

ผลของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจน
เปอร์ออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์-1



นางสาวเยาวลักษณ์ จันทรแก้ว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

THE EFFECTS OF ION CONCENTRATIONS ON THE AQUEOUS PHASE
HYDROXYLATION OF BENZENE TO PHENOL BY HYDROGEN PEROXIDE OVER
TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST

Miss Yaowaluk Chankeaw



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่อ
ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์
ออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์-1

โดย

นางสาวเยาวลักษณ์ จันทร์แก้ว

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร. ภมรรัตน์ จันธรรม)

ยวาลักษณ์ จันท์แก้ว : ผลของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์-1. (THE EFFECTS OF ION CONCENTRATIONS ON THE AQUEOUS PHASE HYDROXYLATION OF BENZENE TO PHENOL BY HYDROGEN PEROXIDE OVER TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ธารธรรมมงคลศรี, 61 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเบนซีนไปเป็นฟีนอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 การเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบสามเฟส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกววน โดยทำปฏิกิริยาในสารละลายที่มีชนิดไอออนและความเข้มข้นของไอออน ที่ต่างกัน ได้แก่ สารละลายกรดไนตริก สารละลายกรดอะซิติก และสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จากการศึกษาพบว่าการมีสารละลายกรด/เกลือในระบบ ทำให้เบนซีนสามารถละลายเข้าสู่เฟสน้ำได้มากกว่าระบบที่เป็นเพียงน้ำบริสุทธิ์ และเมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรด/เกลือ ส่งผลให้เบนซีนสามารถละลายได้มากขึ้นในเฟสน้ำ จากความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำพบว่าอะซิเตตไอออนจะให้ค่าความสามารถการละลายของเบนซีนที่ความเข้มข้นอิมิตัวของเบนซีนในเฟสน้ำได้มากที่สุด และไฮโดรเจนไอออน ไนเตรตไอออน แอมโมเนียมไอออน สามารถที่จะทำให้เบนซีนละลายเข้ามาในเฟสน้ำได้มากขึ้นในลำดับถัดมา ตามลำดับ และในส่วนของปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของเบนซีน เมื่อมีการเติมสารละลายกรด/เกลือ ในระบบการเกิดปฏิกิริยาพบว่าปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น เมื่อเทียบกับระบบการเกิดปฏิกิริยาที่น้ำบริสุทธิ์



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2556

5570340721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: HYDROXYLATION / BENZENE / PHENOL / TS-1

YAOWALUK CHANKEAW: THE EFFECTS OF ION CONCENTRATIONS ON THE AQUEOUS PHASE HYDROXYLATION OF BENZENE TO PHENOL BY HYDROGEN PEROXIDE OVER TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 61 pp.

This research studied the direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over titanium silicalite-1 catalyst. The three phase reaction system was carried out in a stainless steel reactor and using different solutions ie. deionized water, nitric acid, acetic acid and ammonium nitrate. It was found that the addition of ions and concentrations ion of hydrogen ion, nitrate ion, acetate ion and ammonium nitrate ion from acid/salt solutions result in the increasing of concentration of benzene in aqueous phase increased at equilibrium concentration. Acetate ion enhances the solubility of benzene more than hydrogen ion, ammonium ion and nitrate ion. It was also found that the addition of acid/salt solution increased the conversion of benzene to phenol.



Department: Chemical Engineering

Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering

Advisor's Signature

Academic Year: 2013

กิตติกรรมประกาศ

ในการศึกษาวิทยานิพนธ์หัวข้อ ผลของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 สำเร็จจุล่งตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์ไปได้ด้วยดีนั้น ต้องขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธรธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นทั้งทางด้านวิชาการและทางเทคนิค และขอคิดเห็นต่างๆ รวมถึงช่วยชี้แนะสิ่งที่ขาดตกบกพร่อง ตลอดจนช่วยแก้ไข ชี้แนะวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จจุล่งตามเป้าหมาย

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบไปด้วย ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร รองศาสตราจารย์ ดร. ธรธร มงคลศรี รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร และอาจารย์ ดร. ภมรรัตน์ จันธรรม กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ข้อคิดเห็นคำแนะนำ ที่เป็นประโยชน์ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ตลอดจนเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกท่าน ที่คอยให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจข้าพเจ้าตลอดมา

ท้ายสุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณครอบครัว และท่านผู้มีอุปการคุณทุกท่าน ที่คอยสนับสนุนและให้กำลังใจข้าพเจ้ามาโดยตลอด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ฟีนอล.....	5
2.2 กระบวนการผลิตควิมีน	5
2.3 ปฏิกริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟีนอลในขั้นตอนเดียวบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซี ลิกาไลต์ - 1.....	7
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย.....	10
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
3.1.1 สารเคมี	10
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
3.2 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	13
3.2.1 การวัดพื้นที่ผิว (BET).....	13
3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (X-Ray Diffraction, XRD).....	13
3.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบ (XRF).....	13
3.2.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (FT-IR)	14
3.3 ผลของความเข้มข้นของไอออน	14
3.3.1 สารเคมี	14
3.3.2 การหาค่าความสามารถในการละลายของเบนซีนในสารละลาย.....	15

3.3.3 การทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลท์ - 1	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง	20
4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	20
4.1.1 การวัดพื้นที่ผิว (BET)	20
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (X-Ray Diffraction, XRD)	20
4.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบ (X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF)	21
4.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (Fourier transform infrared, FT-IR).....	21
4.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ	22
4.2.1 ผลของชนิดของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ	22
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ ..	25
4.3 การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน	26
4.3.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนที่ไอออนและความ เข้มข้นที่ต่างกัน	26
4.4 การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน.....	35
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	38
5.1 สรุปผลการวิจัย	38
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	39
รายการอ้างอิง	40
ภาคผนวก.....	43
ภาคผนวก ก ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลท์ - 1 (TS-1)	44
ภาคผนวก ข ผลของไอออนต่อโมเลกุลของน้ำ.....	45
ข.1 โครงสร้างโมเลกุลของน้ำ.....	45
ข.2 ผลของไอออนต่อโมเลกุลของน้ำ	46
ภาคผนวก ค กลไกแลงเมียร์ - ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood mechanism)	47
ค.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis).....	47
ค.2 ทฤษฎีแลงเมียร์ของการดูดซับ (The Langmuir Theory of Adsorption).....	47

ภาคผนวก ง การเตรียมค่ามาตรฐานของแก๊สโครมาโทกราฟและกราฟมาตรฐาน	50
ง.1 การเตรียมสารมาตรฐาน	50
ง.2 การคำนวณสารมาตรฐาน	50
ง.3 กราฟมาตรฐาน	51
ภาคผนวก จ การคำนวณความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำ	53
ภาคผนวก ฉ การคำนวณ %H ₂ O ₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล	54
ภาคผนวก ช ข้อมูลการทดลอง	55
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	61



สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ – 1	10
ตารางที่ 3.2	สัดส่วนสารเคมีที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ – 1.....	11
ตารางที่ 3.3	สารเคมีที่ใช้หาค่าความสามารถในการละลายและการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์.....	14
ตารางที่ 3.4	สภาวะการทำงานของเครื่อง Gas chromatograph ที่ใช้ตัวตรวจวัดชนิด FID	16
ตารางที่ 3.5	สภาวะการทำงานของเครื่อง Gas chromatograph ที่ใช้ตัวตรวจวัดชนิด FID เพื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์.....	18
ตารางที่ 4.1	ร้อยละโมลของไอออนบวกของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ – 1.....	21
ตารางที่ ช.1	ข้อมูลภาพที่ 4.3	55
ตารางที่ ช.2	ข้อมูลภาพที่ 4.4	57
ตารางที่ ช.3	ข้อมูลภาพที่ 4.5	59

สารบัญภาพ

ภาพที่ 1.1	กระบวนการควมึน.....	1
ภาพที่ 2.1	ปฏิกิริยาการเกิดควมึน.....	5
ภาพที่ 2.2	ปฏิกิริยาออกซิเดชันของควมึน.....	6
ภาพที่ 2.3	ปฏิกิริยาการสลายตัวของควมึนไฮโดรเปอร์ออกไซด์.....	6
ภาพที่ 2.4	ปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล.....	7
ภาพที่ 3.1	ระบบที่ใช้การหาค่าความสามารถในการละลายของเบนซีน.....	16
ภาพที่ 3.2	ระบบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน.....	18
ภาพที่ 4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1.....	20
ภาพที่ 4.2	รูปแบบการดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1.....	21
ภาพที่ 4.3	ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำเทียบกับเวลา.....	22
ภาพที่ 4.4	ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำของสารละลายกรดไนตริกเทียบกับเวลา.....	25
ภาพที่ 4.5	ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรดเทียบกับเวลา.....	26
ภาพที่ 4.6	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	27
ภาพที่ 4.7	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	30
ภาพที่ 4.8	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	31
ภาพที่ 4.9	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	33
ภาพที่ 4.10	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	34
ภาพที่ 4.11	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	35
ภาพที่ 4.12	ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล.....	37
ภาพที่ ข.1	โครงสร้างโมเลกุลของน้ำ.....	45
ภาพที่ ข.2	ผลของไอออนบวกต่อแรงพันธะไฮโดรเจน.....	46
ภาพที่ ข.3	ผลของไอออนลบต่อแรงพันธะไฮโดรเจน.....	46
ภาพที่ ค.1	ตำแหน่งที่เป็นจุดมคติบนผิวของของแข็ง.....	48
ภาพที่ ค.2	การพลอตกราฟระหว่างอัตราของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง: A+B Products.....	48
ภาพที่ ง.1	กราฟมาตรฐานของเบนซีน.....	51
ภาพที่ ง.2	กราฟมาตรฐานของฟินอล.....	52

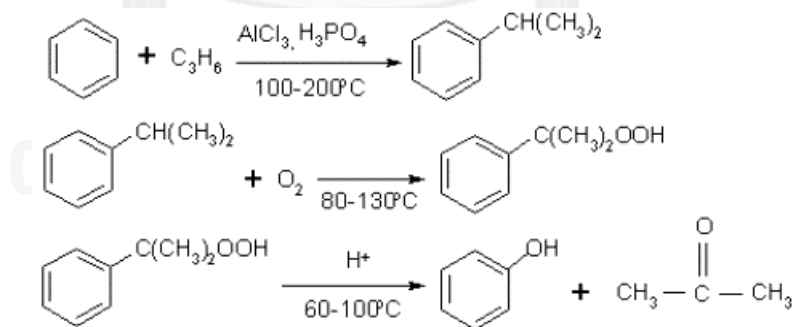
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ฟีนอล (Phenol) เป็นสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic) ชนิดหนึ่ง ที่มีสูตรโครงสร้างโมเลกุล คือ C_6H_5OH โดยฟีนอลประกอบไปด้วยหมู่ฟีนิล ($-C_6H_5$) ทำพันธะโควาเลนต์เชื่อมต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ฟีนอลเป็นสารเคมีที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีตัวหนึ่ง โดยฟีนอลเป็นวัตถุดิบสารตั้งต้นในการผลิตบิสฟีนอลเอ (Bis-phenol A) ซึ่งบิสฟีนอลเอ นั้น จะเป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate) และ เรซิน (Resin) โดยพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆมากมาย เช่น แผ่นซีดี ขวดน้ำ ไฟหน้ารถ เป็นต้น

ในระดับอุตสาหกรรมกระบวนการหลักในการผลิตฟีนอลจะผลิตผ่านกระบวนการที่เรียกว่า กระบวนการคิวมีน (Cumene process) ซึ่งกระบวนการคิวมีนนั้น มีกระบวนการในการผลิตหลายขั้นตอนด้วยกัน คือ เบนซีน (Benzene, C_6H_6) จะเข้าทำปฏิกิริยากับโพรพิลีน (Propylene, C_3H_6) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้คือ คิวมีน ($C_6H_5-CH(CH_3)_2$) จากนั้นคิวมีนจะถูกออกซิไดซ์ (Oxydize) ด้วยออกซิเจน (Oxygen) และจะได้คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, $C_6H_5-C(CH_3)_2OOH$) ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ของขั้นตอนนี้ และในส่วนขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการคิวมีนคือ คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จะถูกทำการสลายตัวโดยใช้กรดให้ได้ออกมาเป็นฟีนอลและอะซีโตน (Acetone, H_3CCOCH_3) เป็นผลิตภัณฑ์ของกระบวนการนี้ (Stepanenko 2011)



ภาพที่ 1.1 กระบวนการคิวมีน

กระบวนการควมมีน แม้จะเป็นกระบวนการหลักในการผลิตฟีนอล แต่กระบวนการผลิตฟีนอลจากกระบวนการควมมีนนี้ยังมีข้อเสียอยู่บางประการ ประการแรกคือ กระบวนการนี้มีหลายขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา ประการที่สองคือ ขั้นตอนของปฏิกิริยาการเกิดฟีนอลขั้นที่ 2 คือ ควมมีนจะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่ไม่เสถียรและสามารถเกิดการระเบิดได้จากขั้นตอนนี้ ดังนั้นกระบวนการควมมีนจึงมีความเสี่ยงในเรื่องของความปลอดภัยและประการที่สาม คือ ขั้นตอนที่สุดท้ายจะมีผลิตภัณฑ์ 2 ชนิดคือ ฟีนอลและอะซิโตน ดังนั้นจะต้องมีกระบวนการในการแยกผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ออกจากกัน เพื่อแยกเอาฟีนอลออกจากอะซิโตน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสำหรับกระบวนการควมมีน ซึ่งกระบวนการแยกนั้นเป็นกระบวนการที่ต้องใช้พลังงานสูงในการแยกเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานอย่างมากและจากกระบวนการควมมีนมีอะซิโตนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องระบายในส่วนของอะซิโตนออกสู่ตลาด ซึ่งความต้องการของอะซิโตนในตลาดจะมีความต้องการต่ำกว่าฟีนอล ดังนั้นในกระบวนการนี้นอกจากจะต้องมีการใช้พลังงานสูงในการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันแล้ว ข้อเสียที่ต้องมีการพิจารณา คือ ความต้องการของอะซิโตนของตลาด เพราะเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของกระบวนการควมมีน

จากกระบวนการควมมีนพบว่ามีข้อเสียอยู่หลายข้อด้วยกัน ดังนั้นจึงมีการพยายามที่จะหาวิธีในการสังเคราะห์ฟีนอลวิธีใหม่ที่จะเป็นทางเลือกใหม่เพื่อลดปัญหาจากกระบวนการควมมีน ซึ่งพบว่ามีปฏิกิริยาที่สามารถที่จะผลิตฟีนอลได้ในขั้นตอนเดียวเท่านั้น เรียกว่า ปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์ (Hydroxylation) ของเบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) บนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ -1 (Titanium Silicalite-1) ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงและจากที่มีเพียงปฏิกิริยาเดียวนั้น ข้อดีคือยังช่วยลดต้นทุนและลดพลังงานในการผลิตฟีนอลได้อีกด้วย (Cavani, Centi et al. 2009)

ปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟีนอลในขั้นตอนเดียว ถึงแม้ว่าจะมีข้อดีอยู่หลายประการแต่ยังคงมีข้อเสียอยู่เช่นกันซึ่งข้อเสียของปฏิกิริยาดังกล่าวมีอยู่ 2 ข้อหลักๆ คือ ปัญหาค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต่ำ เนื่องจากสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยามีลักษณะที่เป็นเพรสสามเพส ได้แก่ เบนซีน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเบนซีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ เนื่องจากเบนซีนเป็นสารละลายที่ไม่มีขั้วและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารละลายที่มีขั้ว และจากความแตกต่างของความหนาแน่นของทั้งสารทั้ง 2 ชนิดด้วย โดยเบนซีนจะอยู่ด้านบนของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะจมอยู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ จากผลของการแยกเพรสออกเป็น 3 เฟสที่ชัดเจนนั้นส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต่ำ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ฟีนอลที่ได้น้อย ซึ่งการจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ต้องทำให้โมเลกุลของ

สารตั้งต้น คือ เบนซีน และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้ามาอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกัน จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี และในส่วนของข้อเสียของปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์เบนซีนไปเป็นฟินอลในขั้นตอนเดียวอีกประการหนึ่ง คือ โดยธรรมชาติแล้วพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 จะชอบดูดซับในส่วนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้วมากกว่ามีขั้ว ดังนั้นหากมีการละลายในส่วนของเบนซีนเข้าไปในเฟสน้ำมากไป จนปกคลุมผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนหมด การเกิดปฏิกิริยาก็จะทำให้เกิดได้ยากยิ่งขึ้น สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเข้ามาอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้ต่ำ

ในการเกิดปฏิกิริยาสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้น ถ้าเหลือจากการทำปฏิกิริยาจะไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นในงานวิจัยส่วนใหญ่จึงคิดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจากการเพิ่มค่าการเปลี่ยนไปของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาปัญหาดังกล่าว ซึ่งพบว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะช่วยให้เบนซีนสามารถละลายเข้าสู่เฟสของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น (Mitpapan 2011) และนอกจากนั้นยังมีการศึกษาในส่วนของปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์โทลูอิน (Toluene) พบว่าการเติมกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric) ลงไปในสารละลายเป็นการเพิ่มความเข้มข้นให้กับสารละลาย การละลายของโทลูอินในเฟสของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้น (Kasemsukphaisan 2009) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำความรู้ในส่วนของกรดบางส่วนลงไปในการเพิ่มการละลายของเบนซีนในเฟสสารละลายน้ำของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และจะส่งผลต่อการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ฟินอลได้มากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์เบนซีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลท์-1 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

