

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยา
ออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก



2/ค
2 758
0548

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....107752
วัน,เดือน,ปี.....10 พ.ค. 2553

b. 12210638
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Mild Oxidation of Ethylene with H₂O₂ over TS-1 Catalyst Using
Acetic acid as Solvent**



A Special Project Submitted in Partial Fulfilment of the Requirement
for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut 's Institute of Technology Ladkrabang

2005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ใน
 การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก
นักศึกษา นายวิศรุต รุจิรวณิช
 นางสาววีราภรณ์ แสนจันทร์ฮาม
ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา 2548
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

	คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ	อ. อำนวย เพิ่มทรัพย์สกุล	
กรรมการ	ผศ.ดร. ปุณณมา ศรีพันธ์ไหน	
กรรมการ	ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย	

(ผศ.ดร. ประยงค์ ดวงดี)
 หัวหน้าภาควิชาเคมี

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ใน การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก
นักศึกษา	นายวิศรุต รุจิรวณิช นางสาววีราภรณ์ แสนจันทร์ฮาม
ภาควิชา	เคมี
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2548
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง โดยทำการทดสอบปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงซึ่งเป็นกระบวนการแบบกะ (Batch process) ปัจจัยที่ได้ทำการศึกษาคือ ผลของสภาวะในการดำเนินปฏิกิริยา (อุณหภูมิ ความดันของก๊าซเอทิลีน และเวลา) ผลของขนาดผลึก TS-1 ผลของสารเติมแต่งเกลือโซเดียมฟอสเฟต และผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยควบคุมปริมาณไททาเนียมใน TS-1 ($Si/Ti \sim 30$) และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (12.00 g/L) และ H_2O_2 (0.500 M) ให้คงที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้วิธีการตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มัล และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดย SEM XRD XRF FT-IR และการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยการดูดซับก๊าซไนโตรเจน รวมถึงการตรวจสอบสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนซึ่งดำเนินในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบไมโครแบตช์ ผลิตภัณฑ์จากการทดสอบปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วย GC-MS ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนคือ เอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตต (EGM) และเอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตต (EGD) อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดซึ่งสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น้อยที่สุดคือ $50 \text{ }^\circ\text{C}$ การเพิ่มขึ้นของความดันก๊าซเอทิลีนจาก 4 เป็น 8 บาร์ พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้นเนื่องจากก๊าซเอทิลีนสามารถละลายในของผสมปฏิกิริยาได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 6 ชั่วโมงพบว่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง แต่ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 และความเลือกสรรลดลง การเพิ่มขึ้นของขนาดผลึก TS-1 ส่งผลให้ผลได้ต่อ EGD ลดลง เนื่องจากข้อจำกัดในการแพร่ของสาร ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทิลีนออกไซด์เป็น EGM และ EGD เกิดภายในรูพรุนของ TS-1 การศึกษาการนำตัวเร่งส่วนปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่แสดงถึงการลดลงของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องจากการสูญเสียของไททาเนียมออกจากโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Mild Oxidation of Ethylene with H ₂ O ₂ over TS-1 Catalyst using Acetic acid as Solvent
Name	Mr. Visarut Rujirawanich Miss. Weraporn Saenjanham
Department	Chemistry
Major	Industrial Chemistry
Academic year	2005
Special Project Advisor	Asst.Prof.Dr. Tawan Sooknoi

Abstract

In this special project, mild oxidation of ethylene to ethylene glycol monoacetate (EGM) and ethylene glycol diacetate (EGD) with H₂O₂ over TS-1 catalyst using acetic acid as solvent in a batch process was studied. The effect of reaction condition (temperature, ethylene pressure and time), crystal size of TS-1, Tri-Sodium phosphate (Na₃PO₄) as additive and recyclability of catalyst were investigated in detail. In the reaction condition, 0.500 M of H₂O₂ and 12.00 g/L of TS-1 catalyst with Si/Ti ~30 were kept constant in this experiment. The TS-1 used for testing the reaction was synthesized by hydrothermal crystallization, then characterized by XRD, XRF, SEM, FT-IR and BET surface analysis. In the microbatch reactor, the catalytic activity of synthesized TS-1 for oxidation of hexane was primarily tested to confirm characteristic of TS-1 as oxidation catalyst. From qualitative analysis by GC-MS, it was found that products from oxidation of ethylene are ethylene glycol monoacetate and ethylene glycol diacetate, the target molecules. The optimum temperature providing minimum rate of thermal decomposition of H₂O₂ and maximum rate of ethylene oxidation with the highest yield and selectivity is 50°C. When ethylene pressure was increased from 4 to 8 bar, it was found that catalytic activity increased linearly due to higher ethylene concentration in the reaction mixture. After 6 hours of reaction times, yield of the products did not change significantly as compared with that of 2 hours reaction times. However, utilization of H₂O₂ and product selectivity are relatively lower. An increase in the crystal size of TS-1 leads to a reduction in yield of EGD, presumably due to diffusion limitation of the products. This is indicated that reactions that convert ethylene oxide to EGM and EGD take place in the pore of TS-1. The study on recyclability of TS-1 shows lower catalytic activity because of titanium leaching.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้ลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสมบูรณ์ของโครงการนี้ ทางผู้จัดทำโครงการพิเศษจึงขอขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษาเป็นอย่างดีในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้ตลอดมา

ขอขอบคุณ คณะกรรมการทุกท่าน ที่ช่วยในการตรวจสอบแก้ไขให้โครงการพิเศษฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ พี่นักศึกษาปริญญาโทและเอกสาขาปิโตรเคมีและเคมีของไฮโดรคาร์บอนทุกท่านที่กรุณาแนะนำสั่งสอนเป็นอย่างดี และเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ในการทำการทดลองโดยเฉพาะภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave) สารเคมี อาหาร และน้ำ และอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีความดันสูง (High pressure reactor) เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของแข็ง (Autosorb-1) เตาเผา (Vecstar Furnace) และเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FTIR)

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี ภาควิชาเคมี ทุกท่านโดยเฉพาะคุณปราณี และคุณสุภัทร ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้ความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้ให้บริการการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD) เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (XRF) เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) และเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีที่ใช้เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องตรวจวัด (GC-MS)

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดมา และขอบคุณกำลังใจจากบิดา มารดา อาจารย์ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนที่ทำให้โครงการพิเศษนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นายวิศรุต รุจิรวนิช

นางสาววีราภรณ์ แสนจันทร์ฮาม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ญ
สัญลักษณ์	ด
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	3
2.1 ซีโอไลต์ (Zeolite)	3
2.2 โครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure)	4
2.3 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์	7
2.4 องค์ประกอบของซีโอไลต์	11
2.5 วัสดุที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials)	12
2.6 ธรรมชาติของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Titanium silicalite)	14
2.7 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite Synthesis)	17
2.8 การตรวจสอบสมบัติและการหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของซีโอไลต์ (Characterization of zeolites)	18
2.9 การนำซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolites as Catalyst)	21
2.10 การประยุกต์ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบในการเร่งปฏิกิริยา	24
2.11 ปัญหาของการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการผลิตจริงในระดับอุตสาหกรรม	30
2.12 กระบวนการผลิตไวนิลอะซีเตต (Production of Vinyl acetate)	30
2.13 กระบวนการผลิตเอทิลีนออกไซด์ (Production of ethylene oxide)	31
2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.14.1 ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไททาเนียมซิลิกาไลต์	32
2.14.2 ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโพรพิลีน (Propylene epoxidation)	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.14.3 อิทธิพลของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	39
2.14.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่คาดว่าจะเกิดขึ้นโดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	40
2.14.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของโอเลฟินที่คาดว่าจะเกิดขึ้นโดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	43
2.14.6 วงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน	45
2.14.7 วงจรการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ศึกษา	49
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	54
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	54
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	54
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	55
3.4 วิธีการทดลอง	56
3.4.1 การสังเคราะห์และพิกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์	56
3.4.2 การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์	64
3.4.3 การหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยวิธีไอโอดิเมทรี (Iodimetry)	69
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	
4.1 การพิกัดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์	71
4.1.1 การสังเคราะห์จากสูตรเจล A	71
4.1.2 การสังเคราะห์จากสูตรเจล B	74
4.2 การทดสอบสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน	81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์	84
4.3.1 ผลของสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	
4.3.1.1 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	85
4.3.1.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา	88
4.3.1.3 ผลของความดันก๊าซเอทิลีน	90
4.3.2 ผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์	93
4.3.3 ผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4)	95
4.3.4 การนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่	96
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	99
5.2 ข้อเสนอแนะ	101
เอกสารอ้างอิง	103
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์	108
ภาคผนวก ข รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้	110
ภาคผนวก ค พื้นที่ผิวจำเพาะและกราฟ BET	111
ภาคผนวก ง ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ	114
ภาคผนวก จ ฟลูอริด์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม	115
ภาคผนวก ฉ การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน	117
ภาคผนวก ช การคำนวณการเปลี่ยนของเฮกเซน	119
ภาคผนวก ซ การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน	122
ภาคผนวก ฌ การคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	124
ภาคผนวก ฎ การคำนวณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนและกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ	127
ภาคผนวก ฏ โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (GC-FID)	137
ภาคผนวก ภู ผลการทดลองจากเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟีที่ใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องตรวจวัด (GC-MS)	142

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

ภาคผนวก จ ผลการทดสอบปฏิบัติการออกซีเดชันของเอทิลีนจากการวิเคราะห์ด้วย
เทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี

หน้า

151



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า	
ตาราง 2.1	ขนาดหน้าต่างและขนาดรูปทรงของซีไอไลต์ชนิดต่าง ๆ	9
ตาราง 2.2	ตารางแสดงตัวอย่างโครงสร้างของซีไอไลต์โดยใช้พื้นฐานของหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ	10
ตาราง 2.3	ตัวอย่างรหัสและชื่อโครงสร้างซีไอไลต์ที่กำหนดโดยสมาคมซีไอไลต์ระหว่างประเทศ (IZA)	11
ตาราง 2.4	ตารางแสดงค่าพีเคเอ (pKa) ที่ประมาณของกลุ่มกรด (Conjugate acid) ของสารแต่ละชนิด	52
ตาราง 3.1	สูตรเจลและสภาวะต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีไอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์	56
ตาราง 3.2	สภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก	65
ตาราง 4.1	สัณฐานวิทยาของผลึก TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3	72
ตาราง 4.2	สัณฐานวิทยาของผลึก TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3	76
ตาราง 4.3	องค์ประกอบโดยมวลของธาตุซิลิกอนและไททาเนียม และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนและไททาเนียมที่อยู่ใน TS-1	78
ตาราง 4.4	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของซีไอไลต์	78
ตาราง 4.5	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเฮกเซนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน	79
ตาราง 1ญ	ตารางข้อมูลสำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ EGD และ EGM ในช่วงความเข้มข้น (%w/w) 0.001 - 1.3	133
ตาราง 1ฐ	ตารางแสดงร้อยละผลได้เทียบกับเอทิลีนและจำนวนโมลของ EGM และ EGD จากการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย	151
ตาราง 2ฐ	ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา)	152
ตาราง 3ฐ	ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา)	152
ตาราง 4ฐ	ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์)	153

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตาราง 5ฐ ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของความดันก๊าซเอทิลีน)	153
ตาราง 6ฐ ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่)	154
ตาราง 7ฐ ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของสารเติมแต่งเกลือ Na_3PO_4)	154



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 1.1	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก	1
รูปที่ 2.1	โครงสร้างปฏิกิริยาแบบทรงสี่หน้าของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต	4
รูปที่ 2.2	รูปแร่ซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติ	4
รูปที่ 2.3	โครงสร้างทุติยภูมิ (SBU)	5
รูปที่ 2.4	โครงสร้างตติยภูมิหรือพอลิอีตราของโซดาไลต์แบบบอลแอนด์สติค (ภาพซ้าย) และแบบเตตระฮีดรัล (ภาพขวา)	5
รูปที่ 2.5	รูปแสดงลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ A โซดาไลต์ ซีโอไลต์ X และ Y	6
รูปที่ 2.6	โครงสร้างจากการเชื่อมต่อระหว่างโครงสร้างปฏิกิริยาของซิลิกาและอะลูมินา	7
รูปที่ 2.7	รูปแสดงตำแหน่งของซาร์ทบาลานซ์ซึ่งแคทไอออน	7
รูปที่ 2.8	รูปแสดงโครงสร้างของซีโอไลต์แบบกรง (cage) ด้านซ้ายและแบบท่อ (channel) ด้านขวา	8
รูปที่ 2.9	โครงสร้าง MFI ของไททาเนียมซิลิกาไลต์	15
รูปที่ 2.10	ไททาเนียมรูปร่างทรงสี่หน้าภายในโครงสร้าง	15
รูปที่ 2.11	รูพรุนของไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นท่อกลมตรง (ภาพซ้าย) และท่อคดงวรี (ภาพขวา)	15
รูปที่ 2.12	รูปแสดง X-ray diffraction pattern (XRD) ของ โครงสร้าง MFI (ZSM-5 structure)	16
รูปที่ 2.13	รูปร่างของผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เป็นทรงกลมซึ่งมีขนาดผลึกระดับนาโนเมตร (ภาพซ้าย) และรูปร่างซึ่งมีขนาดผลึกระดับไมครอน (ภาพขวา)	17
รูปที่ 2.14	แผนผังแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์	17
รูปที่ 2.15	รูปแสดงการสั่นของ $O_3-Si-O-Ti$ ที่ 960 cm^{-1}	20
รูปที่ 2.16	รูปแสดงความเลือกสรรรูปร่างโมเลกุลของสารตั้งต้น	22
รูปที่ 2.17	รูปแสดงความเลือกสรรรูปร่างของสารมัธยันต์	23
รูปที่ 2.18	รูปแสดงความเลือกสรรรูปร่างของผลิตภัณฑ์	23
รูปที่ 2.19	แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล	25
รูปที่ 2.20	แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันของคีโตน	25
รูปที่ 2.21	แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า	
รูปที่ 2.22	รูปแสดงสมการปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน	26
รูปที่ 2.23	รูปแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของโอเลฟินส์	27
รูปที่ 2.24	บทบาทของพลาสมาเตียมต่อการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา จากก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน (S คือสารตั้งต้น และ SO คือผลิตภัณฑ์)	29
รูปที่ 2.25	แผนภาพสรุปการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโททานิยมซิลิกาไลต์	29
รูปที่ 2.26	แผนภาพแสดงเส้นทางการเกิดออกซิไดซิงซปีชีส์ที่ว่องไว (Active oxidising species) ในปฏิกิริยาที่ใช้น้ำ (1) และใช้ กรดอะซิติก (2) เป็นตัวทำละลาย	39
รูปที่ 2.27	การเกิดโททานิยมไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และโททานิยมเปอร์ออกไซด์ใน โททานิยมซิลิกาไลต์	40
รูปที่ 2.28	กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบผ่านอนุมูลอิสระของสารอินทรีย์	41
รูปที่ 2.29	กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่ผ่านอนุมูลอิสระของสารอินทรีย์	42
รูปที่ 2.30	กลไกการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของโอเลฟินส์โดยใช้โททานิยมซิลิกาไลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสนอโดย Vayssilov และ Further van Santen	44
รูปที่ 2.31	แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของโอเลฟินส์ที่ ถูกเสนอโดย Clerici	44
รูปที่ 2.32	ก) โครงสร้างการดูดซับทางกายภาพ ข) โครงสร้างทรานซิชันสเตต ค) โครงสร้างการดูดซับทางเคมี	45
รูปที่ 2.33	ก) โครงสร้างทรานซิชันสเตตในขั้นการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน ข) โครงสร้างเอทิลีนออกไซด์ที่ถูกดูดซับ	46
รูปที่ 2.34	ก) Ti-OH ข) ทรานซิชันสเตตสำหรับขั้นกำจัดน้ำ ค) น้ำที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์โททานิยม	47
รูปที่ 2.35	แผนภาพแสดงวงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) สำหรับปฏิกิริยา ออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้โททานิยมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	48
รูปที่ 2.36	แผนภาพแสดงวงจรการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนใน ตัวทำละลายกรดอะซิติกที่คาดไว้	49
รูปที่ 2.37	วงจรแสดงบทบาทของเกลือฟอสเฟตในการถ่ายโอนโปรตอนในปฏิกิริยา	52
รูปที่ 3.1	สารละลายเจลที่เตรียมได้และภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง	58
รูปที่ 3.2	เตาเผาแบบท่อสำหรับการแคลซิเนชัน (Vecstar Furnace)	59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (LEO 1455VP, LEO Electron Microscopy)	59
รูปที่ 3.4 เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (Autosorb-1)	60
รูปที่ 3.5 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (D8 Advance, Bruker AG)	61
รูปที่ 3.6 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (SRS 3400, Bruker AG)	62
รูปที่ 3.5 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR Spectrum GX, Perkin Elmer) และอุปกรณ์ ATR (ATR apparatus)	63
รูปที่ 3.6 รูปของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบไมโครแบตช์ (Micro batch reactor) ขนาด 10 มิลลิลิตรที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน	64
รูปที่ 3.7 รูปของเครื่องปฏิกรณ์เคมีความดันสูง (High pressure reactor) ที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน	66
รูปที่ 3.8 โปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	67
รูปที่ 3.9 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (3800 Gas Chromatography, Varian)	68
รูปที่ 3.10 เฟสคงที่ (Stationary phase) ของคอลัมน์ HP-5 และ DB-5	68
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการแคลซิเนชันของ TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3	71
รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ก) TS-1 A1 ข) TS-1 A2 และ ค) TS-1 A3 โดยใช้กำลังขยาย 200X และ 1000	72
รูปที่ 4.3 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันและล้างกรดของ TS-1 A3	73
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันของ ก) TS-1 B0 ข) TS-1 B1 ค) TS-1 B2 และ ง) TS-1 B3	75
รูปที่ 4.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ก) TS-1 B0 ข) TS-1 B1 ค) TS-1 B2 และ ง) TS-1 B3 โดยใช้กำลังขยาย 500X และ 1000X	77
รูปที่ 4.6 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันและล้างกรดของ TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3	79

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า	
รูปที่ 4.7	แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้ก่อนล้างกรดและ หลังการแคลซิเนชันและล้างกรดของ TS-1 B0	79
รูปที่ 4.8	คอร์นฟอร์มเมชันรูปหมวกของเฮกเซนขณะแพร่เข้าสู่รูพรุนของซีโอไลต์	82
รูปที่ 4.9	กราฟแท่งแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2	85
รูปที่ 4.10	กราฟแท่งแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้	86
รูปที่ 4.11	กราฟแท่งแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละความเลือกสรร	87
รูปที่ 4.12	กราฟแท่งแสดงผลของเวลาที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2	88
รูปที่ 4.13	กราฟแท่งแสดงผลของเวลาที่มีต่อร้อยละผลได้	89
รูปที่ 4.14	กราฟแท่งแสดงผลของเวลาที่มีต่อความเลือกสรร	90
รูปที่ 4.15	กราฟแท่งแสดงผลของความดันก๊าซเอทิลีนที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพ การใช้ H_2O_2	91
รูปที่ 4.16	กราฟแท่งแสดงผลของความดันก๊าซเอทิลีนที่มีต่อร้อยละผลได้และ ความเลือกสรร	92
รูปที่ 4.17	กราฟแท่งแสดงผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่มีต่อการเปลี่ยน และประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2	93
รูปที่ 4.18	กราฟแท่งแสดงผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่มีต่อร้อยละผลได้และ ความเลือกสรร	94
รูปที่ 4.19	โครงสร้างของโมเลกุล (ก) EGD และ (ข) EGM	95
รูปที่ 4.20	กราฟแท่งแสดงผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4) ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา	96
รูปที่ 4.21	กราฟแท่งแสดงผลการนำตัวเร่งซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่	97
รูปที่ 4.22	ปฏิกิริยาของไททาเนียมในโครงสร้างกับน้ำหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยมี กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	98
รูปที่ 1ก	ตารางการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์	108
รูปที่ 1ข	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ ได้ก่อนการแคลซิเนชันของ TS-1 B0	110
รูปที่ 2ข	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ ได้หลังการแคลซิเนชันของ TS-1 A3	110
รูปที่ 1ค	กราฟ BET และพื้นที่ผิวจำเพาะของ TS-1 B0 ก่อนการล้างกรด	111

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2ค	กราฟ BET และพื้นที่ผิวจำเพาะของ TS-1 B0 หลังการล้างกรดและแคลซิเนชัน 112
รูปที่ 3ค	กราฟ BET และพื้นที่ผิวจำเพาะของ TS-1 B1 หลังการล้างกรดและแคลซิเนชัน 113
รูปที่ 1ง	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B0 ก่อนและหลังล้างกรด 114
รูปที่ 2ง	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B1 114
รูปที่ 3ง	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B2 114
รูปที่ 4ง	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B3 114
รูปที่ 1จ	อินฟราเรดสเปกตรัมของเซลล์ใส่ตัวอย่าง (ไม่มีตัวอย่าง) 115
รูปที่ 2จ	แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชัน TS-1 B1-1 TS-1 B1-2 และ TS-1 B1-3 115
รูปที่ 3จ	แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชัน TS-1 B2-1 TS-1 B2-2 และ TS-1 B2-3 116
รูปที่ 4จ	แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชัน TS-1 B3-1 และ TS-1 B3-2 116
รูปที่ 1ฉ	ตารางการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน 117
รูปที่ 1ช	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (<i>t</i> -butanol) 120
รูปที่ 2ช	ข้อมูลพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโทแกรม (รูปที่ 1ช) ของของผสมปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (<i>t</i> -butanol) 120
รูปที่ 3ช	ข้อมูลพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโทแกรม (รูปที่ 1ช) ของของผสมปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (<i>t</i> -butanol) 121
รูปที่ 1ซ	ตารางการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน 122
รูปที่ 1ญ	ตารางการคำนวณการเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 128
รูปที่ 2ญ	กราฟมาตรฐานเมื่อแกนนตั้งคืออัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของ EGD ต่อพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายใน และแกนนอนคือ ความเข้มข้น (%w/w) สำหรับการวิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้น (%w/w) ก) 0.001-0.01 ข) 0.01-0.1 ค) 0.1-0.5 ง) 0.5-1.3 132

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 3ฏ	โครมาโทแกรมและข้อมูลพื้นที่ใต้พีกจากโครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยา	134
รูปที่ 1ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน ในตัวทำละลายกรดอะซิติก โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	137
รูปที่ 2ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน ในตัวทำละลายกรดอะซิติก โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	137
รูปที่ 3ฏ	โครมาโทแกรมของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เอทิลีน	138
รูปที่ 4ฏ	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานภายในนอร์มอลบิวทิลอะซิเตต (n-butyl acetate)	138
รูปที่ 5ฏ	โครมาโทแกรมของเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)	138
รูปที่ 6ฏ	โครมาโทแกรมของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (t-butanol)	139
รูปที่ 7ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 A3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	139
รูปที่ 8ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B0 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	140
รูปที่ 9ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	140
รูปที่ 10ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	141
รูปที่ 11ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	141
รูปที่ 1ฏ	โครมาโทแกรม (GC-MS) ของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนใน ตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (หมายเลขปฏิกิริยา 4)	142
รูปที่ 2ฏ	แมสสเปกตรัมของพีกที่ t_R เท่ากับ 1.9 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 1ฏ	142
รูปที่ 3ฏ	แมสสเปกตรัมของพีกที่ t_R เท่ากับ 2.3 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 1ฏ	143
รูปที่ 4ฏ	แมสสเปกตรัมของพีกที่ t_R เท่ากับ 3.0 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 1ฏ	144
รูปที่ 5ฏ	โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลาย กรดอะซิติกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (หมายเลขปฏิกิริยา 1)	145

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า	
รูปที่ 6ก	โครมาโทแกรม (GC-MS) ของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจากแมสสเปกตรัม (Solvent Rejected)	146
รูปที่ 7ก	แมสสเปกตรัมของพีคที่ t_R เท่ากับ 2.7 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 6ก	147
รูปที่ 8ก	แมสสเปกตรัมของพีคที่เวลาคงไว้เท่ากับ 2.8 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 6ก	148
รูปที่ 9ก	แมสสเปกตรัมของพีคที่ t_R เท่ากับ 2.89 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 6ก	149
รูปที่ 10ก	แมสสเปกตรัมของพีคที่ t_R เท่ากับ 2.95 ของโครมาโทแกรมในรูปที่ 6ก	150



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

EGM	เอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตต (Ethylene glycol monoacetate)
EGD	เอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตต (Ethylene glycol diacetate)
TBOT	เตตระบิวทิลอโธไททาเนต (Tetrabutylorthotitanate)
TPABr	เตตระพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetrapropylammoniumbromide)
HDA	เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (Hexamethylenediamine)
TS-1	ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Titaniumsilicalite-1)
GC-MS	ก๊าซโครมาโทกราฟีที่ใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องตรวจวัด
GC-FID	ก๊าซโครมาโทกราฟีใช้เฟลมไอออนไดทีเทคเตอร์เป็นเครื่องตรวจวัด
SEM	สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope)
XRD	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern)
FT-IR	ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Infrared Spectroscopy)
M	โมลาร์ (Molar)
t_R	เวลาการคงไว้ (Retention time)
N	นอร์มอล (Normal)
MW	มวลโมเลกุล
%w/w	ร้อยละโดยมวล
A	พื้นที่
Conc.	ความเข้มข้น
ρ	ความหนาแน่น
Si/Ti	อัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนและไททาเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

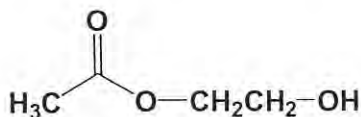
บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

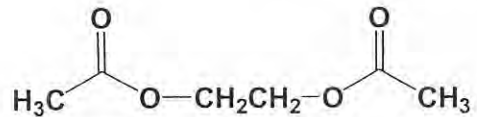
ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์สารเคมีที่มีออกซิเจนหลายชนิด เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน (Ethylene) เพื่อผลิตอะเซทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) และไวนิลอะซิเตต (Vinyl acetate) และปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเอทิลีน (Ethylene epoxidation) เพื่อผลิตเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการผลิตส่วนใหญ่ใช้ออกซิเจนหรือก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ในสภาวะที่รุนแรง นอกจากนี้ยังเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนพร้อมๆ กับมีเชื้อเพลิงในระบบ ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีความเสี่ยงต่อการเกิดระเบิดสูง

ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำซีโอไลต์หลายชนิดเข้ามาใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซีโอไลต์ชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ก็คือไททาเนียมซิลลิคาไลต์ (Titanium silicalite-1 : TS-1) เนื่องจากไททาเนียมซิลลิคาไลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เป็นตัวออกซิไดซ์ และสามารถดำเนินปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวโดยใช้สภาวะไม่รุนแรง (Mild condition) ดังนั้นจึงสามารถลดความรุนแรงของปฏิกิริยาลงได้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane) และปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของโอเลฟินส์

โครงการพิเศษนี้จึงได้ทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน โดยใช้ไททาเนียมซิลลิคาไลต์เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เป็นตัวออกซิไดซ์ ในวัฏภาคของเหลวที่มีกรดอะซิติก (Acetic acid) เป็นตัวทำละลายที่สภาวะไม่รุนแรง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คือเอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตต (Ethylene glycol monoacetate: EGM) และเอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตต (Ethylene glycol diacetate: EGD) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น (Precursor) ที่สามารถนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ให้เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) และปฏิกิริยากำจัดออก (Elimination reaction) ให้ไวนิลอะซิเตตได้



Ethylene glycol monoacetate (EGM)



Ethylene glycol diacetate (EGD)

รูปที่ 1.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารทั้งสองเป็นมอนอเมอร์ที่สำคัญ โดยเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เป็นมอนอเมอร์ในการผลิตพอลิเอสเทอร์หลายชนิด โดยเฉพาะพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต Poly (ethylene terephthalate) : PET) ส่วนไวนิลอะซิเตตเป็นสารตั้งต้น (Precursor) ในการผลิต เช่น พอลิไวนิลอะซิเตต (Polyvinyl acetate : PVA) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) ฯลฯ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อให้ทราบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เพื่อสามารถผลิตเอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตตและเอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตตได้จากเอทิลีน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1. เพื่อเป็นทางเลือกใหม่ในการผลิตเอทิลีนไกลคอลและไวนิลอะซิเตต โดยใช้สภาวะไม่รุนแรง
2. เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1. การสังเคราะห์และตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์
2. ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ในกระบวนการแบบกะ (batch process)
3. ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันของก๊าซเอทิลีน เวลาในการทำปฏิกิริยา ขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์ การนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่ และสารเติมแต่งเกลือฟอสเฟตที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดผลิตภัณฑ์
4. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้เชิงคุณภาพและปริมาณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ซีโอไลต์ (Zeolite) [1, 2, 3, 4]

ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) ถูกค้นพบและให้ชื่อโดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A. F Cronstedt เมื่อ ค.ศ. 1789 รากศัพท์เดิมของคำว่าซีโอไลต์นั้นมาจากภาษากรีก 2 คำ คือคำว่า Zeo ที่แปลว่า เดือด และคำว่า Lithos ที่แปลว่า หิน เมื่อรวมกันแล้วจึงหมายความว่า "หินเดือด" เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนแก่แร่ซีโอไลต์ธรรมชาติ พบน้ำกลายเป็นไอพุ่งขึ้นมากล้ายกับว่าแร่ร้อนเดือดได้นั่นเอง

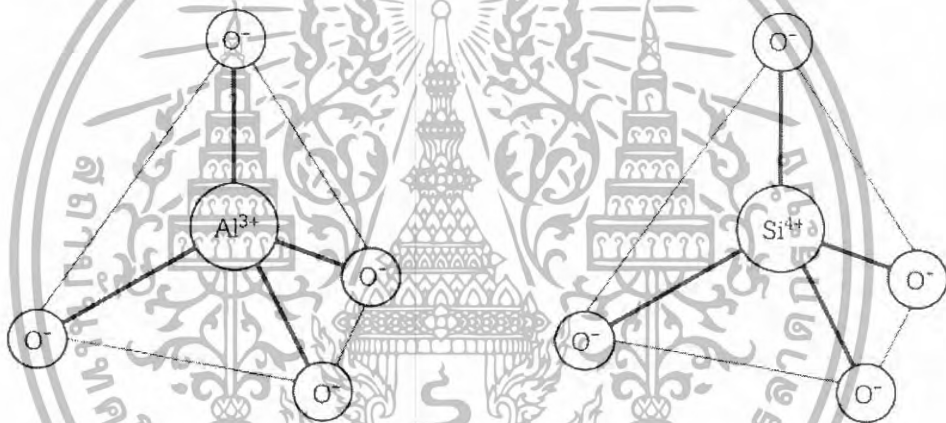
ซีโอไลต์ คือ สารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกรูพรุนแบบ 3 มิติ (3-dimensional) ประกอบด้วยรูปร่างทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ อะลูมินด $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ซึ่งอะตอมของโลหะที่เป็นโครงสร้างหลักนี้รวมเรียกว่า ทีอะตอม (T atom) นอกจากนี้ยังมีไอออนบวก (Cation) และโมเลกุลของน้ำซึ่งสามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ตามรูพรุนได้

สมบัติเด่นของซีโอไลต์คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger) และ ความเลือกสรร (Selectivity) ต่อการดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด (Molecular sieve) ซึ่งขึ้นกับขนาด (Size) หรือรูปร่าง (Shape) ของโมเลกุลของสารนั้น

นอกจากการใช้งานเป็นสารลดความกระด้างของน้ำในอุตสาหกรรมผงซักฟอกโดยการแลกเปลี่ยนไอออนแคลเซียม (Ca^{2+}) และแมกนีเซียม (Mg^{2+}) ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีแล้ว ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม (Petroleum) และปิโตรเคมี (Petrochemical) เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง (Fuel oil) และสารเคมีหลากหลายชนิดอีกด้วย

2.2 โครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure) [1, 2, 3, 4, 5]

การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building block หรือ Primary unit) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวมีลักษณะเป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิกาและอะลูมินา โครงสร้างปฐมภูมิมีการเชื่อมต่อกันโดยผ่านอะตอมออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิซึ่งเรียกว่า ออกซิเจนบริดจ์ (Oxygen Bridge) เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building Units หรือ SBUs) ที่มีความซับซ้อนและแตกต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ ดังรูปที่ 2.3 โครงสร้างทุติยภูมิสามารถมีการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยกันเอง เรียกว่า โครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary building Units หรือ Polyhedra) ที่มีขนาดใหญ่โตมากขึ้น ดังรูปที่ 2.4



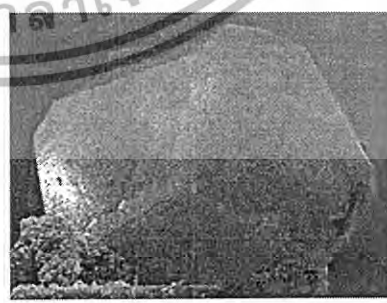
(ก) โครงสร้างของอะลูมินา AlO_4

(ข) โครงสร้างของซิลิกา SiO_4

รูปที่ 2.1 โครงสร้างปฐมภูมิแบบทรงสี่หน้าของสารประกอบอะลูมิเนียมในซิลิกา [2]



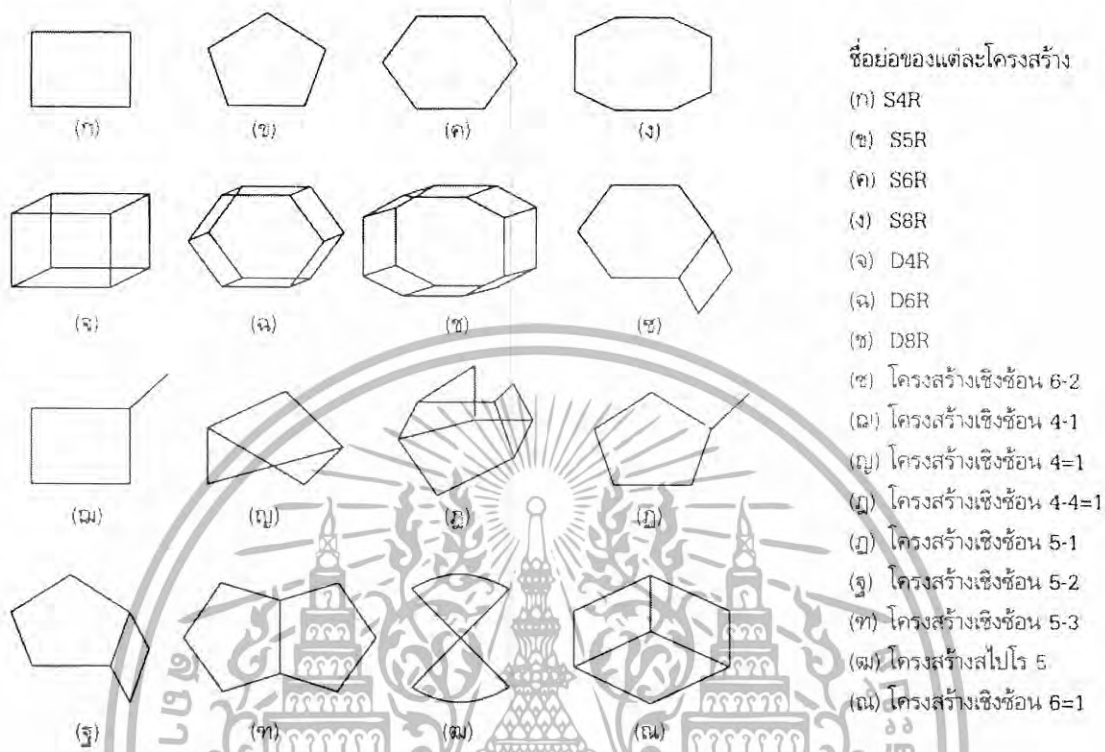
ซีโอไลต์ *stilbite* ที่พบในธรรมชาติ



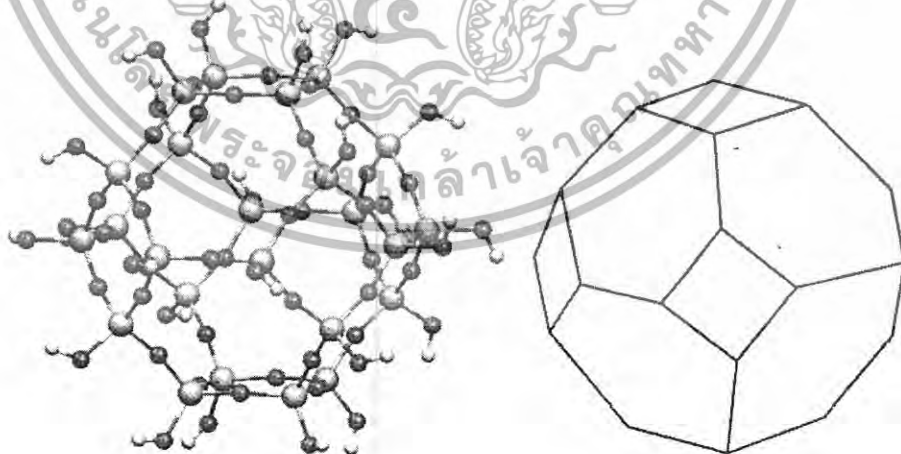
ซีโอไลต์ *analcime* ที่พบในธรรมชาติ

รูปที่ 2.2 รูปแร่ซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติ [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



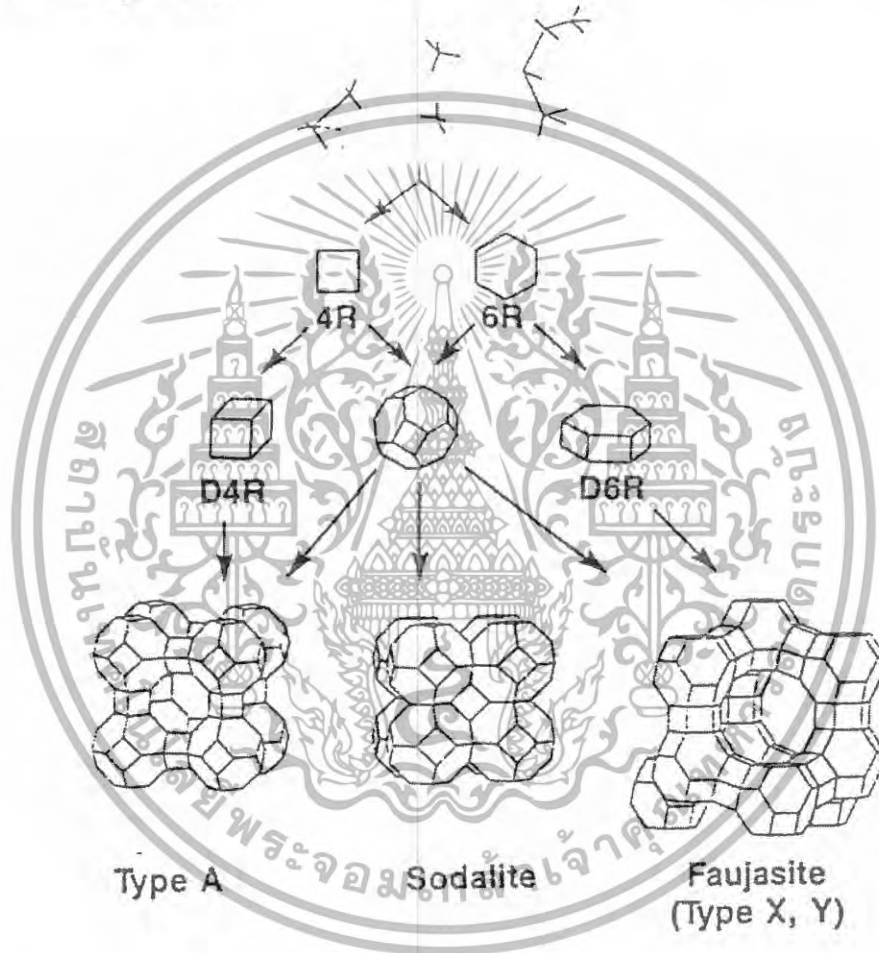
รูปที่ 2.3 โครงสร้างหุติยภูมิ (SBUs) [2]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างตติยภูมิหรือพอลิฮีตราของโซดาไลต์แบบบอลแอนด์สติค (ภาพซ้าย) และแบบเตตระฮีดรัล (ภาพขวา) [1, 2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเชื่อมต่อกันของโครงสร้างทุติยภูมิ ในลักษณะแตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงสร้างซีโอไลต์ที่แตกต่างกันหลายชนิด ตัวอย่างเช่น เมื่อโพรงโซดาไลต์ (Sodalite cage) มาต่อกันโดยใช้ที่อะตอมร่วมกันผ่าน S4R ได้โครงสร้างโซดาไลต์ ถ้าโพรงนี้มาต่อกันผ่านออกซิเจนบริดจ์ในลักษณะ D4R ได้โครงสร้างซีโอไลต์ A แต่ถ้าเกิดการเชื่อมต่อด้วยออกซิเจนบริดจ์ ผ่าน D6R ได้ซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y (ดังรูปที่ 2.5)



รูปที่ 2.5 รูปแสดงลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ A โซดาไลต์ ซีโอไลต์ X และ Y [2]

โครงสร้างของอะลูมิเนต $[AlO_4]^{5-}$ มีประจุลบกระจายอยู่รอบออกซิเจนทั้งสี่อะตอมที่ต่อกับอะลูมิเนียมด้วยดังรูปที่ 2.6 ซึ่งเรียกประจุลบนี้ว่า "Framework Negative Charge" ดังนั้นจึงต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุลบ (-1) ที่เกิดขึ้น ซึ่งถูกเรียกว่า "Charge Balancing Cation" ซึ่งเป็นไอออนประจุบวกที่ไม่ได้อยู่บนโครงร่างผลึก (Non-framework cation) แต่อยู่ในโพรงหรือช่องว่างรูพรุน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Pore) ของซีโอไลต์ เช่น ไอออนบวกของโซเดียม (Sodium cation) หรือโพแทสเซียม (Potassium cation) หรือ ซีเซียม (Cesium cation) ไอออนดังกล่าวสามารถแลกเปลี่ยนกับประจุบวกอื่น ๆ ได้ทำให้ซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger) ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.6 โครงสร้างจากการเชื่อมต่อระหว่าง โครงสร้างปฐมภูมิของซิลิกาและอะลูมินา [1]

รูปที่ 2.7 รูปแสดงตำแหน่งของชาร์ทบาลานซ์ซึ่งแคตไอออน [1]

หากโครงสร้างมีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบมากเท่าใด ก็มีประจุลบเกิดขึ้นในโครงสร้างมากขึ้นเท่านั้น และต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุลบมากตามไปด้วย จึงมีอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างประจุลบบนโครงสร้าง (Framework) กับไอออนบวกที่มาดุลประจุลบนั้นซึ่งเป็นแรงระหว่างประจุ (Coulombic force) ส่งผลให้รูพรุนของซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบอยู่มาก มีสนามไฟฟ้าสถิตที่แรงมาก (Strong electrostatic field) มีความเป็นขั้วสูง (High polarity) จึงสามารถดูดซับน้ำหรือโมเลกุลมีขั้วไว้ในรูพรุนได้ดี [1, 4, 6]

2.3 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์ [1, 2]

เราอาจแบ่งซีโอไลต์ได้หลายแบบตามปัจจัยที่ต่างกันดังนี้

1. ตามอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al ratio) หรือซิลิกาต่ออะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio)
2. ตามลักษณะโครงสร้างรูพรุน (Structure)
3. ตามขนาดของหน้าต่างรูพรุน (Window Size)
4. ตามพื้นฐานของหน่วยเอสบียู (SBUs)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1 การแบ่งซีโอไลต์ตามอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมหรือซิลิกาต่ออะลูมินา

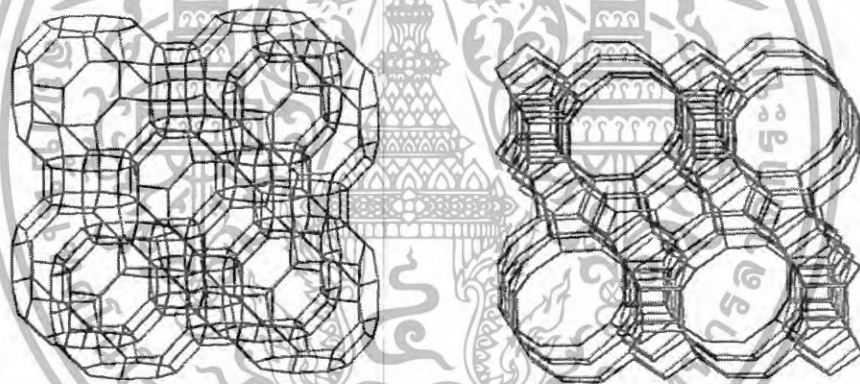
ซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบสูงหรือต่ำนั้นแบ่งได้ดังนี้

- โครงสร้างที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1 ถึง 3
- โครงสร้างที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 3 ถึง 7
- โครงสร้างที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมมากกว่า 7

2.3.2 การแบ่งซีโอไลต์ตามชนิดรูพรุน

โครงสร้างแบบกรง (Cage)

ลักษณะของโครงสร้างแบบกรงดังรูปที่ 2.8 โครงสร้างมีรูพรุนรอบด้าน ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนแบบนี้มักมีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบสูง (High alumina) และมักประกอบกันขึ้นจากโครงสร้างทุติยภูมิแบบ S4R และ S6R ได้แก่ ซีโอไลต์ A X และ Y เป็นต้น



โครงสร้างซีโอไลต์แบบ RHO เช่นซีโอไลต์ Rho โครงสร้างซีโอไลต์แบบ BEA เช่นซีโอไลต์ Beta

รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์แบบกรง (Cage) ด้านซ้าย และแบบท่อ (Channel) ด้านขวา [1]

โครงสร้างแบบท่อหรือช่อง (Channel)

โครงสร้างมีลักษณะเป็นท่อหรือช่อง (Channel) ดังรูปที่ 2.8 เราสามารถแบ่งช่องทางออกเป็น 3 ชนิด คือ ชนิดที่มีรูพรุน 1 ทาง (1-dimensional channel) 2 ทาง (2-dimensional channel) และ 3 ทาง (3-dimensional channel) ตัวอย่างเช่น มอร์ดไนท์ (Mordenite) และบีต้า (Beta) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนแบบนี้มักมีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบต่ำ (Low alumina) และมักมีโครงสร้างทุติยภูมิแบบคอมเพล็กซ์ 5-1 เช่น ZSM-5 [7] เป็นต้น

2.3.3 การแบ่งซีโอไลต์ตามขนาดหน้าต่าง (Window) และตามขนาดรูพรุน (Pore)

ตาราง 2.1 เป็นตัวอย่างของซีโอไลต์เพียงส่วนหนึ่งซึ่งถูกแบ่งตามขนาดรูพรุนและขนาดหน้าต่าง

ตาราง 2.1 ขนาดหน้าต่างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [1]

Small	Medium	Large	Extra large	Mesoporous	
4-5 Å	5-6 Å	7-8 Å	12 Å	13 Å	16-100 Å
8-T ring	10-T ring	12-T ring	18-T ring	20-T ring	variable
Zeolite A	ZSM-5	Faujasite	VPI-5	Cloverite	MCM-41
Chabazite	Theta-1	Mordenite			MCM-48
ZK-5	Ferrierite	Offretite			
Rho	ZSM-48	Beta			
Erionite		Zeolite L			

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.4 การแบ่งตามพื้นฐานของหน่วยเอสบียู (SBUs)

เป็นการแบ่งตามหน่วยเอสบียูแบบต่าง ๆ คือ แบบวงแหวนเดี่ยว (Single ring) วงแหวนคู่ (Double ring) และโครงสร้างเชิงซ้อน (Complex) ดังตาราง 2.2

ตาราง 2.2 ตัวอย่างโครงสร้างของซีโอไลต์โดยใช้พื้นฐานของหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ [2]

ชนิดหน่วยเอสบียู	ชนิดโครงสร้าง	ชื่อซีโอไลต์	สูตรยูนิตเซลล์	
ชนิดวงแหวนเดี่ยว	S4R	ANA	Analcime	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{18}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		ANA	Wairakite	$\text{Ca}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
		GIS	Amicite	$\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		GIS	Zeolite NaP-1	$\text{Na}_5\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	S6R	CAN	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
		SOD	Sodalite	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
ชนิดวงแหวนคู่	D4R	LTA	Zeolite A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	D6R	FAU	Faujasite	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}\cdot 235\text{H}_2\text{O}$
		FAU	Zeolite X	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}\cdot 220\text{H}_2\text{O}$
ชนิดโครงสร้างเชิงซ้อน	4-1	NAT	Mesolite	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}\cdot 64\text{H}_2\text{O}$
		THO	Thomsonite	$\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	5-1	MFI	Zeolite ZSM-5	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=3)
		MOR	Mordenite	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	4-1-1	BRE	Brewsterite	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		STI	Stellerite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$

นอกจากนี้สมาคมซีโอไลต์ระหว่างประเทศ (IZA) [7] ได้กำหนดชื่อและรหัสของซีโอไลต์ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างและรูปทรงทางเรขาคณิตของซีโอไลต์ให้เป็นมาตรฐานเดียวกันดังตาราง 2.3

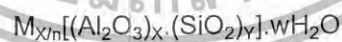
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 2.3 ตัวอย่างรหัสและชื่อโครงสร้างซีโอไลต์ที่กำหนดโดยสมาคมซีโอไลต์ระหว่างประเทศ (IZA) [2]

โครงสร้าง	รหัส
Brewsterite	BRE
Cancrinite	CAN
Faujasite	FAU
Gismondine	GIS
Laumontite	LAU
Linde type A	LTA
ZSM-11	MEL
ZSM-5	MFI
Mordenite	MOR
Sodalite	SOD

2.4 องค์ประกอบของซีโอไลต์ [1, 3, 4, 5]

องค์ประกอบของซีโอไลต์ใน 1 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ประกอบด้วยซิลิกา (Silica) อะลูมินา (Alumina) ประจุบวกที่ขาดดุล (Charge balancing cation) และน้ำ สูตรโครงสร้างของซีโอไลต์หรือสูตรเจลแสดงในรูปหน่วยเซลล์ของผลึกดังนี้



M คือไอออนบวกที่มีประจุ n

w คือจำนวนโมเลกุลของน้ำ

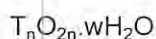
Y/X อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในองค์ประกอบ (มีค่าระหว่าง 1-∞ ขึ้นกับโครงสร้างของผลึก)

X+Y เท่ากับจำนวนรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ทั้งหมดในหน่วยเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในบางกรณี ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์อาจไม่มีอะลูมิเนียมอยู่ภายในเลยก็ได้ เช่น พวกซิลิกาไลต์ (Silicalite)

จากองค์ประกอบของหน่วยเซลล์ข้างต้นอาจกล่าวได้ว่า องค์ประกอบอย่างง่ายเป็นดังนี้



โดย T เป็นผลรวมของจำนวนซิลิกอนกับอะลูมิเนียมซึ่งมีจำนวน n อะตอมและมีจำนวนออกซิเจน 2n อะตอม ส่วน w คือจำนวนโมเลกุลของน้ำ ภายในช่องว่างในโครงสร้างของซีโอไลต์มีน้ำและประจุบวกเป็นองค์ประกอบ เมื่อทำการไล่น้ำออกแล้วมีช่องว่างเกิดขึ้นซึ่งสามารถดูดซับสารอื่น ๆ ได้ โดยปริมาณสารที่ถูกดูดซับในผลึกของซีโอไลต์แปรผันตามขนาดของที่ว่างภายในโพรงของโครงสร้าง

สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงร่างผลึกซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลซีโอไลต์ เช่น ขนาดและรูปร่างของรูพรุน จำนวน และธรรมชาติของไอออนประจุบวกที่อยู่ในโพรงของโครงร่างผลึกซีโอไลต์ โดยปกติซีโอไลต์ที่มีโครงร่างแบบกรง (Cage) ซึ่งมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำ (Low Si/Al ratio) มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากกว่าซีโอไลต์ที่มีโครงร่างเป็นช่อง (Channel) ซึ่งมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูง (High Si/Al ratio)

2.5 วัสดุที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) [1, 4]

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) คือ วัสดุรูพรุนจุลภาค (Microporous materials) ที่มีโครงสร้างเหมือนซีโอไลต์ แต่แตกต่างกันที่องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) โดยวัสดุคล้ายซีโอไลต์มีออกไซด์ (Oxide) ของธาตุชนิดอื่น ๆ รวมอยู่ในโครงร่าง (Framework) เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) เหล็ก (Fe) เจอร์มาเนียม (Ge) และโครเมียม (Cr) เป็นต้น การที่ภายในโครงร่างของวัสดุคล้ายซีโอไลต์มีธาตุชนิดอื่นรวมอยู่ด้วยนั้น ทำให้สมบัติของวัสดุคล้ายซีโอไลต์มีสมบัติแตกต่างกันไปถึงแม้ว่ามีโครงร่างแบบเดียวกันก็ตาม วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) แบ่งออกได้หลายชนิดดังนี้

