



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาลำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมิน

Development of Catalyst for Conversion Reaction of Acetone to Cumene

นามผู้วิจัย นางสาวรัตนพร สมานประธาน

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( อาจารย์มนตรี สว่างพุกภัย, D.Phil )

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญจนา วีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมิน

Development of Catalyst for Conversion Reaction of Acetone to Cumene

โดย

นางสาวรัตนพร สมานประธาน

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2556

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

รัตนาพร สมานประธาน 2556: การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็น  
คิวมีน ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนา,  
Ph.D. 103 หน้า

โครงการวิจัยนี้เป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมีน ตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาที่ใช้เป็นโลหะคู่ Cu-Zn, Cu-Al, และ Cu-Cr ร่วมกับ Al-MCM-41 ที่ผ่านการเพิ่มความพรุนด้วยการ  
แลกเปลี่ยนไอออนกับแอมโมเนียมคลอไรด์ โดยโหลดโลหะคู่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงบน Al-MCM-41  
ด้วยเทคนิคคั่งด้วยอัตราส่วนของคู่โลหะเท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก เมื่อทดลองทำปฏิกิริยาที่ 200  
องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ที่โหลดบน Al-MCM-41 ให้ผลการ  
เกิดปฏิกิริยาไม่ดี ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนประมาณ 20 และร้อยละผลได้ของคิวมีนต่ำกว่า 10 ใน  
บรรดา 3 คู่โลหะที่ใช้ Cu-Zn ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด จึงได้ปรับรูปแบบการใช้ตัวเร่งด้วยการแยกโลหะคู่  
ออกจาก Al-MCM-41 เพื่อเอื้อในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอลให้มากขึ้น ได้  
เลือกใช้โลหะคู่ Cu-Zn เปรียบเทียบกับ Cu-Ce และ Cu-Mn โดยเตรียมโลหะคู่ด้วยเทคนิคคั่งร่วมกันทำการ  
บรรจุตัวเร่งโลหะคู่ไว้ที่เบดแรกตามด้วย Al-MCM-41 พบว่าให้ผลการเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น โดยที่คู่โลหะ Cu-Zn  
ให้ผลดีที่สุด ต่อมาได้ทดลองเปลี่ยนเทคนิคการเตรียมโลหะคู่ Cu-Zn จากการคั่งร่วมกันเป็นการคั่งก่อน  
ร่วม พบว่าได้ตัวเร่งที่มีการกระจายตัวของ Cu และ Zn ดีขึ้น มีขนาดอนุภาคเล็กลง และส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา  
ได้ร้อยละผลได้ของคิวมีนเพิ่มมากขึ้น จาก 24 เป็น 39 ในขณะที่ค่าร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนลดลงจาก  
85 เป็น 79 หลังจากทดลองทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียสด้วยชุดตัวเร่ง Cu-Zn ที่  
เตรียมจากการคั่งก่อนร่วมกับ Al-MCM-41 พบว่าที่ 250 องศาเซลเซียสให้ผลการเกิดปฏิกิริยาดีที่สุด และ  
สุดท้ายได้ทดลองเตรียมตัวเร่งโลหะคู่ Cu-Zn ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Cu:Zn แตกต่างกัน แล้วนำมาทดสอบการ  
ทำปฏิกิริยาที่ 250 องศาเซลเซียส พบว่า Cu-Zn ที่มีอัตราส่วนโดยโมล 1:1 และ 7:3 ให้ผลดีกว่าอัตราส่วนอื่นๆ  
จากผลโดยรวมของการทดลองทั้งหมด สรุปได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนอะซิโตนเป็น  
คิวมีน คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn เตรียมด้วยวิธีคั่งก่อนร่วมด้วยอัตราส่วนโดยโมล 1:1 ร่วมกับ  
Al-MCM-41 แยกตัวเร่งแยกเป็น 2 ส่วน ป้อนสารตั้งต้นด้วยอัตราเร็ว 60 ต่อชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่ 250 องศา  
เซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ สามารถเปลี่ยนอะซิโตนได้ 84 เปอร์เซ็นต์ ได้คิวมีน 36 เปอร์เซ็นต์ โดยมีค่า  
การเลือกเกิดคิวมีน 94 เปอร์เซ็นต์

ลายมือชื่อผู้ผลิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Rattapanorn Samanpratan 2013: Development of Catalyst for Conversion Reaction of Acetone to Cumene. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 103 pages.

The aim of this research is to develop catalysts for conversion reaction of acetone to cumene. The selected catalysts are bimetals of Cu-Zn, Cu-Al, and Cu-Cr and an acid catalyst, Al-MCM-41, which was increased its acidity by exchanging proton with ammonium chloride. Firstly, 20 wt. % of bimetals were loaded on the Al-MCM-41 by an incipient wetness impregnation having the weight ratio of two metals at 1:1. Then, they were used to catalyze the conversion reaction at 200 °C under atmospheric pressure. The results show that the acetone was able to be converted only 24 %, giving cumene yield below 10 %. However, among three pairs of bimetals the Cu-Zn yielded the best performance. To increase the conversion, the way to use the catalysts was modified by separating the bimetals from the Al-MCM-41. All of bimetals were prepared by a co-crystallization technique. They were packed into the reactor in the front zone for catalyzing a hydrogenation reaction of acetone to isopropanol. Then, the Al-MCM-41 was packed in the rear zone for catalyzing an alkylation of isopropanol to cumene. The obtained results show much higher conversion and yield than the first experiment. The Cu-Zn still yielded the best performance. Subsequently, the co-precipitation technique was adopted to prepare the Cu-Zn catalyst. It was found that the obtained catalyst has better elemental distribution, having smaller particle size. When it was used to catalyze the reaction at the same condition as the previous experiment, the results show that the cumene yield was increased from 24 to 39 %, while the acetone conversion was slightly decreased from 85 to 79 %. After conducting the reaction at varied temperature from 200 to 300 °C using the Cu-Zn and Al-MCM-41 catalysts, it was found that at 250 °C the maximum conversion of acetone was achieved. Finally, Cu-Zn having different Cu:Zn ratio was prepared and tested their performance for acetone conversion at 250 °C. The Cu-Zn that has the ratio of 1:1 and 7:3 exhibited the best results; however, based on cost of chemicals the 1:1 Cu-Zn should be selected for this reaction. Conclusively, the optimum condition for the conversion reaction of acetone to cumene is to use Cu-Zn prepared by co-precipitation with molar ratio of 1:1 and Al-MCM-41 as catalysts, carrying the reaction at 250 °C, space velocity 60 h<sup>-1</sup> under atmospheric pressure. By this condition, acetone can be converted 84 % yielding cumene 36 % and having selectivity of cumene 94 %.

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล คงกาญจนาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก อาจารย์ ดร.มนตรี สว่างพฤษย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.เมตตา เจริญพานิช และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัชรินทร์ ธนวรสกุล ที่ให้ความดูแลเอาใจใส่ ให้คำแนะนำ คำปรึกษาในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดการศึกษาวิจัย และช่วยตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ บริษัท พีทีที ฟินอล จำกัด ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัย ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน รวมถึงเพื่อนๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้กำลังใจ และสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมเคมี อาหาร และการเกษตร ที่ให้การสนับสนุนในด้านทุนการศึกษาและการทำวิจัย พร้อมทั้งส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแด่ บิดา มารดาและคณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่าง ๆ สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ บิดา มารดา และครอบครัวที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

รัตนาพร สมานประธาน

กุมภาพันธ์ 2556

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	36
อุปกรณ์	36
วิธีการ	39
ผลการทดลองและวิจารณ์	46
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	69
สรุปผลการทดลอง	69
ข้อเสนอแนะ	70
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	71
ภาคผนวก	76
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ AI-MCM-41	77
ภาคผนวก ข กราฟจากเทคนิค DTA/TGA	80
ภาคผนวก ค กราฟมาตรฐานของของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค XRD	83
ภาคผนวก ง การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	87
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟ	90
ภาคผนวก ฉ ตัวอย่างการคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟ	96
ภาคผนวก ช โครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์	101
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	103

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติทั่วไปของสารคิวมิน	5
2	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์ไอโซโพรพิลคิโตนจากอะซิโตนในงานวิจัยที่ผ่านมา	19
3	เปรียบเทียบค่าความจำเพาะต่อผลผลิตที่ได้จากซีโอไลต์ทั้ง 4 ชนิดในการสังเคราะห์คิวมิน	23
4	ค่าการแปลงผันของโพรพิลีน ความจำเพาะ และการกระจายตัวของ DIPB ที่อุณหภูมิต่างๆ	23
5	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn/Al-MCM-41, Cu-Al/Al-MCM-41 และ Cu-Cr/Al-MCM-41 ซึ่งมีปริมาณโลหะผสม 20 โดยน้ำหนัก	41
6	ปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทำ Elemental Mapping	52
7	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน	53
8	เปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-Zn, Cu-Mn และ Cu-Ce ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกผลึกร่วม	62
9	เปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนสารตั้งต้นที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn ร่วมกับ Al-MCM-41	64
10	เปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกผลึกร่วม และการตกตะกอนร่วม	65

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
11	เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิต่างๆ	66
12	เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตะกอนร่วม ด้วยอัตราส่วนที่ต่างกัน	68

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างโมเลกุลของควิมีน	5
2	กลไกของปฏิกิริยารีดักทีฟไอโซโพรพิเลชั่นของเบนซีนกับอะซิโตน	11
3	กราฟผลกระทบจากความดันของก๊าซไฮโดรเจนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา	21
4	โครงสร้างของ $\beta$ ซีโอไลต์	22
5	โครงสร้างสามมิติของ MCM-41	25
6	กลไกในการสังเคราะห์ MCM-41	27
7	ขั้นตอนของสารลดแรงตึงผิวในระบบทุติยภูมิ	28
8	เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed Bed Reactor	37
9	การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ควิมีน	43
10	การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Single zone packed bed	44
11	การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Two zone packed bed	44
12	XRD pattern ของ Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้	47
13	โครงสร้างรูพรุนของ Al-MCM-41 ถ่ายด้วย TEM	47
14	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn ก่อนการรีดิวซ์ (ก) เตรียมจากเทคนิคการตกผลึก (ข) เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอน	49
15	XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn จากเทคนิคการตกตะกอนหลังการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน	50
16	ภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn (ก) เตรียมจากเทคนิคการตกผลึก (ข) เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอน	50
17	ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn (ก) เตรียมจากเทคนิคการตกผลึก (ข) เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอน	51
18	Elemental Mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn จากเทคนิคการตกผลึก และตกตะกอน (ก) และ (ข) ตำแหน่ง Cu (ง) และ (จ) ตำแหน่ง Zn	51

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
19	การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41	54
20	ผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค โปรแกรมอนุกรมเพื่อศึกษาการคายออก (ก) AI-MCM-41 (ข) AI-MCM-41 ที่แลกเปลี่ยนโปรตอนแล้ว	55
21	ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิโนนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโพลดบน AI-MCM-41	57
22	ร้อยละของผลิตภัณฑ์ควิโนนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิโนนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโพลดบน AI-MCM-41	58
23	ร้อยละการแปลงผันของไอโซโพรพานอลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วย AI-MCM-41	58
24	ร้อยละของผลิตภัณฑ์ควิโนนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วย AI-MCM-41	59
25	ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิโนนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจากการตกผลึกร่วมกับ AI-MCM-41	60
26	ร้อยละของผลิตภัณฑ์ควิโนนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิโนนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจากการตกผลึกร่วมกับ AI-MCM-41	60

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ข1 TGA/DTA Curve ของ 20% Cu-Zn/Al-MCM-41	81
ข2 TGA/DTA Curve ของ 20% Cu-Cr/Al-MCM-41	81
ข3 TGA/DTA Curve ของ 20% Cu-Al/Al-MCM-41	82
ค1 XRD pattern มาตรฐานของ Al-MCM-41	84
ค2 XRD pattern มาตรฐานของ CuO	84
ค3 XRD pattern มาตรฐานของ ZnO	85
ค4 XRD pattern มาตรฐานของ Cu	85
ค5 XRD pattern มาตรฐานของ Zn	86
จ1 Calibration Curve สำหรับอะซิโตน	92
จ2 Calibration Curve สำหรับคิวมิน	93
จ3 Calibration Curve สำหรับโพรพิลเบนซีน	95
จ4 Calibration Curve สำหรับไดไอโซโพรพิลเบนซีน	95
ช1 โครมาโตกราฟที่ได้จากการทดลองการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมินที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	102

## การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมิน

### Development of Catalyst for Conversion Reaction of Acetone to Cumene

#### คำนำ

คิวมิน (Cumene) หรือไอโซโพรพิลเบนซีน (Isopropylbenzene) เป็นสารอินทรีย์ประเภทอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปฏิกิริยาไอโซโพรพิลเลชัน (Isopropylation) ของเบนซีน (Benzene) คิวมินเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมี ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการผลิตฟีนอล (Phenol) และอะซิโตน (Acetone) โดยกระบวนการผลิตฟีนอลมากกว่า 90 % จะใช้คิวมินเป็นสารตั้งต้น เนื่องจากความต้องการฟีนอลในตลาดทั่วโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง คิวมินจึงถือเป็นสารที่มีความสำคัญมากในด้านอุตสาหกรรมเคมี (Tsai *et al.*, 1999; Corma *et al.*, 2000; Degnan 2001; Perego *et al.*, 2002)

การสังเคราะห์คิวมินโดยทั่วไปทำได้โดยปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (Alkylation) ของเบนซีนด้วยโพรพิลีน (Propylene) หรือไอโซโพรพานอล (Isopropanol) การนำอะซิโตนกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการผลิตคิวมินอีกครั้งหนึ่ง ถือเป็นแนวความคิดที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากอะซิโตนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าและความต้องการทางตลาดต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟีนอล จากการศึกษาพบว่า กระบวนการผลิตคิวมินจากอะซิโตนนั้น สามารถแบ่งได้อย่างน้อย 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาสังเคราะห์คิวมินแบบ 2 ขั้นตอน และปฏิกิริยาสังเคราะห์คิวมินแบบขั้นตอนเดียว ในปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอนประกอบด้วย ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ของอะซิโตนด้วยไฮโดรเจน เกิดเป็นไอโซโพรพานอล ตามด้วยปฏิกิริยาไอโซโพรพิลเลชันของเบนซีนได้ผลิตภัณฑ์คิวมิน ส่วนปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียวนั้น จะรวมเอาขั้นตอนของไฮโดรจีเนชันและไอโซโพรพิลเลชันเข้าด้วยกัน รวมเรียกว่ารีดักทีฟแอลคิเลชัน (Reductive Alkylation) โดยการป้อนเบนซีน อะซิโตน และไฮโดรเจนให้เข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกัน ซึ่งในปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบนี้จะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Araki *et al.*, 1991; Cappellazzo *et al.*, 2003; Barman *et al.*, 2006)

ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มหนึ่งที่ได้รับการนิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนให้เป็นไอโซโพรพานอล ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของกลุ่มโลหะออกไซด์ (Cu-Cr, Cu-Ni, และ Cu-Zn) รวมถึงโลหะมีตระกูล (Noble Metals) เช่น แพลททินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) รูบิเดียม (Rb) โรเดียม (Rh) และในส่วนของปฏิกิริยาไอโซโพรพิเลชันของเบนซีนจะนิยมใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยซีโอไลต์หลายชนิดมีความเหมาะสมต่อปฏิกิริยาดังกล่าว เช่น X, Y,  $\beta$ , ZSM-5, ZSM-12, TNU-9, Mordenite และ MCM-22 (Araki *et al.*, 1991; Cappellazzo *et al.*, 2003; Sakuth *et al.*, 2005; Takai *et al.*, 2010)

วัสดุในตระกูลพวก MCM มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนขนาดกลาง จึงมีความเหมาะสมกับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารโมเลกุลใหญ่อย่างคิวมินมากกว่าพวกซีโอไลต์ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็ก แต่ก็มีข้อเสียคือมีความเป็นกรดต่ำ จึงต้องมีการเติมสารพวกอะลูมิเนต (Aluminate) ลงไปเพื่อให้เกิดเป็นโครงสร้างอะลูมินโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งจะสามารถเพิ่มความเป็นกรด และเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น (Shen *et al.*, 2003)

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินโนซิลิเกต (Al-MCM-41) เพื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน และได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่จำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันด้วยเทคนิคการเตรียมต่างๆ เพื่อเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วยอะซิโตนในการผลิตคิวมิน จากนั้นจึงศึกษาผลจากปัจจัยของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะทำให้ได้ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน (Acetone Conversion) และการเลือกเกิดของคิวมิน (Cumene Selectivity) ที่ค่าสูงที่สุด

## วัตถุประสงค์

เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิโนน พร้อมเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

### ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 โดยใช้เทคนิคการจุ่มชุบชนิดแห้ง (Incipient Wetness Impregnation)
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Cu, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Cr, Cu-Mn, และ Cu-Ce ด้วยเทคนิคตกผลึกพร้อม (Co-crystallization) เลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ให้ผลดีที่สุดมาเตรียมด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เตรียมได้จากทั้ง 2 เทคนิค เพื่อนำมาใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และใช้ Al-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน
3. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยารีดักทีฟแอลคิลเลชันในการผลิตควิโนนจากอะซิโตน และหาสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาต่อไป

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการผลิตควิโนนได้
2. มีความเข้าใจถึงอิทธิพลที่เกิดขึ้นจากโลหะที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้
3. สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้

### สถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

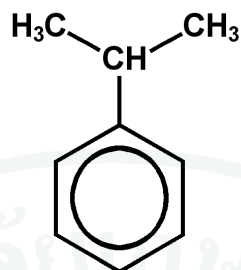
## การตรวจเอกสาร

### คิวมีน

คิวมีน (Cumene) หรือไอโซโพรพิลเบนซีน (Isopropylbenzene) เป็นสารองค์ประกอบหนึ่งที่อยู่ในน้ำมันดิบและเชื้อเพลิง สามารถแพร่สู่สิ่งแวดล้อมได้ในระหว่างการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม และการเผาไหม้ผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียม คิวมีนนิยมนำมาใช้เป็นสารเพิ่มเลขออกเทน (Octane Number) ให้กับน้ำมันเชื้อเพลิง ใช้เป็นทินเนอร์สำหรับอุตสาหกรรมสี แลคเกอร์ อีนาเมล และใช้ในการผลิตสารเคมีและยาต่าง ๆ มีคุณสมบัติเป็นสารทำความสะอาดหรือสารฆ่าเชื้อ สามารถนำไปผลิตเป็นสารเคมีตัวอื่น ๆ ที่มีมูลค่าสูง นอกจากประโยชน์ดังกล่าวแล้วยังสามารถนำคิวมีนมาใช้ในการผลิตฟีนอล อะซิโตน อะซิโตฟีโนน (Acetophenone) และเมทิลสไตรีน (Methylstyrene) ได้อีกด้วย (Peterson *et al.*, 2004)

#### 1. คุณสมบัติทั่วไปของคิวมีน (Cumene properties)

คิวมีนเป็นสารอินทรีย์ประเภทอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Alkyaromatic Hydrocarbon) มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี มีกลิ่นรุนแรงคล้ายกลิ่นน้ำมันดิบ ละลายได้ในสารจำพวกแอลกอฮอล์ (Alcohol) คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl<sub>4</sub>) อีเทอร์ (Ether) และเบนซีน (Benzene) แต่ไม่ละลายน้ำ โครงสร้างโมเลกุลและคุณสมบัติทั่วไปของคิวมีนแสดงดังภาพที่ 1 และตารางที่ 1 ตามลำดับ



ภาพที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของคิวมีน

ที่มา : Wikimedia Commons (2012)

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทั่วไปของสารคิวมีน

PROPERTIES OF CUMENE	Value
Molecular weight	120.19
Boiling Point, °C	152.39
Freezing point, °C	-96.03
Density, g/cm <sup>3</sup>	0°C 0.8786 20°C 0.8169 40°C 0.8450
Refractive Index ND20	1.4915
Thermal conductivity, w/m.k	25°C 0.124
Viscosity, mPa.s (= cp)	0°C 1.076 20°C 0.791 40°C 0.612
Surface tension, mN/m	20°C 0.791
Flash point, °C	44

ตารางที่ 1 (ต่อ)

PROPERTIES OF CUMENE	Value
Auto-ignition temperature, °C	523
Vapor Pressure, Kpa	35°C 1 100°C 19 120°C 37 140°C 68 180°C 185
Antoine Constants	A 13.99 B 3400 C 207.78
Flammable limits in air, vol%	Lower 0.9 Upper 6.5
Relative molar mass	120.2
Critical temperature, °C	351.4
Critical pressure, Kpa	3220
Critical density, g/ cm <sup>3</sup>	0.280
Heat of vapourisation at bp, J/g	312
Heat of vapourisation at 25°C, J/g	367
Heat of formation, J/mol	Liquid at 25°C - 44,150
Free energy, J/mol	Vapor at 25°C 137,000
Heat of combustion at constant pressure and 25°C, J/g	Gross (product water as liquid) 43,370 Net (product water as vapor) 41,170
Heat capacity, J/mol.K	Ideal vapor at 25°C 153 Liquid at 25°C 197
Threshold limit value, Ppmv	50

## ตารางที่ 1 (ต่อ)

PROPERTIES OF CUMENE	Value
Odor threshold, PPmv	1.2

ที่มา : GSI Environmental (2010)

### 2. กระบวนการในการผลิตคิวมีน (Cumene process)

กระบวนการผลิตคิวมีนในอุตสาหกรรม เกิดจากการทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน (Alkylation) ระหว่างเบนซีนกับโพรพิลีน (Propylene) หรือไอโซโพรพานอล (Isopropanol) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกกรด เช่น กระบวนการ Cumox จะใช้สารละลายผสมระหว่างโพรพิลีน และเบนซีนที่มากเกินไปทำปฏิกิริยากันโดยใช้ตัวเร่งกรดที่เป็นของแข็ง (Solid Acid Catalyst) ได้แก่ Solid Phosphoric Acid (SPA) และกระบวนการ Monsanto-Lummus จะผสมเบนซีนที่ปราศจากน้ำกับโพรพิลีน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน โดยใช้กรดทิวอิค (AlCl<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์คิวมีน คือ การทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วยอะซิโตน โดยข้อดีของการใช้อะซิโตนก็คือ อะซิโตนเป็นสารตั้งต้นที่ช่วยลดการเกิดผลผลิตข้างเคียงที่ไม่ต้องการให้มีค่าน้อยลง ลดจำนวนในการแปรรูปผลพลอยได้สำหรับการนำกลับมาใช้ใหม่ ทำให้สามารถเพิ่มผลกำไรทางการค้าได้มากขึ้น ด้วยเหตุนี้งานวิจัยต่างๆ จึงนิยมใช้อะซิโตนเป็นสารเติมหมู่แอลคิล (Alkylating Agents) สำหรับเบนซีนแทน

#### 2.1 กระบวนการผลิตคิวมีนจากอะซิโตน

ปฏิกิริยาในการผลิตคิวมีนจากอะซิโตนถูกแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาสังเคราะห์คิวมีนแบบ 2 ขั้นตอน และ ปฏิกิริยาสังเคราะห์คิวมีนแบบขั้นตอนเดียว



Cappellazzo *et al.* (2003) สิทธิบัตรหมายเลข 6,512,153 B1 ได้แก้ปัญหานี้ในขั้นตอน แอลคิลเลชันเนื่องมาจากน้ำที่ปนมากับ IPA ส่งผลให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมินต่ำ และปัญหาจากการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มซีโอไลต์อย่างรวดเร็ว จากการสูญเสียอะลูมิเนียมในโครงสร้าง (Dealumination) สิทธิบัตรนี้เสนอให้ใช้ซีโอไลต์ในกลุ่มที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic Zeolite) ได้แก่ ZSM-5, dealuminated H-Mordenite, Y-Zeolite และ ZSM-12 แต่ตัวที่ให้ผลดีที่สุดคือ  $\beta$ -Zeolite ซึ่งสามารถทำงานได้ดีโดยที่มีน้ำปนมากับ IPA มากถึง 8,000 ppm ทำปฏิกิริยาที่ 170-230 °C ความดัน 10-50 บาร์ ค่าความจำเพาะต่อคิวมิน ประมาณ 85 % ในส่วนขั้นตอนแรก (Hydrogenation) ใช้ Cu-Cr หรือ Nickel Raney เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Sakuth *et al.* (2005) สิทธิบัตรหมายเลข 6,841,704 B2 ได้ปรับปรุงในส่วนขั้นตอนไฮโดรจีเนชัน โดยเน้นการนำอะซิโตนที่มีสารปนเปื้อนจำพวก น้ำ คิวมิน หรือ อะซีตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) ที่มีปริมาณการปนเปื้อนไม่เกิน 15 % โดยน้ำหนัก มาใช้เป็นสารตั้งต้นโดยไม่ต้องกำจัดสารปนเปื้อนออกก่อน ทำปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวที่อุณหภูมิ 60-140 °C ความดัน 10-50 บาร์ ป้อนไฮโดรเจน : อะซิโตน เท่ากับ 1: 1 ถึง 5: 1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม Cu, Cr, Ru และ Ni (ตัวที่ให้ผลดีคือ 10 % Ni) บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ หรือ เซอร์โคเนีย (Zirconia) ส่วนในขั้นตอนแอลคิลเลชันใช้  $\beta$ -Zeolite เป็นตัวเร่งบนตัวรองรับ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (อัตราส่วน 70: 1 ถึง 200: 1) ผลการทำปฏิกิริยาได้ค่าความจำเพาะต่อคิวมินสูงถึง 93.1 % (ใช้เบนซีนเป็นฐาน) และ 71.2 % (ใช้ IPA เป็นฐาน) โดยสามารถเปลี่ยนเบนซีนได้ 17.4 % (Benzene Conversion)

