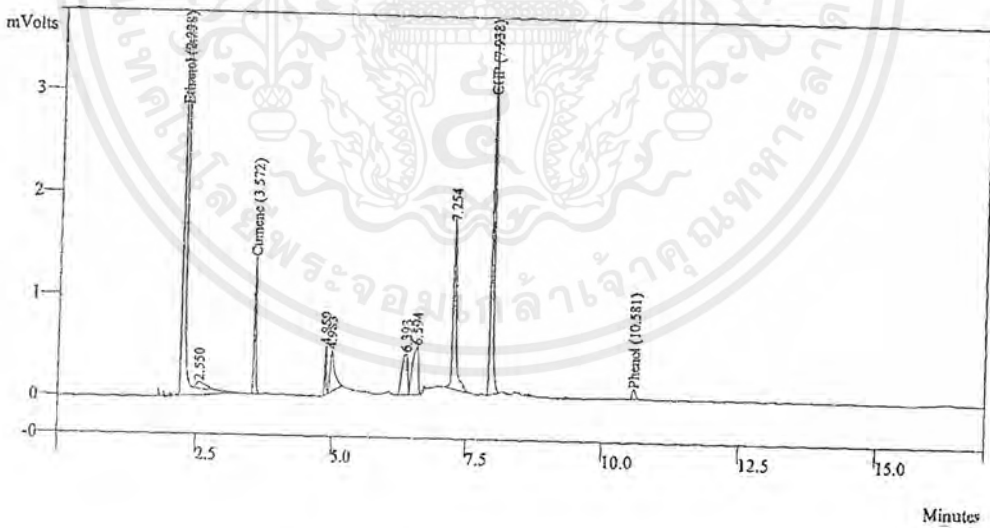
c:\star\data\3800.44004.run Middle = FID RESULTS



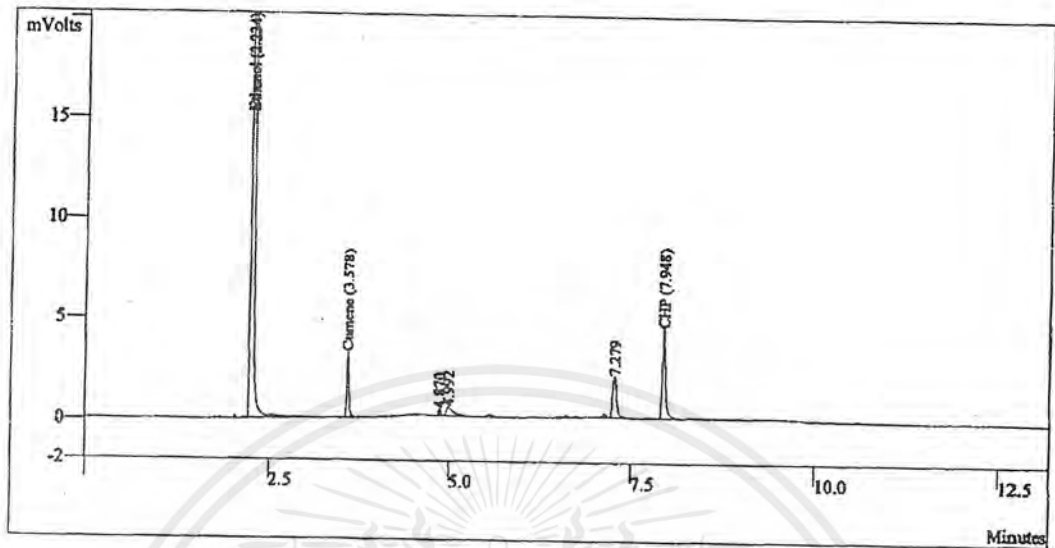
รูปที่ 7x แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิบัติการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งเมื่อใช้ซีโอไลต์บีตา ที่ 80 องศาเซลเซียส เวลา 20 นาที



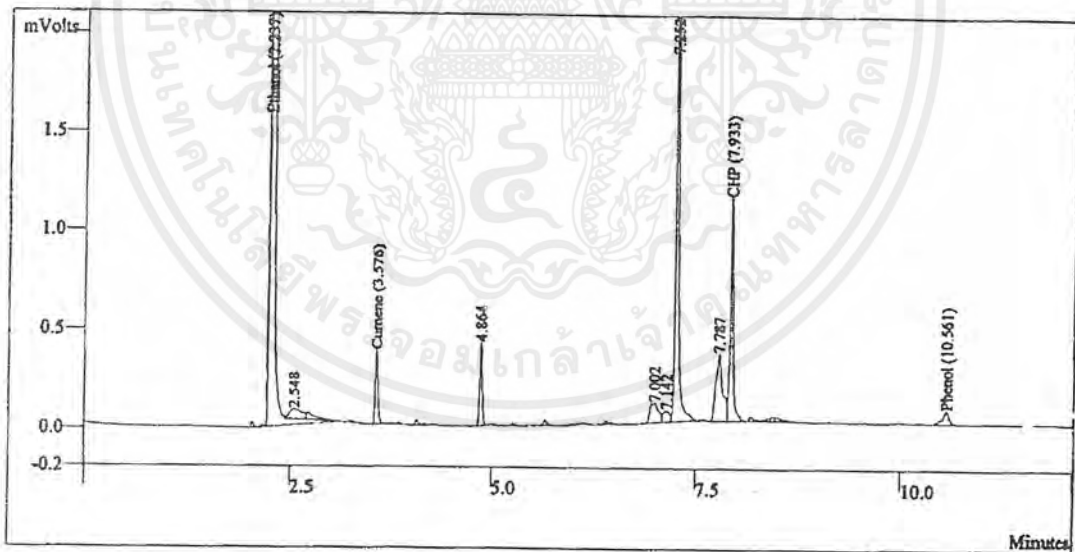
รูปที่ 8x แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องเมื่อใช้ซีโอไลต์บีตา ที่ 80 องศาเซลเซียส เวลา 40 นาที



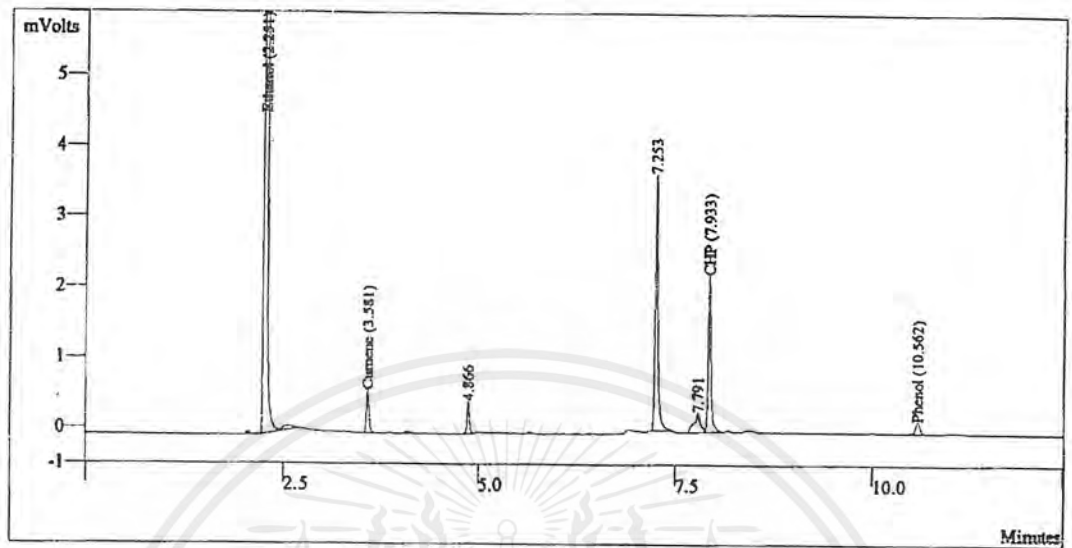
รูปที่ 9x แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งเมื่อใช้ซีโอไลต์โทเทเนียมบีตา ที่ 80 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที



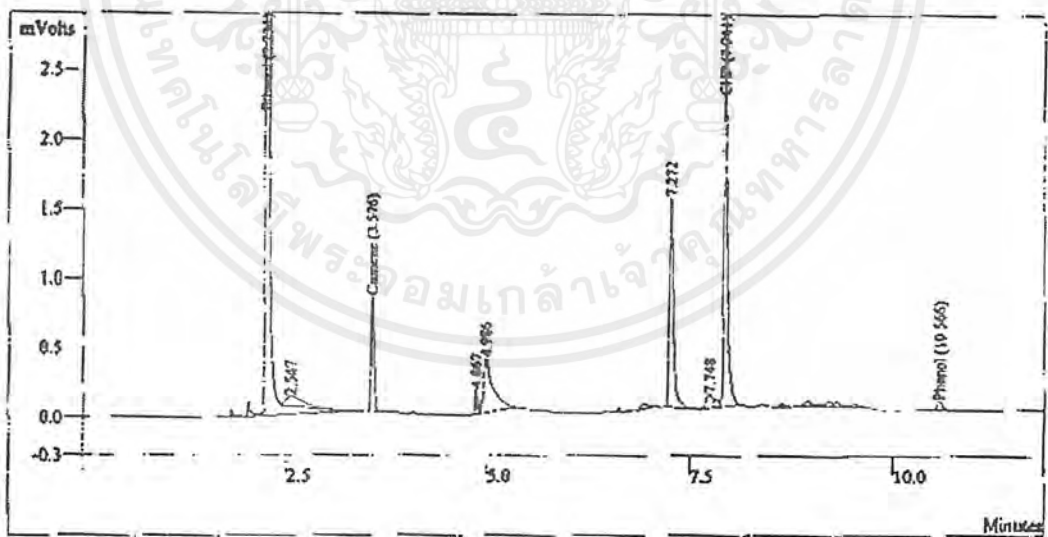
รูปที่ 10 ข แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส



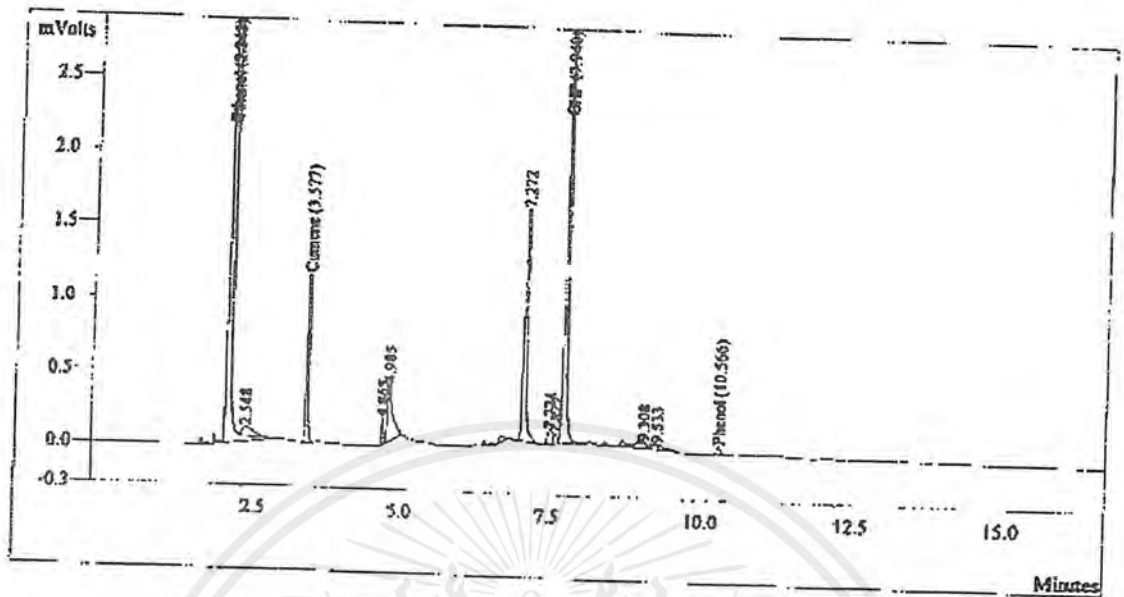
รูปที่ 11 ข แสดง โครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส



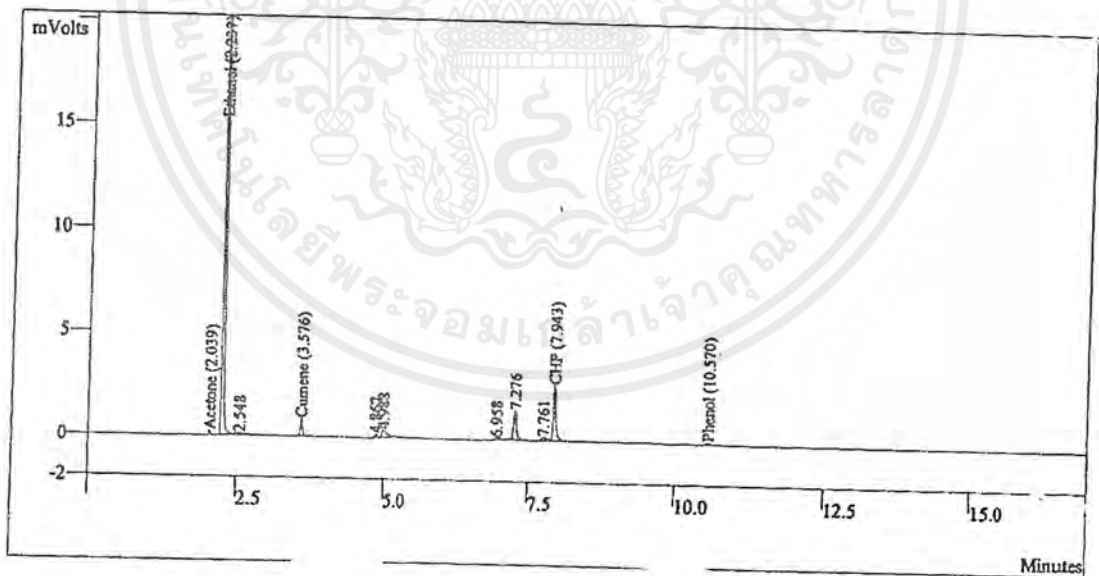
รูปที่ 12 แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิบัติการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส



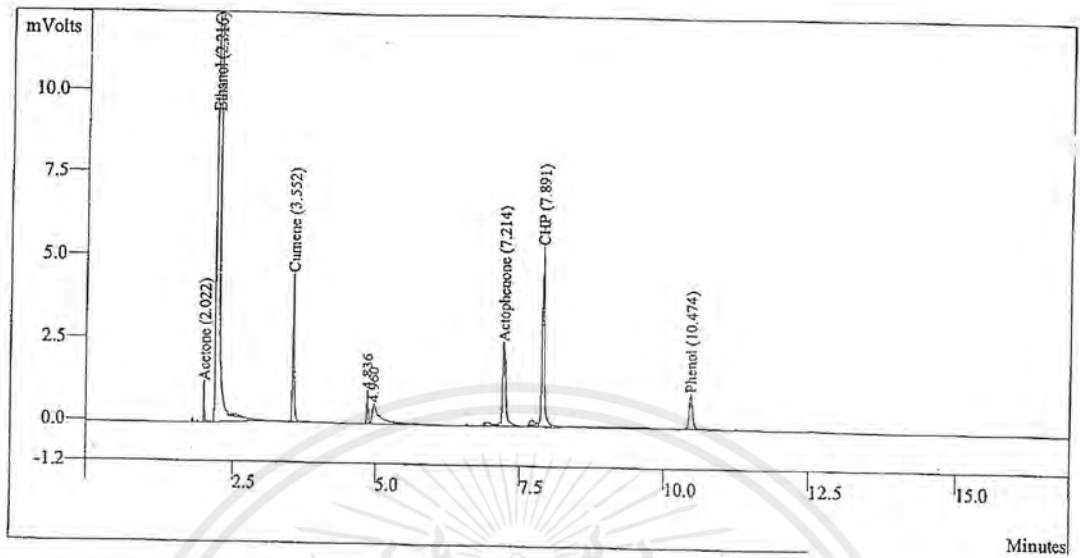
รูปที่ 13 แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิบัติการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งเมื่อใช้ซีโอไลด์ไทเทเนียมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ 120 องศาเซลเซียส



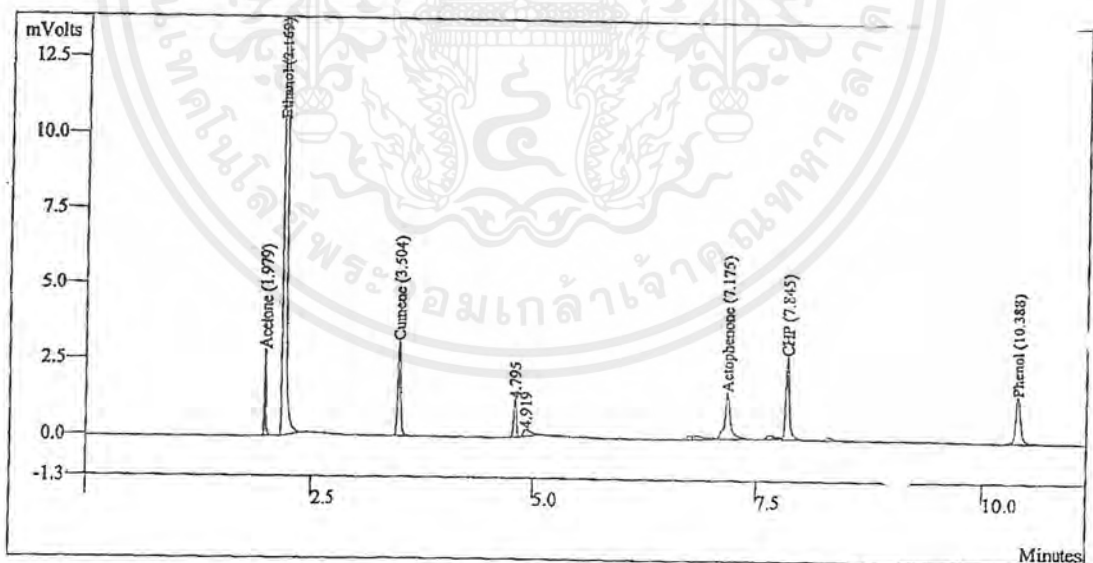
รูปที่ 14 ข แสดงโครมาโทแกรม ที่ได้จากการแยกตัวคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งแรกเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตา เวลา 1 ชั่วโมง ที่ 140 องศาเซลเซียส



