

การศึกษาเชิงทฤษฎีของการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนสารชีวมวล
เพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพบนซีโอไลต์ HZSM-5

A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE CATALYTIC
CONVERSION OF BIOMASS TO PRODUCE BIOFUELS
ON THE ZEOLITE HZSM-5



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ปีการศึกษา 2561 ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE CATALYTIC
CONVERSION OF BIOMASS TO PRODUCE BIOFUELS
ON THE ZEOLITE HZSM-5



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2018

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การศึกษาเชิงทฤษฎีของการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนสารชีวมวลเพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพบนซีโอไลต์ HZSM-5

A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE CATALYTIC CONVERSION OF BIOMASS TO PRODUCE BIOFUELS ON THE ZEOLITE HZSM-5

ชื่อนักศึกษา

นายณัฐกิตติ์ พันธุ์ทิพย์ศักดิ์ รหัสนักศึกษา 58050462

นายอัคราวุฒิ คนชื่อ รหัสนักศึกษา 58050577

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี


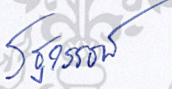

ปีการศึกษา

2561

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร.ดวงกมล กลีสิน

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2561

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร ประธานกรรมการ	
ดร. รฐวรรัตน์ แดงเงิน กรรมการ	
รศ.ดร. ดวงกมล กลีสิน กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นหน้าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาเชิงทฤษฎีของการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนสารชีวมวล เพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพบนซีโอไลต์ HZSM-5	
ชื่อนักศึกษา	นายณัฐกิตติ์ พันธพิทักษ์ศักดิ์	รหัสนักศึกษา 58050462
	นายอัษฎาวุฒิ คนเชื้อ	รหัสนักศึกษา 58050577
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2561	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ดวงกมล กลีสัน	

บทคัดย่อ

วัสดุชีวภาพเป็นแหล่งทรัพยากรคาร์บอนที่มีอยู่ปริมาณมาก ซึ่งถือได้ว่าเป็นตัวแทนของแหล่งทรัพยากรพลังงานชีวภาพและวัสดุที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด เนื่องจากความก้าวหน้าของวิธีการเร่งปฏิกิริยาทางชีวเคมี มีวิธีกระบวนการสร้างเคมีภัณฑ์ทั่วไปแบบใหม่จากวัสดุชีวมวลเพื่อเพิ่มมูลค่าของเคมีภัณฑ์ วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อทำนายสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ และจลนศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ในปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนผลพลอยได้จากสารชีวมวลเพื่อผลิตเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าที่สูงขึ้น การคำนวณเชิงทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นถูกประยุกต์ใช้เพื่อระบุถึงกลไกปฏิกิริยาโคโนเซชันของกรดอะซิติกเพื่อให้สามารถเข้าใจข้อมูลผลการทดลองได้ดีขึ้น และได้ทราบถึงจุดเชื่อมต่อของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ผลลัพธ์เชิงทฤษฎีที่ได้มีความเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของสารชีวมวลที่สำคัญซึ่งจะช่วยยืนยันการทำนายวิธีการที่ใช้และจะเป็นกรอบในการศึกษาเชิงทฤษฎีแบบผสมผสานในอนาคตเพื่อผลประโยชน์ทางวิชาการและเชิงพาณิชย์

คำสำคัญ : สารชีวมวล; ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น; ซีโอไลต์ ZSM-5; กรดอะซิติก; ปฏิกิริยาโคโนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE CATALYTIC CONVERSION OF BIOMASS TO PRODUCE BIOFUELS ON THE ZEOLITE HZSM-5		
Students	Mr. Natthakit Phantipsak	Student ID	58050462
	Mr. Adchatawut Konsue	Student ID	58050577
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2018		
Advisor	Assoc. Prof. Dr. Duangkamol Gleeson		

Abstract

Biomaterials are abundant carbon-neutral resources that represent an almost unlimited source of bioenergy and materials. Advances in green chemical and biochemical catalytic methods have paved the way for novel processes to produce new commodity chemicals from biomass. The objectives of the project are to predict the thermodynamic and kinetic properties associated with the zeolite HZSM-5 towards the catalytic conversion of by-products from biomass production into higher value chemicals. Density Functional Theory (DFT) calculations were applied to elucidate the mechanism of acetic acid ketonization in an effort to better understand the experimentally observed product distributions. We have obtained all stationary points connecting reactants and product. The theoretical results obtained on this important biomass related reaction will help to confirm the predictive nature of the methods employed and will provide a framework to explore combined experimental-theoretical studies in the future for academic and commercial gain.

Keywords : Biomass; DFT; ZSM-5; acetic acid; ketonization

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้คงไม่อาจสำเร็จสมบูรณ์ขึ้นมาได้ หากปราศจากความเมตตา กรุณาจาก ท่านอาจารย์ รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล กลีสัน ที่ทำให้ผู้เขียนได้หัวข้อในการทำโครงการพิเศษ และกรุณารับเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาของผู้เขียน ได้ให้ข้อมูลและคำแนะนำต่าง ๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อผู้เขียนอย่างมาก โดยเฉพาะการวางเค้าโครงแนวทางการเขียนเนื้อหาและบทวิเคราะห์ ตลอดจนการกำหนดกรอบเวลาในการเสนอความคืบหน้าของงาน ซึ่งถือเป็นแรงกระตุ้นให้แก่ผู้เขียนได้อย่างดียิ่ง ทั้งท่านอาจารย์ยังได้สละเวลาอันมีค่าตรวจสอบความถูกต้องของงานผู้เขียนอีกด้วย ผู้เขียนรู้สึกซาบซึ้งใจและสำนึกในพระคุณของท่านอาจารย์เป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ดร.รัฐวรรณ แดงเงิน อาจารย์สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประธานกรรมการ และกรรมการโครงการพิเศษ ที่ท่านได้กรุณาชี้แนะแนวทางและคำแนะนำ ตลอดจนข้อสังเกตต่าง ๆ ทำให้ผู้เขียนได้พัฒนาแนวความคิดและไตร่ตรองปัญหาต่าง ๆ ได้อย่างรอบคอบมากยิ่งขึ้นและช่วยตรวจสอบเพิ่มความสมบูรณ์ให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอกราบขอบพระคุณ คณาจารย์ในภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ซึ่งได้ให้ความรู้ทางวิชาการ รวมทั้งได้แต่งตั้งารทำให้ผู้เขียนได้ใช้ค้นคว้าอ้างอิงจนสามารถจัดทำโครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลงได้ สุดท้ายนี้ต้องขอขอบพระคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ ทุกคนที่ให้คำปรึกษาและให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดาที่ท่านช่วยสนับสนุนในด้านการศึกษาแก่ผู้เขียนมาตั้งแต่เยาว์ ให้ความรัก ความเข้าใจและเป็นกำลังใจสำคัญให้ซึ่งทำให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ โดยหากโครงการพิเศษฉบับนี้มีประโยชน์และคุณค่าทางการศึกษาอยู่บ้าง ผู้เขียนขอยกความดีทั้งหมดแต่ท่านอาจารย์ รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล กลีสัน และกรรมการสอบโครงการพิเศษทุกท่าน แต่หากโครงการพิเศษฉบับนี้มีความบกพร่องประการใด ผู้เขียนขอน้อมรับความผิดพลาดไว้แต่เพียงผู้เดียว

ณัฐกิตต์ พันธุ์ทิพย์ศักดิ์
อชฎาวุฒิ คนชื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขต.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 กรดอะซิติก.....	4
2.1.1 ลักษณะทั่วไปของกรดอะซิติก.....	4
2.1.2 กระบวนการผลิตกรดอะซิติกจากวิถีกระบวนการหมักตามธรรมชาติ.....	5
2.1.3 การผลิตกรดอะซิติกโดยกระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติก.....	6
2.2 อะซิโตน.....	8
2.2.1 ลักษณะทั่วไปของอะซิโตน.....	8
2.2.2 การผลิตจากวิถีกระบวนการหมักตามธรรมชาติ.....	9
2.2.3 กระบวนการผลิตอะซิโตนจากกระบวนการสังเคราะห์.....	9
2.3 ซีโอไลต์.....	10
2.3.1 ชนิดของซีโอไลต์.....	13
2.3.2 คุณสมบัติของซีโอไลต์.....	14
2.3.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	14
2.3.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์.....	16
2.3.5 การตรวจสอบซีโอไลต์.....	17
2.3.6 ความมีขั้วของซีโอไลต์.....	17
2.3.7 การดูดซับของซีโอไลต์.....	18
2.3.8 ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5.....	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การสงวนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.9 ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5.....	19
2.4 ปฏิริยาซีโตโนเซชัน.....	20
2.5 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	24
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1 สร้างแบบจำลองคลัสเตอร์ HZSM-5 โดยมีแกนหลัก 48T.....	29
3.2 การคาดการณ์กลไกของปฏิริยา.....	30
3.3 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ.....	31
3.4 การคำนวณโดยวิธีการ DFT.....	33
3.4.1 การหาโครงสร้างสารตั้งต้น สารตัวกลาง และสารผลิตภัณฑ์ที่เสถียรที่สุด ..	34
3.4.2 การหาโครงสร้างสถานะทรานซิชัน.....	35
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	38
4.1 ตำแหน่งที่สำคัญในการเกิดปฏิริยา.....	38
4.2 โครงสร้างตามกลไกของปฏิริยาจากการคำนวณ.....	39
4.3 การคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption).....	46
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	48
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	49
เอกสารอ้างอิง.....	50
ภาคผนวก.....	52
ภาคผนวก ก ตัวอย่างไฟล์ input และ optput แบบต่างๆ.....	53
ภาคผนวก ข ผลงานรางวัลการเผยแพร่งานวิจัย.....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของกรดอะซิติก.....	5
2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของอะซิโตน.....	8
4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารตัวกลางและสภาวะทรานซิชั่น (Å).....	40



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	แสดงโครงสร้างของกรดอะซิติก.....	4
2.2	แสดงโครงสร้างอะซิโตน	8
2.3	แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา cumene	9
2.4	แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา Jone oxidation	10
2.5	หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์	11
2.6	หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์	12
2.7	รูปทรงหลายหน้า.....	12
2.8	ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Mordenite	13
2.9	ขั้นตอนการตกผลึกซีโอไลต์.....	15
2.10	(a) หน่วยเพนทาคิล (b) การเชื่อมต่อกันของหน่วยเพนทาคิล (c) ชั้นของการเชื่อมต่อ (d) จุดศูนย์กลางการเชื่อมต่อ	20
2.11	กลไกปฏิกิริยาคีโตไนเซชันของกรดอะซิติก	21
2.12	กลไกปฏิกิริยาคีโตไนเซชันจาก Ketene ของกรดอะซิติก.....	22
2.13	กลไก decarboxylation ของ β -ketoacid.....	22
3.1	แบบจำลองแบบ 3 มิติ.....	29
3.2	กลไกของปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน.....	30
3.3	กลไกปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน	31
3.4	การเกิดปฏิกิริยาจะมีการแลกเปลี่ยนอะตอมของไฮโดรเจนซึ่งก็คือ H1	32
3.5	ตัวอย่างการสร้างโครงสร้าง 3 มิติของ REACT.....	33
3.6	แสดงถึงการใช้คำสั่งเบสิสเซต	33
3.7	คำสั่งสำหรับแปลงนามสกุลไฟล์ .mol2 ให้เป็นไฟล์ co-ordinate.....	34
3.8	ไฟล์คำสั่ง.....	34
3.9	ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Error termination.....	35
3.10	ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Normal termination.....	35
3.11	ไฟล์คำสั่ง frequency	36
3.12	ไฟล์คำสั่ง optimize.....	36
3.13	คำสั่งเพื่อส่งคำนวณ	36
4.1	โครงสร้างซีโอไลต์ HZSM.....	38
4.2	โครงสร้างสารตัวกลางปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน	39
4.3	โครงสร้างสภาวะทรานซิชัน 1(TS1).....	41

4.4 แผนภาพพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน 42

4.5 การตรวจสอบ TS1 โดยพิจารณาจากค่า frequency 42

4.6 โครงสร้างสภาวะทรานซีชัน 2 (TS2) 43

4.7 การตรวจสอบ TS1 โดยพิจารณาจากค่า frequency 44

4.8 โครงสร้างสภาวะทรานซีชัน 3 (TS3) 45

4.9 การตรวจสอบ TS3 โดยพิจารณาจากค่า frequency 46

4.10 การคำนวณพลังงานการดูดซับของน้ำ 47

4.11 การคำนวณพลังงานการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 47



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุชีวภาพเป็นแหล่งทรัพยากรคาร์บอนที่มีอยู่ปริมาณมาก ซึ่งถือได้ว่าเป็นตัวแทนของแหล่งทรัพยากรพลังงานชีวภาพและวัสดุที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด ก่อนที่จะมีการจัดตั้งอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และวัสดุชีวภาพ แหล่งทรัพยากรคาร์บอนเป็นแหล่งรวมผลิตภัณฑ์เคมีภัณฑ์เพียงอย่างเดียวที่มี ซึ่งได้แก่ สีย้อม สีตัวทำละลาย และพลาสติกชีวภาพ ถึงแม้ปัจจุบันนี้จะมีอุตสาหกรรมปิโตรเคมี แต่ปัญหาเรื่องน้ำมันจะหมดจากโลกที่ใกล้เข้ามา จึงได้มีการใช้วัสดุชีวภาพกันมากขึ้น ความก้าวหน้าของวิธีการเร่งปฏิกิริยาทางชีวเคมี มีวิธีการกระบวนการสร้างเคมีภัณฑ์ทั่วไปแบบใหม่จากวัสดุชีวมวลเพื่อเพิ่มมูลค่าของเคมีภัณฑ์ โดยสามารถสกัดจากวัสดุชีวมวลและวัสดุที่เหลืออยู่สามารถใช้ในการสร้างเชื้อเพลิงชีวภาพได้ ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตชีวมวลขนาดใหญ่ที่มีผลิตภัณฑ์หลากหลายได้แก่ ใบข้าว แกลบ ใบอ้อย แป้ง มันสำปะหลัง ยางพาราและน้ำมันปาล์ม เป็นต้น ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อใช้ประโยชน์จากทรัพยากรธรรมชาติเป็นที่ต้องการของสังคมไทยอย่างมาก

นอกจากนี้กรดอะซิติก (Acetic acid) ที่มีอยู่ในน้ำมันดิบทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อน ซึ่งถือได้ว่ากรดเป็นภัยคุกคามสำคัญทำให้เกิดความเสียหาย จึงต้องมีการลดปริมาณกรดที่มีอยู่ในน้ำมันเพื่อลดการกัดกร่อนและเป็นการเพิ่มมูลค่า หนึ่งในวิธีที่เป็นไปได้คือการเปลี่ยนกรดอะซิติกเป็นคีโตน (Ketone) ที่มีฤทธิ์กัดกร่อนน้อยกว่า ปฏิกิริยาที่ใช้คือปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน (Ketonization) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนกรดอะซิติกเป็นคีโตน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ปฏิกิริยานี้มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเพื่อการผลิตอะซิโตน โดยคีโตนที่เกิดขึ้นสามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นการผลิตสารกำจัดศัตรูพืช สารเคมีกำจัดวัชพืช รวมถึงเป็นตัวทำละลาย [1]

ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) เป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่เชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (Angstrom, Å) ($1\text{Å} = 1 \times 10^{-10}$ เมตร) มีสมบัติในการดูดซับตลอดจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแลกเปลี่ยนไอออน ปัจจุบันนี้ได้มีการใช้ซีโอไลต์กันอย่างแพร่หลายในงานอุตสาหกรรม ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมการแยกแก๊สและการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม รวมไปถึงการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์และได้นำมาใช้ในกระบวนการทางเคมี ซึ่งองค์ประกอบของซีโอไลต์นอกจากซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้วในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 แม้ว่า

จะมีการทำการทดลองปฏิกิริยาคีโตไนเซชันโดยใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ก็ไม่สามารถยืนยันถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างแน่นอน งานวิจัยนี้จึงได้มีการใช้แบบจำลองโมเลกุล 3 มิติ โดยอาศัยโปรแกรมต่างๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องหลังและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory : DFT) ซึ่งมีการจำลองโดยใช้ทฤษฎีควอนตัม (Quantum Theory) และอาศัยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) เพื่ออธิบายถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา แบบจำลองโมเลกุล 3 มิติที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นประโยชน์ในการทำนายผลการทดลอง ทำให้สามารถรู้ถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างถูกต้อง มีความแม่นยำในการทำทดลองมากขึ้น และช่วยให้กระบวนการสังเคราะห์มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อทำนายสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ในปฏิกิริยา
- 2) เพื่อศึกษาปฏิกิริยาที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการแปรรูปผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตสารชีวมวลให้เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูงขึ้น
- 3) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนกรดอะซิติกเป็นอะซิโตน
- 4) เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาคีโตโนเซชันและเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นไปที่การสร้างแบบจำลองทางทฤษฎีของซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีความสำคัญทางอุตสาหกรรม เพื่ออธิบายปฏิกิริยาเคมีที่ใช้เป็นตัวแทนของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสารชีวมวลที่ไม่มีมูลค่าให้มีมูลค่าสูงขึ้น โดยใช้วิธีการ DFT โดยมีเป้าหมายคือการอธิบายลำดับกลไกปฏิกิริยาที่ถูกต้อง ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจถึงปฏิกิริยาของการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ มาใช้ผลิตคีโตน เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าของผลผลิตที่ได้จากกรดอะซิติกที่เป็นสารชีวมวล

- 1) เพื่ออธิบายลักษณะของปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยซีโอไลต์ HZSM-5 โดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics, QM) เพื่อทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางอุณหพลศาสตร์/จลนศาสตร์ ของแบบจำลอง QM
- 2) เพื่อจำลองการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยใช้แบบจำลอง QM ในการเปลี่ยนกรดอะซิติกเป็นอะซิโตน
- 3) เพื่อให้เข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพที่เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาคีโตโนเซชันที่มีซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2) สามารถนำผลจากการคำนวณเชิงทฤษฎี มาช่วยอธิบายผลการทดลอง
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) แบบจำลองสามารถช่วยลดขั้นตอน และความสิ้นเปลืองในการหาวิธีการทดลองที่เหมาะสม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

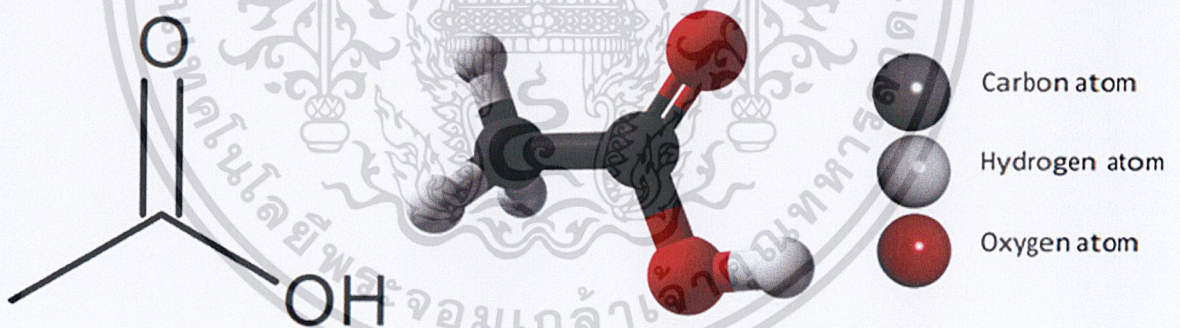
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กรดอะซิติก

2.1.1 ลักษณะทั่วไปของกรดอะซิติก

กรดอะซิติกมีสูตรทางเคมี CH_3COOH มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.1 มีชื่อทางการค้าอื่นๆ เช่น กรดเอทานอิก (Ethanoic acid) แอซิติกไฮดรอกไซด์ (AcOH) ไฮโดรเจนแอซิเตต (HAc) กรดเอทิลิก (Ethylic acid) กรดมีเทนคาร์บอกซิลิก (Methanecarboxylic acid) กรดกลาเซียอะซิติก (Glacial acetic acid) หรือ กรดน้ำส้ม

กรดอะซิติกเป็นกรดอินทรีย์ หรือสารประกอบเคมีอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่มีอยู่ในน้ำส้มสายชูที่สามารถพบได้ในธรรมชาติ มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน ลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยง่าย ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์ กลีเซอรินได้ รสเปรี้ยวและกลิ่นฉุน กรดอะซิติกแข็งตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 16.7 องศาเซลเซียส (Celsius ; °C) มีลักษณะเป็นผลึกใส กรดชนิดนี้มีฤทธิ์กัดกร่อน ไอของกรดสามารถทำให้ตาและจมูกระคายเคือง ซึ่งมีประโยชน์มากในการขจัดตะกรันในท่อน้ำ ในด้านอุตสาหกรรมอาหาร กรดอะซิติกใช้เป็นวัตถุเจือปนอาหารเพื่อควบคุมความเป็นกรด



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของกรดอะซิติก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของกรดอะซิติก

สมบัติ	
สูตรโมเลกุล	C ₂ H ₄ O ₂
มวลโมเลกุล	60.05 g mol ⁻¹
ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวไม่มีสี
ความหนาแน่น	1.049 g/cm ³ (l) และ 1.266 g/cm ³ (s)
จุดหลอมเหลว	16.5 °C, 290 K, 62°F
จุดเดือด	118.1 °C, 391 K, 245 °F
ความสามารถละลายได้ในน้ำ	ผสมเข้ากันได้ดี
pKa	4.76 ที่ 25°C

2.1.2 การผลิตกรดอะซิติกจากวิธีกระบวนการหมักตามธรรมชาติ

เป็นกระบวนการใช้วัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ เช่น แป้งมัน ข้าว ข้าวโพด น้ำผลไม้ น้ำตาล สับปะรด แอปเปิล กากน้ำตาล นำมาทำการหมักเพื่อให้เกิดกรดอะซิติก

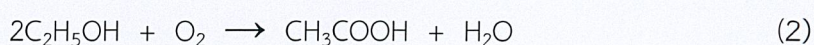
2.1.2.1 กระบวนการหมักน้ำตาลที่มีอยู่ในวัตถุดิบให้เปลี่ยนเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol Fermentation)

การหมักน้ำตาลให้เป็นแอลกอฮอล์เป็นปฏิกิริยาที่จะต้องทำภายใต้อุณหภูมิ 30°C และอยู่ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน โดยใช้ยีสต์ชนิด *Saccharomyces Cerevisiae* ซึ่งใช้ในการผลิตขนมปังมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการหมักนานเป็นเวลา 72–80 ชั่วโมง จะได้แอลกอฮอล์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 1



2.1.2.2 การหมักแอลกอฮอล์เป็นกรดอะซิติก (Acetic Fermentation)

การหมักแอลกอฮอล์ให้เป็นกรดอะซิติกเป็นกระบวนการหมักแบบใช้ออกซิเจน เป็นขั้นตอนต่อเนื่องจากการหมักโดยการใส่แบคทีเรีย แอซิโตแบคเตอร์ (*Acetobacter Sp.*) เข้าไปเร่งปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์ที่หมักได้กับออกซิเจนในช่วงอุณหภูมิ 15–34 °C ก็จะได้กรดอะซิติก และน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 2



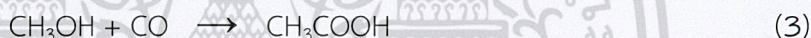
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 การผลิตกรดอะซิติกโดยกระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติก

กรดอะซิติกนอกจากจะสามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติแล้ว ยังสามารถสกัดได้ด้วยกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ คือ เมทานอลคาร์บอนิลเลชัน (Methanol Carbonylation) ได้กรดอะซิติกที่ใช้ในอุตสาหกรรม เอทิลีนออกซิเดชัน (Ethylene Oxidation) และอะซีทาลดีไฮด์ออกซิเดชัน (Acetaldehyde Oxidation) ได้กรดอะซิติกที่สามารถนำมารับประทานได้ การผลิตกรดอะซิติกทั้ง 3 วิธีนี้จะเป็นการผลิตกรดอะซิติกด้วยขั้นตอนทางวิทยาศาสตร์โดยสารตั้งต้นเป็นแอลกอฮอล์ [2]

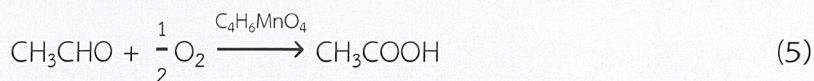
2.1.3.1 กระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติกโดยวิธีเมทานอลคาร์บอนิลเลชัน (Methanol Carbonylation)

