

การแตกสลายของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสภาวะก๊าซโดยใช้  
ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นางสาวเจษฎาภรณ์ ม่วงท่า

นางสาวสุภัค ตระการฤกษ์



โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน... 43917  
วัน, เดือน, ปี 18 ต.ค. 2545

.b.....
.i.....

GAS PHASE DECOMPOSITION OF CUMENEHYDROPEROXIDE  
OVER ZEOLITE CATALYSTS

Jessadaporn      muvangthum  
Supak              Trakarnroek

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หัวข้อโครงการพิเศษ	การแตกสลายของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสภาวะก๊าซโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	
นักศึกษา	นางสาวเจษฎาภรณ์	ม่วงท่า
	นางสาวสุภัค	ตระการฤกษ์
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
ปีการศึกษา	2544	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ตะวัน	สุน้อย

#### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสภาวะก๊าซในกระบวนการแบบต่อเนื่อง เพื่อผลิตฟินอลและอะซิโตนโดยมีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของโครงสร้าง ตำแหน่งที่ว่องไว เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาและตัวทำละลายที่มีต่อปฏิกิริยา ซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ประเภทที่มีความเป็นกรด ( H-MOR และ H-Beta ) และประเภทที่มีไททานเนียมเป็นองค์ประกอบ ( Ti-Beta และ Ti-MOR ) ซึ่งถูกตรวจสอบเอกลักษณ์หลังการปรับปรุงให้มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เครื่องวิเคราะห์การดูดซับก๊าซไนโตรเจน เครื่องฟลูวี่เรียวทรานสฟอร์มสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และไทเทรตหาความเป็นกรดด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน จากการศึกษาพบว่า H-Beta ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Ti-Beta แต่ Ti-MOR ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า H-MOR และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ contact time เพิ่มขึ้นจึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นและคงที่ที่ contact time มากกว่า 1.69 นาที นอกจากนี้ยังพบว่ากรดอะซิติกซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นและช่วยลดการเกิดโค้กทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพช้าลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title Gas Phase Decomposition of Cumenehydroperoxide over zeolite catalysts

Student Jessadaporn Muvangthum  
Supak Trakarnroek

Department Industrial Chemistry

Academic Year 2001

Special Project Advisor Assist.Prof.Dr.Tawan Sooknoi

#### Abstract

In this special project, gas phase decomposition of cumenehydroperoxide using zeolite catalysts was investigated in a continuous process. The effect of framework, active site, contact time and solvent were experimentally studied. This project used two types of catalysts, one was the acid catalyst, such as H-Beta and H-MOR, the other was the Ti containing catalysts, such as Ti-Beta and Ti-MOR. The catalysts were characterized by XRD, XRF, gas adsorption analysis, FT-IR and potentiometric titration. It was found that H-Beta was more active than Ti-Beta but Ti-MOR was more active than H-MOR. As the amount of the catalysts increased, the contact time was increased, resulting in an enhanced activity. Saturated kinetic was found at contact time higher than 1.69 minutes. Moreover, it was found that using acetic acid as solvent, enhanced catalytic activity and also coking and catalyst deactivation.

## กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำโครงการพิเศษนี้สำเร็จได้เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์แก่คณะผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ที่กรุณาให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ และ ดร.วันฉัตร ชื่นชม อาจารย์คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่บรรณารักษ์ห้องสมุดภาควิชาเคมี เจ้าหน้าที่ห้องแล็บทุกท่าน ที่ให้ความอนุเคราะห์ในด้านอุปกรณ์และสถานที่ในการทำโครงการฉบับนี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และความช่วยเหลือให้คำปรึกษางานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และขอบคุณเพื่อนๆ รุ่นพี่ และรุ่นน้อง ที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจโดยตลอด

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากซึ่งมิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ทางผู้จัดทำจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวเจษฎาภรณ์ ม่วงท่า

นางสาวสุภัค ตระการฤกษ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ฎ
บทที่1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย	2
1.5 แผนการดำเนินงาน	3
บทที่2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 การสังเคราะห์ฟีนอล	4
2.2 คุณสมบัติและประโยชน์ของฟีนอล	12
2.3 การสังเคราะห์อะซิโตน	13
2.4 คุณสมบัติและประโยชน์ของอะซิโตน	14
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์	16
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
บทที่3 การวิจัยและการดำเนินงาน	
3.1 สารเคมี	30
3.2 อุปกรณ์	31
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	32
3.4 การปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
3.5 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1	การปรับปรุงซีไอไลต์ให้มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	
4.1.1	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	42
4.1.2	การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์	49
4.1.3	เครื่องวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจน	52
4.1.4	การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR	54
4.1.5	การไทเทรตหาความเป็นกรดด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน	56
4.2	การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	
4.2.1	ผลของ active site	57
4.2.2	ผลของโครงสร้าง	64
4.2.3	ผลของ contact time	69
4.2.4	ผลของตัวทำละลาย	71
5.	สรุปผลการทดลอง	
4.2.5	การปรับปรุงซีไอไลต์ให้มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	80
4.2.6	การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์	80
4.2.7	ข้อเสนอแนะ	81
	เอกสารอ้างอิง	82
ภาคผนวก ก	ผลการไทเทรต	83
ภาคผนวก ข	ผลของการหาพื้นที่ผิวด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับ	91
ภาคผนวก ค	วิธีการคำนวณหาสูตรเจลออย่างง่าย	98
ภาคผนวก ง	วิธีการคำนวณปริมาณเตตระอโรบิวทิลไททานเนตที่ใช้ทำปฏิกิริยาไททานเนชัน	100
ภาคผนวก จ	วิธีการคำนวณ% Titanation	102
ภาคผนวก ฉ	การคำนวณ contact time	105

สารบัญรูป

หน้า

รูป2.1	The Mitsui Petrochemical Industries Process for producing phenol Acetone from cumene	8
รูป2.2	A Simplified process flow chart of an acetone finishing column	9
รูป2.3	The Lummus benzoic acid to phenol process	11
รูป2.4	ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของซีโอไลต์บีตา (BETA)	18
รูป2.5	Powder X Ray Diffraction Pattern of BEA	19
รูป2.6	ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์	20
รูป2.7	Powder X Ray Diffraction Pattern of MOR	20
รูป2.8	ความสัมพันธ์ของปริมาณต่าง อะลูมินา และซิลิกาในรูปเจลกับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์	23
รูป2.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณและชนิดของซีโอไลต์กับระยะเวลาในการเกิดผลึกซีโอไลต์ที่เปลี่ยนไป	24
รูป2.10	แสดงลักษณะของไททาเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์	27
รูป2.11	FT-IR ของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ	29
รูป3.1	การตั้งอุปกรณ์ของปฏิกิริยาดีอะลูมิเนชันของ NH <sub>4</sub> -Beta	33
รูป3.2	การตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการไทเทรต	38
รูป3.3	คอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	39
รูป3.4	รูปแบบ Reactor ของการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	39
รูป4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตา (NH <sub>4</sub> -Beta) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์	42
รูป4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่อยู่ในรูปกรด ก่อน ( H-MOR) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์	44
รูป4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์	45
รูป4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ H-MOR ที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์	46
รูป4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมบีตาที่ปรับปรุงได้ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์	47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

รูป4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์ ที่ปรับปรุงได้ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์	48
รูป4.7	ลักษณะของอะตอมไททาเนียมในซีโอไลต์	51
รูป4.8	FT-IR ของซีโอไลต์ปีตา	54
รูป4.9	FT-IR ของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์	55
รูป4.10	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	57
รูป4.11	กลไกการแตกตัวผ่านอนุมูลอิสระของควิโนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ไดอะซิโดไฟโนน	61
รูป4.12	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ปีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	62
รูป4.13	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	64
รูป4.14	โครงสร้างของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่รูพรุนมีลักษณะเป็น one dimensional pore	65
รูป4.15	โครงสร้างของซีโอไลต์ปีตาที่รูพรุนมีลักษณะเป็น Three dimensional pore	65
รูป4.16	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่ทำปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	66
รูป4.17	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	67
รูป4.18	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อทำการศึกษาค่าของ contact time โดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	69
รูป4.19	ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อเทียบกับ contact time โดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิต่ำในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูป4.20 ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	71
รูป4.21 วัฏจักรการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ti-active site ในตัวทำละลายกรดอะซิติก	77
รูป4.22 ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส	78
รูป1ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dv กับปริมาตรของสารละลายไซเดียมเตตระโบเรตจากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งที่1	84
รูป2ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dv กับปริมาตรของสารละลายไซเดียมเตตระโบเรตจากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งที่2	84
รูป3ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ครั้งที่1	86
รูป4ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ครั้งที่2	86
รูป5ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ปีตา	87
รูป6ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์	88

## สารบัญรูป (ต่อ)

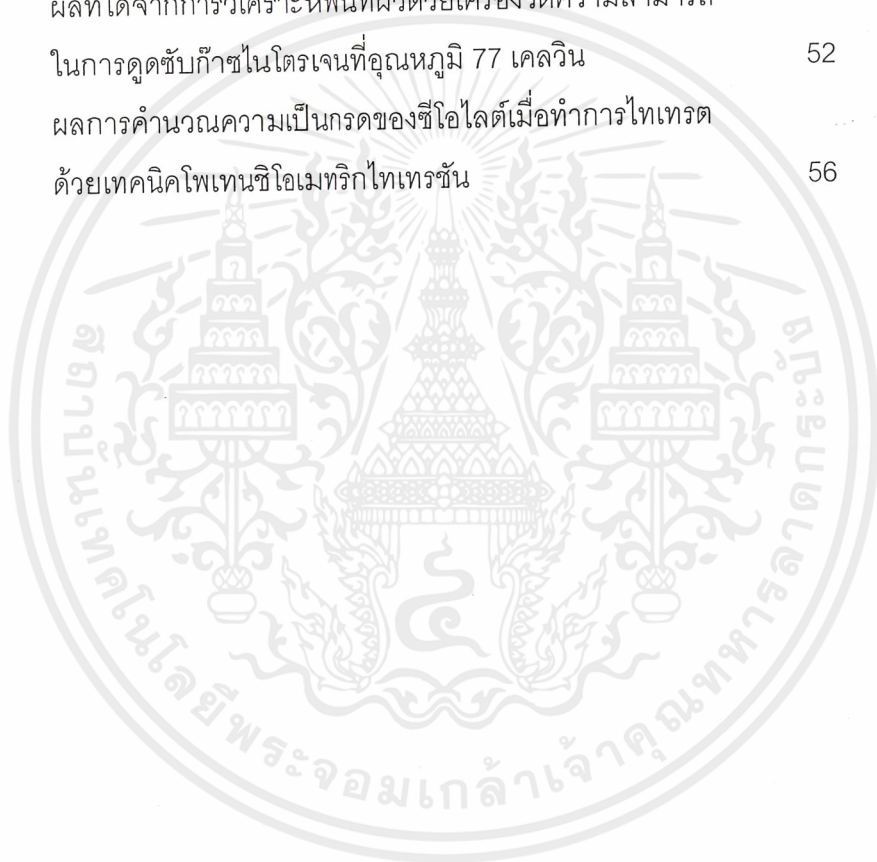
หน้า

รูป7ก	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ปีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม	88
รูป8ก	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ทำปฏิกิริยาอะลูมิเนียม	89
รูป9ก	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ไททาเนียมปีตา	89
รูป10ก	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์	90
รูป1ข	กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ H-Beta	92
รูป2ข	กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ H-MOR	93
รูป3ข	กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Dealumination Beta	94
รูป4ข	กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Dealumination MOR	95
รูป5ข	กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Ti-Beta	96
รูป6ข	กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Ti-MOR	97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

		หน้า
ตาราง 2.1	องค์ประกอบของสารตั้งต้นของ acetone finishing column	10
ตาราง 3.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาตอน 2.1	38
ตาราง 3.2	สภาวะของอุณหภูมิในคอลัมน์	41
ตาราง 4.1	ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์	49
ตาราง 4.2	ผลการคำนวณสูตร unit cell อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม อัตราส่วนอะลูมิเนียมต่อไททานเนียม เปอร์เซ็นต์ดีอะลูมิเนียมเนชั่น และเปอร์เซ็นต์ไททานเนียมเนชั่น	50
ตาราง 4.3	ผลที่ได้จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	52
ตาราง 4.4	ผลการคำนวณความเป็นกรดของซีโอไลต์เมื่อทำการไทเทรตด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน	56



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1. ที่มาและความสำคัญ

ฟีนอลและอะซีไตนเป็นสารเคมีที่มีปริมาณการใช้มากเป็นอันดับที่ 35 และ 44 ตามลำดับ โดยพบว่า 50 % ของฟีนอลที่ผลิตได้ถูกนำมาใช้ในการผลิต ฟีนอลิก เรซิน (Phenolic resin) บีสฟีนอลเอ (Bis-Phenol A) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ในการผลิตอีพอกซี เรซิน (Epoxy resin) และพอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate) นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิตกรดซาลิไซลิก (salicylic acid) กรดอะเซทิล ซาลิไซลิก (acetyl salicylic acid: aspirin) เป็นต้น

ประมาณ 12 % ของฟีนอลถูกนำมาผลิตเป็นคาร์โบลแลกแทม (Caprolactam) ส่วนอะซีไตนโดยมากนำมาใช้ประโยชน์เป็นตัวทำละลายสำหรับสี แล็กเกอร์ และเซลลูโลส อะซีเตต เนื่องจากอะซีไตนสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ [1]

ปัจจุบันนี้นิยมผลิตฟีนอลและอะซีไตนด้วยกระบวนการคิวมีน (Cumene process) โดยทำการแตกสลายคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide: CHP) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอลและอะซีไตน ปฏิกริยานี้เมื่อกระทำภายใต้สภาวะที่เป็นกรดพบว่าได้ผลผลิตเป็นฟีนอลและอะซีไตน 40% หรือมากกว่า

ในทางอุตสาหกรรมนำคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเจือจางที่อุณหภูมิประมาณ 50-70 °C สำหรับกระบวนการเอกพันธ์ (Homogeneous process) หลังจากเกิดการแตกสลายตัวของคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สมบูรณ์แล้ว นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกลั่นพบว่าในชั้นน้ำมัน (oil) ประกอบไปด้วย ฟีนอล และอะซีไตน รวมทั้งคิวมีน อัลฟาเมทิลสไตรีน อะซีโตฟีโนน และทาร์ (tar) คิวมีนสามารถนำกลับมาใช้ใหม่โดยเปลี่ยนเป็นคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์และถูกแตกสลายต่อไป แม้ว่ากระบวนการนี้มีความสามารถผลิตฟีนอลและอะซีไตนให้ผลผลิตแต่มีผลิตภัณฑ์อื่น (by product) เกิดขึ้นมากจึงได้ค้นหาคะบวนการที่สามารถลดขั้นตอนการแยกผลิตภัณฑ์และการทำให้บริสุทธิ์ รวมทั้งหลีกเลี่ยงผลกระทบของกรดที่มีต่อสิ่งแวดล้อม [2]

โครงการพิเศษนี้ทำการแตกสลายตัวของคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ในสถานะแก๊ส ซีโอไลต์ที่ใช้ได้แก่ บีตา (H-Beta), มอร์ดไนต์ (H-Mordenite), ไททานเนียมบีตา (Ti-Beta) และไททานเนียมมอร์ดไนต์ (Ti-Mordenite) และศึกษาผลของโครงสร้างและ Active site ของซีโอไลต์ ผลของเวลา (contact time) ผลของตัวทำละลายที่มีต่อการแตกสลายตัวของคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

## 2. จุดประสงค์

1. สามารถผลิตฟีนอลและอะซีโตนจากควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสถานะแก๊สแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เพื่อสามารถนำซีโอไลต์มาใช้ในการเตรียมผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่มีค่าทางเศรษฐกิจแทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นกรดในกระบวนการแบบต่อเนื่อง
3. เพื่อให้ทราบถึงความเป็นไปได้ในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการแบบต่อเนื่อง

## 3. ขอบเขตการศึกษา

1. ปรับปรุงซีโอไลต์  $\text{NH}_4$ -Beta และ H-Mordenite ให้เป็น Ti-Beta และ Ti-Mordenite
2. ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงได้ดังนี้
  - ศึกษาปริมาณความเป็นผลึกและขนาดของโพรงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction, XRD)
  - ศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Autosorb-1C)
  - ศึกษาอัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินา และซิลิกาต่อไททาเนียมด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF)
  - ศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการแตกสลายควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นฟีนอลและอะซีโตน ได้แก่
  - ผลของ active site และโครงสร้างของซีโอไลต์
  - ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (contact time)
  - ผลของตัวทำละลาย

## 4. ประโยชน์ที่จะได้รับ

1. ทำให้ทราบว่าสภาวะที่เหมาะสมต่อการสลายตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์และให้ผลผลิตเป็นฟีนอลและอะซีโตนมาก
2. การเตรียมผลิตภัณฑ์ที่มีค่าทางเศรษฐกิจที่มีความเฉพาะเจาะจงต่อฟีนอลโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3. ทราบถึงแนวทางและความเป็นไปได้ ในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นำประยุกต์ใช้ในกระบวนการทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้

5. แผนการดำเนินงาน

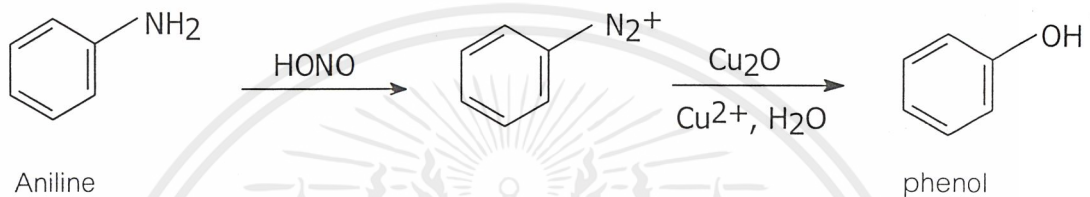
แผนการดำเนินงาน	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.
1. ค้นคว้าข้อมูลและวางแผนงาน	←→												
2. เตรียมอุปกรณ์และสารเคมี			←→										
3. ทำการสังเคราะห์ Ti-Beta และ Ti-MOR													
-ทำปฏิกิริยาดีอะลูมิเนชันของ H-Beta													
และ H-MOR			←→										
-ตรวจสอบคุณสมบัติ													
ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้				←→									
-ทำปฏิกิริยาไทเทเนชัน							←→						
4. ทำปฏิกิริยาการแตกสลายของควิโนลินไฮโดรเปอร์ออกไซด์								←→					
5. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้								←→					
6. วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล													
การทดลอง									←→				
7. เตรียมรายงานและเสนอผลงานวิจัย												←→	

## บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

### การสังเคราะห์ฟีนอล [3]

#### 1. การสังเคราะห์ฟีนอลจากห้องปฏิบัติการ (Laboratory Synthesis)

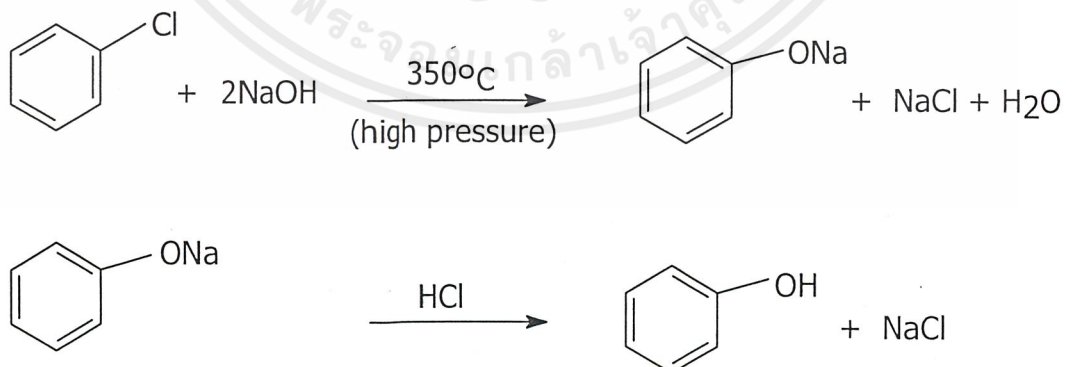
การสังเคราะห์ฟีนอลจากห้องปฏิบัติการที่สำคัญคือ ไฮโดรไลซิสของ arenediazonium salt สภาวะที่ใช้สำหรับขั้นตอนไดอะโซไทเซชัน (Diazotization step) และไฮโดรไลซิส (Hydrolysis step) คือ สภาวะกลาง (mild) ซึ่งทำให้มีหมู่ฟังก์ชันอื่นอยู่บนวงอะโรมาติกด้วย ปฏิบัติการทั่วไป



#### 2. การสังเคราะห์ฟีนอลในทางอุตสาหกรรม (Industrial Synthesis)

##### 2.1 ปฏิบัติการไฮโดรไลซิสของคลอโรเบนซีน (Dow Process)

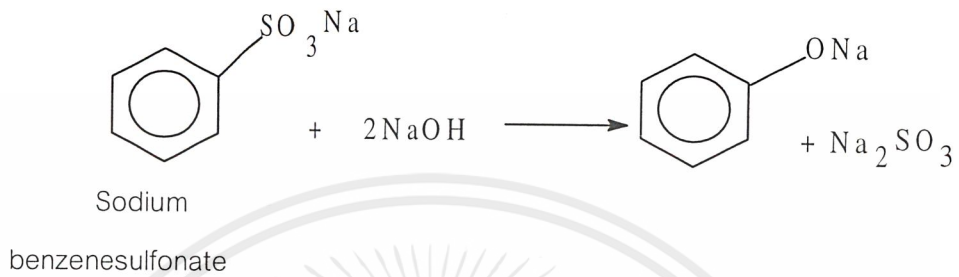
คลอโรเบนซีนถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350° C (ภายใต้ความดันสูง เนื่องจากพันธะระหว่าง C-Cl ของสารอะโรมาติกแตกยาก) กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปฏิบัติการนี้ผลิตโซเดียมฟีนอกไซด์ (Sodium phenoxide) จากนั้นนำโซเดียมฟีนอกไซด์ที่ได้ทำปฏิกิริยากับกรดได้ฟีนอล กลไกสำหรับปฏิกิริยามีดังนี้



2.2 การหลอมเหลวของโซเดียมเบนซีสัลเฟตในสภาวะเบส

(Alkali Fusion of Sodium Benzenesulfonate)

เป็นกระบวนการแรกทางการค้าที่ใช้สังเคราะห์ฟีนอล ถูกพัฒนาในประเทศเยอรมัน ค.ศ.1890 โซเดียมเบนซีสัลเฟตถูกหลอมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 350<sup>o</sup> C เพื่อผลิตโซเดียมฟีนอกไซด์ จากนั้นทำปฏิกิริยากับกรด (Acidification) ได้ฟีนอล

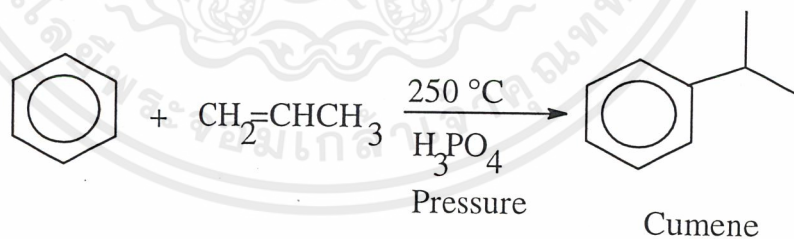


ปฏิกิริยานี้มักให้ผลิตภัณฑ์ที่มีผลผลิตสูงและใช้ได้ดีถ้าหมู่อื่นที่เกาะวงเบนซีนเป็นหมู่ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับเบส ทั้งนี้ปฏิกิริยาต้องทำโดยหลอมไม่ใช่ตัวทำละลายซึ่งจัดได้ว่าเป็นสภาวะปฏิกิริยาที่ค่อนข้างรุนแรง

2.3 การแตกสลายของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

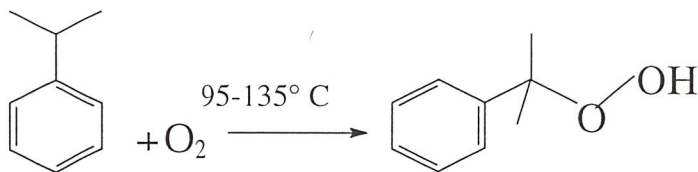
กระบวนการนี้เป็นการผลิตฟีนอลทางอุตสาหกรรมที่ดีที่สุด โดยมากทั่วโลกใช้กระบวนการนี้ในการผลิตฟีนอล กระบวนการสังเคราะห์เริ่มต้นจาก Friedel Craft alkylation ของเบนซีนกับไพโรฟีนเป็นคิวมิน (cumene or isopropylbenzene)

ปฏิกิริยาที่ 1



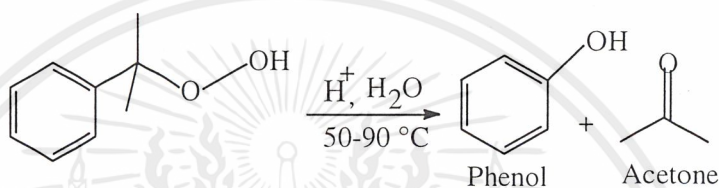
ต่อจากนั้นคิวมินถูกออกซิไดซ์เป็นคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

ปฏิกิริยาที่ 2



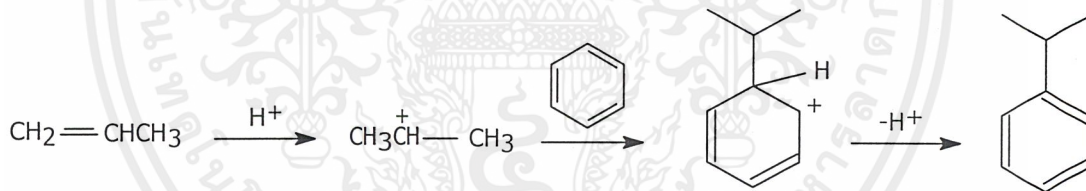
ในขั้นสุดท้ายควินอนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 % เกิดการจัดเรียงตัวให้ผลผลิตเป็นฟีนอลและอะซิโตน

ปฏิกิริยาที่ 3



กลไกของปฏิกิริยามีดังนี้

ในขั้นแรก ไอโซโพรพิลแคโทไอออนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างโพรพีนกับกรด ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) จากนั้นทำปฏิกิริยาอัลคิลเลทของเบนซีนโดยการแทนที่วงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโตรไฟล์

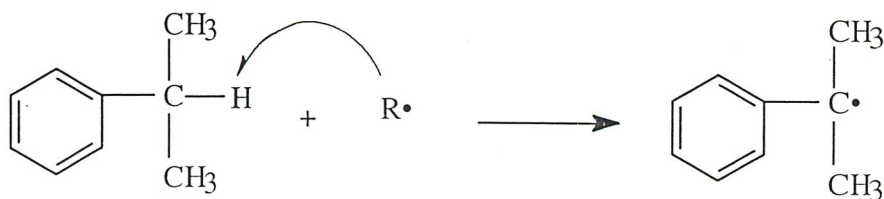


ในขั้นที่สอง คือ radical chain reaction

สารริเริ่มอนุมูลอิสระจับไฮโดรเจนอะตอมตำแหน่งเบนซิลิกของควินอนได้ 3° benzylic radical ต่อจากนั้นเกิด chain reaction กับ  $\text{O}_2$  ได้ควินอนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

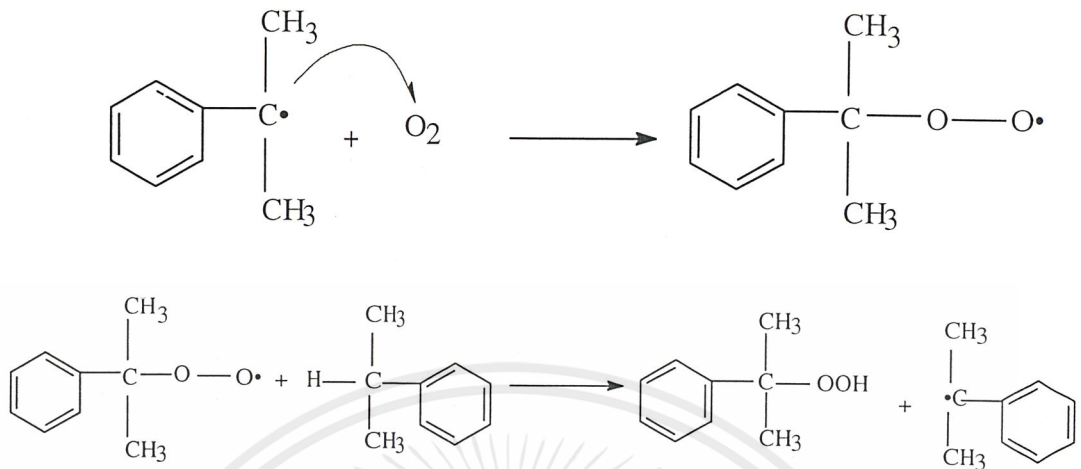
Chain Initiation

ขั้นตอนที่ 1



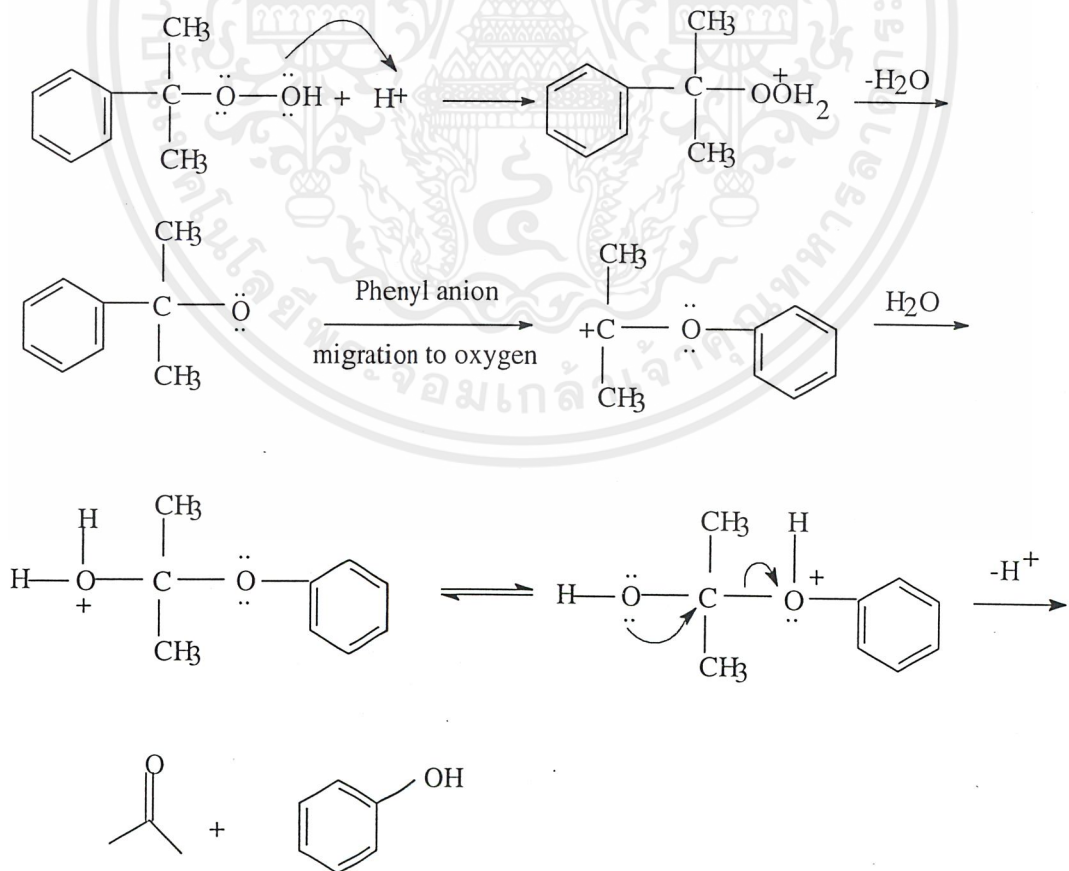
Chain Propagation

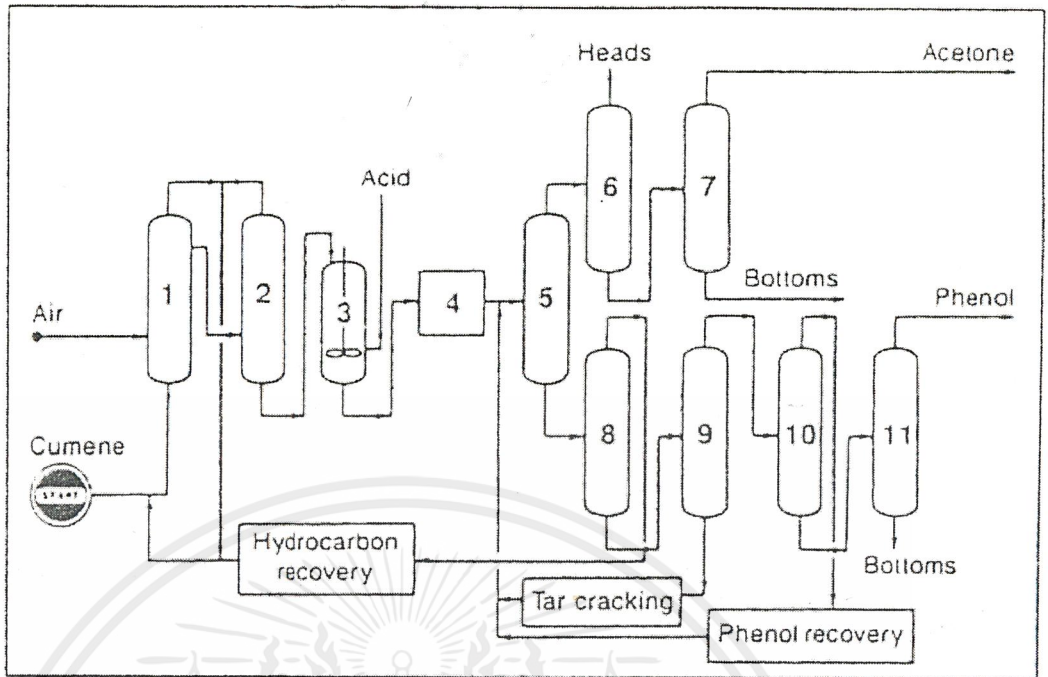
ขั้นตอนที่ 2



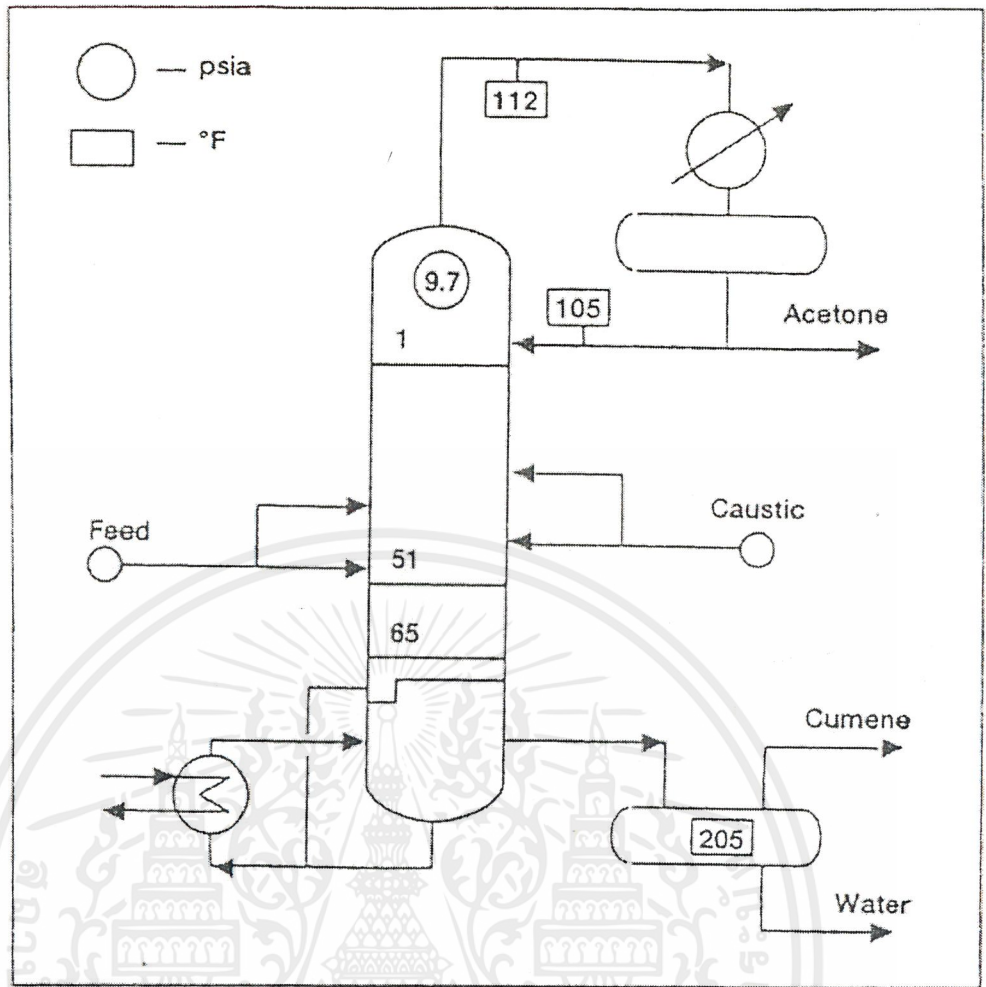
ในขั้นที่ 3 เกิด Hydrolytic rearrangement คล้ายกับ carbocation rearrangement แต่การจัดเรียงตัวเกี่ยวข้องกับการย้ายหมู่ฟีนิลไปยังตำแหน่งไอออนบวกของอะตอมออกซิเจน หมู่ฟีนิลมีแนวโน้มเกิดการเคลื่อนย้ายมากกว่าหมู่เมทิล