2.5.1 เมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates)

วัสดุคล้ายซีโอไลต์กลุ่มนี้ อะลูมิเนียมถูกแทนที่ด้วยโลหะชนิดอื่นที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence electron) เท่ากับ 3 เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga^{3+}) เหล็ก (Fe^{3+}) และโครเมียม (Cr^{3+}) หรือมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า 3 เช่น ไททาเนียม (Ti^{4+}) การที่อะลูมิเนียมถูกธาตุเหล่านี้แทนที่ ทำให้สมบัติของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลงไปตามสมบัติเฉพาะตัวของแต่ละธาตุ เช่น ความมีขั้ว (Polarity)

ความแรงกรดและเบส (Acid and basic strength) สมบัติในการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือรีดักชัน (Reduction)

ตัวอย่างของซีโอไลต์กลุ่มเมทัลโลซิลิเกตที่น่าสนใจ คือ ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Titanium silicalite : TS-1) ซึ่งถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน Fe-MFI ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพวกลอเลฟินส์เบา (Light Olefin) ไปเป็นก๊าซโซลีน (Gasoline) Ga-MFI ถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาพวกลอเลฟินส์เบาไปเป็นอะโรมาติก [2, 4, 5]

2.5.2 เมทัลโลอะลูมินेट (Metalloaluminates)

เป็นโครงสร้างที่อะตอมของซิลิกอนถูกแทนที่ด้วยอะตอมของโลหะที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence electron) เท่ากับ 4 โครงสร้างที่พบโดยมากคือ FAU LTA และ MFI เป็นต้น เนื่องจากการแทนที่ซิลิกอนด้วยธาตุอื่นนั้นต้องใช้ปริมาณของธาตุใหม่จำนวนมาก จึงทำให้ซีโอไลต์มีเสถียรภาพต่ำ (Low stability) เมื่อเทียบกับซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุ (Charge balancing cation) เป็นจำนวนมาก จึงไม่เสถียรต่อความชื้น ดังนั้นซีโอไลต์กลุ่มนี้จึงเกิดได้ค่อนข้างยากและมีจำนวนน้อยเมื่อเทียบกับซีโอไลต์กลุ่มเมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates) นอกจากนี้โลหะวาเลนซ์สี่ (Tetravalent) ในธรรมชาติมีค่อนข้างน้อย ธาตุที่สามารถรวมกับอะลูมิเนียมแล้วเกิดเป็นโครงสร้าง (Framework) ได้แก่ ไททาเนียม (Ti)

2.5.3 อะลูมิโนฟอสเฟต (Aluminophosphates)

- โครงสร้างอะลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ออกซิเจน (Aluminium-phosphorus-oxygen framework : AlPO_4s) วัสดุคล้ายซีโอไลต์กลุ่มนี้ไม่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ โดยมีส่วนประกอบของฟอสฟอรัสเข้ามาแทนที่
- โครงสร้างซิลิกอน-อะลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ออกซิเจน (Silicon-aluminium-phosphorus-oxygen framework : SAPOs) วัสดุคล้ายซีโอไลต์กลุ่มนี้คล้ายกับ AlPO_4s ต่างกันตรงที่กลุ่มนี้มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบด้วย ดังนั้นวัสดุกลุ่มนี้จึงมีสนามไฟฟ้าบนโครงสร้างหรือกล่าวอีกอย่างได้ว่า วัสดุคล้ายซีโอไลต์กลุ่มนี้มีความเป็นขั้วมากกว่า AlPO_4s
- โครงสร้างเมทัล-อะลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ออกซิเจน (Metal-aluminium-phosphorus-oxygen frameworks : MeAPOs) MeAPOs มีโครงสร้างที่เป็นประกอบด้วยอะลูมินेट ฟอสเฟต และออกไซด์ของโลหะ (Metal oxide) ได้แก่ โคบอลต์ (Co^{2+}) เหล็ก ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) แมงกานีส (Mn^{2+}) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) และสังกะสี (Zn^{2+})

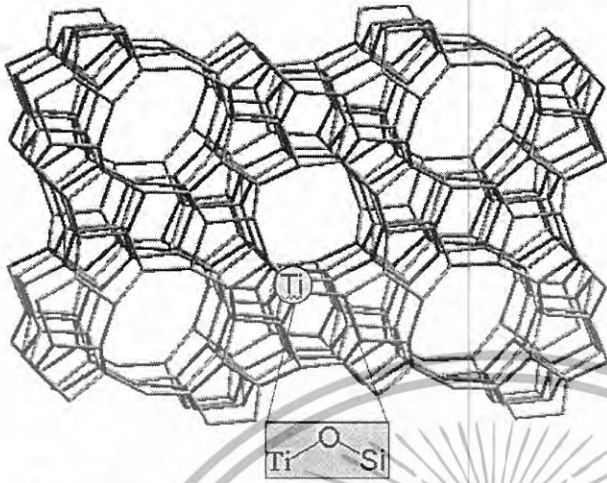
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- โครงสร้างเมทัล-อลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ซิลิกอน-ออกซิเจน (Metal-aluminium-phosphorous-silicon-oxygen frameworks : MeAPSOs) MeAPSOs เป็นโครงสร้างของ $AlPO_4$ s ที่มีโลหะอื่น ๆ มาแทนที่อะลูมิเนียม (Al) และมีซิลิกอน (Si) มาแทนที่ฟอสฟอรัส (P) ส่งผลให้สมบัติของโครงสร้าง MeAPSOs ค่อนข้างที่หลากหลายตัวอย่างเช่น CoAPSO-44

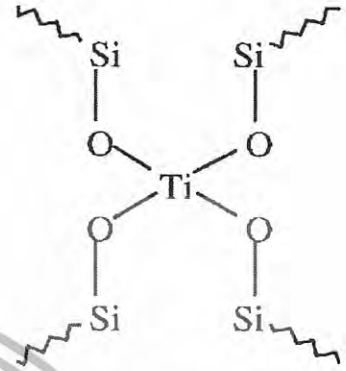
2.6 ธรรมชาติของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Titanium silicalite: TS-1) [6, 7]

ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) จัดเป็นวัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) อีกชนิดหนึ่ง ที่ประกอบด้วยไททาเนียม (Ti) อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ อัตราส่วนระหว่างไททาเนียมต่อที่อะตอม (T atom) สูงสุดในโครงสร้างของ TS-1 ที่ยังไม่เกิดการแยกตัวคือ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล [8] TS-1 มีโครงสร้างเหมือนกับซิลิกาไลต์ (Silicalite) หรือ ZSM-5 คือมีโครงสร้างแบบ MFI (MFI Structure) [7] ดังรูปที่ 2.9 โครงสร้างเป็นแบบท่อ (Channel structure) ซึ่งเป็นท่อที่ตัดกันสองทิศทาง (Interconnecting channel) รูของท่อด้านหนึ่งเป็นท่อกลมตรงและอีกด้านหนึ่งเป็นท่อกด ซึ่งเป็นวงรี ขนาดรูพรุน (Pore size) ของ ZSM-5 เป็นรูพรุนขนาดกลาง (10 T-ring or medium pore) มีขนาด 0.56×0.53 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.10 ลักษณะเฉพาะของโครงสร้าง MFI ถูกแสดงด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern: XRD) [7] ดังรูปที่ 2.12

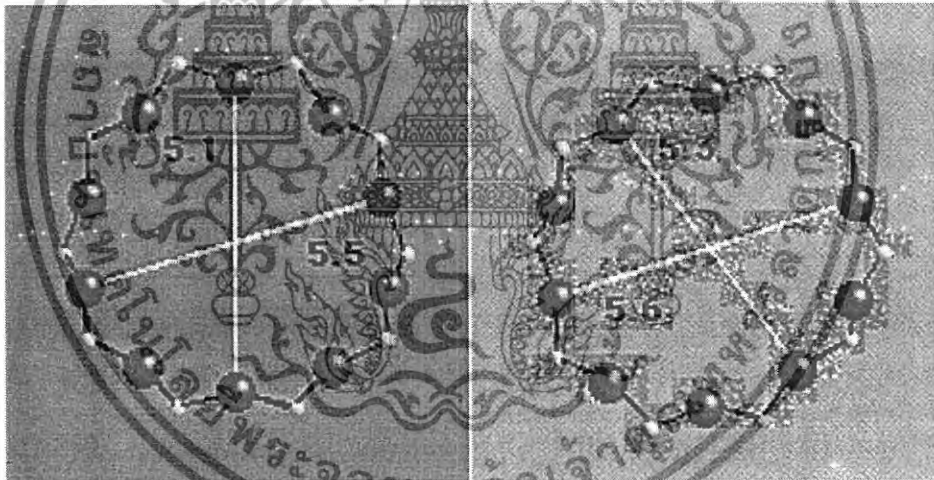
โดยปกติ TS-1 มีพื้นผิว (BET) ประมาณ 300-500 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g) ซึ่งมากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ของพื้นผิวทั้งหมดเป็นพื้นผิวภายในรูพรุนถ้าผลึกมีขนาดใหญ่ (Large pore) ระดับไมครอน (Micron) และมีรูปร่างเป็นแท่ง อย่างไรก็ตามถ้าขนาดผลึกเล็กในระดับนาโนเมตร (Nanocrystal) และมีรูปร่างกลมมีพื้นผิวภายนอกรูพรุนมากถึง 20 เปอร์เซ็นต์ของพื้นผิวทั้งหมด [6, 9] (รูปที่ 2.13) ซึ่งทำให้การถ่ายเทมวลสาร (Mass transfer) เข้าและออกจากตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ภายในรูพรุนเป็นไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นขนาดผลึกของ TS-1 จึงเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีความสำคัญมากที่สุดต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา (Reaction rate) และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) ของ TS-1 โดยเฉพาะในกรณีที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีขนาดใหญ่ [9]



รูปที่ 2.9 โครงสร้าง MFI ของไททาเนียมซิลิกาไลต์ [7]



รูปที่ 2.10 ไททาเนียมรูปร่างทรงสี่หน้าภายในโครงสร้าง [10]



รูปที่ 2.11 รูพรุนของไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นท่อกลมตรง (ภาพซ้าย) และท่อคดวงรี (ภาพขวา) [7]

นอกจากนี้ขนาดของรูพรุน (Pore size) ยังส่งผลต่ออัตราการแพร่ (Diffusion rate) ของสารเข้าและออกจากรูพรุนเช่นเดียวกัน ดังนั้นขนาดของสารตั้งต้น (Kinetic diameter) จึงถูกกำหนดด้วยขนาดของรูพรุน [9]

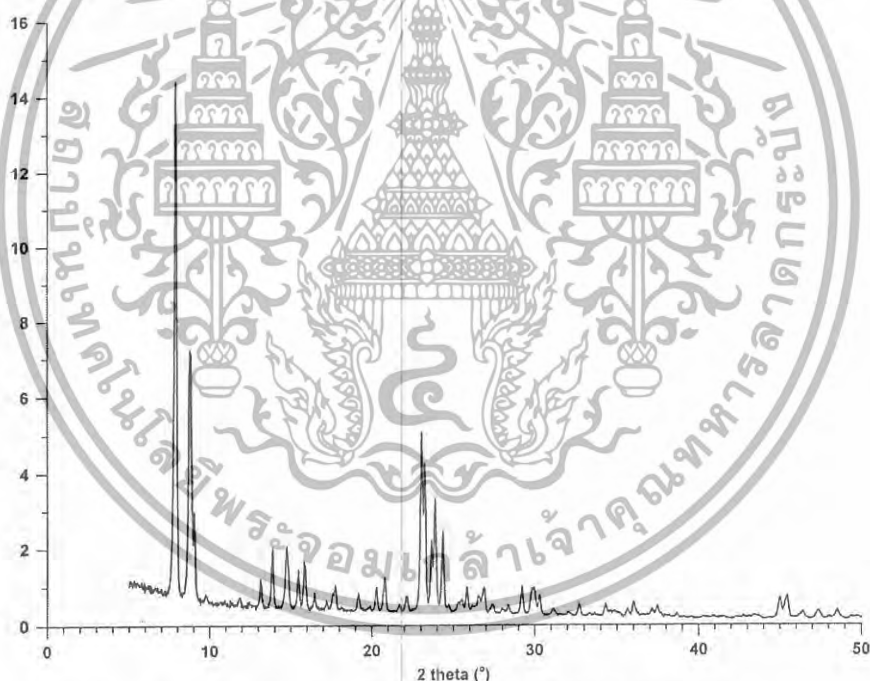
ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ของ TS-1 คือ ไททาเนียมที่มีเลขออกซิเดชัน (Oxidation number) เท่ากับ 4 ต่อกับออกซิเจน 4 พันธะมีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งตำแหน่งกัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มันต์นี้มีสมบัติเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) เนื่องจากสมบัติเฉพาะตัวของธาตุทรานสิชันไททาเนียมที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 4 [6, 11]

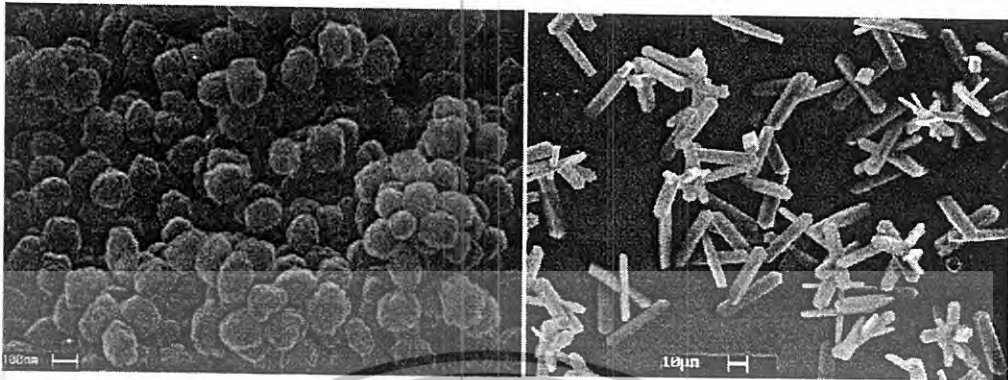
นอกจากนี้ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารพวกเปอร์ออกไซด์ (Peroxide) ให้สารมัธยันต์ (Intermediate) ที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกด้วย [12] ซึ่งเป็นสมบัติที่คล้ายกับสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (Complex) ของไททาเนียม แต่แตกต่างกันที่ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) จึงมีข้อดีเหนือกว่าในหลายด้าน [13]

โครงสร้างของไททาเนียมซิลิกาไลต์-1 มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) มากที่สุดเพราะไม่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบและมีหมู่ซิลานอล (Silanol group) ที่ผิวน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบทั้งหมด ดังนั้น TS-1 จึงมีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยากับสารเคมีอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วมากที่สุด เนื่องจากสามารถดูดซับที่ไม่มีขั้วได้ดีส่งผลให้มีความเข้มข้นของสารสูงภายในรูพรุนของ TS-1 สูง [6]



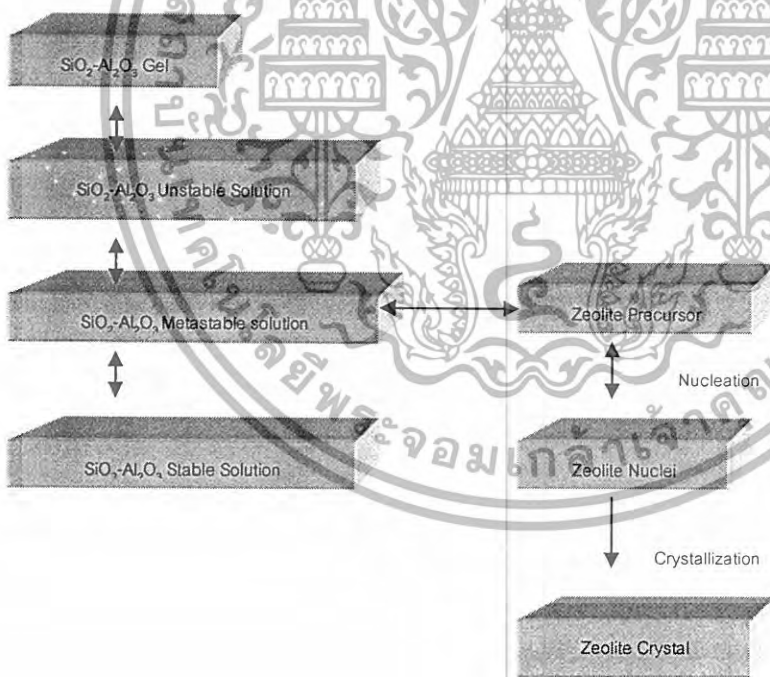
รูปที่ 2.12 แสดง X-ray diffraction pattern (XRD) ของ โครงสร้าง MFI (ZSM-5 structure) [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 รูปร่างของผลึก TS-1 จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เป็นทรงกลมซึ่งมีขนาดผลึกระดับนาโนเมตร (ภาพซ้าย) และรูปแท่งซึ่งมีขนาดผลึกระดับไมครอน (ภาพขวา) [9]

2.7 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite Synthesis) [1, 4]



รูปที่ 2.14 แผนผังแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงแก้ไข หรือเผยแพร่อย่างอื่นถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

107752

จากแผนผังแสดงขั้นตอนการตกผลึกของซีโอไลต์ (รูปที่ 2.14) ชั้นแรกเป็นการนำสารประกอบของซิลิกอน (Silicon source) มาผสมกับสารประกอบอะลูมิเนียม (Aluminium source) จากนั้นละลายให้เป็นสารละลายโดยใช้สภาวะ (Condition) ที่มีความเป็นเบสสูงเพื่อให้ซิลิกอนละลายได้เป็นเจลแล้วทำการบ่มกวน (Aging) จนเจลผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) เกิดเป็นเจลกึ่งเสถียร (Metastable gel) โดยที่อะตอมจับตัวกันเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดเท่าที่ทำได้ในขั้นนี้ แต่ถ้าเจลที่ได้เสถียรเกินไปทำให้เกิดการตกผลึกช้า หลังจากนั้นนำสื่อซีโอไลต์ (Zeolite Precursors) หรือสารละลายเจล (Gel solution) ที่ได้มาใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave) แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้ตัวทำละลายเกิดการขยายตัวภายใน ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง จนมีความดันเพียงพอต่อการตกผลึก สื่อซีโอไลต์ (Zeolite precursor) เริ่มเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์ (Nucleation) โดยมีเทมเพลต (Template) เป็นตัวก่อให้เกิดผลึกตามโครงสร้างของซีโอไลต์ นิวเคลียสเหล่านี้จึงประกอบไปด้วยหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของซีโอไลต์ตามชนิดที่ต้องการ จากนั้นเริ่มก่อผลึก (Growth) กลายเป็นผลึกของซีโอไลต์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

2.8 การตรวจสอบสมบัติและการหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของซีโอไลต์ (Characterization of zeolites) [1, 2, 4, 6, 14]

การพิสูจน์ทราบและการหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของซีโอไลต์นั้นมีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ เช่น เพื่อพิสูจน์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ตรวจสอบตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) และวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง เป็นต้น อย่างไรก็ตามในบางครั้งจำเป็นต้องใช้เครื่องมือหลายชนิดเพื่อช่วยศึกษา และยืนยันผลได้อย่างชัดเจน เครื่องมือหรือวิธีการที่นิยมใช้ในการตรวจสอบสมบัติและการหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของซีโอไลต์มีหลายชนิดดังนี้

2.8.1 เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Powder Diffractometer)

ผลการตรวจวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern) แสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของผลึกซึ่งมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับธรรมชาติของผลึกซีโอไลต์แต่ละชนิด ดังนั้นเมื่อนำผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐานจึงทำให้ทราบว่าเป็นซีโอไลต์ชนิดใดและค่าความเข้ม (Intensity) สามารถบ่งบอกถึงความเป็นผลึกของซีโอไลต์ได้

2.8.2 ไมโครสโกปีและนาโนสโกปี (Microscopy and Nanoscopy)

เทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ความเป็นผลึก (Crystallinity) ขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) สิ่งเจือปน (Impurity) และการกระจายตัวของผลึกซีโอไลต์ หรืออาจกล่าวอย่างง่ายว่าเป็น "การถ่ายภาพซีโอไลต์" เทคนิคที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์นิยมใช้ 2 วิธี คือการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM) และการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmitted Electron Microscopy : TEM)

2.8.3 การวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analysis)

การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของซีโอไลต์ทั้งที่ผิว (Surface) และทั้งตัวอย่าง (Bulk) ซึ่งมักวิเคราะห์เชิงปริมาณเป็นส่วนใหญ่ซึ่งมีหลายวิธีดังนี้

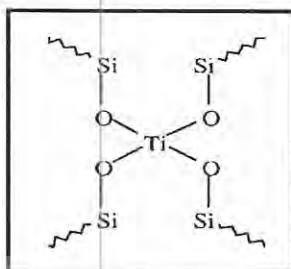
- อะตอมมิกแอดซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Adsorption Spectroscopy : AAS) เป็นวิธีการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบโดยรวมทั้งหมดของตัวอย่าง (Total analysis) ซีโอไลต์ แต่มีขีดจำกัดคือสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ต้องเป็นสารละลายจึงเป็นการทำลายตัวอย่าง
- เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (X-Ray Fluorescence Spectroscopy: XRF) เป็นวิธีที่สามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบโดยรวมทั้งหมดของตัวอย่าง (Total analysis) ได้ทั้งเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative)

2.8.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)

การศึกษาซีโอไลต์โดยวิธีนี้มีประโยชน์อย่างกว้างขวาง เช่น

- การศึกษาธรรมชาติของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, OH) ที่เกิดขึ้นในซีโอไลต์
- การศึกษาชนิด (Species) ที่ดูดซับบนซีโอไลต์ (Probe analysis) เช่น การใช้ไพริดีน (Pyridine) เป็นสารที่ใช้ตรวจวัด (Probe) ชนิดและปริมาณกรดในโครงสร้าง เป็นต้น
- การหาดำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไททานเนียมที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 4 (Ti^{4+}) รูปร่างทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ในโครงสร้างของ TS-1 ซึ่งเป็นการสันนิษฐานว่าแสดงแถบการดูดกลืนที่ 960 cm^{-1} แถบดังกล่าวถูกสันนิษฐานว่าเป็นการสั่นของ $O_3-Si-O-Ti$ ในโครงสร้างของ TS-1 [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 แสดงการสั่นของ $O_3-Si-O-Ti$ ที่ 960 cm^{-1}

อย่างไรก็ตามพีกที่ 960 cm^{-1} เป็นที่ตกเถียงกันว่าเป็นการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของไททาเนียมประจุบวก 4 รูปร่างทรงสี่หน้า (รูปที่ 2.15) จริงหรือไม่ เพราะสามารถพบพีกดังกล่าวในซีโอไลต์ซิลิกาไลต์ (Silicalite) ที่ไม่มีไททาเนียมหรือโลหะอื่น ๆ นอกเหนือจากไททาเนียม นอกจากนี้ยังมีหลักฐานที่บ่งชี้ว่าพีกนี้แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิว (Surface silanol group) และจุดบกพร่องของผลึก (Defect sites) ดังนั้นการพิสูจน์ลักษณะเฉพาะของไททาเนียมประจุบวก 4 รูปร่างทรงสี่หน้า ด้วยวิธีดังกล่าวยังเป็นวิธีที่เคลือบแคลงน่าสงสัยอยู่ [16]

2.8.5 ยูวีสเปกโทรสโกปี (UV spectroscopy)

เป็นการศึกษาไอออนของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน (Transition metal complex) ในซีโอไลต์นั้น สามารถศึกษาได้โดยวิธียูวีสเปกโทรสโกปี ทำให้รู้ถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันในซีโอไลต์ ซึ่งช่วยในการยืนยันโครงสร้างของซีโอไลต์ที่ทำการศึกษาโดยวิธีอื่น ๆ เช่น Diffuse reflectance (DR-UV-VIS) spectra ของ TS-1 ซึ่งแสดงแถบการดูดกลืนที่ประมาณ 210 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงไททาเนียมประจุบวก 4 รูปร่างทรงสี่หน้าในโครงสร้างของ TS-1 [15,16] นอกจากนี้ยังสามารถแยกแยะไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) รูปทรงแปดหน้า (Octahedral) ได้โดยให้แถบดูดกลืนที่ 320 นาโนเมตร ซึ่งเป็นชนิด (Species) ที่มักไม่ต้องการในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative reaction) [16] ดังนั้นจึงเป็นวิธีที่มีศักยภาพและความน่าเชื่อถือสูงในการพิสูจน์ชนิดของโครงสร้างไททาเนียม (Framework titanium species)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.9 การนำซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolites as Catalyst) [1, 4, 5]

การนำซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) นั้นมีข้อดีซึ่งถือว่าเป็นสมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ดังนี้

1) ความทนต่ออุณหภูมิและสภาพทางเคมีของซีโอไลต์ (Thermal, Hydrothermal and Chemical Stability)

เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ (3-dimensional) และมีรูพรุนขนาดเล็ก (Small pore) จึงทำให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิ โดยที่ซีโอไลต์ชนิดท่อ 3 ทาง (3-dimensional channel system) มีความทนต่ออุณหภูมิมากกว่าชนิดที่มี 2 ทางและ 1 ทาง ตามลำดับ ส่วนชนิดที่มีรูพรุนขนาดเล็กทนต่ออุณหภูมิได้สูงกว่าชนิดที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Large pore) นอกจากนี้โครงสร้างที่มีปริมาณซิลิกาสูงกว่าทนต่ออุณหภูมิได้สูงกว่า ส่วนความทนต่อสภาวะกรดและเบสของซีโอไลต์ที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบสูงนั้น เมื่ออยู่ในสภาวะเบสถูกละลายได้ดีจึงไม่ทนต่อสภาวะเบส ส่วนซีโอไลต์ที่มีอะลูมินาเป็นองค์ประกอบสูงไม่สามารถทนต่อสภาพกรดเนื่องจากสามารถละลายได้ดีในกรดแต่ไม่ละลายในเบส

2) พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยา (Surface Area)

ซีโอไลต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงเนื่องจากมีขนาดผลึกที่เล็กและเป็นสารที่มีรูพรุนขนาดจุลภาค (Microporosity) จึงทำให้มีพื้นที่ผิวทั้งภายในและภายนอกรูพรุนมหภาค (โดยเฉพาะพื้นที่ผิวภายใน) ดังนั้นสารที่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ (Adsorption) จึงมีพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) สูง อย่างไรก็ตามถ้าสารตั้งต้นมีขนาดใหญ่ทำให้แพร่ผ่านได้ช้าอาจส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดช้าด้วย

3) รูพรุนของซีโอไลต์ทำหน้าที่เสมือนเครื่องปฏิกรณ์ในการทำปฏิกิริยา (Microporosity Served as Molecular Reactor)

เนื่องจากซีโอไลต์แต่ละชนิดนั้นมีโพรงที่มีลักษณะเหมือนกันโดยเมื่อโมเลกุลสามารถแพร่ผ่านเข้าไปในโพรงของซีโอไลต์ได้และสามารถเกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับโพรงแต่ละโพรงซึ่งมีสมบัติทางเคมีและขนาดเท่ากัน ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันได้จึงเปรียบเสมือนว่าโพรงของซีโอไลต์แต่ละโพรงทำหน้าที่เป็นถึงปฏิกรณ์ขนาดจุลภาค (Microporous reactor) ในการเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

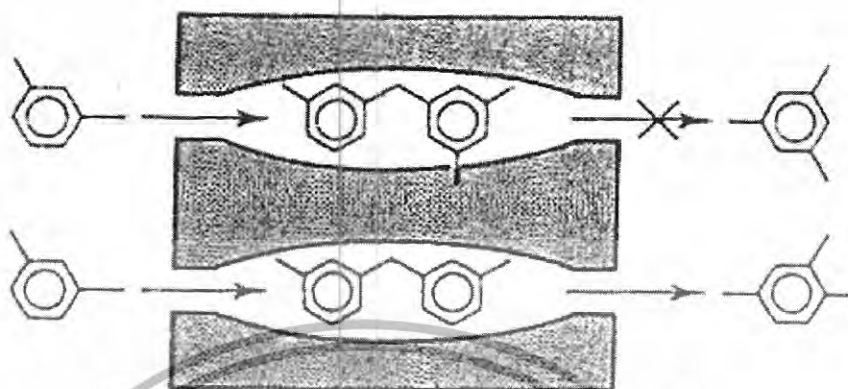
4) ความเลือกสรรรูปร่างโมเลกุลของซีโอไลต์ (Shape Selectivity Aspect) [5]

สมบัติในความเลือกสรรขนาดและรูปร่างโมเลกุลของซีโอไลต์เป็นสมบัติที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ไม่มี เนื่องจากซีโอไลต์มีตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคมากกว่าภายนอกรูพรุนหลายเท่า ส่งผลให้สามารถกำหนดความสามารถในการเลือกสรรของผลิตภัณฑ์ได้ โดยแบ่งลักษณะความเลือกสรรในการเร่งปฏิกิริยาดังนี้

- ความเลือกสรรรูปร่างโมเลกุลของสารตั้งต้น (Reactant Shape Selectivity) เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking) ของนอร์มอลอัลเคน (n-alkane)



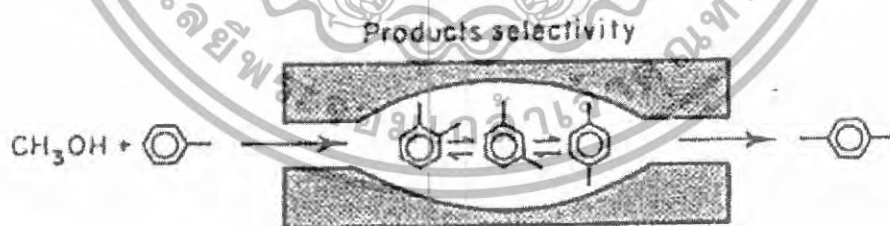
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 แสดงความเลือกสรรรูปร่างของสารมัธยันต์

จากรูปที่ 2.17 พบว่าเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในโพรงของซีโอไลต์ สารมัธยันต์ (Intermediate) ในการเกิดปฏิกิริยาด้านบนไม่สามารถเกิดได้เนื่องจากสารมัธยันต์ดังกล่าวมีความเกะกะเกินไป จึงไม่สามารถเกิดในโพรงของซีโอไลต์ได้ ส่วนสารมัธยันต์ในการเกิดปฏิกิริยาด้านล่างมีความเกะกะน้อยกว่าและสามารถเกิดในโพรงได้ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดิสพรอพอร์ชันเนชันของไซลีนจึงได้เฉพาะ 1,2,4 ไตรเมทิลเบนซีน (1,2,4 Trimethylbenzene)

- ความเลือกสรรรูปร่างของผลิตภัณฑ์ (Product Shape Selectivity) เช่น ปฏิกิริยาการผลิต พาราไซลีน (p-xylene)



รูปที่ 2.18 แสดงความเลือกสรรรูปร่างของผลิตภัณฑ์

จากรูปที่ 2.18 พบว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาเมทิลเลชัน (Methylation) ของโทลูอีนแล้วเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไซลีนทั้ง 3 ชนิดคือ ออโทไซลีน (o-xylene) เมต้าไซลีน (m-xylene) และพาราไซลีน (p-xylene) ภายในโพรงของซีโอไลต์ แต่เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดเล็กเกินไปจึงไม่สามารถเลือกสรรออโทไซลีนและเมต้าไซลีนซึ่งมีความเกะกะได้ ส่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พาราไซลีนสามารถแพร่ออกมาจากรูพรุนได้ เนื่องจากรูปร่างโมเลกุลมีความสมมาตร ดังนั้นปฏิกิริยาดังกล่าวจึงได้ผลิตภัณฑ์เฉพาะพาราไซลีน

ดังนั้นจึงเห็นว่าซีโอไลต์มีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่าง ๆ อย่างมากมายทั้งในแง่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Active catalyst) ความสามารถในการเลือกสรร (Selectivity) การแยก (Separation) การนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst stability) ซีโอไลต์ เป็นต้น

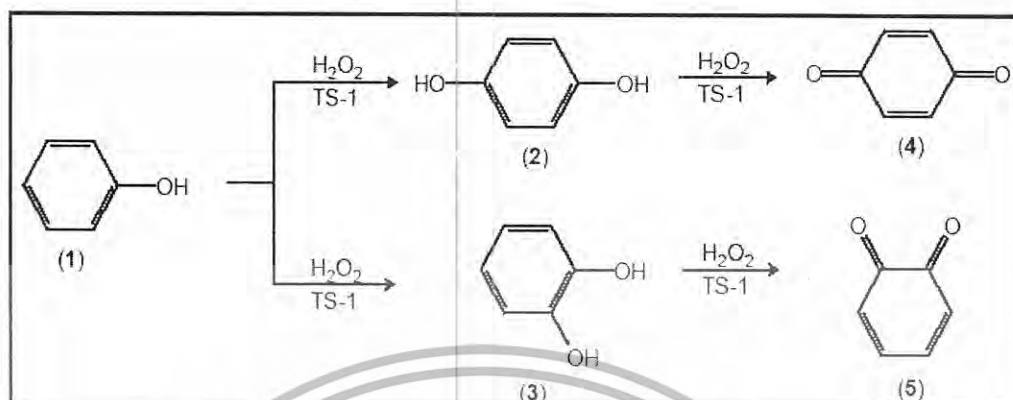
2.10 การประยุกต์ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบในการเร่งปฏิกิริยา [14]

การประยุกต์ใช้ของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่คือการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง (Mild condition) โดยนิยมใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidising agent) ในวัฏภาคของเหลว (Liquid phase) ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบที่ใช้มีหลายชนิด เช่น ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ไททาเนียมเบต้า (Ti-beta) Ti-ZSM-48 Ti-MOR Ti-MCM-41 และ Ti-ZSM-11 (TS-2) เป็นต้น แต่ซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบที่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันมากที่สุดคือ TS-1 ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ดังนี้

● ไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล (Hydroxylation of phenol) [6, 9]

ปฏิกิริยานี้เป็นการเติมหมู่ไฮดรอกซีให้ฟีนอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) (2) และแคทีคอล (Catechol) (3) ซึ่งฟีนอลถูกไฮดรอกซิเลอย่างเลือกสรร (Selective hydroxylated) ไปเป็นไดไฮดรอกซีเบนซีน (Dihydroxybenzenes) ที่ตำแหน่งออโท (Ortho) และพารา (Para) เท่านั้นดังรูปที่ 2.19 โดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ เนื่องด้วยสมบัติการเลือกสรรรูปร่างโมเลกุล (Shape Selectivity) ของ TS-1 จึงให้ผลิตภัณฑ์เป็นพาราไดไฮดรอกซีเบนซีน (Paradihydroxybenzenes) หรือไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) มากกว่า 1 ถึง 2.9 เท่า [6] และไม่พบไตรไฮดรอกซีเบนซีน (Trihydroxybenzene) เลย โดยการเลือกสรรดังกล่าวเป็นผลมาจากรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) ของไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) แม้ว่าให้การเปลี่ยน (Conversion) ที่ต่ำกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าก็ตาม ข้อดีคือขั้นตอนการผลิตที่น้อยลง ต้นทุนถูกกว่า และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการผลิตแบบเดิม ซึ่งปฏิกิริยานี้ได้ถูกนำมาใช้ในเชิงการค้าโดยบริษัท Enichem ซึ่งเป็นกระบวนการแรกที่ใช้ TS-1 ในการผลิตระดับอุตสาหกรรม

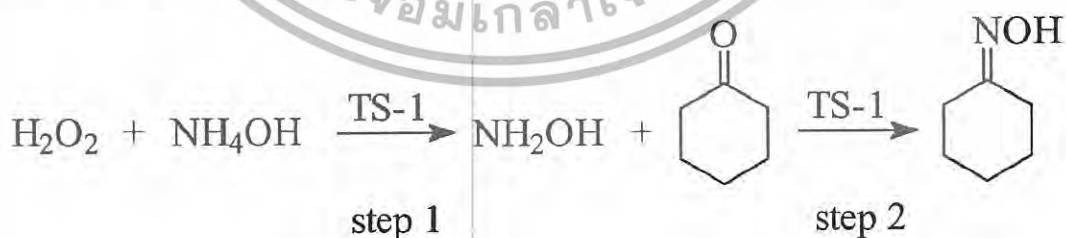
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล

• แอมมอกซิเมชันของคีโตน (Ammoximation of ketones) [6, 14]

ตัวอย่างเช่นการทำแอมมอกซิเมชันของไซโคลเฮกซانون (Cyclohexanone) ให้เป็นไซโคลเฮกซانونออกซิม (Cyclohexanone oxime) โดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวที่มีแอมโมเนีย (NH_3) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งไซโคลเฮกซانونออกซิมมีประโยชน์คือใช้เป็นสารตั้งต้นในการในการผลิตคาร์โพลแลกแทม (Carpolactam) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ของไนลอน-6 (Nylon-6) ปฏิกิริยานี้เกิดผ่าน 2 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.20 โดยให้การเปลี่ยน (Conversion) และความเลือกสรร (Selectivity) ต่อไซโคลเฮกซانونออกซิมสูงมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งปฏิกิริยานี้ได้ถูกนำมาใช้ในการผลิตคาร์โพลแลกแทมของบริษัท Enichem ตั้งแต่ปี 1994 ในประเทศอิตาลีด้วยกำลังการผลิต 12,000 ตันต่อปี ข้อดีคือไม่ต้องใช้ขั้นตอนการผลิตไฮดรอกซามีนซัลเฟต (Hydroxylamine sulfate) และปฏิกิริยาออกซิเมชันของไซโคลเฮกซانون (Cyclohexanone oximation) จึงเป็นการลดต้นทุนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า

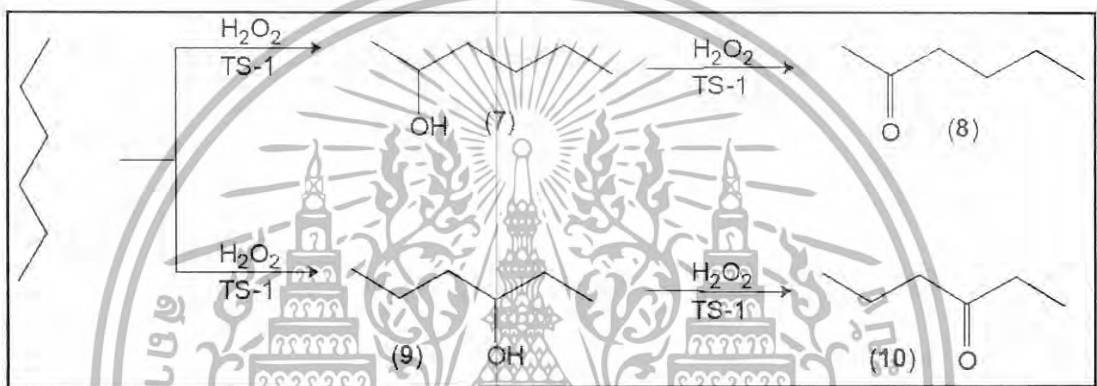


รูปที่ 2.20 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันของคีโตน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ออกซิเดชันของพาราฟิน (Oxyfunctionalization or oxidation of paraffin) [6, 46]

ปฏิกิริยานี้ทำการออกซิไดซ์พาราฟินอย่างเลือกสรรที่คาร์บอนทุติยภูมิ (Secondary carbon) และตติยภูมิ (Tertiary carbon) ให้เป็นแอลกอฮอล์และคีโตนโดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง (Mild condition) เช่น การออกซิเดชันของนอร์มอลเฮกเซน (n-hexane) และไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane) ดังรูปที่ 2.21 และ 2.22 ตามลำดับ



รูปที่ 2.21 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน (Oxidation of n-hexane)



รูปที่ 2.22 แสดงสมการปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน

- อีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์ (Epoxidation of olefin) [6, 14]

อีพอกไซด์ (Epoxide) เป็นผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่มีประโยชน์หลากหลาย แต่กระบวนการผลิตเชิงการค้าส่วนใหญ่มีข้อจำกัดดังตัวอย่างต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการคลอโรไฮดริน (Chlorohydrin process) ที่ผลิตอีพอกไซด์ 3 ถึง 6 คาร์บอนอะตอมได้เกลือคลอไรด์และของเสียที่เป็นสารประกอบคลอรีเนตอินทรีย์ (Chlorinated organic compounds)

พรอพิลีนไม่สามารถเกิดการออกซิเดชันโดยตรงได้โดยใช้อากาศหรือก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์เหมือนการอีพอกซิเดชันเอทิลีน เพราะพรอพิลีนมีอัลไลลิกไฮโดรเจน (Allylic hydrogen) ที่ว่องไว จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พันธะคู่บ่อยและส่งผลให้ความเลือกสรรต่ำ แม้ว่าพรอพิลีนออกไซด์ผลิตได้จากกระบวนการฮาล์วคอน (Halcon process) แต่ก็ยังเป็นกระบวนการที่ลงทุนสูง

ดังนั้นจึงนำไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) มาประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยเฉพาะการอีพอกซิเดชันพรอพิลีนโดยตรง (Direct epoxidation) ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือพรอพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide) สามารถนำไปใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ เช่น พอลิยูรีเทน (Polyurethane) พอลิอีเทอร์ (Polyether) ฯลฯ กระบวนการอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) ของพรอพิลีนโดยใช้ TS-1 นี้ได้ถูกนำมาใช้ผลิตในเชิงการค้าแล้วโดยบริษัท EniChem



รูปที่ 2.23 แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์ดำเนินในตัวทำละลายน้ำ แอลกอฮอล์ หรือดีโตน ฯลฯ แต่นิยมที่สุดคือเมทานอล ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 20-80 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ใน 1-2 ชั่วโมง ความเลือกสรรต่ออีพอกไซด์ที่ต้องการขึ้นอยู่กับชนิดของโอเลฟินส์ที่ใช้ เช่น 80-90 เปอร์เซ็นต์สำหรับพรอพิลีน 98 เปอร์เซ็นต์สำหรับ 2-บิวทีน (2-butene) และ 60 เปอร์เซ็นต์สำหรับ 1-ออกทีน (1-octene) และยังพบผลพลอยได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์เล็กน้อย [6]

ตัวอย่างเช่น การอีพอกซิเดชันของพรอพิลีน [14] ได้การเปลี่ยน (Conversion) ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 95 เปอร์เซ็นต์และความเลือกสรรต่อพรอพิลีนออกไซด์ 90 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเวลาผ่านไป 90 นาที โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยมีพรอพิลีนไกลคอลและมอนอเมทิลอีเทอร์ของพรอพิลีนไกลคอล (Mono-methyl ether of propylene glycol) เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์ (Ring opening epoxidation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

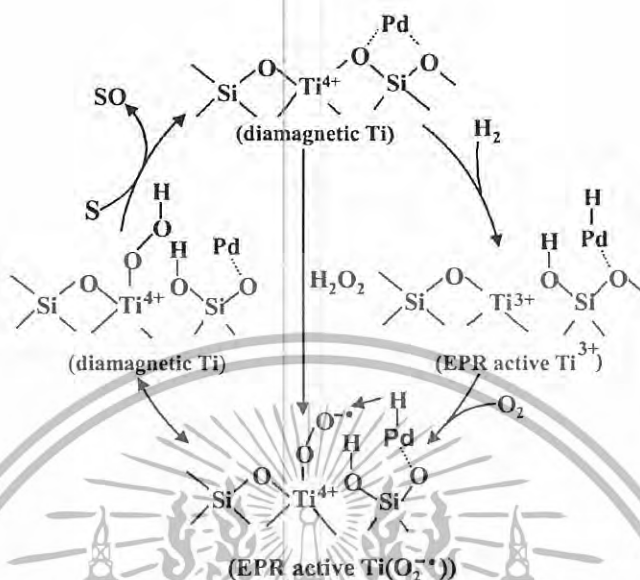
ในกรณีที่ทำปฏิกิริยาในสภาวะกรด เช่น เมื่อใช้ TS-1/ Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [17] พบว่า ความเลือกสรรต่อมอนอเมทิลอีเทอร์ของพรอพิลีนไกลคอลสูงมากถึง 64 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับการใช้ TS-1/ SiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกันซึ่งให้ความเลือกสรรต่อผลพลอยได้ดังกล่าว 25 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากความเป็นกรดของอะลูมินา ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่ากรดช่วยเร่งปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) เช่น น้ำ หรือเมทานอล เป็นต้น

นอกจากนี้ยังมีการเกิดฟอร์มอลดีไฮด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ใช้เป็นตัวทำละลาย และการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เนื่องจากความร้อนเล็กน้อย

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งไปแต่ก็สามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) ให้มีความสามารถเหมือนเดิมได้โดยทำการเผาที่อุณหภูมิสูงประมาณ 550 องศาเซลเซียส (Calcination) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการรีฟลักซ์ (Reflux) ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เจือจางได้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสมบัติทางกายภาพและเคมีเหมือนเดิม จึงอาจสรุปได้ว่าการสูญเสียไททาเนียมออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ขณะเกิดปฏิกิริยาหรือแคลซิเนชัน (Calcination) ซึ่งมักเป็นปัญหาในบางการประยุกต์ใช้ มีน้อยมาก

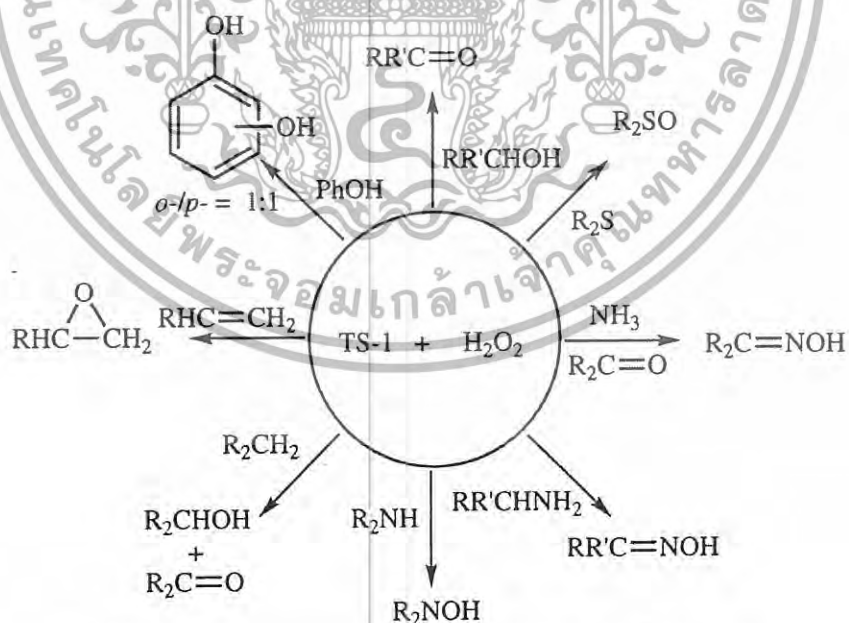
ข้อจำกัดของ TS-1 [14] ในการอีพอกซิเดชันโอเลฟินส์คือไม่สามารถใช้กับสารประกอบโอเลฟินส์ที่มีโมเลกุลใหญ่ได้ เพราะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนที่มีตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ได้ แต่ก็สามารถใช้ไททาโนซิลิเกต (Titanosilicate molecular sieve) ชนิดอื่นที่มีขนาดของรูพรุนใหญ่กว่า TS-1 ได้ เช่น ไททาเนียมเบต้า [18] เป็นต้น สารประกอบโอเลฟินส์ที่เป็นเส้นตรงเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าโครงสร้างที่เป็นวงเนื่องจากความสามารถในการแพร่เข้าและออกจากรูพรุนที่ดีกว่า

นอกจากนี้ยังอาจปรับปรุง TS-1 [19] ให้สามารถใช้ก๊าซออกซิเจนและไฮโดรเจนเพื่อผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (In-situ generation) ได้เพื่อลดต้นทุนวัตถุดิบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีราคาแพงกว่า เช่น Ag/TS-1 Pd/TS-1 เป็นต้น ซึ่งบทบาทของโลหะพลาเตียมในการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แสดงได้ดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 บทบาทของพลาสมาเตียมต่อการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจากก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน (S คือสารตั้งต้น และ SO คือผลิตภัณฑ์) [19]

- ปฏิกิริยาออกซิเดชันอื่น ๆ ซึ่งสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 2.25 [13]



รูปที่ 2.25 แผนภาพสรุปการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ TS-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว TS-1 ยังมีสมบัติออกโซฟิลิกลิวอิสแอซิดิตี (Oxophilic lewis acidity) ที่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ในกลุ่มที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น

- ปฏิกิริยามุกิยามาแอลดอลไทป์ (Mukaiyama aldol-type reaction) [20, 21]
- ปฏิกิริยาเมียร์เวนพอร์นดอฟเวอร์เลย์และออปเพนเนอร์ (Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions) [22]
- ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) [11]
- ปฏิกิริยาไมเคิลแอดดิชัน (Michael addition reaction) [20]

2.11 ปัญหาของการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการผลิตจริงในระดับอุตสาหกรรม [17]

- 1) ราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพง เนื่องจากต้องใช้เทมเพลท (Template) คือเตตระพรอพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TPAOH) ที่ปราศจากโลหะอัลคาไลนีโอออนซึ่งมีราคาแพงมากในการสังเคราะห์ จึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่มีขนาดเล็กมากพอที่จะให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ตามต้องการ แม้ว่าในปัจจุบันมีการวิจัยเพื่อหาวิธีการสังเคราะห์ TS-1 โดยใช้เทมเพลทชนิดอื่น เช่น เตตระพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) แต่ก็ยังไม่ได้ขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร [23] ดังนั้นจึงเป็นอุปสรรคในบางการประยุกต์ใช้งานที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง
- 2) ความยากในการขึ้นรูปผง TS-1 ให้เป็นเม็ด เพื่อใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ระดับอุตสาหกรรม [17]
- 3) การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) เนื่องจากในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาบางปฏิกิริยามีการสูญเสียของไททาเนียมอะตอมจากโครงสร้างของ TS-1 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ [24]

2.12 กระบวนการผลิตไวนิลอะซีเตต (Production of vinyl acetate) [25, 26, 27]

ในปัจจุบันได้มีการนำพอลิเมอร์มาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางและมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว พอลิไวนิลอะซีเตต (Polyvinyl acetate : PVA) ก็เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางทั้งในรูปของโฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) และโคพอลิเมอร์ (Copolymer) พอลิไวนิลอะซีเตตถูกนำไปใช้ผลิตสารยึดติด (Adhesive) และเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของสีพื้นน้ำ (Water-based paints) ซึ่งเมื่อระเหยน้ำออกจะได้ฟิล์มของพอลิไวนิลอะซีเตตเคลือบบนผิวของวัสดุ โคพอลิเมอร์ของพอลิไวนิลอะซีเตตและพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride) ถูกนำไปใช้ทำวัสดุ

โคพอลิเมอร์ของพอลิไวนิลอะซีเตตและพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride) ถูกนำไปใช้ทำวัสดุปูพื้นและเป็นส่วนประกอบในทอพีวีซี ส่วนหนึ่งของพอลิไวนิลอะซีเตตจะถูกนำไปผลิตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) โดยปฏิกิริยาสพอนนิฟิเคชัน (Sponification) ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการผลิตเส้นใย สารลงแป้งในสิ่งทอ (Textile sizing) สารยึดติด (Adhesive) อิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) และสารเคลือบผิวกระดาษ (Paper coating) นอกจากนี้ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ยังสามารถนำไปผลิตพอลิไวนิลบิวทิรอล (Polyvinylbutyral) โดยการทำปฏิกิริยากับบิวทิรอลอัลดีไฮด์ (Butyral aldehyde) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นชั้นในของกระจกนิรภัย [25, 26, 27]

มอนอเมอร์ของพอลิไวนิลอะซีเตตคือไวนิลอะซีเตต (Vinyl acetate) ซึ่งสามารถผลิตเชิงการค้าได้จากปฏิกิริยาอะซีทอกซิเลชัน (Acetoxylation) โดยใช้ก๊าซเอทิลีน (Ethylene) และกรดอะซิติก (Acetic acid) เป็นสารตั้งต้นในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous geneous) กระบวนการนี้ใช้ผลิตไวนิลอะซีเตตมากถึง 80 เปอร์เซ็นต์ของไวนิลอะซีเตตที่ถูกผลิตขึ้นในโลกซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.1 [27]



