

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มี
ไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางการเร่งปฏิกิริยา



T107718



นางสาวกมลวรรณ
นางสาวศุภรต์สมิ์

กิ่งพุทธพงษ์
ใจผ่อง

ภา.
ก187ก
2548

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน **107718**
วัน,เดือน,ปี... 10 พ.ค. 2553

b. 12210961
i.

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี สาขาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acid-Base Properties of Titanium Based Catalysts for Oxidation by
Catalytic Characterisation



Miss Kamonwan Kingputtapong

Miss Suparat Jaipong

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

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut 's Institute of Technology Ladkrabang

2005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางการเร่งปฏิกิริยานักศึกษา นางสาวกมลวรรณ กิ่งพุทธพงษ์ นางสาวศุภรัสมิ์ ใจผ่อง

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ออนุมัติให้นับโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ		ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ	ผศ.ดร.วินิจิตร ชื่นชม	
กรรมการ	ดร.สุธา สุทธิเรืองวงศ์	
กรรมการ	ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย	

.....
(ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางการเร่งปฏิกิริยา	
นักศึกษา	นางสาวกมลวรรณ	กิ่งพุทธพงษ์
	นางสาวศุภรัตน์	ใจผ่อง
ภาควิชา	เคมี	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
ปีการศึกษา	2548	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ตะวัน	สุน้อย
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.ชลลดา	ฤตวิรุฬห์

บทคัดย่อ

การศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางการเร่งปฏิกิริยา สามารถทำได้โดยพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เมื่อปฏิกิริยาเกิดในสภาวะกรดผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน ในสภาวะเบสผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ 0.1000 และ 0.0267 กรัม ที่มีต่อปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด (ZSM-5) และเบส (แมกนีเซียมออกไซด์) รวมทั้งสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณไทเทเนียม 3-9 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ จากการศึกษาพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและการให้สารผลิตภัณฑ์มีค่ามาก นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทั้งความเป็นกรดและเบส แต่จะมีสมบัติความเป็นกรดมากกว่าเบส เมื่อไทเทเนียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากทำให้สมบัติความเป็นกรดและเบสเพิ่มมากขึ้น การเพิ่มโลหะเงินในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติความเป็นกรดสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Acid-Base Properties of Titanium Based Catalysts for Oxidation by Catalytic Characterisation	
Student	Miss Kamonwan	Kingputtapong
	Miss Suparat	Jaipong
Department	Chemistry	
Major	Industrial Chemistry	
Academic Year	2005	
Special Project Advisor	Assist.Prof.Dr.Tawan	Sooknoi
Special Project Co-Advisor	Assist.Prof.Dr.Chonlada	Ritvirulh

Abstract

In this special project, acid-base properties of Titanium based catalysts was studied by cyclisation of acetylacetone. The testing reaction at 350°C was investigated. Products of cyclisation of acetylacetone were analyzed by Gas Chromatography. 2,5-dimethylfuran is formed from the acid catalyzed cyclisation whilst, in the presence of base catalysts, 3-methyl-2-cyclopentenone is produced. Bed height (0.0267 g and 0.1000 g), Titanium content in $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3, 9 and 12 %wt) and Ag doped 3 %wt into 3 %wt $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were investigated. Acid catalyst (ZSM-5) and basic catalyst (MgO) was used as catalysts for the study of bed height. It was found that conversion were increased by increasing bed height. $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ had both acidic and basic characteristics but mainly for acidic character. The acidity and basicity of $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ appeared to increase with Titanium content. Ag doped into $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed higher acidity and basicity as compared to the parent $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ ผู้จัดทำขอขอบคุณบุคคลที่ให้ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์ดังนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย และ ผศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลืออย่างสม่ำเสมอในการดำเนินโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.วันฉัตร ชื่นชม และ ดร.สุธา สุทธิเรืองวงศ์ คณะกรรมการตรวจสอบ รวมทั้งให้คำแนะนำทำให้โครงการพิเศษนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมีทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ในด้านอุปกรณ์และสถานที่ในการดำเนินโครงการพิเศษ

ขอขอบคุณพี่ ๆ ปริญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมีและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และพี่ ๆ ปริญาเอก สาขาเคมีประยุกต์ ที่คอยให้คำแนะนำ คำปรึกษา รวมถึงให้ความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้านมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบิดา มารดา เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมา

นอกจากนี้ยังมีบุคคลอื่นที่ให้ความช่วยเหลืออีกมากมายซึ่งมิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ผู้จัดทำขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวกมลวรรณ

กิงพุททพงษ์

นางสาวศุภรัสมิ์

ใจผ่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction)	4
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	
2.2.1 โลหะออกไซด์ (Metal oxide)	5
2.2.2 ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	7
2.3 อะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)	9
2.4 ปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน (Cyclisation of acetylacetone)	9
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมี	14
3.2 อุปกรณ์	14
3.3 วิธีทดลอง	15
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)	18
4.2 ผลการศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างแตกต่างกัน	27
4.3 ผลการศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ	31
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	36
เอกสารอ้างอิง	38
ภาคผนวก ก การเตรียมสารละลายอะซิโตนิลอะซิโตนความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โมล	41
ภาคผนวก ข โคโรมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	42
ภาคผนวก ค การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายอะซิโตนิลอะซิโตนที่เหลือจากปฏิกิริยาด้วยเทคนิค internal standard	44
ภาคผนวก ง การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์	46
ภาคผนวก จ ผลปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ก๊าซโครมาโทกราฟี	47
ภาคผนวก ฉ โคโรมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโทรเมทรี	52
ภาคผนวก ช TGA เทอร์โมแกรม	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา	15
4.1 ปริมาณการเกิด coke ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด	26
4.2 ความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์	31
4.3 ความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินที่มีโลหะเงิน และไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบเป็นองค์ประกอบ	35



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์	5
2.2 ลักษณะและโครงสร้างผลึกของรูไทล์	6
2.3 ลักษณะและโครงสร้างผลึกของอะนาเทส	6
3.1 สภาวะอุณหภูมิในคอลัมน์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	16
3.2 เครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic test rig)	17
4.1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม	19
4.2 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม	20
4.3 การเกิดไอโซเมอร์ไซแซนของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (1) เป็น 3-เมทิล-3-ไซโคลเพนทีโนน (2) และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส	21
4.4 ผลการวิเคราะห์ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี	22
4.5 ผลการวิเคราะห์ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี	23
4.6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม	24
4.7 ร้อยละการการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม	25
4.8 ร้อยละการการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม	26
4.9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์	29
4.11 ร้อยละการการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์	30
4.12 ร้อยละการการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์	30
4.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีโลหะเงินและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ	32
4.14 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ	32
4.15 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ	33
4.16 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

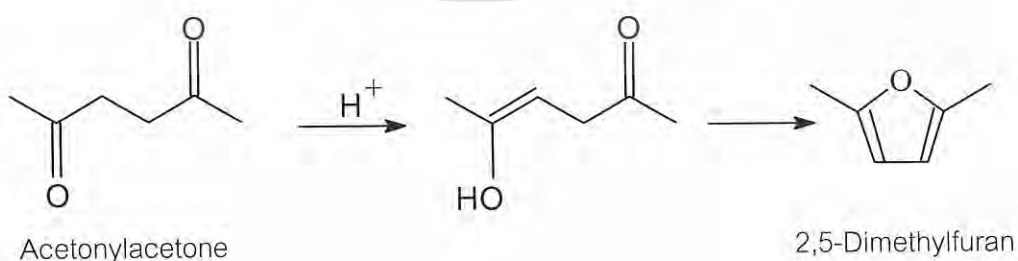
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

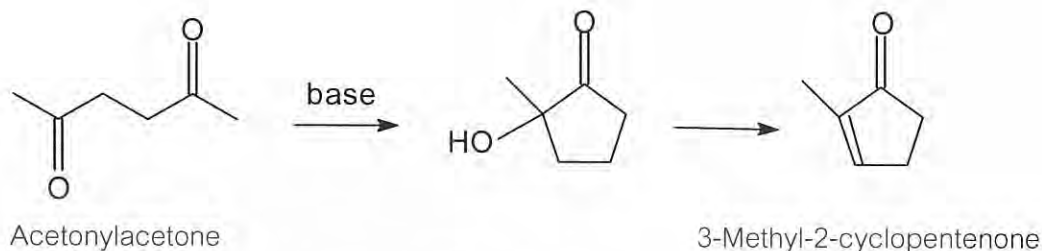
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญมากในกระบวนการอุตสาหกรรม ซึ่งนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) วาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันควรมีสมบัติเป็นกลางหรือเป็นเบสเล็กน้อยเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้ดี ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ ดังนั้นในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีการตรวจสอบสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยามักมีสถานะเป็นของแข็ง (Solids) จึงไม่สามารถตรวจสอบได้โดยวิธีการทั่วไป เช่น การไทเทรตด้วยกรดแก่ (Strong acids) หรือเบสแก่ (Strong bases) ได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอาจประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันทั้งกรดและเบส (Bifunctional group) จึงไม่สามารถแยกความเป็นกรดและเบสได้อย่างชัดเจน

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic characterisation) โดยใช้สารอินทรีย์อะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone) ที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ที่แตกต่างกันเมื่อใช้สภาวะที่เป็นกรดและเบส โดยเมื่อเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นกรดจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-Dimethylfuran) ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นเบสได้ผลิตภัณฑ์เป็น 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3-Methyl-2-cyclopentenone) ดังสมการ



ดังนั้นการศึกษาสสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic characterisation) สามารถบอกความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดและเบสในปริมาณเท่าใด โดยพิจารณาจากชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งสามารถใช้เป็นแนวทางในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อให้ทราบสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone) ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (ZSM-5) และเบส (แมกนีเซียม-ออกไซด์)

1.3.2 ศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างแตกต่างกัน คือ 3 9 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)

1.3.3 ศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ (Doped Ag) โดยพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถนำข้อมูลจากการวิจัยไปเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการต่าง ๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีการให้อิเล็กตรอนซึ่งในปฏิกิริยานี้สารตั้งต้นอาจรับออกซิเจนหรือกำจัดไฮโดรเจนออก ตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ควรมีความเป็นกลางหรือเป็นเบสอย่างอ่อน เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) ซึ่งมีความรุนแรงมาก โดยในปฏิกิริยาต้องมีสารที่มีการให้ออกซิเจนหรือรับไฮโดรเจน (Oxidizing agent) เช่น ออกซิเจน (O_2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และน้ำ (H_2O) ในปฏิกิริยาต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เพื่อเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันนิยมทำปฏิกิริยาในสถานะก๊าซ (Gas phase) เนื่องจากตัวให้ออกซิเจนส่วนมากอยู่ในสถานะก๊าซ โดยในปฏิกิริยาออกซิเดชันถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรด ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจมีผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ (By product) เช่น ปฏิกิริยาการเตรียมอะซิโตนจากไอโซโพรพานอล โดยถ้าเกิดในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีความเป็นเบสหรือเป็นกลางผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ อะซิโตน (Acetone) ดังสมการที่ 1 ส่วนถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ (By product) คือ โพรพีน (Propene) ดังสมการที่ 2 และถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดทำให้เกิด Coking ซึ่งอาจทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบ่งออกเป็นสองประเภทคือ สารประกอบโลหะออกไซด์ (Metal oxide) และ ซีโอไลต์ (Zeolite)

2.2.1 โลหะออกไซด์ (Metal oxide) [1]

โลหะออกไซด์นำมาใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในบางครั้งอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ผสม (Mixed metal oxide) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงเช่น ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน (Oxidative dehydrogenation: ODH) ตัวอย่างปฏิกิริยาเช่น การเปลี่ยนอัลเคน (Alkane) เป็นอัลคีน (Alkene) ตัวอย่างของโลหะออกไซด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) วานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

- ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) [2]

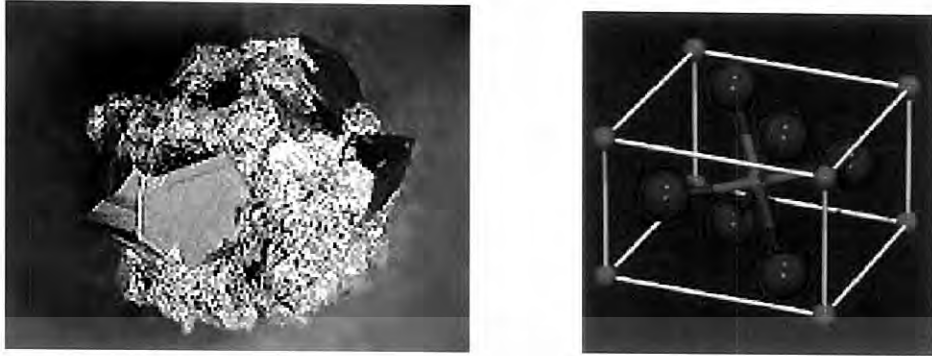
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) มีโครงสร้างผลึกที่สำคัญสามรูปแบบ คือ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคต์ (Brookite)



รูปที่ 2.1. โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ [2]

1. รูไทล์ (Rutile)

รูไทล์เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบหนึ่งที่พบได้ทั่วไป ประกอบด้วยไทเทเนียม 59.94% ออกซิเจน 40.06% รูปทรงผลึกเป็นทรงสี่หน้า (Tetragonal) มีสีเหลืองเข้มอมน้ำตาล สีสแดง หรือสีดำ ส่วนที่แตกออกจะมีลักษณะคล้ายเปลือกหอย มีค่าความแข็ง 6 ค่าความถ่วงจำเพาะ 4.2-4.3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



รูปที่ 2.2 ลักษณะและโครงสร้างผลึกของรูไทล์ [3]

2. อะนาเทส (Anatase)

อะนาเทสเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบหนึ่ง ประกอบด้วยไทเทเนียม 59.94% ออกซิเจน 40.06% เช่นเดียวกับรูไทล์ โดยทั่วไปรูปทรงผลึกเป็นทรงสี่หน้า (Tetragonal) แต่อาจพบในรูปทรงพีระมิด (Pyramidal) หรือสามเหลี่ยมแบนราบ (Tabular) มีสีเหลืองเข้มอมน้ำตาล สีแดง สีส้มเงินเข้ม สีเทา หรือสีดำ ค่าความแข็ง 5.5-6 ค่าความถ่วงจำเพาะ 3.9 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีความว่องไวและเฉพาะเจาะจงในการเร่งปฏิกิริยามากกว่ารูไทล์



รูปที่ 2.3 ลักษณะและโครงสร้างผลึกของอะนาเทส [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

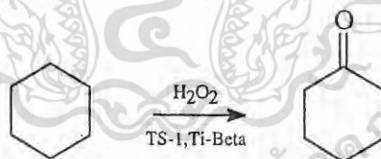
การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน [4-5]

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีความสำคัญในกระบวนการอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำและสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย (Volatile organic compound) ในสถานะก๊าซได้ จึงบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมได้ โดยเฉพาะน้ำเสียที่มีสีขุ่นเจือปนในโรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอในปัจจุบันความต้องการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ราคาถูก ไม่มีความเป็นพิษ เกิดปฏิกิริยาได้ดี มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถใช้ได้หลายรูปแบบด้วยกัน คือ ในรูปของสารแขวนลอย (Suspension) หรือยึดติดอยู่บนวัสดุรองรับต่าง ๆ เช่น แก้ว (Glass quartz) สแตนเลส-สตีล (Stainless steel) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