ขั้นตอนที่ 3





รูป 2.1 The Mitsui Petrochemical Industries process for producing phenol and Acetone from cumene (1) autoxidation reactor ,(2) vacuum tower,(3) Cleavage reactor,(4) neutralizer, (5-11) purification train.[1]



รูป 2.2 A Simplified process flow chart of an acetone finishing column.[1]

ตาราง 2.1 องค์ประกอบของสารตั้งต้นของ acetone finishing column [1]

cumene	24%
Alpha-methylstyrene and other heavy hydrocarbon	4%
Neutralized organics (sodium acetate, sodium phenate, etc.)	1%
Free caustic	1%

จากรูปที่ 2.1 คิวมินถูกออกซิไดส์ในวัฏภาคของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันคือคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ซึ่งถูกทำให้มีความเข้มข้น 80 % โดยการกลั่นที่สูญญากาศ เพื่อหลีกเลี่ยงการสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จากนั้นคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถูกพาไปยังถังปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวโดยมีกรดซัลฟูริกอยู่ในปริมาณน้อย ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายเบสก่อนทำให้บริสุทธิ์ในขั้นตอนสุดท้าย

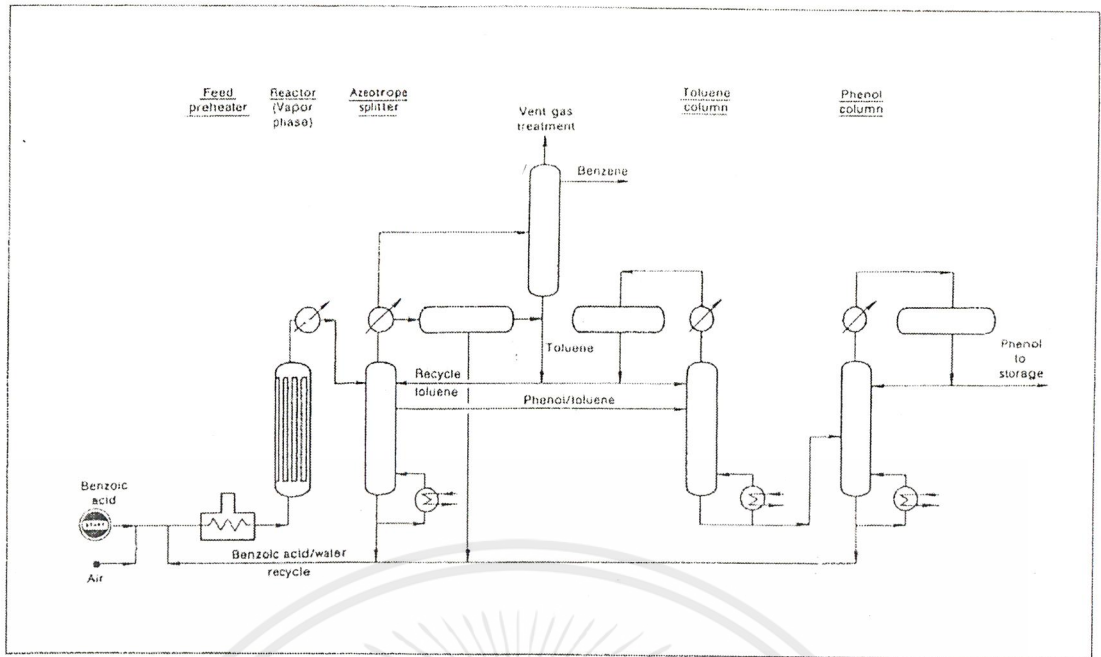
หลังจากทำการกลั่นในตอนแรกเพื่อแยกผลิตภัณฑ์ร่วมของฟีนอล และอะซีโตน ในขั้นต่อไปเป็นการทำให้ฟีนอลและอะซีโตนบริสุทธิ์ด้วยระบบการกลั่นที่แยกกัน คอลัมน์สุดท้ายของอะซีโตนกลั่นแยกอะซีโตนจากสารผสมที่ประกอบด้วยอะซีโตน น้ำ น้ำมัน (oil) โดยมากน้ำมันที่แยกได้คือคิวมินที่ไม่เกิดปฏิกิริยาซึ่งสามารถนำคิวมินกลับมาใช้ใหม่ได้ สิ่งปนเปื้อนที่เป็นกรด เช่น กรดอะซิติกหรือฟีนอลถูกทำให้เป็นกลาง (neutralized) โดย caustic injection

รูป 2.2 คือแผนภาพแสดงการไหลของคอลัมน์สุดท้ายของอะซีโตน และตาราง 2.1 แสดงองค์ประกอบของ feed ที่ส่งไปยังคอลัมน์สุดท้ายของอะซีโตน

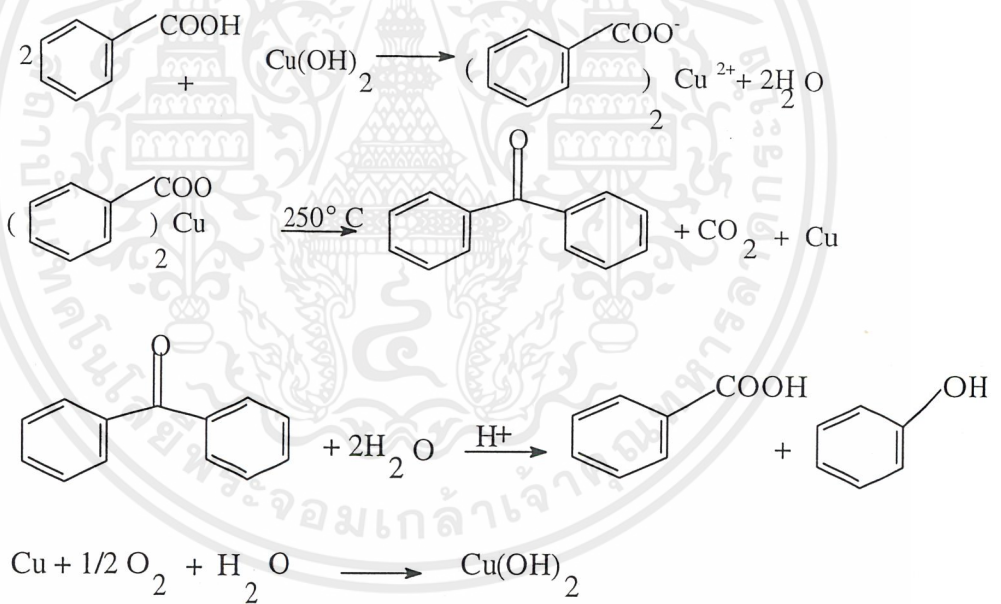
ปัจจุบันนี้กระบวนการคิวมิน คือแหล่งสำคัญของฟีนอลและอะซีโตน

#### 2.4 การสังเคราะห์ฟีนอลจากกรดเบนโซอิก [1]

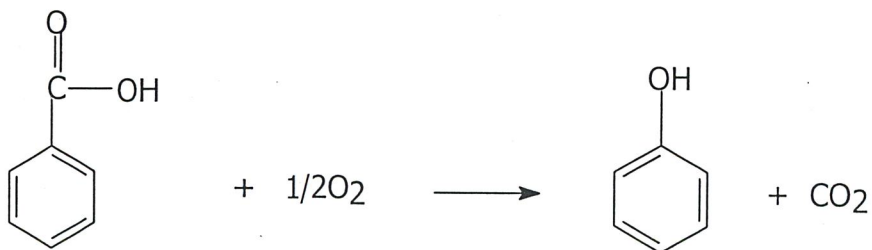
การกระทำของเกลือคอปเปอร์เปลี่ยนกรดเบนโซอิกเข้มข้น 50% เป็นฟีนอลคอปเปอร์ทำหน้าที่ real catalyst สามารถถูกออกซิไดส์ได้อีกครั้งโดยอากาศ กระบวนการลูมัส เกิดขึ้นในสถานะไอที่อุณหภูมิประมาณ 250 °C ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอล 90%



รูป 2.3 The Lummus benzoic acid-to-phenol process. [9]



ปฏิกิริยารวมคือ

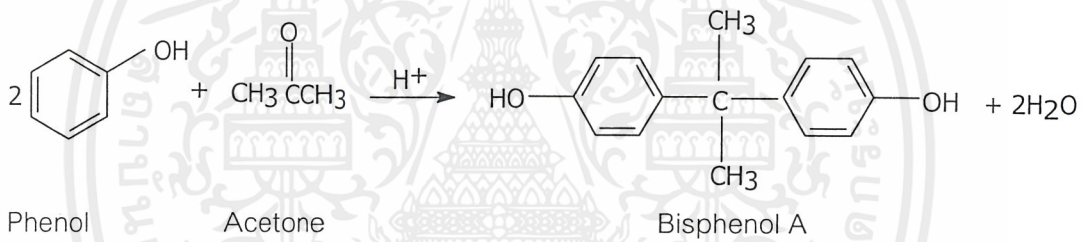


ในกระบวนการลุ่มมัส (รูป 2.3) ปฏิกริยาเกิดขึ้นในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 220-240 °C บน  $Mg^{+} + Cu^{2+}$  benzoate แมกนีเซียมเบนโซเอทเป็นสารริเริ่ม และคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ริเริ่มเป็นคอปเปอร์(I) ไฮดรอกไซด์ คอปเปอร์(I) ไฮดรอกไซด์ได้อีกครั้งเป็นคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์

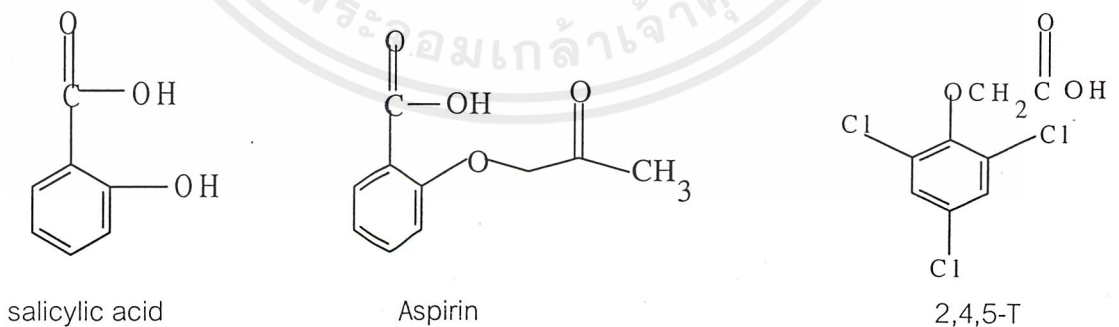
**คุณสมบัติและประโยชน์ของฟีนอล [1]**

ฟีนอล คือผลึกสีขาวที่มีกลิ่นเฉพาะตัว และมีสีออกแดงเมื่อถูกแสง ค่อนข้างละลายในน้ำ และเป็นสารละลายกรดอย่างอ่อน

ฟีนอล เป็นสารเคมีที่มีปริมาณการใช้มากเป็นอันดับที่ 35 ในค.ศ.1991 ประเทศสหรัฐอเมริกาได้ทำการผลิตฟีนอลประมาณ 3.5 พันล้านตัน สารเคมีและพอลิเมอร์มากมายผลิตได้จาก ฟีนอล ประมาณ 50 % ของการผลิตถูกนำไปใช้ผลิตฟีนอลิก เรซิน บีสฟีนอลเอ ( Bis-phenol A) ซึ่งได้จากการทำปฏิกริยาระหว่างฟีนอลกับอะซิโตนเป็นมอนอเมอร์ที่สำคัญของอีพอกซี เรซิน และพอลิคาร์บอเนต

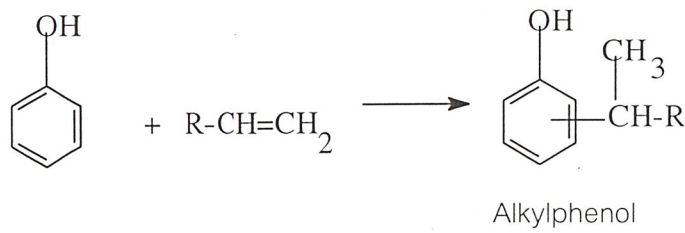


สารเคมีสำคัญที่ได้จากฟีนอลคือ กรดซาลิไซลิก กรดอะเซทิลซาลิไซลิก (แอสไพริน) 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซิติกแอซิด (2,4-D) และ 2,4,5-ไตรฟีนอกซีอะซิติกแอซิด (2,4,5-T)

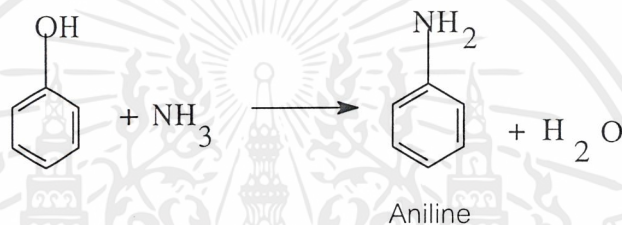


ประมาณ 12% ของฟีนอลถูกใช้ผลิตคาร์โปลแลกแทม(Caprolactam) เป็นมอนอเมอร์สำหรับไนลอน 6

ฟีนอลสามารถถูกอัลคิลเลท (alkylated) เป็นอัลคิลฟีนอล สารประกอบนี้ใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางเป็น nonionic surfactant ,antioxidant และมอนอเมอร์ในการผลิตเรซินพอลิเมอร์



นอกจากนี้ฟีนอลยังเป็น precursor สำหรับแอนิลีนโดยเกิดปฏิกิริยาแอมโมโนไลซิส (Ammonolysis) ของฟีนอล

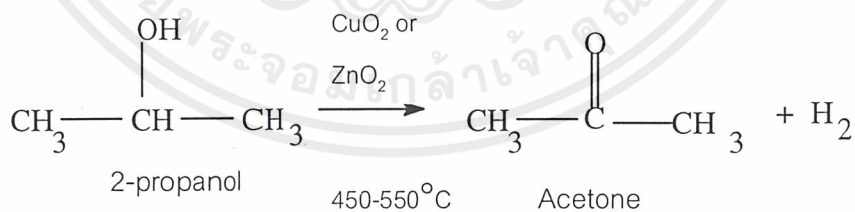


**การสังเคราะห์อะซิโตน [1]**

อะซิโตน (2-โพรพานอล) ผลิตจาก ไอโซโพรพานอลโดยผ่านการทำปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และออกซิเดชัน หรือปฏิกิริยาผสมระหว่างดีไฮโดรจีเนชันและออกซิเดชัน

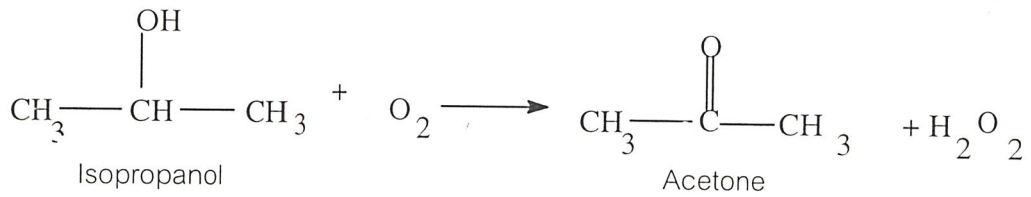
**1. ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน**

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ คอปเปอร์หรือซิงค์ออกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 450-550 °C ได้ อะซิโตน 95 %



**2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน**

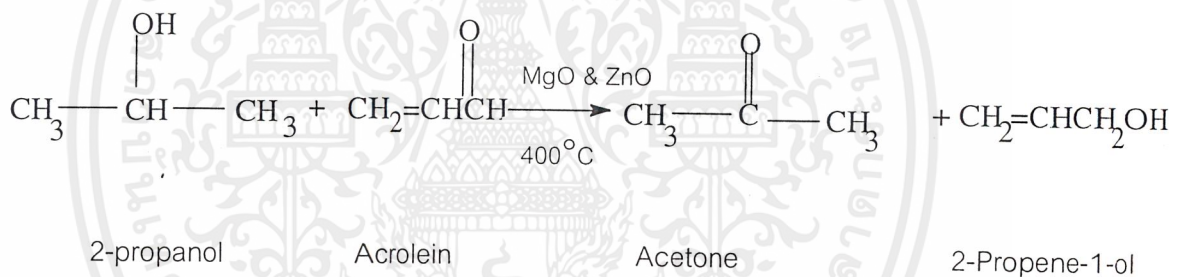
ไอโซโพรพานอลทำปฏิกิริยากับออกซิเจนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิประมาณ 90-140°C และ ใช้ความดัน 15-20 ความดันบรรยากาศ ปฏิกิริยานี้มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของอะซิโตน เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของไอโซโพรพานอลคือ 15 % ผลผลิตที่ได้คือ อะซิโตน 93% และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 17 %



### 3. กระบวนการออกซิเดชัน-ดีไฮโดรจิเนชัน

ใช้อากาศเป็นออกซิแดนท์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์หรือคอปเปอร์สภาวะของปฏิกิริยาคคล้ายกับสภาวะของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรพานอล

นอกจากนี้อะซิโตนยังเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของอัลลิลแอลกอฮอล์ ในปฏิกิริยาของอะโครลีน (acrolein) กับไอโซโพรพานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือ แมกนีเซียมออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 400°C และที่ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าไฮโดรเจนที่ผลิตจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของไอโซโพรพานอลถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเฉพาะเจาะจงกับการเติมไฮโดรเจนที่หมู่คาร์บอนิลของอะโครลีน



ในปัจจุบันนี้ส่วนใหญ่อะซิโตนได้จากกระบวนการแตกสลายของคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมกับฟินอล

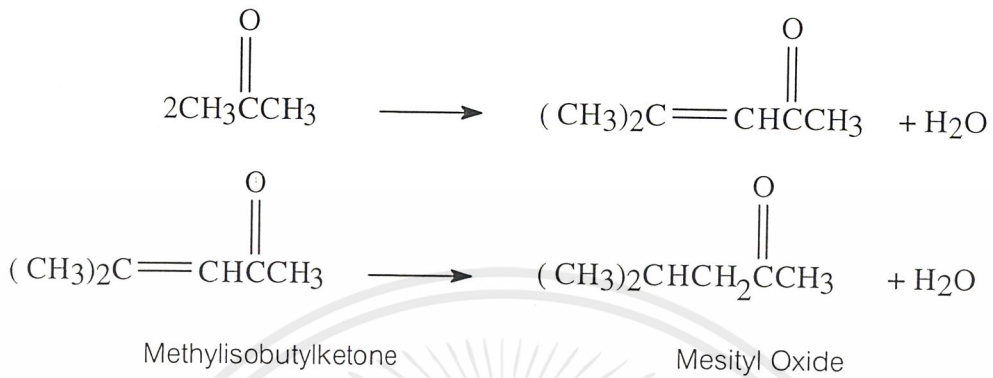
#### คุณสมบัติและประโยชน์ของอะซิโตน [1]

อะซิโตนเป็นของเหลวที่ระเหยได้ มีกลิ่นหอมหวาน (sweet odor) สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ด้วยเหตุนี้อะซิโตนถูกใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับสี แล็กเกอร์ และเซลลูโลส อะซิเตต อะซิโตนเป็นสารเคมีที่มีปริมาณการใช้มากเป็นอันดับที่ 44 ในค.ศ. 1991 ประเทศสหรัฐอเมริกาได้ผลิตอะซิโตนประมาณ 2.1 พันล้านตัน

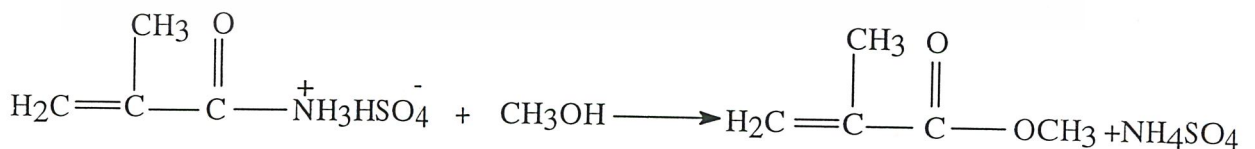
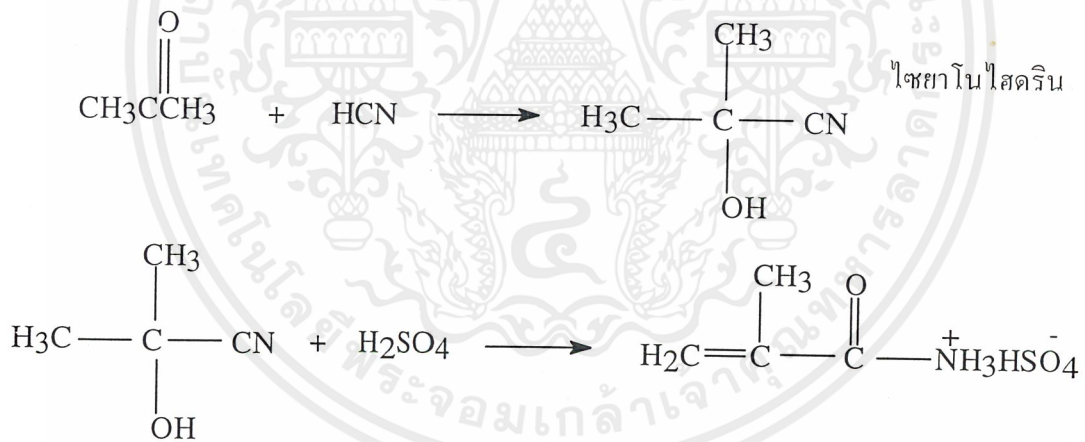
อะซิโตนคือสารประกอบที่ว่องไวในการสังเคราะห์ สารเคมีสำคัญที่ผลิตจากอะซิโตนได้แก่ เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน เมทิลเมทาคริเลต คีทีน(Ketene) และไดอะซิโตน แอลกอฮอล์

Mesityl Oxide คือ  $\alpha$ - $\beta$  unsaturated ketone ที่มีความว่องไวสูงมากใช้เป็นตัวทำละลายและผลิตเมทิลไอโซบิวทิลคีโตน

Mesityl Oxide ผลิตจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของอะซิโตน และปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ Mesityl Oxide ผลิตเมทิลไอโซบิวทิลคีโตน ใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับสี



เมทิลเมทาคริเลต (Methyl Methacrylate) ผลิตโดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตน โดยใช้ไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) ได้ไซยาโนไฮดริน จากนั้นนำไซยาโนไฮดรินทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกและเมทานอลได้เมทิลเมทาคริเลต



Ammouimsulfate

ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ เกิดไอของ  $\text{NH}_4\text{SO}_4$

### ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ( Zeolite ) [5]

ซีโอไลต์ คือสารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนแบบ 3 มิติ และประกอบด้วยพอลิฮีดร่า (Polyhedral) ของ  $[\text{SiO}_4]$  และ  $[\text{AlO}_4]$  ซึ่งไอออนบวกและโมเลกุลของน้ำสามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ได้ตามรูพรุน สามารถเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับอะตอมของธาตุต่าง ๆ ได้ เนื่องจากซีโอไลต์เป็นวัตถุที่มีพื้นที่ผิวในการเกิดอันตรกิริยามาก ประมาณ  $600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$  เป็นผลให้เกิดอันตรกิริยากับอะตอมของสารได้มาก ซีโอไลต์จึงดูดซับอะตอมไว้ในรูพรุนได้มาก

สมบัติเด่นในการนำไปประยุกต์ใช้งาน ได้แก่

1. สมบัติการดูดซับ (Absorbent) ในระบบทำความเย็นของตู้เย็น เป็นต้น
2. สมบัติเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ในอุตสาหกรรมผงซักฟอก , บำบัดน้ำเสียกำจัดโลหะต่าง ๆ เป็นต้น
3. สมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เช่น การทำไฮโดรจีเนชัน , ไอโซเมอไรเซชันของไซลีน และ ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มอลพาราฟิน ( Normal parafin isomerzation)

### โครงสร้างของซีโอไลต์

การจัดเรียงตัวของซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building block หรือ Primary unit) ซึ่งมีลักษณะเป็นเตทราฮีดรอล (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 ตัว ล้อมรอบซิลิกอน 1 อะตอม จากโครงสร้างปฐมภูมิจะเชื่อมต่อกันผ่านมุมของออกซิเจนเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units หรือ Sbus) จากนั้นโครงสร้างทุติยภูมิจะมีการสร้างพันธะกลายเป็นโครงสร้าง (Tertiary building unit หรือ Polyhedra) ขึ้นและโครงสร้างตติยภูมิจะเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ การเชื่อมกันนี้จะทำให้เกิดช่องว่างหรือรูพรุนในซีโอไลต์ ซึ่งเป็น 2 ชนิด

1. โครงสร้างแบบ Cage ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนแบบนี้ มักจะเป็นซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำเช่นซีโอไลต์ A,X-Y เป็นต้น
2. โครงสร้างแบบ Channel ซึ่งซีโอไลต์ที่มีรูพรุนแบบนี้ มักจะเป็นซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง เช่น ZSM-5 เป็นต้น

การเชื่อมต่อกันของ sbus ในลักษณะที่ต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงสร้างที่แตกต่างกันหลาย ๆ ชนิด เมื่อนำธาตุอื่นมาแทนที่ซิลิกอนอะตอมทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เช่น การนำไททาเนียมอะตอมเข้าแทนที่ซิลิกอนอะตอม ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีการประยุกต์ ใช้งานได้นานขึ้น แต่การนำอะตอมอื่นเข้าไปแทนที่ก็มีข้อควรระวัง คือจะต้องไม่ทำให้

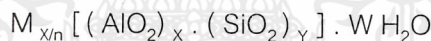
เกิดความเค้นภายในโครงสร้างมากเกินไป และต้องทำให้โครงสร้างมีประจุเป็นกลางเช่น  $[\text{SiO}_2]_n$  แต่การแทนที่ซิลิกอนอะตอมด้วยอะตอมอะลูมิเนียม จะทำให้เกิดประจุลบเหลืออยู่บนโครงสร้างผลึก ซึ่งทำให้ซีโอไลต์จะต้องมีไอออนบวกมาทำให้สมดุล และไอออนบวกนี้จะไม่เกิดพันธะที่แข็งแรง บนโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนได้

ในโครงสร้างของซีโอไลต์จะมีช่องว่างซึ่งภายใน จะมีน้ำและประจุบวก และเมื่อทำการไล่น้ำออกหมดทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติทางเคมี ทางกายภาพ ในการดูดซับสารที่ต่างกัน ในซีโอไลต์แต่ละชนิด

ลักษณะของน้ำในผลึกของซีโอไลต์ จะแปรผันกับขนาดของช่องว่างภายในโพรงของโครงสร้างผลึก ซึ่งปกติจะมีน้ำมากถึง 50 % ของปริมาณผลึกทั้งหมด เมื่อไล่น้ำออกทำให้เกิดช่องว่างซึ่งสามารถดูดซับสารอื่น ๆ ได้อีก

สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับ

1. ลักษณะของโครงสร้างแต่ละโมเลกุลของซีโอไลต์ เช่น
  - ขนาดของรูพรุน
  - รูปร่างรูพรุน หรือ โพรง
2. จำนวนและธรรมชาติของไอออนประจุบวก ที่อยู่ในโพรงของโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์



โดยที่ M คือ ไอออนบวกที่มีประจุ n

W คือ โมเลกุลของน้ำ

Y/X ขึ้นกับโครงสร้างของผลึกลักษณะต่าง ๆ

X + Y เป็นจำนวนของทรงสี่หน้าทั้งหมดในหน่วยเซลล์

สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิทัศน์ เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมคือ

1. ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สามารถปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมกับชนิดกับการเกิดปฏิกิริยาได้ หลายประเภท

2. ซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวใช้ทำปฏิกิริยาได้มาก เนื่องจากเป็นรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีตำแหน่งว่องไว (Active site) บนพื้นผิวสูง และสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยาสามารถเข้าไปถึงตำแหน่งว่องไวได้มากที่สุด

3. ซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ ทำให้มีความแข็งแรง

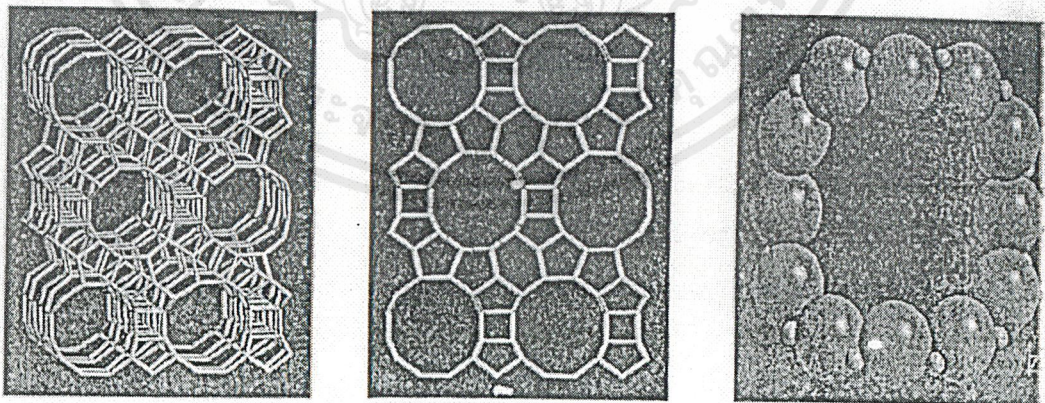
4. มีความทนทานการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิ

โครงการพิเศษนี้ได้นำซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น ฟีนอลและอะซิโตน โดยจะทำการศึกษการสลายตัวของ ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่เกิดขึ้นกับซีโอไลต์ทั้ง 4 แบบ ดังนี้

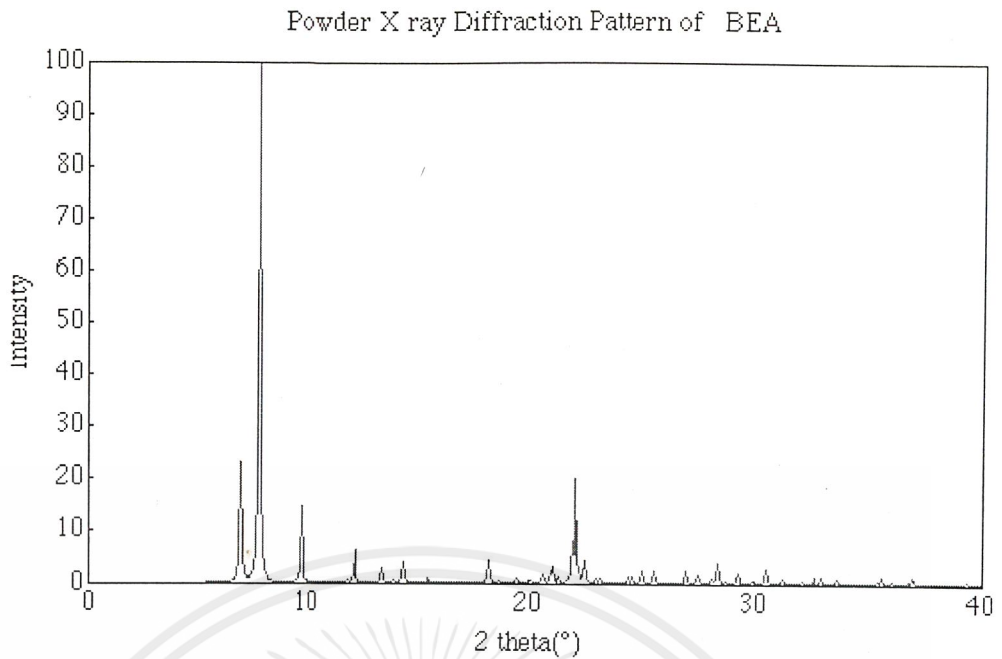
1. H - Beta
2. H - Mordenite
3. Ti - Beta
4. Ti - Mordenite

1. ซีโอไลต์บีตา

โครงสร้างผลึกเป็นแบบรูปทรงเตตระโกนอล ( $a=12.7, b=26.4 \text{ \AA}$ ) รูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ ( 12-T ring )  $7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$  มีโครงสร้างเป็นแบบท่อระบบเปิดสามทิศทาง มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาประมาณ 20-1,000 ประกอบมาจาก secondary building unit ของ d4R , 5-3 มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{Na}_n [ \text{Al}_n \text{Si}_{64-n} \text{O}_{128} ]$  เมื่อ  $n < 7$



รูป 2.4 ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของซีโอไลต์บีตา (BETA) [5]



รูป 2.5 Powder X Ray Diffraction Pattern Of BEA [4]

มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น

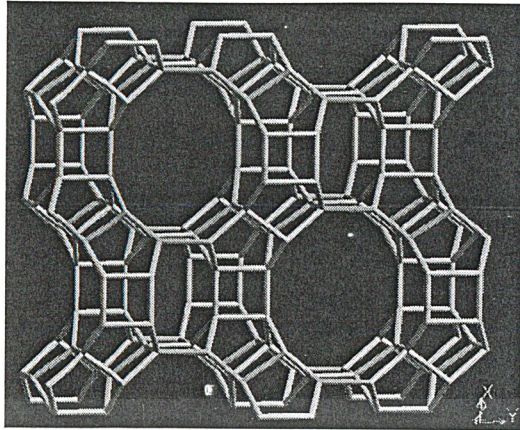
1. ปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking)
2. ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของสารประกอบอะโรมาติก เป็นต้น
3. ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของแวกซ์
4. ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวของสารประกอบอินทรีย์ เป็นต้น

## 2. ซีโอไลต์มอร์เตไนต์

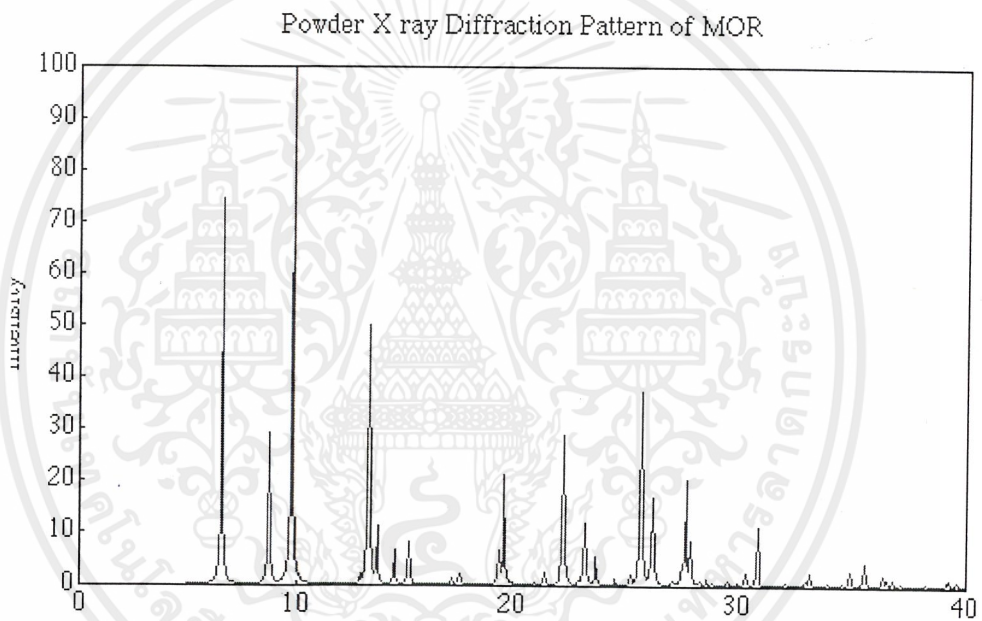
เป็นซีโอไลต์ที่มีปริมาณซิลิกาสูง (high silica) มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาตั้งแต่ 4.5-20 มีโครงสร้างผลึกเป็นรูปทรงแบบออร์โธโรมบิก ( $a=18.1$ ,  $b=20.5$ ,  $c=7.5$  Å) รูปทรงจุลภาคขนาดใหญ่ (12- T ring) สูตรโครงสร้างของผลึกเป็น  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  Secondary building unit มาจาก 5-1 เส้นผ่าศูนย์กลาง  $2.9 \times 5.7$  Å และ  $6.7 \times 7.0$  Å มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ ซึ่งมีขนาดรูพรุน 2 แบบ