กระบวนการเมทานอลคาร์บอนิลเลชัน โดยมีวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์กรดอะซิติกคือ เมทานอล คาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ 3 เราเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการของมอนซานโต (Monsanto process) เนื่องจากราคาของแนฟทา (Naphtha) เช่น เอทิลีน (Ethylene) บิวเทน (Butane) เพิ่มขึ้นและเมทานอลมีราคาถูกกว่าเมื่อเทียบกับการผลิตจากแก๊สธรรมชาติและหลังจากที่ได้เกิดวิกฤติน้ำมันกระบวนการนี้ได้กลายเป็นที่แพร่หลายอย่างรวดเร็ว ในปัจจุบันกระบวนการนี้คิดเป็น 60% ของกำลังการผลิตโลก [2]



2.1.3.2 กระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติกโดยวิธีอะซีทาลดีไฮด์ออกซิเดชัน (Acetaldehyde oxidation process)

ขั้นตอนแรกเอทิลีนจะถูกออกซิไดซ์เป็นอะซีทาลดีไฮด์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ ดังสมการที่ 4 ซึ่งจะถูกลูกออกซิไดซ์ไปเป็นกรดอะซิติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสอะซิเตต ดังสมการที่ 5 กระบวนการนี้ เป็นที่นิยมใช้มาอย่างแพร่หลาย ก่อนที่จะมีกระบวนการเมทานอลคาร์บอนิลเลชันเกิดขึ้น อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนี้สัดส่วนของกระบวนการนี้ลดลงถึง 22% ของการผลิตทั่วโลก [2]



2.1.3.3 กระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติกโดยวิธีไฮโดรคาร์บอนออกซิเดชัน (Hydrocarbon oxidation process)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น บิวเทน (Butane) และ แนฟทา (Naphtha) ถูกออกซิไดซ์เป็นกรดอะซิติกและ 9% ของกำลังการผลิตของโลกอาศัยกระบวนการนี้ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาอะซิเตต เช่นโคบอลต์อะซิเตต และแมงกานีสอะซิเตต เป็นต้น เนื่องจากวิธีนี้ใช้ไฮโดรคาร์บอนที่มี

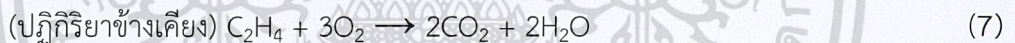
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใช้เห็นประโยชน์ในการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่หวังกำไร กรุณาแจ้งให้ทราบเพื่อจะได้ปรับปรุงแก้ไขเอกสารให้ดียิ่งขึ้น

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำนวนอะตอมคาร์บอนสูง ๆ มาเป็นวัตถุดิบ ไม่ใช่ได้แค่กรดอะซิติกเท่านั้น แต่ยังรวมถึงอะซิโตน กรดฟอร์มิค กรดโพรพิโอนิกและอื่น ๆ อีกด้วย ดังนั้นผลผลิตของกรดอะซิติกจะต่ำกว่ากระบวนการอื่น ๆ มาก แต่กระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบคือสามารถผลิตกรดที่มีหลายชนิดที่แตกต่างกัน พร้อม ๆ กันได้ [2]

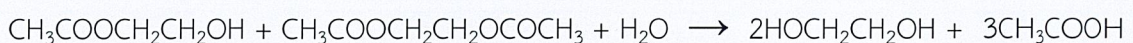
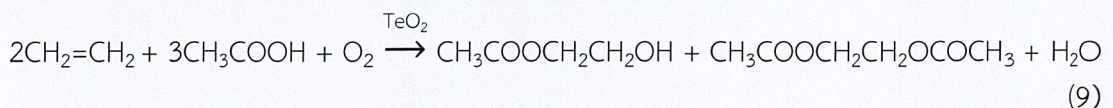
2.1.3.4 กระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติกโดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของเอทิลีน (Direct oxidation of ethylene)

Showa Denko K.K. ได้พัฒนากระบวนการผลิตกรดอะซิติกในขั้นตอนเดียว โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเอทิลีนโดยตรง ในกระบวนการนี้จะผลิตกรดอะซิติก จากส่วนผสมของเอทิลีนและออกซิเจนในรูปวฏภาคที่เป็นไอที่ 160-210 °C ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ปฏิกิริยาหลักของกรดอะซิติก ดังสมการที่ 6 และปฏิกิริยาข้างเคียง ดังสมการที่ 7 และ 8 ได้แก่ การเผาไหม้ของเอทิลีนและการผลิตอะซีทาลดีไฮด์นอกจากนี้ยังมีสารประกอบขนาดเล็กจำนวนมากสารประกอบจุดเดือดต่ำ และสารประกอบจุดเดือดสูงเกิดขึ้น ความร้อนจำนวนมากถูกสร้างขึ้นในปฏิกิริยานี้และจะปรับสภาพเป็นไอน้ำซึ่งใช้สำหรับเป็นแหล่งความร้อนในส่วนการทำให้บริสุทธิ์ [2]



2.1.3.5 กระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติกโดยกระบวนการ oxirane (oxirane process)

ในกระบวนการสังเคราะห์กรดอะซิติกโดยกระบวนการ oxirane สารตั้งต้นปฏิกิริยา คือเอทิลีนที่อยู่ในวฏภาคที่เป็นของเหลว และออกซิเจนในกรดอะซิติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TeO_2 ที่อุณหภูมิ 126°C ดังแสดงในสมการที่ 9 และ 10 ปฏิกิริยานี้ได้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรม แต่วิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมอันเนื่องมาจากปัญหาที่เกิดจากการกัดกร่อนของกรดอะซิติก ดังนั้นจึงได้มีวิธีกระบวนการคิดค้นการเปลี่ยนกรดอะซิติกที่มีมูลค่าต่ำไปเป็นสารที่มีมูลค่าสูง [3]



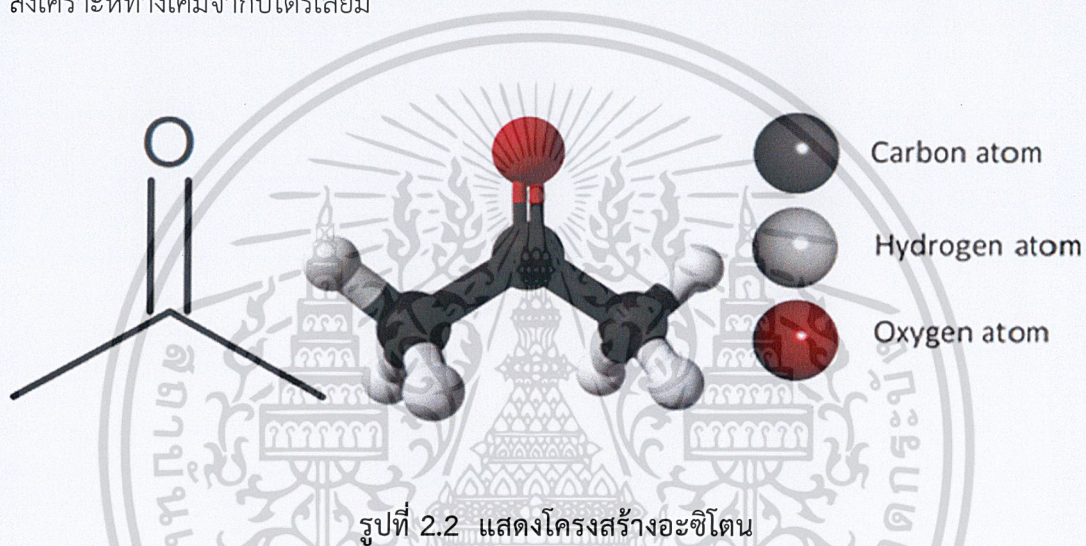
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่น ๆ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 อะซิโตน (Acetone)

2.2.1 ลักษณะทั่วไปของอะซิโตน

อะซิโตน (Acetone) มีชื่อทางการค้าอื่นๆ เช่น โพรพาโนน (propanone) , β -ketopropane , dimethyl ketone , dimethyl formaldehyde , DMK , 2-propanone, propan-2-one

อะซิโตน เป็นสารตัวทำละลายอินทรีย์ที่ระเหยง่าย จุดหลอมเหลวที่ $-95.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ และจุดเดือด $56.53\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีความหนาแน่นสัมพันธ์ เท่ากับ 0.819 (ที่ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) ละลายได้ดีใน น้ำ เอทานอล อีเทอร์ ฯลฯ มีการใช้อย่างกว้างขวางในกระบวนการผลิตของภาคอุตสาหกรรมพลาสติก ไฟเบอร์ ยาและสารเคมีอื่น ๆ สำหรับใช้เป็นตัวทำละลายสารต่าง ๆ สามารถผลิตและสกัดได้จากธรรมชาติ และการสังเคราะห์ทางเคมีจากปิโตรเลียม



ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของอะซิโตน

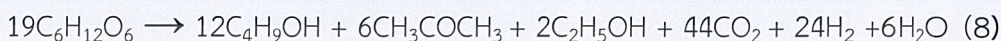
คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
มวลโมเลกุล	58.08 g mol^{-1}
ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวไม่มีสี
ความหนาแน่น	0.79 g/cm^3
จุดหลอมเหลว	$-94\text{ }^{\circ}\text{C}$, 178 K, $-139\text{ }^{\circ}\text{F}$
จุดเดือด	$56.53\text{ }^{\circ}\text{C}$, 330 K, $134\text{ }^{\circ}\text{F}$
ความสามารถละลายได้ในน้ำ	ผสมเข้ากันได้
ความหนืด	$0.32\text{ cP at } 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 การผลิตอะซิโตนจากวิธีกระบวนการหมักตามธรรมชาติ

2.2.2.1 กระบวนการผลิตอะซิโตนจากการใช้แป้งมันสำปะหลัง

วิธีนี้เป็นกระบวนการผลิตอะซิโตนจากการใช้แป้งมันสำปะหลัง ในขั้นแรกจะนำแป้งมันสำปะหลัง และมันสด ไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนไปเป็นน้ำตาลกลูโคส ดังสมการที่ (8) หลังจากนั้นจึงทำการหมักน้ำตาลกลูโคสที่ได้โดยใช้แบคทีเรีย *Cl butylicum* NRRL B592 พบว่าสภาพที่เหมาะสมของการหมักแบบไม่ต่อเนื่องของแป้งมันสำปะหลัง และมันสด อยู่ที่อุณหภูมิ 30-35 °C และมี pH 5.5-6.5 และความเข้มข้นของน้ำตาลกลูโคสที่ใช้ในการหมัก 50 กรัม/ลิตร



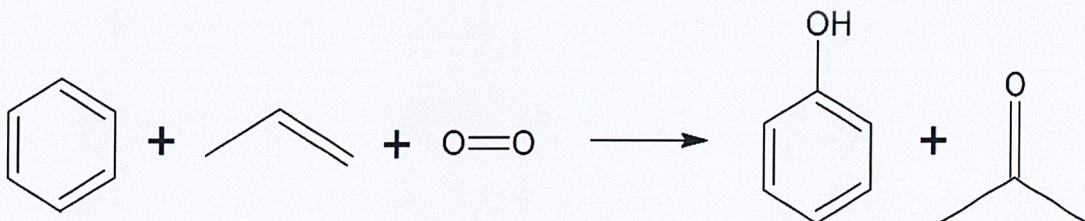
2.2.2.2 กระบวนการผลิตอะซิโตนจากการหมักทางกระบวนการชีวเคมี

ในกระบวนการผลิตอะซิโตนจากการหมักทางกระบวนการชีวเคมี สามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกเรียกว่า Acetogenesis phase เป็นช่วงที่เซลล์แบคทีเรีย *Clostridium acetobutylicum* มีลักษณะเป็นท่อน เคลื่อนที่ได้เร็ว (แบคทีเรียจะเปลี่ยนน้ำตาลเฮกโซส (Hexose) เป็นไพรูเวท (Pyruvate) ผ่านวิถี Embden-Meyerhof-Parnas (EMP)) และน้ำตาลเพนโทส (Pentose) จะถูกเปลี่ยนเป็นไพรูเวทผ่านวิถี Pentose Phosphate (PP) ไพรูเวทจะถูกเปลี่ยนเป็นกรดอะซิติก กรดบิวทีริก คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ช่วงที่ 2 ของการหมักคือ ช่วง Solventogenesis phase ช่วงนี้เซลล์แบคทีเรีย *Clostridium acetobutylicum* จะบวมพอง เคลื่อนที่ช้า แบคทีเรียจะเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรดซึ่งเป็นพิษต่อเซลล์ให้เป็นตัวทำละลายต่างๆ ได้แก่ อะซิโตน บิวทานอล และเอทานอล

2.2.3 กระบวนการผลิตอะซิโตนจากกระบวนการสังเคราะห์

2.2.3.1 กระบวนการ Cumene (Cumene-phenol process, Hock process)

กระบวนการ Cumene เป็นกระบวนการทางอุตสาหกรรมสำหรับสังเคราะห์ฟีนอลและอะซิโตน จากเบนซีน และโพรพิลีน กระบวนการนี้ถูกคิดค้นโดย Heinrich Hock ในปีค.ศ. 1944 กระบวนการนี้เป็นการเปลี่ยนสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด ที่มีราคาถูก คือเบนซีน และโพรพิลีน ให้มีมูลค่าเพิ่มมากขึ้นคือ ฟีนอลและอะซิโตน สารตั้งต้นจะรับออกซิเจนจากอากาศและตัวริเริ่มปฏิกิริยาอนุมูลอิสระที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

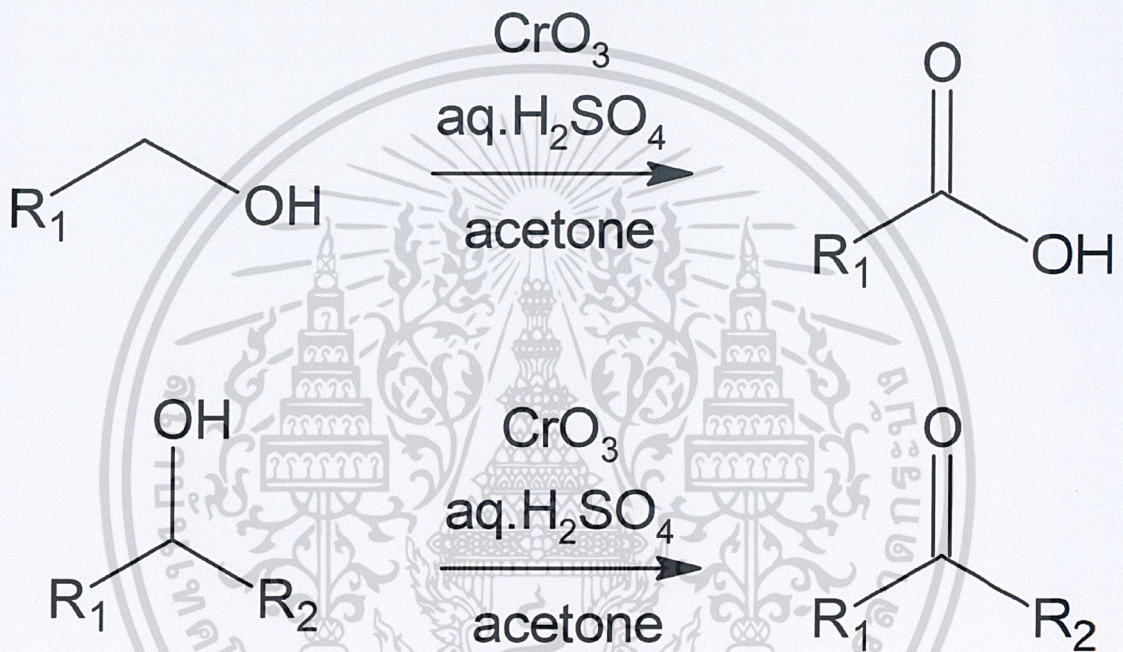


รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา cumene

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3.2 กระบวนการ Jones oxidation

Jones oxidation คือปฏิกิริยาอินทรีย์สำหรับการออกซิเดชันแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ เพื่อให้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกและคีโตน ปฏิกิริยานี้ถูกตั้งชื่อตามผู้ค้นพบ Sir Ewart Jones สารที่ใช้ทำปฏิกิริยา Jones ประกอบด้วยโครเมียมไตรออกไซด์ และกรดซัลฟิวริกที่ละลายในส่วนผสมของอะซิโตนและน้ำ นอกจากนี้ยังสามารถนำโพแทสเซียมไดโครเมต มาใช้เป็นทางเลือกที่แทนโครเมียมไตรออกไซด์ พบว่าการเกิดออกซิเดชันเป็นไปอย่างรวดเร็วมาก เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนสูงและผลผลิตสูง



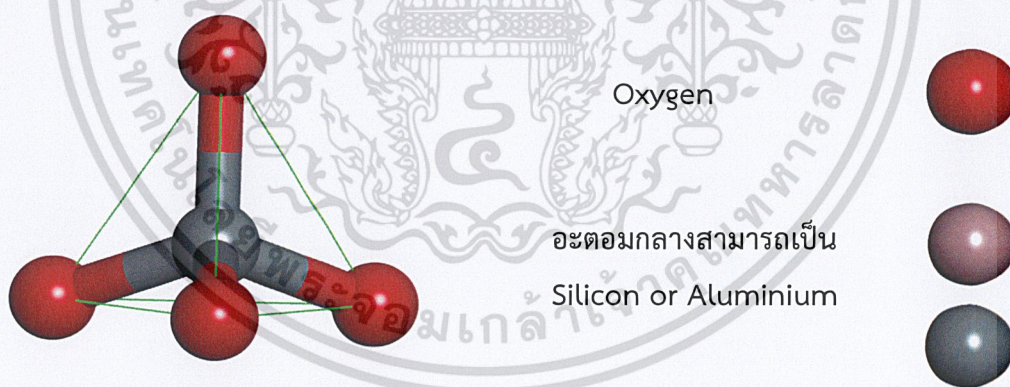
รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา Jones oxidation

2.3 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) เป็นโมเลกุลที่มีความเป็นผลึก โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์เป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต [SiO₄]⁴⁻ และอะลูมินेट [AlO₄]⁵⁻ โดยมีอะตอมของซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมของทรงสี่หน้า เป็นหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Units) ดังรูปที่ 2.5 เมื่อหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิเชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจนของซิลิกาหรืออะลูมินา จะเกิดเป็นหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) ดังรูปที่ 2.6 โดยมีการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิมีรูปแบบที่มีลักษณะเฉพาะตัว และสามารถเกิดการรวมตัวเป็นโมเลกุลสารอินทรีย์ขนาดใหญ่

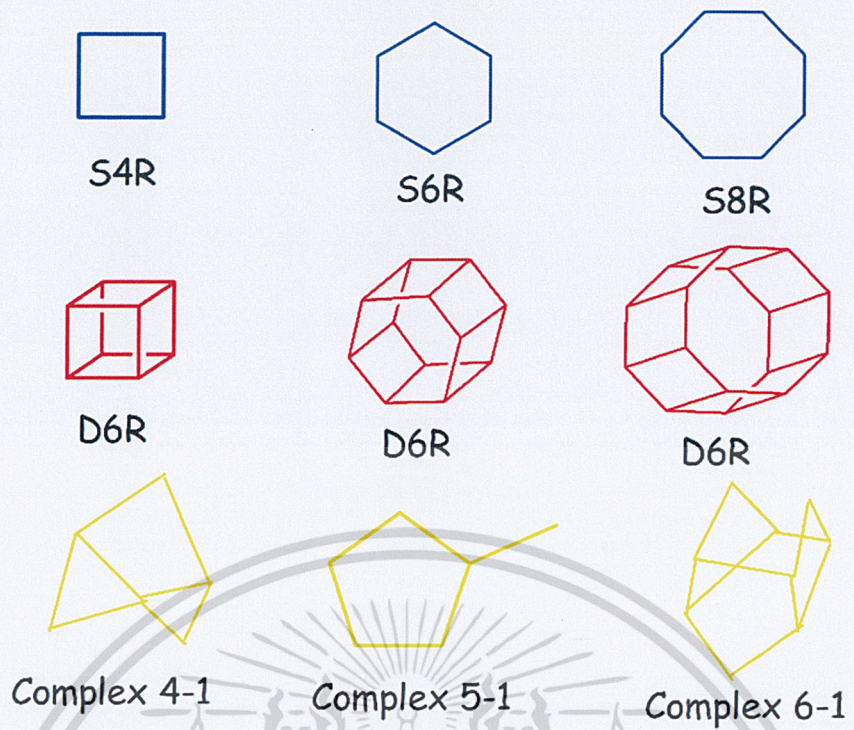
เอกสาขาที่มีโครงสร้างเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ และเมื่อนำหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ มาเชื่อมต่อกันจะเรียกได้ว่าไม่จำกัดใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นรูปทรงหลายหน้า (Polyhedral) ดังรูปที่ 2.7 โดยรูปทรงหลายหน้ามีประจุลบจากอะลูมิเนียม จึงต้องมีประจุบวก หรือโปรตอนจากภายนอกเข้ามาดุลประจุเพื่อทำให้มีสมบัติเป็นกลางส่งผลให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นกรดตามนิยามของบรอนสเตท (Brønsted acid) โครงสร้างของซีโอไลต์ ที่เกิดจากโครงสร้างทรงสี่หน้ามาเชื่อมต่อกันที่มุมโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้น และมีลักษณะเป็นช่องว่าง หรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ช่องว่างระหว่างโมเลกุลมีขนาดตั้งแต่ 2-10 Å ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางนี้ขึ้นกับชนิดของซีโอไลต์ ประจุบวกในโครงสร้างและการปรับสภาพภายในโพรงของซีโอไลต์จะประกอบด้วยประจุบวกและน้ำ ประจุบวกที่มีในโครงสร้างจะสมดุลกับประจุลบภายในโครงสร้าง โดยส่วนมากประจุบวกจะเป็นโลหะอัลคาไลน์ หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท เช่น โซเดียมไอออน (Na^+) ซึ่งการเรียกชื่อของซีโอไลต์จะเรียกตามประจุบวกที่มีในโครงสร้าง เช่น HZSM-5 ประจุบวกในโครงสร้างคือไฮโดรเจนไอออน (H^+) ซีโอไลต์มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุ เนื่องจากประจุบวกที่มีในโครงสร้างเคลื่อนที่ได้เร็วมาก รวมถึงซีโอไลต์ยังมีสมบัติต่างๆที่น่าสนใจอีกมากมายไม่ว่าจะเป็นดูดน้ำได้ดี และมีความสามารถในการดูดซับทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ซีโอไลต์ในปัจจุบันมีหลากหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างของโครงสร้างซึ่งส่งผลต่อสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่นขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น ดังนั้นการจำแนกชนิดของซีโอไลต์สามารถจำแนกได้จากขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์ ซีโอไลต์จึงใช้ประโยชน์ได้หลากหลายด้านที่แตกต่างกันไป [4], [5]

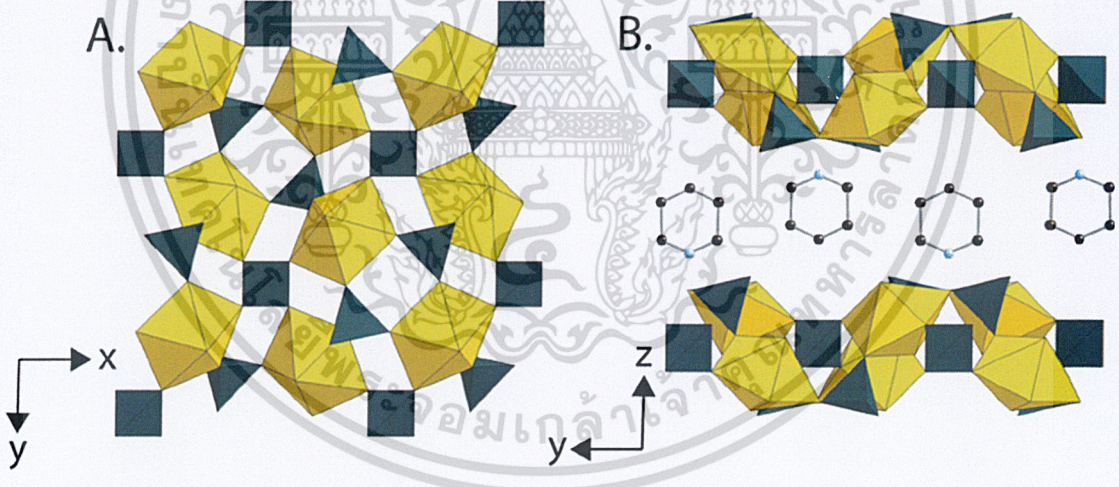


รูปที่ 2.5 หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

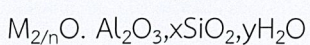


รูปที่ 2.6 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ [6]