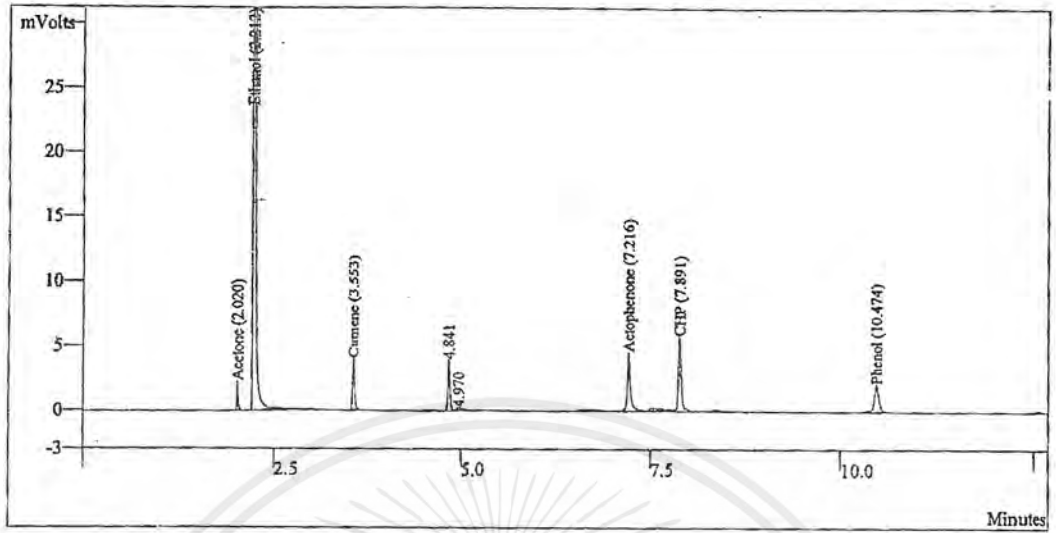
รูปที่ 15 ข แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากการแยกตัวคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาเป็นครั้งแรกเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตา เวลา 1 ชั่วโมง ที่ 160 องศาเซลเซียส



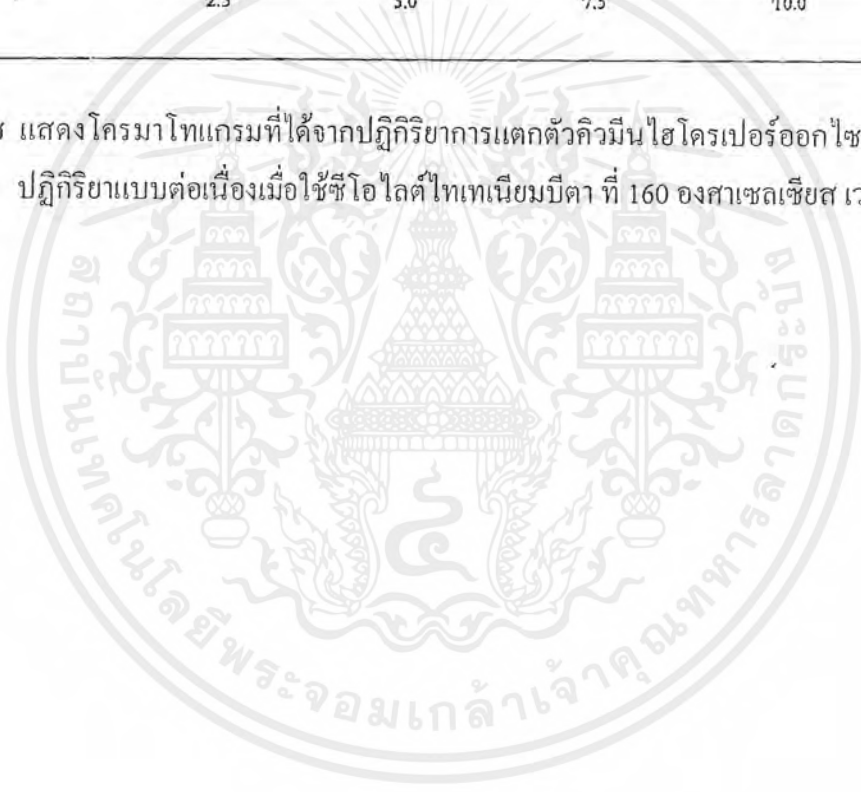
รูปที่ 16 แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ที่ 120 องศาเซลเซียส เวลา 40 นาที



รูปที่ 17 แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ที่ 140 องศาเซลเซียส เวลา 40 นาที



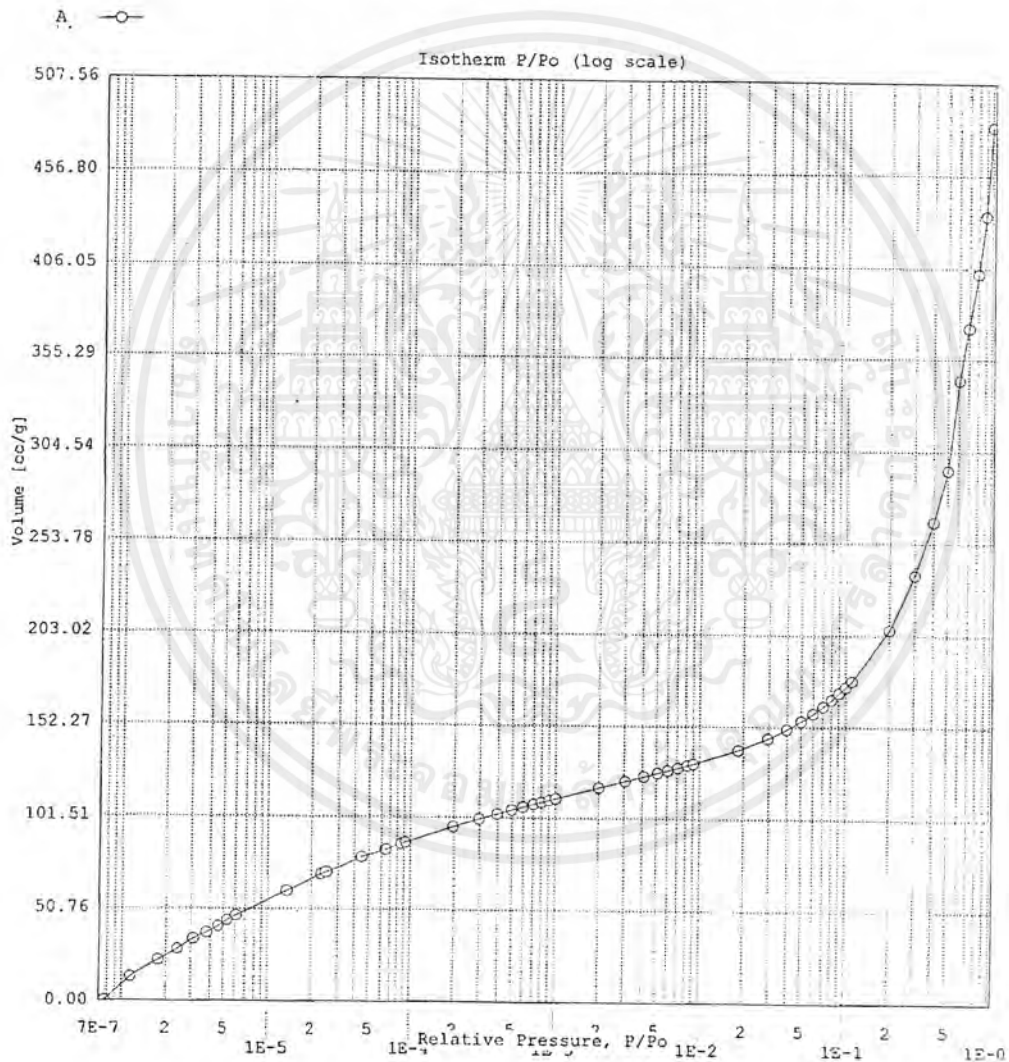
รูปที่ 18ข แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวกิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ที่ 160 องศาเซลเซียส เวลา 40 นาที



## ภาคผนวก ก

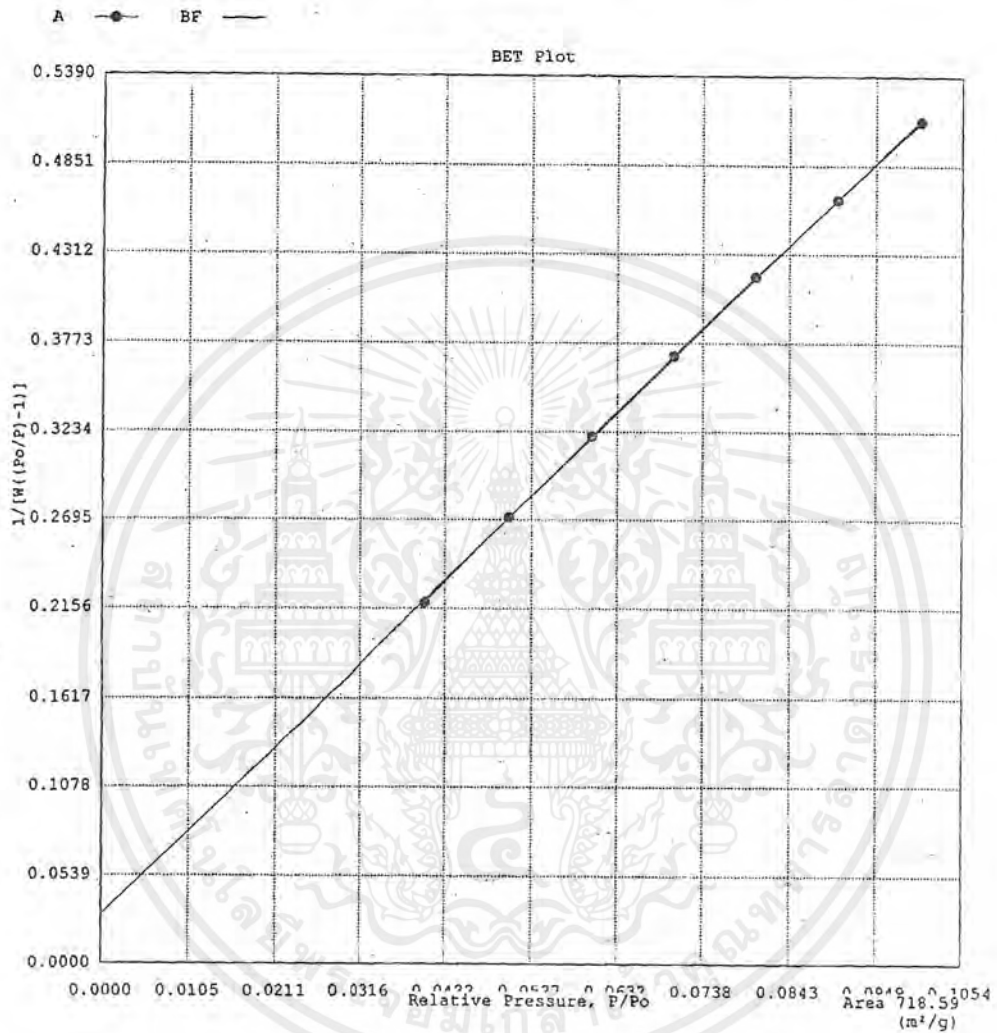
### ผลของเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง

Sample ID	H-Beta				
Description	micropore 10-6 10 adsorption				
Comments					
Sample Weight	0.0139 g	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	Kook
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	1176.4 min
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	3	End of Run	02/23/2000 15:52
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	1	File Name	PAE03.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



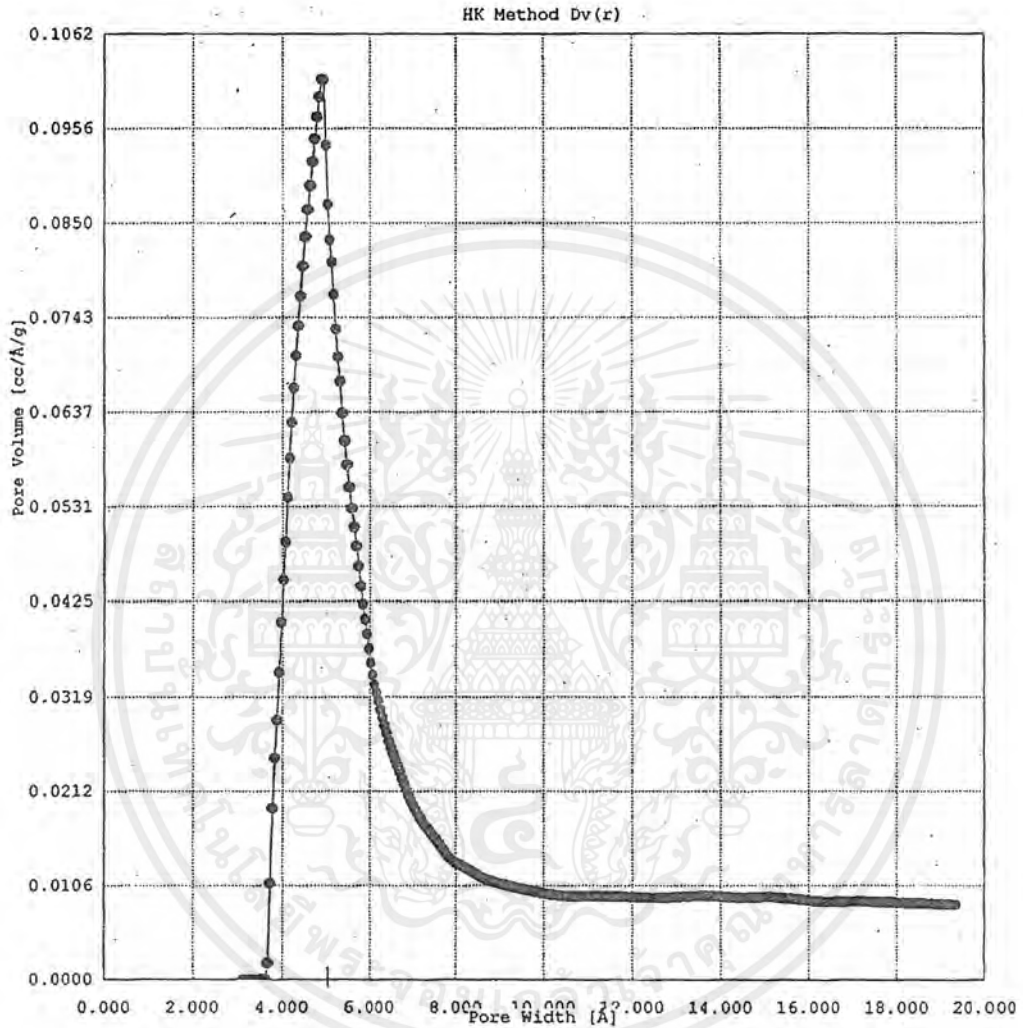
รูปที่ 1ก แสดงกราฟ Isotherm ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์ บีตาที่สังเคราะห์ได้

Sample ID	H-Beta				
Description	micropore 10-6 -10 adsorption				
Comments					
Sample Weight	0.0139 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	kook
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	1176.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	02/23/2000 15:52
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	1	File Name	PAE03.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		



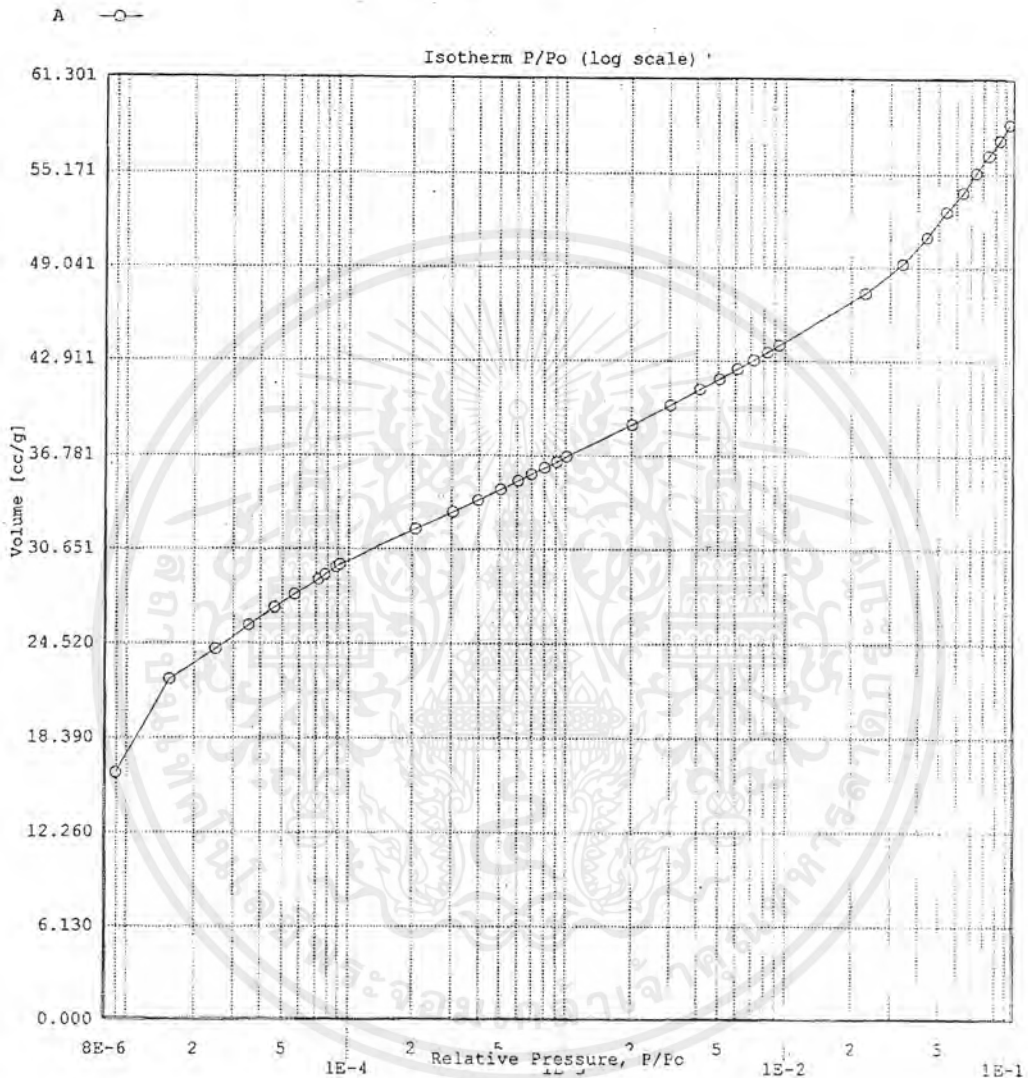
รูปที่ 2ก แสดงกราฟแสดงค่า BET ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์  
 ปีตาที่สังเคราะห์ได้

Sample ID	H-Beta				
Description	micropore 10-6			10 adsorption	
Comments					
Sample Weight	0.0139 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	kook
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	1176.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	02/23/2000 15:52
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	1	File Name	PAE03.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		