1. ขนาดรูพรุนเล็ก (Small pore) จะมีปริมาณโซเดียมระหว่าง 4-6.5 % ของมอร์เตไนต์แห้ง อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาอยู่ระหว่าง 4.5-6.5 ปริมาตรของตาข่ายอยู่ระหว่าง  $2.76-2.80$   $\text{M}^3$  ดูดซับเฉพาะโมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางจลน์ ที่น้อยกว่า  $4.4 \times 10^{-10}$  m

2. ขนาดรูพรุนใหญ่ (Large pore) มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาระหว่าง 6.5-20 ปริมาตรของตาข่ายอยู่ระหว่าง  $2.47-2.79$   $\text{nm}^3$  ดูดซับเฉพาะโมเลกุลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางจลน์มากกว่า  $6.6 \times 10^{-10}$  m



รูป 2.6 ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของซีโอไลต์มอร์เตไนต์ [6]



รูป 2.7 Powder X ray Diffraction Pattern of MOR [4]

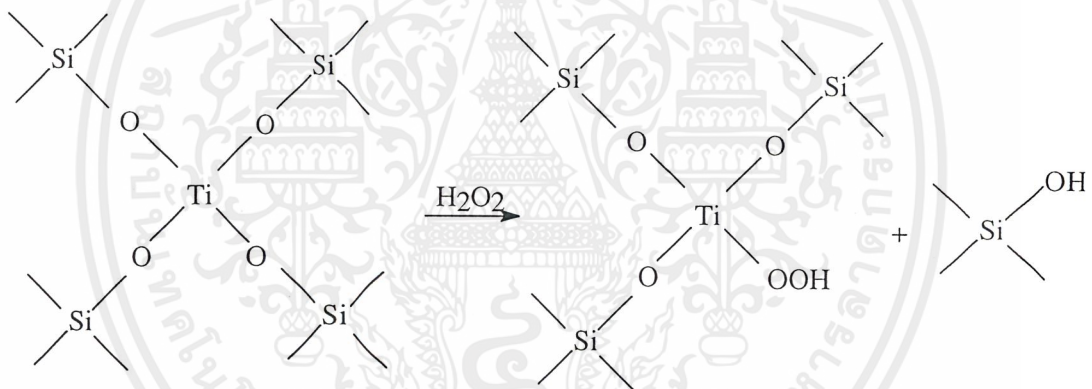
เนื่องจากมอร์เตไนต์ซีโอไลต์มีลักษณะพิเศษเด่น เช่น มีความเสถียรในการละลายกรด มีโครงสร้างที่เสถียรเมื่อทำปฏิกิริยาไฮเดรชัน จึงมักนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ ทางปิโตรเคมี เช่น ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบอะโรมาติกที่มีคาร์บอน 8 ตัว ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของนอร์มอลพาราฟิน ปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันปิโตรเลียมหนักไปเป็น แก๊สโซลีน และน้ำมันเชื้อเพลิง นิยมนำไปใช้ในโรงงานการ petroleum refineries petroleum

### 3. ซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดไนต์

เป็นซีโอไลต์ประเภทเดียวกันกับซีโอไลต์มอร์เดไนต์ คือมีเฟรมเวิร์คเป็นแบบเดียวกันแต่ภายในเฟรมเวิร์คจะมีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบอยู่ ซึ่งในการสังเคราะห์ ไททาเนียมมอร์เดไนต์ซีโอไลต์นี้เรานิยมทำโดยอาศัยเทคนิคการสลายตัวกลายเป็นไอของโลหะที่ระเหยเป็นไอได้ (chemical vapor deposition : CVD) โดยให้อุณหภูมิแก่สารละลายไททาเนียมคลอไรด์ประมาณ 90 องศาเซลเซียสจนระเหยเป็นไอ จากนั้นไอของสารจะผ่านเข้าไปควบแน่นภายในรูพรุนของซีโอไลต์ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า

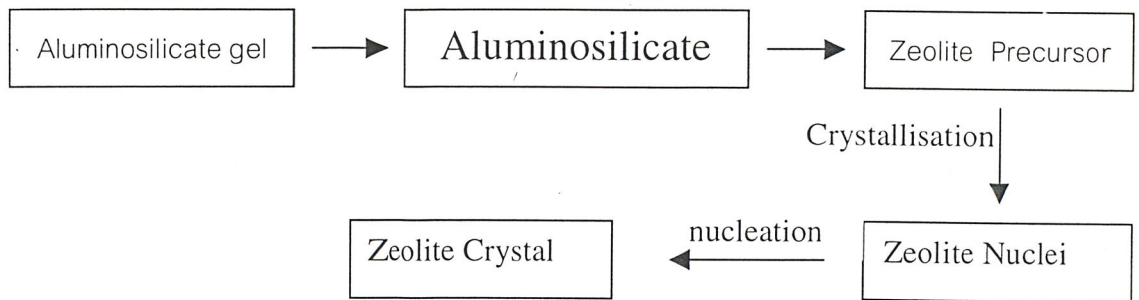
### 4. ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา

เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบเดียวกันกับซีโอไลต์บีตา ภายในโครงสร้างจะมีไททาเนียมอยู่ด้วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้ดีกว่าอยู่ในรูป ไททาเนียมออกไซด์ตามธรรมชาติ



#### ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์

การเกิดซีโอไลต์เริ่มจากสารประกอบของซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายกรดเป็นสารละลายหรือเจล การที่ซิลิกอนจะละลายออกมาเป็นสารละลายได้จะต้องใช้สถานะที่มีค่าความเป็นเบสสูง จากนั้นซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมที่เป็นสารละลายซึ่งมีความไม่เสถียร จะจับตัวเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดเท่าที่จะทำได้ซึ่งเป็น สี่ (Precursor) ของซีโอไลต์ (โครงสร้างทฤษฎีมรูปร่างต่าง ๆ) จากนั้น สี่ซีโอไลต์ จะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์เล็ก ๆ ซึ่งมีโครงสร้างเดียวกับซีโอไลต์ เหล่านี้จะประกอบไปด้วยเซลล์หน่วย (Unit cell) ของซีโอไลต์ซึ่งมีโครงสร้างเดียวกับซีโอไลต์ที่จะสังเคราะห์ จากนั้นจะเป็นช่วงที่เกิดการโตของผลึก ทำให้ผลึกของซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้น



### 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 กล่าวคืออัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเป็นตัวกำหนดโครงสร้างซีโอไลต์ คือ ถ้าปริมาณของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงมากจะเป็นผลให้เกิดโครงสร้างที่เป็นช่อง (Channels Structure) เช่น Mordenite แต่ถ้ามีปริมาณของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำมักจะเป็นผลให้เกิดโครงสร้างแบบโพรง (Cage Structure) เช่น ซีโอไลต์เอ (Zeolite A) และซีโอไลต์เอ็กซ์ (Zeolite X) เป็นต้น

นอกจากนั้นอัตราการเกิดผลึกยังขึ้นกับอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาอีกด้วย กล่าวคือในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาของเจลต่ำ จะมีอัตราในการตกผลึกเร็วเนื่องจากอะลูมิเนียมในโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสีหน้าจะแสดงประจุลบ จึงถูกเหนี่ยวนำโดยไอออนบวกที่ใช้สังเคราะห์ให้เกิดเป็นนิวเคลียส (Nucleus) ของซีโอไลต์ได้ง่ายกว่าเจลที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูง

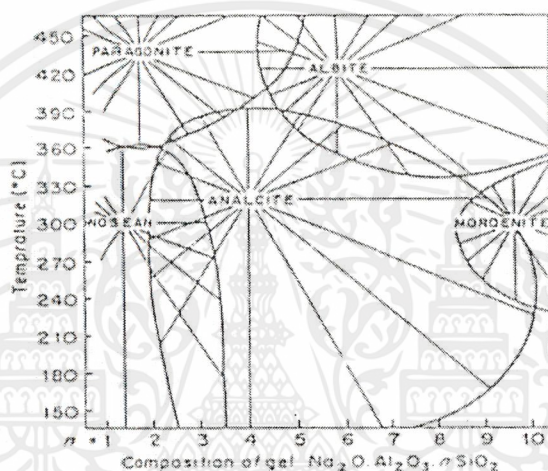
#### 2. ความเป็นกรด - เบส

ซิลิกอนสามารถละลายได้ดีที่ค่าความเป็นเบสของสารละลายสูง ๆ ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงต้องใช้สารละลายที่มีค่าความเป็นพีเอชสูง เพราะจะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายออกมาเป็นสารละลายได้ดี เมื่อซิลิกอนละลายออกมาเป็นสารละลายก็

จะเกิดการตกผลึกของซีโอไลต์ แต่สารละลายไม่ควรมีความเป็นเบสสูงเกินไป เพราะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในรูปสารละลายไม่สามารถตกผลึกเป็นซีโอไลต์ได้

### 3. อุณหภูมิและความดัน

อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยพบว่าที่อุณหภูมิและความดันต่างกันมีผลทำให้ผลึกซีโอไลต์ที่ได้ต่างกันดังรูปที่ 2.1 พบว่าที่องค์ประกอบเจล (Gel Composition) เดียวกัน เมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่างกันจะทำให้ได้ ซีโอไลต์ที่ต่างชนิดกัน เช่น ที่องค์ประกอบของเจล n เท่ากับ 6 สามารถสังเคราะห์ Analcite ได้ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส จะได้ Albite

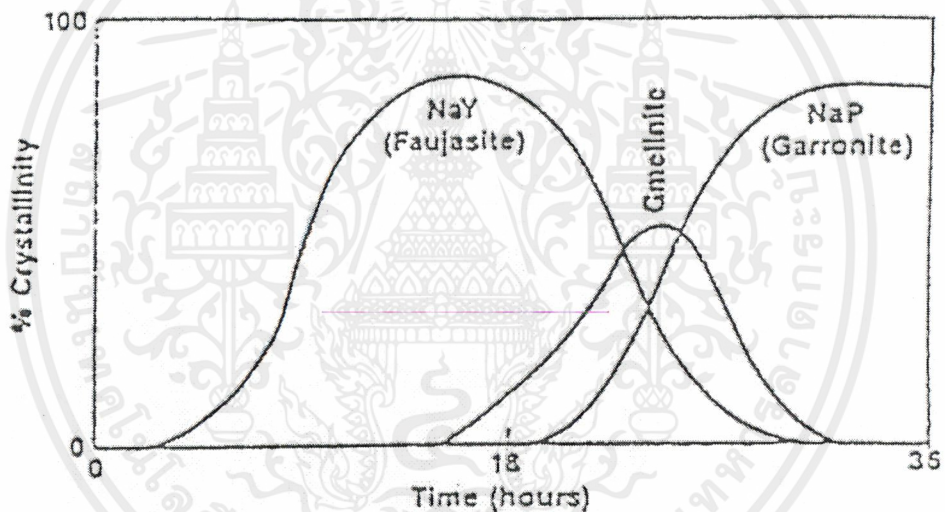


รูป 2.8 ความสัมพันธ์ของปริมาณต่าง อะลูมินาและซิลิกาในรูปเจลกับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ [4]

นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ยังเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการตกผลึกโดยที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงจะมีผลให้ระยะเวลาสั้นกว่าการใช้อุณหภูมิต่ำ เช่น ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X ดังรูป พบว่าที่อุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์ถึง 13 วัน แต่ที่อุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการสังเคราะห์เพียง 2 วัน

#### 4. ระยะเวลาของการเกิดผลึก

ระยะเวลาในการตกผลึกของซีโอไลต์ต้องอยู่ในช่วงที่เหมาะสม โดยการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่สภาวะหนึ่ง ๆ ระยะเวลาจะเป็นตัวกำหนดปริมาณและชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น กล่าวคือ มีช่วงหนึ่งเท่านั้นที่เกิดเป็นผลึกที่ต้องการและได้ประมาณผลึกสูงสุด ดังนั้นจึงต้องมีการกำหนดระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลึกของซีโอไลต์ในปริมาณมาก โดยระยะเวลาในการตกผลึกมีผลทำให้ปริมาณของซิลิกาและอะลูมินาในเจล สารละลายและผลึกเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นานเกินไปจะเกิดซีโอไลต์ชนิดอื่น ๆ ขึ้น ดังรูป เช่น ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY มีจุดเกิดผลึกที่มากที่สุดที่เวลา 18 ชั่วโมง จะทำให้เกิดซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่ง คือ Gmelinite แล้วเกิดเป็นซีโอไลต์ P ตามลำดับ หรือถ้าเลือกระยะเวลาไม่เหมาะสมอาจเกิดของผสมของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดซึ่งการเกิดซีโอไลต์หลายชนิดในเวลาเดียวกัน เราเรียกว่า Multiphase Crystallization



รูป 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณและชนิดของซีโอไลต์กับระยะเวลาในการเกิดผลึก ของซีโอไลต์ที่เปลี่ยนไป [5]

ระยะเวลาที่ใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์แบ่งได้เป็น 2 ช่วงคือ

1. ช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) เป็นช่วงเวลาที่ทำให้ของผสมเกิดเป็นนิวเคลียสของผลึกหรือเกิดกระบวนการนิวเคลียสขึ้น (Nucleation) ในช่วงเวลานี้เป็นตัวกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ โดยการเกิดนิวเคลียสจะมีการดึงเอา Precursor และโครงสร้างทุติยภูมิจากสารละลายเข้ามารวมกันเป็น นิวเคลียส ถ้านิวเคลียสไม่มีความเสถียรจะละลายกลับไปเป็นสารละลายเช่นเดิม เจลที่ใช้สังเคราะห์มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงจะมีช่วงเวลานี้นาน

กว่าเจลที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำ เนื่องจากมีอัตราการก่อนิวเคลียสต่ำ การกวนของผสมไว้ที่อุณหภูมิห้องก่อนการสังเคราะห์เป็นการทำให้ได้อายุ Aging จะช่วยลดเวลาในการเหนี่ยวนำได้ซึ่งจะช่วยลดระยะเวลาของการตกผลึก จากการศึกษาถึงอิทธิพลของการกวนของผสม ก่อนทำการตกผลึกซีโอไลต์ NaA พบว่าที่ปริมาณผลึกขนาดเดียวกัน เจลที่ทำการกวนใช้เวลาในการสังเคราะห์ เร็วขึ้น

2. ช่วงก่อผลึก (Crystal Growth) ช่วงเวลานี้เป็นที่เกิดต่อจากช่วงเหนี่ยวนำ โดยผลึกจะต้องมีขนาดวิกฤตจึงจะเกิดการก่อตัวของผลึกต่อไป ช่วงอุณหภูมิและความเป็นเบสที่สูงขึ้นจะทำให้อัตราการก่อผลึกเพิ่มขึ้นด้วย

#### 5. สารประกอบเทมเพลต (Template Compound)

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่กำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ได้โดยตรงอีกประการหนึ่งคือ สารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ในเจลที่สังเคราะห์ ซึ่งเรียกว่าเทมเพลต (Template) โดยสารประกอบเทมเพลตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

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

#### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. งานวิจัยนี้เป็นของ Langley ชาวอังกฤษ ได้ทำการสลายตัวควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยนำสารตั้งต้นที่เป็นควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ผสมกับสารละลายอะซิโตน 50 – 90 ไมลต่อไมลของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ฟีนอลและอะซิโตน เป็นปริมาณมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์รวมที่ได้ และยังมีผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่มีประโยชน์รองลงมา คือ อัลฟาเมทิลสไตรีน ( $\alpha$ -methyl styrene) และอื่น ๆ ในปริมาณน้อยมาก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดซัลฟิวริกเจือจาง ผสมสารละลายตั้งต้น ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ กรดซัลฟิวริก และอะซิโตนไหลผ่านเข้าไปใน Reactor คนละลายและมาผสมกันที่ Reactor ซึ่งมีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 80-90 องศาเซลเซียสเพื่อให้อะซิโตนผสมในสารละลายเกิดระเหยขึ้นเป็นไอหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดส่วนที่เป็นวัฏภาคของเหลวจะไหลออกสู่ท่อด้านล่างของปลาย Reactor และวัฏภาคไอจะไหลขึ้นสู่ท่อด้านบนเพื่อส่งไปควบแน่นและนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาอีกที [6]

2. งานวิจัยเรื่องการสังเคราะห์ไทเทเนียมบีตา โดย S.Krijinen, P.Sanchez, B.T.F.Jakobs, J.H.C.van Hooff ได้นำ  $\text{NH}_4$ -Beta ที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 37.5 ทำ dealumination โดยใช้กรดออกซาลิกหรือกรดไนตริกที่เข้มข้น 1, 4 และ 7 โมลาร์เป็นตัวสกัดอะลูมิเนียมออกมาพบว่าสามารถชะอะลูมิเนียมได้ 50-90% และสารตัวอย่างที่ทำ dealumination ยังคงมีรูปแบบ XRD (X-ray diffraction pattern) กับปริมาณของ micropore เกือบจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ  $\text{NH}_4$ -Beta แสดงว่าการสกัดโดยกรดไม่มีผลกระทบต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์และโครงสร้างของ micropore นอกจากนี้การทำ calcined ซีโอไลต์ที่ผ่านการอะลูมิเนียมในชั้นที่อุณหภูมิ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมงภายใต้สภาวะที่มีการไหลของอากาศทำให้เกิดองศา dealumination มากกว่าสารที่ไม่ทำ calcination และกรดที่มีความเข้มข้นมากทำให้ปริมาณอะลูมิเนียมลดลงมากขึ้น หลังจากนั้นทำไทเทเนชันโดยมี ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยากับซีโอไลต์ที่สกัดอะลูมิเนียมออกโดยใช้ CVD (Chemical Vapor Deposition) อุณหภูมิที่ใช้เท่ากับ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  และมีอัตราการไหลของไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เท่ากับ 6 ลิตรต่อชั่วโมง จากการศึกษา FT-IR พบว่าซีโอไลต์ที่ทำการสกัดอะลูมิเนียมออกมีความเข้มพีกของหมู่ไฮดรอกซิลที่  $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  มากขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมิเนียมมากขึ้น (Alลดลง) แต่เมื่อนำไปทำไทเทเนชันพบว่า Ti-Beta มีความเข้มพีกของหมู่ไฮดรอกซิลลดลง แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาไทเทเนชันขึ้นจริง [7]

3. งานวิจัยเรื่องการผลิตฟินอลของ Chang et al. ใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เปลี่ยนเป็นฟินอลและอะซิโตน ให้ผลผลิตมากอัตราการเปลี่ยนแปลงของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สูง และมีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เพราะซีโอไลต์บีตา มีความต้านทานการเกิดไค้ดี ซึ่งไค้ที่เกิเกิดขึ้นจะลดการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้มีความเฉพาะเจาะจงน้อยลง [8]

4. งานวิจัยเรื่องอันตรกิริยาระหว่าง ตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการสลายตัวของไอโซโพรพานิล แนพทาซีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (2-IPNHP) เป็น 2-Naphthol และ Acetone ของ Fatma Gul Boyaci; Serpil Takac และ Tuncer H. Ozdamar ในการวิจัยนี้ได้ทำการสลายตัวของ 2-IPNP โดยศึกษาตัวทำละลาย 8 ชนิดและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด 3 ชนิด ได้แก่ กรดซัลฟูริก กรดออกซี (Oxyacid)  $\text{HClO}_4$  และ ตัวทำละลายที่ใช้สามารถแบ่งเป็น

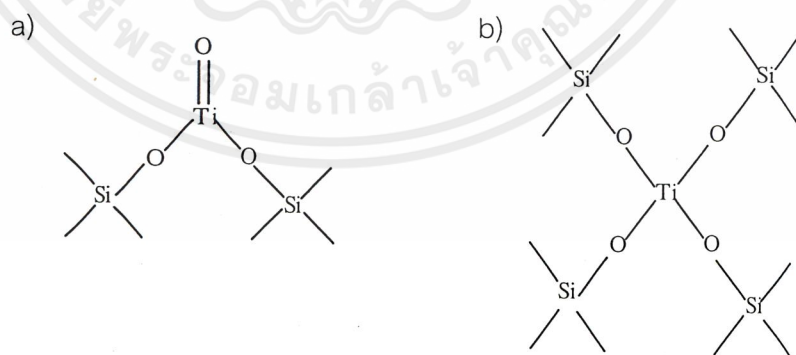
- Aprotic solvent ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ ได้แก่ อะซิโตนกับโพรพิลอะซิเตต

- Aprotic solvent ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ได้แก่ ไนโตรเบนซีนและอะซิโตไฟโวลล์
- Protogenic solvent ได้แก่ กรดอะซิติก
- Amphiprotic solvent ได้แก่ เมทานอล

พบว่าอัตราการสลายตัวของ 2-IPNHP กรดไฮโดรคลอริก และอัตราการผลิต 2-Naphthol เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มไดโพลโมเมนต์ ของ Aprotic solvent และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อใช้กรดอะซิติก ซึ่งเป็น Protogenic solvent และไนโตรเบนซีนที่เป็น Aprotic solvent อัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยสุด เมื่อใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย จากผลการทดลองกรดอะซิติกและ  $\text{HClO}_4$  คือตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย การผลิต 2-Naphthol ที่ดีที่สุดตามลำดับโดยให้ผลผลิตของ 2-Naphthol 61% เมื่อใช้กรดอะซิติกเข้มข้น  $0.114 \text{ M/dm}^3$  กรด  $\text{HClO}_4$   $1.078 \text{ M/dm}^3$  [9]

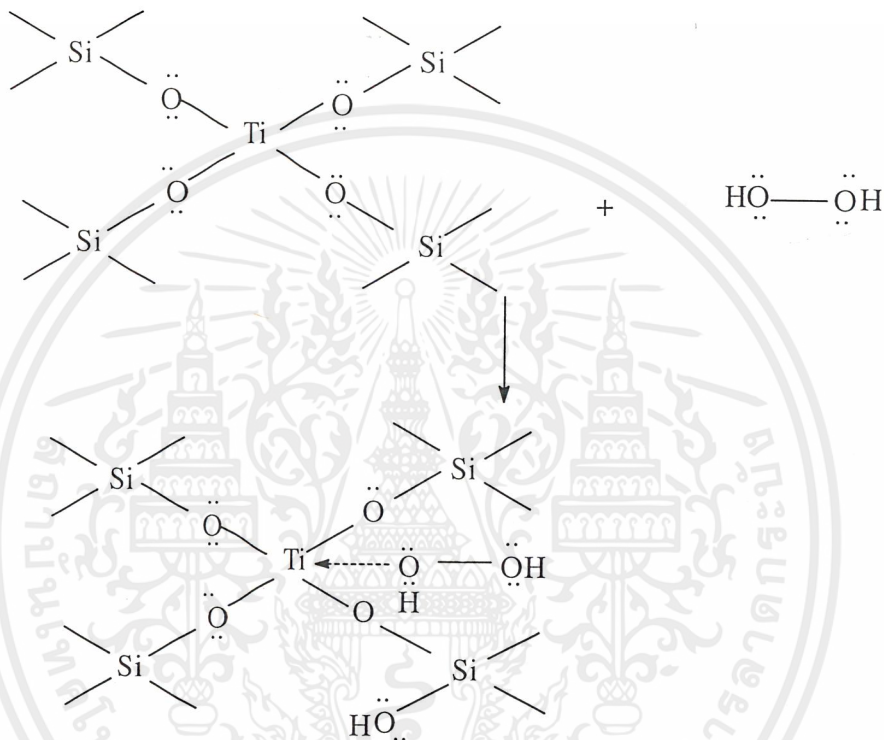
### ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ

ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ เป็นสารประกอบประเภทเมทาลอซิลิเกต (metallo-silicate) หรือ เมทาลออะลูมิโนซิลิเกต ซึ่งในการสังเคราะห์นั้น ไททาเนียมจะเข้าไปแทนที่ซิลิกอนในโครงสร้าง แต่จะไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เดิมเปลี่ยนไป เช่นซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) จะมีโครงสร้างแบบ MFI ซึ่งเหมือนกับ ZSM-5 ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา เป็นต้น แต่ปริมาณไททาเนียมจะมีผลต่อปริมาณของรูพรุน เนื่องจากความยาวของพันธะ Si-O ไม่เท่ากับ Ti-O โดยได้มีผู้ทำการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณไททาเนียมจะทำให้ปริมาณของรูพรุนมากขึ้น [10] แต่ปริมาณไททาเนียมที่จะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างจะต้องมีค่าที่เหมาะสม ถ้ามากเกินไปไททาเนียมที่ใส่เข้าไป จะอยู่ในรูปของออกไซด์

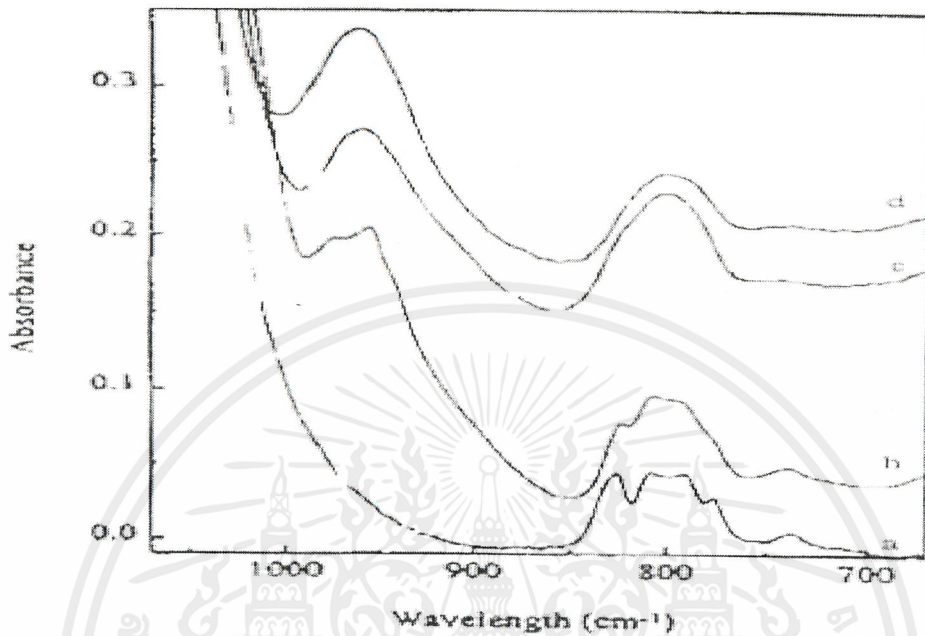


รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะไททาเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ a) แสดง Titanyl group (Species I) ที่พื้นผิว b) แสดงโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Species II) ของไททาเนียมภายในซีโอไลต์

ไททานเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ได้มีผู้ทำการศึกษาพบว่า จะเกิดได้ 2 แบบ คือมีลักษณะเป็น Titanyl group ดังแสดงในรูป 2-1a (Species I) หรือมีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ดังรูป 2-1b (Species II) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่วงไวของซีโอไลต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้ดังสมการ



ตำแหน่งที่วงไวในซีโอไลต์สามารถตรวจสอบได้โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (IR หรือ FT-IR) ซึ่งจะพบตำแหน่งพีคที่  $960-970\text{ cm}^{-1}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดง Infrared spectrometer ของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ จากล่าง a) pure silica b) Ti-Beta (1.03 Ti/uc) c) high silica (Si/Al > 700) d) Ti-Beta (1.63 Ti/uc) [10]

นอกจากนั้นยังพบว่าซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ จะเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อเทียบกับไทเนียมออกไซด์

## บทที่ 3

## ขั้นตอนการดำเนินงาน

## สารเคมีและอุปกรณ์

## สารเคมี

1. ซีโอไลต์บีตา (HSZ 930 NHA)
 

ประเภทของไอออนบวก	NH <sub>4</sub> ( มีเทมเพลม )
ปริมาณโซเดียมออกไซด์ ( wt% )	< 0.05
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27
ขนาดของผลึก	0.02-0.04 ไมครอน
ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย	3-6 ไมครอน
พื้นที่ผิว	630 ตารางเมตรต่อกรัม
2. ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ ( HSZ 660 HOA )
 

ประเภทของไอออนบวก	H
ปริมาณโซเดียมออกไซด์	<0.1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
ขนาดของผลึก	0.1-0.5 ไมครอน
ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย	10-12 ไมครอน
พื้นที่ผิว	400 ตารางเมตรต่อกรัม
3. สารละลายกรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) เข้มข้น 69-71 % โดยน้ำหนัก ( BAKER Analyzed Reagent )
4. สารละลายกรดซัลฟูริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) เข้มข้น 95-97 % โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ ( MERSK )
5. สารละลายแอมโมเนีย (NH<sub>4</sub>OH) เข้มข้น 30 % โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ ( CARLO ERBA )
6. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 37 % โดยน้ำหนัก (CARLO ERBA)
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (CARLO ERBA)
8. คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) เข้มข้น 80 % โดยน้ำหนักในคิวมีน ( FLUKA )
9. อะซีโตน (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA)
10. ฟีนอล (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)
11. คิวมีน (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>) เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA)
12. เตตระบิวทิลออร์โธบิวทิลไททานेट (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti) ( FLUKA )

13. กรดบอริก (  $H_3BO_3$  ) (CARLO ERBA )
14. อะซิโตฟีโนน (  $C_8H_8O$  ) ( FLUKA )
15. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้มข้น 30 % โดยน้ำหนักในน้ำ (  $H_2O_2$  )  
เกรดวิเคราะห์(CARLO ERBA )
16. แอมโมเนียมคลอไรด์ (  $NH_4Cl$  ) (CARLO ERBA )
17. สารละลายกรดอะซิติก ( BAKER Analyzed Reagent )

#### อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
2. คอนเดนเซอร์ (condensor) พร้อมสายยาง
3. แท่งแม่เหล็ก
4. แท่งแก้วคน
5. เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า
6. เทอร์โมมิเตอร์
7. ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 , 250 ,100 มิลลิลิตร
8. ปีกเกอร์ขนาด 1000, 500, 50 มิลลิลิตร
9. เครื่องวัด pH (pH meter)
10. สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 และ 7
11. บิวเรตต์ขนาด 25 มิลลิลิตร
12. ปิเปตขนาด 1,5,10,25 มิลลิลิตร
13. ซ้อนตักสาร
14. กรวยกรอง
15. กระดาษกรองเบอร์ 1
16. กระจกนาฬิกา
17. หลอดหยด
18. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction, XRD )
19. เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจน ( Autosorb1 –C )
20. เตาเผา ( tube furnace )
21. เครื่องเหวี่ยงตกตะกอน รุ่น SANYO
22. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ( FT-IR ) รุ่น IFS28,Bruker
23. เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ รุ่น SRS 3400, Bruker
24. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ( Gas Chromatography ,GC )

25. เครื่องอัดตัวอย่าง HERZOG
26. เครื่องบดผสม ROCKLABS

## ขั้นตอนการวิจัย

ขั้นตอนการวิจัยแบ่งเป็น 2 ส่วนดังนี้

- ตอนที่ 1      ขั้นตอนการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์
- 1.1      การปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์บีตา (  $\text{NH}_4$ -Beta ) และซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ ( H-MOR ) ให้มีความเป็นกรด
  - 1.2      การกำจัดอะลูมิเนียม ( Dealumination ) ของ  $\text{NH}_4$ -Beta และ H-MOR
  - 1.3      การทำปฏิกิริยาไททานเนชัน ( Titanation ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการกำจัดอะลูมิเนียม
  - 1.4      การตรวจสอบซีโอไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติแล้วได้ด้วยเทคนิคต่างๆ

ตอนที่ 2      ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบต่อเนื่องในสภาวะก๊าซ

- 2.1      ศึกษาผลของ active site และโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีต่อการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบต่อเนื่องในสภาวะก๊าซโดยใช้ซีโอไลต์บีตา ( H-Beta ) ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ ( H-MOR ) ซีโอไลต์บีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม ( De Beta ) ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม ( De MOR ) ซีโอไลต์ไททานเนียมบีตา ( Ti-Beta ) และซีโอไลต์ไททานเนียมมอร์เดนไนต์ ( Ti-MOR )
- 2.2      ศึกษาผลของเวลาที่มีต่อการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบต่อเนื่องในสภาวะก๊าซ
- 2.3      ศึกษาผลของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่มีต่อการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบต่อเนื่องในสภาวะก๊าซ

## วิธีการวิจัย

ตอนที่ 1      การปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

- 1.1      การปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์บีตา (  $\text{NH}_4$ -Beta ) และซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ ( H-MOR ) ให้มีความเป็นกรด

ซึ่งน้ำหนัก  $\text{NH}_4$ -Beta จากนั้นบรรจุซีโอไลต์ลงในภาชนะที่ใช้เผาและนำไปวางในเตาเผาแบบท่อ ตั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที มีอากาศเป็นตัวพาความร้อนด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 70 มิลลิลิตรต่อนาทีให้ความร้อนเป็นเวลา 5 ชั่วโมงเมื่อทำการเผาเสร็จ ทำให้คอลัมน์เย็นลงจนมีอุณหภูมิประมาณ 30

องศาเซลเซียสโดยมีก๊าซไนโตรเจนไหลผ่านตลอดเวลาจากนั้นนำซีโอไลต์ปีตาที่ได้ไปซังน้ำหนักทำการทดลองเช่นเดิมแต่เปลี่ยนเป็น H-Mordenite

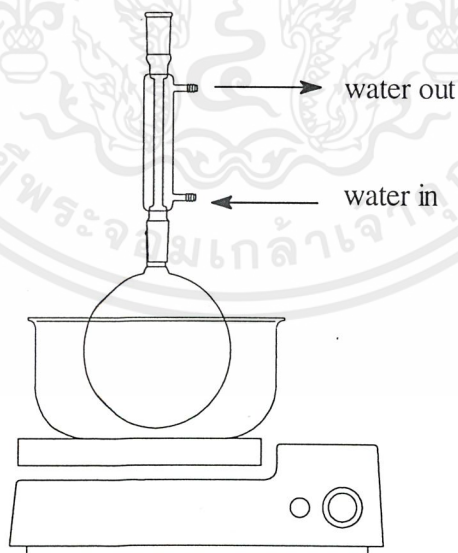
## 1.2 การกำจัดอะลูมิเนียม ( Dealumination ) ของ NH<sub>4</sub>-Beta และ H-Mordenite

### 1.2.1 เตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 7 โมลต่อลิตร

ตวงสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 70 % โดยน้ำหนักด้วยกระบอกตวงปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตรจำนวน 200 มิลลิลิตรลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร

### 1.2.2 การกำจัดอะลูมิเนียมของ NH<sub>4</sub>-Beta

ซัง NH<sub>4</sub>-Beta 10 กรัมใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตรจากนั้นเติมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 7 โมลต่อลิตรจำนวน 100 มิลลิลิตร ใส่แท่งแม่เหล็กลงในขวดก้นกลม Reflux เป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยทำการตั้งอุปกรณ์ดังรูป 3.1 เมื่อทำการ Reflux เสร็จแล้วกรองสารละลายที่ได้ด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน และทำให้ซีโอไลต์ที่ได้เป็นกลางโดยการล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น ทดสอบโดยใช้กระดาษลิตมัสสีน้ำเงินจนกระดาษลิตมัสไม่เปลี่ยนสี จากนั้นนำซีโอไลต์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และซังน้ำหนักที่ได้ เก็บซีโอไลต์ส่วนหนึ่งใส่ขวดพลาสติกเพื่อทำการศึกษาคต่อไป และนำซีโอไลต์ส่วนที่เหลือไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสในอากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่ออนาที จะได้ซีโอไลต์ปีตาที่ผ่านการกำจัดอะลูมิเนียมเรียบร้อยแล้ว ( De Beta ) แล้วทำการเก็บ De Beta ที่ได้จากการเผาใส่ขวดพลาสติกเพื่อทำการศึกษาคต่อไป



รูป3.1 การตั้งอุปกรณ์ของปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมของ NH<sub>4</sub> - Beta

### 1.2.3 ปฏิบัติการกำจัดอะลูมิเนียมของ H-MOR

ทำการเตรียมเช่นเดียวกับข้อ 1.2.2 แต่เปลี่ยนซีโอไลต์เป็น H-MOR เมื่อทำปฏิบัติการเรียบร้อยแล้วจะได้ซีโอไลต์มอร์ดไนต์ที่ผ่านการกำจัดอะลูมิเนียม (De MOR)