1.3.2 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โดยเครื่องมือดังต่อไปนี้

- Brunauer, Emmett and Teller (BET) เพื่อวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- X-ray diffraction technique (XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้าง รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยา
- Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา
- X-Ray fluorescence spectrometer (XRF) เพื่อวัดปริมาณของโลหะ ที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 ศึกษาการละลายของเบนซีนในเฟสของสารละลายที่อุณหภูมิห้องและการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนที่อุณหภูมิ 70, 90 และ 110 °C โดยสารละลายที่จะศึกษาเป็นสารละลายกรดไนตริก (HNO_3), กรดอะซิติก (CH_3COOH) และแอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3) ที่ความเข้มข้น 0.05 mol/L, 0.10 mol/L และ 0.15 mol/L

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงส่วนของทฤษฎีของฟินอล กระบวนการผลิตคิวมิน และปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอลในขั้นตอนเดียว

2.1 ฟินอล

ฟินอล เป็นสารประกอบอะโรมาติก มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลคือ C_6H_5OH โดยประกอบไปด้วยหมู่ฟีนิลทำพันธะโควาเลนต์กับหมู่ไฮดรอกซิล

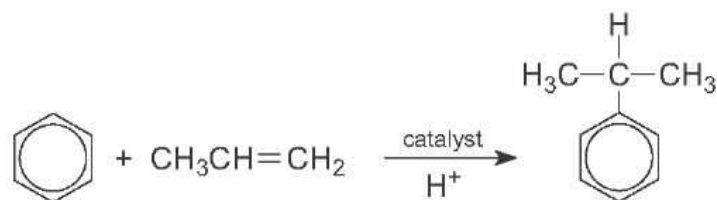
ในปัจจุบันความต้องการของฟินอลในตลาดของประเทศไทย มีความต้องการในตลาดสูง จากสถิติในปี พ.ศ. 2555 พบว่ามีความต้องการของฟินอล 576,125 ตันต่อปี (IEAT 2013) อุตสาหกรรมที่มีความต้องการสูงคืออุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยทั่วไปแล้วในอุตสาหกรรมการผลิตฟินอล จะใช้กระบวนการผลิตที่เรียกว่า กระบวนการคิวมิน

2.2 กระบวนการผลิตคิวมิน

กระบวนการคิวมิน มีปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ

1. กระบวนการเกิดคิวมิน

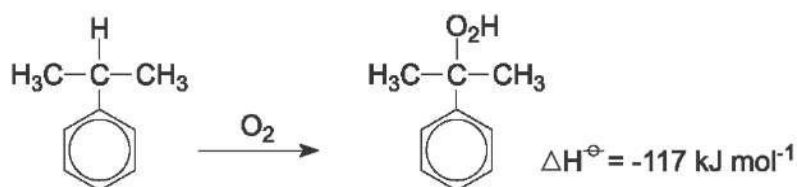
กระบวนการนี้จะมีสารตั้งต้น คือ เบนซีน และ โพรพิลีน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาและกรดเข้าร่วมเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลต์ (Zeolite) เช่น ZSM-5 ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $327^{\circ}C$ และความดัน 10.13 bar โดยมีเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเกิดคิวมิน

2. กระบวนการออกซิเดชันของคิวมิน

คิวมินที่ได้จากปฏิกิริยาขั้นที่ 1 จะถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจน จากนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็น คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

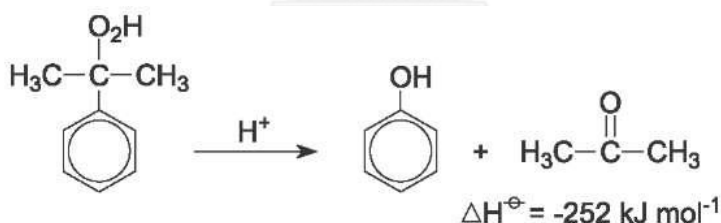


ภาพที่ 2.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคิวมิน

ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะใช้อุณหภูมิระหว่าง 77-117°C ความดัน 1-7 bar จากผลิตภัณฑ์ที่ได้ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคิวมิน พบว่าคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่ไม่เสถียร ที่อุณหภูมิสูงอาจมีการระเบิดได้

3. กระบวนการสลายตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากปฏิกิริยาขั้นที่ 2 จะถูกทำการสลายตัวโดยกรดซัลฟิวริก อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาขั้นตอนนี้คือ 40 °C ถึง 100 °C และจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมา คือ ฟีนอล และผลิตภัณฑ์ร่วมคือ อะซิโตน

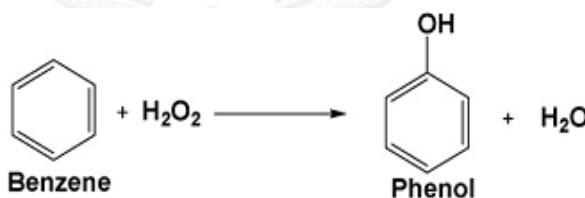


ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาการสลายตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการคิวมิน จะพบว่า ฟีนอล 10 ตันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ร่วมคือ อะซิโตนจำนวน 6 ตัน ดังนั้นโรงงานอุตสาหกรรมผู้ผลิตฟีนอลด้วยกระบวนการคิวมินจำเป็นต้องมีการระบายในส่วนของอะซิโตนเข้าสู่ตลาดด้วย แต่อะซิโตนมีความต้องการต่ำกว่าในส่วนของฟีนอล ดังนั้นปัญหาหนึ่งของกระบวนการนี้ คือ การพยายามที่จะขายในส่วนของผลิตภัณฑ์ร่วม ที่ความต้องการของตลาดต่ำ (CIEC 2013)

2.3 ปฏิกริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟีนอลในขั้นตอนเดียวบนตัวเร่งปฏิกริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1

ปฏิกริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนในการสังเคราะห์ฟีนอลด้วยขั้นตอนเดียว โดยมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าทำปฏิกริยากับเบนซีน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ จะช่วยลดต้นทุนในการผลิตฟีนอลได้ ช่วยลดการใช้พลังงานและยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยปฏิกริยานี้จะมีผลิตภัณฑ์ร่วม คือ น้ำเท่านั้น (Balducci, Bianchi et al. 2003)



ภาพที่ 2.4 ปฏิกริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟีนอล

(Bengoa, Gallegos et al. 1998) รายงานว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1 ที่ต่างกัน พบว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกริยามีโครงสร้างตาม MFI เหมือนกัน ในส่วนของปฏิกริยาไฮดรอกซีเลชันของเบนซีนในการสังเคราะห์ฟีนอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของ Thangaraj และคณะ (1990) พบว่าการเติมเมทานอล (CH_3OH) ลงในสารละลายของปฏิกริยา จะช่วยให้ความสามารถในการละลายของสารอะโรมาติกในเฟสของน้ำได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นฟีนอลมากขึ้นกว่าก่อนการเติมเมทานอลลงไปในการละลาย เพราะการเติมเมทานอลลงไปนั้นช่วยให้การดูดซับของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกริยาได้ดีขึ้น

(Kumar, Mukherjee et al. 1999) ศึกษาการเกิดปฏิกริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1 โดยเปรียบเทียบระหว่างระบบใช้สารตัวทำละลายทำให้เบนซีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่เฟสเดียวกันหรือเรียกว่าระบบ 2 เฟส กับระบบ 3 เฟส คือไม่มีการใช้ตัวทำละลายเข้ามาประสานเฟสระหว่างเบนซีนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สภาพการเกิดปฏิกริยาจะใช้อุณหภูมิที่ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้ปฏิกริยาชนิดแบบกะจากการศึกษาพบว่าที่ระบบมีสารตัวทำละลายเข้าร่วมปฏิกริยาทำให้ปฏิกริยาดำเนินไปได้ช้า เนื่องจากตัวทำละลายได้เข้าไปแย่งการเกาะของเบนซีนบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกริยาทำให้เบนซีนเข้าไปเกาะได้น้อยลงทำให้ปฏิกริยาเกิดได้ช้าและน้อยลง แต่ในขณะที่ปฏิกริยาระบบ 3 เฟส สามารถดำเนินปฏิกริยาไปได้เร็วกว่า เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ พบว่าที่อัตราส่วน

ของสารตั้งต้นเบนซีนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70 °C ให้ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นเป็นฟินอลสูงสุด คือ 78% และค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นฟินอล มีค่าเท่ากับ 86%

(Masumoto, Hamada et al. 2002) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีนไปเป็นฟินอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอานาติไมต์ มีอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับ ซึ่งสารละลายมีตัวทำละลายและมีกรดอะซิติกครวมอยู่ด้วย อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 30 °C ความดัน 0.4 เมกกะปาสคาล โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวอัดความดัน ปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบกะ ระยะเวลาทำปฏิกิริยาทั้งหมด 24 ชั่วโมง จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาพบว่า การเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของกรดอะซิติกในสารละลายของตัวทำละลายทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ฟินอลได้มากขึ้น

(Sakullimcharoen, Manit et al. 2008) ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 ต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน และโทลูอีน โดยทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปฏิกรณ์ที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยาเป็นปฏิกรณ์ชนิดบับเบิล จากการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณเบนซีนเข้าไปในแต่ละช่วงของการเติมเบนซีนเข้าทำปฏิกิริยา และที่อัตราคงที่ ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง แต่ในส่วนของค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์หลักเพิ่มขึ้น คือ ค่าการเกิดฟินอลเพิ่มขึ้น ซึ่งปฏิกรณ์นี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

(Chammingkwan, Hoelderich et al. 2009) ศึกษาปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์เบนซีนไปเป็นฟินอลในขั้นตอนเดียว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 สภาวะการเกิดปฏิกิริยาภายใต้ความดันบรรยากาศ และที่ 20 bar โดยใช้แก๊สไนโตรเจนอัดความดันให้ระบบ จากการศึกษาพบว่าที่อัตราส่วนของ เบนซีนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 5 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 60°C และ 70°C ความดันที่แตกต่างกันจะไม่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ในส่วนของผลของอุณหภูมิพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าการเปลี่ยนไปของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 14.9% ที่อุณหภูมิ 65°C เป็น 19.4% ที่อุณหภูมิ 70°C และนอกจากนั้นผลของปริมาณน้ำในเฟสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังมีผลต่อค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นและค่าการเกิดผลิตภัณฑ์หลัก โดยเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำ ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นด้วย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากเกินไปจะทำให้ค่าดังกล่าวลดลงเช่นเดียวกัน

(Manosak 2011) ศึกษาปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล โดยมีสารละลายที่ต่างชนิดกัน จากการศึกษาพบว่าในสารละลายที่มีไฮโดรเจนไอออน จะทำให้เบนซีนสามารถละลายได้มากขึ้นเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนของน้ำมีค่าอ่อนแรงลง และในส่วนของไอออนชนิดอื่น คือ NH_4^+ , NO_3^- และ Cl^- ทำให้แรงดึงดูดและความหนืดของสารละลายลดลง ทำให้อัตราการละลายของเบนซีนเพิ่มมากขึ้น

จากการศึกษาที่ผ่านมาของปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 พบว่าระบบที่มีปฏิกิริยาสามเฟส คือ ระบบที่ไม่มีการใช้ตัวทำละลายอยู่ในระบบ การเกิดปฏิกิริยา โดยระบบสามเฟสนี้ จะให้ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์มากกว่าระบบสองเฟส คือระบบที่ใช้ตัวทำละลาย เช่น ตัวทำละลายเมทานอล เป็นต้น (Bengoa และคณะ (1998) และ Kumar และคณะ (1999)) นอกจากนั้นยังมีการศึกษาปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียม มีอะลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับ และในระบบการเกิดปฏิกิริยายังมีการใช้สารละลายกรดอะซิติก ส่งผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น (Masumoto และคณะ (2002)) และที่การเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 การใช้สารละลายกรด/เกลือ เป็นการเพิ่มความเข้มข้นให้กับสารละลายทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Manosak และคณะ (2011)) นอกจากนั้นอุณหภูมิยังมีผลต่อการทำให้ปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น (Chammingkwan และคณะ (2009))

ดังนั้นจากรายงานผลการศึกษาที่ผ่านมา งานวิจัยนี้จึงนำความรู้ในส่วนของการเติมกรด/เกลือบางส่วนลงไปในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อช่วยในการเพิ่มการละลายของเบนซีนในเฟสสารละลายน้ำของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ชนิดและความเข้มข้นของไอออนต่างกัน เพื่อการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ฟินอลได้มากขึ้น

บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย

ในส่วนของระเบียบวิธีวิจัย ประกอบไปด้วย วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนการศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ และขั้นตอนการศึกษาการทดลองผลของไอออนและความเข้มข้นของไอออนต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมี

ชนิดสารเคมีและปริมาณสัดส่วนสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์-1 แสดงตามตารางที่ 3.1 และตารางที่ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ – 1

Chemical	Grade	Supplier
Titanium (IV) butoxide 97% ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$)	Analytical Reagent	Fluka
Tetrapropylammonium bromide 98% (TPABr)	Analytical Reagent	Aldrich
Sodium chloride (NaCl)	Analytical Reagent	Loba Chemie
Sodium hydroxide (NaOH)	Analytical Reagent	Merck
Sulfuric acid 95-97% (H_2SO_4)	Analytical Reagent	QRèC
Sodium silicate solution	Analytical Reagent	Merck

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนสารเคมีที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ – 1

Gel		Decant-solution	
<u>Solution X1</u>		<u>Solution X2</u>	
(Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄)	2.2970 g	(Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄)	2.2970 g
TPABr	5.72 g	TPABr	7.53 g
NaCl	11.95 g	De- ionized water	60 ml
De- ionized water	60 ml	H ₂ SO ₄	3.4 ml
H ₂ SO ₄	3.4 ml		
<u>Solution Y1</u>		<u>Solution Y2</u>	
Sodium silicate	69 g	Sodium silicate	69 g
De- ionized water	45 ml	De- ionized water	45 ml
<u>Solution Z1</u>		<u>Solution Z2</u>	
TPABr	2.16 g	NaCl	26.27 g
NaCl	40.59 g	De- ionized water	104 ml
NaOH	2.39 g		
De- ionized water	208 ml		
H ₂ SO ₄	1.55 ml		

ไททานเนียมบิวทอกไซด์ (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄) เป็นสารที่ทำให้มีส่วนของไททานเนียมอะตอมไฮดรอกไซด์เกิดจะให้ในส่วนของซิลิคอนอะตอม และเทตระแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารอินทรีย์สำหรับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ -1 จะเตรียมโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยมีการผสมระหว่างสารละลายเจล (Gel) และสารละลายดีเคน (Decant solution)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากการเตรียมสารละลายเจล โดยเตรียมสารละลาย X1, Y1 และ Z1 ที่มีส่วนผสมตามตารางที่ 3.2 จากนั้นค่อยๆเทสารละลาย X1 สลับกับสารละลาย Y1 ลงไปในสารละลาย Z1 โดยควบคุมค่า pH ของสารละลายในสารละลาย Z1 ให้ได้อยู่ระหว่าง pH 9-11 จากนั้นนำสารละลายที่ผสมกันมาเหวี่ยงแยกกระหว่างเนื้อเจลกับส่วนที่เป็นของเหลว โดยเครื่องเซนตริฟิว (Centrifuge) ที่ 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเมื่อแยกเอาเนื้อเจลออกมาจากส่วนที่เป็นน้ำแล้ว นำเนื้อเจลมาบดเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปเหวี่ยงแยกอีกครั้ง เพื่อแยกส่วนน้ำออกจากเนื้อเจล เป็นเวลา 15 นาที โดยทำเช่นนี้สลับกัน 3 ครั้ง จะได้ออกมาเป็นเนื้อเจลที่จะนำไปใช้ต่อไป

จากขั้นตอนดังกล่าวการผสมระหว่างสารละลาย X1, Y1 และ Z1 ทำให้ได้ส่วนของเนื้อเจลออกมา ขั้นตอนต่อไปจะเป็นการทำในส่วนของสารละลายดีเคน โดยใช้สารละลาย X2, Y2 และ Z2 โดยขั้นตอนจะเป็นขั้นตอนเดียวกันกับการทำเนื้อเจล แต่ในขั้นตอนนี้จะไม่ต้องการส่วนที่เป็นเนื้อเจล จะต้องการในส่วนที่เป็นน้ำสารละลายที่จะนำมาใช้ต่อไป