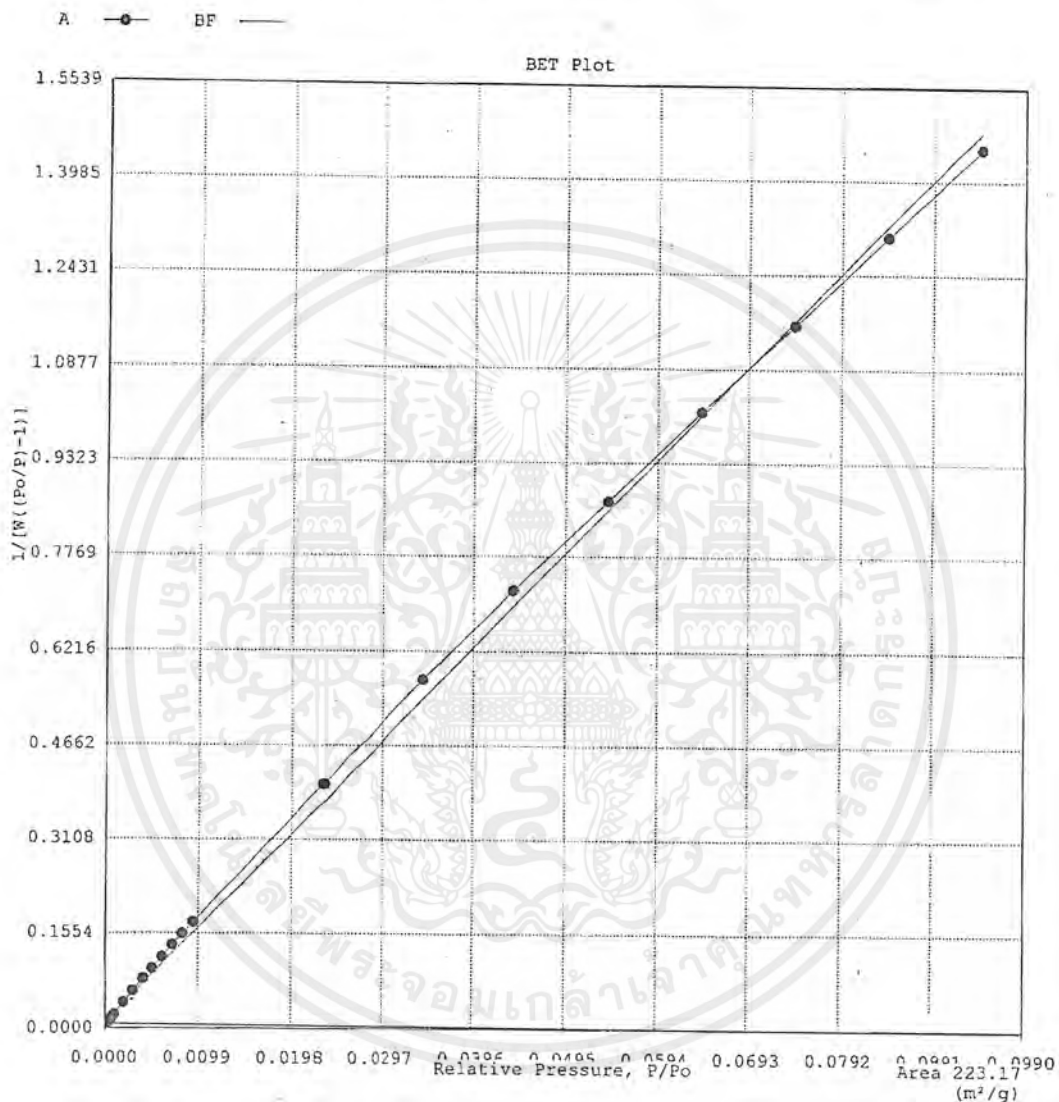
รูปที่ 3ผ แสดงกราฟ Pore size distribution ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง ซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้

Sample ID	coke-beta			Operator	joke
Description	micropore 10-5			Analysis Time	514.6 min
Comments				End of Run	03/29/2000 10:18
Sample Weight	0.0100 g	Outgas Temp	150.0 °C	File Name	PAE04.RAW
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	8.0 hrs		
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	4		
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	1		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



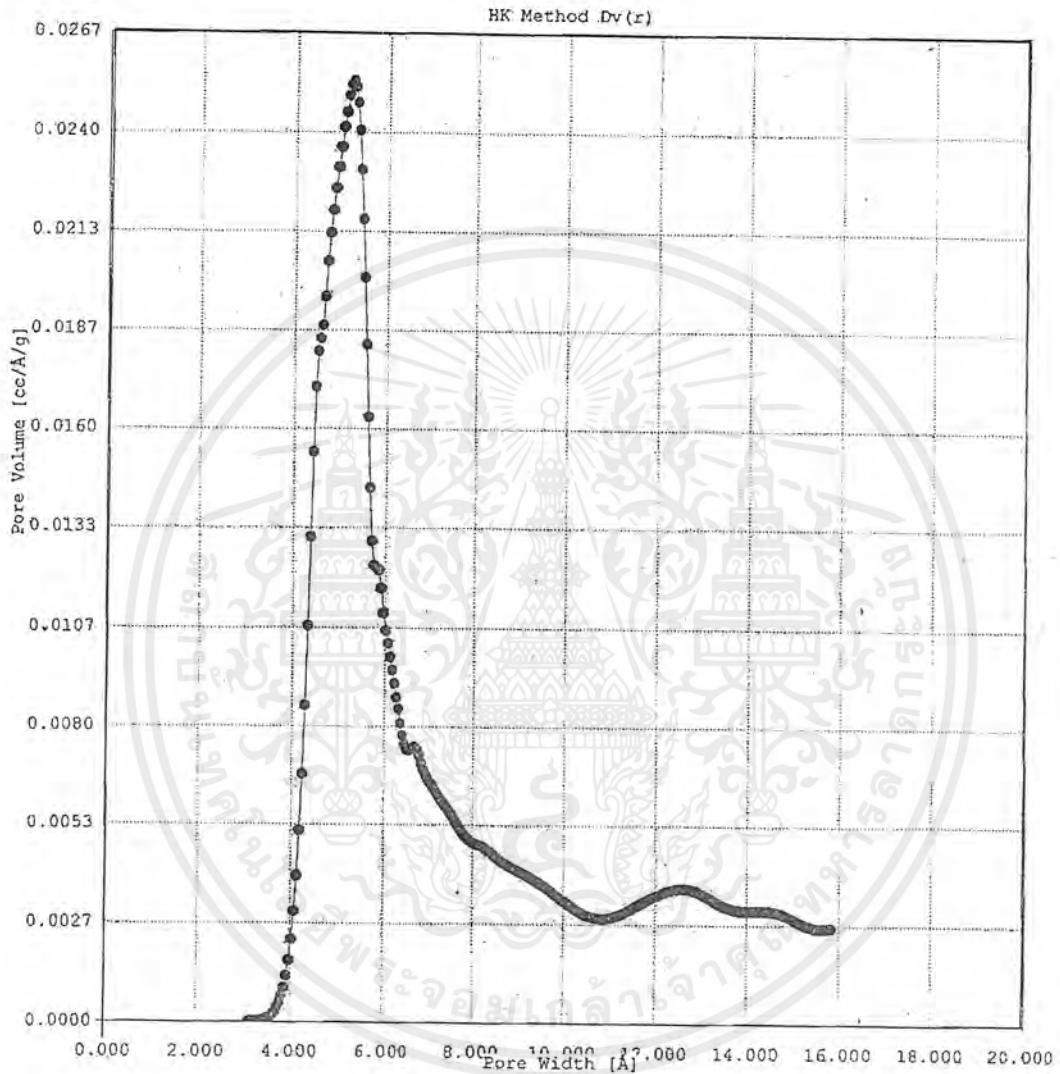
รูปที่ 4ฉ แสดงกราฟ Isotherm ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้หลังใช้ทำปฏิกิริยา

Sample ID	coke-beta			Operator	joke
Description	micropore 10-5			Analysis Time	514.6 min
Comments				End of Run	03/29/2000 10:18
Sample Weight	0.0100 g	Outgas Temp	150.0 °C	File Name	PAE04.RAW
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	8.0 hrs		
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	4		
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	1		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



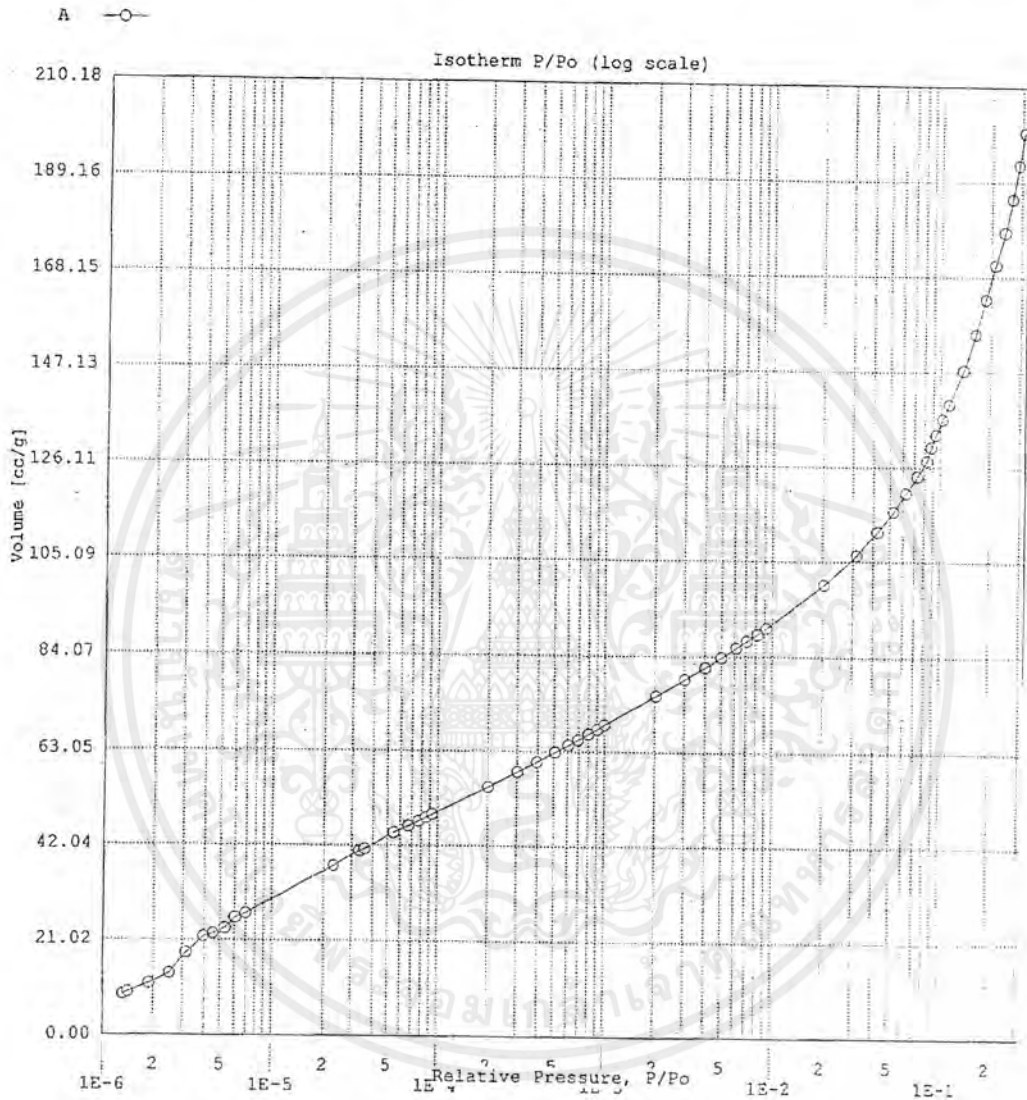
รูปที่ 5ฉ แสดงกราฟแสดงค่า BET ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์  
 ปีตาที่สังเคราะห์ได้หลังใช้ทำปฏิกิริยา

Sample ID	coke-beta			
Description	micropore 10-5			
Comments				
Sample Weight	0.0100 g	Outgas Temp	150.0 °C	Operator
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	8.0 hrs	Analysis Time
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	4	End of Run
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	1	File Name
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35	PAE04.RAW
Station #	1			



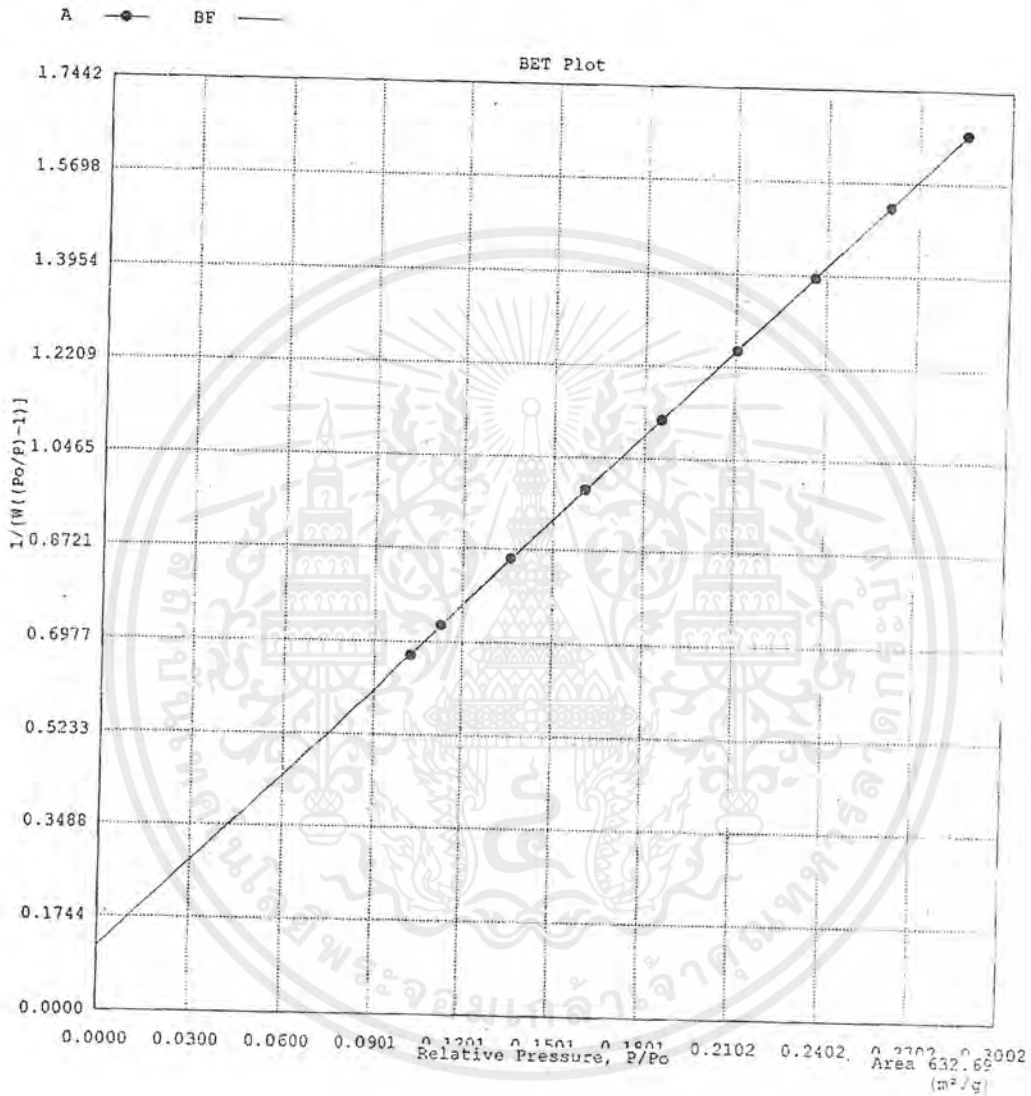
รูปที่ ๓ แสดงกราฟแสดง Pore size distribution ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้หลังใช้ทำปฏิกิริยา

Sample ID	Ti-Beta				
Description	micropore 55 point				
Comments					
Sample Weight	0.0168 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	200.0 °C	Operator	pae
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	902.3 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	4	End of Run	03/17/2000 08:52
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	1	File Name	PAE3.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		



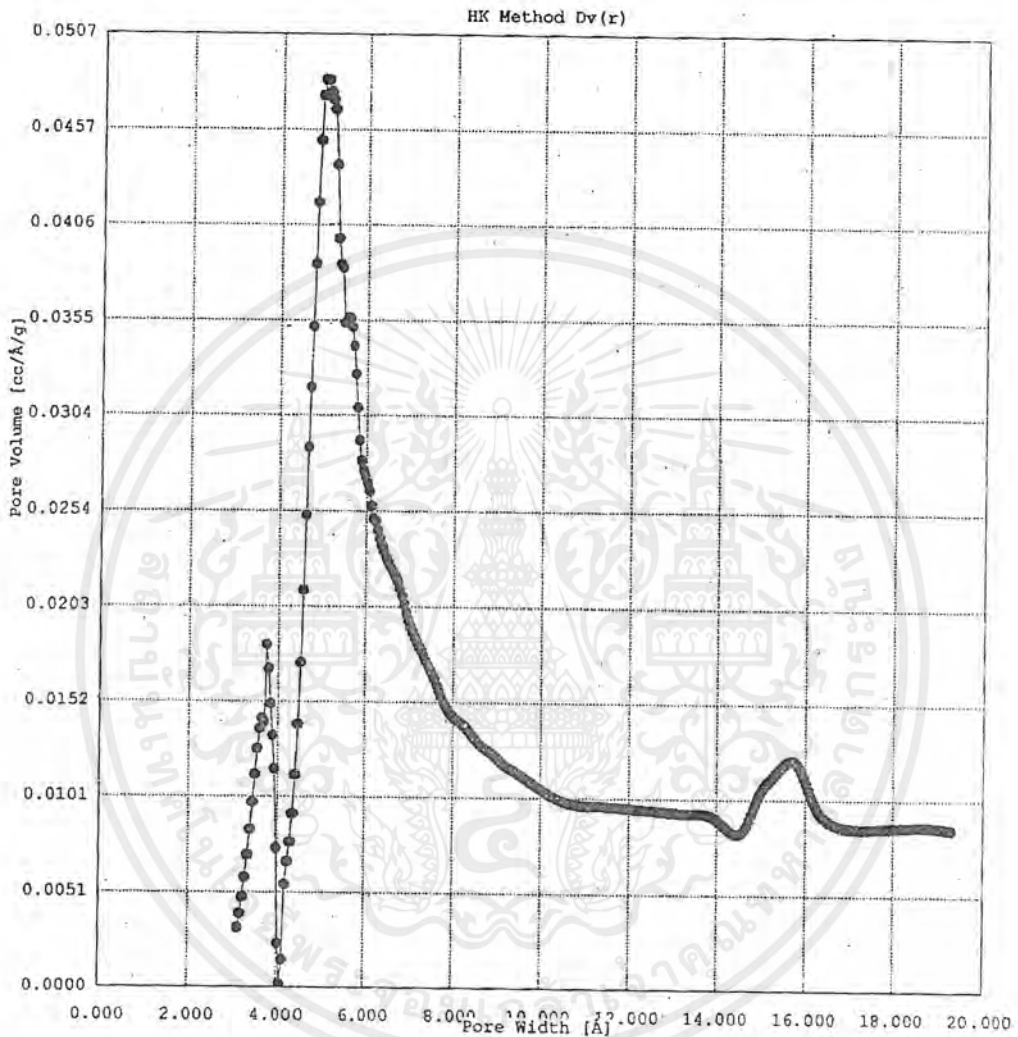
รูปที่ 7ฉ แสดงกราฟ Isotherm ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์ ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้

