

ผลของไอออนในน้ำตัวกลางต่อการไฮดรอกซิไลซ์เบนซีนไปเป็นฟีนอล  
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1

Effects of Ions in Aqueous Medium on the Hydroxylation  
of Benzene to Phenol over TS-1 Catalyst

ธราธร มงคลศรี\* และ รุดีมาศ มโนศักดิ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330 E-mail: tharathon.m@chula.ac.th

Tharathon Mongkhonsi\* and Rudemas Manosak

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

Phayathai Road, Bangkok 10330, THAILAND. E-mail: tharathon.m@chula.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของไอออน ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  และ  $CH_3COOH^-$ ) ในเฟสน้ำตัวกลางที่ใช้ในปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์เบนซีนไปเป็นฟีนอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 (TS-1) ปฏิกิริยาดำเนินในเครื่องปฏิกรณ์ 3 เฟสแบบปั่นกววนที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไอออนที่สามารถเพิ่ม (ก) อัตราเร็วในการละลายของเบนซีนเข้าไปในเฟสน้ำ ( $H^+$  และ  $NH_4^+$ ) และ (ข) ค่าความเข้มข้นอิ่มตัวของเบนซีนในเฟสน้ำ ( $H^+$ ) มีส่วนช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (ฟีนอล) มากขึ้น โดยการเพิ่มอัตราเร็วในการละลายส่งผลมากกว่าการเพิ่มความเข้มข้นอิ่มตัว

คำสำคัญ: การไฮดรอกซิไลซ์, ไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1, เบนซีน, ฟีนอล, ไอออน

Abstract

This research investigates effects of ions ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  and  $CH_3COOH^-$ ) in aqueous phase medium used in the hydroxylation of benzene to phenol by hydrogen peroxide over a titanium silicalite-1 (TS-1) catalyst. The reaction is carried out in a 3-phase stirred reactor operated above atmospheric pressure. The experimental results reveal that ions which increase (a) solubility rate of benzene into the aqueous phase (such as  $H^+$  and  $NH_4^+$ ) and (b) saturated concentration of benzene in the aqueous phase (such as  $H^+$ ) enhance the

formation of the desired product (phenol). The increase solubility rate has more pronounced effect than the increase saturated concentration.

**Keywords:** Hydroxylation, titanium silicalite-1, benzene, phenol, ions.

## 1. บทนำ

การสังเคราะห์ฟีนอลจากปฏิกิริยาระหว่างเบนซีน (benzene -  $C_6H_6$ ) กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide -  $H_2O_2$ ) บนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์-1 (TS-1) ที่เรียกว่าปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์ (hydroxylation) เป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่ได้ได้รับความสนใจในช่วงที่ผ่านมาเนื่องจากปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์เบนซีนเป็นปฏิกิริยาที่ได้ฟีนอลในขั้นตอนเดียว ได้ผลิตภัณฑ์หลักเพียงชนิดเดียว และใช้อุณหภูมิการทำที่ต่ำกว่ากระบวนการคิวมิน (cumene -  $C_6H_5-(CH_2CHCH_3)$ ) ที่เป็นกระบวนการผลิตหลักในปัจจุบัน ที่ต้องเริ่มด้วยการเปลี่ยนเบนซีนให้เป็นคิวมินด้วยการทำปฏิกิริยากับโพรพิลีน (propylene -  $C_3H_6$ ) จากนั้นจึงทำการสลายคิวมินที่เกิดขึ้นให้กลายเป็นฟีนอลและอะซิโตน (acetone -  $H_3C-CO-CH_3$ )

ระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในการทำปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์เป็นชนิดถังปั่นกวน แต่ระบบนี้ยังมีปัญหาตรงที่องค์ประกอบต่าง ๆ ที่จำเป็นในการทำปฏิกิริยานั้นอยู่แยกกันเป็น 3 เฟส กล่าวคือประกอบด้วย (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา (TS-1) ที่เป็นของแข็งและความหนาแน่นมากที่สุด และมีแนวโน้มจะจมอยู่ที่ก้นภาชนะที่ใช้ทำปฏิกิริยา (ข) ชั้นสารละลาย  $H_2O_2$  ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก เป็นชั้นของเหลวที่มีความเป็นขั้วสูงและความหนาแน่นสูงกว่าไฮโดรคาร์บอน และ (ค) ชั้นของเบนซีนที่เป็นสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งที่เป็นของเหลวไม่มีขั้ว มีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำ และลอยอยู่บนผิวหน้าของชั้นสารละลาย  $H_2O_2$

ในการเกิดปฏิกิริยาจำเป็นที่ทั้งโมเลกุล  $H_2O_2$  และเบนซีนจะต้องมาอยู่บนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ในสัดส่วนที่พอเหมาะ แต่เนื่องจากธรรมชาติของพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 มีความชอบสูงที่จะจับโมเลกุลไม่มีขั้ว (ในที่นี้คือเบนซีน) ได้ดีกว่าโมเลกุลมีขั้ว (ในที่นี้คือ  $H_2O_2$ ) ดังนั้นถ้าทำการปั่นกวนระบบรุนแรงเกินไปจนตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ถูกเหวี่ยงเข้าไปสัมผัสกับเบนซีนที่เป็นของเหลวในระบบ เบนซีนจะเข้ามาปกคลุมพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้ เกิดเป็นชั้นฟิล์มเบนซีนที่ทำให้โมเลกุล  $H_2O_2$  ยากที่จะแทรกเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ ผลที่เกิดขึ้นคือการเกิดปฏิกิริยาก็จะลดลงไปมาก นอกจากนี้การใช้ตัวทำละลาย (ที่โครงสร้างโมเลกุลมีทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว) ในการประสานเฟสสารละลาย  $H_2O_2$  และเบนซีนเข้าด้วยกัน ก็เกิดปัญหาเรื่องการที่พื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับโมเลกุลไม่มีขั้วเอาไว้มากเกินไป ปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่าง  $H_2O_2$  กับสารที่ใช้ในการประสานเฟสและปัญหาในการแยกตัวทำละลายที่ใช้ในการประสานเฟสเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ [1-4]

ในงานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัย [5] ได้แสดงให้เห็นวิธีการแก้ปัญหาข้างต้นด้วยการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย เพื่อจำกัดปริมาณเบนซีนที่จะเข้าถึงพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาดังกล่าวพบว่าปริมาณเบนซีนที่สามารถละลายเข้ามาอยู่ในเฟสน้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญในการทำปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มาก การเพิ่ม

ปริมาณเบนซินที่ละลายเข้ามาอยู่ในเฟสน้ำนั้นทำได้ด้วยการเพิ่มปริมาตรน้ำที่ใช้เป็นตัวทำละลาย ร่วมกับการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้การทำปฏิกิริยา (โดยต้องใช้ความดันช่วยเพื่อคงเฟสเบนซินให้เป็นคงอยู่ในรูปของเหลวในระหว่างการทำปฏิกิริยา) แต่การเพิ่มอุณหภูมิจะทำได้ในระดับหนึ่ง เพราะถ้าหากใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปจนทำให้เบนซินละลายเข้ามาในเฟสน้ำได้มากเกินไป จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดลงได้อีก นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมียังเป็นการเพิ่มอัตราการสลายตัวของ  $H_2O_2$  เป็นการเพิ่มความเสี่ยงที่จะสูญเสีย  $H_2O_2$  ไป