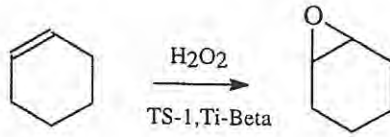
2.2.2 ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ [6]

สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม คือ การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น การออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนเป็นไซโคลเฮกซาโนน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งใช้ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) หรือ Ti MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

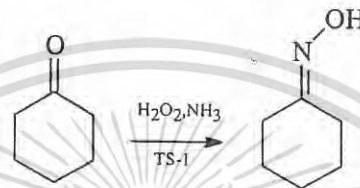


การออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนเป็นไซโคลเฮกเซนออกไซด์ โดยใช้ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

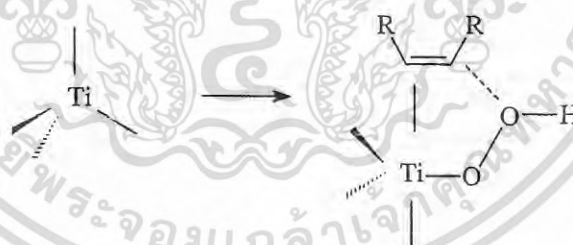


หรือการทำแอมมอกซิเมชันไซโคลเฮกซาโนนเป็นไซโคลเฮกเซนออกซิม โดยใช้ไทเทเนียมซีโอไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



สมบัติในการออกซิเดชันของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผ่านสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไทเทเนียมในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (หรือเปอร์ออกไซด์ที่ใช้) กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน

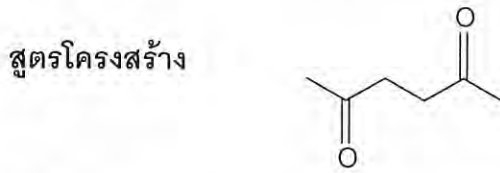


ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอย่างมาก เพราะทำให้สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ด้วยสภาวะที่ไม่รุนแรง และปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 อะซิโตนิลอะซิโตน (Acetyl acetone) [7]

สูตรโมเลกุล $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$



น้ำหนักโมเลกุล 114.15 กรัมต่อโมล

ชื่ออื่น ๆ 2,5-เฮกเซนไดโอน (2,5-Hexanedione) แอลฟา บีต้า-ไดอะซิติกอีเทน (alpha,beta-Diacetyl ethane) 1,2-ไดอะซิติกอีเทน (1,2-Diacetyl ethane) ไดอะซิโตนิล (Diacetyl) เฮกเซน-2,5-ไดโอน (Hexane-2,5-dione) 2,5-ไดคีโตเฮกเซน (2,5-Diketohexane)

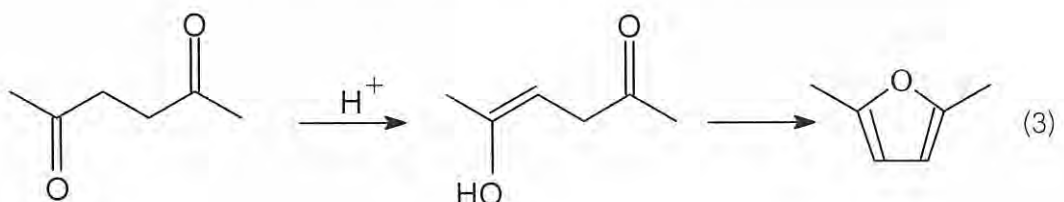
สมบัติทางเคมีและกายภาพ

อะซิโตนิลอะซิโตนเป็นของเหลวสีเหลือง จุดเยือกแข็ง -9 องศาเซลเซียส จุดเดือด $188-191$ องศาเซลเซียส ความถ่วงจำเพาะ 0.793 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถละลายในน้ำได้ ค่าดัชนีการหักเห 1.4260 จุดวาบไฟ 79 องศาเซลเซียส

อะซิโตนิลอะซิโตนนิยมใช้เป็นตัวทำละลายเซลลูโลสอะซิเตต (Cellulose acetate) สี (Paints) หมึกพิมพ์ (Inks) แล็กเกอร์ (Lacquers) และกระบวนการสังเคราะห์สารอินทรีย์ต่าง ๆ

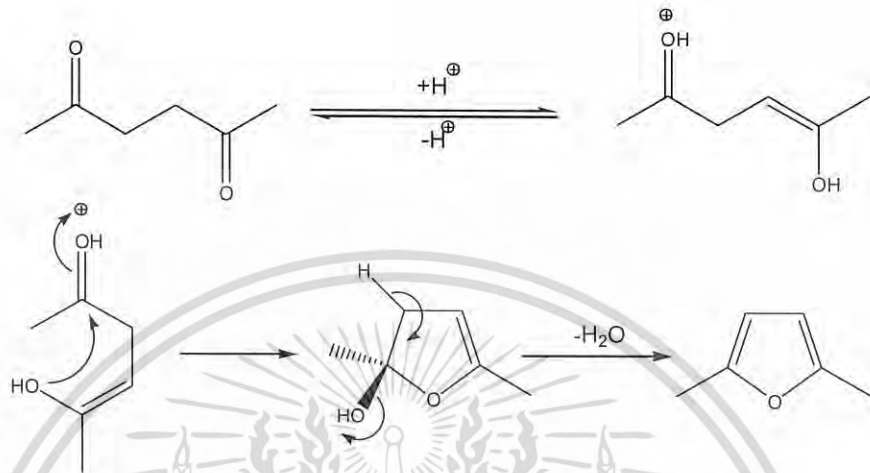
2.4 ปฏิกริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน (Cyclisation of acetylacetone) [8]

สารอินทรีย์อะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone) สามารถเกิดปฏิกริยาการปิดวง (Cyclisation) แตกต่างกันในสภาวะที่เป็นกรดหรือเบส โดยปฏิกริยาที่มีตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นกรด ได้ผลิตภัณฑ์คือ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-Dimethylfuran) ดังสมการที่ 3



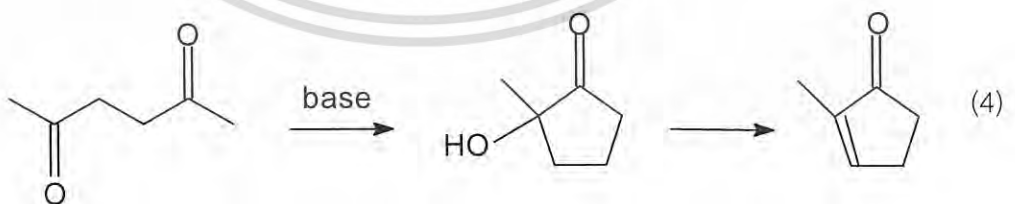
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งสามารถเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



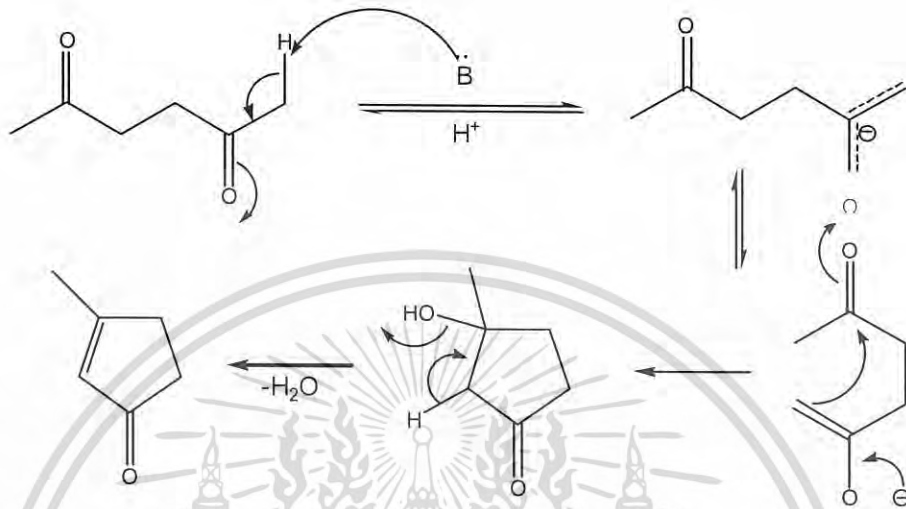
สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้คือ หมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetonylacetone) ถูกโปรโตนเตต (Protonated) จากนั้นเกิดการปิดวง และวงของคีตัล (Ketal) เกิดการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกได้เป็นสารประกอบ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-Dimethylfuran)

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสได้ผลิตภัณฑ์คือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3-Methyl-2-cyclopentenone) ดังสมการที่ 4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งสามารถเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ แอลฟาไฮโดรเจนรอบๆไว้อย่างมากและสามารถถูกทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยเบส เนื่องจากคาร์บอนไอออนมีความเสถียรเมื่อเกิดผ่านในรูปของ Enolisation จากนั้นเกิดการปิดวงโดยปฏิกิริยา Self condensation และเกิดการกำจัดน้ำออกตามลำดับ

ปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน (acetonylacetone) สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดและเบสดังสมการ (3) และ (4) ข้างต้น ทำให้สามารถใช้ในการตรวจสอบสมบัติความเป็นกรดหรือเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

K. A. Mahgoub และ S. Al-Khattaf [9] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของ 1,3,5-TIPB (1,3,5-triisopropylbenzene) 1,4-DIPB (1,4-diisopropylbenzene) และ n-dodecane โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ ซีโอไลต์ Y ZSM-5 และดินขาวชนิดอสัณฐาน (Amorphous kaolin) เพื่อศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารโมเลกุลใหญ่ (1,3,5-TIPB) โดยใช้ดินขาวซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด เนื่องจากมีค่าความเป็นกรดต่ำที่สุด นอกจากนี้ให้คิวมีน (Cumene) จากการแตกตัวของ 1,3,5-TIPB 1,3,5-TIPB มากกว่าการใช้ซีโอไลต์ แต่การแตกตัวของ n-dodecane มีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อใช้ ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

J. Zhuang และคณะ [10] ได้ศึกษาสมบัติความเป็นกรดของไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสไตรีน (Styrene) โดยทำการทดสอบสมบัติความเป็นกรดโดยใช้ ^{31}P NMR พบว่าอัตราส่วนของ Si/Ti วิธีการสังเคราะห์ และเทมเพลตที่ใช้ในการสังเคราะห์ มีผลต่อสมบัติความเป็นกรดของไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสไตรีนได้ผลิตภัณฑ์เป็นสไตรีนออกไซด์ แต่ถ้าไทเทเนียมซิลิกาไลต์มีสมบัติเป็นกรดทำให้วงอีพอกไซด์ (Epoxide) แตกออกเกิดเป็นฟีนิลอะซีตัลดีไฮด์ (Phenylacetaldehyde) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสไตรีนต้องมีสมบัติเป็นกลาง

M.H.O. Nunes และคณะ [11] ได้ศึกษาสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/HZSM-5 โดยเติมทองแดง (Cu) ใน HZSM-5 ในปริมาณต่างกัน ตรวจสอบด้วยเทคนิค TPD (Temperature Program Desorption) ของแอมโมเนียในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโลหะทองแดงและโปรตอนความเป็นกรดจึงลดลง ซึ่งสามารถตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหรือเปลี่ยนแปลงไปได้ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคป (IR spectroscopy)

E.J. Doskocil และ G.M. Mueller [12] ได้ศึกษาแนวทางในการเพิ่มซีเซียม (Cs) ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/AlOOH สำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ 1,3-บิวทาไดอีน (1,3-butadiene) ซึ่งศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และแอมโมเนียเป็นสารที่ใช้ในการตรวจวัด (Probe) เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีสมบัติเป็นกรดจึงถูกดูดซับในส่วนที่เป็นเบสของซีเซียมออกไซด์ ส่วนแอมโมเนียมีสมบัติเป็นเบสจึงถูกดูดซับในส่วนที่เป็นกรดของซีเซียมออกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซีเซียมตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติความเป็นกรดสูงขึ้น และซีเซียมที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 3.1 wt% ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงที่สุด

D. Prasetyoko และคณะ [13] ได้ศึกษาการเติมซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulphated zirconia) ลงในไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด โดยศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1,2-ออกทีน (1,2-octene) พบว่าเมื่อเติมซัลเฟตเซอร์โคเนียในปริมาณเพิ่มมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติความเป็นกรดสูงขึ้น สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,2-ออกทีนไดออล (1,2-octenediol) เพิ่มมากขึ้น 1,2-อีพอกซิออกเทน (1,2-epoxyoctene) ลดลง แสดงว่าเมื่อเติมซัลเฟตเซอร์โคเนียลงในไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

V. Arca และคณะ [14] ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีน (Propylene) โดยใช้ไทเทเนียมซัลฟาไลต์ (TS-1) ที่มีสังกะสี (Zn) ผสมอยู่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสังกะสีช่วยลดความเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile) และเพิ่มความเป็นนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) ไทเทเนียมซัลฟาไลต์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดลดลง ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนเป็นโพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide) จึงเกิดได้ดีขึ้น ไม่เกิดการเปิดวงของโพรพิลีนออกไซด์ และไม่เกิดการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดลดลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. อากาศ (Air Zero) TIG
2. น้ำกลั่น (Distilled water)
3. อะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone) Fluka, เกรตวิเคราะห์ $\geq 97\%$
4. 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-Dimethylfuran) Fluka, เกรตวิเคราะห์ $\geq 97\%$
5. 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีนโนน (3-Methyl-2-cyclopentenone) Fluka, เกรตวิเคราะห์ $\geq 97\%$
6. แนฟทาดีน (Naphthalene) LAB-SCAN เกรตวิเคราะห์ 99.6%
7. โทลูอีน (Toluene) LAB-SCAN เกรตวิเคราะห์
8. ก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen gas) TIG
9. ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen gas) TIG
10. ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5
11. ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)
12. ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์บนอะลูมินา 3 % โดยน้ำหนัก (3 %wt $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
13. ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์บนอะลูมินา 9 % โดยน้ำหนัก (9 %wt $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
14. ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์บนอะลูมินา 12 % โดยน้ำหนัก (12 %wt $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
15. ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์บนอะลูมินา 3 % โดยน้ำหนัก ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ 3 % โดยน้ำหนัก (3 %wt $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 %wt Ag doped)

3.2 อุปกรณ์

1. เครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic test rig)
2. เครื่องวัดการดูดซับก๊าซ (Gas Adsorption Analyzer) บริษัท Quantrachrome รุ่น Autosorb-1C
3. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) บริษัท Buck scientific รุ่น 910

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/เครื่องวัดมวลสาร (Gas Chromatograph/Mass spectrometer) 890N/5973N
5. เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer) บริษัท PERKIN ELMER รุ่น PYRIS 1 TGA
6. เครื่องปั๊มเข็ม (Syringe pump) บริษัท Razel Syringe pump รุ่น 99
7. ขวดแก้วขนาดเล็ก (Vial)
8. อ่างน้ำวน (Water circulator)
9. เครื่องอัดตัวอย่าง

3.3 วิธีทดลอง

3.1 การเตรียมตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผงละเอียด
นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นผงไปอัดให้เป็นแผ่น (Pellet) ด้วยเครื่องอัด จากนั้นทุบให้เป็นแผ่นเล็ก ๆ คัดขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาด 500-850 ไมโครเมตร โดยใช้ตะแกรงร่อน
- ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบอยู่บนอะลูมินา
นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบอยู่บนอะลูมินาไปคัดขนาดให้มีขนาด 500-850 ไมโครเมตร โดยใช้ตะแกรงร่อน