ปฏิกิริยานี้ดำเนินการที่อุณหภูมิ 130-180 องศาเซลเซียส ความดัน 5-12 บาร์ ในสภาวะไอใช้โลหะพาลาเดียมบนถ่านกัมมันต์ (Activated charcoal) ซิลิกาหรืออะลูมิเนียมออกไซด์ และโปรโมเตอร์ (Promotor) เป็นเกลือโลหะอัลคาไลด์ อาจใช้สารกระตุ้น (Activator) เช่น ทอง (Au) โรเดียม (Rh) แคดเมียม (Cd) และแพลทินัม (Pt) ปฏิกิริยานี้คล้ายกับกระบวนการแวกเคอร์ (Wacker's process) โดยมีการออกซิเดชันกลับของพาลาเดียมเช่นเดียวกัน (Regeneration) [27]

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) พร้อมกับมีเชื้อเพลิงคือก๊าซเอทิลีนและตัวออกซิไดซ์คือก๊าซออกซิเจนในสภาวะก๊าซ จึงเป็นปฏิกิริยาที่มีความเสี่ยงต่อการระเบิดขึ้น

2.13 กระบวนการผลิตเอทิลีนไกลคอล (Production of ethylene glycol) [25, 26, 27]

เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เป็นมอนอเมอร์ที่สำคัญในการผลิตพอลิเอสเทอร์หลายชนิด โดยเฉพาะพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate: PET) ที่มีการใช้งานในรูปแบบต่างๆ อย่างกว้างขวาง เช่น เส้นใยในชื่อการค้าดาครอน (Dacron) ฟิล์มไมลาร์ (Mylar) พลาสติกสำหรับเป่าขวดน้ำดื่ม ฯลฯ นอกจากนี้ยังเป็นสารป้องกันการแข็งตัวสำหรับรถยนต์ (Automotive antifreeze) ในเมืองหนาวที่มีปริมาณการใช้สูงถึง 40 เปอร์เซ็นต์ของการใช้งานทั้งหมด

เอทิลีนไกลคอลสามารถผลิตเชิงการค้าได้ผลิตมาจากเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) ซึ่งผลิตจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้โลหะเงิน (Silver) บนตัวรองรับอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ซึ่งได้ความเลือกสรร (Selectivity) ต่อเอทิลีนออกไซด์สูงที่สุดแค่ 85.6 เปอร์เซ็นต์และ 70-80 เปอร์เซ็นต์สำหรับกระบวนการผลิตจริงแม้ว่าจะมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วก็ตาม เอทิลีนออกไซด์ส่วนใหญ่ประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์จะถูกนำไปผลิตเป็นเอทิลีนไกลคอล กระบวนการผลิตเอทิลีนไกลคอลเชิงการค้าสามารถผลิตโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide) ทำปฏิกิริยากับเอทิลีนออกไซด์แล้วตามได้ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) หรือเมทาโนไลซิส (Methanolysis) ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนไกลคอล และผลพลอยได้อื่น ๆ ซึ่งได้ความเลือกสรรต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์ [25, 26] แต่เมื่อรวมความเลือกสรรต่อเอทิลีนไกลคอลโดยคิดจากทั้งสองกระบวนการแล้ว (เอทิลีนเป็นสารตั้งต้น) จะเหลือประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ เท่านั้นและยังต้องใช้กระบวนการผลิตหลายขั้นตอนนั้นหมายถึงพลังงาน เวลา ทรัพยากร ที่จะต้องสูญเสียไปอีกด้วย นอกจากนี้กระบวนการดังกล่าวยังเป็นกระบวนการคายความร้อนพร้อมๆกับมีเชื้อเพลิงคือก๊าซเอทิลีนและตัวออกซิไดซ์คือก๊าซออกซิเจนในสถานะก๊าซ จึงเป็นปฏิกิริยาที่มีความเสี่ยงต่อการระเบิดขึ้น

ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะรวมทั้งกระบวนการผลิตเอทิลีนออกไซด์และเอทิลีนไกลคอลมาไว้ในกระบวนการเดียวกันเพื่อที่จะผลิตเอทิลีนไกลคอล เพิ่มความเลือกสรรต่อเอทิลีนไกลคอล ลดขั้นตอนและทรัพยากรที่ต้องใช้ จึงเป็นความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจในการผลิตเชิงการค้า [26]

2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.14.1 ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

Guangzhong Lu [28] ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ TS-1 โดยใช้แหล่งไททาเนียม คือ เตตระบิวทิลออร์โทไททาเนต (Tetrabutylorthotitanate : TBOT) แหล่งซิลิกอน คือ ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous SiO_2) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.1 ไมครอนและพื้นที่ผิว BET 128 ตารางเมตรต่อกรัม เทมเพลต (Template) คือ เตตระพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetrapropylammonium bromide : TPABr) และเบสคือ นอร์มอลบิวทิลเอมีน (n-butyl amine) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) พร้อมกับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 โดยการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของฟีนอล (Hydroxylation of phenol) โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบฟิกซ์เบด (Fix-bed reactor) ซึ่งพบผลของปัจจัยต่างๆ ดังนี้

- **ผลของแหล่งซิลิกอน (Silicon source)**

แหล่งของซิลิกอน 3 ชนิดคือ ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous SiO₂) ซิลิกาชนิดแขวนลอย (Colloidal silica) และเตตระเอทิลอโทซิลิเกต (TEOS) พบว่า

- ปริมาณไททาเนียมในโครงสร้าง (Titanium incorporate into the framework) เมื่อใช้แหล่งซิลิกอนต่างกันสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ เตตระเอทิลอโทซิลิเกต > ซิลิกาชนิดแขวนลอย > ซิลิกาอสัณฐาน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการกระจายตัวของไททาเนียมชนิดมอนอเมอร์ริคซิลิเกต ถ้าการกระจายตัวดีส่งผลให้ปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างสูงขึ้น
- รูปร่างและขนาดผลึก (Shape and size of crystal) : รูปร่างผลึกเป็นเฮกซะโกนัลปริซึม (Hexagonal prism) สำหรับแหล่งซิลิกอนทุกชนิด แต่ขนาดผลึกแตกต่างกันเมื่อใช้แหล่งซิลิกอนต่างกันซึ่งสามารถเรียงขนาดผลึกตามลำดับจากเล็กไปใหญ่ได้ดังนี้ เตตระเอทิลอโทซิลิเกต (8 ไมครอน) > ซิลิกอนชนิดแขวนลอย (10 ไมครอน) > ซิลิกาอสัณฐาน (10-11 ไมครอน) และเมื่อใช้เตตระเอทิลอโทซิลิเกตได้ขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอมากกว่า
- ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) : พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเล็กน้อยเพราะขนาดผลึกที่ใหญ่กว่าและการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงกว่าเพราะมีปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์นอกโครงสร้างสูงกว่าเล็กน้อยเมื่อใช้ซิลิกาอสัณฐาน

- **ผลของสภาวะในการตกผลึก (Crystalline condition)**

- เวลาและอุณหภูมิในการตกผลึก (Crystallization time and temperature)
ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเนื่องจากอัตราเร็วในการขยายผลึก (Growth rate) สูงกว่าอัตราเร็วในการเกิดนิวเคลียส จึงส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง อุณหภูมิไม่มีผลต่อปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างและตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม (Titanium active site) เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกสามารถเพิ่มความเป็นผลึก (Crystallinity) ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Volume per unit cell) ปริมาณไททาเนียมในโครงสร้าง และขนาดผลึก จึงส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเพราะขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น
- เวลาในการบ่มกวน (Aging time)
เมื่อเพิ่มเวลาในการบ่มกวนเจลที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะคงตัว (Static condition) จาก 0 ถึง 12 ชั่วโมง พบว่าขนาดผลึกลดลงและมีความสม่ำเสมอ (Uniform) ของแต่ละอนุภาคดีขึ้น โดยขนาดผลึกลดลงจาก 10 ถึง 15 ไมครอนเป็น 5 ไมครอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาในการปั่นกวนแทบไม่มีผลต่อปริมาณของหน่วยเซลล์และปริมาณไททาเนียมในโครงสร้าง ดังนั้นจึงส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการปั่นกวนเพราะขนาดผลึกที่เล็กลง

- **ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อซิลิกา (H_2O/SiO_2)**

เมื่อลดอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อซิลิกาส่งผลให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างลดลงเพียงเล็กน้อย ในทางกลับกันเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อซิลิกาทำให้เจลเจือจาง ส่งผลให้ขนาดของผลึกลดลงและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

- **ผลของอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อไททาเนียมไดออกไซด์ (SiO_2/TiO_2)**

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อไททาเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้อัตราเร็วในการตกผลึกสูงขึ้น และขนาดผลึกลดลงอย่างช้าๆ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกันกับในกรณีของการเตรียมซีโอไลต์ที่มีซิลิกาสูง นอกจากนี้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อไททาเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

- **ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเทมเพลตต่อซิลิกา (TPABr/ SiO_2)**

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเทมเพลตต่อซิลิกาจาก 0.1 เป็น 0.3 ส่งผลให้ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าเกิน 0.3 ส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลงเล็กน้อยและขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นความเข้มข้นของเทมเพลตที่เหมาะสมจึงมีความสำคัญในการตกผลึก TS-1 ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของเทมเพลตต่อซิลิกาที่เหมาะสมคือ 0.175 - 0.3 ที่ทำให้ได้ความเป็นผลึกสูงที่สุด นอกจากนี้ความเข้มข้นของเทมเพลตยังมีอิทธิพลต่อปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างเล็กน้อย และขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเทมเพลตต่อซิลิกาซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้

- **ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเบสเนอร์มอลบิวทิลเอมีนต่อซิลิกา (NBA/ SiO_2)**

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเบสเนอร์มอลบิวทิลเอมีนต่อซิลิกาส่งผลให้ความเป็นผลึกและปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างเพิ่มขึ้นแต่ขนาดผลึกลดลงเล็กน้อย จึงส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณความเป็นเบสสูงจึงดีกว่า สำหรับการสังเคราะห์ TS-1

- **ผลของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Non-ionic surfactant)**

สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุสามารถลดแรงตึงผิว ดังนั้นจึงลดความเข้มข้นของเทมเพลตที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ จึงได้มีการทดลองศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุสองชนิด คือ ทวิน 20 (Tween 20) และทวิน 60 (Tween 60) ซึ่งพบว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลงเล็กน้อย และปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เล็กน้อย นอกจากนี้ยังสามารถลดขนาดผลึกและปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์นอกโครงสร้างลงได้ด้วย

2.14.2 ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของพรอพิลีน (Propylene epoxidation)

- ผลของตัวทำละลายที่มีต่อการอีพอกซิเดชันของพรอพิลีนโดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Xiangsheng Wang [29] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของธรรมชาติของตัวทำละลาย 7 ชนิด คือ แบ่งเป็นตัวทำละลายที่มีโปรตอน (Protic solvent) 5 ชนิดคือ เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) ไอโซโพรพานอล (*i*-propanol) เทอเชียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ (*t*-Butyl alcohol) และน้ำ (H₂O) ตัวทำละลายที่ไม่มีโปรตอน (Aprotic solvent) 2 ชนิด คืออะซีโตน (Acetone) และอะคริโลไนไตรล์ (Acrylonitrile) ตัวทำละลายทั้งหมดนี้สามารถทำให้เกิดของผลสมมูลภาคเดียวของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับพรอพิลีน เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการถ่ายเทมวลสารระหว่างวัฏภาค

หลักการที่สำคัญคือตัวทำละลายต้องมีขนาดเล็กพอที่แพร่เข้าไปในรูพรุนของ TS-1 จึงทำให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยกลไกการโครงสร้างวงห้าเหลี่ยม (Five-membered cyclic structure mechanism) [30] เมื่อใช้ตัวทำละลายประเภทที่มีโปรตอน (Protic solvents)

ในกรณีของกลุ่มตัวทำละลายที่มีโปรตอน (Protic solvents) สามารถเรียงลำดับความว่องไว (Activity) ได้ดังนี้ เมทานอล > เอทานอล > ไอโซโพรพานอล > เทอเชียรีบิวทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของความเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic) และการเพิ่มขึ้นของความเกะกะ (Steric constraints) ของโครงสร้างวงห้าเหลี่ยม ความเลือกสรรของพรอพิลีนออกไซด์ลดลงเมื่อขนาดของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นเนื่องจากธรรมชาติของตัวทำละลายและอัตราการแพร่ของแอลกอฮอล์ ออกจากรูพรุน ส่วนน้ำแม้ว่าสามารถเกิดโครงสร้างวงห้าเหลี่ยมได้ แต่โครงสร้างของ TS-1 นั้นไม่ชอบน้ำทำให้ความเข้มข้นของน้ำในรูพรุนของ TS-1 ต่ำ จึงส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำด้วย

นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของตัวทำละลายแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแบ่งสรร (Partition coefficients) อัลคีนเพิ่มขึ้น [31] ดังนั้นการดูด (Sorption) ของพรอพิลีนในตัวทำละลายเมทานอลแข็งแรงมากกว่าแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า จึงส่งผลให้ความเข้มข้นของพรอพิลีนในรูพรุนของ TS-1 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นสูง

ในกรณีของกลุ่มตัวทำละลายที่ไม่มีโปรตอน (Aprotic solvents) ซึ่งไม่สามารถเกิดโครงสร้างวงห้าเหลี่ยมกับ TS-1 ได้ ดังนั้นความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเหมือนกัน ดังนั้นตัวทำละลายที่ดีที่สุดคือเมทานอล

ผลของตัวทำละลายที่มีต่อชนิดและปริมาณของชนิดที่ตกตะกอน (Deposited species) [30] ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ในกรณีที่ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายพบว่าชนิดที่ตกตะกอน คือ มอนออัลคิลอีเทอร์ของพรอฟิลีนไกลคอล และพอลิเมอร์ของพรอฟิลีนไกลคอลสายสั้น ๆ ในกรณีที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายพบโอลิโกเมอร์ของพรอฟิลีนไกลคอลและพรอฟิลีนไกลคอล ในกรณีที่ใช้ตัวทำละลายที่ไม่มีโปรตอน (Aprotic solvent) พบเคมีซอร์ปชันของพรอฟิลีนไกลคอล (Chemisorption of PO) โดยปริมาณของชนิดที่ตกตะกอน (Deposited species) ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายและอัตราการแพร่ของตัวทำละลายในรูพรุน ดังนั้นตัวทำละลายแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่พบชนิดที่ตกตะกอนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในปริมาณที่มากกว่า

S. Jaenicke [32] พบว่าสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) ได้โดยการแคลซิเนชัน (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของอากาศ และพบการสูญเสียของไททาเนียมออกจากโครงสร้าง (Titanium leaching) ด้วย

- ผลของปริมาณไททาเนียมในไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Ti/Si ratio)

M.A. Mantegazza [33] ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณไททาเนียมที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดรวมถึงปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของพรอฟิลีนพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นและเริ่มคงที่เมื่อเพิ่มปริมาณไททาเนียมถึง 0.018 เปอร์เซ็นต์โดยโมล หรืออัตราส่วนซิลิกอนต่อไททาเนียมประมาณ 55 โดยทั้งการเปลี่ยนและความเสถียรต่ออีพอกซิเดชันเพิ่มขึ้น

S. Jaenicke [32] พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกอนต่อไททาเนียม ส่งผลให้เลขเทรินโอเวอร์ของปฏิกิริยารวม (Overall reaction turnover number) ลดลง และผลพลอยได้จากการเปิดวงอีพอกซิเดชันมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ใน TS-1 ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกอนต่อไททาเนียม จึงแสดงความเป็นกรดเร่งปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกซิเดชัน ดังนั้นอัตราส่วนซิลิกอนต่อไททาเนียมที่เหมาะสมที่สุดใน TS-1 สำหรับอีพอกซิเดชันของพรอฟิลีนอยู่ในช่วง 36 ถึง 55 แต่ถ้าต้องการผลพลอยได้ควรใช้มากกว่า 55

นอกจากนี้ M.A. Mantegazza ยังได้เสนอสมมติฐานโดยอ้างอิงจากการทดลองดังนี้

ปริมาณของไททาเนียมส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาโดยการส่งผลต่อพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์เนื่องจากปริมาณไททาเนียมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของ

รูพรุนของ TS-1 (Channel diameter) ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากอะตอมไททาเนียมมีขนาดใหญ่กว่า อะตอมซิลิกอน ส่งผลให้อัตราการแพร่ของสารในรูพรุนเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์ก็คือความสามารถในการเร่ง ปฏิกิริยาสูงขึ้น

- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิโชนิลิกเกต

S. Jaenicke [32] พบว่าความเลือกสรรต่อพروفิซีนออกไซด์เป็นผลมาจากปัจจัยที่สำคัญ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ประการ คือธรรมชาติความเลือกสรรรูปร่างโมเลกุลและความไม่ชอบน้ำของ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดย TS-1 สามารถแสดงความเลือกสรรต่อพروفิซีนออกไซด์ได้สูงที่สุดเนื่องด้วย สมบัติทั้งสองดังกล่าว

ส่วนความเลือกสรรต่อผลพลอยได้ที่เกิดจากการเปิดวงอีพอกไซด์สูงขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง เพราะปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถถูกเร่งได้ด้วยกรด เช่น การปรับปรุง ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 โดยบรรจุซัลเฟตเซอร์โคเนีย (TS-1 loaded with sulfated zirconia) [34] เพื่อ ทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่คือกรดและออกซิเดชัน (Bifunctional oxidative and acidic catalyst) ในการผลิต 1,2 octanediol ซึ่งได้จากการอีพอกซิเดชันที่พันธะคู่ของ 1-octene แล้วตาม ด้วยการเปิดวงอีพอกไซด์ด้วยน้ำ

- ผลของขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิโชนิลิกาไลต์ [31]

ขนาดผลึกส่งผลต่อการเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และความเลือกสรรต่อพروفิซีน ออกไซด์ในเฉพาะช่วงแรกของปฏิกิริยา และส่งผลเพียงเล็กน้อยในช่วงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ระหว่าง 60-90 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาได้การเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใกล้เคียงกันเมื่อ ใช้ขนาดผลึกในช่วง 0.3 – 15 ไมครอน

อย่างไรก็ตามขนาดผลึกของ TS-1 มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของพروفิซีน เมื่อใช้ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงกว่า 0.4 โมลต่อลิตร

- อิทธิพลของสภาวะในการดำเนินปฏิกิริยา

- อิทธิพลของอุณหภูมิ [32]

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ทำให้ความเลือกสรรต่อ พروفิซีนออกไซด์ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์เกิดได้ดีที่อุณหภูมิ สูงขึ้น นอกจากนี้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 40°C อัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกกำหนดโดยอัตราการแพร่ของสารเข้า และออกจากรูพรุน

- อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างเมทานอลและน้ำ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ratio) ในตัวทำ ละลาย [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาได้ แต่ก็ยังเป็นสิ่งที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ เพราะเป็นผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และน้ำที่มาจากสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่สุดเมื่อใช้เมทานอลบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามตัวทำละลายที่มีน้ำอยู่ 50 เปอร์เซ็นต์ ยังคงให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงอยู่ แต่ถ้าน้ำมากเกินไปอาจทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงได้มาก ซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถในการละลายของพรอพิลีนในน้ำที่ต่ำลง นอกจากนี้อัตราส่วนดังกล่าวมีอิทธิพลต่อความเลือกสรรเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

■ ผลของความดันพรอพิลีน [31]

ความดันของพรอพิลีนในช่วง 0.2 – 0.8 เมกกะพาสคาล ส่งผลต่อการเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และความเลือกสรรต่อพรอพิลีนออกไซด์เพียงเล็กน้อย

■ ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา [31]

เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น

■ ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [31]

ในช่วงแรกของปฏิกิริยาที่เวลาน้อยกว่า 30 นาที การเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จากนั้นเริ่มคงที่เวลามากกว่า 30 นาทีในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึกเล็กกว่า 3 ไมครอน และเริ่มคงที่ที่เวลามากกว่า 1 ชั่วโมงในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่กว่า 8 ไมครอน

● ผลของสมบัติความเป็นกรดและเบสในตัวกลางที่เกิดปฏิกิริยา [31]

ตำแหน่งกรด (Acid site) ของอะลูมิเนียมในโครงสร้างของ TS-1 ซึ่งเกิดจากอะลูมิเนียมที่เป็นสิ่งเจือปนในแหล่งซิลิกอนที่ใช้สังเคราะห์ ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงอิพอกไซด์และความเลือกสรรต่อพรอพิลีนลดลง

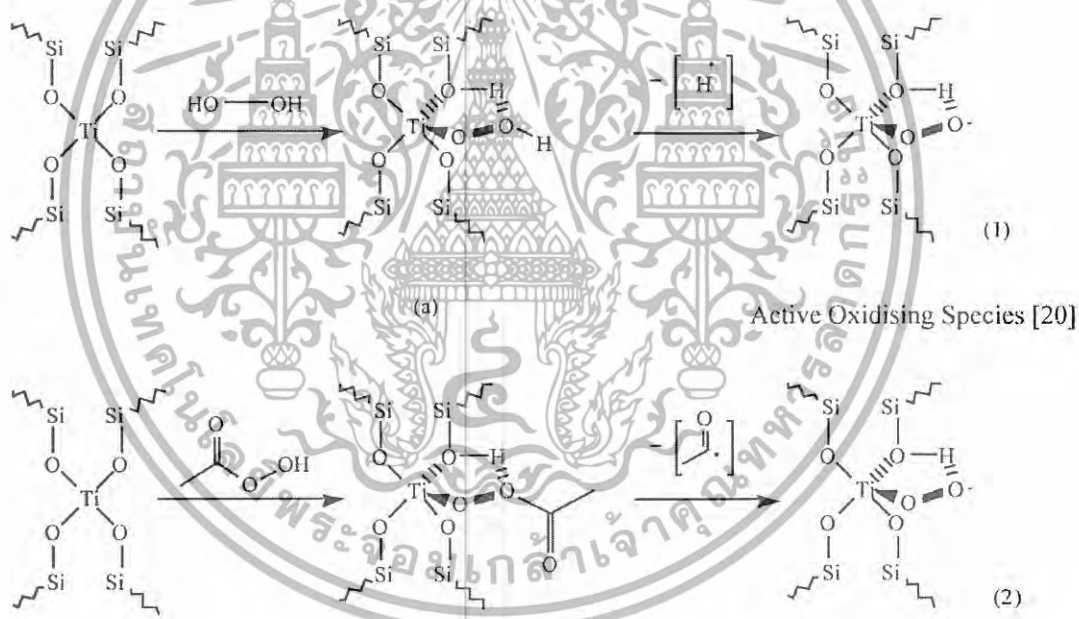
ในกรณีที่ตั้งปฏิกิริยาในสภาวะกรดโดยใช้ค่าพีเอชเท่ากับ 4.42 ให้ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเปิดวงอิพอกไซด์มากถึง 91.9 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าตั้งปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นเบสโดยใช้ค่าพีเอชเท่ากับ 10.72 พบว่าลดลงเหลือ 8.6 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ P. Ratnasamy [35]

อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Utilization) ลดลงในสภาวะที่เป็นเบสสูง (ค่าพีเอชมากกว่า 10) และมีเกลือโลหะ (Metal salt) เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวได้ดีในสภาวะเบสส่งผลให้ประสิทธิภาพการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.14.3 อิทธิพลของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไททาเนียมซีลีกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Tawan Sooknoi [10, 36] พบว่าเมื่อใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย กรดอะซิติกถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดเปอร์อะซิติกโดยทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นกรดเปอร์อะซิติกทำปฏิกิริยากับไททาเนียมในโครงสร้างของ TS-1 เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเปอร์ออกซิลไททาเนียมในโครงสร้าง (Framework peroxy titanium complex) ที่มีความไม่ชอบน้ำมากกว่าโครงสร้างที่เกิดจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังรูปที่ 2.26 ดังนั้นจึงเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงของสารตั้งต้นที่ไม่มีขั้วกับตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียมในโครงสร้าง ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้น เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน และปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันของไซโคลเฮกซาโนน



รูปที่ 2.26 แผนภาพแสดงเส้นทางการเกิดออกซิไดซิงส์ชนิดที่ว่องไว (Active oxidising species) ในปฏิกิริยาที่ใช้น้ำ (1) และใช้กรดอะซิติก (2) เป็นตัวทำละลาย [36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

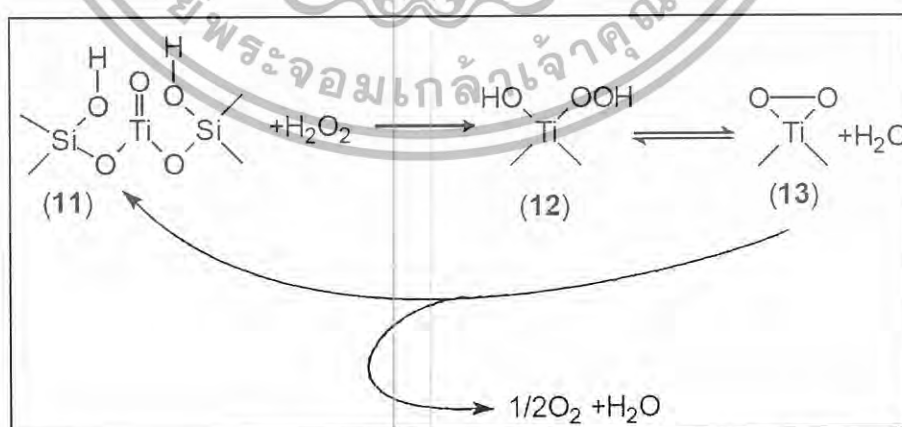
2.14.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่คาดว่าเกิดขึ้นโดยใช้ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [6, 37]

กลไกของปฏิกิริยามีประโยชน์ในการศึกษาเพื่อเพิ่มความเข้าใจและความเลือกสรรและหลีกเลี่ยงการเกิดผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการ Huybrechts และคณะ [37] เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้มา 2 กลไก คือ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบผ่านอนุมูลอิสระ (Huybrechts' radical mechanism) และกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่ผ่านอนุมูลอิสระ (Non-radical mechanism)

อย่างไรก็ตามทั้งสองกลไกเหมือนกันในขั้นแรกคือ การเกิดไททาเนียมไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Ti-hydroperoxo complex) ในรูปไฮเดรต (Hydrated) (12) และดีไฮเดรต (Dehydrated) (13) โดยปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และไททาเนียมที่ว่องไว (Titanium active centre) ซึ่งสมมติให้เป็นหมู่ไททานิล (Titanyl group) (11) ดังรูปที่ 2.27

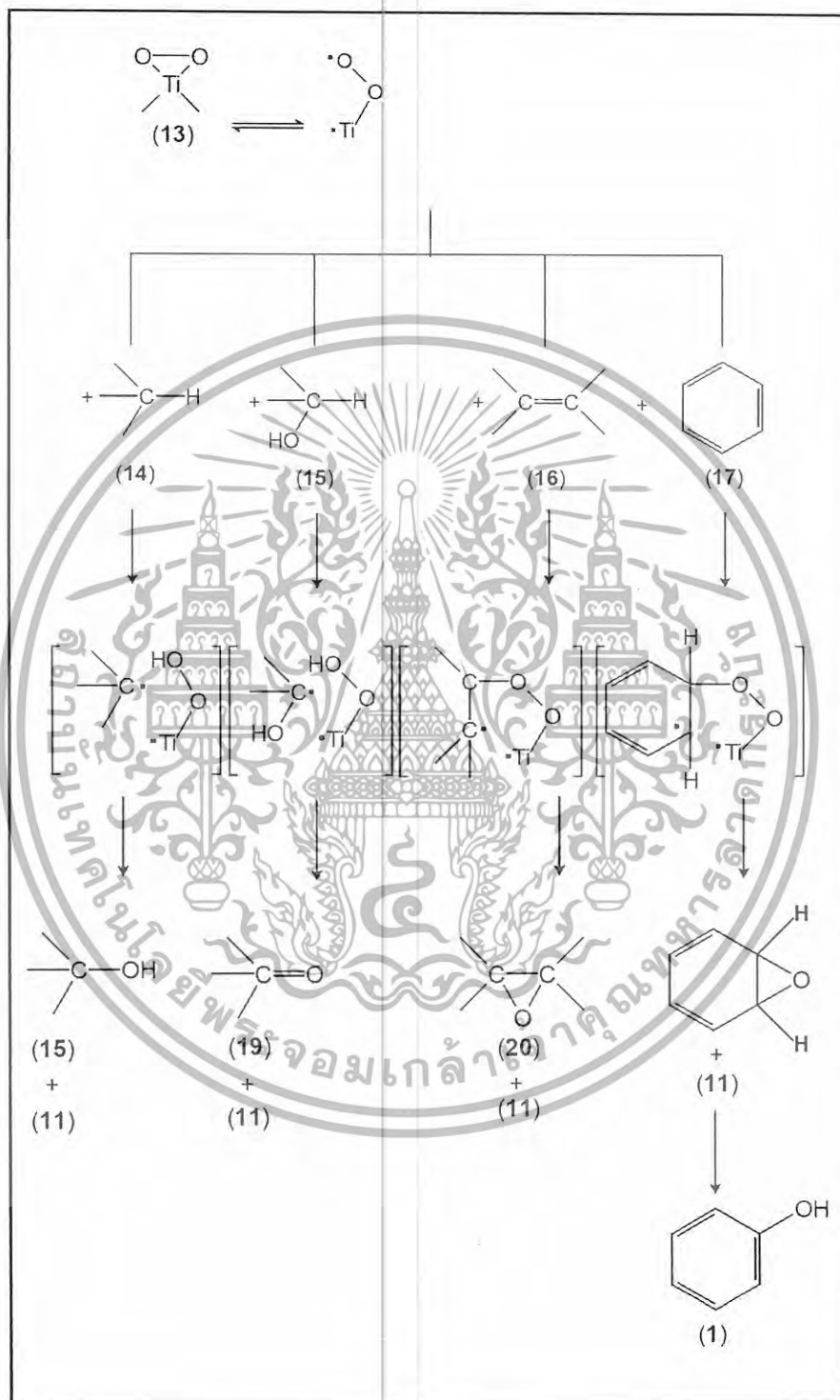
• กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบผ่านอนุมูลอิสระ (radical mechanism)

ในขั้นแรกไททาเนียมเปอร์ออกไซด์ไบเรดิคัล (Ti-peroxobiradical) เกิดขึ้นจากดีไฮเดรตไททาเนียมไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Dehydrated Ti-hydroperoxo complex) (13) จากนั้นอนุมูลอิสระ (Free radical) ดังกล่าวสามารถไปดึงไฮโดรเจนอะตอมจากอัลเคน (14) หรือแอลกอฮอล์ (15) หรือสามารถเติมเข้าไปที่พันธะคู่ของอัลคีน (16) หรือเอรีน (17) เพื่อผลิตอนุมูลอิสระคาร์บอน อนุมูลอิสระคาร์บอนเหล่านี้ไปดึงหมู่ไฮดรอกซิลหรืออะตอมของออกซิเจนหนึ่งอะตอมจากไททาเนียมเปอร์ออกไซด์ (Ti-peroxo group) และนำไปสู่การรวมตัวอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ออกซิเดชันตามแต่ละชนิดของสารตั้งต้นและได้หมู่ไททานิล (Titanyl group) กลับมาดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.27 การเกิดไททาเนียมไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และไททาเนียมเปอร์ออกไซด์ใน TS-1 [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

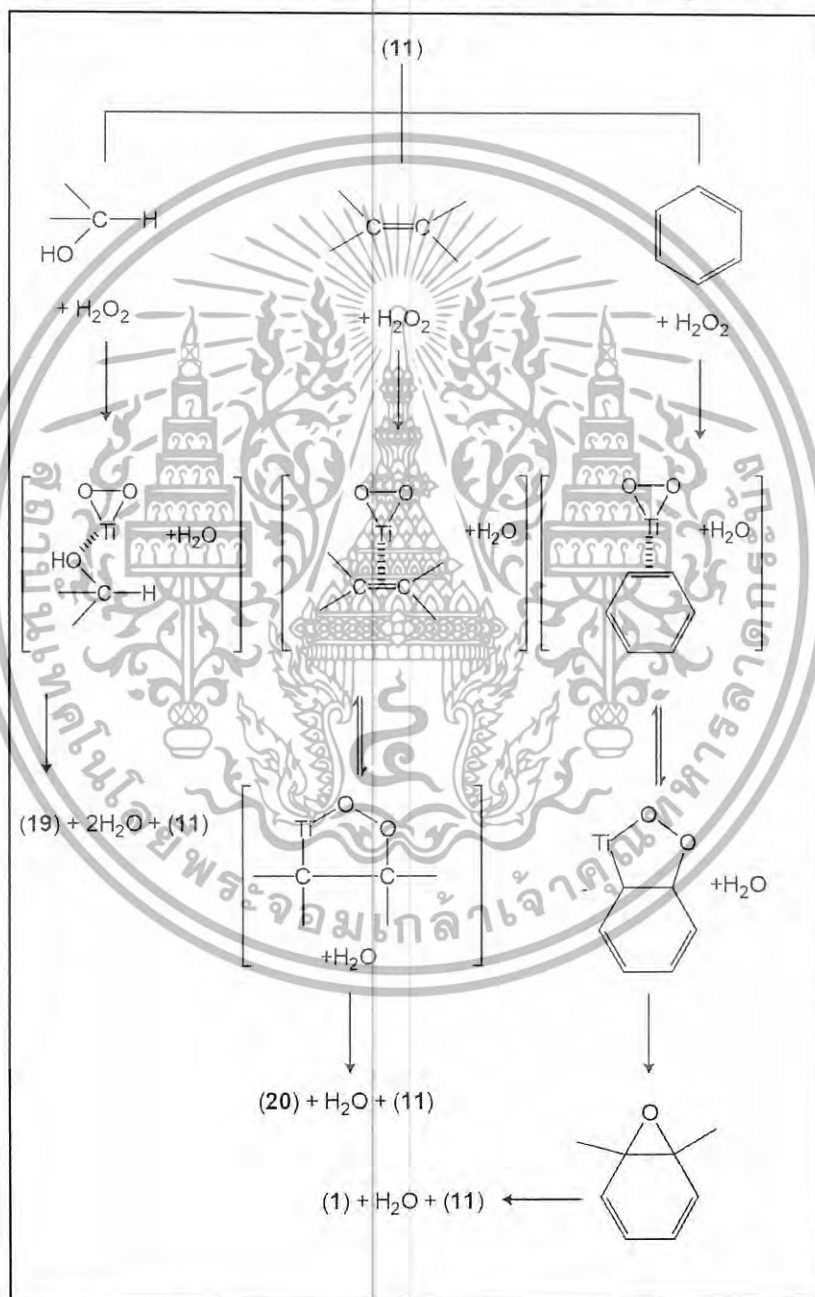


รูปที่ 2.28 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบผ่านอนุมูลอิสระของสารอินทรีย์ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

• กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่ผ่านอนุมูลอิสระ (Non-radical mechanism)

การเกิดการถ่ายโอนออกซิเจน (Oxygen transfer) ในขั้นที่ 2 ของกลไกนี้ เกิดผ่าน ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวภายในโมเลกุล (Intramolecular rearrangement) ภายในโคออร์ดิเนตสเฟียร์ (Coordination sphere) ของตำแหน่งไททานเนียมที่ว่างไว้ (Active site) ดังรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่ผ่านอนุมูลอิสระของสารอินทรีย์ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

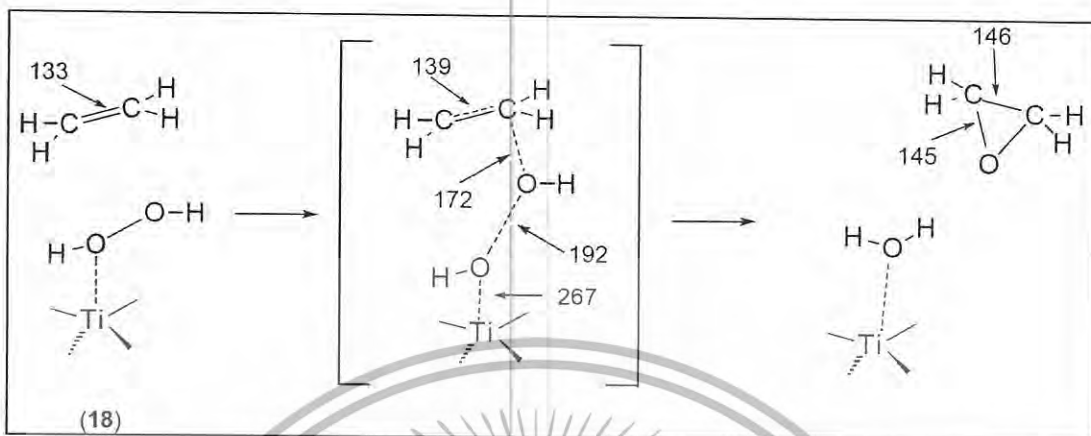
กลไกนี้สามารถเกิดขึ้นได้โดยการดูดซับของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนหมู่ไททานิล (11) เกิดเป็นไททานิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยกลไกนี้ อย่างไรก็ตามเนื่องจากโมเลกุลของอัลเคนไม่มีหมู่นิวคลีโอไฟล์ซึ่งสามารถไปโคออร์ดิเนตกับตำแหน่งไททานิลที่ว่องไว ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราฟิน (Paraffin oxidation) จึงเกิดผ่านกลไกอนุมูลอิสระ (Free radical)

2.14.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอเลฟินส์ที่คาดว่าเกิดขึ้นโดยใช้ไททานิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ถูกนำเสนอขึ้นมา 2 กลไกโดยนักวิทยาศาสตร์สองกลุ่ม คือ Vayssilov ร่วมกับ Further van Santen [38, 39, 40] และ Clerici และคณะ [40]

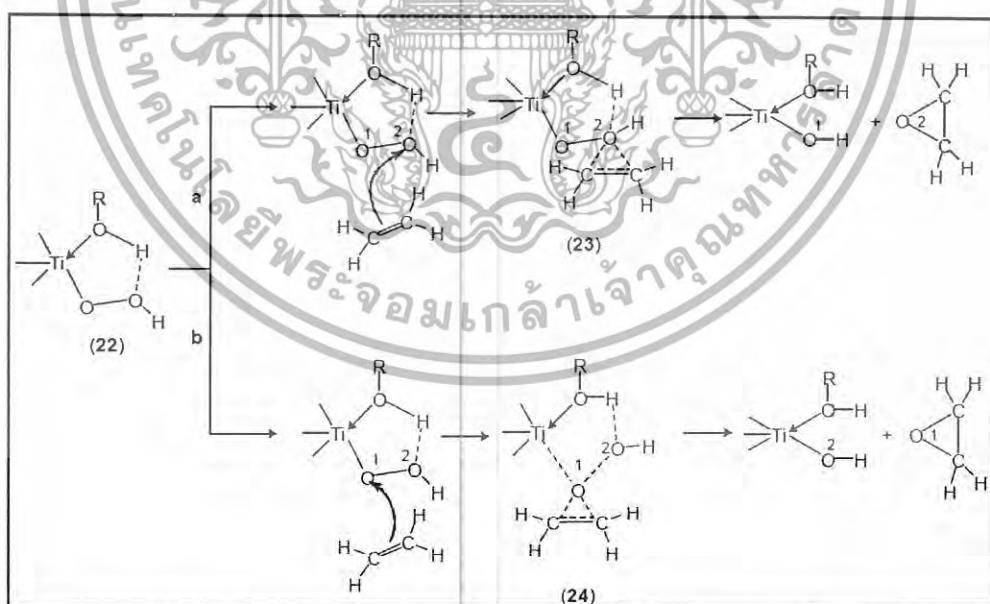
กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอเลฟินส์โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ถูกเสนอโดย Vayssilov และ Further van Santen เกี่ยวข้องเฉพาะการเปลี่ยนเลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination number) ของอะตอมไททานิลเท่านั้น ในขณะที่วาเลนซ์สเตต (Valence state) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการเร่งปฏิกิริยา เช่น ไม่มีการเกิดหมู่ไททานิลที่เป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) กลไกนี้ได้รับการสนับสนุนจากทฤษฎีดีเอฟที (Density function theory : DFT)

กลไกสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.30 พันธะคู่ของโอเลฟินส์ถูกดึงยึดออกจาก 133 พิโคเมตร ไปเป็น 139 พิโคเมตร เมื่ออยู่ในสภาวะทรานซิชันเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซีหนึ่งหมู่ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกกระตุ้นโดยการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับตำแหน่งไททานิลที่ว่องไวในโครงสร้างของซีโอไลต์ การยึดเหนี่ยวกันระหว่างอัลคีนกับเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นโดยพันธะพาย (π -bond) บางส่วน ร่วมเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไททานิลไฮดรอกไซด์ อันตรกิริยาดังกล่าวส่งผลให้พันธะระหว่างอะตอมเปอร์ออกไซด์ออกซิเจน (Peroxo-oxygen atom) ถูกยึดออกมากขึ้นจนกระทั่งอะตอมของออกซิเจนอะตอมหนึ่งสามารถเกิดการเคลื่อนย้าย (Migrate) ไปยังสารอินทรีย์เพื่อเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ โมเลกุลของน้ำเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับตำแหน่งไททานิลที่ว่องไวแทนที่ จากนั้นถูกแลกเปลี่ยนกับเปอร์ออกไซด์โมเลกุลใหม่เพื่อให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์ไททานิลไฮดรอกไซด์กลับมา



รูปที่ 2.30 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเสนอโดย Vayssilov และ Further van Santen [6]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์อีกกลไกหนึ่งถูกเสนอโดย Clerici และคณะ [40] มีสองแบบที่สามารถเกิดได้ ประเด็นหลักในกลไกนี้คือบทบาทของโมเลกุลตัวทำละลายในกระบวนการเกิดไททาเนียมไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Ti-hydroperoxo complex) จากการโคออดิเนชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม



รูปที่ 2.31 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์ที่ถูกเสนอโดย Clerici และคณะ [6]

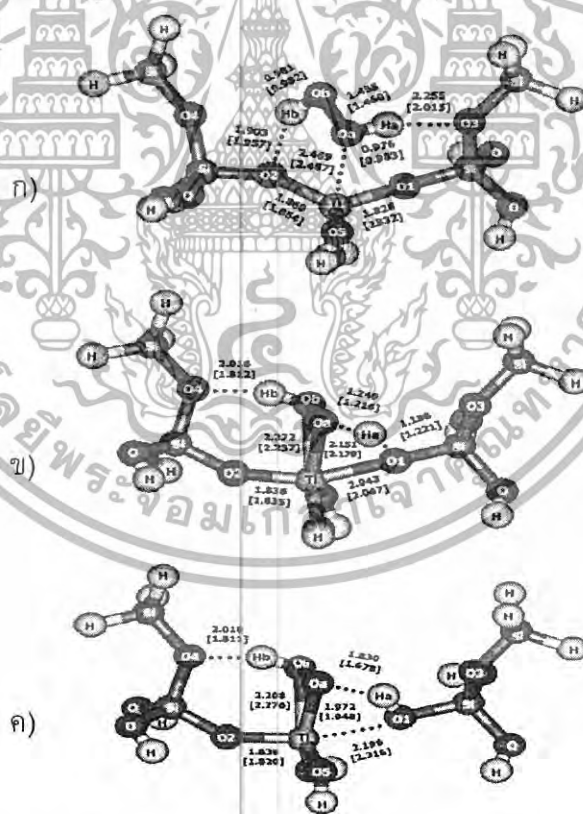
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.31 โดยทั้งสองแบบ (a, b) ของกลไกนี้ต่างกันว่า แบบแรก (a) พันธะคู่ของสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมตัวที่ 1 (b) ซึ่งเป็นอะตอมที่สารตั้งต้นมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากกว่า (เพราะอยู่ใกล้ผนังของซีโอล์ด) แบบที่สอง (b) ซึ่งทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมตัวที่ 2 ที่อยู่ไกลจากผนังของซีโอล์ดมากกว่า

2.14.6 วงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) ของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเอทิลีน

Jumras Limtrakul [41] ได้ทำการศึกษาทฤษฎีดีเอฟที (Density functional theory) ของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าวงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) ของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

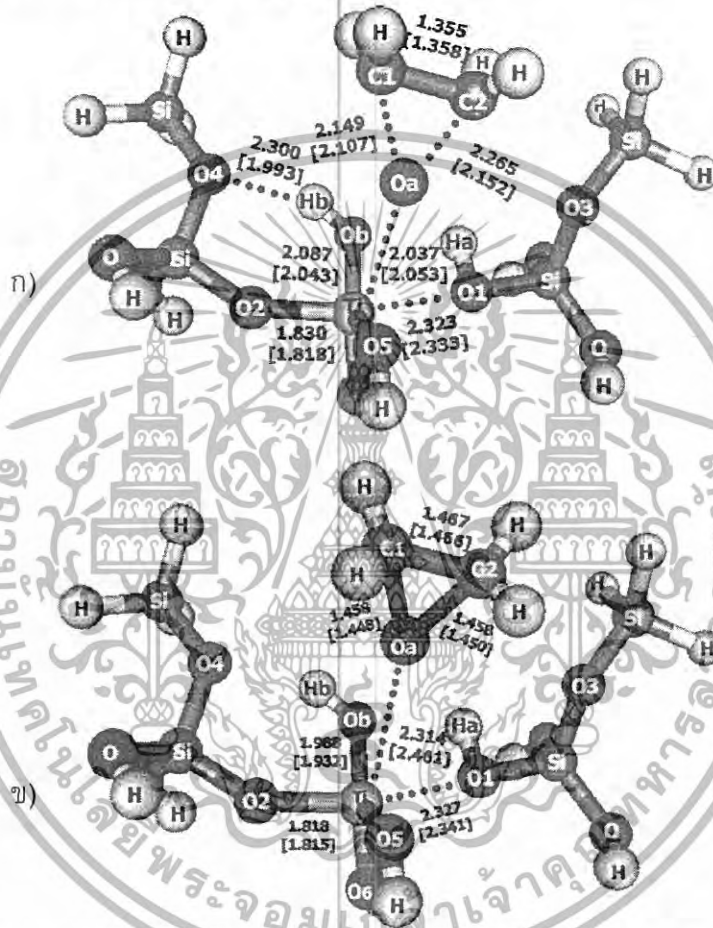
- 1) การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เกิดเป็น Ti-OOH ดังรูปที่ 2.32 ซึ่งใช้พลังงานก่อกัมมันต์ 13.6 กิโลแคลอรีต่อโมล



รูปที่ 2.32 ก) โครงสร้างการดูดซับทางกายภาพ ข) โครงสร้างทรานซิชันสเตต ค) โครงสร้างการดูดซับทางเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) อีพอกซิเดชันของเอทิลีนโดย Ti-OOH และการคายชั้นของเอทิลีนออกไซด์ที่ถูกดูดซับ ดังรูปที่ 2.33 โดยการไมเกรชันของอะตอมออกซิเจนจาก Ti-OOH ไปยังเอทิลีนที่ถูกดูดซับเป็นขั้น กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาในวงจรเร่งปฏิกิริยานี้โดยพลังงานก่อกัมมันต์ในขั้นนี้คือ 16.7 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจากการทดลอง



รูปที่ 2.33 ก) โครงสร้างทรานซิชันสเตตในขั้นการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ข) โครงสร้างเอทิลีนออกไซด์ที่ถูกดูดซับ

ออกซิเจนอะตอมจาก Ti-OOH ที่วงไวถูกถ่ายโอนไปยังโมเลกุลของเอทิลีนที่ถูกดูดซับ และให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนออกไซด์ที่ถูกดูดซับ โดยโมเลกุลของเอทิลีนชอบที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ออกซิเจนเอ (Oa) ซึ่งเป็นอะตอมออกซิเจนที่ใกล้กับไททานเนียม นอกจากนี้ยังพบว่าทรานซิชันสเตตเข้าใกล้สารตั้งต้นเอทิลีนมากกว่าผลิตภัณฑ์ ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงค่อนข้างคายความร้อนประมาณ 42.4 กิโลแคลอรีต่อโมล พลังงานในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเอทิลีนออกไซด์และ

ตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม ($C_2H_4/TiOH$ complex) คือ -45.6 กิโลแคลอรีต่อโมลเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่แยกออก จากการคำนวณพบว่าพลังงานในการคายซับของเอทิลีนจากสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวเท่ากับ 3.3 กิโลแคลอรีต่อโมล

3) การกำจัดน้ำเพื่อรีเจนเนอเรตตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม

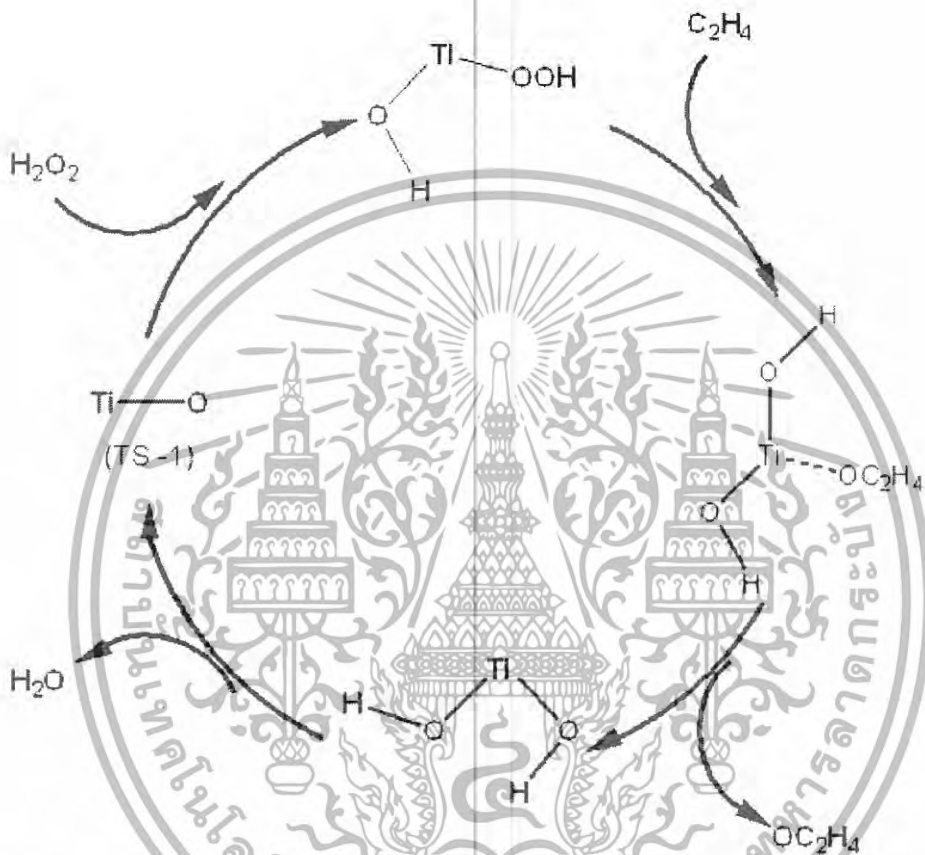
แสดงได้ดังรูปที่ 2.34 ในขั้นนี้เกี่ยวข้องกับการไมเกรชันของอะตอมไฮโดรเจน $H1$ ที่ติดกับอะตอมออกซิเจน 3 ($O3$) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ไปยังอะตอมออกซิเจนของ $Ti-OH$ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม การคายซับของน้ำที่ถูกดูดซับเพื่อรีเจนเนอเรตตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียมซึ่งต้องการพลังงาน 21.1 กิโลแคลอรีต่อโมล



รูปที่ 2.34 ก) $Ti-OH$ ข) ทราเนชันชันสเตตสำหรับขั้นกำจัดน้ำ ค) น้ำที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 2.35 พลังงานรวมของวงจรการเกิดปฏิกิริยานี้คือ -46.5 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งมากพอที่รีเจนเนอเรตตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม

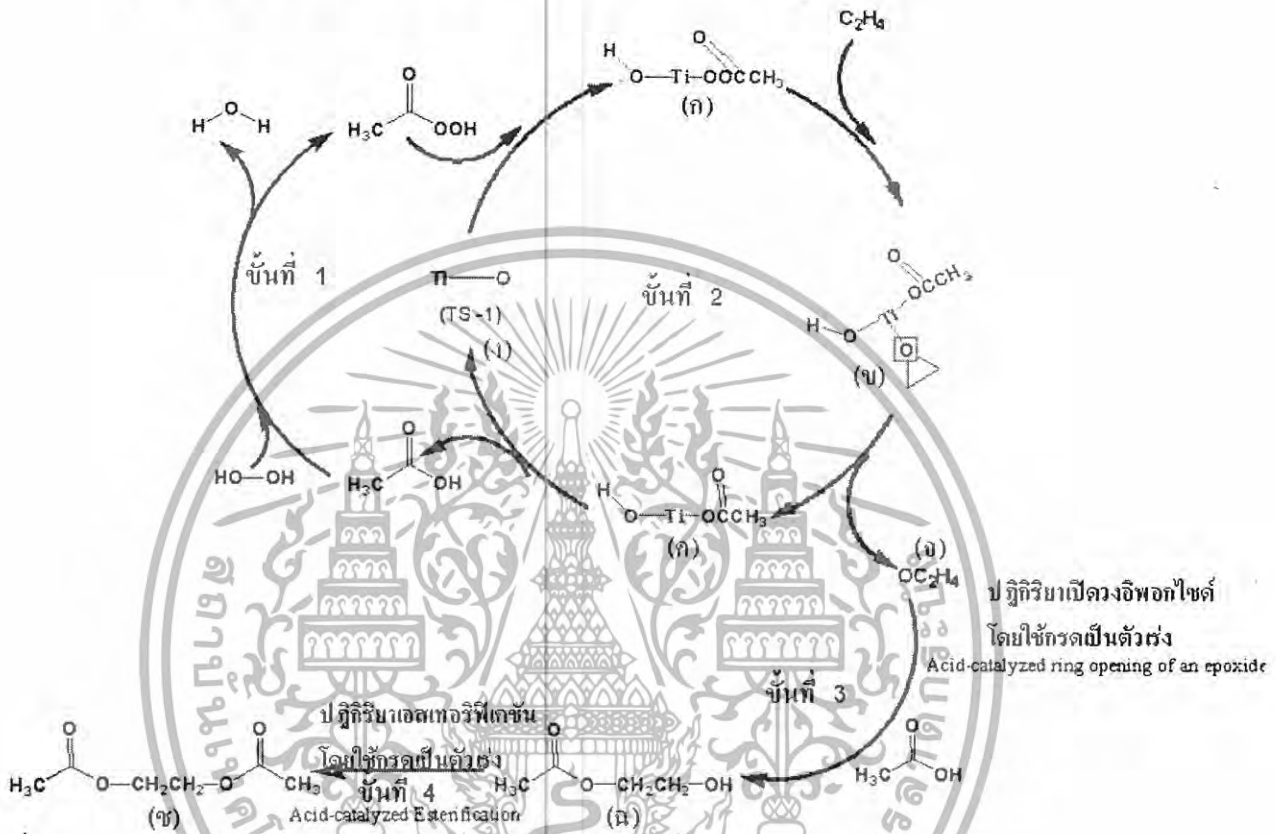


รูปที่ 2.35 แผนภาพแสดงวงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) สำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.14.7 วงจรการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ศึกษา

วงจรการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic cycle) ที่คาดว่าจะแสดงได้ดังรูปที่ 2.36



รูปที่ 2.36 แผนภาพแสดงวงจรการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกที่คาดว่าจะ

ในของผสมที่เกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 วัฏภาคคือ วัฏภาคของแข็งซีโอไลต์ และวัฏภาคของเหลวที่ประกอบไปด้วยเอทิลีน (ละลาย) น้ำ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดอะซิติก วงจรการเกิดปฏิกิริยาคาดว่าจะอาจเกิดขึ้นได้ดังนี้

ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดอะซิติก

กรดอะซิติกทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติก (Peracetic acid) ซึ่งสามารถเกิดได้โดยใช้หรือปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ก็ได้ [10, 42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 2 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของเอทิลีน [10, 36]

กรดเปอร์อะซิติกเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม (Titanium active site)(ง) ในโครงสร้างของ TS-1 เกิดเป็นสปีชีส์ที่ว่องไว (Active species) ที่เรียกว่า สารประกอบเชิงซ้อนเปอร์รอกซิลไททาเนียมในโครงสร้าง (Framework peroxy titanium complex) (ก)

จากนั้นเอทิลีนทำปฏิกิริยากับสาร (ก) โดยเกิดการถ่ายโอนออกซิเจน (Oxygen transfer) มายังพันธะคู่ของเอทิลีน เกิดเป็นสาร (ข) แล้วตามด้วยการคายซับของเอทิลีนออกไซด์ได้เป็นเอทิลีนออกไซด์ (จ) และสาร (ค)

การกำจัดกรดอะซิติกออกจากสาร (ค) เพื่อรีเจเนอเรตตำแหน่งกัมมันต์ไททาเนียม (Titanium active site) (ง)

ขั้นที่ 3 ปฏิกริยาเปิดวงอีพอกไซด์โดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง [42]

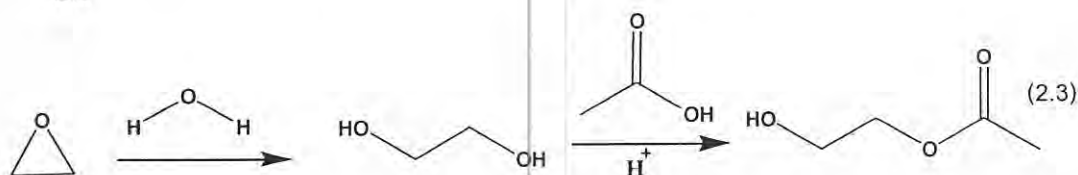
กรดอะซิติกและเอทิลีนออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์โดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) ซึ่งคาดว่าเกิดในรูพรุนของซีโอไลต์ เนื่องจากความเข้มข้นของกรดอะซิติกในรูพรุนสูงซึ่งเป็นผลมาจากความไม่ชอบน้ำของ TS-1 [6] และเอทิลีนออกไซด์มีความว่องไวต่อการเปิดวง การเปลี่ยนเอทิลีนออกไซด์เป็นเอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตต (Ethylene glycol monoacetate: EGM) โดยการเปิดวงอีพอกไซด์อาจเกิดผ่านกลไกปฏิกิริยาได้ 2 ทางดังนี้

1) ปฏิกริยาการเปิดวงด้วยกรดอะซิติกโดยมีโปรตอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.2



โดยมีน้ำช่วยในการถ่ายโอนโปรตอน (Proton transfer) จากกรดอะซิติกไปยังอะตอมออกซิเจนของเอทิลีนออกไซด์ หรือกรดในโครงสร้างของ TS-1 ช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว

2) ปฏิกริยาการเปิดวงด้วยน้ำเป็นเอทิลีนไกลคอลแล้วตามด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันดังสมการที่ 2.3

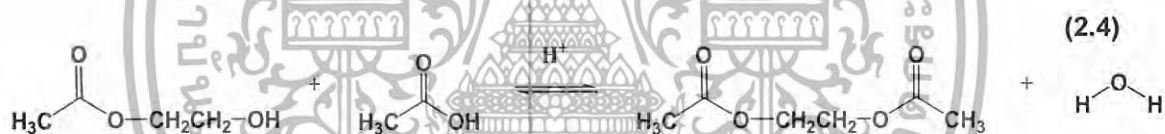


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 4 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง [41]

จากนั้นกรดอะซิติกอาจเกิดปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) กับ EGM (ณ) ที่หมู่ไฮดรอกซี (-OH group) เกิดเป็น เอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตต (Ethylene glycol diacetate: EGD) (ซ) ดังสมการที่ 2.4 เนื่องด้วยมีปัจจัยที่ส่งเสริมหลายประการดังนี้

1. TS-1 มีสมบัติออกซิฟิลิกลิวอิสแอซิดิตี (Oxophilic lewis acidity) ซึ่งมีการรายงานว่าสามารถเร่งปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้ [11] จึงน่าจะเร่งปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ด้วย แม้ว่าในสภาวะที่มีน้ำหรือโมเลกุลมีขั้วเจือปน จะทำให้ความว่องไวลดลงครึ่งหนึ่ง [22]
2. หมู่ไฮดรอกซิล (Sitanol group) ที่ผิวของ TS-1 ซึ่งมีสมบัติความเป็นกรดเบรินสเตต (Bronsted acidity) ซึ่งสามารถเร่งปฏิกริยาได้ [6, 42]
3. ปฏิกริยาดำเนินในสภาวะกรด ซึ่งสามารถเร่งปฏิกริยาได้ [42]
4. ความเข้มข้นของกรดอะซิติกในรูปุนของ TS-1 สูงและปริมาณน้ำในรูปุนต่ำ เนื่องจากความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) ของรูปุนของ TS-1 [6]



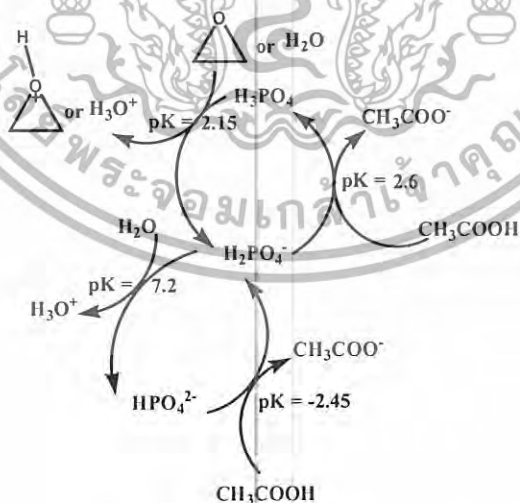
เมื่อปริมาณน้ำต่ำและความเข้มข้นของกรดอะซิติกสูงพร้อมกับตัวเร่งทั้งกรดเบรินสเตต (โปรตอน) และกรดลิวอิส (ไททาเนียม) ปฏิกริยาจึงดำเนินไปข้างหน้าได้ดี

อย่างไรก็ตามแม้ว่ากรดอะซิติกมีความเป็นนิวคลีโอไฟล์เมื่อแตกตัวให้อะซิเตตไอออน (Acetate ion) โดยมีนิวคลีโอไฟล์ในของผสมปฏิกริยาเช่น น้ำหรือเอทิลีนออกไซด์รับโปรตอน แต่เนื่องจากนิวคลีโอไฟล์เหล่านี้มีความแรงต่ำ ดังนั้นกรดอะซิติกอาจแตกตัวให้อะซิเตตไอออนได้ไม่ดี จึงคาดว่าควรเติมเกลือฟอสเฟต (Phosphate salt) ลงไปในปฏิกริยาเพื่อช่วยในการถ่ายโอนโปรตอนจากกรดอะซิติกไปยังอะตอมออกซิเจนของเอทิลีนออกไซด์ เมื่อเติมเกลือฟอสเฟต ทำให้เกิดสารต่าง ๆ ในปฏิกริยาดังที่แสดงในตาราง 2.4 พร้อมด้วยค่าพีเคเอ (pKa) ที่ประมาณของคู่กรด (Conjugate acid) ของสารแต่ละชนิด

ตาราง 2.4 ค่าพีเคเอ (pKa) ที่ประมาณของคู่กรด (Conjugate acid) ของสารแต่ละชนิด [3, 42]

ชนิด (Species)	ค่าพีเคเอ (pKa) ของคู่กรดของสารแต่ละชนิด
H_2O	-1.74
H_2PO_4^-	2.15
CH_3COO^-	4.75
HPO_4^{2-}	7.2
PO_4^{3-}	12.36

เนื่องจากฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ไอออนมีความแรงเบส (Basic strength) มากกว่าอะซีเตตไอออน (CH_3COO^-) ดังนั้นฟอสเฟตและไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออนจึงสามารถรับโปรตอนจากกรดอะซีติกกลายเป็นอะซีเตตไอออน ไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออนและไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (H_2PO_4^-) ได้ [41] ที่มีค่าพีเคเอ (pKa) ของคู่กรดเท่ากับประมาณ 2.15 ซึ่งมีความแรงเบสมากกว่าน้ำและมีความแตกต่างจากค่าพีเคเอของคู่กรดของอะซีเตตไอออนประมาณ 2.6 จึงอาจรับโปรตอนจากกรดอะซีติกได้อีก 1 ตัวกลายเป็นกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) แม้ว่าอาจเกิดได้ไม่ดี กรดฟอสฟอริก (pKa=2.15) ที่เกิดขึ้นจึงสามารถถ่ายโอนโปรตอนให้น้ำหรือหรือเอทิลีนออกไซด์ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดียิ่งขึ้น และได้ไฮโดรเจนฟอสเฟตกลับคืนมาสู่วงจรต่อไปดังรูปที่ 2.37



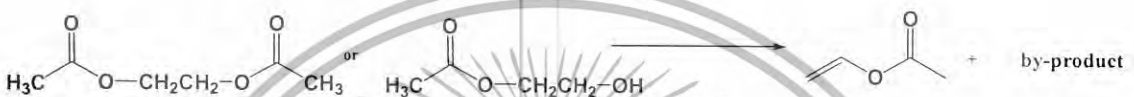
รูปที่ 2.37 วงจรแสดงบทบาทของเกลือฟอสเฟตในการถ่ายโอนโปรตอนในปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปว่าผลจากการเติมเกลือฟอสเฟต คาดว่าทำให้ได้อะซีเตตไอออนในตอนแรกและไดไฮโดรเจนฟอสเฟตมาทำหน้าที่ในการถ่ายโอนโปรตอนแทนน้ำซึ่งมีความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้แย่กว่า

- **ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้น**

ปฏิกิริยาการกำจัดออก



อาจจะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากในสภาวะที่มีกรดความแรงต่ำ ควรที่จะเกิดผ่านกลไกแบบ E1 ซึ่งสามารถเกิดได้ดีเฉพาะในกรณีที่เกิดผ่านสารมัธยันต์ชนิดเทอเชียรีคาร์โบแคทไอออน (Tertiary carbocation intermediate)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. น้ำปราศจากไอออน (Scientific Instruments Service Centre, KMITL)
2. เตตระพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (เกรดสังเคราะห์, Merck)
3. เตตระบิวทิลอโทไททาเนต (เกรดสังเคราะห์, Fluka Chemical)
4. สารแขวนลอยซิลิกา 40 wt.% (เกรดสังเคราะห์, Aldrich)
5. เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (เกรดสังเคราะห์, Fluka Chemical)
6. ไอโซพรอพานอล (Low sodium CMOS Electronic grade, BAKER ANALYZED®)
7. โพลีเอทิลีนไกล์คอล (เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagenti)
8. กรดซัลฟูริก (เกรดวิเคราะห์, Merck)
9. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% (เกรดสังเคราะห์, Merck)
10. น้ำแข็ง
11. เฮกเซน (เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagenti)
12. ก๊าซเอทิลีนบริสุทธิ์ (TIG)
13. กรดอะซิติก 100% (เกรดวิเคราะห์, BDH)
14. เกลือโซเดียมฟอสเฟต (เกรดวิเคราะห์, Aldrich)
15. แอมโมเนียมเมลิปเตด (เกรดวิเคราะห์, APS Ajax Finechem)
16. สารละลายมาตรฐานไทโอซัลเฟต 0.0999 N (Thiosulphate standard solution 0.0999 N, Aldrich)
17. เอทิลีนไกลคอลไดอะซีเตต (เกรดสังเคราะห์, Fluka Chemical)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
2. เครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน (Centrifuge)
3. ตู้อบ (Oven, 50-200 องศาเซลเซียส)
4. เตาเผา (Vecstar Furnace)
5. เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของแข็ง (Gas Adsorption Analyzer, Autosorb-1, Quantachrome)
6. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง
7. อุปกรณ์พลาสติกสำหรับการสังเคราะห์ซีไอไลต์ (Laboratory plasticware)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. เครื่องแก้วสำหรับการปฏิบัติการ (Laboratory glassware)
9. อ่างควบคุมอุณหภูมิชนิดปั่นกวนแม่เหล็กไฟฟ้า
10. ชุดเครื่องกรองแบบลดความดัน
11. เครื่องปั่นกวนแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดที่ให้ความร้อน
12. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรกโตมิเตอร์ (D8 Advance, Bruker AG, Scientific Instruments Service Centre, KMITL)
13. เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (SRS 3400, Bruker AG, Scientific Instruments Service Centre, KMITL)
14. เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (LEO 1455VP, LEO Electron Microscopy, Scientific Instruments Service Centre, KMITL)
15. เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี
16. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (3800 Gas chromatograph, Varian[®]) โดยใช้คาปิลลารีคอลัมน์ชนิด DB-5
17. เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบไมโครแบตช์ (Micro batch reactor) ขนาด 10 มิลลิลิตร และเครื่องควบแน่น
18. เครื่องปฏิกรณ์เคมีความดันสูง (High pressure reactor)
19. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีที่ใช้เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องตรวจวัด (GC-MS, 6890N/5973N, Agilent, Scientific Instruments Service Centre, KMITL)

3.3 ขั้นตอนการวิจัย

ขั้นตอนการวิจัยแบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

3.3.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ (Synthesis and Characterization of TS-1)

- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไททานเนียมซิลิกาไลต์
- การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcination)
- การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ
- การทดสอบสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ไททานเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน

3.3.2 การศึกษาความสามารถของไททานเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผลของสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
 - ศึกษาผลของความดันก๊าซเอทิลีนที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
 - ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
 - ศึกษาผลของเวลาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์
- ศึกษาผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์
- ศึกษาผลของการนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่
- ศึกษาผลของเกลือฟอสเฟตที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Synthesis and Characterization of TS-1)

3.4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์

วิธีการสังเคราะห์ไททาเนียมซิลิกาไลต์นี้ได้ถูกดัดแปลงมาจากรายงานในวารสารทางวิชาการ [28, 31, 43] สูตรเจลและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ได้แสดงในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 สูตรเจลและสภาวะต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สูตรเจล (อัตราส่วนโดยโมล)					สภาวะที่ใช้สังเคราะห์		
	SiO ₂	TBOT	TPABr	HDA	H ₂ O	ระยะเวลาตกผลึก	อุณหภูมิ °C	ระยะเวลา Aging
TS-1 A1	1	0.03	0.1026	0.41	28.94	4 วัน	170	6 ชม.
TS-1 A2	1	0.03	0.1026	0.41	28.94	4 วัน	185	6 ชม.
TS-1 A3	1	0.03	0.1026	0.41	28.94	7 วัน	170	6 ชม.
TS-1 B0	1	0.03	0.175	0.73	41	7 วัน	180	3 วัน
TS-1 B1, B2	1	0.03	0.175	0.80	41	7 วัน	170	3 วัน
TS-1 B3	1	0.03	0.175	0.80	41	7 วัน	185	3 วัน

หมายเหตุ

- สูตรเจลของ TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3 อ้างอิงจากงานวิจัยของ Xiang-sheng Wang และคณะ [31] ให้แทนด้วยสูตรเจล A ส่วนสูตรเจลของ TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3 ประยุกต์จากงานวิจัยของ Hong Liu และคณะ [28] ให้แทนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยสูตรเจล B แต่ใช้เฮกซะเมทิลีนไดเอมีนซึ่งใช้ในงานวิจัยของ A. Tuel [43] แทน นอร์มอลบิวทิลเอมีนซึ่งใช้ในงานวิจัยที่เป็นที่มาของสูตรทั้งสอง

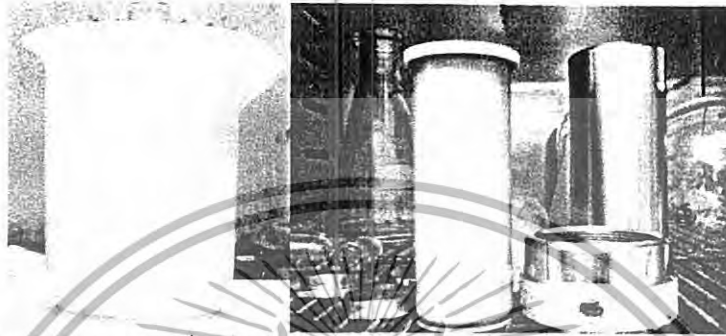
- TS-1 B1 และ TS-1 B2 สังเคราะห์โดยใช้ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง 3 ชุดหรือน้ำหนักตัวเร่งประมาณ 6.4 – 6.8 กรัม โดยแทนด้วยสัญลักษณ์ B1-1 B1-2 B1-3 B2-1 B2-2 และ B2-3 TS-1 B3 สังเคราะห์โดยใช้ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง 2 ชุดหรือน้ำหนักตัวเร่งประมาณ 2.1 – 2.3 กรัม โดยแทนด้วยสัญลักษณ์ B3-1 และ B3-2
- การคำนวณปริมาณสารที่ใช้จริงในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้แสดงในภาคผนวก ก

วิธีการทดลอง

- ชั่งเทมเพลตเตตระพโรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) และเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (HDA) ละลายในน้ำปราศจากไอออนในบีกเกอร์พลาสติกตามสูตรเจลในตาราง 1.1 โดยควบคุมอุณหภูมิให้ได้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส
- ชั่งสารแขวนลอยซิลิกา (LUDOX 40 wt.%) แล้วเทผสมกับสารละลายที่เตรียมไว้ภายใต้การปั่นกวนตลอดเวลาโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็ก จนกระทั่งได้สารละลายเนื้อเดียว (ประมาณ 30 นาที)
- ชั่งเตตระบิวทิลอโทไททาเนต (TBOT) ลงในไอโซพროพานอลที่เตรียมไว้ตามสูตรเจล โดยให้ความเข้มข้นของเตตระบิวทิลอโทไททาเนตประมาณ 0.0495 กรัมต่อมิลลิลิตรของไอโซพროพานอล
- หยดสารละลายเตตระบิวทิลอโทไททาเนต ขณะปั่นกวนอย่างรุนแรงที่ละเอียด (รอจนกระทั่ง TBOT หยดนั้นละลายหมดจึงทำการหยดต่อไป) ลงในบีกเกอร์ของผสมที่เตรียมไว้ โดยใช้เวลาไม่ต่ำกว่า 30 นาที และต้องไม่มีฟองสีขาวของไททาเนียมไดออกไซด์จากการไฮโดรไลซิสเตตระบิวทิลอโทไททาเนตอย่างรวดเร็วแขวนลอยอยู่ในเจล
- ปั่นกวนต่อไปอีก 30 นาที จะได้สารละลายข้นออกเหลือง
- ให้ความร้อนสารละลายเจลที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสในอ่างควบคุมอุณหภูมิพร้อมกับปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พร้อมควบคุมน้ำหนักของเจล (ไม่รวมน้ำหนักไอโซพโรพานอล) ให้คงที่โดยการเติมน้ำ ได้เจลสีขาวอมเหลืองขุ่น เติมน้ำหนักที่หายไปด้วยน้ำปราศจากไอออน
- จากนั้นทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง (Aging) โดยนำแผ่นพาราฟิล์มมาปิดปากบีกเกอร์ไว้ เพื่อป้องกันสิ่งเจือปนและการระเหยของสาร
- วัดค่าพีเอชแล้วนำเจลที่ได้เทใส่ในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ และเวลาดังตาราง 1.1
- หลังจากนั้นนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกมาแล้วทำให้เย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน(Centrifuge) โดยใช้ น้ำกลั่นล้างตะกอน จนสารละลายมีความเป็นกลางค่า pH ประมาณ 7
- นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเก็บสารใส่ขวดพลาสติกเพื่อนำไปเผาไล่เทมเพลท (Calcination) และทำการศึกษาต่อไป



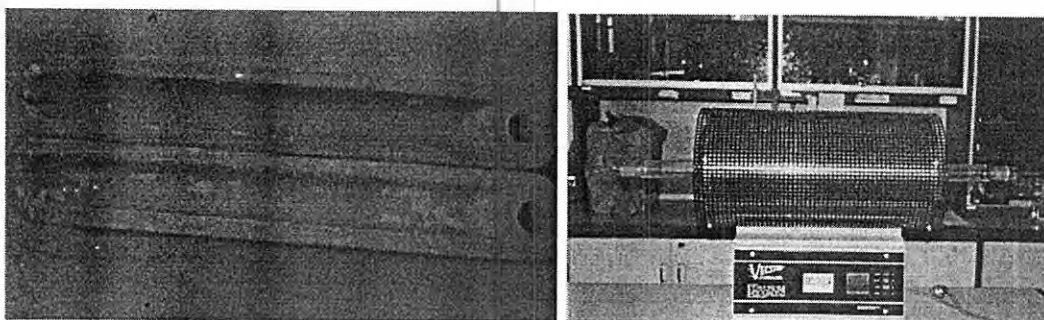
รูปที่ 3.1 สารละลายเจลที่เตรียมได้และภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)

3.4.1.2 การเผาไล่สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ออกจากรูพรุนซีโอไลต์ (Calcination) [36]

วิธีการทดลอง

- นำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้บรรจุลงในครุชชีเบล (Crucible) ซึ่งเป็นอุปกรณ์เฉพาะสำหรับทำการเผาไล่เทมเพลท
- นำครุชชีเบลใส่ลงในท่อเตาเผาแบบท่อ (Tube Furnace) โดยให้อยู่ตรงกลางท่อ
- เปิดเตาเผาโดยตั้งอุณหภูมิที่ 550 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน (Air-Zero) ที่ไหลผ่านตลอดเวลาด้วยอัตรา 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดการให้ความร้อนและทำให้คอลัมน์เย็นโดยการผ่านก๊าซไนโตรเจนด้วยอัตรา 40 มิลลิลิตรต่อนาที ทิ้งไว้ให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ ในเตาเผา
- หลังจากนั้นทำการล้างตะกอนด้วยกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร (H_2SO_4 5 M.) โดยการปั่นกวานที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาครึ่งชั่วโมง เพื่อล้างไททาเนียมที่อยู่นอกโครงสร้างโดยทำการล้างตะกอนจนกระทั่งสารละลายที่ได้จากการล้างตะกอนไม่เปลี่ยนเป็นสีเหลืองเมื่อหยดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไป
- นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการแคลซิเนชันอีกครั้งโดยใช้สภาวะเดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 ครุฑิเบิล (Crucible) (ภาพซ้าย) และเตาเผาแบบท่อสำหรับการแคลซิเนชัน (Vecstar Furnace) (ภาพขวา)

3.4.1.3 การตรวจสอบไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

- การศึกษาสัณฐานวิทยาของผลึก (Crystal Morphology) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (LEO 1455VP, LEO Electron Microscopy, Scientific Instruments Service Centre, KM/TL)

วิธีการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์

- เคลือบทองที่ผิวซีโอไลต์ด้วยเทคนิคไอออนสปัตเตอร์ริง (Gold ion sputtering)
- วางตัวอย่างลงในห้องใส่ตัวอย่าง (sample chamber) ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดแล้วลดความดัน
- สแกนด้วยกำลังขยายเท่ากับ 300X 500X 1000X และ 2000X



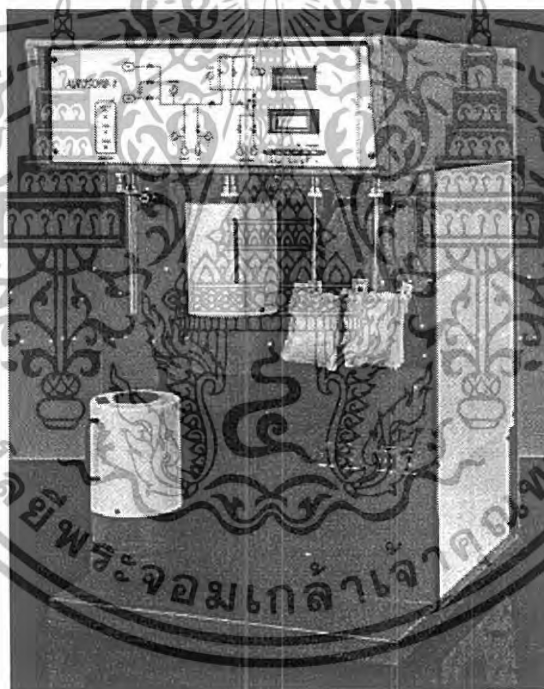
รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (LEO 1455VP, LEO Electron Microscopy)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การศึกษาหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยใช้เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (Autosorb-1, Quantachrome)

วิธีการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์

- อบซีโอไลต์ให้แห้ง
- ชั่งซีโอไลต์ให้ได้น้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม แล้วใส่ในหลอดตัวอย่างที่แห้งและสะอาด (Sample cell)
- นำไปใส่ความชื้นและก๊าซ (Outgas) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18.5 ชม. ที่สถานีกำจัดก๊าซของเครื่อง (Out-gas station)
- นำไปตรวจสอบโดยใช้เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับ



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (Autosorb-1, Quantachrome)

- การศึกษาโครงสร้างของผลึก (Catalyst Structure) โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (D8 Advance, Bruker AG, Scientific Instruments Service Centre, KMITL)

วิธีการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์

- อัดตัวอย่างซีโอไลต์ลงในเซลล์ตัวอย่าง (Sample holder)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยแสง $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15401 \text{ nm.}$) ที่มีพลังงาน 40 kV และกระแส 40 mV
- สแกนจาก 2θ เท่ากับ 5° ไปยัง 60° โดยใช้ Step size เท่ากับ $0.04 2\theta / \text{step}$ และ Time/step เท่ากับ 1 วินาที
- เปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไททาเนียมซิลิกาไลต์มาตรฐาน



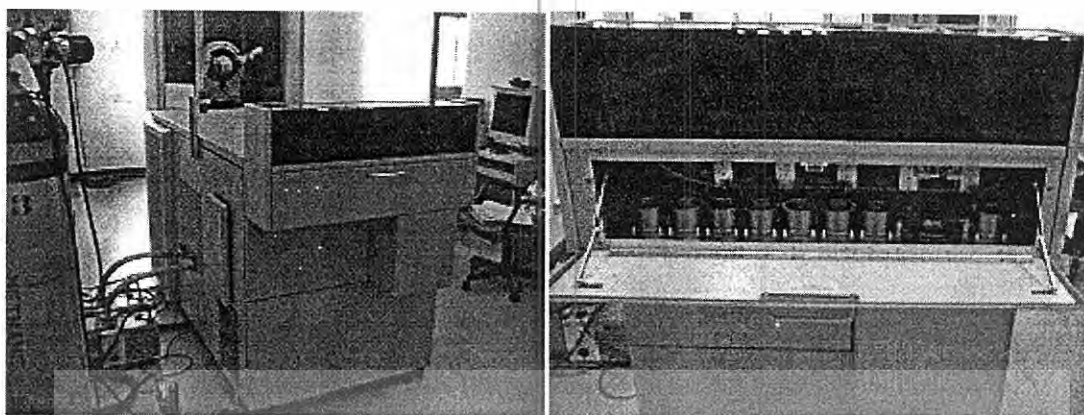
รูปที่ 3.5 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (D8 Advance, Bruker AG)

- การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Elemental Analysis) โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (SRS 3400, Bruker AG, Scientific Instruments Service Centre, KMITL)

วิธีการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์

- ชั่งซีโอไลต์ 0.5 กรัม ผสมกับผงกรดบอริก 4.5 กรัมซึ่งใช้เป็นสารยึดติด (Binder) แล้วบดเป็นผงด้วยถังสแตนเลสไบต์ (Rock Lab grinder) จากนั้นนำไปใส่ลงในเซลล์ตัวอย่าง (Sample holder)
- อัดเซลล์ตัวอย่างด้วยเครื่องอัด
- วางเซลล์ตัวอย่างในห้องใส่ตัวอย่าง (sample chamber) ของเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แล้วทำการวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



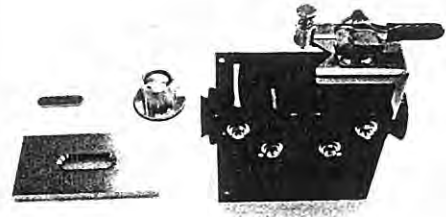
รูปที่ 3.6 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (SRS 3400, Bruker AG)

- การวิเคราะห์ไททาเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Analysis of Titanium Species in TS-1 framework) ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR Spectrum GX, Perkin Elmer) และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอทีอาร์ (Attenuated total reflectance technique, ATR)

วิธีการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์

- ติดตั้งอุปกรณ์ ATR ลงในช่องตัวอย่างของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์
- ใส่ผงซีโอไลต์ลงในช่องใส่ตัวอย่างของอุปกรณ์ ATR จนเต็มช่องแล้วอัดด้วยแรงจากสปริงของอุปกรณ์
- ทำการสแกนแบสคกราวด์ จากนั้นสแกนตัวอย่างในช่วงเลขคลื่นจาก 4000 ถึง 400 cm^{-1} ด้วยจำนวนครั้งของการสแกนเท่ากับ 20 ความสามารถในการแยกแยะ (Resolution) เท่ากับ 4
- วิเคราะห์แถบการดูดกลืนที่ 960 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ Ti-O-Si ซึ่งเป็นไททาเนียมทรงสี่หน้าในโครงสร้างและตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) โดยเปรียบเทียบกับแถบการดูดกลืนของพอลิซิลิไตรีนมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR Spectrum GX, Perkin Elmer) และอุปกรณ์ ATR (ATR apparatus)

3.4.1.4 การทดสอบสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ไททาเนียม

ซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน [10]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนได้ถูกดำเนินการทดสอบปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบไมโครแบตช์ (Micro batch reactor) ขนาด 10 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

- ชั่งเฮกเซน กรดอะซิติก และตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ในอัตราส่วนโดยมวลเท่ากับ 3.7 : 30 : 0.27 โดยใช้น้ำหนักรวมทั้งหมดประมาณ 4 ถึง 5 กรัม แล้วเติมลงในขวดปฏิกิริยาขนาด 10 มิลลิลิตร (การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนได้แสดงในภาคผนวก จ)
- ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ทำการปั่นกวนตลอดเวลาเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30 % w/w) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อเฮกเซนเท่ากับ 3:1 ลงในขวดปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- หลังจากครบเวลาที่ทำปฏิกิริยา ทำการหยุดปฏิกิริยาแล้วนำขวดปฏิกิริยามาแช่เย็นทันที จากนั้นนำมากรองด้วยชุดกรองลดความดัน
- เติมเทอร์เชียรีบิวทานอล ลงไปในตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 50% w/w เพื่อให้ของผสมที่ทำปฏิกิริยาเป็นเนื้อเดียวกันและใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลเป็นสารมาตรฐานภายใน (Internal Standard)
- เก็บใส่ขวดปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC) โดยใช้คาปิลลารีคอลัมน์ชนิด DB-5 (ความยาว 30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตรและความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน) ใช้เฟลมไอออนไนต์ ดีเทคเตอร์ (FID) เป็นเครื่องตรวจวัด และใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพา โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

- ปริมาณที่ฉีด : 0.5 ไมโครลิตร
- อุณหภูมิที่บริเวณฉีดสาร : 200 องศาเซลเซียส
- ความเร็วเชิงเส้น (Linear velocity) ของก๊าซพา : 20.37 เซนติเมตรต่อวินาที
- อุณหภูมิของคอลัมน์ : 60 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด : 220 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.6 รูปของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบไมโครแบตช์ (Micro batch reactor) ขนาด 10 มิลลิลิตรที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน

3.4.2 การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ [17]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนได้ถูกดำเนินปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีความดันสูง (High pressure reactor) โดยใช้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันเพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่าง ดังที่แสดงในตาราง 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 3.2 สภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการศึกษาความสามารถของไททาเนียมซีลีกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก

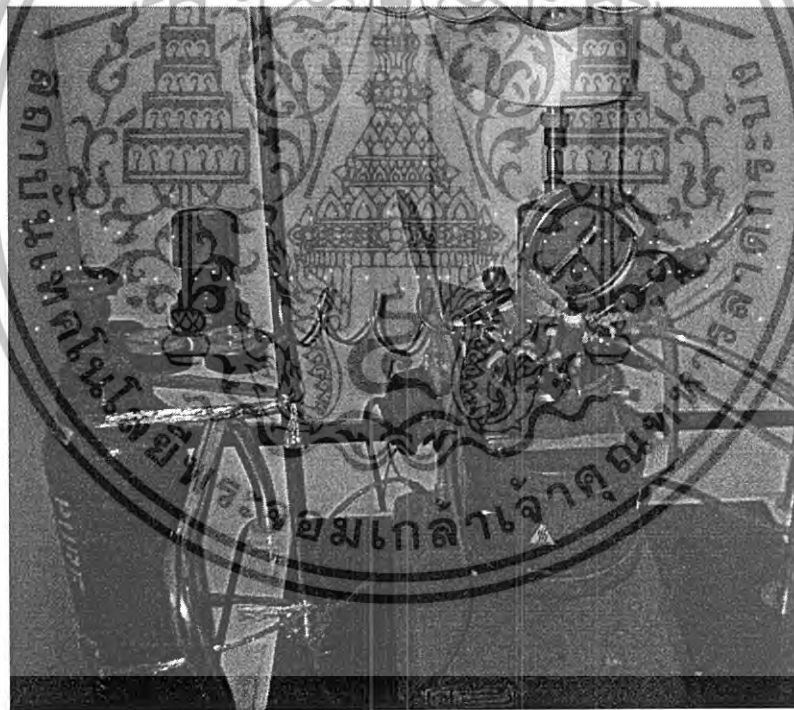
หมายเลขปฏิกิริยา	ความดันก๊าซเอทิลีน (บาร์)	อุณหภูมิ (°C)	เวลาในการทำปฏิกิริยา(นาที)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	หมายเหตุ
1	4	60	120	Without catalyst	-
2	4	40	120	TS-1 B1	-
3	4	50	120	TS-1 B1	-
4	4	60	120	TS-1 B1	-
5	4	60	360	TS-1 B2	-
6	4	60	120	TS-1 B1 (Recycled No4)	-
7	4	50	120	TS-1 B1 (Recycled No3)	-
8	4	60	120	TS-1 B2	-
9	6	60	120	TS-1 B2	-
10	8	60	120	TS-1 B2	-
11	4	60	120	TS-1 B3	-
12	4	60	120	TS-1 B3	Na ₃ PO ₄

หมายเหตุ ความเข้มข้นของ H₂O₂ = 0.5 โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการทดลอง

- ไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาด้วยวิธีไอโอโดเมตริกไทเทรชัน
- ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ (ประมาณ 1.6 – 2.0 กรัม) ละลายในตัวทำละลายกรดอะซิติก แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30 %
- อัดเอทิลีนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เคมีความดันสูง (High pressure reactor) ที่ความดันก๊าซเอทิลีนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Ethylene pressure)
- ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Reaction temperature) พร้อมทั้งปั่นกวน
- เมื่อครบเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Reaction time) ทำการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลืออยู่โดยวิธีไอโอโดเมตริกไทเทรชันโดยวิธีในหัวข้อที่ 3.4.3 [44]



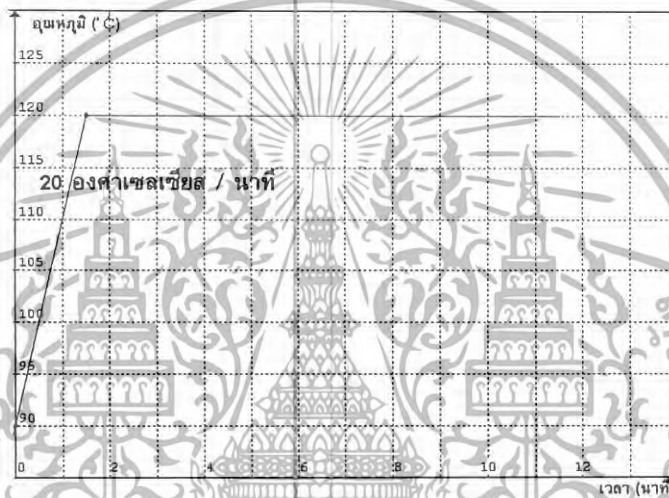
รูปที่ 3.7 รูปของเครื่องปฏิกรณ์เคมีความดันสูง (High pressure reactor) ที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน

- ทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas chromatography : GC) โดยใช้คาปิลลารีคอลัมน์ชนิด DB-5 (ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน) ใช้เฟลมไอออนไนซ์ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคเตอร์ (FID) เป็นเครื่องตรวจวัด และใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพา โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

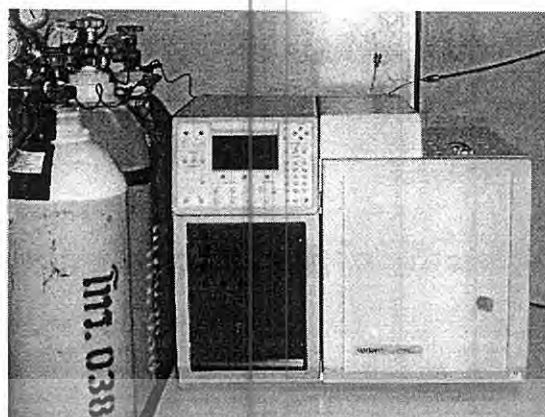
- ปริมาณที่ฉีด : 0.5 ไมโครลิตร
- อุณหภูมิที่บริเวณฉีดสาร : 200 องศาเซลเซียส
- ความเร็วเชิงเส้น (Linear velocity) ของก๊าซพา : 10.19 เซนติเมตรต่อวินาที
- อุณหภูมิของคอลัมน์ : โปรแกรมอุณหภูมิตั้งรูปที่ 3.8
- อุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด : 220 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.8 โปรแกรมอุณหภูมิของคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของของผสมปฏิบัติการออกซิเดชันของเอทิลีนด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

- ใช้เทคนิคการวิเคราะห์เชิงปริมาณแบบสารมาตรฐานภายใน (Internal Standard) โดยใช้เนอรัลโมลิวทิลอะซิเตต (n-butyl acetate) เป็นสารมาตรฐานภายใน ซึ่งแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ญ
- ทำการวิเคราะห์คุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีที่ต่อกับเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) โดยใช้คอลลัมน์ชนิด HP-5 (ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตรและความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน) ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา และสภาวะเดียวกันกับการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (3800 Gas Chromatography, Varian)



รูปที่ 3.10 เฟสคงที่ (Stationary phase) ของคอลัมน์ HP-5 และ DB-5

- กำหนดหาผลการทดสอบปฏิกิริยาดังนี้
 - การเปลี่ยนของ H_2O_2 =
$$\frac{(\text{โมลเริ่มต้น } \text{H}_2\text{O}_2 - \text{โมลที่เหลือ } \text{H}_2\text{O}_2) \times 100}{\text{โมลเริ่มต้น } \text{H}_2\text{O}_2}$$
 - ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 =
$$\frac{\text{โมลรวมผลิตภัณฑ์ทั้งหมด} \times 100}{\text{โมลเริ่มต้น } \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{การเปลี่ยนของ } \text{H}_2\text{O}_2}$$
 - ร้อยละผลได้เทียบกับ H_2O_2 =
$$\frac{\text{โมลของผลิตภัณฑ์} \times 100}{\text{โมลของ } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ เริ่มต้น}}$$
 - ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ =
$$\frac{\text{ร้อยละผลได้เทียบกับ } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{การเปลี่ยนของ } \text{H}_2\text{O}_2}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2.1 การศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

- การศึกษาผลของความดันก๊าซเอทิลีน
โดยการใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 8 9 และ 10
- การศึกษาผลของอุณหภูมิ
โดยการใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 2 3 และ 4
- การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา
โดยการใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 5 และ 8

3.4.2.2 การศึกษาผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์

โดยการใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 1 4 8 และ 11

3.4.2.3 การศึกษาผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4)

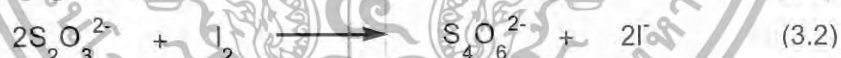
โดยการใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 11 และ 12

3.4.2.4 การศึกษาผลของการนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่

โดยการใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 3 4 6 และ 7

3.4.3 การหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยวิธีไอโอดิเมทรี (Iodimetry) [44]

สมการที่ใช้ในการไทเทรต คือ



3.4.3.1 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 %

โดยมวลที่ใช้ในการทดลอง

- เตรียมสารละลายตัวอย่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยการชั่งสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 % โดยมวลอย่างละเอียดให้ใกล้เคียง 5.0000 กรัม ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตรแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จากนั้นเจือจางสารละลายตัวอย่างที่เตรียมได้ 10 เท่า
- เตรียมกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 4 นอร์มอล หรือ 2 :20
- เติมนิโอสเตียมไอโอดิต์ 1.0 กรัมและกรดซัลฟูริกที่เตรียมไว้ 20 มิลลิลิตร ใส่ลงไป ในขวดรูปกรวย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- จากนั้นบีบเปิดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เจือจาง 25.0 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปกรวย แล้วปิดปากขวดด้วยจุกยาง ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา
- จากนั้นหยดสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดตเข้มข้น 20% โดยมวลจำนวน 3 หยด เพื่อเร่งปฏิกิริยา
- นำไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตเข้มข้น 0.0999 N. จนได้สารละลายสีชาอ่อน
- เติมน้ำแบ่ง 2 มิลลิลิตร เพื่อใช้เป็นอินดิเคเตอร์แล้วทำการไทเทรตจนเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี บันทึกปริมาตรสารละลายไทโอซัลเฟตที่ใช้
- ทำสารอ้างอิง (Blank) โดยใช้ น้ำกลั่นแทนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และทำการไทเทรตซ้ำ 2-3 ครั้งจนกระทั่งปริมาตรสารละลายไทโอซัลเฟตหลังจากหักลบต่างกันไปไม่เกิน 0.10 มิลลิลิตร
- คำนวณหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จากความสัมพันธ์ จำนวนโมลของไทโอซัลเฟต = 2 x จำนวนโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ฉ

3.4.3.2 การหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก่อนและหลังจากการทำปฏิกิริยา

- เตรียมสารละลายตัวอย่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เจือจางเข้มข้นประมาณ 1 ถึง 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล จากนั้นบีบเปิดสารละลายที่เตรียมได้ 25 มิลลิลิตรใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตรแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตเข้มข้น 0.0999 N. ด้วยวิธีการเดียวกับหัวข้อ 3.4.3.1
- คำนวณหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จากความสัมพันธ์ จำนวนโมลของไทโอซัลเฟต = 2 x จำนวนโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ฉ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

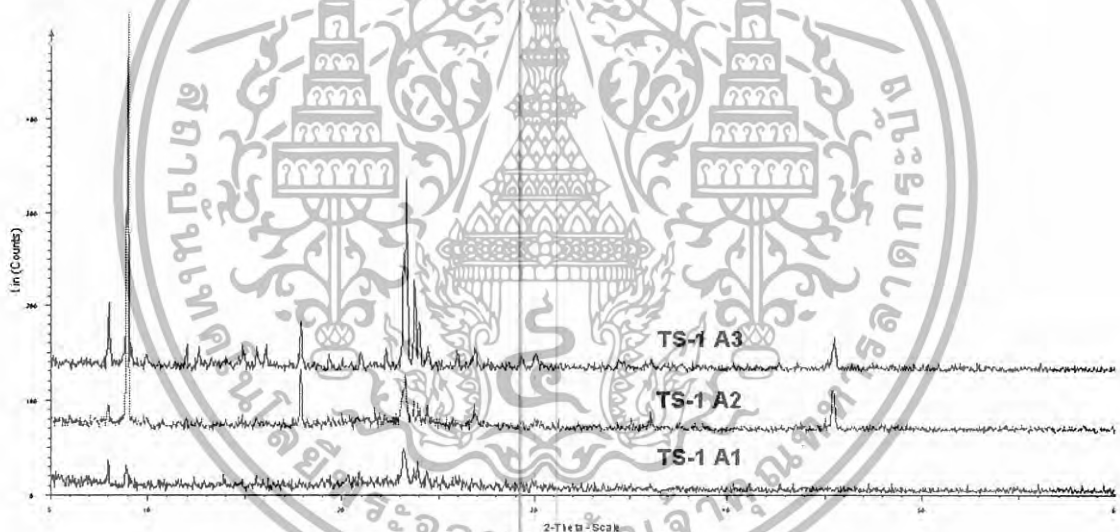
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (Characterization of TS-1)

4.1.1 การสังเคราะห์จากสูตรเจล A

ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สูตรเจล A ทั้งหมด (TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3) มีโครงสร้างแบบ MFI [7] และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 5.6 x 5.3 อังสตรอม ซึ่งจะเห็นได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction patterns: XRD) ของ TS-1 สูตร A (รูปที่ 4.1) มีตำแหน่งของพีกที่เห็นได้ชัดที่ค่า 2θ ประมาณ 7.89 8.84 23.11 23.81 และ 24.4 ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ TS-1 มาตรฐาน (รูปที่ 2.12)

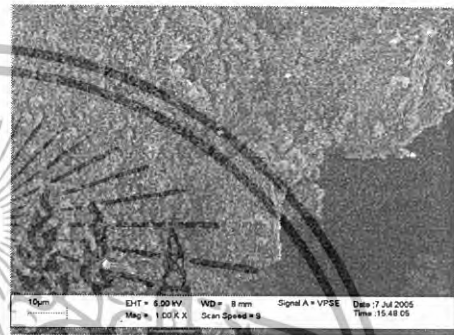
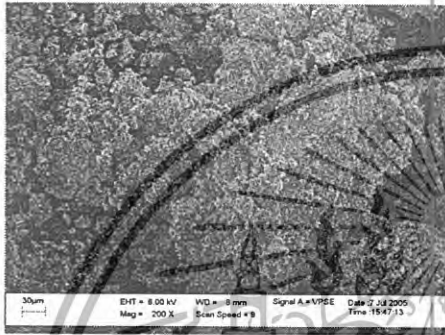


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการแคลซิเนชันของ TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3

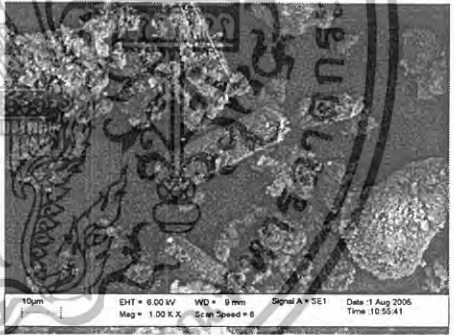
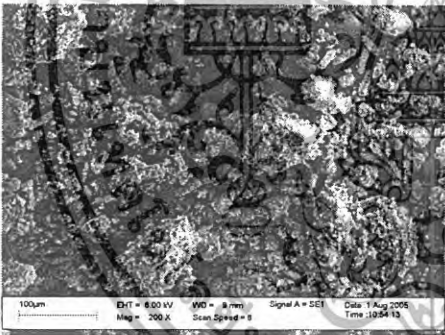
TS-1 A1 มีความเป็นผลึกต่ำมาก ดังเห็นได้จาก XRD ของ TS-1 A1 (รูปที่ 4.1) ที่มีลักษณะเป็นเนินและมีความเข้มของพีกต่ำ และภาพ SEM (รูปที่ 4.2) ที่มีลักษณะเพ็งเริ่มก่อเกิดผลึก ดังนั้น TS-1 A1 จึงเป็น TS-1 ที่ไม่สมบูรณ์ ทั้งนี้เนื่องจากเวลาในการตกผลึกน้อยเกินไป และความเป็นเบสของสารละลายเจลดำเกินไป (pH = 11) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วค่า pH ของสารละลายเจลที่วัดได้ควรอยู่ในช่วง 12-13 [6,28,31] จึงจะสามารถเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ โดยเฉพาะเมื่อใช้เวลาในการตกผลึกน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

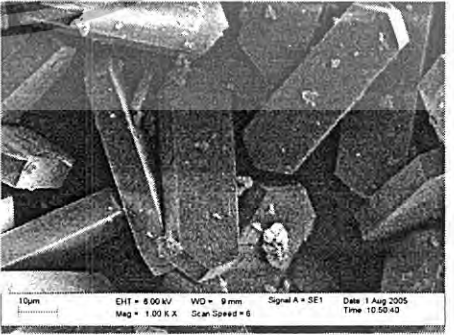
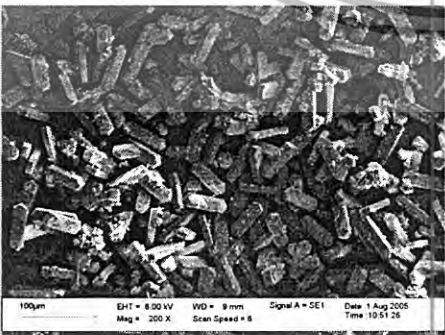
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการตกผลึกขึ้น 15°C (TS-1 A2) พบว่าความเป็นผลึกสูงขึ้น ดังที่เห็นได้จาก รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ TS-1 A2 (รูปที่ 4.1) ที่มีความเข้มสูงขึ้น และภาพ SEM (รูปที่ 4.2) ที่มีลักษณะเป็นผลึกมากขึ้น ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกสูงขึ้นทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากช่วงการเหนี่ยวนำสั้นลง (Induction period) และอัตราเร็วในการตกผลึกสูงขึ้น (Crystallization rate or Growth rate) อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่เป็นอัสถฐาน ทั้งนี้เนื่องจากเวลาในการตกผลึกน้อยเกินไปและความเป็นเบสของสารละลายเจลดำเกินไป ($\text{pH} = 11$) เช่นเดียวกับ TS-1 A1



ก) TS-1 A1



ข) TS-1 A2



ค) TS-1 A3

รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ก) TS-1 A1 ข) TS-1 A2 และ ค) TS-1 A3 โดยใช้กำลังขยาย 200X (ภาพซ้าย) และ 1000X (ภาพขวา)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ตกผลึก (TS-1 A3) ส่งผลให้ความเป็นผลึกสูงขึ้นซึ่งสังเกตได้จากความเข้มของพีกใน XRD สูงขึ้น (รูปที่ 4.1) ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM (รูปที่ 4.2) ทั้งนี้เนื่องจากการใช้เวลาในการตกผลึกนานขึ้น ส่งผลให้ผลึกมีความสมบูรณ์มากขึ้น แต่ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นด้วย แต่จากการวิเคราะห์ไททาเนียมในโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างน้อย โดยสังเกตได้จากแถบการดูดกลืนเฉพาะ (Characteristic peak) ของการสั่นของพันธะ Ti-O-Si ที่ 950 ถึง 960 cm^{-1} มีความเข้มต่ำ (รูปที่ 4.3) ทั้งนี้อาจเกิดจากสาเหตุดังนี้