อีกแนวทางหนึ่งที่สามารถเพิ่มปริมาณและ/หรืออัตราการละลายของเบนซินที่สามารถละลายเข้าไปในเฟสน้ำได้คือการมีไอออนบางชนิดอยู่ในเฟสน้ำ โดยหลักการแล้วสาร A จะละลายเข้าไปในสาร B ได้ดีก็ต่อเมื่อแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล A กับ B นั้นไม่แตกต่างไปจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล B ด้วยกันมากเกินไป ถ้าหากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล B ด้วยกันนั้นมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล A กับ B จะทำให้โมเลกุล A แทรกเข้าไปในสาร B ได้ยาก ระบบเบนซิน-น้ำเป็นเช่นดังรูปแบบหลัง กล่าวคือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลน้ำที่ติดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจนนั้นแข็งแกร่งกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลน้ำ กับโมเลกุลเบนซิน ทำให้โมเลกุลเบนซินละลายแทรกเข้าไปในเฟสน้ำได้น้อยมาก

เป็นที่ทราบกันทั่วไปในหมู่ผู้ที่ศึกษาทางชีววิทยาว่าไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำนั้นสามารถส่งผลต่อความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ไอออนที่มีความหนาแน่นประจุต่ำ (ได้แก่ไอออนที่มีประจุต่ำและ/หรือมีขนาดใหญ่ เช่น  $K^+$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SCN^-$ ) มีอันตรกิริยากับโมเลกุลน้ำต่ำกว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลน้ำด้วยกันเอง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือส่งผลกระทบต่อความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำต่ำ ไอออนเหล่านี้มีชื่อว่า chaotropes ในทางตรงกันข้าม ไอออนที่มีความหนาแน่นประจุสูง (ได้แก่ไอออนประจุสูงและ/หรือมีขนาดเล็ก เช่น  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) มีอันตรกิริยากับโมเลกุลน้ำสูงกว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลน้ำด้วยกันเอง ไอออนประเภทหลังนี้มีชื่อว่า kosmotropes และไอออนที่มีความหนาแน่นประจุสูงเหล่านี้ไปทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำลดลง [6]

ในงานวิจัยฉบับหนึ่งของคณะผู้วิจัยที่ได้มีการเผยแพร่ก่อนหน้านี้ [7] ที่ได้ศึกษาปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์โทลูอินไปเป็นครีซอล (cresol) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดปั่นกววนแบบ 3 เฟสที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าการใช้เติมกรด  $HNO_3$  หรือ  $HCl$  ที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมในน้ำตัวกลางสามารถเพิ่มค่าการละลาย (ความเข้มข้นอิ่มตัวและอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำจันอิ่มตัว) ของโทลูอินในน้ำได้ ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ครีซอลเพิ่มมากขึ้น และสภาวะที่มีค่าพีเอชเป็นกรดยังช่วยลดอัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วย และในการทดลองเบื้องต้นด้วยการนำวิธีการดังกล่าวมาใช้กับปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์เบนซินไปเป็นฟินอลโดยใช้กรด  $CH_3COOH$  และ  $HNO_3$  ช่วยเพิ่มค่าการละลายของเบนซินก็พบว่าเทคนิคดังกล่าวสามารถเพิ่มการเกิดฟินอลได้ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา  $70^\circ C$  [8]

งานวิจัยนี้ได้นำเอาความรู้เรื่องผลของไอออนที่มีต่อความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำ [6-8] ร่วมกับการเพิ่มอุณหภูมิของระบบการทำปฏิกิริยา [5] มาใช้เพื่อเพิ่มค่าการละลายของเบนซินในเฟสน้ำ แต่เนื่องจากการใช้กรดนั้นแม้ว่าจะสามารถเพิ่มการเกิดผลิตภัณฑ์ได้ก็ตาม แต่ก็สามารถทำให้เกิดปัญหาเรื่องการ

กักร่อนอุปกรณัที่ท้ทำจากโลหะ (ตัวเครื่องปฏิกรณั ระบบท้อ และระบบปั่นกวน) ได้ในระยะยาว งานวิจัยนี้จึงขยายขอบเขตจากงานวิจัยก่อนหน้าด้วยการทดลองใช้เกลือที่ให้อيون  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{Na}^+$  เปรียบเทียบกับการใช้สารละลายกรด  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $\text{HCl}$  โดยคาดหวังว่าการมีไอออนที่มีความหนาแน่นประจุที่เหมาะสมละลายอยู่ในเฟสน้ำที่ใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกริยา จะสามารถช่วยเพิ่มความเข้มข้นอิมตัวและ/หรืออัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีนได้ ซึ่งจะไปช่วยเสริมค่าร้อยละการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นฟินอล

## 2. การทดลอง

### 2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาและการวิเคราะห์ผลิถัถั

ตัวเร่งปฏิกริยา TS-1 เตรียมโดยเทคนิคการตกผลึกอย่างรวดเร็ว (Rapid crystallization) รายละเอียดวิธีการเตรียมได้ให้ไว้ในงานก่อนหน้า [5,7-11]

การวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกริยาใช้เทคนิค X-ray fluorescence (XRF) วัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (BET) การระบุโครงสร้างผลึกและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้ใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

การวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ต่าง ๆ (เบนซีน ฟินอล และผลิถัถัข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นจากการแทนที่ด้วยหมู่ -OH มากกว่าหนึ่งหมู่) ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Shimadzu GC-9A) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame ionisation detector (FID) คอลัมน์ที่ใช้เป็นคอลัมน์แก๊ยาว 1.8 m บรรจุด้วย GP10% SP2100 อุณหภูมิที่ใช้วิเคราะห์เริ่มจาก 70°C ไปจนถึง 250°C ด้วยอัตราการเพิ่ม 6°C/min อุณหภูมิคอลัมน์ที่ใช้สูงเพียงพอที่จะตรวจวัดผลิถัถัข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้น (เช่น ควิโนน หรือไฮโดรควิโนน) ที่มีจุดเดือดสูงกว่าฟินอล

### 2.2 การวัดค่าการละลายอิมตัวของเบนซีนในน้ำที่มีไอออนละลายอยู่

การวัดค่าการละลายอิมตัวของเบนซีนในสารละลายในน้ำที่มีไอออนต่าง ๆ ละลายอยู่กระทำที่อุณหภูมิห้อง สารละลายที่ใช้ประกอบด้วยสารละลาย  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  และ  $\text{NaCl}$  เข้มข้น 0.1 M การทดลองเริ่มจากการเติมสารละลายที่ต้องการทดสอบปริมาตร 160 ml ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ml จากนั้นวางท้อสแตนเลสขนาด O.D. 1/4" ที่มีความยาวโผล่พ้นพื้นผิวน้ำตั้งในแนวตั้ง ท้อนี้ใช้สำหรับเก็บตัวอย่างสารละลายในชั้นน้ำ จากนั้นเติมเบนซีนให้ท่วมพื้นผิวด้านบนของชั้นสารละลาย (พื้นผิวสารละลายส่วนที่อยู่ในท้อจะไม่มีเบนซีนปิดคลุม) ปริมาณเบนซีนที่ใช้จะต้องมากพอที่จะปิดคลุมพื้นผิวน้ำเอาไว้ได้หมดในขณะที่ทำการปั่นกวน

จากนั้นทำการปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อ นาที พร้อมกับเริ่มทำการจับเวลา เมื่อถึงเวลาที่กำหนดจะหยุดการปั่นกวน รอให้หยดเบนซีนที่แขวนลอยอยู่ในชั้นน้ำลอยขึ้นสู่ผิวด้านบน จากนั้นใช้ลูกยางเป่าไล่สารละลายที่อยู่ในท้อสแตนเลสซ้ำหลายครั้งทั้งนี้เพื่อไล่สารละลายเดิมที่อยู่ในท้อสแตนเลสออกไป และให้สารละลายที่อยู่ภายนอกไหลเข้ามาแทนที่ จากนั้นจึงใช้ syringe เก็บตัวอย่างสารละลายชั้นน้ำที่อยู่ภายในท้อสแตนเลสไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ วิธีการ