ตารางที่ 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา

การทดลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	สมบัติ	พื้นที่ผิว (m ² /g)
1	ZSM-5	กรวด	427
2	แมกนีเซียมออกไซด์	เบด	148
3	3 %wt TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃	กรวด	41
4	9 %wt TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃	กรวด	44
5	12 %wt TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃	กรวด	80
6	3 %wt TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃ 3 %wt Ag doped	กรวด	41

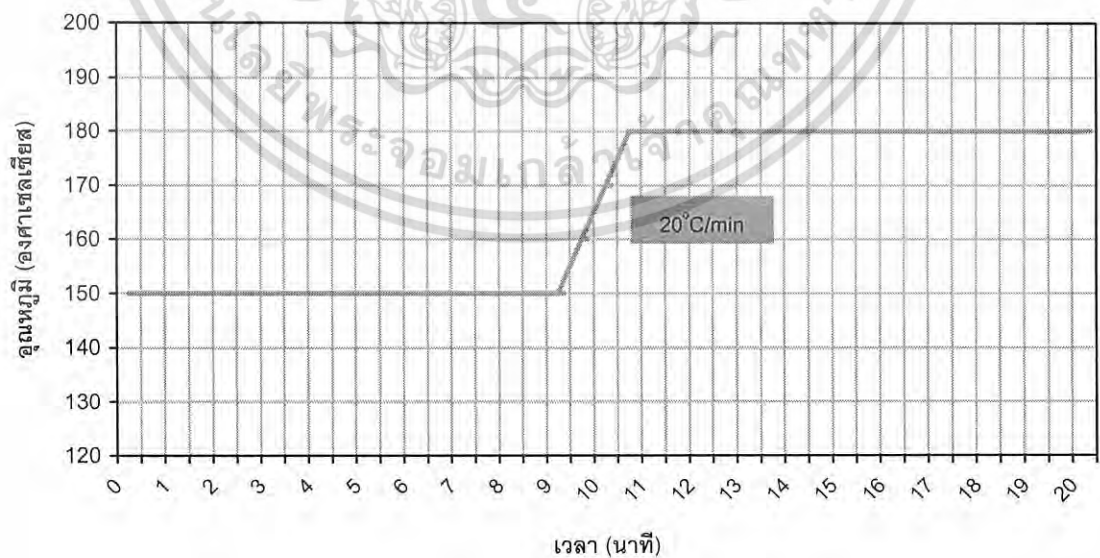
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 ปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)

- 1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาตามที่กำหนด แล้วนำไปบรรจุลงในคอลัมน์ โดยภายในคอลัมน์จะบรรจุด้วยเม็ดแก้ว (Glass bead) และใยแก้ว (Glass wool) ดังรูปที่ 3.1
- 2) ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการไหลของอากาศ 30 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Activated)
- 3) จากนั้นปรับอุณหภูมิลงที่ 350 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นก๊าซไนโตรเจนโดยใช้อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อไล่อากาศออกจากคอลัมน์
- 4) ป้อนสารละลายอะซิโตนิลอะซิโตนเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์ในโทลูอีน อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 6 ชั่วโมงด้วยอัตราการไหล 1 กรัมต่อชั่วโมง โดยใช้ปั๊มเข็ม (syring pump) ขนาด 20 มิลลิลิตร
- 5) เก็บตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ทุก ๆ 30 นาที นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

สภาวะของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

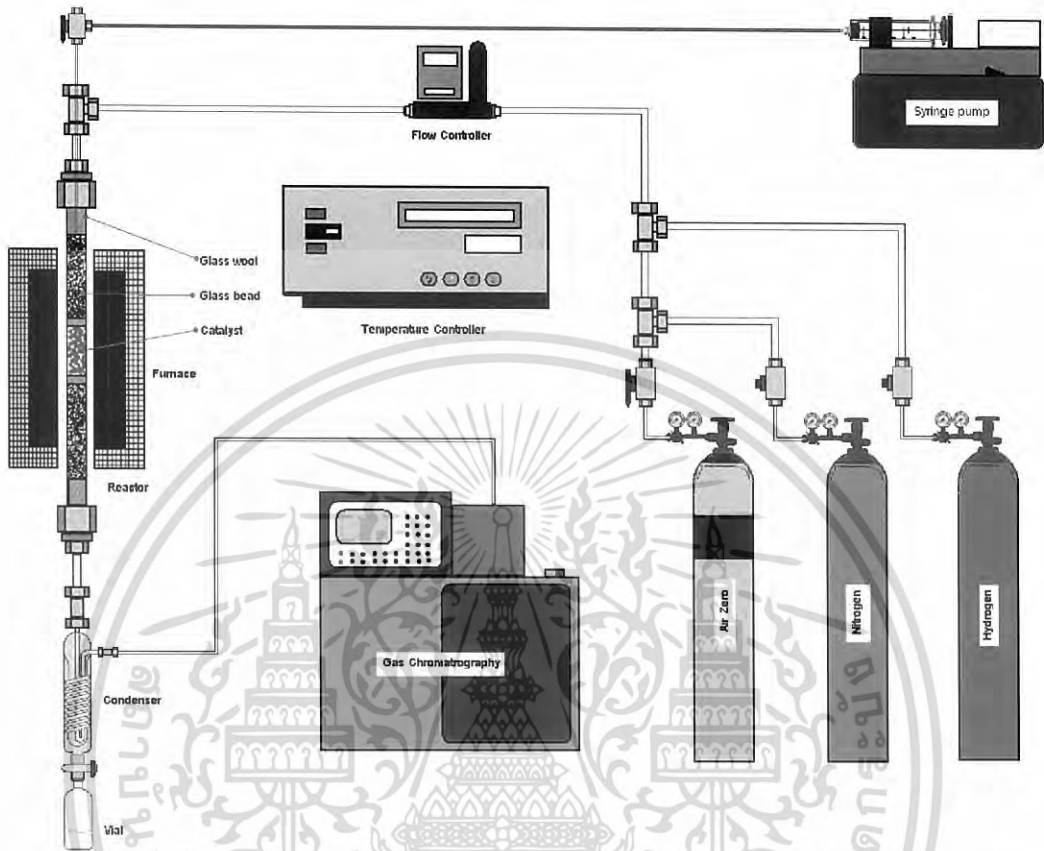
คอลัมน์ (Column)	Carbowax 20M packed column 1/8" x 6"
ก๊าซพา (Carrier gas)	ไนโตรเจน
อัตราการไหลของก๊าซพา	30 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 3.1 สภาวะอุณหภูมิในคอลัมน์ของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6) ทำการทดลองเช่นเดิมแต่เปลี่ยนชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 เครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic test rig)

107718

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

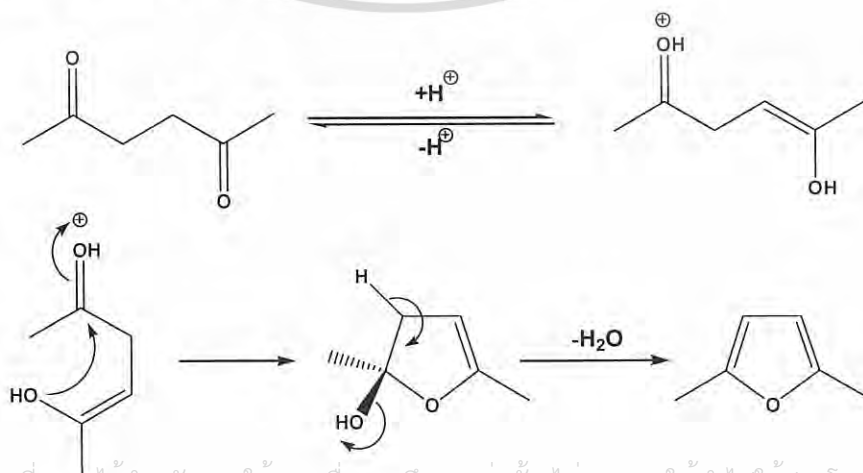
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)

การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณแตกต่างกัน ทำการทดสอบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียออกไซด์ ซึ่งมีสมบัติเป็นเบส โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดเท่ากัน คือ 0.1000 และ 0.0267 กรัม น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันนี้จะมีผลต่อปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน ผลการศึกษาเป็นดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

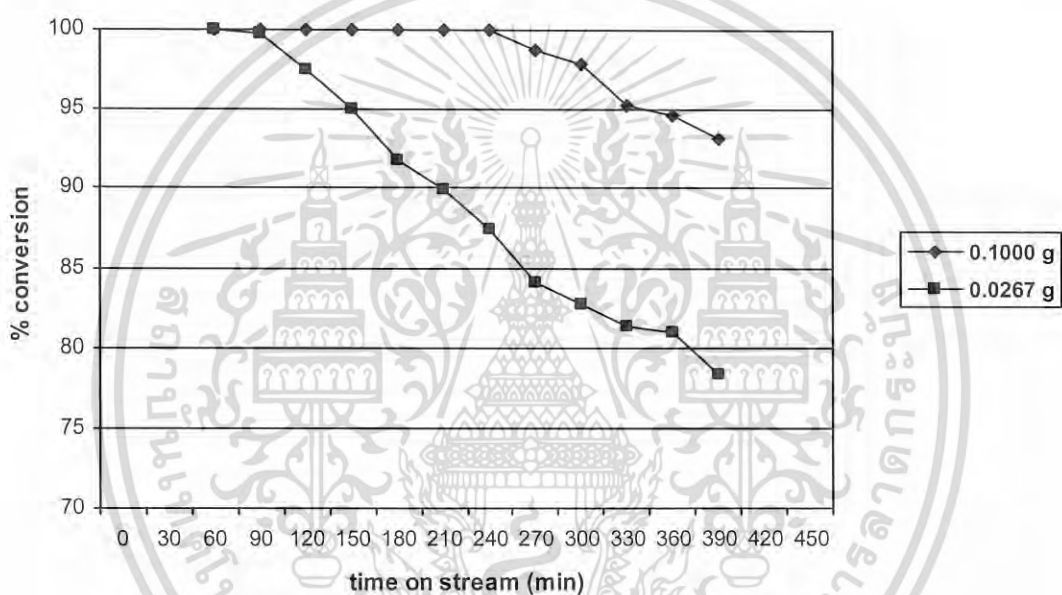
เมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-Dimethylfuran) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติความเป็นกรด เพราะ ZSM-5 เป็นสารประกอบซีโอไลต์ซึ่งโครงสร้างภายในประกอบด้วย ซิลิกอน และอะลูมิเนียม มีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ของ AlO_5^+ มีประจุลบ และ SiO_4^- ไม่มีประจุ โดยถ้าในโครงสร้างซีโอไลต์มีองค์ประกอบของอะลูมิเนียมมากจะทำให้โครงสร้าง (Framework) ของซีโอไลต์มีความเป็นลบมากจึงมีโปรตอนอยู่ในโครงสร้างมากเพื่อทำให้โครงสร้างสมดุล ความเป็นกรดจึงมาก สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการปิดวงอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

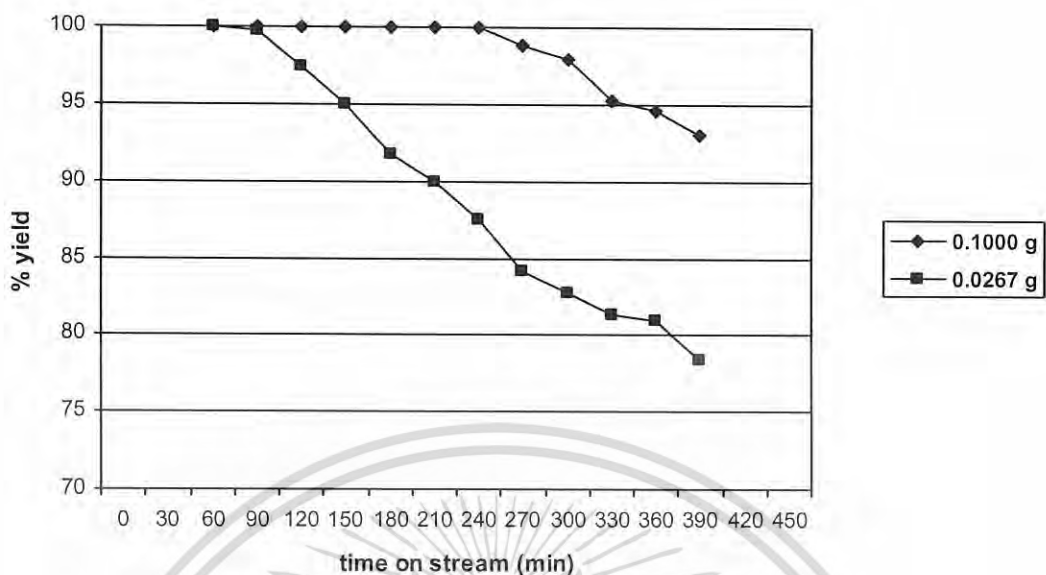
เมื่อพิจารณาถึงร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (รูปที่ 4.1) โดยพิจารณาจากปริมาณของอะซิโตนิลอะซิโตนที่ลดลง พบว่า ในช่วงแรกร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าสูงมาก คือ 100 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Deactivation) ซึ่งอาจเกิดจากสารผลิตภัณฑ์สะสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ 0.1000 และ 0.0267 กรัม (รูปที่ 4.1) พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่ามากคือ 0.1000 กรัม ทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น



รูปที่ 4.1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม

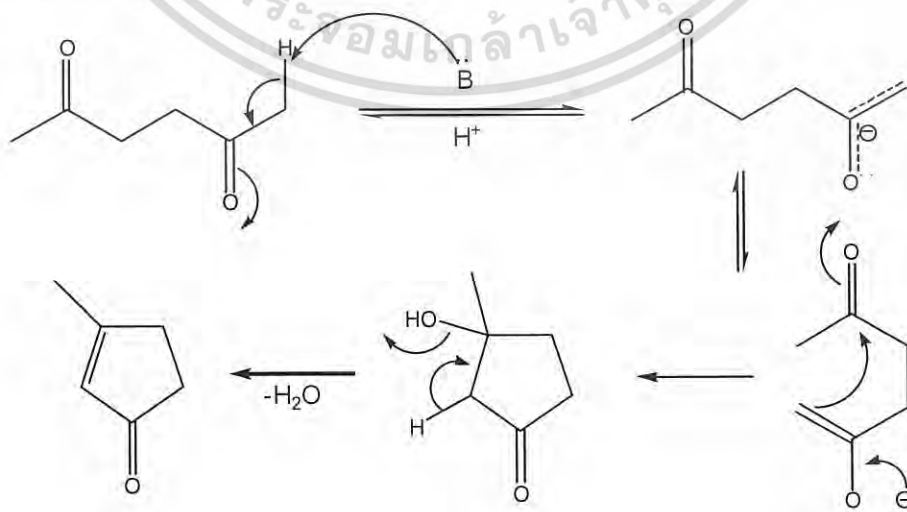
ส่วนร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (รูปที่ 4.2) โดยพิจารณาจากปริมาณของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน ที่เกิดขึ้น พบว่าร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรนมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น