### 2.1.2 ปฏิกิริยาสังเคราะห์คิวมินแบบขั้นตอนเดียว

โดยปฏิกิริยานี้เป็นการรวมขั้นตอนไฮโดรจีเนชันและแอลคิลเลชันเข้าด้วยกัน รวมเรียกว่ารีดักทีฟแอลคิลเลชัน (Reductive Alkylation) โดยการป้อนอะซิโตน เบนซีน และไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกัน แสดงดังสมการที่ 3



ตัวอย่างสิทธิบัตรและงานวิจัยที่ทำการศึกษาปฏิกิริยาสังเคราะห์คิวมินแบบ 2 ขั้นตอน เช่น

Girotti *et al.* (2009) สิทธิบัตรหมายเลข 7,524,788 B2 ได้ทำการสังเคราะห์คิวมินจากอะซิโตนแบบขั้นตอนเดียว โดยการป้อนอะซิโตน เบนซีน และไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกัน และรวมตัวเร่งทั้ง 2 ประเภทเข้าด้วยกันในหลายรูปแบบ การผสมตัวเร่งทั้ง 2 ชนิดมีทั้งแบบผสมเชิงกล (Mechanical Mixing) และแบบจุ่มชุ่ม (Impregnation) คือ นำตัวเร่งกลุ่มโลหะ (I) ไปฝังตัวบนตัวเร่งซีโอไลต์ (A) กลุ่มโลหะที่ใช้ ได้แก่ คอปเปอร์โครไมต์ (Copper Chromite,  $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ ) หรือ  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$  และใช้  $\beta$ -Zeolite เป็นตัวรองรับ โดยมีรูปแบบการแพคตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งแบบอนุกรมและแบบเป็นเนื้อเดียวกัน มีการใช้แบเรียมและแมงกานีสในรูปออกไซด์เป็นโปรโมเตอร์ ใช้  $\text{SiO}_2$  และ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวประสาน ผลการทำปฏิกิริยาที่  $150^\circ\text{C}$  พบว่า ให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตน 100 % และค่าความจำเพาะต่อคิวมิน ประมาณ 80 %

Takai *et al.* (2010) สิทธิบัตรหมายเลข 7,790,936 B2 ได้ทำการสังเคราะห์คิวมินจากอะซิโตนแบบขั้นตอนเดียวเช่นเดียวกับสิทธิบัตรก่อนหน้า แต่เน้นที่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ คือ เป็นโลหะออกไซด์ผสม  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  (ร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบ ของ Cu 32-35, Zn 35-40 และ Al 4-7) หรือเติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ประมาณ 1 % (ร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบ) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด (Acid Catalyst) ใช้  $\beta$ -Zeolite และ MCM-22 อาจใช้  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  เป็นโปรโมเตอร์ (Promoter) ทำปฏิกิริยาที่  $60\text{-}200^\circ\text{C}$  ความดัน  $0.05\text{-}50\text{ MPa}$  ให้ค่าความแปลงผันของอะซิโตนประมาณ 100 % และค่าความจำเพาะต่อคิวมิน 70-80 %

ในด้านงานวิจัย Barman *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษากระบวนการผลิตคิวมิน ซึ่งใช้อนุภาคนาโนของคอปเปอร์โครไมต์ (Nano-Copper Chromite) บนไฮโดรเจนมอดิไนท์ (H-Mordenite) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟแอลคิลเลชันของเบนซีนกับอะซิโตน โดยคอปเปอร์โครไมต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นแบบหมู่ฟังก์ชันสองหน้าที่ (Bifunctional) ที่นิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนเพื่อผลิตไอโซโพรพานอล นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในปฏิกิริยา



จากไฮโดรเจนมอดิไนท์ เข้าทำปฏิกิริยากับกลุ่ม OH เกิดเป็นไอออนบวกและน้ำ สุดท้ายจะเกิดการแทนที่ไอออนบนเบนซีน และเกิดควิมีนเป็นสารผลิตภัณฑ์

โดย Barman *et al.* (2006) ได้ทำการทดสอบปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอะซิโตน พบว่า ค่าการแปลงผันของอะซิโตนจะแปรตามปริมาณอนุภาคนาโนของคอปเปอร์โครไมด์ที่ใช้ โดยที่ 10 % โดยน้ำหนักให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตนสูงที่สุด สำหรับปัจจัยทางด้านอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ขอบเขตของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 293-573 เคลวิน เมื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิ 573 เคลวิน จะให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตนสูงที่สุด นอกจากนี้ยังเป็นจุดสูงสุดสำหรับการรีดักชันของคอปเปอร์ไอออนด้วย ปัจจัยทางด้านอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนให้สูงขึ้นค่าการแปลงผันของอะซิโตนจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วยและจะสูงสุดที่อัตราส่วนของเบนซีนต่ออะซิโตนมีค่าเท่ากับ 4 จากการศึกษาด้านอิทธิพลของอุณหภูมิในช่วง 403-523 เคลวิน ค่าการแปลงผันของอะซิโตนจะสูงขึ้นตามอุณหภูมิ และยังแสดงให้เห็นว่า ความจำเพาะต่อควิมีนมีค่าสูงถึง 100 % เมื่อมีการแปลงผันของอะซิโตนเท่ากับ 70 % สำหรับอิทธิพลด้านเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Space-Time) พบว่า ค่าการแปลงผันของอะซิโตนจะแปรโดยตรงกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังได้คำนวณพลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ควิมีนได้เท่ากับ 120.5 kJ/mol และควิมีนเป็นผลผลิตชนิดเดียวที่เกิดขึ้นซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 4

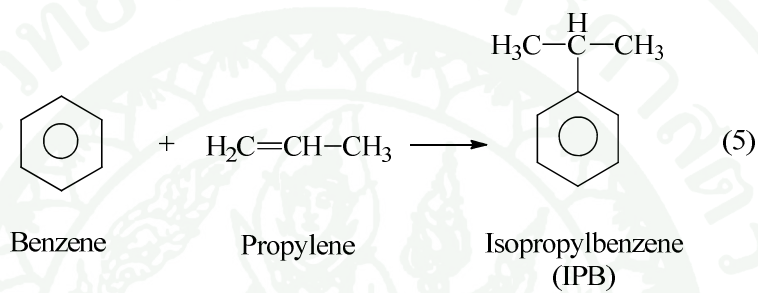


## 2.2. กระบวนการผลิตควิมีนจากโพรพิลีน

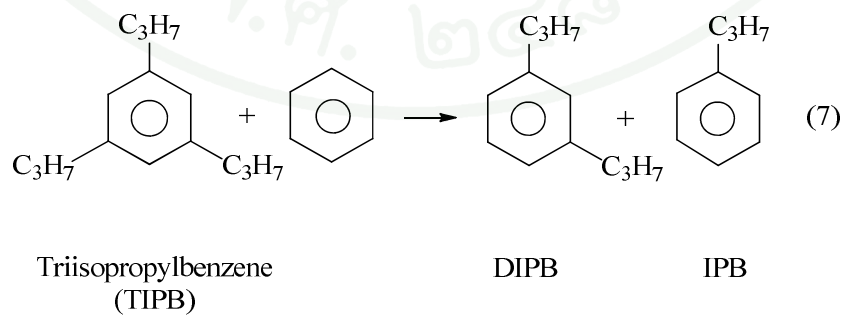
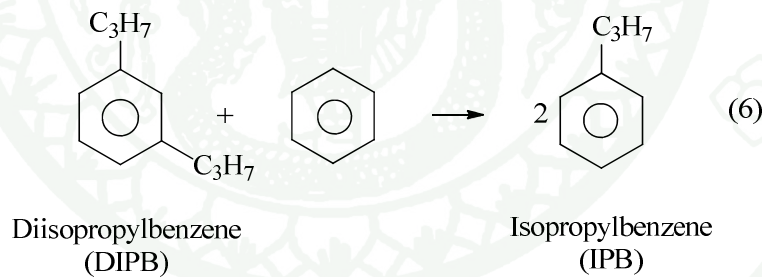
กลไกในการเกิดปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วยโพรพิลีน (Propylene) ซึ่งได้รับโปรตอน (Protonation) จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid Catalyst) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นควิมีนและเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By Products) เช่น ไดไอโซโพรพิลเบนซีน (Diisopropylbenzene) และไตรไอโซโพรพิลเบนซีน (Triisopropylbenzene) นอกจากนี้ยังอาจเกิดโพรพิลเบนซีน (N-Propylbenzene) ได้อีกด้วย การใช้ตัวเร่งที่มีสภาพเป็นกรดแก่จะทำให้เกิดการรวมตัวกันของโพรพิลีน (Propylene

Oligomerization) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีความจำเพาะสูงเพื่อเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะสามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นควิวมินได้อีกครั้งจากการทำปฏิกิริยากับเบนซีน

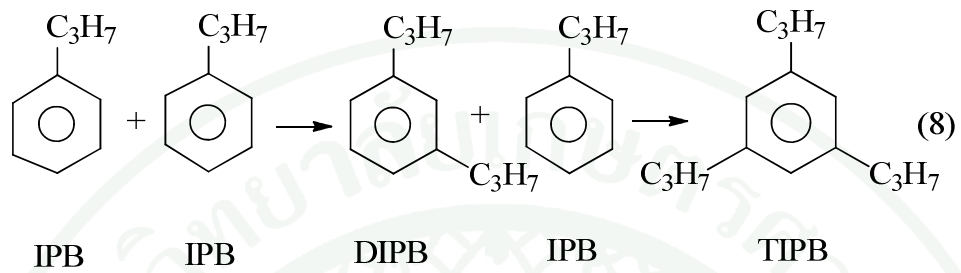
### Alkylation



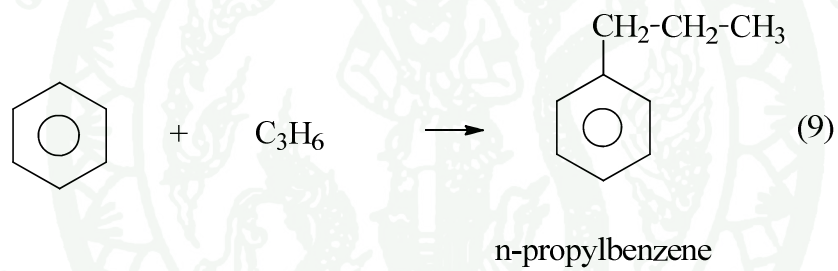
### Transalkylation



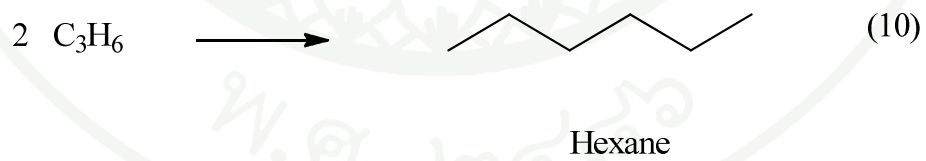
### Polyalkylation



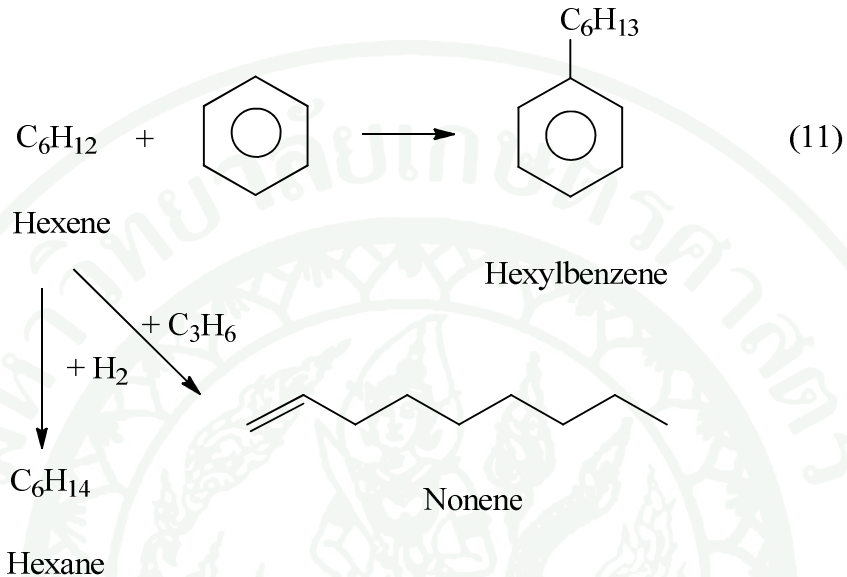
### Secondary isomerization



### Dimerization



### Other side reactions



ตัวอย่างสิทธิบัตรและงานวิจัยที่ทำการศึกษากิจกรรมสังเคราะห์ควมึนจากโพรพิลีน เช่น

Degnan *et al.* (2001) ได้ทำการศึกษากิจกรรมแอลคิลเลชันของเบนซีนกับโพรพิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด  $\beta$ , Y และ MCM-22 พบว่า MCM-22 มีลักษณะโครงสร้างที่มีความจำเพาะต่อ monoalkylate มากกว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่อย่าง  $\beta$  และ Y ในขณะที่ใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่ำ MCM-22 แสดงความว่องไวและความจำเพาะต่อควมึน สูงถึง 90.8 % โดยให้ค่าการแปลงผันของโพรพิลีน (Propylene Conversion) สูงถึง 99.6 % นอกจากนั้นยังมีความจำเพาะต่อผลผลิตพลอยได้ อย่างไดไอโซโพรพิลเบนซีน (Diisopropylbenzene, DIPBs), ไตรไอโซโพรพิลเบนซีน (Triisopropylbenzene, TIPB) และแอลคิลเบนซีน (Alkylbenzene) อื่นๆ อีกด้วย

Corma *et al.* (2009) ได้ทำการศึกษากิจกรรมแอลคิลเลชันของเบนซีนกับโพรพิลีนบนซีโอไลต์ที่มีขนาดของช่องว่างในรูพรุนต่างกัน 3 ชนิด คือ ITQ-22 (8 x 10 x 12 MR pores), ZSM-5 (10 x 10 MR channels) และ  $\beta$  (12 x 12 MR channels) พบว่า สำหรับปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน ที่ความดัน 3.5

MPa และอุณหภูมิ 398 เคลวิน พบว่า ITQ-22 และ Beta ให้ค่าความจำเพาะต่อควิมีนคล้ายกันซึ่งดีกว่าการใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.3. กระบวนการผลิตควิมีนจากไอโซโพรพานอล

โดยกระบวนการนี้จะใช้ไอโซโพรพานอล หรือไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl Alcohol, IPA) เป็นสารตั้งต้นแทน เพื่อทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชันกับเบนซีนและได้ผลิตภัณฑ์เป็นควิมีน

ตัวอย่างงานวิจัยที่ทำการศึกษาศึกษาปฏิกิริยาการผลิตควิมีนจากไอโซโพรพานอล เช่น

Wichterlova *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาศึกษาปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนกับไอโซโพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ( $\gamma$ ,  $\beta$ , มอดิไนท์ และ ZSM-12) และรูพรุนขนาดกลาง (MFI Si แทนที่ Al และ Fe ในโครงข่าย) ที่อุณหภูมิ 520 และ 570 เคลวิน พบว่า ซีโอไลต์ชนิด  $\beta$ ,  $\gamma$  และ ZSM-12 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ควิมีน ส่วนซีโอไลต์ที่มี MFI เหมาะในการสังเคราะห์ไซมีน (Cymene) เมื่อต้องการความจำเพาะต่อไอโซไซมีน (Iso-Cymene) และพาราไซมีน (p-Cymene)

Maheshwari *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษาศึกษาปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนที่อุณหภูมิ 553 เคลวิน โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด MCM-36 ที่มีสภาวะในการพองตัว (Swelling Conditions) ต่างกัน โดย MCM-36 ที่ทำการพองตัวที่อุณหภูมิห้อง ให้ค่าความจำเพาะต่อควิมีนสูงสุด โดยอยู่ระหว่าง 80-90 % เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง จึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า และยังสามารถป้องกันการเสื่อมสภาพของโครงสร้างได้อีกด้วย

Potilla *et al.* (2011) ได้ทำการศึกษาศึกษาปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนบนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง เช่น TNU-9, ZEM-5 และ MCM-22 ที่อุณหภูมิ 533 K พบว่า MCM-22 มีความจำเพาะต่อควิมีนมากกว่าซีโอไลต์ชนิดอื่น เนื่องจาก MCM-22 ไม่ชอบเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของมอนอเมอร์ (Oligomerization) และเกิดผลิตภัณฑ์ที่พื้นผิวภายนอก ทำให้ลดหนทางในการสร้างตัวของ

ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น บิวทิลเบนซีน (Butylbenzene) หรือ โพรพิลเบนซีน (N-Propylbenzene) ซึ่งเป็นผลมาจากการเชื่อมต่อของรูพรุน

Moliner *et al.* (2011) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนกับไอโซโพรพานอล โดยใช้ซีโอไลต์ที่เป็นอะลูมิโนซิลิเกตชนิดใหม่ (ITQ-39) เปรียบเทียบกับ ZSM-5 และ  $\beta$  พบว่า ITQ-39 สามารถผลิตควินไดม์ได้มาก และให้ความจำเพาะต่อผลผลิตพลอยได้อย่างใดไอโซโพรพิลเบนซีน (DIPBs) น้อยกว่าซีโอไลต์ตัวอื่น ซึ่งเกี่ยวข้องกับช่องว่างภายในโครงสร้างของ ITQ-39 นอกจากนี้ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมสูงอีกด้วย

### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอล

#### 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)

การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะซิโตนโดยใช้  $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตน 100 % และค่าความจำเพาะ 95 % ในขณะที่อีก 5 % ที่เหลือจะเกิดเป็นไดไอโซโพรพิลอีเทอร์ (Diisopropyl Ether) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}_2$  ที่มีอนุภาคนาโนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอล แต่  $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}_2$  ที่ประกอบด้วยสารที่ภายในโมเลกุลมีความเป็นขั้วทั้งบวกและลบ (Ionic Liquids) ซึ่งจะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $[\text{Rh}(\text{norbornadiene})\text{Cl}]_2$  และฟอสฟีน (Phosphines) หรือ กรดฟอสฟอนิกที่เป็นอนุพันธ์ของหมู่เอสเทอร์ (Phosphonic Acid Esters) จะคำนวณได้จากอิทธิพลอิเล็กทรอนิกส์และอิทธิพลสเตอริก (Electronic and Steric Effects) ของลิแกนด์ (ligand) โดยที่อิทธิพลอิเล็กทรอนิกส์จะเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่บริเวณศูนย์กลางปฏิกิริยา (Reaction Center) เช่น การเกิดประจุบวกหรือประจุลบขึ้น ส่วนอิทธิพลสเตอริกจะเกี่ยวข้องกับลักษณะรูปร่าง และความกะทัดรัดภายในโครงสร้างฟอสฟีนที่มีกิ่งหรือหมู่แอลคิลที่ขนาดใหญ่จะให้ค่า VCO ที่เป็นค่าพารามิเตอร์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่ำกว่าซึ่งจะให้ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์และค่าความว่องไวต่ำลงด้วย เนื่องมาจากผลกระทบทางสเตอริกของลิแกนด์ที่มีความกะทัดรัด สารประกอบอย่างไรก็ตามเพนตะฟลูออโรโรเฟนิลโบรอน (tris(pentafluorophenyl)borane) เมื่อถูกใช้ในปฏิกิริยารีดักชันของอะซิโตนเป็นไอโซ-

โพรพานอลจะให้ค่าการแปลงผันและความจำเพาะที่ดี แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ก็มีข้อเสียเปรียบหลายด้าน เช่น การนำกลับมาใช้ใหม่ และความยุ่งยากในการทำงาน

## 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์หลายชนิด เช่น นิกเกิลแบบพรุน (Raney Nickel), Pd, Pt, Ru และ Rh เหมาะสมที่จะนำมาใช้พัฒนาปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอลในช่วงอุณหภูมิ 100 – 300 °C

### - การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Supported Catalysts)

การใช้ตัวรองรับพวกอะลูมินากับซิลิกา คาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับซีเรีย (Ceria) Narayanan et.al (1996) ได้รายงานเกี่ยวกับการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนด้วย  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งให้ค่าการแปลงผันสูงถึง 40 % แต่ให้ค่าความจำเพาะเพียง 3 % เท่านั้น ในขณะที่นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ให้ค่าการแปลงผันน้อยมาก โครเมียม (Cr) ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Promoter) ที่อุณหภูมิและความดันสูงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีช่องว่างจำนวนมาก (Sponge Metal Catalysts)  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  ให้ค่าการแปลงผัน 8–15 %,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/Zeolite และ Pt/ $\text{SiO}_2$  ให้ค่าการแปลงผัน 0- 50 %, Ni หรือ Co หรือ  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Tc หรือ Tc-M (M = Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Re, Cr, Co) บนตัวรองรับอะลูมินา หรือ ซิลิกา หรือ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO),  $\text{Ni}/\beta$ -zeolite (หรือ Y-zeolite) และ Ni หรือ Co บนตัวรองรับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ให้ค่าการแปลงผัน 10-50 % การเปลี่ยนแปลงค่า pH ที่ 7.0- 8.2 เมื่อใช้นิกเกิลแบบที่มีรูพรุนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงให้ค่าการแปลงผันสูงถึง 99.3 % และให้ค่าความจำเพาะ สูงถึง 100 % กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni/Al), Cu, Cu-Cr, Ni, Pd, Ru และ Rh มักใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอลในกระบวนการที่เป็นของเหลว (Liquid Phase) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคีโตน โดยทั่วไปจะใช้นิกเกิลแบบที่มีรูพรุนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาพวกนี้จะมีเงื่อนไขต่อการเกิดปฏิกิริยาในสถานะที่รุนแรงคือ อุณหภูมิและความดันสูง จึงจะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์ไอโซโพรพิลคีโตนจากอะซิโตนในงานวิจัยที่ผ่าน แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์ไอโซโพรพิลคีโตนจากอะซิโตนในงานวิจัยที่ผ่านมา

Catalyst	Pressure (Atm)	T (K)	Conv. (%)	Selectivity (%)
Pd-KUZ	20	393	90	94.5
Pd-CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1	423-503	30	60
Pd-CuO/MgO/SrO	20	433	38.5	93.6
Pd-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	28	90
Pd-oxides of Ti, Zr, Cr	10	413	33.9	92.3
Pd-KUZFPF	30	353-388	-	-
Pd-C- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	413	39.5	92.5
Pd-C- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	413	30	91.7
Pd-oxides of Ce, Hf, Ta	10	413	33	90.2
Pd-IER	40	363-393	-	-
Pd-CS-H-ZSM-5	1	523	41.9	82.4
Pd - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	41.8	93.5
Pd-oxides of Zr	-	-	27	04.9
Pd-KS-IER	50	373-403	-	90
Pd-ZSM-5	50	443	40.25	95.36
Pd-IER	-	-	-	-
Ni, Cu, Co-Ga-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	453	53.9	37.1
Ni- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	373	-	95
Pd-ZSM-5	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 30	6-60	433	41.24	90.98
Cu-MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	513	71.7	50.1
Ni-CaO	-	473	70-80	60
Cu-MgO	1	653	60-80	60-75
Pt-HMF	1	433	-	-

ตารางที่ 2 (ต่อ)

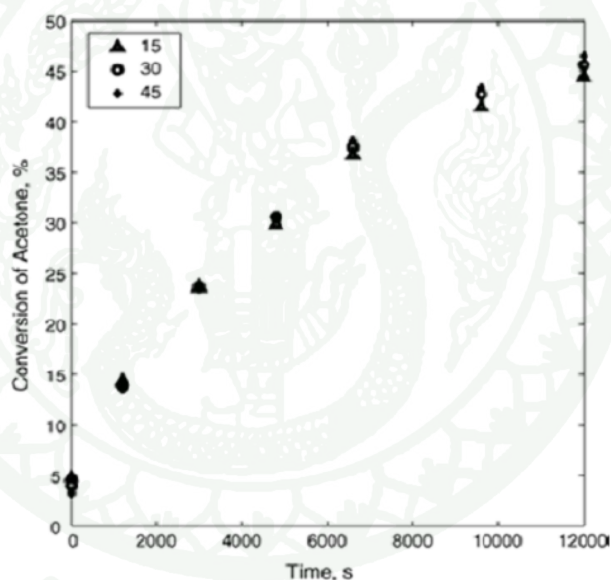
Catalyst	Pressure (Atm)	T(K)	Conv. (%)	Selectivity (%)
Ni-CaO	-	-	60-80	50-60
Pd-AIPO <sub>4</sub> -II, SAPO <sub>4</sub>	-	-	-	-
Ni-Al phosphate	-	-	-	-
Pd-(Zn)-H-ZSM-5	5	408-483	55	83-94
Pd-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	-	-	30-35	88-92
Ni-CaO	-	-	60-70	70
Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40-90	413-473	-	-
Pt-H-ZSM-5	1	433	-	-
Pt-NaX	-	713	-	70
Pd-H-ZSM-5	1	473	47.3	30.7
Pd-IER	40-70	353-373	-	-
Cu-MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	65.26	57.49
Pd-zeolite	-	-	70	87.5
Pd-IER	-	403	43.2	98.2
Pt-Sn-H-ZSM-5	1	443	-	-
Pd-C	1-20	333	-	-
Pd-Ca-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
Amberlyst CH	28-30	403-423	25-50	70-90
Pd	35	300	15	60
Pd-IER	5-15	373-453	-	-
Pd-MCM-56	-	-	33.5	81.2