- การเตรียมเจลไม่ดีทำให้สารประกอบเชิงซ้อนไททาเนียมถูกไฮโดรไลซิสเร็วเกินไปเกิดเป็นไททาเนียมนอกโครงสร้างมากกว่าในโครงสร้าง ซึ่งขึ้นกับอัตราการหยุดของสารละลาย TBOT ในไอโซโพรพานอลซึ่งได้วิจารณ์ในหัวข้อ 4.1.2
- สารละลายเจลมีความเป็นเบสต่ำเกินไป ($\text{pH}=11$) จึงทำให้เกิดไททาเนียมนอกโครงสร้างมากขึ้น [28,43]



รูปที่ 4.3 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันและล้างกรดของ TS-1 A3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทบาทของเบสที่มีต่อการตกผลึกของ TS-1 มีสองประการคือ ช่วยในการละลายของซิลิกาในน้ำและช่วยในการเกิดการละลายของไททาเนียมในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนรูปทรงสี่หน้า ดังนั้นเจลที่มีแอลคาไลน์ตี (Alkalinity) สูงจึงเหมาะในการสังเคราะห์ TS-1 [28]

แม้จะมีการปรับเปลี่ยนสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่สำคัญคือ อุณหภูมิและเวลาในการตกผลึกแล้วก็ตาม แต่ไม่ทำให้เกิดผลึกซีโอไลต์ที่มีขนาดเล็กและสมบูรณ์ได้ ดังนั้นจึงอาจเกิดจากสูตรเจล A ไม่เหมาะสม เนื่องจากงานวิจัยของ Xiang-sheng Wang ซึ่งเป็นที่มาของสูตรเจล A ใช้ Seed ในการสังเคราะห์ซึ่งสามารถลดขนาดผลึกและเวลาในการตกผลึก และใช้เบสที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจทำให้ความแรงเบส (Basic Strength) แตกต่างกันด้วย จึงต้องมีการเปลี่ยนเป็นสูตรเจล B และไม่ใช้ TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3 ในการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน

จากรูปที่ 4.2 สามารถสรุปสัณฐานวิทยาของผลึก TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3 ได้ดังตาราง 4.1

ตาราง 4.1 สัณฐานวิทยาของผลึก TS-1 A1 TS-1 A2 และ TS-1 A3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกเฉลี่ย (ไมครอน)	รูปร่างผลึก	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความยาวผลึก	หมายเหตุ
TS-1 A1		ไม่เป็นผลึก		อสัณฐาน
TS-1 A2	35 x 9 x 4.5	เอกซะโกนัล		ส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน
TS-1 A3	55.1 x 16 x 7.3	เอกซะโกนัล	0.98	มีอสัณฐานเจือปน

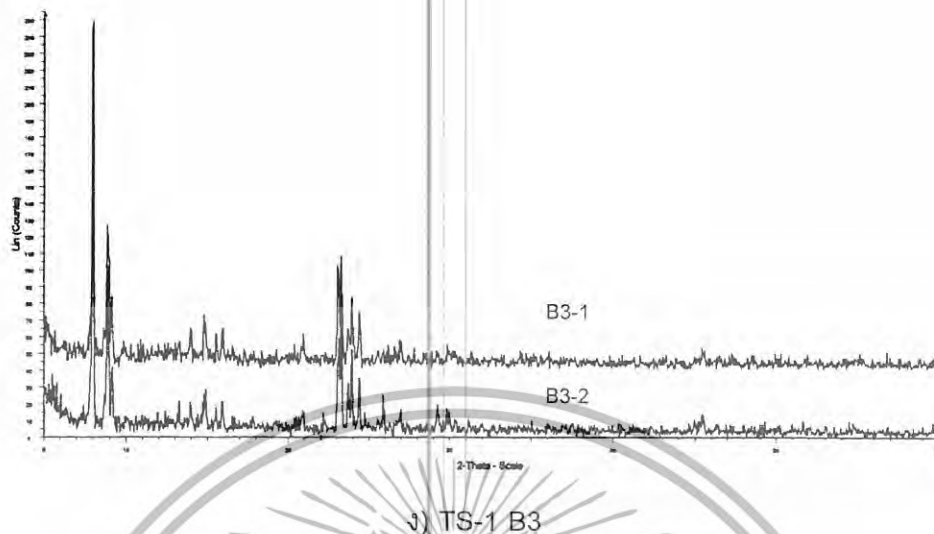
4.1.2 การสังเคราะห์จากสูตรเจล B

ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สูตรเจล B ทั้งหมด (TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3) มีโครงสร้างแบบ MFI [7] และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 5.6×5.3 อังสตรอม และไม่พบความแปรผันของความเป็นผลึกเมื่อใช้สูตรเดียวกันแต่ใช้ภาชนะความดันสูงต่างกัน ซึ่งจะเห็นได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction patterns: XRD) ของ TS-1 สูตร B (รูปที่ 4.4) มีตำแหน่งของพีกที่เห็นได้ชัดที่ค่า 2θ ประมาณ 7.89 8.84 23.11 23.81 และ 24.4 ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ TS-1 มาตรฐาน (รูปที่ 2.12) และมีความเข้มเท่ากันในสูตรเดียวกัน



ค) TS-1 B2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

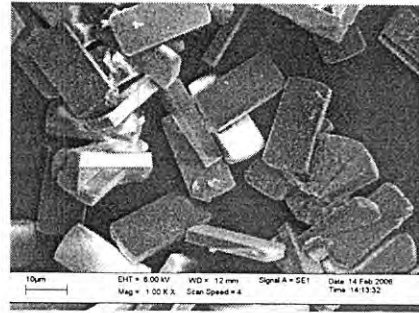


รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันของ ก) TS-1 B0 ข) TS-1 B1 ค) TS-1 B2 และ ง) TS-1 B3

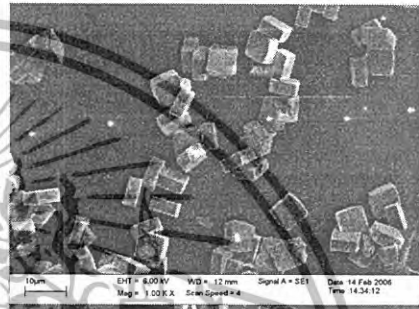
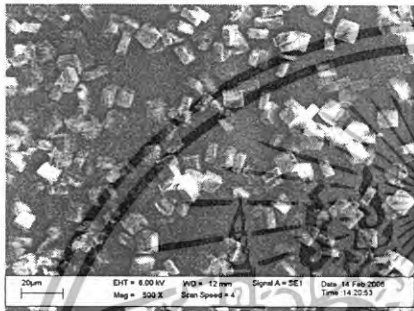
ผลึกของ TS-1 สูตร B ทั้งหมดมีผลึกสมบูรณ์ ความเป็นผลึกสูง การกระจายของขนาดผลึกดี ดังจะเห็นได้จากภาพ SEM (รูปที่ 4.5) และ XRD (รูปที่ 4.4) นอกจากนี้ขนาดผลึกเล็กลง ความเป็นผลึกสูงขึ้น เมื่อเทียบกับ TS-1 สูตร A ทั้งนี้เนื่องจากสูตรเจล B ใช้เบสเพิ่มขึ้น 70% ใช้เทมเพลตเพิ่มขึ้น 78% ใช้น้ำเพิ่มขึ้น 42% ซึ่งผลที่ได้เป็นไปในแนวโน้มเดียวกันกับงานวิจัยของ Hong Liu และคณะ [28]

อย่างไรก็ตาม TS-1 B0 มีขนาดผลึกค่อนข้างใหญ่ (รูปที่ 4.5) จึงทำการลดอุณหภูมิในการตกผลึก เพื่อให้ขนาดผลึกเล็กลง แต่ทำให้ความเป็นผลึกลดลงด้วย ดังนั้นจึงเพิ่มปริมาณเบส เพื่อเพิ่มความเป็นผลึก จึงเป็นที่มาของสูตรเจลของ TS-1 B1 และ TS-1 B2 ซึ่งผลที่ได้คือ TS-1 มีขนาดผลึกค่อนข้างเล็ก (รูปที่ 4.5) และมีความเป็นผลึกสูง (รูปที่ 4.4)

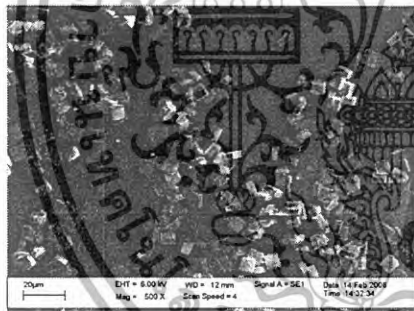
นอกจากนี้เพื่อจุดประสงค์ในการศึกษาผลของขนาดผลึก จึงทำการเพิ่มอุณหภูมิในการตกผลึกเพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีขนาดใหญ่อขึ้น ซึ่งเป็นที่มาของสูตรเจลและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ของ TS-1 B3 ผลที่ได้คือ TS-1 ที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น (รูปที่ 4.5)



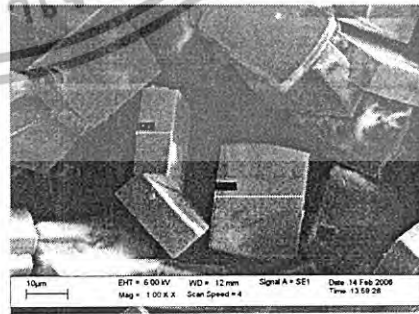
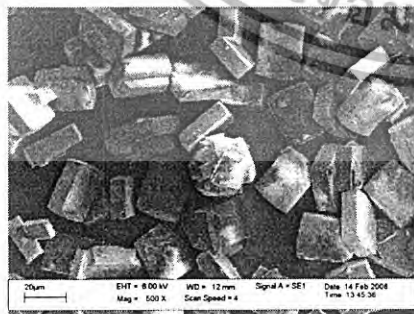
ก) TS-1 B0



ข) TS-1 B1



ค) TS-1 B2



ง) TS-1 B3

รูปที่ 4.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ก) TS-1 B0 ข) TS-1 B1 ค) TS-1 B2 และ ง) TS-1 B3 โดยใช้กำลังขยาย 500X และ 1000X

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 สามารถสรุปสัณฐานวิทยาของผลึก TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3 ได้ดังตาราง 4.2

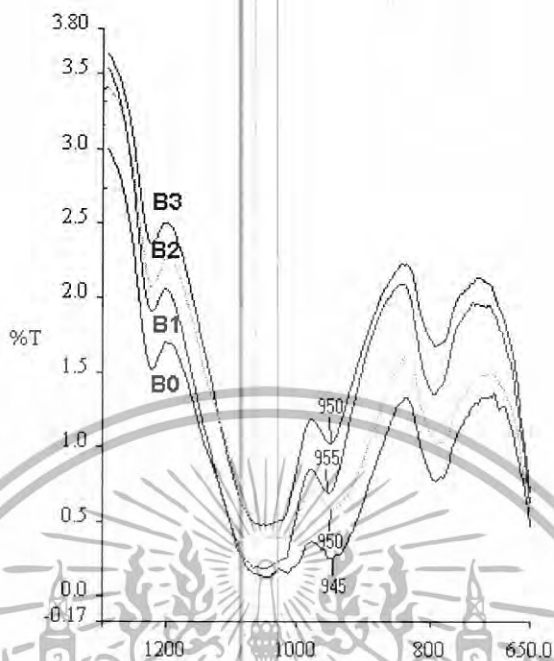
ตาราง 4.2 สัณฐานวิทยาของผลึก TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกเฉลี่ย (ไมครอน)	รูปร่างผลึก	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความยาวผลึก	หมายเหตุ
TS-1 B0	21.5 x 10 x 2.75	แท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้า	0.92	อสัณฐานปนอยู่เล็กน้อย
TS-1 B1	6 x 4.9 x 2.4	แท่งสี่เหลี่ยมจัตุรัส	0.21	ไม่พบอสัณฐานเจือปน
TS-1 B2	8.8 x 5 x 2.4	แท่งสี่เหลี่ยมจัตุรัส	0.52	ไม่พบอสัณฐานเจือปน
TS-1 B3	25.4 x 20.8 x 7.9	แท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้า	1.1	ไม่พบอสัณฐานเจือปน

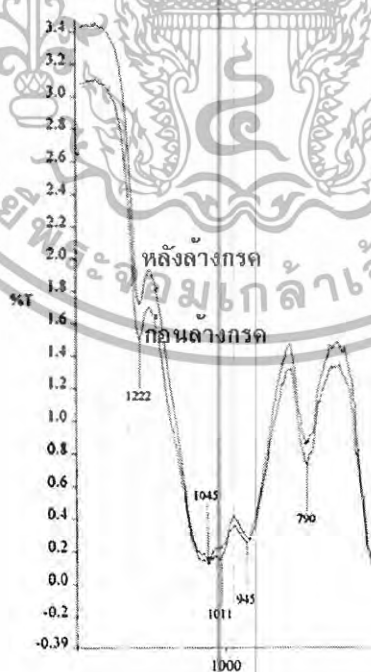
ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สูตรเจล B ทั้งหมดมีไททาเนียมในโครงสร้าง โดยสังเกตได้จากแถบการดูดกลืนเฉพาะ (Characteristic peak) ของการสั่นของพันธะ Ti-O-Si ที่ $950 - 960 \text{ cm}^{-1}$ ที่ชัดเจน (รูปที่ 4.6) และมีความเข้มสูงกว่า TS-1 A3 (รูปที่ 4.3) ทั้งนี้เนื่องจากใช้ปริมาณเบสเพิ่มขึ้น ทำให้ไททาเนียมชนิดรูปทรงแปดหน้าอกโครงสร้าง (Octahedral titanium extra-framework) มีปริมาณน้อยลง นอกจากนี้ปริมาณไททาเนียมชนิดที่อยู่นอกโครงสร้างมีน้อยมากซึ่งสังเกตได้จากหลักฐานต่อไปนี้

- เมื่อด่าง TS-1 ด้วยกรดซัลฟูริกแล้ว แถบการดูดกลืนเฉพาะของพันธะ Ti-O-Si (รูปที่ 4.7) และ Si/Ti (ตาราง 4.3) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามตรวจพบการเปลี่ยนเป็นสีเหลืองจาง (Pale yellow) ของสารละลายที่ได้จากการล้างตะกอนเมื่อหยดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไป ซึ่งบ่งชี้ถึงไททาเนียมชนิดที่อยู่นอกโครงสร้าง
- พื้นที่ผิวสูงกว่าก่อนกรดล้างกรด (ตาราง 4.4) เนื่องจากไททาเนียมชนิดที่อยู่นอกโครงสร้างสามารถปิดกั้น (Block) รูพรุนของซีโอไลต์ได้ ส่งผลให้ TS-1 B0 (ก่อนล้างกรด) มีพื้นที่ผิวดต่ำกว่า ดังนั้นการล้างด้วยกรดซัลฟูริกจึงเป็นการกำจัดไททาเนียมชนิดที่อยู่นอกโครงสร้างออกจากรูพรุนของ TS-1 ได้และส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันและล้างกรดของ TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3



รูปที่ 4.7 แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ TS-1 ที่สังเคราะห์ได้ก่อนล้างกรดและหลังการแคลซิเนชันและล้างกรดของ TS-1 B0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TS-1 สูตร B มีพื้นที่ผิวจำเพาะและ Si/Ti ดังตาราง 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ
 ตาราง 4.3 องค์ประกอบโดยมวลของธาตุซิลิกอนและไททาเนียม และอัตราส่วนโดยโมล
 ระหว่างซิลิกอนและไททาเนียมที่อยู่ใน TS-1

ซีโอไลต์	ซิลิกอน	ไททาเนียม	ซิลิกอน / ไททาเนียม
TS-1 B0 (ก่อนล้างกรด)	45.1%	1.87%	41.11
TS-1 B0 (หลังล้างกรด)	44.9%	1.85%	41.37
TS-1 B1	44.0%	2.43%	30.86
TS-1 B2	44.7%	2.37%	33.56
TS-1 B3	44.4%	2.69%	28.12

ตาราง 4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของซีโอไลต์

ซีโอไลต์	พื้นที่ผิว (m ² / g)
TS-1 B0 (ก่อนล้างกรด)	415.33
TS-1 B0 (หลังล้างกรดและแคลซิเนชัน)	428.83
TS-1 B1 (หลังล้างกรดและแคลซิเนชัน)	496.64

อย่างไรก็ตามตรวจพบความแปรผันระหว่าง TS-1 B1 และ TS-1 B2 ซึ่งใช้สูตรเจลและสภาวะในการสังเคราะห์เหมือนกันทุกประการกล่าวคือ ความแตกต่างของขนาดผลึกและปริมาณไททาเนียมในโครงสร้าง ซึ่งอาจเกิดมาจากสาเหตุคือ

อัตราเร็วของการหยุดสารละลาย TBOF ในไอโซโพรพานอลในการสังเคราะห์ ซึ่งส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไททาเนียมในสารละลายเจล ถ้าอัตราการหยุดสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเร็ว ส่งผลให้สารประกอบเชิงซ้อนไททาเนียมถูกเปลี่ยนกลายเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ตกตะกอนหรือแขวนลอยอยู่ในของผสม [3,47,48] แต่ถ้าอัตราการหยุดต่ำเกินไปจะทำให้สารประกอบเชิงซ้อนไททาเนียมที่ละลายอยู่ในไอโซโพรพานอลไม่เสถียร อันเนื่องมาจากการระเหยของไอโซโพรพานอล ซึ่งสังเกตได้จากสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองใสไปเป็นสีเหลืองขุ่นและเกิดตะกอนสีขาวอมเหลืองในที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบของไททาเนียมเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ ไอโซโพรพานอลจึงมีบทบาทสำคัญในการเจือจางสารประกอบเชิงซ้อนแอลคอกซีไททาเนียม (Alkoxy Titanium) และช่วยลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอลคอกซีไททาเนียม ดังนั้นอัตราการหยุดจึงต้องเหมาะสมเพื่อให้เกิดการไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของไททาเนียมร่วมกับซิลิกาได้อย่างเหมาะสม จึงจะส่งผลให้เกิดไททาเนียมทรงสี่หน้าในโครงสร้างในปริมาณสูง ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงสมบัติความเป็นกรดซึ่งอาจส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side Reaction: Lower Selectivity) อัตราการหยุดจึงเป็นตัวแปรที่สำคัญและยากต่อการควบคุมให้คงที่ในทุกๆ กะ (Batch) เนื่องจากตัวแปรดังกล่าวขึ้นกับอุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ของห้องปฏิบัติการขณะทำการสังเคราะห์ (ส่งผลต่ออัตราการระเหยของไอโซโพรพานอลและการดูดความชื้นจากอากาศ) และผู้ทำการสังเคราะห์ จึงทำให้เกิดปัญหาคือเกิดการเกิดไททาเนียมไดออกไซด์และความคงที่ของปริมาณไททาเนียมในโครงสร้างของแต่ละกะ รวมถึงการควบคุมขนาดผลึกให้คงที่ด้วยเนื่องจากเมื่อ Si/Ti เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเพราะไททาเนียมซึ่งเปรียบเสมือนสิ่งเจือปนของระบบมีปริมาณลดลง จึงทำให้อัตราเร็วในการตกผลึกสูง (Growth rate) และเป็นสาเหตุที่ทำให้ TS-1 B2 มีขนาดผลึกใหญ่กว่า TS-1 B1 เล็กน้อย นอกจากนี้อัตราการไฮโดรไลซิสอาจถูกแก้ไขโดยการใส่แหล่งไททาเนียมเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ที่เกะกะมากขึ้น (Bulky group) เช่น หมู่ไอโซโพรพิล เป็นต้น ซึ่งทำให้การเข้าชนโดยโมเลกุลน้ำหรือไฮดรอกไซด์ยากมากขึ้น

4.2 การทดสอบสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน

ซีโอไลต์ TS-1 A3 TS-1 B0 TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3 ถูกทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนโดยกระบวนการแบบกะ (Batch process: Microbatch reactor) แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) ด้วย GC-MS และวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ด้วย GC-FID เพื่อคำนวณการเปลี่ยนของเฮกเซน (Conversion of hexane) ซึ่งได้แสดงในตาราง 4.5

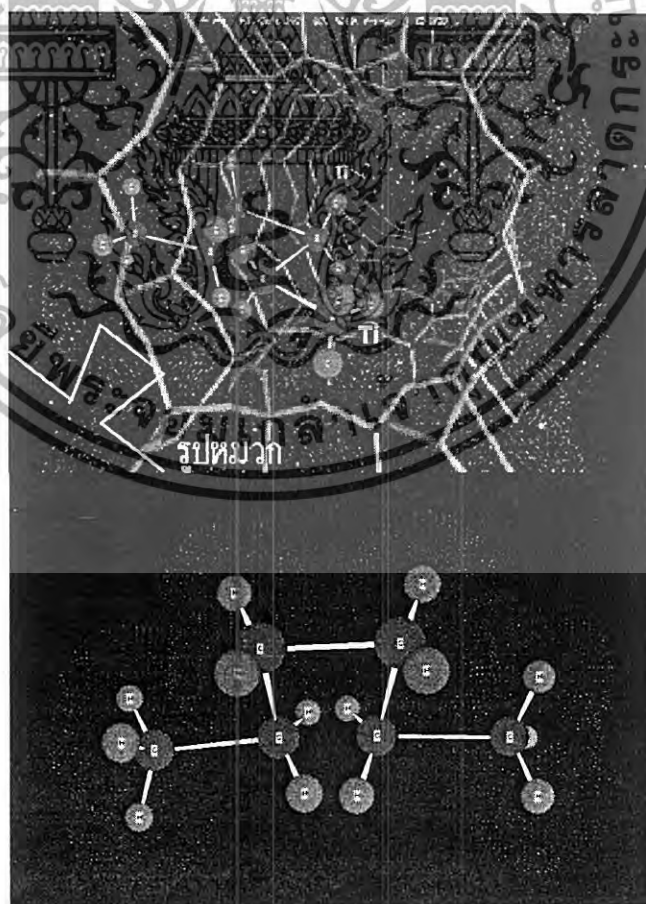
ตาราง 4.5 ร้อยละการเปลี่ยนของเฮกเซนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยนของเฮกเซน
TS-1 A3	80.55
TS-1 B0	99.5
TS-1 B1	99.6
TS-1 B2	99.5
TS-1 B3	90.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เชิงคุณภาพด้วยเทคนิค GC-MS พบว่า TS-1 ทุกตัวอย่างที่ทำการศึกษามีความสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนได้ผลิตภัณฑ์ 4 ชนิด คือ 3-Hexanol 2-Hexanol 3-Hexanone และ 2-Hexanone ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ตรงกับงานวิจัยของ Mario G. Clerici ที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อ 2.10 [46] นอกจากนี้การเปลี่ยนของเฮกเซนที่ได้ก็ใกล้เคียงกัน (มากกว่า 90%) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า TS-1 ทุกตัวอย่างที่ทำการศึกษามีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งโครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดังกล่าว การคำนวณการเปลี่ยนของเฮกเซน (Conversion of Hexane) และผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วย GC-MS ได้ถูกแสดงไว้ในภาคผนวก ก ข และ ฎ ตามลำดับ

จากการที่ผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน เราอาจสามารถคำนวณความเลือกสรร (Selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดอย่างคร่าวๆ โดยดูจากพื้นที่ใต้พีกของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดในโครมาโตแกรม (รูปที่ 6ก) พบว่าความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ออกซิเดชันที่ตำแหน่งที่ 3 ของเฮกเซนสูงกว่าตำแหน่งที่ 2 เนื่องจากขณะที่เฮกเซนแพร่เข้าสู่รูพรุนของซีโอไลต์ มีการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชัน (Conformation) จากเส้นตรงเป็นรูปหมวกโดยการหมุนของพันธะเดี่ยว [48] ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 คอนฟอร์เมชันรูปหมวกของเฮกเซนขณะแพร่เข้าสู่รูพรุนของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.8 พบว่าโอกาสที่อะตอมคาร์บอนตำแหน่งที่ 3 ไปทำปฏิกิริยากับไททาเนียมในโครงสร้างมีมากกว่าอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งที่ 2 เนื่องด้วยคอนฟอร์เมชันรูปหมวกของเฮกเซนที่บดบังอะตอมคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 จึงส่งผลให้ความเลือกสรรที่ตำแหน่งที่ 3 สูงกว่าตำแหน่งที่ 2

นอกจากนี้ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารจำพวกแอลกอฮอล์สูงกว่าคีโตน เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราฟินจะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซีก่อน จากนั้นจึงถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นคีโตน [10]

การเปลี่ยนของเฮกเซนของ TS-1 A3 น้อยกว่า TS-1 ตัวอื่นๆ อาจเป็นเพราะ TS-1 A3 มีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่า (รูปที่ 4.2) ส่งผลให้การแพร่ของสารเข้าและออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ถูกจำกัด อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนของเฮกเซนก็ไม่ต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับขนาดผลึกที่แตกต่างกัน อาจเป็นเพราะขนาดของรูพรุนใหญ่กว่าไดเนติกไดมิเตอร์ (Kinetic diameter) ของเฮกเซนมากพอที่จะให้เฮกเซนเข้าออกได้อย่างสะดวก ดังนั้นจึงไม่นำ TS-1 A3 มาทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน ส่วน TS-1 B0 มีลักษณะความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่สมบูรณ์แต่มีปริมาณไม่เพียงพอที่จะนำมาทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน ดังนั้นซีโอไลต์ที่ใช้ทำการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนคือ TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3

4.3 การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์

ในส่วนนี้จะทำการศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ TS-1 B1 TS-1 B2 และ TS-1 B3 ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก เพื่อพิสูจน์การออกซิเดชันของเอทิลีนให้กลายเป็นเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) แล้วเกิดปฏิกิริยากับตัวทำละลายกรดอะซิติกต่อไปกลายเป็นเอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตต (Ethyleneglycol monoacetate : EGM) และเอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตต (Ethylene glycol diacetate : EGD) ดังรูปที่ 2.36

การศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

1. ผลของสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
 - ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา
 - ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา
 - ผลของความดันก๊าซเอทิลีน
2. ผลของขนาดผลึก TS-1
3. ผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4)
4. การนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่

จากผลการทดสอบปฏิกิริยาเมื่อใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบผลิตภัณฑ์สองชนิดคือเอทิลีนไกลคอลมอนออะซิเตต (EGM) และ เอทิลีนไกลคอลไดอะซิเตต (EGD) ซึ่งยืนยันโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ดังผลที่ได้แสดงในภาคผนวก ฏ แต่ไม่พบผลิตภัณฑ์ดังกล่าวถ้าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาคผนวก ฏ, รูปที่ 5ฏ)

อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้ควรมีเอทิลีนออกไซด์ด้วยแต่เนื่องจากเอทิลีนออกไซด์ไม่สามารถอยู่ได้อย่างเสถียรในของผสมปฏิกิริยาเนื่องด้วยความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเปิดวงของเอทิลีนออกไซด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์เช่น น้ำ (จากสารละลายสต็อก H_2O_2) กรดอะซิติก และอะซิเตต แอนไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของกรดอะซิติกด้วยน้ำ ดังนั้นจึงไม่พบเอทิลีนออกไซด์ในของผสมปฏิกิริยา

นอกจากนี้อาจเกิดผลิตภัณฑ์ร่วม (Co-product) คือ เอทิลีนไกลคอลจากการเปิดวงเอทิลีนออกไซด์ด้วยน้ำ ผลการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (ภาคผนวก ฏ) ไม่อาจยืนยันอย่างแน่นอนในการมีอยู่ของเอทิลีนไกลคอลเพราะพีกของเอทิลีนไกลคอล (เวลาคงไว้เท่ากับ 2.02 – 2.23, รูปที่ 5ฏ) คาบเกี่ยวกับพีกของกรดอะซิติก (เวลาคงไว้เท่ากับ 1.85 – 2.05, รูปที่ 3ฏ) อย่างไรก็ตามพบพีกที่สงสัยว่าจะเป็นเอทิลีนไกลคอลไนโครมาโตรแกรมของของผสมปฏิกิริยาที่เวลาคงไว้เท่ากับ 2.061 (รูปที่ 1ฏ)

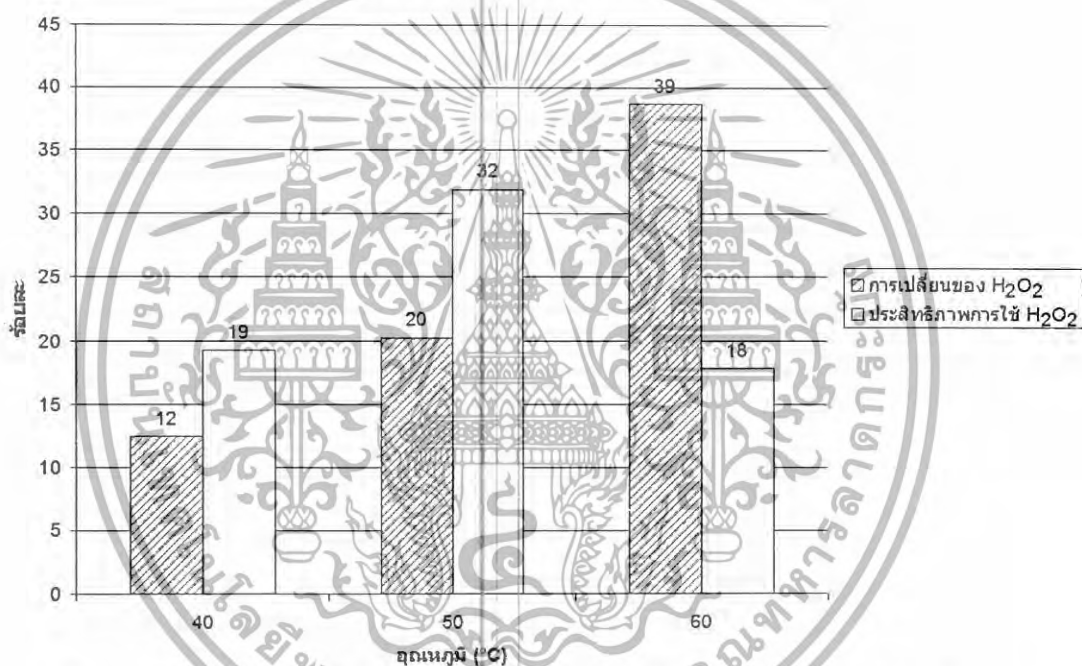
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดสอบปฏิกิริยาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น EGM มากกว่า EGD ในปริมาณมาก จึงบ่งชี้ว่าการเกิด EGD น่าจะเกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ของ EGM กับกรดอะซิติก ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาการเปิดวงเอทีลินออกไซด์

4.3.1 ผลของสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

4.3.1.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิโดยใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 2 3 และ 4 ตามตาราง 3.2 พบว่าได้ผลดังที่แสดงในภาคผนวก รฐ (ตาราง 2 รฐ และตาราง 1 รฐ) และรูปที่ 4.9 4.10 และ 4.11



รูปที่ 4.9 กราฟแท่งแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H₂O₂

จากรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้การเปลี่ยนของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ทั้งสอง และประสิทธิภาพการใช้ H₂O₂ เพิ่มขึ้นและเริ่มลดลงที่อุณหภูมิ 50°C นอกจากนี้ยังพบว่าความดันของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์เคมีลดลงเหลือประมาณ 2 บาร์เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

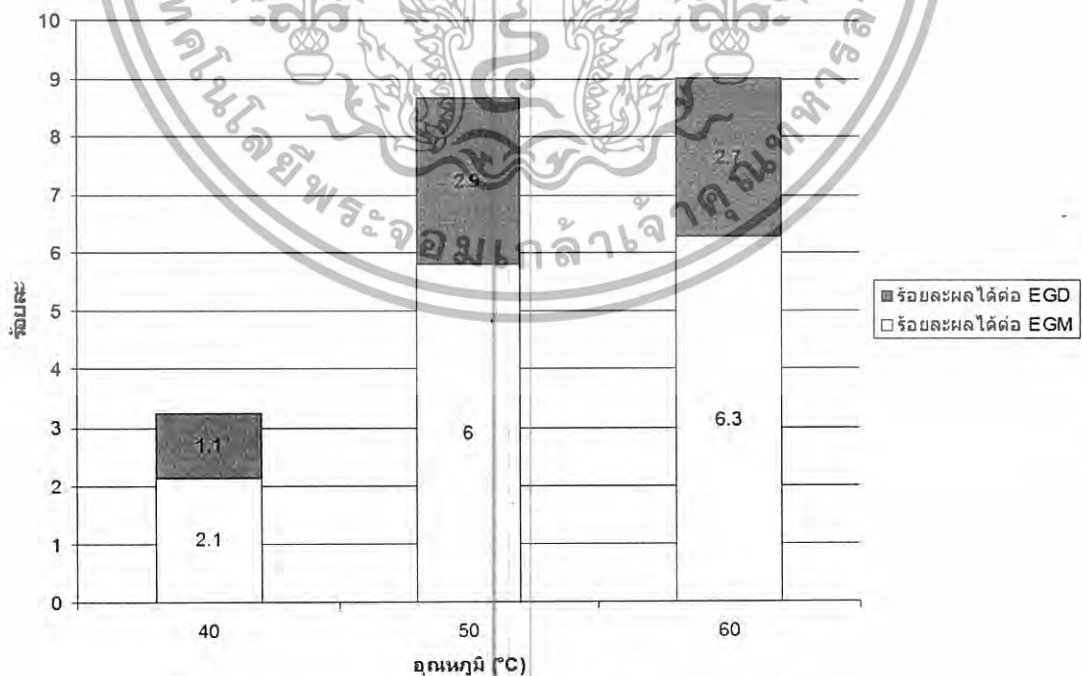
เมื่ออุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น จะเพิ่มจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูงในการชนเพื่อเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นหรือร้อยละผลได้เพิ่มมากขึ้นในเวลาเท่ากัน แต่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาดำลงจะช่วยลดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้มากขึ้น เพราะฉะนั้นประสิทธิภาพการใช้ H₂O₂ ควรจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิ 40°C แต่ผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดสอบปฏิกิริยาไม่ได้เป็นไปตามนั้นซึ่งอาจเป็นเพราะการลดลงของอุณหภูมิอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาในขั้นกำหนดอัตราด้วย ซึ่งส่งผลให้อัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อาจสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่ที่อุณหภูมิ 50°C ซึ่งมีประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งสองสูงสุด ดังนั้นที่ 50°C จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาเพราะสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น้อยที่สุด

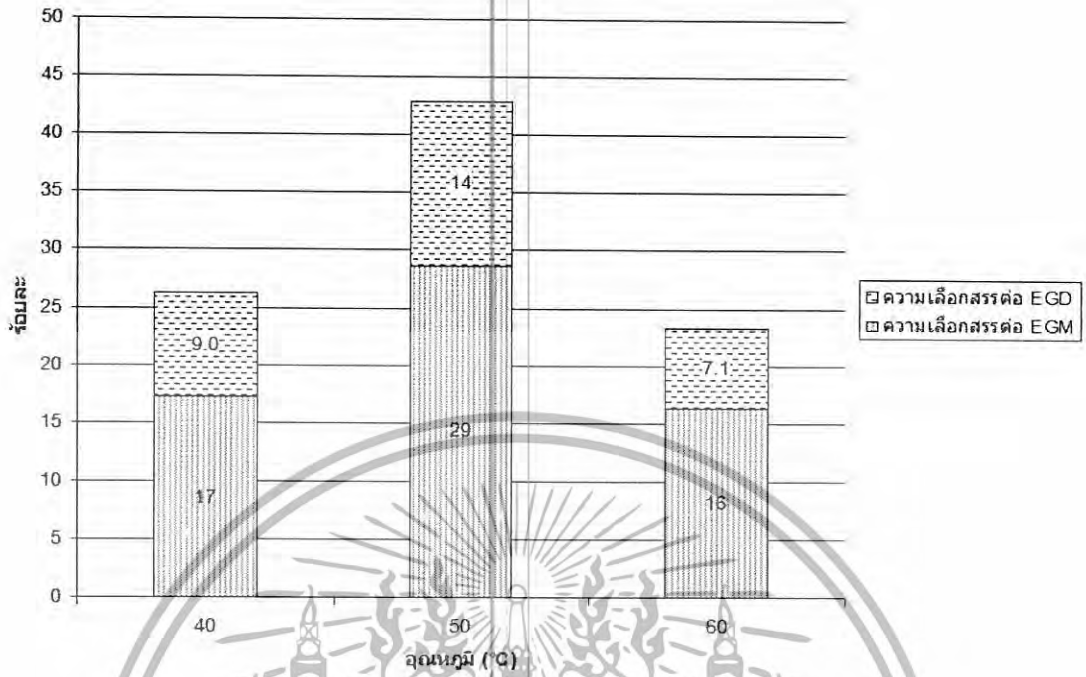
การลดลงของประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งสองที่อุณหภูมิ 60°C อาจอธิบายได้ให้ทำนองเดียวกันกล่าวคืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจาก 50°C เป็น 60°C จะส่งผลให้อัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เนื่องจากความร้อนสูงขึ้น และส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง (ร้อยละผลได้ลดลง) แม้ว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นก็ตาม แต่ความเข้มข้นของ H_2O_2 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นต่ำลง สรุปแล้วที่อุณหภูมิ 60°C ทำให้อัตราการสลายตัวของ H_2O_2 สูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

นอกจากนี้ผลการทดสอบปฏิกิริยายังสามารถบ่งชี้ว่าขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาคือขั้นออกซิเดชันของเอทิลีนให้เป็นเอทิลีนออกไซด์ เพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในขั้นตอนดังกล่าวต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีกล่าวคือเอทิลีนออกไซด์มีความเครียดในวง (Ring Strain) สูงจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงเพื่อลดความเครียดได้ง่าย เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งเกิดได้ยากกว่าเนื่องด้วยสารตั้งต้นที่เป็นก๊าซและธรรมชาติของปฏิกิริยา



รูปที่ 4.10 กราฟแท่งแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



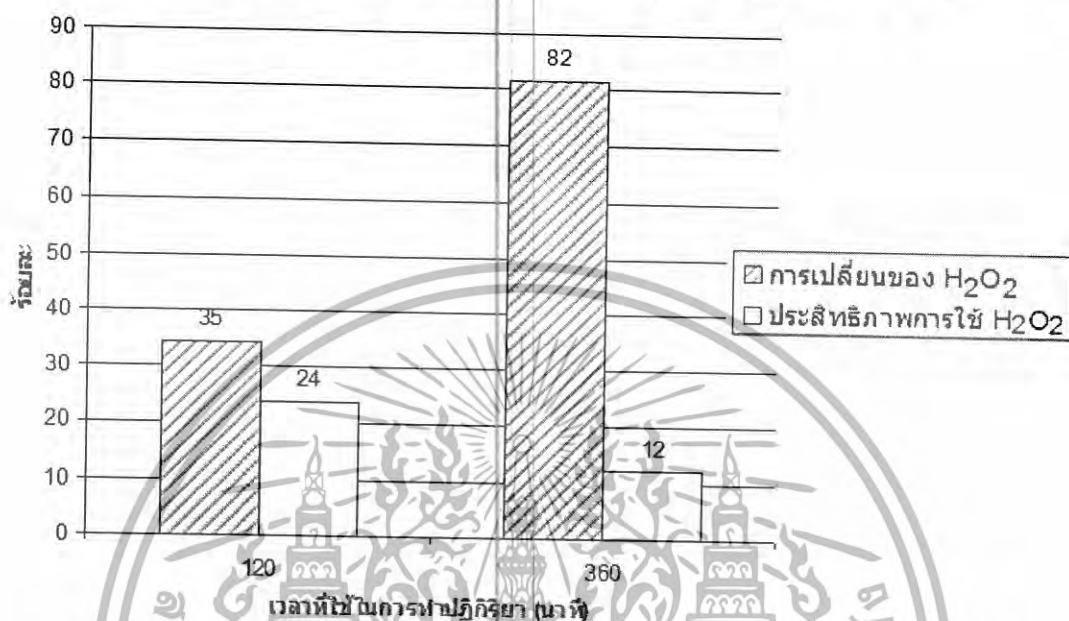
รูปที่ 4.11 กราฟแท่งแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละความเลือกสรร

ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์แปรผันตามประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 กล่าวคือเมื่อ H_2O_2 ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งสองมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 สูง ดังนั้นความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์จึงสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

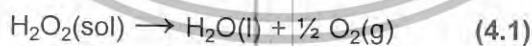
4.3.1.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของเวลาโดยใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 5 และ 8 ตามตาราง 3.2 พบว่าได้ผลดังที่แสดงในภาคผนวก กฐ (ตาราง 3ฐ และ ตาราง 1ฐ) และรูปที่ 4.12 4.13 และ 4.14

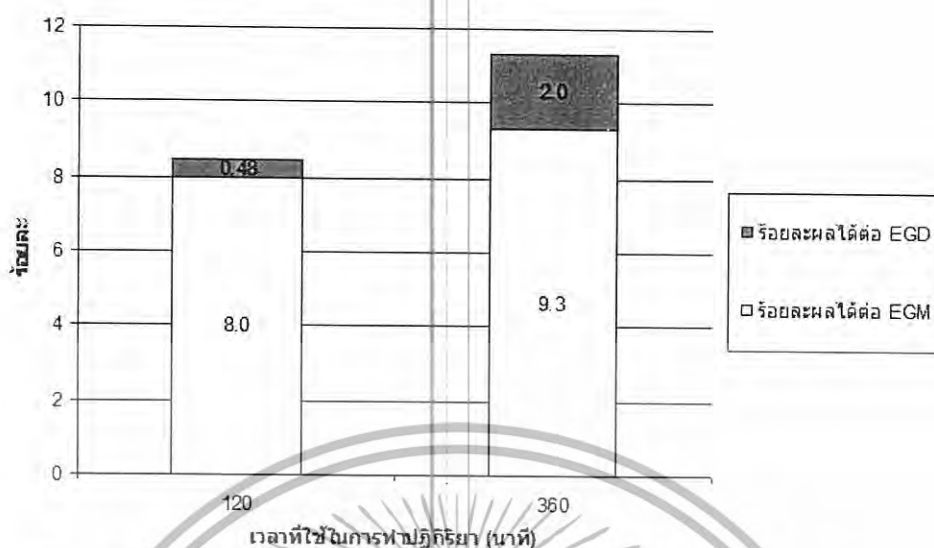


รูปที่ 4.12 กราฟแท่งแสดงผลของเวลาที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H₂O₂

จากรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มจาก 120 นาที ไปเป็น 360 นาทีส่งผลให้การเปลี่ยนของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ทั้งสองและประสิทธิภาพการใช้ H₂O₂ ลดลงอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่าความดันของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์เคมีลดลงเหลือประมาณ 2 บาร์ในช่วงแรก แต่ความดันเริ่มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชม. และเพิ่มขึ้นเป็น 4-5 บาร์ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา จึงสามารถบ่งชี้ว่าเกิดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้ก๊าซออกซิเจน (สมการ 4.1) มากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป

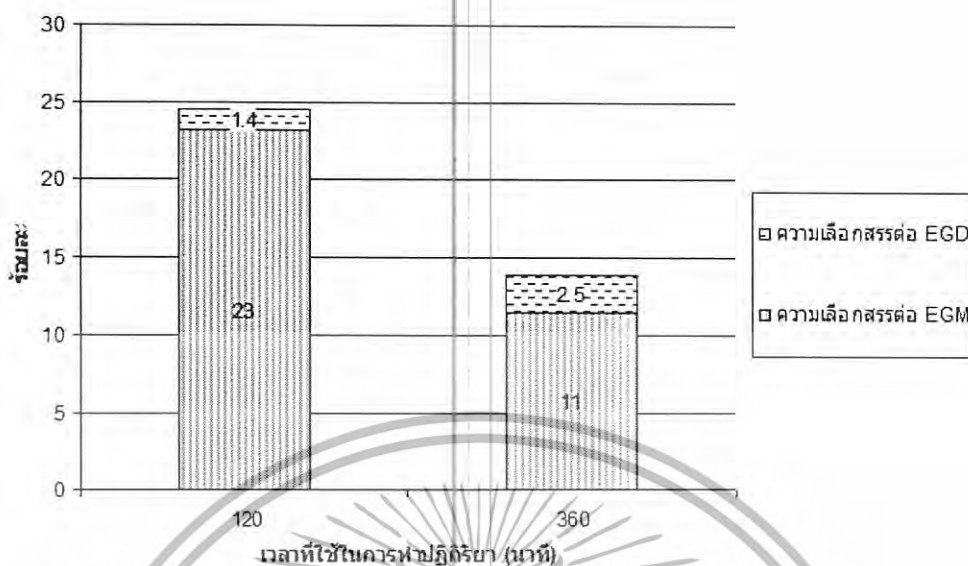


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 กราฟแท่งแสดงผลของเวลาที่มีต่อร้อยละผลได้

ร้อยละผลได้ควรเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากการสลายตัวของ H_2O_2 อันเนื่องมาจากความร้อนเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง เพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้น H_2O_2 ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของอุณหภูมิที่บ่งชี้ว่าชั้นออกซิเดชันของเอทิลีนเป็นชั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเวลาเพิ่มจาก 120 นาทีไปเป็น 360 นาทีจึงไม่ได้ทำให้ร้อยละผลได้ต่อผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับกรเพิ่มขึ้นของการเปลี่ยนของ H_2O_2 (รูปที่ 4.13) จึงอาจสรุปได้ว่าการเพิ่มเวลามากกว่าหรือเท่ากับ 360 นาทีไม่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้นแต่ยังทำให้เกิดการสูญเสีย H_2O_2 โดยปฏิกิริยาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนอีกด้วย



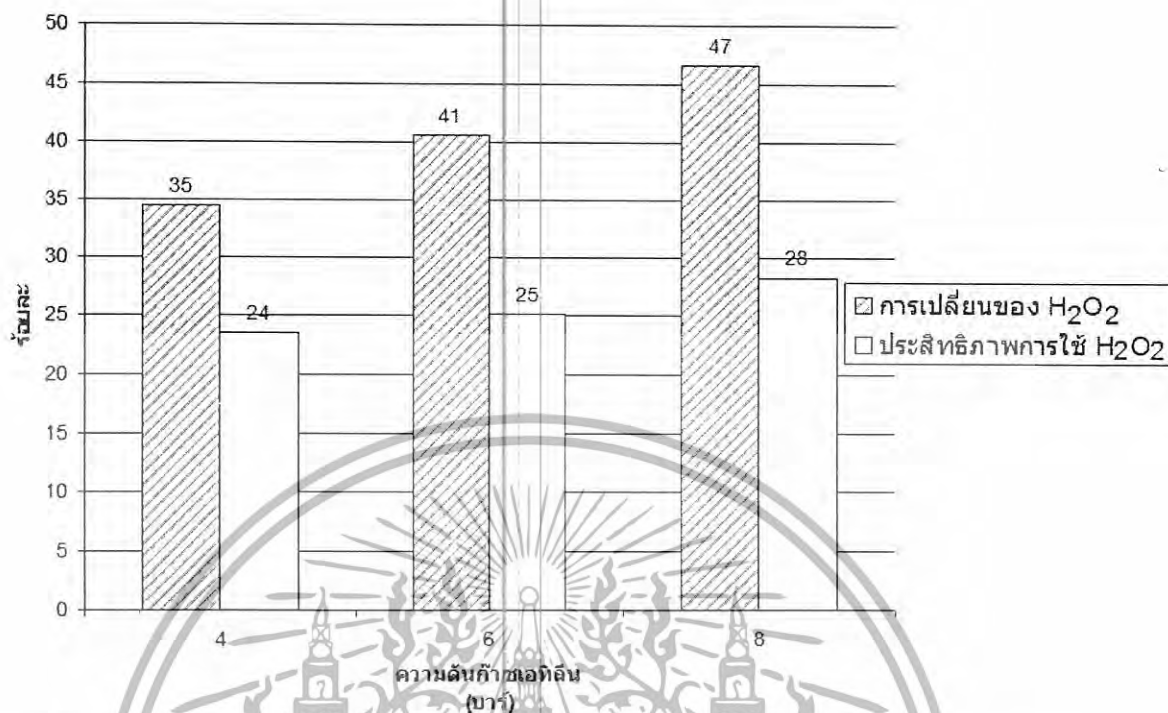
รูปที่ 4.14 กราฟแท่งแสดงผลของเวลาที่มีต่อความเลือกสรร

เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ความเลือกสรรต่อ EGD มากกว่า EGM ทั้งนี้เนื่องจากขั้นตอนการเกิด EGD เกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ EGM กับกรดอะซิติก ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่า และการเกิด EGM ซึ่งเป็นสารตั้งต้นต้องผ่านปฏิกิริยาหลายขั้นตอน ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ทั้งสองลดลงเนื่องจากการลดลงประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 เช่นเดียวกับกับกรณีผลของอุณหภูมิ

4.3.1.3 ผลของความดันก๊าซเอทิลีน

จากการศึกษาผลของความดันก๊าซเอทิลีนโดยใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 8 9 และ 10 ตามตาราง 3.2 พบว่าได้ผลดังที่แสดงในภาคผนวก จ (ตาราง 5 จ และ ตาราง 1 จ) และรูปที่ 4.15 และ 4.16

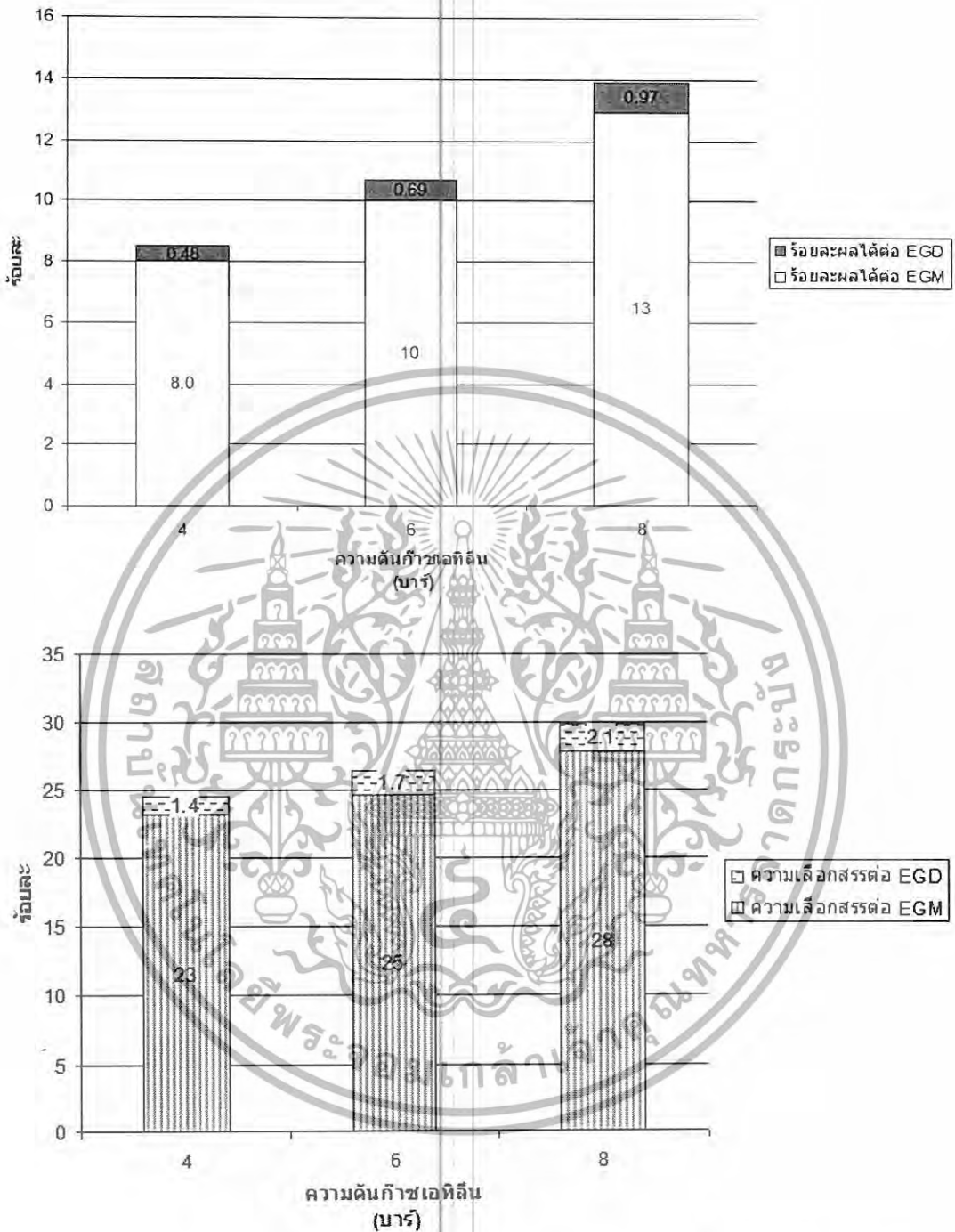
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 กราฟแท่งแสดงผลของความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2