## 1.3 การทำปฏิบัติการไทเทเนชัน

### 1.3.1 การทำปฏิบัติการไททาเนชันของซีโอไลต์บีตา

ซึ่ง De Beta ที่ไม่ได้ทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจำนวน 7.2956 กรัมใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นซึ่งเตรียมน้ำไททาเนต (  $Ti(OC_4H_9)_4$  ) จำนวน 3.4854 กรัมใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตรจะได้สารละลาย peroxide titanate ซึ่งมีสีส้มเจือจางสารละลายที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายนี้ลงในขวดก้นกลมข้างต้น ใส่แท่งแม่เหล็กลงไปทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 19 ชั่วโมง หลังจากปั่นกวนสารละลายเสร็จแล้วกรองสารละลายที่ได้ด้วยเครื่องเหวี่ยงตกตะกอนด้วยความเร็วรอบ 2100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที นำตะกอนสีเหลืองที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

จากนั้นนำตะกอนที่อบแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสโดยมีอากาศเป็นตัวพาความร้อนด้วยอัตราการไหล 70 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อทำการเผาเสร็จทำให้คอลัมน์เย็นลงจนมีอุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียสโดยมีก๊าซไนโตรเจนไหลผ่านตลอดเวลา ล้างซีโอไลต์ไททาเนชันบีตา (Ti-Beta) ที่ได้ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30 % โดยน้ำหนัก กรองสารละลายด้วยเครื่องเหวี่ยงตกตะกอน ล้างซีโอไลต์จนสารละลายที่ได้เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นไม่มีสี จากนั้นล้างซีโอไลต์ Ti-Beta ต่อด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 3 โมลาร์กรองสารละลายด้วยเครื่องเหวี่ยงตกตะกอน นำสารละลายที่ได้มาหยดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30 % โดยน้ำหนักล้างซีโอไลต์ Ti-Beta จนกระทั่งสารละลายที่ได้เมื่อหยดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30 % โดยน้ำหนักแล้วไม่มีสีเหลือง นำซีโอไลต์ Ti-Beta ที่ผ่านการล้างแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เก็บซีโอไลต์ Ti-Beta ใส่ขวดพลาสติกเพื่อทำการศึกษาต่อไป

### 1.3.2 การทำปฏิบัติการไททาเนชันของซีโอไลต์มอร์ดไนต์

ทำการเตรียมเช่นเดียวกับข้อ 1.3.1 แต่ใช้ De MOR

## 1.4 การตรวจสอบซีโอไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติแล้วด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ H - Beta , H- MOR, De Beta, De MOR, Ti - Beta และ Ti - Mordenite

1.4.2 ศึกษาความเป็นผลึกและขนาดของโพรงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X Ray powder diffraction, XRD ) โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกโตรมิเตอร์ มีแหล่งกำเนิดแสงคือ  $CuK\alpha$

สภาวะที่ใช้ตรวจวัดซีโอไลต์ปีตา คือ

Parameter Zeolite V20

Start 5.0 Stop 60.0 Step size 0.04 Time/Step 1 s

Def.Generator 40 KV, 40 mA

Divergence slit V20

Antiscattering slit V20

Detector slit out

T.S = 1

สภาวะที่ใช้ตรวจวัดซีโอไลต์มอร์เดนไนท์ คือ

Parameter Zeolite MTEC

Start 5.0 Stop 50.0 Step size 0.04 Time/Step 0.5 s

Def.Generator 30 KV, 30 mA

Divergence slit V20

Antiscattering slit V20

Detector slit in

T.S = 4

#### 1.4.2 การหาพื้นที่ผิวด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Autosorb – 1C)

ซีโอไลต์ประมาณ 10 มิลลิกรัมลงในหลอดแก้วจากนั้นนำหลอดแก้วที่บรรจุซีโอไลต์ต่อเข้ากับเครื่อง Autosorb-1C ทำการ out gas ที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 °C โดยใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา หลังจากที่ทำ out gas ผ่านแล้วให้ทำการ remove แล้วปรับความดันด้วยก๊าซฮีเลียม จากนั้นหาพื้นที่ผิวโดยให้ก๊าซไนโตรเจนดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการดูดซับเสร็จแล้วนำผลที่ได้มาคำนวณหาพื้นที่ผิวโดยสมการ BET

#### 1.4.3 การศึกษาหาปริมาณ Si ,Al และ Ti โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ( X-Ray fluorescence , XRF )

เตรียมสารตัวอย่างที่เป็นผงโดยวิธีอัดให้เป็นแผ่น (Pelletizing) โดยชั่งสารตัวอย่างจำนวน 0.5 กรัมและกรอบอริกจำนวน 4.5 กรัมใส่ลงในภาชนะสำหรับบดจากนั้นบดสารตัวอย่างด้วยเครื่องบดเป็นเวลา 3-5 นาที จนได้สารตัวอย่างละเอียด นำสารตัวอย่างที่บดแล้วใส่ในถ้วยอะลูมิเนียมสำหรับอัด แล้วนำไปอัดด้วยเครื่องอัดขนาด 100-120 ตันเป็นเวลา 5 นาทีจะได้สารตัวอย่างเป็นแผ่นแล้วนำสารตัวอย่างไปวางใน sample holder ทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ( X-Ray Fluorescence, XRF )

1.4.4 การศึกษาห่มุ่ฟังก์ชันของไททาเนียมในซีโอไลต์โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ( FT-IR )

ซึ่งสารตัวอย่างซีโอไลต์ให้มีน้ำหนักประมาณ 5-7 มิลลิกรัม จากนั้นทำการอัดสารตัวอย่างด้วยเครื่องอัดโดยใช้ความดัน 4-5 ตันเป็นเวลา 1 นาทีจะได้ตัวอย่างเป็นแผ่นบาง นำตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ( FT-IR )

1.4.5 การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดโดยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

1.4.5.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมโซเดียมเตตระโบรเอตเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร

ซึ่งโซเดียมเตตระโบรเอต (  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ) จำนวน 1.9078 กรัมลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นลงไปใช้แท่งแก้วคนให้เกิดการละลาย จากนั้นเทสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกริมาตรและเขย่าให้เข้ากัน

1.4.5.2 สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ปีเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % โดยน้ำหนัก จำนวน 9 มิลลิลิตรลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกริมาตรและเขย่าให้เข้ากัน

1.4.5.3 สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ปีเปตสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 29 % โดยน้ำหนัก จำนวน 14 มิลลิลิตรลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกริมาตรและเขย่าให้เข้ากัน

1.4.5.4 การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ปีเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร และเติมสารละลายโซเดียมเตตระโบรเอตลงในบิวเรต จากนั้นทำการจัดอุปกรณ์สำหรับการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมตริกดังรูป 3.3 ฉีดน้ำกลั่นล้างขั้วแก้วให้สะอาดและซับด้วยกระดาษทิชชูอย่างระมัดระวัง เทียบมาตรฐานเครื่องวัด pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 และ pH 7 ตามลำดับ ล้างขั้วให้สะอาดซับด้วยกระดาษทิชชู จุ่มขั้วในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ใส่แท่งแม่เหล็ก 1 อันแล้วกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า อ่านค่า pH ก่อนเติมสารละลายโซเดียมเตตระโบรเอต

ไทเทรตสารตัวอย่างโดยโซลาร์ละลายโซเดียมเตตระโบเรตครั้งละ 1 มิลลิลิตร จดบันทึกปริมาตรที่เติมและอ่านค่า pH แต่ละครั้ง บันทึกผลการทดลอง เมื่อ pH เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วให้เติมสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตครั้งละ 0.2 มิลลิลิตร ไทเทรตต่อไปจนกระทั่งปริมาตรสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตเป็น 2 เท่าของจุดยุติ ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งล้าง ขั้วให้สะอาดแล้วแช่ในน้ำกลั่น เขียนกราฟไทเทรตอนุพันธ์อันดับ 1

#### 1.4.5.4 การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

ปีเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร และเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกลงในบิวเรต จากนั้นทำการจัดอุปกรณ์สำหรับการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมตริกดังรูป 3.3 ฉีดน้ำกลั่นล้างขั้วแก้วให้สะอาดและซับด้วยกระดาษทิชชูอย่างระมัดระวัง เทียบมาตรฐานเครื่องวัด pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 และ pH 7 ตามลำดับ ล้างขั้วให้สะอาดซับด้วยกระดาษทิชชู จุ่มขั้วในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ใส่แท่งแม่เหล็ก 1 อันแล้วกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า อ่านค่า pH ก่อนเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

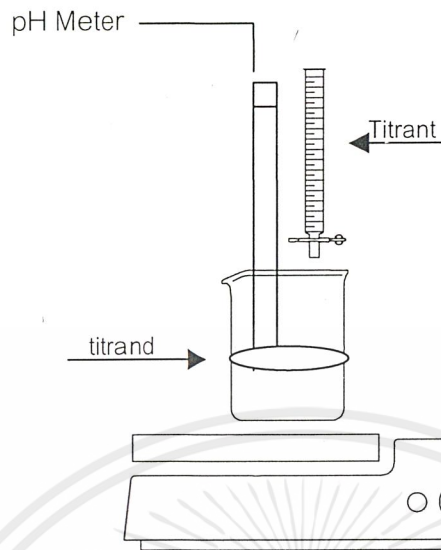
ไทเทรตสารตัวอย่างโดยโซลาร์ละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 1 มิลลิลิตร จดบันทึกปริมาตรที่เติมและอ่านค่า pH แต่ละครั้ง บันทึกผลการทดลอง เมื่อ pH เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วให้เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 0.2 มิลลิลิตร ไทเทรตต่อไปจนกระทั่งปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็น 2 เท่าของจุดยุติ ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง ล้างขั้วให้สะอาดแล้วแช่ในน้ำกลั่น เขียนกราฟไทเทรตอนุพันธ์อันดับ 1

#### 1.4.6 การไทเทรตหาความเป็นกรด

ชั่งซีไอไลต์หนัก 0.0750 กรัมลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นปีเปตสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรลงไปจำนวน 25 มิลลิลิตร เติมแอมโมเนียมคลอไรด์ลงไป 0.1 กรัม ให้ความร้อนแก่สารละลายข้างต้นที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นทำให้สารละลายเย็นจากนั้นกรองสารละลายด้วยเครื่องกรองลดความดัน โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วทำให้ซีไอไลต์เป็นกลางโดยล้างด้วยน้ำกลั่น ทดสอบด้วยกระดาษลิตมัสสีแดง

นำสารละลายที่กรองได้ไปใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตรและใส่แท่งแม่เหล็ก จากนั้นเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรลงในบิวเรต ทำการไทเทรตสารตัวอย่างโดยโซลาร์ละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 1 มิลลิลิตร จดบันทึกปริมาตรที่เติมและอ่านค่า pH แต่ละครั้ง บันทึกผลการทดลอง เมื่อ pH เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วให้เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 0.2 มิลลิลิตร ไทเทรตต่อไปจนกระทั่งปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

เป็น 2 เท่าของจุดยุติ ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง นำผลการทดลองที่ได้เขียนกราฟไทเทรตอนุพันธ์  
อันดับ 1



รูป 3.2 การตั้งอุปกรณ์ในการไทเทรชัน

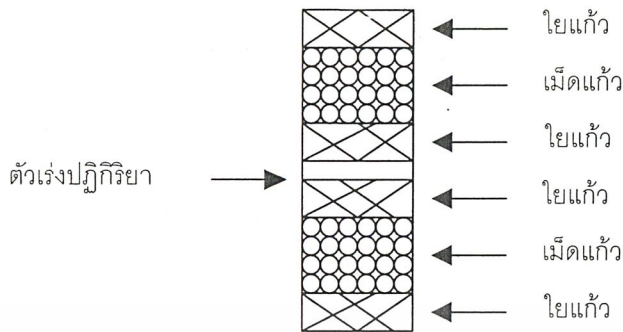
ตอนที่ 2 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบต่อเนื่อง

2.1 ศึกษาผลของ active site และโครงสร้างที่มีต่อการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตน  
ในสถานะก๊าซ

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ดังตาราง 3.1 ทำการบรรจุเยแก้ว เม็ดแก้ว และตัวเร่งปฏิกิริยา  
ลงในคอลัมน์ตามรูป 3.4 จากนั้นนำคอลัมน์ที่ได้มาประกอบเป็น reactor ดังรูป 3.5 ทำปฏิกิริยา  
โดยฉีดสารละลายควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % โดยน้ำหนักเข้า reactor ด้วยอัตรา  
การไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้ปั๊มเข็ม ( Syringe pump ) ขนาด 20 มิลลิลิตร อุณหภูมิใน  
การทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 30 นาที ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น  
โดยเทคนิค GC

ตาราง 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาตอน 2.1

การทดลองที่	ซีโอไลต์	น้ำหนัก ( g )
1	H-Beta	0.1
2	H-MOR	0.1
3	De Beta	0.1
4	De MOR	0.1
5	Ti-Beta	0.1
6	Ti-MOR	0.1



รูป 3.3 คอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

## 2.2 ศึกษาผลของเวลาที่มีต่อการเตรียมฟินอล โดยใช้ซีโอไลต์ Ti-Beta เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะก๊าซ

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Ti-Beta จำนวน 0.1494 กรัม ทำการบรรจุใยแก้ว เม็ดแก้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาลงในคอลัมน์ตามรูป 3.4 จากนั้นนำคอลัมน์ที่ได้มาประกอบเป็น reactor ดังรูป 3.5 ทำปฏิกิริยาโดยฉีดสารละลายควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % โดยน้ำหนักเข้า reactor ด้วยอัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้ปั๊มเข็ม ( Syringe pump ) ขนาด 20 มิลลิลิตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 30 นาที ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเทคนิค GC ทำการทดลองเช่นเดิมแต่เปลี่ยนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-Beta เป็น 0.0509 กรัม และ 0.024 กรัมตามลำดับ

## 2.3 ศึกษาผลของกรออะซิติกที่มีต่อการเตรียมฟินอลและอะซิโตนโดยใช้ซีโอไลต์ Ti-Beta และ Ti-MOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

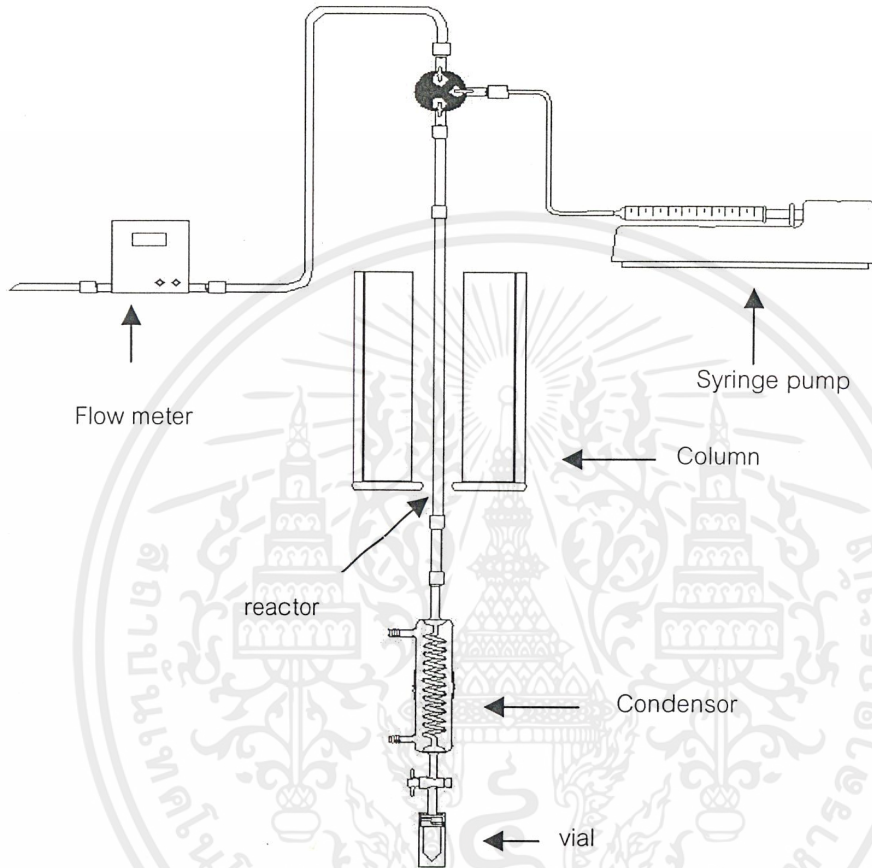
### 2.3.1 การเตรียมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรในกรออะซิติก

เปิดสารละลายควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 15 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยสารละลายกรออะซิติกจนถึงขีดบอกปริมาตร เขย่าสารละลายให้เข้ากัน

### 2.3.2 การทำปฏิกิริยาแตกสลายของควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสถานะก๊าซ

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Ti-Beta จำนวน 0.1 กรัม ทำการบรรจุใยแก้ว เม็ดแก้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาลงในคอลัมน์ตามรูป 3.4 จากนั้นนำคอลัมน์ที่ได้มาประกอบเป็น reactor ดังรูป 3.5 ทำปฏิกิริยาโดยฉีดสารละลายควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % โดยน้ำหนักเข้า reactor ด้วยอัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้ปั๊มเข็ม ( Syringe pump ) ขนาด 20

มิลลิลิตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 30 นาที ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเทคนิค GC จากน้ำทำการทดลองเช่นเดิมแต่เปลี่ยนชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Ti-MOR



รูป 3.5 รูปแบบ reactor ของการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ฉีด GC

อุณหภูมิ Front Injector	เท่ากับ 220	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ Middle Injector	เท่ากับ 220	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิของคอลัมน์ดังตาราง 3.2		

ตาราง 3.2 สภาวะของอุณหภูมิในคอลัมน์

Temp ( °C )	Rate ( °C )	Hold ( min )	Total time ( °C )
100		1	1
150	20	5	8.5

อุณหภูมิของ FID Detector เท่ากับ 200 องศาเซลเซียส  
 อัตราการไหลของก๊าซพา (ก๊าซไนโตรเจน) เท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที  
 คอลัมน์ที่ใช้ คือ DB-5.625



บทที่ 4

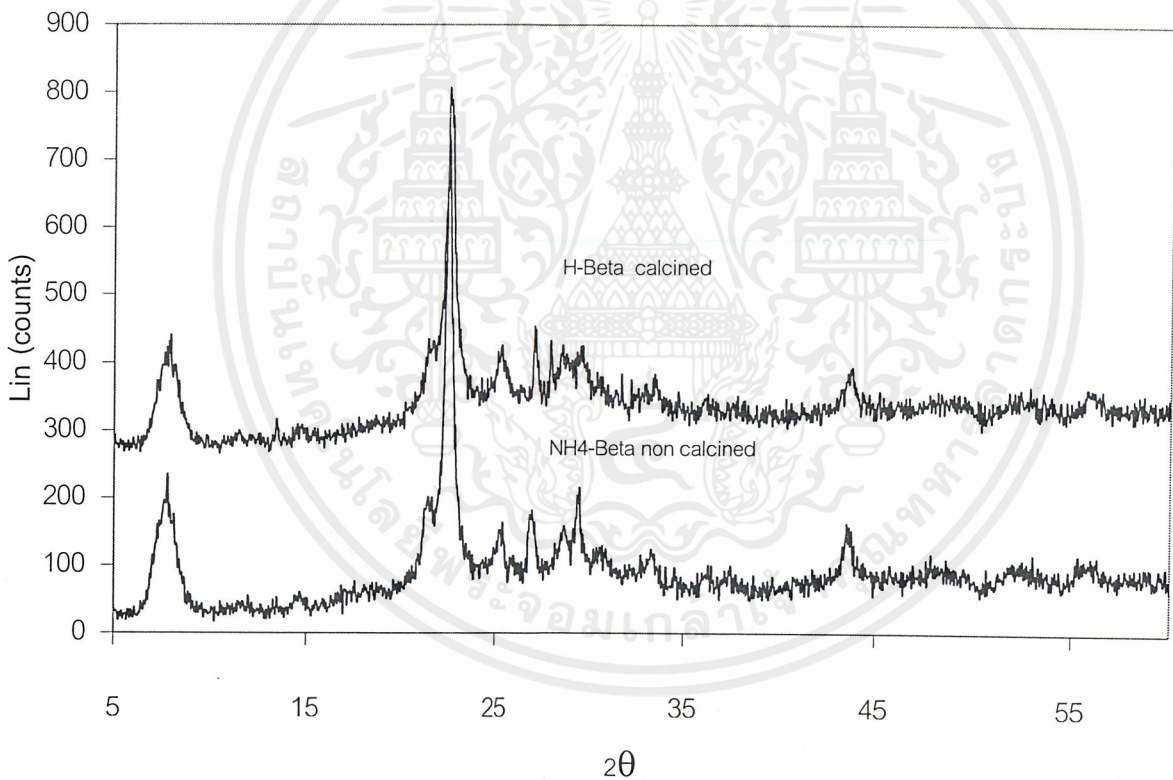
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction ; XRD)

1. ซีโอไลต์บีต้าที่มีความเป็นกรด ( H-Beta )

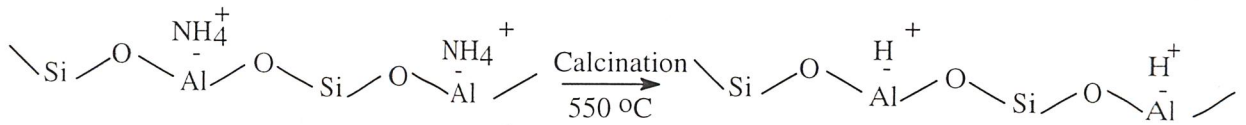
จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตา ( NH<sub>4</sub>-Beta ) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction ; XRD ) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray ) คือ CuK $\alpha$  ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ; Bruker มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray diffraction pattern X) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ดังรูป 4.1



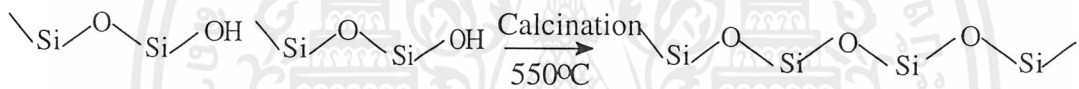
รูป 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตา (NH<sub>4</sub>-Beta ) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า ซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตาก่อนทำการเผาไฟก็มีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.76 และ 22.44 และเมื่อนำซีโอไลต์

แอมโมเนียมปีตามาทำการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์และปรับปรุงให้มีคุณสมบัติความเป็นกรด โดยแอมโมเนียมไอออนสลายตัวให้ก๊าซแอมโมเนียและเกิดโปรตอน แสดงดังสมการข้างล่าง



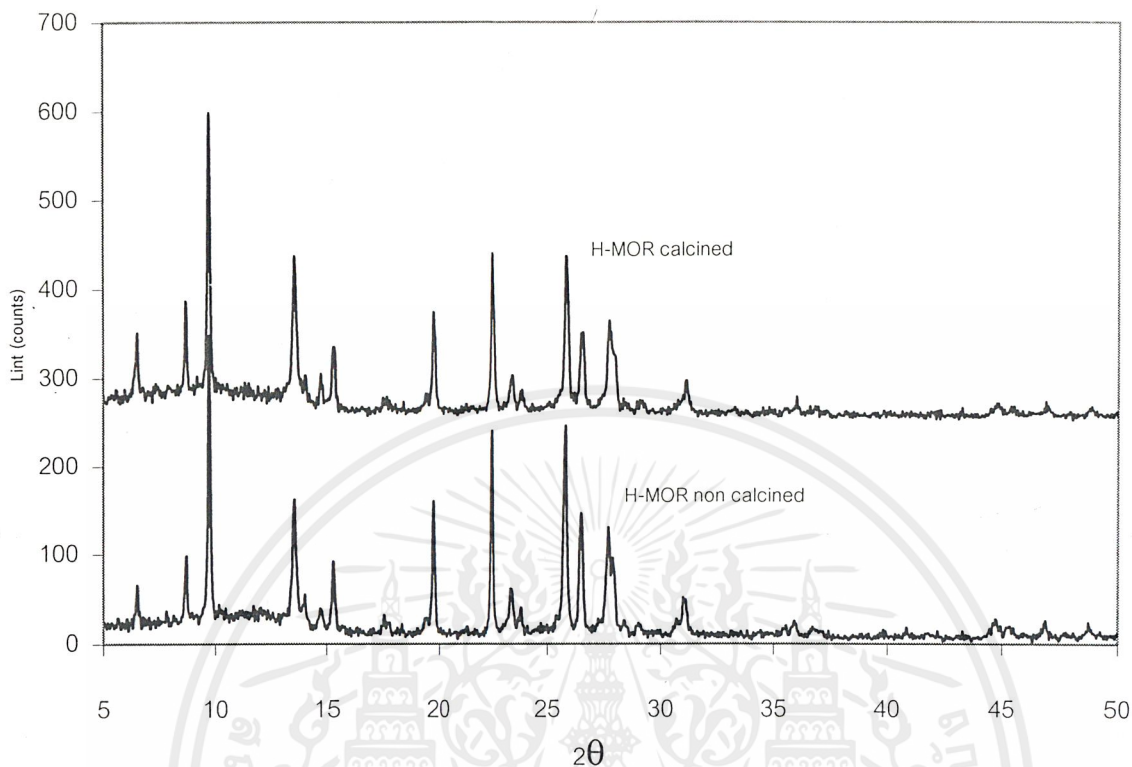
พบว่าจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โครงสร้างของซีโอไลต์ยังคงมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์ปีตา และพีคมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.92 และ 22.48 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และความสูงของพีคลดลงเนื่องจากการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนภายในโครงสร้างซีโอไลต์เกิดการเชื่อมต่อกันแสดงได้ดังนี้



สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์จะถูกกำจัดออกจากรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์เป็นผลให้รูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์มีขนาดเล็กลงเล็กน้อยและมีโครงสร้างผลึกแข็งแรง อย่างไรก็ตามการที่ความสูงของพีคลดลงแสดงว่าซีโอไลต์มีความเป็นผลึกลดลง

## 2. ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่มีความเป็นกรด

จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่อยู่ในรูปกรด (H-MOR) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction ; XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอกซ์ (X-ray) คือ  $\text{CuK}\alpha$  ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ; Bruker มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern X) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์ดังรูป 4.2



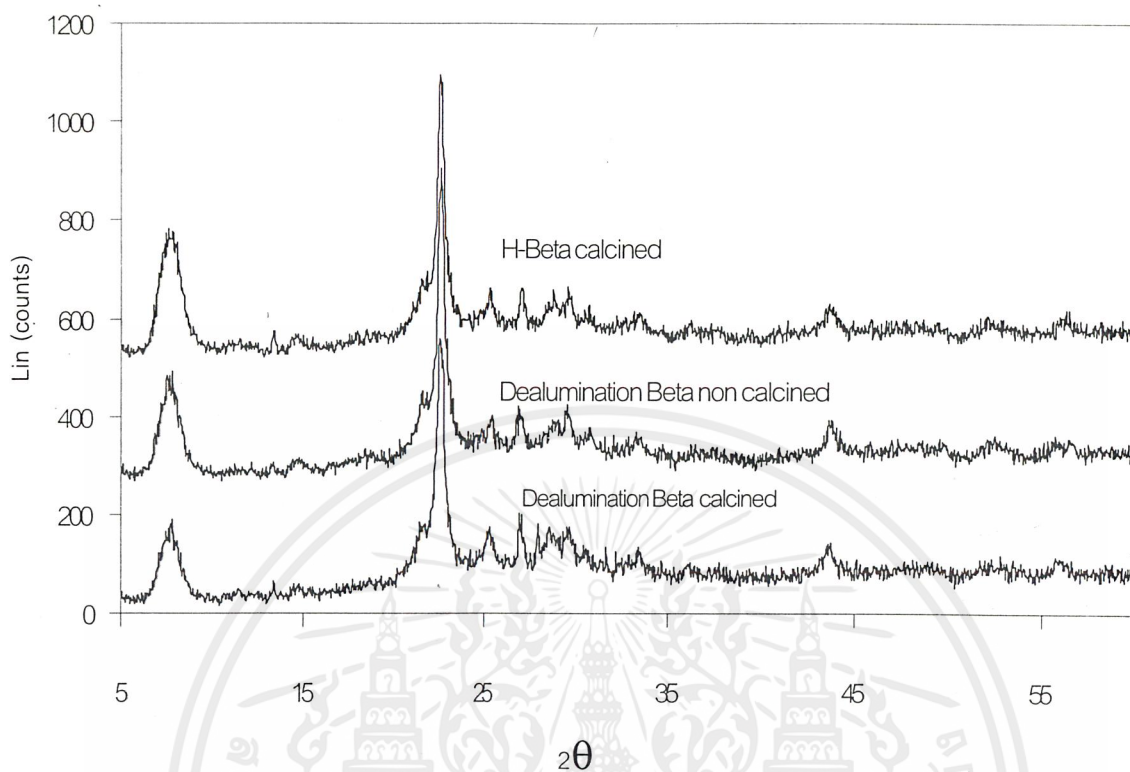
รูป 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่อยู่ในรูปกรด ( H-MOR ) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟีกของซีโอไลต์ H-MOR มีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 9.76, 13.56, 19.72, 22.52 และ 25.8 และเมื่อนำไปซีโอไลต์ H-MOR ไปเผาเพื่อไล่สารเทมเพลทอินทรีย์พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยังคงลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ MOR แต่มีความเป็นผลึกลดลง

### 3. ซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม ( Dealumination )

จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตาที่ทำปฏิกิริยาดีอะลูมิเนียมขึ้น ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction ; XRD ) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray ) คือ  $CuK\alpha$  ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ; Bruker มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray diffraction pattern X ) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลทอินทรีย์ดังรูป

4.3

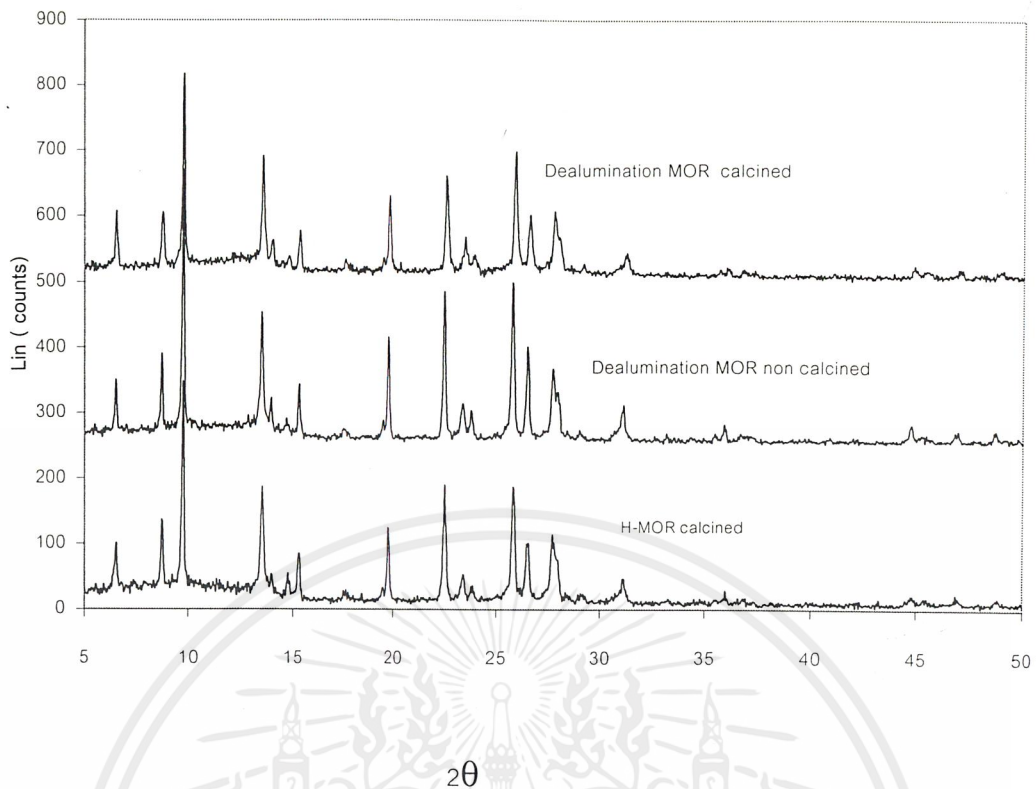


รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมหลังการและหลังเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตาเมื่อทำปฏิกิริยาคัดอะลูมิเนียมแล้วพบว่าซีโอไลต์มีโครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เนื่องจากมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์บีตาโดยฟิสิกส์ลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.92 และ 22.56

#### 4. ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม ( Dealumination )

จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ H-MOR ที่ทำปฏิกิริยาคัดอะลูมิเนียม ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction ; XRD ) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray ) คือ  $\text{CuK}\alpha$  ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ; Bruker มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray diffraction pattern X ) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ดังรูป 4.4

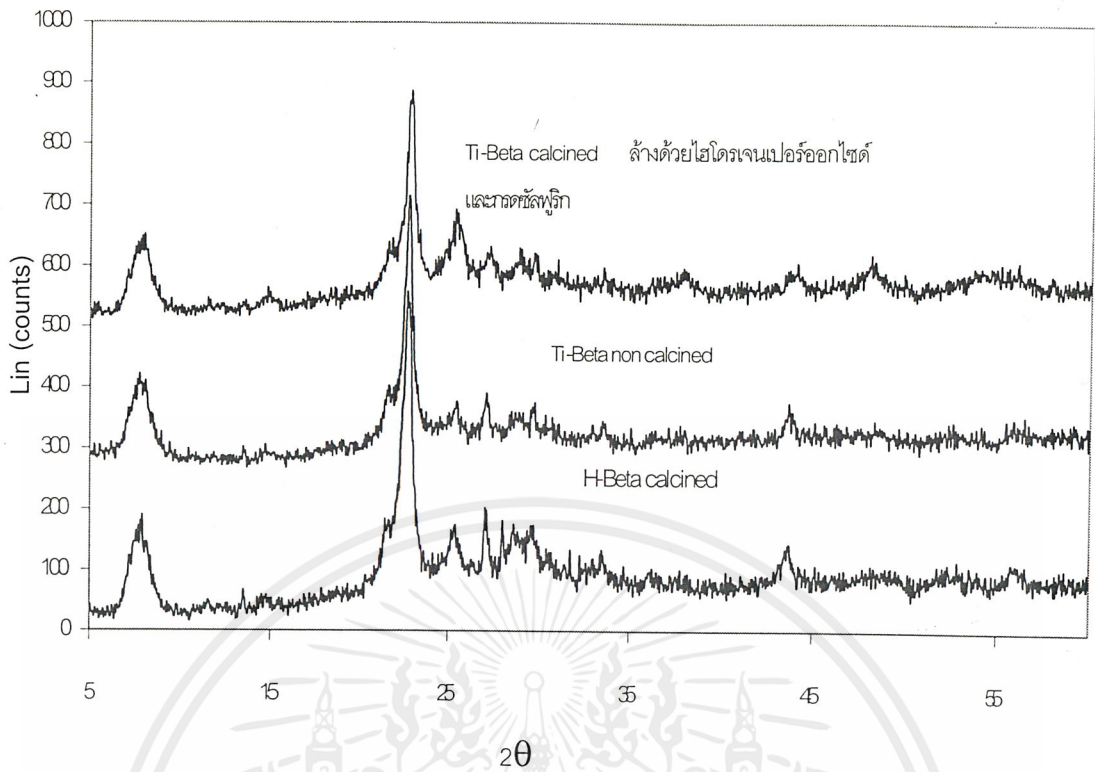


รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ H-MOR ที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าซีโอไลต์ H-MOR เมื่อทำการกำจัดอะลูมิเนียมแล้วพบว่าซีโอไลต์มีโครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เนื่องจากมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์โดยฟีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 9.76, 13.52, 19.72, 22.48 และ 25.76 แต่หลังจากทำการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ความเป็นผลึกของซีโอไลต์ลดลง

#### 5. ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา ( Ti-Beta ) ที่ปรับปรุงได้

จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตาที่ปรับปรุงได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction ; XRD ) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray ) คือ  $\text{CuK}\alpha$  ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ; Bruker มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray diffraction pattern X ) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ดังรูป 4.5