นี้ช่วยลดการปนเปื้อนเบนซีนที่อาจติดมากับปลายเข็ม syringe เมื่อนำไปฉีดที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี หลังจากเก็บตัวอย่างเสร็จเรียบร้อยแล้วจะทำการปั่นกวนพร้อมทั้งเริ่มนับเวลาต่อ

การทดสอบเบื้องต้นด้วยการเติมเบนซีนลงบนผิวหน้าชั้นน้ำโดยไม่มีการปั่นกวนตรวจไม่พบการละลายของเบนซีนเข้าไปในชั้นน้ำ แสดงให้เห็นว่าเมื่อไม่มีการปั่นกวน เบนซีนละลายเข้าไปในชั้นน้ำได้ช้ามาก ด้วยเหตุนี้จึงถือได้ว่าในช่วงเวลาที่หยุดการปั่นกวนนั้น ความเข้มข้นของเบนซีนที่ละลายเข้าไปในชั้นน้ำนั้นคงที่

### 2.3 การทำปฏิกิริยา

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นชนิดภาชนะความดันทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (SS304) รูปทรงกระบอกมีฝาปิดทางด้านบน เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 52 mm ปริมาตรภายใน 150 ml ชนิดเดียวกับที่ใช้ในการทดลองก่อนหน้านี้ [5, 7, 8] ในการทดลองจะบรรจุแท่งแม่เหล็กสำหรับกวน ตัวเร่งปฏิกิริยา (1 g) น้ำ (120 ml) และเบนซีน (7.8 ml ซึ่งเทียบเท่ากับ 0.1 mol) จากนั้นจะทำการปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ ทำการอัดความดันด้วยแก๊สไนโตรเจนจนมีความดัน 2 barg และระบายแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์ทิ้ง ทำการอัดความดันด้วยแก๊สไนโตรเจนและระบายทิ้งซ้ำอีก 3-4 ครั้งเพื่อไล่อากาศที่ค้างอยู่ในระบบออกไป จากนั้นจึงอัดความดันด้วยแก๊สไนโตรเจนอีกครั้งจนระบบมีความดัน 2 barg และให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยการแช่เครื่องปฏิกรณ์ในอ่างน้ำมันที่วางอยู่บนเครื่องปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 70°C ทำการปั่นกวนภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ขั้นตอนนี้ทำเพื่อไล่ฟองแก๊สที่อยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้น้ำเข้าไปเติมเต็มรูพรุน การที่น้ำเข้าไปเติมเต็มรูพรุนจนเต็มจะช่วยในการแพร่ของโมเลกุล  $H_2O_2$  เข้าไปรูพรุน และการปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงยังช่วยให้เบนซีนละลายเข้าไปในเฟสน้ำจันอิมตัว

เมื่อเสร็จสิ้นการไล่แก๊สออกจากรูพรุนจะทำการปรับอุณหภูมิระบบไปยังอุณหภูมิที่ต้องการทำปฏิกิริยา (70-110°C อุณหภูมิสูงสุดจำกัดไว้ที่ไม่เกิน 120 °C เนื่องด้วยข้อจำกัดของตัวอุปกรณ์) จากนั้นทำการฉีดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30 %wt) 1 ml (เทียบเท่า 0.01 mol) เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เข็มขนาด 1 ml ฉีดและเริ่มทำการจับเวลา ความดันในระหว่างการทำปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการนำเอาเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอ่างน้ำมันมาแช่ในอ่างน้ำแข็ง (อุณหภูมิ 0°C) การทดลองเบื้องต้นที่ได้กระทำก่อนหน้าพบว่าถ้าหากอุณหภูมิระบบต่ำกว่า 50°C ปฏิกิริยาระหว่างเบนซีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นฟินอลจะไม่เกิด เมื่ออุณหภูมิของระบบลดลงจะทำการระบายความดันในระบบออกทางท่อระบาย เปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์และทำการเติมเอทานอล 50 ml เพื่อประสานเฟสน้ำและเบนซีนเข้าด้วยกัน เอทานอลที่เติมเข้าไปยังช่วยสกัดผลิตภัณฑ์ที่อาจดูดซับอยู่บนพื้นผิวดังปฏิกิริยาให้ละลายออกมาอยู่ในเฟสสารละลาย จากนั้นนำของเหลวผสมที่ได้ไปเหวี่ยงแยกเพื่อแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกเฟสของเหลวที่ได้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การเปรียบเทียบการดำเนินไปข้างหน้าของปฏิกิริยาจะพิจารณาจากค่าการเปลี่ยนของ  $H_2O_2$  ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์ เนื่องจากในผลการทดลองทั้งหมดที่นำมารายงานนั้นตรวจพบเพียงฟินอลที่เป็น

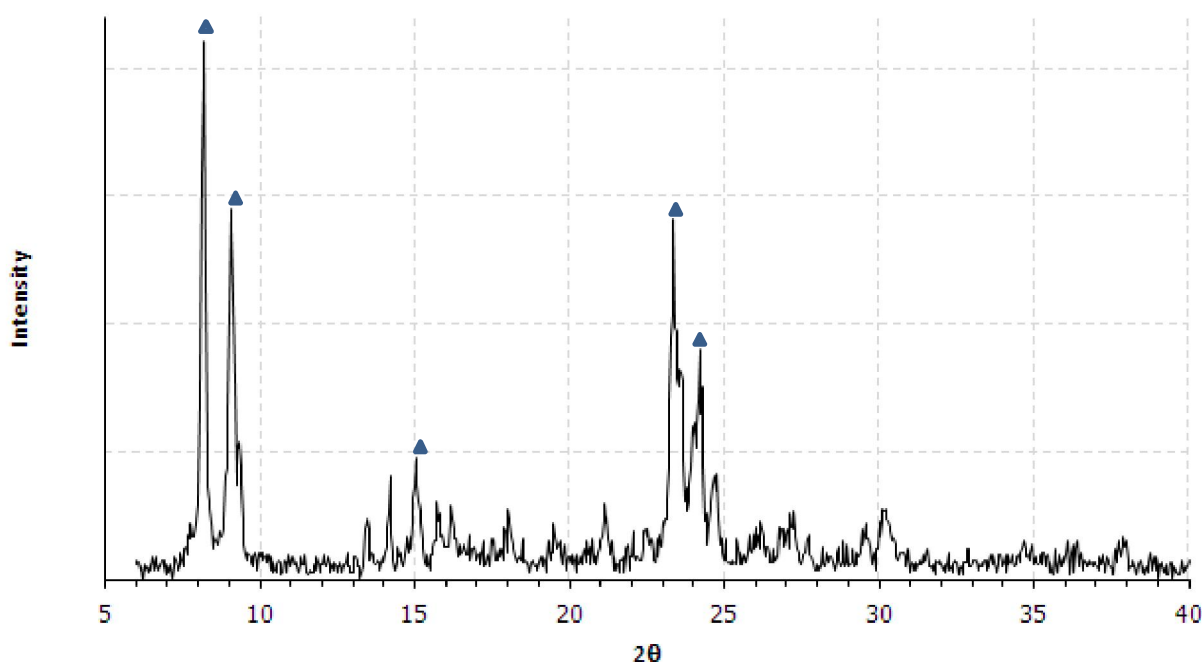
ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์ ดังนั้นค่าการเปลี่ยนของ  $H_2O_2$  ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์จะรายงานในรูปของ  $\%H_2O_2$  ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$\%H_2O_2 \text{ ที่เปลี่ยนไปเป็นฟินอล} = \frac{\text{โมลฟินอลที่เกิด}}{\text{โมล } H_2O_2 \text{ เริ่มต้น}} \times 100$$

### 3. ผลการทดลองและการอภิปราย

#### 3.1 คุณลักษณะทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยา

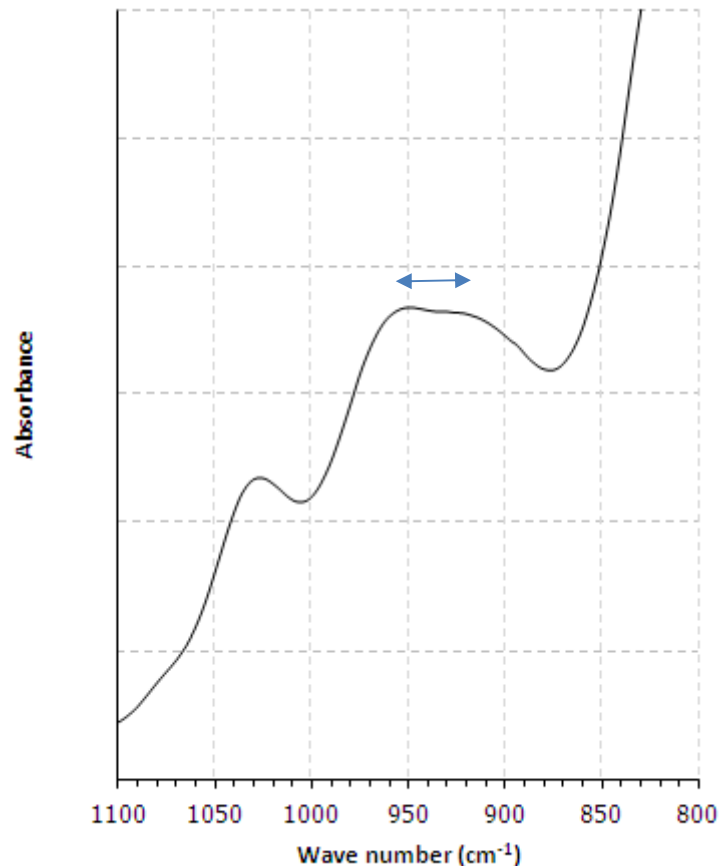
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบส่วนที่เป็นไอออนบวกของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าประกอบด้วย Si 97.03 mol% และ Ti 1.62 mol% พื้นที่ผิว  $362.5 \text{ m}^2/\text{g}$  การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 1) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบ MFI ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างผลึกตระกูลซิกาไลต์ การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดด้วยเทคนิค FT-IR (รูปที่ 2) พบการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ  $960 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะของอะตอม Ti เดี่ยวล้อมรอบด้วยอะตอม Si แสดงให้เห็นถึงการมีอะตอม Ti เข้าไปแทรกแทนที่อะตอม Si ในโครงสร้าง MFI ของผลึก [5, 7, 8]



รูปที่ 1 XRD pattern ในช่วงมุม  $2\theta$  5-40° ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ รูปสามเหลี่ยมแสดงตำแหน่งพิกที่เป็นลักษณะของโครงสร้าง TS-1

### 3.2 ผลของไอออนต่อการละลายน้ำของเบนซีน

การวัดความสามารถในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำที่มีไอออนต่างชนิดละลายอยู่แยกออกเป็น 3 ส่วนด้วยกัน ส่วนแรกเป็นการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายของกรด  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เข้มข้น 0.1 M (รูปที่ 3) ส่วนที่ 2 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายของเกลือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เข้มข้น 0.1 M (รูปที่ 4) และส่วนที่ 3 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายของเกลือ  $\text{NaNO}_3$  และ  $\text{NaCl}$  เข้มข้น 0.1 M เช่นกัน (รูปที่ 5)

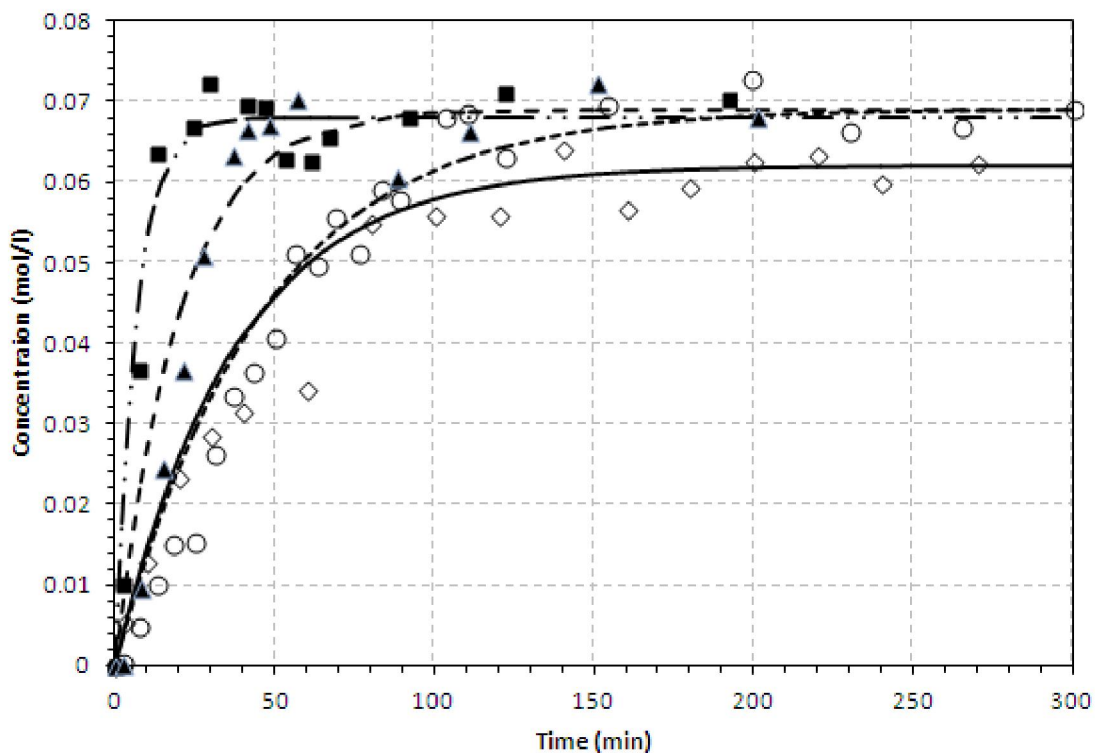


รูปที่ 2 FT-IR spectrum ในช่วงเลขคลื่น 800-1100  $\text{cm}^{-1}$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ถูกสรแสดงช่วงคลื่นการดูดกลืนที่แสดงลักษณะของอะตอม Ti เดี่ยวล้อมรอบด้วยอะตอม Si

ผลการทดลองในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นผลของกรดที่มีต่อ (ก) อัตราเร็วในการละลายจนเข้าสู่ความเข้มข้นอิ่มตัว และ (ข) ความเข้มข้นอิ่มตัวของเบนซีนในเฟสน้ำ ในกรณีของสารละลายกรด  $\text{HNO}_3$  และ  $\text{HCl}$  นั้น เบนซีนสามารถละลายเข้าไปในเฟสน้ำจนถึงจุดอิ่มตัวได้เร็วขึ้น ส่วนของสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOH}$  นั้นแม้ว่าอัตราเร็วในการละลายจะอยู่ที่ระดับเดียวกันกับของน้ำบริสุทธิ์ แต่ให้ค่าความเข้มข้นเบนซีนที่จุดอิ่มตัวสูงกว่า สาเหตุหลักเป็นเพราะ  $\text{H}^+$  เป็นไอออนที่มีความหนาแน่นประจุสูง เกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำได้ดี ส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ทำให้โมเลกุลเบนซีนสามารถแทรกเข้าไป

ในเฟสน้ำได้มากขึ้น ความเข้มข้นอิมตัวของเบนซีนในเฟสน้ำของสารละลาย  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เข้มข้น 0.1 M จึงสูงกว่าของน้ำบริสุทธิ์ และมีค่าอยู่ที่ระดับเดียวกัน

ผลการทดลองนี้ยังแสดงให้เห็นว่าขนาดของไอออนลบ  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นอิมตัว แต่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการละลายจนถึงจุดอิมตัว ในงานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัย [4] ที่ใช้ทดลองโดยใช้กรด  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น 0.05-0.15 M แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของโปรตอนในช่วงดังกล่าวไม่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการละลาย แต่ส่งผลต่อค่าความเข้มข้นอิมตัว ดังนั้นในกรณีของกรด  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ที่เป็นกรดอ่อนนั้น แม้ว่าในสารละลายจะมีความเข้มข้น  $\text{H}^+$  ต่ำกว่าของสารละลาย  $\text{HNO}_3$  และ  $\text{HCl}$  แต่ผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นแสดงว่าความเข้มข้น  $\text{H}^+$  ที่ต่ำกว่าของสารละลายกรด  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ในที่นี้ไม่ใช่ปัจจัยที่ทำให้ค่าอัตราเร็วในการละลายของสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ต่ำสุด



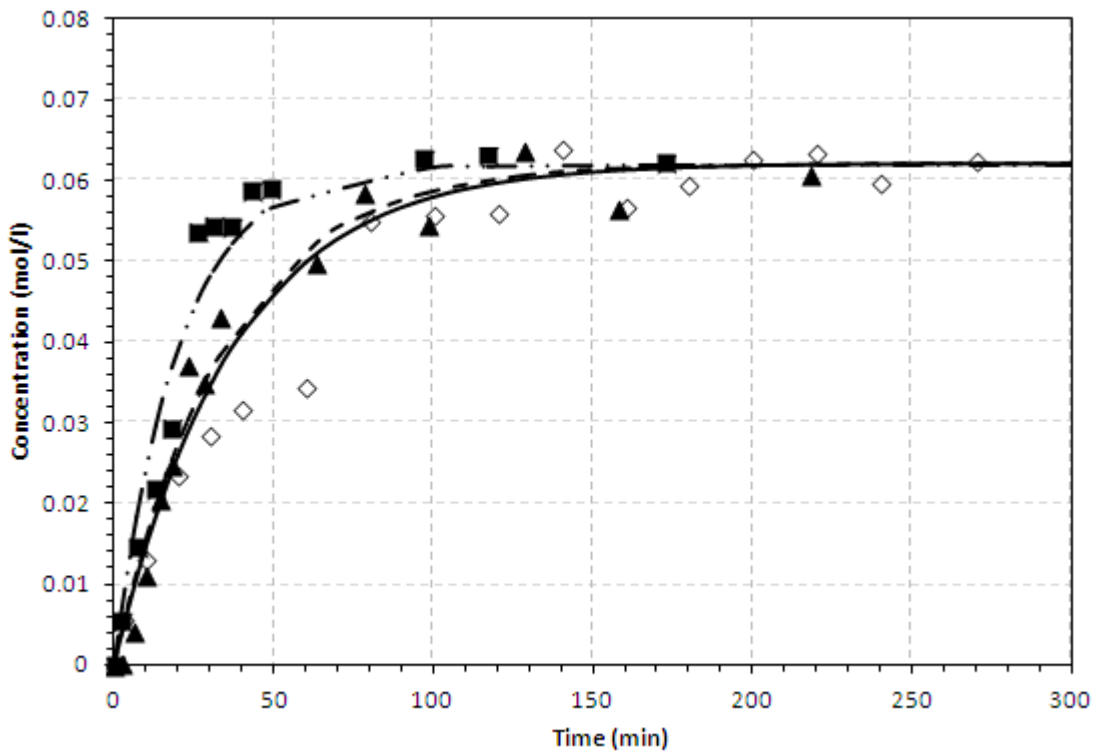
รูปที่ 3 เปรียบเทียบความสามารถในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีนระหว่าง น้ำกลั่น ( $\diamond$ ) และสารละลาย  $\text{HNO}_3$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{HCl}$  ( $\blacktriangle$ ) และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\circ$ ) เข้มข้น 0.1 M

การทดลองถัดมาเป็นการเปรียบเทียบผลของสารละลาย  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เข้มข้น 0.1 M เทียบกับน้ำบริสุทธิ์ ในการทดลองนี้ได้ตัดเกลืออะซิเตต ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ออกไปด้วยเหตุผลที่ว่าไอออนอะซิเตตนั้นสามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กลายเป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ไม่เสถียร ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เกลือสารประกอบแอมโมเนียมด้วยเหตุผลที่  $\text{NH}_4^+$  เป็นไอออนที่มีขนาดไอออนใกล้เคียงกับขนาดโมเลกุลน้ำ



และแม้จะมีความหนาแน่นประจุต่ำกว่า  $H^+$  แต่ก็อยู่ในกลุ่มไอออนที่มีความหนาแน่นประจุค่อนข้างสูง ทำให้สารละลายมีค่า pH เป็นกรดเล็กน้อยซึ่งส่งผลต่อการป้องกันการสลายตัวของโมเลกุล  $H_2O_2$  และไม่ทำให้เกิดการเร่งการสลายตัวของโมเลกุล  $H_2O_2$  ดังเช่นกรณีของไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน ผลการทดลองในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า  $NH_4^+$  ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นอิมิตัวของเบนซีนในน้ำ แต่  $NO_3^-$  ส่งผลให้เบนซีนละลายเข้าสู่เฟสน้ำจนถึงจุดอิ่มตัวได้เร็วขึ้น ในขณะที่  $Cl^-$  แสดงค่าอัตราเร็วในการละลายจนถึงจุดอิ่มตัวของเบนซีนในเฟสน้ำที่เร็วกว่าในน้ำบริสุทธิ์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

การเปรียบเทียบระหว่างสารละลายกรด  $HNO_3$  กับ  $HCl$  ในรูปที่ 3 และสารละลายเกลือ  $NH_4NO_3$  และ  $NH_4Cl$  ในรูปที่ 4 แสดงผลของความหนาแน่นประจุที่สูงของ  $H^+$  ที่เพิ่มทั้งค่าอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำและความเข้มข้นอิมิตัวของเบนซีนอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ไอออนลบนั้นส่งผลต่อค่าอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำ แต่ไม่ส่งผลต่อค่าความเข้มข้นอิมิตัว โดย  $NO_3^-$  ซึ่งเป็นไอออนลบที่มีความหนาแน่นประจุสูงกว่า  $Cl^-$  ให้ค่าอัตราเร็วในการละลายของเบนซีนจนถึงจุดอิ่มตัวที่เร็วกว่า แต่ทั้งนี้ผลของไอออนลบที่มีต่อค่าอัตราเร็วในการละลายของเบนซีนยังขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนบวกที่อยู่ร่วมในสารละลาย ดังแสดงให้เห็นในผลการทดลองถัดไปที่ใช้เกลือ  $NaNO_3$  และ  $NaCl$

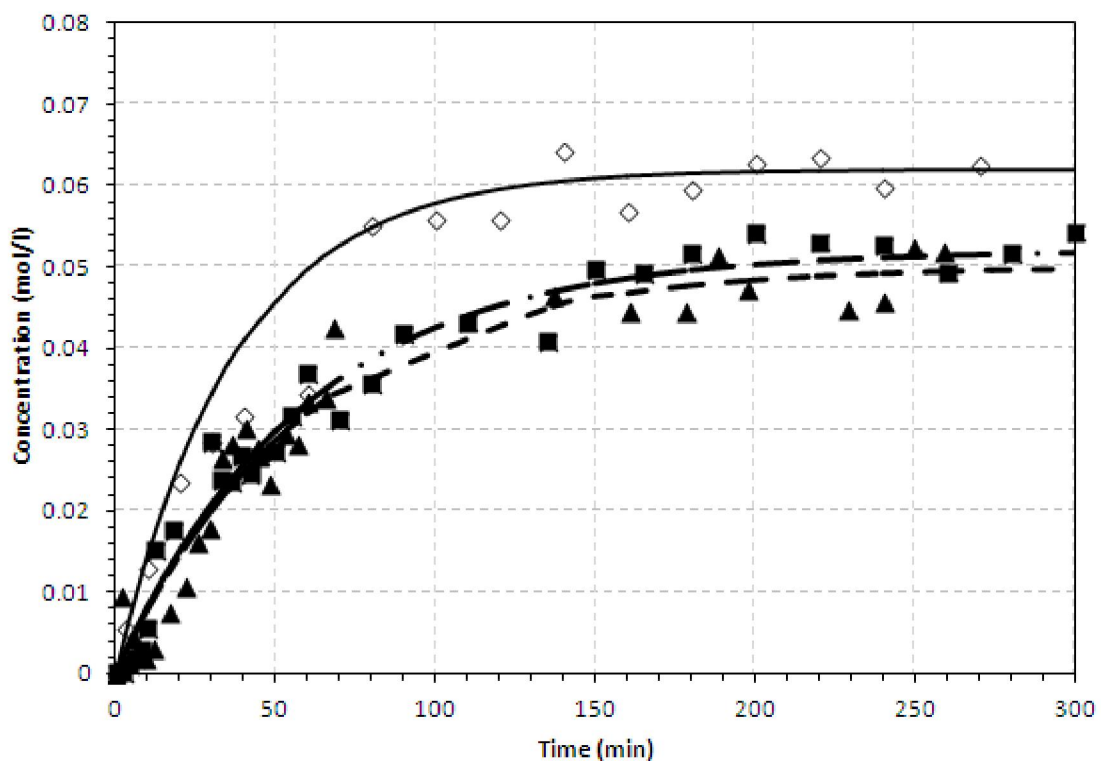


รูปที่ 4 เปรียบเทียบความสามารถในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีนระหว่าง น้ำกลั่น (◇) และสารละลาย  $NH_4NO_3$  (■) และ  $NH_4Cl$  (▲) เข้มข้น 0.1 M

การทดลองถัดมาเป็นการเปรียบเทียบผลของสารละลาย  $\text{NaNO}_3$  และ  $\text{NaCl}$  เข้มข้น 0.1 M เทียบกับน้ำบริสุทธิ์  $\text{Na}^+$  เป็นไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลน้ำ และยังมีความหนาแน่นประจุต่ำกว่า  $\text{H}^+$  และ  $\text{NH}_4^+$  ด้วย ผลการทดลองในรูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่าการมีแต่ไอออนขนาดใหญ่ (ทั้งไอออนบวกและไอออนลบ) อยู่ในเฟสน้ำ ไม่เพียงแต่ส่งผลให้ค่าความเข้มข้นอิมตัวของเบนซีนในเฟสน้ำลดลง แต่ยังทำให้อัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำจนถึงจุดอิมตัวของเบนซีนก็ลดลงด้วย ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับรายงานการทดลองก่อนหน้านี้ [12,13] ที่แสดงให้เห็นว่าในน้ำที่มีเกลือละลายอยู่เช่นน้ำทะเลนั้น สารประกอบอะโรมาติกและพอลิอะโรมาติกจะละลายน้ำได้น้อยลง

โดยทั่วไปอะตอมที่กลายเป็นไอออนบวกจะมีขนาดเล็กลง ในขณะที่อะตอมที่กลายเป็นไอออนลบจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นไอออนบวกจึงสามารถมีความหนาแน่นประจุที่สูงกว่าไอออนลบได้ ในกรณีของน้ำที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก จะมีแต่  $\text{H}^+$  ที่เป็นไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลน้ำ ทำให้  $\text{H}^+$  ส่งผลกระทบต่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลน้ำได้มากกว่าไอออนชนิดอื่น (ทั้งบวกและลบ) ที่มีขนาดใกล้เคียงหรือใหญ่กว่าโมเลกุลน้ำ ผลของ  $\text{H}^+$  ที่มีต่ออัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำอิมตัวและความเข้มข้นที่จุดอิมตัวของเบนซีนจึงมากกว่าไอออนตัวอื่น

แต่ทั้งนี้ความเข้มข้นอิมตัวที่สูงขึ้นก็ไม่ได้ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีเสมอไป ดังจะแสดงให้เห็นในช่วงถัดไปในส่วนของการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 5 เปรียบเทียบความสามารถในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีนระหว่าง น้ำกลั่น (◇) และสารละลาย  $\text{NaNO}_3$  (■) และ  $\text{NaCl}$  (▲) เข้มข้น 0.1 M

### 3.3 ผลของไอออนต่อปฏิกิริยาการไฮดรอกซีไลซ์เบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ก่อนเข้าสู่ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง ขอบทบทวนลักษณะการทำปฏิกิริยาของระบบการไฮดรอกซีไลซ์เบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์ปั่นกววนแบบ 3 เฟสที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาก่อนดังนี้

(ก) ระบบการทำปฏิกิริยาเป็นระบบ 3 เฟส ที่มีชั้นเบนซีน (ชั้นของเหลวไม่มีขั้ว) ลอยอยู่บนผิวหน้าชั้นน้ำ (ชั้นของเหลวมีขั้ว) ที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ละลายอยู่ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา (ที่เป็นของแข็ง) นอนอยู่ที่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์

(ข) เบนซีนที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้คือเบนซีนที่ละลายอยู่ในเฟสน้ำ ไม่ใช่เบนซีนที่ลอยอยู่บนผิวหน้าเฟสน้ำ ในระหว่างการปั่นกววนนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งจะแขวนลอยอยู่ในชั้นเฟสน้ำ ไม่ได้ถูกเหวี่ยงเข้าไปสัมผัสกับเฟสเบนซีนที่ลอยอยู่ชั้นบน

(ค) ความเข้มข้นของเบนซีนในเฟสของเหลวส่งผลต่อการดำเนินไปข้างหน้าของปฏิกิริยา เพราะในการเกิดปฏิกิริยานั้นต้องมีทั้งโมเลกุลเบนซีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

(ง) ธรรมชาติของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 นั้นชอบที่จะดูดซับโมเลกุล “ไม่มีขั้ว” มากกว่าโมเลกุล “มีขั้ว” แต่ในการทำปฏิกิริยานั้นเพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่ามากที่สุด จำเป็นที่ต้องให้มีโมเลกุลของเบนซีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนโดยโมลที่เท่ากัน (ตามแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood) ในกรณีที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะดูดซับโมเลกุลใด โมเลกุลหนึ่งมากเกินไปนั้นเราสามารถทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับได้น้อยกว่านั้นมีการดูดซับเพิ่มมากขึ้นด้วยการให้สารที่ถูกดูดซับได้น้อยกว่านั้นมีความเข้มข้นในเฟสของเหลว/แก๊สที่สูงกว่าสารที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะดูดซับมากกว่า ดังเช่นในการทดลองนี้ที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา ทำให้พื้นผิวสามารถดูดซับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้มากขึ้น

(จ) แต่การใช้น้ำเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาทำให้เกิดอีกปัญหาหนึ่งตามมาคือเนื่องจากเบนซีนละลายน้ำได้น้อย ทำให้ความเข้มข้นของเบนซีนบนพื้นผิวลดต่ำลงมากเกินไปจนปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี แต่ปัญหานี้สามารถชดเชยได้ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิเช่นในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1] และการให้มีไอออนบางชนิดละลายอยู่ในน้ำ เช่นในงานวิจัยที่นำเสนอนี้