Sample ID	Ti-Beta			Operator	pae
Description	micropore 55 point			Analysis Time	902.3 min
Comments				End of Run	03/17/2000 08:52
Sample Weight	0.0168 g	Outgas Temp	200.0 °C	File Name	PAE3.RAW
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	15.0 hrs		
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/P <sub>0</sub> Toler	4		
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	1		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



รูปที่ 8ฉ แสดงกราฟแสดงค่า BET ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของแข็งซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาที่สังเคราะห์ได้

Sample ID	Ti-Beta				
Description	micropore 55 point				
Comments					
Sample Weight	0.0168 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	200.0 °C	Operator	pae
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	902.3 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	4	End of Run	03/17/2000 08:52
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	1	File Name	PAE3.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

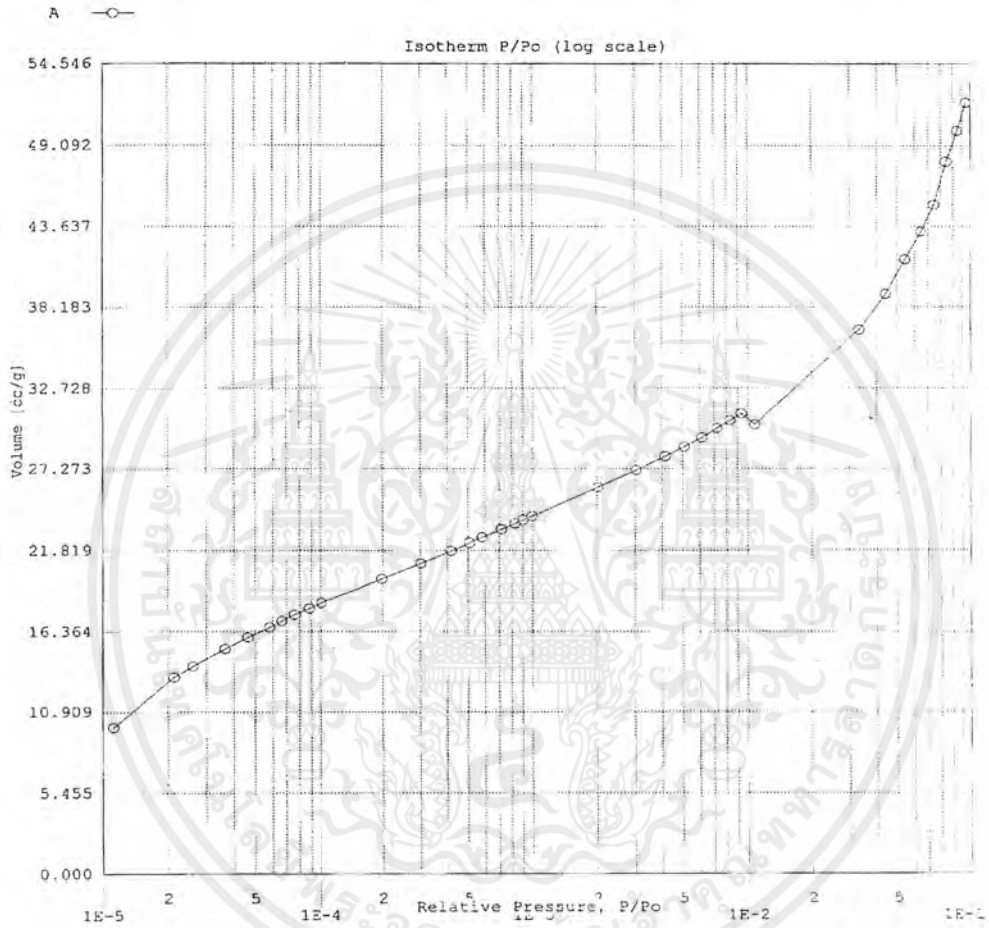


รูปที่ 9ณ แสดงกราฟแสดง Pore size Distribution ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้

Date: 05/04/2000

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	Ti-Beta				
Description	micropore 10-5				
Comments					
Sample Weight	0.0102 g	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	joke
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	22.5 hrs	Analysis Time	402.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	4	End of Run	05/04/2000 10:00
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	PAE07.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				

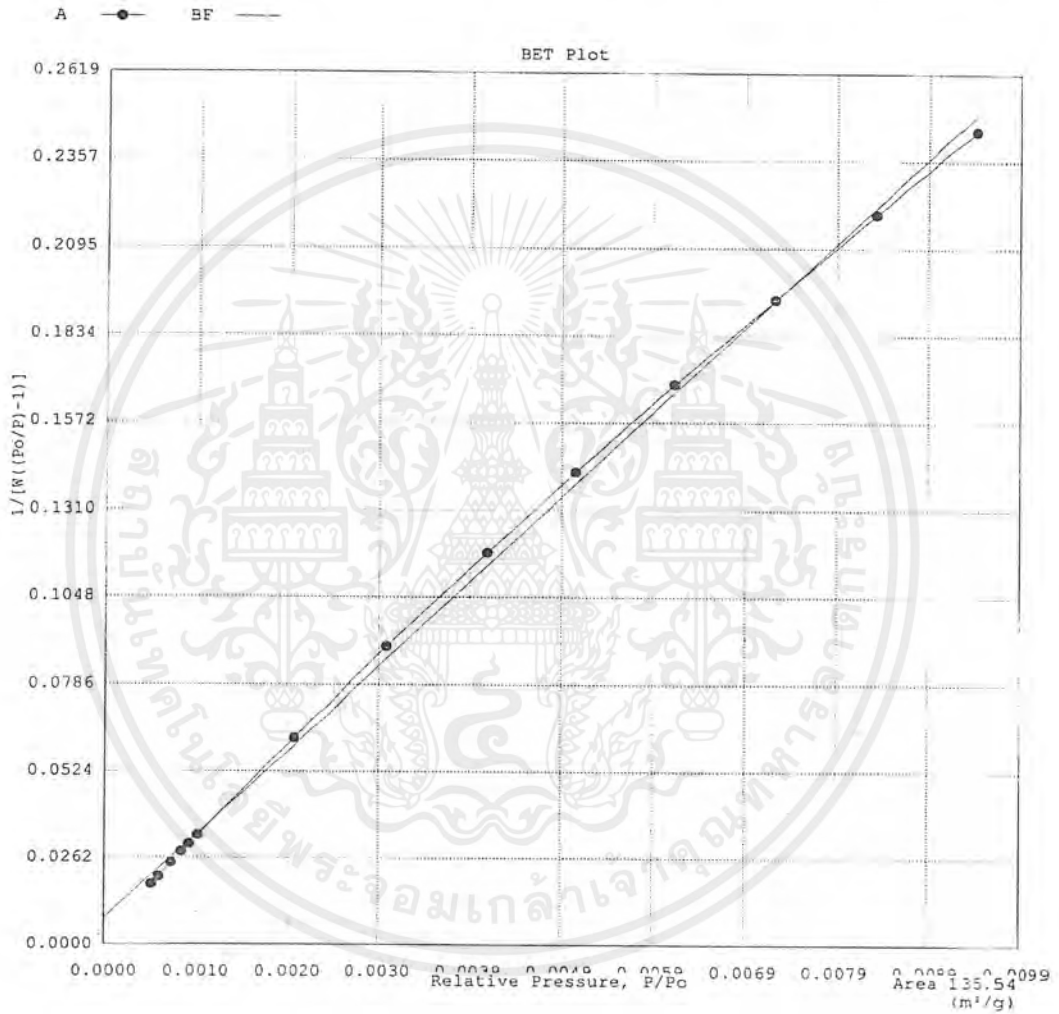


รูปที่ 10m แสดงกราฟ Isotherm ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์ ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้หลังใช้ทำปฏิกิริยา

Date: 05/04/2000

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	Ti-Beta				
Description	micropore 10-5				
Comments					
Sample Weight	0.0102 g	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	joke
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	22.5 hrs	Analysis Time	402.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	4	End of Run	05/04/2000 10:00
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	PAE07.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				