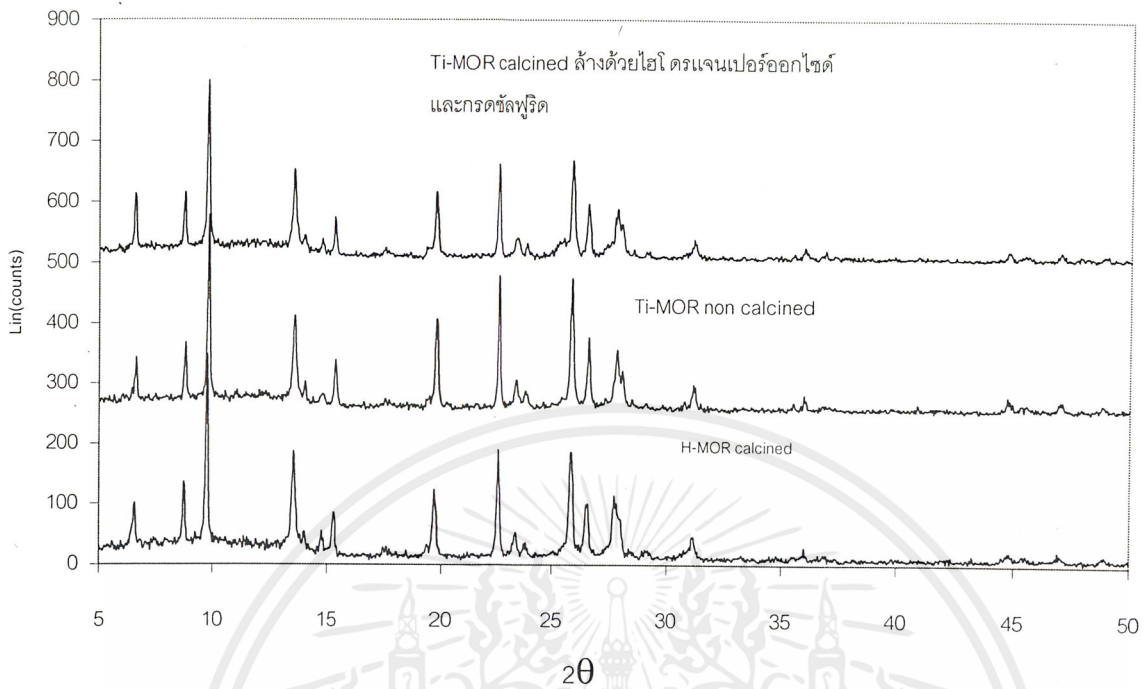


รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมบีตาที่ปรับปรุงได้ก่อนและหลังเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.76 และ 22.56 ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์บีตา และไม่พบวัฏภาคของไททาเนียมออกไซด์ซึ่งสันนิษฐานว่าไททาเนียมเดิมเข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างซีโอไลต์ดังการทดลองที่ได้จาก FT-IR ( ดังรูป 4.8 ) แต่พบว่าหลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิสูงความเป็นผลึกของซีโอไลต์ลดลง

#### 6. ซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์ ( Ti-MOR ) ที่ปรับปรุงได้

จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์ที่ปรับปรุงได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray powder diffraction ; XRD ) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray ) คือ  $\text{CuK}\alpha$  ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ; Bruker มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X-ray diffraction pattern X ) ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ดังรูป 4.6



รูป4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมอร์เดนไนต์ที่ปรับปรุงได้ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 9.84, 13.6, 19.8, 22.56 และ 25.84 ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ และไม่พบวิฎภาคของไททาเนียมออกไซด์ซึ่งสันนิษฐานว่าไททาเนียมเติมเข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างซีโอไลต์ดังการทดลองที่ได้จาก FT-IR ( ดังรูป4.9 ) แต่พบว่าหลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิสูงความเป็นผลึกของซีโอไลต์ลดลง

## การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ( XRF )

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในซีโอไลต์ที่ปรับปรุงได้ ให้ผลดังตาราง 4.1

ตาราง 4.1 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

ซีโอไลต์	Na <sub>2</sub> O (%w/w)	SiO <sub>2</sub> (%w/w)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%w/w)	TiO <sub>2</sub> (%w/w)
H-Beta	0.43	93.2	6.36	-
Dealumination Beta	0.38	97.1	2.25	-
Ti-Beta noncalcined	-	86.8	2.3	10.8
Ti-Beta calcined	-	86.8	2.3	10.8
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	87.3	2.2	10.5
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	89.5	0.97	9.57
H-MOR	-	94.7	5.31	-
Dealumination MOR	0.31	97.7	1.9	-
Ti-MOR noncalcined	-	84.9	1.8	13.3
Ti-MOR calcined	-	84.9	1.8	13.3
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	85.1	1.7	13.2
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	86.1	1.7	12.1

จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์นำมาคำนวณหาสูตรของหน่วยที่เล็กที่สุด ( unit cell ) อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม อัตราส่วนของซิลิกอนต่อไททานเนียม และเปอร์เซ็นต์อะลูมิเนียมชั้นได้ผลดังตาราง 4.2

ตาราง 4.2 ผลการคำนวณสูตร unit cell อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา อัตราส่วนซิลิกาต่อไททาเนียมออกไซด์ และเปอร์เซ็นต์ดีอะลูมิเนชัน

ซีโอไลต์	สูตร unit cell	Si/Al โดย โมล	Si/Ti โดย โมล	%dealumination	%Titanation
H-Beta	$\text{Na}^{+}_{0.87}\text{H}^{+}_{3.618}[\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{59.07}\text{O}_{128}]$	12.43	-	-	-
Dealumintion Beta	$\text{Na}^{+}_{0.74}\text{H}^{+}_{0.95}[\text{Al}_{1.69}\text{Si}_{67.12}\text{O}_{128}]$	39.72	-	68.71	-
Ti-Beta calcined	$\text{H}^{+}_{1.76}[\text{Al}_{1.76}\text{Si}_{57.3}\text{Ti}_{5.356}\text{O}_{128}]$	32.56	10.7	61.82	199.98
Ti-Beta calcined & washed $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}^{+}_{1.69}[\text{Al}_{1.69}\text{Si}_{56.99}\text{Ti}_{5.15}\text{O}_{128}]$	33.52	11.07	62.92	186.05
Ti-Beta calcined & washed $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}^{+}_{0.74}[\text{Al}_{0.74}\text{Si}_{58.54}\text{Ti}_{4.71}\text{O}_{128}]$	79.11	12.43	84.29	171.24
H-MOR	$\text{H}^{+}_{2.97}[\text{Al}_{2.97}\text{Si}_{45.03}\text{O}_{96}]$	15.16	-	-	-
Dealumintion MOR	$\text{Na}^{+}_{0.22}\text{H}^{+}_{0.85}[\text{Al}_{1.07}\text{Si}_{46.83}\text{O}_{96}]$	43.76	-	65.36	-
Ti-MOR calcined	$\text{H}^{+}_{1.05}[\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{42.02}\text{Ti}_{4.94}\text{O}_{96}]$	40.02	8.5	62.12	260
Ti-MOR calcined & washed $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}^{+}_{0.992}[\text{Al}_{0.992}\text{Si}_{42.097}\text{Ti}_{4.91}\text{O}_{96}]$	42.44	8.57	64.28	258.42
Ti-MOR calcined & washed $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}^{+}_{0.99}[\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{42.52}\text{Ti}_{4.49}\text{O}_{96}]$	42.95	9.47	64.7	236.31

จากผลการวิเคราะห์พบว่าซีโอไลต์บีตาและซีโอไลต์มอร์เดนไนต์หลังจากทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมพบว่าซีโอไลต์ทั้งสองมีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมมากขึ้น แสดงว่าอะตอมอะลูมิเนียมถูกกำจัดออกจากโครงสร้างซีโอไลต์



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ทำให้ TiO<sub>2</sub> หลุดออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ ดังนั้นจึงมีอะตอมไททาเนียมอยู่ที่พื้นผิวภายนอก

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (Autosorb – 1C )

การวิเคราะห์โดยอาศัยการวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซซึ่งก๊าซที่ใช้คือก๊าซไนโตรเจน โดยค่าที่วัดได้ คือ พื้นที่ผิว ( BET ) ของของแข็ง โดยสารตัวอย่างที่ทำการศึกษาได้แก่ H-Beta H-MOR Dealumination Beta Dealumination MOR Ti-Beta และ Ti-MOR ได้ผลดังตาราง 4.3

ตาราง 4.3 ผลที่ได้จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -350 องศาเซลเซียส

ซีโอไลต์	พื้นที่ผิว ( m <sup>2</sup> /g )
H-Beta	581.00
H-MOR	480.00
Dealumination Beta calcined	546.00
Dealumination MOR calcined	486.00
Ti-Beta washed	503.00
Ti-MOR washed	368.00

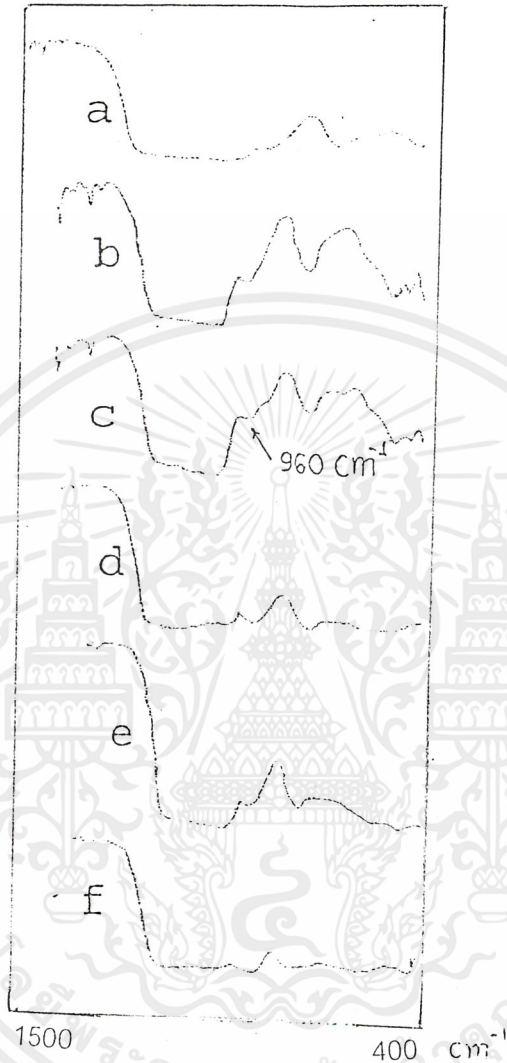
จากตาราง 4.3 พบว่าซีโอไลต์บีตาที่มีความเป็นกรดมีพื้นที่ผิวมากกว่าซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่มีความเป็นกรด เนื่องจากซีโอไลต์บีตามีขนาดผลึก 0.02-0.04 ไมครอนซึ่งเล็กกว่าซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ซึ่งมีขนาดผลึก 0.1-0.5 ไมครอนแต่เมื่อทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมพบว่าซีโอไลต์บีตามีพื้นที่ผิวลดลงแสดงว่าหลังจากเกิดปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม อะตอมอะลูมิเนียมถูกกำจัดออกไปโครงสร้าง รุพุนเกิดการหดตัวทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ไม่สมบูรณ์ความเป็นผลึกลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( ดังรูป 4.3 ) ส่วนซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เมื่อทำปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเนชันจะมีพื้นที่ผิวมากขึ้น แสดงว่าเมื่ออะตอมอะลูมิเนียมหลุดออกจากโครงสร้างแล้วทำให้รูพุนของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เปิดออก ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น แต่ยังคงความเป็นผลึกดีอยู่ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( ดังรูป 4.4 )

เมื่อทำปฏิกิริยาไททาเนชันพบว่าซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาและไททาเนียมมอร์เดนไนต์มีพื้นที่ผิวลดลงเนื่องจากเกิดการสร้างพันธะระหว่างอะตอมไททาเนียมกับอะตอมของออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลขึ้นโดยอะตอมของไททาเนียมจะเข้าไปแทนที่อะตอมของอะลูมิเนียมที่หายไปแต่การแทนที่อะตอมอะลูมิเนียมเกิดไม่สมบูรณ์ ความเป็นผลึกลดลงซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( ดังรูป 4.5, 4.6 ) ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง



การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FT-IR )

จากการนำสารตัวอย่างที่ปรับปรุงได้ คือซีโอไลต์บีตามาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ได้ผล ดังรูปที่ 4.8-4.9



รูป 4.8 a) FT-IR ของ H-Beta

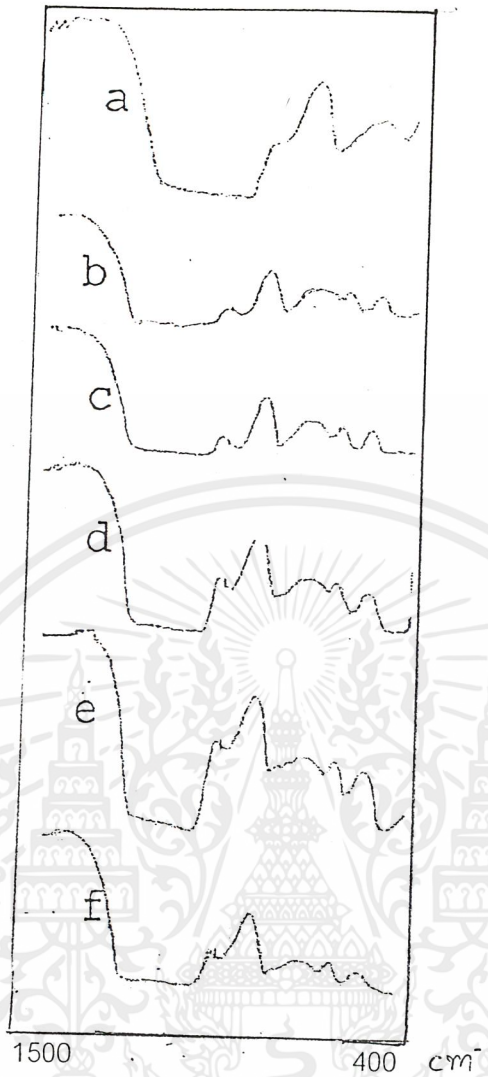
b) FT-IR ของ Dealumination Beta

c) FT-IR ของ Ti-Beta non calcined

d) FT-IR ของ Ti-Beta calcined

e) FT-IR ของ Ti-Beta calcined washed  $H_2O_2$

f) FT-IR ของ Ti-Beta calcined washed  $H_2O_2$  and  $H_2SO_4$



รูป 4.8 a) FT-IR ของ H-MOR  
 b) FT-IR ของ Dealumination MOR  
 c) FT-IR ของ Ti-MOR non calcined  
 d) FT-IR ของ Ti-MOR calcined  
 e) FT-IR ของ Ti-MOR calcined washed  $H_2O_2$   
 f) FT-IR ของ Ti-MOR calcined washed  $H_2O_2$  and  $H_2SO_4$

จากการวิเคราะห์พบว่าซีโอไลต์ปีตาและมอร์เดนไนต์หลังจากทำการกำจัดอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้างจะมีพีคขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ  $940\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่หลุดออกจากโครงสร้าง ดังนั้นหลังจากทำปฏิกิริยาไททานชันจึงให้พีคได้ไม่ชัดเจน

การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดโดยเทคนิคโพเทนซีโอเมตริกไทเทรชัน

จากการไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังตาราง 4.4

ตาราง 4.4 ผลการคำนวณความเป็นกรดของซีโอไลต์เมื่อทำการไทเทรตด้วยเทคนิคโพเทนซีโอเมตริกไทเทรชัน

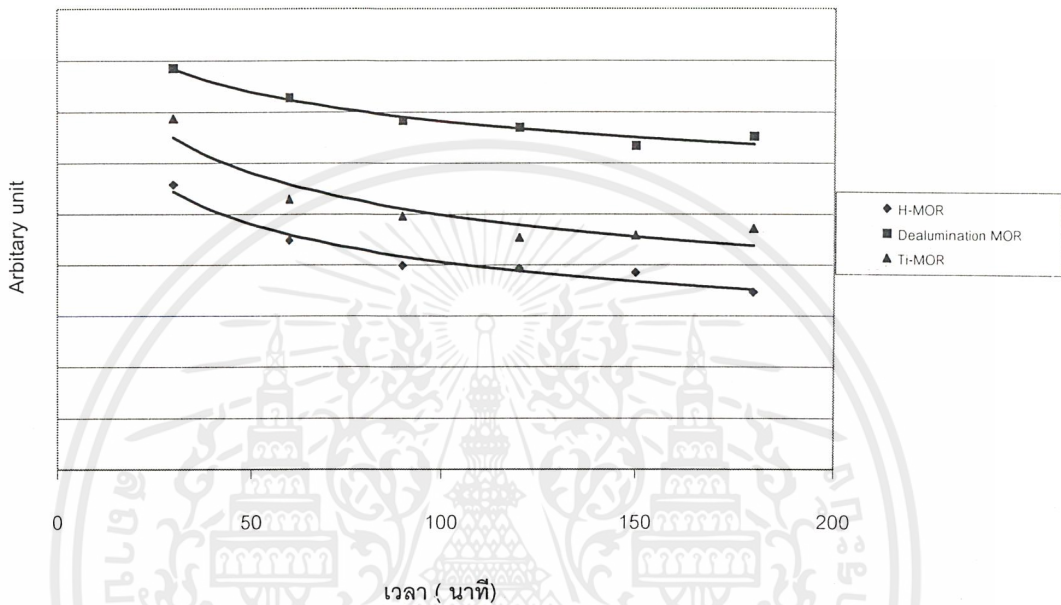
ซีโอไลต์	ปริมาณกรด ( mmol/g)
H-Beta	23.00
H-MOR	12.00
Dealumination Beta	13.00
Ti-Beta	11.00

จากตาราง 4.4 พบว่าซีโอไลต์บีตามีความเป็นกรดมากกว่าซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ( ตาราง 4.3 ) และเมื่อทำการกำจัดอะลูมิเนียมออกพบว่าซีโอไลต์บีตามีความเป็นกรดลดลงเนื่องจากอะตอมอะลูมิเนียมหลุดออกไปส่งผลให้จำนวนโปรตอนลดลง ความเป็นกรดจึงลดลง และเมื่อทำปฏิกิริยาไททานเนชันพบว่าความเป็นกรดลดลงอีกเนื่องจากหลังจากทำการล้างซีโอไลต์ Ti-MOR ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก อะตอมอะลูมิเนียมหลุดออกปดิงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (ตาราง 4.3) ส่งผลให้จำนวนโปรตอนลดลง ความเป็นกรดจึงลดลงด้วย

## ตอนที่2 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

1. ผลของ Active site ที่มีต่อการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนในสภาวะ  
ก๊าซที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส

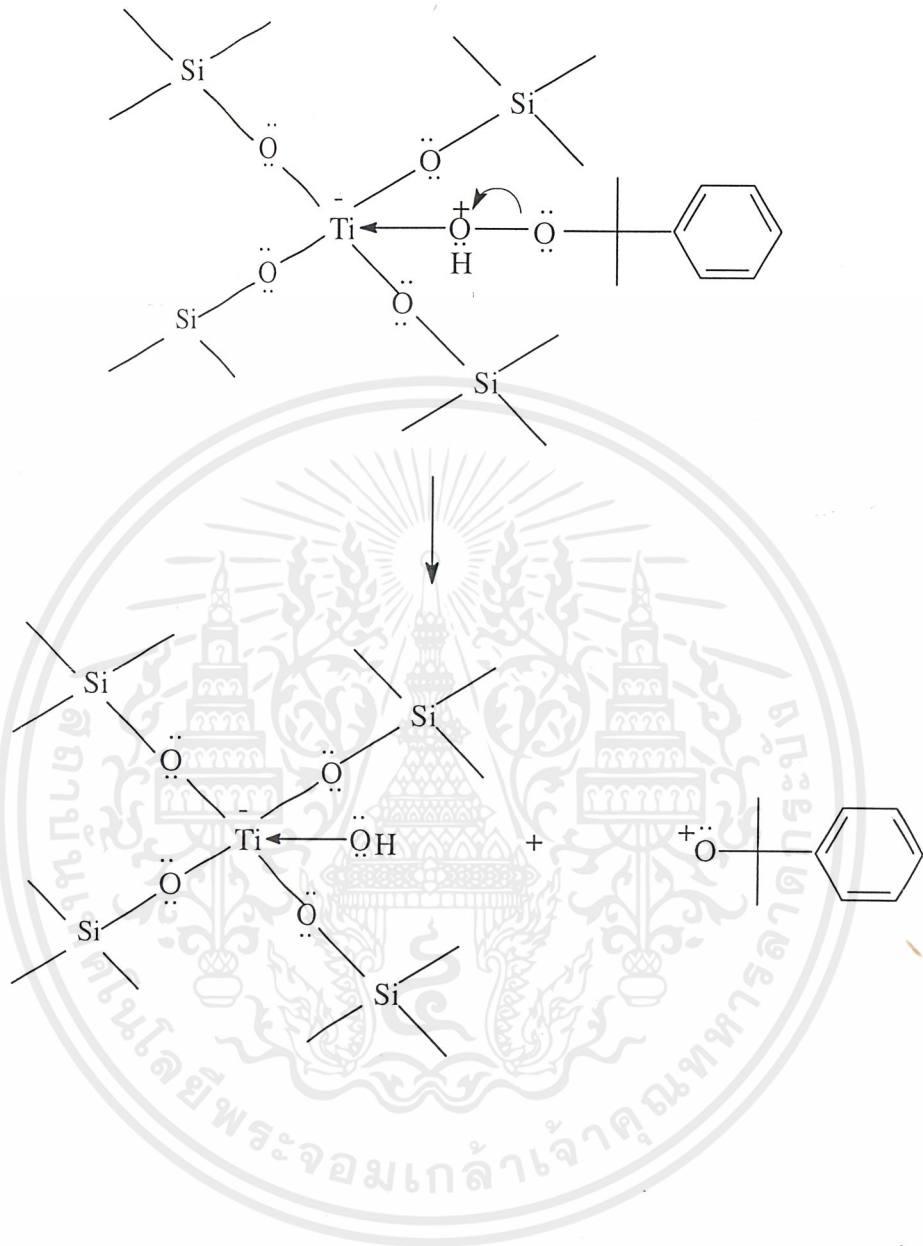
จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์มอร์  
เดนไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังรูป 4.10



รูป4.10 ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิ  
ในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมเป็นตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาในการแตกสลายของควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะให้ปริมาณฟินอลมากกว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์  
มอร์เดนไนต์ที่มีความเป็นกรดและซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์ เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง  
ตำแหน่งที่วงไวที่มีโปรตอนของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์และซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ทำปฏิกิริยากำจัด  
อะลูมิเนียม พบว่าเมื่อซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เกิดปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมทำให้อะตอมของ  
อะลูมิเนียมลดลง ( ตาราง 4.2 ) ส่งผลให้มีความแรงของกรดมากขึ้น เนื่องจากเมื่ออะตอมของ  
อะลูมิเนียมในโครงสร้างซีโอไลต์ลดลงทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอม Al มากขึ้น แรงดึงดูดระหว่าง  
โปรตอนกับประจุลบของอะลูมิเนียมจึงลดลงทำให้ซีโอไลต์สามารถแตกตัวให้โปรตอนได้ง่าย และ  
โปรตอนที่เกิดขึ้นจะไป protonate ที่ตำแหน่งเปอร์ออกไซด์ของควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเกิด  
ปฏิกิริยาการแตกสลายของควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้มากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากเกิด

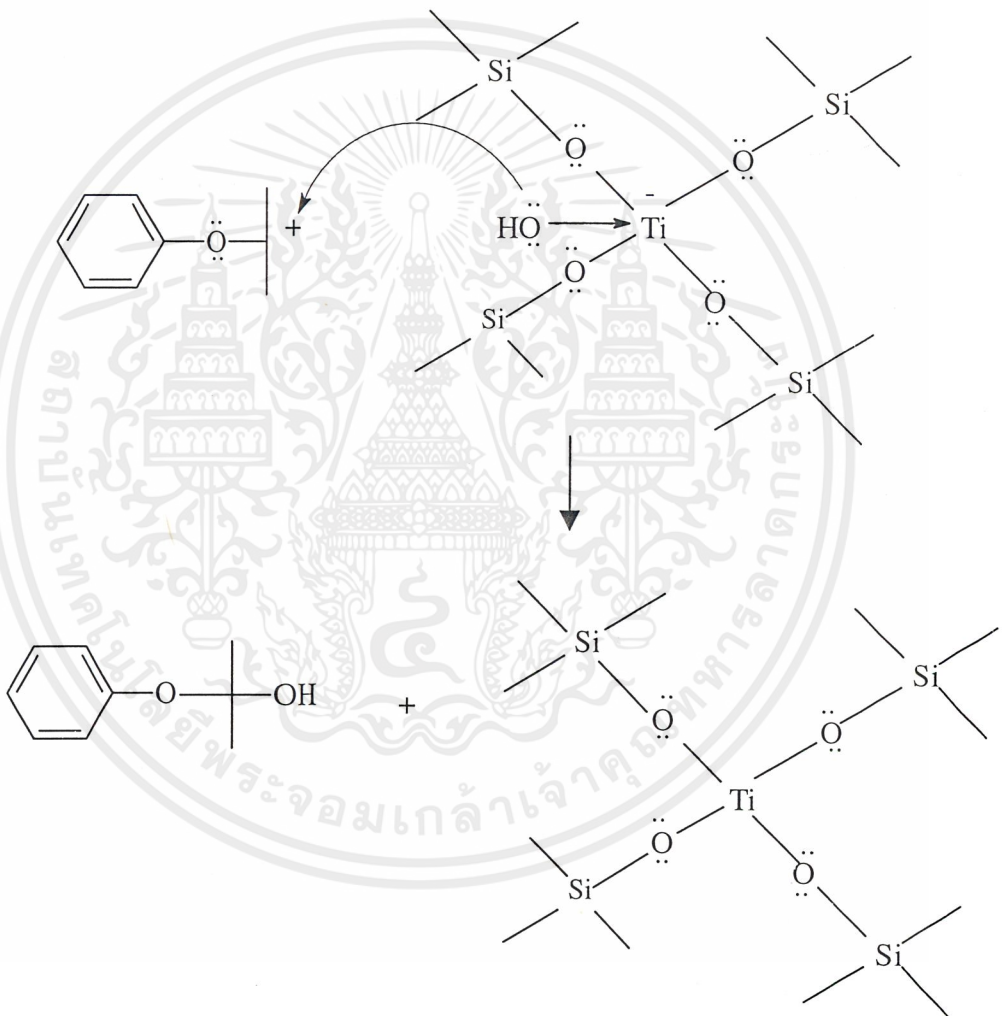
ขั้นที่ 2 เกิด Nucleophilic elimination reaction



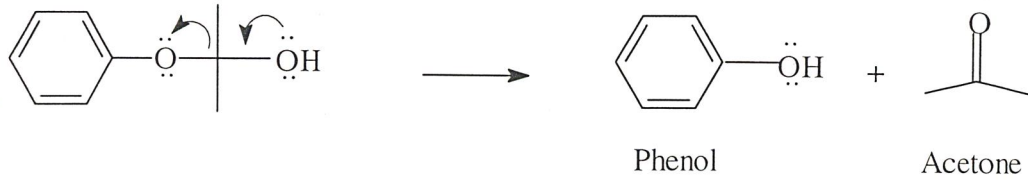
ขั้นที่3 เกิดการจัดเรียงตัวใหม่



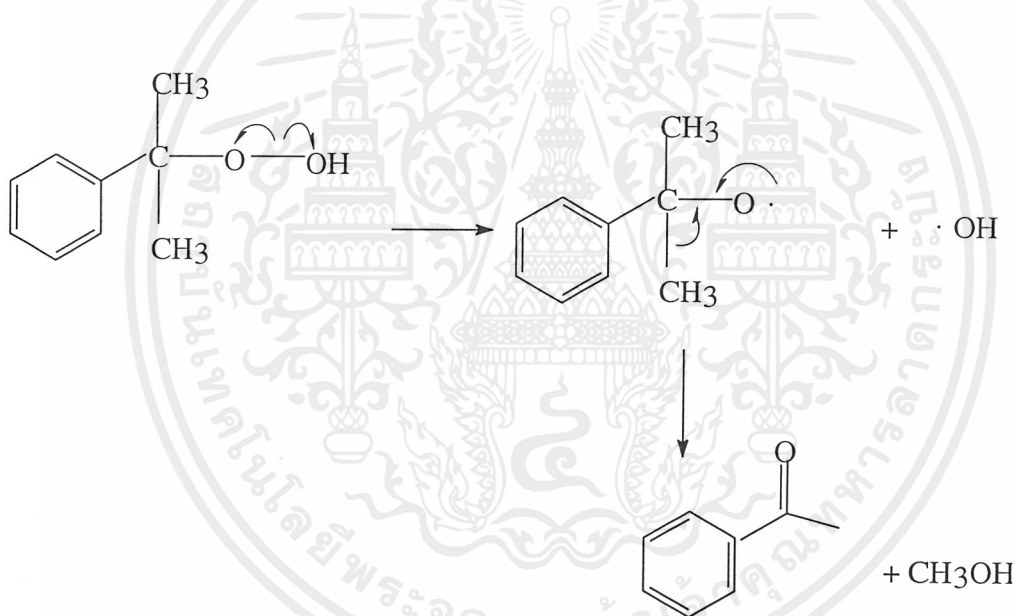
ขั้นที่4 Nucleophilic addition reaction



ขั้นที่5 เกิดการแตกพันธะของตัวกลางได้ ฟีนอลและอะซิโตนและ ตัวเร่งปฏิกิริยา



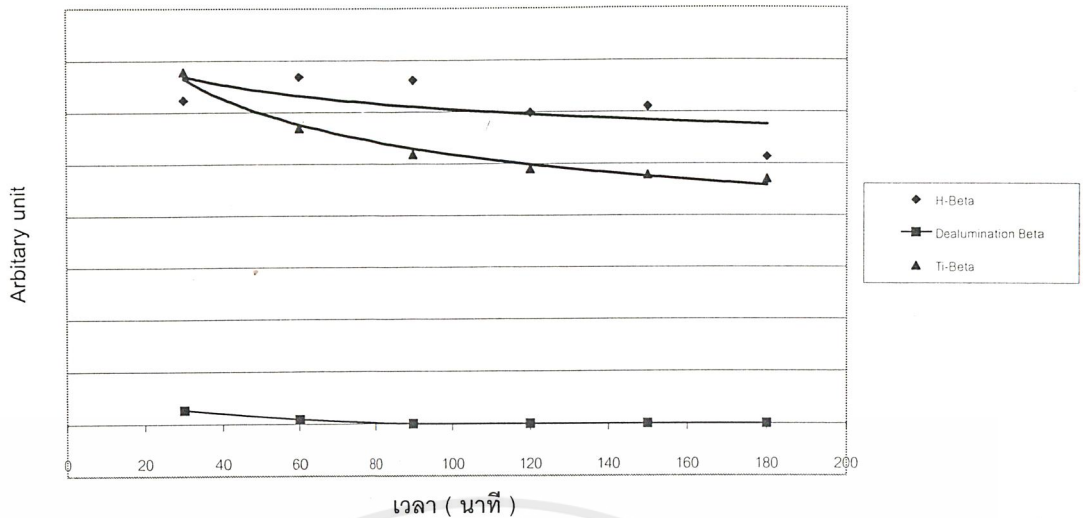
และยังพบว่าไททานเนียมที่อยู่ในโครงสร้างซีโอไลต์จะขัดขวางการสลายตัวทางความร้อนของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยไททานเนียมจะไปทำปฏิกิริยากับหมู่เปอร์ออกไซด์ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ทำให้โอกาสที่ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เกิดแตกตัวผ่านอนุมูลอิสระแสดงดังรูป 4.11 ได้น้อยลงทำให้ได้ปริมาณฟีนอลมากกว่า



รูป 4.11 กลไกการแตกตัวผ่านอนุมูลอิสระของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้อะซิโตนฟีนอล

เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เกิดเสื่อมสภาพลง ( deactivation ) เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์มีลักษณะเป็น one dimension pore ทำให้ฟีนอลที่เกิดขึ้นแพร่ออกจากรูพรุนได้ยากจึงเกิดการสะสมของฟีนอลภายในรูพรุนเกิดเป็นสารประกอบพอลินิวเคลียร์อะโรมาติก

จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังรูป 4.12



รูป 4.12 ปริมาณฟีนอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไซด์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอนุกรมในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 มิลลิกรัมของกรดซาลิซิลิก

จะเห็นได้ว่าซีโอไซด์บีตาที่มีความเป็นกรดมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าซีโอไซด์บีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมและซีโอไซด์ไททาเนียมบีตา เนื่องจากซีโอไซด์บีตามีพื้นที่ผิวมาก ( ตาราง 4.1 ) ทำให้สามารถดูดซับคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้มากและเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวได้มากขึ้น และพบว่าปริมาณอะซิโตนที่เกิดขึ้นน้อยกว่าเมื่อใช้ซีโอไซด์บีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมและซีโอไซด์ไททาเนียมบีตา แสดงว่า active site ที่มีความเป็นกรดของซีโอไซด์บีตาช่วยลดการสลายตัวทางความร้อนของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ( ดังรูป 4.20 ) ส่วนซีโอไซด์บีตาที่ทำปฏิกิริยาคัดอะลูมิเนียมเห็นพบว่าโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ ( ดังรูป 4.3 ) รูพรุนเกิดหดตัวทำให้พื้นที่ผิวลดลง ( ดังตาราง 4.3 ) คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซีโอไซด์ได้น้อยลงทำให้ซีโอไซด์บีตาที่ทำปฏิกิริยาคัดอะลูมิเนียมไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างซีโอไซด์บีตาที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบกับซีโอไซด์ที่มีความเป็นกรดพบว่าซีโอไซด์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าซีโอไซด์ที่มีความเป็นกรด เนื่องจากเมื่อนำซีโอไซด์บีตาที่ทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้างมาทำปฏิกิริยาไททาเนชัน พบว่าอะตอมไททาเนียมส่วนใหญ่อยู่ที่พื้นผิวภายนอกเนื่องจากมีอะตอมไททาเนียมอยู่มากกว่าอะตอมของอะลูมิเนียมที่หลุดออก ทำให้ไททาเนียมที่เหลือสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนของหมู่ปลายโซลานอล และเนื่องจากรูพรุนเกิดการหดตัวจากการเกิดปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมทำให้อะตอมไททาเนียมที่อยู่ในรูพรุนมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาแตกสลายของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อใช้ซีโอไซด์ไททาเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดที่พื้นผิวภายนอกเป็นส่วนใหญ่ แต่ซีโอไซด์บีตาที่มีความเป็นกรด

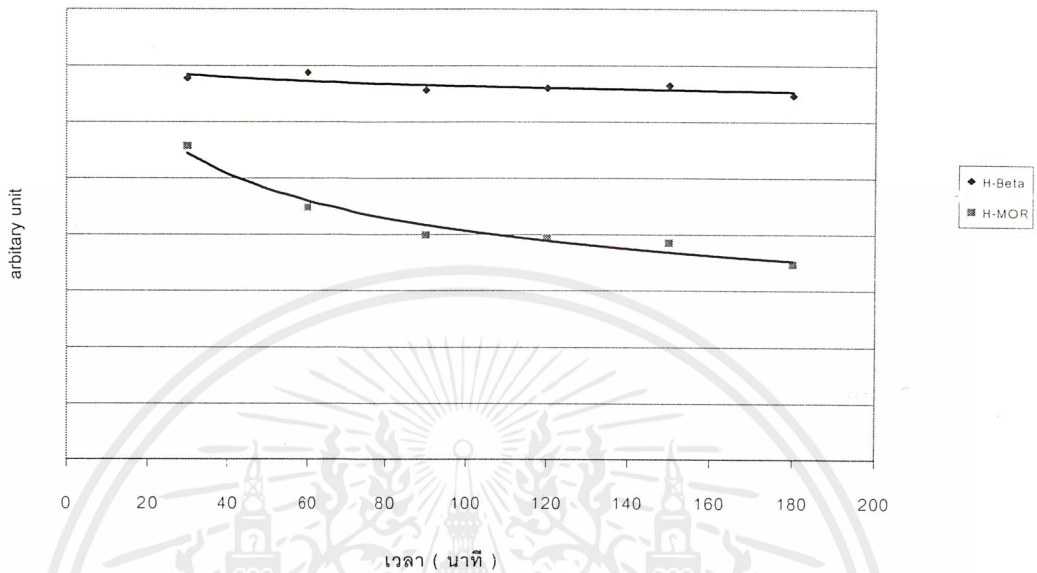
สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่พื้นผิวภายนอกและภายในรูพรุน ดังนั้นซีโอไลต์บีตาที่มีความเป็นกรดจึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าซีโอไลต์โททาเนียมบีตาและเสถียรภาพสูงกว่า เนื่องจากรูพรุนมีลักษณะเป็น Three dimension pore ทำให้พินอลที่เกิดขึ้นสามารถแพร่ผ่านออกจากรูพรุนได้ง่ายกว่าซีโอไลต์โททาเนียมบีตาซึ่งรูพรุนภายในเกิดหดตัว ทำให้โอกาสที่จะเกิดการสะสมของพินอลในรูพรุนมีมาก ทำให้เกิดโค้กซีโอไลต์โททาเนียมบีตาจึงเกิดการเสถียรภาพ ( deactivation ) ที่เร็วกว่า

จากผลของ active site ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สามารถสรุปได้ว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารับกับ active site และโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งผลของโครงสร้างจะกล่าวในหัวข้อต่อไป