หลังจากที่ได้เนื้อเจลจากสารละลาย X1, Y1 และ Z1 และได้สารละลายดีเคนจาก X2, Y2 และ Z2 จากนั้นนำเนื้อเจลและสารละลายน้ำดีเคนมาผสมกันและตั้งปั่นกวนทิ้งไว้จนสารละลายเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อสารละลายเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกันนำสารละลายดังกล่าวใส่ลงในแก้วไฟเร็กซ์ และนำเข้าเครื่องปฏิกรณ์ความดัน (Autoclave) โดยสภาวะที่ใช้ที่ความดัน 3 bar โดยใช้แก๊สไนโตรเจนในการอัดความดัน และอุณหภูมิ 180 °C โดยทำที่สภาวะนี้เป็นเวลา 3 วัน เมื่อครบกำหนดเวลาทำการลดอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ความดัน ให้อยู่ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงนำสารละลายออกจากเครื่องปฏิกรณ์ความดัน ขั้นตอนต่อไปคือการนำผลึกที่ได้มาทำการสะเทิน (Neutralization) คือ การทำให้ผลึกมีค่า pH เป็นกลาง โดยนำผลึกที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ความดันมาเหวี่ยงแยกเอาผลึกออกจากสารละลายที่เป็นน้ำที่เหลืออยู่ จากนั้นนำผลึกที่ได้มาล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์ร้อน เพื่อกำจัดสารจำพวกคลอไรด์ ล้างจนค่า pH ของผลึกมีค่าอยู่ประมาณ 7 จากนั้นจึงนำผลึกหลังการล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์ไปอบที่ตู้อบอุณหภูมิ 110°C เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง

ขั้นตอนต่อไปเป็นขั้นตอนของการเผาในอากาศ (Calcination) โดยผลึกที่แห้งจากการผ่านการอบแล้วนั้นจะนำเข้าสู่เตาเผา (Carbolite) ที่มีอากาศผ่าน โดยสภาวะการทำงานของเตาเผาที่ตั้งนี้ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C ต่อนาที อุณหภูมิที่เผาคือ 550°C โดยทำการเผาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง เพื่อเผาในส่วนของสารอินทรีย์ออกจากผลึก เมื่อครบกำหนดเวลาทำการลดอุณหภูมิของเตาเผาให้เหลือลงเท่าอุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงนำผลึกที่ผ่านการเผาออกมา

หลังจากขั้นตอนการเผา ผลึกจะถูกนำมาทำการบำบัดด้วยกรดไนตริกอีกครั้งเพื่อกำจัดสารเจือปนที่ยังติดตามรูพรุนของตัวเร่ง โดยทำการรีฟลักซ์ ใช้อ่างน้ำมันเป็นตัวให้ความร้อนโดยใช้ อุณหภูมิที่ 80°C ทั้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา นำผลึกที่อยู่ในสารละลายกรดไปทำการเหวี่ยงแยกเอาผลึกออกมาและทำตามขั้นตอนการสะเทิน (Neutralization) และการเผาในอากาศอีกครั้ง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์- 1

3.2 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การวัดพื้นที่ผิว (BET)

การวัดพื้นที่ผิว วัดด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET) โดยเครื่องมือที่ใช้ทำการวัดคือ BET Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer โดยตัวอย่างที่ใช้มีลักษณะเป็นผงปริมาณ 0.1 g โดยเครื่องวัดจะมีการทำการไล่แก๊สอื่นที่ไม่ใช่แก๊สไนโตรเจนและน้ำ ออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน จากนั้นจึงทำการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน

3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (X-Ray Diffraction, XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องมือใช้ในการวิเคราะห์ คือ Burker D8 Advance X-ray diffractometer การวิเคราะห์กระทำในช่วงเริ่มต้นที่มุม 2θ เท่ากับ $6-30^{\circ}$ อัตราการสแกนเท่ากับ 0.04° ต่อวินาที โดยรังสีเอ็กซ์ที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์คือ $\text{CuK}\alpha$

3.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบ (XRF)

การวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) เครื่องมือที่ใช้ทำการวัด คือ BRUKER AXS, Germany : Model S4 PIONEER

3.2.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (FT-IR)

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) เครื่องมือที่ใช้ทำการวัด คือ Thermo Nicolet model Impact 6700 ใช้ Infrared spectra ระหว่าง 400 และ 4000 cm^{-1}

3.3 ผลของความเข้มข้นของไอออน

ในส่วนนี้ศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำและการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล โดยจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ สารเคมี ความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสสารละลาย และการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล

3.3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการหาค่าความสามารถในการละลายและการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้หาค่าความสามารถในการละลายและการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน

Chemical	Grade	Supplier
Nitric acid 65%	Analytical Reagent	Merck
Acetic acid	Analytical Reagent	QRèC
Ammonium nitrate	Analytical Reagent	Univar
Benzene	Analytical Reagent	QRèC
Hydrogen peroxide 30%	Analytical Reagent	Fisher
Ethanol	Analytical Reagent	Merck

3.3.2 การหาค่าความสามารถในการละลายของเบนซีนในสารละลาย

ความสามารถในการละลายของเบนซีนในสารละลายสามารถหาได้โดยวิธีดังต่อไปนี้

1. นำท่อโลหะขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ¼” วางลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ml เพื่อไว้สำหรับเก็บสารตัวอย่างในเฟสสารละลายไปวิเคราะห์พร้อมกับใส่แท่งกวนแม่เหล็กลงไปในบีกเกอร์ จากนั้นจึงเติมน้ำหรือสารละลายกรด/เกลือลงในบีกเกอร์

2. เติมเบนซีนลงไปในบีกเกอร์ โดยเติมให้มากพอที่จะปกคลุมผิวของสารละลายเฟสน้ำได้ตลอดระยะเวลาการทำการทดลอง สภาวะที่ใช้ในการหาค่าการละลายของเบนซีนทำให้อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ

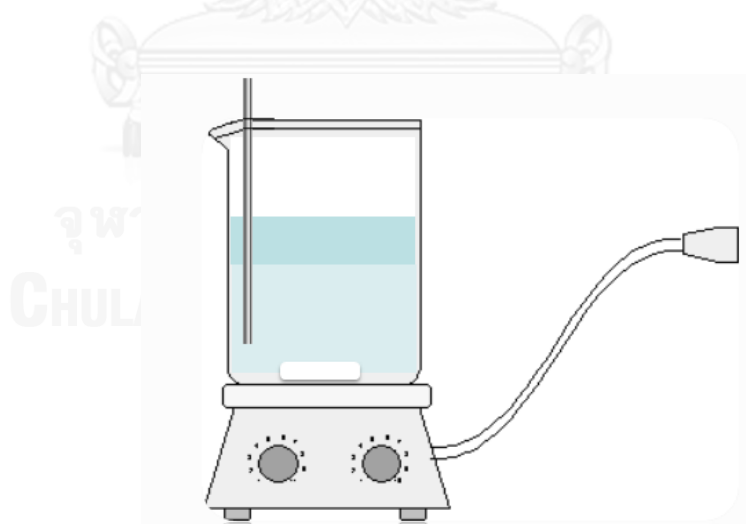
3. เมื่อครบเวลาดำหนด ทำการหยุดปั่นกวน รอให้หยดเบนซีนที่กระจายอยู่ที่วสารละลายมีการแยกเฟสกลับมาชั้นเบนซีนหมดก่อน และนำที่เป่าลมยางเป่าไล่สารละลายและเบนซีนที่เกาะติดอยู่ในท่อโลหะสำหรับเก็บตัวอย่าง 2-3 ครั้ง หรือจนกว่าจะมั่นใจว่าสารละลายข้างในและนอกท่อโลหะมีความเข้มข้นเท่ากัน จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างสารละลายในเฟสของสารละลายน้ำไปทดสอบหาค่าเบนซีนที่ละลายได้ ผ่านท่อโลหะแล้วนำไปฉีดวิเคราะห์โดยใช้ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC-8A) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flam ionization detector ทำแบบนี้จนกว่าจะได้ค่าของเบนซีนที่ละลายอยู่ในเฟสของสารละลายคงที่

สภาวะการทำงานที่ใช้ในการวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของเบนซีนของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC-8A) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flam ionization detector แสดงดังในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สภาวะการทำงานของเครื่อง Gas chromatograph ที่ใช้ตัวตรวจวัดชนิด FID

Gas chromatograph	SHIMADZU GC8A
ตัวตรวจวัด	FID
คอลัมน์ชนิด Packed	GP10% SP2100 คอลัมน์แก้วยาว 1.8 เมตร
แก๊สพาหะ	N ₂
อัตราการไหลแก๊สพาหะ (kPa)	75
อุณหภูมิจุดฉีดสารตัวอย่าง (°C)	200
อุณหภูมิตัวตรวจวัด (°C)	250
อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น (°C)	80
อุณหภูมิคอลัมน์สุดท้าย (°C)	230
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (°C/min)	5
สารเคมีวิเคราะห์	Benzene

จากสภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC-8A) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame ionization detector ดังตารางที่ 3.4 พบว่าเบนซีนจะแสดงพีคออกมาในช่วงเวลาประมาณ 2.3 นาที



ภาพที่ 3.1 ระบบที่ใช้การหาค่าความสามารถในการละลายของเบนซีน

3.3.3 การทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลท์ - 1

ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล มีดังนี้

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g และแท่งแม่เหล็กสำหรับกวน ใส่ลงไปเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวนที่ใช้เป็นลักษณะรูปทรงกระบอก ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม (SS304) มีฝาปิดด้านบน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 52 ml ปริมาตรที่บรรจุของเหลวได้ 150 ml จากนั้นจึงเติมน้ำหรือสารละลายกรด/เกลือ ปริมาตร 120 ml ลงไปในปฏิกรณ์ หลังจากนั้นจึงเติมเบนซีนปริมาตร 8.9 ml ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน

2. เมื่อเติมสารละลายเข้าสู่ปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้ว จึงทำการปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวน และทำการติดตั้งปฏิกรณ์เข้ากับระบบแก๊สไนโตรเจน เพื่อทำการอัดแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในปฏิกรณ์ เพื่อเพิ่มความดันให้กับระบบเป็น 2 bar และทำการให้ความร้อนแก่ระบบด้วยอ่างน้ำมันที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำการไล่แก๊สที่อยู่ตามรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และเพื่อให้เบนซีนสามารถละลายเข้าสู่เฟสน้ำจันอิมตัว

3. เมื่อครบเวลาการไล่แก๊สออกจากรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเพิ่มอุณหภูมิไปที่อุณหภูมิที่จะทำปฏิกิริยา (70, 90 และ 110 °C) จากนั้นจึงเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เข็มขนาด 1 ml เพื่อเริ่มทำปฏิกิริยา และเริ่มจับเวลาที่ต้องการทำการปฏิกิริยา 2 หรือ 4 ชั่วโมง จากนั้นเมื่อครบกำหนดเวลาทำปฏิกิริยาจึงทำการลดอุณหภูมิด้วยอ่างน้ำแข็งและรอให้ถึงอุณหภูมิห้อง ลดความดันระบบ และจึงนำสารละลายที่ได้จากการทำปฏิกิริยาออกมาจากปฏิกรณ์

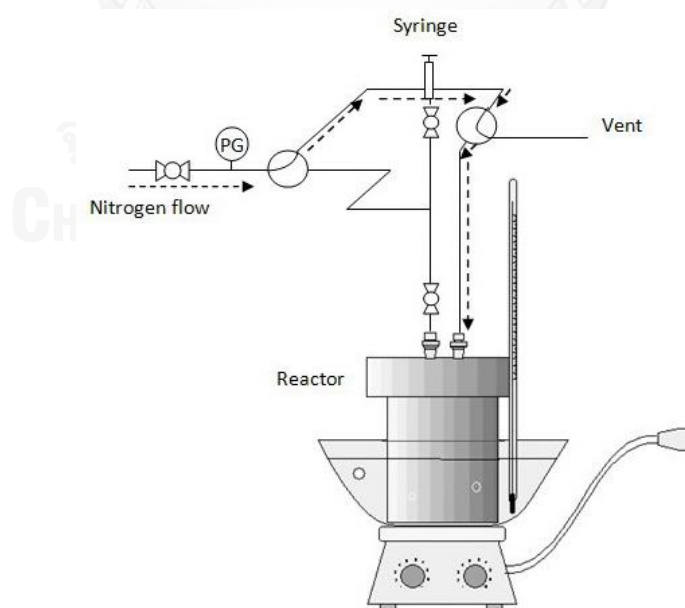
4. นำเอทานอล (Ethanol) 100 ml เติมลงไปสารละลายที่ได้จากการทำปฏิกิริยา เพื่อประสานเฟสระหว่างเฟสน้ำกับเฟสสารอินทรีย์เข้าด้วยกัน จากนั้นนำสารละลายไปเหวี่ยงแยก เพื่อแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายและจึงเก็บตัวอย่างไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

สภาวะการทำงานที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC-8A) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flam ionization detector แสดงดังในตารางที่ 3.5 และในภาพที่ 3.2 แสดงระบบของการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล

ตารางที่ 3.5 สภาวะการทำงานของเครื่อง Gas chromatograph ที่ใช้ตัวตรวจวัดชนิด FID เพื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

Gas chromatograph	SHIMADZU GC8A
ตัวตรวจวัด	FID
คอลัมน์ชนิด Packed	GP10% SP2100 คอลัมน์แก้วยาว 1.8 เมตร
แก๊สพาหะ	N ₂
อัตราการไหลแก๊สพาหะ (kPa)	75
อุณหภูมิจุดฉีดสารตัวอย่าง (°C)	200
อุณหภูมิตัวตรวจวัด (°C)	250
อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น (°C)	80
อุณหภูมิคอลัมน์สุดท้าย (°C)	230
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (°C/min)	5
สารเคมีวิเคราะห์	ฟินอลและผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

จากสภาวะการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC-8A) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flam ionization detector ดังตารางพบว่าฟินอลจะแสดงพีค ออกมาในช่วงเวลาประมาณ 8.9 นาที



ภาพที่ 3.2 ระบบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลส์ของเบนซีน

การเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนนี้ จะพิจารณาจากค่าการเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ 99% ของผลิตภัณฑ์เป็นฟินอล ในส่วนของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดน้อยมากจนแทบจะไม่มี ดังนั้นค่าการเปลี่ยนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จึงรายงานในรูปของ %H₂O₂ ที่มีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นฟินอล โดยสมการในการคำนวณได้จาก

$$\%H_2O_2 \text{ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล} = \frac{\text{โมลของฟินอลที่เกิดขึ้น}}{\text{โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เริ่มต้น}} \times 100$$



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะอธิบายถึงผลการทดลองตามวิชาการที่ได้บรรยายมาในบทที่ 3 โดยจะแบ่งออกเป็นทั้งหมด 4 ส่วน คือ ส่วนที่ 1. คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่ 2. การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ ส่วนที่ 3. การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนในเฟสน้ำและส่วนที่ 4. การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีน

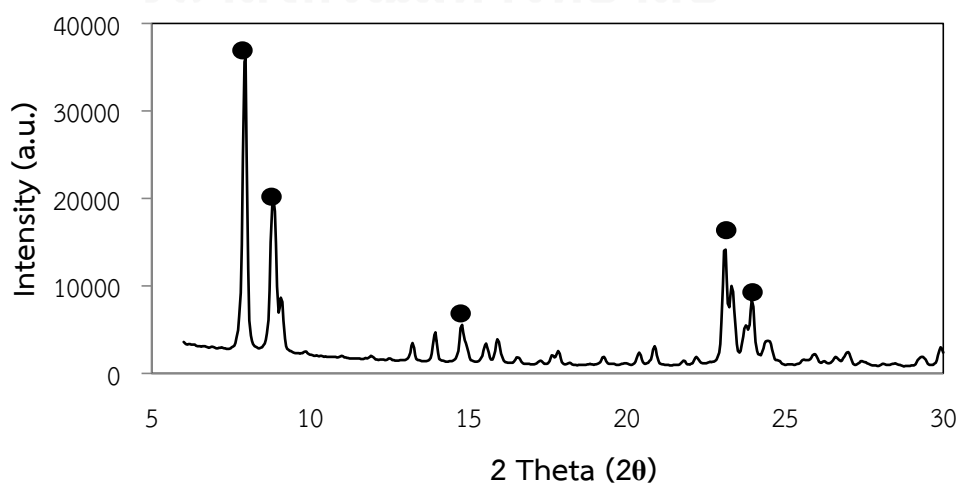
4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การวัดพื้นที่ผิว (BET)

จากการวิเคราะห์วัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1 โดยเครื่อง BET Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer ค่าที่วัดออกมาได้มีค่าเท่ากับ 383.1 ตารางเมตรต่อกรัม

4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (X-Ray Diffraction, XRD)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD โครงสร้างที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในภาพที่ 4.1 ซึ่งโครงสร้างเป็นแบบ MFI ซึ่งเป็นโครงสร้างลักษณะ โครงสร้างผลึกตระกูลซิลิกาไลต์ โดยมีค่า $2\theta = 7.9, 8.8, 14.8, 23.9$ และ 24.4



ภาพที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1

4.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบ (X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF)

จากการวิเคราะห์ปริมาณ Si และ Ti ด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) สามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 4.1 ซึ่ง Ti อะตอมเป็นปัจจัยที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว

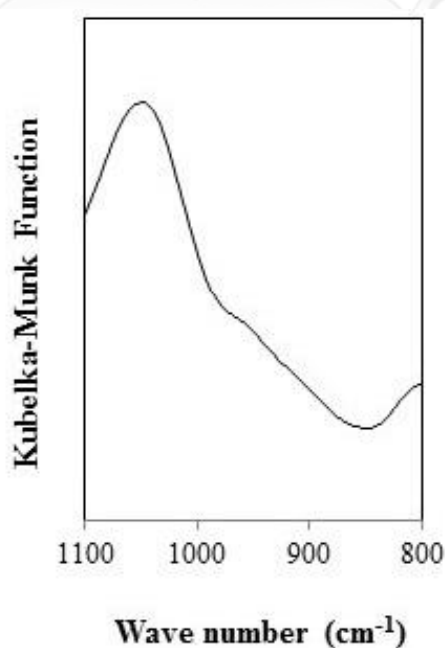
ตารางที่ 4.1 ร้อยละโมลของไอออนบวกของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ – 1

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%Si	%Ti	Si/Ti
TS-1	97.4	2.03	47.9

จากตารางสามารถบ่งบอกได้ว่า Ti อะตอมได้เข้ามาอยู่โครงสร้างของ Si แล้วจากการตรวจวัดที่พบว่าปริมาณ %Ti = 2.03 ในโครงสร้าง

4.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (Fourier transform infrared, FT-IR)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า มีการพบพีคการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ 960 cm^{-1} ดังแสดงในภาพที่ 4.2 ซึ่งเป็นการแสดงถึงโครงสร้างของ Ti^{4+} ได้ยึดเกาะกับหมู่ของ SiO_4 โดยมีการยึดเกาะในรูปแบบ O_3SiOTi (Huang และคณะ, 2010) แสดงถึงการยืนยันว่ามี Ti อะตอมอยู่โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกรูปหนึ่ง



ภาพที่ 4.2 รูปแบบการดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ – 1

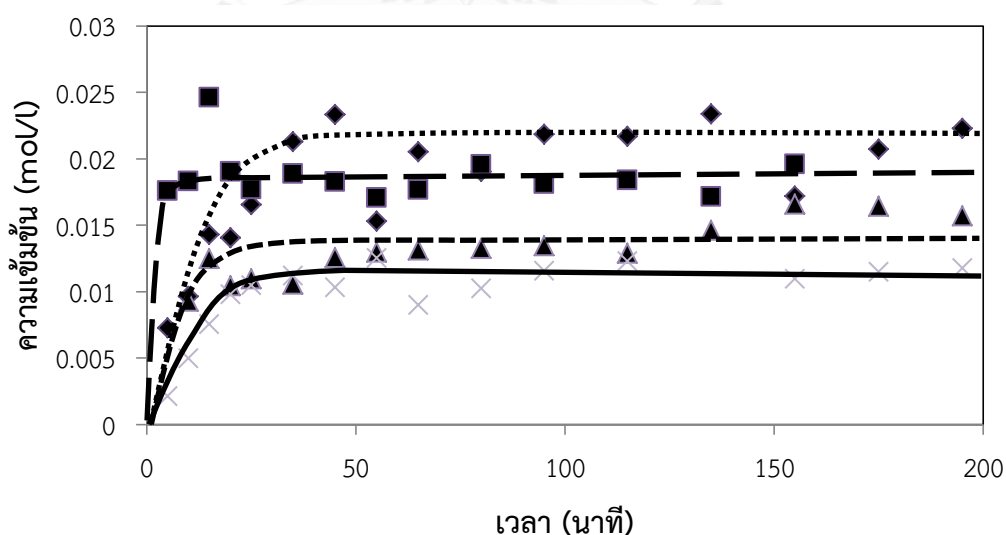
4.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ

การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำนั้น เนื่องจากระบบการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอลในขั้นตอนเดียว เป็นระบบ 3 เฟส คือ เบนซีน ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีขั้วจะอยู่ชั้นบนของสารละลายเฟสน้ำ ซึ่งสารละลายเฟสน้ำ เป็นสารละลายที่มีขั้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นของแข็ง จะตกอยู่พื้นด้านล่างของถังปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาจะดำเนินไปข้างหน้าได้นั้นต้องให้สารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด มาอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกัน แม้ว่าจะมีเบนซีนบางส่วนที่สามารถละลายลงมาในสารละลายเฟสน้ำได้ แต่ปริมาณดังกล่าว ก็ยังคงน้อยเกินไปจนทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ดี ทำให้ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นฟินอลต่ำ จึงจำเป็นต้องหาวิธีทำให้เบนซีนที่ลอยอยู่เหนือสารละลายเฟสน้ำมีการละลายลงมาในเฟสน้ำมากขึ้นจำนวนหนึ่งเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น และวิธีการที่งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ คือ การเติมสารละลายกรด/เกลือลงไป เป็นการเพิ่มปริมาณไอออนให้กับสารละลายเฟสน้ำ

4.2.1 ผลของชนิดของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ

ผลการศึกษาความสามารถของเบนซีนที่ละลายในเฟสน้ำที่สารละลายต่างชนิดกัน คือ สารละลายกรดไนตริก กรดอะซิติก และแอมโมเนียมไนเตรต เทียบกับน้ำบริสุทธิ์ แสดงดังในภาพที่

4.3



ภาพที่ 4.3 ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำเทียบกับเวลา

สัญลักษณ์ : ◆ CH₃COOH ; ■ HNO₃; ▲ NH₄NO₃; X H₂O

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิห้อง

สารละลายกรด/เกลือ ความเข้มข้น 0.1 mol/L ปริมาตร 160 ml

ภาพที่ 4.3 เป็นกราฟการแสดงผลของการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ โดยความเข้มข้นของสารละลายกรดอะซิติก สารละลายกรดไนตริก สารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่ใช้ศึกษาในส่วนนี้คือ 0.1 mol/L จากกราฟจะพบว่าสามารถแบ่งผลของการละลายได้ออกเป็น 2 ประเด็นหลัก คือ ประเด็นที่ 1 เมื่อเฟสน้ำที่มีสารละลายกรด/เกลือผสมอยู่ จะทำให้ความเข้มข้นอิมตัวของเบนซีนเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับน้ำบริสุทธิ์ และประเด็นที่ 2 อัตราการละลาย จากความชันของกราฟในช่วงเวลาแรกเริ่มของการทดลองจะพบว่า การละลายของสารละลายกรดไนตริกมีความเร็วในการละลายมากกว่าสารละลายชนิดอื่น รองลงไปจากสารละลายกรดไนตริกจะเป็นสารละลายกรดอะซิติกและสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่มีอัตราการละลายที่ใกล้เคียงกัน และน้ำบริสุทธิ์จะมีอัตราการละลายที่ต่ำที่สุด และที่จุดอิมตัวของเบนซีนที่มากที่สุดจะเป็นสารละลายกรดอะซิติกประมาณ 0.0220 mol/L รองลงมาจะเป็นสารละลายกรดไนตริกประมาณ 0.0180 mol/L สารละลายแอมโมเนียมไนเตรตประมาณ 0.0125 mol/L และ น้ำบริสุทธิ์ประมาณ 0.0110 mol/L ตามลำดับ

สารละลายกรด/เกลือที่ได้ศึกษาจากภาพที่ 4.3 เมื่อมีการละลายลงในเฟสน้ำ จะแตกตัวให้อิออนออกมา โดยมีทั้งไอออนลบ ไอออนบวก ดังนี้ ไฮโดรเจนไอออน (H^+) ไนเตรตไอออน (NO_3^-) อะซิเตตไอออน (CH_3COO^-) และแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) จากการศึกษาผลของไอออนต่อโมเลกุลของน้ำ ดังแสดงในภาคผนวก ข พบว่าการมีไอออนเข้าไปในไอออนบวกหรือไอออนลบจะเข้าไปล้อมรอบโมเลกุลของน้ำให้อยู่ห่างจากกันมากขึ้น ทำให้พันธะไฮโดรเจนของน้ำอ่อนลง ดังนั้นหากไอออนที่มีความแรงของประจุมาช่วยทำให้แรงพันธะไฮโดรเจนอ่อนแรงได้มากขึ้น

เมื่อพิจารณาระหว่าง สารละลายกรดไนตริก และสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จะพบว่าไอออนที่มีร่วมกันคือ ไนเตรตไอออน ในส่วนของไนเตรตไอออน จะเป็นไอออนที่มีประจุลบ ดังนั้นอาจจะมีผลต่อการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำอยู่ด้วย เนื่องจากไอออนลบก็มีส่วนในการช่วยล่อให้โมเลกุลของน้ำอยู่ห่างออกจากกัน ดังแสดงในภาคผนวก ข ส่วนไอออนที่ต่างกันของสารละลายทั้ง 2 ชนิดนี้ คือ ไฮโดรเจนไอออน และ แอมโมเนียมไอออน โดยเมื่อพิจารณาสารละลายทั้ง 2 ชนิดนี้ สารละลายกรดไนตริกจะให้ค่าความสามารถในการละลายมากกว่าสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จากผลการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำที่มีค่ามากกว่าของสารละลายกรดไนตริก และเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนที่ต่างกันของสารละลายทั้ง 2 ชนิด จึงเป็นไปได้ว่าไฮโดรเจนไอออนของกรดไนตริกจะให้ความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำได้มากขึ้น เพราะเมื่อไอออนบวกของไฮโดรเจนไปล้อมรอบโมเลกุลของน้ำในสารละลายทำให้แรงพันธะไฮโดรเจนในน้ำอ่อนลง และทำให้พันธะไฮโดรเจนขาดออกจากกันได้มากกว่า ทำให้เบนซีนสามารถละลายได้มากขึ้น สาเหตุอาจเป็นผลจากคุณสมบัติของไฮโดรเจนไอออนที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ความหนาแน่นของประจุบวกมากกว่าแอมโมเนียมไนเตรตไอออน เพราะแอมโมเนียมไอออนเป็นไอออนที่ประจุบวกจะอ่อนแรงกว่าไฮโดรเจนไอออนซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างทางโมเลกุล ขนาดของโมเลกุลที่ใหญ่กว่า ความหนาแน่น

ของประจุน้อย จึงอาจเข้าไปทำให้แรงของพันธะไฮโดรเจนอ่อนลงได้น้อยกว่า จึงทำให้การละลายของ แอมโมเนียมไนเตรตมีค่าน้อยกว่าสารละลายกรดไนตริก จากผลดังกล่าวทำให้สามารถสรุปได้ว่าจาก ไอออนทั้ง 3 ชนิด คือ ไฮโดรเจนไอออน ไนเตรตไอออน และ แอมโมเนียมไอออน พบว่าไฮโดรเจน ไอออนจะมีผลต่อการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำได้มากที่สุด

จากนั้นจึงพิจารณาระหว่างสารละลายกรดอะซิติกและสารละลายกรดไนตริก ซึ่งเป็น สารละลายที่ทำให้ความสามารถในการละลายของเบนซีนที่ความเข้มข้นสมมูลมีค่าสูงสุดตามลำดับ ไอออนที่ให้เหมือนกันของสารละลายทั้ง 2 ชนิด คือ ไฮโดรเจนไอออน (H^+) โดยไฮโดรเจนไอออนเป็น ปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการละลายของสารละลายทั้ง 2 ชนิด และเมื่อพิจารณาที่ไอออนที่ต่างกันคือ ระหว่างไนเตรตไอออน (NO_3^-) และอะซิเตตไอออน (CH_3COO^-) จะพบว่า แม้ว่าไนเตรตไอออนจะมี ขนาดโมเลกุลเล็กกว่าในส่วนของอะซิเตตไอออน แต่อะซิเตตไอออนมีส่วนของหมู่เมทิล (CH_3) อยู่ ซึ่งเป็นหมู่ที่ไม่มีขั้วอาจเป็นไปได้ว่าหมู่เมทิลเป็นตัวที่ช่วยให้การละลายของเบนซีนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก คุณสมบัติสภาพขั้วที่เหมือนกัน คือ ไม่มีขั้วเหมือนกัน ดังนั้นในส่วนของสารละลายกรดอะซิติกจึงทำ ให้ค่าความสามารถในการละลายของเบนซีนมีค่าสูงสุด

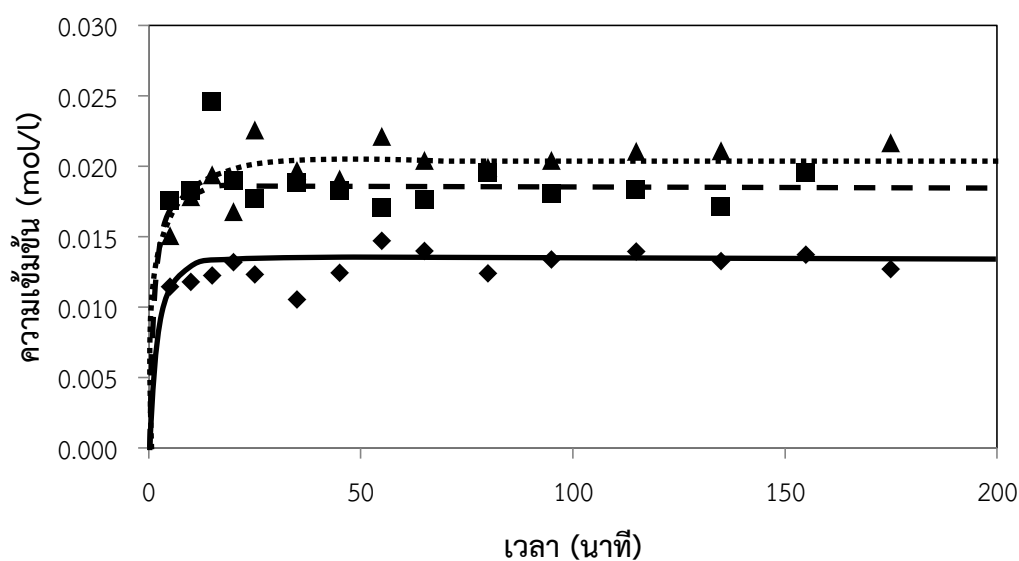
จากผลของการศึกษาที่ความเข้มข้นอิมิตัวของเบนซีนในสารละลายแต่ละชนิด สามารถสรุป ความสามารถในการละลายของเบนซีนในสารละลายที่ต่างกัน โดยแบ่งออกได้เป็น 2 ประการ ดังนี้ ความเข้มข้นอิมิตัวของเบนซีนในเฟสน้ำที่ต่างกันของสารละลายที่ต่างชนิดกัน โดยที่ความเข้มข้น อิมิตัวนี้จะเป็นปริมาณความเข้มข้นของเบนซีนที่เริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีน และประการที่สอง คือ อัตราเร็วในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ โดยสังเกตได้จากความชันของ กราฟ ซึ่งอัตราการละลายของเบนซีนที่เร็วขึ้น จะสามารถช่วยให้เบนซีนละลายเข้าสู่เฟสน้ำได้เร็วขึ้น และเมื่อก้าวถึงการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีน เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจะมีเบนซีนบางส่วน ทำปฏิกิริยา เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นถ้าสารละลายที่มีอัตราเร็วในการละลายของเบนซีนเข้าสู่เฟสน้ำ ได้สูงก็จะชดเชยในส่วยที่หายไปได้เร็ว ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำก็จะไม่ตกลงมาก

ดังนั้นจากเหตุผลของอัตราการละลายและความเข้มข้นที่อิมิตัวของเบนซีนดังกล่าว จะ พบว่าสารละลายกรดไนตริกมีอัตราการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำที่สูงและมีความเข้มข้นอิมิตัวที่สูง กว่าน้ำบริสุทธิ์อยู่มาก จึงได้เลือกในส่วนของสารละลายกรดไนตริกมาศึกษาต่อที่ความเข้มข้นของ สารละลายที่ต่างกันต่อไป แต่ถึงอย่างนั้น สารละลายกรดไนตริกยังคงมีข้อเสียในเรื่องค่าความเป็น กรดของสารละลายที่สูง มีฤทธิ์กัดกร่อน ดังนั้นเมื่อพิจารณาในสารละลายชนิดอื่น พบว่าสารละลาย แอมโมเนียมไนเตรตมีค่าความเป็นกรดที่ไม่สูงมากนัก จึงเหมาะที่จะนำไปศึกษาต่อด้วยเช่นกันถึงแม้ อัตราการละลายและความเข้มข้นอิมิตัวจะไม่สูงมากนัก และในส่วนของสารละลายกรดอะซิติก จะไม่ นำมาศึกษาต่อ เนื่องจากว่าเมื่อพิจารณาปฏิกิริยาของสารละลายกรดอะซิติกแล้ว อาจมีความเป็นไปได้ที่อะซิเตตไอออนอาจเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ ทำให้มีโอกาสสูญเสียในส่วนของ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะซิเตตไอออนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังนั้นสารละลายที่จะนำไปศึกษาต่อ คือสารละลายกรดไนตริก และสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต

4.2.2 ผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ

จากผลของชนิดไอออนที่มีผลต่อการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ พบว่าที่ไอออนแตกต่างกันก็มีความสามารถในการละลายที่ต่างกัน ดังนั้นจึงมีการศึกษาต่อไปถึงผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถของการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ โดยได้ศึกษาจากสารละลายกรดไนตริกและสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.15 mol/l จากการศึกษาสามารถแสดงผลออกมาได้ดังภาพที่ 4.4 และ 4.5