จากรูปที่ 4.15 พบว่าเมื่อความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มจาก 4 บาร์ เป็น 8 บาร์ส่งผลให้การเปลี่ยนของ H_2O_2 ร้อยละผลได้ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งสอง ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ทั้งสอง และประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 เพิ่มขึ้นเชิงเส้นตรง นอกจากนี้ยังพบว่าความดันของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์เคมีลดลงเหลือประมาณครึ่งหนึ่งเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

นอกจากนี้เมื่อความดันของระบบสูงขึ้นทำให้อัตราการสลายตัวของ H_2O_2 ลดลง เนื่องจากความดันทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวดำเนินย้อนกลับมากขึ้น (สมการ 4.1) จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 สูงขึ้น



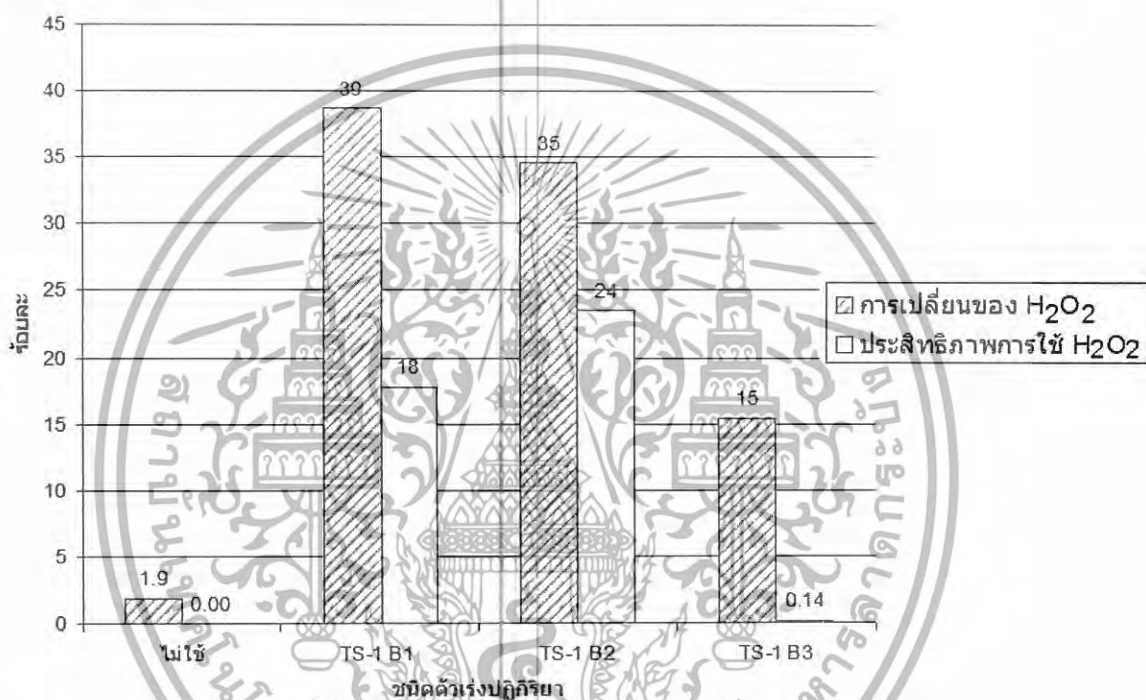
รูปที่ 4.16 กราฟแท่งแสดงผลของความเข้มข้นเอทิลีนที่มีต่อร้อยละผลได้และความเลือกสรร

จากผลการทดลองบ่งชี้ว่าความเข้มข้นเอทิลีนส่งผลให้การละลายก๊าซเอทิลีนในตัวทำละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นในชั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลทำให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเอทิลีนออกไซด์สูงเอทิลีนออกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงมีโอกาที่จะทำปฏิกิริยาเพื่อผลิต EGM ได้มาก และ EGM ถูกเปลี่ยนเป็น EGD ได้มากขึ้น ดังนั้นร้อยละผลได้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของผลิตภัณฑ์ทั้งสองและการเปลี่ยนของ H_2O_2 จึงเพิ่มขึ้นเนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นในแต่ละชั้นเพิ่มสูงขึ้น

4.3.2 ผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์

จากการศึกษาผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์โดยใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 1 4 8 และ 11 ตามตาราง 3.2 พบว่าได้ผลดังที่แสดงในภาคผนวก รฐ (ตาราง 4ฐ และตาราง 1ฐ) และรูปที่ 4.17 และ 4.18

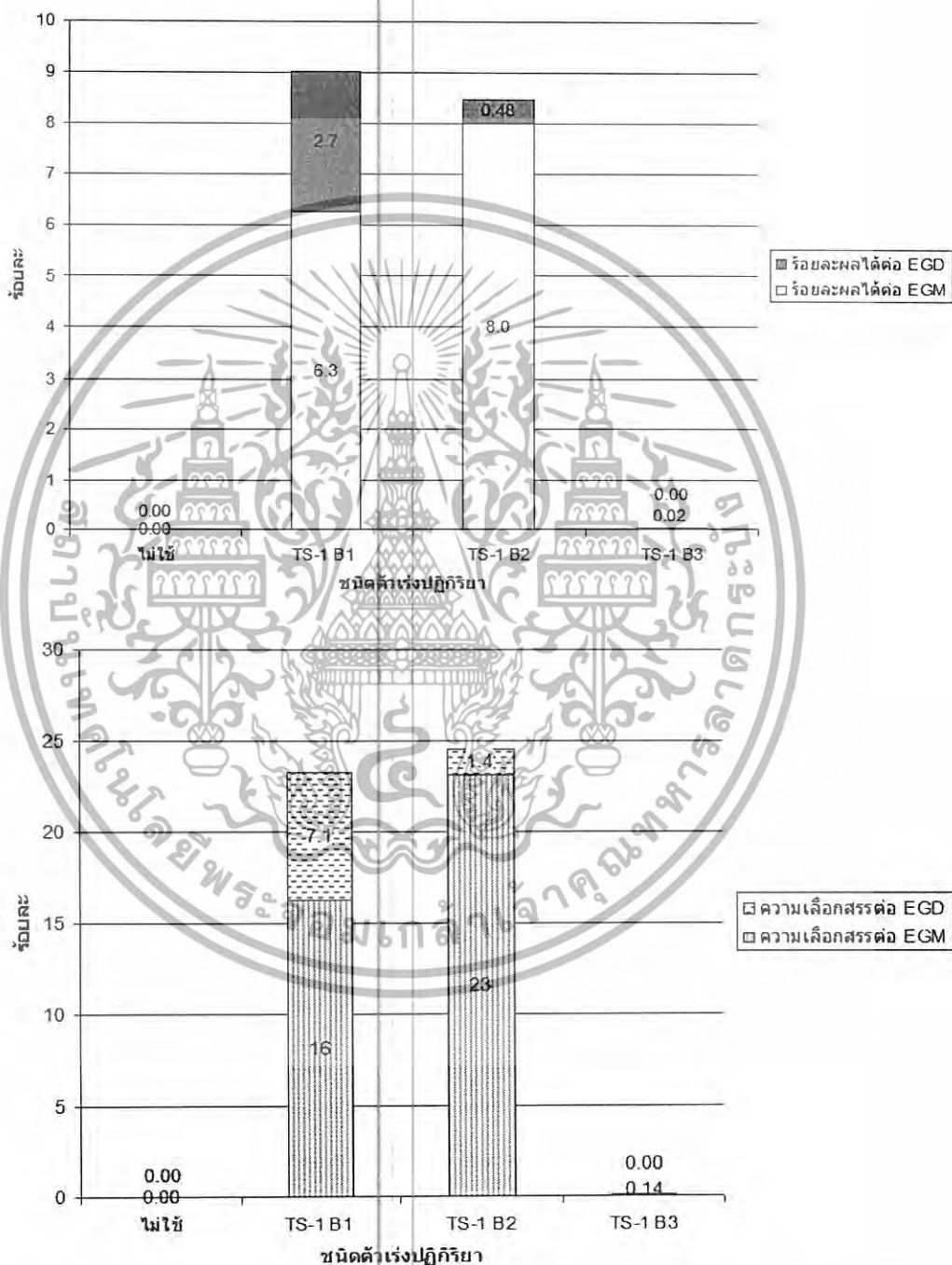


รูปที่ 4.17 กราฟแห่งแสดงผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่มีต่อการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2

จากรูปที่ 4.17 พบว่า TS-1 B3 ซึ่งมีขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่ที่สุดคือ $25.4 \times 20.8 \times 7.9$ ไมครอน (รูปที่ 4.3 ง) เกิดปฏิกิริยาให้ EGM น้อยมาก และไม่พบ EGD เลย H_2O_2 เกือบทั้งหมดเกิดการสลายตัวซึ่งสังเกตได้จากประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 มีเพียงแต่ 0.14% ส่วน TS-1 B2 มีขนาดผลึกเฉลี่ยคือ $8.8 \times 5 \times 2.4$ ไมครอน (รูปที่ 4.3 ค) เกิดปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้และความเลือกสรรต่อ EGM สูงกว่า TS-1 B1 ซึ่งมีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ $6 \times 4.9 \times 2.4$ ไมครอน (รูปที่ 4.3 ข) แต่ร้อยละผลได้และความเลือกสรรต่อ EGD ต่ำกว่า ซึ่งบ่งชี้ว่าปฏิกิริยาการเปิดวงอิพอกไซด์น่าจะเกิดภายในรูพรุนของซีโอไลต์เนื่องจากเหตุผลดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

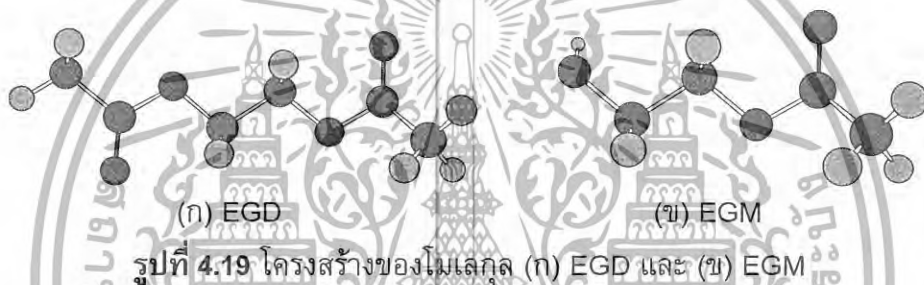
เนื่องจากผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนข้าง เมื่อ TS-1 ที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาเกิดภายในรูพรุนแล้วควรเกิดผลิตภัณฑ์ดังกล่าวน้อยเมื่อเพิ่มขนาดผลึก ซึ่งสอดคล้องกับผลการเปลี่ยนของ H_2O_2 ที่ลดลงเมื่อขนาดผลึกใหญ่ขึ้น



รูปที่ 4.18 กราฟแท่งแสดงผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่มีต่อร้อยละผลได้และความเลือกสรร

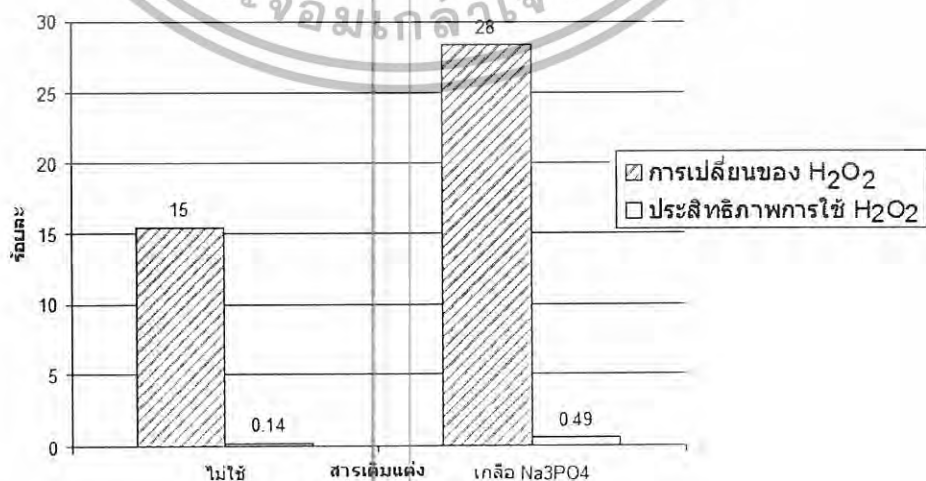
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TS-1 B2 มีขนาดผลึกใหญ่กว่า TS-1 B1 เล็กน้อยแต่พบว่าร้อยละผลได้และความเลือกสรรต่อ EGM สูงกว่า TS-1 B1 จึงบ่งชี้ว่าอัตราการแพร่ของเอทิลีนออกไซด์ออกจากรูพรุนช้าลงเมื่อขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ทำให้เอทิลีนออกไซด์มีโอกาสทำปฏิกิริยากับกรดอะซิติกภายในรูพรุนมากขึ้นเกิดเป็น EGM แต่เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อให้กลายเป็น EGD ได้ดีต่อยกกว่า เพราะ EGD มีหมู่อะซิเตดที่มีความเกาะเกาะถึง 2 หมู่และจัดเรียงตัวในลักษณะตรงข้ามกันดังรูปที่ 4.19 ซึ่งมีความเกาะเกาะมากกว่า EGM จึงแพร่ออกจากรูพรุนช้ากว่า EGM เมื่อ TS-1 มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ดังนั้นเมื่อ EGD เกิดขึ้นแล้วไม่สามารถแพร่ออกจากรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว จึงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็น EGM ได้มากขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลได้และความเลือกสรรต่อ EGD ลดลง นอกจากนี้ภายในรูพรุนของ TS-1 มีตำแหน่งกรดลิวอิส (Lewis acid site) ที่ช่วยในการเปิดวงเอทิลีนออกไซด์ได้ [20]



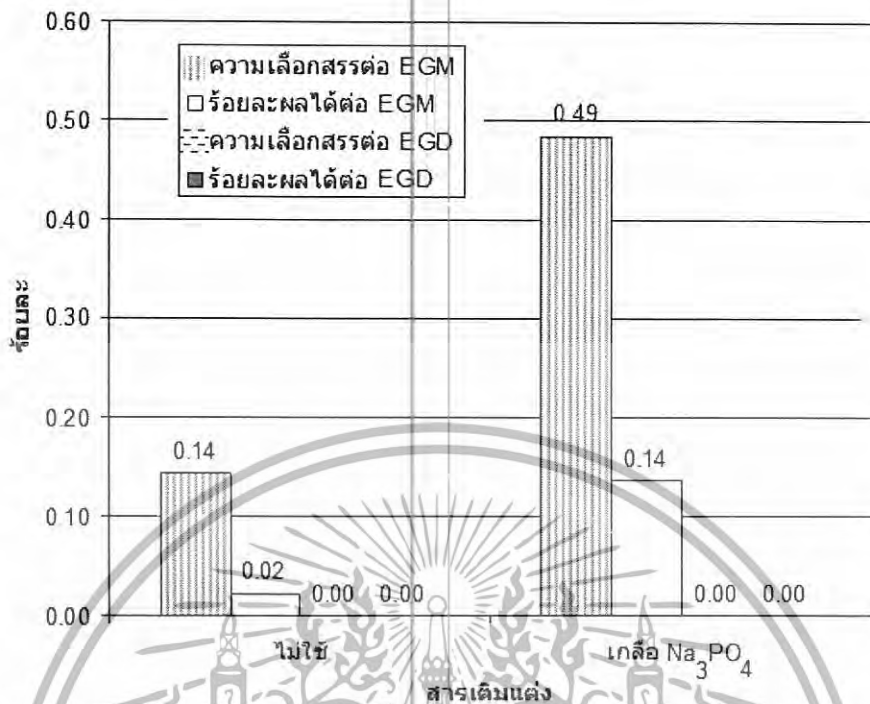
4.3.3 ผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4)

จากการศึกษาผลของผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4) โดยใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 11 และ 12 ตามตาราง 3.2 พบว่าได้ผลดังที่แสดงในภาคผนวก ก (ตาราง 7 ฐ และ ตาราง 1 ฐ) และรูปที่ 4.20



ก) การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ข) ความเลือกสรรและร้อยละผลได้ต่อผลิตภัณฑ์

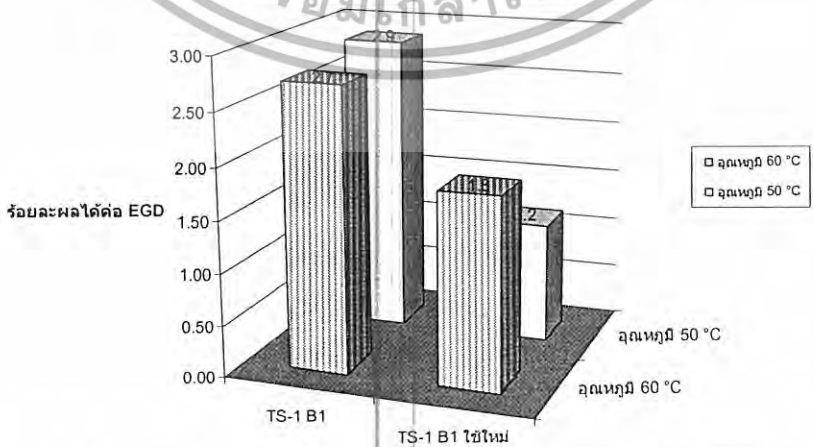
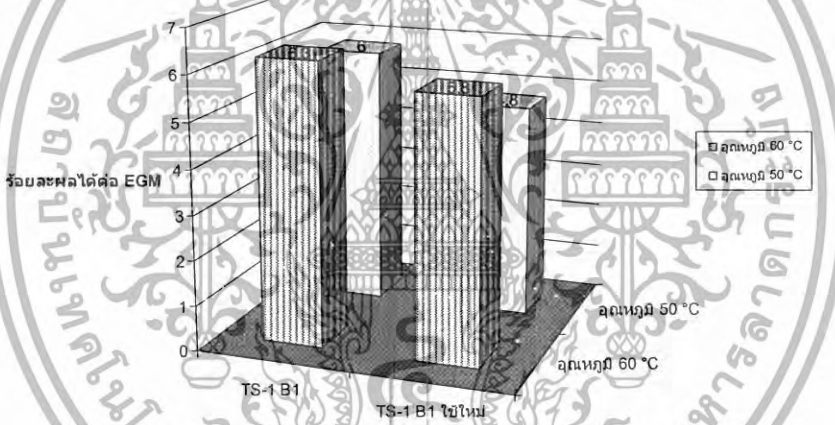
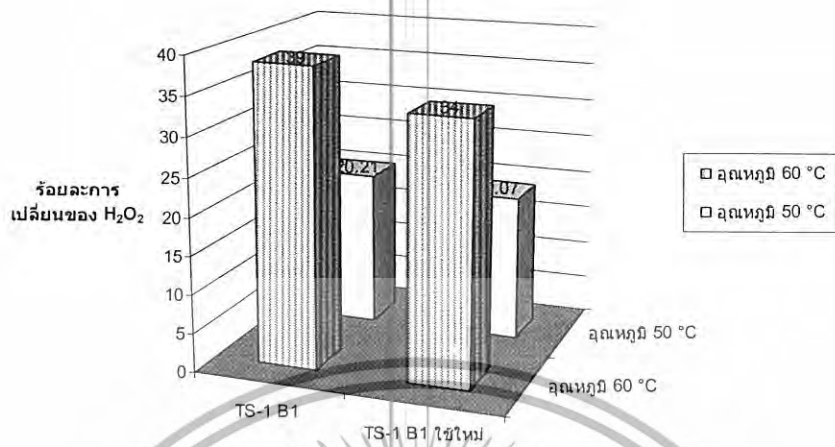
รูปที่ 4.20 กราฟแท่งแสดงผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4) ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา ก) การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 ข) ความเลือกสรรและร้อยละผลได้ต่อผลิตภัณฑ์

จากผลการทดสอบปฏิกิริยาข้างชี้ว่าเกลือฟอสเฟตมีแนวโน้มในการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจาก TS-1 B3 มีขนาดผลึกใหญ่ จึงไม่สามารถแสดงผลของเกลือฟอสเฟตได้อย่างชัดเจน

4.3.4 การนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่

จากการศึกษาผลของการนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่โดยใช้ปฏิกิริยาหมายเลข 4 6 3 และ 7 ตามตาราง 3.2 พบว่าได้ผลดังที่แสดงในภาคผนวก รฐ (ตาราง 6ฐ และ ตาราง 1ฐ) และรูปที่ 4.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

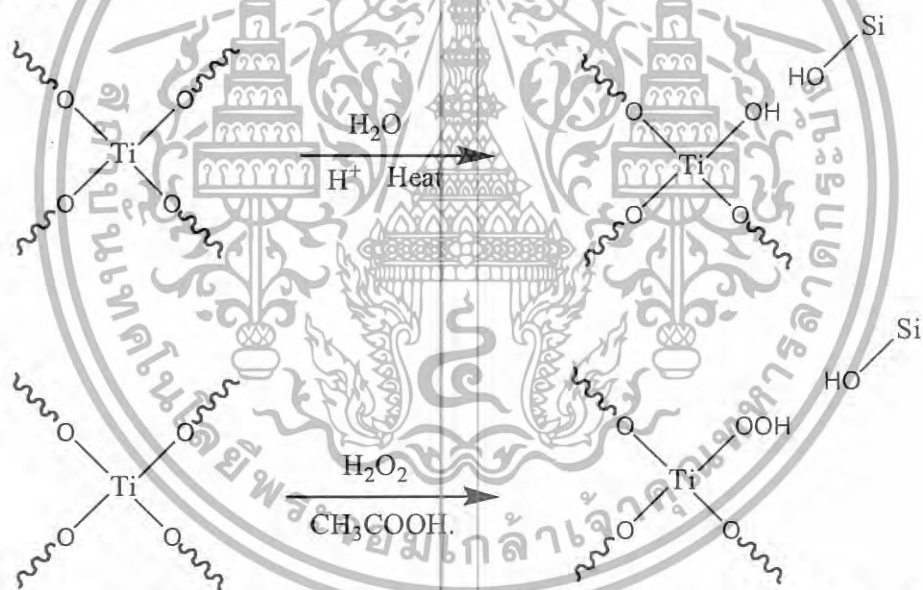


รูปที่ 4.21 กราฟแท่งแสดงผลการนำตัวเร่งซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.21 พบการลดลงของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ซึ่งเป็นเพราะการสูญเสียของไททาเนียมออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ หลักฐานที่แสดงถึงการสูญเสียของไททาเนียมคือตัวเร่งปฏิกิริยามีสีเหลืองเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาซึ่งน่าจะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ไททาเนียม (Hydroperoxo-titanium complex) [10]

สาเหตุของการสูญเสียของไททาเนียมออกจากโครงสร้างน่าจะเกิดจากพันธะ Si-O-Ti สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำหรือตัวทำละลายที่มีโปรตอน (Protic solvent) ได้ที่อุณหภูมิห้อง กลายเป็น Si-OH และ Ti-OH หรือ Ti-OOH ในกรณีที่มี H_2O_2 ในระบบ [24] ปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดได้ดีขึ้นในสภาวะกรดและมีความร้อนซึ่งสามารถโปรโตเนต (Protonated) อะตอมออกซิเจน ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น เมื่อพันธะ Si-O-Ti ถูกตัดขาดมากกว่าหนึ่งพันธะต่ออะตอมของไททาเนียมจะเกิดไททาเนียมอะตอมยึดติด กับโครงสร้างของ TS-1 ด้วยออกซิเจนบริจิสต์น้อยลง และสูญเสียไททาเนียมออกจากโครงสร้างเมื่อพันธะถูกทำลายทั้งหมด ปฏิกิริยาของไททาเนียมในโครงสร้างกับน้ำหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 ปฏิกิริยาของไททาเนียมในโครงสร้างกับน้ำหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้การใช้ H_2O_2 ที่ความเข้มข้นสูงยังเป็นการเพิ่มความเสี่ยงในการเกิดจุดบกพร่อง (Defect) และการสูญเสียของไททาเนียมบางส่วนออกจากโครงสร้าง [24] โดยเฉพาะเมื่อใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายซึ่งจะทำให้เกิดกรดเปอร์อะซิติกที่สามารถทำปฏิกิริยากับไททาเนียมในโครงสร้างได้เร็วกว่า H_2O_2 [10]

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์

การสังเคราะห์และทดสอบสมบัติของไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) โดยใช้เตตระพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นเทมเพลตพบว่าได้ร้อยละผลได้เมื่อเทียบกับน้ำหนักของซิลิกามากกว่า 90% และทดสอบสมบัติกายภาพและเคมีโดยใช้เทคนิคและเครื่องมือต่างๆ สรุปได้ดังนี้

- เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction) โดยใช้แหล่งของรังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha$ พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ทั้งที่สังเคราะห์ได้ ทุกตัวอย่างเหมือนกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MFI ยกเว้น TS-1 A1 จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างตามต้องการ
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) พบผลึกของ TS-1 ทุกตัวอย่างที่ทำการศึกษายกเว้น TS-1 A1
- เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ทำการศึกษาทุกตัวอย่างยกเว้น TS-1 A3 มีพีกขึ้นที่ 950 ถึง 960 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของไททาเนียมรูปทรงสี่หน้าในโครงสร้างที่เป็นตำแหน่งที่ว่างไวของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ
- เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence ; XRF) พบว่าซีโอไลต์ TS-1 A2 มี $\text{Si/Ti} = 41.37$ TS-1 B1 มี $\text{Si/Ti} = 30.86$ TS-1 B2 มี $\text{Si/Ti} = 33.56$ และ TS-1 B3 มี $\text{Si/Ti} = 28.12$
- เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของแข็ง (Autosorb-1) พบว่าซีโอไลต์ TS-1 A2 มีพื้นที่ผิว 428.83 m^2/g TS-1 B1 มีพื้นที่ผิว 496.6 m^2/g
- การทดสอบ TS-1 ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน พบว่าซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่ทำการศึกษาทุกตัวอย่างสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ 4 ชนิดคือ คือ 3-Hexanol 2-Hexanol 3-Hexanone และ 2-Hexanone ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า TS-1 ทุกตัวอย่างที่ทำการศึกษามีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เมื่อเวลาในการตกผลึกนานขึ้น ส่งผลให้ผลึกมีความสมบูรณ์มากขึ้น แต่ได้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกสูงขึ้นทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้นเนื่องจากช่วงการเอกสารถือเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหนี่ยวนำสั้นลง (Induction period) และอัตราเร็วในการตกผลึก (Crystallization rate or Growth rate) สูงขึ้น

5.1.2 การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์

การทดสอบความสามารถของ TS-1 ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ H_2O_2 เป็นตัวออกซิไดส์ที่อุณหภูมิและความดันก๊าซเอทิลีนต่ำสามารถตรวจพบผลิตภัณฑ์สองชนิดคือ EGM และ EGD โดยได้ความเลือกสรรต่อ EGM มากกว่า EGD และความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ทั้งสองรวมกันแล้วประมาณ 20-40%

ผลของสภาวะที่ใช้ดำเนินปฏิกิริยา เมื่อความดันของก๊าซเอทิลีนเพิ่มขึ้นจาก 4 เป็น 8 บาร์ ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการละลายของก๊าซเอทิลีนในตัวทำละลายเพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ $50^{\circ}C$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาเพราะสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีการการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น้อยที่สุด เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง แต่เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของ H_2O_2 เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถสรุปเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา

ขนาดผลึกของ TS-1 ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก กล่าวคือปฏิกิริยาแทบไม่สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อขนาดผลึกใหญ่กว่า 25 ไมครอน แต่ปฏิกิริยาจะเกิดให้ความเลือกสรรต่อ EGD และการเปลี่ยนของ H_2O_2 สูงเมื่อขนาดผลึกเล็กลงจนถึง 5 ไมครอน ปฏิกิริยาขึ้นเปลี่ยนเอทิลีนออกไซด์ไปเป็นโมเลกุลเป้าหมายจะเกิดภายในรูพรุนของซีโอไลต์ เพราะชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ขนาดใหญ่ถูกกำจัดการแพร่ในขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น

เกลือฟอสเฟตมีแนวโน้มในการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจาก TS-1 ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยามีขนาดผลึกใหญ่ จึงไม่สามารถแสดงผลของเกลือฟอสเฟตได้อย่างชัดเจน

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่พบการลดลงของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน ซึ่งอาจเกิดจากสภาวะกรด ส่งผลให้เกิดการสูญเสียไททาเนียมออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ในขนาดนาโนเมตร เนื่องจาก TS-1 ที่มีขนาดนาโนเมตร มักจะแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันหลายชนิดได้ดี
2. ควรตรวจสอบการลดลงของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา TS-1 เชิงปริมาณเมื่อเปลี่ยนแปลงสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน
3. ควรศึกษาแนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกที่เกิดขึ้นทั้งหมด และตรวจสอบว่าการเปลี่ยนเอทิลีนออกไซด์ให้เป็น EGM เกิดผ่านกลไกปฏิกิริยาชนิดใด
4. ควรศึกษาสมบัติกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา เพราะปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับกาถ่ายโอนโปรตอนและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่ออัตราการสลายตัวของ H_2O_2
5. ควรศึกษาผลของเกลือโซเดียมฟอสเฟตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึกเล็กกว่า ที่ทำการทดลองเพื่อให้เห็นผลการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจนมากขึ้น ซึ่งอาจทำให้สามารถพิสูจน์ว่าฟอสเฟตเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาโดยสนับสนุนปฏิกิริยาการเปิดวงเอทิลีนออกไซด์ด้วยกรดอะซิติกและลดบทบาทของน้ำในการเกิดเอทิลีนไกลคอลเป็นจริงหรือไม่ โดยการสังเกตปริมาณของเอทิลีนไกลคอลในระบบหลังจากเกิดปฏิกิริยา ถ้าใช้สภาวะที่เหมาะสมเกลือฟอสเฟตอาจเพิ่มร้อยละได้ให้สูงมากกว่า 90% ได้ นอกจากนี้ควรศึกษาการหลุดของไททาเนียมออกจากโครงสร้างเมื่อใช้เกลือโซเดียมฟอสเฟตเป็นสารเติมแต่งด้วย เนื่องจาก pH ที่สูงขึ้นจากการเติมเกลือซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบสช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับไททาเนียมในโครงสร้างได้ รวมทั้งควรศึกษาผลของเกลือฟอสเฟตในแง่ของการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนไปเป็นเอทิลีนออกไซด์ และการแยกเกลือฟอสเฟตออกจากของผสมปฏิกิริยาหลังจากทำปฏิกิริยา
6. ควรศึกษาความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมระหว่างร้อยละผลได้การสลายตัวของ H_2O_2 และการสูญเสียไททาเนียมออกจากโครงสร้าง
7. เนื่องจาก GC-MS ไม่พบการมีอยู่ของเอทิลีนไกลคอล ดังนั้นจึงควรตรวจสอบเพื่อพิสูจน์การมีอยู่ของเอทิลีนไกลคอลซึ่งอาจเป็นผลพลอยได้ของปฏิกิริยาโดยเทคนิคที่เชื่อถือได้ เช่น H-NMR
8. ควรศึกษาผลของขนาดรูพรุนโดยใช้ไททานิลเกตที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า TS-1 เช่น ไททาเนียมเบต้า ไททาเนียมเอ็มซีเอ็ม-41 ว่ามีผลอย่างไรต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งคาดว่าจะช่วยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น EGD ที่มีความกะาะได้มากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. ควรศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ในเรื่องของความเสถียรต่อกรดและการเพิ่มประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. ตะวัน สุขน้อย, ผ.ศ.ดร., เอกสารประกอบการสอนวิชาซีโอไลต์และสารมีพอรุนที่เกี่ยวข้อง, คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
2. วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, รศ.ดร., ปฏิบัติการเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี, สำนักพิมพ์ ส.ส.ท. 2547.
3. Kirk, Raymond E, **Kirk-Othmer concise encyclopedia of chemical technology**, 3rd ed., John Wiley , New York , 1985.
4. Dyer A., **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, Wiley, New York, 1998.
5. J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", *Solid State Ionics*, 2000, **131**, 175–188.
6. http://elib.suub.unibremen.de/publications/dissertations/EDiss859_krassimir_genov.pdf
7. <http://www.iza-online.org/>
8. J. Zhuang, "Effect of acidity in TS-1 zeolites on product distribution of the styrene oxidation reaction", *Applied Catalysis A: General*, 2004, **258**, 1-6.
9. U. Wilkenh, "Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvents", *Journal of Catalysis*, 2001, **203**, 201–212.
10. T. Sooknoi, J. Limtrakul, "Activity enhancement by acetic acid in cyclohexane oxidation using Ti-containing zeolite catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 2002, **233**, 227-237.
11. D. Srinivas, R. Srivastava, P. Ratnasamy, "Transesterifications over titanosilicate molecular sieves", *Catal. Today*. 2004, **96**,127-133.
12. V. N. Shetti, P. Manikandan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, "Reactive oxygen species in epoxidation reactions over titanosilicate molecular sieves", *Journal of Catalysis*, 2003, **216**, 461–467.
13. R.A. Sheldon, R.S. Downing, "Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production", *Applied Catalysis A: General*, 1991, **189**, 163-183.
14. C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M. Angela, Mantegazza, G. Bellussi, "Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, 2001, **221**, 63–72.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15. G. Busca, "Spectroscopic characterization of Silicalite-1 and Titanium Silicalite-1", *Journal of Catalysis*, 1995, **157**, 482-500.
16. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, **Handbook of zeolite science and technology**, Marcel Dekker, New York, 2003, p 442-447,494-498.
17. G. Li, X. Wang, H. Yan, Y. Liu, X. Liu, "Epoxidation of propylene using supported titanium silicalite catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 2002, **236**, 1-7.
18. A. Corma, M.A.Cambor, P.Esteve, A. Martinez, "Activity of Ti-Beta Catalyst for the Selective Oxidation of Alkenes and Alkanes", *J. Catal.* 1994, **145**, 151.
19. P. Manikandan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, "Reactive oxygen species in epoxidation reactions over titanosilicate molecular sieves", *Journal of Catalysis*, 2003, **216**, 461-467.
20. R. Kumar, M. Sasidharan, "Titanium silicates for carbon-carbon bond formation reactions", *J. Catal.* 2003, **220**, 326-332.
21. A. Corma, R. Garro, J. Primo, "Lewis acid-containing mesoporous molecular sieves as solid efficient catalysts for solvent-free Mukaiyama-type aldol condensation", *J. Catal.* 2005, **220**, 342-350.
22. A. Corma, S. Valencia, "Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite", *J. Catal.* 2003, **215**, 294-304.
23. Q. Zhaoa, X.H. Bao, X.W. Hana, X.M. Liu, D.L. Tan, L.W. Lin, X.W. Guob, G. Lib, X.S. Wang, "Studies on the crystallization process of titanium silicalite-1 (TS-1) synthesized using tetrapropylammonium bromide as a template", *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **66**, 41-50.
24. C. Flego, E. Previde Massara, R. Millini, L. Carluccio, W.O. Parker Jr., G. Bellussi, "Stability of Ti in MFI and Beta structures: a comparative study", *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **30**, 137-144.
25. Gerhartz, Wolfgang, **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5th ed., VCH, Weinheim, c1985-1995.
26. Wittcoff, **Industrial organic chemicals**, 2nd ed., New York, John Wiley, 1996.
27. H. F. Rase, **Handbook of commercial catalyst**, New York, CRC Press, 2000.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

28. H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, "Synthesis of TS-1 using amorphous SiO₂ and its catalytic properties for hydroxylation of phenol in fixed-bed reactor", *Applied Catalysis A: General*, 2005, **293**, 153-161.
29. X. Liu, X. Wang, X. Guo, G. Li, "Effect of solvent on the propylene epoxidation over TS-1 catalyst", *Catal. Today*. 2004, **93-95**, 505-509.
30. M.G. Clerici, P. Ingallina, "Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite", *J. Catal.* 1993, **140**, 71-83.
31. X. Wang, X. Guo, G. Li, "Synthesis of titanium silicalite (TS-1) from the TPABr system and its catalytic properties for epoxidation of propylene", *Catalysis Today*, 2002, **74**, 65-75.
32. L.Y. Chen, G.K. Chuah, S. Jaenicke, "Propylene epoxidation with hydrogen peroxide catalyzed by molecular sieves containing framework titanium", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, **132**, 281-292.
33. M.A. Mantegazza, G. Petrini, G. Spano, R. Bagatin, F. Rivetti, "Selective oxidations with hydrogen peroxide and titanium silicalite catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, **146**, 223-228.
34. D. Prasetyoko, Z. Ramli, "TS-1 loaded with sulfated zirconia as bifunctional oxidative and acidic catalyst for transformation of 1-octene to 1,2 octanediol", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, **241**, 118-125.
35. D. Srinivas, P. Ratnasamy, "Enhancement of chemoselectivity in epoxidation reactions over TS-1 catalysts by alkali and alkaline metal ions", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, **210**, 171-178.
36. T. Sooknoi, V. Chitraruwatkul, "Ammonoximation of cyclohexanone in acetic acid using titanium silicalite-1 catalyst: Activity and reaction pathway", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, **236**, 220-226.
37. D.R.C. Huybrechts, P.A. Jacobs, "Physicochemical and catalytic properties of titanium silicalites", *J. Mol. Catal.* 1992, **71**, 129-147.
38. R.A. van Santen, **Theoretical Heterogeneous Catalysis**, World Scientific, Singapore, 1991.
39. G.N. Vayssilov, R.A. van Santen, "Catalytic Activity of Titanium Silicalites—a DFT Study", *J. Catal.* 1998, **175**, 170.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

40. M.G. Clerici, P.ingallina, "Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite", *J.Catal.* 1993, **140** , 71-83.
41. J. Limtrakul, C. Inntam, T. N. Truong, "Density functional theory study of the ethylene epoxidation over Ti-substituted silicalite (TS-1)", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, **207**, 137-146.
42. Solomons, T.W. Graham, **Organic chemistry**, 8th ed., John Wiley, Danvers, 2004.
43. A. Tuel, "Crystallization of titanium silicalite-1 (TS-1) from gels containing hexanediamine and tetrapropylammonium bromide", *Zeolites*, 1996, **16**, 108-117.
44. Vogel, **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis**, 5th ed. Essex: ELBS/Longman, New York, 1989.
45. J.L. Grieneisen, H. Kessler, E. Fache, A.M. Le Govic, "Synthesis of TS-1 in fluoride medium A new way to a cheap and efficient catalyst for phenol hydroxylation" ,*Micropor.Mesopor.Mater*, 2000, **37**, 379-386.
46. M. G. Clerici, "Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite", *Applied Catalysis*, 1991, **68**, 249-261.
47. F. A. COTTON, **Advanced Inorganic Chemistry**, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1964.
48. T. Sooknoi, "Regioselective alkane oxygenation with H₂O₂ catalyzed by titanosilicalite TS-1", *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2					ปริมาณน้ำจากสาร		
3					แขวนลอยซิลิกา		
4	ปริมาณซิลิกา (กรัม)	2.2	ปริมาณซิลิกา (โมล)	0.0366142	3.3		
5							
6	สูตรเจล	SiO ₂	TiO ₂	TPABr	HDA	H ₂ O	
7	อัตราส่วนโดยโมล	1	0.03	0.175	0.73	41	
8							
9	สาร	SiO ₂ 40 %w/w	TBOT	TPABr	HDA	H ₂ O	รวม
10	ปริมาณสาร (โมล)	0.0366	0.0011	0.0064	0.0267	1.5012	1.5720
11	น้ำหนักโมเลกุล	60.0860	340.3600	266.2600	116.2000	18.0150	
12	ปริมาณสาร (กรัม)	2.2000	0.3739	1.7061	3.1058	27.0438	34.4295
13	สัดส่วนโดยมวลของสต็อกที่ใช้	0.4000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	
14	น้ำหนักของสต็อกที่ใช้ (กรัม)	5.5000	0.3739	1.7061	3.1058	23.7438	34.4295
15							

รูปที่ 1ก ตารางการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

การคำนวณใช้โปรแกรม MS EXCEL® ซึ่งสูตรในเซลล์ที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

แถวที่ 4

$$\text{ปริมาณซิลิกา (โมล)} = \frac{\text{น้ำหนักของซิลิกา}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของซิลิกา}} \quad (D4 = B4/B11)$$

$$\text{ปริมาณน้ำจากสารแขวนลอยซิลิกา} = \text{สัดส่วนโดยมวลของน้ำในสารแขวนลอยซิลิกา} \times \text{น้ำหนักของสารแขวนลอยซิลิกาที่ใช้} \quad (E4 = 0.6 * B14)$$

แถวที่ 10

$$\text{ปริมาณสาร (โมล) ที่ใช้} = \text{อัตราส่วนโดยโมลสารตามสูตรเจลเมื่อเทียบกับ 1 โมลของซิลิกา} \times \text{โมลของซิลิกาที่ใช้} \quad (B10 = B7 * \$D4, C10 = C7 * \$D4, D10 = B7 * \$D4, E10 = B7 * \$E4, F10 = F7 * \$D4)$$

แถวที่ 12 ปริมาณสาร (กรัม) ที่ใช้ = ปริมาณสาร (โมล) ที่ใช้ x น้ำหนักโมเลกุล

$$(B12 = B10 * B11, C12 = C10 * C11, D12 = D10 * D11, E12 = E10 * E11, F12 = F10 * F11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แถวที่ 14

น้ำหนักของสต็อกที่ใช้ (กรัม) = ปริมาณสาร (กรัม) ที่ใช้ - น้ำหนักของสารจากสต็อกอื่นๆ
 สัดส่วนโดยมวลของสารในสต็อกที่ใช้

(B14 =B12/B13, C14 =C12/C13, D14 =D12/D13, E14 =E12/E13, F14 =F12/F13-E4)

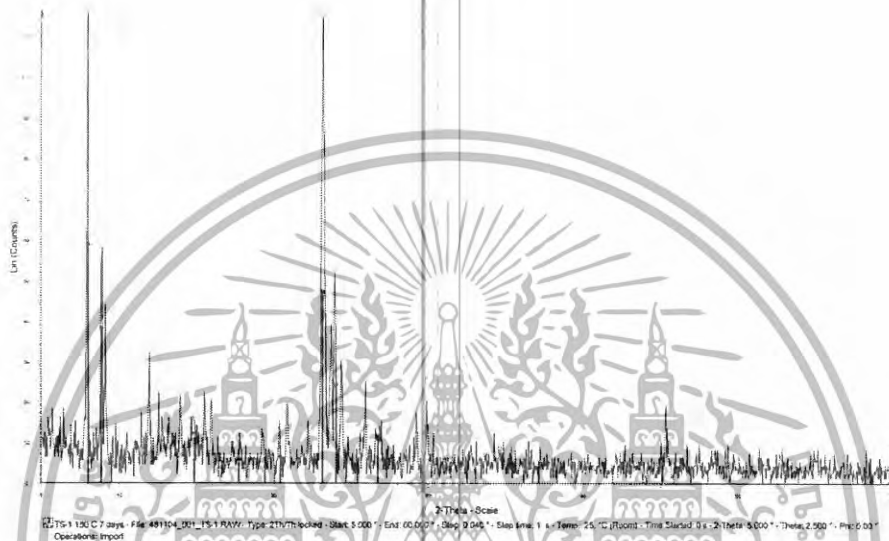
วิธีการใช้งาน

- ป้อนค่าปริมาณซิลิกาในเซลล์ B4 ตามปริมาณซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่ต้องการสังเคราะห์ เนื่องจากองค์ประกอบส่วนใหญ่ (>97%) ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์คือซิลิกา แต่น้ำหนักรวมจะต้องไม่เกิน 35 กรัมโดยประมาณ มิฉะนั้นน้ำหนักเกินความจุของภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง และถ้าน้ำหนักรวมน้อยเกินไปจะทำให้ความดันที่เกิดขึ้นเองภายในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงต่ำ ซึ่งอาจส่งผลต่อผลึกซีโอไลต์ที่ได้
- ได้ข้อมูลน้ำหนักของสารแต่ละชนิด (สต็อก) ที่ใช้จริงในเซลล์ B14 ถึง F14



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้
(X-ray diffraction pattern)



รูปที่ 1ข รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการแคลซิเนชันของ TS-1 B0



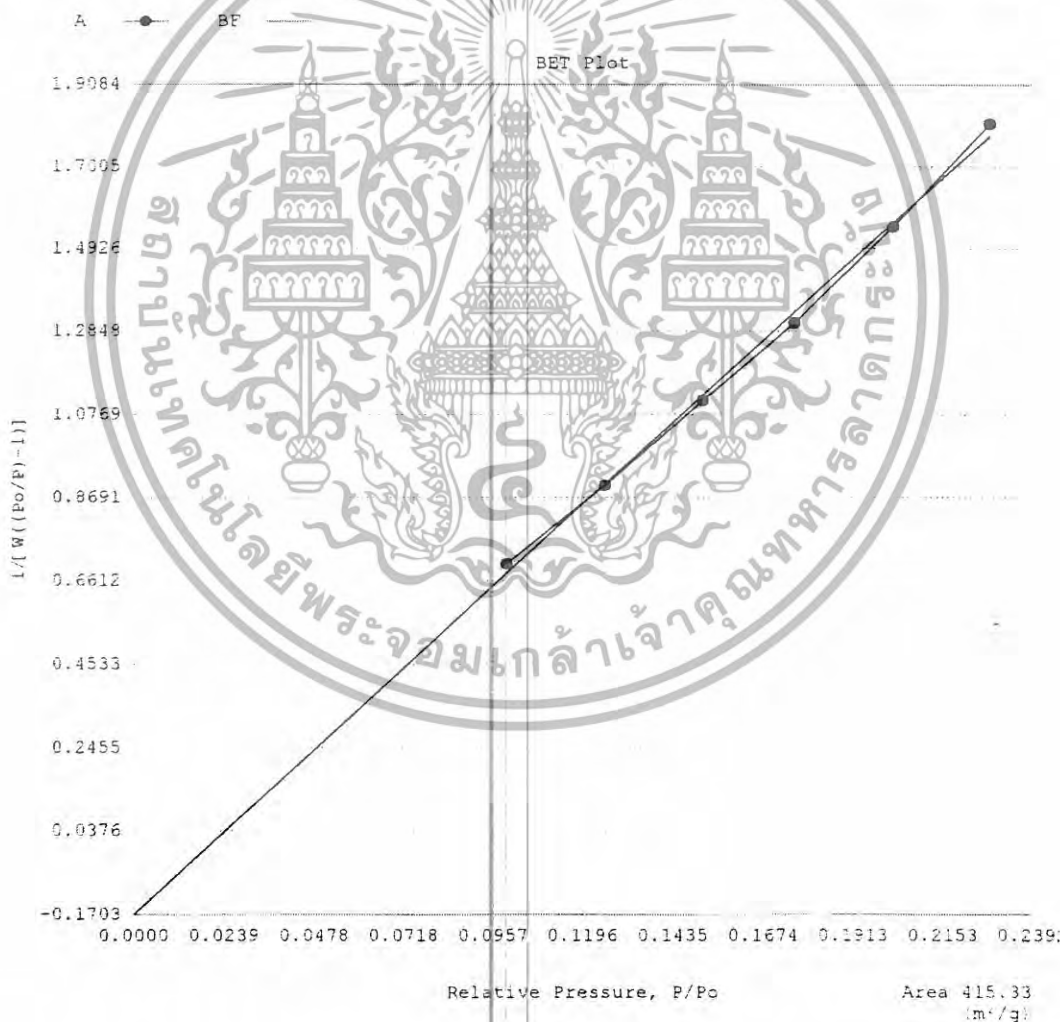
รูปที่ 2ข รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชันของ TS-1 A3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค
พื้นที่ผิวจำเพาะและกราฟ BET
(Surface Area and BET Plot from Gas Adsorption Analyzer)

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

Sample ID	TS-1 A4	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	Cff
Description	BET 11 point	Outgas Time	14.0 hrs	Analysis Time	210.2 min
Comments		P/Po Toler	0	End of Run	03/01/2006 22:0
Sample Weight	0.0279 g	Equil Time	3	File Name	490301_2.RAW
Adsorbate	NITROGEN	Bath Temp.	77.40		
Cross-Sec Area	16.2 A ² /molecule				
NonIdeality	6.580E-05				
Molecular Wt	28.0134 g/mol				
Station #	1				

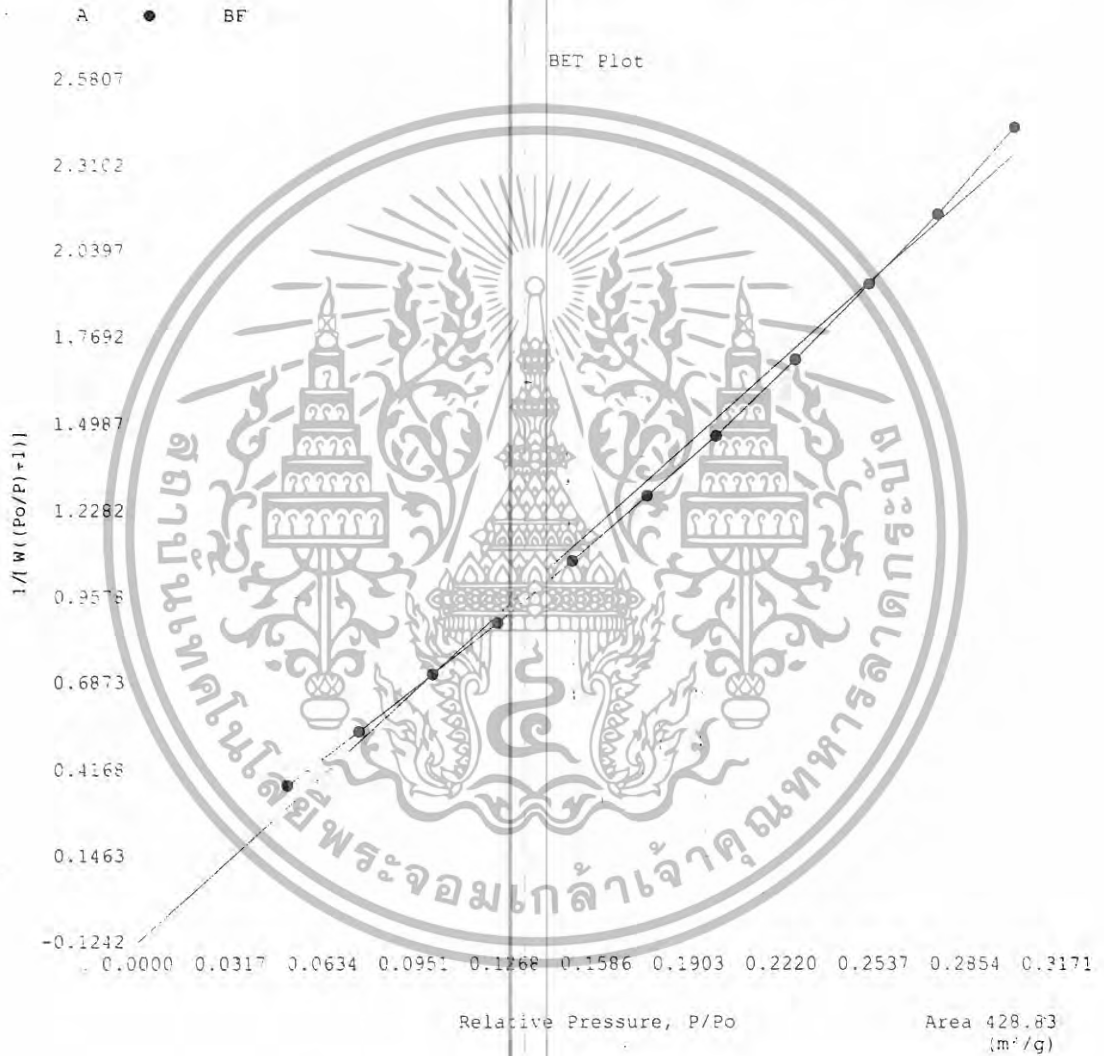


รูปที่ 1ค กราฟ BET และพื้นที่ผิวจำเพาะของ TS-1 B0 ก่อนการล้างกรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Sample ID	TS-1 180- ^o day calcined		
Description	BET 11 point		
Comments			
Sample Weight	0.0329 g	Outgas Temp	350.0 °C
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	18.5 hrs
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	3
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.40
Station #	1	Operator	ying
		Analysis Time	140.3 min
		End of Run	11/12/2005 14:0
		File Name	481112_1.RAW