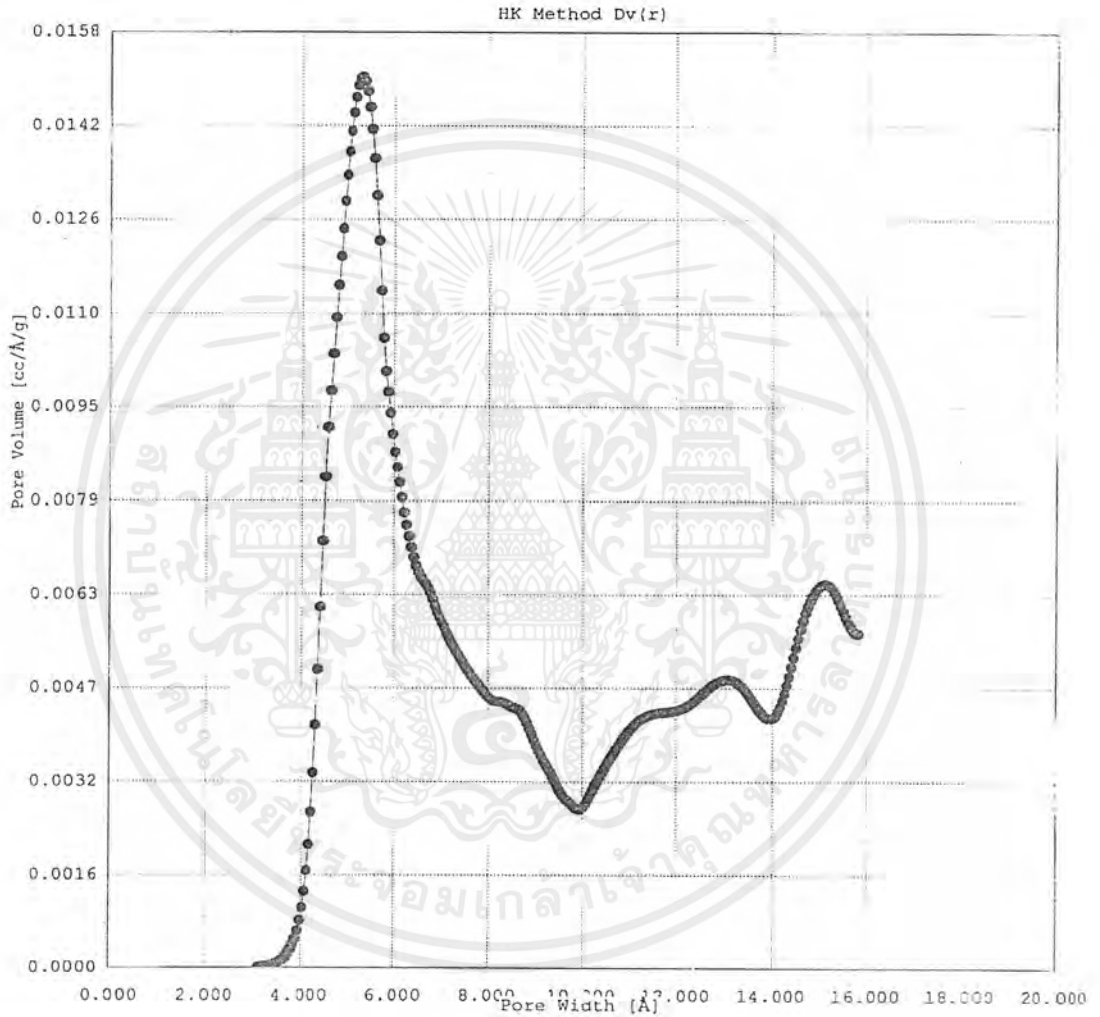


รูปที่ 11ณ แสดงกราฟแสดงค่า BET ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็งซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้หลังใช้ทำปฏิกิริยา

Date: 05/04/2000

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows® Version 1.19

Sample ID	Ti-Beta				
Description	micropore 10-5				
Comments					
Sample Weight	0.0102 g	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	joke
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	22.5 hrs	Analysis Time	402.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler	4	End of Run	05/04/2000 10:00
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	PAE07.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



รูปที่ 12 แสดงกราฟแสดง Pore size distribution ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของ  
ของแข็งซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้หลังใช้ทำปฏิกิริยา

**ภาคผนวก ก**  
**คุณสมบัติของสารต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง**

**Cumene**

Boiling Point	152.4 °C
Molecular Weight	120.2
Specific Gravity	0.862 ที่ 20 °C
Flash Point (TCC)	35 °C
Viscosity	0.8 cp ที่ 20 °C
Molecular Formula	$C_6H_5-CH-(C-H_3)_2$

**Cumene Hydroperoxide**

Physical State	Liquid
Color	Colorless to yellow
Molecular Weight	152.21
Molecular Formula	$C_6H_5-C-(C-H_3)_2-O-O-H$
Boling Point	Decompose
Freezing Point	16 F ( -9 °C )
Decomposition Point	> 122 °F (> 50 °C)

**Acetone**

Molecular Weight	58.08
Description	Clear colourless, easily, easily inflammable liquid, having a characteristic odour.
Boling Point	56.1 °C
Molecular Formula	$O=C-(CH_3)_2$

**Phenol**

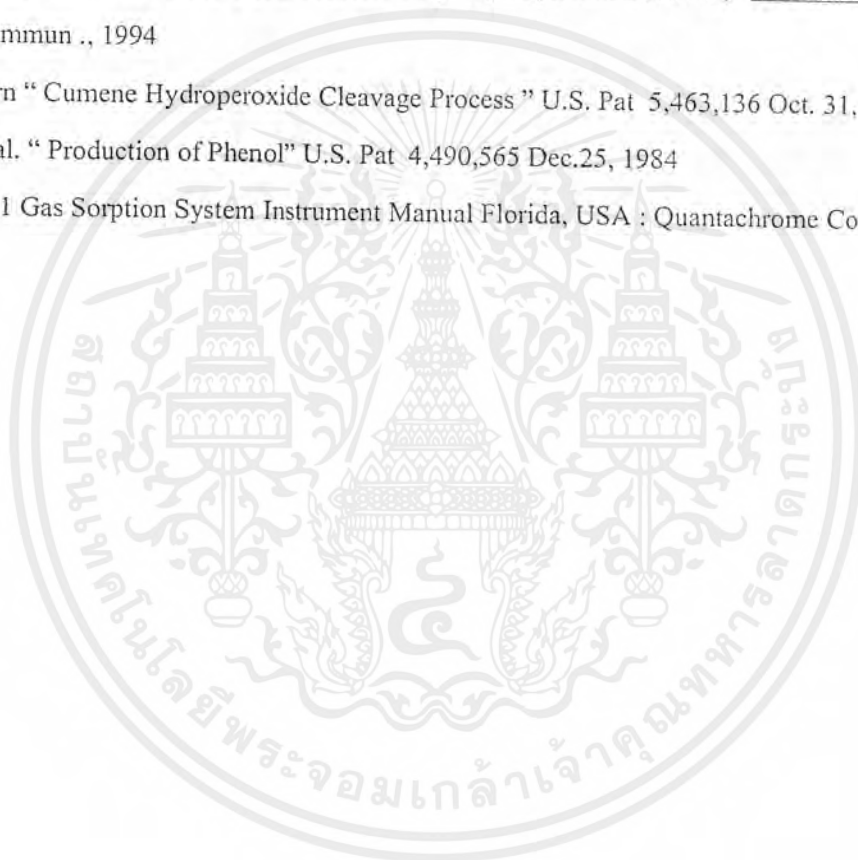
Molecular Weight	94.11
Description	Colouress crystals

## เอกสารอ้างอิง

1. Gajda et al. " Modified Zeolite Beta , Processes for Preparation and use There of " U.S. Pat 5,522,984 Jun. 4, 1996
2. Hauschultz et Al. " Method of Removing Phenol from Waste Water" U.S. Pat 3,963,610 June 15 ,1976
3. E.G. Hancock Propylene and its Industrial Derivatives pp. 244-250 , Ernest Benn Limited , London & Tonbridge , 1973
4. P. Wiseman Petrochemicals pp. 115-117 Ellis Horwood Limited , New York
5. A. Lawrence Waddams Chemicals from Petroleum pp.168-172 , John Murray Ltd. , London,1978
6. Albert V.G. Hahn The Petrochemical Industry market and Economics pp. 452-459 , McGRAW-HILL Book Company , New York , 1970
7. E.G. Hancock in Benzene and its industrial Derivatives pp. 370-374 , Ernest Benn Limited , London & Tonbridge , 1975
8. Sami Matar, Manfred J.Mirbach, Hassan A. Tayim Catalysis in Petrochemical Processes pp.75-76 , Kluwer Academic Publishers , Dordrecht ,Boston, London , 1989
9. Fulmer " Process for Preparing Acetone and Phenol" U.S. Pat 4,567,304 Jan. 28 , 1986
10. ดร.ตะวัน สุขน้อย , เอกสารประกอบการสอนวิชาซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง . ภาควิชาเคมี , คณะวิทยาศาสตร์ , สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2542
11. Chunjuan Jia , Pascale Massinai and Denise Barhomeuf , "Characterization by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies of Calcined Beta Zeolite" J.Chem.Soc.Faraday Tran. , 1993
12. มยุรี นิตติกรณ วีระชัย จิตรานุกวัฒน์ และ สุรีย์ ศัญญาปัญญาชน , การสังเคราะห์และสมบัติความเป็นความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ, ภาควิชาเคมี , คณะวิทยาศาสตร์ , สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2541
13. J.C. Van der Waal, P.J. Kooyman, J.C. Jansen & H. van Bekkum " Synthesis and Characterization of Aluminum-free Zeolite Titanium Beta using Di(cyclohexymethyl) dimethylammonium as a new and selective template" pp.43-57 , 1998
14. Mirajkav S.P. Thangaraj A and Tatsuaki Y., J. of Cataysis , 168 (1997) : 400-416

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15. Kresge C.T., Leonowicz M.E. , Roth W.J., Vartuli J.C. and Beck J.S. Nature. , 710 (1992) :359
16. Phillip E. Sinclair and Richard A.C. , J. Chem. Commun ., (1997) : 1881-1882
17. Ramesh B.Borade and Abraham Clearfield “ Characterization of Acid Sites in Beta and ZSM-20 Zeolites” *J.Phys.Chem.* 96 (1992) : 6729-6737
18. Takachi Sato Jihad Dakka amd Roger A. Sheldon “ Titanium-substituted Zeolite(Ti-Al- $\beta$ )-Catalysed Epoxidation of Oct-1-ene with tert-butyl Hydroperoxide (TBHP)” *J.Chem.Soc., Chem. Commun .*, 1994
19. Blackburn “ Cumene Hydroperoxide Cleavage Process ” U.S. Pat 5,463,136 Oct. 31, 1995
20. Chang et al. “ Production of Phenol” U.S. Pat 4,490,565 Dec.25, 1984
21. Autosorb 1 Gas Sorption System Instrument Manual Florida, USA : Quantachrome Corp., 1991



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อ98 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้