รูปที่ 4.2 ร้อยละการให้ผลผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม

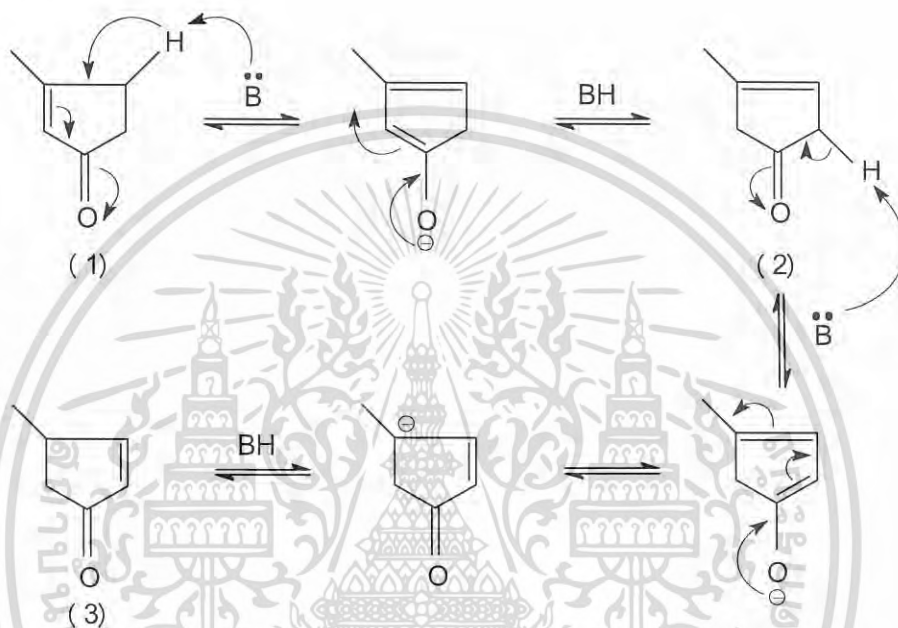
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

เมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการปิดของวงอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3-methyl-2-cyclopentenone) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบส เนื่องจากแมกนีเซียมเป็นธาตุหมู่สองและเป็นเกลือของออกไซด์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการปิดวงอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้

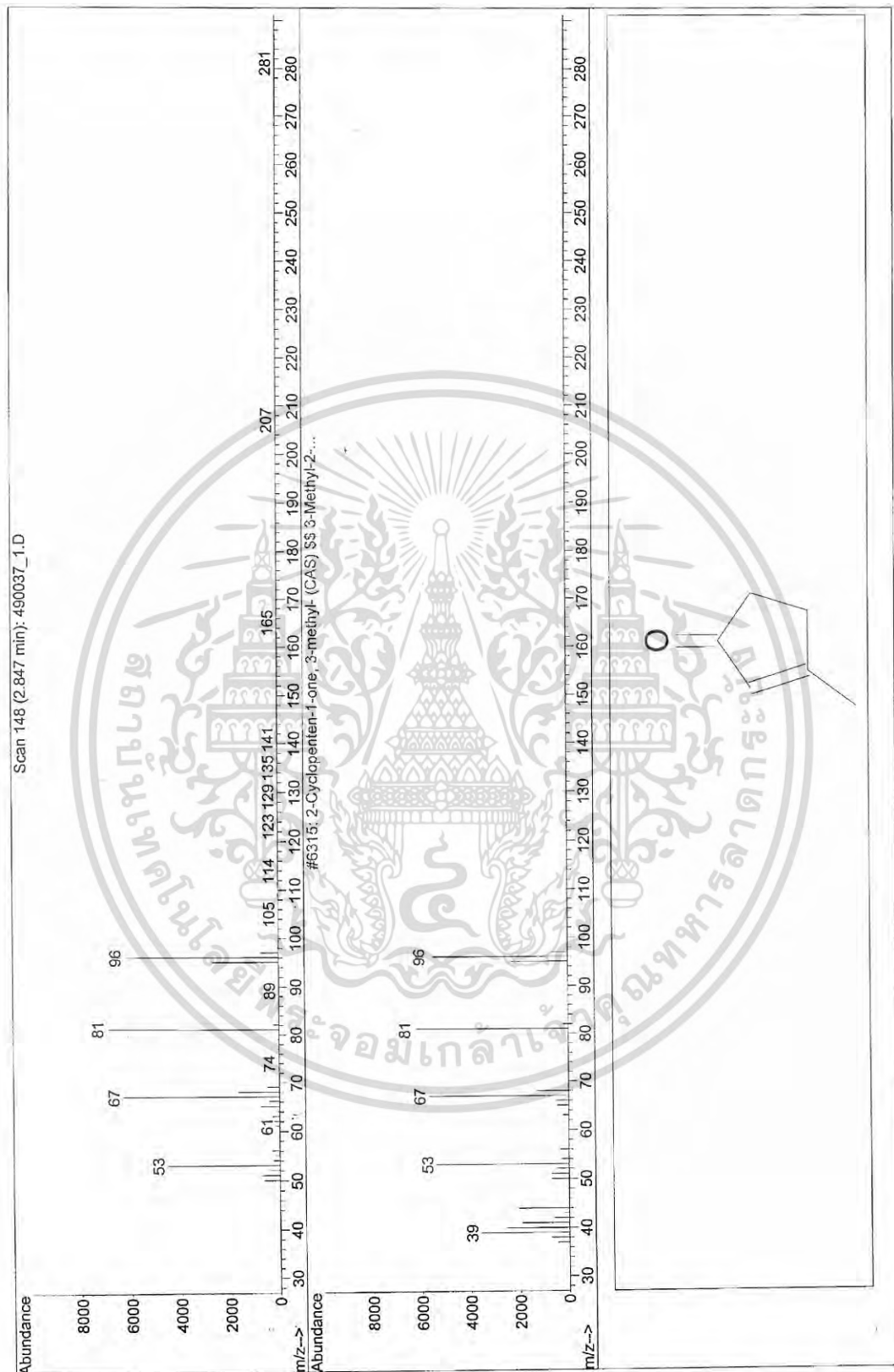


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาการปิดวงอะซิโตนิลอะซิโตนโดยที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป ได้สารผลิตภัณฑ์คือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน แต่จากการวิเคราะห์พบว่า มี 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (4-methyl-2-cyclopentenone) เกิดขึ้นอีกชนิด ซึ่ง 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (4-methyl-2-cyclopentenone) เกิดจากการไอโซเมอไรเซชันของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.3

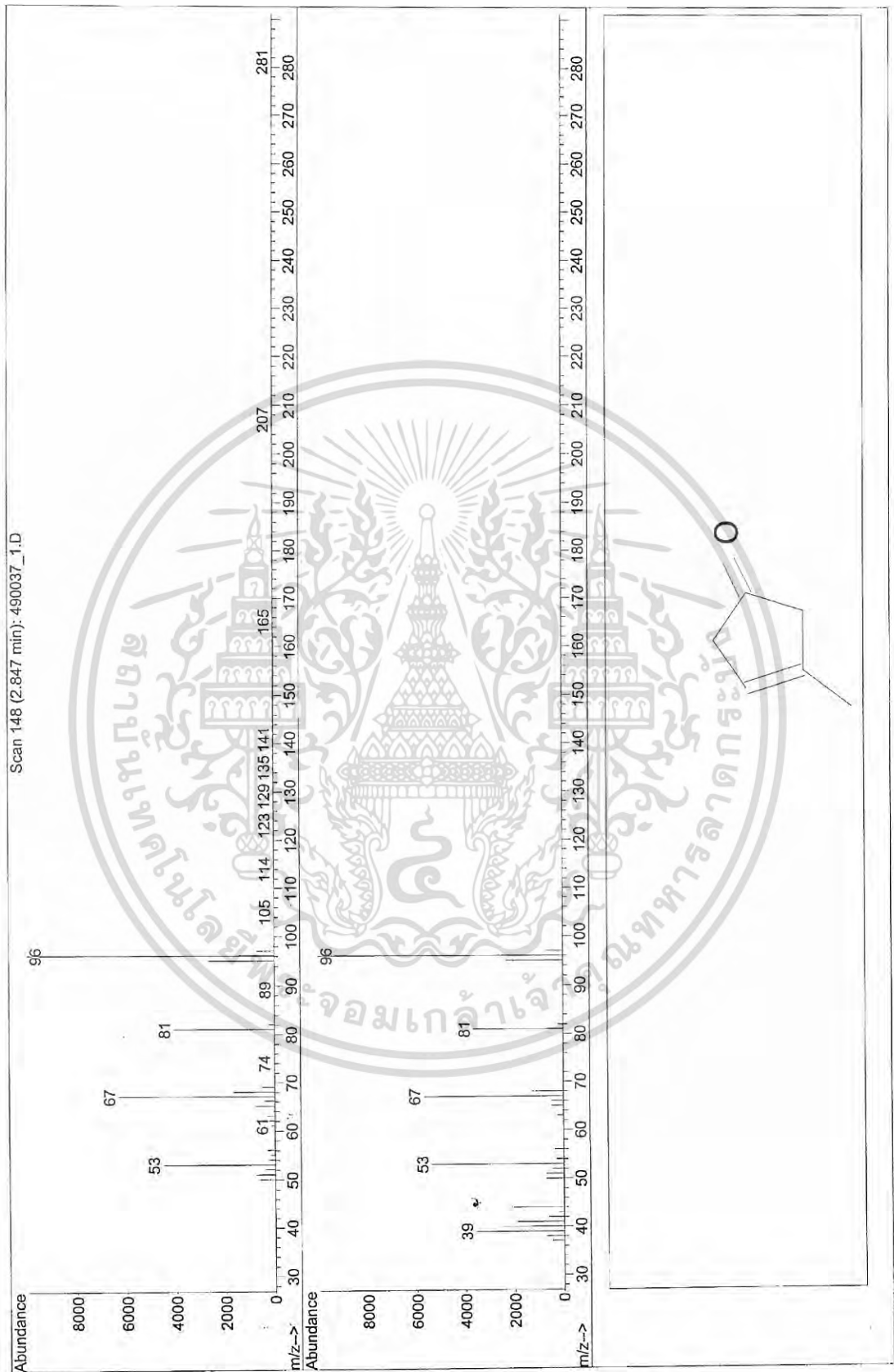


รูปที่ 4.3 การเกิดไอโซเมอไรเซชันของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (1) เป็น 3-เมทิล-3-ไซโคลเพนทีโนน (2) และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโทรเมตรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

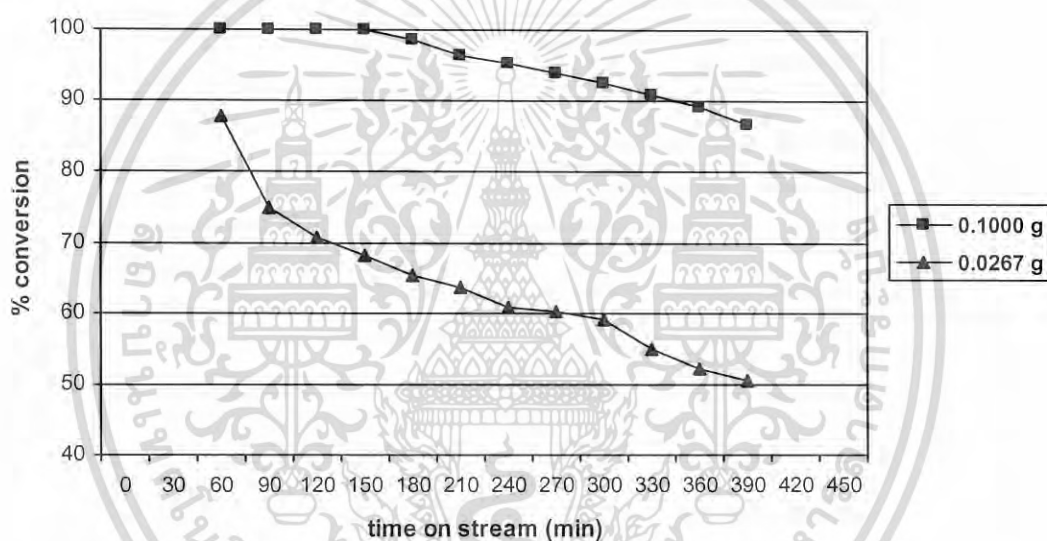


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

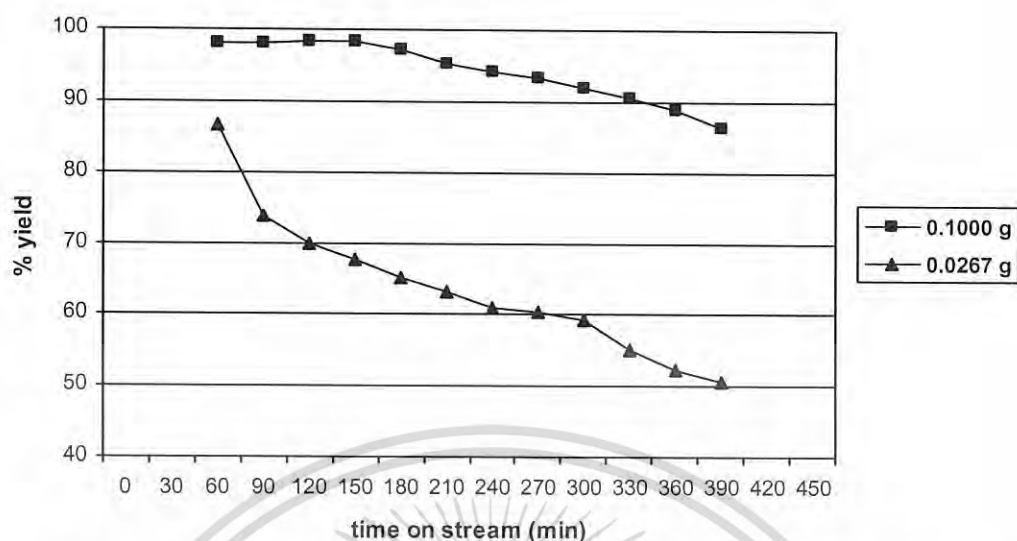
จากโครมาโทแกรม (รูปที่ 4.4 และ 4.5) เทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรเมทรี (Gas Chromatograph/Mass spectrometry : GC/MS) สามารถยืนยันการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันนี้ได้ โดยพบว่า ไอโซเมอร์ของไซโคลเพนทีโนนแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นมีมวลเท่ากัน ($m/e \sim 96$) แต่มีการแตกตัวของไอออนที่แตกต่างกัน แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบไซโคลเพนทีโนน

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (% conversion) (รูปที่ 4.6) ซึ่งพิจารณาจากปริมาณของอะซิโตนิลอะซิโตนที่ลดลง พบว่าในช่วงแรกร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าสูงมาก คือ 100 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Deactivation) ซึ่งอาจเกิดจากสารผลิตภัณฑ์สะสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 กรัม และ 0.0267 กรัม

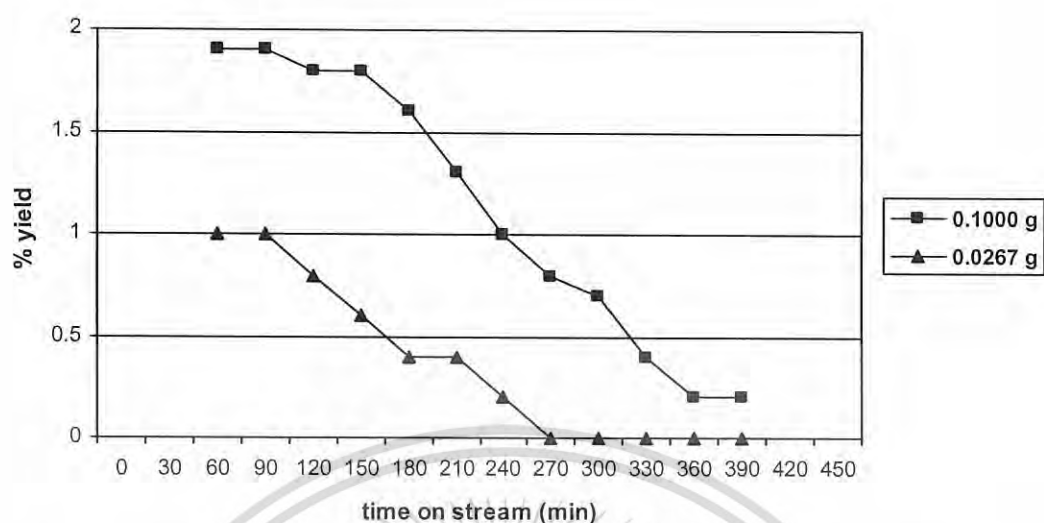
ส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ 0.1000 และ 0.0267 กรัม (รูปที่ 4.7) พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่ามากคือ 0.1000 กรัม ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากโอกาสที่สารตั้งต้นจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4.7 ร้อยละการทำให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แมกนีเซียมออกไซด์ที่มี ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม

เมื่อพิจารณาร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3-methyl-2-cyclopentenone) (รูปที่ 4.7) พบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 กรัม มีร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์มากกว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0267 กรัม เพราะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากจึงทำให้สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า จึงเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า

ส่วนร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (4-methyl-2-cyclopentenone) (รูปที่ 4.8) พบว่า มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน แต่พบ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ในปริมาณน้อยกว่า 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน เมื่อเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนนลดลง จนกระทั่งมีค่าเท่ากับศูนย์ เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงไม่เกิดการไอโซเมอไรเซชันของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน เป็น 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน



รูปที่ 4.8 ร้อยละการทำให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แมกนีเซียมออกไซด์ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 และ 0.0267 กรัม

เมื่อเปรียบเทียบการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 และแมกนีเซียมออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์มีการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่เร็วกว่า ZSM-5 เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์มีจุดเดือดสูง จึงทำให้สารผลิตภัณฑ์สะสมอยู่บนพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเสื่อมสภาพเร็ว เกิด coke ได้มากกว่า แต่ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ไม่เปลี่ยนแปลง โดยพิจารณาจาก TGA เทอร์โมแกรมของเทคนิค TGA (Thermal Gravimetric Analysis) (ภาคผนวก ข) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์มีการเกิด coke ปริมาณมากกว่า ZSM-5 ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณการเกิด coke ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ coke (ร้อยละ)
ZSM-5	7.7
แมกนีเซียมออกไซด์	10.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) ที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันคือ 0.1000 กรัม และ 0.0267 กรัม พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากจะเกิดการเสื่อมสภาพช้ากว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย เพราะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสูงของเบด (Bed height) ในปฏิกรณ์ (Reactor) เพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเสื่อมสภาพจากด้านบนลงมายังด้านล่างของเบด ดังนั้นเมื่อเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยา (Time on stream) เพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพมากขึ้นเรื่อย ๆ จนลงมาถึงด้านล่างของเบด ดังนั้นเมื่อความสูงของเบดไม่เท่ากันที่ความสูงของเบดน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดการเสื่อมสภาพหมดก่อนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสูงของเบดมากกว่า ดังนั้นจึงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 กรัม จึงเสื่อมสภาพช้ากว่า 0.0276 กรัม

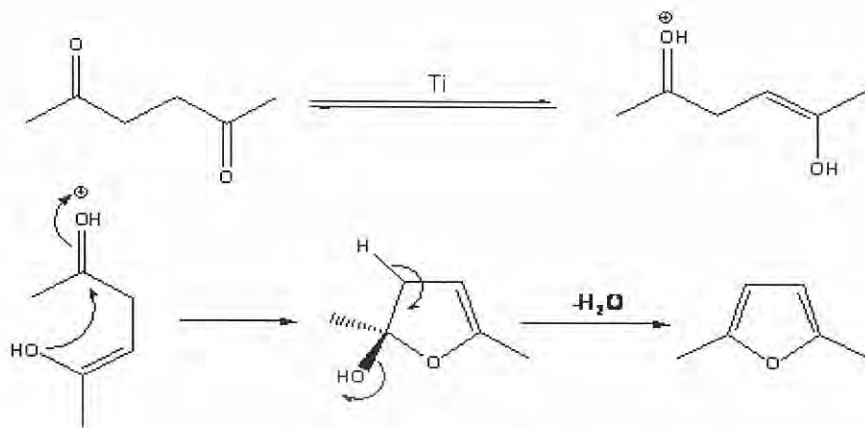
จากผลการศึกษานี้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น

ในการศึกษาเลือกใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0267 กรัม เพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจนและถูกต้อง ซึ่งถ้าใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1000 กรัม ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นจะมีค่าสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ไม่สามารถเปรียบเทียบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใดสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่ากัน

4.2 ผลการศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างแตกต่างกัน

จากการศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างแตกต่างกัน คือ 3 9 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ คือ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-dimethylfuran) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติเป็นกรด เนื่องจากไทเทเนียมเป็น hard cation (ประจุ +4) สามารถทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจึงเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) ได้ สามารถเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาการปัดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนได้ดังนี้

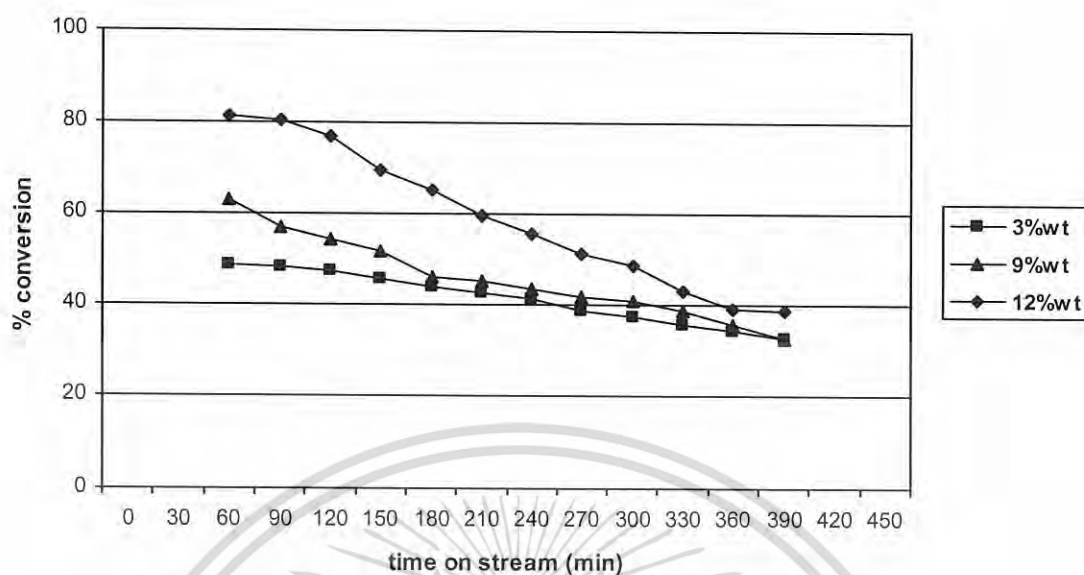
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม-ไดออกไซด์มีผลิตภัณฑ์อื่นเกิดขึ้น คือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน แต่พบในปริมาณน้อย โดยผลิตภัณฑ์ดังกล่าวเกิดจากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนในสภาวะเบส แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นเบสบางส่วน เนื่องจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีการเผาไล่สารประกอบอินทรีย์ (Calcined) โดยเผาในก๊าซออกซิเจน อาจทำให้มีอะตอมออกซิเจนที่มาจากก๊าซออกซิเจนบางส่วนอยู่ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้อะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น (Extraoxygen framework) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์จึงสามารถแสดงความเป็นเบสได้

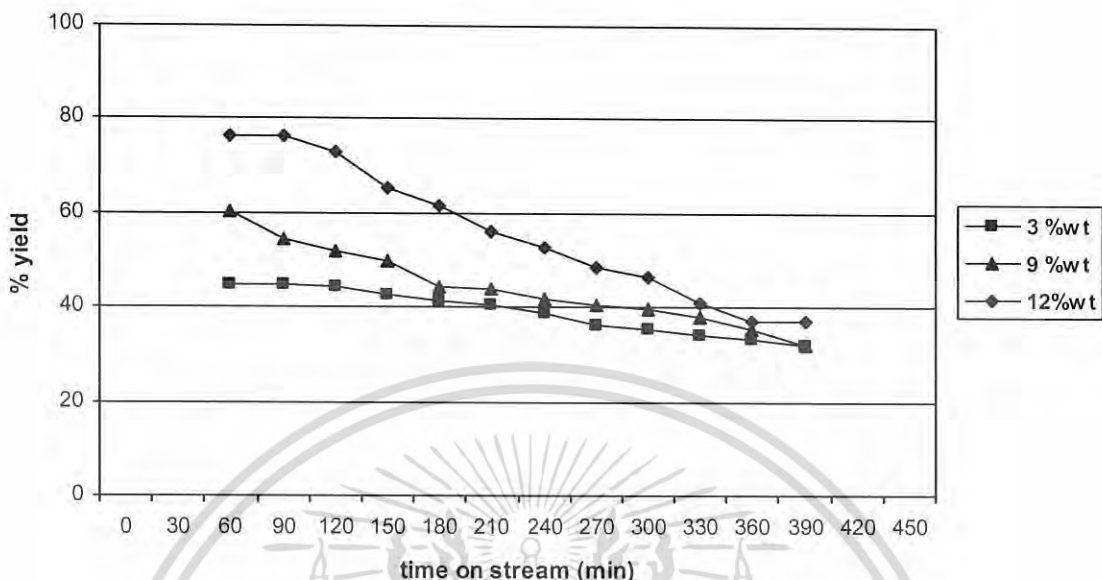
เมื่อเปรียบเทียบสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์กับ ZSM-5 พบว่า ZSM-5 มีความเป็นกรดมากกว่า โดยพิจารณาจากร้อยละจากการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (รูปที่ 4.2 และ 4.9)

จากร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (รูปที่ 4.9) โดยพิจารณาจากปริมาณของอะซิโตนิลอะซิโตนที่ลดลง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีไทเทเนียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุด รองลงมา คือ 9 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อพิจารณาร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (รูปที่ 4.10) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีไทเทเนียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน สูงที่สุด รองลงมา คือ 9 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แสดงว่าร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน ขึ้นอยู่กับปริมาณไทเทเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแสดงว่าปริมาณไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนที่เป็นกรด (Acid site) เพิ่มขึ้น ความเป็นกรดจึงมากขึ้น

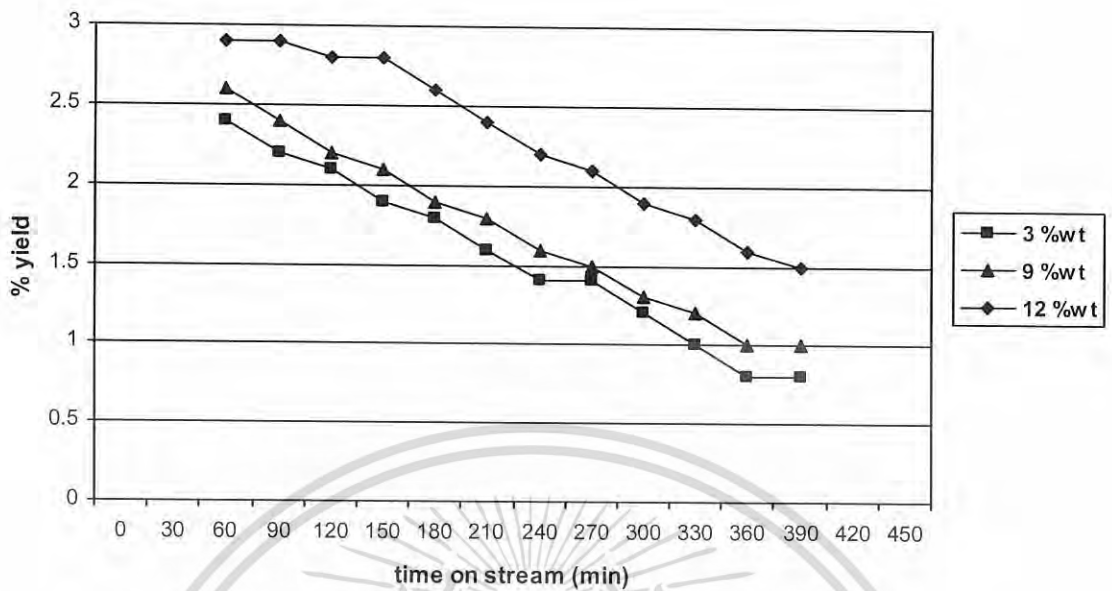


รูปที่ 4.10 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

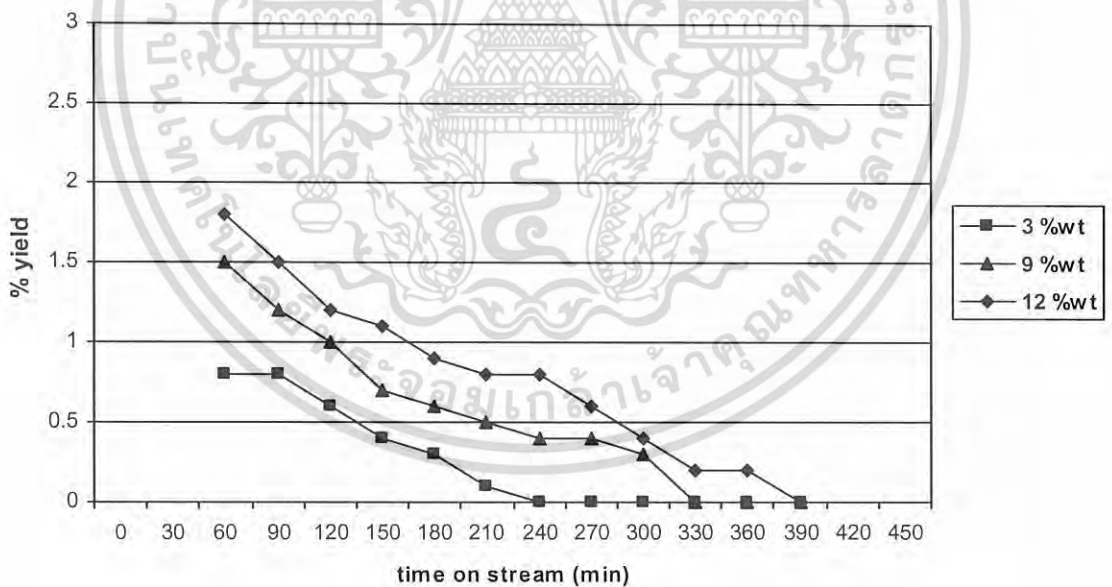
ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (3-methyl-2-cyclopentenone) (รูปที่ 4.11) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีไทเทเนียม 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุด รองลงมา คือ 9 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงว่าปริมาณไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนที่เป็นเบส (Basic site) เพิ่มขึ้น ความเป็นจึงเบสมากขึ้น

ส่วนร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (4-methyl-2-cyclopentenone) (รูปที่ 4.12) พบว่า มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน แต่พบ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ปริมาณน้อยกว่า 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน เมื่อเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ลดลงจนกระทั่งมีค่าเท่ากับศูนย์ เนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงไม่เกิดการไอโซเมอไรเซชันของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน เป็น 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 ร้อยละการการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 4.12 ร้อยละการการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปได้ว่าปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีผลต่อสมบัติความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าปริมาณไทเทเนียมมากทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) มากขึ้นด้วย ทั้งในส่วนของความเป็นกรดและความเป็นเบส ดังผลในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมไดออกไซด์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	ร้อยละความเป็นกรด*	ร้อยละความเป็นเบส**	อัตราส่วนร้อยละ ความเป็นกรดต่อ ร้อยละความเป็นเบส
3	43.0	2.4	17.9
9	48.0	2.8	17.1
12	67.0	3.8	17.6

* การให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน

** การให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน

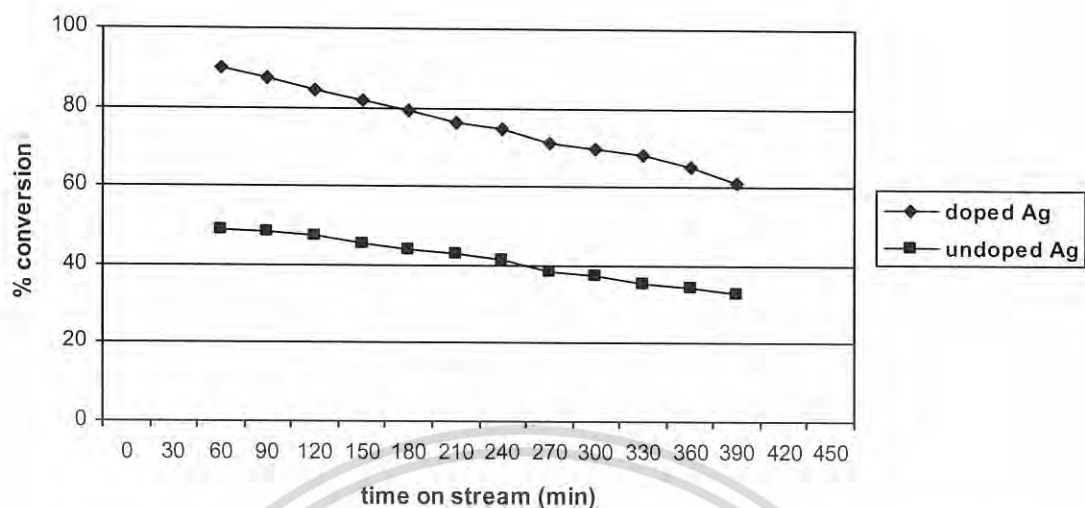
จากอัตราส่วนร้อยละความเป็นกรดต่อร้อยละความเป็นเบส (ตารางที่ 4.2) พบว่าอัตราส่วนร้อยละความเป็นกรดต่อร้อยละความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์น่าจะเหมือนกันแม้ว่าปริมาณของไทเทเนียมในโครงสร้างจะเปลี่ยนแปลงไปก็ตาม

4.3 ผลการศึกษาความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีการปรับปรุงโดยการเพิ่มโลหะเงินเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

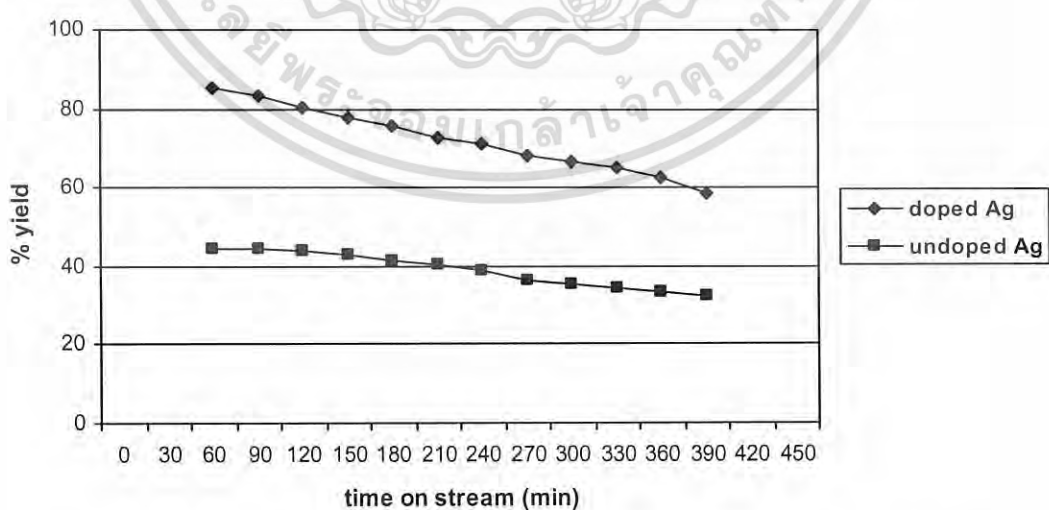
จากรูปที่ 4.13 พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ คือ 2,5-ไดเมทิลฟูแรนฟูแรน ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเงินและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

เมื่อพิจารณาร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน (รูปที่ 4.14) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ (Doped Ag) มีร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ (Undoped Ag) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ประกอบด้วยโลหะเงินมีสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากโลหะเงินเข้าไปแทรกในโครงสร้างระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจนทำให้ส่วนที่เป็นกรด (Acid site) เพิ่มขึ้น



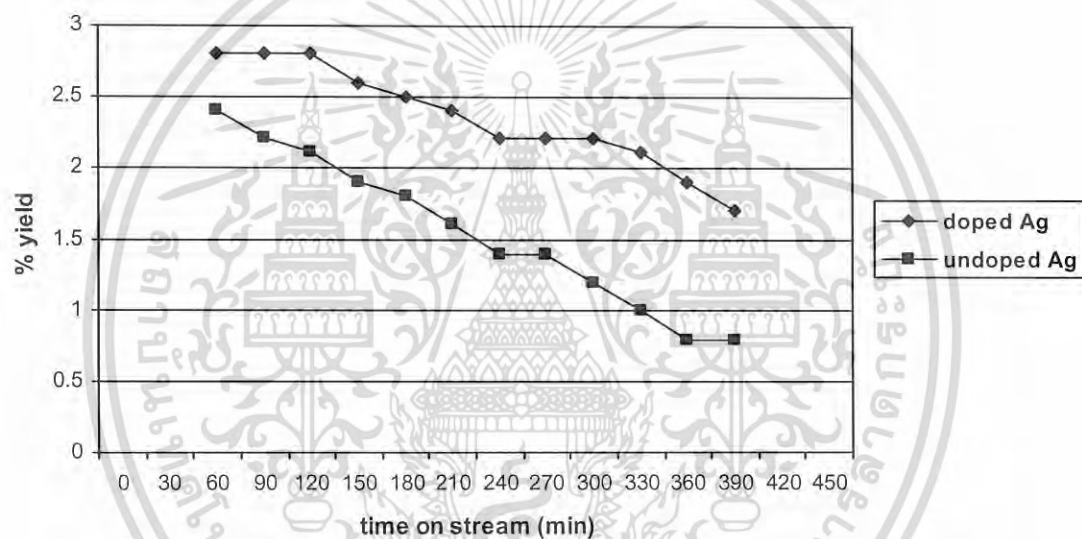
รูปที่ 4.14 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

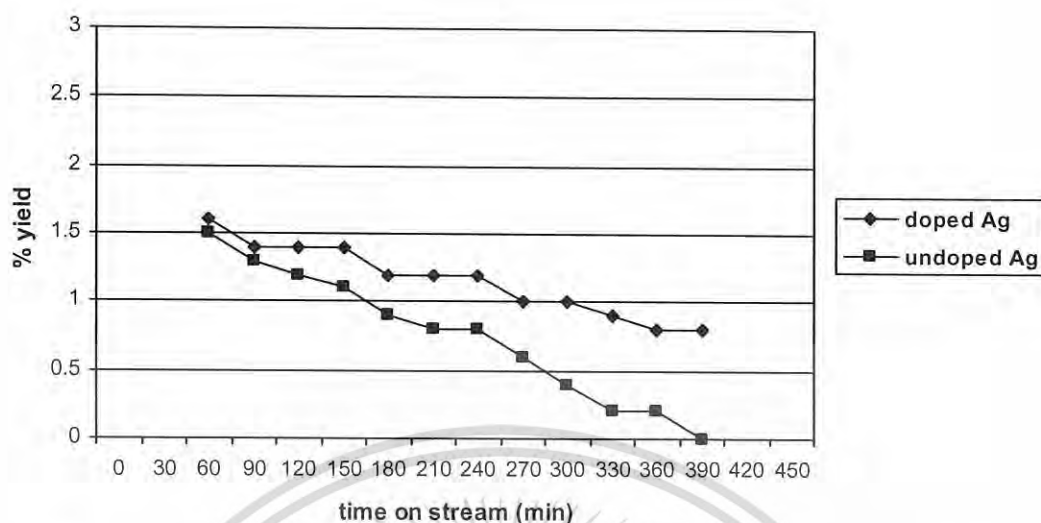
นอกจาก 2,5-ไดเมทิลฟูแรน แล้วพบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นอีก คือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน แต่เกิดขึ้นในปริมาณน้อย ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวเกิดจากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนในสภาวะเบส แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสแต่มีความเป็นเบสเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (รูปที่ 4.15) และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน (รูปที่ 4.16) พบว่าร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเงินเป็นองค์ประกอบมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีเงินเป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 4.15 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 ร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์ของ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

จากการศึกษาผลของโลหะเงินที่ประกอบอยู่ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์โดยพิจารณาจากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน พบว่าผลิตภัณฑ์หลักคือ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนในสภาวะกรด แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรด นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์อื่นเกิดขึ้นคือ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนในสภาวะเบส แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสแต่มีความเป็นเบสเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบมีสมบัติความเป็นกรด-เบส (Active site) สูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่รองรับต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) มากขึ้นด้วย ทั้งในส่วนของความเป็นกรดและความเป็นเบส ดังผลในตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินและไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละความเป็นกรด*	ร้อยละความเป็นเบส**	อัตราส่วนร้อยละความเป็นกรดต่อร้อยละความเป็นเบส
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ (Doped Ag)	78.0	3.9	20.0
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ (Undoped Ag)	43.0	2.4	17.9

* การให้ผลลิตกัณฑ์ของ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน

** การให้ผลลิตกัณฑ์ของ 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน และ 4-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีโนน

เมื่อพิจารณาสมบัติความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ (ตารางที่ 4.3) พบว่ามีค่าเพิ่มมากขึ้นทั้งสมบัติความเป็นกรดและเบส แต่สมบัติความเป็นกรดเพิ่มขึ้นมากกว่าความเป็นเบส และจากอัตราส่วนร้อยละความเป็นกรดต่อร้อยละความเป็นเบส พบว่าอัตราส่วนร้อยละความเป็นกรดต่อร้อยละความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นตำแหน่งที่รองรับต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบจึงน่าจะแตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ ซึ่งอาจเกิดจาก Defect ที่เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ผลของ contact time ที่มีต่อปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) ของอะซิโตนิลอะซิโตน (Acetylacetone)

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้โอกาสที่สารตั้งต้นอะซิโตนิลอะซิโตนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป จะทำให้มีบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) มากเกินไป ในขณะที่อัตราการป้อนสารช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ไม่สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจน ดังนั้นในการเลือกใช้ไม่ควรเลือกใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป

ผลการศึกษาความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างแตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทั้งความเป็นกรดและเบส แต่จะมีความเป็นกรดมากกว่าเบส ปริมาณของไทเทเนียมที่มีอยู่ในโครงสร้างมีผลต่อความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ถ้าปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้างเพิ่มมากขึ้นสมบัติความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณไทเทเนียมในโครงสร้าง 12 เปอร์เซ็นต์จะมีความเป็นกรดมากที่สุด ตามด้วย 9 และ 3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

ผลการศึกษาความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและเกิดสารผลิตภัณฑ์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีโลหะเงินเป็นองค์ประกอบ โดยโลหะเงินจะทำให้สมบัติความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาผลของอัตราการป้อนสารละลายอะซิโตนิลอะซิโตนที่มีต่อปฏิบัติการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน
2. ควรเก็บสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทุก ๆ 1 ชั่วโมง
3. ควรปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยลดความเป็นกรดเพื่อให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน และได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารละลายอะซิโตนิลอะซิโตนความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โมล

น้ำหนักโมเลกุลของอะซิโตนิลอะซิโตน 114.15 กรัมต่อโมล

น้ำหนักโมเลกุลของโทลูอีน 92.14 กรัมต่อโมล

สารละลายอะซิโตนิลอะซิโตนความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โมล ในสารละลาย 1 โมลประกอบด้วยอะซิโตนิลอะซิโตน 0.1 โมล โทลูอีน 0.9 โมล ดังนั้น

น้ำหนักของอะซิโตนิลอะซิโตนที่ใช้ = $114.15 \times 0.1 = 11.4150$ กรัม

น้ำหนักของโทลูอีน = $92.14 \times 0.9 = 82.9260$ กรัม



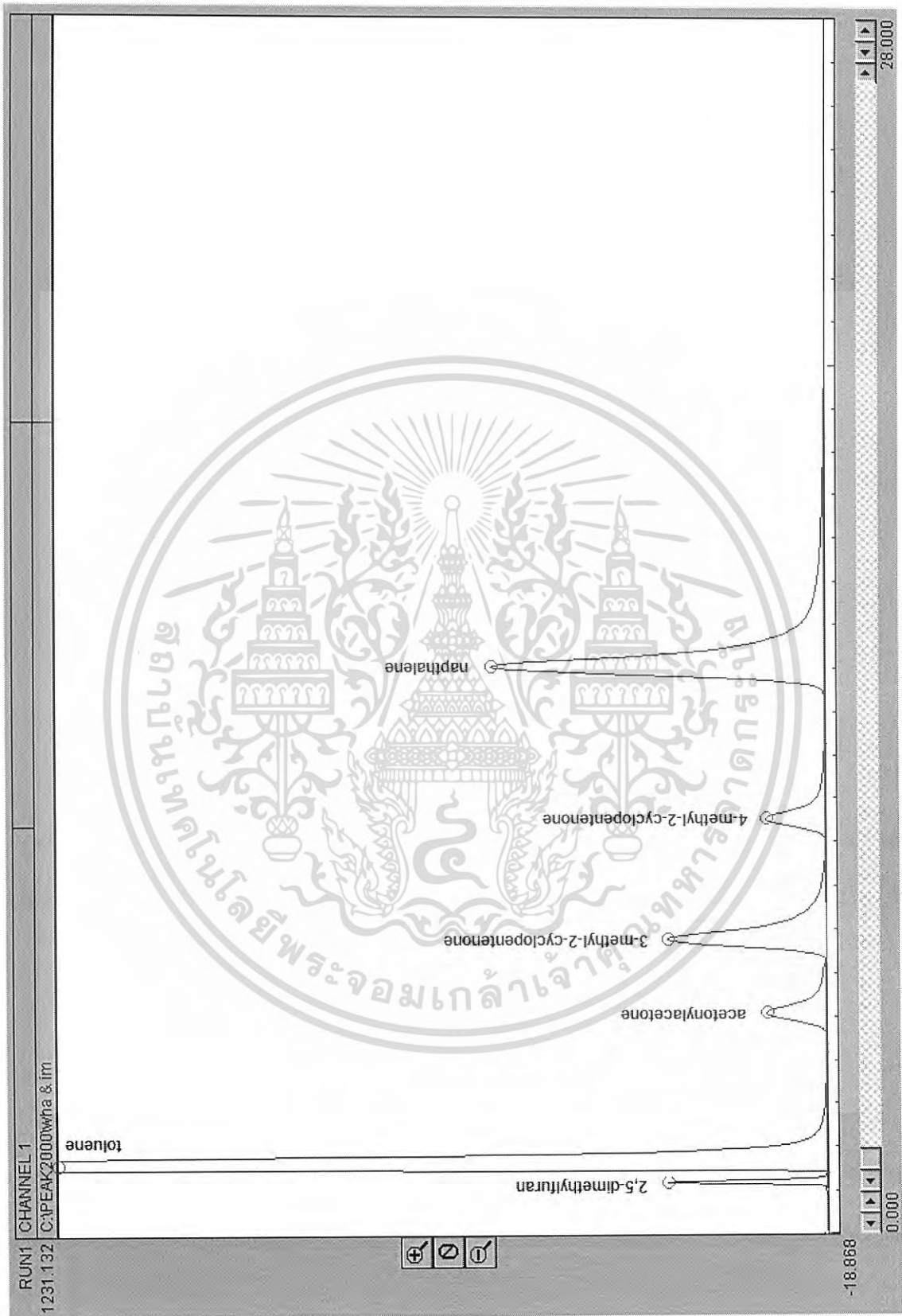
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๑๑ โครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิบัติการการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้โทเทเนียมไดออกไซด์