ที่มา : Rahman (2010)

### 3. ตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตน

#### 3.1 ความดันของก๊าซไฮโดรเจน

ความดันจากก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เมื่อทำการศึกษาผลกระทบของจุดที่ว่องไว (Active Sites) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับอิทธิพลจากความดันของก๊าซไฮโดรเจนต่อเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่า ความดันของก๊าซไฮโดรเจนในช่วง 15-45 บาร์ จะไม่ส่งผลกระทบต่อจุดที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 กราฟผลกระทบจากความดันของก๊าซไฮโดรเจนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

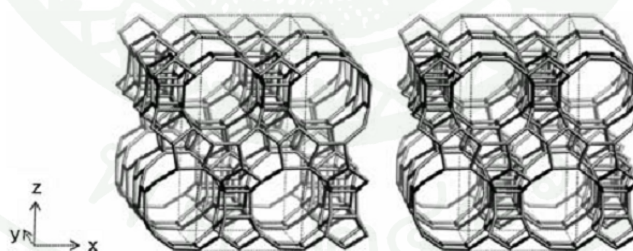
ที่มา : Rahman (2010)

### 3.2 อุณหภูมิ

อิทธิพลทางด้านอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันถูกศึกษาในช่วง 400-520 เคลวิน เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างการแปลงผันของอะซิโตนต่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการแปลงผันของอะซิโตนก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่ความจำเพาะต่อไอโซไพรพานอลจะลดลง โดยจะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้น ซึ่งค่าการแปลงผันของอะซิโตนค่อนข้างคงที่ที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน

#### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของสารประกอบอะโรมาติก

โดยทั่วไปปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของสารประกอบอะโรมาติกจะเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในสถานะของของเหลว โดยมีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์จัดเป็นสารกักขังระดับโมเลกุลที่มีเครือข่ายประกอบด้วยซิลิกาและอะลูมินา โดยซีโอไลต์ส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ในปฏิกิริยานี้มี 5 ชนิด คือ  $Y$ ,  $\beta$  (แสดงดังภาพที่ 4), ZSM-12, MCM-22 และมอร์ดีไนต์ ลักษณะพิเศษของซีโอไลต์กลุ่มนี้คือ มีรูพรุนขนาดใหญ่ ส่งผลให้มีความจำเพาะที่สูงต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยให้ค่าความจำเพาะต่อควิมันสูงถึง 90 % แสดงดังตารางที่ 3



ภาพที่ 4 โครงสร้างของ  $\beta$  ซีโอไลต์

ที่มา : Perego (1996)

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบค่าความจำเพาะต่อผลผลิตที่ได้จากซีโอไลต์ทั้ง 4 ชนิด ในการสังเคราะห์ คิวมิน

	Zeolite - beta	Mordenite	MCM - 22	Zeolite - Y
Overall selectivity on propylene (%)	99.87	98.61	98.74	98.30

ที่มา : Perego (1996)

ตารางที่ 4 ค่าการแปลงผันของโพรพิลีน ความจำเพาะ และการกระจายตัวของ DIPB ที่อุณหภูมิต่างๆ

Catalyst	T (°C)	X <sub>propylene</sub> (%)	Selectivity			Iso/n ratio	DIPB distribution		
			Cumene	DIPB	Oligo		ortho	para	meta
MCM-22	180	76.05	92.12	7.34	0.32	1650	10	30	60
		97.97	90.56	9.03	0.27	830	8	32	60
	220	91.70	90.78	8.84	0.18	790	7	33	60
		96.28	89.54	9.60	0.11	460	5	38	57
Beta	180	76.25	92.16	6.96	0.41	920	6	42	52
		97.34	90.76	8.33	0.25	900	5	44	51
	220	89.90	89.34	10.07	0.21	720	5	46	49
		98.34	88.67	10.58	0.15	460	3	51	46

ที่มา : Perego (1996)

ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่าความจำเพาะของซีโอไลต์เบต้า และ MCM-22 ที่ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 180-220 °C และอัตราส่วนของเบนซีนต่อโพรพิลีนเท่ากับ 3.5-7.2 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความว่องไวที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาแอลคิลเลชั่น และทรานส์แอลคิลเลชั่น (เป็นการส่งผ่านหมู่

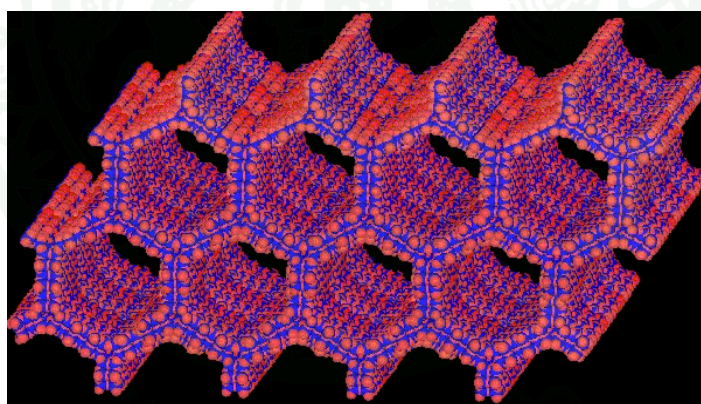
แอลคิลระหว่างสอง โมเลกุลที่ต่างกัน) ของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความจำเพาะในประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งแยกได้จากสารเจือปนที่เกิดขึ้นจากการผลิต

### ซิลิกาแบบมีโซพอร์ส MCM-41

หลังจากมีการค้นพบวัสดุใหม่ที่มีขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ ซึ่งรู้จักกันในชื่อ M41S และ FSM-16 ได้มีการศึกษาวัสดุดังกล่าวกันอย่างกว้างขวาง วัสดุดังกล่าวเป็นสารประกอบซิลิเกตที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นมีโซพอร์อย่างเป็นระเบียบโดยมีขนาดรูพรุนระหว่าง 20 ถึง 100 อังสตรอม แต่วัสดุที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 20-45 อังสตรอม มีความหนาของผนังรูพรุนประมาณ 6-10 อังสตรอม และมีเสถียรภาพจนถึงอุณหภูมิ 800-900 °C สมบัติของวัสดุซิลิเกตที่เป็นมีโซพอร์เหล่านี้ที่น่าสนใจสำหรับการประยุกต์ด้านการเร่งปฏิกิริยาคือ มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 300-1300 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 0.5-2.1 ลบ.ซม./กรัม ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีความยาวและเป็นระเบียบ โดยมีความหนาประมาณ 20-100 อังสตรอม และทนต่อความร้อนได้ดี นอกจากนี้การแทนที่อะตอมซิลิกอนในโครงสร้างของผนังโดยอะตอมที่มีวาเลนซ์เป็น 3 หรือ 4 ก็สามารถทำได้ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะช่วยเพิ่มความเป็นกรดแบบบรอนสเตด และศูนย์กลางรีดอกซ์ ซึ่งจะทำให้วัสดุเหล่านี้ที่น่าสนใจในการนำมาทำตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบที่เป็นเตตระไฮดราของหมู่  $\text{SiO}_4$  บนผนังของวัสดุนี้มีความไม่เป็นระเบียบ (Disorder) ในโครงสร้าง ยังไม่แสดงลักษณะที่เป็นความเป็นระเบียบตลอดโครงสร้าง (Long-Range Order) ความเป็นระเบียบจึงยังไม่สูงนัก ดังนั้นวัสดุเหล่านี้จึงแสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เฉพาะในมุมต่ำ ๆ ในช่วง 2θ ประมาณ 1-10 องศา โดยมุมต่ำสุดที่วัดได้คือประมาณ 2 องศา พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงของรังสีจากผนังของรูพรุนที่มีขนาดสม่ำเสมอกล่าวคือมีสภาวะเป็นคาบของแลตทิซ (Lattice Periodicity) ไม่สูงนัก

MCM-41 (Mobil Crystalline Material-41) คือ วัสดุรูพรุนที่มีรูพรุนขนาดกลางซึ่งมีซิลิกาประกอบอยู่ด้วย (Mesoporous Silica) จุดเด่นอยู่ที่เป็นรูพรุนแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal Pore Structure) (ภาพที่ 5) ได้รับความสนใจในการที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวดูดซับ และตัวแลกเปลี่ยนประจุ เป็นต้น แต่เนื่องจากความเป็นกรดของ MCM-41 ค่อนข้างต่ำ ทำให้มีการพัฒนา

MCM-41 ขึ้น โดยการเพิ่มอะลูมิเนียม ( $[AlO_4]^-$ ) ลงไปในโครงสร้างของซิลิกา ( $[SiO_4]^{4-}$ ) เกิดเป็น เมโซพอร์รัสอะลูมิโนซิลิกา (Mesoporous Aluminosilicate) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทนต่อสภาวะ ไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) ที่สูงได้ดี และมีความเป็นกรดสูงขึ้นอีกด้วย ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้กว้างขวางมากขึ้นอีกด้วย ถูกสังเคราะห์ได้ครั้งแรกโดย Dow Chemical ในปี 1990 สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น การทำปฏิกิริยาของ แอลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียมเฮไลด์ (Alkyltrimethylammonium Halides) ซึ่งใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว กับ โซเดียมซิลิกา (Sodium Silicate) เตตระเอทิลออร์โทซิลิกา (Tetraethylorthosilicate) (TEOS) หรือ ฟูมซิลิกา (Fumed silica) ซึ่งใช้เป็นแหล่งซิลิกา โดยระหว่างการสังเคราะห์จะมีการปรับพีเอชเพื่อให้มีความเป็นเบส สภาวะการทำปฏิกิริยาที่ 100-150 °C โดยมีเวลาบ่ม (Aging Time) ระหว่าง 24-144 ชั่วโมง ซึ่งในระหว่างบ่มจะเกิดการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างโดยมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นหกเหลี่ยม หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์ของแข็งที่กรองได้จะถูกเผาที่อุณหภูมิ 500-600 °C เพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวให้ได้โครงสร้างรูพรุน MCM-41



ภาพที่ 5 โครงสร้างสามมิติของ MCM-41

ที่มา : University Teknologi Malaysia (2010)

## 1. คุณสมบัติของ MCM-41

คุณสมบัติที่โดดเด่นของ MCM-41 มีดังนี้

- 1) มีการกระจายตัวของรูพรุนที่แคบ
- 2) มีการเชื่อมต่อของรูพรุนหรือการปิดกั้นของรูพรุนเล็กน้อย
- 3) มีพื้นที่ผิวสูงมาก
- 4) มีหมู่ไฮดรอกซิลภายใน (Initial Hydroxyl Group) จำนวนมาก
- 5) มีพื้นที่ผิวที่ว่างไวต่อการสัมผัสสูง
- 6) สามารถนำไปใช้กับปฏิกิริยาได้หลากหลาย เนื่องจากมีความเสถียรต่อความร้อน

## 2. การสังเคราะห์ MCM-41

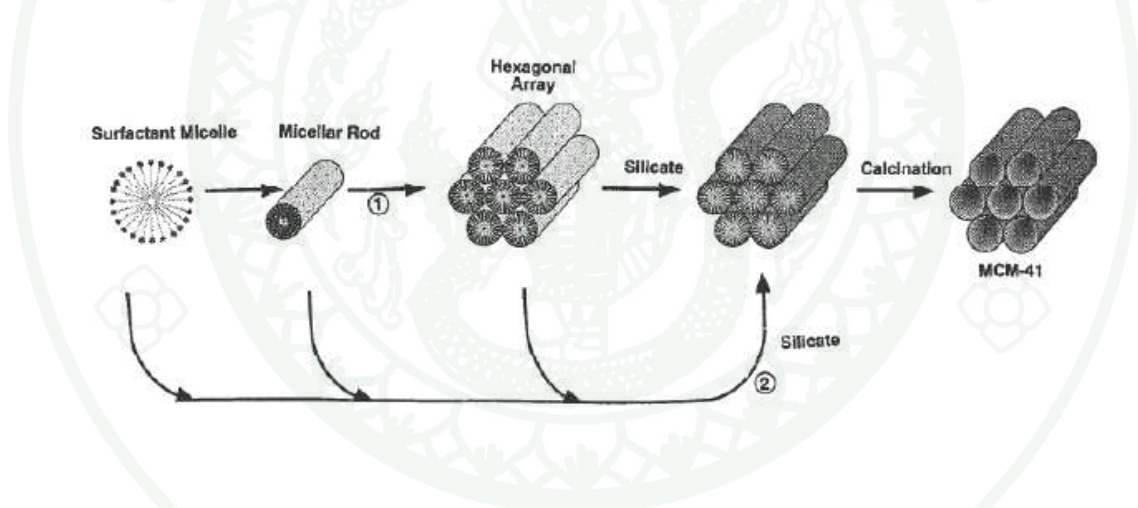
MCM-41 สังเคราะห์ได้จากสารละลาย 2 ชนิด คือ สารละลายของซิลิเกต (Silicate) โดยใช้ โซเดียมซิลิเกต (Sodium Silicate) หรือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethylorthosilicate) เป็นแหล่ง ซิลิกาและการสร้างไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว (เช่น  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  ( $n = 8-12$ ) หรือ  $C_nH_{2n+1}-C_5H_5H^+$  ( $n = 12$  หรือ  $16$ )) ซึ่งมีส่วนหัวเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และมีส่วนหางเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) การผสมของสารละลายซิลิเกตและสารลดแรงตึงผิวจะทำโดยการปรับ pH อุณหภูมิ และเวลาให้เหมาะสม ภายหลังจากการกวนเป็นชั่วโมงหรือเป็นวันก็จะปรากฏเป็นผลึก โดยซิลิกาจะควบแน่นและสร้างเป็นโครงข่ายของซิลอกเซน (Siloxane Framework) จากนั้นจะทำการกรองและล้างของแข็งที่ได้ด้วยเอทานอล (Ethanol) หรือน้ำปราศจากไอออน เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นตัวกำหนดโครงสร้างออกไป โดยการสังเคราะห์ MCM-41 จะต้องทำการเผาที่อุณหภูมิสูงภายใต้การไหลของไนโตรเจนหรืออากาศ

การลดแรงตึงผิวด้วยคาร์บอน 12-16 อะตอม จะให้ลักษณะเฉพาะของ MCM-41 ได้ดี เนื่องจาก ไมเซลล์สามารถควบแน่นอย่างเหมาะสมซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญของการตกผลึก สารลดแรงตึงผิวที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ( $n > 16$ ) จะสามารถละลายได้ยากจึงไม่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ ในขณะที่สาร

ลดแรงดึงผิวโมเลกุลเล็กการตกผลึกก็จะเกิดยาก ( $n < 10$ ) ขนาดของรูพรุนสามารถควบคุมได้จากความยาวสายโซ่ของหมู่แอลคิล โดยรูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะเกิดขึ้นจากสารลดแรงดึงผิวที่มีส่วนหัวขนาดใหญ่และมีหางที่ยาว

การเผาผลึก (Calcinations) เป็นวิธีทั่วไปที่ใช้ในการกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง (Template) โดยสภาวะที่ใช้ในการเผาจะมีผลต่อส่วนประกอบของพื้นผิว เช่น พื้นที่ผิว (Surface Area) ขนาดของรูพรุน (Pore Size) และปริมาตรของรูพรุน (Pore Volume)

Beck *et al.* (1982) ได้เสนอกลไกในการสังเคราะห์ MCM-41 ซึ่งมีสองทางเลือก แสดงยังภาพที่ 6



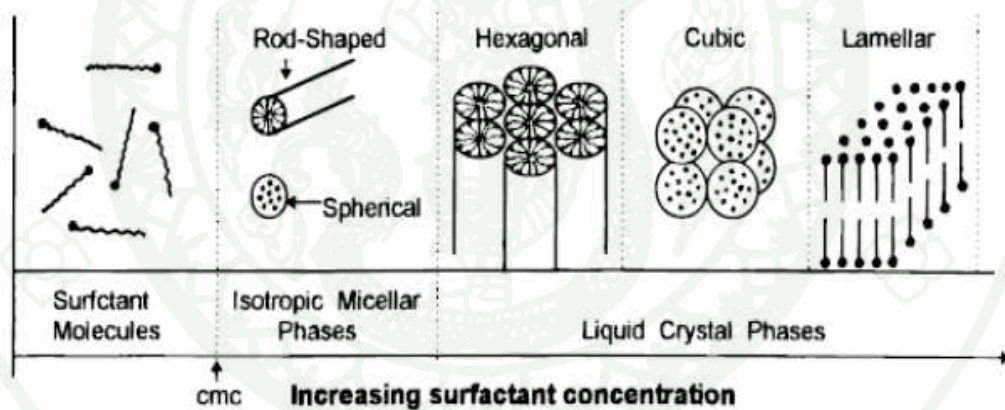
ภาพที่ 6 กลไกในการสังเคราะห์ MCM-41

ที่มา : Beck *et al.* (1982)

ทางเลือกที่ 1 รูปร่างแบบแท่งของไมเซลล์เกิดขึ้นจากเฟสผลึกหกเหลี่ยมของของเหลวก่อนที่จะเติมสปีชีส์ของซิลิเกต โดยโครงสร้างของรูพรุนจะเกิดขึ้นภายหลังจากการกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง

ทางเลือกที่ 2 สปีชีส์ของซิลิเกตถูกเติมลงในสารละลายของสารลดแรงตึงผิวและสร้างโครงสร้างหกเหลี่ยมของซิลิเกต โดย Chen *et al.* ได้เสนอว่าถ้าไม่มีการเติมซิลิเกตลงไปความไม่เป็นระเบียบของไมเซลล์ก็จะเกิดขึ้น การเติมสารลดแรงตึงผิวที่มากเกินไปจะทำให้โครงสร้างเฮกซะโกนัลมีความเป็นระเบียบมากขึ้น เนื่องมาจากการสร้างพันธะระหว่างไมเซลล์กับพันธะของซิลิเกต

การผสมของซิลิกาและสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสมจะสามารถผลิต MCM-41 ที่มีความเป็นระเบียบสูงได้ โดยที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูง โมเลกุลจะจับตัวรวมเป็นก้อน เนื่องจากการเพิ่มพลังงานเอนโทรปีภายในระบบ ซึ่งเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จุด CMC (Critical Micellization Concentration) ทำให้แต่ละโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวสร้างเป็นไมเซลล์ แสดงยังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 ขั้นตอนของสารลดแรงตึงผิวในระบบทุติยภูมิ

ที่มา : Zhao *et al.* (1986)

ตัวแปรอื่นๆที่มีผลกระทบต่อผลึกและคุณภาพในการสังเคราะห์ MCM-41 คือ การปรับ pH ของเจลที่สังเคราะห์ ซึ่งถ้าปรับอย่างทันทีจะทำให้ได้ผลึกที่ไม่ดี หรือได้ MCM-41 ที่มีความเป็นระเบียบต่ำ

### 3. การนำ MCM-41 มาใช้ประโยชน์

เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มีค่าสูง วัสดุเหล่านี้จึงถูกนำไปใช้ประโยชน์มากในระบบการส่งยาในร่างกาย และใช้เป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) ในอุตสาหกรรม วัสดุ MCM-41 มีความสามารถดูดซับสารอินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) เช่น ไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ใช้มากในอุตสาหกรรม และสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbon) เช่น เบนซีน โทลูอีน (Toluene) ไซลีน (Xylene) ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในหมึกพิมพ์และเรซิน และเป็นตัวทำละลายในการทำ ความสะอาดลูกกลิ้งหมึกและผ้าเย็บ สารเหล่านี้สามารถระเหยได้ที่อุณหภูมิห้อง มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อสุขภาพ ซึ่งในปัจจุบันวิธีการตรวจวัดและเก็บตัวอย่างสารอินทรีย์ระเหยได้ในอากาศสามารถทำได้โดยใช้วัสดุดูดซับทางการค้าเป็นวัสดุเก็บตัวอย่าง โดยติดตั้งในบริเวณโรงงานหรือสถานที่ทำงานที่มีการระเหยของตัวทำละลายอินทรีย์ นอกจากนี้ MCM-41 ยังสามารถดูดซับโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว (Pb) ในสารละลาย รวมถึงสามารถนำมาใช้เป็นตัวรองรับ (Support) ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) ได้ดี (Beck *et al.*, 1982; Zhao *et al.*, 1986)

### 4. การประยุกต์ใช้ MCM-41 ในกระบวนการผลิตควมีน

ตัวอย่างงานวิจัยที่ทำการศึกษาศักยภาพปฏิกิริยาสังเคราะห์ควมีนโดยใช้ MCM-41 เช่น

Zaldivar *et al.* (1988) ได้ศึกษาการประยุกต์ใช้  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 สำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนกับไอโซโพรพานอลเพื่อผลิตเป็นควมีน ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ (Monomer) สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์สปีชีส์ ผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาแอลคิลเลชันจะถูกแพร่ไปยังช่องว่างของตัวเร่งโดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากขนาดโมเลกุลใหญ่ แต่โมเลกุลใหญ่ๆ เหล่านี้สามารถแพร่ผ่าน MCM-41 ได้อย่างง่ายดาย โดยพบว่า MCM-41 ให้ค่าความจำเพาะต่อควมีนสูงถึง 70 %

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะขึ้นอยู่กับกรรมวิธีที่ใช้ในการเตรียม การเตรียมแต่ละครั้งควรคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิว เสถียรภาพ และความทนทาน

### 1. การเตรียมตัวเร่งกลุ่มออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยากกลุ่มออกไซด์ในที่นี่มีความหมายรวมทั้งองค์ประกอบกัมมันต์และตัวรองรับซึ่งจะถูกเตรียมให้มีพื้นที่ผิวและความพรุนสูง โดยเทคนิคที่ใช้คล้ายคลึงกัน สรุปขั้นตอนต่างๆ ของการเตรียมไฮดรอกไซด์ซึ่งอาจเป็นทั้งองค์ประกอบกัมมันต์และตัวรองรับ โดยคอลลอยด์ที่ได้จะเป็นไฮดรอกไซด์ (Colloidal Hydrated Oxide) คือ มีน้ำอยู่ในโครงสร้าง โดยมีรายละเอียดของการเตรียมดังนี้

#### ขั้นที่ 1 การเตรียมสารละลายของเกลือของโลหะ

ขั้นตอนแรกคือ การเตรียมสารละลายของเกลือของโลหะ  $M_nX_m$  โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย โดยเกลือของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นออกไซด์  $M_xO_y$  แต่ในบางกรณีต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งความสามารถในการละลายจะต้องดี โดยปริมาณตัวทำละลายที่ใช้จะขึ้นอยู่กับปริมาณของออกไซด์ที่ต้องการ ส่วนชนิดของไอออนลบ (X) ที่เลือกใช้ขึ้นกับปัจจัยหลายชนิด เช่น ความสามารถในการละลาย สิ่งปลอมปน ความสะดวกในการจัดการราคา

ปัญหาที่พบบ่อย ๆ คือ การกำจัดไอออนลบที่ดูดซับอยู่บนตะกอนของออกไซด์ที่ตกลง ซึ่งชนิดของไอออนลบจะมีผลกับเสถียรภาพของตะกอน ตัวอย่างของไอออนลบที่ใช้ เช่น  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  หรือ  $SO_4^{2-}$  การกำจัดไอออนลบทำได้ด้วยการล้าง หรือการทำให้กลายเป็นไอออนในระหว่างการทำให้แห้งและแคลไซน์ ตัวอย่างของผลจากไอออนลบที่ตกค้าง เช่น  $Cl^-$  จะเพิ่มความเป็นกรดของผิวหน้า  $SO_4^{2-}$  จะเกิดเป็น  $SO_2$  หรือ  $H_2S$  และทำให้องค์ประกอบอื่นเกิดการเสื่อมสภาพ อีกทั้งกำจัดได้ยาก  $NO_3^-$  ทำให้เกิดกลิ่นเหม็นระหว่างแคลไซน์

## ขั้นที่ 2 การตกตะกอนและการควบคุมการตกตะกอน

ขั้นตอนนี้เป็นการตกตะกอนของโซล (Sol) ซึ่งเป็นอนุภาคคอลลอยด์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง  $10^{-10}$  นาโนเมตร ลักษณะของโซล คือ จะไม่นอนก้น กรองยาก และไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า นอกจากนี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายสูง การตกตะกอนเป็นขั้นตอนแรกที่น่าไปสู่การเกิดโครงสร้างที่พรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตกตะกอนเร็วเกินไปจะทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวต่ำ

การตกตะกอนมี 3 ขั้นตอนคือการอิ่มตัววดยิ่ง (Super Saturation) การเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) และการเพิ่มขนาดของตะกอน (Growth) เนื่องจากความสามารถในการละลายของไฮดรอกไซด์ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิและค่าพีเอช หรือการทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไป การปรับค่าพีเอชทำได้โดยการใช้โซเดียม โปแทสเซียม และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนตและไบคาร์บอเนต