รูปที่ 2.7 รูปทรงหลายหน้า [7]

เนื่องจากซีโอไลต์เป็นโครงสร้างร่างแห 3 มิติ สูตรเคมีของซีโอไลต์จึงแสดงองค์ประกอบของซีโอไลต์ใน 1 หน่วยเซลล์ (Unit Cell) ซึ่งประกอบด้วยซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจน เป็นหลัก นอกจากนี้ก็จะมีน้ำและประจุบวกที่ใช้ดุลประจุ หน่วยเซลล์ของซีโอไลต์มีองค์ประกอบอย่างง่ายดังนี้ [5]



โดย n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) โดยส่วนใหญ่มีค่าเท่ากับ 1 และ 2 ของโลหะอัลคาไล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า หรือ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ตามลำดับ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

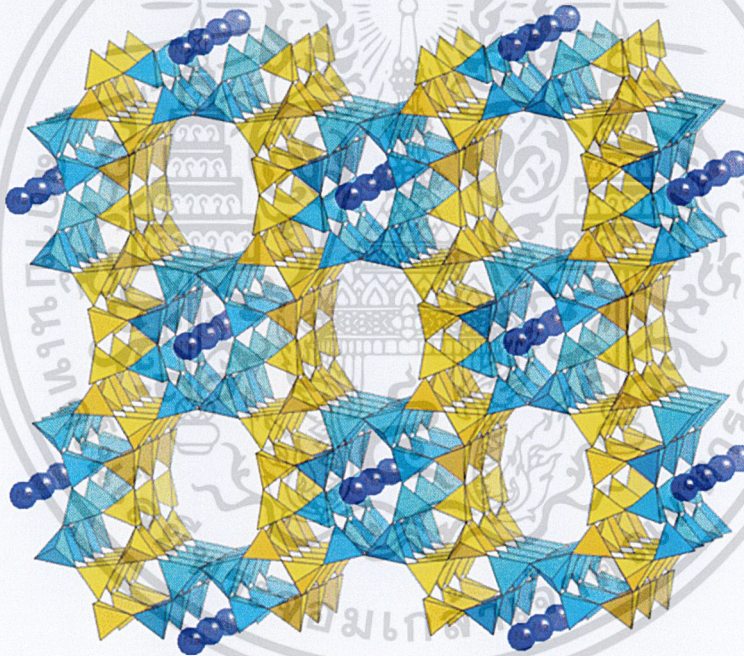
x คือ จำนวนโมกุลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมกุลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

2.3.1 ชนิดของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ ซีโอไลต์ที่เกิดตามธรรมชาติ (Natural or Mineral Zeolite) และซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (Synthetic Zeolite) ซึ่งซีโอไลต์จะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันตามแหล่งที่พบ [5]

2.3.1.1 ซีโอไลต์ที่เกิดตามธรรมชาติ (Mineral Zeolites or Naturally Occurring Zeolites) ซึ่งถูกค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโนหรือไดวาเลนต์เบส (Mono or divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยที่โครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซีโอไลต์ธรรมชาตินั้นมีการใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมตัวกรอง และใช้ในการก่อสร้าง ตัวอย่างซีโอไลต์ธรรมชาติ เช่น Mordenite, Gmelinite และ Clinoptilolite



รูปที่ 2.8 ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Mordenite [23]

2.3.1.2 ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (Synthetic zeolite) เกิดจากการทำปฏิกิริยาของต่างออกไซด์ต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีน้ำในผลึก การสังเคราะห์สามารถที่จะทำให้ได้เป็นเจล (Gelatin) จนถึงแบบที่เป็นรูพรุน (Porous) รวมถึงสามารถสังเคราะห์เพื่อให้ได้ลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (Sandlike) ตัวอย่างซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมีได้แก่ Zeolite X, Zeolite Y, Zeolite F, Zeolite A เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

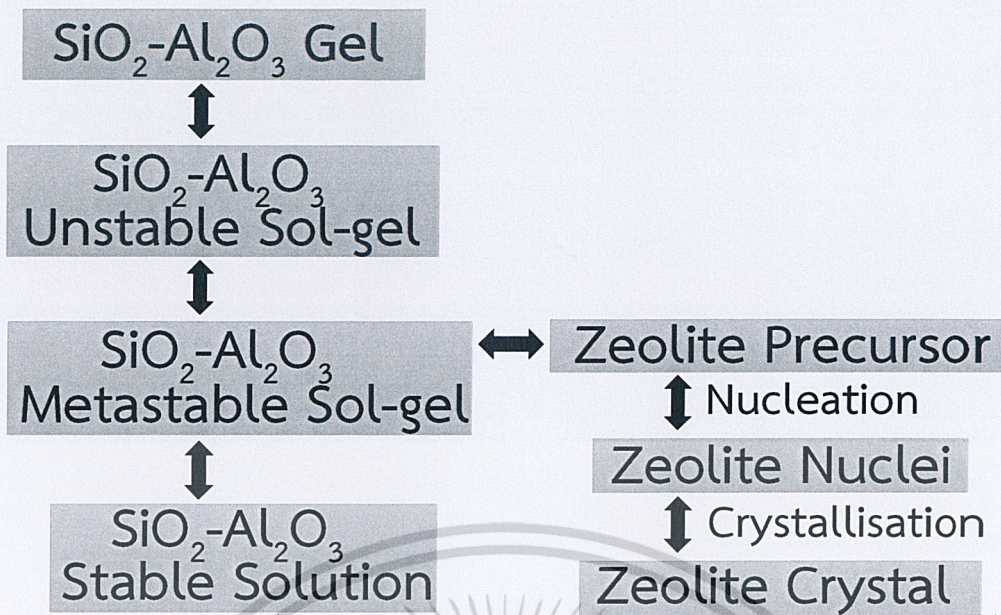
2.3.2 คุณสมบัติของซีโอไลต์

โครงสร้างของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยช่องว่างหรือโพรง และมีการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลเป็นจำนวนมาก ซึ่งมีประจุบวก และโมเลกุลของน้ำอยู่ภายใน ทำให้สามารถแลกเปลี่ยนกับประจุบวกอื่นได้ ส่งผลให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนประจุ สามารถนำไปใช้ในขบวนการกำจัดน้ำออกจากโลหะอื่นๆ เช่น ตะกั่ว แคดเมียม รวมถึงซิลเวอร์ไอออน ก็สามารถที่จะแลกเปลี่ยนได้ นอกจากนี้การแลกเปลี่ยนประจุแล้ว ซีโอไลต์ยังแสดงคุณสมบัติเป็นสารดูดซับที่ดี โดยสามารถแยกแก๊สและไอของผสม เช่น ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ด้วย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน และมีหลากหลายชนิด ดังนั้นจึงทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่แตกต่างกัน โดยโครงสร้างของซีโอไลต์มีความสัมพันธ์กับสมบัติต่างๆ ดังนี้ [5]

- 1) ความสามารถในการดูดน้ำ
- 2) คุณสมบัติของการแลกเปลี่ยนประจุ
- 3) ขนาดโพรงหรือช่องว่างของโมเลกุลซีโอไลต์
- 4) คุณสมบัติทางกายภาพ
- 5) การดูดซับแก๊สและไอของสาร

2.3.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite Synthesis)

ซีโอไลต์ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็น การใช้สารที่มีฟลูออไรด์เป็นสารตัวกลาง หรือการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยไม่ใช้น้ำ เป็นต้น ในที่นี้จะแสดงวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบดั้งเดิม ได้มีการพัฒนาการศึกษาสภาวะที่เกิดซีโอไลต์โดยใช้สารละลายเบสเป็นตัวกลาง ซึ่งบาร์เรอร์ (Barrer) เป็นผู้ที่มีความสำคัญในยุคแรก (1950s) ซึ่งได้ทำการทดลองตามสภาวะดังกล่าวเพื่อที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ และนำไปสู่การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดใหม่ที่ไม่เคยมีมาก่อน โดยในการทดลองสามารถเลือกองค์ประกอบ และชนิด รวมไปถึงการออกแบบโครงสร้างตามความต้องการ โดยการควบคุมอุณหภูมิ ชนิด และสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบ รวมถึงความดันที่เพิ่มขึ้นเพื่อเป็นการให้ความร้อนในระบบปิด (Autogeneous Pressure) กลไกสำหรับการก่อผลึกนั้นจะเกิดผ่านการเป็นเจลของสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต รวมถึงการเปลี่ยนแปลงเจลเพื่อเกิดเป็นผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งภายใต้ภาวะสมดุลระหว่างสารละลายและเจล หรือที่เรียกกันว่า กระบวนการโซล - เจล (Sol-Gel Process) มีขั้นตอน ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการตกผลึกซีโอไลต์ [6]

จากรูปขั้นตอนการตกผลึก เมื่อนำเจลของซิลิกา หรือสารละลาย มาผสมกับสารละลาย อะลูมินาในสภาวะเบส มีการปั่นกวอย่างแรง จะได้เป็นเจลที่มีส่วนผสมระหว่างอะลูมินา และซิลิกา (Aluminosilicate gel) ซึ่งผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อมีการให้ความร้อนและ/หรือความดัน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเจลผ่านกระบวนการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของ Aluminosilicate gel โดยใช้เบสและน้ำ

ในช่วงแรกของการสังเคราะห์ Aluminosilicate gel บางส่วนจะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยน้ำ เพื่อให้อยู่ในรูปของสารละลาย ที่เป็นของผสมระหว่างโอลิโกเมอร์ และมอนอเมอร์ของ อะลูมินาและซิลิกาผสมอยู่กับเจลที่ไม่เสถียร (Unstable Gel) ในสภาวะนี้เจลจะมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา และมีสภาพเป็นเจลอสัญฐาน (Amorphous Gel) อยู่มากกว่าโครงสร้างที่เป็นระเบียบ เมื่อเวลาผ่านไปความสามารถในการละลายจะเพิ่มขึ้น จนสารละลายเริ่มอิ่มตัว และทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่เป็น Aluminosilicate gel ซึ่งมีความเป็นระเบียบมากขึ้นเรียกว่าเจลถึงเสถียร (Metastable Gel) สภาวะนี้มีความสำคัญมากสำหรับการเกิดผลึกของซีโอไลต์ โดยเจลถึงเสถียรสามารถเกิดเป็น

- 1) เกิดการควบแน่นไปเป็นเจลที่ไม่เสถียรหรือ
- 2) เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยน้ำ เป็นหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิที่เสถียร ซึ่งทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated Solution)
- 3) เกิดการควบแน่นเป็นหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิที่เป็นตัวตั้งต้น (Precursor) ในการเกิดผลึกซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ต้องมีการควบคุม ความเป็นเบส องค์ประกอบทางเคมี ความดัน และอุณหภูมิ ให้เกิดเจลถึงเสถียรได้มากที่สุด จะทำให้เกิดการตกผลึกเป็นซีโอไลต์ได้มากขึ้น โดยสภาพความเป็นเบสหรือหากอุณหภูมิที่สูงเกินไป ทำให้สารละลายจะมีประจุมากส่งผลให้ละลายในน้ำได้ดีขึ้น อะลูมิเนียมซิลิเกตมีความเสถียรซึ่งอยู่ในรูปของสารละลาย (Stable Solution) ถ้าเราสามารถที่จะควบคุมให้เจลถึงเสถียรมีอยู่เป็นปริมาณมาก เจลถึงเสถียรก็มีโอกาสที่จะนำไปสู่ขั้นริเริ่มการเกิดผลึก (Nucleation) ซึ่งทำให้มีโครงสร้างที่แน่นอน [6]

2.3.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สังเคราะห์มีประโยชน์ และถูกนำมาใช้มากกว่าซีโอไลต์ธรรมชาติเนื่องจากซีโอไลต์สังเคราะห์มีองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ มีโครงสร้างแน่นอน และค่อนข้างบริสุทธิ์ มีสารปนเปื้อนน้อย ปัจจุบันซีโอไลต์มีประโยชน์ และบทบาทในอุตสาหกรรมหลายด้านดังต่อไปนี้ [4]

- 1) ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวในอุตสาหกรรมน้ำมัน รวมถึงใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล (Methanol) เป็นน้ำมัน (Gasoline) และใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization)
- 2) ใช้เป็นส่วนผสมในผงซักฟอกซีโอไลต์ ซึ่งเป็นที่นิยมในประเทศที่พัฒนาแล้ว เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับทำผงซักฟอก มีค่าความจุ (Capacity) และจลนศาสตร์ (Kinetics) มากทำให้การแลกเปลี่ยนประจุบวกเกิดขึ้นได้มาก นอกจากนี้ซีโอไลต์สามารถใช้แทนฟอสเฟตได้ ซึ่งฟอสเฟตที่ผสมในผงซักฟอก ถ้าใช้ในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้เกิดปัญหาหมลพิษได้ คือ ฟอสเฟตจะทำให้พีชน้ำ หรือแพลงก์ตอนพืชเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดปัญหาในการกำจัด เมื่อพีชน้ำหรือแพลงก์ตอนพืชเหล่านี้ตายลง และทับถมกันมากเข้าจะทำให้น้ำเน่าเสีย และยังทำให้ปริมาณสัตว์ลดลงได้ เนื่องจากขาดออกซิเจน
- 3) ใช้เป็นสารลดความกระด้างของน้ำ (Water softener) ได้เนื่องจากซีโอไลต์ สามารถแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน และแมกนีเซียมไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำกระด้างได้
- 4) ใช้เป็นสารดูดซับ เนื่องจากโมเลกุลของซีโอไลต์มีความพรุนมาก จึงสามารถดูดซับโมเลกุลอื่นๆ ได้ดี โดยอาศัยความแตกต่างของขนาด และรูปร่างโมเลกุลในการแยกสารต่างๆ ออกจากกันซึ่งใช้ในการแยก และการทำให้บริสุทธิ์ในกระบวนการอุตสาหกรรมทางเคมี เช่น กระบวนการแยกของแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเป็นการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และสารประกอบกำมะถันที่มาจากธรรมชาติ ตลอดจนแยกแก๊สที่อาจก่อให้เกิดมลพิษ เช่น SO_2 NO_2 และ O_2 จากอากาศ เป็นต้น
- 5) ใช้เป็นเรซิน เพื่อแลกเปลี่ยนกับประจุบวกของซีโอไลต์ พฤติกรรมการแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของไอออนบวก เช่น ขนาด ประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
1) อุณหภูมิ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) ความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลาย
- 3) ชนิดของไอออนบวกที่รวมตัวกับไอออนบวกในสารละลาย
- 4) ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน Aqueous solution)
- 5) ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

2.3.5 การตรวจสอบซีโอไลต์

- 1) สีของซีโอไลต์ ความเป็นจริงแล้วตัวอะลูมิเนียมซิลิเกตเป็นแร่ที่มีคุณสมบัติเป็นซีโอไลต์ชาวบริสุทธิ์ เช่น ที่ใช้ในผงซักฟอกยี่ห้อเป่าบุนจิ้น แต่ซีโอไลต์ที่เรานำมาใช้ ในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ เรานำมาจากธรรมชาติซึ่งมีอะลูมินา ซิลิกา และแร่ธาตุอื่นๆ ในสัดส่วนที่แตกต่างกันไป ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดสีต่างๆของซีโอไลต์ เช่น สีน้ำตาลจะเกิดออกไซด์ของเหล็ก เพราะฉะนั้นสิ่งไม่ใช่ตัวบ่งบอกว่า ซีโอไลต์นั้นเป็น ของจริงหรือของปลอม มีประสิทธิภาพดีหรือไม่ดี [5]
- 2) ความฟู หรือความหนักเบา ของซีโอไลต์ ก็ไม่สามารถใช้เป็นตัวบ่งบอกถึงความแท้และประสิทธิภาพของซีโอไลต์ เพราะประสิทธิภาพของซีโอไลต์จะวัดเป็นความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกต่อน้ำหนักซีโอไลต์ ซีโอไลต์ในแร่ประเภท “หิน” จึงมีน้ำหนักพอสมควร ไม่เบาหรือฟูตามที่เข้าใจกัน
- 3) การปลอมปนซีโอไลต์ ในท้องตลาดนั้นพบสารปนเปื้อนจริง พบว่ามีการนำเอาวัสดุที่ใช้ทำเซรามิกส์ ดินเผา ดินขาว เบนโทไนท์ หรือพวกวัสดุมาบรรจุขาย
- 4) การตรวจสอบโดยการเอ็กซ์เรย์ (X-Ray Diffraction) เป็นวิธีการที่สามารถบอกได้ว่าเป็นซีโอไลต์แท้ และมีโครงสร้างเป็นแบบใด
- 5) การวัดคุณสมบัติในการลดปริมาณแอมโมเนียในน้ำ โดยซีโอไลต์ที่มีประสิทธิภาพดีสามารถลดปริมาณแอมโมเนียได้

2.3.6 ความมีขั้วของซีโอไลต์

ความมีขั้วของซีโอไลต์สามารถพิจารณาได้จาก ความแตกต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron Density) ในโมเลกุลของสารนั้น หากมีการกระจายตัวโมเลกุล แสดงให้เห็นว่าไดโพลโมเมนต์ (Dipole Moment) เช่น น้ำ มี Dipole moment ไปตามทิศทางของออกซิเจน หากสารที่มีการกระจายตัวของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน แต่ไม่มีทิศทางที่ชัดเจนจะพิจารณาจากควอดรูโพลโมเมนต์ (Quadrupole Moment) ที่จะแสดงความมีขั้วเมื่อถูกทำให้มีขั้ว เช่น Dipole moment ของน้ำ การวัดค่าของ Dipole moment หรือ Quadrupole moment นั้นทำได้ยาก ในทางปฏิบัติจะพิจารณาความมีขั้วจากค่าคงที่คู่อิทธิพล ซึ่งวัดได้จากการทดลอง

ส่วนความมีขั้วของซีโอไลต์ จะขึ้นกับไฟฟ้าสถิตภายในรูพรุน ที่เกิดจากแรงกระทำระหว่างประจุ โดยเราสามารถพิจารณาจัดระดับความมีขั้วของซีโอไลต์จาก Si/Al ที่แตกต่างกันได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ Si/Al ตั้งแต่ 1-3 ไม่ค่อยมีขั้วมาก ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Si/Al	ระหว่าง	4-7	มีขี้ข่วนกลาง
Si/Al	ระหว่าง	8-15	มีขี้ข่วนต่ำ
Si/Al	มากกว่า	15	ไม่มีขี้ข่วน

ตามหลักการ like dissolves like ดังนั้นสารที่มีขี้ข่วนจะดูดซับได้ดีด้วยซีโอไลต์ที่มีขี้ข่วน ในขณะที่สารที่ไม่มีขี้ข่วนจะถูกดูดซับได้ดีในสารที่ไม่มีขี้ข่วน [4]

2.3.7 การดูดซับของซีโอไลต์

การดูดซับ (Adsorption) การดูดซับเป็นกระบวนการที่โมเลกุลของสารที่เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ไปเกาะบนผิวของสารอีกชนิดหนึ่งถูกนำไปอยู่ในตัวกลางนั้น เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับมี 2 ชนิด

- 1) การดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) จะเกิดขึ้นเพียงชั้นที่ติดกับผิวเท่านั้น เป็นการดูดซับที่โมเลกุลของตัวดูดซับทำปฏิกิริยากับพื้นที่ผิวของตัวถูกดูดซับ โดยจะสร้างพันธะเคมี ทำให้เกิดสารประกอบใหม่ขึ้นและเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Transfer of electron) ระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ปริมาณการดูดซับนั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายประการ เช่น พื้นที่จำเพาะของของแข็ง ความเข้มข้นที่สมดุลของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย
- 2) การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) เป็นการดูดซับที่สารถูกดูดซับเกาะที่ผิวของตัวดูดซับด้วยอันตรกิริยาอาจเกิดขึ้นได้เป็นหลายชั้น ความแข็งแรง ในการดูดซับจะต่ำกว่า Chemisorption ส่วนมากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเกิดขึ้นได้ง่าย โดยความสามารถในการดูดซับทางกายภาพจะขึ้นกับขนาด และปริมาตรรูพรุนเป็นหลัก อย่างไรก็ตามการดูดซับแบบ Chemical adsorption สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการดูดซับแบบ Physical adsorption ในชั้นการดูดซับถัดมาได้

2.3.8 คุณสมบัติที่มีผลต่อการดูดซับของซีโอไลต์

- 1) พื้นที่ผิวต้องจำเพาะสำหรับการดูดซับ
- 2) ใช้สารดูดซับต้องดูคุณสมบัติในการชอบสารประกอบที่มีขี้ข่วนหรือไม่มีขี้ข่วน
- 3) การดูดซับจะต้องไม่เกิดอันตรกิริยาทางเคมีกับแก๊สและสารละลายที่ต้องการดูดซับ
- 4) ความจุของสารดูดซับควรมีค่าแน่นอน และสูงกว่าปริมาณแก๊สและสารละลายที่ต้องการจับแต่หลังจากที่เต็มความจุของมันแล้ว แก๊สและสารละลายจะดูดซับเพียงบางส่วนจนอิ่มตัว แล้วจะไม่ดูดซับแก๊สและสารละลาย
- 5) อุณหภูมิในการดูดซับ การดูดซับจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) เป็นแบบปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (Exothermic) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น จะทำให้อัตราการดูดซับลดลง แต่การคายซับจะเพิ่มมากขึ้น การแพร่ (Diffusion) การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ไม่ดีหากโมเลกุลที่ดูดซับไม่แพร่เข้าไปในรูพรุนด้านใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้เฉพาะในโครงการวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์อื่นใด
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุลของสารก่อนถูกดูดซับจะมีพลังงานศักย์อยู่ค่าหนึ่งซึ่งมีค่าสูง เมื่อเกิดการดูดซับทำให้พลังงานลดลง ซึ่งพลังงานที่คายออกมาจะเรียกว่า พลังงานการดูดซับ (Adsorption energy) โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับนั้นจะมีความเสถียรมากขึ้น การที่โมเลกุลของสารตัวถัดไปจะเข้ามาดูดซับได้ โมเลกุลของสารจะต้องเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ในส่วนที่ลึกเข้าไป เพื่อที่จะทำให้เกิดที่ว่างให้สารโมเลกุลอื่นสามารถดูดซับได้ ดังนั้นจำเป็นต้องให้พลังงานค่าหนึ่งซึ่งต้องมีค่ามากกว่าค่าพลังงานการดูดซับ ณ ตำแหน่งนั้น จึงจะสามารถทำให้โมเลกุลของสารเคลื่อนที่ต่อไป พลังงานที่ใช้ในการคายซับภายในรูพรุนเพื่อให้เกิดการแพร่นี้ เรียกว่า พลังงานกระตุ้นของการแพร่ (Activation Energy of Diffusion) พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการแพร่ผ่านภายในรูพรุนจะสูงขึ้น

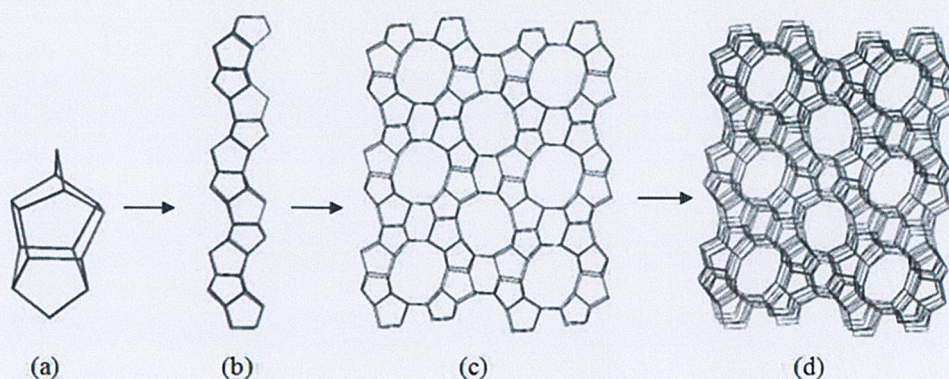
นอกจากการแพร่ในรูพรุนแล้ว การแพร่ระหว่างอนุภาคซีโอไลต์ก็มีผลต่อการดูดซับด้วย เนื่องจากซีโอไลต์มีอนุภาคขนาดเล็ก (0.5-10 ไมโครเมตร) จึงไม่สามารถใช้งานได้ใน ลักษณะอนุภาคเดี่ยว แต่ต้องขึ้นรูปเป็นเม็ดขนาดประมาณ 2-5 มิลลิเมตร โดยอาศัยการเชื่อมยึดอนินทรีย์ (Inorganic binder) ให้อนุภาครวมกันเป็นก้อน (Pellet) จะประกอบด้วยอนุภาคซีโอไลต์ที่ยึดกันด้วยตัวช่วยยึด (binder) ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคขึ้นใน Pellet การแพร่ในช่องว่างนี้จะมีผลต่ออัตราการดูดซับ โดยการแพร่ที่ดีจะช่วยให้การดูดซับเกิดได้เร็วขึ้น แต่จะไม่มีผลต่อการคัดสรรการดูดซับ [4]