## 2. ผลของโครงสร้างซีโอไลต์ที่มีต่อการเตรียมฟินอลและอะซีโตนในสภาวะก๊าซที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส

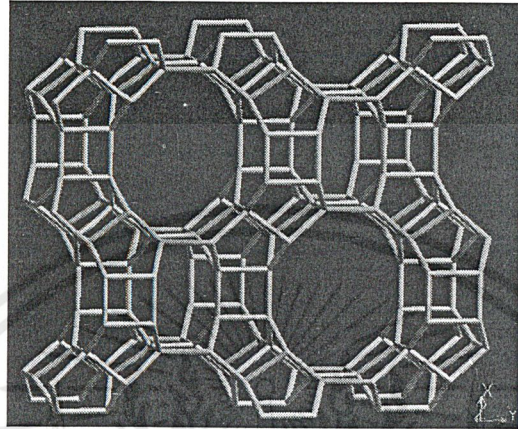
จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์ H-Beta และ H-MOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลดังรูป 4.13



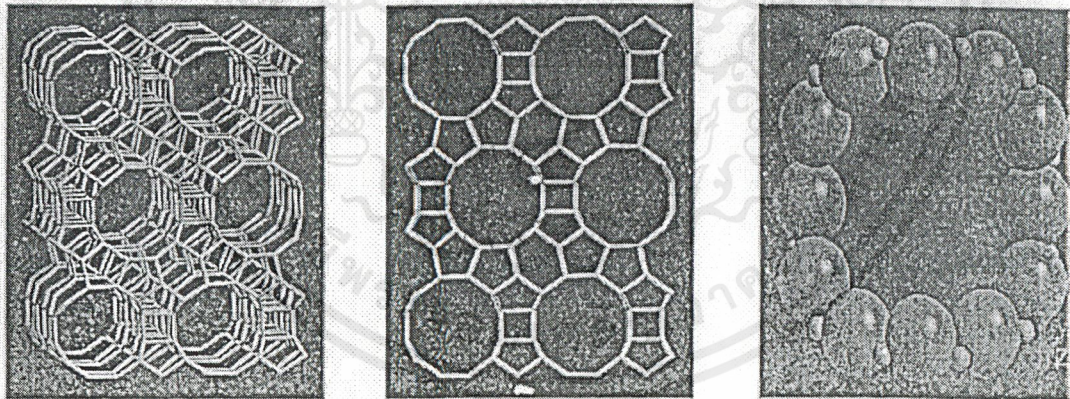
รูป4.13

ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จะเห็นได้ว่าปริมาณฟินอลที่ได้จากการแตกสลายตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อใช้ซีโอไลต์ปีตามีค่ามากกว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่มีความเป็นกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงว่าซีโอไลต์ปีตามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่ามอร์เดนไนต์ เนื่องจาก ซีโอไลต์ปีตามีพื้นที่ผิวมากกว่าจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มาก ( ดังตาราง4.3 ) และพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นซีโอไลต์ปีตามีการเสื่อมสภาพ ( deactivation ) ช้ากว่าซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ ทั้งนี้เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์มีลักษณะเป็นท่อตรง ( one dimension pore ) ดังรูป 4.14 ทำให้ฟินอลแพร่ผ่านออกจากรูพรุนได้ช้า จึงสะสมอยู่ในรูพรุน และกลายเป็นสารประกอบจำพวกพอลิเมอร์อะโรมาติกค้างอยู่ในรูพรุน ในขณะที่รูพรุนของปีตามีลักษณะเป็น three dimension ดังรูป4.15 ทำให้ฟินอลสามารถแพร่ผ่านออกจากรูพรุนได้ดี และโอกาสเกิดได้น้อยลง

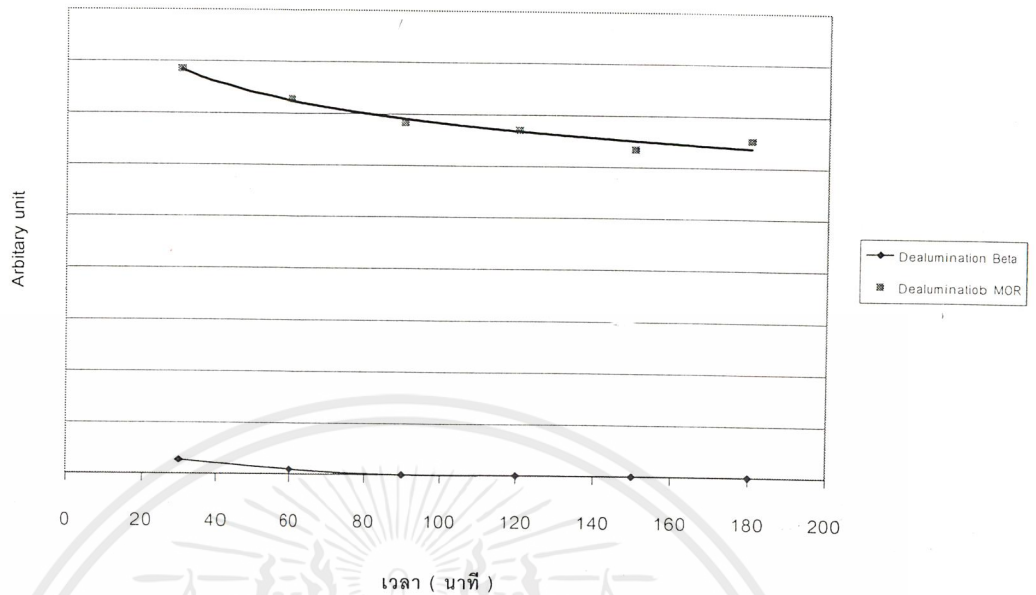


รูป 4.14 โครงสร้างของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่รูพรุนมีลักษณะเป็น one dimension pore



รูป 4.15 โครงสร้างของซีโอไลต์บีตาที่รูพรุนมีลักษณะเป็น Three dimension pore

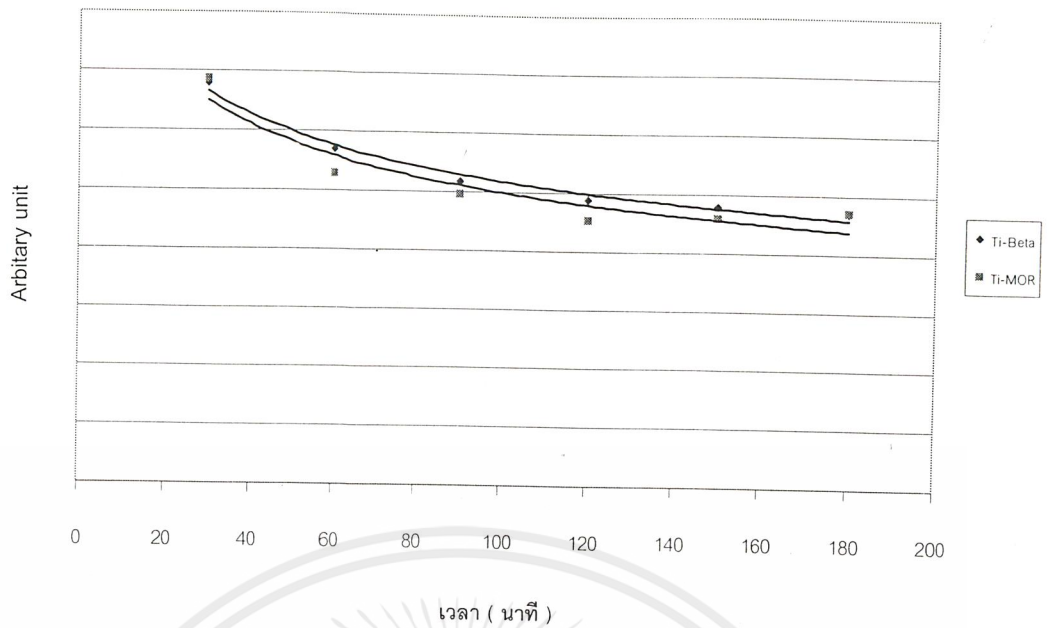
จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์บีตา และมอร์เดนไนต์ที่ทำการกำจัดอะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังรูป 4.16



รูป 4.16 ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่ทำปฏิกิริยาดีอะลูมิเนียมเนชั่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ผ่านการทำการกำจัดอะลูมิเนียม ( De MOR ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ปริมาณฟินอลมากกว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาที่ผ่านการกำจัดอะลูมิเนียม ( De BEA ) แสดงว่าซีโอไลต์ De MOR มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าซีโอไลต์ De BEA สันนิษฐานว่าเป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างของรูพรุนของซีโอไลต์ทั้งสองที่แตกต่างกัน โดยพบว่าเมื่อซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เกิดการกำจัดอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้างส่งผลให้รูพรุนเกิดการขยายออก แต่โครงสร้างผลึกยังคงมีความเป็นผลึกอยู่ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( ดังรูป 4.4 ) ทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ( ดังตาราง 4.3 ) ดังนั้นควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์จึงถูกดูดซับที่พื้นผิวได้มากและเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายตัวให้ปริมาณฟินอลมากขึ้น แต่พบว่าเมื่อนำซีโอไลต์บีตาเกิดการกำจัดอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้างทำให้รูพรุนเกิดการหดตัว โครงสร้างของผลึกไม่สมบูรณ์ ความเป็นผลึกจึงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ( ดังรูป 4.3 ) ทำให้พื้นที่ผิวลดลง ( ดังตาราง 4.3 ) เป็นผลให้สารตั้งต้นควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถูกดูดซับที่พื้นผิวน้อยจึงเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายตัวลดลง ปริมาณฟินอลที่ได้จึงมีค่าน้อย

จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์ Ti-Beta และ Ti-MOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังรูป 4.17



รูป 4.17 ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

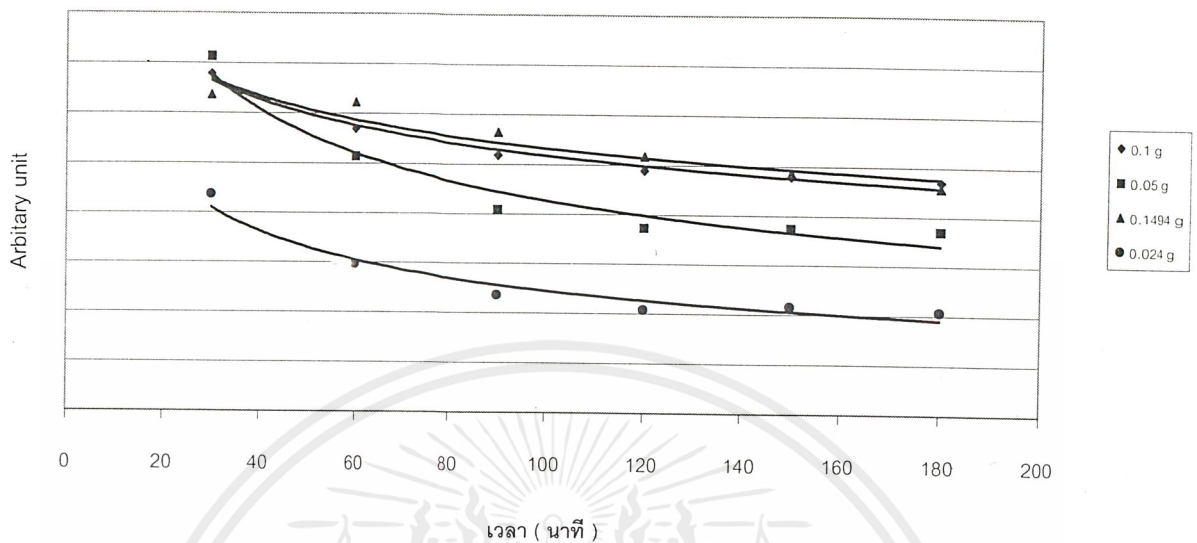
จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา ( Ti-Beta ) และซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์ ( Ti-MOR ) มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน โดยพบว่าเมื่อซีโอไลต์บีตาเกิดการกำจัดอะตอมของอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้าง ส่งผลให้รูพรุนของซีโอไลต์เล็กลง พื้นที่ผิวลดลง ( ดังตาราง 4.3 ) ทำให้เมื่อเกิดปฏิกิริยาไททาเนชัน อะตอมไททาเนียมส่วนใหญ่อยู่ที่พื้นผิวภายนอก และเนื่องจากรูพรุนที่เล็กลงทำให้ความว่างไในการเกิดปฏิกิริยาที่รูพรุนภายในลดลง ดังนั้นในการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายตัวของควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จึงเกิดได้ที่พื้นผิวภายนอก ในขณะที่ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์เมื่อเกิดการกำจัดอะตอมของอะลูมิเนียมออกจากโครงสร้างพบว่ารูพรุนเปิดออก พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ( ดังตาราง 4.3 ) อะตอมไททาเนียมเข้าไปอยู่ในรูพรุนและอยู่ที่พื้นผิวภายนอก การเกิดปฏิกิริยาแตกสลายตัวของควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดได้ทั้งภายในรูพรุนและที่พื้นผิวภายนอก แต่จากรูป 4.17 พบว่าซีโอไลต์ Ti-Beta และ Ti-MOR มีความว่างไในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน แสดงว่าอะตอมไททาเนียมที่พื้นผิวภายนอกมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยที่โครงสร้างของรูพรุนที่เปลี่ยนไปของซีโอไลต์ทั้งสองไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของควีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นพบว่าซีโอไลต์ Ti-Beta และ Ti-MOR มีการเสื่อมสภาพ (deactivation) ลง ทำให้ได้ปริมาณฟินอลลดลง เนื่องจากซีโอไลต์ Ti-Beta มีรูพรุนที่เล็กลง ฟินอลจึงเกิดการสะสมอยู่ในรูพรุนและเกิดเป็นสารประกอบพอลิโนวเคลียร์อะโรมาติก ทำให้ความ

ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่ซีโอไลต์ Ti-MOR มีรูพรุนที่มีลักษณะเป็น one dimension pore ทำให้พินอลที่เกิดขึ้นแพร่ออกจากรูพรุนได้ช้า จึงเกิดการสะสมของพินอลภายในรูพรุน ความว่องไวในการปฏิกิริยาลดลงเช่นเดียวกับซีโอไลต์ Ti-Beta แสดงว่าโครงสร้างมีผลต่อการเสื่อมสภาพของซีโอไลต์ Ti-Beta และ Ti-MOR แต่ไม่มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของซีโอไลต์ทั้งสอง



### 3. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา (contact time) ที่มีต่อการสังเคราะห์พินอลและอะซีโตนในสภาวะก๊าซที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส

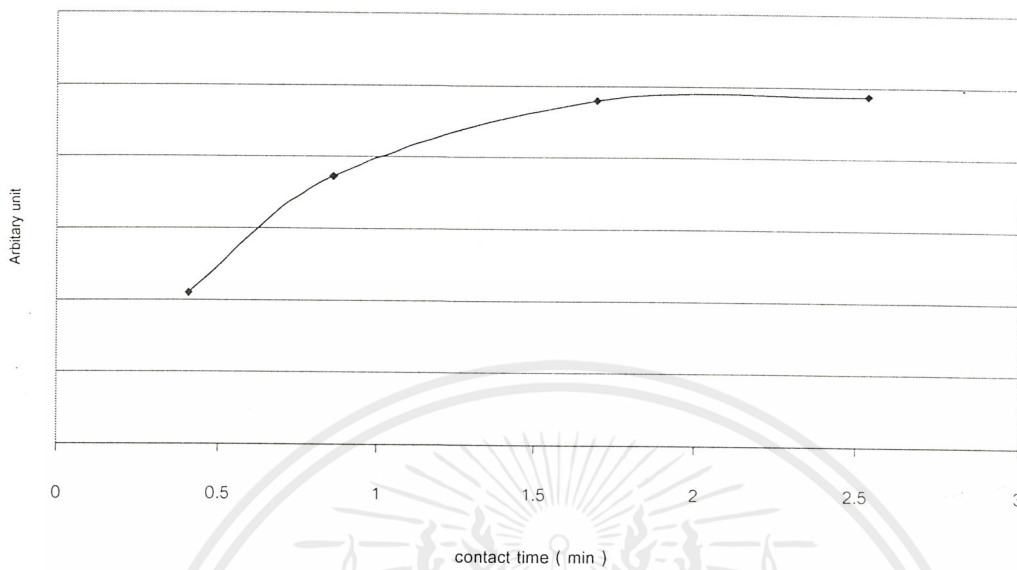


รูป 4.18 ปริมาณพินอลที่ได้เมื่อทำการศึกษาผลของ contact time โดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของ active site และผลของโครงสร้าง พบว่าซีโอไลต์ Ti-Beta มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Ti-MOR เพียงเล็กน้อย แต่ Ti-Beta ช่วยลดการสลายตัวของความร้อนของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ทำให้มีความเฉพาะเจาะจง ( selectivity ) ต่อพินอลมากกว่า Ti-MOR จึงเลือกใช้ Ti-Beta เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการศึกษาผลของเวลาและตัวทำละลายกรดอะซีติก

จากรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จะทำให้ active site และพื้นที่มากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้มาก อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจึงเพิ่มขึ้น เป็นผลให้มีปริมาณพินอลมากขึ้น แต่ถ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ปริมาณ active site ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีน้อย สารตั้งต้นควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะถูกดูดซับที่พื้นผิวได้น้อยการแตกสลายตัวจึงมีน้อย เป็นผลให้พินอลมีปริมาณลดลง ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสัมพันธ์กับ contact time โดยถ้าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น contact time จะเพิ่มขึ้นส่งผลให้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น และปริมาณพินอลที่ได้จึงมีค่ามาก แต่พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาจะเกิดการเสื่อมสภาพ ( deactivation ) ไม่ต่างกัน ดังนั้นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่เกี่ยว

ข้องกับ contact time แต่เป็นผลจากโครงสร้างของรูพรุนซีโอไลต์ที่ลดลง เนื่องจากผ่านการปรับปรุงให้มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

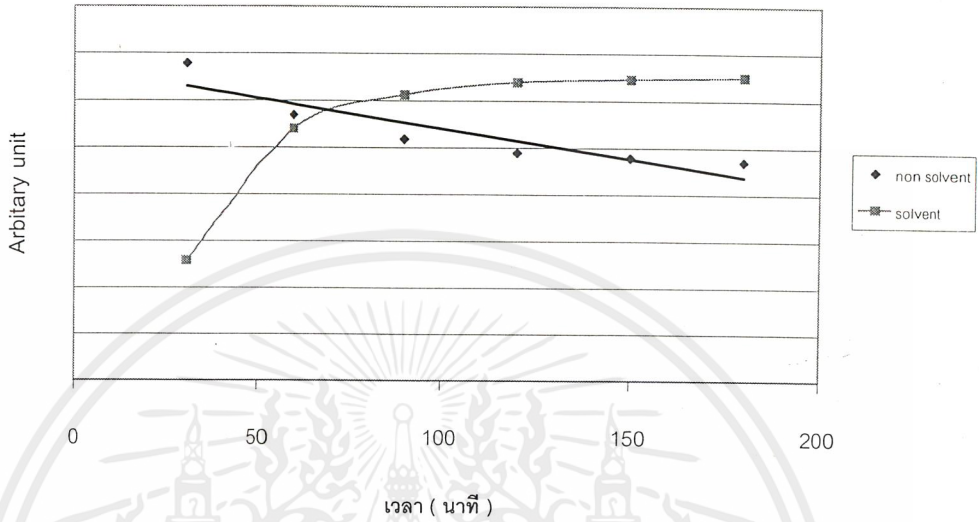


รูป4.19 ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อเทียบกับ contact time โดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จากรูป 4.19 พบว่าค่า contact time มีค่ามากกว่า 1.69 นาที ปริมาณฟินอลที่ได้จะมีค่าคงที่ เนื่องจากมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป ทำให้ปริมาณ active site มากเกินไป แต่ปริมาณที่มากขึ้นนี้ จะไม่ส่งผลต่อการแตกสลายตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เนื่องจากอยู่ในสภาวะ saturated kinetics กล่าวคือ อัตราการป้อนสารช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา

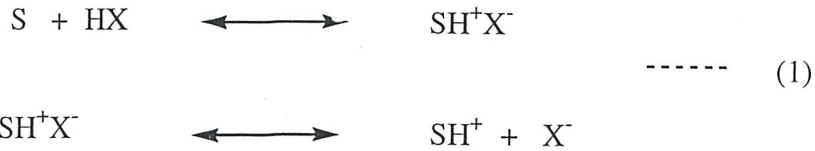
4. ผลของตัวทำละลายที่มีต่อการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีไตนในสภาวะก๊าซที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของตัวทำละลายกรดอะซีติกโดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลดังรูป 4.20



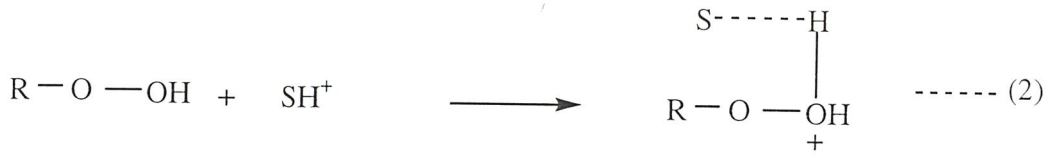
รูป 4.20 ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีกรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จะเห็นได้ว่า เมื่อใช้กรดอะซีติกเป็นตัวทำละลายทำให้ซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา (Ti-Beta) มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และลดการเสื่อมสภาพในการเร่งปฏิกิริยา โดยสันนิษฐานว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างกรดอะซีติกกับ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Ti-Beta ทั้งนี้เนื่องจากมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [9] ทำการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด โดยทำปฏิกิริยาในสภาวะของเหลว พบว่า protonate peroxide นี้ขึ้นกับ degree of ionization และความแรงของกรด (HX) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออยู่ในตัวทำละลาย (S) ดังแสดงในสมการที่ (1)



จากสมการที่ (1) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดถูกไฮดรอกไซด์ได้ง่ายเมื่ออยู่ในตัวทำละลายที่มีขั้ว ทำให้เกิด protonate peroxide ได้ง่ายขึ้นดังสมการที่ (2) และพันธะ peroxidic

(O-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) ของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่ถูก protonate จะไม่แข็งแรงเมื่อเทียบกับพันธะ O-OH ของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จึงสามารถเกิดการแตกพันธะแบบไอออนิกได้



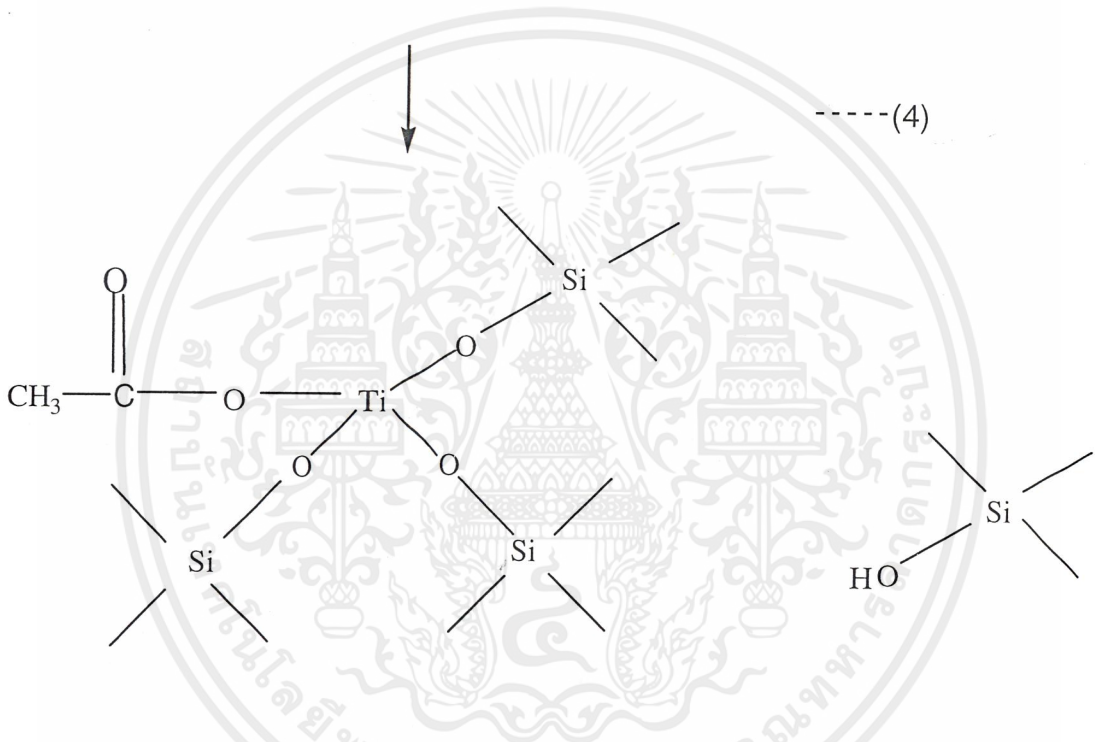
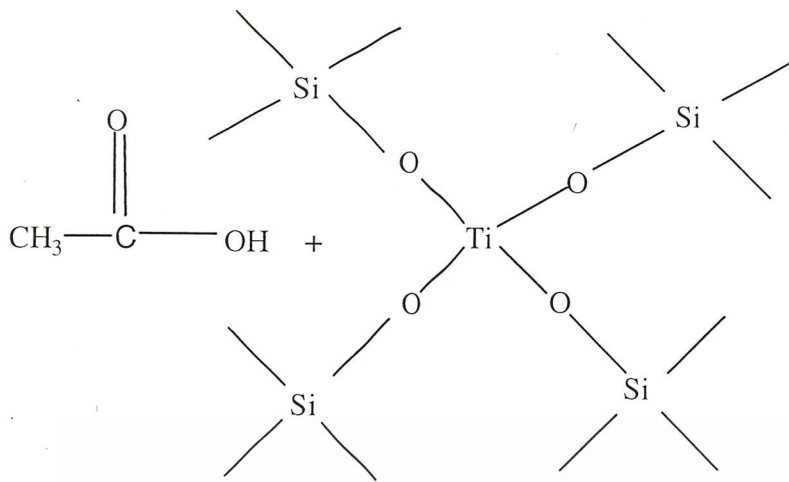
จากนั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole) ของตัวทำละลายกับประจุบวกของ protonate peroxide ซึ่งช่วยให้เกิดการแตกพันธะ O-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> ได้ดีถ้าอยู่ในตัวทำละลายที่มีขั้วดังสมการที่ (3) ดังนั้นอัตราการเกิดประจุบวก (cation) จะขึ้นกับความขั้วของตัวทำละลาย



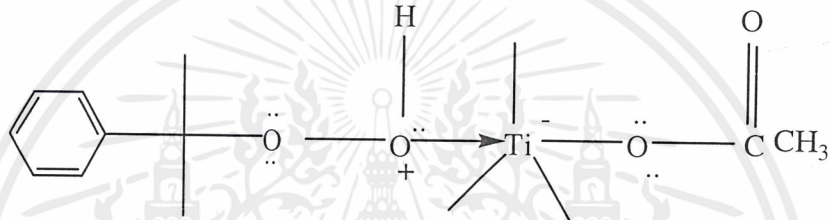
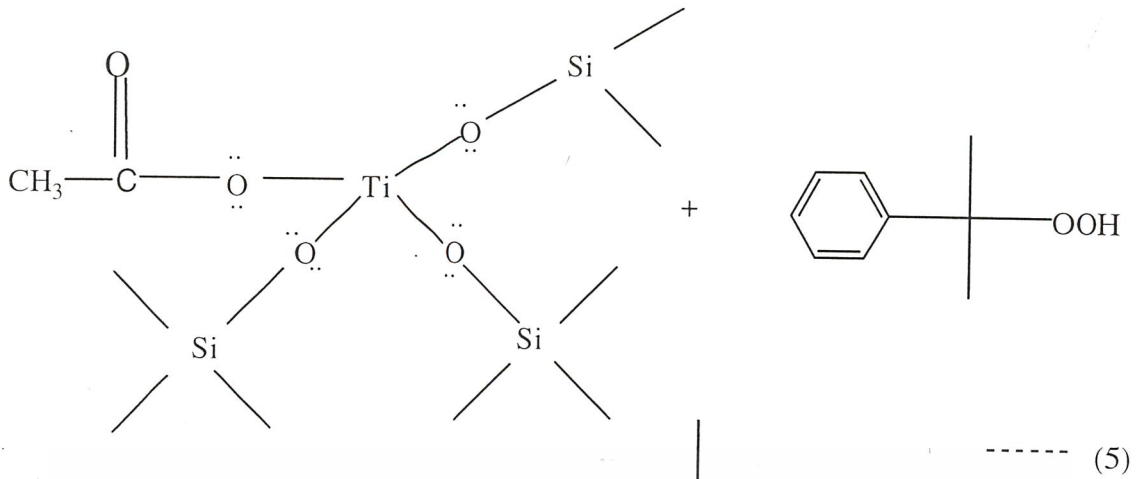
เมื่อเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของ RO<sup>+</sup> ได้ carbocation อัตราการเกิดปฏิกิริยา Nucleophilic addition ที่ตำแหน่งของ carbocation ที่เกิดขึ้นช้าเมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้ว เพราะทำให้เกิดการแข่งขันของนิวคลีโอไฟล์ (Nu) ที่จะเข้ามาทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายที่มีขั้ว ส่งผลให้ Nu เข้าทำปฏิกิริยากับ carbocation ยาก ทำให้การสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์เกิดยากขึ้นด้วย

ดังนั้นตัวทำละลายที่มีขั้วจึงเหมาะสมสำหรับขั้นตอนการแตกพันธะ O-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> ของ protonate peroxide ดังสมการที่ (3) ในขณะที่ตัวทำละลายไม่มีขั้วช่วยในการเกิด Nucleophilic addition อย่างไรก็ตามขั้นตอนการแตกพันธะ O-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> ของ protonate peroxide เป็นขั้นที่สำคัญที่สุดในการแตกสลายตัว ดังนั้นตัวทำละลายที่มีขั้วจึงนิยมนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาการแตกสลายของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

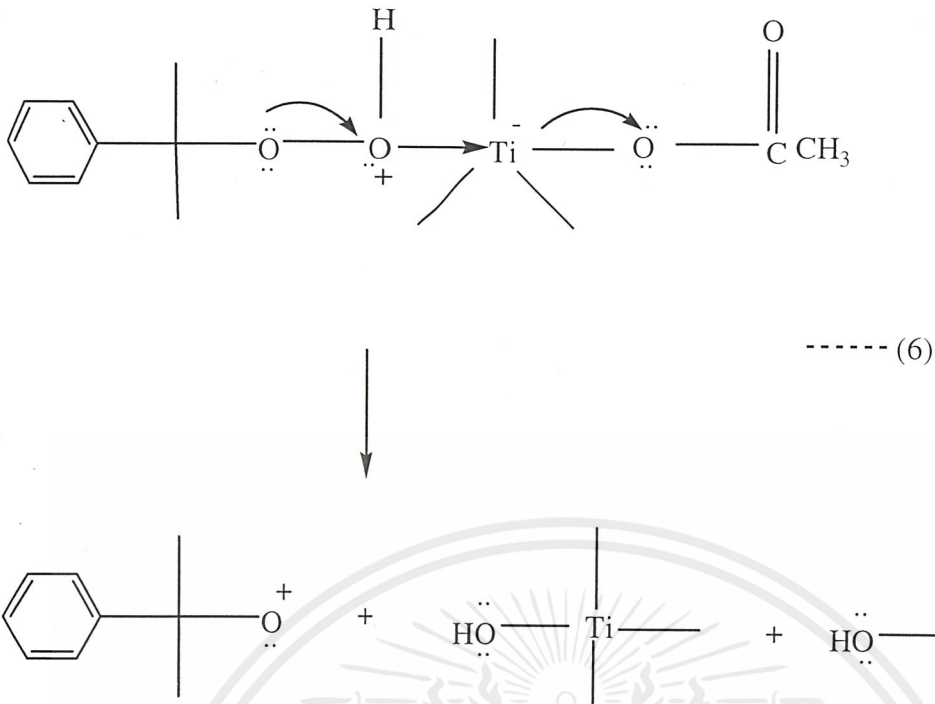
จากผลดังกล่าวข้างต้นจึงอนุมานว่าอาจเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Ti-active site กับตัวทำละลายกรดอะซิติกในสภาวะก๊าซได้เช่นเดียวกัน โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Ti-active site กับกรดอะซิติก สามารถสันนิษฐานดังสมการที่ (4)



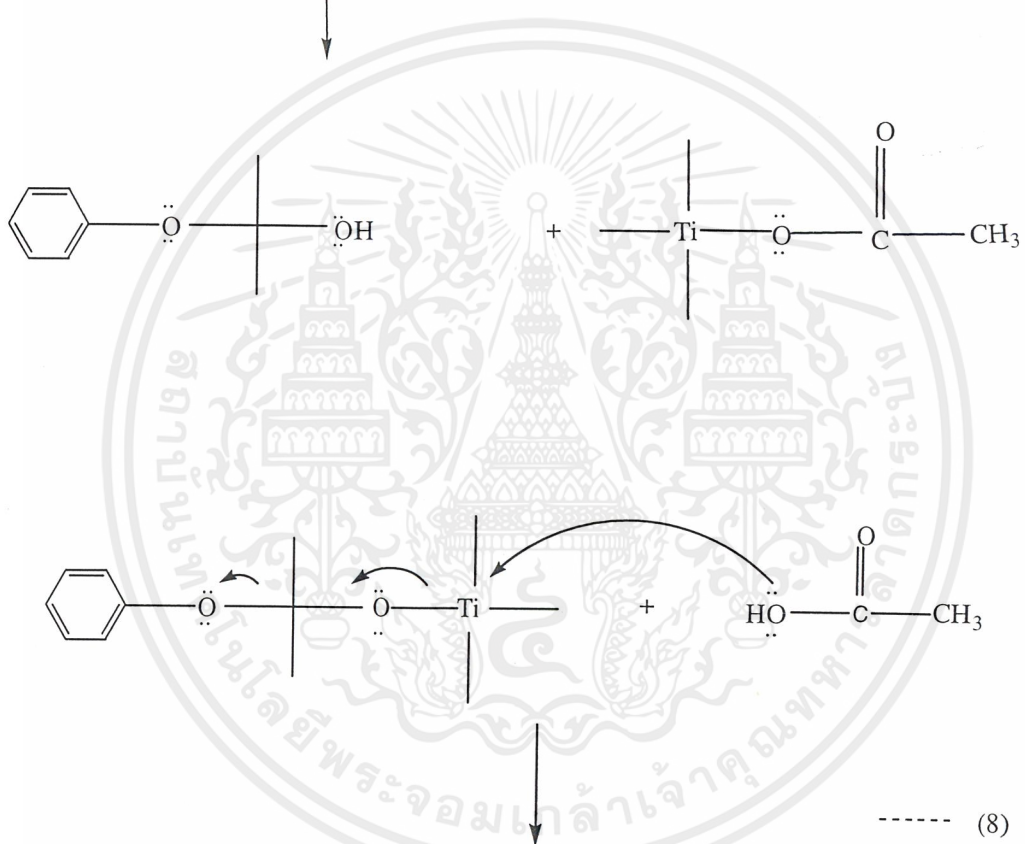
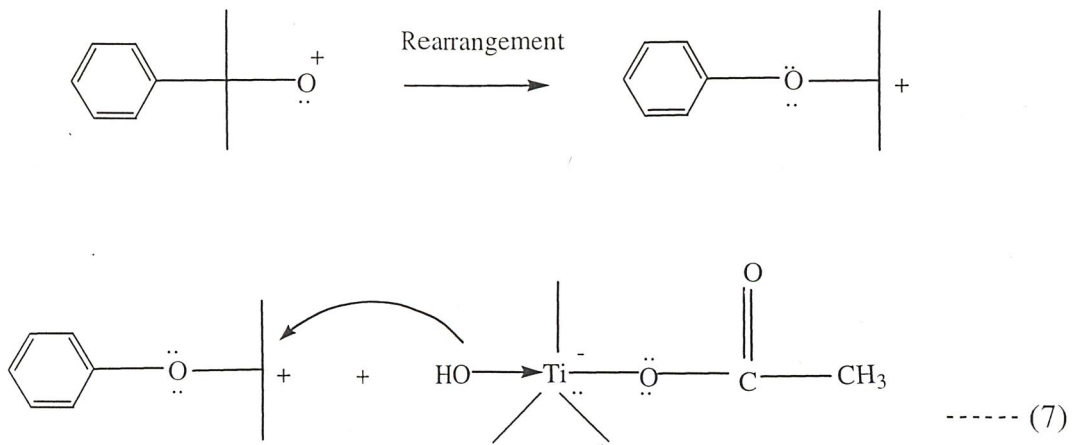
จากนั้นหมู่เปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียมที่ถูกไอออนซ์ด้วยกรดอะซิติกดังสมการที่ (5)