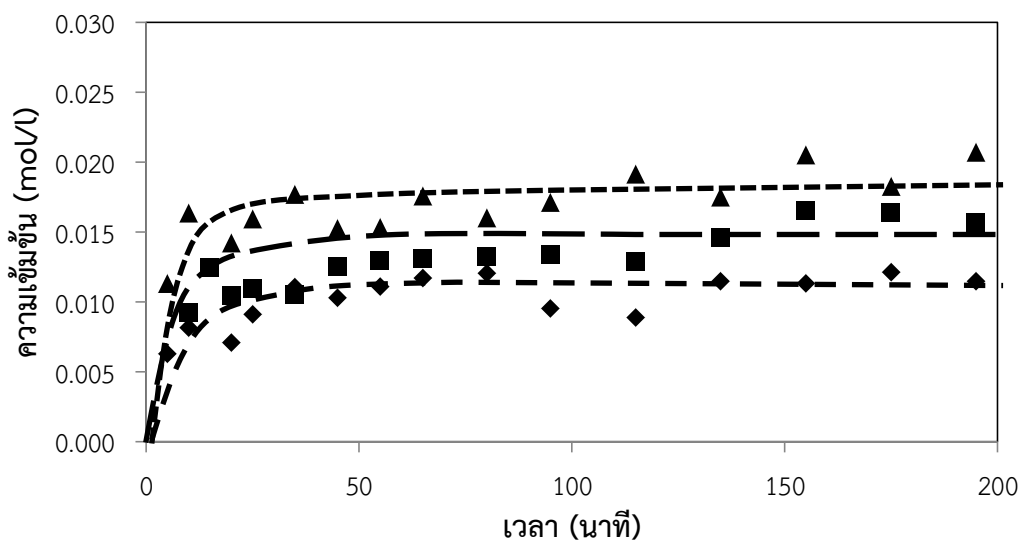


ภาพที่ 4.4 ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำของสารละลายกรดไนตริกเทียบกับเวลา

สัญลักษณ์ : ◆ HNO₃ 0.05 mol/L ; ■ HNO₃ 0.10 mol/L ; ▲ HNO₃ 0.15 mol/L

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิห้อง

สารละลายกรดไนตริก ปริมาตร 160 ml



ภาพที่ 4.5 ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตเทียบกับเวลา

สัญลักษณ์ : ◆ NH_4NO_3 0.05 mol/l ; ■ NH_4NO_3 0.10 mol/l ; ▲ NH_4NO_3 0.15 mol/l

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิห้อง

สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต ปริมาตร 160 ml

จากกราฟภาพที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้น จะส่งผลให้ความสามารถในการละลายของเบนซีนสู่เฟสน้ำได้มากขึ้น เนื่องจากว่าการที่มีปริมาณไอออนที่มากขึ้นจะช่วยให้แรงพันธะของไฮโดรเจนของน้ำมีค่าอ่อนแรงมากขึ้น เบนซีนจะสามารถแทรกตัวเข้าสู่เฟสน้ำได้มากขึ้น และจากกราฟพบว่าที่ความเข้มข้นอิ่มตัวของเบนซีนในเฟสน้ำของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่ความเข้มข้นต่างกัน จะมีลักษณะการไต่ขึ้นของความเข้มข้นอิ่มตัวของเบนซีนที่คงที่กว่าสารละลายกรดไนตริก

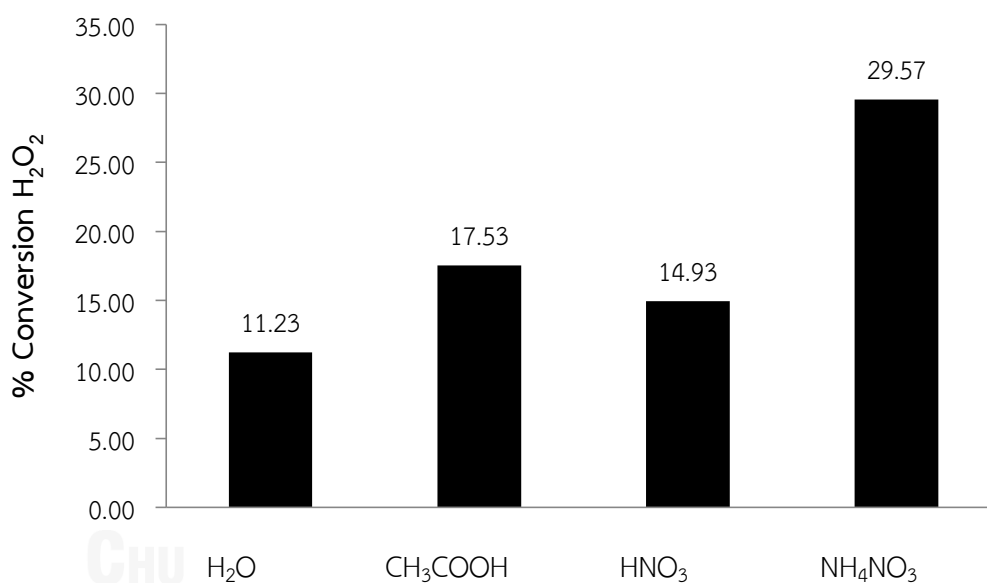
4.3 การศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิลไลซ์ของเบนซีน

4.3.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิลไลซ์ของเบนซีนที่ไอออนและความเข้มข้นที่ต่างกัน

จากหัวข้อการศึกษาผลของความเข้มข้นของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในสารละลายพบว่า การละลายของเบนซีนจะมีค่าเพิ่มขึ้นในสารละลายกรด/เกลือ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการละลายของน้ำบริสุทธิ์ และที่ความเข้มข้นมากขึ้นก็จะทำให้ค่าความสามารถการละลายของเบนซีนมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ดังนั้นจากการที่มีเบนซีนละลายลงมากในเฟสน้ำได้มากขึ้น

ควรจะทำให้ค่า $\% \text{H}_2\text{O}_2$ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลควรจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณเบนซีนในสารละลายเฟสน้ำมากขึ้นทำให้ เบนซีนสามารถมาอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้มากขึ้น ปฏิกิริยาจึงควรจะได้มากขึ้นตามลำดับ โดยการศึกษาความสามารถในการละลายดังกล่าวทำการศึกษาที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นหากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำต้องมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งในส่วนนี้ต้องมีการพิจารณาที่อัตราการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำด้วย จากผลการศึกษาพบว่าอัตราการละลายของสารละลายกรดไนตริกมากกว่าสารละลายกรดอะซิติก สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต และน้ำบริสุทธิ์ ตามลำดับ ซึ่งสารละลายกรดอะซิติกมีอัตราการละลายที่น้อยกว่าสารละลายกรดไนตริก แต่ในส่วนของค่าการละลายของเบนซีนที่จุดสมดุลมีค่ามากกว่าสารละลายกรดไนตริกอยู่เล็กน้อย

จากการศึกษาที่อุณหภูมิ 70°C ต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนที่ไอออนต่างชนิดกัน แสดงผลดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 ค่าร้อยละของ H_2O_2 ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.01 mol

ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1

สารละลาย : CH_3COOH , HNO_3 และ NH_4NO_3 ที่ความเข้มข้น 0.10 mol/L ปริมาตร 120 ml

จากกราฟภาพที่ 4.6 จะพบว่าที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C ค่า $\% \text{H}_2\text{O}_2$ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลในน้ำบริสุทธิ์จะมีค่าต่ำที่สุด ในขณะที่สารละลายกรด/เกลือ จะให้ค่า $\% \text{H}_2\text{O}_2$ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลมากกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้น้ำบริสุทธิ์เป็นสารละลายเฟสน้ำ ดังนั้นจากผลดังกล่าวจะสามารถอธิบายได้จากหัวข้อผลของของไอออนต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ เมื่อมีการเติมสารละลายกรด/เกลือลงไป จะช่วยให้การละลายของเบนซีนในเฟสน้ำมีค่ามากขึ้น ปริมาณเบนซีนที่สามารถละลายลงในเฟสน้ำได้มากขึ้นส่งผลให้การทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาที่สารละลายกรดอะซิติกและสารละลายกรดไนตริกพบว่ามี $\% \text{H}_2\text{O}_2$ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลของสารละลายกรดอะซิติกและกรดไนตริกมีค่าต่ำกว่าสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต ซึ่งเมื่อพิจารณาจากค่าความสามารถการละลายของเบนซีนที่อุณหภูมิห้องจากหัวข้อที่ 4.2.1 ความสามารถในการละลายของสารละลายกรดอะซิติกจะมากที่สุดและตามด้วยสารละลายกรดไนตริก แสดงให้เห็นว่าเบนซีนสามารถที่จะละลายได้มากกว่าสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แต่การเกิดปฏิกิริยาของสารละลายกรดอะซิติกและสารละลายกรดไนตริกเกิดขึ้นได้น้อยกว่าในส่วนของสารละลายแอมโมเนียม ซึ่งจากผลการศึกษาการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำควรที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า จึงมีการพิจารณาที่อัตราการละลายจะพบว่าสารละลายกรดไนตริกมีอัตราการละลายที่เร็วที่สุดและรองลงมาคือสารละลายกรดอะซิติกและสารละลายแอมโมเนียมที่มีอัตราการละลายใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาที่สารละลายกรดไนตริกและสารละลายกรดอะซิติก อาจเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากอุณหภูมิห้อง การละลายของสารละลายกรดไนตริกจะมีค่าสูงตามอัตราการละลายและสารละลายกรดอะซิติกเช่นเดียวกัน จากอัตราการละลายที่มากนั้นอาจส่งผลให้เบนซีนละลายเข้ามาในเฟสน้ำมากเกินไปจนทำให้เบนซีนเข้าไปแย่งปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปจนสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถที่จะเข้ามาดูดซับบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากตามค่าความสามารถของการละลายของเบนซีน ดังนั้นอัตราการละลายของสารละลายกรดไนตริกมีค่าสูงกว่าสารละลายกรดอะซิติก จึงอาจเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากอุณหภูมิห้อง การละลายของเบนซีนในสารละลายกรดไนตริกมีค่ามากกว่าสารละลายกรดอะซิติก จากค่าที่มากกว่าเกินไปทำให้สารละลายกรดไนตริกมีการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยกว่าสารละลายกรดอะซิติก

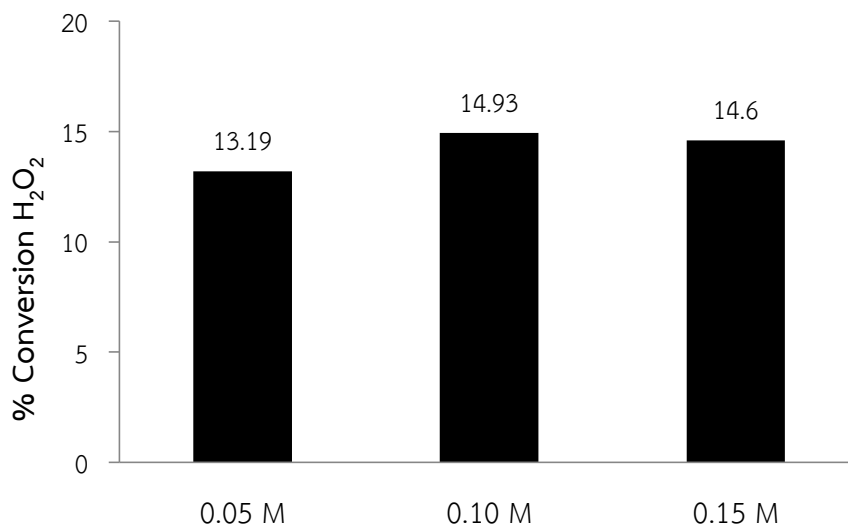
และเมื่อพิจารณากรณีสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตพบว่า มีค่า $\% \text{H}_2\text{O}_2$ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลมากกว่าสารละลายชนิดอื่นๆ เมื่อย้อนกลับไปพิจารณาในส่วนความสามารถการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ พบว่าการละลายของเบนซีนในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต มีค่าการละลายที่จุดสมดุลใกล้เคียงกับน้ำบริสุทธิ์แต่ให้ค่าความสามารถการละลายสูงกว่าน้ำบริสุทธิ์ และมีอัตราการละลายที่สูงกว่าน้ำบริสุทธิ์แต่ก็ใกล้เคียงกัน ดังนั้นหากที่อุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำอาจจะไม่สูงขึ้นมากเกินไปจนเบนซีนเข้าไปแย่งการเกาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนสารละลาย

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถที่จะเข้าไปเกาะได้ จึงทำให้ค่า $\%H_2O_2$ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล มีค่าสูงขึ้นจากน้ำบริสุทธิ์และมีค่าสูงกว่าสารละลายกรดไนตริกและสารละลายกรดอะซิติก

ผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากในสวนทฤษฎีกลไกแลงเมียร์-อินเซลวูด ถ้าการเกิดปฏิกิริยามีสารตั้งต้น 2 ชนิด คือ A และ B และปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด ปฏิกิริยาจึงจะสามารถเกิดได้ และถ้าหากมีโมเลกุลของสารตั้งต้นชนิด A ที่แข่งขันเพื่อจะลงบนตำแหน่งที่พื้นผิวได้สำเร็จมากขึ้นๆ จะมีโมเลกุลของสารตั้ง B เพียงเล็กน้อยที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยลงเนื่องจากมีโมเลกุล B ที่ถูกดูดซับไม่เพียงพอ และจากธรรมชาติของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1 ที่ชอบสารที่ไม่มีขั้วมากกว่าสารที่มีขั้ว ดังนั้นจากผลการศึกษาการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิห้อง แต่ในการทำปฏิกิริยาทำที่อุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นจึงทำให้สารละลายที่มีปริมาณของเบนซีนที่ละลายในเฟสน้ำมากเกินไปจนเกิดการดูดซับที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป จนทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถที่จะดูดซับได้มากพอที่จะทำปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้นได้ตามการละลายของเบนซีน

จากผลการศึกษาปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนที่สารละลายกรด/เกลือและน้ำบริสุทธิ์ พบว่า ปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายเฟสน้ำที่ใช้เพียงน้ำบริสุทธิ์ เบนซีนสามารถละลายเข้าสู่เฟสน้ำได้น้อย เบนซีนจึงดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย ในขณะที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถดูดซับได้มากกว่า การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้น้อย ในส่วนของสารละลายกรดไนตริกและกรดอะซิติก เบนซีนสามารถละลายเข้าสู่เฟสน้ำได้มากเกินไป เบนซีนจึงดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากเกินไป ในขณะที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถดูดซับได้น้อยกว่า การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้น้อยแต่มากกว่าน้ำบริสุทธิ์ และในส่วนของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรดจะทำให้เบนซีนสามารถละลายเข้าสู่เฟสน้ำที่ไม่มากจนเกินไป เบนซีนจึงดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในปริมาณใกล้เคียงกันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้มากกว่าสารละลายชนิดอื่นๆที่กล่าวมา

ดังนั้นจึงมีการศึกษาปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนในสารละลายกรดไนตริก ซึ่งเป็นสารละลายที่ทำให้เบนซีนสามารถละลายในเฟสน้ำได้มากเกินไป และสารละลายแอมโมเนียมไนเตรด ซึ่งเป็นสารละลายที่ทำให้เบนซีนสามารถละลายในเฟสน้ำได้ไม่มากไม่น้อยเกินไป ที่ความเข้มข้นต่างกัน เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นที่ต่างกัน ที่ทำให้ความสามารถการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำที่ต่างกัน ต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล



ภาพที่ 4.7 ค่าร้อยละของ H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

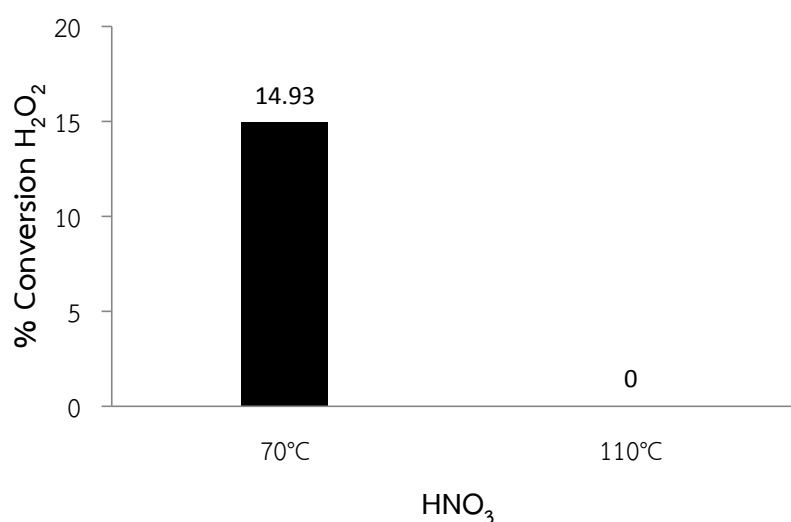
สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.01 mol

ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไททาเนียมซิลิกาไลท์ - 1

สารละลาย : HNO₃ ที่ความเข้มข้น 0.05, 0.10 และ 0.15 mol/L ปริมาตร 120 ml

กราฟภาพที่ 4.7 เป็นการแสดงผลของการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกที่ต่างกัน จากการศึกษาพบว่าที่ความเข้มข้น 0.10 mol/L จะให้ %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลมากขึ้นเล็กน้อยจากที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก 0.05 mol/L และเมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกระหว่าง 0.10 mol/L และ 0.15 mol/L พบว่าค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ฟินอลมีค่าที่ใกล้เคียงจนเกือบจะเท่ากัน ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าที่ความเข้มข้น 0.10 mol/L ของสารละลายกรดไนตริก ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C เบนซีนเริ่มมีการละลายมากเกินไปในเฟสน้ำจนทำให้เบนซีนไปแย่งเกาะบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป ดังจะเห็นที่ความเข้มข้น 0.15 mol/L การเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับ 0.10 mol/L และจากการศึกษาพบว่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลมีตัวเลขที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันทั้ง 3 ความเข้มข้น อาจเป็นผลจากที่ค่าการละลายของเบนซีนที่ความเข้มข้นที่ต่างกันตามที่ศึกษามีค่าห่างกันเล็กน้อย แต่เมื่อดูลักษณะแนวโน้มจะมีค่าแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น แต่ค่าความสามารถการละลายของเบนซีนนั้นมีความใกล้เคียงกัน จึงอาจทำให้การทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนเกิดใกล้เคียงกัน

จึงพิจารณาที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า 70°C แนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาควรจะค่าที่ต่ำลงไปอีกจากเหตุผลของความสามารถของการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำที่มากขึ้น เพราะจะทำให้เบนซีนเข้าไปเกาะบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยายิ่งมากขึ้น โอกาสที่ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้ามาเกาะบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยลง จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นสามารถแสดงผลได้ดังภาพที่ 4.8



ภาพที่ 4.8 ค่าร้อยละของ H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ 100°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.01 mol

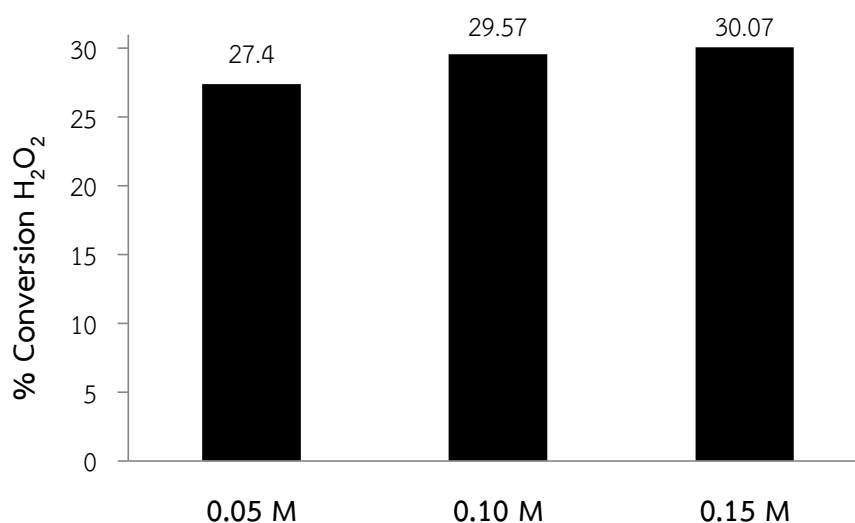
ตัวเร่งปฏิกิริยา : โททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1

สารละลาย : HNO₃ ที่ความเข้มข้น 0.10 mol/l ปริมาตร 120 ml

จากกราฟภาพที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 110°C ค่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลมีค่าเท่ากับ 0 คือไม่มีการเกิดผลิตภัณฑ์ฟินอลเลยซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นความสามารถในการละลายของเบนซีนยิ่งมากขึ้น ทำให้เบนซีนมากจนปกคลุมผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหมด ทำให้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ จึงทำให้ไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้

จากผลดังกล่าว การที่อัตราการละลายของเบนซินที่มาก ทำให้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของเบนซินในเฟสน้ำมีค่าสูงขึ้น ทำให้เบนซินที่จุดสมดุลมีความเข้มข้นมากเกินไปจนทำให้เกิดปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ดี หรืออาจไม่เกิดเลยหากเบนซินละลายมากจนเกินไประดับนั้นจึงควรมีจุดที่เบนซินสามารถละลายได้ดีในระดับที่ทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้ และมีค่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลสูงขึ้น จึงมาพิจารณาที่สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จากผลการศึกษาที่มี %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล มีค่าสูงกว่าน้ำบริสุทธิ์และมีค่ามากที่สุดในสารละลายทั้ง 3 ชนิด ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C จากการพิจารณาความสามารถของการละลายของเบนซินในเฟสน้ำและอัตราการละลายของเบนซินในเฟสน้ำที่อุณหภูมิห้องของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับน้ำบริสุทธิ์ แต่มีค่าสูงกว่าน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าการที่สารละลายในเฟสน้ำมีการใช้สารละลายแอมโมเนียมไนเตรตทำให้การละลายที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นจากอุณหภูมิห้องมีการละลายอยู่ในระดับที่ไม่มากจนเกินไป โดยพิจารณาจากอัตราการละลายของเบนซินในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่อุณหภูมิห้อง การเกิดปฏิกิริยาจึงสามารถที่จะช่วยให้ดำเนินไปข้างหน้าได้ดีมากขึ้น

จากผลการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องนั้น การเกิดปฏิกิริยาในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จะให้ค่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลที่สูง ดังนั้นเมื่อย้อนกลับไปจากผลการศึกษาเรื่องความเข้มข้นที่ต่างกันของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตพบว่า ที่ความเข้มข้นต่างกันของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตการละลายของเบนซินในเฟสน้ำจะให้แนวโน้มของเบนซินละลายในเฟสน้ำสูงขึ้น ดังนั้นจึงมีการศึกษาในส่วนของปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซินที่ความเข้มข้นแตกต่างกันของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต และจากผลการศึกษาพบว่า ที่ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่เพิ่มขึ้น ทำให้การเกิดปฏิกิริยา %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลมีแนวโน้มมากขึ้นเช่นเดียวกัน ตามแนวโน้มของค่าการละลาย ซึ่งค่าร้อยละมีตัวเลขที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน เนื่องจากเมื่อพิจารณาในส่วนของค่าความสามารถในการละลายของเบนซินในเฟสน้ำของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตพบว่าทั้ง 3 ความเข้มข้นมีค่าความสามารถในการละลายที่ไม่ต่างกันมาก แต่เมื่อพิจารณาแนวโน้มจะพบว่ามีแนวโน้มที่มากขึ้น โดยผลของ %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แสดงดังภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.9 ค่าร้อยละของ H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

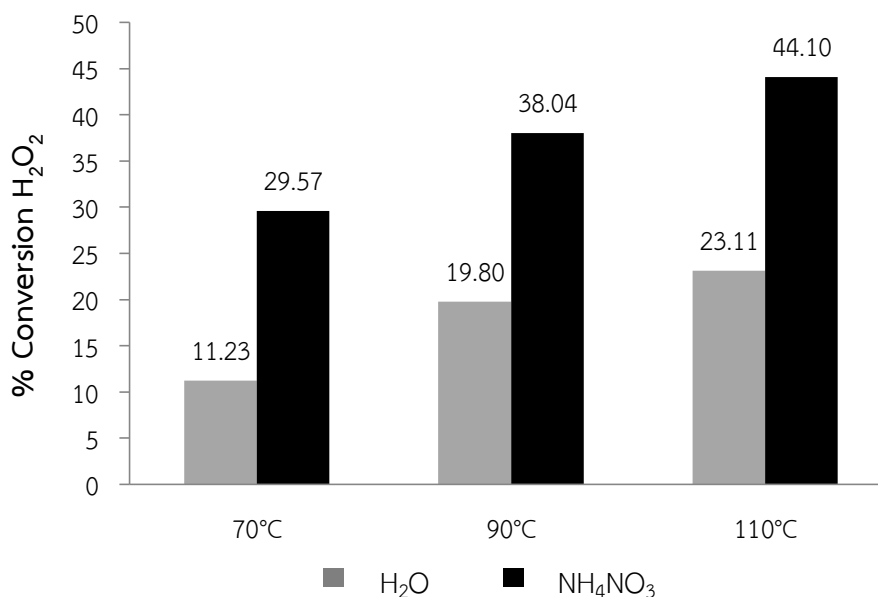
สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.01 mol

ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1

สารละลาย : NH₄NO₃ ที่ความเข้มข้น 0.05, 0.10 และ 0.15 mol/l ปริมาตร 120 ml

จากการที่ความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จึงยังไม่สามารถแสดงให้เห็นได้ชัดเจนถึงผลของปริมาณของเบนซีนที่มากขึ้นที่ยังคงทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ จึงศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 90°C และ 110°C เพื่อเพิ่มปริมาณการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ จากการศึกษาพบว่า การเกิดปฏิกิริยายังคงเพิ่มขึ้นความสามารถของเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 ค่าร้อยละของ H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C, 90°C และ 100°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.01 mol

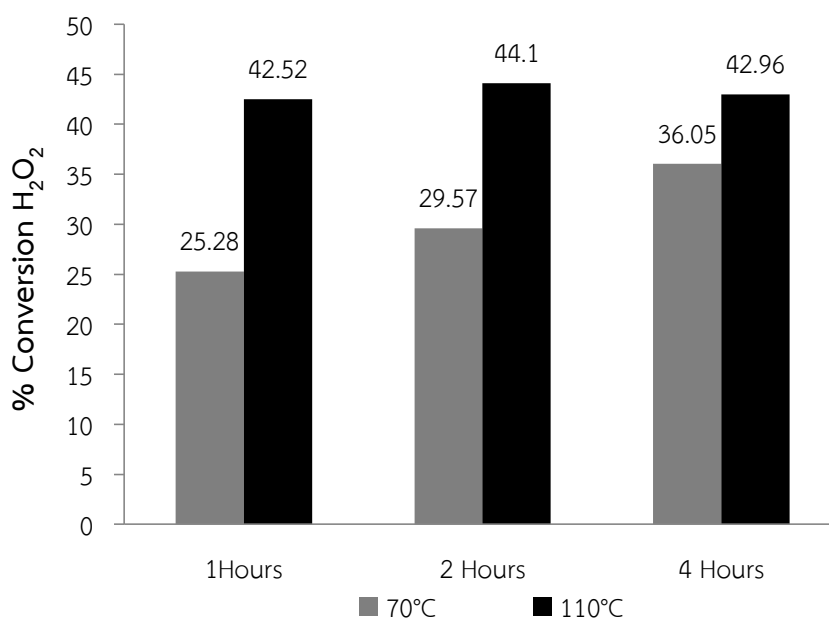
ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1

สารละลาย : H₂O และ NH₄NO₃ ที่ความเข้มข้น 0.10mol/l ปริมาตร 120 ml

จากกราฟภาพที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา สามารถทำให้เบนซีนละลายในเฟสน้ำได้มากขึ้น และจากอัตราการละลายที่ศึกษาที่อุณหภูมิห้อง ที่ไม่สูงนักและมีค่าใกล้เคียงกับน้ำบริสุทธิ์ของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จึงน่าจะทำให้ที่อุณหภูมิสูงเป็นการละลายในปริมาณที่ไม่มากเกินไปจนทำให้เบนซีนไปปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนหมด จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาดำเนินต่อไปได้และได้ค่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำบริสุทธิ์ จากที่ความสามารถในการละลายและอัตราการละลายที่มีค่าใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิห้องพบว่าที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นน้ำบริสุทธิ์ มี %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลได้มากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีแนวโน้มเดียวกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต แต่ในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตให้ค่าที่สูงกว่าซึ่งเป็นไปทางเดียวกันกับผลของการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำที่อิมิตัวตามที่ได้ศึกษาไว้

4.4 การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีน

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 4.3 เป็นการศึกษาที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ดังนั้นหากมีการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นหรือไม่ จึงได้มีการศึกษาในส่วนของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรดที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผลการศึกษาได้แสดงดังภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.11 ค่าร้อยละของ H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 70°C และ 110°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1,2 และ 4 ชั่วโมง

สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.01 mol

ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไททาเนียมซิลิกาไลต์ - 1

สารละลาย : NH₄NO₃ ที่ความเข้มข้น 0.10 mol/l ปริมาตร 120 ml

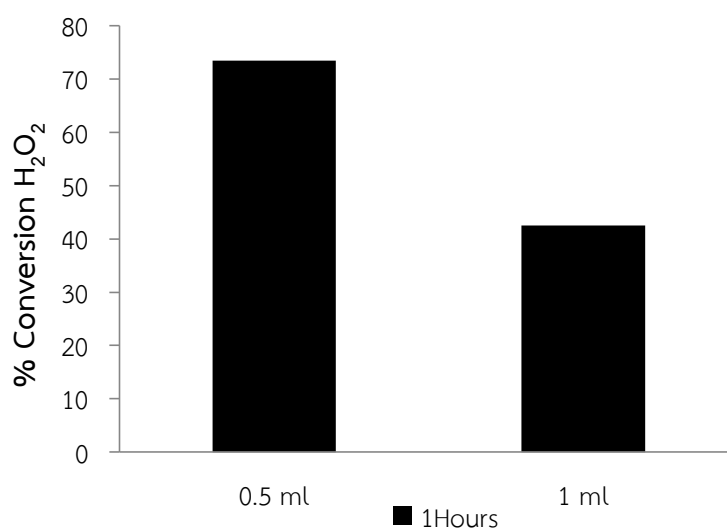
จากภาพที่ 4.11 พบว่าที่อุณหภูมิ 70°C การเกิดปฏิกิริยาจะดำเนินไปข้างหน้าต่อไปได้ เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110°C พบว่ามี %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอลค่อนข้างคงที่ ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้ตั้งแต่หลังการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมง จากการหาค่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล เป็นการวัดปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์ที่เกิดจากเบนซีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่พบมีเพียง ฟินอล ดังนั้น

จากผลของการทำปฏิกิริยาที่เวลามากขึ้นและที่อุณหภูมิ 110°C สาเหตุใดจึงทำให้ %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล มีค่าค่อนข้างคงที่ ในขณะที่อุณหภูมิ 70°C มีการเพิ่มขึ้นของ %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล จึงมีข้อสมมติฐานสำหรับผลดังกล่าว คือ

1. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อาจมีการสลายตัวไปหมด จากผลของอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากอัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะสูงขึ้นเป็นสองเท่า เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิทุกๆ 10°C (Arkema 2011)
2. กรณีที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ยังคงเหลืออยู่ในระบบ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพจนไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้ต่อ
3. เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารอินทรีย์ที่เกาะติดอยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไม่ละลายในเอทานอลที่ใช้เพื่อประสานเฟส และจากผลของปฏิกิริยาข้างเคียงนี้ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์หมดไปจากระบบ

จากข้อสมมติฐานข้อที่ 1 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อาจมีการสลายตัวไปหมดหลังจากการทำปฏิกิริยาไปได้ 1 ชั่วโมง ดังนั้นจากสมมุติฐานดังกล่าวจึงมีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.005 mol เพื่อศึกษาในส่วนของการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีการสลายตัวจริงหรือไม่ตามข้อสมมติฐาน ซึ่งจากการศึกษาพบว่า เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.005 mol ค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ให้ค่าที่สูงกว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.010 mol เข้าทำปฏิกิริยา ดังแสดงภาพที่ 4.12 จากกราฟสามารถสรุปได้ว่าจากการเปลี่ยนเป็นไปที่คงที่ตั้งแต่การทำปฏิกิริยาที่เวลาการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงนั้น ไม่ได้เป็นสาเหตุมาจากการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

และจากข้อสมมติฐานข้อที่ 3 จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันโดยวิธี FT-IR เนื่องจากอาจมีสารอินทรีย์หลงเหลือติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่าไม่มีสารอินทรีย์ติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงยังไม่สามารถสรุปได้ว่าเหตุใดทำไมที่อุณหภูมิสูงการเกิดปฏิกิริยาจึงหยุดการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงแรก



ภาพที่ 4.12 ค่าร้อยละของ H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

สภาวะการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 110°C ความดัน 2 bar และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 4 ชั่วโมง

สารตั้งต้น : เบนซีน 0.10 mol และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.005 mol

ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไททานเนียมซิลิกาไลต์ - 1

สารละลาย : NH₄NO₃ ที่ความเข้มข้น 0.10 mol/l ปริมาตร 120 ml

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงผลของไอออน (ไฮโดรเจนไอออน ไนเตรตไอออน และแอมโมเนียมไอออน) และความเข้มข้นของไอออน (ความเข้มข้นของสารละลาย 0.05 mol/L, 0.10 mol/L และ 0.15 mol/L) ต่อความสามารถในการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำ และต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยผลจากการศึกษาสามารถสรุปได้ดังข้อที่ 5.1 และจะกล่าวถึงข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยนี้ในหัวข้อ 5.1