หลังจากสารละลายอิ่มตัววดยิ่งแล้วกระบวนการต่อไปคือ การเกิดนิวคลีเอชันและการเพิ่มขนาดของตะกอน ซึ่งการเกิดนิวคลีเอชันอาจเป็นการเกิด  $M(OH)_2$  อย่างต่อเนื่อง จากวัสดุที่เป็นตัวต่อผนัง (Seed) เช่น ฝุ่น ขอบที่ไม่เรียบของภาชนะ หรือชิ้นส่วนของอนุภาค การเพิ่มปริมาณการเกิดนิวคลีเอชัน อาจทำได้โดยการเพิ่มตัวล่อผลึก ส่วนการเพิ่มขนาดของตะกอนนั้นจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น และค่าพีเอช ถ้านิวคลีเอชันไวกว่าการเพิ่มขนาดของตะกอน จะได้อนุภาคขนาดเล็ก และมีการกระจายของอนุภาคต่ำ ถ้าการเพิ่มขนาดของตะกอนเกิดเร็วจะได้อนุภาคใหญ่ขึ้นแต่มีการกระจายของขนาดอนุภาคต่ำ

การตกตะกอนอาจทำได้โดยปฏิกิริยาการควบแน่นหรือ ไฮโดรไลซิสของสารอินทรีย์ที่ละลายได้ในตัวละลาย หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

### ขั้นที่ 3 การเกิดการรวมมวลและการเกิดเจล

ในกระบวนการรวมมวล (Agglomeration) ของโซล คือ การจับตัวกันเป็นก้อนใหญ่ขึ้น เนื่องจากระบบต้องพยายามลดค่าพลังงานของผิวหน้า (Surface Energy) ที่มีค่าสูง ซึ่งการเกิดการรวมมวลมี 3 แบบ คือ ไฮโดรเจล (Hydrogels) ฟล็อกซ์ (Flocks) และตะกอนขนาดใหญ่ ชนิดที่สำคัญที่สุดสำหรับการเร่งปฏิกิริยา คือ ไฮโดรเจล ซึ่งเป็นการจับกันหลวม ๆ ในแบบสามมิติ โดยอนุภาคเล็ก ๆ จับกันเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบในช่วงกว้าง (Long-Range Order) ด้วยพันธะไฮโดรเจนของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของโมเลกุล หากการกระจายตัวของอนุภาคดี ความระเบียบของโครงสร้างจะเพิ่มขึ้น ด้วยอนุภาคเหล่านี้เคลื่อนที่ได้และการขยายตัวของโครงสร้างเกิดจากการชนกันของอนุภาค และหลังจากนั้นจะเป็นการเกิดเจล (Gelation)

ซิลิกาเจล เตรียมได้โดยการผสมสารละลายของวอเตอร์กลาส หรือโซเดียมซิลิเกตที่มีอัตราส่วนของ  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.22$  และกรดไฮโดรคลอริก ได้ผลิตภัณฑ์ คือ โซล ซึ่งมีสูตรเป็น  $(\text{HO})_3\text{Si-Si}(\text{OH})_3$  มีขนาดประมาณ 1.5 นาโนเมตร ที่พีเอชเท่ากับ 6 ใช้เวลาในการเกิดเจล 10 นาที และได้เจลที่หนา ซึ่งสามารถนำไปตัดเป็นรูปลูกบาศก์ก็ได้ ไฮโดรเจลที่มีปริมาตรรูพรุน  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  มีน้ำบรรจุอยู่ประมาณ 60-70 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น คำว่า ไฮโดรเจล จึงหมายถึง เจลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่

### ขั้นที่ 4 การล้างและการกรอง

ขั้นตอนต่อไปคือ การล้างและการกรองซึ่งบางครั้งอาจทำสลับกัน วิธีที่ดีคือ เติมไฮโดรเจลลงไปใต้น้ำกลั่นแล้วค่อย ๆ ปล่อยให้ตะกอนนอนก้นช้า ๆ แล้วค่อย ๆ รินตัวละลายทิ้งซึ่งในขั้นตอนนี้ ไอออนต่าง ๆ จะหลุดออกมา หลังจากที่ของผสมแบ่งเป็นชั้นอย่างเห็นได้ชัดแล้วจึงค่อย ๆ รินตัวทำละลายออก และทำซ้ำอีกหลาย ๆ ครั้ง ซึ่งต้องใช้เวลามาก สิ่งที่ต้องระวังคือ อาจเกิดกระบวนการย้อนกลับคือ ไฮโดรเจลละลายกลับไปเป็นสารละลายอีก จึงต้องทำด้วยความระมัดระวังและควรวัดระดับของสารเจือปนในสารละลายที่รินทิ้งด้วย ถ้าต้องการกรองก่อนล้าง หลังจากกรองจะต้องล้างตะกอนที่ได้หลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าได้กำจัดสารเจือปนออกในระดับที่ต้องการ

## ขั้นที่ 5 การทำให้แห้ง

การทำให้แห้งคือ การกำจัดน้ำซึ่งมีอยู่มากในไฮโดรเจล ผลของการทำให้แห้งอาจทำให้โครงสร้างยุบตัวลง (Collapses) การควบคุมขั้นตอนนี้จะทำให้ได้ขนาดของรูพรุนตามความต้องการ อัตราเร็วของการแห้งจะขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ อัตราการไหลของอากาศบนผิวหน้า และ ขนาดของตะกอน จากกระบวนการนี้ปริมาณของน้ำที่อยู่ภายนอกหายไป วัสดุที่ได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่าซีโรเจล (Xerogel)

หลังจากนั้นอัตราระเหยของน้ำจะลดลงเรื่อย ๆ การระเหยในขั้นนี้ถูกควบคุมด้วยแรงคาปิลารี (Capillary Force) ทำให้การระเหยของน้ำซึ่งอยู่ในรูพรุนขนาดเล็กเกิดได้ช้า การทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำ ๆ มักจะไม่ทำลายพื้นที่ผิวของวัสดุและทำให้ออกไซด์ที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงกว่าการทำให้แห้งที่อุณหภูมิสูง การใช้อุปกรณ์สูญญากาศที่อุณหภูมิต่ำเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้ผลดี ซีโรเจลที่แห้งจะยังคงมีน้ำอยู่ 25-30 เปอร์เซ็นต์ จับอยู่ภายใน โครงสร้างหรือเกิดพันธะเคมีอยู่กับออกไซด์

## ขั้นที่ 6 การแคลไซน์

การแคลไซน์ เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 400-600 °C) หลังจากการทำให้แห้งกระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้คือ การหลุดออกของน้ำภายในโครงสร้างที่จับอยู่ด้วยพันธะเคมี และการหลุดออกของไอออนลบต่าง ๆ ขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายของขนาดรูพรุน การสร้าง Active Phase การปรับปรุงผิวหน้าการเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและความเสถียรเชิงความร้อน

## 2. การเตรียมออกไซด์ผสม

ออกไซด์ผสม (Duel Oxides) คือ การรวมกันของออกไซด์สองชนิดเพื่อเพิ่มคุณสมบัติของการเร่งปฏิกิริยา วิธีที่ดีที่สุดคือ การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และการเตรียมจากเจลสองชนิด เพื่อให้ได้กระจายตัวที่ดีและมีอันตรกิริยาต่อกันสูง ตัวอย่างเช่น  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$  และซีโอไลต์

### 3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel method)

วิธีโซลเจลเป็นเทคนิคหนึ่งในการตกตะกอน ซึ่งแตกต่างจากวิธีตกตะกอนตรงที่โซลเจลมีอัตราการเติมสารละลายเบสเพื่อปรับค่า pH ที่เร็วมาก ทำให้ได้ตะกอนที่มีพื้นที่ผิวต่ำกว่า โซลเจลนั้นเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ที่อยู่ในรูปสารแขวนลอยขนาดอนุภาค 0.1-1 ไมครอน จากนั้นจะเกิดการรวมมวล (Agglomeration) ของโซล โดยการที่อนุภาคเล็กๆมาจับกันเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นด้วยพันธะไฮโดรเจนของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของโมเลกุล ซึ่งอนุภาคเหล่านี้เคลื่อนที่ได้และมีการขยายตัวของโครงสร้างทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคจนเกิดเป็น “เจล” ที่มีลักษณะเป็นของแข็ง

ข้อดีของวิธีการนี้คือ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเนื้อเดียวกัน อีกทั้งมีความบริสุทธิ์และมีเสถียรภาพสูง นอกจากนี้ยังสามารถใช้เตรียมวัสดุรองรับที่ต้องการพื้นที่ผิวสูงซึ่งทำให้โลหะสามารถกระจายตัวอยู่บนวัสดุรองรับได้มากและการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวนี้อาจนำไปสู่การเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับวัสดุรองรับ (Strong-Metal-Support Interaction) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของวัสดุรองรับ

### 4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มซุบ (Impregnation)

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินา ลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต ตัวรองรับที่เป็นพวกที่มีรูพรุนจะสัมผัสกับสารละลายซึ่งโดยปกติจะเป็นสารละลายของสารประกอบโลหะ 1 ชนิด หรือมากกว่าที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ โดยขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามตัวรองรับ เทคนิคแบบฝังตัวต้องการอุปกรณ์น้อยกว่าเนื่องจากไม่มีขั้นตอนในการกรองและการจัดรูปร่าง ส่วนการล้างก็ไม่มีความจำเป็น เป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะไนเบิล กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับเพื่อความประหยัดจะกระจายโลหะที่มีลักษณะละเอียด

เท่าที่จะเป็นไปได้ สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบฝังตัวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

#### 4.1 การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้จะทำการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้น ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะทราบก็ต่อเมื่อทราบปริมาณของเกลือโลหะก่อน-หลัง เตรียมการทดลอง ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่ เกาะอยู่บนตัวรองรับ

#### 4.2 การฝังตัวชนิดแห้ง (Dry Impregnation หรือ Impregnation Incipient Wetness)

เป็นวิธีที่นิยมใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรม โดยตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่น ด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาณของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับ ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณของ องค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะอยู่บนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งจะ ถูกจำกัดด้วย (จตุพร และคณะ, 2547)

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

#### 1. อุปกรณ์การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- เครื่องชั่งละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น PM 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
- เครื่องวัดความเป็นกรด - ด่าง (pH Meter) ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
- เครื่องให้ความร้อน และกวนแบบแท่งแม่เหล็ก
- ตู้อบ (Hot Air Oven) รุ่น Model UNB 400
- เครื่องเตาเผา 1200 องศาเซลเซียส รุ่น 2416 EURO THERM ผลิตโดยบริษัท VECSTAR

#### 2. อุปกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยา

- ท่อปฏิกิริยา (Stainless Steel Tube)
- เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed Bed Reactor (ภาพที่ 8)
- Tube furnace รุ่น VCTF 3 (Vecstar Furnace)
- เครื่องตรวจวัดอัตราการไหลของก๊าซ (Bubble flow)
- เข็มฉีดยาของเหลว (liquid Syringes)
- เครื่องให้ความร้อน (Heating Mantle)



ภาพที่ 8 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed Bed Reactor

### 3. เครื่องมือวิเคราะห์

- เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD, SAXS, JEOL JDX-3530)
- เครื่องดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน ( $N_2$  Physisorption, BET, Autosorb®-1-C, Quantachrome)
- เครื่องศึกษาปริมาณโปรตอนในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายออก (Temperature - Programmed - Desorption, TPD, Micromeritics, ChemiSorb 2720)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM Jeol, JSM 5600 LV)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM JEOL JEM-2100 LaB6)
- เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph Shimadzu รุ่น GC 8A) ประกอบด้วย

ดีเทคเตอร์ชนิด FID (Flame Ionization Detector) และคอลัมน์ชนิด DB-WAX และ OV-101

#### 4. วัตถุดิบและสารเคมี

##### 4.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41

- เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethylorthosilicate - TEOS:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Reagent grade 98 %, Sigma-Aldrich)
- อะลูมิเนียมไนเตรด (Aluminiumnitrate Nonahydrate:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AR Grade, QRëC™)
- เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide - CTAB:  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , Assay 98 เปอร์เซ็นต์, Unilab)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide pellets, NaOH, Assay 97%, Cario Erba Reagent)
- น้ำกลั่น (Distilled Water)
- แอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammoniumchloride:  $\text{NH}_4\text{Cl}_2$ , >99.5% Volchem)

##### 4.2 วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- คอปเปอร์ไนเตรด (Copper(II)nitrate Trihydrate:  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99.5 % Purity, QRëC™)
- ซิงค์ไนเตรด (Zinc(II)nitrate Hexahydrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98.0 % Purity, LOBA Chemic)
- โครเมียมไนเตรด (Chromium(II)nitrate,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98% Purity, HIMEDIA)
- ซีเรียมไนเตรด (Cerium(III)nitrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.5% Purity, ACROS organics)
- แมงกานีสไนเตรด (Manganese(II)nitrate,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 97% Purity, Panreac)
- น้ำปราศจากไอออน (DI Water)

### 4.3 วัสดุคืบและสารเคมีสำหรับทำปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 ที่เตรียมด้วยเทคนิคจุ่มซุบ
- ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของ Cu, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Cr, Cu-Mn และ Cu-Ce ที่เตรียมด้วยเทคนิคตกผลึกพร้อม และ โลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมด้วยเทคนิคตกตะกอนพร้อม
- อะซิโตน (Acetone, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 99.5%, Qrec<sup>TM</sup>)
- เบนซีน (Benzene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 99 %, Qrec<sup>TM</sup>)
- ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, 99.7%, Qrec<sup>TM</sup>)
- คิวมีน (Cumene, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>)
- ไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>: 99.99 เปอร์เซนต์ Purity, บริษัท TIG)
- ไยแก้ว (Quartz Wool, บริษัท Alltech)
- ทรายสำหรับใช้เป็นตัวรองรับเนื้อ (Inert Bed: 40-200 Mesh, บริษัท Fluka)

## วิธีการ

### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับ Al-MCM-41

ตัวรองรับ Al-MCM-41 จะสังเคราะห์ตามวิธีของ ตามวิธีของ Chamnankid *et al.* โดยเริ่มจากการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 40 °C ซั่งซีทิลไตรเมทิล แอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) น้ำหนัก 4.8 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร แล้วกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นซั่งอะลูมิเนียมไนเตรด 1.24 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร กวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเติมลงในสารละลาย CTAB กวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน ซั่งสารละลายเตตระเอทิลอโทซิลิเกต (TEOS) 14 กรัม แล้วค่อยๆหยดลงในสารละลายผสมที่เตรียมไว้ กวนจนเป็นเนื้อเดียว ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงจากนั้นปรับ pH ให้คงที่ที่ 11.5 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ กวนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตรวจวัดให้ pH คงที่ แล้วนำสารละลายที่ได้เข้าเครื่อง autoclave โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสถานะเป็นกลางแล้วจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่อบแห้งแล้วไปเคลือบที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ยืนยันโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) แบบ Low-angle X-ray Diffraction จากนั้นวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยการดูดซับไนโตรเจน

นำตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยการนำ Al-MCM-41 ปริมาณ 10 กรัม ไปละลายในสารละลาย 0.5 M ของ แอมโมเนียมคลอไรด์ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ที่อุณหภูมิ 60 °C กวนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสถานะเป็นกลางแล้วจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และไปเผาผลาญที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 ด้วยเทคนิคฝังตัวชนิดแห้ง

ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 จะถูกเตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ (Recipient Wetness Impregnation) โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) และโครเมียมไนเตรต ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) เพื่อศึกษาปัจจัยที่ต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจากปริมาณโลหะผสมที่โหลดลงบนตัวรองรับ MCM-41 ที่ปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงดังตารางที่ 3

ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. ทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่ตัวรองรับ Al-MCM-41 สามารถดูดซับได้ โดยการหยดน้ำปราศจากไอออนลงในตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละหยดจนเปียกพอดี

2. เตรียมสารละลายของคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตที่มีปริมาณของโลหะ Cu และ Zn อย่างละ 10% โดยน้ำหนัก จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันโดยให้ปริมาตรรวมของสารละลายทั้งสองมีค่าเท่ากับปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนที่วัดได้จากขั้นตอนที่ 1

3. หยดสารละลายโลหะผสมลงบน Al-MCM-41 แล้วนำไปอบแห้งนำของแข็งที่ได้ไปแคลไซน์ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปออกไซด์โดยภายหลังจากการถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาจะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41

4. ทำซ้ำโดยเปลี่ยนสารละลายซิงค์ไนเตรตเป็นอะลูมิเนียมไนเตรตและโครเมียมไนเตรต จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 ตามลำดับ

**ตารางที่ 5** องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/ Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu- Cr/Al-MCM-41 ซึ่งมีปริมาณโลหะผสม 20 โดยน้ำหนัก

No.	Sample	Compositions (wt. %)				
		Cu	Zn	Al	Cr	MCM-41
1.	20%Cu-Zn/Al-MCM-41	10	10	-	-	80
2.	20%Cu-Al/Al-MCM-41	10	-	10	-	80
3.	20%Cu-Cr/Al-MCM-41	10	-	-	10	80

หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นำตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาตัวแปรทางด้านสัดส่วนของคู่โลหะผสม โดยวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วย Nitrogen sorption ต่อไป

1.3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของ Cu, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Cr, Cu-Mn และ Cu-Ce ด้วยเทคนิคตกผลึกร่วม (Co-Crystallization)

### ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. เตรียมสารละลาย 1M ของคอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) โดยการนำเอาคอปเปอร์ไนเตรตไปละลายน้ำ
2. นำสารละลายที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เพื่อกำจัดน้ำออก
3. นำของแข็งที่ได้ไปเผาผนึก (Calcine) ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อยู่ในรูปออกไซด์โดยภายหลังจากการถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาจะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu
4. นำสารละลาย 1M ของซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) หรือ อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) โครเมียมไนเตรต ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ซีเรียมไนเตรต ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และแมงกานีสไนเตรต [ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] มาผสมกับสารละลายในข้อที่ 1. ใช้แท่งแก้วกวนจนสารละลายทั้งสองรวมเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นทำซ้ำตามข้อที่ 2. และ 3. เมื่อถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาจะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Cr, Cu-Ce และ Cu-Mn ตามลำดับ

1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของ Cu-Zn ด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

### ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. เตรียมสารละลาย 1M ของคอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) โดยการนำเอาคอปเปอร์ไนเตรตไปละลายน้ำ
2. เตรียมสารละลาย 1M ของซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) แล้วนำมาผสมกับสารละลายในข้อที่ 1 กวนจนสารละลายทั้งสองรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ประมาณ 30 นาที

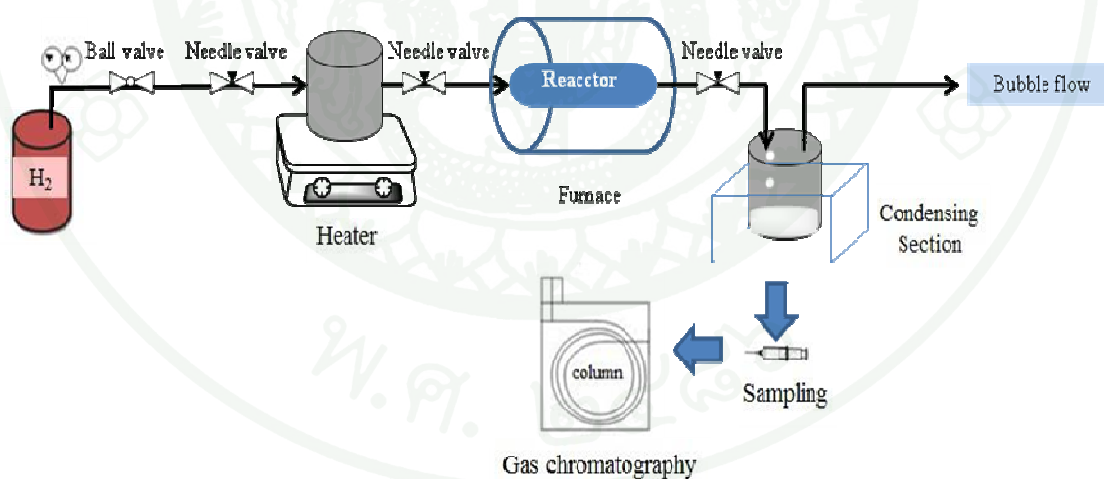
3. ใช้สารละลาย 1M ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับ pH ของสารละลายผสมให้มีค่าเป็น 8.5 ทิ้งไว้ให้ตกตะกอนอย่างสมบูรณ์เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปกรอง และล้างตะกอนจนมีสภาพเป็นกลาง

4. นำสารละลายที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  เพื่อกำจัดน้ำออก

5. นำของแข็งที่ได้ไปเผาผลาญที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อยู่ในรูปออกไซด์โดยภายหลังจากการถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาจะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn

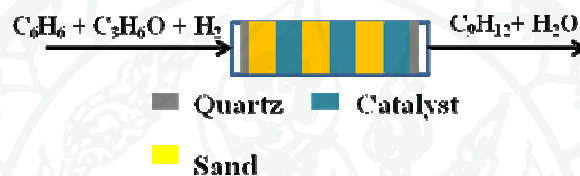
## 2. วิธีการติดตั้งอุปกรณ์ในการผลิตควมิน

ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ควมิน ดังภาพที่ 9

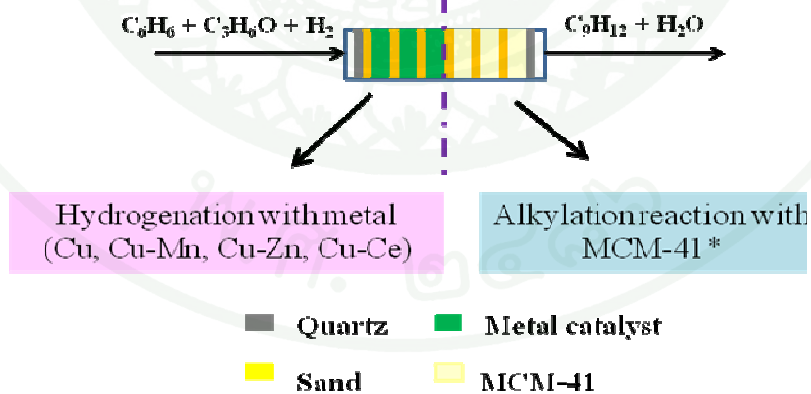


ภาพที่ 9 การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ควมิน

เตรียมท่อปฏิกรณ์ชนิด Packed bed reactor โดยการนำท่อสแตนเลสที่มีความยาว 21 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร มาบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการอุดขี้เถ้าเข้าไปปิดที่ปลายด้านหนึ่งของท่อสแตนเลสแล้วใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เตรียมได้ สลับกับทราย (Quartz Sand) อย่างละ 1 กรัม เพื่อป้องกันการอุดตันของตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อและเพิ่มความยาวของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วอุดด้วยขี้เถ้า โดยมีวิธีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 2 แบบ คือ Single zone packed bed และ Two zone packed bed แสดงยังภาพที่ 10 และ 11



ภาพที่ 10 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Single zone packed bed



ภาพที่ 11 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Two zone packed bed

### 3. วิธีการสังเคราะห์ควมีน

1. ทำการ Reduction Treatment ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจน ภายใต้ความดันบรรยากาศ ด้วยอัตรา 10 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 250 °C (อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันอ้างอิง มาจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA/DTA ดังภาคผนวก ข)

2. ลดอุณหภูมิเตาเผาลงให้เหลือ 200 °C และลดอัตราการป้อนก๊าซไฮโดรเจนให้เหลือ 3 มิลลิลิตร/นาที่ นำเข้าก๊าซผสมของเบนซีนและอะซิโตน (โดยใช้อัตราส่วนของเบนซีนต่ออะซิโตนในสถานะก๊าซ เท่ากับ 1) ควบคุมอัตราการป้อนของสารตั้งต้นให้มีค่าเท่ากับ 3 มิลลิลิตร/นาที่

3. ก๊าซขาออกจะถูกทำให้กลายเป็นของเหลวด้วยน้ำแข็งแห้ง ทิ้งไว้ให้คงที่เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำของเหลวผสมที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) ต่อไป

4. ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา โดยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 250 และ 300 °C และเปรียบเทียบอัตราส่วนของคูโลหะที่ให้ผลดีที่สุดที่อัตราส่วน 1: 9 ถึง 9: 1 ต่อไป