จากนั้นเกิด Nucleophilic elimination โดยเกิดได้ง่ายขึ้น เพราะเกิดแรงดึงดูดระหว่างหัวของกรดอะซิติกกับ Ti-active site ของสารมัธยันต์ทำให้เกิด Nucleophilic elimination ได้โดยง่าย ดังสมการที่ (6)



เมื่อเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสารมัธยันต์ได้ Nu ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ อาจเป็น กรดอะซิติก ไฮลันอล (-Si-OH) หรือ ไททานอล (-Ti-OH) หรือน้ำ ทำให้สารมัธยันต์มีความเสถียรขึ้น ดังสมการที่ (7) จึงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาแตกสลายตัวมากขึ้น แสดงดังสมการที่ (8)

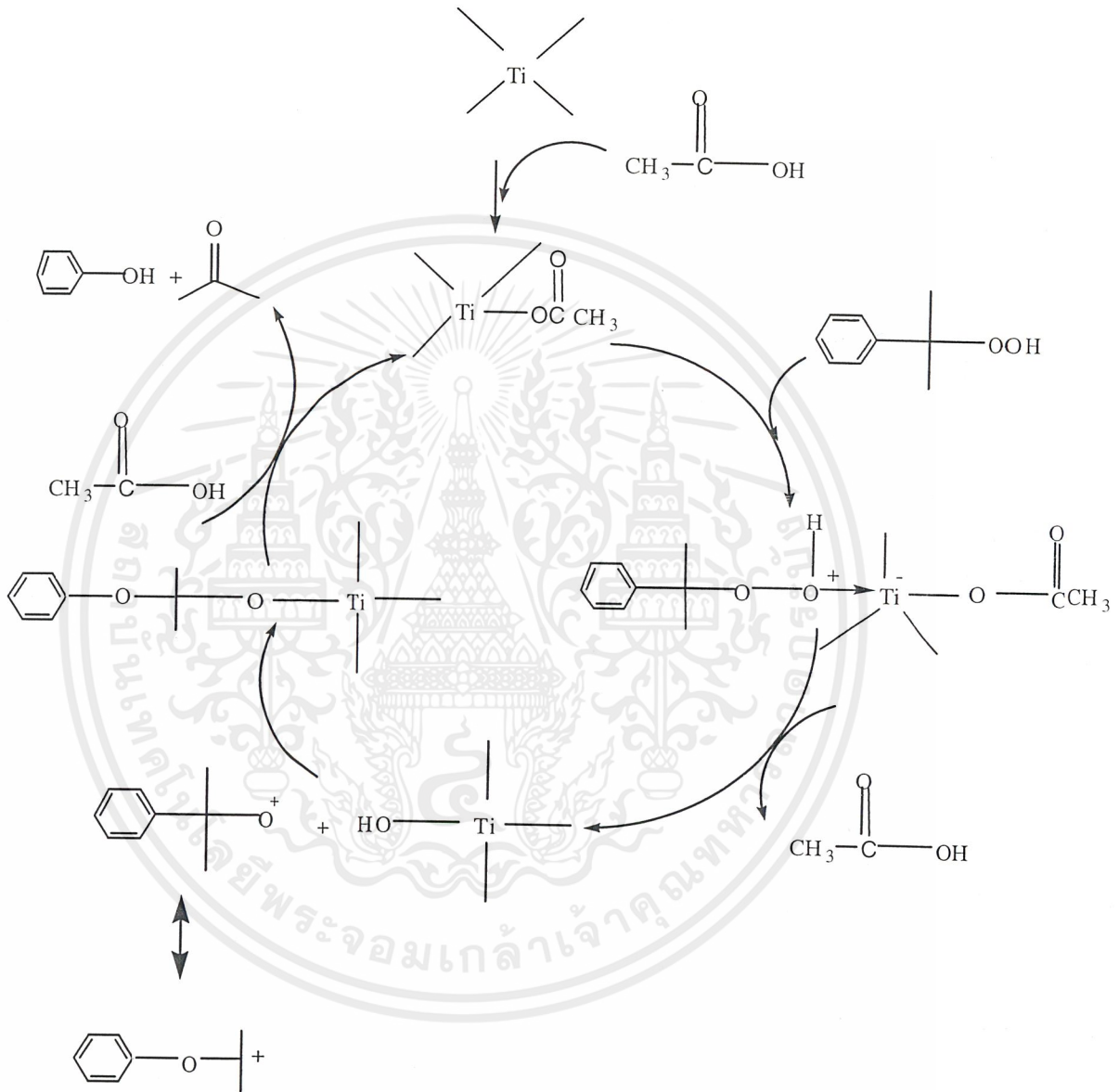


จะเห็นได้ว่าอะซิโตนมีส่วนช่วยให้ Ti active site สามารถกลับมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ใหม่ โดยกรดอะซิติกทำหน้าที่เป็นตัวคายซับ ( desorption ) ทำให้เกิดการตกค้างของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง การเกิดโคกน้อยลงส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จะเห็นได้จากรูป 4.20 เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่ steady state

จากข้อสันนิษฐานข้างต้นทำให้สามารถเขียนขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาโดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายได้ดังรูป 4.21



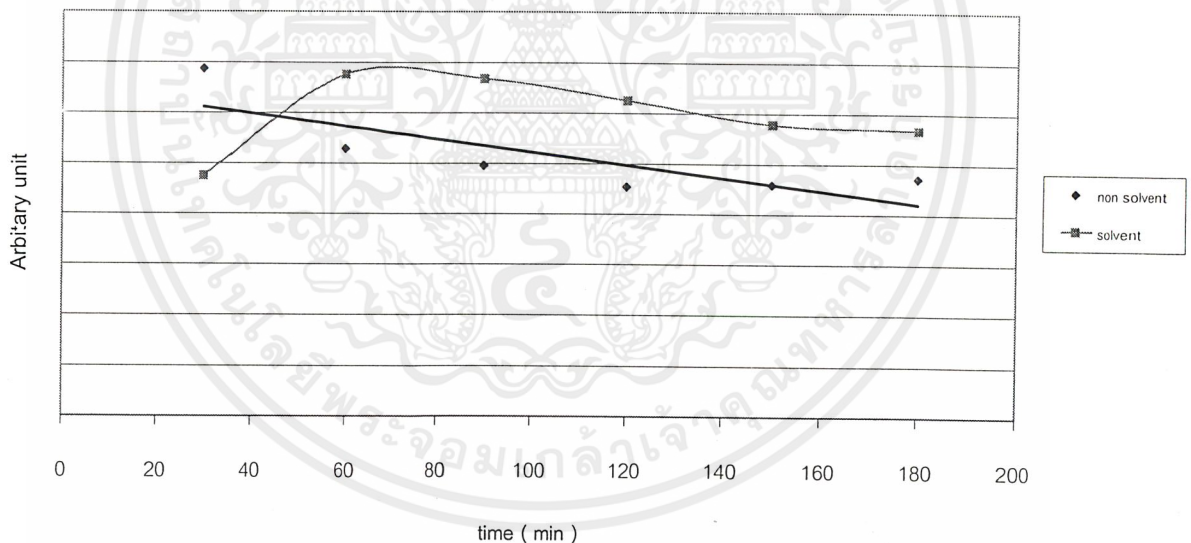
รูป 4.21 วงจรการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ti active site ในตัวทำละลายกรดอะซิติก

จากรูป 4.21 พบว่าผลิตภัณฑ์เกิดการคายซับได้ด้วยกรดอะซิติก ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่เกิดการสะสมในรูพรุน และมีพื้นที่ผิวที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าเมื่อไม่ใช้กรดอะซิติก

เป็นตัวทำลาย สารตั้งต้นควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟินอลมากขึ้น

อย่างไรก็ตามการที่ปริมาณฟินอลที่ได้มีค่าน้อยในช่วงแรก เนื่องจากต้องเกิดการดูดซับของกรดอะซิติกบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและเกิดอันตรกิริยาระหว่างกรดอะซิติกกับ Ti active site สารตั้งต้นจึงถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาในตอนแรกได้น้อยและเกิดการแตกสลายตัวให้ฟินอลได้น้อย แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นสารตั้งต้นควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาแตกสลายตัวได้ดีทำให้ปริมาณฟินอลมาก แสดงว่า Ti active site ที่เกิดอันตรกิริยากับกรดอะซิติกมีมากขึ้นและมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Ti active site ที่ไม่เกิดอันตรกิริยากับกรดอะซิติก ในปฏิกิริยาที่ไม่มีกรดอะซิติกจะทำให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีโอกาสดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการคายซับ ทำให้เกิดการสะสมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และเกิดโค้ก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ( deactivation ) สารตั้งต้นมีโอกาสถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย จึงได้ปริมาณฟินอลน้อยลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

จากการศึกษาผลของตัวทำลายกรดอะซิติกโดยใช้ Ti-MOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลดังรูป 4.22



รูป4.22 ปริมาณฟินอลที่ได้เมื่อใช้ซิลิโกลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำลายที่อุณหภูมิในการแตกสลายตัวเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส

จากเห็นได้ว่าการใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำลายทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ฟินอลมากกว่าเมื่อไม่ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำลายอธิบายผลได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ซิลิโกลต์ไททาเนียม

จากเห็นได้ว่าการใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำลายทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ฟีนอลมากกว่าเมื่อไม่ใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำลายอธิบายผลได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมปีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์เกิดการเสื่อมสภาพ ( deactivation ) เร็วกว่า Ti-Beta ทั้งนี้เพราะโครงสร้างของรูพรุนของซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่มีลักษณะเป็น one dimension pore จึงขัดขวางการแพร่ของฟีนอลที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการสะสมของฟีนอลในรูพรุนเกิดเป็นสารประกอบพอลิเมอร์อะโรมาติก ความว่องไวจึงลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MOR เป็นผลจากลักษณะของรูพรุน



## บทที่ 5

## สรุปผลการทดลอง

## ตอนที่ 1 การปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำซีโอไลต์แอมโมเนียมบีตา ( $\text{NH}_4\text{-Beta}$ ) และซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่อยู่ในรูปกรด ( $\text{H-MOR}$ ) มาปรับปรุงให้มีสมบัติความเป็นกรดและทำให้เป็นซีโอไลต์ที่มีไททานเนียมโดยผ่านกระบวนการ 2 ขั้นตอนโดยขั้นตอนแรกคือการทำปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเนชัน และในขั้นที่สองคือการทำปฏิกิริยาไททานเนชัน และนำซีโอไลต์ที่ปรับปรุงได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์พบว่า โครงสร้างรูพรุนซีโอไลต์มีผลต่อการทำปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียม โดยซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนเป็น one dimensional pore จะมีโครงสร้างที่เสถียรเมื่อเกิดปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมจึงมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่ถ้าซีโอไลต์บีตาซึ่งมีโครงสร้างรูพรุนเป็น three dimensional pore เมื่อเกิดปฏิกิริยากำจัดอะลูมิเนียมรูพรุนภายในเกิดการหดลง พื้นที่ผิวจึงลดลง และพบว่าหลังจากทำปฏิกิริยาไททานเนชัน อะตอมไททานเนียมจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างซีโอไลต์ได้ 3 แบบ เช่น เข้าไปแทนที่อะตอมอะลูมิเนียมที่หลุดออกไปจากโครงสร้าง อยู่ในรูปของไททานเนียมออกไซด์ หรือ ทำปฏิกิริยากับหมู่ปลายโซลานอลที่พื้นผิวภายนอก แต่พบว่าอะตอมไททานเนียมโดยมากจะอยู่ที่พื้นผิวภายนอก

## ตอนที่ 2 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในสภาวะก๊าซโดยใช้ซีโอไลต์ที่ปรับปรุงได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแบบต่อเนื่องโดยทำการศึกษามลของ active site ผลของโครงสร้าง ผลของเวลา และผลของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่มีต่อการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ได้ผลดังนี้

## 1. ผลของ Active site พบว่า

## 1.1 Active site ที่มีความเป็นกรด

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีความแรงของกรดมาก ( ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนอะลูมิเนียมโดยอะลูมิเนียมน้อยซีโอไลต์จะมีความแรงของกรดมาก ) จะทำให้ซีโอไลต์สามารถแตกตัวให้โปรตอนได้มากเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้ง่าย ซีโอไลต์จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ปริมาณฟินอลที่ได้จึงมีปริมาณมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า active site ที่มีความเป็นกรดสามารถช่วยยับยั้งการสลายตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ทางความร้อนได้ทำให้ได้ปริมาณอะซิโตนน้อยลง

## 1.2 Active site ที่มีไททานเนียม

อะตอมไททานเนียมสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่เปอร์ออกไซด์ของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้

นอลและอะซิโตน และพบว่า Ti-active site สามารถช่วยลดการสลายตัวทางความร้อนของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ได้ โดยที่โครงสร้างของซีโอไลต์ไม่มีผลต่อการเกิดการปฏิกิริยาเพราะการเกิดปฏิกิริยาเกิดที่พื้นผิวภายนอกซึ่งมีอะตอมไททานเนียมอยู่มาก

## 2. ผลของโครงสร้าง

ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนที่เป็น three dimensional pore ทำให้ซีโอไลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่ารูพรุนที่มีลักษณะเป็น one dimensional pore และทำให้เกิดการสะสมของพินอลที่เกิดขึ้นในรูพรุนน้อยกว่าส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (deactivation) ช้ากว่ารูพรุนที่มีลักษณะเป็น one dimensional pore

## 3. ผลของเวลา (contact time)

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นส่งผลให้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โอกาสที่สารตั้งต้นควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกสลายของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์มากขึ้นแต่เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปจะทำให้มี active site ที่มากเกินไป ในขณะที่อัตราการป้อนสารช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เข้าสู่สภาวะ saturated kinetic

## 4. ผลของตัวทำละลายกรดอะซิติก

อันตรกิริยาระหว่าง Ti-active site กับกรดอะซิติก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และกรดอะซิติกยังทำหน้าที่เป็นตัวคายซับ ทำให้พินอลที่เกิดขึ้นเกิดการสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาช้าลง แต่พบว่าโครงสร้างของรูพรุนซีโอไลต์มีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแม้ว่าจะมีกรดอะซิติกเป็นตัวคายซับโดยโครงสร้างรูพรุนที่เป็น one dimensional pore จะทำให้ซีโอไลต์เกิดการเสื่อมสภาพเร็วกว่าโครงสร้างรูพรุนที่เป็น three dimensional pore

ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เมื่อใช้ H-Beta, H-MOR, Ti-MOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ควรทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยเทคนิค HPLC
3. ควรทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวทำละลายที่มีต่อปฏิกิริยาเมื่อใช้ H-Beta, H-MOR, Ti-Beta และ Ti-MOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ควรศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

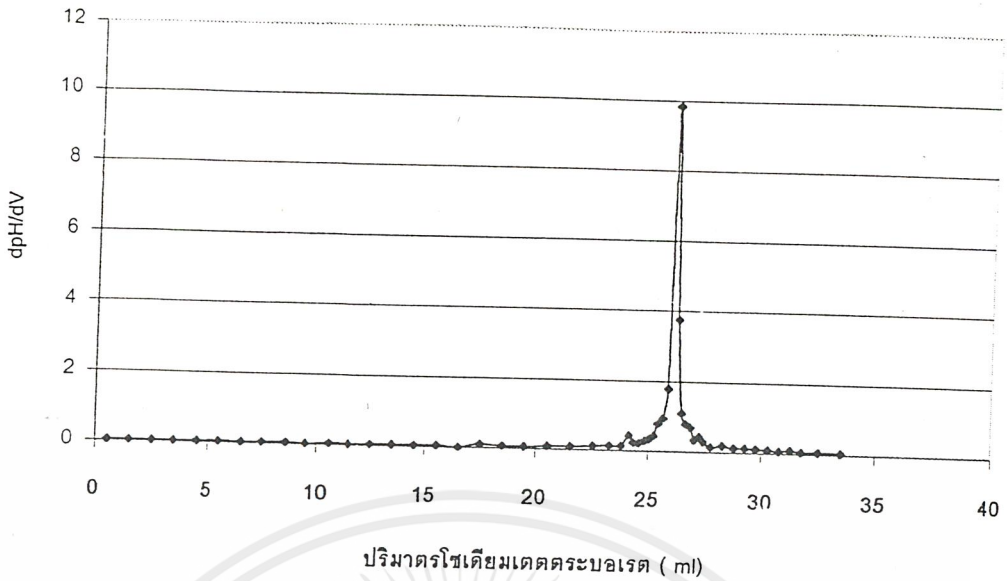
## เอกสารอ้างอิง

- 1.Lewis Hatch, *Chemistry of Petrochemical processes*, 1<sup>st</sup>ed, Gulf Publishing Company, Hoston, Texas, 1994, pp 224-283
- 2.Levin et al, *Production of Phenol*, US 6169216, Jan.2,2001
- 3.T.W.Graham Solmons, *Fundamentals of organic chemistry*, 5<sup>th</sup>ed, John Wiley and Sons, 1997, pp 909-904
- 4.ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย, เอกสารประกอบการสอนวิชาซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2544
- 5.นายพีรพงษ์ นนทพันธ์, นายวงศต โมฆิตจาตุรนต์ และนายศุภโชค สิ้นเสริมสุขสกุล, การสังเคราะห์ฟีนอลและอะซิโตนจากควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ซีโอไลต์บีตาและไททานเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2542
- 6.Langley, *Process for production of phenol and acetone*, US 4310710, 1980
- 7.S Krijnen et al, *A controlled post-synthesis route to well defined and active titanium Beta Epoxidation Catalyst*, Microporous and Mesoporous Material, Vol. 31, 1999, pp 163-173
- 8.Chang et al, *Production of Phenol*, US 4490565, Dec.25,1984
- 9.Fatma Giul Boyaci, Serpil Takac, et al, *Solvent – catalyst interaction in the decomposition process of 2-isopropyl-naphthalenehydroperoxide into 2-phenol and acetone*, Applied Catalyst A: General, Vol. 183, 1999,pp 377-393
- 10.ณัฐกานต์ หวังเฟื่องคณากุล, นิธิกานต์ วัฒนกิติกุลและบัณฑิต อนันต์ชาญชัย, การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททานเนียมเป็นองค์ประกอบ, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541
- 11.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์, การปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์2, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2539

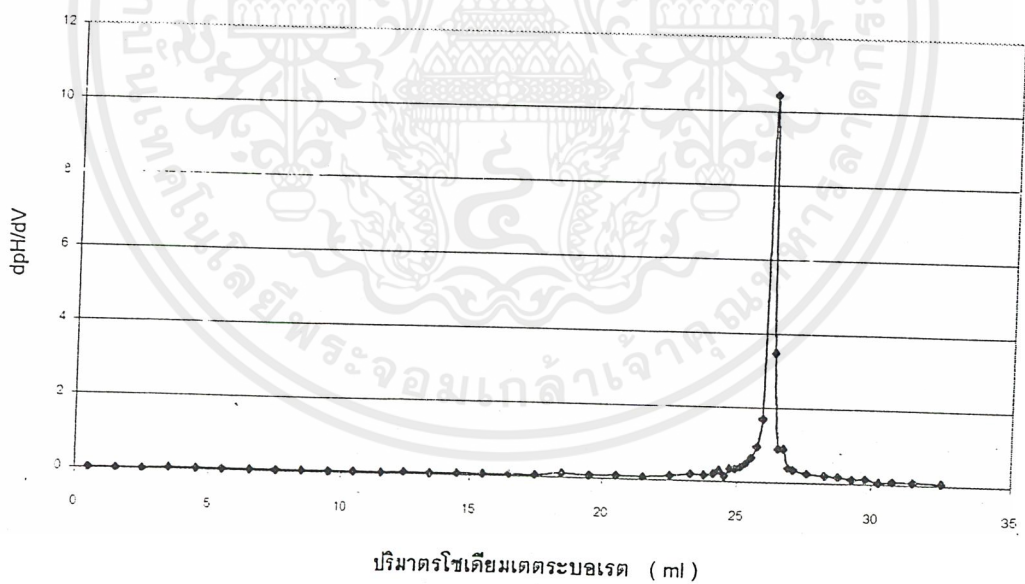
ภาคผนวก ก

ผลของการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีไอไลต์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริก  
ไทเทรชันและวิธีการคำนวณหาความเป็นกรดของซีไอไลต์





รูป1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตจากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งที่1



รูป2ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตจากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งที่2

จากรูปก1 และ ก2 พบว่าที่จุดยุติปริมาตรของสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตมี ปริมาตรเท่ากับ 26.1 มิลลิลิตร คำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ได้ดังนี้

สมการแสดงการสะเทินระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับสารละลาย โซเดียมเตตระโบเรต



สารละลายโซเดียมเตตระโบเรตมีความเข้มข้น =  $\frac{\text{น.น. โซเดียมเตตระโบเรต}}{\text{ปริมาตรสารละลาย}} \times 1000$

น.น.โมเลกุลของโซเดียมเตตระโบเรต  $\times$  ปริมาตรสารละลาย

$$= \frac{1.9078 \times 1000}{182 \times 100}$$

$$= 0.0499 \text{ โมลาร์}$$

จำนวนโมลของกรดไฮโดรคลอริก

= จำนวนโมลของโซเดียมเตตระโบเรต

$$\frac{(C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) / 2}{C_{\text{HCl}}}$$

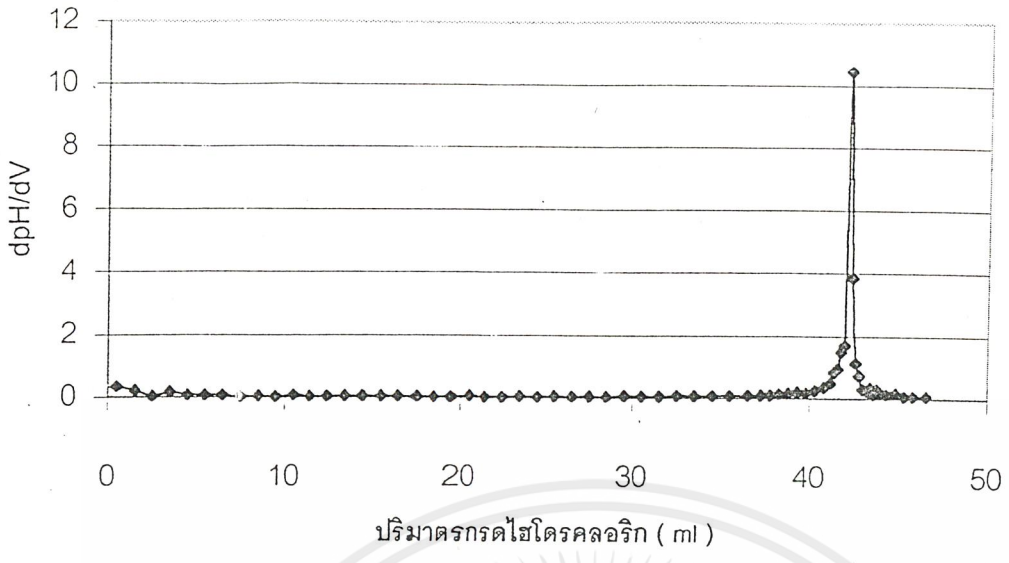
$$= C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$$

$$= \frac{(C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7})}{V_{\text{HCl}}} \times 2$$

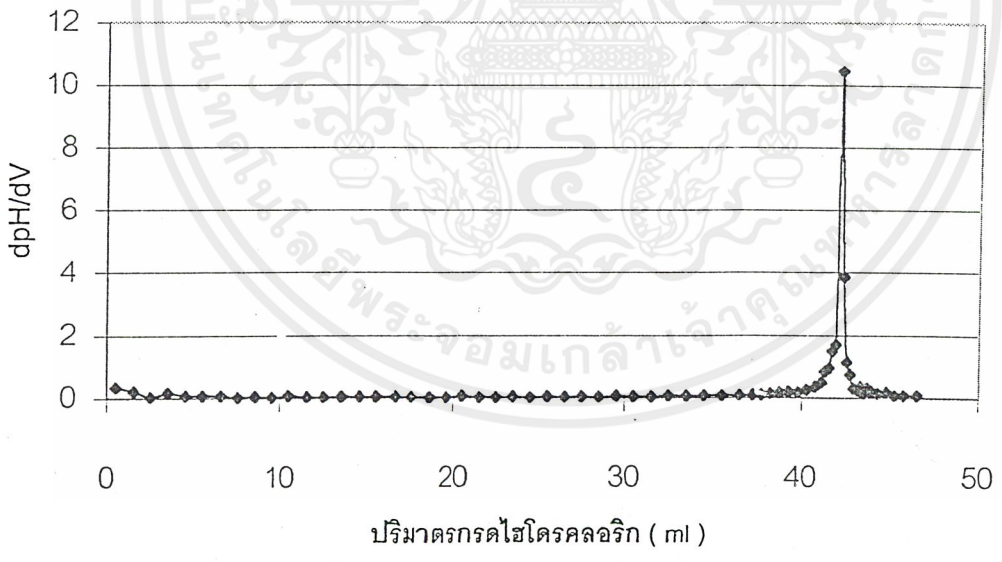
$$= \frac{(0.0499 \times 26.1) \times 2}{25}$$

$$= 0.09579 \text{ โมลาร์}$$

ดังนั้นสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมีความเข้มข้น 0.09579 โมลาร์



รูป3ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ครั้งที่1



รูป4ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ครั้งที่2

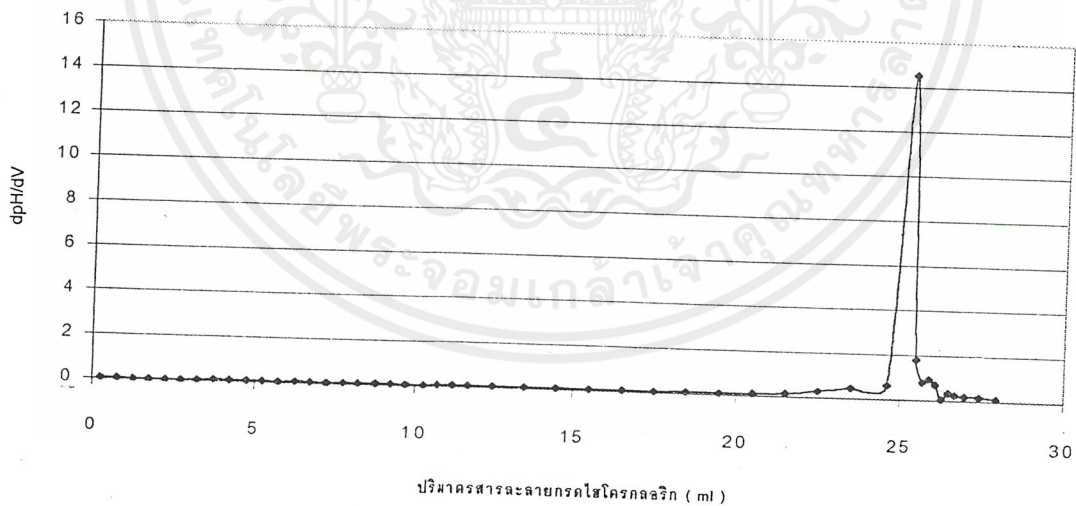
จากรูป 3 และ 4 พบว่าที่จุดยุติปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมี ปริมาตรเท่ากับ 42.1 มิลลิลิตร คำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ได้ดังนี้

สมการแสดงการสะเทินระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

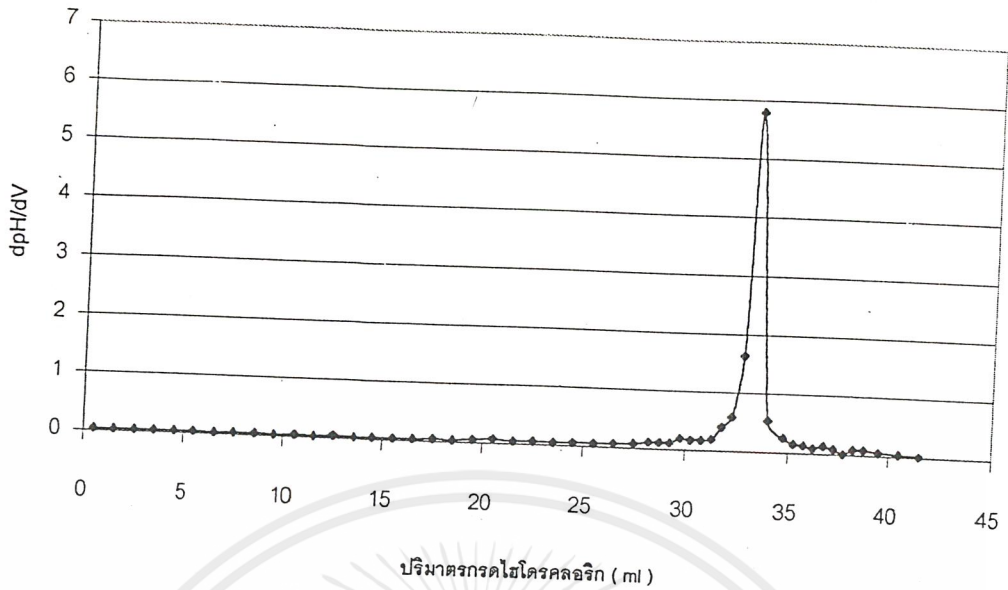


$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์} &= \text{จำนวนโมลของกรดไฮโดรคลอริก} \\ C_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH}} &= C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \\ C_{\text{NH}_4\text{OH}} &= (C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) / V_{\text{NH}_4\text{OH}} \\ &= 0.09579 \times 42.1 / 25 \\ &= 1.6131 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

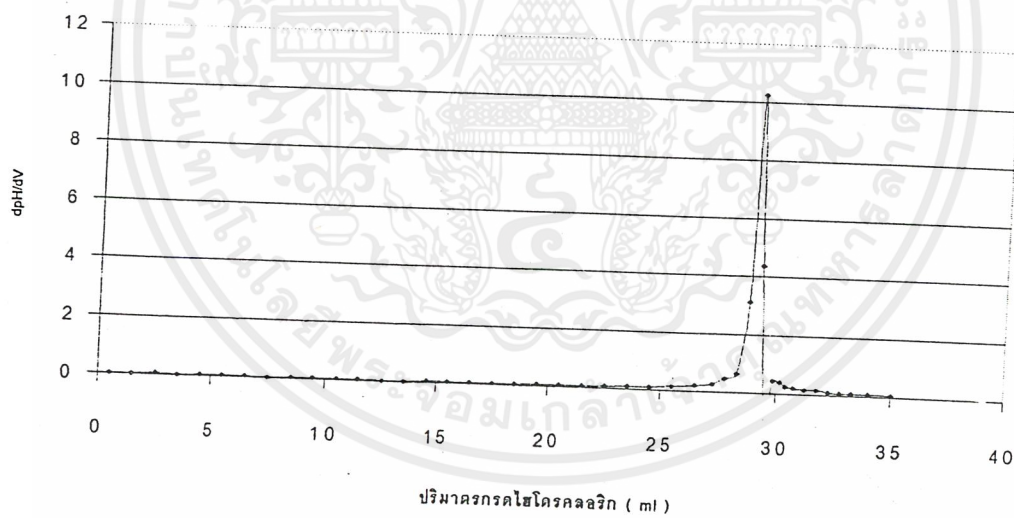
ดังนั้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.6131 โมลาร์



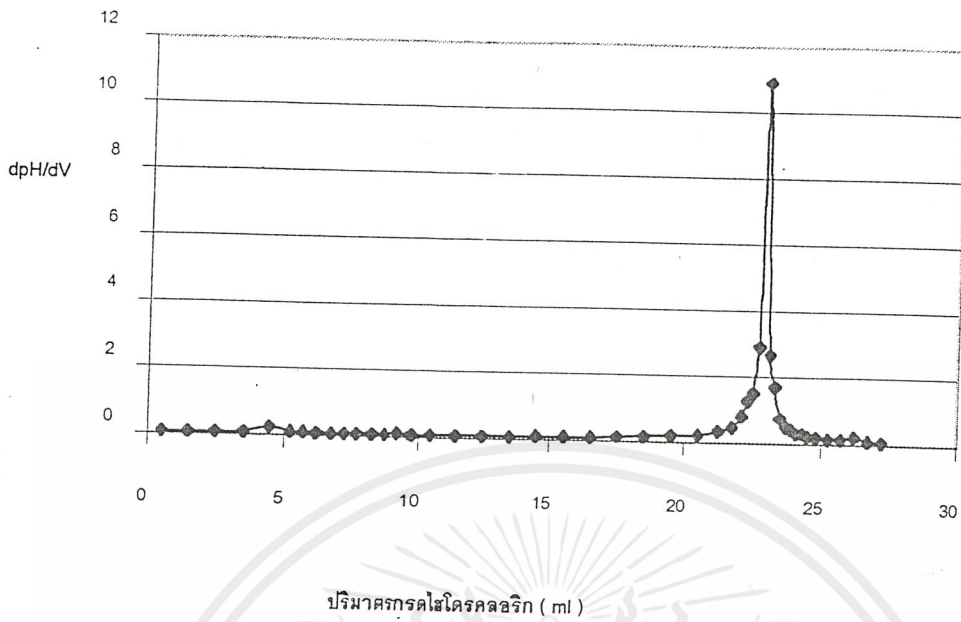
รูป 5 ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตา



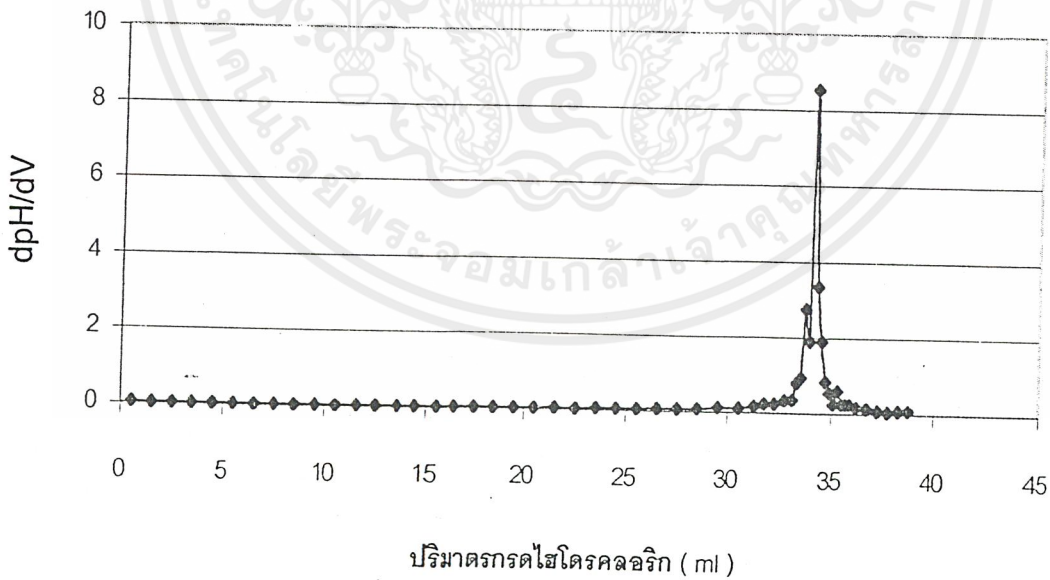
รูป 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $dpH/dV$  กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอดีมอร์เดนไนต์



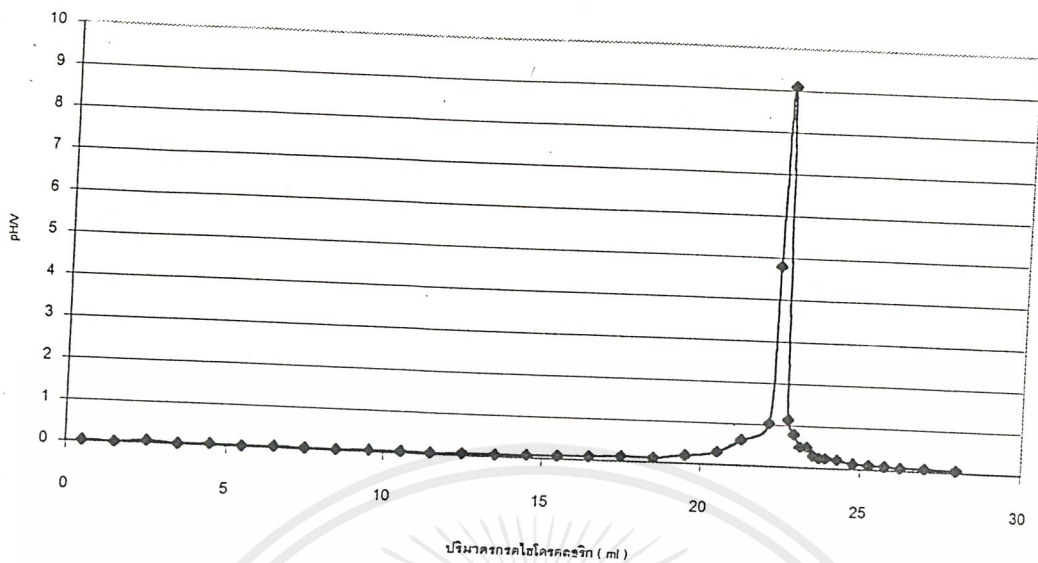
รูป 7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $dpH/dV$  กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอดีซีโอดีปีตาที่ทำปฏิกิริยาดีอะลูมิเนียม