(ฉ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่ไม่เสถียร สามารถสลายตัวได้เร็วขึ้นในสภาวะที่เป็นเบสหรือมีไอออนบวกของโลหะบางชนิด (โดยเฉพาะโลหะทรานซิชัน) ดังนั้นการเลือกเกลือที่จะใช้ในการทดลองจึงต้องหลีกเลี่ยงเกลือของโลหะทรานซิชัน หรือเกลือที่ละลายน้ำแล้วทำให้ค่าพีเอชของน้ำที่ใช้เป็นตัวกลางอยู่ในช่วงที่เป็นเบส

#### 3.3.1 ผลของกรด $\text{HNO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

การเพิ่มอุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เบนซีนสามารถละลายเข้าไปในเฟสน้ำได้มากขึ้น ในกรณีที่เฟสน้ำมีปริมาณเบนซีนต่ำเกินไป การละลายเข้าไปได้มากขึ้นจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น แต่ในกรณีที่เฟสน้ำมีเบนซีนอยู่มากเกินไป การละลายเข้าไปได้มากเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไป

ข้างหน้าได้เนื่องจากเบนซีนเข้าไปปกคลุมพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้หมด ทำให้โมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถเข้าไปเกาะบนพื้นผิวได้ ปฏิกิริยาจึงไม่สามารถเกิดขึ้นได้

ในการทดลองนั้นได้ทำการปั่นกวาระบบจนกระทั่งเบนซีนละลายเข้าไปในเฟสน้ำจนอิ่มตัวก่อน ดังนั้นในช่วงแรกบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจึงอิ่มตัวไปด้วยโมเลกุลเบนซีน ระดับการอิ่มตัวนี้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเบนซีนในเฟสน้ำ ถ้าความเข้มข้นเบนซีนในเฟสน้ำต่ำ พื้นผิวก็จะมีที่ว่างให้โมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าไปดูดซับได้ แต่ถ้าความเข้มข้นเบนซีนในเฟสน้ำสูงเกินไป จะไม่มีที่ว่างบนพื้นผิวเหลือให้โมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าไปดูดซับ

หลังจากที่ทำให้เฟสน้ำอิ่มตัวด้วยเบนซีนแล้ว จึงทำการฉีดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าไปในระบบเพื่อเริ่มการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 70°C นั้นพบว่าสารละลายกรด HNO<sub>3</sub> ให้ค่าร้อยละการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นฟินอลสูงกว่าของน้ำบริสุทธิ์ (ตารางที่ 1) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นเป็น 90°C และ 110°C กลับพบว่าในกรณีของน้ำบริสุทธิ์นั้นเกิดฟินอลเพิ่มมากขึ้นอันเป็นผลจากการมีปริมาณโมเลกุลเบนซีนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น แต่ในกรณีของสารละลายกรด HNO<sub>3</sub> กลับเกิดลดลงจนมีค่าเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิ 110°C ทั้งนี้เป็นผลจากการที่เบนซีนสามารถละลายเข้าไปในเฟสน้ำได้มากเกินไป จนทำให้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมไปด้วยโมเลกุลเบนซีน ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมเข้าระบบภายหลังยากที่จะเข้าถึงพื้นผิวหรือเข้าไม่ถึงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาจึงลดต่ำลง

ตารางที่ 1 ร้อยละการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นฟินอล เปรียบเทียบระหว่างการใช้ น้ำบริสุทธิ์ และสารละลายกรด HNO<sub>3</sub> เข้มข้น 0.1 M ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 70°C, 90°C และ 110°C

	70°C	90°C	110°C
น้ำ	17.2	27.5	29.4
สารละลายกรด HNO <sub>3</sub>	35.5	22.6	0.0

### 3.3.2 ผลของสารละลายเกลือ NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> และ NH<sub>4</sub>Cl ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 70°C และ 110°C

ในระหว่างการทำปฏิกิริยานั้น ความเข้มข้นเบนซีนที่ละลายอยู่ในเฟสน้ำจะลดต่ำลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่ถ้าหากเบนซีนที่เป็นเฟสของเหลวที่ลอยอยู่บนผิวน้ำสามารถละลายเข้ามาชดเชยเบนซีนในเฟสน้ำที่หายไปนั้นได้ทันเวลา ก็จะสามารถคงการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ การทดลองในส่วนนี้เป็นการเปรียบเทียบผลของค่าอัตราเร็วในการละลายต่อการทำปฏิกิริยา โดยสารละลาย NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> มีค่าอัตราเร็วในการละลายน้ำของเบนซีนที่สูงกว่าของสารละลาย NH<sub>4</sub>Cl และน้ำบริสุทธิ์

ผลการทดลองในตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าสารละลาย NH<sub>4</sub>Cl และน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งมีค่าอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีนอยู่ในระดับเดียวกัน (รูปที่ 4) ให้ค่าการทำปฏิกิริยาอยู่ในระดับเดียวกัน ในขณะที่สารละลาย NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> มีค่าอัตราเร็วในการละลายน้ำของเบนซีนที่สูงกว่านั้นให้ค่าการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่า

อย่างเด่นชัด ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นชัดถึงความสำคัญของอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำเพื่อชดเชยปริมาณเบนซีนที่หายไปจากการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 2 ร้อยละการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นฟินอล เปรียบเทียบระหว่างการใช้ น้ำบริสุทธิ์ และสารละลายเกลือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เข้มข้น 0.1 M ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา  $70^\circ\text{C}$  และ  $110^\circ\text{C}$

	$70^\circ\text{C}$	$110^\circ\text{C}$
น้ำบริสุทธิ์	17.2	29.4
สารละลายเกลือ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	21.3	42.7
สารละลายเกลือ $\text{NH}_4\text{Cl}$	19.5	30.7

### 3.3.3 ผลของความเข้มข้นของกรด $\text{HNO}_3$ และสารละลายเกลือ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา $110^\circ\text{C}$

การทดลองนี้เป็นการเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาด้วยการใช้สารละลายของกรด  $\text{HNO}_3$  และสารละลายเกลือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  เข้มข้น 0.017 M และ 0.1 M ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา  $110^\circ\text{C}$  ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 3

ในกรณีของสารละลายเกลือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  นั้นพบว่าเมื่อลดความเข้มข้นของเกลือลงเหลือ 0.017 M ค่าร้อยละของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาไปเป็นฟินอลนั้นจะอยู่ในระดับเดียวกันกับของน้ำบริสุทธิ์ แสดงให้เห็นว่าปริมาณเกลือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ที่ต่ำเกินไปนั้นไม่ส่งผลกระทบต่อการศึกษา แต่ในกรณีของสารละลายกรด  $\text{HNO}_3$  นั้นกลับพบว่าเมื่อลดความเข้มข้นของกรดลงเหลือ 0.017 M กลับทำให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้น เมื่อเทียบจากเดิมที่ใช้ความเข้มข้นกรด 0.1 M ที่ตรวจไม่พบการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงความไวของอัตราเร็วในการละลายเข้าไปชดเชยและความเข้มข้นอิมตัวของเบนซีนต่อปริมาณ  $\text{H}^+$  ในสารละลาย เพราะถ้ามีปริมาณกรดที่มากเกินไปจะทำให้ค่าการดำเนินไปข้างหน้าของปฏิกิริยาลดลงได้อย่างรวดเร็ว

ตารางที่ 3 ร้อยละการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นฟินอล เปรียบเทียบระหว่างการใช้ น้ำบริสุทธิ์ และสารละลายกรด  $\text{HNO}_3$  และสารละลายเกลือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  เข้มข้น 0.017 M และ 0.1 M ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา  $110^\circ\text{C}$

	ร้อยละการทำปฏิกิริยาของ $\text{H}_2\text{O}_2$
น้ำบริสุทธิ์	29.4
สารละลายเกลือ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ เข้มข้น 0.017 M	29.2
สารละลายเกลือ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ เข้มข้น 0.1 M	42.7
สารละลายกรด $\text{HNO}_3$ เข้มข้น 0.017 M	26.9
สารละลายกรด $\text{HNO}_3$ เข้มข้น 0.1 M	0.0

ธรรมชาติของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่มีความไม่ชอบโมเลกุลมีขั้ว (hydrophobic) สูง ก่อให้เกิดปัญหาในการทำปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์เบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยการที่โมเลกุลเบนซีนปกคลุมพื้นผิวไว้หมดจนกระทั่งโมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้าไปถึงพื้นผิวไม่ได้ การใช้ น้ำเป็นเฟสตัวกลางในการทำปฏิกิริยาแม้ว่าจะก่อให้เกิดปัญหาที่ตรงข้ามกันคือทำให้โมเลกุลเบนซีนที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้นั้นลดต่ำลงมากเกินไปจนปฏิกิริยาเกิดได้น้อย แต่การเพิ่มจำนวนโมเลกุลเบนซีนที่ดูดซับบนพื้นผิวนั้นสามารถทำได้ง่ายกว่าด้วยการใช้เทคนิคการเพิ่มอุณหภูมิและการให้มีไอออนที่เหมาะสมที่ระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมละลายอยู่ในเฟสน้ำที่ใช้เป็นตัวกลาง

ในงานวิจัยนี้พบว่าไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุสูงและมีขนาดไอออนเล็กกว่าโมเลกุลน้ำ ซึ่งได้แก่  $H^+$  สามารถเพิ่มทั้งค่าความเข้มข้นอิ่มตัวและอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีน ในขณะที่ไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุค่อนข้างสูงและมีขนาดไอออนใกล้เคียงกับขนาดโมเลกุลน้ำ ซึ่งได้แก่  $NH_4^+$  ให้ผลในการเพิ่มอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีนแต่ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นอิ่มตัว ส่วนไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุต่ำและมีขนาดไอออนใหญ่กว่าโมเลกุลน้ำ เช่น  $Na^+$  ที่ใช้ในงานนี้ ส่งผลในทางลบต่อทั้งค่าความเข้มข้นอิ่มตัวและอัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำของเบนซีน ส่วนไอออนลบซึ่งได้แก่  $NO_3^-$  และ  $Cl^-$  ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นอิ่มตัวในเฟสน้ำของเบนซีน แต่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการละลายเข้าไปในเฟสน้ำจนอิ่มตัวเฉพาะในกรณีที่มีไอออนบวกคือ  $H^+$

ถ้าเปรียบเทียบที่ค่าร้อยละการทำปฏิกิริยาของ  $H_2O_2$  ไปเป็นผลิตภัณฑ์ฟินอลที่ระดับเดียวกัน การใช้สารละลายกรด  $HNO_3$  มีข้อดีตรงที่ไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูง แต่อาจมีปัญหาเรื่องการกัดกร่อนอุปกรณ์ที่เป็นโลหะ การใช้สารละลาย  $NH_4NH_2$  แม้ว่าจะต้องใช้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการทำปฏิกิริยาของ  $H_2O_2$  ที่ระดับเดียวกันกับของสารละลายกรด  $HNO_3$  แต่จะมีปัญหาเรื่องการกัดกร่อนอุปกรณ์ที่ต่ำกว่า

#### 4. สรุป

เทคนิคการเพิ่มอุณหภูมิและการให้มีไอออนที่เหมาะสมที่ระดับความเข้มข้นที่เหมาะสม สามารถเพิ่มค่าการละลายของเบนซีนในเฟสน้ำให้อยู่ในระดับที่เหมาะสมที่จะทำให้ปฏิกิริยาการไฮดรอกซิไลซ์เบนซีนไปเป็นฟินอลด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น แต่ทั้งนี้ต้องระวังไม่ให้ความเข้มข้นอิ่มตัวของเบนซีนในเฟสน้ำเพิ่มสูงเกินไป เพราะจะไปทำให้การเกิดผลิตภัณฑ์ฟินอลลดลง การใช้สารละลายกรด  $HNO_3$  เข้มข้น 0.1 M มีความเหมาะสมในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ต่ำ ( $70^\circ C$ ) แต่อาจทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนอุปกรณ์ในระยะยาวได้ ในขณะที่การใช้สารละลายเกลือ  $NH_4NO_3$  เข้มข้น 0.1 M นั้นแม้ว่าจะไม่ก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนดังเช่นกรด  $HNO_3$  แต่ต้องใช้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่า ( $110^\circ C$ ) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ฟินอลในระดับเดียวกัน

## เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Bhaumki, P. Mukherjee, and R. Kumar, "Triphase catalysis over titanium-silicate molecular sieves under solvent-free conditions I. Direct hydroxylation of benzene," *J. Catal.*, Vol. 178, 1998, pp. 107-107.
- [2] J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, S.G. Marchetti, A.M., Alvarez, M.V. Cagnoli, and A. Yeramian, "Influence of TS-1 structural properties and operation conditions on benzene catalytic oxidation with  $H_2O_2$ ," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 24, 1998, pp 163-172.
- [3] R. Kumar, P. Mukherjee, and A. Bhaumki, "Enhancement in the reaction rates in the hydroxylation of aromatics over TS-1/ $H_2O_2$  under solvent-free triphase conditions," *Catal. Today*, Vol. 49, 1999, pp185-191.
- [4] P. Chammingkwan, W.F. Hoelderich, T. Mongkhonsi, and P. Kanchanawanichakul, "Hydroxylation of benzene over TS-PQ<sup>TM</sup> catalyst," *Appl. Catal. A: General*, Vol. 352, 2009, pp 1-9.
- [5] ชราธร มงคลศรี และศรวดี มิตรพระพันธ์. การไฮดรอกซิไลซ์เบนซีนไปเป็นฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 ที่อุณหภูมิสูง. วารสารวิชาการปทุมวัน ปีที่ 1 ฉบับที่ 2 กันยายน - ธันวาคม 2554 หน้า 5-10.
- [6] M. F. Chaplin. Water's hydrogen bond strength, In: *Water of Life: Counterfactual Chemistry and Fine-Tuning in Biochemistry*, ed. Ruth M. Lynden-Bell, Simon Conway Morris, John D. Barrow, John L. Finney, and Charles L. Harper, Jr. CRC Press, Boca Raton (2010) pp. 69-86.
- [7] P. Pongkirawat, S. Kaenthoeng, and T. Mongkhonsi, "Effect of HCl and  $HNO_3$  on the oxidation of toluene to benzaldehyde by  $H_2O_2$  over TS-1 modified with Al in aqueous phase," *KKU Engineering Journal*, Vol. 41(4) October-December 2014, pp. 421-426.
- [8] Y. Chankeaw, R. Manosak, and T. Mongkhonsi, "The effects of  $HNO_3$  and  $CH_3COOH$  on the aqueous phase oxidation of benzene to phenol by hydrogen peroxide over TS-1 catalyst," *KKU Engineering Journal*, 41(3) July-September 2014, pp. 415-420.
- [9] S. Sakullimcharoen. "Hydroxylation of alkyl benzene in a bubble reactor using TS-1 and modified TS-1 catalyst," Master of Engineering thesis, Chulalongkorn University, 2007.
- [10] P. Kasemsiri. "Catalytic study of modified titanium silicalite-1 in the hydroxylation of alkyl benzene by hydrogen peroxide," Master of Engineering thesis, Chulalongkorn University, 2007.
- [11] S. Mitpapan, S. and T. Mongkhonsi., "Hydroxylation of benzene to phenol at elevated temperature," The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2010), November, 2010.
- [12] S.S. Rossi and W.H. Thomas, "Solubility of three aromatic hydrocarbons in distilled water and natural seawater," *Environmental Science & Technology*, Vol. 15, 1981, pp 715-716.
- [13] B.G. Whitehouse, "The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons," *Marine Chemistry*, Vol.14, 1984, pp 319-322.