### 4. การตรวจวิเคราะห์ผลหลังการทำปฏิกิริยา

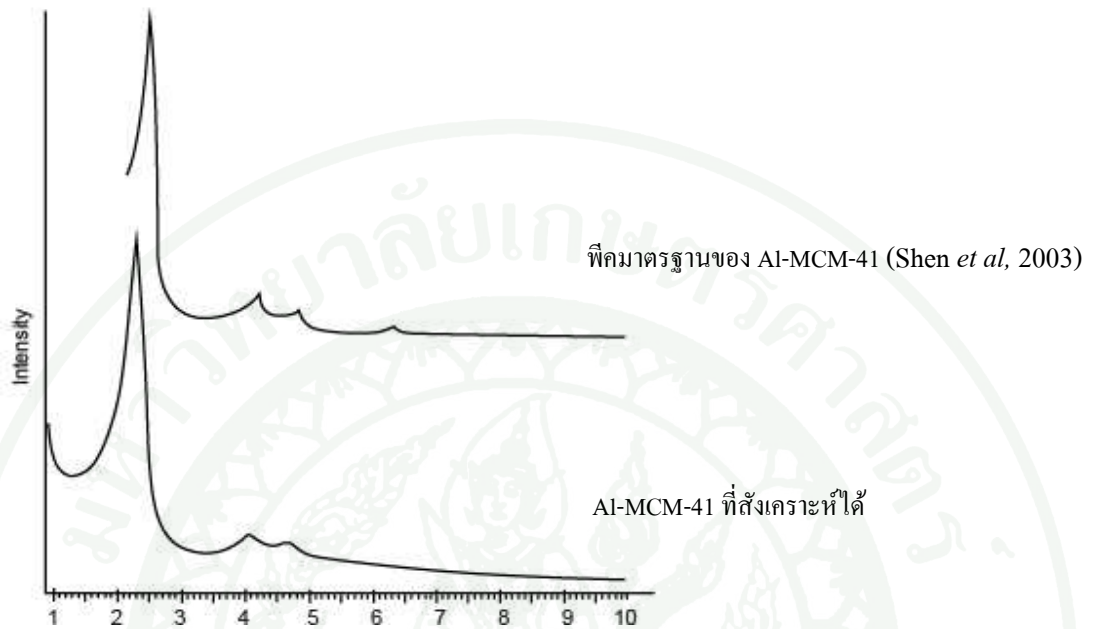
การตรวจวิเคราะห์ผลการทดลอง ทำโดยเก็บของเหลวผสมที่ออกจากท่อปฏิกิริยาจากจุดเก็บตัวอย่าง (Sampling Point) แล้วนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID โดยใช้คอลัมน์ชนิด DB-WAX

## ผลการทดลองและวิจารณ์

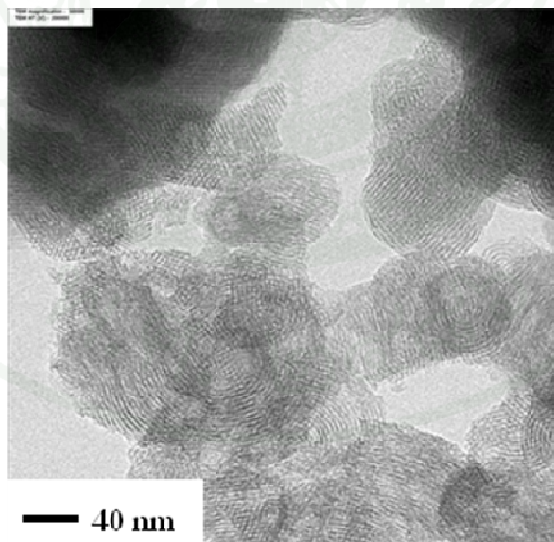
โครงการวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์, คอปเปอร์โครเมียม และคอปเปอร์อะลูมิเนียม บนตัวรองรับ AI-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วโดยเทคนิคการจุ่มชุบแบบแห้ง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ คอปเปอร์โครเมียม คอปเปอร์อะลูมิเนียม คอปเปอร์ซีเรียม คอปเปอร์แมงกานีส และคอปเปอร์ซิงค์ด้วยเทคนิคการตกผลึกร่วม จากนั้นจึงเลือกคู่โลหะที่ให้ผลดีที่สุดมาเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักทีฟแอลคิลเลชันของอะซิโตน เบนซีน และก๊าซไฮโดรเจน ร่วมกับ AI-MCM-41 ในการผลิตควินีน ปัจจัยที่ศึกษา คือ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่เตรียมได้ สภาวะในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิเท่ากับ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมระหว่างคู่โลหะที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยา รายละเอียดของผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

### 1. ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ  $\text{SiO}_2$ : 0.2CTAB: 100 $\text{H}_2\text{O}$  และอัตราส่วนโมลของ  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  เท่ากับ 0.1 (B. Chamnankid *et al*, 2011) ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 24 ชั่วโมง พบว่า เกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดสีขาว ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AI-MCM-41 และเพื่อเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่ได้นั้นเป็นวัสดุมีรูพรุนชนิด AI-MCM-41 จริง จึงได้ส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค Low angle XRD และ TEM พบว่า สารที่ได้มีรูพรุนเรียงตัวเป็นแบบหกเหลี่ยมตรงตามรูปแบบของ AI-MCM-41 โดยตรวจวัดพีคพบตำแหน่ง 2 $\theta$  ที่ 2.3, 4.2 และ 4.8 ดังแสดงในภาพที่ 12 และ 13



ภาพที่ 12 XRD pattern ของ Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้



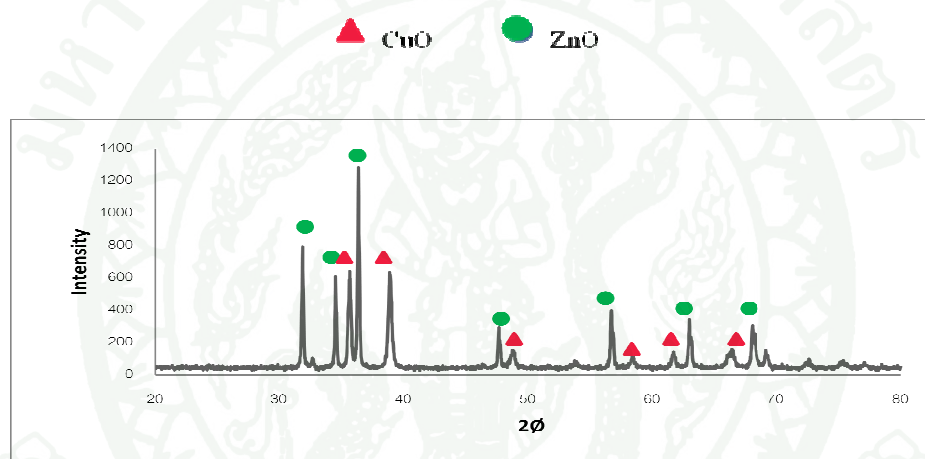
ภาพที่ 13 โครงสร้างรูพรุนของ Al-MCM-41 ที่ถ่ายด้วย TEM

จากการเปรียบเทียบโครงสร้างทางสัณฐานที่ได้กับโครงสร้างมาตรฐานที่ใช้อ้างอิง (Shen *et al.*, 2003) ไม่พบพิกเซลปลอม จึงสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็น Al-MCM-41 ที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงนำตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นี้ไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการจุ่มชุบต่อไป

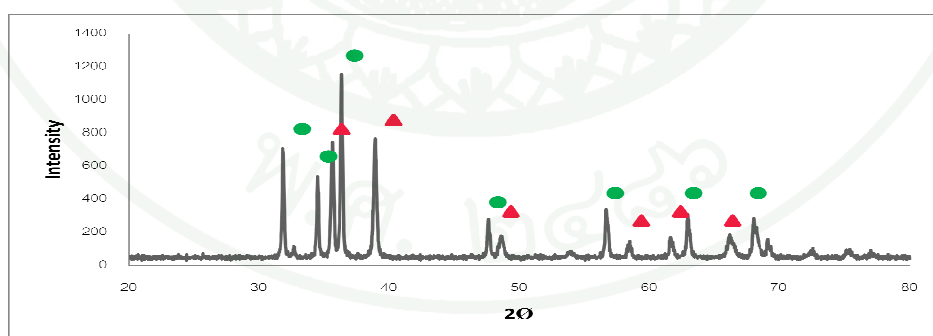
## 2. ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมจากเทคนิคการตกผลึกและการตกตะกอนร่วม

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเท่ากับ 1 : 1 พบว่า เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกผลึกร่วมจะเกิดเป็นสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดสีเขียวแก่ แต่ในเทคนิคการตกผลึกร่วมจะให้สีของอนุภาคเป็นสีเทาเข้ม จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า ทั้งสองเทคนิคให้ผลิตภัณฑ์เหมือนกันคือ ผลึกผสมของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แสดงดังภาพที่ 14 หากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ในท่อปฏิกรณ์เพื่อทำการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วถอดเอาตัวเร่งออกไปวิเคราะห์ จะพบพิกเซลของ Cu และ Zn จึงเชื่อว่าการรีดักชันที่สภาวะดังกล่าวจะสามารถเปลี่ยน CuO และ ZnO ให้กลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่ต้องการได้ แต่การถอดเอาออกมาวิเคราะห์จะทำให้ตัวเร่งถูกสัมผัสกับอากาศและเกิดการออกซิไดซ์ที่พื้นผิวภายนอกอย่างรวดเร็ว จึงปรากฏพิกเซลของ CuO และ ZnO ร่วมด้วย แสดงดังภาพที่ 15 เมื่อพิจารณาความสูงของพิกเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากเทคนิคทั้งสอง (ภาพที่ 14) พบว่า เทคนิคตกผลึกร่วมให้ความสูงของพิกเซลสูงกว่าเทคนิคตกตะกอนร่วมเล็กน้อย แสดงว่าผลึกของ CuO และ ZnO ที่ได้จากเทคนิคแรกมีขนาดใหญ่กว่าผลึกที่ได้จากเทคนิคหลัง สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TEM และ SEM ดังภาพที่ 16 และ 17 เห็นได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคตกตะกอนร่วมจะให้ลักษณะของตัวเร่งที่มีขนาดละเอียด และมีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอมากกว่า เนื่องจากการปรับค่า pH ในระหว่างการผสมสารละลายโลหะจะช่วยให้อาหารละลายของโลหะทั้งสองตกตะกอนพร้อมกันอย่างสมบูรณ์ แต่ในเทคนิคตกผลึกร่วม เป็นการทำให้สารละลายโลหะตกผลึกด้วยความร้อน จึงเกิดเป็นอนุภาคของโลหะที่มีขนาดใหญ่ เกาะตัวเป็นกลุ่ม (Agglomerates) และมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งจากตารางที่ 6 และภาพที่ 18 เมื่อวิเคราะห์ตำแหน่งของโลหะและปริมาณของอะตอม

ด้วยเทคนิค SEM ร่วมกับการทำ Elemental Mapping พบว่า จากการเตรียมตัวเร่งด้วยอัตราส่วน Cu:Zn เท่ากับ 1 เช่นเดียวกัน และด้วยกระบวนการเตรียมแต่ละขั้นตอนเชื่อได้ว่าไม่มีการสูญเสีย Cu และ Zn ดังนั้นเมื่อจบขั้นตอนในการเตรียมควรได้อัตราส่วนของปริมาณ โลหะเท่าเดิม แต่จากผลการวิเคราะห์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกผลึกร่วมที่ผิวนอกส่วนใหญ่เป็น ZnO แสดงว่า เกลือของ Cu ตกผลึกก่อนแล้วถูกปกคลุมด้วยเกลือของ Zn ทำให้หาตำแหน่งไม่พบจึงคำนวณปริมาณอะตอมได้น้อยลง ต่างจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่มีสัดส่วนและการกระจายตัวของ Cu และ Zn ใกล้เคียงกัน

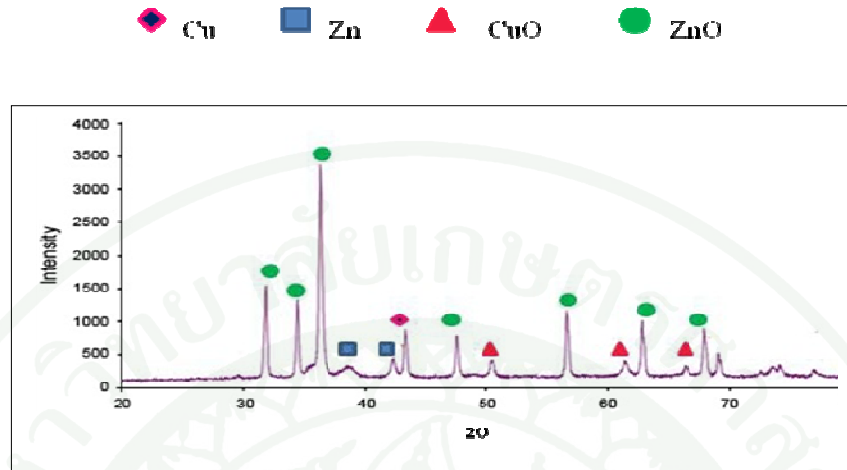


(ก)

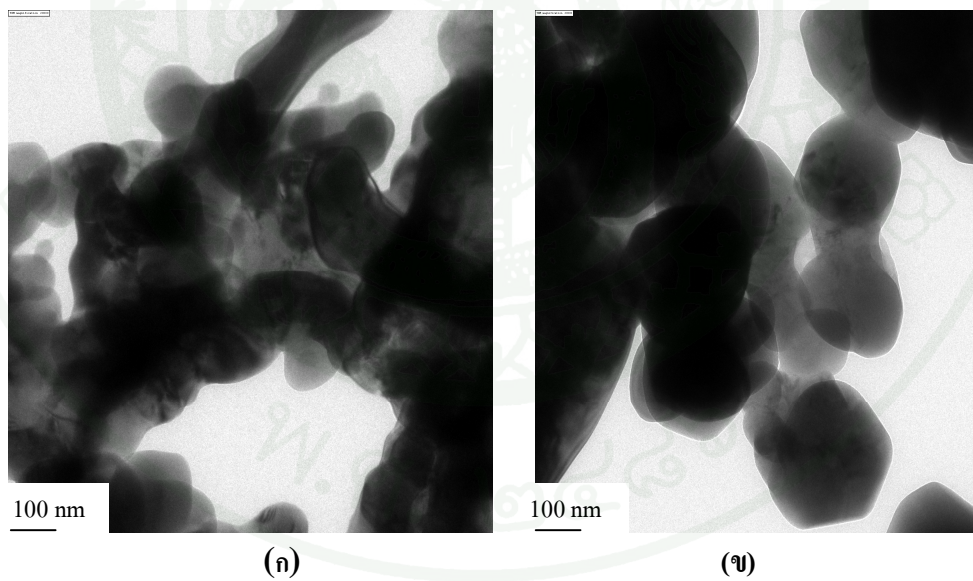


(ข)

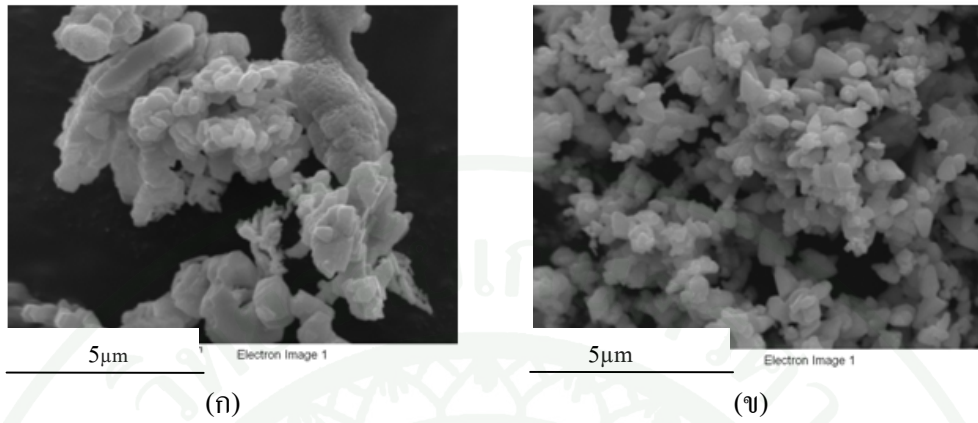
ภาพที่ 14 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn ก่อนการรีดิวซ์ (ก) เตรียมจากเทคนิคการตกผลึก (ข) เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอน



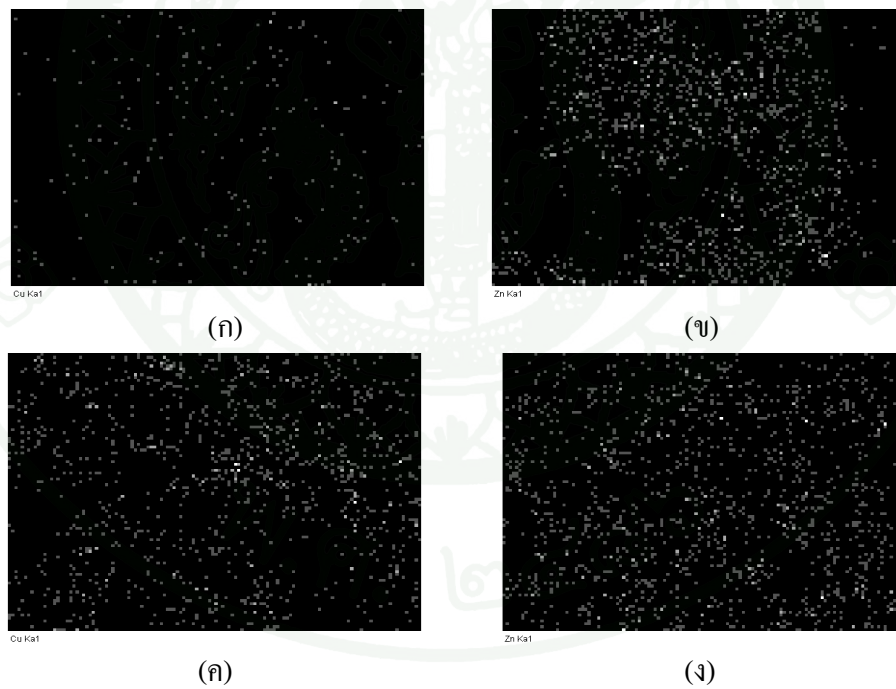
ภาพที่ 15 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn จากเทคนิคการตกตะกอนหลังการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจน



ภาพที่ 16 ภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn (ก) เตรียมจากเทคนิคการตกผลึก (ข) เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอน



ภาพที่ 17 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Cu-Zn (ก) เตรียมจากเทคนิคการตกผลึก (ข) เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอน



ภาพที่ 18 Elemental Mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn จากเทคนิคการตกผลึกและตกตะกอน (ก) และ (ข) ตำแหน่ง Cu (ง) และ (จ) ตำแหน่ง Zn

ตารางที่ 6 ปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทำ Elemental Mapping

Type of catalyst	Atom (%)		
	Cu	Zn	O
Cu-Zn by co-crystallization	1.08	50.66	48.26
Cu-Zn by co-precipitation	28.53	20.24	51.23

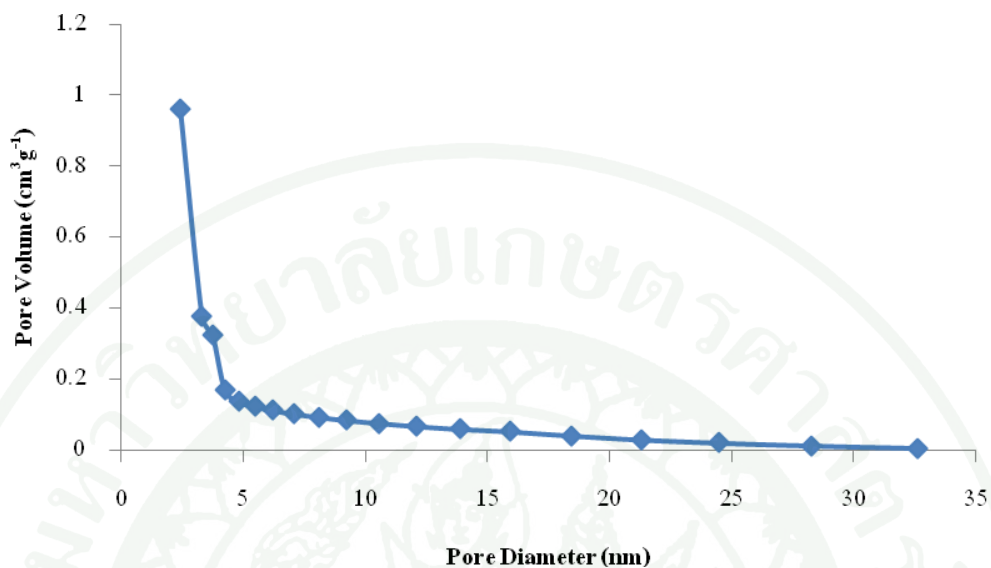
### 3. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนจากเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกผลึก ร่วมและการตกตะกอนร่วมจะถูกนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface Area) ปริมาตรของรูพรุน (Pore Volume) และขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ย (Average Pore Diameter) ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน แบบ Multipoint BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7 และลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนในภาพที่ 19

ตารางที่ 7 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุนรวม (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
Al-MCM-41	1094.5	1.00	3.66
20%Cu-Zn/Al-MCM-41	583.4	0.45	3.06
20%Cu-Al/Al-MCM-41	524.0	0.44	3.36
20%Cu-Cr/Al-MCM-41	661.4	0.50	3.02
Cu-Zn จากการตกผลึกร่วม	1.80	0.02	50
Cu-Zn จากการตกตะกอนร่วม	1.00	0.02	95

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41, 20%Cu-Al/Al-MCM-41 และ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน พบว่า เมื่อทำการโหลดโลหะลงไปบนตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณโลหะที่โหลดลงไป โดยพื้นที่ผิวของ Al-MCM-41 มีค่าเท่ากับ 1094 ตารางเมตร/กรัม เมื่อโหลดโลหะจะให้ค่าพื้นที่ผิวลดลงเหลือประมาณ 500-700 ตารางเมตร/กรัม ส่วนปริมาตรรูพรุนของ Al-MCM-41 มีค่าเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร/กรัม เมื่อโหลดโลหะผสมจะให้ค่าปริมาตรรูพรุนลดลงเหลือประมาณ 0.4-0.5 ตารางเซนติเมตร/กรัม โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 3 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกผลึกและตกตะกอนร่วม จะให้ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน คล้ายกันแต่จะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากเทคนิคจุ่มชุบอย่างมาก เนื่องจากโลหะผสมที่เตรียมได้เป็นสารที่ไม่มีรูพรุนและมีอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งมีช่องว่างระหว่างอนุภาค 50 และ 95 นาโนเมตร ตามลำดับ

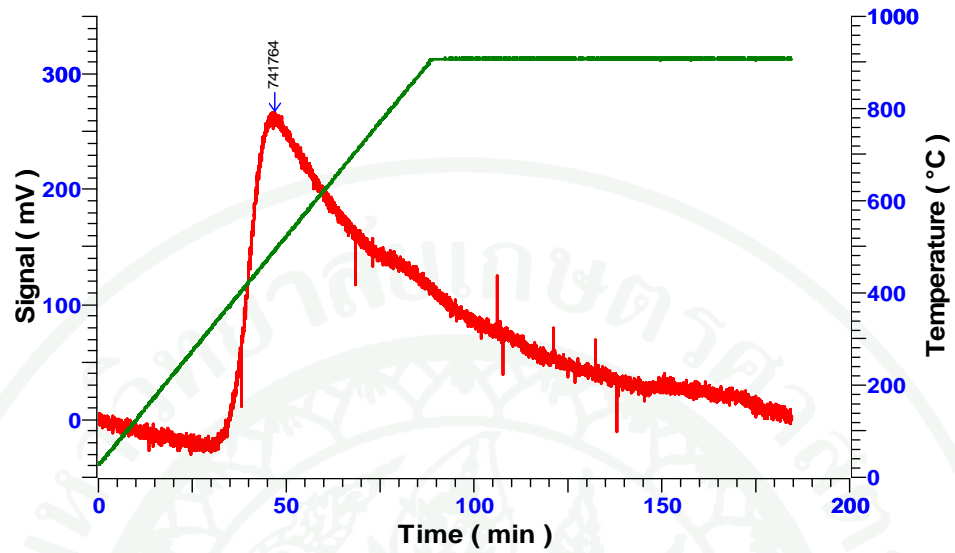


ภาพที่ 19 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41

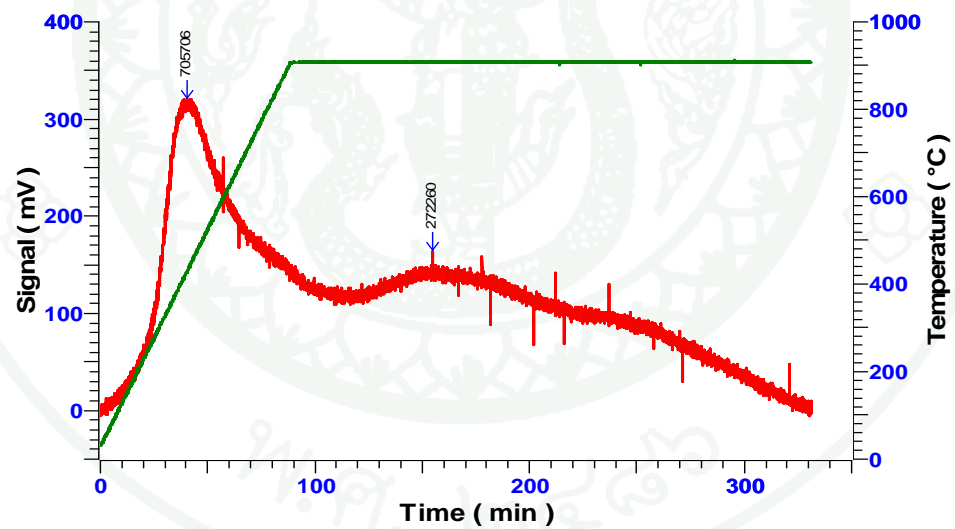
จากกราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ในภาพที่ 19 พบว่า การกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่แคบมาก จึงสรุปได้ว่าไม่มีการกระจายตัวของรูพรุนในตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4. การศึกษาลักษณะโปรตอนในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายออก (Temperature- Programmed- Desorption, TPD)