รูป 8ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ซีโอไลต์มอร์เดนไนต์ที่ทำปฏิกิริยาดีอะลูมิเนชัน



รูป 9ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง dpH/dV กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ซีโอไลต์โททานเนียมบิตา



รูป 10ก กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\text{dpH/dV}$  กับ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ไททาเนียมมอร์เดนไนต์

ตัวอย่างการคำนวณหาความเป็นกรดของซีโอไลต์แบบไทเทรตย้อนกลับ  
จากรูป ก5 ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่จุดยุติมีค่าเท่ากับ 25.3 มิลลิลิตร ดังนั้น  
สามารถคำนวณหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณความเป็นกรด} &= (C_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH} \text{ตั้งต้น}}) - (C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl} \text{ที่จุดยุติ}}) \\ &= (0.16131 \times 25) - (0.09579 \times 25.3) \\ &= 1.609 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

น้ำหนักของซีโอไลต์ที่ปี้ตาเท่ากับ 0.07 กรัม

ปริมาณความเป็นกรดเท่ากับ  $1.609/0.07 = 22.99$  มิลลิโมลต่อกรัมของซีโอไลต์

## ภาคผนวก ข

ผลของเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง ( Autosorb – 1C )

สมการ BET ( Brunauer – Emmett metod )

มีลักษณะดังนี้

$$1/W((P_0/P) - 1) = 1/W_m C + (C-1)/W_m C * (P/P_0)$$

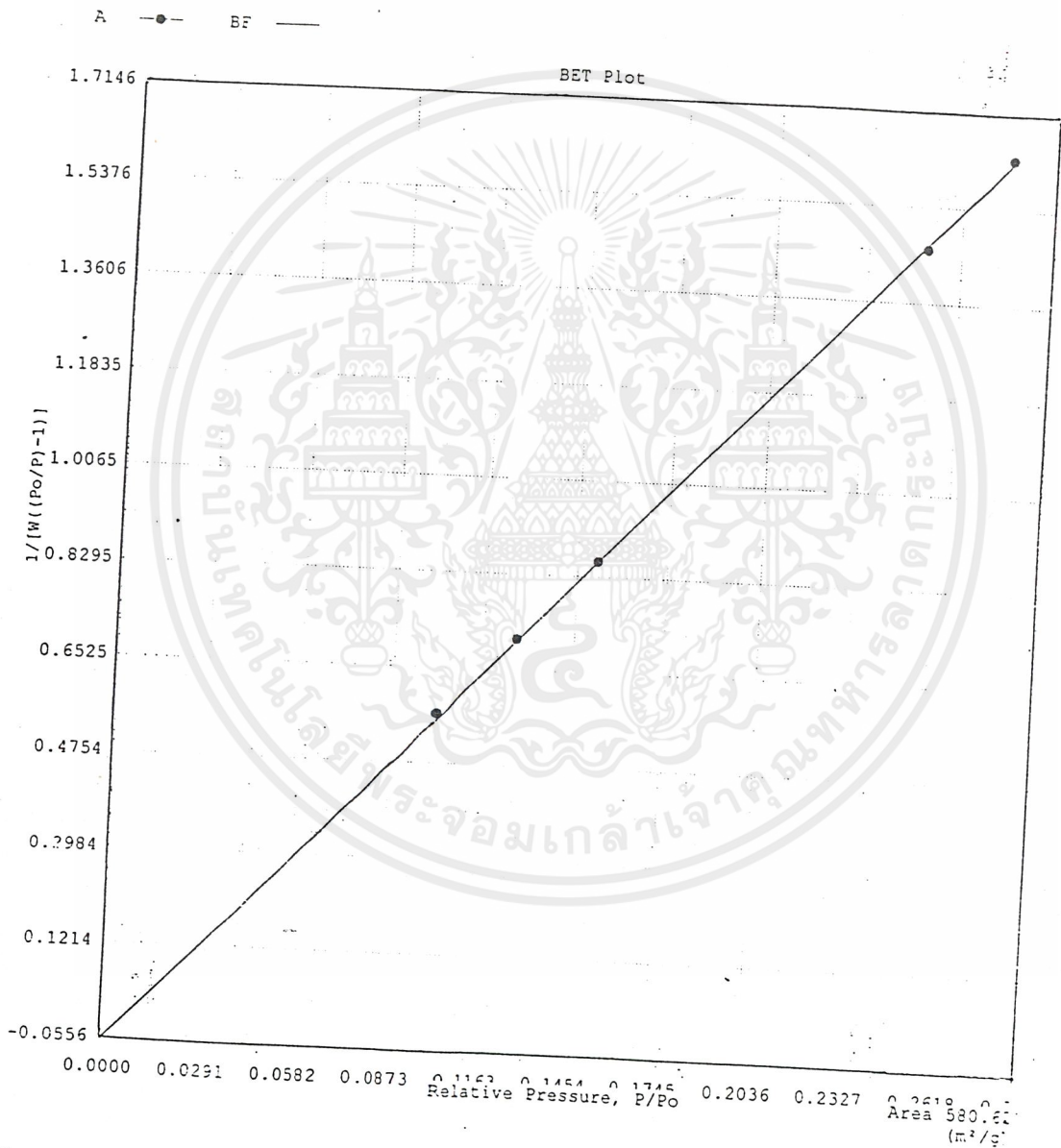
โดยค่า W = น้ำหนักของ gas adsorbed ที่ความดัน P<sub>0</sub>W<sub>m</sub> = น้ำหนักของ adsorbate ที่มีพื้นผิวแบบ monolayer

C = ค่าคงที่ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับในพื้นผิวชั้นแรก และบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate

ทำการพลอตกราฟระหว่างค่า  $1/W((P_0/P) - 1)$  กับค่า P/P<sub>0</sub> กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง

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

Sample ID	Beta		
Description	calcined at 550 C,5hr		
Comments			
Sample Weight	0.0103 g		
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	300.0 °C
Cross-Sec Area	16.2 A <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	3 hrs
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.00
		Operator	Pak
		Analysis Time	98.8 min

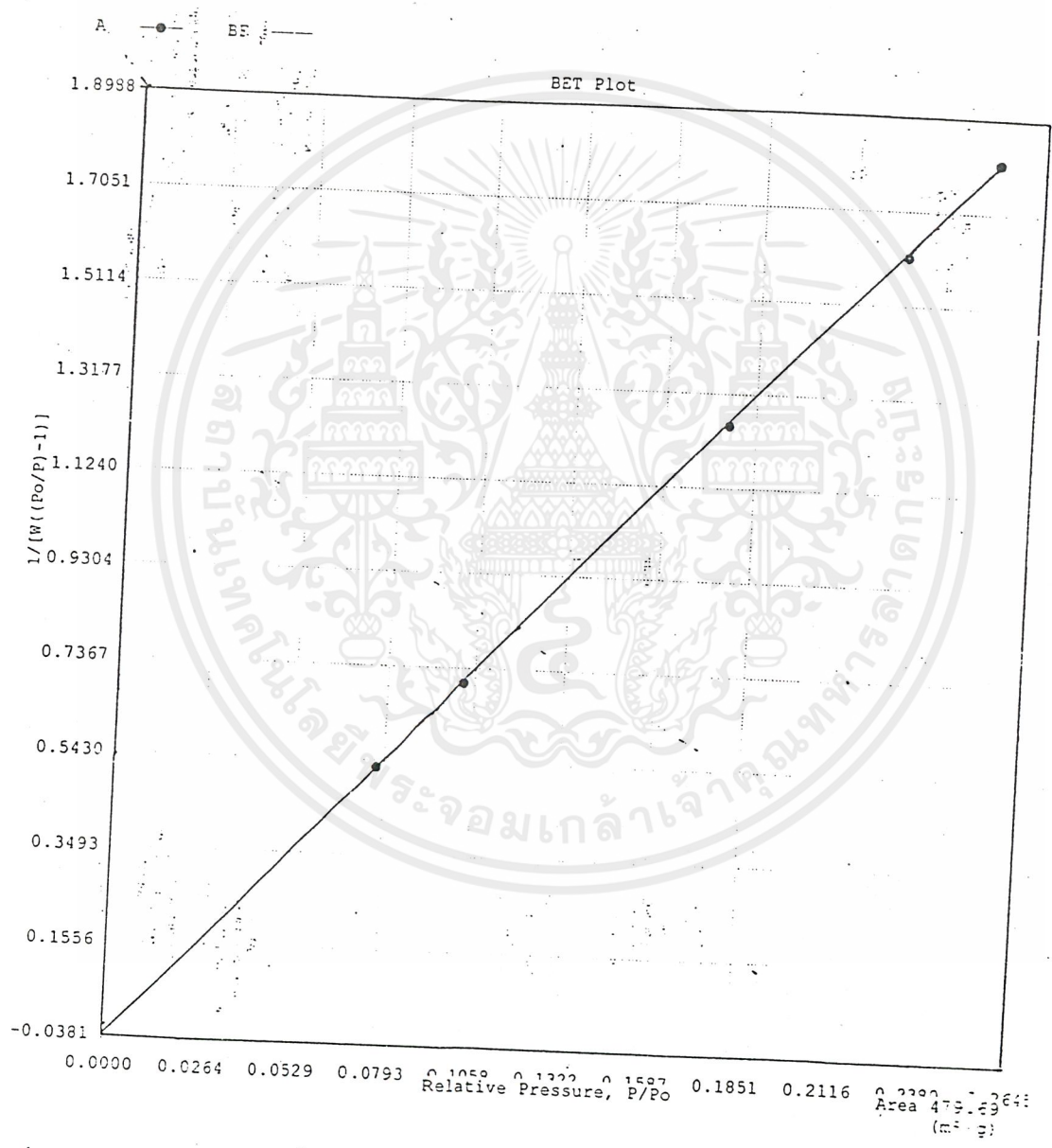


รูปที่ 1 ข กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ H-Beta

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

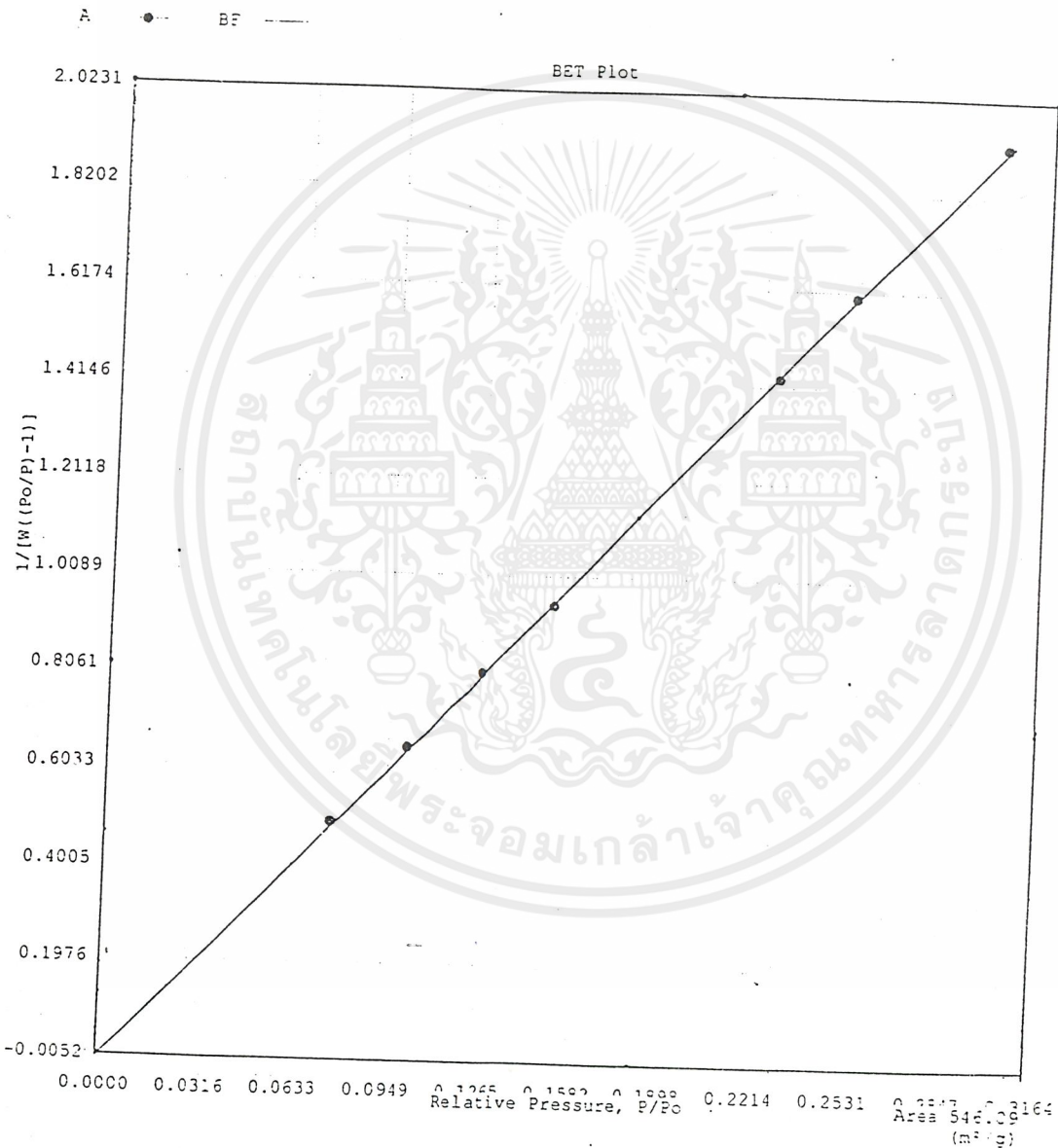
Sample ID	H-MOR		
Description	calcined at 550 C ,5 hr		
Comments			
Sample Weight	0.0097 g		
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	300.0 °C
		Operator	Pak
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	3 hrs
		Analysis Time	90.2 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.00



รูป 2 ข กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ H-MOR

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

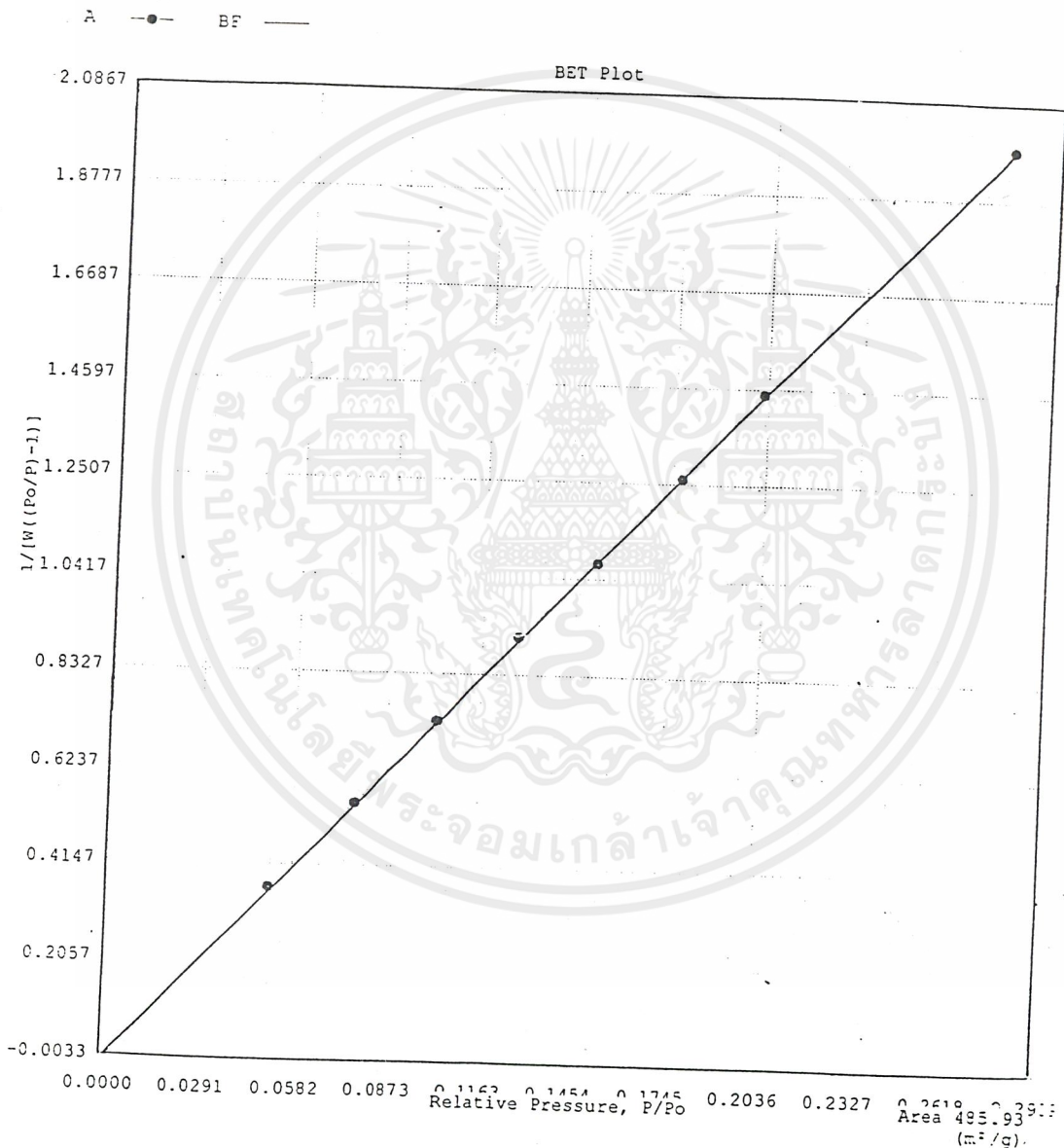
Sample ID	Beta				
Description	Dealumination and calcined				
Comments					
Sample Weight	0.0095 g				
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	300.0 °C	Operator Pak	
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	3 hrs	Analysis Time 92.6 min	
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.00		



รูป 3 ข กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ ซีโอไลต์ Dealumination Beta

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

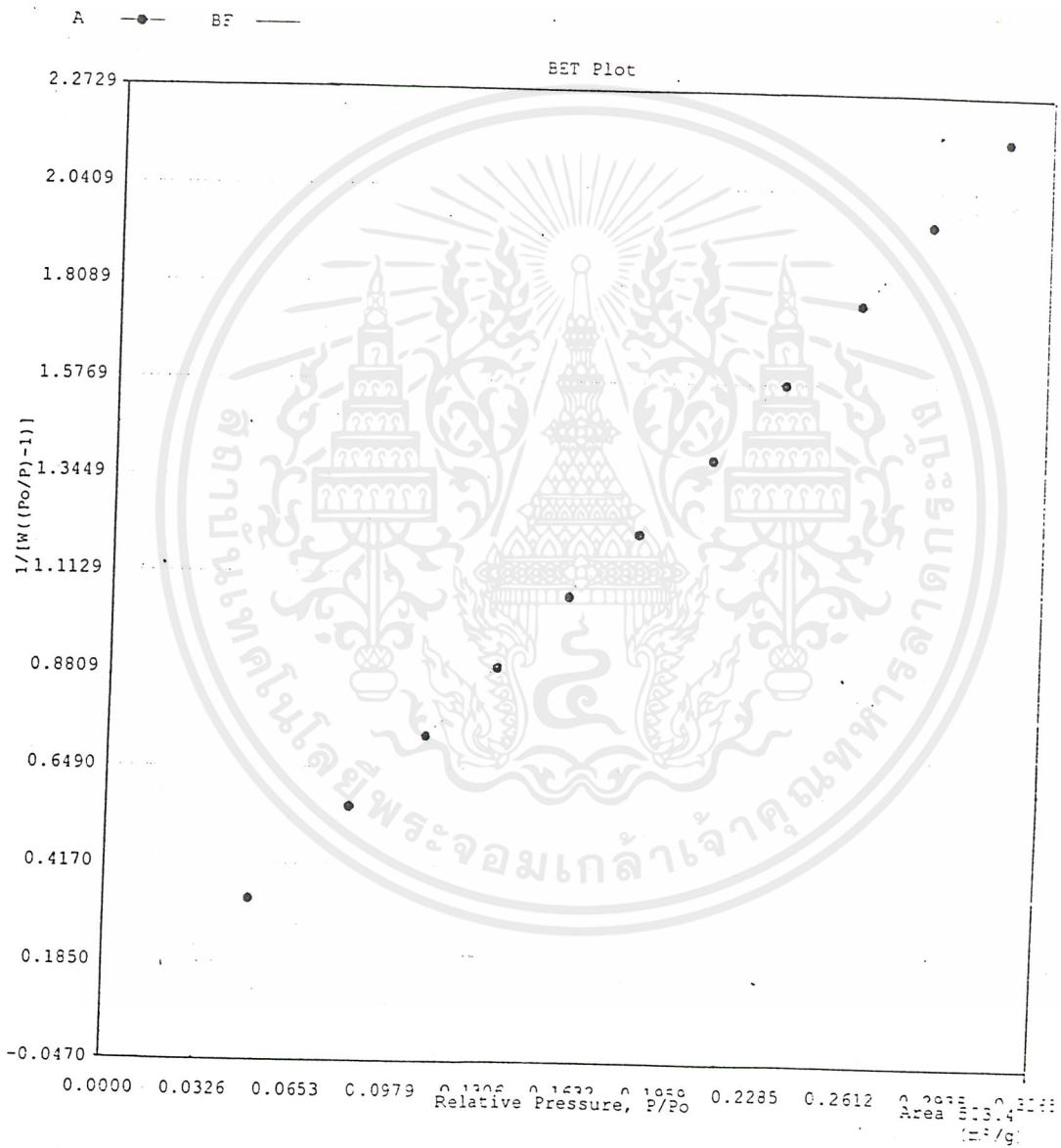
Sample ID	MOR			
Description	Dealumination and calcined			
Comments				
Sample Weight	0.0095 g			
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	300.0 °C	Operator Pak
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	3 hrs	Analysis Time 103.6 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.00	



รูปที่ 4 ข กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Dealumination MOR

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

Sample ID	Supak			
Description	Ti-Beta			
Comments				
Sample Weight	0.0122 g			
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	300.0 °C	Operator Pak
Cross-Sec Area	16.2 A <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	3 hrs	Analysis Time 88.9 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.00	

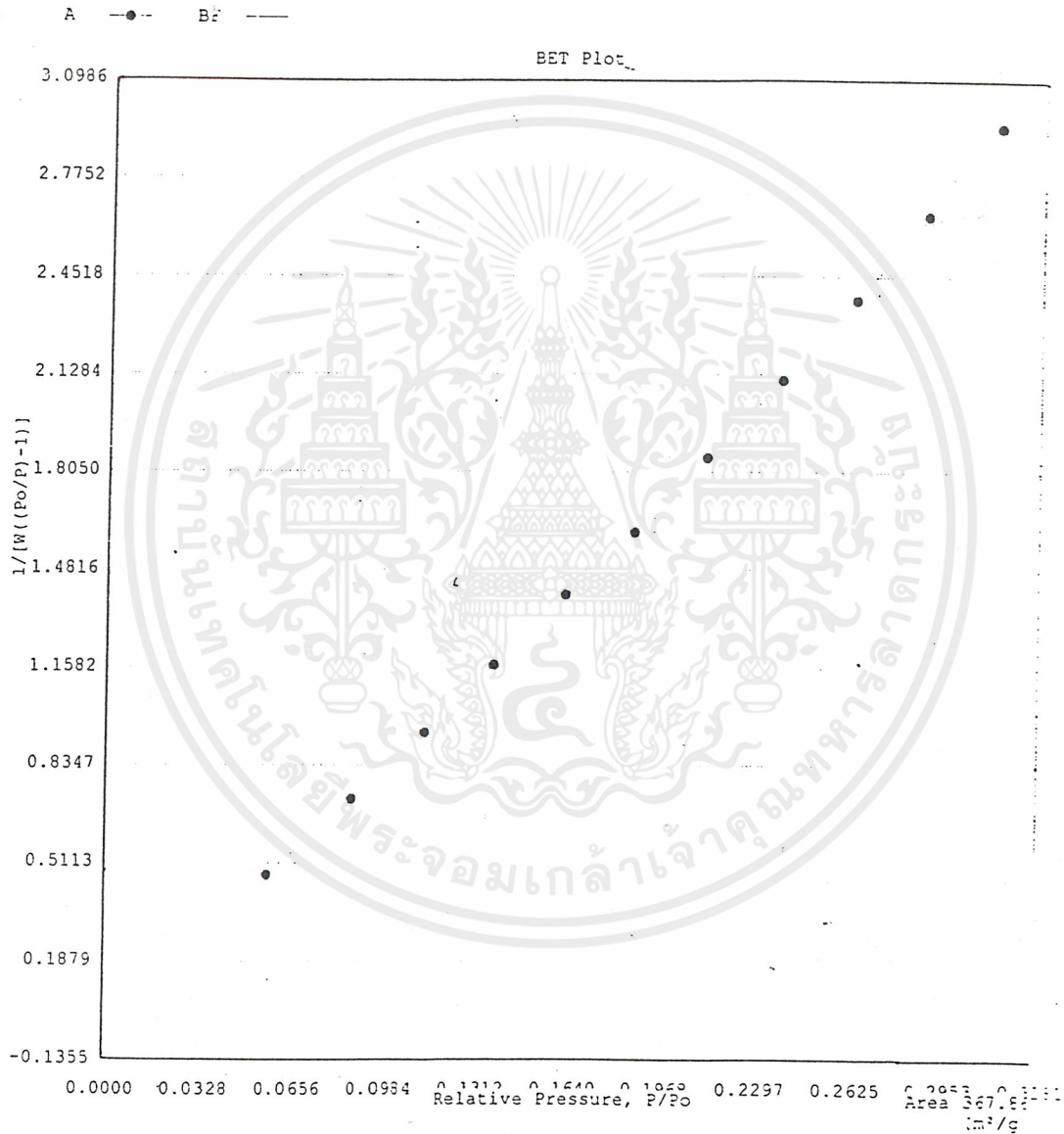


รูป 5 ข กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Ti-Beta

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Sample ID	Supak			
Description	Ti-MOR			
Comments				
Sample Weight	0.0136 g			
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	300.0 °C	Operator Pak
Cross-Sec Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time	3 hrs	Analysis Time 84.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.00	



รูปที่ 6x กราฟ BET Plot ที่ได้จากเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของซีโอไลต์ Ti-MOR

## ภาคผนวก ค

## วิธีการคำนวณหาสูตร unit cell อย่างง่าย

## ตัวอย่างการคำนวณ

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของซีโอไลต์ H-Beta พบว่า

Na<sub>2</sub>O 0.43 %w/w      SiO<sub>2</sub> 93.2 %w/w      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.36 %w/w

## ขั้นตอนการคำนวณ

## 1. คำนวณจำนวนโมลของสารประกอบออกไซด์

น้ำหนักโมเลกุลของ Na<sub>2</sub>O เท่ากับ 39 g/mol

น้ำหนักโมเลกุลของ SiO<sub>2</sub> เท่ากับ 60.09 g/mol

น้ำหนักโมเลกุลของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 101.96 g/mol

น้ำหนักโมเลกุลของ TiO<sub>2</sub> เท่ากับ 79.9 g/mol

จากผลข้างต้น Na<sub>2</sub>O =  $0.43/39 = 0.011$  โมล

SiO<sub>2</sub> =  $93.2/60.09 = 1.55$  โมล

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =  $6.36/101.96 = 0.06$  โมล

2. คำนวณอะตอมออกซิเจนทั้งหมดที่มีโดยคิดรวมออกซิเจนจาก H<sub>2</sub>O

จำนวนโมลของ H<sub>2</sub>O = จำนวนโมลของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - จำนวนโมลของ Na<sub>2</sub>O

=  $0.06 - 0.011 = 0.049$  โมล

ออกซิเจนทั้งหมด = O ของ Na<sub>2</sub>O + O ของ SiO<sub>2</sub> + O ของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O ของ H<sub>2</sub>O

=  $(0.011 \times 1) + (1.55 \times 2) + (0.06 \times 3) + (0.049 \times 1)$

= 3.34 โมล

3. จากสูตร unit cell ของ H-Beta คือ Na<sub>n</sub>[Al<sub>n</sub>Si<sub>64-n</sub>O<sub>128</sub>]

คำนวณจำนวนโมลของ Si, Al, H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> เทียบกับจำนวนโมลของออกซิเจน

จำนวนโมลของ Si =  $\frac{1.55 \times 128}{3.34}$

= 59.40 โมล

จำนวนโมลของ Al =  $\frac{2 \times 0.06 \times 128}{3.34}$

= 4.60 โมล

จำนวนโมลของ Na<sup>+</sup> =  $\frac{2 \times 0.011 \times 128}{3.34}$

= 0.84 โมล

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล } H^+ &= \frac{2 \times 0.0589 \times 128}{3.34} \\ &= 3.76 \end{aligned}$$

ดังนั้นสูตร unit cell อย่างง่ายของ H-Beta เท่ากับ  $Na_{0.84}H_{3.76}[Al_{4.6}Si_{59.4}O_{128}]$

ในกรณีที่มี  $TiO_2$  ต้องคิดจำนวนอะตอมของออกซิเจน ของ  $TiO_2$  ด้วยและ  
คำนวณหาจำนวนโมลดังวิธีข้างต้น



## ภาคผนวก ง

การคำนวณปริมาณเตตระออลิวินิลไททานเนตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไททานเนชัน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

H-Beta มี  $\text{Na}_2\text{O}$  0.043 %w/w  $\text{SiO}_2$  93.2 %w/w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6.36 %w/w

Dealumination Beta มี  $\text{Na}_2\text{O}$  0.038 %w/w  $\text{SiO}_2$  97.1%w/w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.25 %w/w

ขั้นตอนการคำนวณ

1. คำนวณหาอัตราส่วนของ Al/Si โดยน้ำหนักของ H-Beta และ Dealumination Beta

$$\text{มีปริมาณ Si อยู่ใน SiO}_2 = \frac{\text{มวลอะตอมของ Si} \times \%w/w \text{ ของ SiO}_2}{\text{มวลโมเลกุลของ SiO}_2}$$

$$\text{มีปริมาณ Al อยู่ใน Al}_2\text{O}_3 = \frac{\text{มวลอะตอมของ Al} \times \%w/w \text{ ของ Al}_2\text{O}_3}{\text{มวลโมเลกุลของ Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{ดังนั้น H-Beta มี Si} = \frac{28.09 \times 93.2}{60.09}$$

$$= 43.56 \text{ g}$$

$$\text{มี Al} = \frac{53.96 \times 6.36}{101.96}$$

$$= 3.36 \text{ g}$$

$$\text{ดังนั้น Dealumination Beta มี Si} = \frac{28.09 \times 97.1}{60.09}$$

$$= 45.39 \text{ g}$$

$$\text{มี Al} = \frac{53.96 \times 2.25}{101.96}$$

$$= 1.19 \text{ g}$$

2. คำนวณหา %dealumination

$$\%dealumination = \frac{\text{Al}_{\text{ตั้งต้น}} - \text{Al}_{\text{ที่เหลือ}}}{\text{Al}_{\text{ตั้งต้น}}}$$

$$= \frac{3.36 - (1.19/45.39 \times 43.56)}{3.36}$$

$$= 66.01 \%$$

## 3. คำนวณ Al ที่หายไป

จาก H-Beta 100 กรัม มี Al หนัก 3.36 กรัม ดังนั้น Al หายไป

$$= \frac{\%dealumination \times \text{นน. Al}}{100} \text{ ตั้งต้น}$$

$$= \frac{66.01 \times 3.36}{100}$$

$$= 2.22 \text{ g}$$

ซึ่ง Dealumination Beta มา 7 กรัม จะมี Al หายไป X กรัม

$$\frac{100-2.22}{2.22} = \frac{7}{X}$$

$$X = \frac{7 \times 2.22}{100-2.22}$$

$$X = \frac{7 \times 2.22}{100-2.22}$$

$$= 0.35 \text{ g}$$

$$= 0.35 \text{ g}$$

ดังนั้น Al หายไป 0.35 กรัม คิดเป็น  $0.35/26.98 = 0.013$  โมล

4. คำนวณปริมาณ  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไททาเนชัน

จำนวนโมล Al ที่หายไป เท่ากับ จำนวนโมล  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  ที่ต้องใช้

มวลโมเลกุลของ  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  เท่ากับ 340.36 กรัมต่อโมล

ดังนั้นต้องใช้  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  หนัก  $0.013 \times 340.36 = 4.42$  กรัม

\* หมายเหตุในการทำปฏิกิริยาไททาเนชันใช้ปริมาณ  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  เป็น 2 เท่าของที่คำนวณ

ได้

## ภาคผนวก จ

## วิธีการคำนวณ % Titaniation

## ตัวอย่างการคำนวณ

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ พบว่า

ซีโอไลต์	Na <sub>2</sub> O (%w/w)	SiO <sub>2</sub> (%w/w)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%w/w)	TiO <sub>2</sub> (%w/w)
H-Beta	0.43	93.2	6.36	-
Dealumination Beta	0.38	97.1	2.25	-
Ti-Beta noncalcined	-	86.8	2.3	10.8
Ti-Beta calcined	-	86.8	2.3	10.8
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	87.3	2.2	10.5
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	89.5	0.97	9.57
H-MOR	-	94.7	5.31	-
Dealumination MOR	0.31	97.7	1.9	-
Ti-MOR noncalcined	-	84.9	1.8	13.3
Ti-MOR calcined	-	84.9	1.8	13.3
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	85.1	1.7	13.2
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	86.1	1.7	12.1

## ขั้นตอนการคำนวณ

## 1. คำนวณจำนวนโมล

จำนวนโมล = น้ำหนักสาร/น้ำหนักโมเลกุล

น้ำหนักโมเลกุลของ Na<sub>2</sub>O เท่ากับ 39 g/mol

น้ำหนักโมเลกุลของ SiO<sub>2</sub> เท่ากับ 60.09 g/mol

น้ำหนักโมเลกุลของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 101.96 g/mol

น้ำหนักโมเลกุลของ TiO<sub>2</sub> เท่ากับ 79.9 g/mol

ซีโอไลต์	Na (โมล)	Si (โมล)	Al (โมล)	Ti (โมล)
H-Beta	0.022	1.55	0.124	-
Dealumination Beta	0.01948	1.618	0.044	-
Ti-Beta calcined	-	1.44	0.0452	0.135
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	1.45	0.0432	0.1314
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1.49	0.019	0.1198
H-MOR	-	1.578	0.1042	-
Dealumination MOR	0.00795	1.63	0.0372	-
Ti-MOR calcined	-	1.41	0.0353	0.1664
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	1.42	0.034	0.165
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1.435	0.034	0.151

2. คำนวณจำนวนโมล Al และ Ti ใหม่ของซีโอไลต์ De Beta และ Ti-Beta โดยคิดเทียบกับจำนวนโมล Si ของ H-Beta

จำนวนโมล Al ใหม่ของ De Beta =  $\frac{\text{จำนวนโมล Al ของ De Beta} \times \text{จำนวนโมล Si ของ H-Beta}}{\text{จำนวนโมล Si ของ De Beta}}$

จำนวนโมล Ti ใหม่ ของ Ti Beta =  $\frac{\text{จำนวนโมล Ti ของ De Beta} \times \text{จำนวนโมล Si ของ H-Beta}}{\text{จำนวนโมล Si ของ De Beta}}$

ได้ผลดังตาราง

ซีโอไลต์	Na (โมล)	Si (โมล)	Al (โมล)	Ti (โมล)
H-Beta		1.55	0.1214	-
Dealumination Beta		1.55	0.042	-
Ti-Beta calcined		1.55	0.0486	0.145
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		1.55	0.0462	0.141
Ti-Beta calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1.55	0.0198	0.1246
H-MOR		1.58	0.1042	
Dealumination MOR		1.58	0.036	
Ti-MOR calcined		1.58	0.039	0.186
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	1.58	0.0378	0.184
Ti-MOR calcined & washed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1.58	0.0374	0.167

## 3.คำนวณ %Titanation

$$\begin{aligned}
 \%Titanation &= \frac{\text{จำนวนโมล Ti} \times 100}{\text{จำนวนโมล Al ที่หายไป}} \\
 &= \frac{0.145 \times 100}{0.124 - 0.042} \\
 &= 176.83 \%
 \end{aligned}$$

ภาคผนวก จ

การคำนวณ contact time

$$\text{contact time} = \frac{\text{น้ำหนักของซีไอไลต์ (กรัม) \times 60}{\text{อัตราการไหลของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (กรัม/ช.ม.)}}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้