5.1 สรุปผลการวิจัย

- ก. การเติมไอออนเพิ่มเข้าไปในสารละลายเฟสน้ำ จะช่วยทำให้ความเข้มข้นอิมตัวของเบนซีนในเฟสน้ำสูงขึ้น โดยการเติมไอออนเข้าไปจะช่วยให้แรงพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุลน้ำนั้นอ่อนแรงลงและแตกออกจากกัน โดยไอออนที่ส่งผลต่อแรงพันธะไฮโดรเจนจากมากไปน้อย ดังนี้ ไฮโดรเจนไอออน ไนเตรตไอออน แอมโมเนียมไอออน
- ข. อัตราการละลายและความเข้มข้นอิมตัวของเบนซีนในเฟสน้ำ ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิไลซ์ของเบนซีนไปเป็นฟินอล โดยสารละลายเฟสน้ำที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน สารละลายแอมโมเนียมไนเตรต จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุด
- ค. การละลายที่ความเข้มข้นมากเกินไปของเบนซีนจากผลของอัตราการละลายและความเข้มข้นอิมตัว จะส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้น้อย เนื่องจากผลของธรรมชาติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขอบดูดซับในส่วนของสารชนิดที่ไม่มีขั้วมากกว่าสารชนิดที่มีขั้ว การที่มีเบนซีนมากเกินไปจนทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาปกคลุมไปด้วยเบนซีน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้ามาอยู่ที่ผิวของตัวเร่งได้น้อย การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้น้อย

- ง. ปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดเข้ามาอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมกัน ตามทฤษฎีของแลงเมียร์ – อินเซลวูด เมื่อโมเลกุล A แข่งขันเพื่อจะลงบนตำแหน่งที่พื้นผิวได้สำเร็จมากขึ้นๆจะมีโมเลกุล B เพียงเล็กน้อยที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว ปฏิกิริยาจะเกิดช้าลง เนื่องจากมีโมเลกุล B ที่ถูกดูดซับไม่เพียงพอ

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ก. ศึกษาในส่วนของสารละลายชนิดอื่น ที่จะให้ชนิดไอออนที่ต่างออกไปจากที่ได้ศึกษามา เพื่อหาสารละลายที่ทำให้เพิ่มการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์
- ข. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนปเป็นฟินอลที่ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรดที่มากขึ้นจากความเข้มข้น 0.01 mol/l
- ค. ศึกษาการการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

รายการอ้างอิง

Arkema (2011). Hydrogenperoxide. Puteaux, Arkemagroup.

Balducci, L., D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, R. Tassinari and R. Ungarelli (2003). "Direct Oxidation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide over a Modified Titanium Silicalite." Angewandte Chemie International Edition 42(40): 4937-4940.

Barbera, D., F. Cavani, T. D'Alessandro, G. Fornasari, S. Guidetti, A. Aloise, G. Giordano, M. Piumetti, B. Bonelli and C. Zanzottera (2010). "The control of selectivity in benzene hydroxylation catalyzed by TS-1: The solvent effect and the role of crystallite size." Journal of Catalysis 275(1): 158-169.

Bengoa, J. F., N. G. Gallegos, S. G. Marchetti, A. M. Alvarez, M. V. Cagnoli and A. A. Yeramian (1998). "Influence of TS-1 structural properties and operation conditions on benzene catalytic oxidation with H₂O₂." Microporous and Mesoporous Materials 24: 163-172.

Cavani, F., G. Centi, S. Perathoner and F. Trifiro (2009). Principles, Tools and Industrial Examples. Weinheim, Wiley-VCH.

Chammingkwan, P., W. Hoelderich, T. Mongkhonsi and P. Kanchanawanichakul (2009). "Hydroxylation of benzene over TS-PQ™ catalyst." Applied Catalysis A: General 352(1): 1-9.

CIEC (2013). Phenol. The essential chemical industry. U. o. York.

Enipolimerieuropa, C. (2007). "Titanium silicalite (TS-1) zeolite based proprietary catalyst." Retrieved 1 Nov, 2013, from http://www.eni.com/en_IT/attachments/azienda/attivitastrategie/petrolchimica/licensing/TS1-flyer-lug09.pdf.

Grossfield, A., P. Ren and J. W. Ponder (2003). "Ion solvation thermodynamics from simulation with a polarizable force field." Journal of the American Chemical Society 125(50): 15671-15682.

IEAT. (2013). "โครงการโรงงานผลิตสารฟีนอล (ส่วนขยาย ครั้งที่ 2)." from <http://www.ieat.go.th/ehia/default/viewDetailMenu/project/18/id/174>.

Jess, A. and P. Wasserscheid (2013). Chemical Technology: An Integral Textbook, John Wiley & Sons.

Kasemsukphaisan, N. (2009). Effect of acidity of solution on reaction between toluene and hydrogen peroxide over TS-1 catalyst. Master, Chulalongkorn university.

Kumar, R., P. Mukherjee and A. Bhaumik (1999). "Enhancement in the reaction rates in the hydroxylation of aromatics over TS-1/H₂O₂ under solvent-free triphase conditions." Catalysis Today 49(1-3): 185-191.

LESA. (2007). "สมบัติของน้ำ." Retrieved 07 Dec, 2013.

Manosak, R. (2011). Effect of ions on the hydroxylation of benzene to phenol by hydrogen peroxide over TS-1 catalyst. Master, Faculty of Engineering Chulalongkorn University.

Masumoto, Y.-k., R. Hamada, K. Yokota, S. Nishiyama and S. Tsuruya (2002). "Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by vanadium catalysts in aqueous solvent with high acetic acid concentration." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 184(1): 215-222.

Mitpapan, S. (2011). "Benzene hydroxylation by hydrogen peroxide at elevated temperature over titanium silicalite-1 catalyst." Pathumwan Institute of technology 2 5-10.

Sakullimcharoen, S., P. Manit and T. Mongkhonsi (2008). "Catalytic activity of TS-1 on the hydroxylation of benzene and toluene with hydrogen peroxide in a bubble reactor." CHIANG MAI JOURNAL OF SCIENCE 35(1): 163-170.

Stepanenko, T. (2011). Emission reduction of pollutants in the petrochemical industry. D. o. C. E. a. Architecture. Ukraine, Donbas National Academy Ukraine.

Widiarti, N., R. Ediati, H. Fansuri and D. Prasetyoko (2011). "PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF CuO/TS-1 ON BENZENE HYDROXYLATION REACTION." PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF CuO/TS-1 ON BENZENE HYDROXYLATION REACTION.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิริกาไลต์ - 1 (TS-1)

ไททาเนียมซิริกาไลต์ - 1 หรือเรียกว่า TS - 1 มีลักษณะเป็นผลึก จัดอยู่ในประเภทตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซีโอไทด์ (Zeotype) ซึ่งประกอบด้วยไททาเนียมเตตระออกไซด์(TiO_4) และซิลิคอนเตตระออกไซด์ (SiO_4) มีการเรียงตัวเป็นลักษณะโครงสร้างแบบ MFI เนื่องจากโครงสร้างไททาเนียมซิริกาไลต์ แสดงเป็นลักษณะสามมิติ จะมีช่องว่างของโมเลกุลขนาด 5.1-5.6 อังสตรอม

ไททาเนียมซิริกาไลต์ - 1 เป็นตัวเร่งชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมากชนิดหนึ่ง เนื่องจากเป็นสารที่ให้ประสิทธิภาพสูง โดยเฉพาะปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไวและสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ได้ เช่น เบนซีน โทลูอิน เป็นต้น โดยสารอินทรีย์ทำปฏิกิริยากับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง และจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีผลิตภัณฑ์ร่วม คือ น้ำ

ไททาเนียมซิริกาไลต์ - 1 ที่มีประสิทธิภาพสูงนั้น เกิดจากความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของไททาเนียมอะตอม (Ti) ซึ่งมีความว่องไว ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ แต่ถ้าโมเลกุลเป็น TiO_2 ซึ่งเป็นลักษณะเฟสอะนาเทส (Anatase phase) ซึ่งจะไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Enipolimerieuropa 2007)

(Barbera, Cavani et al. 2010) ศึกษาผลของขนาดผลึก ตัวทำละลาย และตัวทำละลายร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิริกาไลต์ -1 ต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซีไลซ์ของเบนซีนแบบใช้ตัวทำละลายและไม่ใช้ตัวทำละลาย จากการศึกษาพบว่าผลึกที่มีขนาดเล็กจะสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์หลักได้มากกว่าผลึกที่มีขนาดใหญ่

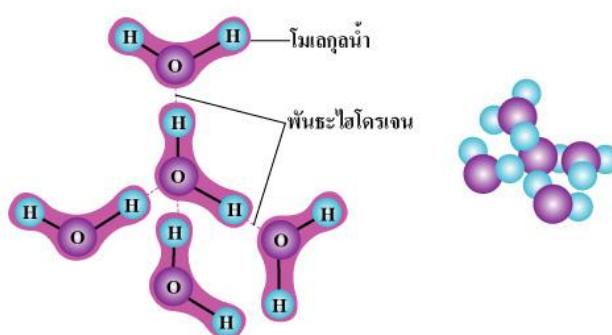
(Widiarti, Ediati et al. 2011) รายงานว่า CuO/TS-1 และ TS-1 มีโครงสร้างตามแบบ MFI เหมือนกัน โดยที่ CuO/TS-1 เตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation) และ TS-1 เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และจากการศึกษาพบว่า CuO/TS-1 ไม่ได้ส่งผลต่อคุณสมบัติและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงและเพิ่มในส่วนของกรดลิวอิส (Lewis acid) และจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามี CuO อยู่ในโครงสร้างทำให้มี Cu^+ ซึ่งทำให้ส่วนของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 70°C จะทำให้ได้ค่าการเกิดฟินอลสูงสุด คือ 75.7% โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ $1\%\text{CuO/TS-1}$

ภาคผนวก ข ผลของไอออนต่อโมเลกุลของน้ำ

ข.1 โครงสร้างโมเลกุลของน้ำ

โครงสร้างโมเลกุลของน้ำประกอบไปด้วยออกซิเจน 1 อะตอม และไฮโดรเจน 2 อะตอม โดยทำพันธะโควาเลนต์ สภาพขั้วของโมเลกุลน้ำจะมีขั้ว 2 ขั้ว เนื่องจากอะตอมของออกซิเจนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) มากกว่าไฮโดรเจน โดยที่อะตอมของไฮโดรเจนจะเป็นความเป็นขั้วบวกเล็กน้อย ขณะที่อะตอมของออกซิเจนจะมีความเป็นขั้วลบเล็กน้อย และเนื่องจากโมเลกุลของน้ำการกระจายของประจุไม่สมดุลพันธะระหว่างออกซิเจนและไฮโดรเจนจึงไม่เป็นเส้นตรง และมีการกระจายของประจุรอบๆ โมเลกุลของน้ำ เป็นมุมที่ใกล้เคียงกับมุมเตตระฮีดรัลคือ 105 องศา ความยาวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับออกซิเจนอะตอมคือ 0.096 นาโนเมตร

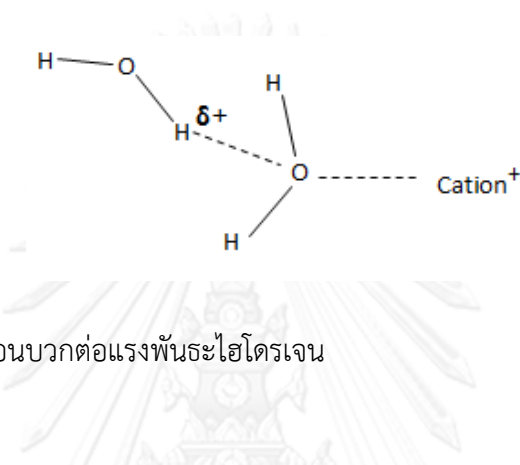
จากผลของการมีขั้วของน้ำและการกระจายประจุแบบเตตระฮีดรัล ส่งผลให้แต่ละโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในสถานะของเหลวและของแข็ง สามารถยึดเกาะกับน้ำได้อีก 4 โมเลกุลด้วยพันธะไฮโดรเจนเกิดการเรียงตัวเป็น 3 มิติ ในรูปแบบเตตระฮีดรัล ในกรณีที่น้ำอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลว บางครั้งอาจมีจำนวนโมเลกุลของน้ำที่จับกันด้วยพันธะไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น พันธะไฮโดรเจนมีพลังงาน 2-40 กิโลจูล/โมล ซึ่งมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพันธะโควาเลนต์ระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจน ซึ่งมีค่าถึง 335 กิโลจูล/โมล แต่เนื่องจากมีโมเลกุลของน้ำยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนจำนวนมาก จึงทำให้น้ำมีสมบัติแตกต่างจากสารอื่นที่น้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันค่อนข้างมาก (LESA 2007)



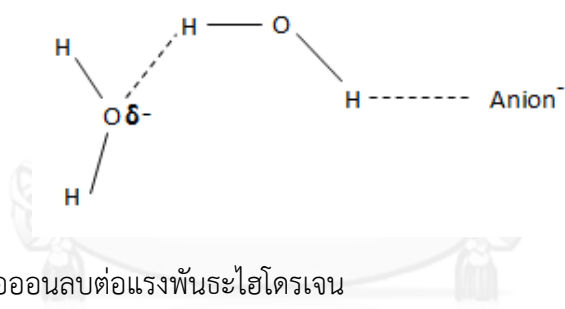
ภาพที่ ข.1 โครงสร้างโมเลกุลของน้ำ

ข.2 ผลของไอออนต่อโมเลกุลของน้ำ

น้ำเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว 2 ขั้ว ดังนั้นหากมีไอออนบวกหรือไอออนลบเข้ามาในเฟสน้ำ ไอออนดังกล่าวย่อมมีผลต่อโมเลกุลของน้ำ โดยไอออนจะเข้าไปทำให้พันธะไฮโดรเจนของน้ำอ่อนลง และยังส่งผลต่อความหนืดของน้ำด้วย โดยที่ถ้าเป็นแคทไอออนจะเข้าไปทำให้พันธะไฮโดรเจนตรงระหว่างตัวรับและตัวให้อิเล็กตรอนอ่อนแรงลง และอาจทำให้พันธะไฮโดรเจนนั้นถูกทำลายได้ (Grossfield, Ren et al. 2003)



ภาพที่ ข.2 ผลของไอออนบวกต่อแรงพันธะไฮโดรเจน



ภาพที่ ข.3 ผลของไอออนลบต่อแรงพันธะไฮโดรเจน

ภาคผนวก ค

กลไกแลงเมียร์ – อินเซลวูด (Langmuir-Hinshelwood mechanism)

ค.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) สารที่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโฮโมจีเนียส (Homogeneous catalysis)

สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา จะปรากฏอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน (ผสมผสานเป็นเนื้อเดียวกัน)

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous catalysis)

ปฏิกิริยาที่ถูกเร่งจะปรากฏอยู่ที่เส้นแบ่ง (Boundary) ระหว่าง 2 วัฏภาค (โดยปกติจะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งที่เป็นของแข็ง (Solid catalyst))

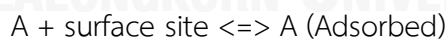
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เอนไซม์ (Enzyme catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการใช้เอนไซม์

โดยในงานวิจัยนี้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous catalysis) การเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของของแข็ง (Solid surface) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งจะดูดซับโมเลกุลจากวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว ลงบนพื้นผิวของมันซึ่งเป็นตำแหน่งที่โมเลกุลจะทำปฏิกิริยากัน

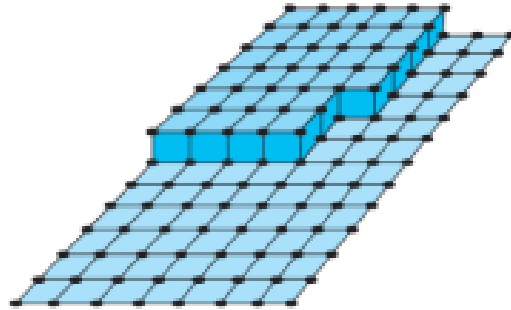
ค.2 ทฤษฎีแลงเมียร์ของการดูดซับ (The Langmuir Theory of Adsorption)

ในทฤษฎีนี้ กระบวนการที่พิจารณา คือ



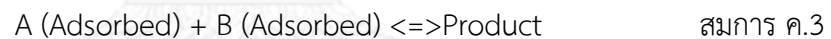
สมการ ค.1

สมมติว่า มีเพียงชั้นเดียว (Monolayer) ของโมเลกุลที่สามารถถูกดูดซับบนตำแหน่งที่พื้นผิว (Surface sites) ตำแหน่งเหล่านี้อาจรวมทั้งหมดของอะตอมของพื้นผิวของแข็ง หรืออาจเป็นเพียงส่วนบกพร่องที่พื้นผิว (Surface imperfections) เช่น สเต็ป (Step) ระหว่าง 2 ชั้นอะตอม ดังแสดงในภาพที่ ค.1