เมื่อศึกษาปริมาณโปรตอนในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายออกโดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวทดสอบ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ให้ผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ 20



(ก)



(ข)

ภาพที่ 20 ผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อศึกษาการคายออก (ก) Al-MCM-41  
(ข) Al-MCM-41 ที่แลกเปลี่ยนโปรตอนแล้ว

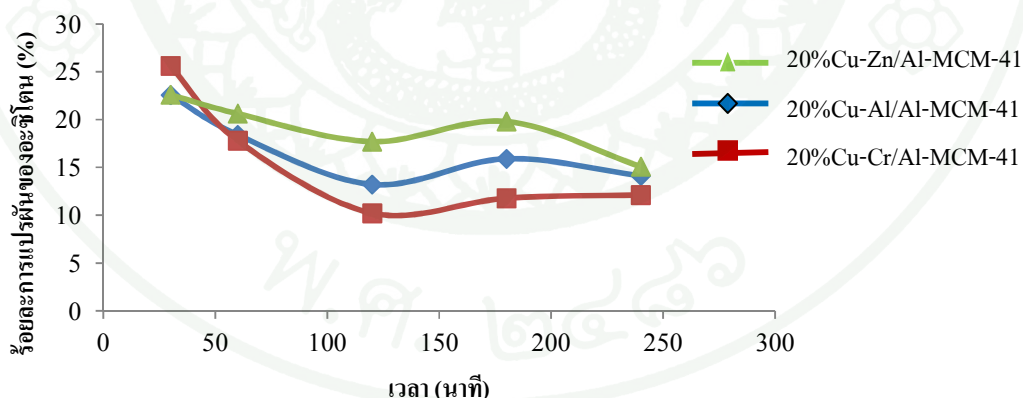
จากผลการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกต Al-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนกับแอมโมเนียมคลอไรด์โดยเปลี่ยนโปรตอนจาก Na-Al-MCM-41 ให้กลายเป็น H-Al-MCM-41 จะให้พีคของการคายออกที่ 2 ตำแหน่ง คือ พีคของการคายออกที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 450 องศาเซลเซียส แสดงค่าความเป็นกรดประเภทลิวอิส (Lewis Acid) และพีคของการคายออกที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 900 องศาเซลเซียส แสดงค่าความเป็นกรดประเภทบรอนสเตด (Brønsted Acid) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ที่ไม่ได้ทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนจะไม่พบพีคของการคายออกที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าการเปลี่ยนโปรตอน ทำให้ Al-MCM-41 มีความเป็นกรดมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาในการผลิตควมินชอบเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ Al-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วในการทำปฏิกิริยา

## 5. ผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควมิน

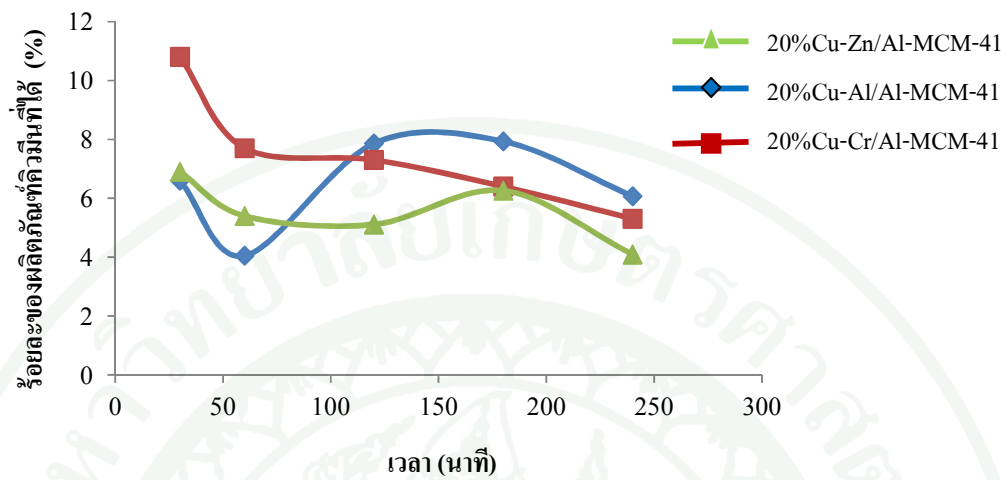
### 5.1 การทำปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว

ผลการทดสอบการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วหลังจากนำมาเตรียมด้วยการ โหลดโลหะผสมที่ต่างกัน 3 ชนิด คือ คอปเปอร์ซิงค์ (Cu-Zn) คอปเปอร์อะลูมิเนียม (Cu-Al) และคอปเปอร์โครเมียม (Cu-Cr) ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ ที่ร้อยละ 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนของโลหะผสม เท่ากับ 1 : 1 แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควมิน ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา คือ 200 องศาเซลเซียส ป้อนก๊าซผสมของเบนซีนต่ออะซิโตน เท่ากับ 1 อัตราการป้อนสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตรต่ออนาที หรือคิดเป็นค่าความเร็วเชิงสเปซ (Space Velocity) เท่ากับ 200 ต่อชั่วโมง และเก็บผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟีทุกๆ 30 นาที แสดงผลของร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดในภาพที่ 21 และแสดงร้อยละของผลิตภัณฑ์ควมินในภาพที่ 22 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Cr/Al-MCM-41 ให้ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนและผลิตภัณฑ์ควมินสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น โดยที่เวลา 30 นาที ค่าการแปลงผันของอะซิโตนจะมากที่สุด แต่ถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำอยู่ โดยให้ค่าร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน

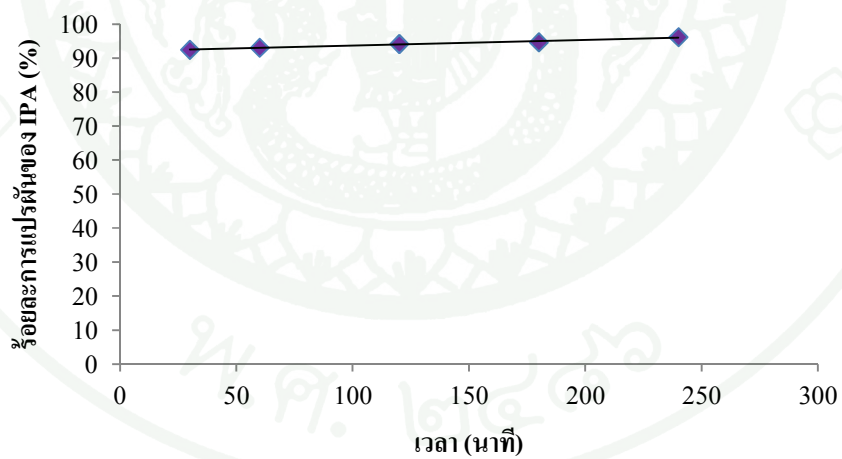
เพียง 25 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น อาจมีสาเหตุมาจากปริมาณโลหะที่ไหลไปยังตัวรองรับ AI-MCM-41 น้อยเกินไปทำให้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาล้น หรือสภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยายังไม่เหมาะสม จึงได้ทดสอบการทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนกับไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นในขั้นที่สอง โดยใช้ AI-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาในสภาวะเดียวกันโดยป้อนก๊าซผสมของเบนซีนต่อไอโซโพรพานอล เท่ากับ 1 แสดงผลร้อยละการแปลงผันของไอโซโพรพานอลในภาพที่ 23 และร้อยละของผลิตภัณฑ์ควินินในภาพที่ 24 พบว่า ค่าการแปลงผันของไอโซโพรพานอลมีค่าสูงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และผลิตภัณฑ์ควินินที่ได้ยังมีแนวโน้มสูงขึ้นอีกด้วย แสดงให้เห็นว่า AI-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน และสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่ได้เป็นปัญหาต่อการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นไปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนให้เป็นไอโซโพรพานอลในขั้นแรกเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม การนำโลหะผสมซึ่งเป็นตัวเร่งหลักของขั้นตอนแรกไปฝังตัวบนพื้นผิวภายในรูพรุนของ AI-MCM-41 อาจเป็นการเพิ่มความต้านทานจากการแพร่ (Diffusion) ของสารตั้งต้นเข้าไปในรูพรุนทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง จึงได้เปลี่ยนแนวทางการทำปฏิกิริยาเป็นแบบ 2 ขั้นตอน โดยแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมออกจาก AI-MCM-41 เพื่อให้ทำปฏิกิริยาแยกกัน และศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่อไป



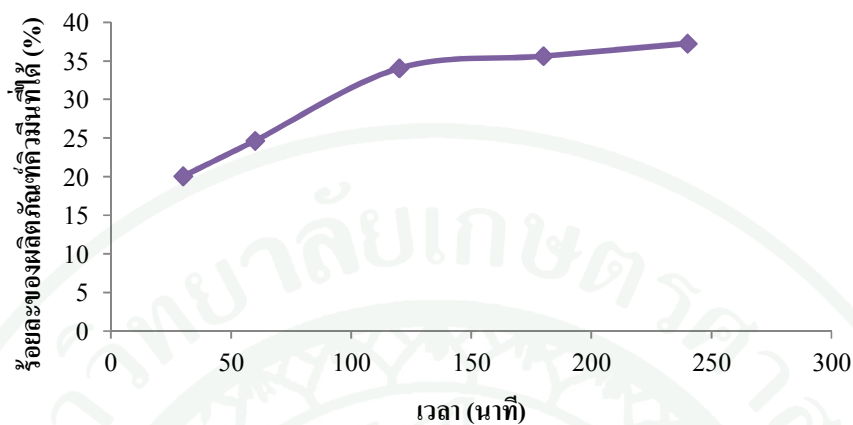
ภาพที่ 21 ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควินินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมไหลบน AI-MCM-41



ภาพที่ 22 ร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโพลดบน Al-MCM-41



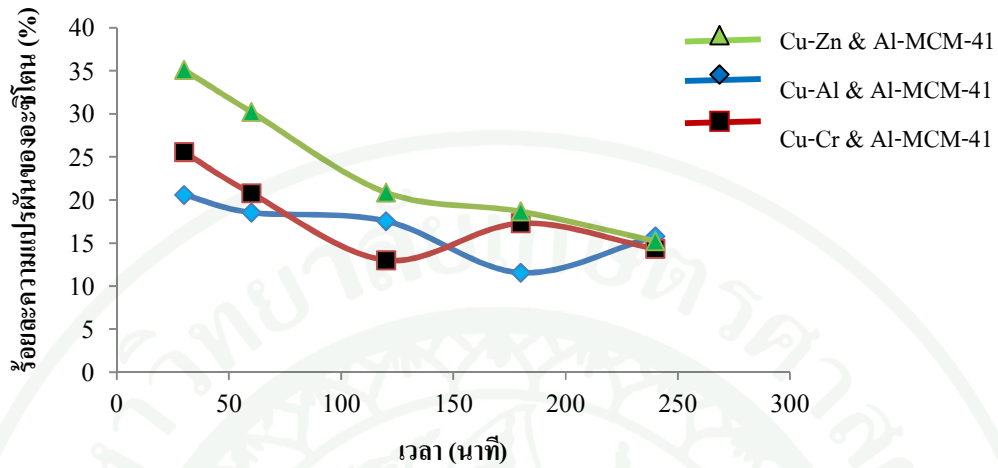
ภาพที่ 23 ร้อยละการแปลงผันของไอโซโพรพานอลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชั่นของเบนซีนด้วย Al-MCM-41



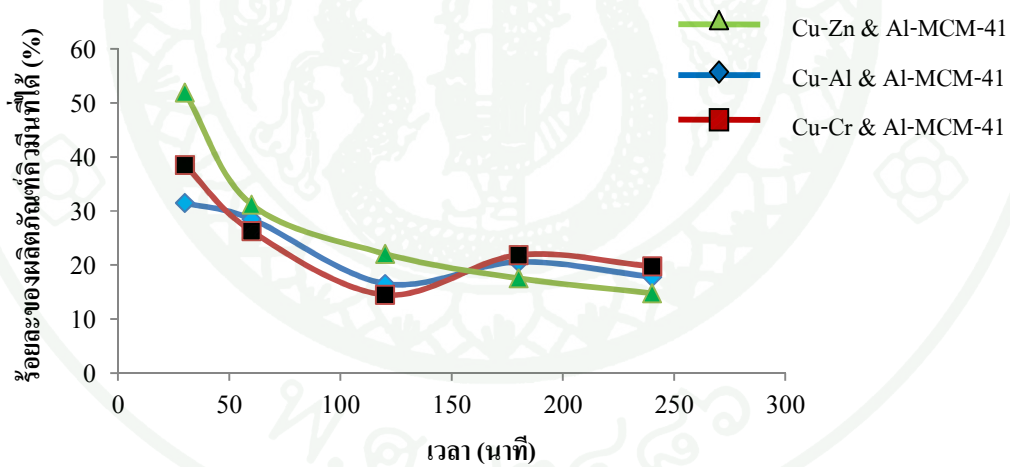
ภาพที่ 24 ร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน ของเบนซีนด้วย AI-MCM-41

## 5.2 การทำปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน

หลังจากได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มชุบแล้วได้ผลไม่ดี จึงได้เปลี่ยนรูปแบบการทำปฏิกิริยาเป็นแบบเบดคู่ (Two zone packed bed) โดยใช้โลหะผสม Cu-Zn, Cu-Al และ Cu-Cr ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกผลึกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ร่วมกับ AI-MCM-41 ซึ่งจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแอลคิลเลชันทำปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกัน โดยแสดงผลร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดในภาพที่ 25 และร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมินในภาพที่ 26



ภาพที่ 25 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ของอะซิโตนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิมีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจากการตกผลึกร่วมกับ Al-MCM-41



ภาพที่ 26 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ควิมีนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิมีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจากการตกผลึกร่วมกับ Al-MCM-41

ผลการทดลอง พบว่า คู่โลหะ Cu-Zn ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ Al-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากที่สุด โดยให้การแปลงผันของอะซิโตนประมาณ 35 เปอร์เซ็นต์ และให้ผลิตภัณฑ์คิวมินสูงถึง 50 เปอร์เซ็นต์ ในช่วง 30 นาทีแรก เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดสอบที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคจุ่มชุบ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมกับตัวรองรับออกจากกันปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีกว่า แต่ค่าการแปลงผันของอะซิโตนก็ยังไม่สูงตามที่ต้องการ คาดว่าอัตราการป้อนสารตั้งต้นที่ใช้ถึง 10 มิลลิลิตรต่อนาทีอาจเร็วเกินไปจนทำให้ระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์น้อยลง ด้วยเหตุนี้จึงได้เพิ่มโลหะผสมที่จำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอีก 3 ชนิด คือ คอปเปอร์ซีเรีย (Cu-Ce) คอปเปอร์แมงกานีส (Cu-Mn) และคอปเปอร์ที่ไม่ได้เติมโลหะอื่นผสม (Cu) มาทำปฏิกิริยาร่วมกับ Al-MCM-41 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn และได้ลดอัตราการป้อนสารตั้งต้นลงเท่ากับ 3 มิลลิลิตรต่อนาที (เทียบเท่าความเร็วเชิงสเปซ 60 ต่อชั่วโมง) เนื่องจากอัตราการป้อนก๊าซผสมช้าลงมาก โดยต้องรอให้ปริมาณของเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่ามากพอที่จะนำไปวิเคราะห์ได้ จึงปล่อยให้ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วเก็บของเหลวผลิตภัณฑ์ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟีต่อไป แสดงร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน ผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้ คือ คิวมิน ไดไอโซโพรพิลเบนซีน (DIPB) และโพรพิลเบนซีน (NPB) และแสดงค่าความจำเพาะต่อคิวมินของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดดังตารางที่ 8

**ตารางที่ 8** การเปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu, Cu-Zn, Cu-Mn และ Cu-Ce ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกผลึกร่วม

	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา			
	Cu	Cu-Zn	Cu-Mn	Cu-Ce
<u>สภาวะที่ใช้ในการทดลอง</u>				
อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (°C)	200	200	200	200
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	3	3	3	3
อัตราส่วนของก๊าซผสมเบนซีนต่ออะซิโตน	1	1	1	1
อัตราการป้อนสารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที) <sup>1</sup>	3	3	3	3
<u>ผลการทดลอง</u>				
ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน	75	85	90	77
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์คิวมิน <sup>2</sup>	25	24	12	24
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ DIPB	1.0	1.3	1.0	2.6
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ NPB	0.5	0.4	3.2	1.0
ความจำเพาะต่อคิวมิน (%) <sup>3</sup>	94	93	74	87

- หมายเหตุ**
1. เทียบเท่าความเร็วเชิงสเปซ 60 ต่อชั่วโมง
  2. หมายถึง ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เทียบกับอะซิโตนที่หายไป
  3. ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (คิวมิน) ต่อ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (คิวมิน+DIPB+NPB)

จากตารางที่ 8 เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทั้ง 4 ชนิด พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Mn ร่วมกับ Al-MCM-41 จะให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตนมากที่สุดเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ แต่ให้ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์คิวมินเพียง 12 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ โพรพิลเบนซีน (NPB) และ ไดไอโซโพรพิลเบนซีน (DIPB) มากกว่า ส่งผลให้ค่าความจำเพาะต่อคิวมินน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในปฏิกิริยานี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

Cu-Zn ร่วมกับ Al-MCM-41 ซึ่งให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตนสูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์และได้ควมมีน 24 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีค่าความจำเพาะต่อควมมีนสูงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์อีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn จึงถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอลมากที่สุด

เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ร่วมกับ Al-MCM-41 ที่อัตราการป้อนสารตั้งต้นต่างกัน แสดงยังตารางที่ 9 การทำปฏิกิริยาโดยใช้อัตราการป้อนสารตั้งต้นที่ช้ากว่าจะส่งผลให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการเพิ่มเวลาให้ออกของสารตั้งต้นอยู่ในท่อปฏิกิริมาได้เวลานานมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถดูดซับไอของสารตั้งต้นและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นด้วย แสดงให้เห็นว่า อัตราการป้อนสารตั้งต้นหรือระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในท่อปฏิกิริมาเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ

ตารางที่ 9 การเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนสารตั้งต้นที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn ร่วมกับ Al-MCM-41

	อัตราการป้อนสารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที)	
	3	10
<b>สภาวะที่ใช้ในการทดลอง</b>		
อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (°C)	200	200
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	3	3
อัตราส่วนของก๊าซผสมเบนซีนต่ออะซิโตน	1	1
ความเร็วเชิงสเปซ ( $h^{-1}$ )	60	200
<b>ผลการทดลอง</b>		
ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน	85	15
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ควิมีน*	24	18

หมายเหตุ \* หมายถึง ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เทียบกับอะซิโตนที่หายไป

จากการศึกษาตัวแปรด้านชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกผลึกร่วม ร่วมกับ Al-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยามากที่สุด แต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยวิธีนี้ ทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายตัวได้ไม่ดี จึงได้ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ทำปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกัน แสดงผลการเปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้ ดังตารางที่ 10 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วมให้ค่าร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่เตรียมจากการตกผลึกร่วมเล็กน้อย แต่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ควิมีนสูงถึง 39 เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการตกผลึกร่วม ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะซิโตนอาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ใช่ไอโซโพรพานอลร่วมด้วย โดยข้อเสียของเทคนิคนี้ คือ สารละลายโลหะผสมจะตกตะกอนไม่พร้อมกัน อนุภาค Zn ที่ตกลงมาทีหลังจะ

ทับและบดบั้งอนุภาค Cu เกือบทั้งหมด เห็นได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ร่วมกับการทำ Elemental Mapping (ภาพที่ 17 และ 18) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วมให้การกระจายตัวของอนุภาคโลหะทั้งสองดีกว่า แสดงว่าการกระจายตัวที่ดีของ Cu ส่งผลให้ปฏิกิริยาหลักเกิดได้ดีขึ้น จึงเลือกวิธีนี้ในการเตรียมตัวเร่งโลหะผสมสำหรับการทดลองส่วนที่เหลือ

**ตารางที่ 10** การเปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกผลึกร่วม และการตกตะกอนร่วม

	Cu-Zn จากการตกผลึกร่วม	Cu-Zn จากการตกตะกอนร่วม
<u>สภาวะที่ใช้ในการทดลอง</u>		
อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (°C)	200	200
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	3	3
อัตราส่วนของก๊าซผสมเบสซินต่ออะซิโตน	1	1
อัตราการป้อนสารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที) <sup>1</sup>	3	3
<u>ผลการทดลอง</u>		
ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน	85	79
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์คิวมิน <sup>2</sup>	24	39
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ DIPB	1.3	2.2
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ NPB	0.4	1.5
ความจำเพาะต่อคิวมิน (%) <sup>3</sup>	96	91

- หมายเหตุ
1. เทียบเท่าความเร็วเชิงสเปซ 60 ต่อชั่วโมง
  2. หมายถึง ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เทียบกับอะซิโตนที่หายไป
  3. ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (คิวมิน) ต่อ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (คิวมิน+DIPB+NPB)

### 5.3 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษาดังกล่าวข้างต้น โลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตะกอนร่วมกับการใช้ AI-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุด จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้หาความสัมพันธ์ทางด้านอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนและความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์คิวมินต่อไป แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 11 พบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนและความจำเพาะต่อคิวมินจะมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย แต่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสจะให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมินมากที่สุด เนื่องจากปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนเป็นคิวมินนั้นส่วนใหญ่จะชอบเกิดที่อุณหภูมิสูง แต่สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอลจะชอบเกิดที่อุณหภูมิต่ำไม่สูงมาก ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาที่ดีจะต้องอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมและเอื้อประโยชน์ต่อทั้งสองปฏิกิริยา

**ตารางที่ 11** การเปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิต่างๆ

	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)		
	200	250	300
<u>สภาวะที่ใช้ในการทดลอง</u>			
อัตราส่วนของก๊าซผสมเบนซีนต่ออะซิโตน	1	1	1
อัตราการป้อนสารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที) <sup>1</sup>	3	3	3
<u>ผลการทดลอง</u>			
ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน	79	84	92
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์คิวมิน <sup>2</sup>	39	36	16
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ DIPB	2.2	2.3	0.2
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ NPB	1.5	0.2	0.1
ความจำเพาะต่อคิวมิน (%) <sup>3</sup>	91	94	98

## ตารางที่ 11 (ต่อ)

- หมายเหตุ
1. เทียบเท่าความเร็วเชิงสเปซ 60 ต่อชั่วโมง
  2. หมายถึง ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เทียบกับอะซิโตนที่หายไป
  3. ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (คิวมีน) ต่อ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (คิวมีน+DIPB+NPB)

### 5.4 ผลของอัตราส่วนของโลหะคู่ต่อการเกิดปฏิกิริยา

หลังจากได้สภาวะการทำปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และเทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมแล้ว จึงได้ทดลองแปรค่าอัตราส่วนของคู่โลหะผสม Cu : Zn ให้มีค่าเท่ากับ 1 : 9, 3 : 7, 5 : 5 หรือ 1 : 1 (ที่ได้ทำการทดลองไปแล้ว), 7 : 3 และ 9 : 1 เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงผลดังตารางที่ 12 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะ Cu มากขึ้นจะทำให้ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์คิวมีนเพิ่มมากขึ้น แต่การใช้โลหะ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ค่าร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนที่ได้จะลดลง ส่งผลให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมีนลดลงตามไปด้วย ดังนั้นการเติมโลหะ Zn ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยเสริมให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น จากการทดลองอัตราส่วนของคู่โลหะ Cu : Zn เท่ากับ 1 : 1 และ 7 : 3 ให้ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาที่ดีพอๆกัน แต่ Cu มีต้นทุนการผลิตที่มูลค่าสูงกว่า Zn ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคู่โลหะ Cu : Zn เท่ากับ 1 : 1 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากใช้ปริมาณ Cu น้อย และให้ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนที่สูงกว่า โดยที่มีค่าความจำเพาะต่อคิวมีนเท่ากัน

ตารางที่ 12 การเปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน และผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตะกอนร่วม ด้วยอัตราส่วนที่ต่างกัน

	อัตราส่วนของคู่โลหะผสม				
	1:9	3:7	1:1	7:3	9:1
<u>สภาวะที่ใช้ในการทดลอง</u>					
อัตราส่วนของก๊าซผสมเบสซินต่ออะซิโตน	1	1	1	1	1
อัตราการป้อนสารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที) <sup>1</sup>	3	3	3	3	3
<u>ผลการทดลอง</u>					
ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน	91	75	84	80	76
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์คิวมีน <sup>2</sup>	24	22	36	39	26
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ DIPB	4.2	2.4	2.3	2.3	1.1
ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ NPB	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
ความจำเพาะต่อคิวมีน (%) <sup>3</sup>	85	89	94	94	96

- หมายเหตุ
1. เทียบเท่าความเร็วเชิงสเปซ 60 ต่อชั่วโมง
  2. หมายถึง ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์เทียบกับอะซิโตนที่หายไป
  3. ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (คิวมีน) ต่อ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (คิวมีน+DIPB+NPB)

## สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิมีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมบนตัวรองรับ AI-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่ได้จากเทคนิคตกตะกอนร่วม และการตกตะกอนร่วม ทำปฏิกิริยาร่วมกับ AI-MCM-41 ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

1. การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 จะเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนเป็นไอโซโพรพานอลได้ดีกว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมาเตรียมรวมกันจากเทคนิคการจุ่มชุบ

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Zn เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมจะทำให้ห่อหุ้มของโลหะกระจายตัวได้อย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าเทคนิคตกตะกอนร่วม การตกตะกอนร่วมจึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมชนิดนี้

3. การทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิมีนจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้อัตราการป้อนสารตั้งต้นต่ำๆ ประกอบกับการใช้อัตราส่วนของคู่โลหะและสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและแอลคิลเลชัน โดยพบว่า การใช้โลหะผสม Cu-Zn ที่เตรียมได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วมด้วยอัตราส่วนโดยโมล 1:1 ร่วมกับ AI-MCM-41 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยแยกตัวเร่งเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นโลหะคู่แล้วตามด้วย AI-MCM-41 ทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นควิมีนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการป้อนสารตั้งต้น 3 มิลลิลิตรต่อนาที เทียบเท่าความเร็วเชิงสเปซ 60 ต่อชั่วโมง จะให้ค่าการแปลงผันของอะซิโตนสูงถึง 84 เปอร์เซ็นต์ ได้ควิมีน 36 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าความจำเพาะต่อควิมีนสูงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์

### ข้อเสนอแนะ

1. ทดลองเตรียมโลหะคู่ Cu-Zn ให้มีขนาดเล็กลง ด้วยเทคนิคที่ให้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร เช่น Flame spray pyrolysis เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในชั้นไฮโดรจีเนชัน
3. การทำปฏิกิริยาแบบไหลต่อเนื่องนี้ จะต้องให้แน่ใจว่าสารตั้งต้นทั้งหมดได้ระเหยกลายเป็นไอ และเข้าไปยังท่อปฏิกิริยาทั้งหมดโดยไม่มีการรั่ว หรือควมแน่นระหว่างทาง จึงจำเป็นต้องตรวจสอบรอยรั่วให้แน่ใจก่อนเสมอ

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- จตุพร วิทยาคณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. พิมพ์ครั้งที่ 1 โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- Araki, S., F. Matsunaga and H. Fukuhara, inventor; Mitsui Petrochemical Industries Inc., assignee. 1991. Preparation of cumene through alkylation of an aromatic compound and preparation of phenol through cumene. United States patent US 5,015,786.
- Barman, S., N.C. Pradhan, A. Acharya and P. Pramanik. 2006. Kinetics of reductive isopropylation of benzene with acetone over nano-copper chromite-loaded H-mordenite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 45: 3481-3487.
- Beck, J.S., C. Vartuli, W. J. Roth and C.T. Kresge. 1992. Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of America Ceramic Society**. 114: 10834-10843.
- Blin, J.L., C. Otjacques, G. Herrier and B.L. Su. 2001. Kinetic study of MCM-41 synthesis. **International Journal of Inorganic Materials**. 3: 75-86.
- Bokade, V.V. and U.K. Kharul. 2009. Selective synthesis of cumene by isopropylation of benzene using catalytic membrane reactor, **Chemical Engineering Journal**. 147: 97-101.
- Cappellazzo, O., G. Girotti, M. Pollastri, S. Lombardini and D. Piccininno, inventor; Enichem S.p.A., San Donato Milanese (IT), assignee. 2003. Process for the alkylation of aromatics compounds. United States patent US 6,512,153 B1.