2.3.9 ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ถูกสังเคราะห์โดย Argauer และ Landolt ในปี พ.ศ. 2512 มีการใช้ซีโอไลต์ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)

ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มเพนทาสิล (Pentasil group) ดังรูปที่ 2.10 เนื่องจากมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยไซของวงแหวนที่มีออกซิเจนจำนวน 5 อะตอม ต่อกันเป็นหน่วยโครงสร้างทุดิยภูมิ การจับตัวของหน่วยโครงสร้างทุดิยภูมิจำนวน 10 วง ซึ่งช่องว่างขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายแผ่นบาง ๆ และเกิดการก่อตัวขึ้นเป็นชั้นที่ใหญ่ จนเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพราะทำให้สารโมเลกุลขนาดใหญ่ผ่านไปได้ดังรูปที่ 2.10 โดยโพรงที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นแถวของช่องว่าง และมีรูปร่างเป็นแท่งกลม สำหรับโครงสร้างของโพรงมีลักษณะเป็น 2 มิติ 2 แบบ ได้แก่ แบบ Straight channel มีลักษณะเป็นแถวตรง และลักษณะของรูเปิดเป็นรูปวงรีเล็กน้อยขนาดเท่ากับ 0.51x0.55 มิลลิเมตร และแบบ Sinusoidal channel ซึ่งโพรงหรือช่องว่างมีลักษณะเป็นแถวสลับและมีรูเปิดเป็นรูปวงกลมขนาดเท่ากับ 0.54x0.56 มิลลิเมตร โดยขนาดโพรงที่เกิดขึ้นจะมีขนาดปานกลางและเป็นระเบียบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 (a) หน่วยเพนทาซิล (b) การเชื่อมต่อกันของหน่วยเพนทาซิล (c) ชั้นของการเชื่อมต่อ (d) จุดศูนย์กลางการเชื่อมต่อ [8]

Zeolite Socony Mobil #5, (ZSM-5) ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเลือกในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก เนื่องจากมีบทบาทสำคัญทั้งด้านสมบัติทางเคมีกายภาพและความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ความเป็นกรดในเฟรมเวิร์คเป็นตัวช่วยหลักในการเกิดปฏิกิริยาของ HZSM-5 ที่มีผลต่อวิถีการเกิดปฏิกิริยาและการกระจายผลิตภัณฑ์ ZSM-5 สามารถใช้กรองโมเลกุลได้ หากโมเลกุลของตัวทำปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่าช่องมันสามารถเข้าถึงช่องที่เชื่อมกันแบบร่างแหของซีโอไลต์ จากนั้นโมเลกุลจะถูกดูดซับและในตอนที่จ่ายจะถูกเปลี่ยนบนบริเวณที่เป็นกรดของซีโอไลต์

2.4 ปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน (Ketonization)

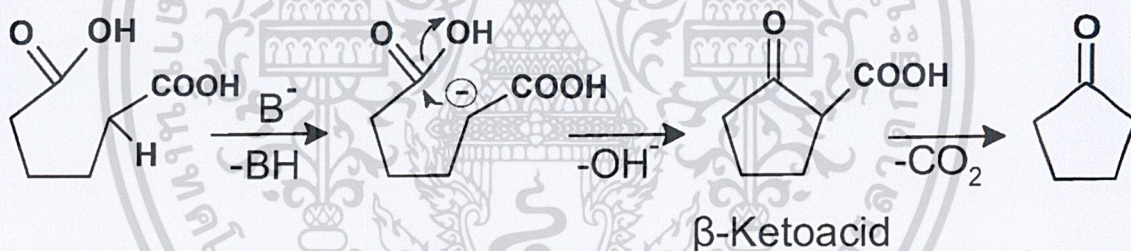
ปฏิกิริยาคีโตไนเซชันได้รับการศึกษามากกว่าสามทศวรรษ ที่ผ่านมามีการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงมีการนำเสนอกลไกปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องเช่น ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คาร์บอกซิลออกจากสารประกอบ ทำให้ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยกลไกปฏิกิริยาคีโตไนเซชันสามารถเกิดได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ โลหะออกไซด์ และแอลฟาไฮโดรเจน (Alpha hydrogen หรือ α -hydrogen) นอกจากนี้กลไกปฏิกิริยาคีโตไนเซชันสามารถเกิดผ่านสารตัวกลางได้แก่ Ketene และเบตา คีโตแอซิด (β -Ketoacid หรือกรด 3-oxocarboxylic) โดยมีการศึกษาดังนี้ [9]

2.4.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ พบว่าโมเลกุลของกรดมีการสูญเสีย α -hydrogen และมีการผลิตคีโตไน ซึ่งจะมีการหลุดออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สามารถตรวจสอบได้ด้วย ^{13}C เพื่อเป็นการยืนยันว่าโมเลกุลของกรดถึงการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากการผลิตคีโตไน และจากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ วาเนเดียมและไทเทเนียม ทำให้จำนวน α -hydrogen ลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยา แต่กรดไตรเมทิลที่ไม่มี α -hydrogen จะไม่สามารถผลิตคีโตไนได้ ทั้งนี้เป็นผลมาจากความเกะกะของหมู่แทนที่ (Steric hindrance) เนื่องจากหมู่เมทิลจะยับยั้งการสร้างคีโตไน จากการทดลองพบว่าไม่มีการจับคู่ของปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับสร้างขึ้นมาเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) สองโมเลกุล ดังนั้นการกำจัดหมู่แทนที่มีความเกะกะทำให้ทราบว่า α -hydrogen มีความจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการผลิตคีโตน [10]

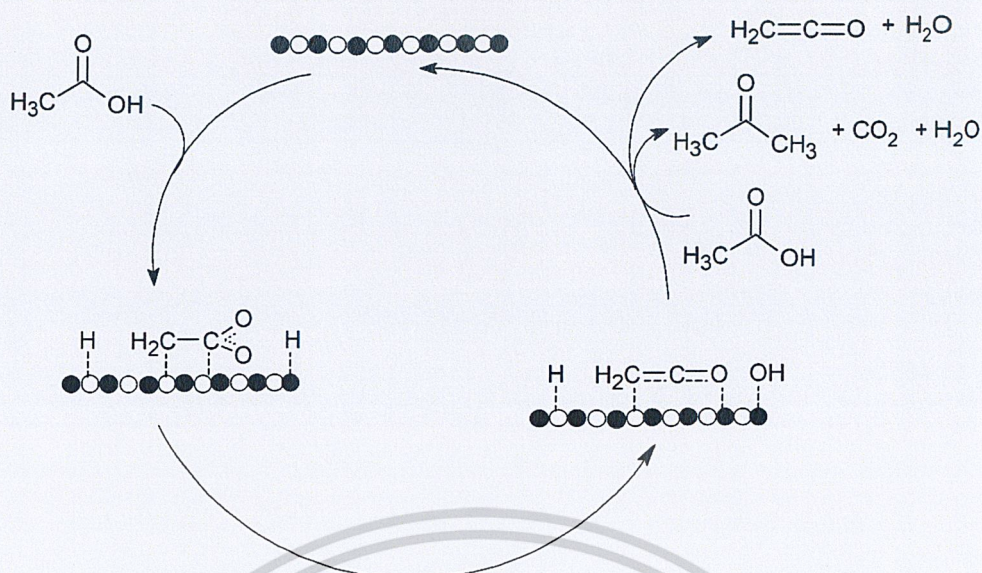
2.4.2 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา α -Hydrogen พบว่า α -Hydrogen ในกรดคาร์บอกซิลิก มีความจำเป็นยิ่งโดยจะต้องมีอย่างน้อยหนึ่งตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยา โดย α -Hydrogen เป็นไฮโดรเจนที่สร้างพันธะกับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่งแอลฟา (α) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับหมู่คาร์บอนิล อะตอมนี้มีความเป็นกรดสูงเมื่อเปรียบเทียบกับไฮโดรเจนตัวอื่น ๆ เช่น ค่า pKa สำหรับการแยกตัวของอะลูมิเนียม พันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไฮโดรเจนโดยทั่วไปจะอยู่ที่ลำดับที่ 40-50 สำหรับ α -hydrogen มักจะอยู่ในช่วง 19-20.39 จึงสามารถสรุปได้ว่าบทบาทของ α -hydrogen ในปฏิกิริยาคีโตนในเซชันของกรดคาร์บอกซิลิกมีความสำคัญมาก โดยส่วนใหญ่มีการศึกษาความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาคีโตนในเซชันกับจำนวนของ α -hydrogen ที่มีอยู่ในกรดคาร์บอกซิลิก ดังแสดงในรูปที่ 2.11 กลไกปฏิกิริยาคีโตนในเซชันเริ่มต้นจากการหลุดออกของ α -hydrogens ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่การสร้างนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) ที่พร้อมจะทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก โมเลกุลอื่น ๆ เพื่อเกิดเป็นคีโตน และได้มีการศึกษาถึงแนวโน้มของอัตราการเพิ่มขึ้นของคีโตนเมื่อมีจำนวนอะตอมของ α -hydrogen ในกรดคาร์บอกซิลิกมากขึ้น พบว่าอะตอม α -hydrogen เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับปฏิกิริยาคีโตนในเซชัน [9]



รูปที่ 2.11 กลไกปฏิกิริยาคีโตนในเซชันของกรดอะดิปิก [9]

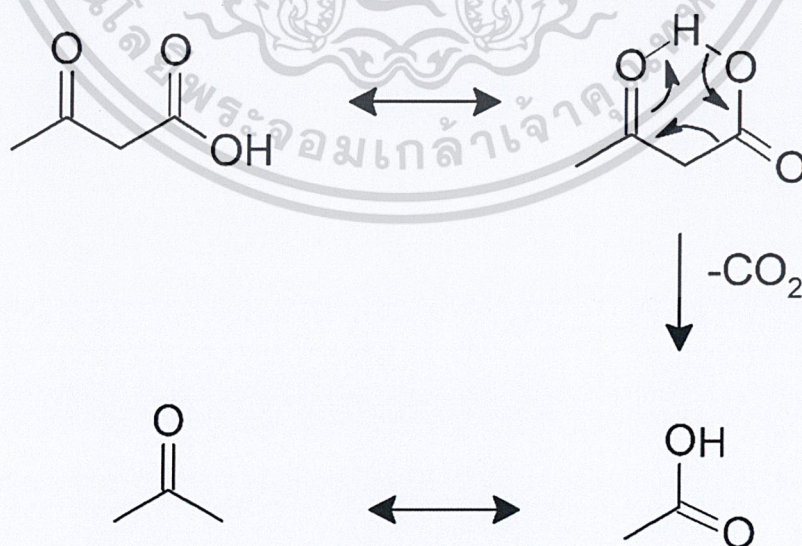
2.4.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวกลาง Ketene ($R_2C=C=O$) เกิดขึ้นจากการคายน้ำของกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งต้องมี α -hydrogen อย่างน้อยหนึ่งตำแหน่ง กล่าวได้ว่า Ketene เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาคีโตนในเซชัน ซึ่งกลไกปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ ของ Ketene กับคาร์บอกซิเลต (Carboxylate) ในกลไกปฏิกิริยานี้สารตัวกลางคาร์บอกซิเลตถูกสร้างขึ้นครั้งแรกโดยสารโคออดิเนตที่ไม่อิ่มตัว และจากนั้นมีการคายน้ำที่พื้นผิวของสารตัวกลาง Ketene ซึ่งสารตัวกลางที่ถูกดูดซับจะจับคู่กับกลุ่มเอซิลของคาร์บอกซิเลตที่ดูดซับเพื่อสร้างคีโตน ในกลไกปฏิกิริยากลุ่มเอซิลในคีโตนมาจาก Ketene และไม่ได้มาจากคาร์บอกซิเลต กลไกแสดงไว้ในรูปที่ 2.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 กลไกปฏิกิริยาซีโตโนเซชันจาก Ketene ของกรดอะซิติก [9]

2.4.4 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวกลางเบตา คีโตแอซิด (β -Ketoacid หรือกรด 3-oxocarboxylic) โดย β -Ketoacid เป็นสารอินทรีย์ ซึ่งเป็นสารประกอบกลุ่มคีโตนที่มีคาร์บอนตำแหน่งทุติยภูมิ (หรือตำแหน่ง β) โดย β -Ketoacid จะเกิดปฏิกิริยา Decarboxylation เพื่อผลิตคีโตนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นที่ยอมรับว่ากลไก Decarboxylation ของ β -ketoacids เกี่ยวข้องกับการให้อิเล็กตรอนหกตัวในสภาวะการเปลี่ยนสถานะเป็นวงหกเหลี่ยมเพื่อให้อินอล (Enol) อย่างรวดเร็ว สามารถเกิดเทอโมเมอร์ไรเซชัน (Tautomerized) เพื่อสร้างคีโตนแสดงในรูปที่ 2.20 [9]



รูปที่ 2.13 กลไก decarboxylation ของ β -ketoacid [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่ใช้ในคำนวณพลังงานของโมเลกุลเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิซิอ (Abinitio method) โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์หรือ ทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณ เพื่อที่จะทำนายสมบัติของสาร โดยกระบวนการนี้ไม่ได้มีการใช้ผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณ ทำให้กระบวนการแบบแอบอินิซิอเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในการทำนายทฤษฎีในระดับอนุภาคเพื่อใช้ทำนายสมบัติของของสารได้ในระดับอะตอมหรือโมเลกุล โดยหลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก และโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) [8] ซึ่งกล่าวไว้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวกำหนดค่าพลังงานพื้นฐานและสมบัติที่สภาวะพื้นของระบบหลายอนุภาคของฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอน และจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีข้างต้นรวมถึงมีการใช้วิธีวาริเอชันนอล (Variational method) [11], [12] ทำให้ได้สมการการคำนวณ ซึ่งเรียกว่า สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations) ดังสมการที่ 1

$$\hat{H}_{iKSH}\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i = E \psi_i \quad (1)$$

โดยที่ $\hat{H}_{iKSH}\psi_i$ คือ ค่าแฮมิลโทเนียนของโคห์นชาม

V_{eff} คือ ศักย์ยังผล

ψ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคเดี่ยว (Single-particle wavefunction)

สมการโคห์น-ชาม มีลักษณะคล้ายกับสมการของชโรดิงเจอร์ซึ่งที่ต่างกัน คือ ψ_i เป็นผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชันที่ไม่ใช่ฟังก์ชันคลื่นแบบสมการคลื่นของชโรดิงเจอร์ แต่จะเรียกว่า โคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) อย่างไรก็ตามจะมีความสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง r สามารถหาได้จากสมการที่ 2

$$n(r) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\psi_i(r)|^2 \quad (2)$$

โดยที่ i คือ ดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุถึงสถานะที่มีการครอบครอง โคห์น-ชามออร์บิทัลกระจายในชุด เซต (Basis set) [13] ของฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบที่กำลังทำการศึกษา กระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์นชาม เริ่มจากการสุ่มโคห์น-ชามออร์บิทัลขึ้นมา 1 ค่า แล้วแทนค่าลงในสมการความหนาแน่นค่าที่ได้ออกมาคือค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเริ่มต้น เมื่อได้ค่าความ

หนาแน่นของอิเล็กตรอนเริ่มต้นแล้วสามารถคำนวณหาค่าศักย์ยังผลได้ เพราะค่าศักย์ยังผลเป็นเอกสารถนเป็นเอกสารถนวงเวสาหรับการเซงานเพอการศึกษาแทนน ไม่อนุญาตเนาเบเซประยอชนดานการค้ำฟังก์ชันนอลความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น-ชามก็จะถูกแก้เพื่อหาผลเฉลยไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเทคนิคแบบสลับเงอหาและต้องอย่างองเงงเงาของเอกสารถนทุกครั้งทมีการเนาเบเซ

ออกมาจากการแทนค่าศักย์ยังผล จากผลเฉลยนี้จะได้ค่าไอเกนพลังงานและโคห์น-ชามออร์บิทัลชุดใหม่ออกมา หลังจากนั้นนำคำตอบชุดใหม่คำนวณหาค่าพลังงานและเปรียบเทียบการคู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้าหากชุดคำตอบที่ได้ยังไม่ถูกต้องจะทำการนำค่าโคห์น-ชามออร์บิทัลชุดใหม่ไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นใหม่อีกครั้ง และก็จะไปเริ่มกระบวนการในขั้นตอนแรกใหม่อีกครั้งหนึ่ง โดยทำซ้ำจนกว่าจะพบค่าพลังงานของระบบที่ต่ำที่สุด

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 Ken-ichi S. et al. ศึกษากระบวนการผลิตกรดแอซิดิกในรูปแบบกระบวนการผลิตแบบใหม่โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วยแพลเลเดียม และกรดเฮเทอโรพอลี (Heteropoly acid) ที่แสดงถึงการทำงานที่มีความจำเพาะ ซึ่งการเติมซีลีเนียม (Selenium ; Se) หรือ เทลลูเรียม (Tellurium ; Te) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการใหม่นี้สามารถใช้กับโรงงานหลายแห่งตามความต้องการของแต่ละพื้นที่เนื่องจากกระบวนการใหม่นี้ก่อให้เกิดน้ำเสียน้อยจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [2]

2.6.2 Tawan S. et al. ศึกษาปฏิกิริยาคีโตโนเซชันของกรดคาร์บอกซิลิก กลไกปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนเป็นสารชีวมวล ปฏิกิริยาคีโตโนเซชันเป็นปฏิกิริยาที่กรดคาร์บอกซิลิกสองชนิดเปลี่ยนเป็นคีโตนคาร์บอนไดออกไซด์ และ น้ำ ในขณะที่ปฏิกิริยานี้เคยมีการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเพื่อการผลิตอะซิโตน ปฏิกิริยาคีโตโนเซชันสามารถดึงดูดความสนใจเพื่อการเพิ่มมูลค่าของสารชีวมวลที่มีความหลากหลายที่ได้รับการเติมออกซิเจน เช่น น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากการสลายด้วยความร้อนของสารชีวมวลอย่างรวดเร็ว กล่าวได้ว่า ปฏิกิริยาคีโตโนเซชันเป็นสิ่งสำคัญในการลดผลกระทบที่เป็นอันตรายของกรดคาร์บอกซิลิกในน้ำมันไบโอดีเซล การศึกษานี้จะอธิบายถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุที่เป็นกลุ่มเดียวกันที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยา (โลหะออกไซด์ และ ซีโอไลต์) ในปัจจุบันการประยุกต์ใช้งานปฏิกิริยาคีโตโนเซชันในการเพิ่มมูลค่าของสารชีวมวล ได้มีการเสนอกลไกที่หลากหลาย เพื่ออธิบายปฏิกิริยาคีโตโนเซชันและข้อเสนอเหล่านี้ถูกพิจารณาอย่างจริงจังหน้าที่ของแอลฟาไฮโดรเจน ได้รับการพิสูจน์แล้วว่า มีความจำเป็นอย่างมากสำหรับปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน ตัวเร่งจำนวนมากทำงานบนพื้นผิวปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน และทำหน้าที่เป็นพื้นฐานในการพิจารณา หน้าที่ของตัวกลางปฏิกิริยาที่สำคัญเช่น Ketene, Beta-keto-acids, Carboxylates และ Acyl carbonium ion ได้มีการนำมาพิจารณาอย่างมาก นอกจากนี้ยังได้อธิบายถึงความสำคัญของคุณสมบัติ Amphoteric ของโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน และ อิทธิพลของสารเติมแต่งรวมไปถึง Prereduction treatment ในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

2.6.3 Osamu N. et al. การศึกษาปฏิกิริยาคีโตโนเซชันของกรดโพรพานอิก (Propanoic acid) เปลี่ยนเป็น 3 เพนทาโนน (3-pentanone) บน CeO₂-based composite oxides ที่อุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านธุรกิจ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

300–425°C ซึ่ง CeO_2 ที่อยู่ในรูปสารละลายของแข็ง คือ $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ซึ่ง $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาคีโตไนเซชันคือ ช่วยในการเปลี่ยนกรด Propanoic acid ให้มีความจำเพาะต่อ 3-pentanone ในปฏิกิริยาคีโตไนเซชันของกรดโพรพาโนอิกกับกรดคาร์บอกซิลิกอะลิฟาติกชนิดอื่น มีการสร้างคีโตนแบบอสมมาตรร่วมกับคีโตนที่สมมาตร 2 ส่วน ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกลดลงเล็กน้อยเมื่อความยาวของโซ่เพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามกรดที่เป็นโซ่กิ่ง การเกิดปฏิกิริยาลดลง เมื่อกลุ่มเมธิลซึ่งเป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้าของกรดคาร์บอกซิลิกลดลง ซึ่งการขาดแอลฟาไฮโดรเจนหรือการเพิ่มหมู่แทนที่ที่เกาะกะ สันนิษฐานว่าเป็นสาเหตุให้ความเร็วในการเกิด ปฏิกิริยาลดลง [14]

2.6.4 Tu N. P. et al. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาคีโตไนเซชันของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีความยาวของโซ่แอลคิลที่แตกต่างกัน ซึ่งจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันก่อนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/TiO_2 การวิเคราะห์อย่างละเอียดจากแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood (LH) และทฤษฎีทรานซิชัน (Transition State Theory, (TST) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดังต่อไปนี้เกิดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 โดยเกิดทั่วพื้นผิวของกรดคาร์บอกซิลิก ความร้อนของการดูดซับ (Heats of adsorption) มีความคล้ายคลึงกันสำหรับกรดที่แตกต่างกันสามชนิดและไม่ขึ้นอยู่กับความยาวของคาร์บอน นอกจากนี้ มีค่าสูงกว่าของปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ซึ่ง ได้แก่ คีโตน น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ ในเวลาเดียวกัน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีการดูดซับ (Adsorption entropy) ของกรดในส่วนของวัฏภาคแก๊สพบว่ามีค่าลดลง เมื่อเพิ่มความยาวของโซ่หมู่แอลคิล ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับ Adsorbed bidentate configuration เป็นอย่างมาก ซึ่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดที่พื้นผิวโดยผ่าน Carboxylic ในขณะที่ Alkyl จะเกิดการหลุดออกอย่างอิสระ การประยุกต์ใช้แบบจำลอง LH ในการปรับข้อมูลปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันทำให้สามารถคำนวณพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่แท้จริงและพลังงานเอนโทรปีของปฏิกิริยา สรุปได้ว่าปฏิกิริยาคีโตไนเซชันดำเนินการผ่านสารตัวกลาง β -ketoacid ซึ่งในการเกิดของพันธะ C-C คือขั้นตอนการกำหนดการเกิดปฏิกิริยา [15]

2.6.5 Sergio T. et al. ศึกษาคีโตไนเซชันของกรดอะซิติกบนพื้นผิวของ Tetragonal zirconia ซึ่งกระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับการเพิ่มมูลค่าตัวเร่งปฏิกิริยาของสารชีวมวลเซลลูโลส (Cellulosic biomass) โดยอาศัยการคำนวณ DFT+U ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อให้เข้าใจหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน กรดอะซิติกดูดซับบนพื้นผิวเซอร์โคเนีย (Zirconia) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ให้กลายเป็นอะซิเตตเพื่อให้เกิดการแทนที่ได้อย่างง่ายเมื่อโปรตอนเคลื่อนย้ายมาจากหมู่เมทิลของอะซิติกไอออนมายังพื้นผิวจะเกิด Eno-species เป็นสารตัวกลางตัวที่ 1 ในขั้นต่อมาอะซิเตตไอออนเปลี่ยนเป็นเอซิลโดยการแตกออกของออกซิเจนเกิดเป็นสารตัวกลางที่ 2 เอซิลซึ่งเป็นสารตัวกลางที่ 2 สามารถเข้าเกิดปฏิกิริยากับ Eno-species ซึ่งเป็นสารตัวกลางที่ 1 กลายเป็น β -ketoacid การเกิดสารตัวกลางที่ 1 คือ Eno-species เป็นสารที่ไม่เสถียร ตำแหน่งที่ว่าง

ของออกซิเจนบนพื้นผิวลดความเสถียรของปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์และลดพลังงานกระตุ้น การรีดิวซ์ Zr^{3+} ไม่อาจเกิดขึ้นได้ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่เป็นศูนย์กลางมีความสำคัญต่อความเสถียรของเอซิลที่เป็นสารตัวกลาง งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงระดับอะตอมและประโยชน์ของตำแหน่งที่ว่างออกซิเจน และ Zr^{3+} ที่เป็นศูนย์กลางการก่อกำเนิดสำหรับปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน [16]

2.6.6 กรรพ อินทรกำแหง และคณะ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในการเปลี่ยนจากอะซิโตนเป็นสารอะโรมาติก ผ่านปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) ได้ทำการศึกษาในหลายๆตัวแปร ซึ่งได้แก่ เวลาสัมผัสชนิดของแก๊สพา และผลของการเติมโลหะแกลเลียม ที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน ทำการทดลองโดยใช้ชุดทำปฏิกิริยาที่เป็น (Fixed bed) ในสภาวะที่มีความดันเป็นเวลา 7 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าสารที่ผลิตได้นั้นประกอบไปด้วย ไฮโดรคาร์บอน C5-C8 เบนซีน โทลูอิน เอทิล เบนซีน ไซลีน และไฮโดรคาร์บอนซึ่งประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 94 อะตอม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเกิดจากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (Aldol condensation) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 เกิดแอลดอลเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Aldol product) แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) ได้เป็นสารอะโรมาติก ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 สามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน ด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน C5-C8 เป็นจำนวนมาก และพบว่า การเติมโลหะแกลเลียมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยเร่งปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน ในการผลิตสารอะโรมาติก โดยที่ปริมาณโลหะแกลเลียม 1% โดยน้ำหนักนั้น สามารถให้ค่าการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ (Selectivity) อะโรมาติกได้สูงถึง 94% [5]

2.6.7 Budianto A. et al. ศึกษาผลกระทบของ Pt และ Pd การตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงได้ทำการศึกษเกี่ยวกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มซึ่งเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ พบว่าให้ผลผลิตและมีความจำเพาะสำหรับไบโอดีเซล กระบวนการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวคือทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ซม. และความยาวของ 16 ซม. เครื่องปฏิกรณ์เติมไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าสามารถพิสูจน์ว่า Pt และ Pd สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ได้ ทำให้เพิ่มผลผลิตและความจำเพาะของไบโอดีเซล นั่นคือ Pd และ Pt สามารถเพิ่มผลผลิตและความจำเพาะของไบโอดีเซลได้ [17]

2.6.8 Trung Q. et al. ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบปฏิกิริยาของโพรพานัล (Propanal) และโพรพิลีน (Propylene) โดยใช้ซีโอไลต์ HZSM-5 (Si / Al = 45 และ 25) พบว่าโพรพานัลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าโพรพิลีนและสามารถเกิดสารอะโรมาติกส์ได้ ผลผลิตส่วนใหญ่ที่ได้จะเป็น 2-methyl-2-pentenal และ C9 ในการผลิตอะโรเมติก C6 และ C7 ต้องใช้สภาวะที่สูงขึ้น จึงได้มีการทดลองให้ โพรพานัล เกิดปฏิกิริยาผ่านการควบแน่นของแอลดอลซึ่งมีสมบัติเป็นกรดเพื่อที่จะสร้าง 2-methyl-2-pentenal dimer นี้ผ่านการควบแน่นต่อไปเพื่อสร้างเป็นตัวทำละลายแอลดอล ซึ่งต่อมาเกิดการสูญเสียน้ำ (Dehydrates) และเกิดโครงสร้างเป็นอะโรมาติก C9 เป็นที่รู้จักกันในชื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ห้ามการใช้นวน เพื่อความโปร่งใสและเพื่อประโยชน์ของสังคม
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โพรพิลีน และสารประกอบพันธะคู่ตัวอื่นๆ เกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน และการสร้างไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่การเปลี่ยนโพรเพนเป็นโพรพิลีน พบว่าโพรพิลีนที่ผลิตได้ ไม่ได้มีบทบาทสำคัญในการก่อตัวของอะโรมาติกภายใต้สภาวะที่ใช้เวลาน้อยกว่าและอุณหภูมิต่ำกว่า [18]

2.6.9 นวดล เหล่าศิริพจน์ ศึกษากระบวนการแปรสภาพชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีมูลค่าสูงจากซังข้าวโพด ชานอ้อย ฟางข้าว กะลาปาล์ม และเศษวัตถุดิบอื่นๆ ที่หลงเหลือจากระบบเกษตรกรรมและ อุตสาหกรรมสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ ชีวมวลได้แก่เศษวัสดุเหลือจาก การเกษตรหรือจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบ น้ำตาลทราย เศษไม้ ชีวมวลเหล่านี้มีองค์ประกอบหลัก 3 ชนิดคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งสารประกอบทั้งสามชนิดสามารถนำมาแปรสภาพเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และอุตสาหกรรมเคมีได้อย่างมีประสิทธิภาพ พบว่าการนำตัวทำละลาย ในกลุ่มคีโตน แอลกอฮอล์ และกรด ซึ่งทั้งหมดเป็นสารอินทรีย์ เข้าไปทำละลายชีวมวล ด้วยอุณหภูมิและความดันในระดับต่างๆ ภายใต้ระยะเวลาที่เหมาะสม และเมื่อหยุดกระบวนการสกัดแล้วจะได้สารทั้งสามชนิดออกมาในระดับที่บริสุทธิ์มาก โดยเฉพาะลิกนินที่บริสุทธิ์มากถึง 95 เปอร์เซ็นต์ [19]

2.6.10 Gumidyala A. et al. ศึกษาปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน ของกรดอะซิติกที่เกิดผ่าน ซีโอไลต์ HZSM-5 สามารถตรวจสอบโดยใช้เทคนิคต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น เทคนิคการวัดอุณหภูมิ เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีและปฏิกิริยาจลนศาสตร์ โดยเทคนิคการวัดอุณหภูมิแสดงถึงการสร้างสารตัวกลางเอซิล (AcyL) ที่มีเสถียรภาพซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อเกิดการสร้างพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนจากกรดอะซิติกทั้งสองโมเลกุล สภาวะที่จำเป็นในการเปลี่ยนกรดอะซิติกเป็นอะซิโตนโดยอาศัยซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ในสภาวะแก๊สที่มีความจำเพาะ 100 เปอร์เซ็นต์ ในปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน การควบแน่นของอะซิโตนพบในอุณหภูมิที่สูงกว่า 330 องศาเซลเซียส ซึ่งจะลดลงตามความสมดุลของคาร์บอน เริ่มต้นจากขั้นตอนการคายน้ำ การเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้อิออนเอซิลมีความสมดุลกับเอซิลเลียมไอออน (Acylium ion) [20]

2.6.11 Gleeson D. ศึกษากลไกปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ของโครงสร้างซิสบิวทีน (Cis-butene) เป็นไอโซบิวทีน (Isobutene) ใน Ferrierite (FER) ซึ่งวิเคราะห์กลไกที่ดำเนินการผ่านสารตัวกลางแอลคอกไซด์ (Alkoxide intermediates) ที่เสถียร และดำเนินการผ่านทางไอออนคาร์เบเนียม (Carbenium ion) โดยใช้แบบจำลอง QM คลัสเตอร์ขนาด 27T คำนวณด้วยฟังก์ชัน M06-2X DFT (M06-2X DFT Functional) พบว่า Alkoxide intermediates ที่เกิดขึ้นจากเส้นทางกลไกปกติ (Conventional pathway) มีพลังงานต่ำกว่า Carbenium ion ที่เกิดจากเส้นทางกลไกทางเลือก (Alternate pathway) อย่างไรก็ตามอัตราเป็นตัวกำหนดขั้นตอนในเส้นทางแบบหลังซึ่งพบว่าจะมีพลังงานลดลงเกือบ 10 kcal / mol สำหรับกระบวนการหลังนี้เกิดจากเสถียรภาพโดยธรรมชาติของ Alkoxide intermediates ที่เกิดขึ้นภายใน FER ผลการคำนวณนี้แสดงให้เห็นว่าในขณะที่สารตัวกลางเกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โครงสร้าง Isomerization ของ linear

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

butenes กลายเป็น Isobutene ใน FER อาจเกิดขึ้นผ่านทางกลไกของ Carbenium ข้อเสนอแนะนี้ สอดคล้องกับผลการทดลองของ Alkoxide intermediates [21]

2.6.12 Gleeson D. ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการ Mono-molecular และ Bi-molecular เนื่องจากการสังเคราะห์โครงสร้างของ บิวทีนเส้นตรง (linear butenes) กับไอโซบิวทีน (Isobutene) นั้นยังไม่เป็นที่ชัดเจนว่าเกิดผ่านกระบวนการ Mono-molecular หรือ Bi-molecular ผลงานวิจัยนี้ พบว่ากระบวนการ Bi-molecular ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของไอโซบิวทีน เช่นเดียวกับสารพลอยได้ ตัวอย่างเช่น 2,4,4-Trimethylpent-2-ene มีขั้นตอนการกำหนดอัตราอยู่ที่ 18.6 kcal / mol พบได้ในกระบวนการ Bi-molecular ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนของทั้งสองโมโนเมอร์ ซึ่งต่ำกว่า Mono-molecular (24.5 kcal / mol) อย่างไรก็ตามหากพิจารณาว่า 2,4,4-Trimethylpent-2-ene มี Barrier ที่ต่ำกว่ามาก และเป็นที่ยอมรับมาก โดยผลิตภัณฑ์ Isobutene ที่เกิดขึ้นในปริมาณมากซึ่งเกิดผ่านกระบวนการนี้ ในงานวิจัยได้วิเคราะห์ทางเคมีเชิงควอนตัมของการทำปฏิกิริยา Isomerization โครงสร้างของ Cis-butene กับ Isobutene ใน FER โดยกลไก Bi-molecular แสดงในรูปแบบคลัสเตอร์ QM ศึกษา Mono-molecular เพื่อใช้ในการศึกษา Bi-molecular เพื่อช่วยให้สามารถเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองทั้งสอง พบว่า อุณหภูมิและความดันซึ่งมีผลกระทบต่อปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก [22]

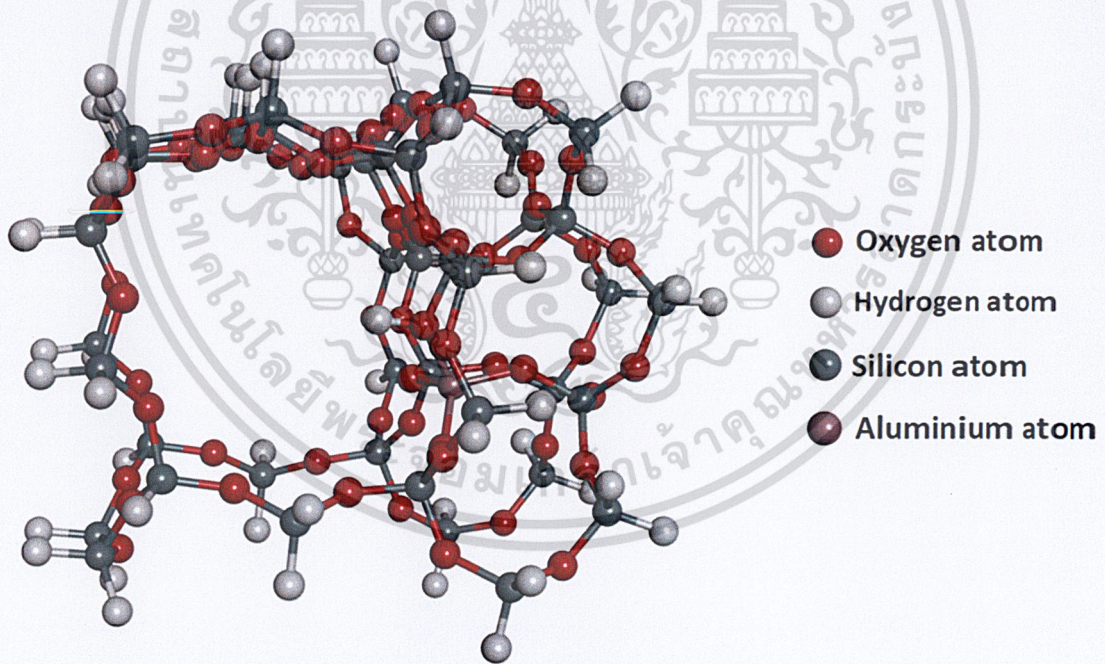
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สร้างแบบจำลองคลัสเตอร์ HZSM-5 โดยมีแกนหลัก 48T

การสร้างแบบจำลองคลัสเตอร์ เริ่มต้นจากการเลือกขนาดของคลัสเตอร์ที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากจำนวนอะตอมของอะลูมิเนียมและอะตอมของซิลิคอน ที่มีโครงสร้างเป็น Tetrahedral จำนวน 48 อะตอม (เรียกว่า 48T) โดยเริ่มต้นจากการนำซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ทำได้จากฐานข้อมูลของซีโอไลต์มาตัดแต่งเพื่อให้ได้เป็นแบบจำลองคลัสเตอร์ที่มีแกนหลัก 48T โดยการแทนที่อะตอมซิลิคอน 1 อะตอม ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม ทำให้เกิดตำแหน่ง Brønsted acid ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (Active site) ซึ่งอะตอมซิลิคอนและอะตอมอะลูมิเนียมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจน รวมถึงมีการแทนที่อะตอมออกซิเจนบริเวณที่เป็นรอบนอกของคลัสเตอร์ด้วยอะตอมไฮโดรเจน โครงสร้างเตรียมได้ด้วยโปรแกรม Discovery Studio 4.1 Client หรือ DSV ซึ่งเป็นแบบจำลองแบบ 3 มิติ ดังรูปที่ 3.1

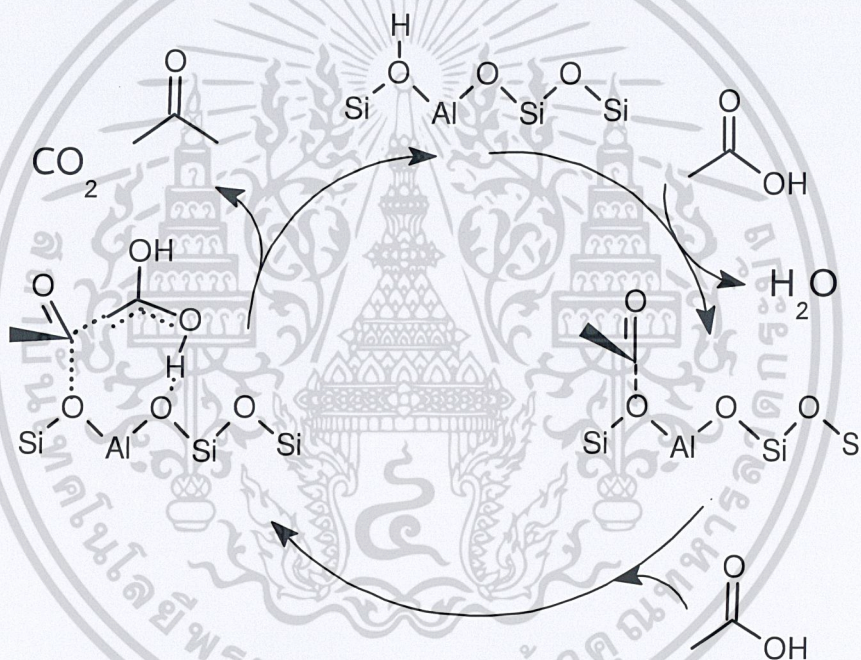


รูปที่ 3.1 แบบจำลองแบบ 3 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา

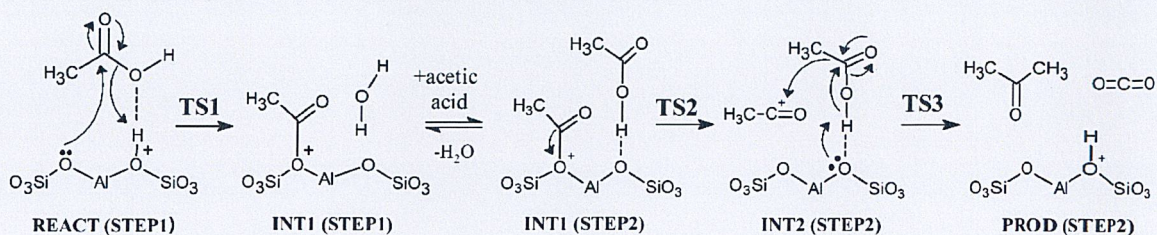
การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ 2 มิติ เป็นการออกแบบกลไกของปฏิกิริยา คีโตโนเซชัน โดยอาศัยข้อมูลจากการทดลองที่ได้รายงานไว้โดยงานวิจัยอื่น เพื่อใช้เป็นแนวทางในการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.2 เริ่มตั้งแต่การออกแบบสารตั้งต้น (Reactant; REACT) สารตัวกลาง (Intermediate ; INT) และสารผลิตภัณฑ์ (Product ; PROD) ซึ่งเป็นการคาดการณ์การเกิดปฏิกิริยาในเบื้องต้น โดยอาศัยความรู้ทางด้านเคมีอินทรีย์ไม่ว่าจะเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โครงสร้างของอะตอม มุมพันธะระหว่างอะตอม รวมถึงผลของความเกะกะ เพื่อให้การคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างถูกต้องมากที่สุด โดยการคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา คีโตโนเซชันแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 กลไกของปฏิกิริยา คีโตโนเซชัน [20]

จากรูปที่ 3.2 เริ่มต้นจากซีโอไลต์ซึ่งจะมีการเติมกรดอะซิติก 1 โมเลกุล หลังจากนั้นจะมีการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิล แล้วสร้างพันธะกับไฮโดรเจนของซีโอไลต์ ทำให้หลุดออกเป็นโมเลกุลของน้ำ โดยคาร์บอนตรงตำแหน่งที่หมู่ไฮดรอกซิลหลุดออกจะมีการสร้างพันธะกับออกซิเจนจากซีโอไลต์ หลังจากนั้นจะมีการเติมกรดอะซิติกเพิ่มเข้าไปอีก 1 โมเลกุล ทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นไดออล (Diol) เกิดขึ้น และจะเกิดปฏิกิริยา Decarboxylation ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หลุดออกจากเอกสาร์เป็นเอกสาร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนภาตใหม่ไปใช้ประโยชน์ในการค้าสารประกอบ และจะมีการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนทำให้ได้เป็นอะซิโตนเกิดขึ้น ซึ่งไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกจากการทดลองที่อ้างอิงนี้ยังไม่มีที่ยืนยันแน่นอนถึงความถูกต้องในการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ จึงได้มีการทำนายกลไกของปฏิกิริยาขึ้นใหม่ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 กลไกปฏิกิริยาซีโตไนเซชัน

จากรูปที่ 3.3 กลไกปฏิกิริยาซีโตไนเซชันที่ทำนายขึ้นใหม่แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน (STEP) คือ STEP1 และ STEP2 เนื่องจากมีจำนวนอะตอมไม่เท่ากันจากการเติมกรดอะซิติกและการกำจัดน้ำ โดย STEP1 มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 173 อะตอม ประกอบด้วย REACT, TS1, INT1 และ STEP2 มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 174 อะตอม ประกอบด้วย INT1, TS2, INT2, TS3, PROD เริ่มต้นกลไกจาก REACT(STEP1) อะตอมออกซิเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Lone pair) ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ เข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งคาร์บอนิล (Carbonyl) โดยเข้าไปดีโลคาร์ไลซ์ (Delocalized) ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลหลุดออกเนื่องจากเป็นหมู่หลุดออก (Leaving group) แล้วไปสร้างพันธะกับไฮโดรเจนที่มาจากซีโอไลต์ได้เป็นโมเลกุลของน้ำเกิดขึ้น จึงเกิดเป็น INT1(STEP1) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT(STEP1) เป็น INT1(STEP1) จะเกิดผ่านสถานะทรานซิชันคือ TS1 จากนั้นจะมีการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากโครงสร้างและมีการเติมกรดอะซิติกเพิ่มอีก 1 โมเลกุล เกิดเป็น INT1(STEP2) โดยโครงสร้าง INT1(STEP2) จะมีการแตกพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนของซีโอไลต์และอะตอมคาร์บอนในตำแหน่งคาร์บอนิล ทำให้ได้สารตัวกลาง Acyl เกิดขึ้น ซึ่งเกิดเป็น INT2(STEP2) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจาก INT1(STEP2) เป็น INT2(STEP2) จะเกิดผ่านสถานะทรานซิชันคือ TS2 จากนั้น INT2(STEP2) มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ที่อะตอมออกซิเจนของซีโอไลต์จะใช้ในการโปรโตเนต (Protonate) อะตอมไฮโดรเจน และเกิดปฏิกิริยา Decarboxylation ทำให้เกิดเป็นเมทิลคาร์แบนไอออน (Methyl carbanion หรือ CH_3^-) ซึ่งจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนของสารตัวกลาง Acyl ที่ติดประจุบวกเกิดเป็นอะซิโตนเกิดขึ้นและโครงสร้างที่ได้คือ PROD(STEP2) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจาก INT2(STEP2) เป็น PROD(STEP2) จะเกิดผ่านสถานะทรานซิชันคือ TS3

3.3 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ

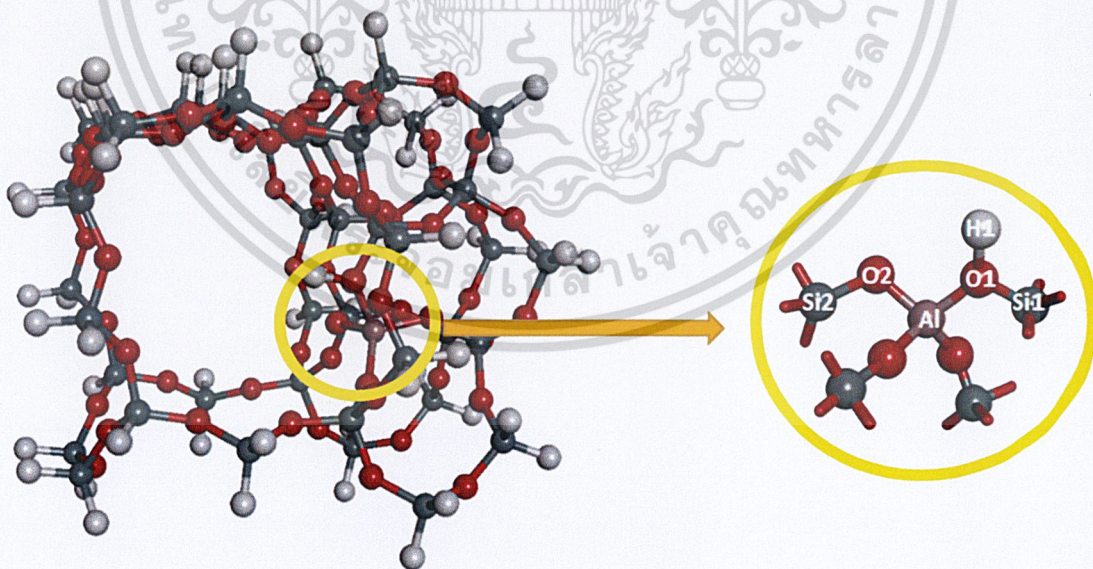
การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ โดยใช้โปรแกรม DSV เป็นการสร้างโครงสร้างทางเคมีจากการคาดการณ์ในข้อที่ 3.2 เพื่อใช้ในการคำนวณ DFT จากรูปที่ 3.3 ต้องสร้างโครงสร้างทางเคมี 3 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งหมด 8 โครงสร้าง ได้แก่ REACT(STEP1), TS1, INT1(STEP1), INT1(STEP2), TS2, INT2(STEP2), TS3 และ PROD(STEP2) โดยมีวิธีการสร้างโครงสร้าง 3 มิติ ดังนี้

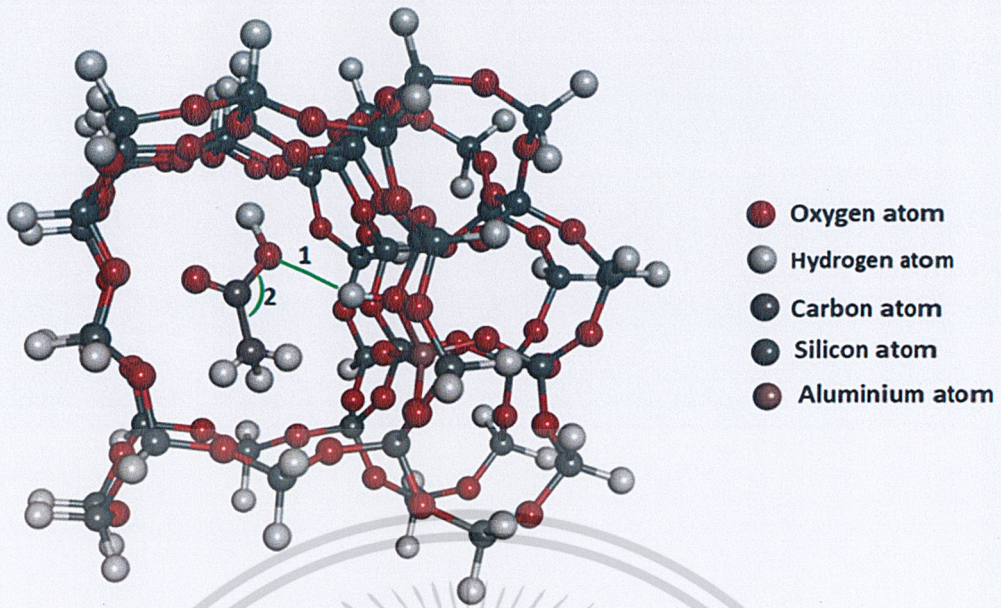
- 1) เปิดแบบจำลองคลัสเตอร์ของ HZSM-5 โดยใช้คำสั่ง File > Open > เลือกไฟล์แบบจำลองคลัสเตอร์
- 2) เลือกเครื่องมือ Sketch บนแถบเครื่องมือ แล้วสร้างให้ได้โครงสร้างตามรูป 2 มิติตามต้องการ
- 3) คลิกเมาส์ขวาบนอะตอมที่ต้องการแล้วเลือกคำสั่ง Element เพื่อทำการเปลี่ยนอะตอมของธาตุให้ได้ตามโครงสร้าง 2 มิติ
- 4) เมื่อได้โครงสร้างที่ต้องการแล้ว ทำการเลือกทั้งหมดโดยการกดคีย์ลัด Ctrl+A ที่แป้นพิมพ์ จากนั้นเลือกคำสั่ง Clean Geometry บนแถบเครื่องมือด้านบน เพื่อปรับโครงสร้างให้เหมาะสมที่สุด
- 5) บันทึกไฟล์เป็นนามสกุล .mol2
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1)-4) กับโครงสร้างที่เหลือ

ในการเกิดปฏิกิริยาดีโคโนเซชันโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เกิดบริเวณที่เป็นช่องว่างบริเวณข้างเคียงกับอะตอมของอะลูมิเนียม ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะมีการแลกเปลี่ยนอะตอมของไฮโดรเจนคือ H1 ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การเกิดปฏิกิริยาจะมีการแลกเปลี่ยนอะตอมของไฮโดรเจนคือ H1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

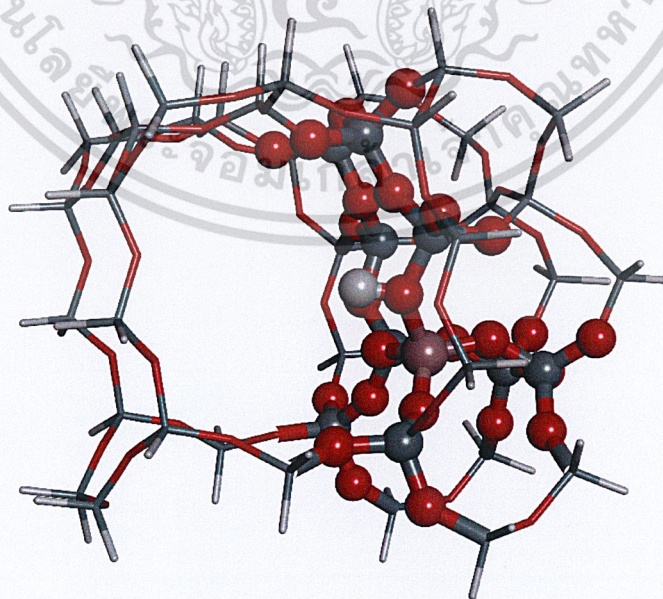


รูปที่ 3.5 ตัวอย่างการสร้างโครงสร้าง 3 มิติของ REACT

ในรูปที่ 3.5 เป็นตัวอย่างการสร้างโครงสร้าง 3 มิติของ REACT โดยเส้นสีเขียวหมายเลข 1 แสดงความยาวพันธะระหว่างอะตอม 2 อะตอม จากรูปแสดงถึงความยาวพันธะระหว่างอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมออกซิเจน และเส้นโค้งสีเขียวหมายเลข 2 แสดงมุมพันธะของอะตอม

3.4 การคำนวณโดยวิธีการ DFT

การคำนวณโดยวิธีการ DFT จะใช้คำสั่ง 2 คำสั่งสำหรับเบสิสเซต (Basis set) ดังรูปที่ 3.6 บริเวณอะตอมทรงกลมเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา จะมีการใช้คำสั่ง 6-31G* แต่บริเวณอะตอมที่ไกลออกไปจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจะมีการใช้คำสั่ง 3-21G



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 3.6 แสดงถึงการใช้คำสั่งเบสิสเซตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1 การหาโครงสร้างสารตั้งต้น สารตัวกลาง และสารผลิตภัณฑ์ที่เสถียรที่สุด

เมื่อได้ไฟล์โครงสร้าง 3 มิติทั้งสารตั้งต้น สารตัวกลาง และสารผลิตภัณฑ์ ที่บันทึกเป็นนามสกุล .mol2 เรียบร้อยแล้ว ทำการอัปโหลดไฟล์ผ่านโปรแกรม WinSCP เพื่อนำไฟล์เข้าสู่ระบบการคำนวณทางคณิตศาสตร์ โดยสั่งการผ่านโปรแกรมชื่อว่า Putty ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้ล็อกอินเข้าสู่ Linux เริ่มจากการอัปโหลดไฟล์ไปเก็บไว้ในโพลเดอร์ที่ต้องการ จากนั้นล็อกอินเข้าสู่ระบบโดยใช้ Putty เปิดโพลเดอร์ที่เก็บไฟล์นามสกุล .mol2 ไว้ แล้วพิมพ์คำสั่งดังรูปที่ 3.7

```
babel -imol2 (ชื่อไฟล์.mol2) -oxyz (ชื่อไฟล์.xyz)
```

รูปที่ 3.7 คำสั่งสำหรับแปลงนามสกุลไฟล์ .mol2 ให้เป็นไฟล์ coordinate

คำสั่งดังรูปที่ 3.7 เป็นคำสั่งสำหรับแปลงนามสกุลไฟล์ .mol2 ให้เป็นไฟล์ coordinate ที่โปรแกรมสามารถอ่านได้ เพื่อนำไปคำนวณโดยวิธี DFT ต่อไป

การเตรียมไฟล์ input เพื่อใช้ในการคำนวณ โดยสร้างไฟล์ที่มีนามสกุล .gjf ที่มีชื่อไฟล์ตรงกับโครงสร้างที่ต้องนำไปคำนวณ โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่งดังรูปที่ 3.8

```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/gen opt=(maxstep=5,maxcyc=200)
nosymm geom=connectivity
int=ultrafinegrid scf=(xqc,conver=7) freq
```

รูปที่ 3.8 ไฟล์คำสั่ง

แล้วทำการคำนวณโดยใช้คำสั่ง nohup g09 <ชื่อไฟล์.gjf> ชื่อไฟล์.log& เพื่อใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด เสถียร และเหมาะสมที่สุด (Optimized structure)

เมื่อโปรแกรมคำนวณโครงสร้างเสร็จสมบูรณ์แล้ว ทำการเปิดไฟล์ .log แล้วเลื่อนไปท้ายสุดของไฟล์หากปรากฏคำว่า Error termination แสดงว่าการคำนวณไม่สมบูรณ์อาจเนื่องจากคำสั่งในการคำนวณไม่ถูกต้อง ประจุของโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณไม่ถูกต้อง รวมถึงมุมพันธะเป็น 180 องศา ซึ่งหากท้ายไฟล์ปรากฏคำว่า Error termination ดังรูปที่ 3.9 ต้องทำการแก้ไขในต้นเหตุและ

ส่งคำนวณต่อไปอีกครั้งหนึ่ง แต่เมื่อส่วนท้ายไฟล์ .log ปรากฏคำว่า Normal termination ดังรูปที่ 3.10 ซึ่งแสดงถึงการคำนวณเสร็จสมบูรณ์ให้ทำการอัปโหลดไฟล์ .log ผ่านโปรแกรม Winscp เพื่อนำ

ไฟล์มายังคอมพิวเตอร์ จากนั้นทำการตรวจสอบโครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์ โดยสามารถตรวจสอบโดยใช้โปรแกรม Gview เพื่อตรวจสอบโครงสร้างในรอบสุดท้ายที่มีพลังงานต่ำที่สุด ว่ายังเป็นโครงสร้างที่ถูกต้องหรือไม่ถูกต้อง โดยสามารถตรวจสอบได้จาก ความยาวพันธะ และตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา หากโครงสร้างถูกต้องให้เก็บข้อมูลและรวบรวมข้อมูลเก็บไว้เพื่อทำการแปลผลต่อไป

```
Error termination request processed by link 9999.
Error termination via Lnk1e in/usr/local/g09d01/g09/l9999.
exe at Tue Aug 21 18:13:48 2018.
Job cpu time:3 days 7 hours 24 minutes 26.4 seconds. File
lengths (MBytes): RWF=1456 Int=0 D2E=0 Chk=178 Scr= 1.
```

รูปที่ 3.9 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Error termination

```
Job cpu time: 5 days 0 hours 20 minutes 16.5 seconds. File
lengths (MBytes): RWF=1457 Int=0 D2E=0 Chk=165 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 09 at Thu May 24 00:23:43 2018
```

รูปที่ 3.10 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Normal termination

3.4.2 การหาโครงสร้างสภาวะทรานซิชัน (Transition state : TS)

ในการหาโครงสร้างสภาวะทรานซิชันนั้นเป็นการหาโครงสร้างที่มีพลังงานสูง เช่น จากรูปที่ 3.3 TS1 หมายถึงโครงสร้างที่ไม่ใช่โครงสร้าง REACT(STEP1) และไม่ใช่โครงสร้าง INT1(STEP1) ซึ่งเป็นสภาวะที่มีพลังงานสูง ดังนั้นในการหาสภาวะทรานซิชัน ต้องได้โครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์แล้ว กล่าวคือถ้าต้องการหา TS1 ต้องได้โครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์แล้วของ INT1(STEP1) หรือ REACT(STEP1) แล้วทำการปรับแต่งโครงสร้างของสารตัวกลางให้กลายเป็นโครงสร้างของสภาวะทรานซิชัน โดยอาศัยความรู้เรื่องมุมของพันธะ ระยะห่างระหว่างพันธะเมื่อเกิดการสร้างพันธะ หรือสลายพันธะ ความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอน (Electronegativity) ของธาตุแต่ละอะตอม เพื่อใช้ในการเลือกตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยา ให้กับโครงสร้างในแต่ละขั้นของสถานะทรานซิชัน ในการเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสภาวะทรานซิชันต้องใช้โปรแกรม DSV เมื่อได้โครงสร้างสภาวะที่สมบูรณ์แล้วให้จัดเก็บเป็นไฟล์ .mol2 ทำการอัปโหลดไฟล์ผ่านโปรแกรม WinSCP เพื่อนำไฟล์เข้าสู่ระบบการคำนวณทางคณิตศาสตร์ โดยอาศัยขั้นตอนและวิธีทำเช่นเดียวกับการคำนวณโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Intermediate มีข้อแตกต่างของการคำนวณหาสภาวะทรานซิชั่นคือในการคำนวณต้องมีไฟล์ 2 ไฟล์ ดังนี้

ไฟล์ที่ 1 ไฟล์ความถี่ (Frequency ;Freq) โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่งดังรูปที่ 3.11 ตั้งชื่อไฟล์นี้ โดยใช้ชื่อ (ชื่อไฟล์)_freq.gjf

```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/gen freq=noraman nosymm scf=(xqc,conver=7)
```

รูปที่ 3.11 ไฟล์คำสั่ง frequency

ไฟล์ที่ 2 ไฟล์ Optimize โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่งดังรูปที่ 3.12 ตั้งชื่อไฟล์นี้โดยใช้ชื่อ (ชื่อไฟล์)_opt.gjf

```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/gen opt=(ts,readfc,noeigentest,maxstep=5,maxcyc=50)
freq nosymm scf=(xqc,conver=7) freq
```

รูปที่ 3.12 ไฟล์คำสั่ง optimize สำหรับคำนวณเพื่อหาสภาวะทรานซิชั่น

โดยชื่อไฟล์นามสกุล .chk ของทั้ง 2 ไฟล์ต้องเป็นชื่อเดียวกัน หลังจากได้ไฟล์ freq.gjf และ opt.gjf แล้วทำการคำนวณโดยใช้คำสั่งดังรูป 3.13 เพื่อใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด และเหมาะสมที่สุด

```
g09 <ชื่อไฟล์_freq.gjf> ชื่อไฟล์_freq.log
g09 <ชื่อไฟล์_opt.gjf> ชื่อไฟล์_opt.log
```

รูปที่ 3.13 คำสั่งเพื่อส่งคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อโปรแกรมคำนวณโครงสร้างเสร็จสมบูรณ์แล้ว ให้ทำการตรวจสอบผลการคำนวณด้วยวิธีการเดียวกับการหาโครงสร้างที่สมบูรณ์ของ Intermediate จากนั้นทำการตรวจสอบโครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์ของไฟล์ freq.log สามารถตรวจสอบโดยใช้โปรแกรม Gview เลือกคำสั่งเพื่อแสดงการสั่นของอะตอม (Vibration mode) และการเคลื่อนที่ของอะตอมว่าถูกต้องหรือไม่ โครงสร้างเป็นสถานะทรานซิชั่นหรือไม่ หากพบว่าไฟล์ freq.log นั้นยังมีการสั่นหรือการเคลื่อนที่ไปในทิศทางที่ไม่ถูกต้อง ต้องปรับโครงสร้างแล้วส่งคำนวณอีกครั้งหนึ่งเพื่อให้ได้โครงสร้างที่ถูกต้อง และสิ่งสำคัญในการยืนยันว่าโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณเป็นสถานะทรานซิชั่นนั้น สามารถตรวจสอบจากไฟล์ output ซึ่งจะต้องมีค่าลบเพียงหนึ่งค่าเท่านั้น และการสั่นของอะตอม และทิศทางการเข้าทำปฏิกิริยาต้องถูกต้องและเหมาะสมตามกลไก หากตรวจสอบแล้วพบว่าไฟล์ freq.log นั้นถูกต้อง ให้ทำการเก็บข้อมูลทั้งไฟล์ freq.log และไฟล์ opt.log เพื่อทำการแปลผลต่อไป



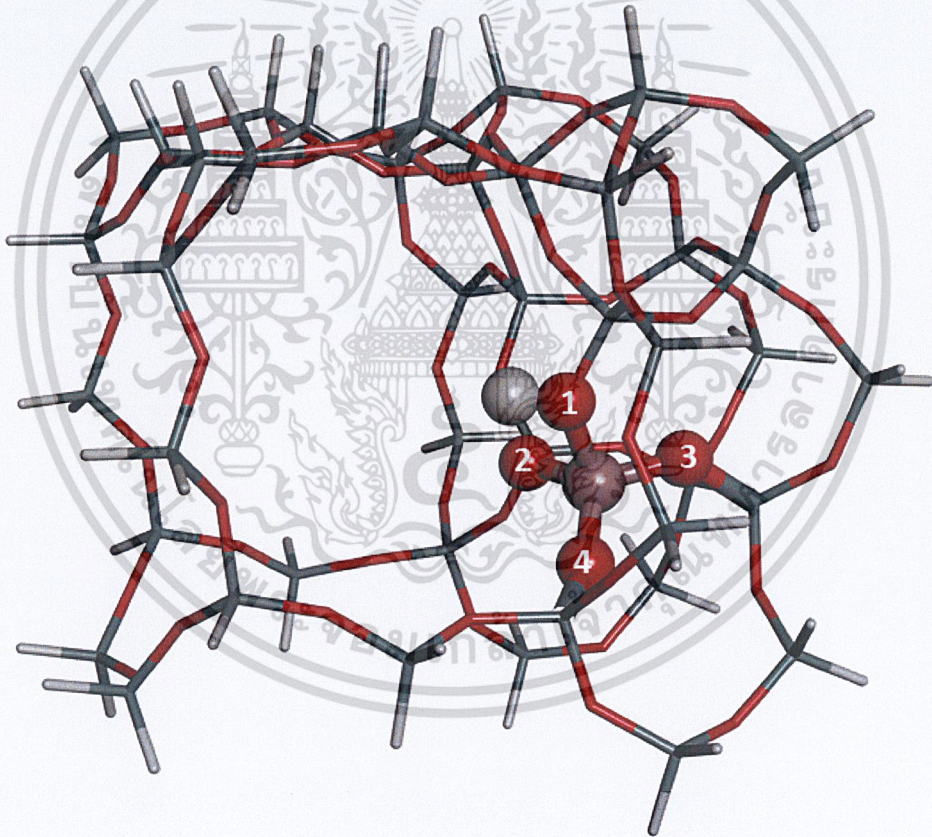
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 ตำแหน่งที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาซีโตไนเซชันเกิดขึ้นบริเวณ Active site คือบริเวณที่อะตอมอะลูมิเนียมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนบนโครงสร้างซีโอไลต์ โดยอะตอมไฮโดรเจนสามารถจับกับอะตอมออกซิเจนที่ล้อมรอบอะตอมอะลูมิเนียมเพื่อแสดงความเป็น Brønsted acid จากผลการคำนวณพบว่าอะตอมไฮโดรเจนสามารถจับกับอะตอมออกซิเจน O1 และ อะตอมออกซิเจน O2 เนื่องจากมีช่องว่างในการเกิดปฏิกิริยาและมีผลจากความเกะกะของหมู่แทนที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอะตอมออกซิเจน O3 และอะตอมออกซิเจน O4 ดังรูปที่ 4.1

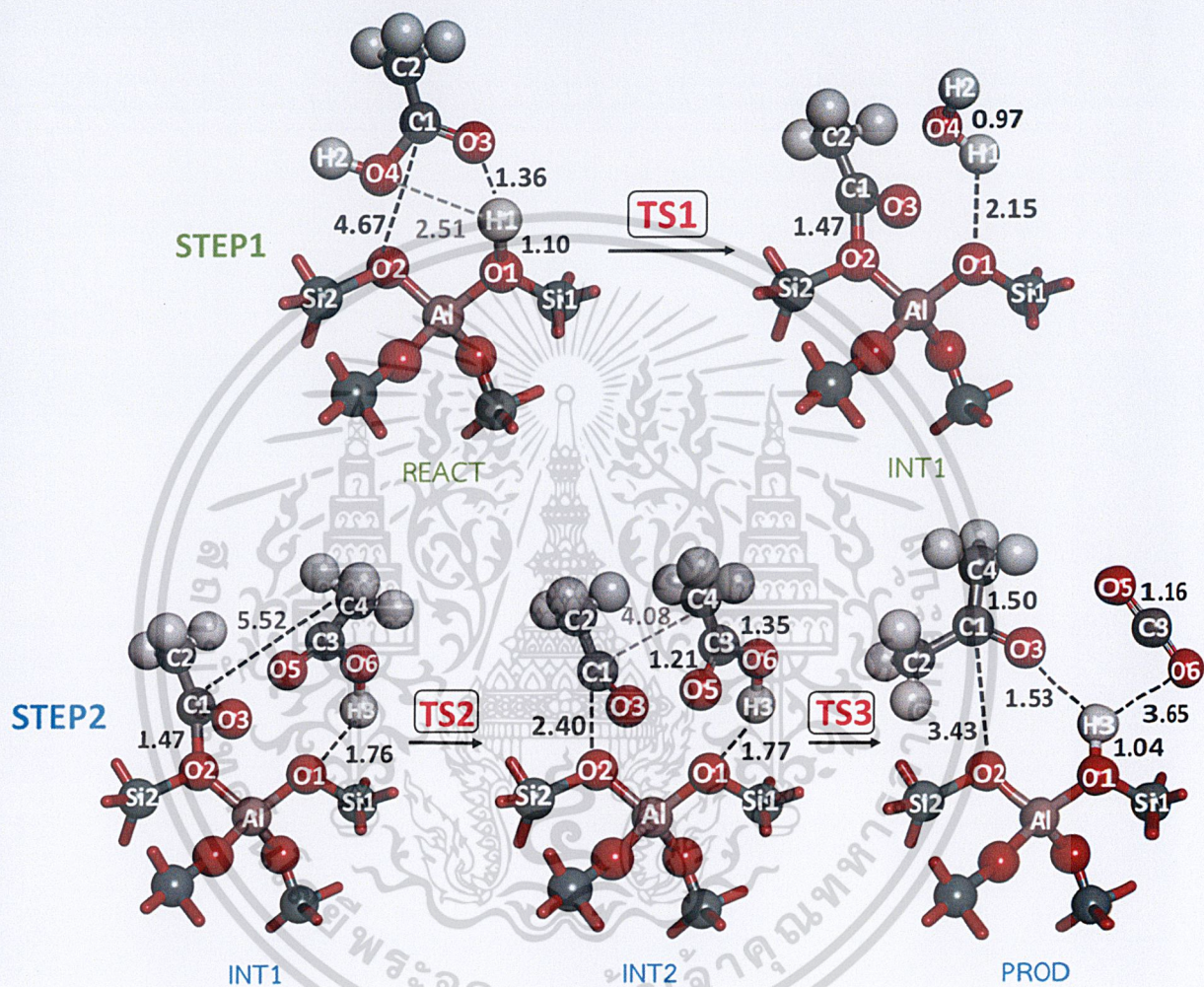


รูปที่ 4.1 โครงสร้างซีโอไลต์ HZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 โครงสร้างตามกลไกของปฏิกิริยาจากการคำนวณ

การทำนายกลไกปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.3 เป็นการทำนายกลไกของปฏิกิริยาที่ถูกต้องโดยยืนยันได้จากการคำนวณด้วยวิธี DFT เพื่อหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดของกลไกการเกิดปฏิกิริยาคีโตโนเซนซ์ ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 โครงสร้างสารตัวกลางปฏิกิริยาคีโตโนเซนซ์

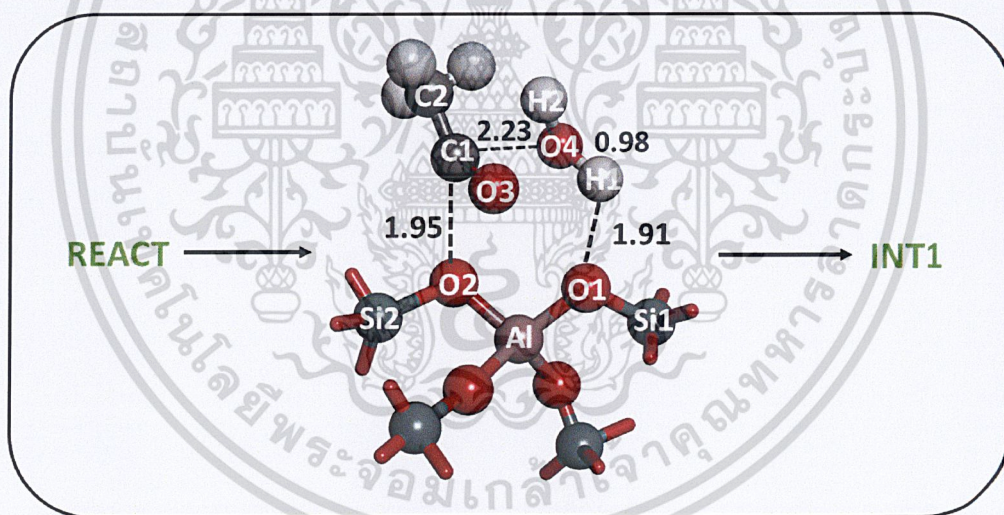
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารตัวกลางและสภาวะทรานซิชัน (Å)

PARAMETERS	STEP1			STEP2				
	REACT	TS1	INT1	INT1	TS2	INT2	TS3	PROD
Al1-O1	1.85	1.75	1.73	1.76	1.76	1.77	1.86	1.86
Al1-O2	1.70	1.71	1.93	1.95	1.79	1.78	1.73	1.72
Si1-O1	1.66	1.60	1.59	1.60	1.61	1.61	1.66	1.67
Si2-O2	1.59	1.59	1.69	1.68	1.62	1.61	1.59	1.59
O1-H1	1.10	1.91	2.15	-	-	-	-	-
O1-H2	4.29	3.17	3.13	-	-	-	-	-
O1-H3	-	-	-	1.76	1.77	1.77	1.09	1.04
O1-C1	3.29	3.89	4.40	4.52	3.83	3.91	5.01	3.61
O2-C1	4.67	1.95	1.47	1.47	2.20	2.40	4.39	3.43
O2-O4	3.88	2.92	2.59	-	-	-	-	-
O3-C1	1.23	1.14	1.18	1.18	1.12	1.12	1.15	1.23
O4-H1	2.51	0.98	0.97	-	-	-	-	-
O4-H2	0.98	0.98	0.98	-	-	-	-	-
O4-C1	1.31	2.23	3.33	-	-	-	-	-
O5-C3	-	-	-	1.24	1.21	1.21	1.20	1.16
O6-H3	-	-	-	0.99	0.99	1.00	1.36	3.65
O6-C3	-	-	-	1.31	1.35	1.35	1.24	1.16
C1-C2	1.50	1.47	1.49	1.49	1.45	1.44	1.45	1.50
C1-C3	-	-	-	4.39	3.44	3.36	2.30	3.81
C1-C4	-	-	-	5.52	4.21	4.08	1.97	1.50
C3-C4	-	-	-	1.49	1.50	1.50	1.79	3.35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

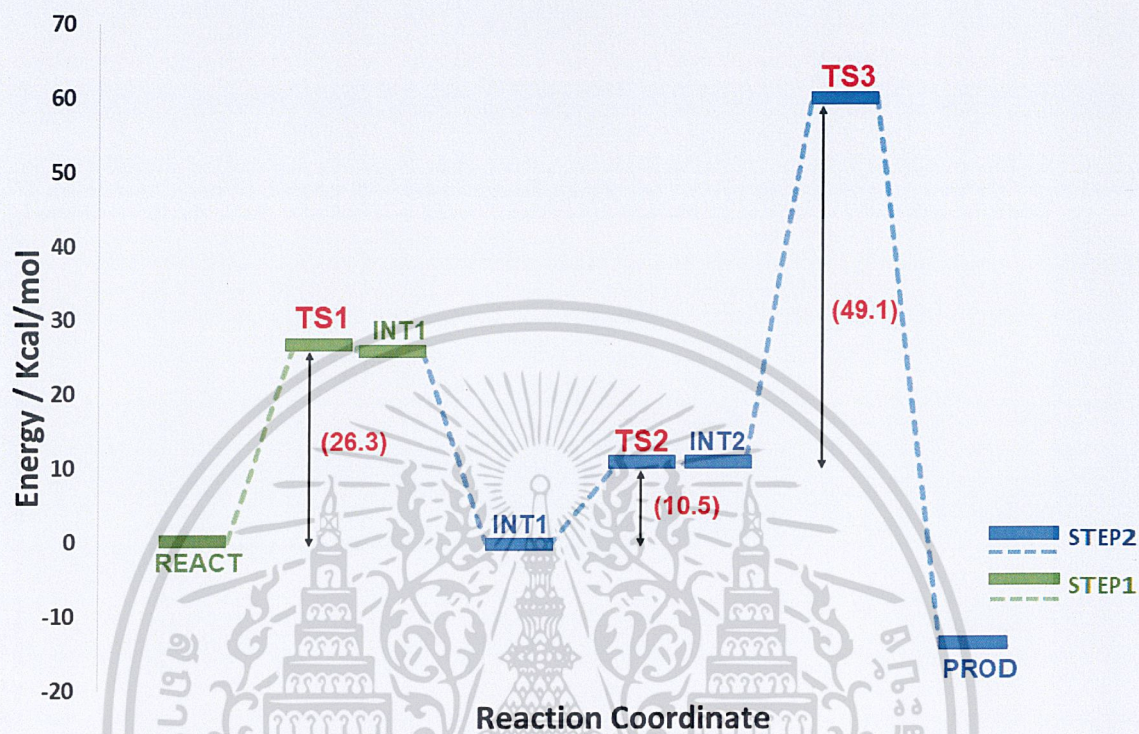
จากรูปที่ 4.2 REACT(STEP1) ประกอบด้วยโมเลกุลของกรดอะซิติก 1 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS1 และได้เป็นโครงสร้าง INT1(STEP1) ดังรูปที่ 4.3 ในโครงสร้าง REACT(STEP1) อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจน O2 ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์จะทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล C1 อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเข้าที่โลคาร์ไลซ์ (Delocalized) ทำให้พันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O4 และอะตอมคาร์บอน C1 ยืดออกจาก 1.31 Å จากตารางที่ 4.1 เป็น 2.23 Å ในโครงสร้าง TS1 โดยอะตอมออกซิเจน O4 และอะตอมไฮโดรเจน H2 ที่ยืดออกมาจากอะตอมคาร์บอน C1 จะเข้าสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจน H1 ซึ่งมีความเป็นกรด (Acidic hydrogen) ที่มาจากซีโอไลต์ จากโครงสร้าง REACT(STEP1) พบว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O4 และอะตอมไฮโดรเจน H1 2.51 Å เมื่อเกิดเป็นโมเลกุลน้ำ ซึ่งจะได้โครงสร้าง INT1(STEP1) ความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O4 และอะตอมไฮโดรเจน H1 0.97 Å และในโครงสร้าง TS1 ความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 หดสั้นลงจาก 4.67 Å ใน REACT(STEP1) เป็น 1.95 Å แต่ยังไม่มีการสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS1 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT1(STEP1) ดังรูปที่ 4.2 ความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 1.47 Å



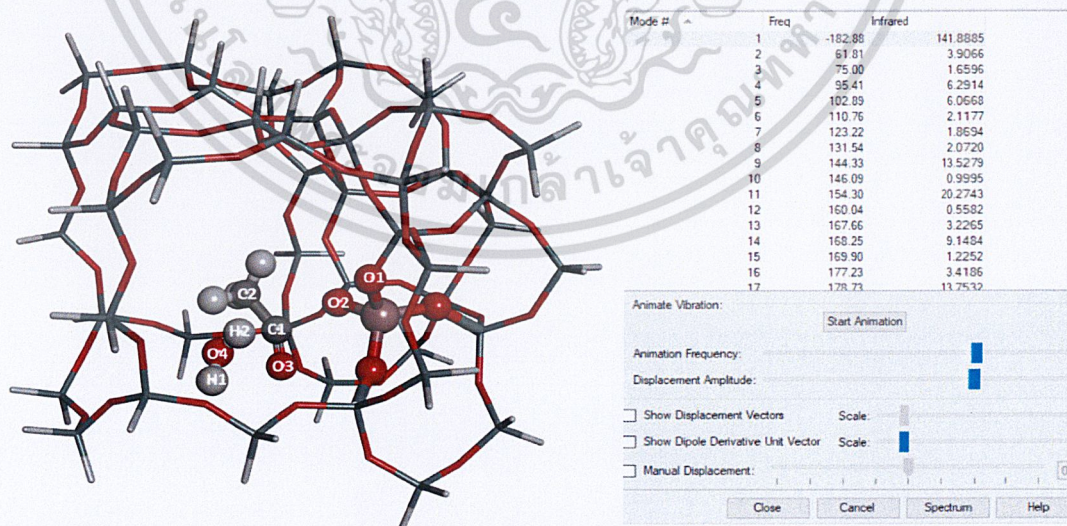
รูปที่ 4.3 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 1 (TS1)

จากแผนภาพพลังงานในรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT(STEP1) เป็น INT1(STEP1) ต้องใช้พลังงาน 26.3 kcal/mol ในขณะที่พลังงานของ TS1 และ INT1(STEP1) มีค่าใกล้เคียงกันแสดงว่า TS1 มีแนวโน้มจะเกิดเป็น INT1(STEP1) ได้ง่าย เนื่องจากเป็นการสร้างพันธะของอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 ทำให้พลังงานที่ใช้ใกล้เคียงกัน โดยสามารถยืนยันว่า TS1 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยพิจารณาจากค่า frequency ซึ่งจะมีค่าลบเพียงหนึ่งค่า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังรูปที่ 4.5 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 จริง

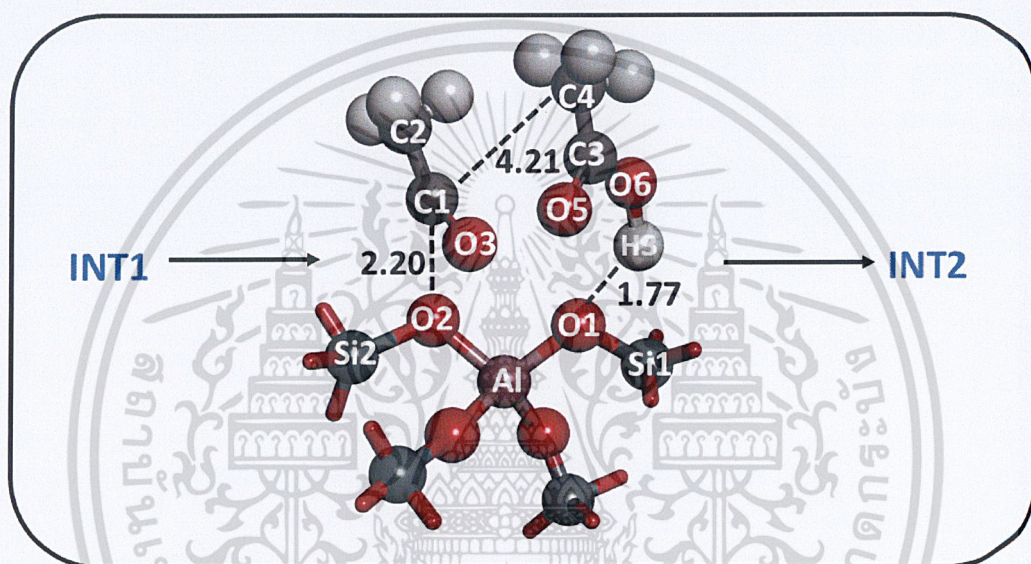


รูปที่ 4.4 แผนภาพพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาโคโคโนเซน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่รูปที่ 4.5 การตรวจสอบ TS1 โดยพิจารณาจากค่า frequency ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 INT1(STEP1) ที่เกิดขึ้นจาก TS1 ซึ่งจะประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำ และมีการสร้างพันธะของอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 เกิดขึ้น ซึ่งในขั้นตอนนี้จะต้องมีการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากโครงสร้างเนื่องจากน้ำมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ จากการทำทดลองน้ำได้ถูกกำจัดโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ถึง 500 องศาเซลเซียส [20] ใน STEP2 จาก INT1(STEP1) เติมกรดอะซิติกเพิ่มเข้าไป 1 โมเลกุล ทำให้ได้ INT1(STEP2) ซึ่งเป็นการเริ่มต้นปฏิกิริยาใน STEP2 ในการเกิด INT1(STEP1) เพื่อให้เป็น INT1(STEP2) จะไม่เกิดผ่านสภาวะทรานซิชันเพราะเป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำและการเติมกรดอะซิติกไม่ได้มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี



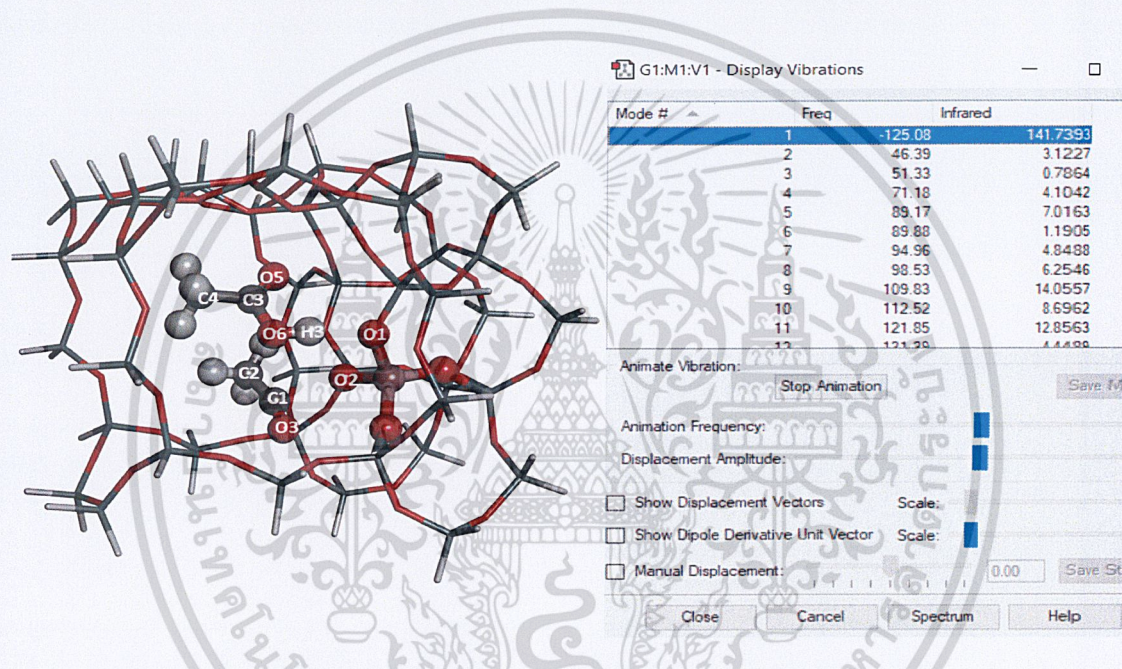
รูปที่ 4.6 โครงสร้างสภาวะทรานซิชัน 2 (TS2)

จากรูปที่ 4.2 INT1(STEP2) จากโครงสร้าง ความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O1 และอะตอมไฮโดรเจน H3 คือ 1.76 Å และความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 คือ 1.47 Å โดย INT1(STEP2) จะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS2 เพื่อเกิดเป็นโครงสร้าง INT2(STEP2) ดังรูปที่ 4.6 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเริ่มจาก INT1(STEP2) ซึ่งจะมีการยึดพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 เนื่องจากอะตอมออกซิเจน O2 สร้างพันธะทั้งหมด 3 พันธะทำให้มีประจุบวกและไม่เสถียร จึงต้องมีการแตกออกของพันธะ เมื่อเกิดเป็น TS2 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 2.20 Å เมื่อเปรียบเทียบความยาวพันธะของ INT1(STEP2) และ TS2 พบว่าความยาวพันธะมากขึ้นแสดงให้เห็นว่ามีการยึดพันธะเกิดขึ้นจริง และจะเกิดเป็น INT2(STEP2) ซึ่งประกอบด้วย เอซิลเลียมไอออน เมื่อพิจารณา INT2(STEP2) พบว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C1 และอะตอมคาร์บอน C4 คือ 4.08 Å ซึ่งมีคาลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT1(STEP2) ซึ่งมีค่า 5.52 Å ทำให้เป็นทรานซา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในการเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะตอมคาร์บอน C1 และอะตอมคาร์บอน C4 เคลื่อนที่เข้าใกล้กันมากขึ้นและมีแนวโน้มจะสร้างพันธะกันและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

และจากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT1(STEP2) เป็น INT2(STEP2) ต้องใช้พลังงาน 10.5 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานไม่สูงมากเพราะเป็นการยึดพันธะปกติ ไม่ได้มีการเข้าทำปฏิกิริยาของอะตอมอื่นๆ ในขณะที่พลังงานของ TS2 และ INT2(STEP2) มีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอะตอมให้มีความเสถียรมากขึ้นจาก TS2 ทำให้พลังงานที่ได้ใกล้เคียงกันมาก โดยสามารถยืนยันว่า TS2 ที่ได้นั้นเป็นสภาวะทรานซิชันจริง จากการตรวจสอบค่า frequency ซึ่งจะมีค่าลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.7 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการยึดพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 รวมถึงมีขั้วของโมเลกุลกรดอะซิติก

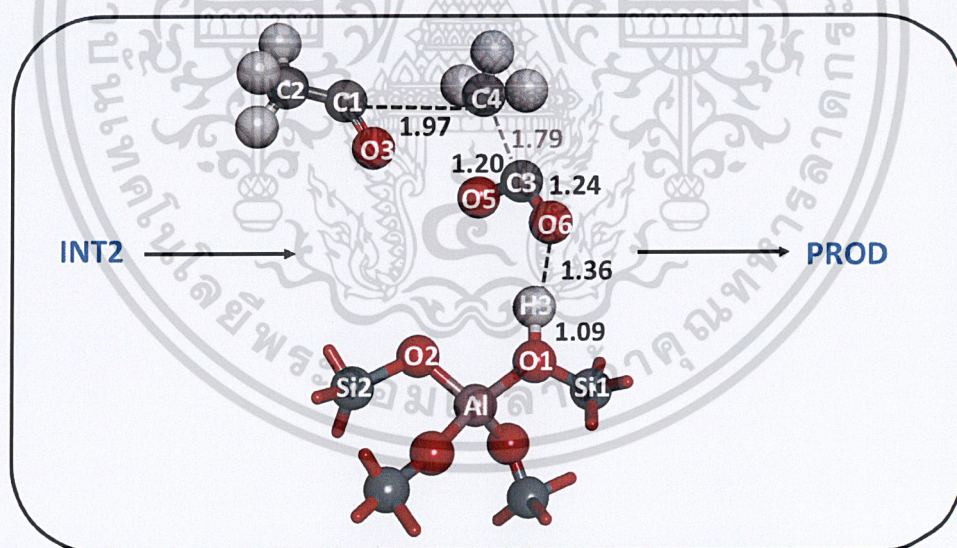


รูปที่ 4.7 การตรวจสอบ TS2 โดยพิจารณาจากค่า frequency

จากรูปที่ 4.2 INT2(STEP2) โครงสร้างประกอบด้วยเอซิลเลียมไอออน ซึ่งอะตอมคาร์บอน C1 มีประจุบวก โดย INT2(STEP2) จะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS3 เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ PROD(STEP2) ดังรูปที่ 4.8 เริ่มต้นจาก INT2(STEP2) อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจน O1 จะโปรโตเนทอะตอมไฮโดรเจน H3 หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจนกลับมาสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนบนซีไอโอดีซึ่งเป็นสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พิจารณาจากความยาวพันธะจะหดสั้นลงจาก 1.77 Å เป็น 1.09 Å ในโครงสร้าง TS3 แสดงให้เห็นว่ามีแนวโน้มสร้างพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O1 และอะตอมไฮโดรเจน H3 จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยา Decarboxylation เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สังเกตได้จากความยาวพันธะใน INT2(STEP2) ของอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O5 เท่ากับ 1.21 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในการวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์อื่นใดได้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

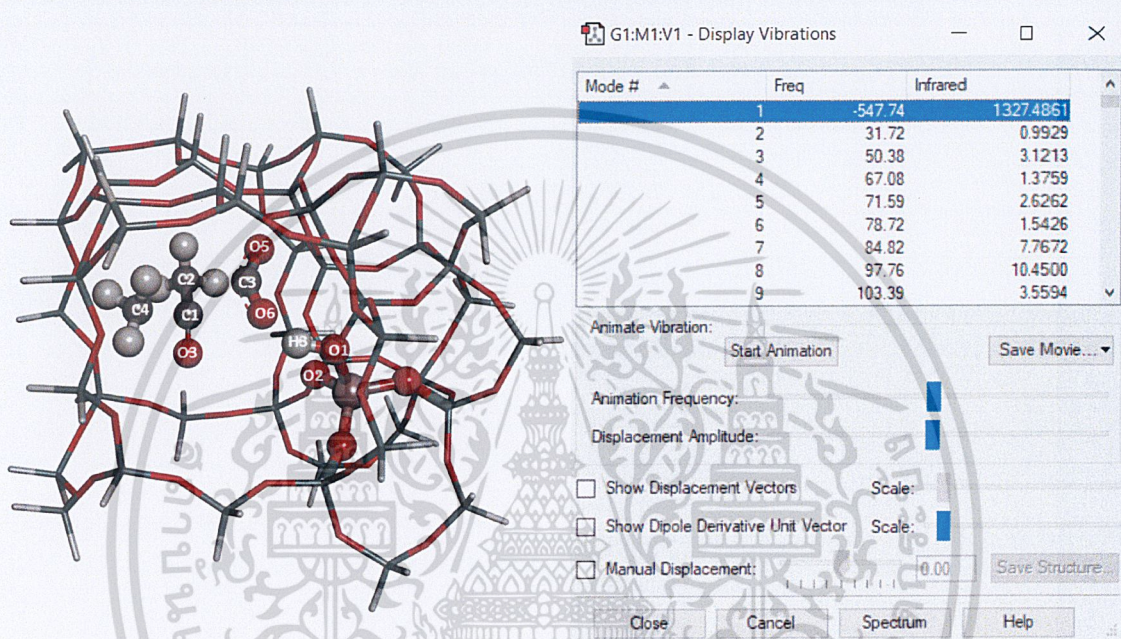
ออกซิเจน O6 เท่ากับ 1.35 Å เมื่อทำการเปรียบเทียบกับความยาวพันธะใน TS3 อะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O5 มีความยาวพันธะ 1.20 Å และ อะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 มีความยาวพันธะ 1.24 Å พบว่าความยาวพันธะมีแนวโน้มลดลงโดยเฉพาะในความยาวของอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 นั้นมีการลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งความยาวพันธะที่ลดลงหมายถึงพันธะที่เกิดขึ้นนั้นจะเกิดเป็นพันธะคู่ ซึ่งทำให้ยืนยันได้ว่าเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จริง โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้เกิดขึ้น PROD(STEP2) ซึ่งมีความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O5 คือ 1.16 Å ซึ่งเท่ากับความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 และพบว่าหลังจาก Decarboxylation ทำให้เกิดเมทิลคาร์เบนไอออน C4 ขึ้น ซึ่งแตกตัวออกจากอะตอมคาร์บอน C3 ของกรดอะซิติกจากโครงสร้าง INT2(STEP2) ในขั้น TS3 นี้ เมทิลคาร์เบนไอออน ที่เกิดขึ้นจะยังไม่สร้างพันธะที่แท้จริงกับอะตอมคาร์บอน C1 ของเอซิลเลียมไอออน แต่ความยาวพันธะหดสั้นลงใน INT2(STEP2) คือมีความยาวพันธะอยู่ที่ 1.97 Å แสดงให้เห็นว่าใน TS3 อะตอมคาร์บอน C1 และอะตอมคาร์บอน C4 จะสร้างพันธะต่อกัน ปฏิกริยาที่กล่าวมาเบื้องต้นทำให้เกิด PROD(STEP2) เป็นคีโตนจากการสร้างพันธะระหว่างเมทิลคาร์เบนไอออนที่อะตอมคาร์บอน C4 และอะตอมคาร์บอน C1 โดยมีความยาวพันธะ 1.50 Å รวมถึงมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นร่วมด้วย



รูปที่ 4.8 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 3 (TS3)

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 การเกิดปฏิกิริยาจาก INT2(STEP2) เกิดผ่าน TS3 เพื่อเกิดเป็น PROD(STEP2) ต้องใช้พลังงาน 49.1 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานสูงที่สุดจากสถานะทรานซิชันทั้ง 3 โครงสร้าง ดังนั้น TS3 จึงเป็นขั้นกำหนดกฏอัตรา การที่ TS3 ใช้พลังงานในการเกิดปฏิกิริยาสูงอธิบายได้ว่าเป็นการแตกตัวของกรดอะซิติก รวมถึงมีการเกิดปฏิกิริยา Decarboxylation และมีการสร้างไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พันธะของอะตอมคาร์บอน C1 และ อะตอมคาร์บอน C4 ซึ่งจากการทดลองพบว่าการสร้างพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมคาร์บอนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 330 องศาเซลเซียส [19] โดยสามารถยืนยันว่า TS3 ที่เกิดขึ้นเป็นสภาวะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยพิจารณาจากค่า frequency ซึ่งจะมีค่าลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.9 และค่าที่ติดลบเป็นการเคลื่อนที่เพื่อเข้าสู่สร้างพันธะของอะตอมไฮโดรเจน H3 และอะตอมออกซิเจน O1 รวมถึงอะตอมคาร์บอน C4 จากเมทิลคาร์เบนไอออน มีทิศทางในการเข้าสู่สร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอน C1 ซึ่งเป็นทิศทางที่ถูกต้องตามกลไกของปฏิกิริยา



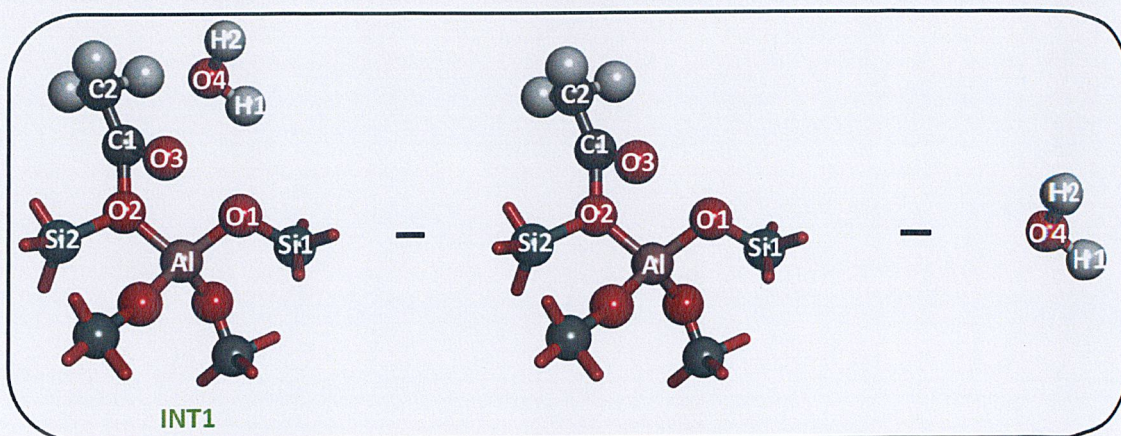
รูปที่ 4.9 การตรวจสอบ TS3 โดยพิจารณาจากค่า frequency

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 เมื่อเกิด PROD(STEP2) มีค่าพลังงานต่ำที่สุด ทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากทำให้สามารถยืนยันได้ถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีโนเซนชันได้

4.3 การคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption energy)

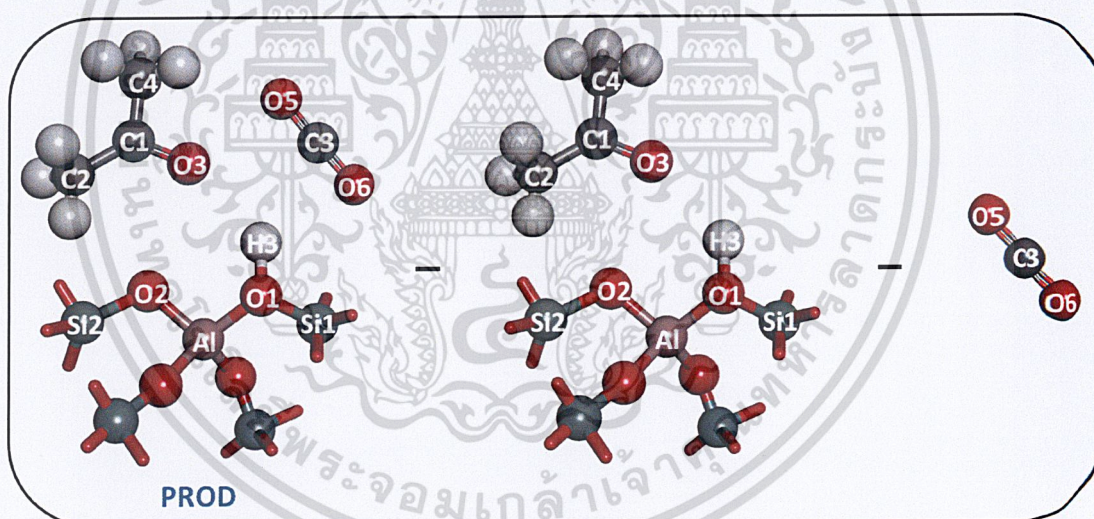
วิธีการคำนวณเริ่มจากใช้พลังงานที่ได้จากการคำนวณของโครงสร้างที่เกี่ยวข้องแล้วนำมาหาผลต่างดังรูปที่ 4.10 พบว่ามีค่า -15.7 kcal/mol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 การคำนวณพลังงานการดูดซับของน้ำ

วิธีการคำนวณเริ่มจากใช้พลังงานที่ได้จากการคำนวณของโครงสร้างที่เกี่ยวข้องแล้วนำมาหาผลต่างดังรูปที่ 4.11 พบว่ามีค่า -7.8 kcal/mol



รูปที่ 4.11 การคำนวณพลังงานการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จากวิธีการทดสอบการผลิตอะซิโตนจากกรดอะซิติก ที่เป็นสารชีวมวลเพื่อเพิ่มมูลค่า โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน ด้วยวิธีการคำนวณทางเคมีเชิงคำนวณ มีการใช้แบบจำลองโมเลกุล 3 มิติซึ่งอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอล ความหนาแน่น โดยใช้ทฤษฎีควอนตัมและอาศัยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์ เพื่ออธิบายถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่า REACT(STEP1) ซึ่งประกอบด้วยจำนวนโมเลกุลกรดอะซิติก 1 โมเลกุล ซึ่งมีความยาวพันธะระหว่างคาร์บอน C1 กับอะตอมออกซิเจน O2 คือ 4.67 Å โดยการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดผ่าน TS1 ซึ่งจะมีความยาวพันธะระหว่างของอะตอม O2 และ C1 คือ 1.95 Å แต่ยังไม่ใช่พันธะที่แท้จริง พันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT1(STEP1) ซึ่งความยาวพันธะของอะตอม O2 และ C1 คือ 1.47 Å ในการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT(STEP1) เป็น INT1(STEP1) ต้องใช้พลังงาน 26.3 kcal/mol

INT1(STEP2) จากโครงสร้างมีความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O1 และอะตอมไฮโดรเจน H3 คือ 1.76 Å และมีความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 คือ 1.47 Å โดย INT1(STEP2) จะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS2 และได้เป็นโครงสร้าง INT2(STEP2) โดยที่ TS2 มีความยาวพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O2 และอะตอมคาร์บอน C1 คือ 2.20 Å ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT1(STEP2) เป็น INT2(STEP2) ต้องใช้พลังงาน 10.5 kcal/mol

INT2(STEP2) จากโครงสร้างอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O5 มีความยาวพันธะ 1.21 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 มีความยาวพันธะ 1.35 Å เมื่อทำการเปรียบเทียบกับความยาวพันธะของ TS3 อะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O5 มีความยาวพันธะ 1.20 Å และอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 มีความยาวพันธะ 1.24 Å พบว่าความยาวพันธะมีแนวโน้มลดลงในอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 ซึ่งลดลงอย่างชัดเจนและความยาวพันธะที่ลดลงหมายถึงพันธะที่เกิดขึ้นนั้นจะเกิดเป็นพันธะคู่ ซึ่งทำให้ยืนยันได้ว่าการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นจริงใน PROD(STEP2) ความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O5 คือ 1.16 Å ซึ่งเท่ากับความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C3 และอะตอมออกซิเจน O6 หลังจากเกิดปฏิกิริยา decarboxylation ทำให้เกิดเมทิลคาร์เบนไอออนขึ้นซึ่งหลุดมาจากอะตอมคาร์บอน C3 ของกรดอะซิติกจากโครงสร้าง

ในขั้น TS3 เมทิลคาร์เบนไอออน C4 ที่เกิดขึ้นจะยังไม่สร้างพันธะที่แท้จริงกับอะตอมคาร์บอน C1 แต่จะมีความยาวพันธะสั้นลงจาก INT2(STEP2) คือมีความยาวพันธะอยู่ที่ 1.97 Å แสดงไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้เห็นว่าใน TS3 อะตอมคาร์บอน C1 และอะตอมคาร์บอน C4 จะสร้างพันธะต่อกันทำให้เกิดเป็น PROD(STEP2) โดยเกิดเป็นคีโตนรวมถึงมีการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นร่วมด้วยการเกิดปฏิกิริยา INT(STEP2) เกิดผ่าน TS3 และได้ PROD(STEP2) ต้องใช้พลังงาน 49.1 kcal/mol

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ศึกษาทฤษฎีในระดับที่สูงขึ้นและวิเคราะห์เกี่ยวกับผลิตภัณฑ์ทางเลือกของปฏิกิริยาเพิ่มเติม
- 2) ศึกษาการเปลี่ยนชนิดของซีโอไลต์จาก HZSM-5 เป็น Ferrierite เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Fleisher, M., et al., *Theoretical study of the ketonization reaction mechanism of acetic acid over SiO₂*. International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, 2009.
- [2] Sano, K.i., H. Uchida, and S. Wakabayashi, *A new process for acetic acid production by direct oxidation of ethylene*. Catalysis Surveys from Asia, 1999. 3(1): p. 55-60.
- [3] Rebsdatt, S. and D. Mayer, *Ethylene Glycol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012.
- [4] Tantuan, P., *Adsorption of carbon dioxide and nitrogen in the mixture of synthetic gas on standard zeolite 4 A*. วิทยานิพนธ์การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2013.
- [5] กรรภาพ อินทรกำแหง, ม.ว., มนต์ ท้วมทอง, การผลิตสารอะโรมาติกจากอะซีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาHZSM-5 และ โลหะแกลเลียม. โครงการพิเศษ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2012.
- [6] สุขน้อย, ต., ซีโอไลต์และสารรูพรุนที่เกี่ยวข้อง. (เอกสารประกอบการสอนรายวิชา 05103253 ชื่อวิชาซีโอไลต์และสารรูพรุนที่เกี่ยวข้อง). กรุงเทพมหานคร :ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2006.
- [7] Wylie, E., et al., *Effects of ionic liquid media on the cation selectivity of uranyl structural units in five new compounds produced using the ionothermal technique*. 2014.
- [8] Ernst, S., *Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications*. Edited by Jiri Cejka, Avelino Corma and Stacey Zones. Angewandte Chemie International Edition, 2011. 50(24): p. 5425-5426.
- [9] Pham, T.N., et al., *Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion*. ACS Catalysis, 2013. 3(11): p. 2456-2473.
- [10] GODAVARTHY, M., *CARBOXYLIC ACID KETONIZATION ON ZEOLITES*. A THESIS APPROVED FOR THE SCHOOL OF CHEMICAL, BIOLOGICAL AND MATERIALS ENGINEERING, 2016.
- [11] Sholl, D.S.a.S., J.A., *Density Functional Theory*. 2009.
- [12] Robert, P.G.a.W., Y, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press. 1994.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งมอบให้กับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Payne, M.C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of Modern Physics, 1992. 64(4): p. 1045-1097.
- [14] Nagashima, O., et al., *Ketonization of carboxylic acids over CeO₂-based composite oxides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 227(1): p. 231-239.
- [15] Pham, T.N., D. Shi, and D.E. Resasco, *Reaction kinetics and mechanism of ketonization of aliphatic carboxylic acids with different carbon chain lengths over Ru/TiO₂ catalyst*. Journal of Catalysis, 2014. 314: p. 149-158.
- [16] Tosoni, S. and G. Pacchioni, *Acetic acid ketonization on tetragonal zirconia: Role of surface reduction*. Journal of Catalysis, 2016. 344: p. 465-473.
- [17] Budianto, A., et al., *HZSM-5 catalyst for cracking palm oil to biodiesel: A comparative study with and without pt and pd impregnation*. Vol. 15. 2014. 81-90.
- [18] Hoang, T.Q., et al., *A comparison of the reactivities of propanal and propylene on HZSM-5*. Journal of Catalysis, 2010. 271(2): p. 201-208.
- [19] เหล่าศิริพงษ์, น., *กระบวนการแปรสภาพชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีมูลค่าสูง*. Mechanical Technology 156(2015)79-80, 2015.
- [20] Gumidyala, A., T. Sooknoi, and S. Crossley, *Selective ketonization of acetic acid over HZSM-5: The importance of acyl species and the influence of water*. Journal of Catalysis, 2016. 340: p. 76-84.
- [21] Gleeson, D., *Skeletal Isomerization of Butene in Ferrierite: Assessing the Energetic and Structural Differences between Carbenium and Alkoxide Based Pathways*. The Journal of Physical Chemistry A, 2011. 115(51): p. 14629-14636.
- [22] Gleeson, D., *The skeletal isomerization in ferrierite: A theoretical assessment of the bi-molecular conversion of cis-butene to iso-butene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. 368-369: p. 107-111.
- [23] <http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.php>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างไฟล์ input และ optput แบบต่างๆ

ตัวอย่างไฟล์ input ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ frequency

```
%chk=Freq_PROD_step2_2.chk
```

```
%nproc=4
```

```
%mem=4GB
```

```
#p M062X/gen freq=noraman nosymm scf=(xqc,conver=7)
```

```
PROD
```

```
0 1
```

```
O -1 10.19280 21.19240 9.67890
```

```
O -1 10.14460 18.43300 17.51670
```

```
O -1 10.14460 -11.32340 17.51660
```

```
.
```

```
.
```

```
H 0 10.99000 13.89610 16.55560
```

```
H 0 10.97660 14.89630 15.11190
```

```
H 0 11.27050 13.14290 14.95740
```

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
13	14	16	15	17	18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	32	33	34	36	37	38
40	41	42	43	45	46	47	48	49	50	51	52
53	54	56	57	58	59	60	61	63	64	65	66
67	68	69	70	71	73	74	75	76	77	78	80
81	91	93	96	98	100	102	103	105	106	107	108
109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132
133	134	135	136	138	139	148	150	151	152	153	154
155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	0	

```
3-21G
```

```
****
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13 16 31 35 39 44 55 62 72 79 82 83
 84 85 86 87 88 89 90 92 94 95 97 99
 101 104 137 140 141 142 143 144 145 146 147 149
 0

6-31G*

165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176
 177 178 0

6-31G*

ตัวอย่างไฟล์ output ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ frequency

***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

Diagonal vibrational polarizability:

416.2259714 386.7232492 383.3671767

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

		1	2	3							
		A	A	A							
Frequencies --		-261.1631	56.2699	77.1892							
Red. masses --		6.9267	6.2833	12.4071							
Frc consts --		0.2784	0.0117	0.0436							
IR Inten --		118.9531	5.7572	1.3890							
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
13	8	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	
16	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	
31	8	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.03	0.02	-0.01	0.03	
35	8	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.13	
39	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	
44	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.02	-0.02	
55	8	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.09	0.17	0.11	
62	8	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	-0.05	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

72	8	0.01	0.00	-0.03	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
79	8	-0.01	0.00	-0.01	0.01	0.02	-0.01	-0.11	0.31	-0.16
82	8	0.02	-0.01	-0.02	-0.05	-0.03	-0.01	0.05	0.01	-0.02
83	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
84	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
85	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.02	-0.03
86	8	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	-0.09
87	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.04
88	8	0.00	0.03	0.00	0.01	-0.06	0.00	0.01	-0.11	-0.04
89	8	0.06	0.02	0.05	-0.01	0.03	0.00	0.04	0.30	-0.03
90	8	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	-0.02
92	8	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
94	8	-0.13	-0.02	-0.14	-0.06	-0.02	0.06	-0.15	0.14	0.24
95	8	-0.03	0.06	-0.03	0.00	0.01	0.00	-0.04	0.07	-0.07
97	8	-0.04	-0.06	-0.05	-0.02	-0.01	-0.02	0.02	0.04	0.02
99	8	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
101	8	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.01	0.01
104	8	-0.03	-0.01	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
137	14	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.11	0.00
140	14	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
141	14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.02
142	14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.04
143	14	0.00	0.01	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.02	-0.02
144	14	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.07	0.02
145	14	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.01	-0.07	0.10	0.00
146	13	-0.07	0.04	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.01	0.13	0.05
147	14	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.01	-0.01
149	14	-0.02	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
165	6	0.08	0.01	0.01	-0.06	-0.11	0.38	-0.08	0.19	0.00
166	8	0.13	-0.08	-0.03	-0.23	-0.22	0.16	0.06	0.22	0.16
167	6	0.41	-0.34	-0.01	-0.12	-0.14	0.23	-0.01	0.20	0.12
168	1	0.21	0.21	-0.15	-0.09	-0.17	0.41	-0.05	0.23	-0.06
169	1	-0.12	-0.09	0.15	-0.06	-0.14	0.44	-0.07	0.20	-0.02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

170  1  -0.01  0.12  0.00   0.02 -0.04  0.37  -0.17  0.14  0.01
171  1  -0.37  0.12  0.18  -0.04 -0.09  0.05  -0.11  0.15  0.13
172  1  -0.28  0.32  0.03  -0.05 -0.02  0.07   0.01  0.21  0.08
173  8  -0.13  0.19  0.14  -0.08 -0.05  0.11  -0.06  0.17  0.13

```

ATTRIBUTED TO THE PROBABLY MYTHICAL 15TH

CENTURY MONK, BASILIUS VALENTINUS

Job cpu time: 3 days 10 hours 52 minutes 20.5 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 19343 Int= 0 D2E= 0 Chk= 142 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 09 at Sat Sep 8 13:54:15 2018.

ตัวอย่างไฟล์ output ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ optimized

```

D275  0.83745  0.00177 -0.00002 -0.00008 -0.00011  0.83734
D276 -0.62519  0.00109 -0.00054 -0.00030 -0.00084 -0.62603
D277  1.32986  0.00112 -0.00016 -0.00018 -0.00035  1.32951
D278  2.69468  0.00019 -0.00002 -0.00005 -0.00007  2.69461
D279  1.23204 -0.00049 -0.00054 -0.00027 -0.00080  1.23123
D280 -3.09609 -0.00046 -0.00016 -0.00015 -0.00031 -3.09640
D281 -1.16126 -0.00206  0.00005  0.00001  0.00007 -1.16119
D282 -2.62390 -0.00274 -0.00046 -0.00021 -0.00067 -2.62457
D283 -0.66885 -0.00271 -0.00008 -0.00009 -0.00017 -0.66902

```

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000055	0.000450	YES
RMS	Force	0.000005	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.001585	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000119	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-3.236626D-07

Optimization completed.

-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !

! (Angstroms and Degrees) !

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! X1	R(1,-1)	10.016	-DE/DX = 0.0	!
! Y1	R(1,-2)	21.6553	-DE/DX = 0.0	!
! Z1	R(1,-3)	9.8717	-DE/DX = 0.0	!
! X2	R(2,-1)	10.3283	-DE/DX = 0.0	!



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

โครงการพิเศษนี้ได้มีการนำเสนอในรูปแบบโปสเตอร์ ในงาน PACCON 2019 ณ ไบเทคบางนา ในวันที่ 7-8 กุมภาพันธ์ 2562 และได้รับรางวัล OUTSTANDING STUDENT POSTER AWARD



A Theoretical Investigation of the Catalytic Conversion of Biomass to Produce Biofuels on the Zeolite HZSM-5

Adchatawut Konsue, Natthakit Phantipsak, Duangkamol Gleeson*

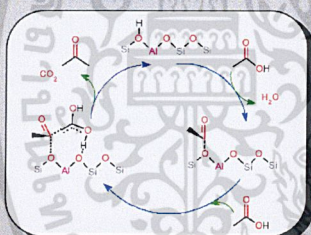
Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand

1. Introduction

Biomaterials are abundant carbon-neutral resources that represent an almost unlimited source of bioenergy and materials. Indeed, with peak oil now approaching, there has been a move away from petrochemical based products. Advances in green chemical and biochemical catalytic methods have paved the way novel processes to produce new commodity chemicals from biomass. Value-added chemicals can be extracted from biomass for processing and the remaining material used to produce biofuels.

Zeolites are inorganic catalysts which are widely used in industrial chemistry applications. One of the zeolite-catalyzed reactions of industrial interest involve the ketonization of acetic acid over H-ZSM-5 to give acetone, a useful solvent and chemical precursor.

We propose a computational investigation of the catalytic conversion process involved for producing acetone from acetic acid. Computational chemistry allows for the simulation of reactions at the molecular level which can help design and produce value-added chemicals.



Scheme 1: Proposed mechanism of acetic acid ketonization over zeolites².

2. Theoretical Models and Methods

A cluster model was cut from the crystal structure of MFI extracted from the Database of Zeolite Structures¹. The 48T cluster model adopted for the present work (Figure 1) where one Al atom is replaced with silicon. A proton is added to neutralize the system and to act as the Brønsted acid in the proposed reaction. The dangling bonds of the terminal silicon or oxygen atoms are terminated with H atoms and fixed to maintain the ZSM-5 framework in the correct 3D structure during optimizations.

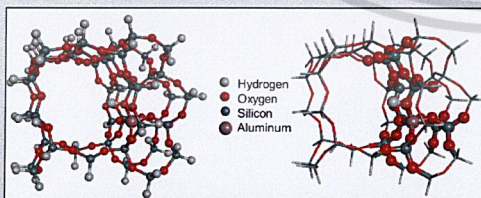


Figure 1: Cluster model used in this study.

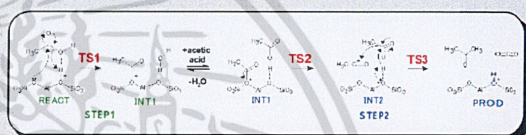
Density functional theory (DFT) calculations were carried out using the GAUSSIAN 09 program. All structures were optimized using hybrid meta exchange-correlation functionals M062X with a 6-31G* basis set in core (Fig. 1, right, balls & sticks) and 3-21G to the rest of atoms. The vibrational frequency calculations were performed to confirm all minima and transition states (TS). TSs are characterized by having a single imaginary frequency.

Literature cited

- 1]. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 2]. Gumdiyala A., Sooknoi, T., and Crossley, S. Selective Ketonization of Acetic Acid over HZSM-5: The Importance of Acyl Species and the Influence of Water. *J. Catal.*, 340 (2016) 76-84.

3. Results

The conversion of acetic acid to acetone has been simulated according to the steps shown in Scheme 2. The first step involves the generation of stable acyl intermediates and releases water. The C-C coupling reaction involving a second acetic acid molecule occurs in the next step. The reaction in step 2 involves two transition state structures, and one intermediate. TS3 was found to be a rate determining step with the barrier of 49 kcal/mol.



Scheme 2: Two distinct steps are associated with the reaction mechanism.

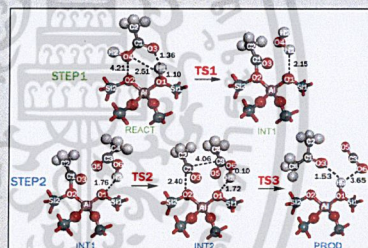


Figure 2: Reaction profiles for the acetic acid to acetone ketonization process shows the reactant, two intermediates and product.

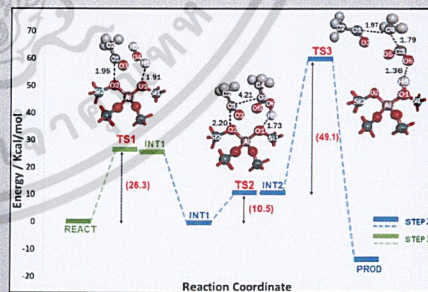


Figure 3: Transition state structures of the reaction profiles for the acetic acid to acetone ketonization process.

4. Conclusions

We have assessed the ketonization of acetic acid over H-ZSM-5 to give acetone. The reaction mechanism involving the generation of stable acyl intermediates to facilitate C-C coupling with a second acetic acid molecule is proposed. These findings agree with experimental based observations in the literature and point to the value computational methods can play in the predictions of the catalytic conversion mechanism of acetic acid to acetone.

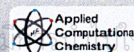
Further work is ongoing involving higher levels of theory and additional analyses on alternative reaction products.

Acknowledgment

Funding from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMIL) grant number KREF046104) is greatly acknowledged.

Contact Details

- E-mail address: duangkamol.g@kmitl.ac.th;
- Tel.: +66-2-3298000-99 extn. 6231, 6235



เกียรติบัตรรางวัล OUTSTANDING STUDENT POSTER AWARD



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้