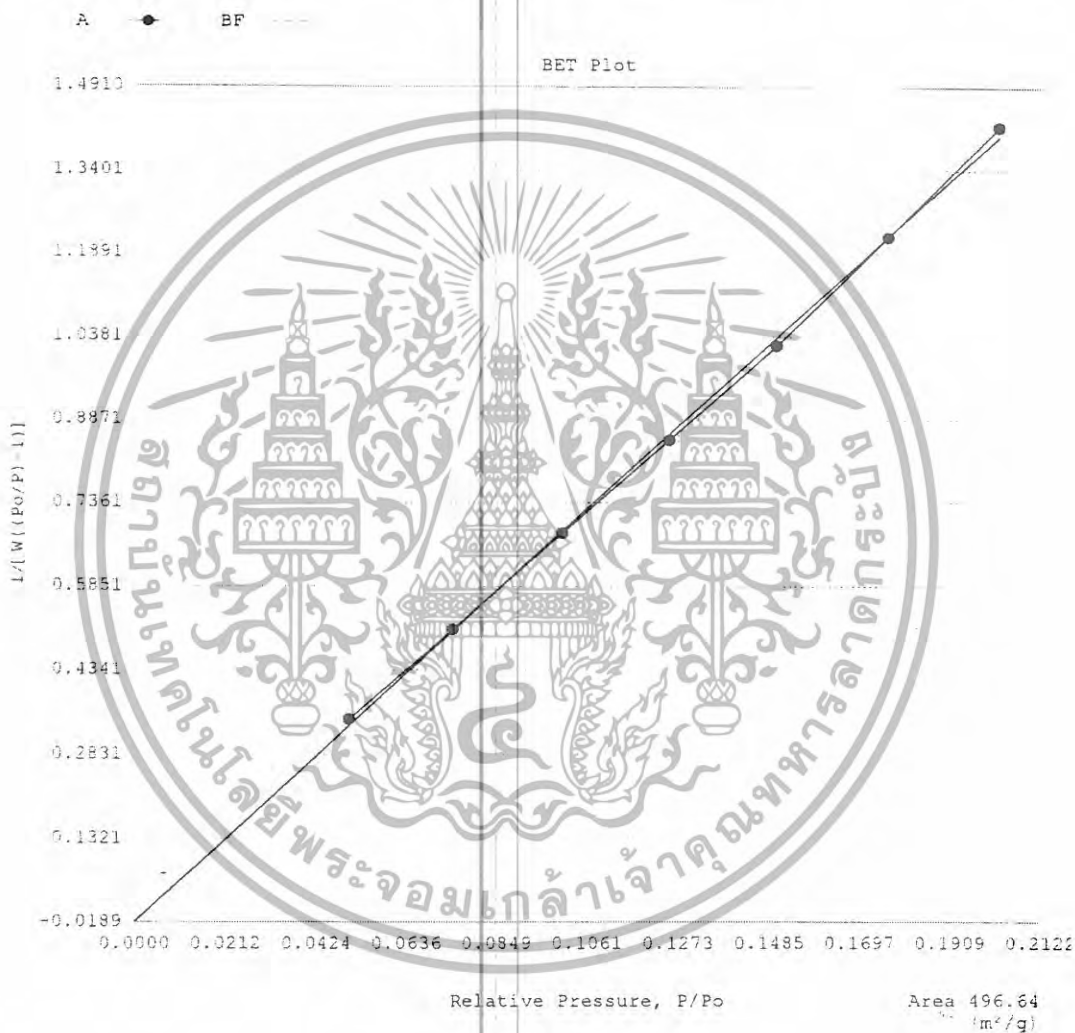


รูปที่ 2ค กราฟ BET และพื้นที่ผิวจำเพาะของ TS-1 B0 หลังการล้างกรดและแคลซิเนชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Sample ID	TS-1 B1				
Description	BET 11 points				
Comments					
Sample Weight	0.0226 g	Outgas Temp	350.0 °C	Operator	Off
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	12.0 hrs	Analysis Time	123.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	02/28/2006 13:5
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	490228_1.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.40		
Station #	1				



รูปที่ 3ค กราฟ BET และพื้นที่ผิวจำเพาะของ TS-1 B1 หลังการล้างกรดและแคลซิเนชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง
ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ
(Elemental Analysis)

ก่อนล้างกรด

O	Si	S	Ti	Compton	Rayleigh	Sum
	81.4 KCps	0.4 KCps	17.6 KCps			
52.8 %	45.1 %	0.0838 %	7.87 %	0.90	1.00	100.00 %

หลังล้างกรด

O	Al	Si	Ti	W	Compton	Rayleigh
	0.2 KCps	84.5 KCps	18.1 KCps	2.4 KCps		
52.6 %	0.140 %	44.9 %	7.85 %	0.136 %	0.91	1.03

Sum
100.00 %

รูปที่ 1ง ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B0 ก่อนและหลังล้างกรด

O	Na	Si	S	Cl	Ca	Ti
	0.2 KCps	68.5 KCps	0.3 KCps	0.4 KCps	0.6 KCps	19.7 KCps
52.2 %	0.713 %	44.0 %	0.0807 %	0.147 %	0.113 %	2.43 %

Compton	Rayleigh	Sum
0.90	1.00	100.00 %

รูปที่ 2ง ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B1

O	Al	Si	Ti	Compton	Rayleigh	Sum
	0.2 KCps	79.4 KCps	21.1 KCps			
52.6 %	0.107 %	44.7 %	2.27 %	0.89	1.00	100.00 %

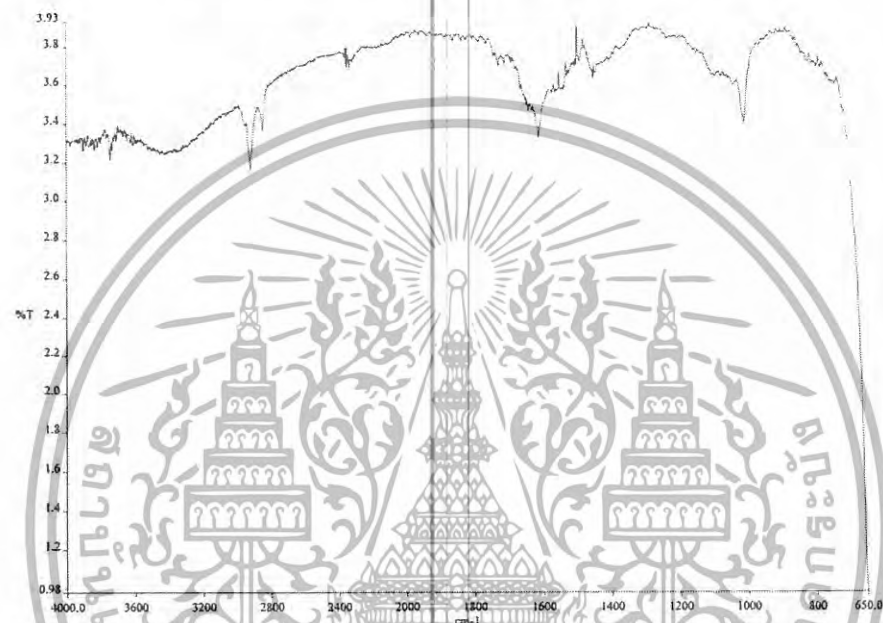
รูปที่ 3ง ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B2

O	Al	Si	Ti	Compton	Rayleigh	Sum
	0.1 KCps	64.0 KCps	20.2 KCps			
52.4 %	0.0795 %	44.4 %	2.69 %	0.89	0.99	100.00 %

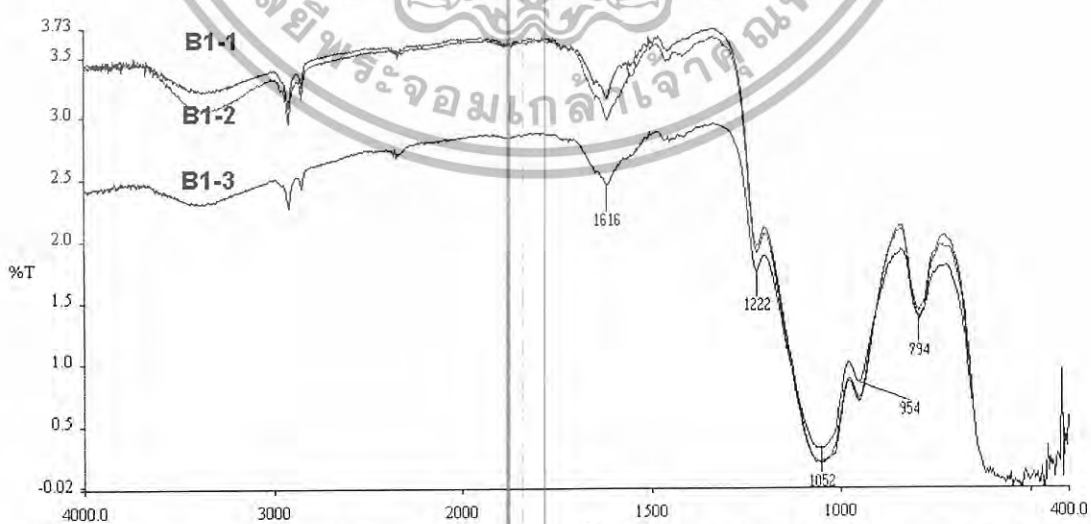
รูปที่ 4ง ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ TS-1 B3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ
ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม
(Fourier Transform Infrared Spectrum)

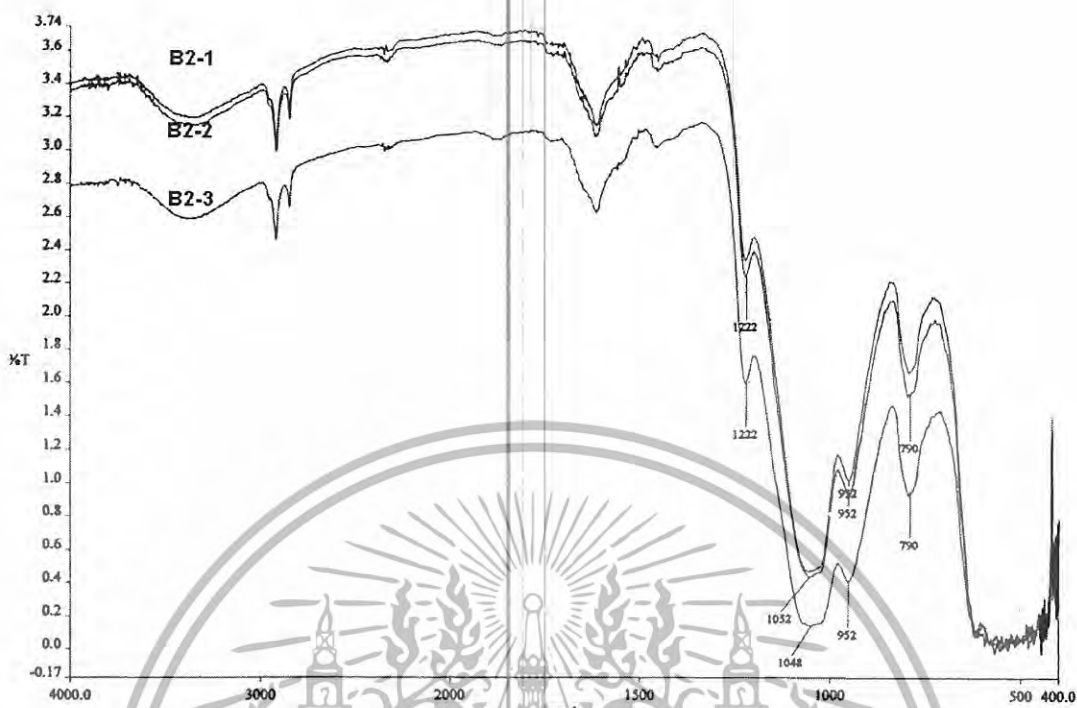


รูปที่ 1จ อินฟราเรดสเปกตรัมของเซลลิวส์ตัวอย่าง (ไม่มีตัวอย่าง)

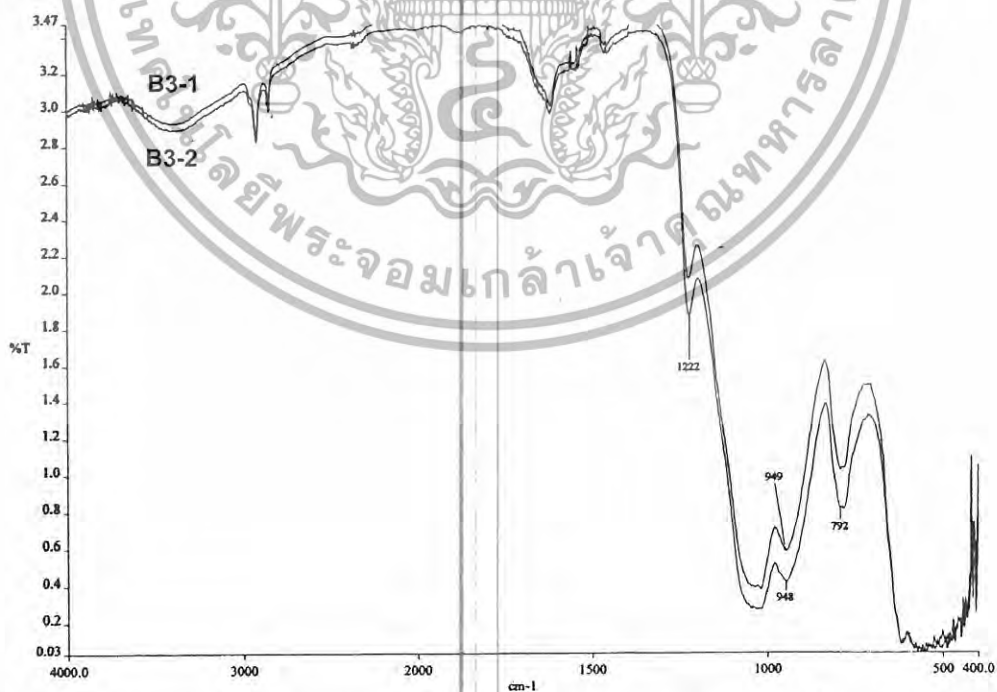


รูปที่ 2จ แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชัน TS-1 B1-1 TS-1 B1-2 และ TS-1 B1-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3จ แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชัน TS-1 B2-1 TS-1 B2-2 และ TS-1 B2-3



รูปที่ 4จ แถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้หลังการแคลซิเนชัน TS-1 B3-1 และ TS-1 B3-2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน

	A	B	C	D	E
1					
2	น้ำหนักของ เฮกเซน กรดอะซิติก และ TS-1	3 505 กรัม			
3	สาร	เฮกเซน	กรดอะซิติก	ตัวเร่งปฏิกิริยา ไททานเนียมซิลิกาไลต์	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 %w/w
4	พารามิเตอร์ที่ใช้				
5	อัตราส่วนโดยมวล	3.7	30	0.27	
6	อัตราส่วนโดยโมล	1			3
7	น้ำหนักโมเลกุล	86.1800	60.0500		34.0000
8	สัดส่วนโดยมวลของสต็อกที่ใช้	1.0000	1.0000	1.0000	0.3011
9	ผลการคำนวณ				
10	น้ำหนักของสต็อกที่ใช้จริง (กรัม)	0.3818	3.0954	0.0279	1.5006
11	น้ำหนักรวม (กรัม) (ขนาดเบดซ์)	5.0056421			

รูปที่ 1จ ตารางการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน

การคำนวณใช้โปรแกรม MS EXCEL[®] ซึ่งสูตรในเซลล์ที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

แถวที่ 10

การคำนวณน้ำหนักของเฮกเซน กรดอะซิติก และ TS-1 ที่ใช้จริง

น้ำหนักของสารที่ใช้จริง = สัดส่วนโดยมวลของสาร x น้ำหนักรวมของเฮกเซน กรดอะซิติก และ TS-1

$$(B10 = \$B\$5 * \$B\$2 / (\$B\$5 + \$C\$5 + \$D\$5), C10 = C5 * \$B\$2 / (\$B\$5 + \$C\$5 + \$D\$5), D10 = D5 * \$B\$2 / (\$B\$5 + \$C\$5 + \$D\$5))$$

น้ำหนักของสต็อกไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้จริง =

(น้ำหนักของสต็อกเฮกเซนที่ใช้ x อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อเทียบกับเฮกเซน x น้ำหนักโมเลกุลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์)

(น้ำหนักโมเลกุลของเฮกเซน x สัดส่วนโดยมวลของสต็อกไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์)

$$(E10 = (B10 * E6 * E7) / (B7 * E8))$$

แถวที่ 11

น้ำหนักรวม = น้ำหนักของสต็อกเฮกเซน กรดอะซิติก TS-1 และน้ำหนักของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้จริง (B11 =SUM(B10:E10))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการใช้งาน

ป้อนค่าน้ำหนักของ เฮกเซน กรดอะซิติก และ TS-1 ลงในเซลล์ B2 ให้ได้น้ำหนักรวมทั้งหมดประมาณ 4 ถึง 5 กรัม (เซลล์ B11) เนื่องจากควรวใส่สารทั้งหมดประมาณครึ่งขวด ปฏิกริยาซึ่งมีขนาด 10 มิลลิลิตร ได้ข้อมูลน้ำหนักของสารแต่ละชนิด (สต็อก) ตามพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทำปฏิกริยาในเซลล์ B10 ถึง E10



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณการเปลี่ยนของเฮกเซน (Conversion of Hexane)

การเปลี่ยนของเฮกเซนคำนวณได้จากสูตร

$$\text{การเปลี่ยนของเฮกเซน} = \frac{(\text{โมลเฮกเซนเริ่มต้น} - \text{โมลเฮกเซนที่เหลือ})}{\text{โมลเฮกเซนเริ่มต้น}} \quad (1ข)$$

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของเฮกเซนในของผสมปฏิกิริยา (Reaction mixture) ด้วยเครื่องก๊าซโครโมโทกราฟีและวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค internal standard
วิธีการวิเคราะห์

- สารมาตรฐานภายใน : ตัวทำละลายกรดอะซิติกที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (สมมติให้ไม่มีการสูญหายของกรดอะซิติกระหว่างทำปฏิกิริยา)
 - สารช่วยผสมให้เป็นเนื้อเดียว : เทอเชียรีบิวทานอล
1. ฉีดของผสมปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาผสมกับเทอเชียรีบิวทานอลในอัตราส่วน 1 : 1 โดยมวลแล้วหา อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของเฮกเซนต่อพื้นที่ใต้พีคของกรดอะซิติก
 2. หาคความเข้มข้นของเฮกเซนจากกราฟมาตรฐานซึ่งพลอตระหว่างพื้นที่เฮกเซน / พื้นที่กรดอะซิติก (แกนตั้ง y) กับความเข้มข้นของเฮกเซนมาตรฐาน (แกนนอน x) หรือสมการเชิงเส้นที่ได้จากกราฟมาตรฐาน ($y = Mx + b$)
 3. คำนวณการเปลี่ยนของเฮกเซนจากสมการ ผ.1

$$\begin{aligned} \text{การเปลี่ยนของเฮกเซน} &= \frac{[(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{เริ่มต้น}} - b]}{M} - \frac{[(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{ที่เหลือ}}]}{M} \\ &= \frac{[(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{เริ่มต้น}} - b]}{M} \\ &= \frac{(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{เริ่มต้น}} - (\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{ที่เหลือ}}}{[(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{เริ่มต้น}} - b]} \end{aligned}$$

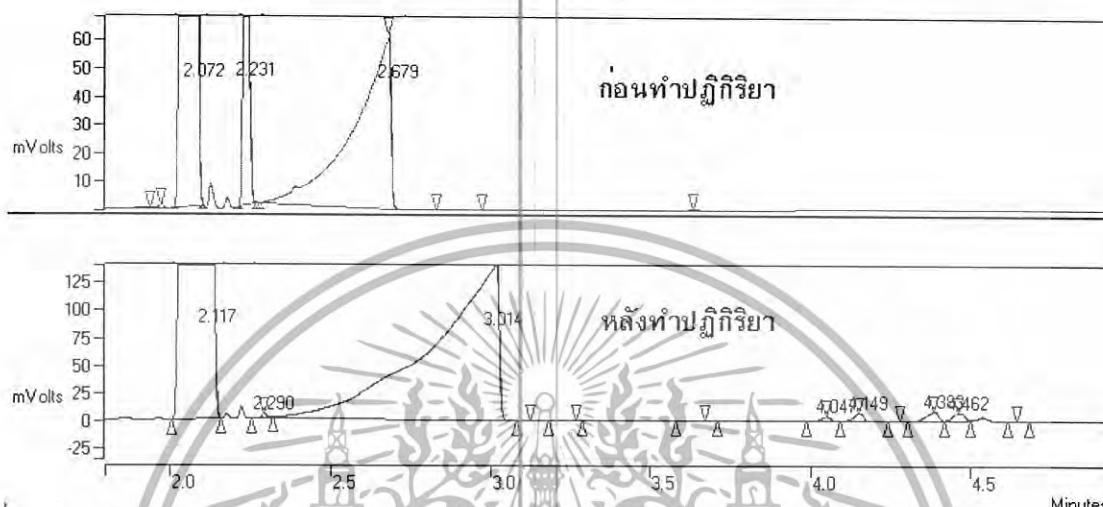
สมมติให้จุดตัดแกนตั้งของกราฟมาตรฐาน (b) หรือสัญญาณรบกวนน้อยมากดังนั้น

$$\text{การเปลี่ยนของเฮกเซน} = \frac{(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{เริ่มต้น}} - (\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{ที่เหลือ}}}{(\text{พื้นที่เฮกเซน} / \text{พื้นที่กรดอะซิติก})_{\text{เริ่มต้น}}} \quad (2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการคำนวณ

จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 B0 ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนและวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีได้ข้อมูลดังที่แสดงในรูปที่ 1x ถึง 3x



รูปที่ 1x โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (*t*-butanol)

Title :
Run File : c:\star\data\3800.44185.run
Method File : d:\varian3800gc\method\toon\toon&ying_db-5new2.mth
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 6/12/48 16:06 Calculation Date: 9/3/49 22:20

Operator :
Workstation : Detector Type: 3800 (10 Volts)
Instrument : Varian Star #1 Bus Address : 44
Channel : Middle = FID Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 5.062 min

** Star Chromatography Workstation (Demo) Version 5.52 ** 05000-1A60-DAE-1BE9 **

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		69.9213	2.072	0.000	1902293	BB	2.3	
2		12.3830	2.231	0.000	336895	BB	0.7	
3		17.6957	2.679	0.000	481434	BB	6.0	
Totals:		100.0000		0.000	2720622			

รูปที่ 2x ข้อมูลพื้นที่ใต้พีกจากโครมาโตแกรม (รูปที่ 1x) ของของผสมปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (*t*-butanol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title :
 Run File : c:\star\data\3800.44188.run
 Method File : d:\varian3800gc\method\toon\toon&ying_db-5ok.mth
 Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 6/12/48 16:58 Calculation Date: 22/2/49 1:42

Operator : Detector Type: 3800 (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 44
 Instrument : Varian Star #1 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Middle = FID Run Time : 5.107 min

** Star Chromatography Workstation (Demo) Version 5.52 ** 05000-1A60-DAE-1BE9 **

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		70.3592	2.117	0.000	5085331	BB	4.8	
2		0.0982	2.290	0.000	7100	BV	1.0	
3		28.7515	3.014	0.000	2078062	VP	11.7	
4		0.0892	4.047	0.000	6450	BV	1.7	
5		0.1940	4.149	0.000	14022	VV	1.7	
6		0.2844	4.383	0.000	20558	PV	2.3	
7		0.2234	4.462	0.000	16148	VB	2.6	
Totals:		99.9999		0.000	7227671			

รูปที่ 3x ข้อมูลพื้นที่ใต้พีกจากโครมาโตแกรม (รูปที่ 1x) ของของผสมปฏิภานหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (*t*-butanol)

จากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยดู t_R (Retention time) ของสารบริสุทธิ์เฮกเซนและกรดอะซิติกเทียบกับ t_R ของแต่ละพีกในโครมาโตแกรมของสารตัวอย่างที่สภาวะเดียวกันพบว่า พีกที่ t_R เท่ากับ 2.3 เป็นเฮกเซนและที่ t_R เท่ากับ 3.0 เป็นกรดอะซิติก ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาการเปลี่ยนของเฮกเซนได้จากสมการ 2x ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเปลี่ยนของเฮกเซน} &= \frac{(336895 / 481434)_{\text{เริ่มต้น}} - (7100 / 2078062)_{\text{ที่เหลือ}}}{(336895 / 481434)_{\text{เริ่มต้น}}} \times 100 \\ &= 99.51 \% \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน

	A	B	C	D	E	F
1						
2						
3	1. ตัวแปรนำเข้า (Input) สำหรับการคำนวณ					
4	ปริมาณกรดอะซิติก (มล.)					
5						
6	146					
7						
8	2. พารามิเตอร์ (Reaction condition)					
9	ความเข้มข้นของ H2O2	ความเข้มข้นของตัวเร่ง	ความเข้มข้นของ Na ₂ PO ₄	ความเข้มข้นของ H2O2 สต็อก	น้ำหนักโมเลกุลของ	ความหนาแน่นของสต็อกไฮโดรเจน
10	ในการทำปฏิกิริยา (โมลาร์)	ปฏิกิริยา TS-1 (กรัม/ลิตร)	(โมลเปอร์เซ็นต์ของกรดอะซิติก)	ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%w/w)	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	เปอร์ออกไซด์ (กรัม/มล.)
11	0.5	12		5	30.11	34
12						1.12
13	3. การคำนวณหาปริมาณของของผสมปฏิกิริยาและปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้					
14						
15	ปริมาณของของผสมปฏิกิริยา (มล.)		ปริมาณของสต็อก H2O2 (มล.)			
16	146.0000	153.3599	7.3599			
17	153.3599	153.7309	7.7309			
18	153.7309	153.7496	7.7496			
19	153.7496	153.7506	7.7506			
20						
21	4. ผลการคำนวณ					
22	ปริมาณของของผสมปฏิกิริยา (มล.)		ปริมาณของสต็อก H2O2 (มล.)			
23	153.7506	153.7506	7.7506			
24						
25	น้ำหนักของสต็อก H2O2 (กรัม)	น้ำหนักของ TS-1 (กรัม)	น้ำหนักของ Na ₂ PO ₄ (กรัม)			
26	8.6807	1.945006969	0.12764363			
27						

รูปที่ 1x ตารางการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน

การคำนวณโดยใช้โปรแกรม MS EXCEL[®] มีรายละเอียดดังนี้

การคำนวณหาปริมาณของของผสมปฏิกิริยาและปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้

การคำนวณเริ่มจากการหาปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ (C16) เมื่อสมมติว่า ปริมาตรของผสมเท่ากับปริมาตรของกรดอะซิติก เมื่อได้ปริมาตรของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วก็บวกเข้ากับปริมาตรของกรดอะซิติกได้เป็นปริมาตรของของผสม (B16 =A\$16+C16) จากนั้นจึงเริ่มวนลูปหาปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ใหม่ (C17) เมื่อสมมติว่า ปริมาตรของผสมเท่ากับปริมาตรของของผสมที่หาได้ในครั้งแรก (A17 =B16) แล้วก็บวก ปริมาตรของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ครั้งที่ 2 เข้ากับปริมาตรของกรดอะซิติกได้เป็นปริมาตรของ ของผสมครั้งที่ 2 (B17 =A\$16+C17) คำนวณวนไปเรื่อยๆ(แถวที่ 18 และ 19) จนได้ปริมาตร ของของผสมครั้งที่ (แถวที่ 23, A23= B23) โดยหาปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้จาก สูตร

$$\text{ปริมาตรของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (มล.)} = \frac{(\text{Conc. ของ H}_2\text{O}_2 \text{ ในการทำปฏิกิริยา (M)} \times \text{ปริมาตรของของผสมปฏิกิริยา (มล.)} \times \text{MW ของ H}_2\text{O}_2)}{1000 \times \rho \text{ ของสต็อก H}_2\text{O}_2 \text{ (กรัม/มล.)} \times \text{Conc. ของสต็อก H}_2\text{O}_2 \text{ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (\%w/w) / 100}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แถวที่ 16 A16 =A5, B16 =A\$16+C16, C16 = $\frac{\$A\$11*A16*\$E\$11}{(1000*\$F\$11*\$D\$11/100)}$

แถวที่ 17 A17 =B16, B17 =A\$16+C17, C17 = $\frac{\$A\$11*A17*\$E\$11}{(1000*\$F\$11*\$D\$11/100)}$

แถวที่ 18 A18 =B17, B18 =A\$16+C18, C18 = $\frac{\$A\$11*A18*\$E\$11}{(1000*\$F\$11*\$D\$11/100)}$

แถวที่ 19 A19 =B18, B19 =A\$16+C19, C19 = $\frac{\$A\$11*A19*\$E\$11}{(1000*\$F\$11*\$D\$11/100)}$

แถวที่ 23 A23 =B19, B23 =A\$16+C23, C23 = $\frac{\$A\$11*A23*\$E\$11}{(1000*\$F\$11*\$D\$11/100)}$

แถวที่ 26

น้ำหนักของสต็อก H₂O₂ (กรัม) = ปริมาตรของสต็อก H₂O₂ (มล.) x ρ ของสต็อก

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (กรัม/มล.) (A26 =C23*F11)

น้ำหนักของ TS-1 (กรัม) = ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 (กรัม/ลิตร) x ปริมาตรของของผสมปฏิกิริยา (มล.) / 1000 (B26 =B11*A23/1000)

น้ำหนักของ Na₃PO₄ (กรัม) =

(ปริมาตรกรดอะซิติก (มล.) x Conc. ของ Na₃PO₄ (โมลเปอร์เซ็นต์ของกรดอะซิติก) x

ρ ของสต็อกกรดอะซิติก x น้ำหนักโมเลกุลของ Na₃PO₄)

(100 x น้ำหนักโมเลกุลของกรดอะซิติก)

(C26 = (A6*C11*1.05*163.94)/(100*60.05))

วิธีการใช้งาน

- ป้อนค่าปริมาตรกรดอะซิติกลงในเซลล์ A5 ให้ได้ปริมาตรรวมทั้งหมดไม่ต่ำกว่า 120 มล.(เซลล์ A23, B23) มิฉะนั้นใบพัดปั่นกวนของเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกิริยาไม่ปั่นของผสมปฏิกิริยา
- คำนวณแบบวนลูบจนกระทั่งคอลัมน์ A เท่ากับ B
- ได้ข้อมูลน้ำหนักของสารแต่ละชนิด (สต็อก) ตามพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในเซลล์ A26 ถึง C26 และ A26 ถึง C26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฅ
การกำหนดหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 %w/w มีรายละเอียดดังนี้

นำข้อมูลที่ได้จากไทเทรตอันประกอบด้วย

- ปริมาตรของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ หักลบเบสลงค์ (ลบ.ซม.) และความเข้มข้นของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N)
- ปริมาตรของไทเทรนต์ (Tritand) (ลบ.ซม.)
- จำนวนเท่าที่เจือจาง
- น้ำหนักของสารละลายสต็อก H_2O_2 30% w/w ในสารตัวอย่าง และปริมาตรสารตัวอย่าง (ลบ.ซม.)

แล้วนำไปคำนวณสูตรตั้งแต่ 1 ถึง 7

1. ปริมาตรของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ หักลบเบสลงค์ (ลบ.ซม.) = ปริมาตรของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเจือจาง (ลบ.ซม.)

- ปริมาตรของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสลงค์ (ลบ.ซม.)

2. ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเจือจาง (M) = ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ x ปริมาตรของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ หักลบเบสลงค์ (ลบ.ซม.)

ปริมาตรของไทเทรนต์ (Tritand) (ลบ.ซม.) x 2

3. จำนวนเท่าที่เจือจาง = ขนาดของขวดปริมาตรที่ใช้เจือจาง (ลบ.ซม.)

ปริมาตรสารตัวอย่างที่เปดมาเจือจาง (ลบ.ซม.)

4. ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (M) = ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเจือจาง (M) x จำนวนเท่าที่เจือจาง

5. โมลของ H_2O_2 ในสารละลายสต็อก H_2O_2 30% w/w = ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (M) x ปริมาตรสารตัวอย่าง (ลบ.ซม.) /1000

6. น้ำหนักของ H_2O_2 ในสารละลายสต็อก H_2O_2 30% w/w (กรัม) = โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายสต็อก H_2O_2 30% w/w x MW ของ H_2O_2

7. ร้อยละโดยมวลที่แน่นอนของสารละลายสต็อก H_2O_2 = $\frac{\text{น้ำหนักของ } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ ในสารละลายสต็อก } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 30\% w/w (กรัม)} \times 100}{\text{น้ำหนักของสารละลายสต็อก } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 30\% w/w ในสารตัวอย่าง (กรัม)}}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ญ

การคำนวณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เอทิลีนและกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การคำนวณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์สามารถทำได้โดยนำผลการวิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (พื้นที่ใต้พีกของโครมาโตแกรม) มาคำนวณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ในของผสมปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคสารมาตรฐานภายใน (Internal Standard) ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณ H_2O_2 ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยานั้นสามารถวิเคราะห์ได้จากการไทเทรตแบบไอโอดิเมตรี (Iodimetry) จากนั้นจึงคำนวณหาตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ประเมินความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสูตรดังนี้

- การคำนวณการเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ร้อยละการเปลี่ยนของ $\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{(\text{โมลเริ่มต้น } \text{H}_2\text{O}_2 - \text{โมลที่เหลือ } \text{H}_2\text{O}_2)}{\text{โมลเริ่มต้น } \text{H}_2\text{O}_2} \times 100$

- การคำนวณร้อยละความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ร้อยละความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ = $\frac{\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{การเปลี่ยนของ } \text{H}_2\text{O}_2}$

- การคำนวณประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ประสิทธิภาพการใช้ $\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{โมลรวมผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}}{\text{โมลเริ่มต้น } \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{การเปลี่ยนของ } \text{H}_2\text{O}_2} \times 100$

- การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ H_2O_2 จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ $\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์}}{\text{จำนวนโมลของ } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ เริ่มต้น}} \times 100$

- การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับเอทิลีน

- ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับเอทิลีน = $\frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์}}{\text{จำนวนโมลของเอทิลีนเริ่มต้น}} \times 100$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. การคำนวณการเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

A	B	C	D	E
1				
2	1. ตัวแปรนำเข้าจากการทดลอง			
3	ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน	ปริมาณของสารตัวอย่างอ้างอิง	ปริมาณของสารมาตรฐานไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของสารมาตรฐาน
4	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (โมลลิต) (N)	(โมลลิต) (คน.ชม.)	ที่ใช้ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างอ้างอิง	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
5	0.0999	25.00	15.500	0.125
6				15.375
7	2. ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง			
8	ความเข้มข้นของ	ตัวอย่างในขวดที่ปริมาตรยวดยิ่ง 250 ml.	ปริมาณของสารตัวอย่างที่ไปเป็นตัวอย่าง (ml)	
9	สารตัวอย่างอ้างอิง (N)	จากสารตัวอย่างหนัก (กรัม)		
10	0.0307	10	25.0	
11				
12	ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง			
13	(Reaction mixture) (N)			
14	0.3072			
15				
16	3. ข้อมูลจากการทำปฏิกิริยา			
17	น้ำหนักของสาร H ₂ O ₂ (กรัม)	ปริมาตรของของผสมปฏิกิริยา (มล.)	ความเข้มข้นของ H ₂ O ₂ สกัด	
18		161.2100	ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (คน.ชม.)	
19	9.118		30.11	
20				
21	4. ผลการคำนวณ			
22	นิลของ H ₂ O ₂ เริ่มต้น	นิลของ H ₂ O ₂ ที่เหลือ	การเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	
23	0.0807	0.0495	38.67025486	

รูปที่ 1 ยู ตารางการคำนวณการเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณโดยใช้โปรแกรม MS EXCEL® มีรายละเอียดดังนี้

แถวที่ 10

ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเจือจาง (N) = (ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ x ปริมาตรของสารมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (A10 = $(A5 * E5) / (B5 * 2)$)

(ปริมาตรของสารตัวอย่างเจือจาง x 2)

แถวที่ 14 ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเจือจาง (N) x จำนวนเท่าของการเจือจาง (A14 = $A10 * B10$)

แถวที่ 15 โมลของ H_2O_2 เริ่มต้น = น้ำหนักของสต็อก H_2O_2 (กรัม) x ความเข้มข้นของ H_2O_2 สต็อกที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (%w/w) (A23 = $A19 * C19 / (100 * 34)$)
(100 x น้ำหนักโมเลกุลของ H_2O_2)

โมลของ H_2O_2 ที่เหลือ = (ปริมาตรของผสมปฏิกิริยา (มล.) x ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง) / 1000 (B23 = $B19 * A14 / 1000$)

ร้อยละการเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ = (โมลของ H_2O_2 เริ่มต้น - โมลของ H_2O_2 ที่เหลือ) x 100 (C23 = $(A23 - B23) / A23 * 100$)

โมลของ H_2O_2 เริ่มต้น

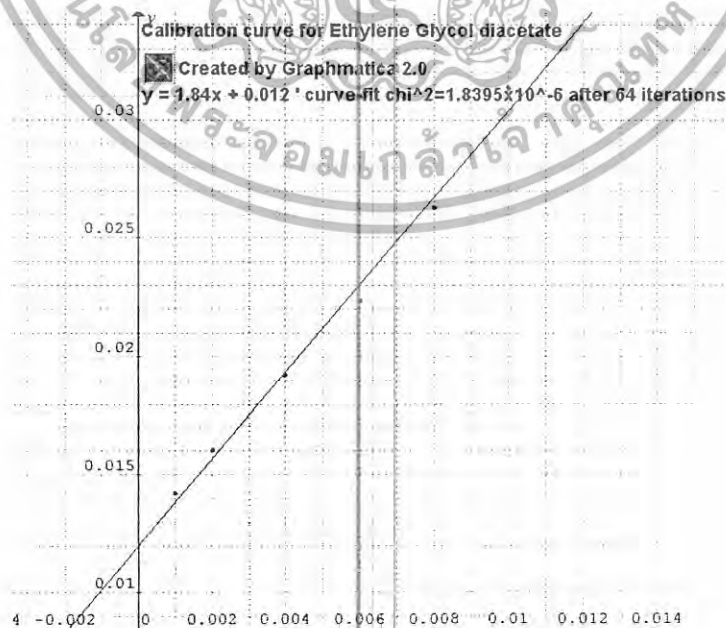
2. การคำนวณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์โดยเทคนิค Internal Standard

▪ วิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค Internal Standard

สารมาตรฐานภายในที่ใช้คือ นอร์มอลบิวทิลอะซิเตต (n-butyl acetate) ซึ่งมีสมบัติคล้ายกันกับตัวอย่างและมีพีคแยกออกจากพีคอื่นอย่างชัดเจน โดยเติมสารมาตรฐานภายในลงในไปในทุกๆ ตัวอย่างในปริมาณที่เติมลงไปแล้วให้พื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายในใกล้เคียงกันกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) และใช้ปริมาณเท่าๆ กันทุกตัวอย่าง ซึ่งในการทดลองได้ใส่ลงไปให้มีปริมาณของสารมาตรฐานภายในเท่ากับ 0.15 %w/w ของสารตัวอย่าง (Sample) แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีและเก็บข้อมูลอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ต่อพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายในเพื่อนำไปหาความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน

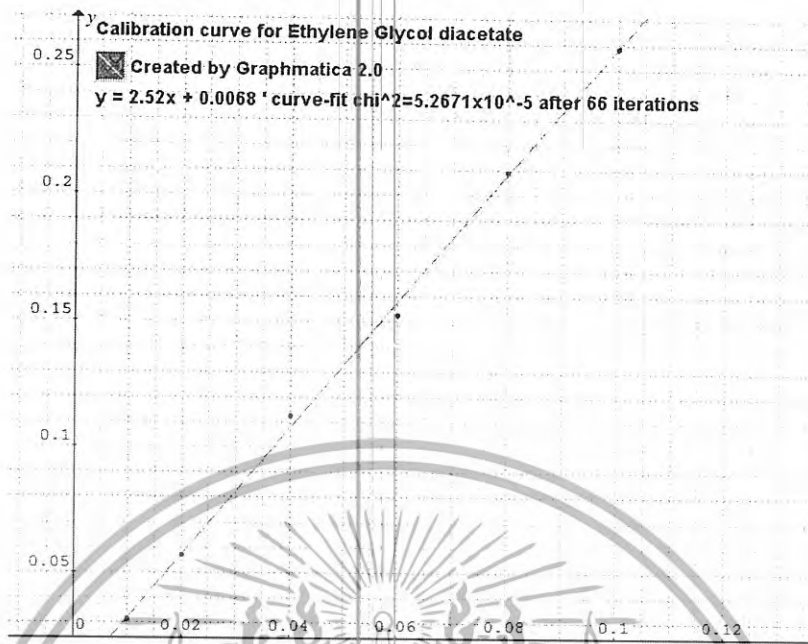
▪ การสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมสารมาตรฐานของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ให้ครอบคลุมความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่างแล้วเติมสารมาตรฐานภายในเท่ากับ 0.15 %w/w เช่นเดียวกันกับที่เติมในตัวอย่างโดยคำนึงถึงการเจือจางเมื่อเติมสารมาตรฐานภายในให้มีการเจือจางเท่าๆ กันทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีและเก็บข้อมูลอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ต่อพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายใน แล้วสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนดังกล่าวกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ที่เตรียมได้โดยใช้ข้อมูลจากตาราง 4ง และฟิตเคิร์ฟ (Fit-curve) โดย Graphmatica

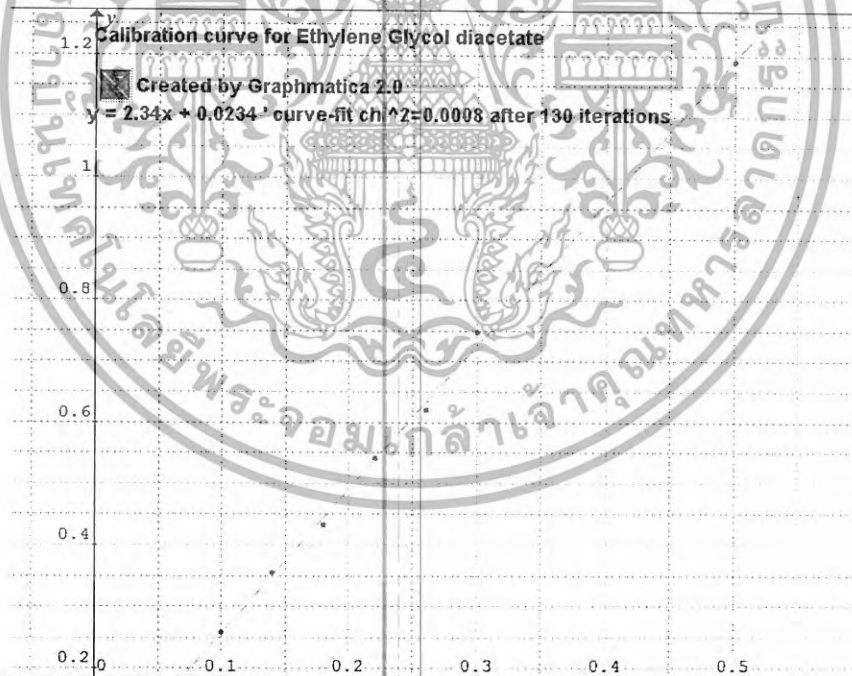


ก) 0.001-0.01 %w/w

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

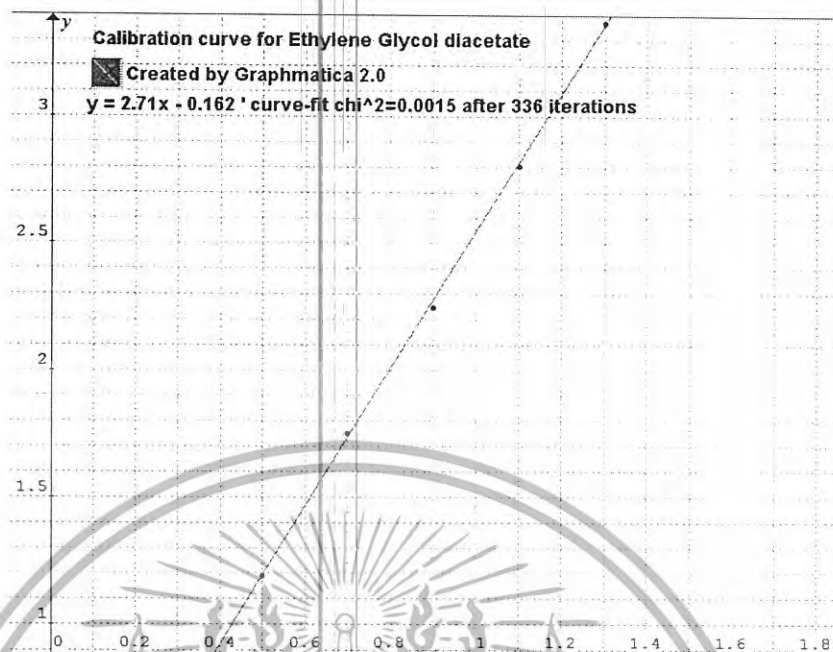


ข) 0.01-0.1 %w/w



ค) 0.1-0.5 %w/w

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ง) 0.5-1.3 %w/w

รูปที่ 2 ฎ กราฟมาตรฐานเมื่อแกนนตั้งคืออัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของ EGD ต่อพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายใน และแกนนอนคือ ความเข้มข้น (%w/w) สำหรับการวิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้น (%w/w) ก) 0.001-0.01 ข) 0.01-0.1 ค) 0.1-0.5 ง) 0.5-1.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

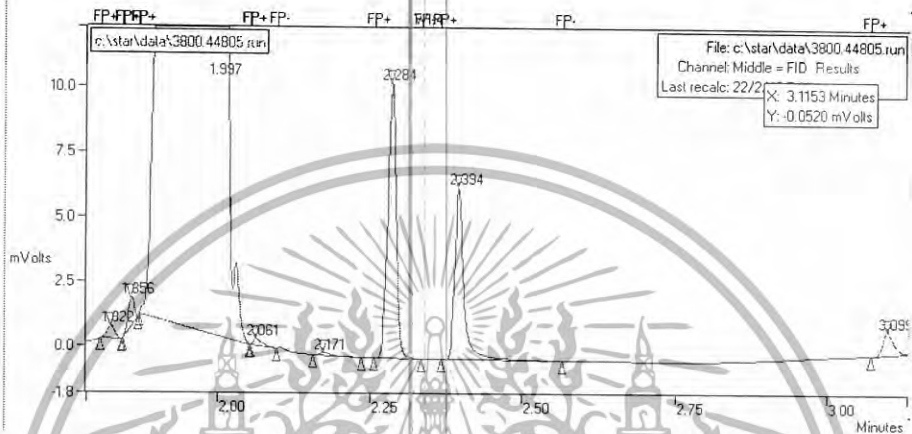
ตาราง 1 ญ ตารางข้อมูลสำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการศึกษาความเข้มข้นของ EGD และ EGM ในช่วงความเข้มข้น (%w/w) 0.001 - 1.3

จุดที่	Conc. EGD (%w/w)	A มาตรฐานภายใน			A EGD			A EGD / A มาตรฐานภายใน		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0.001	16232	16365	16377	230	234	233	0.01417	0.01430	0.01423
2	0.002	16045	15876	14680	256	257	235	0.01596	0.01619	0.01601
3	0.004	15965	15578	14852	300	310	281	0.01879	0.01990	0.01892
4	0.006	14261	14987	15887	331	325	351	0.02321	0.02169	0.02216
5	0.008	14012	18456	14470	391	440	393	0.02790	0.02384	0.02716
6	0.01	13295	14381	15461	452	439	480	0.03249	0.03053	0.03105
7	0.02	13027	12239	14194	746	687	812	0.05727	0.05613	0.05721
8	0.04	10582	9847	11873	1204	1067	1367	0.11378	0.10836	0.11514
9	0.06	12722	9500	11676	1870	1393	1920	0.14699	0.14663	0.16444
10	0.08	9728	10837	11830	2019	2258	2501	0.20755	0.20836	0.21141
11	0.1	8908	7352	8796	2218	2007	2241	0.24899	0.27299	0.25477
12	0.14	8855	10577	10517	2996	4063	3589	0.33834	0.38414	0.34126
13	0.18	8550	10038	9825	3773	4307	4192	0.44129	0.42907	0.42667
14	0.22	6155	9128	9635	3243	5118	5181	0.52689	0.56069	0.53773
15	0.26	13895	8798	9272	8566	5600	5667	0.61648	0.63651	0.61119
16	0.3	8299	7141	6885	6251	5211	5078	0.75322	0.72973	0.75961
17	0.5	8948	9061	5690	9768	11469	6902	1.09164	1.26575	1.21301
18	0.7	8087	5647	8089	14419	9560	14419	1.78299	1.69293	1.78254
19	0.9	7089	6511	6101	15871	14979	13443	2.23882	2.30057	2.20341
20	1.1	6802	4921	6789	19229	19539	19188	2.82896	2.75127	2.82634
21	1.3	6185	9386	3765	20818	32213	12484	3.36589	3.43203	3.31580

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟีและเก็บข้อมูลอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ต่อพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายในดังแสดงในรูปที่ 4



ก) โครมาโตแกรม

Title :
 Run File : c:\star\data\3800.44805.run
 Method File : d:\varian3800gc\method\toon\toon&ying_db-5ok.mth
 Sample ID : Manual Sample
 Injection Date: 22/2/49 5:03 Calculation Date: 22/2/49 5:11
 Operator : Detector Type: 3800 (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 44
 Instrument: Varian Star #1 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Middle = FID Run Time : 3.167 min
 ** Star Chromatography Workstation (Demo) Version 5.52 ** 05000-1A60-DAE-1BE9 **
 Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (%)	Ret Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		0.4120	0.702	0.000	11130	BB	8.1	
2		0.0164	1.822	0.000	442	BB	0.8	
3		0.0310	1.856	0.000	838	BB	0.9	
4		98.8405	1.997	0.000	2670120	BB	2.4	
5		0.0093	2.061	0.000	251	BB	0.7	
6		0.0052	2.171	0.000	139	BB	0.6	
7		0.3830	2.284	0.000	10348	BB	0.9	
8		0.2605	2.394	0.000	7037	BB	0.8	
9		0.0421	3.099	0.000	1138	BB	1.1	
Totals:		100.0000		0.000	2701443			

ข) ข้อมูลพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโตแกรม

รูปที่ 3 ญ โครมาโตแกรมและข้อมูลพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดย GC-MS พบว่าพีคที่ t_R เท่ากับ 2.28 เป็นนอร์มอล บิวทิลอะซีเตต t_R เท่ากับ 2.39 เป็น EGM และ t_R เท่ากับ 3.09 เป็น EGD (รูปที่ 3ณู) จากข้อมูล ดังกล่าวพบว่า

$$A_{EGM} / A_{\text{สารมาตรฐานภายใน}} = 0.6800$$

$$A_{EGD} / A_{\text{สารมาตรฐานภายใน}} = 0.1099$$

เมื่อแทนค่าลงในสมการกราฟมาตรฐานทั้งสองสมการจะได้ ความเข้มข้นของ EGM ในของผสมปฏิกิริยา 0.2806 %w/w ความเข้มข้นของ EGD ในของผสมปฏิกิริยา 0.0409 %w/w

3. การคำนวณหาตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ประเมินความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ความเข้มข้นของ H_2O_2 เริ่มต้น = 0.500 M หรือ 1.5179 %w/w

น้ำหนักโมเลกุลของ EGM = 104.10 กรัม/โมล

น้ำหนักโมเลกุลของ EGD = 146.14 กรัม/โมล

น้ำหนักโมเลกุลของ H_2O_2 = 34 กรัม/โมล

ปริมาตรของของผสมปฏิกิริยา = 161.2144 ml

ความดันก๊าซเอทิลีน = 4 บาร์

อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา = 333 K

น้ำหนักของของผสมปฏิกิริยา = 158.0213 กรัม

การเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

การเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ = 38.670 %

นำค่าต่างๆ ไปคำนวณร้อยละความเลือกสรร ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 และผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ H_2O_2 ต่อไป

● การคำนวณประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2 จากปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

$$\text{ประสิทธิภาพการใช้ } H_2O_2 = \frac{\text{โมลรวมผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}}{\text{โมลเริ่มต้น } H_2O_2 \times \text{การเปลี่ยนของ } H_2O_2} \times 100$$

$$= \frac{(\text{Conc. ของ EGM (\%w/w)} / \text{MW ของ EGM}) + (\text{Conc. ของ EGD (\%w/w)} / \text{MW ของ EGD})}{(\text{Conc. ของ } H_2O_2 \text{ เริ่มต้น (\%w/w)} / \text{MW ของ } H_2O_2) \times \text{การเปลี่ยนของ } H_2O_2} \times 100$$

$$= \frac{(0.2806 \% / 104.10 \text{ g/mol}) + (0.0409 \% / 146.14 \text{ g/mol}) \times 100}{(1.5179 \% / 34 \text{ g/mol}) \times (38.670 \% / 100)}$$

$$= 17.23 \%$$

$$= 17.23 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ H_2O_2 จากปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ } H_2O_2 = \frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์}}{\text{จำนวนโมลของ } H_2O_2 \text{ เริ่มต้น}} \times 100$$

ตัวอย่าง

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของ EGM เทียบกับ } H_2O_2 &= \frac{\text{จำนวนโมลของ EGM}}{\text{จำนวนโมลของ } H_2O_2 \text{ เริ่มต้น}} \times 100 \\ &= \frac{(\text{Conc. ของ EGM (\%w/w)} / \text{MW ของ EGM})}{(\text{Conc. ของ } H_2O_2 \text{ เริ่มต้น (\%w/w)} / \text{MW ของ } H_2O_2)} \times 100 \\ &= \frac{(0.2806 \% / 104.10 \text{ g/mol}) \times 100}{(1.5179 \% / 34 \text{ g/mol})} \\ &= 6.04 \% \end{aligned}$$

- การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับเอทิลีน

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับเอทิลีน} &= \frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์}}{\text{จำนวนโมลของเอทิลีนเริ่มต้น}} \times 100 \\ &= \frac{(\text{Conc. ของ EGM (\%w/w)} / \text{MW ของ EGM}) \times \text{น้ำหนักของของผสมปฏิกิริยา}}{\text{จำนวนโมลของเอทิลีนเริ่มต้น}} \end{aligned}$$

$$\text{จำนวนโมลของเอทิลีนเริ่มต้น} = \frac{(\text{ความดัน}) \times (\text{ปริมาตรออกไซด์เคลฟ - ปริมาตรของผสมปฏิกิริยา})}{(\text{อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา}) \times (\text{ค่าคงที่ของก๊าซ})}$$

- การคำนวณร้อยละความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

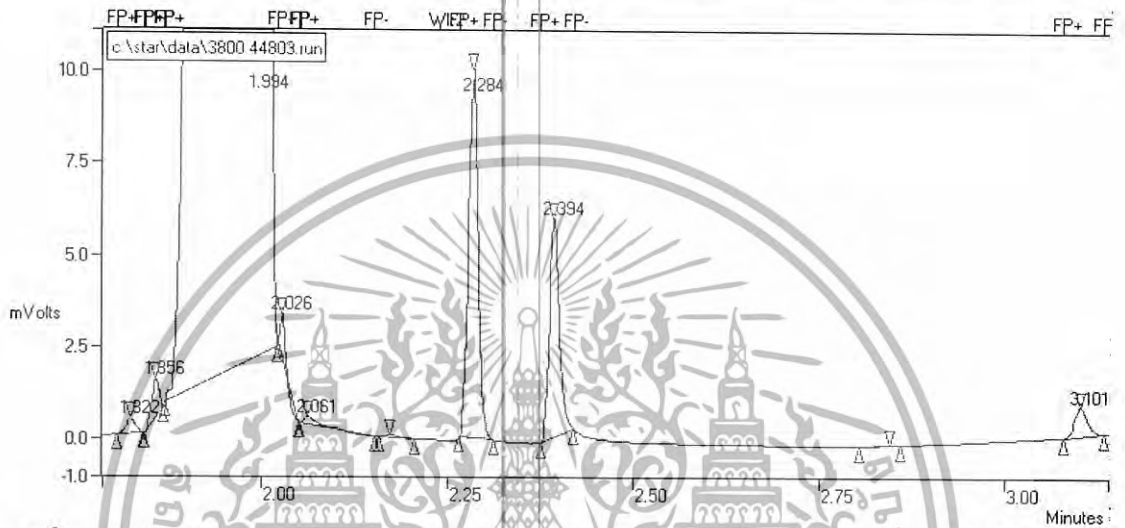
$$\begin{aligned} \text{ความเลือกสรรต่อผลิตภัณฑ์ที่สนใจ} &= \frac{\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ } H_2O_2}{\text{การเปลี่ยนของ } H_2O_2} \\ &= (6.04 \%) \times 100 / (38.670 \%) \\ &= 15.62 \% \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

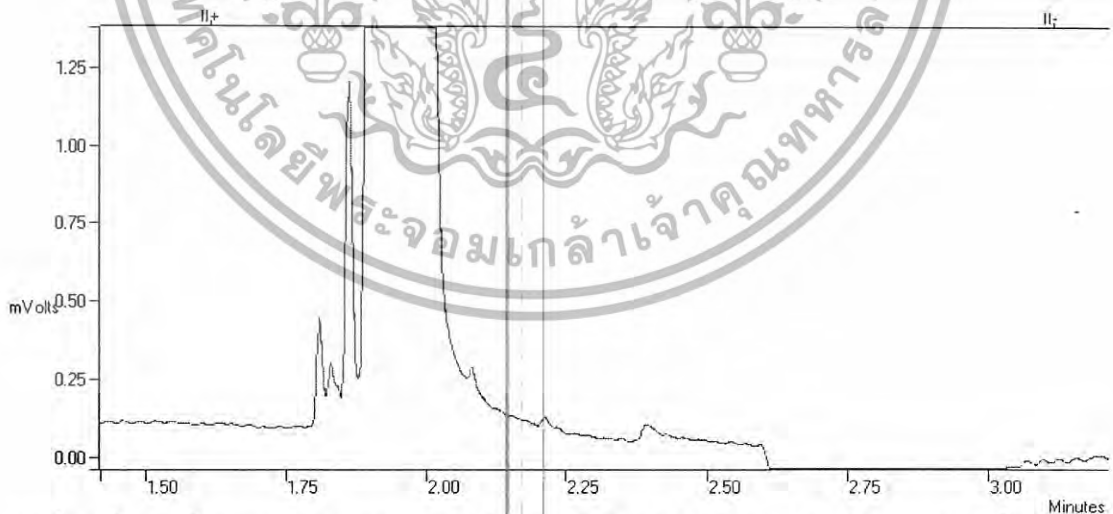
ภาคผนวก ก

โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (GC-FID)

1. การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์

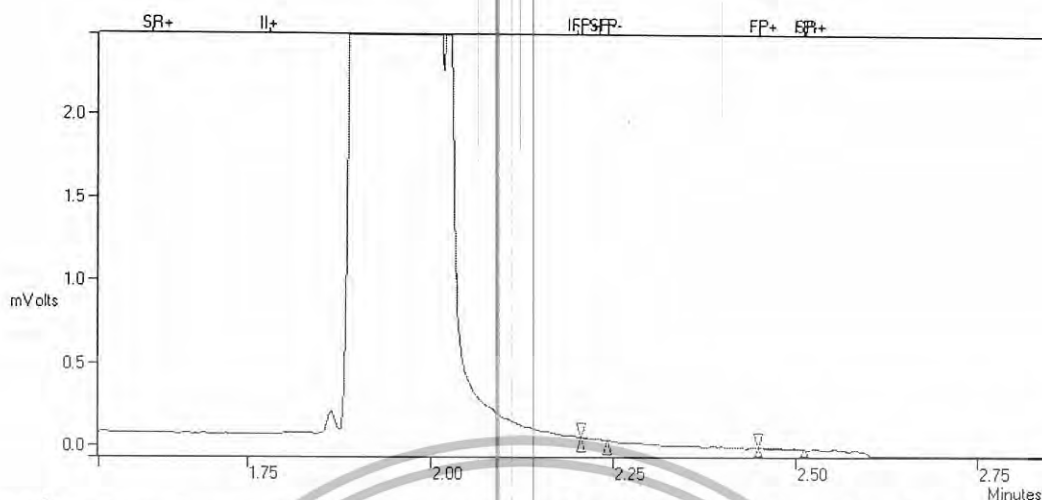


รูปที่ 1ก โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

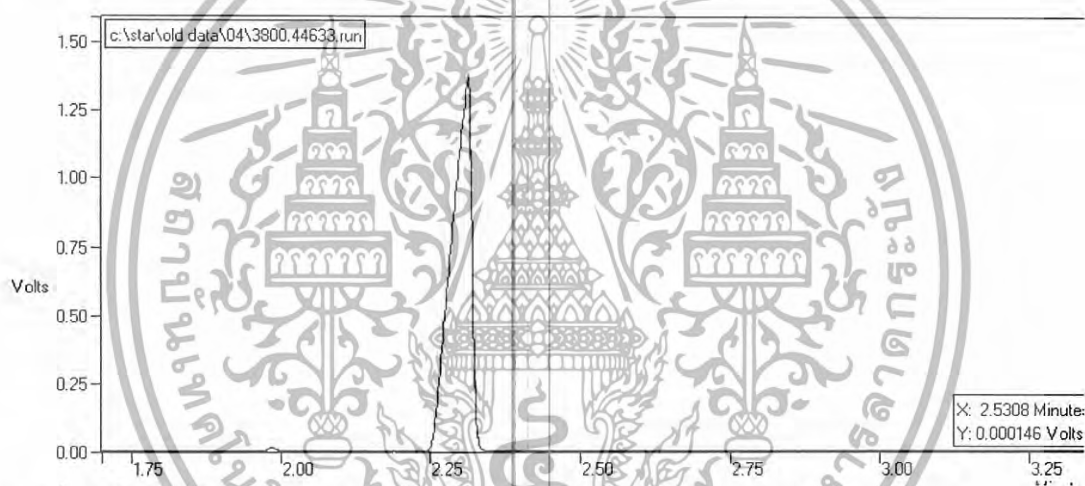


รูปที่ 2ก โครมาโทแกรมของของผสมปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติก โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

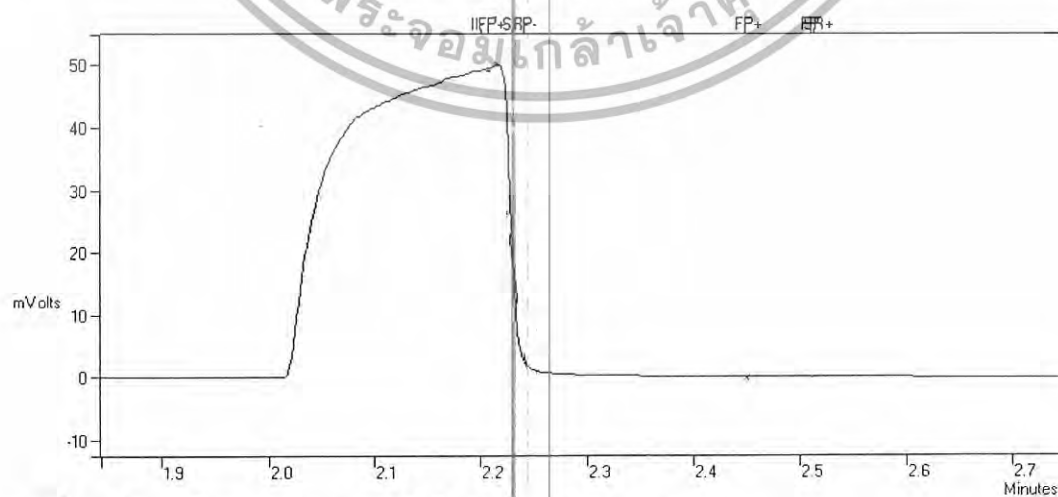
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3 ฏ โครมาโตแกรมของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน



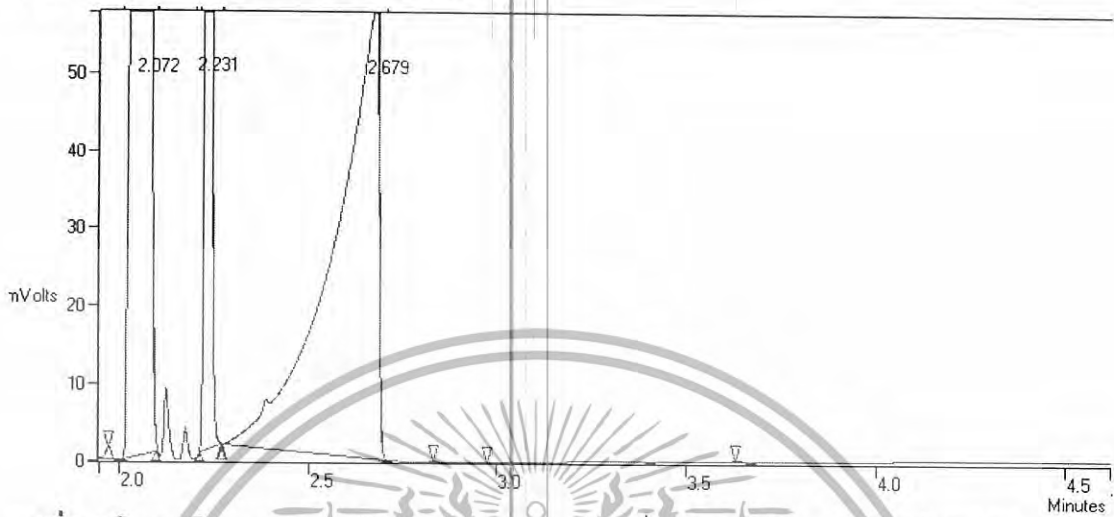
รูปที่ 4 ฏ โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานภายในเออร์มอลบิวทิลอะซิเตด (n-butyl acetate)



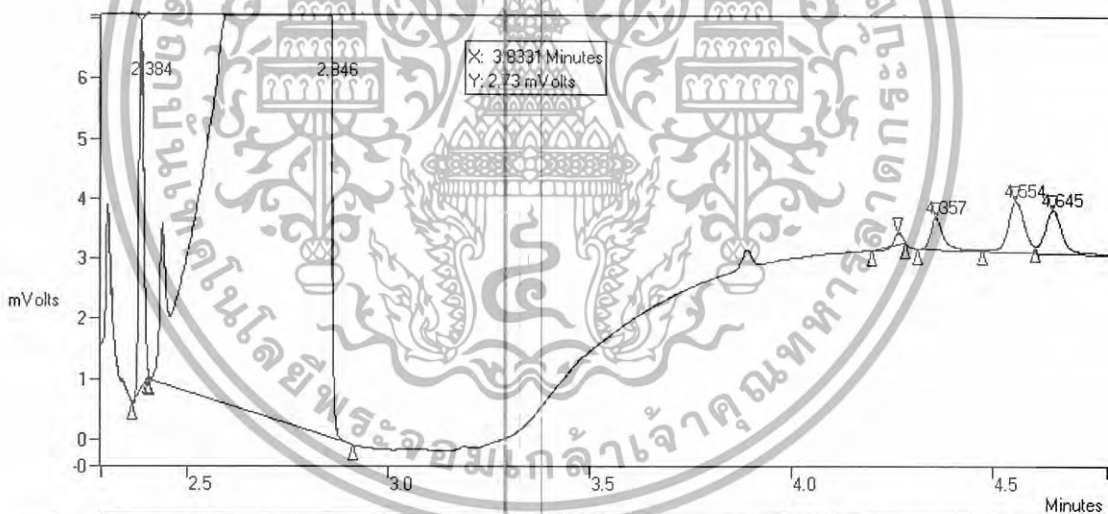
รูปที่ 5 ฏ โครมาโตแกรมของเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ใน การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน

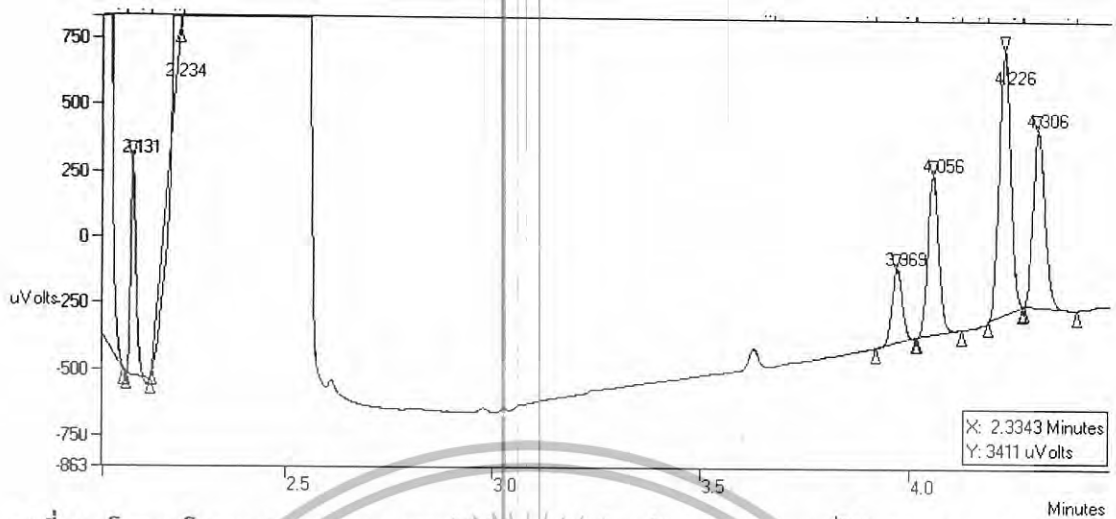


รูปที่ 6๗ โครมาโตแกรมของตัวทำละลายกรดอะซิติกที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน ผสมกับสารช่วยให้เป็นเนื้อเดียว (*t*-butanol)

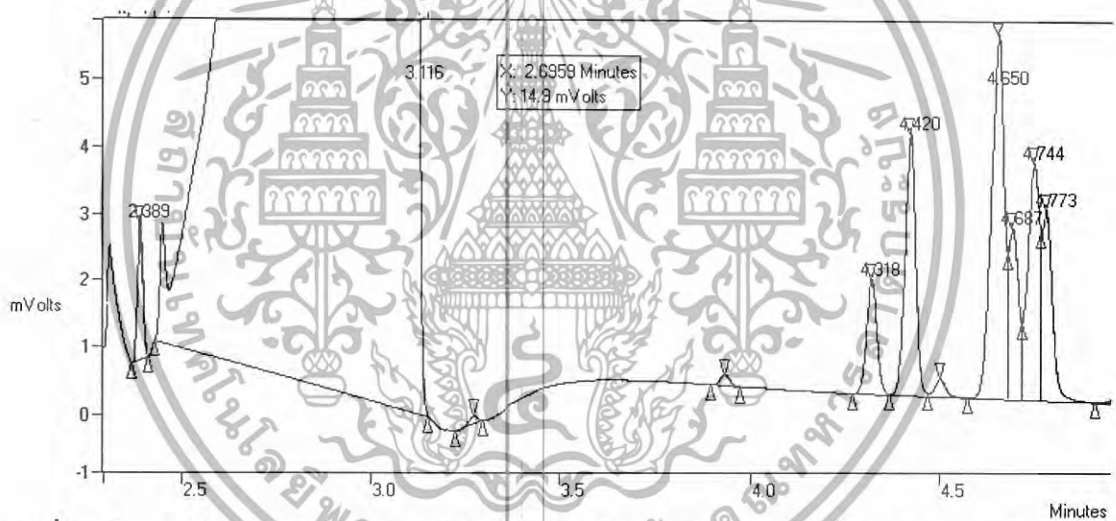


รูปที่ 7๗ โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 A3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

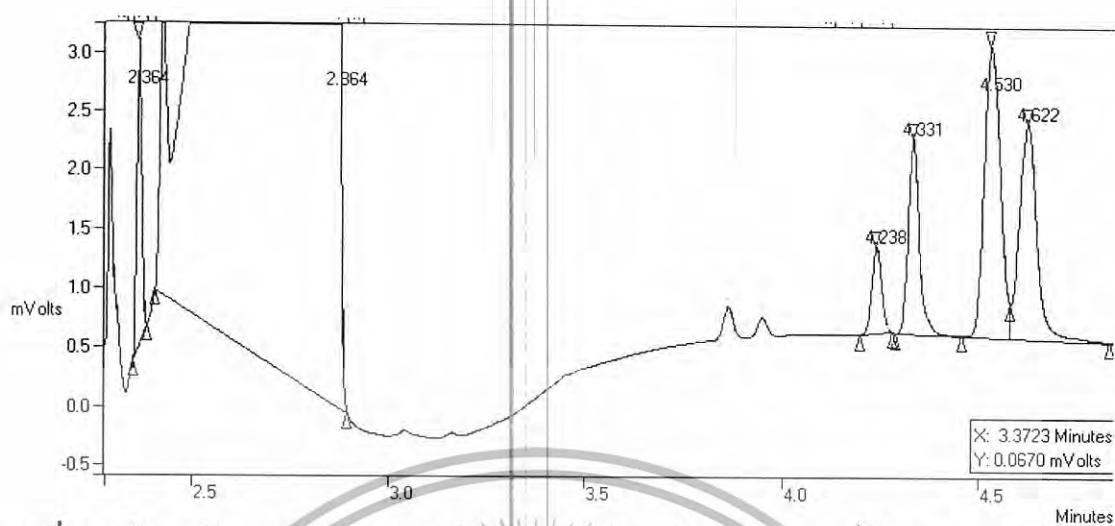


รูปที่ 8 โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B0 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

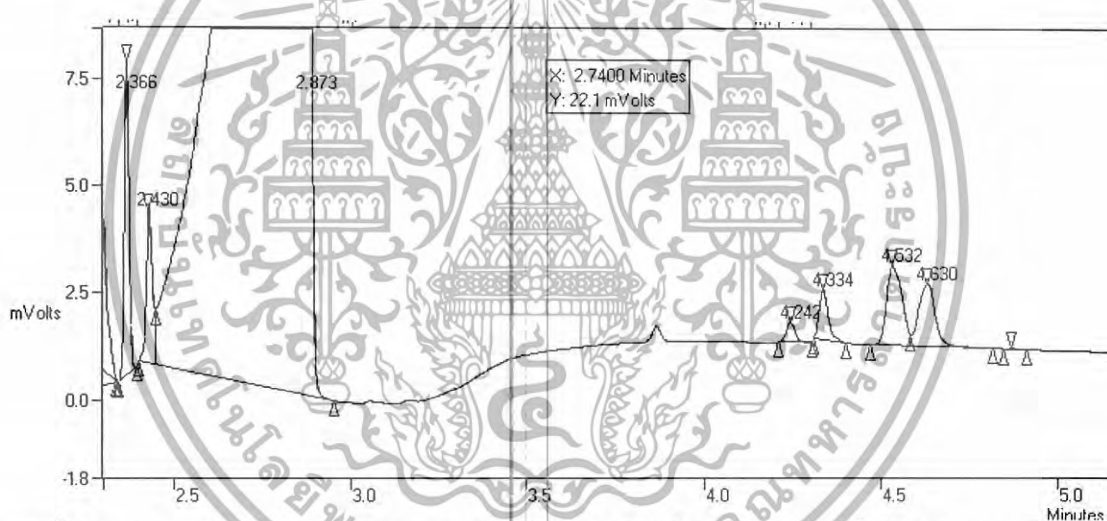


รูปที่ 9 โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 10 ภู โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



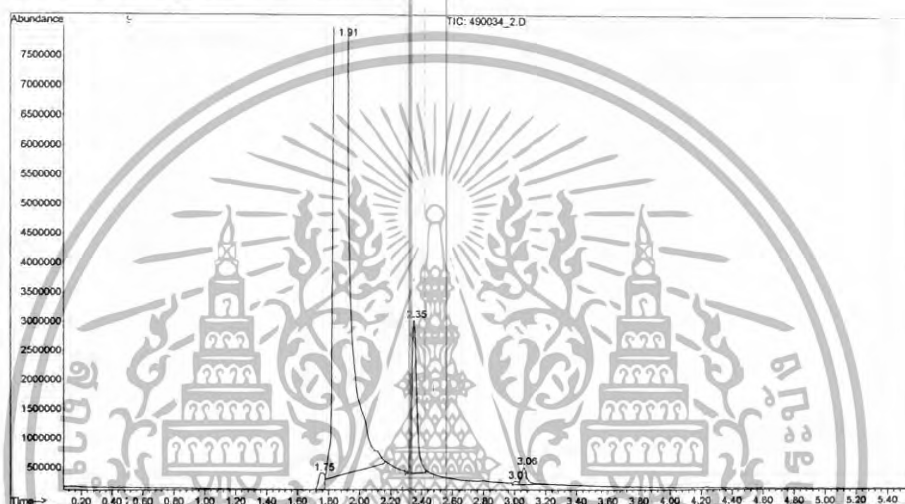
รูปที่ 11 ภู โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนที่ใช้ TS-1 B3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

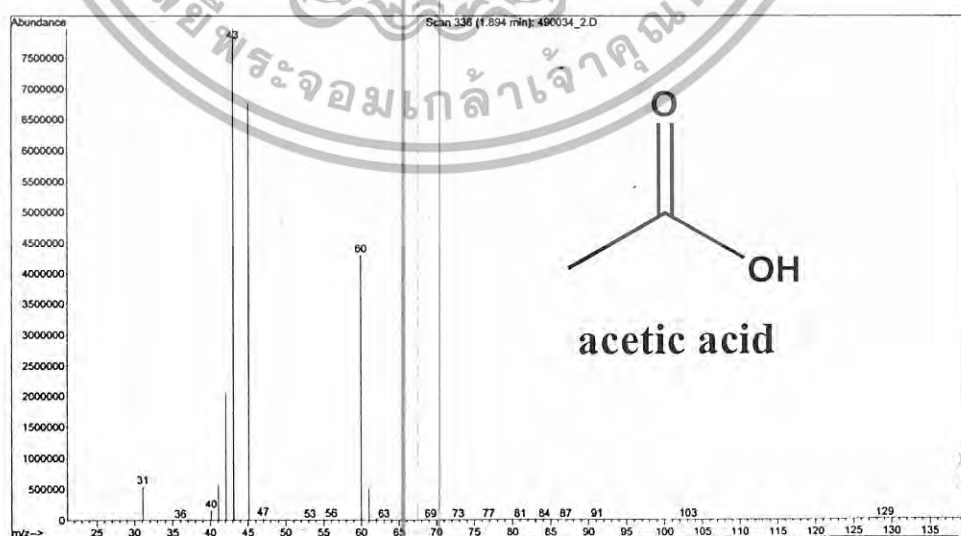
ภาคผนวก ก
ผลการทดลองจากเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟีที่ใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็น
เครื่องตรวจวัด (GC-MS)

1. การศึกษาความสามารถของไททาเนียมซิลิกาไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์

1.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์

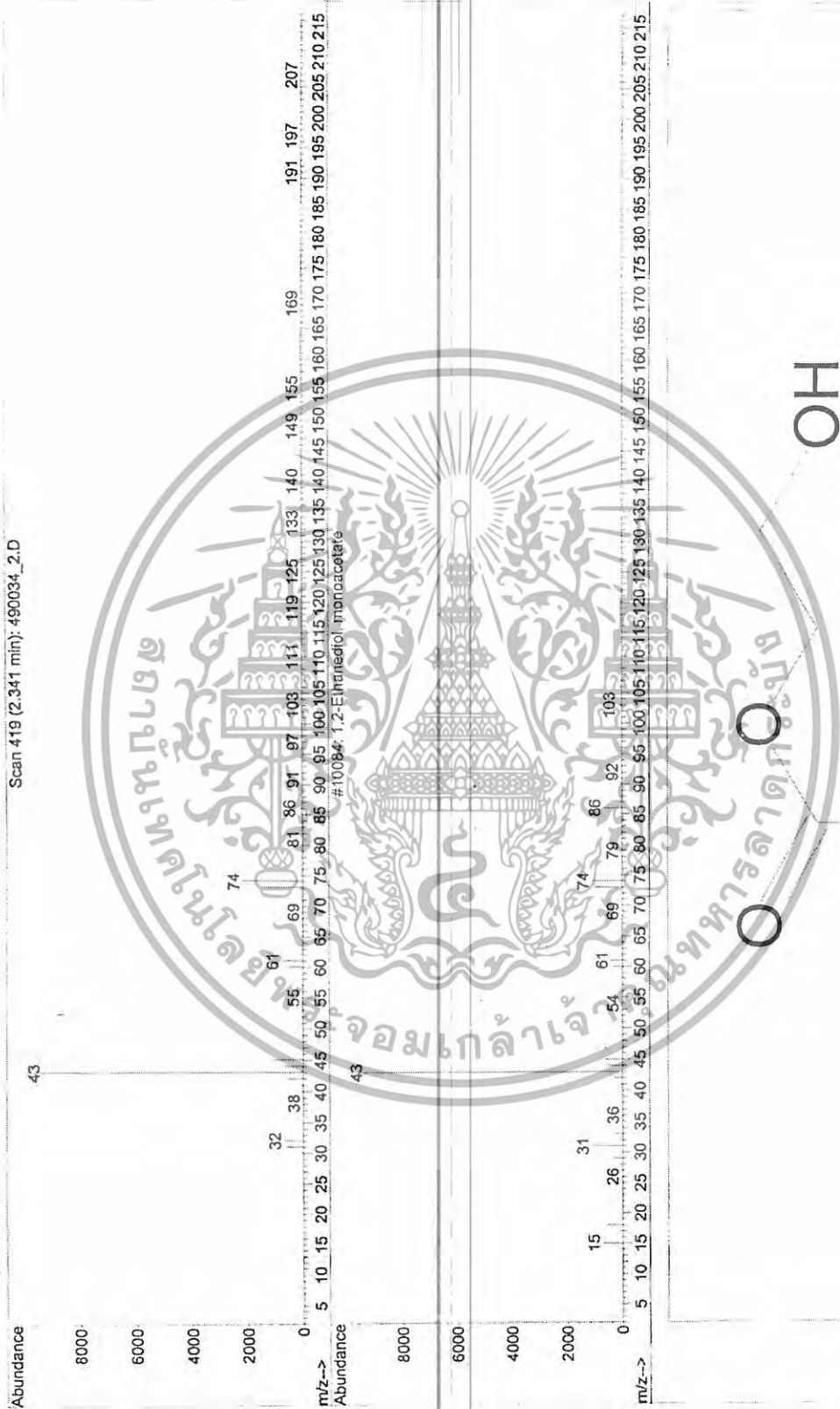


รูปที่ 1 ก โครมาโตแกรม (GC-MS) ของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ซิลิกาไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (หมายเลขปฏิกิริยา 4)



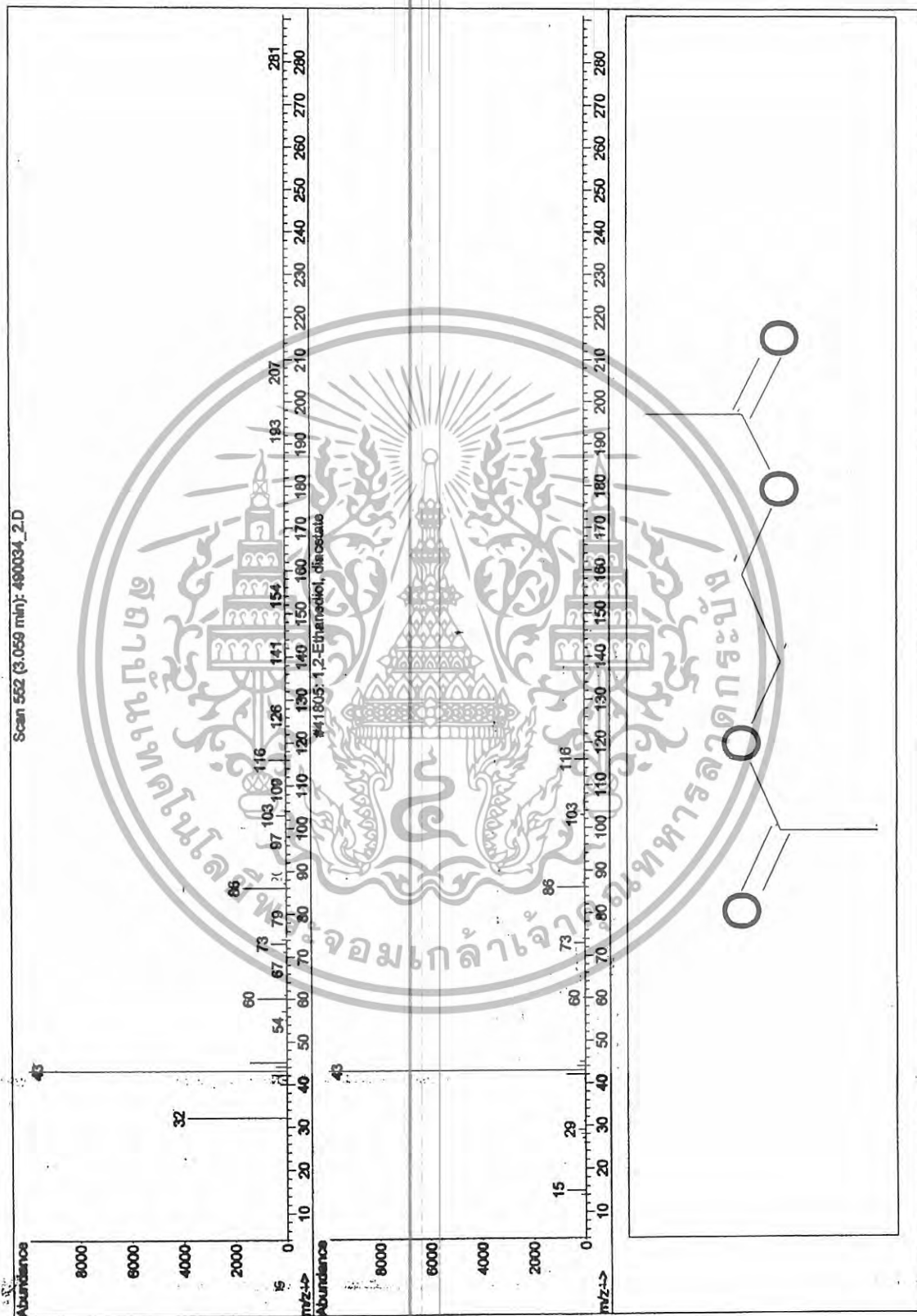
รูปที่ 2 ก แมสสเปกตรัมของพีกที่ t_R เท่ากับ 1.9 ของโครมาโตแกรมในรูปที่ 1 ก.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3๗ แมสสเปกตรัมของพีคที่ t_R เท่ากับ 2.3 ของโครมาโตแกรมในรูปที่ 1๗

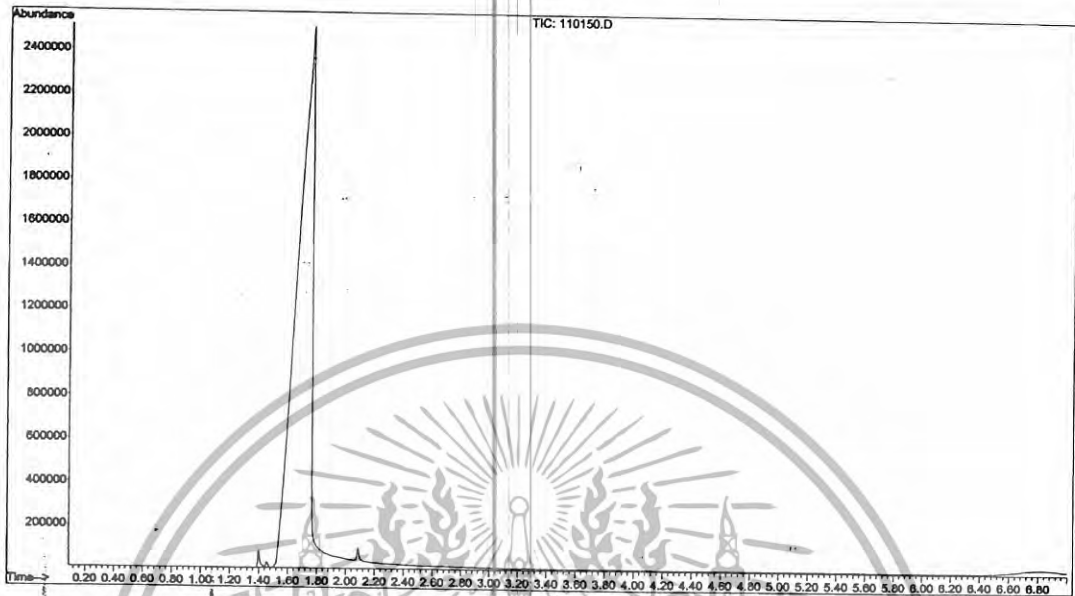
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4ก) แมสสเปกตรัมของพีคที่ t_R เท่ากับ 3.0 ของโครมาโตแกรมในรูปที่ 1ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

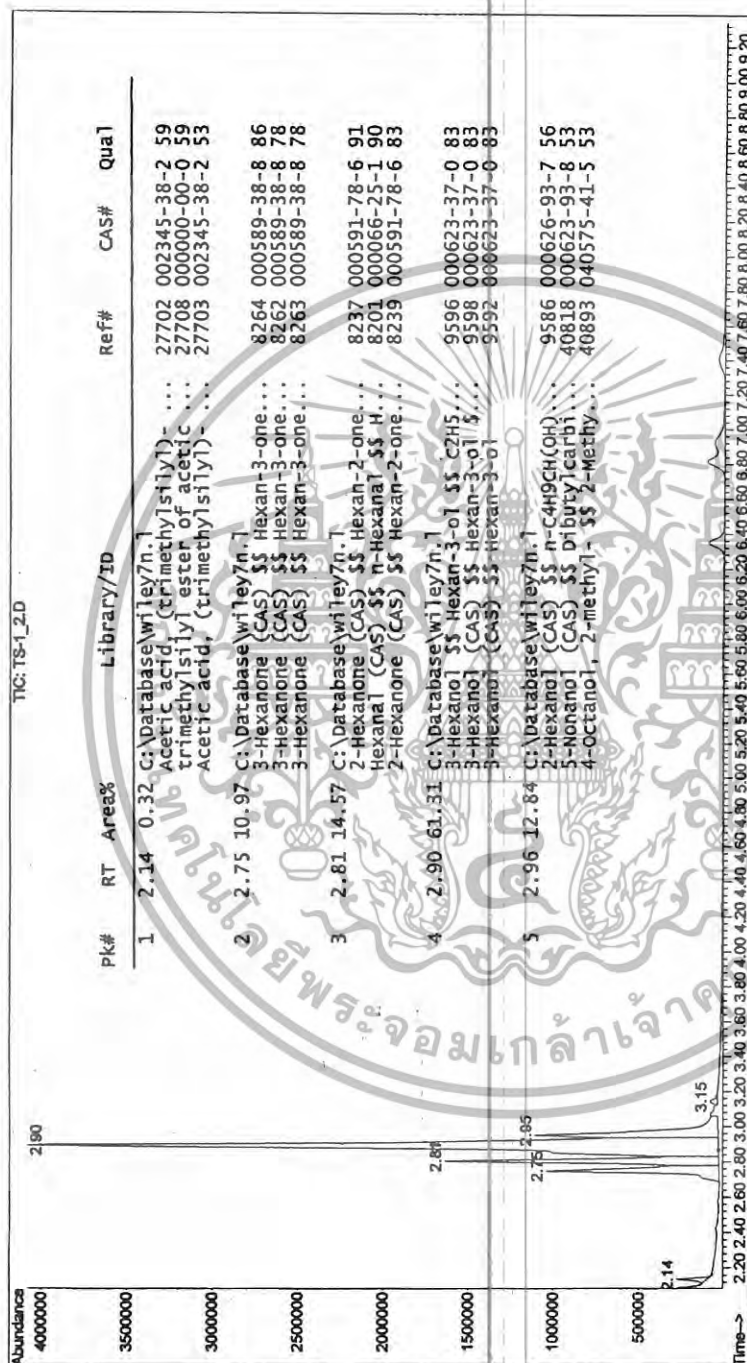
1.2 ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5 โครมาโตแกรมของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทีลินในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา (หมายเลขปฏิกิริยา 1)

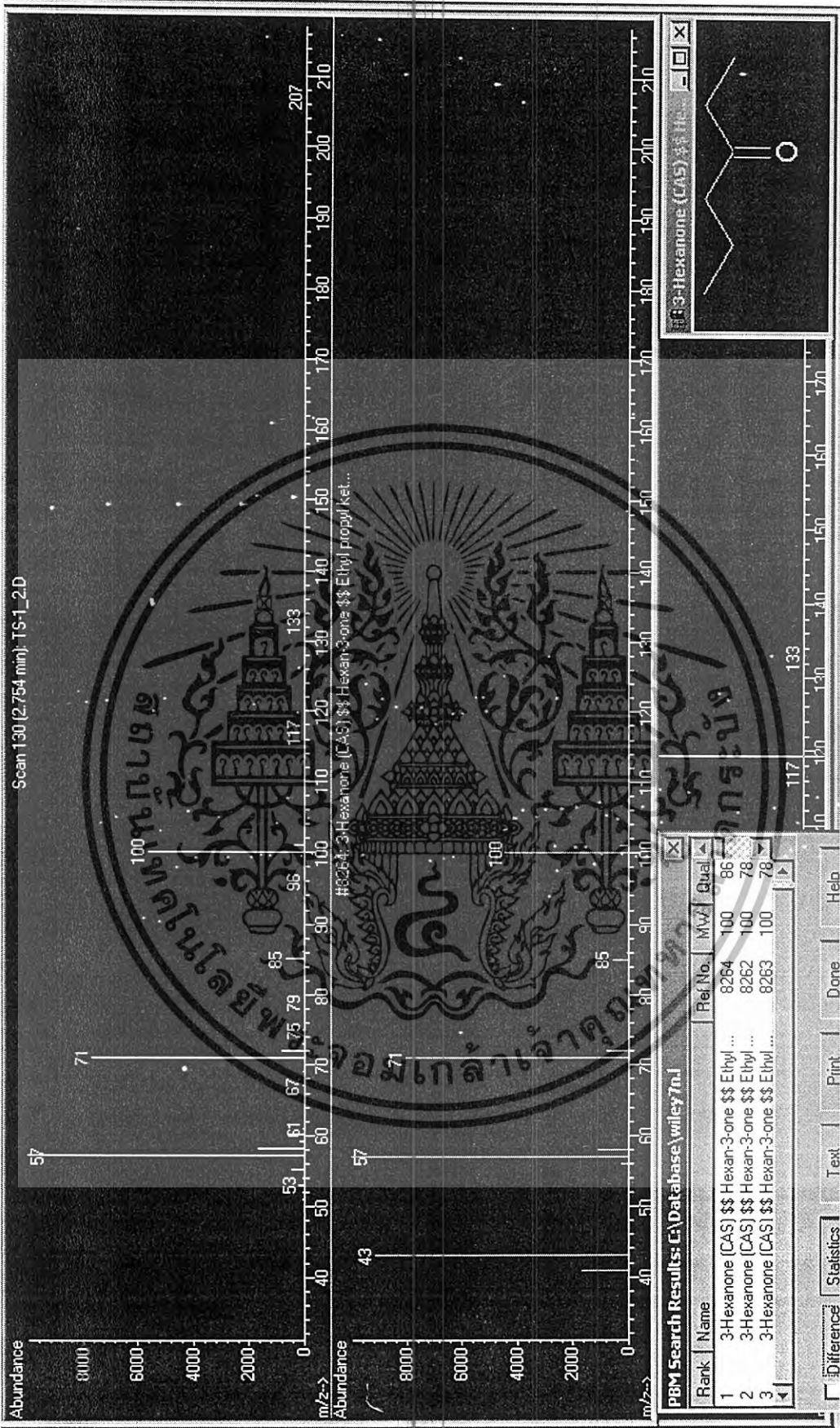
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโททาเนียมซิลิกาไลต์ที่สังเคราะห์ได้ใน การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซน



รูปที่ 6 โครมาโตแกรม (GC-MS) ของของผสมปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฮกเซนในตัวทำละลายกรดอะซิติกโดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจากแมสสเปกตรัม (Solvent Rejected)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.7 แมสสเปกตรัมของพีคที่ 2.7 ของโครมาโตแกรมในรูปที่ 6.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



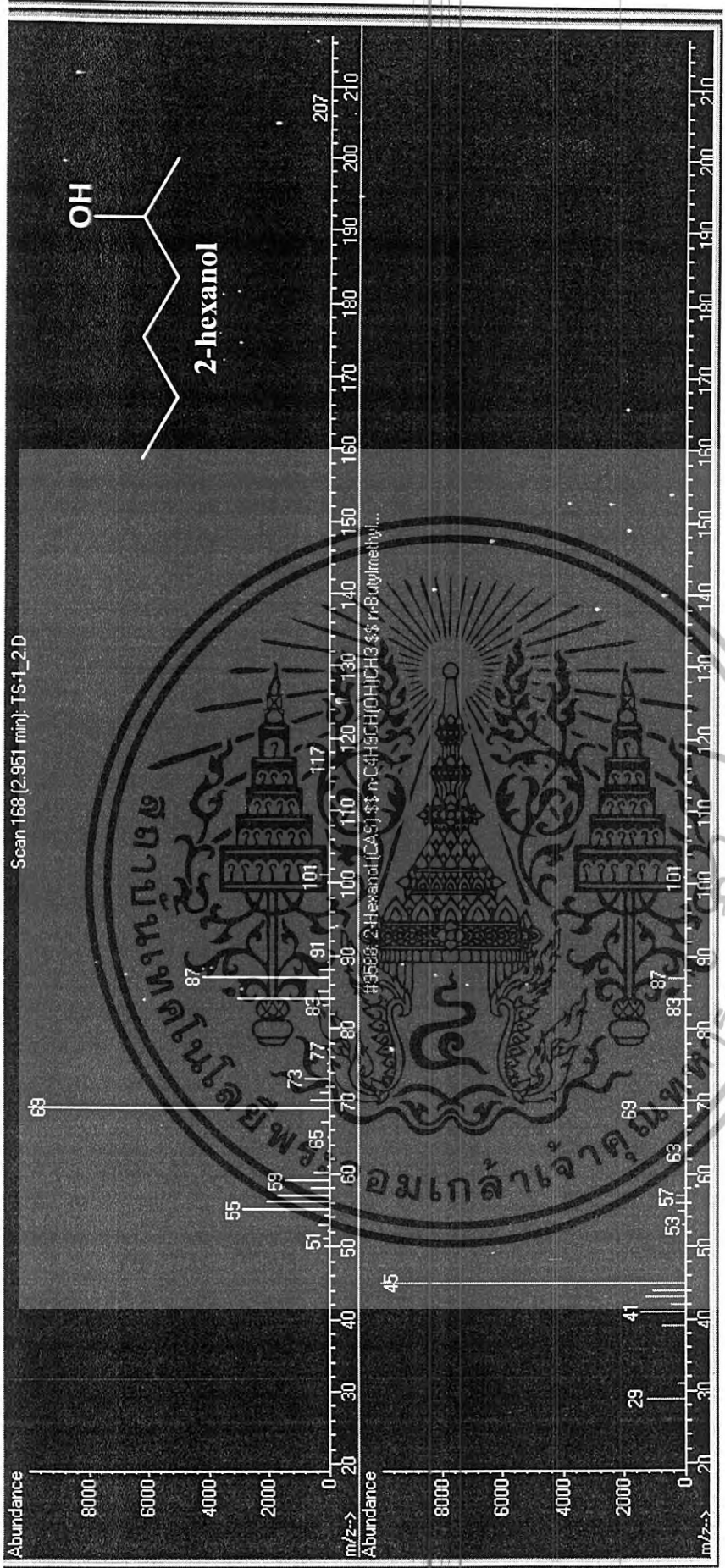
รูปที่ 8.8 เมสสเปกตรัมของพีทที่ 4 เท่ากับ 2.8 ของโครมาโตแกรมในรูปแบบที่ 6.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๑๗ แมสสเปกตรัมของพีคที่ ๒.๘๙ ของโครมาโตแกรมในรูปแบบที่ ๑๗

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 10 ฏ แมสสเปกตรัมของพีคที่ ๓ เท่ากับ 2.95 ของโครมาโตแกรมในรูปที่ 6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก รฐ
ผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค
ก๊าซโครมาโตกราฟี

ตาราง 1 ฐ ตารางแสดงร้อยละผลได้เทียบกับเอทิลีนและจำนวนโมลของ EGM และ EGD จาก การทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

หมายเลข ปฏิกริยา	ร้อยละผลได้ ของ EGM เทียบกับเอทิลีน	จำนวนโมลของ EGM	ร้อยละผลได้ ของ EGD เทียบกับเอทิลีน	จำนวนโมลของ EGD
1	6.4	0	0.78	0.00
2	18	1.51E-03	2.0	1.84E-04
3	20	4.07E-03	2.0	4.69E-04
4	29	4.43E-03	1.5	4.48E-04
5	17	6.47E-03	1.2	3.32E-04
6	13	3.86E-03	0.64	2.87E-04
7	15	3.26E-03	0.20	1.66E-04
8	13	4.14E-03	0.20	5.73E-05
9	12	5.31E-03	0.21	8.56E-05
10	0.05	6.83E-03	0.00	1.19E-04
11	0.30	1.29E-05	0.00	0.00
12	6.4	7.91E-05	0.78	0.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 2 ผลการทดสอบปฏิบัติการออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา)

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเปลี่ยนของ H ₂ O ₂	ประสิทธิภาพการใช้ H ₂ O ₂	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGM	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGD	ร้อยละผลได้ของ EGM เทียบกับ H ₂ O ₂	ร้อยละผลได้ของ EGD เทียบกับ H ₂ O ₂	หมายเลขปฏิกิริยา
40	12	19	17	9.0	2.1	1.1	2
50	20	32	29	14	5.8	2.9	3
60	39	18	16	7.1	6.3	2.7	4

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความเข้มข้นของ H₂O₂ = 0.500 โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร ความดันก๊าซเอทิลีน = 4 บาร์ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 120 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 B1

ตาราง 3 ผลการทดสอบปฏิบัติการออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา)

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของ H ₂ O ₂	ประสิทธิภาพการใช้ H ₂ O ₂	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGM	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGD	ร้อยละผลได้ของ EGM เทียบกับ H ₂ O ₂	ร้อยละผลได้ของ EGD เทียบกับ H ₂ O ₂	หมายเลขปฏิกิริยา
120	35	24	23	1.4	8.0	0.48	8
360	82	12	11	2.5	9.3	2.1	5

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความเข้มข้นของ H₂O₂ = 0.500 โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร ความดันก๊าซเอทิลีน = 4 บาร์ อุณหภูมิ 60 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 B2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 4 ข้อ ผลการทดสอบปฏิบัติการออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้การดอะซิติคเป็นตัวทำละลาย (ผลของขนาดผลึกไททาเนียมซิลิกาไลต์)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยนของ H_2O_2	ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGM	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGD	ร้อยละผลได้ของ H_2O_2 เทียบกับ H_2O_2	ร้อยละผลได้ของ EGD เทียบกับ H_2O_2	หมายเลขปฏิกิริยา
ไม่ใช้	1.9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1
TS-1 B1	39	18	16	7.1	6.3	2.7	4
TS-1 B2	35	24	23	1.4	8.0	0.48	8
TS-1 B3	15	0.14	0.14	0.00	0.02	0.00	11

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความเข้มข้นของ $H_2O_2 = 0.500$ โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร อุณหภูมิที่เข้า = 60 °C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 120 นาที

ตาราง 5 ข้อ ผลการทดสอบปฏิบัติการออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติคเป็นตัวทำละลาย (ผลของความดันที่เข้าเอทิลีน)

ความดันที่เข้าเอทิลีน (bar)	ร้อยละการเปลี่ยนของ H_2O_2	ประสิทธิภาพการใช้ H_2O_2	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGM	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGD	ร้อยละผลได้ของ H_2O_2 เทียบกับ H_2O_2	ร้อยละผลได้ของ EGD เทียบกับ H_2O_2	หมายเลขปฏิกิริยา
4	35	24	23	1.4	8.0	0.48	8
6	41	25	25	1.7	10	0.69	9
8	47	28	28	2.1	13	0.97	10

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความเข้มข้นของ $H_2O_2 = 0.500$ โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร อุณหภูมิ 60 °C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 120 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 B2

ตาราง 6 วัสดุการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยนของ H ₂ O ₂	ประสิทธิภาพการใช้ H ₂ O ₂	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGM	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGD	ร้อยละผลได้ของ EGM เทียบกับ H ₂ O ₂	ร้อยละผลได้ของ EGD เทียบกับ H ₂ O ₂	หมายเลขปฏิกิริยา
TS-1 B1	39	18	16	7.1	6.3	2.7	4
TS-1 B1 ใหม่	34	18	17	5.5	5.8	1.9	6
TS-1 B1	20	32	29	14	5.8	2.9	3
TS-1 B1 ใหม่	19	29	28	6.1	5.3	1.2	7

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความเข้มข้นของ H₂O₂ = 0.500 โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร อุณหภูมิ 60 °C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 120 นาที

ตาราง 7 วัสดุการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนโดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย (ผลของการเติมแต่งเกลือ Na₃PO₄)

สารเติมแต่ง	ร้อยละการเปลี่ยนของ H ₂ O ₂	ประสิทธิภาพการใช้ H ₂ O ₂	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGM	ร้อยละการเลือกสรรต่อ EGD	ร้อยละผลได้ของ EGM เทียบกับ H ₂ O ₂	ร้อยละผลได้ของ EGD เทียบกับ H ₂ O ₂	หมายเลขปฏิกิริยา
ไม่ใช้	15	0.14	0.14	0.00	0.02	0.00	11
เกลือ Na ₃ PO ₄	28	0.49	0.49	0.00	0.14	0.00	12

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความเข้มข้นของ H₂O₂ = 0.500 โมลาร์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 = 12.00 กรัม / ลิตร อุณหภูมิ 60 °C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 120 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 B3 ปริมาณเกลือ Na₃PO₄ = 5 % โมลของการอะซิติก