- Chamnankid, B., T. Witoon, P. Kongkachuichay and M. Chareonpanich. 2011. One-pot synthesis of core-shell silica-aluminosilicate composites: Effect of pH and chitosan addition. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 380: 319–326.
- Chen, C.Y., L.B. Sandra, L. Hong-Xing and M.E. David. 1993. Studies on mesoporous materials I. Synthesis and Characterization on MCM-41. **Microporous Materials**. 2: 17-26.
- Chewter, L.A., W.C.N. Dekker, S.J.P. Lecrivain. 2003. Hydrogenation process for the manufacture of isopropanol from acetone. European Patent EP 2001-309673 20011116, **Chemical Abstracts**. 138: 117778.
- Clayton, G.D. and F.E. Clayton. 1981. **Patty's Industrial Hygiene and Toxicology**. Volume IIB. 3<sup>rd</sup> revised ed. John Wiley & Sons, New York.
- Corma, A., F.J. Llopis, C. Martinez, G. Sastre and S. Valencia. 2009. The benefit of multipore zeolites: Catalytic behavior of zeolites with Intersecting channels of different sizes for alkylation reactions. **Journal of Catalysis**. 268: 9–17.
- Corma, A., V.M. Soria and E. Schnoefeld. 2000. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism. **Journal of Catalysis**. 192: 163–173.
- Das, D., H.K. Mishra, A.K. Dalai and K.M. Parida. 2003. Isopropylation of benzene over sulfated ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed-oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**. 243: 271–284.
- Degnan, T.F., C.M. Smith and C.R. Venkat. 2001. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes. **Applied Catalysis A: General**. 221: 283-294.

Girotti, G., F. Rivetti and S. Ramello, inventor; Pollimer Europa S.P.A., Brindisi (IT), assignee. 2009.

Process for alkylation of aromatics compound. United States patent US 7,524,788 B2.

Idris, S.A., C.M. Davidson, C. Mcmanamon, M.A. Morris, P. Anderson and L.T. Gibson. 2011.

Large pore diameter MCM-41 and its application for lead removal from aqueous media.

**Journal of Hazardous Materials.** 185: 898–904.

Shen, J.L., Y.C. Lee, Y.L. Lui, P.W. Cheng and C.F. Cheng. 2003. Blue-green hotoluminescence in

MCM-41 mesoporous nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter:** 297-304.

Makarova, O.V., T.M. Yurieva, L.M. Plyasova and T.A. Krieger. 1993. Nature of the

interaction between hydrogen and copper-containing oxide catalysts. II. Reactions of H<sub>2</sub>-reduced copper chromite and copper-zinc oxide with acetone and carbon monoxide.

**Reaction Kinetics and Catalysis Letters.** 34: 608-612.

Maheshwari, S., C. Martinez, M.T. Portilla, F.J. Llopis, A. Corma and M. Tsapatsis, 2010.

Influence of layer structure preservation on the catalytic properties of the pillared zeolite MCM-36. **Journal of Catalysis.** 272: 298–308.

Moliner, M., J. Gonzalez, M.T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F.J. Llopis, X. Zou, and

A. Corma. 2011. A New Aluminosilicate Molecular Sieve with a System of Pores between Those of ZSM-5 and Beta Zeolite. **Journal of the American Chemical Society.** 133: 9497-9505.

Odedairo, T. and S. Al-Khattaf. 2010. Ethylation of benzene: Effect of zeolite acidity and

structure. **Applied Catalysis A: General.** 385: 31–45.

- Perego, C. and P. Ingallina. 2002. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes. **Catalyst Today**. 74: 3-22.
- Perego, C.. 1996. Experimental and computational study of beta, ZSM-12, of the alkylation of benzene with Y, mordenite and ERB1 in cumene synthesis. **Microporous Materials**. 6: 395-404.
- Peterson, G.A. and R.J. Schmidt. 2004. Q-MAX<sup>TM</sup> Process for cumene production. **Handbook of petroleum refining process**, McGraw-Hill.
- Pillai, R.B.C.. 1994. Reductive alkylation of aniline over copper chromite catalyst: optimization of reaction conditions. **Indian Journal of Chemistry. Section A**. 33A: 941-943.
- Portilla, M.T., F.J. Llopisb, C. Martíneza, S. Valenciaa and A. Corma. 2011. Structure-reactivity relationship for aromatics transalkylation and isomerization process with TNU-9, MCM-22 and ZSM-5 zeolites, and their industrial implication. **Applied Catalysis A: General**. 393: 257-268.
- Rahman, A.. 2010. Catalytic Hydrogenation of Acetone to Isopropanol: An Environmentally Benign Approach. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**. 5 (2):113 – 126.
- Sakuth, M., U. Tanger and M. Weber, inventor; Ineos Phenol Gmbh & Co. KG, Gladbeck, assignee. 2005. Process for preparing cumene which is used in the preparation of phenol. United States patent US 6,841,704 B2.
- Sittig, M.. 1985. **Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens**. 2nd ed. Noyes Publications, Park Ridge, NJ.

- Takai, T., M. Umeno, S. Aoki, T. Fujita and T. Ohkubo, inventor; Mitsui Petrochemical Industries Inc., assignee. 2010. Process for preparing alkylated aromatic compound. United States patent US 7,790,936 B2.
- Tsai, T.C., S.B. Liu and I. Wang. 1999. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 188: 355-389.
- Wichterlova, B., J. Cejka and N. Zilkova, 1996. Selective synthesis of cumene and p-cymene over Al and Fe silicates with large and medium pore structures. **Microporous Materials**. 6: 405-414.
- Witoon, T., M. Chareonpanich and J. Limtrakul. 2009. Effect of acidity on the formation of silica-chitosan hybrid materials and thermal conductive property. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 51: 146-152.
- Zaldivar, O., J. M. Valuerra, M.A. Sanchez, J.A. Montoya, J. Navarrete and J.A. de los Reyes. 1998. Selectivity to cumene in the alkylation of benzene with isopropanol on a MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalyst, **Applied Catalysis A: General**. 166: 387-392.
- Zhang, Y., H. Xing, P. Yang, M. Jia, J. Sun, and T. Wu. 2007. Alkylation of benzene with propylene over MCM-36: a comparative study with MCM-22 zeolite synthesized from the same precursors. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**. 90: 45-52.
- Zhao, S.M., G.Q. Lu and J.G. Mmillar. 1996. Advance in Mesoporous Molecular sieve MCM-41. **Industrial Engineering and Chemical Research**. 35: 2075-2090.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก  
การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SiO}_2$  เท่ากับ 0.1

หาปริมาณอะลูมิเนียมที่มีในอะลูมินา 0.1 โมล

มวลโมเลกุลของอะลูมินา คือ 101.96 กรัมต่อ โมล

มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียม คือ 26.98 กรัมต่อ โมล

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณอะลูมิเนียม} &= (\text{โมลของอะลูมินา} \times \text{มวลโมเลกุลของอะลูมิเนียม}) / \text{มวลโมเลกุลของอะลูมินา} \\ &= (0.1 \times 26.98) / 101.96 \\ &= 0.02646 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

หาปริมาณซิลิกอนที่มีในซิลิกา 1 โมล

มวลโมเลกุลของซิลิกา คือ 60.08 กรัมต่อ โมล

มวลโมเลกุลของซิลิกอน คือ 28.0855 กรัมต่อ โมล

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณซิลิกา} &= (\text{โมลของซิลิกา} \times \text{มวลโมเลกุลของซิลิกอน}) / \text{มวลโมเลกุลของซิลิกา} \\ &= (1 \times 28.0855) / 60.08 \\ &= 0.467 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{จะได้อัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมต่อซิลิกอน เท่ากับ } 0.02646 / 0.467 = 0.05666$$

หาปริมาณซิลิกอนในเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 14 กรัม

ในสารเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 208.33 กรัม มีซิลิกอน 28.0855 กรัม

ในสารเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 14 กรัม มีซิลิกอน  $28.0855 \times 14 / 208.33 = 1.887$  กรัม

ซิลิกอน 1.887 กรัม เปลี่ยนเป็น โมล =  $1.887 / 28.0855 = 0.067$  โมล

จากอัตราส่วนระหว่างอะลูมิเนียมต่อซิลิกอน เท่ากับ  $0.02646 / 0.467 = 0.05666$

ปริมาณซิลิกอน 0.467 กรัม มี อะลูมิเนียม 0.02646 กรัม

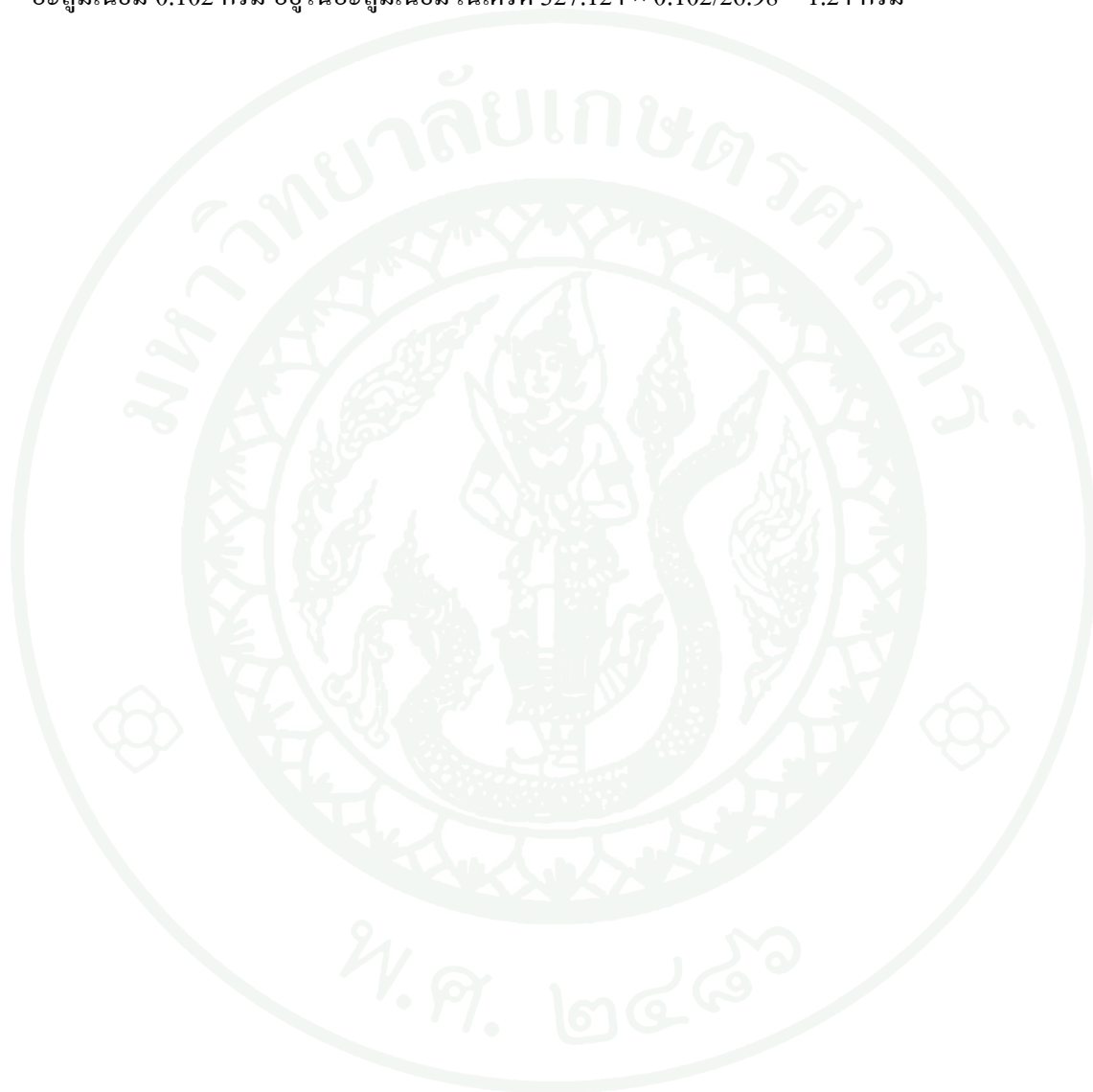
ปริมาณซิลิกอน 0.067 โมล มี อะลูมิเนียม  $0.02646 \times 0.067 / 0.467 = 0.00379$  โมล

อะลูมิเนียม 0.00379 โมล เปลี่ยนเป็นกรัม =  $0.00379 \times 26.98 = 0.102$  กรัม

หาปริมาณอะลูมิเนียมไนเตรดที่ใช้

อะลูมิเนียม 26.98 กรัม อยู่ในอะลูมิเนียมไนเตรด 327.124 กรัม

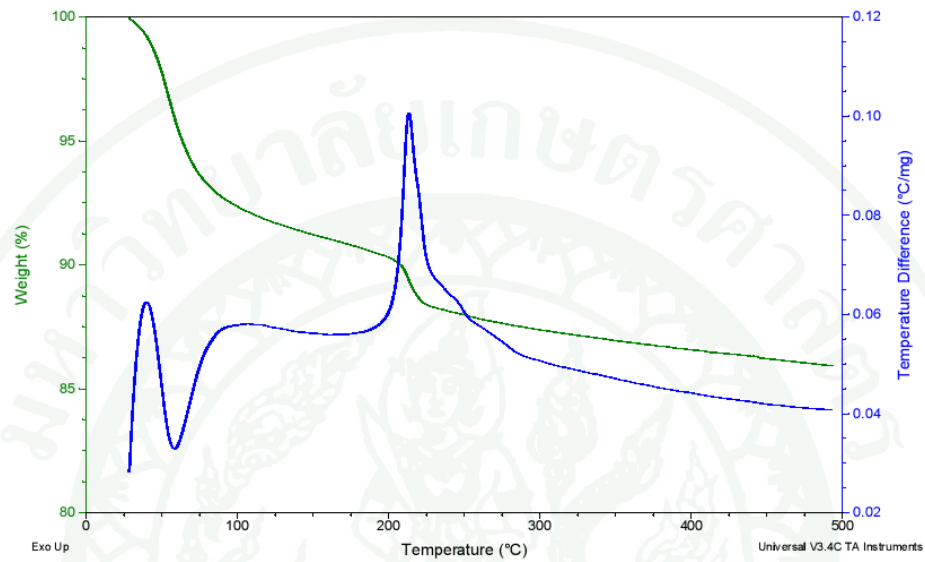
อะลูมิเนียม 0.102 กรัม อยู่ในอะลูมิเนียมไนเตรด  $327.124 \times 0.102/26.98 = 1.24$  กรัม



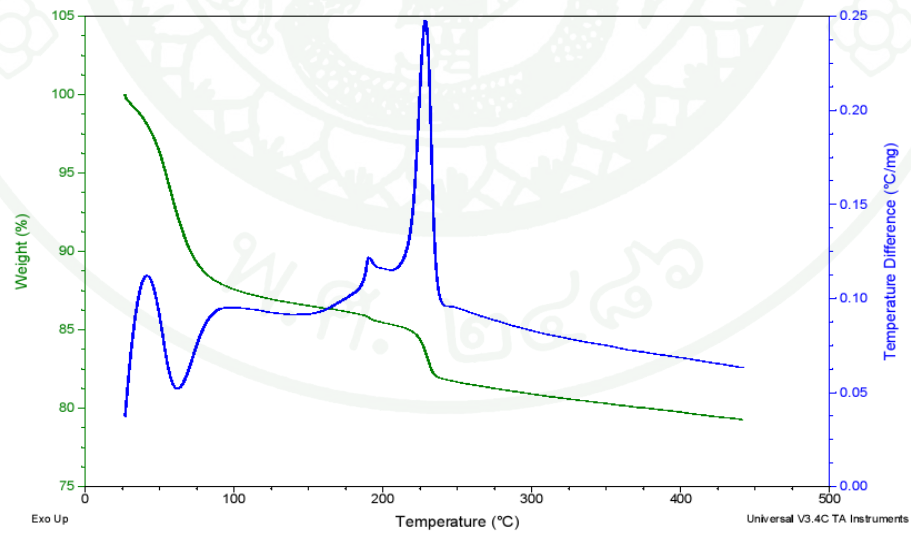


ภาคผนวก ข  
กราฟจากเทคนิค TGA/DTA

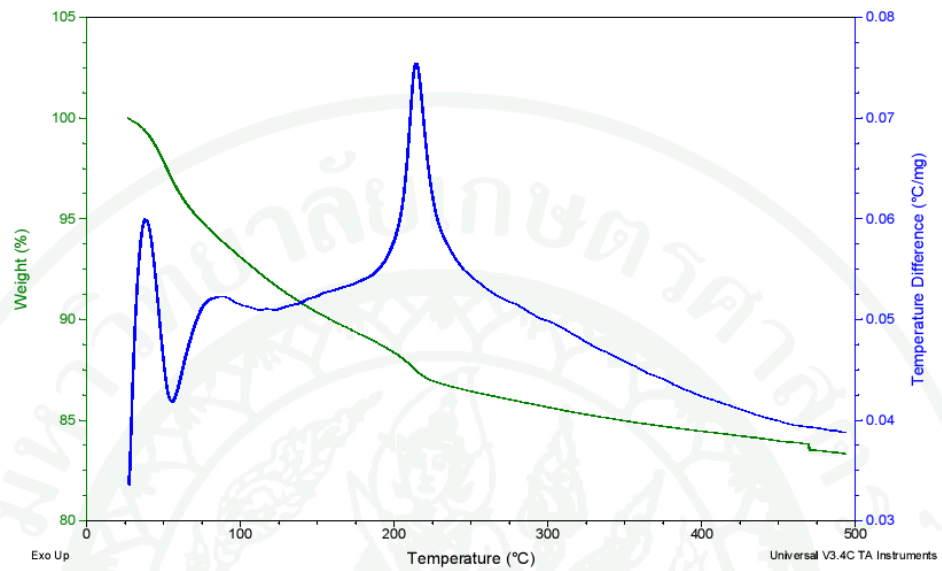
กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA/DTA



ภาพผนวกที่ ข1 TGA/DTA curve ของ 20%Cu-Zn/Al-MCM-41



ภาพผนวกที่ ข2 TGA/DTA curve ของ 20%Cu-Cr/Al-MCM-41

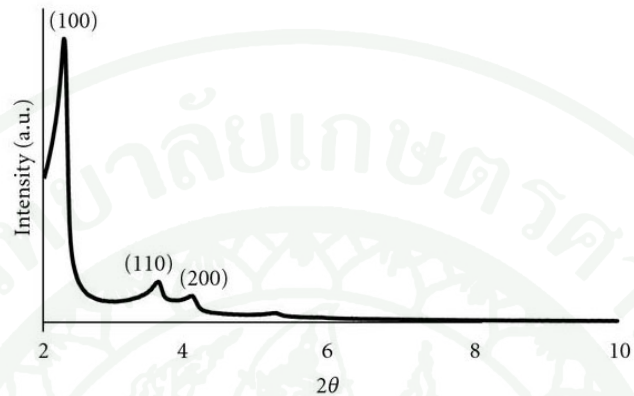


ภาพผนวกที่ ข3 TGA/DTA curve ของ 20%Cu-Al/Al-MCM-41



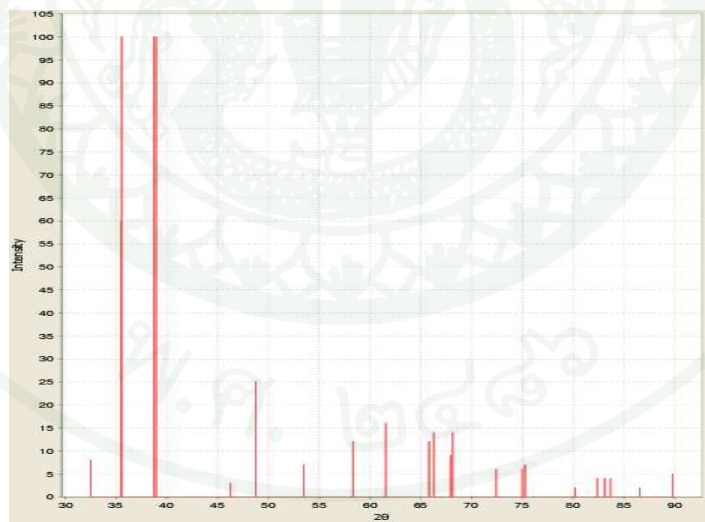
ภาคผนวก ค  
กราฟมาตรฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาเทคนิค XRD

### XRD pattern มาตรฐาน



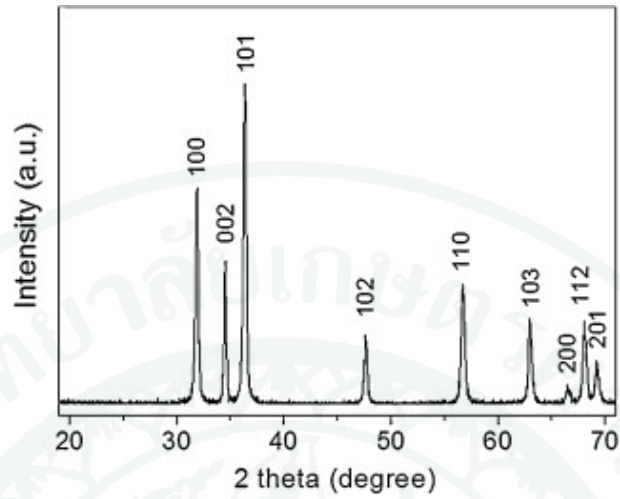
ภาพผนวกที่ ค1 XRD pattern มาตรฐานของ Al-MCM-41

ที่มา: Shen *et al.* (2003)



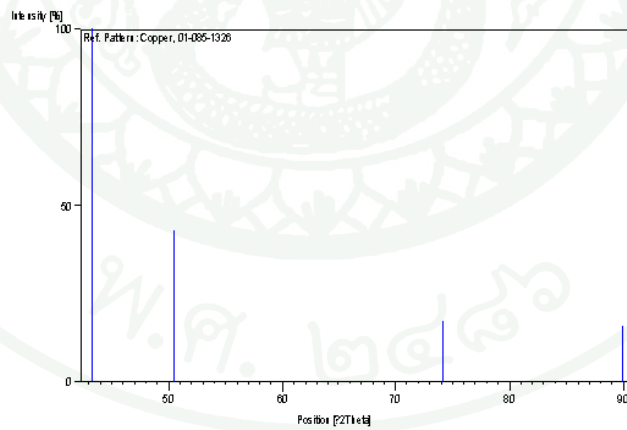
ภาพผนวกที่ ค2 XRD pattern มาตรฐานของ CuO

ที่มา: International Centre for Diffraction Data (2011)



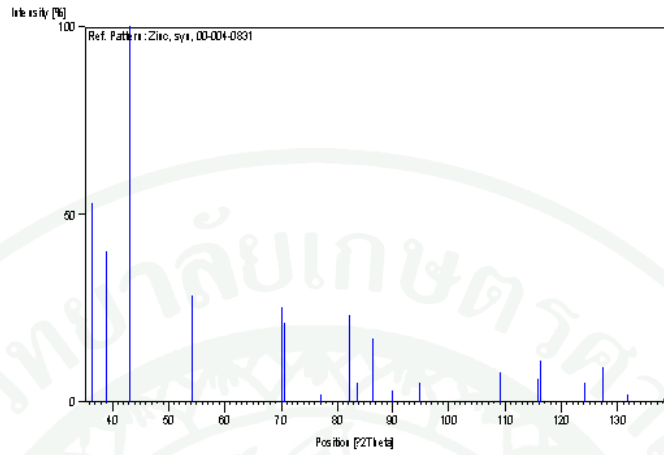
ภาพผนวกที่ ค3 XRD pattern มาตรฐานของ ZnO

ที่มา : Gu *et al.* (2013)



ภาพผนวกที่ ค4 XRD pattern มาตรฐานของ Cu

ที่มา : International Centre for Diffraction Data (2011)



ภาพผนวกที่ ๕ XRD pattern มาตรฐานของ Zn

ที่มา : International Centre for Diffraction Data (2011)



ภาคผนวก ง  
การคำนวณปริมาณสารที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกลุ่มหุบ

ปริมาณคอปเปอร์ไนเตรต (Copper(II)nitrate Trihydrate:  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) และ ซิงค์ไนเตรต ((Zinc(II)nitrate:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) บนตัวรองรับ Al-MCM-41 ที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Zn/Al-MCM-41 (Cu 10 % + Zn 10 % + Al-MCM-41 80 % โดยน้ำหนัก)

ต้องการคอปเปอร์ (Copper) และซิงค์ (Zinc) ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 1 : 1

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์	เท่ากับ 63.50	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรต	เท่ากับ 241.60	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของซิงค์	เท่ากับ 65.39	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรต	เท่ากับ 297.49	กรัมต่อโมล

Al-MCM-41 80 กรัม ต่อ คอปเปอร์ 10 กรัม

ดังนั้น Al-MCM-41 3 กรัม ต่อโลหะคอปเปอร์  $10 \times 3 / 80 = 0.375$  กรัม

Al-MCM-41 80 กรัม ต่อ ซิงค์ 10 กรัม

ดังนั้น Al-MCM-41 3 กรัม ต่อโลหะคอปเปอร์  $10 \times 3 / 80 = 0.375$  กรัม

ต้องการใช้คอปเปอร์ 0.375 กรัม อยู่ในคอปเปอร์ไนเตรต  $241.60 \times 0.375 / 63.546 = 1.42$  กรัม

ต้องการใช้ซิงค์ 0.375 กรัม อยู่ในซิงค์ไนเตรต  $297.49 \times 0.375 / 65.39 = 1.71$  กรัม

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคผสมลิแกนด์และตกตะกอนร่วม

ใช้อัตราส่วน Cu :Zn เท่ากับ 1 : 1

ใช้อัตราส่วนของคอปเปอร์ไนเตรดต่อซิงค์ไนเตรดเท่ากับ 1 : 1 โมลาร์

น้ำ 1000 มิลลิลิตร มีคอปเปอร์ไนเตรด 1 โมล

น้ำ 25 มิลลิลิตร มีคอปเปอร์ไนเตรด  $1 \times 25 / 1000 = 0.025$  โมล

จะใช้คอปเปอร์ไนเตรดทั้งสิ้น  $0.025 \times 241.60 = 6.04$  กรัม

น้ำ 1000 มิลลิลิตร มีซิงค์ไนเตรด 1 โมล

น้ำ 25 มิลลิลิตร มีซิงค์ไนเตรด  $1 \times 25 / 1000 = 0.025$  โมล

จะใช้ซิงค์ไนเตรดทั้งสิ้น  $0.025 \times 297.48 = 7.347$  กรัม



**ภาคผนวก จ**

การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณจากเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟ

การใช้ก๊าซโครมาโตกราฟีวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของก๊าซตัวอย่างนั้น ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ก๊าซตัวอย่างจะต้องวิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ สำหรับงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ของเหลวมาตรฐานซึ่งประกอบด้วยอะซิโตน เบนซีน ทิวีน โพรพิลเบนซีน และไอโซโพรพิลเบนซีน วิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี รุ่น GC 8A ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด FID และคอลัมน์ชนิด DB-WAX

สถานะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีรุ่น รุ่น HP-5890 series II

- อุณหภูมิฉีดก๊าซ 230 องศาเซลเซียส
- ความดันของก๊าซฮีเลียม เท่ากับ 0.2 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- ความดันของก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 0.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- ความดันของอากาศ เท่ากับ 0.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- อุณหภูมิคอลัมน์ 70 - 180 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของก๊าซสามารถวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของปริมาณของเหลวที่ถูกฉีดเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี กับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโตแกรม การคำนวณปริมาณสารแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้ดังนี้

#### 1. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของอะซิโตน

ปริมาณอะซิโตนในของเหลวผสมเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ ปริมาณสาร (mol) =  $(V_i \times V) / (100 \times V_c)$

เมื่อ  $V_i$  = สัดส่วนปริมาตรของสารในก๊าซตัวอย่าง ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$V$  = ปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง ( $\text{ml}, \text{cm}^3$ )

$V_c$  = ปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน ( $\text{ml}, \text{cm}^3$ )

การหาปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสถานะมาตรฐาน (V<sub>c</sub>)

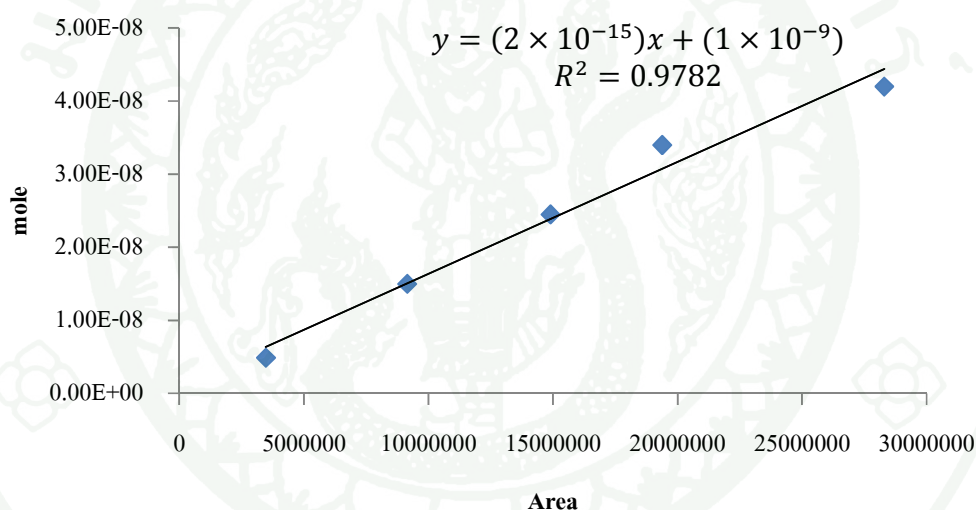
สมมติฐาน ก๊าซมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ

$$V_c/V_{stp} = T_c/T_{stp} ; \quad V_c = T_c/T_{stp} \times V_{stp}$$

$$V_c = 298.15/273.15 \times 22400$$

$$= 22450 \text{ ml}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม ภาพผนวกที่ ง1



ภาพผนวกที่ ง1 Calibration Curve สำหรับอะซิโตน

## 2. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของคิวมิน

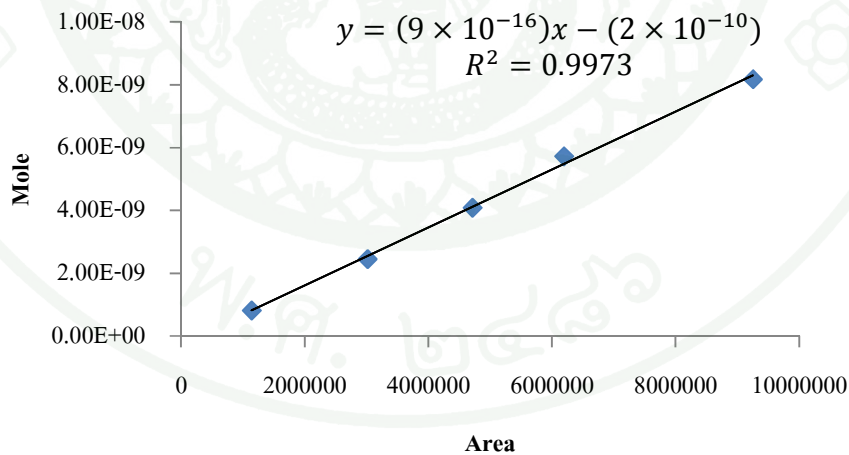
เนื่องจากคิวมินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างอะซิโตนกับเบนซีนในการทดลองมีปริมาณน้อยมาก ดังนั้นเมื่อจะทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟจะต้องสร้าง Calibration curve ขึ้นมาก่อนเพื่อแปลงข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโตแกรม ทั้งนี้การสร้าง

Calibration curve เพื่อใช้ในการคำนวณที่คืนค่าของข้อมูลใน Calibration curve จะต้องครอบคลุม ข้อมูลดิบที่จะนำมาคำนวณด้วย

คิวมีน = 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ เจือจางด้วยออกทานอล (Octanol) = 25 มิลลิลิตร/นาที่  
แสดงว่าของเหลวผสมจะประกอบด้วยคิวมีน 2%

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ ปริมาณสาร (mol) =  $(V_i \times V) / (100 \times V_c)$   
เมื่อ  $V_i$  = สัดส่วนปริมาตรของสารในตัวอย่าง ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )  
 $V$  = ปริมาตรรวมของสารตัวอย่าง (ml,  $\text{cm}^3$ )  
 $V_c$  = ปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน (ml,  $\text{cm}^3$ )

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม ดังภาพผนวกที่ ๒



ภาพผนวกที่ ๒ Calibration Curve สำหรับคิวมีน

## 2. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงโพรพิลเบนซีนและไดไอโซโพรพิลเบนซีน

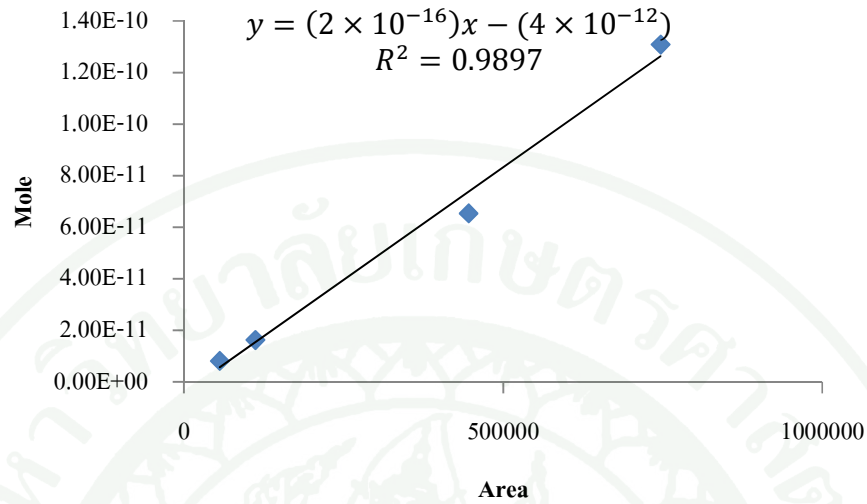
โพรพิลเบนซีน = 0.25 มิลลิกรัม/นาฬิกา เจือจางด้วยออกทานอล (Octanol) = 25 มิลลิกรัม/นาฬิกา  
แสดงว่าของเหลวผสมจะประกอบด้วยควมมีน 1%

ไดไอโซโพรพิลเบนซีน = 0.25 มิลลิกรัม/นาฬิกา เจือจางด้วยออกทานอล (Octanol) = 25  
มิลลิกรัม/นาฬิกา แสดงว่าของเหลวผสมจะประกอบด้วยควมมีน 1%

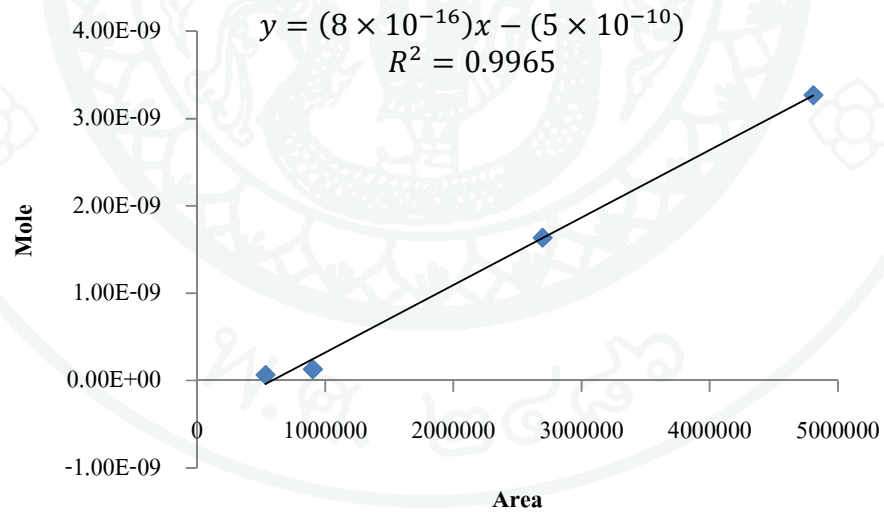
**สูตรที่ใช้ในการคำนวณ** ปริมาณสาร (mol) =  $(V_i \times V) / (100 \times V_c)$

เมื่อ  $V_i$  = สัดส่วนปริมาตรของสารในก๊าซตัวอย่าง ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )  
 $V$  = ปริมาตรรวมของก๊าซตัวอย่าง (ml,  $\text{cm}^3$ )  
 $V_c$  = ปริมาตรที่มีการปรับค่าจากสภาวะมาตรฐาน (ml,  $\text{cm}^3$ )

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับพื้นที่ใต้กราฟมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถทำเป็นสมการเส้นตรง หรือเรียกว่า Calibration curve โดยการนำข้อมูลปริมาณสาร (โมล) ที่คำนวณได้จากที่กล่าวมาข้างต้นมาพล็อตเทียบกับพื้นที่ที่ได้จากโครมาโตแกรม ดังภาพผนวกที่ ง3 และ ง4



ภาพผนวกที่ จ3 Calibration Curve สำหรับโพรพิลเบนซีน



ภาพผนวกที่ จ4 Calibration Curve สำหรับไดไอโซโพรพิลเบนซีน



ภาคผนวก ฉ

ตัวอย่างการคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการแปลงผันของอะซิโตนที่ 250 °C (จากภาพผนวก จ) นำผลที่ได้มาคำนวณค่าต่อไปนี้

### 1. ร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน (acetone conversion)

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละการแปลงผันของอะซิโตน

$$\text{acetone conversion (\%)} = \frac{[\text{acetone}]_{\text{in}} - [\text{acetone}]_{\text{out}}}{[\text{acetone}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 1})$$

สมการของ Calibration Curve สำหรับอะซิโตน จากภาพผนวกที่ จ1

$$Y = 2 \times 10^{-15} X + 1 \times 10^{-9} \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 2})$$

- ปริมาณอะซิโตนขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 23658920 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวนโมลของอะซิโตน เท่ากับ  $4.83 \times 10^{-8}$  โมล

- ปริมาณอะซิโตนขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 3463208 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวนโมลของอะซิโตน เท่ากับ  $7.9264 \times 10^{-9}$  โมล

แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 1

$$\begin{aligned} \therefore \text{acetone conversion} &= (4.83 \times 10^{-8} - 7.9264 \times 10^{-9}) \times 100 / (4.83 \times 10^{-8}) \\ &= 83.58 \% \end{aligned}$$

## 2. ร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมิน

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละของผลิตภัณฑ์คิวมิน

$$\text{Cumene yield (\%)} = \frac{[\text{cumene}]_{\text{out}}}{[\text{acetone}]_{\text{in}} - [\text{acetone}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 3})$$

สมการของ Calibration Curve สำหรับคิวมิน จากภาพผนวกที่ จ2 คือ

$$Y = 9 \times 10^{-16} X - 2 \times 10^{-10} \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 4})$$

- ปริมาณคิวมินขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 16230241 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 4 จะได้จำนวนโมลของคิวมิน เท่ากับ  $1.4407 \times 10^{-8}$  โมล
- ปริมาณอะซิโตนขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 23658920 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวนโมลของอะซิโตน เท่ากับ  $4.83 \times 10^{-8}$  โมล
- ปริมาณอะซิโตนขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 3463208 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวนโมลของอะซิโตน เท่ากับ  $7.9264 \times 10^{-9}$  โมล

แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 3

$$\begin{aligned} \therefore \text{Cumene yield} &= (1.4407 \times 10^{-8}) \times 100 / (4.83 \times 10^{-8} - 7.9264 \times 10^{-9}) \\ &= 35.68476 \% \end{aligned}$$

### 3. ร้อยละของผลิตภัณฑ์โพรพิลเบนซีน

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละของผลได้ของโพรพิลเบนซีน (NPB)

$$\text{NPB yield (\%)} = \frac{[\text{NPB}]_{\text{out}}}{[\text{acetone}]_{\text{in}} - [\text{acetone}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 5})$$

สมการของ Calibration Curve สำหรับโพรพิลเบนซีน จากภาพผนวกที่ จ3

$$Y = 2 \times 10^{-16} X - 4 \times 10^{-12} \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 6})$$

- ปริมาณ โพรพิลเบนซีนขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 454859 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 6 จะได้จำนวน โมลของโพรพิลเบนซีน เท่ากับ  $8.6972 \times 10^{-11}$  โมล

- ปริมาณอะซิโตนขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 23658920 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวน โมลของอะซิโตน เท่ากับ  $4.83 \times 10^{-8}$  โมล

- ปริมาณอะซิโตนขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 3463208 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวน โมลของอะซิโตน เท่ากับ  $7.9264 \times 10^{-9}$  โมล

แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 5

$$\begin{aligned} \therefore \text{NPB yield} &= (8.6972 \times 10^{-11}) \times 100 / (4.83 \times 10^{-8} - 7.9264 \times 10^{-9}) \\ &= 0.2154 \% \end{aligned}$$

#### 4. ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดไอโซโพรพิลเบนซีน

สูตรที่ใช้คำนวณปริมาณร้อยละของผลได้ของไดไอโซโพรพิลเบนซีน (DIPB)

$$\text{DIPB yield (\%)} = \frac{[\text{DIPB}]_{\text{out}}}{[\text{acetone}]_{\text{in}} - [\text{acetone}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 7})$$

สมการของ Calibration Curve สำหรับโพรพิลเบนซีน จากภาพผนวกที่ จ4

$$Y = 8 \times 10^{-16} X - 5 \times 10^{-10} \quad (\text{สมการภาคผนวก จ ที่ 8})$$

- ปริมาณไดไอโซโพรพิลเบนซีนขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 1185223 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 8 จะได้จำนวนโมลของไดไอโซโพรพิลเบนซีนเท่ากับ  $9.4318 \times 10^{-10}$  โมล

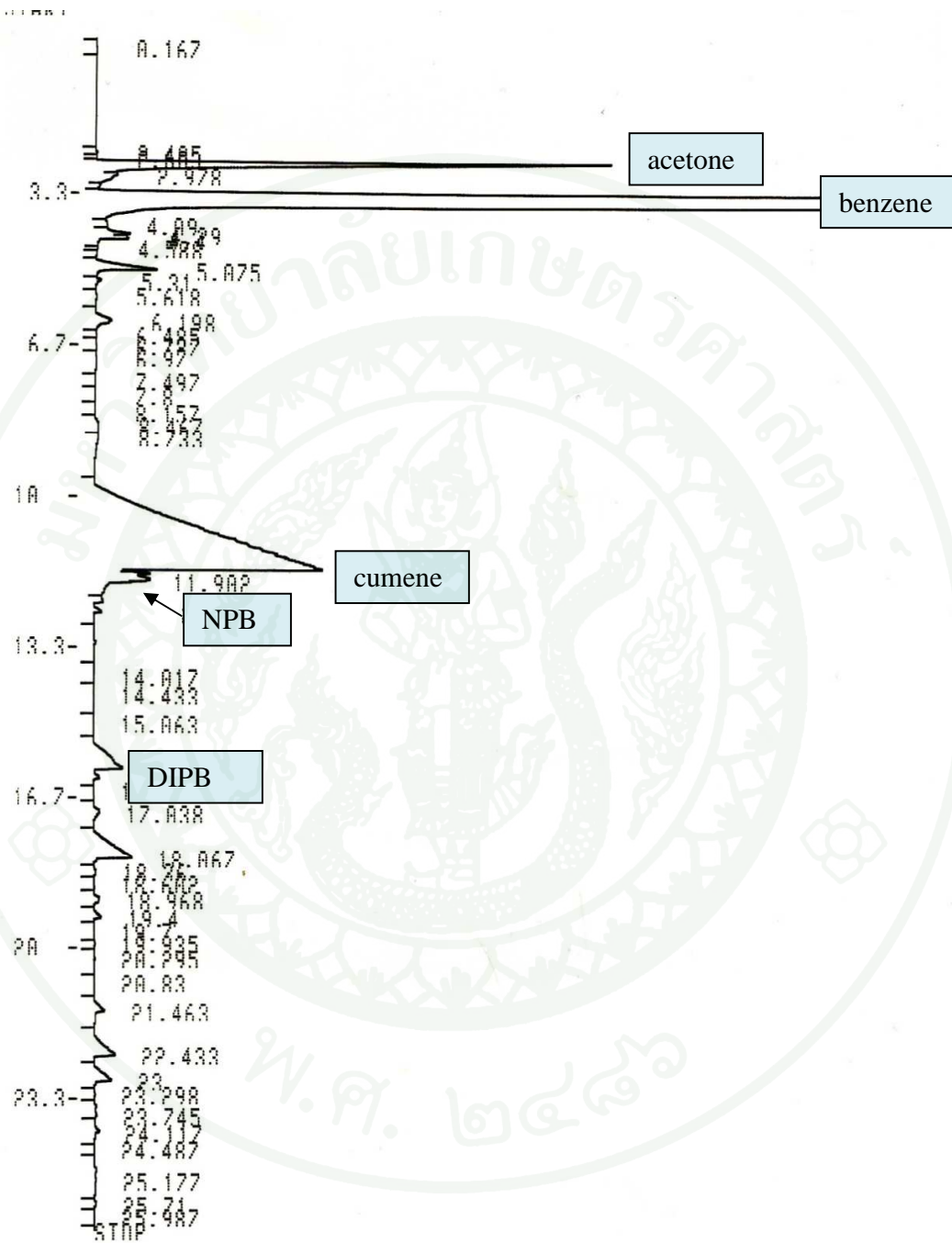
- ปริมาณอะซิโตนขาเข้ามีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 23658920 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวนโมลของอะซิโตน เท่ากับ  $4.83 \times 10^{-8}$  โมล

- ปริมาณอะซิโตนขาออกมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 3463208 แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 2 จะได้จำนวนโมลของอะซิโตน เท่ากับ  $7.9264 \times 10^{-9}$  โมล

แทนค่าลงในสมการภาคผนวก จ ที่ 7

$$\begin{aligned} \therefore \text{DIPB Yield} &= (9.4318 \times 10^{-10}) \times 100 / (4.83 \times 10^{-8} - 7.9264 \times 10^{-9}) \\ &= 2.3361 \% \end{aligned}$$





ภาพผนวกที่ ข1 โครมาโตกราฟที่ได้จากการทดลองการเปลี่ยนอะซิโตนเป็นคิวมินที่อุณหภูมิ 250 °C

## ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวรัตนาพร สมานประธาน
วัน เดือน ปีเกิด	8 มิถุนายน 2531
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	<ol style="list-style-type: none"> <li>ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนจอมสุรางค์อุปถัมภ์ จังหวัดพระนครศรีอยุธยา (พ.ศ. 2548)</li> <li>ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (เคมีอุตสาหกรรม) ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ กรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2552)</li> </ol>
ทุนการศึกษา	<ol style="list-style-type: none"> <li>ทุนจากศูนย์วิทยากรชั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมเคมี อาหาร และการเกษตร</li> <li>ทุนจากบริษัท พีทีที ฟีนอล จำกัด</li> </ol>