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายอะซีโตนิลอะซีโตนที่เหลือจากการปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค internal standard

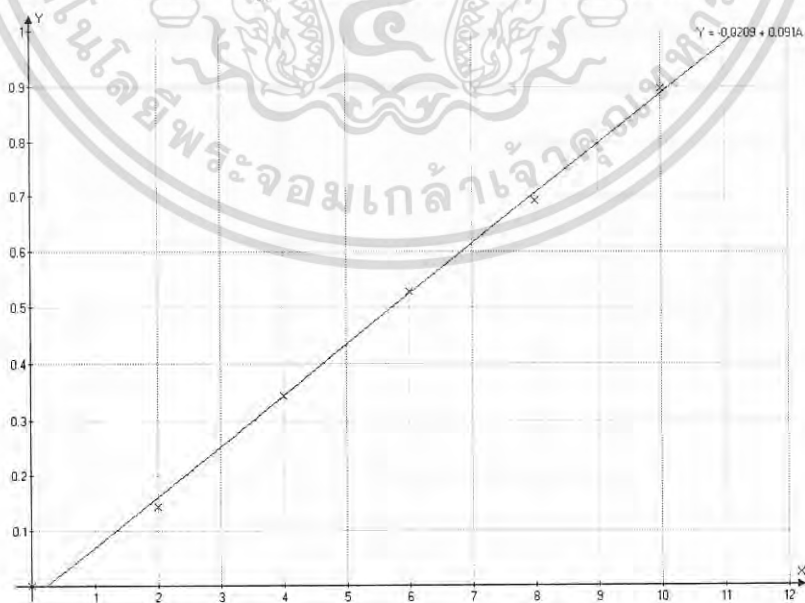
วิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Internal Standard

สารมาตรฐานภายในที่ใช้ คือ แนฟทาไลน์ (Naphthalene) ซึ่งไม่ทำปฏิกิริยากับสารใด มีพีคแยกออกจากพีคอื่นอย่างชัดเจน โดยเติมสารมาตรฐานภายในลงไปในทุก ๆ ตัวอย่าง ปริมาณของสารมาตรฐานภายในที่เติมลงไปควรมีพื้นที่ใต้พีคใกล้เคียงกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ซึ่งในการทดลองได้ใส่ลงไปให้มีปริมาณของสารมาตรฐานภายในเท่ากับ 0.10 เปอร์เซ็นต์มวล ของสารตัวอย่าง (Sample) แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี หาอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่อพื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐานภายในเพื่อนำไปหาความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน

- การสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมสารมาตรฐานของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyst) ให้ครอบคลุมความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่าง คือ 10 8 6 4 2 เปอร์เซ็นต์มวล แล้วเติมสารมาตรฐานภายในเท่ากับ 0.10 เปอร์เซ็นต์มวล เช่นเดียวกันสารตัวอย่างโดยคำนึงถึงการเจือจางเมื่อเติมสารมาตรฐานภายในด้วย โดยให้มีการเจือจางเท่าๆ กันทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน

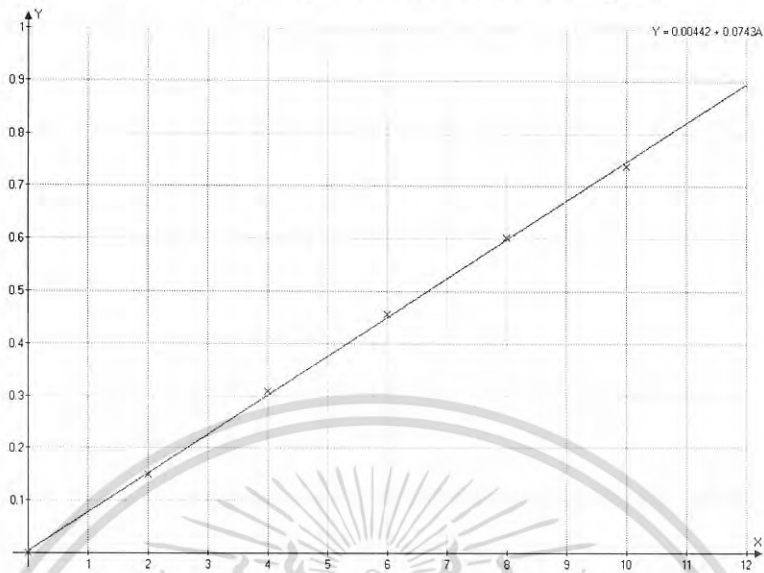
กราฟมาตรฐานของสารละลายอะซีโตนิลอะซีโตน



สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน คือ $Y = 0.091X - 0.0209$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟมาตรฐานของสารละลาย 2,5-ไดเมทิลฟูแรน



สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน คือ $Y = 0.0743X + 0.00442$

กราฟมาตรฐานของสารละลาย 3-เมทิล-2-ไซโคลเพนทีน



สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน คือ $Y = 0.0658X + 0.0167$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและร้อยละการให้ผลิตภัณฑ์

- ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (% conversion)

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{จำนวนโมลของสารเริ่มต้น} - \text{จำนวนโมลของสารที่เหลือ}}{\text{จำนวนโมลของสารเริ่มต้น}} \times 100$$

- ร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ (% yield)

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา}}{\text{จำนวนโมลของสารที่ได้ตามทฤษฎี}} \times 100$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

ผลปฏิบัติการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๑1 ผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 0.1000 กรัม

Time on steam (min)	% conversion of acetylacetone	% yield of 2,5-dimethylfuran	% yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	% yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	100.0	100.0	0.0	0.0
90	100.0	100.0	0.0	0.0
120	100.0	100.0	0.0	0.0
150	100.0	100.0	0.0	0.0
180	100.0	100.0	0.0	0.0
210	100.0	100.0	0.0	0.0
240	100.0	100.0	0.0	0.0
270	98.8	98.8	0.0	0.0
300	97.9	97.9	0.0	0.0
330	95.3	95.3	0.0	0.0
360	94.6	94.6	0.0	0.0
390	93.1	93.1	0.0	0.0

ตารางที่ ๑2 ผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 0.0267 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	100.0	100.0	0.0	0.0
90	99.6	99.6	0.0	0.0
120	97.5	97.5	0.0	0.0
150	94.9	94.9	0.0	0.0
180	91.8	91.8	0.0	0.0
210	89.9	89.9	0.0	0.0
240	87.5	87.5	0.0	0.0
270	84.1	84.1	0.0	0.0
300	82.7	82.7	0.0	0.0
330	81.3	81.3	0.0	0.0
360	80.9	80.9	0.0	0.0
390	78.3	78.3	0.0	0.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๑3 ผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ 0.1000 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	100.0	100.0	0.0	0.0
90	99.6	99.6	0.0	0.0
120	97.5	97.5	0.0	0.0
150	94.9	94.9	0.0	0.0
180	91.8	91.8	0.0	0.0
210	89.9	89.9	0.0	0.0
240	87.5	87.5	0.0	0.0
270	84.1	84.1	0.0	0.0
300	82.7	82.7	0.0	0.0
330	81.3	81.3	0.0	0.0
360	80.9	80.9	0.0	0.0
390	78.3	78.3	0.0	0.0

ตารางที่ ๑4 ผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) 0.0267 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	87.6	0.0	86.6	1.0
90	74.9	0.0	73.9	1.0
120	70.8	0.0	70.0	0.8
150	68.1	0.0	67.5	0.6
180	65.4	0.0	65.0	0.4
210	63.7	0.0	63.3	0.4
240	61.0	0.0	60.8	0.2
270	60.5	0.0	60.5	0.0
300	59.2	0.0	59.2	0.0
330	55.1	0.0	55.1	0.0
360	52.3	0.0	52.3	0.0
390	50.6	0.0	50.6	0.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๑5 ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมออกไซด์ 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก 0.0267 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	48.8	44.6	2.4	0.8
90	48.3	44.6	2.2	0.8
120	47.4	44.1	2.1	0.6
150	45.7	42.7	1.9	0.4
180	44.1	41.4	1.8	0.3
210	42.8	40.5	1.6	0.1
240	41.2	38.8	1.4	0.0
270	38.5	36.2	1.4	0.0
300	37.2	35.6	1.2	0.0
330	35.5	34.3	1.0	0.0
360	34.2	33.2	0.8	0.0
390	32.6	32.2	0.8	0.0

ตารางที่ ๑6 ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมออกไซด์ 9 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก 0.0267 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	63.2	60.2	2.6	1.5
90	57.1	54.3	2.4	1.2
120	54.2	51.7	2.2	1.0
150	51.9	49.7	2.1	0.7
180	46.3	44.4	1.9	0.6
210	45.2	43.7	1.8	0.5
240	43.4	41.9	1.6	0.4
270	41.8	40.6	1.5	0.4
300	40.7	39.7	1.3	0.3
330	38.9	38.1	1.2	0.0
360	35.7	35.3	1.0	0.0
390	32.4	32.2	1.0	0.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๑๗ ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมออกไซด์ 12 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก 0.0267 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	81.2	76.5	2.9	1.8
90	80.6	76.2	2.9	1.5
120	76.8	72.8	2.8	1.2
150	69.5	65.6	2.8	1.1
180	65.3	61.8	2.6	0.9
210	59.4	56.2	2.4	0.8
240	55.7	52.7	2.2	0.8
270	51.3	48.7	2.1	0.6
300	48.8	46.3	1.9	0.4
330	43.1	41.0	1.8	0.2
360	39.0	37.1	1.6	0.2
390	38.6	37.0	1.5	0.0

ตารางที่ ๑๘ ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีของปฏิกิริยาการปิดวงของอะซิโตนิลอะซิโตน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมออกไซด์ 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักที่มีโลหะเงิน (Ag) เป็นองค์ประกอบ 0.0267 กรัม

Time on steam (min)	%conversion of acetylacetone	%yield of 2,5-dimethylfuran	%yield of 3-methyl-2-cyclopentanone	%yield of 4-methyl-2-cyclopentanone
60	89.8	85.4	2.8	1.6
90	87.6	83.4	2.8	1.4
120	84.4	80.2	2.8	1.4
150	82.0	78.0	2.6	1.4
180	79.5	75.8	2.5	1.2
210	76.1	72.5	2.4	1.2
240	74.6	71.2	2.2	1.2
270	71.3	68.1	2.2	1.0
300	69.7	66.5	2.2	1.0
330	68.1	65.1	2.1	0.9
360	65.4	62.6	1.9	0.8
390	61.2	57.8	1.7	0.8

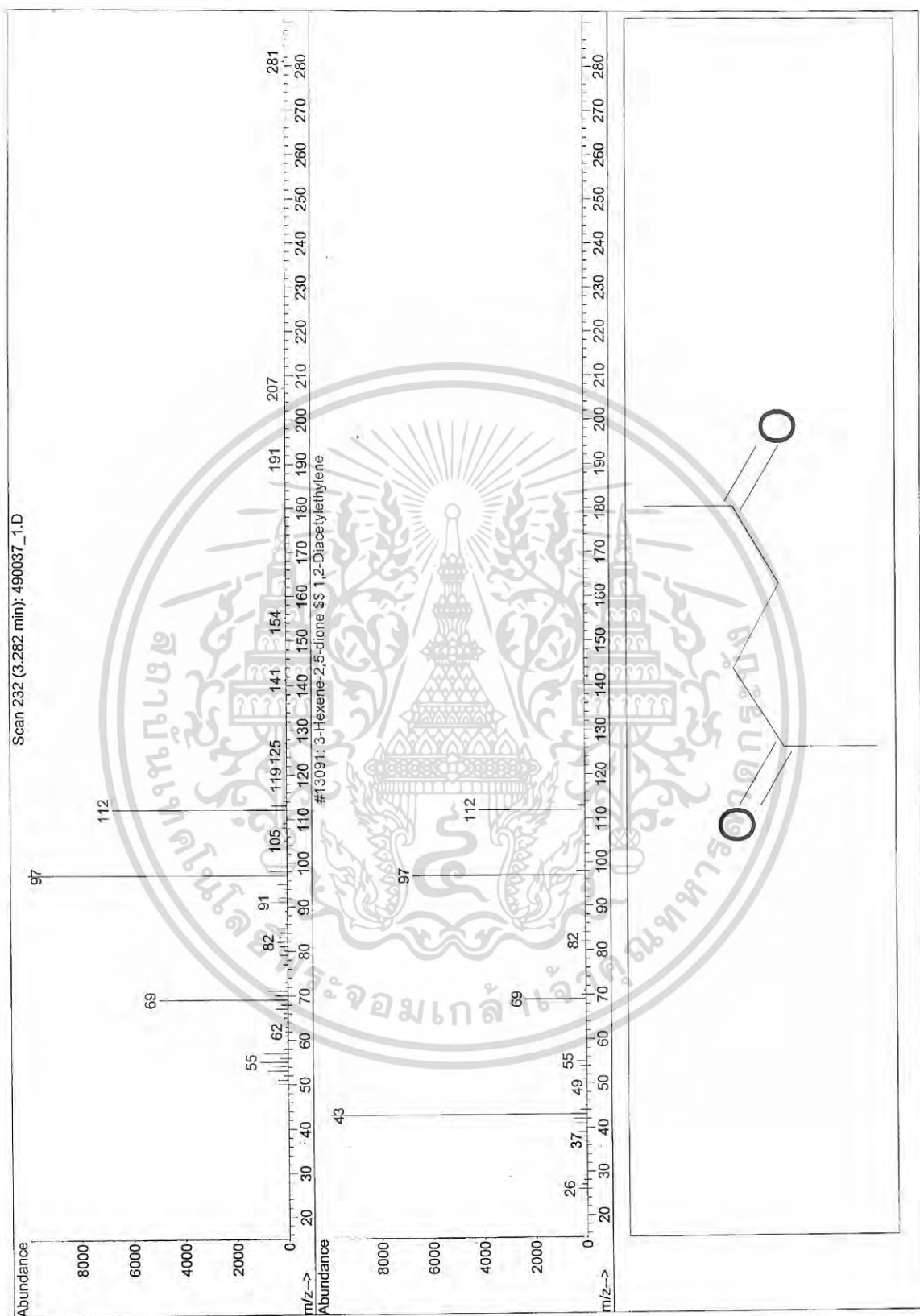
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรเมทรี

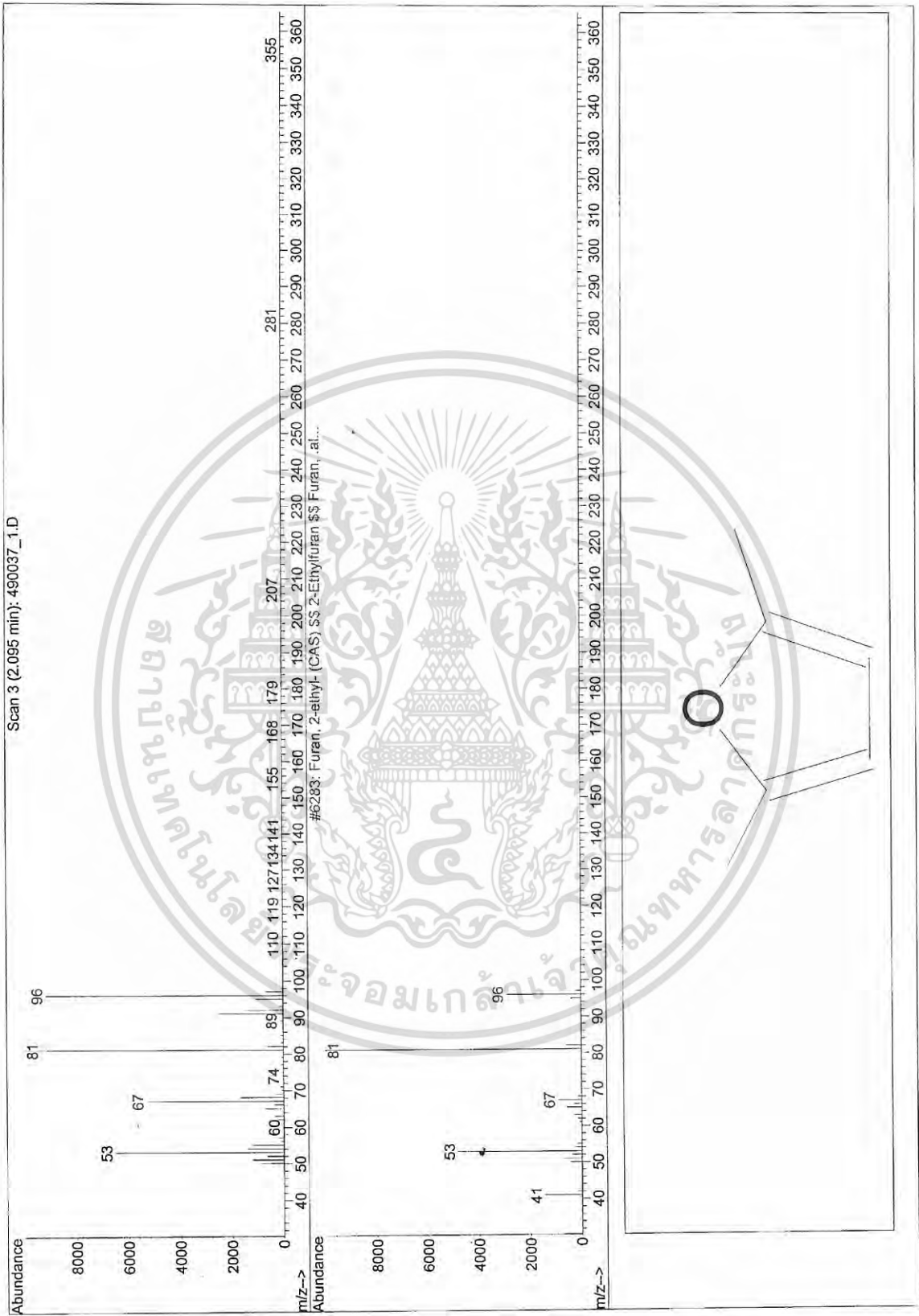


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๑1 ผลการวิเคราะห์อะซีโตนิลอะซีโตนด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

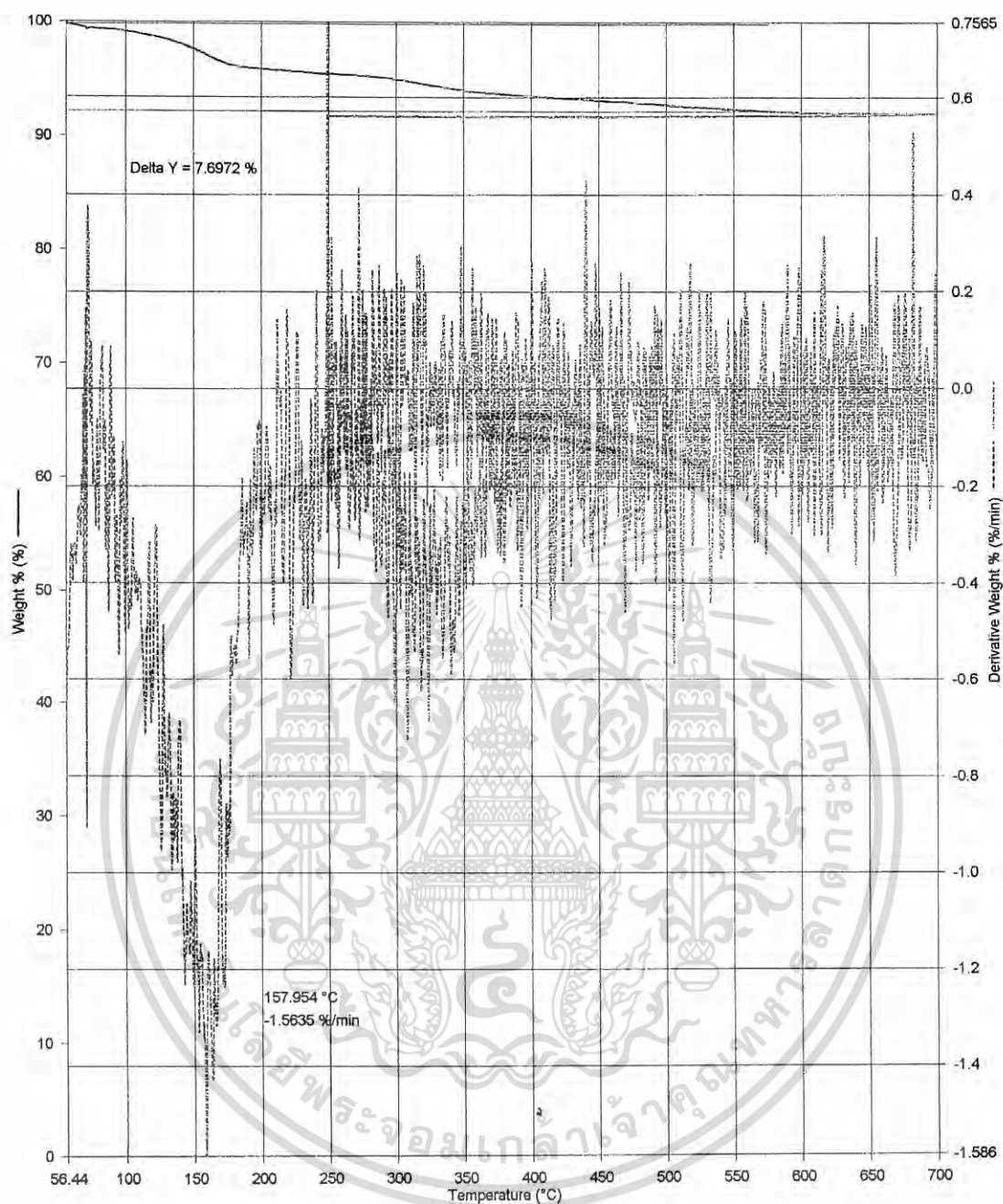


รูปที่ ๑๒ ผลการวิเคราะห์ 2,5-ไดเมทิลฟูแรน ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ช
TGA เทอร์โมแกรม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

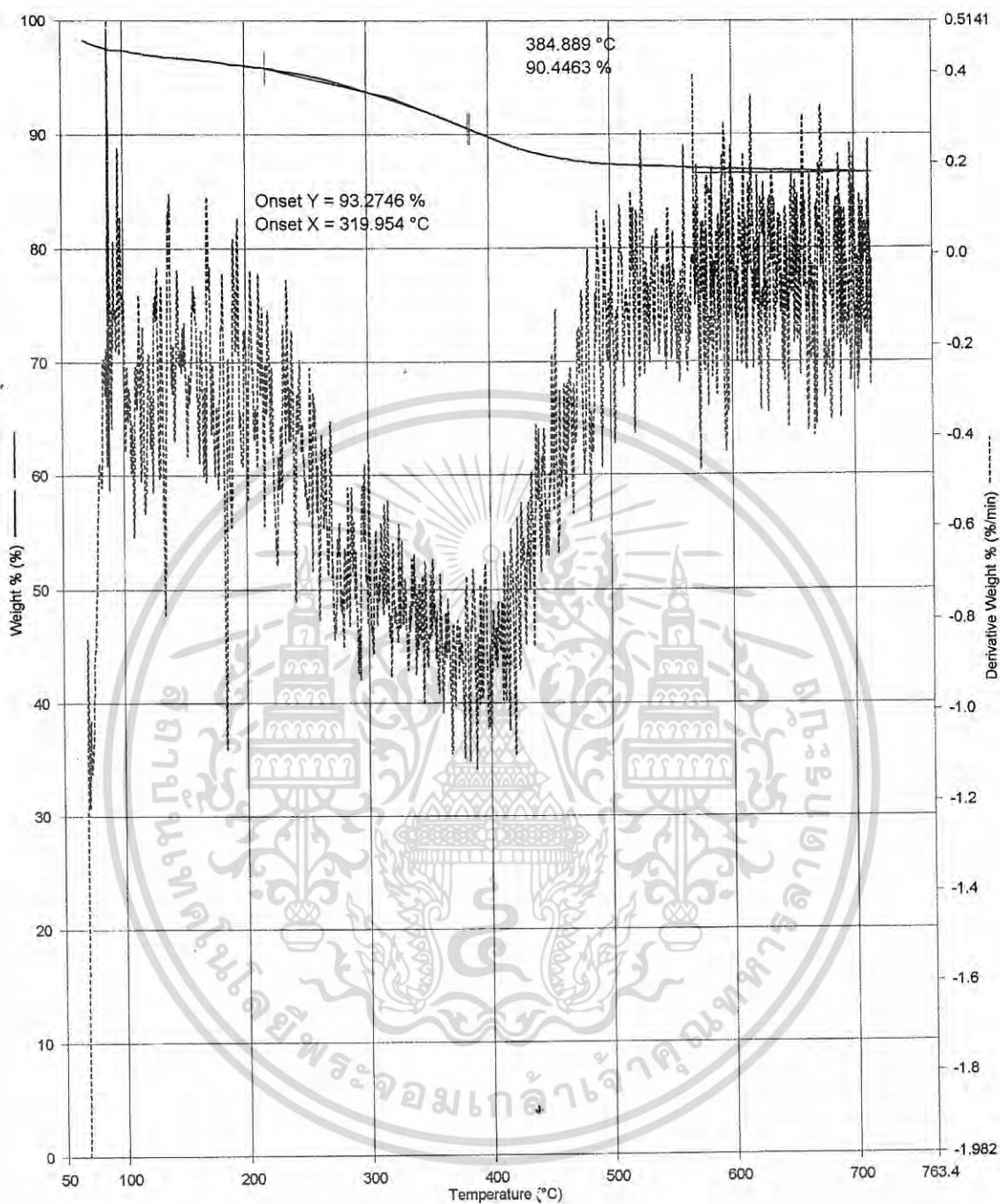


3/15/2006 4:18:09 PM

- | | |
|---|--|
| 1) Hold for 1.0 min at 50.00°C | 3) Cool from 700.00°C to 100.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Heat from 50.00°C to 700.00°C at 20.00°C/min | |

รูปที่ ๑1 กราฟ TGA ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



3/9/2006 12:53:19 PM

- 1) Hold for 1.0 min at 50.00°C
- 2) Heat from 50.00°C to 700.00°C at 20.00°C/min

- 3) Cool from 700.00°C to 100.00°C at 20.00°C/min

รูปที่ ๒2 กราฟ TGA ของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] <http://www.sandia.gov/material/sciences/factsheets/modmix.html>
- [2] <http://webmineral.com/data/titaniumdioxide.shtml>
- [3] G. Cangiani, H. Krakauer and M. Posternak. 2002. TiO₂ rutile and anatase polytypes zone center phonon spectra. <http://www.epfl.ch>
- [4] K. Lee, J. Lim, J. Jung, M. Lee, J. Lee and Y. Kim. 2002. Photochemical heterogeneous catalytic reaction at recirculated reactor system. *Korean Journal Chemical Engineer* 19 233-238
- [5] S. Kumar. 2004. Gas phase oxidation of dimethyl sulfide by titanium dioxide based catalyst. Ms. Thesis. Department of paper science and engineering. Miami University.
- [6] มยุรี นิตการุญ และคณะ. 2540. การสังเคราะห์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ. โครงการพิเศษ. ภาควิชาเคมี. คณะวิทยาศาสตร์. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [7] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem>
- [8] Tawan Sooknoi. 1996. Conversion of methanol over basic zeolite catalysts. Ph.D.Thesis. Department of chemistry. University of Manchester Institute of Science and Technology.
- [9] K. A. Mahgoub and S. Al-Khattaf. 2004. Catalytic cracking of hydrocarbons a riser simulators: The effect of catalyst accessibility and acidity. *Energy Fuels* 19 323-338
- [10] J. Zhuang and others. 2004. Effect of acidity in TS-1 zeolites on product distribution of the styrene oxidation reduction. *Applied catalysis A: General* 258 1-6
- [11] M.H.O. Nunes, V. T. da Silva and M. Schmal. 2005. The effect of copper loading on the acidity of Cu/HZSM-5 catalysts: IR of ammonia and methanol for methylamines synthesis. *Applied catalysis A: General* 294 148-155
- [12] E.J. Dorskocil and G.M. Mueller. 2005. Role of Cs promotion of Ag/AlOOH catalyst for the epoxidation of 1,3-butadiene: effect on surface acidity and basicity. *Journal of Catalysis* 234 143-150

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] D. Prusetyoko, Z. Ramli, S. Endud and H. Nur. 2005. TS-1 loaded with sulfated zirconia as bifunctional oxidative and acidic catalyst for transformation of 1-octene to 1,2-octanediol. *Journal of molecular catalyst A: Chemical* 241 118-125
- [14] V. Arca, A. B. Boscoletto, N. Fracasso, L. Meda and G. Ranghino. 2005. Epoxidation of propylene on Zn-treated TS-1 catalyst. *Journal of molecular catalyst A: Chemical* 263 264-277



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้