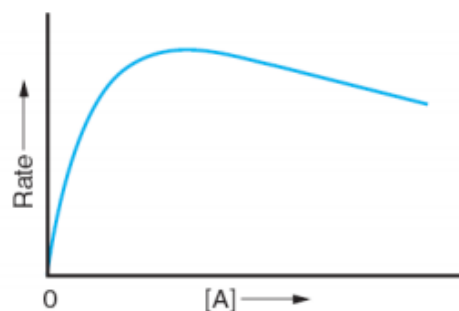


ภาพที่ ค.1 ตำแหน่งที่เป็นจุดมคติบนผิวของของแข็ง

สำหรับกรณีที่มีสาร 2 ชนิด (two substances) ทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกันที่พื้นผิวของของแข็ง ถ้าสารทั้ง 2 สารตั้งต้นถูกดูดซับและ 1 ในสารตั้งต้นสามารถเคลื่อนย้ายไปได้อย่างรอบๆบนพื้นผิว ปฏิกิริยาระหว่าง 2 โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะสามารถเกิดขึ้นได้ กลไกนี้จะถูกเรียกว่า กลไกแลงเมียร์ – ฮินเชลวูด นั่นคือ



จากสมการทั้ง 3 สมการ สามารถแสดงกราฟของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันของ [A] สำหรับค่า [B] ที่กำหนดให้คงที่



ภาพที่ ค.2 การพลอตกราฟระหว่างอัตราของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง: $A+B \rightarrow \text{Products}$

เป็นฟังก์ชันของ [A] โดยที่ [B] คงที่

- ถ้าค่าของ $[A]$ น้อย อัตราจะเป็นปฏิกิริยากับ $[A]$ แต่เมื่อ $[A]$ ถูกทำให้เพิ่มขึ้น อัตราจะผ่านจุดสูงสุด (Maximum) แล้วตกลงมา โดยจะเป็นปฏิกิริยากับ $1/[A]$ ถ้าค่าของ $[A]$ มาก
- เหตุผลทางกายภาพสำหรับการลดลงก็คือ เมื่อโมเลกุล A แข่งขันเพื่อจะลงบนตำแหน่งที่พื้นผิวได้สำเร็จมากขึ้นๆจะมีโมเลกุล B เพียงเล็กน้อยที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว ปฏิกิริยาจะเกิดช้าลง เนื่องจากมีโมเลกุล B ที่ถูกดูดซับไม่เพียงพอ (Jess and Wasserscheid 2013)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ง

การเตรียมค่ามาตรฐานของแก๊สโครมาโทกราฟและกราฟมาตรฐาน

ในส่วนของภาคผนวก ง จะกล่าวถึงการเตรียมตัวอย่างมาตรฐาน การคำนวณความเข้มข้นของสารมาตรฐาน และกราฟมาตรฐาน

ง.1 การเตรียมสารมาตรฐาน

ง.1.1 สารละลายมาตรฐานเบนซีน

นำเบนซีนที่เป็นของเหลวจำนวนหนึ่ง ชั่งหาน้ำหนักของเบนซีนด้วยเครื่องชั่งที่ความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง จดบันทึกน้ำหนักของเบนซีน จากนั้นใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml และนำโทลูอีนที่เป็นของเหลวตวงใส่เพิ่มเข้าไปให้ครบปริมาตร 10 ml ได้สารละลายเจือจางของเบนซีน

ง.1.2 สารละลายมาตรฐานฟีนอล

นำฟีนอลที่มีลักษณะเป็นของแข็งจำนวนหนึ่ง ชั่งหาน้ำหนักของฟีนอล ด้วยเครื่องชั่งที่ความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง จดบันทึกน้ำหนักที่อ่านได้และจากนั้นใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml จากนั้นเติมน้ำบริสุทธิ์เข้าไปให้ครบปริมาตร 10 ml ได้สารละลายฟีนอล

ง.2 การคำนวณสารมาตรฐาน

การคำนวณสารมาตรฐานสามารถคำนวณได้จากน้ำหนักของสาร โดยสมการการคำนวณดังต่อไปนี้

$$\text{ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/L)} = \frac{\text{g}}{\text{มวลโมเลกุล } X \text{ ปริมาตร}} \times 1000 \quad (\text{สมการ ง.1})$$

โดย

g คือ น้ำหนักของสารมาตรฐานที่ชั่งได้ (เบนซีน หรือ ฟีนอล) หน่วยเป็น g

มวลโมเลกุล คือ มวลโมเลกุลของสาร (เบนซีน หรือ ฟีนอล) หน่วยเป็น g/mol

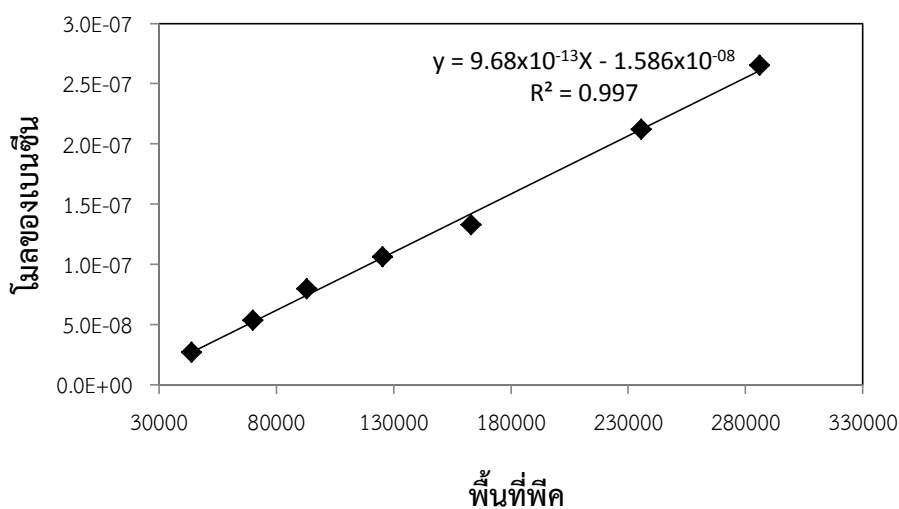
ปริมาตร คือ ปริมาตรของสารละลายทั้งหมด (ในที่นี้ใช้ 10 ml) หน่วยเป็น ml

ง.3 กราฟมาตรฐาน

เนื่องจากการทำกราฟมาตรฐานทำโดยการเปลี่ยนปริมาตรการฉีดของสารมาตรฐานเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ กราฟมาตรฐานจึงเป็นกราฟที่เทียบระหว่างจำนวนโมล และ พื้นที่พีคของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่วิเคราะห์ได้ออกมา ดังนั้นจึงต้องมีการคำนวณจำนวนโมลจากปริมาตรที่ฉีดเข้าไปวิเคราะห์ โดยสมการการคำนวณดังต่อไปนี้

$$\text{โมล (mol)} = \text{ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/L)} \times \text{ปริมาตรที่ฉีดเข้า (ml)} \quad (\text{สมการ ง.2})$$

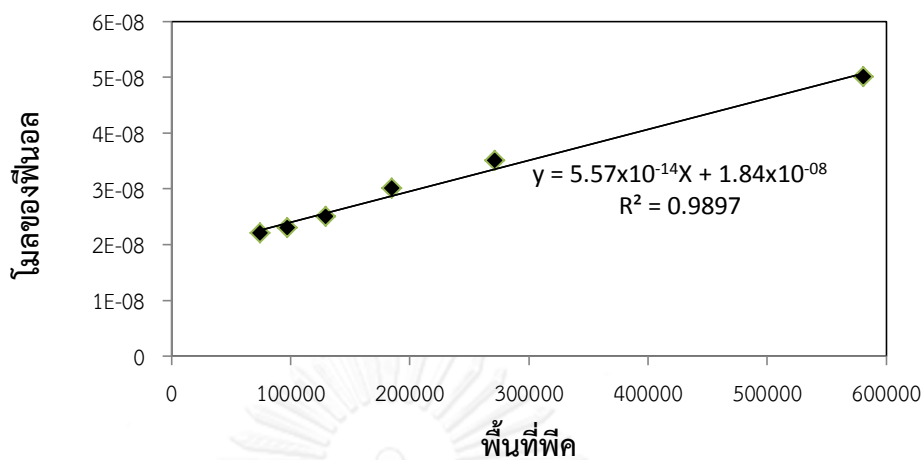
โดยในการวาดกราฟมาตรฐาน แกน X จะเป็น mol ของสารละลายและ แกน Y จะเป็นพื้นที่ของพีคที่วิเคราะห์ออกมาได้จากโครมาโทแกรมของสารละลาย โดยกราฟมาตรฐานของเบนซีนแสดงดังในภาพที่ ง.1



ภาพที่ ง.1 กราฟมาตรฐานของเบนซีน

สมการมาตรฐานของเบนซีน คือ $y = 9.68 \times 10^{-13} X - 1.586 \times 10^{-08}$ (สมการ ง.3)

โดย y คือ โมลของเบนซีน (mol) x คือ พื้นที่พีคที่เครื่องโครมาโทแกรมวิเคราะห์ออกมาได้



ภาพที่ ง.2 กราฟมาตรฐานของฟีนอล

สมการมาตรฐานของฟีนอล คือ $y = 5.57 \times 10^{-14} X + 1.84 \times 10^{-08}$ (สมการ ง.4)

โดย y คือ โมลของฟีนอล (mol) x คือ พื้นที่พีดที่เครื่องโครมาโทแกรมวิเคราะห์ออกมาได้

ภาคผนวก จ

การคำนวณความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำ

การคำนวณหาความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสน้ำ ขั้นตอนแรกคือการคำนวณหาโมลของเบนซีนในเฟสน้ำ โดยสมการในการคำนวณหาโมลของเบนซีนในเฟสน้ำ ใช้สมการที่หาได้จากกราฟมาตรฐานของเบนซีน ได้แก่

$$\text{สมการมาตรฐานของเบนซีน คือ } y = 9.68 \times 10^{-13} X - 1.586 \times 10^{-08} \quad (\text{สมการ ง.3})$$

โดย y คือ โมลของเบนซีน (mol) ;

x คือ พื้นที่พีคที่เครื่องโครมาโทแกรมวิเคราะห์ออกมาได้

จากสมการ ง.3 จะสามารถหาค่าโมลของเบนซีนได้ จากนั้นจึงนำค่าโมลของเบนซีนที่ได้มาหาค่าความเข้มข้นของเบนซีนที่ละลายในเฟสน้ำ โดยการนำปริมาตรของสารตัวอย่างที่มีดีวิเคราะห์มาหาค่าความเข้มข้น โดยสมการในการคำนวณเป็นดังต่อไปนี้

$$\text{ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/l)} = \frac{\text{โมลของเบนซีน (mol)}}{\text{ปริมาตรของสารตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์ (l)}} \quad (\text{สมการ จ.1})$$

ภาคผนวก ฉ

การคำนวณ %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล

การคำนวณหา %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล ขั้นตอนแรกคือการคำนวณหาโมลของฟินอล โดยสมการในการคำนวณหาโมลของฟินอล ใช้สมการที่หาได้จากกราฟมาตรฐานของฟินอล ได้แก่ สมการมาตรฐานของฟินอล คือ $y = 5.57 \times 10^{-14} X + 1.84 \times 10^{-08}$ (สมการ ง.4)

โดย y คือ โมลของฟินอล (mol) ;

x คือ พื้นที่พีคที่เครื่องโครมาโทแกรมวิเคราะห์ออกมาได้

จากสมการ ง.4 จะสามารถหาค่าโมลของฟินอลได้ จากนั้นจึงนำค่าโมลของฟินอลที่ได้มาหาค่าความเข้มข้นของฟินอล โดยการนำปริมาตรของสารตัวอย่างที่ฉีดวิเคราะห์มาหาค่าความเข้มข้น โดยสมการในการคำนวณเป็นดังต่อไปนี้

$$\text{ความเข้มข้นของฟินอล (mol/L)} = \frac{\text{โมลของฟินอล (mol)}}{\text{ปริมาตรของสารตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์ (l)}} \quad (\text{สมการ ฉ.1})$$

หลังจากที่ได้ความเข้มข้นของฟินอล จึงนำความเข้มข้นที่ได้ หาจำนวนโมลของฟินอลทั้งหมด จากการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาตรรวมของสารละลายหลังการทำปฏิกิริยา (เบนซีน 8.0 ml + สารละลายเฟสน้ำ 120 ml + น้ำ 1 ml + เอทานอล 100 ml = 229 ml) ดังสมการดังต่อไปนี้

$$\text{โมลของฟินอลทั้งหมด (mol)} = \text{ความเข้มข้นของฟินอล (mol/L)} \times 229 \text{ ml} \quad (\text{สมการ ฉ.2})$$

จากสมการ ฉ.2 จะหาค่าโมลของฟินอลทั้งหมดได้ จากนั้นจึงนำค่าโมลของฟินอลที่ได้มาหาค่า %H₂O₂ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล ดังสมการต่อไปนี้

$$\%H_2O_2 \text{ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล} = \frac{\text{โมลของฟินอลที่เกิดขึ้น}}{\text{โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เริ่มต้น}} \times 100 \quad (\text{สมการ ฉ.3})$$

โดย โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เริ่มต้น มีค่าเท่ากับ 0.009819 mol

ภาคผนวก ข
ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลภาพที่ 4.3

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
น้ำ บริสุทธิ์	5	0.00206
	10	0.00490
	15	0.00748
	20	0.00976
	25	0.01042
	35	0.01114
	45	0.01027
	55	0.01249
	65	0.00894
	80	0.01017
	95	0.01153
	115	0.01224
	155	0.01091
	175	0.01143
195	0.01172	
กรดไนตริก	5	0.01752
	10	0.01827
	15	0.02458
	20	0.01899
	25	0.01766
	35	0.01881
	45	0.01822
	55	0.01703
	65	0.01761
	80	0.01953

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
กรดไนตริก	95	0.01806
	115	0.01834
	135	0.01709
	155	0.01956
แอมโมเนียมไนเตรด	10	0.00922
	15	0.01242
	20	0.01038
	25	0.01089
	35	0.01051
	45	0.01252
	55	0.01292
	65	0.01308
	80	0.01320
	95	0.01339
	115	0.01286
	135	0.01455
	155	0.01655
	175	0.01636
195	0.01565	
กรดอะซิติก	5	0.00722
	10	0.00958
	15	0.01425
	20	0.01399
	25	0.01650
	35	0.02123
	45	0.02327
	55	0.01527
	65	0.02046
	80	0.01899
	95	0.02181
	115	0.02165
	135	0.02331

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
กรดอะซิติก	155	0.01712
	175	0.02068
	195	0.02226

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลภาพที่ 4.4

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
กรดไนตริก 0.05 mol/L	5	0.01143
	10	0.01178
	15	0.01224
	20	0.01318
	25	0.01232
	35	0.01053
	45	0.01243
	55	0.01469
	65	0.01399
	80	0.01239
	95	0.01335
	115	0.01394
	135	0.01325
	155	0.01370
175	0.01267	
กรดไนตริก 0.10 mol/L	5	0.01752
	10	0.01827
	15	0.02458
	20	0.01899
	25	0.01766
	35	0.01881
	45	0.01822
	55	0.01703
	65	0.01761
	80	0.01953

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
กรดไนตริก 0.10 mol/L	95	0.01806
	115	0.01834
	135	0.01709
	155	0.01956
กรดไนตริก 0.15 mol/L	5	0.01509
	10	0.01783
	15	0.01938
	20	0.01678
	25	0.02258
	35	0.01969
	45	0.01909
	55	0.02210
	65	0.02043
	80	0.01992
	95	0.02041
	115	0.02104
	135	0.02110
	155	0.01959
175	0.02166	

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลภาพที่ 4.5

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
แอมโมเนียมไนเตรต 0.05 mol/L	5	0.00628
	10	0.00813
	20	0.00708
	25	0.00908
	35	0.01105
	45	0.01026
	55	0.01109
	65	0.01169
	80	0.01203
	95	0.00951
	115	0.00887
	135	0.01148
	155	0.01132
	175	0.01211
195	0.01148	
แอมโมเนียมไนเตรต 0.10 mol/L	10	0.00922
	15	0.01242
	20	0.01038
	25	0.01089
	35	0.01051
	45	0.01252
	55	0.01292
	65	0.01308
	80	0.01320
	95	0.01339
	115	0.01286
	135	0.01455
	155	0.01655
	195	0.01565
25	0.01593	
35	0.01769	
45	0.01525	

สารละลาย	เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของเบนซีน (mol/L)
แอมโมเนียมไนเตรต 0.15 mol/L	5	0.01131
	10	0.01636
	20	0.01422
	55	0.01532
	65	0.01756
	80	0.01601
	95	0.01710
	115	0.01912
	135	0.01748
	155	0.02052
	175	0.01828
	195	0.02071

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวเยาวลักษณ์ จันทร์แก้ว เกิดวันอาทิตย์ที่ 28 พฤษภาคม พ.ศ. 2532 สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นมัธยมตอนปลายจากโรงเรียนพระปฐมวิทยาลัย จังหวัดนครปฐม จากนั้นได้เข้า ศึกษาในระดับปริญญาตรี ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และได้ ศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY