



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ                      การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โค  
เนีย สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสองวัฏภาคโดย  
การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ

โดย    เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง

เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ                      15 ธันวาคม พ.ศ. 2558

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ    การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย  
สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสองวัฏภาคโดยการให้ความ  
ร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ

เพียฟิศ กลิ่นหรั่ง

สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
และสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5480041

ชื่อโครงการ: การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย  
สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสองวัฏภาคโดยการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน      เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง   สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

อีเมล:      peangpit@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งชนิดกรดทั้งสแตนเซอร์โคเนียสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสองวัฏภาค โดยการเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียด้วยวิธีโซล-เจล และโซลโวเทอร์มอลเพื่อให้ได้เซอร์โคเนียเฟสเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) ใช้สารตั้งต้นของทั้งสแตนชนิดต่างๆ ให้ความร้อนด้วยวิธีดั้งเดิมและให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าการมีการกระจายตัวของทั้งสแตนแบบไม่เป็นผลึกทั้งสแตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) และการดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแรงอย่างอ่อนระหว่างทั้งสแตนสปีชีส์กับตัวรองรับเซอร์โคเนีย ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียจากตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล ร้อยละ 15 ของทั้งสแตนครอไรต์ และให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ระดับพลังงาน 500 วัตต์ ระยะเวลา 20 นาที ให้ค่าร้อยละของผลได้ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดอะซิติกเจือจางกับเฮปทานอลสูงที่สุด คือร้อยละ 35.665

คำหลัก : เอสเทอร์รีฟิเคชัน, เซอร์โคเนีย, ไมโครเวฟ, ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

## Abstract

---

**Project Code:** MRG5480041

**Project Title:** Development of acid catalyst supported on zirconia for two-phase esterification by microwave calcination

**Investigator:** Peangpit Glinrun, Pathumwan Institute of Technology

**E-mail Address:** peangpit@gmail.com

**Project Period:** 2 years

**Abstract:**

The purpose of this research was to study the preparation of tungsten zirconia acid catalyst for a two-phase esterification reaction.  $t\text{-ZrO}_2$ , synthesized under sol-gel and solvothermal treatment. This research also proven that surface nature of zirconia can play crucial roles on determining the catalytic activity of WZ catalysts. The solvothermal method for preparation of crystalline zirconia support can result in the formation of Zr-OH bond on its surface, a highly active WZ catalyst which was prepared through microwave irradiation showed more uniform and better dispersion of the W particles, compared to that prepared by the conventional heating method. The highest total yield of esters (35.665%) can be attained over WZ-500w-20 catalysts (500 watt microwave irradiation at 20 min), exhibited the lowest surface acidity among other samples due to strong interaction of proton species and the zirconia supports as proven by TGA. One of the possible reasons can be attributed to the different amounts of carbon residue on the surface of catalysts.

**Keywords:** esterification, zirconia, microwave, acid catalyst

## สารบัญ

|                                                                                               | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| บทคัดย่อ (ภาษาไทย)                                                                            | iii  |
| บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)                                                                         | iv   |
| สารบัญ                                                                                        | v    |
| บทที่ 1 บทนำ                                                                                  |      |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา                                                                 | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์                                                                              | 2    |
| 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง                                                                     | 3    |
| บทที่ 2 ระเบียบวิธีวิจัย                                                                      |      |
| 2.1 เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย                                                     | 6    |
| 2.2 วิธีการวิจัย                                                                              | 7    |
| บทที่ 3 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล                                                              |      |
| 3.1 ผลของชนิดของสารตั้งต้นของทั้งสแตนต่อความว่องไว<br>ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โครเนีย | 11   |
| 3.2 ผลของปริมาณของสารตั้งต้นทั้งสแตนที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา                     | 15   |
| 3.3 ผลของอุณหภูมิในการให้ความร้อนต่อความว่องไวของปฏิกิริยา                                    | 18   |
| 3.4 ผลของการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟต่อความว่องไวของปฏิกิริยา                                  | 20   |
| บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง                                                                        |      |
| 4.1 สรุปผลการทดลอง                                                                            | 27   |
| 4.2 ข้อเสนอแนะ                                                                                | 27   |
| 4.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย                                                          | 28   |
| เอกสารอ้างอิง                                                                                 | 29   |
| ภาคผนวก                                                                                       | 33   |

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เอสเทอร์เป็นกรดอินทรีย์ที่มีความสำคัญที่ถูกนำมาใช้สำหรับอุตสาหกรรมน้ำหอม อุตสาหกรรมยา พลาสติกไซเซอร์ และเป็นมอนอเมอร์ในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์สำหรับอุตสาหกรรมอาหาร และเครื่องสำอาง การผลิตเอสเทอร์สามารถทำได้หลากหลาย วิธีที่นิยมคือการเตรียมเอสเทอร์โดยตรงจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดพวกรดแก่หรือกรดแร่ เช่น กรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) กรดไฮโดรคลอริก ( $\text{HCl}$ ) และไฮโดรเจนไอโอไดด์ ( $\text{HI}$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดประเภทเอกพันธ์เหล่านี้ให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่เนื่องจากปัญหาเรื่องการกัดกร่อน การนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา และเพื่อความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ปัจจุบันจึงได้มีการศึกษา และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (ตัวเร่งคนละสถานะกับสาร) เพราะสามารถแยกออกจากระบบได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเอสเทอร์ คือ แนนฟิออน (nafion) แอมเบอร์ลิส 15 (Amberlyst 15) ซึ่งเป็นสารเรซิน แต่มีข้อจำกัดคือ น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้นเกิดการพองตัว (swelling) และเกิดการเสื่อมเนื่องจากน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (poisoning) ผู้วิจัยจึงได้มีแนวความคิดในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์บนตัวรองรับขนาดนาโนเมตรที่ใช้กับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อลดการพองตัวและการเสื่อม โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) ขนาดนาโนเมตร

คุณสมบัติและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ การเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวรองรับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวบนตัวรองรับ การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับนอกจากจะขึ้นกับธรรมชาติของตัวรองรับแล้วยังขึ้นกับสภาวะในการเตรียมเช่น ชนิดของสารตั้งต้น (precursor) ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (load) และอุณหภูมิในการให้ความร้อน (calcination temperature) สำหรับเซอร์โคเนียเป็นโลหะออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ เนื่องจากเซอร์โคเนียมีคุณสมบัติเป็นที่มีทั้งความเป็นกรดและความเป็นเบส และมีความเสถียรทางความร้อนที่ดี ในการนำเซอร์โคเนียมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลากหลายปฏิกิริยาเนื่องจากให้ความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ดี ธรรมชาติความเป็นกรดและโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดลงไป เช่น ทังสเทน (W) โมลิบดีนัม (Mo) หรือวานาเดียม (V) ออกไซด์ สำหรับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ( $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ ) ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการต่างๆ สามารถเกิดรูปแบบของทังสเทนออกไซด์บนตัวรองรับได้สามรูปแบบคือ มอโนทังสเทน ( $\text{W=O}$ ) พอลิทังสเทน ( $\text{W-O-W}$ ) และผลึกของทังสเทนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) ซึ่งการเกิดรูปแบบของทังสเทนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียอาจเกิดได้จากวิธีการเตรียม ปริมาณทังสเทนที่เติมลงไป อุณหภูมิในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้บรรยากาศในการให้ความร้อน และวิธีการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น การให้ความ

ร้อนแบบธรรมดา การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟก็มีผลต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ จะใช้เวลาสั้นกว่าการใช้ความร้อนแบบธรรมดามากและยังลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เนื่องมาจากคลื่นไมโครเวฟมีผลทำให้โมเลกุลของสารสั่นและเสียดสีกันทำให้เกิดความร้อน โดยความร้อนที่เกิดขึ้นเป็นความร้อนที่เกิดมาจากภายในเนื้อของสารในระดับโมเลกุล ส่งผลให้ความร้อนกระจายได้ดีและทั่วถึงในสารละลาย ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกตัวได้ดี ในขณะที่ระบบความร้อนเป็นการแพร่ความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนจากภายนอกไปยังสารละลาย ทำให้การกระจายความร้อนได้ไม่ดีเท่าระบบไมโครเวฟ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนเซอร์โคเนียสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน ที่ให้ความว่องไวที่ดีต้องประกอบด้วยเซอร์โคเนียในเฟสเตตระโกนอล และทั้งสแตนกระจายตัวแบบโมโนทั้งสแตน แต่การให้ความร้อนแบบธรรมดา (conventional calcination) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลเซอร์โคเนีย ( $t\text{-ZrO}_2$ ) เป็นเฟสโมโนคลินิกเซอร์โคเนีย ( $m\text{-ZrO}_2$ ) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทางผู้วิจัยจะมุ่งเน้นไปในการเตรียมและศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโนเมตร โดยศึกษาการนำเทคนิคไมโครเวฟมาช่วยในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา (microwave calcination) ซึ่งให้ความร้อนเฉพาะจุดเพื่อลดการเปลี่ยนเฟสของเซอร์โคเนียและเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเปรียบเทียบกับวิธีการให้ความร้อนแบบธรรมดา โดยผู้วิจัยมุ่งหวังว่าจะสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น รวมถึงได้ความรู้เกี่ยวกับผลกระทบของการใช้เทคนิคไมโครเวฟต่อการเปลี่ยนเฟสของเซอร์โคเนียและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ และปัจจัยจากเทคนิคการเตรียมที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์

เตรียมและศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโนเมตร โดยใช้เทคนิคไมโครเวฟมาช่วยในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงทดสอบสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของสารละลายแบบสองวัฏภาคในทอมของการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (Conversion)

## 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เทคนิคการเตรียมอนุภาคนาโน รวมถึงการนำอนุภาคที่เตรียมได้นั้นมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับนั้นกำลังเป็นที่กล่าวถึงเนื่องจากสมบัติที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาได้ รวมถึงการได้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ ที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งไม่สามารถเตรียมได้จากวิธีดั้งเดิม โดยในการเตรียมผลึกนาโนด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล ได้ถูกรายงานโดยนักวิจัยจำนวนมาก Inoue และคณะ [1] ได้สังเคราะห์เซอร์โคเนียไดออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล โดยการสลายตัวของ zirconium alkoxide ในตัวทำละลายอินทรีย์ Praserthdam และคณะ[2] ได้สังเคราะห์โลหะออกไซด์ขนาดนาโนเมตรประกอบด้วย  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\text{Mn}_2\text{O}_3$   $\text{TiO}_2$   $\text{ZnO}$   $\text{NiO}$  และ spinel oxide,  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$

(M คือ Cr Fe Co และ Mn) โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล พบว่าขนาดอนุภาคเริ่มต้นและอุณหภูมิในการ calcination มีผลต่อการเติบโตของอนุภาค Mekasuwandumrong และคณะ[3] ประสบความสำเร็จในการเตรียมผลึกขนาดนาโนของโคบอลต์จากปฏิกิริยาของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์จากเทคนิคโซลโวเทอร์มอล Klongdee และคณะ[4] เตรียมผลึกขนาดนาโนของไทเทเนียมจากเทคนิคโซลโวเทอร์มอล และนำไปทดสอบปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้แสงของ diuron พบว่าไทเทเนียมที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าที่มีขายอยู่ Payakgul และคณะ[5] รายงานว่าผลึกขนาดนาโนของไทเทเนียมที่เตรียมจากเทคนิคโซลโวเทอร์มอล ให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้แสงของเอทิลีนสูง Panpranot และคณะ[6] ทดลองใช้ผลึกขนาดนาโนของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคโซลโวเทอร์มอลมาเป็นตัวรองรับของโคบอลต์ และนำไปทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ผลึกขนาดนาโนของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูง

ทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ ) ถูกนำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากมาย เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในหลายปฏิกิริยา เช่นปฏิกิริยา ดีไฮโดรเจน[7] ไอโซเมอไรเซชัน [8-10] และ ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน[11-12] LÓpez และคณะ[13] รายงานการใช้ทั้งสแตนบนเซอร์โคเนียมอะตอมลิสต์มีจำนวนความเป็นกรดเทียบเท่ากับกรดซัลฟูริกเมื่อเปรียบเทียบกับในปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล Wongmaneeuil และคณะ พบว่าบรรยากาศในการ calcinations ตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ มีผลต่อความว่องไวต่อปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดอะซิติกกับเมทานอล[12] ข้อได้เปรียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  เช่น มีความเสถียรสูงที่อุณหภูมิสูง อัตราการเสื่อมสภาพต่ำในขณะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา และง่ายต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ (regeneration)[14-16] จึงเป็นตัวเร่งที่ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี นักวิจัยหลายท่านพบว่าความว่องไวของปฏิกิริยา  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ขึ้นกับ ความหนาแน่นของทั้งสแตนบนพื้นผิวของตัวรองรับ ซึ่งความหนาแน่นของทั้งสแตนสามารถพัฒนาได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาณทั้งสแตนบนตัวรองรับ และอุณหภูมิในการ calcinations[17-19] ปริมาณทั้งสแตนบนตัวรองรับสามารถแสดงใน 3 ลักษณะ คือ isolated surface monotungstates, polymeric surface polytungstates และอนุภาคผลึกของ  $\text{WO}_3$  [20] Iglesia และคณะ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ WZ กับการเผา และเพิ่มปริมาณทั้งสแตน และผู้เขียนเหล่านี้แสดงให้เห็นค่าอัตราการผันเวียน (สำหรับปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของไซลีน และปฏิกิริยาดีไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์) ความหนาแน่นของพื้นที่ผิวของทั้งสแตนมีการเปลี่ยนแปลงกับการเพิ่มปริมาณทั้งสแตน และอุณหภูมิการเผา แม้จะมีงานจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวข้องกับสมบัติของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา WZ แต่ยังไม่มีย่อสรุปเกี่ยวกับการสร้างตำแหน่งว่องไวที่แน่นอน อย่างไรก็ตามจะสังเกตว่าการก่อตัวของพื้นผิวพอลิเมอร์ชนิดทั้งสแตน ( $\text{WO}_x$ ) มีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WZ เรียกตำแหน่งว่องไวนี้ว่า เฮเทอโรพอลิออกไซด์ทั้งสแตน (Heteropolyoxotungstated) นอกจากนี้อุณหภูมิการเผามีผลต่อความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ที่มีความว่องไวมากมักจะมีความหนาแน่น  $\text{WO}_x$  ที่พื้นที่ผิว 6.6 W-atoms/nm<sup>2</sup> ถ้าสูงกว่านี้จำเป็นต้องรักษาความอิมมัตว (5-6 W-atoms/nm<sup>2</sup>) ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเค



ชั้น และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเกิด  $WO_x$  มีระยะเทระโกนอลสำหรับตัวรองรับเซอร์โคเนียความว่องไวในการเร่งจะลดลงเมื่อ  $WO_x$  มีความหนาแน่นต่อพื้นผิวสูง ( $>6.6 \text{ W-atoms /nm}^2$ ) เกิดการสูญเสียตำแหน่งว่องไว การทดลองพบว่าที่ตำแหน่งกรดบรอนสเตดมีส่วนสำคัญที่สุดในความว่องไว อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WZ มีความเหมือนกันสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [21]

การใช้ความร้อนถูกนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา[22-23] ซึ่งวิธีการให้ความร้อนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อน (Hot plate) การใช้ตู้อบ (Oven) หรือการให้ความร้อนโดยการเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊ส ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟช่วยให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวสูงขึ้น และการจัดเรียงตัวของโครงสร้างรูพรุนดี ในขณะที่ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ลดลง[24-25] เนื่องจากคลื่นไมโครเวฟสามารถส่งผ่านความร้อนจากภายนอกไปยังภายในเนื้อวัสดุ ทำให้สารละลายได้รับความร้อนอย่างทั่วถึง ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและรวดเร็ว[26] และจากการสังเคราะห์วัสดุ Wu และ Bein[27] สามารถทำการสังเคราะห์วัสดุ MCM-41 โดยการผสมโซเดียมอะลูมิเนียมไดออกไซด์กับ  $C_{16}H_{33}NMe_3Cl/OH$  คนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมเตตระเมทิลแอมโมเนียมซิลิเกต ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 นาที พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกที่ดี มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 900-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม และมีโครงสร้างรูพรุนเป็นหกเหลี่ยมจัดเรียงตัวอย่างสม่ำเสมอ Park และคณะ[28] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุ MCM-41 โดยการผสมสารละลายโซเดียม-ซิลิเกตกับ MTAB คนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 100-150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-30 นาที ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 จากนั้นกรองและอบให้แห้ง พบว่าการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ MCM-41 โดยให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 100-120 องศาเซลเซียส นาน 40 นาที Liuxue และคณะ[29] ได้ทำการศึกษาการเคลือบฟิล์มบาง (Thin film) ของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์บนเส้นใย PVA (Polyvinyl alcohol) โดยทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยไมโครเวฟที่ 200 วัตต์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการเคลือบเส้นใยโดยใช้วิธีการจุ่มเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.14 โมลต่อลิตร ก่อนนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟเกิดโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการให้ความร้อนแบบไฮโดรเทอร์มอล

การให้ความร้อนด้วยเทคนิคไมโครเวฟ ถูกนำมาใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งที่มีความว่องไวสูง และพบว่ารังสีไมโครเวฟทำให้เกิดการแห้งที่รวดเร็ว อนุภาคมีขนาดเล็กเคียงกัน มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้การให้ความร้อนด้วยเทคนิคไมโครเวฟยังมีข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมในเรื่องของการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ (temperature gradient) และการไหลของความร้อน (heat flow) โดยการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม แหล่งความร้อนจะทำให้โมเลกุลของวัสดุร้อนจากผิวภายนอกเข้าข้างใน ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ อาจจะเผาไหม้ส่วนนอกก่อนที่อุณหภูมิข้างในจะสูงขึ้นถึงระดับที่ต้องการ ในทางตรงกันข้าม

คลื่นไมโครเวฟจะทะลุทะลวงวัตถุพร้อมกันหมด ทำให้โมเลกุลที่มีขั้วสั่นสะเทือนในเวลาเดียวกันจะไม่มี การนำความร้อนจากผิวนอกเข้าไปข้างใน แต่ความร้อนจะถูกสร้างขึ้นอย่างรวดเร็วพร้อม ๆ กันทั่ววัตถุ ความร้อนที่วัสดุได้รับจากคลื่นไมโครเวฟเป็นความร้อนที่เกิดจากการถ่ายเทมาจากด้านใน

การศึกษาการใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนสำหรับการเกิดปฏิกิริยาถูกนำมาใช้งาน อย่างกว้างขวางขึ้น นำคลื่นไมโครเวฟมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Emulsion Polymerization) [30-32] โดยจากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าการใช้คลื่นไมโครเวฟในการทำ ปฏิกิริยาจะใช้เวลาน้อยกว่าการใช้ความร้อนมากและยังลดปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วย เนื่องจาก คลื่นไมโครเวฟมีผลทำให้โมเลกุลของสารสั่นและเสียดสีกันทำให้เกิดความร้อน โดยความร้อนที่เกิดขึ้น เป็นความร้อนที่เกิดมาจากภายในเนื้อของสารในระดับโมเลกุล ส่งผลให้ความร้อนกระจายได้ดีและ ทั่วถึงในสารละลาย ทำให้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวได้ดี ในขณะที่ระบบความร้อนเป็นการแพร่ความร้อน จากแหล่งกำเนิดความร้อนจากภายนอกไปยังสารละลาย ทำให้การกระจายความร้อนได้ไม่ดีเท่าระบบ ไมโครเวฟ Reubroycharoen และคณะ[33] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียม โดยการใชคลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อน มีการกระจายตัวของอนุภาคโคบอลต์บนตัวรองรับที่ดีและ มีความสม่ำเสมอ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการให้ความร้อนแบบทั่วไป เมื่อนำ ตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบโดยปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยคลื่น ไมโครเวฟมีค่าการกระตุ้นที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการให้ความร้อนแบบทั่วไป

## บทที่ 2

### ระเบียบวิธีวิจัย

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์เนีย ได้ศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้น ทั้งสแตนท์ไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ศึกษาผลของอุณหภูมิในการให้ความร้อน(thermal calcination)กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์เซอร์โคเนียที่เตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียด้วยวิธี โซลโวลเทอรัมอล และได้ศึกษาการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ (microwave calcination)กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์เซอร์โคเนียที่เตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล โดยตัวรองรับเซอร์โคเนียจะถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซล-เจล และโซลโวลเทอรัมอล สารตั้งต้นของทั้งสแตนท์จะถูกเติมโดยวิธีเคลือบผงบนตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้ และทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสองวัฏภาค ซึ่งมีรายละเอียดและขั้นตอน ดังต่อไปนี้

### 2.1 เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

#### 2.1.1 เครื่องมือ

- (1) เครื่อง X-Ray Diffractometer ยี่ห้อ Siemens รุ่น D5000
- (2) เครื่อง Gas Chromatography (GC) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014
- (3) เครื่องชั่งไฟฟ้าแบบละเอียด 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น CP 224S
- (4) เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง ยี่ห้อ Cencom รุ่น 041209P
- (5) ตู้อบ ยี่ห้อ MMM Medcenter Einrich Tungen GmbH. D-82166 รุ่น SLR
- (6) เตาเผาแบบท่อ
- (7) เตาไมโครเวฟ ยี่ห้อ Shape รุ่น

#### 2.1.2 สารเคมี

- (1) เซอร์เนียม นอโมล-บิวทอกไซด์ 80% (Zirconium n-butoxide,  $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ) ยี่ห้อ Aldrich
- (2) เอทานอล 99.9% (Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ยี่ห้อ Merck KGaA
- (3) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 25% (Ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ยี่ห้อ Merck KGaA
- (4) 1-4 บิวเทนไดออล 99% (1,4-Butanediol,  $\text{HO}[\text{CH}_2]_4\text{OH}$ ) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich
- (5) ทั้งสแตนท์คลอไรด์ 99.9% (Tungsten (VI) chloride,  $\text{WCl}_6$ ) ยี่ห้อ Aldrich
- (6) แอมโมเนียม เมทาทั้งสแตนท์ (Ammonium metatungstate,  $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ Aldrich
- (7) แอมโมเนียม พาราทั้งสแตนท์ (Ammonium paratungstate,  $\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ Riedel-de Haen
- (8) กรดอะซิติกเข้มข้น 99.8% (Acetic Acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ยี่ห้อ Merck KGaA
- (9) เฮปทานอล 99% (Heptanol,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ ) ยี่ห้อ Merck Schuchardt OHG

- (10) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ยี่ห้อ Merck KGaA
- (11) โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) ยี่ห้อ AJAX CHEMICALS
- (12) Air zero (21%O<sub>2</sub> in nitrogen) จาก Thai special gas
- (13) Nitrogen gas จาก Thai special gas

## 2.2 วิธีการวิจัย

### 2.2.1 การเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียโดยวิธีโซล-เจล

- (1) ผสมเอทานอลจำนวน 70.4 มิลลิลิตร และเซอร์เนียม นอมอล-บิวทอกไซด์จำนวน 22 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ กวนอย่างต่อเนื่อง
- (2) ปรับค่าความเป็นกรด-เบส ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 10
- (3) ค่อยๆ หยดน้ำกลั่นจำนวน 4 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย โดยมีการกวนอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งเป็นเจล
- (4) นำเจลที่ได้ไปอบในเครื่องอบแบบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา ชั่วโมง
- (5) อบสารที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงจะได้ผลึกของตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว

### 2.2.2 การเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียโดยวิธีโซลโวลเทอรั่มอล

- (1) เซอร์โคเนีย นอมอล-บิวทอกไซด์ จำนวน 25 กรัม และสารละลาย 1-4 บิวเทนไดออล จำนวน 100 มิลลิลิตร ในแก้ว 2 ชั้น โดยชั้นนอกบรรจุ 1 สารละลายไกลคอล จำนวน 30 มิลลิลิตร กวนสารผสมให้เข้ากัน
- (2) ให้ความร้อนภายใต้ความดันของสารละลายด้วยอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในถังปฏิบัติการความดันสูง (Autoclave)
- (3) ปลดปล่อยเย็น และนำตะกอนมาล้างด้วยเมทานอล จำนวน 5 ครั้ง และระเหยเมทานอลที่อุณหภูมิห้อง 6 ชั่วโมง
- (4) อบสารที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง

### 2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียโดยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง (Incipient wetness)

ตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้จากข้อ 2.2.1 และ 2.2.2 จะถูกนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียโดยใช้วิธีการฝังตัวแบบแห้ง และใช้ปริมาณของทั้งสแตนเท่ากับ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีรายละเอียดดังนี้

- (1) ชั่งน้ำหนักตัวรองรับ 4 กรัม และชั่ง สารตั้งต้นทั้งสเดน, W ( $\text{WCl}_6$  หรือ  $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{OW}_{12}$ ) ในอัตราส่วน W 15 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของตัวรองรับ
- (2) ละลาย W ในน้ำ DI 50 หยด คนให้สารละลายเข้ากันดี
- (3) ค่อยๆ หยดสารละลายลงบนตัวรองรับโดยทำการกวาดด้วยแท่งแก้วตลอดเวลาจนได้ลักษณะสารมีลักษณะก้อนเค้กเปียก (wet cake)
- (4) ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

#### 2.2.4 การให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (thermal calcination) กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดน เซอร์

##### โครเนีย

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 2.2.3 มาให้ความร้อนในบรรยากาศของอากาศ (Air Zero) ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปเก็บในโถดูดความชื้น

#### 2.2.5 การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ (microwave calcination) กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดน

##### เซอร์โครเนีย

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 2.2.3 มาให้ความร้อนในไมโครเวฟ ที่กำลังวัตต์ 350, 500 700 วัตต์ เป็นเวลา 10, 20 และ 30 นาที นำสารที่ได้ไปเก็บในโถดูดความชื้น

#### 2.2.6 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสองวัฏภาค

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนบนตัวรองรับเซอร์โครเนียที่เตรียมได้ จะถูกนำมาทดสอบความว่องไวในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน มีรายละเอียดดังนี้

- (1) ติดตั้งอุปกรณ์ในการทดสอบปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ
- (2) ชั่งสารตั้งต้นกรดอะซิติก เจือจางร้อยละ 20 และเฮปทานอล เกินพอในอัตราส่วนโดยโมล 3:1
- (3) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 4 เปอร์เซนต์ เทียบกับสารกำหนดปริมาณคือกรดอะซิติก
- (4) ทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- (5) หยุดปฏิกิริยาโดยการรวมเฟสด้วยไอโซโพรพานอลเย็นจำนวน 2 เท่า
- (6) ตรวจสอบวัดปริมาณสารต่างๆ ด้วยเครื่อง GC

ในการคำนวณ % Conversion ของ acetic สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1

$$\% \text{conversion} = \frac{CO_A - CO_{A0}}{CO_{A0}} \times 100 \quad (2.1)$$

เมื่อ  $C_A$  คือ ความเข้มข้นของ acetic ที่ Steady state  
 $C_{A0}$  คือ ความเข้มข้นของ acetic ที่เวลาเริ่มต้น

คำนวณปริมาณ heptyl acetate จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทำ GC calibration curve (แสดงดังภาคผนวก ก)

### 2.2.7 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อระบุชนิดของสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer; XRD โดยใช้ Cu,  $K\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำการวิเคราะห์จากตำแหน่ง 2 theta ในช่วง 20 – 80 degree

(2) วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่สภาวะต่าง ๆ ถูกนำมาหาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET โดยใช้หลักการของไนโตรเจนแอบซอร์พชัน ( $N_2$  Absorption ; Autosorp) โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ประมาณ 0.1 ถึง 0.3 กรัม ทำการไล่ก๊าซออกจากตัวอย่าง และนำ Sample Cell ไปติดตั้งที่ Analysis Station เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่างด้วยวิธีการดูดซับก๊าซไนโตรเจน และนำค่าการดูดซับมาคำนวณหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวอย่าง

(3) วิเคราะห์การยึดติดของตำแหน่งที่ว่องไวด้วยเทคนิค TGA ด้วยเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ (TGA-50, Shimadzu, Japan) โดยอุณหภูมิเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 800°C มีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C/นาที

(4) วิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค  $NH_3$  TPD การศึกษาตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจะได้ข้อมูล ชนิดของตำแหน่งที่ว่องไว และการวิเคราะห์เชิงปริมาณจะได้ข้อมูลปริมาณของตำแหน่งที่ว่องไวแต่ละชนิด โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางเคมี (chemisorption) และการคาย (desorption) ระหว่าง probe molecules เช่น  $H_2$   $NH_3$   $CO_2$  เป็นต้น และตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) บนพื้นผิวหรือในรูพรุนของตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หรือหลายอุณหภูมิตามที่ผู้วิเคราะห์โปรแกรมไว้ (temperature-programmed function) โดยในงานวิจัยนี้ใช้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 0.3 กรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาที เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน

เท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาทีก ทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ให้ตัวอย่างดูดซับแก๊สแอมโมเนีย 20 มิลลิลิตร/นาทีก เป็นเวลา 60 นาที ใส่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ถูกดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาทีก เป็นเวลา 60 นาที วิเคราะห์การคายซับด้วยการปรับอุณหภูมิเป็น 800 องศาเซลเซียสด้วยแก๊สฮีเลียม 20 มิลลิลิตร/นาทีก อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาทีก คงที่ไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 180 นาที

### บทที่ 3

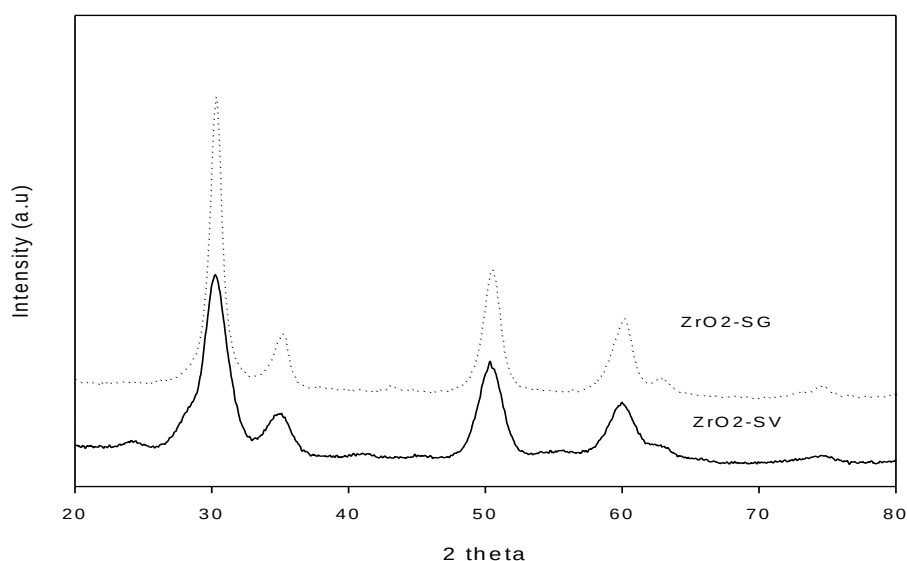
#### ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

ในการรายงานผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลสำหรับงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนด้วยกัน โดยหัวข้อ 3.1-3.2 ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ คือชนิดของสารตั้งต้นทั้งสแตน ปริมาณการเติมทั้งสแตน โดยเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียด้วยวิธีโซล-เจล หัวข้อ 3.3 ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิของการให้ความร้อนโดยวิธีแบบดั้งเดิม (Thermal Calcination) และ 3.4 การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ (Microwave Calcination) โดยเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันสองวัฏภาค

#### 3.1 ผลของชนิดของสารตั้งต้นของทั้งสแตนต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

ตัวรองรับเซอร์โคเนียที่ใช้ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้อัตราส่วน alcohol : alkoxide เท่ากับ 3 ตัวรองรับที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะรูปแบบของผลึกด้วยด้วยเครื่อง Powder X-ray diffraction ที่สแกนด้วยอัตรา 2.4 องศาต่อนาที ในช่วง 2-theta เท่ากับ  $20-80^{\circ}$  แสดงดังรูปที่ 3.1 พบว่าตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้เป็นเฟสบริสุทธิ์ของเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2-theta ที่  $30^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$  และ  $60^{\circ}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของเฟสเตตระโกนอลและไม่พบเฟสอื่นเจือปน จากการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์พบว่าจากการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ด้วยเทคนิค  $\text{N}_2$  adsorption/desorption ได้พื้นที่ผิวเท่ากับ  $37.517 \text{ m}^2/\text{g}$  และคำนวณหาขนาดของผลึกโดยใช้สมการ Scherrer equation ได้ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึกของตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์เท่ากับ  $7.9 \text{ nm}$  และสำหรับตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล มีขนาดผลึก  $3.5-4.5 \text{ นาโนเมตร}$  พื้นที่ผิว (BET-multi point)  $180 \text{ m}^2/\text{g}$





รูปที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวรองรับเซอร์โคเนีย ที่เตรียมจากวิธีโซลเจล ( $\text{ZrO}_2\text{-SG}$ ) และที่เตรียมจากวิธีโซลโวลเทอร์มอล ( $\text{ZrO}_2\text{-SV}$ )

จากรูปที่ 3.1 จะเห็นว่าตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้ทั้งสองวิธีคือวิธีโซลเจลและโซลโวลเทอร์มอลจากสารละลายอัลคอกไซด์ของเซอร์โคเนีย ได้ตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีเฟสบริสุทธิ์ของเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ )

จากการศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้นทั้งสแตน 3 ชนิดคือ ทั้งสแตนคลอไรด์ ( $\text{WCl}_6$ ), แอมโมเนียมเมทาทั้งสแตน ( $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) และแอมโมเนียมพาราทั้งสแตน ( $\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ โดยจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝ้งแบบแห้ง (dry impregnation) ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแสดงดังตารางที่ 1 และรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.2

ตารางที่ 1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่เปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นทั้งสแตน

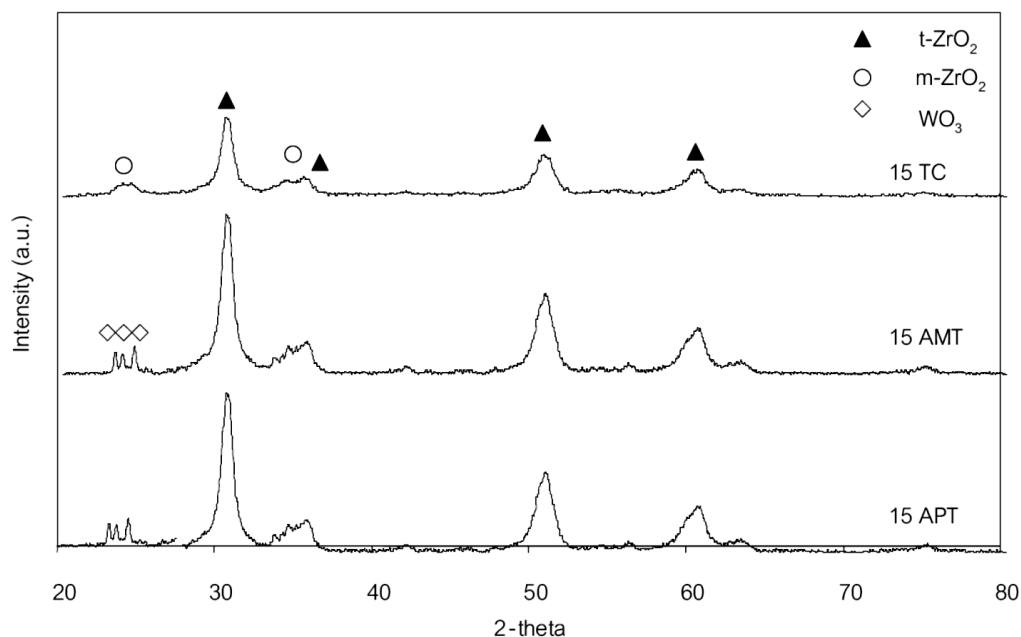
| ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา | ขนาดผลึกของตัว<br>รองรับ ZrO <sub>2</sub><br>(nm) | ขนาดผลึกของตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา W/ZrO <sub>2</sub><br>(nm) | เฟส                                                             | พื้นที่ผิว<br>(m <sup>2</sup> /g) | ปริมาณ H <sup>+</sup><br>(μmol/g) * |
|----------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 15TC                 | 7.9                                               | 8.8                                                        | m-ZrO <sub>2</sub> ,<br>t-ZrO <sub>2</sub>                      | 11.714                            | 53.7                                |
| 15AMT                | 7.9                                               | 9.3                                                        | m-ZrO <sub>2</sub> ,<br>t-ZrO <sub>2</sub> ,<br>WO <sub>3</sub> | 3.571                             | 29.8                                |
| 15APT                | 7.9                                               | 9.6                                                        | m-ZrO <sub>2</sub> ,<br>t-ZrO <sub>2</sub> ,<br>WO <sub>3</sub> | 3.477                             | 24.9                                |

TC = ตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารตั้งต้นทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

AMT = ตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารตั้งต้นแอมโมเนียมเมทาทั้งสแตน

APT = ตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารตั้งต้นแอมโมเนียมพาราทั้งสแตน

\* การวัดปริมาณ H<sup>+</sup> ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน



รูปที่ 3.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส  
เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากชนิดสารตั้งต้นของทั้งสแตนที่แตกต่างกัน ให้ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และพบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากทั้งสแตนคลอไรด์ มีความเป็นกรดมากที่สุดคือ  $53.7 \mu\text{mol/g}$  และจากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง เฮปทานอลกับกรดอะซิติกเจือจาง 10 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากทั้งสแตนคลอไรด์ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ คือ Heptyl acetate ในปริมาณที่มากที่สุด  $55.811 \text{ mg}$  รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแอมโมเนียมเมทาทั้งสแตน ( $39.756 \text{ mg}$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแอมโมเนียมพาราทั้งสแตน ( $34.638 \text{ mg}$ ) ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามาก

จากรูปที่ 3.2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากชนิดของสารตั้งต้นของทั้งสแตนคือ ทั้งสแตนคลอไรด์, แอมโมเนียมเมทาทั้งสแตน และแอมโมเนียมพาราทั้งสแตน โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเกิดเฟสของ  $\text{m-ZrO}_2$  ที่  $2\text{-theta}$  24.30 ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นทั้งสแตนคลอไรด์ แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้น

แอมโมเนียมเมทาทั้งสเดนและแอมโมเนียมพาราทั้งสเดนเกิดเฟสของ  $\text{WO}_3$  ที่ 2-theta 23.20, 23.60 และ 24.48

ตารางที่ 2 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่วัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Heptyl acetate (mg) |
|------------------|---------------------|
| 15TC             | 55.811              |
| 15AMT            | 39.756              |
| 15APT            | 34.638              |

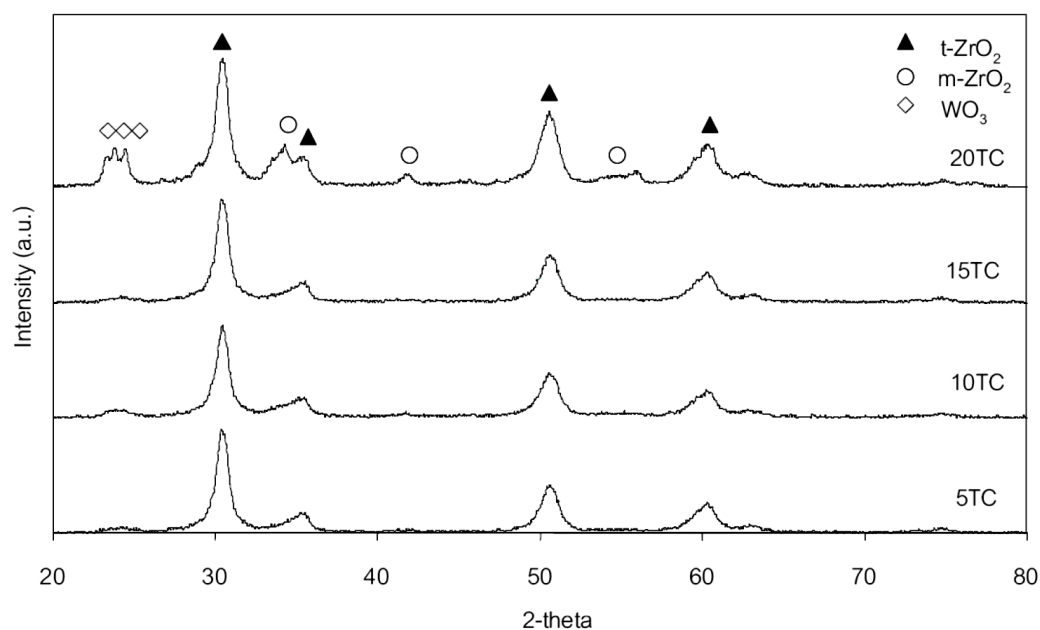
### 3.2 ผลของปริมาณของสารตั้งต้นทั้งสเดนที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้นทั้งสเดน 3 ชนิดคือ ทั้งสเดนคลอไรด์ แอมโมเนียมเมทาทั้งสเดน และแอมโมเนียมพาราทั้งสเดน ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ พบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากทั้งสเดนคลอไรด์ มีความเป็นกรดมากที่สุด และจากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากทั้งสเดนคลอไรด์ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ คือ Heptyl acetate ในปริมาณที่มากที่สุด จึงได้ศึกษาผลของปริมาณของสารสารตั้งต้นทั้งสเดนคลอไรด์ โดยศึกษาที่ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแสดงดังตารางที่ 3 และรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.3

ตารางที่ 3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ขนาดผลึกของ $\text{ZrO}_2$<br>(nm) | เฟส                                                   | พื้นที่ผิว<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | ปริมาณ $\text{H}^+$<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) |
|------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| 5TC              | 9.2                                | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$                 | 11.482                                  | 24.7                                         |
| 10TC             | 9.5                                | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$                 | 17.764                                  | 32.1                                         |
| 15TC             | 8.8                                | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$                 | 11.714                                  | 53.7                                         |
| 20TC             | 9.1                                | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$ , $\text{WO}_3$ | 10.687                                  | 32.2                                         |

(5TC, 10TC, 15TC และ 20TC = ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนดาร์ดที่ความเข้มข้น 5, 10, 15, 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ)



รูปที่ 3.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนดาร์ดรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นทั้งสแตนดาร์ดที่ความเข้มข้น 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 4 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Heptyl acetate (mg) | ร้อยละผลได้ (% yield) |
|------------------|---------------------|-----------------------|
| 5TC              | 35.514              | 3.5514                |
| 10TC             | 37.463              | 3.7463                |
| 15TC             | 55.811              | 5.5811                |
| 20TC             | 50.336              | 5.0336                |

จากตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นของทั้งสเดนคลอไรด์ที่ปริมาณความเข้มข้นต่างกันให้ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และจากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง เฮปทานอลกับกรดอะซิติกเจือจาง 10 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ของทั้งสเดนคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างกันให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ คือ Heptyl acetate ในปริมาณที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณความเข้มข้นต่างกันมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ ความเป็นกรดมากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามาก

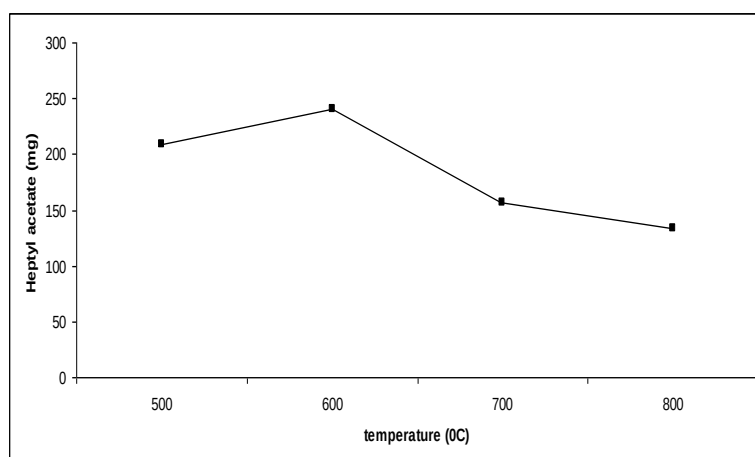
จากรูปที่ 3.3 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นทั้งสเดนคลอไรด์ที่ปริมาณความเข้มข้นต่างๆ โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อปริมาณของทั้งสเดนมากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คือที่ปริมาณทั้งสเดน 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดผลึกของทั้งสเดนออกไซด์เกิดขึ้น และส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วย

### 3.3 ผลของอุณหภูมิในการให้ความร้อนต่อความว่องไวของปฏิกิริยา

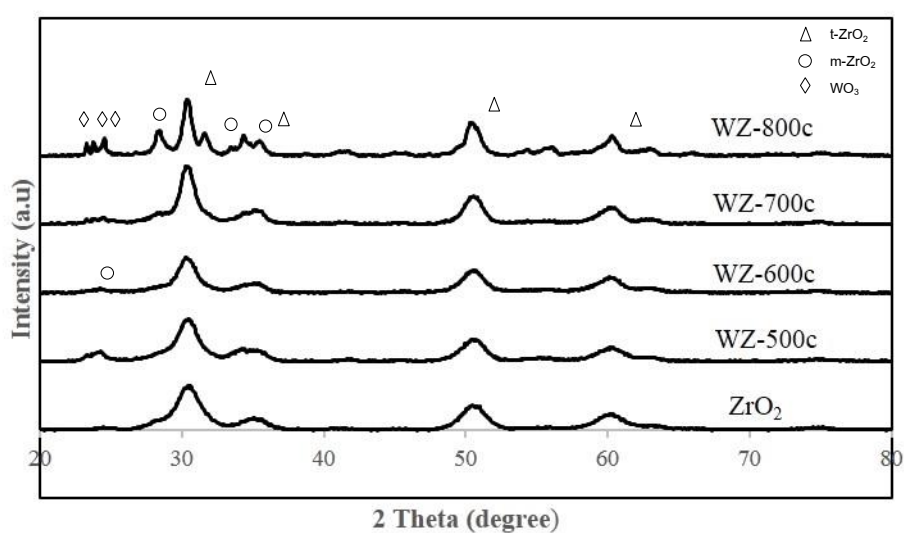
จากการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมตัวรองรับด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล แสดงผลต่อความว่องไวต่อปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 500 เป็น 600 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียมีความว่องไวเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากการกระจายตัวของทั้งสแตนมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 700 และ 800 องศาเซลเซียส ความว่องไวของปฏิกิริยาลดลงซึ่งอาจเป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงมากเกินไปทำให้เกิดการรวมตัว (accumulate) ของทั้งสแตนมากขึ้นและฟอร์มตัวเป็นผลึกของทั้งสแตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) แสดงดังรูปที่ 3.5 ซึ่งเป็นรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ จากสัณฐานทั้งสแตนคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกิน 600 องศาเซลเซียสจะปรากฏพีคของผลึก  $\text{WO}_3$  อย่างชัดเจน ที่ตำแหน่ง 2-theta 23.20, 23.60 และ 24.480 จากการให้ความร้อนที่เพิ่มขึ้นพบว่าขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังตารางที่ 5 และจากผลการวัดปริมาณความเป็นกรดด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$  TPD แสดงดังรูปที่ 3.6 พบว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงผลสอดคล้องความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีความเป็นกรดสูงที่สุด

ตารางที่ 5 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ให้ความร้อนแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิต่างๆ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ขนาดผลึกของ $\text{ZrO}_2$ | เฟส                                                   |
|------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|
|                  | (nm)                       |                                                       |
| WZ-500c          | 8.4                        | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$                 |
| WZ-600c          | 9.1                        | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$                 |
| WZ-700c          | 11.7                       | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$ , $\text{WO}_3$ |
| WZ-800c          | 18.7                       | m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$ , $\text{WO}_3$ |

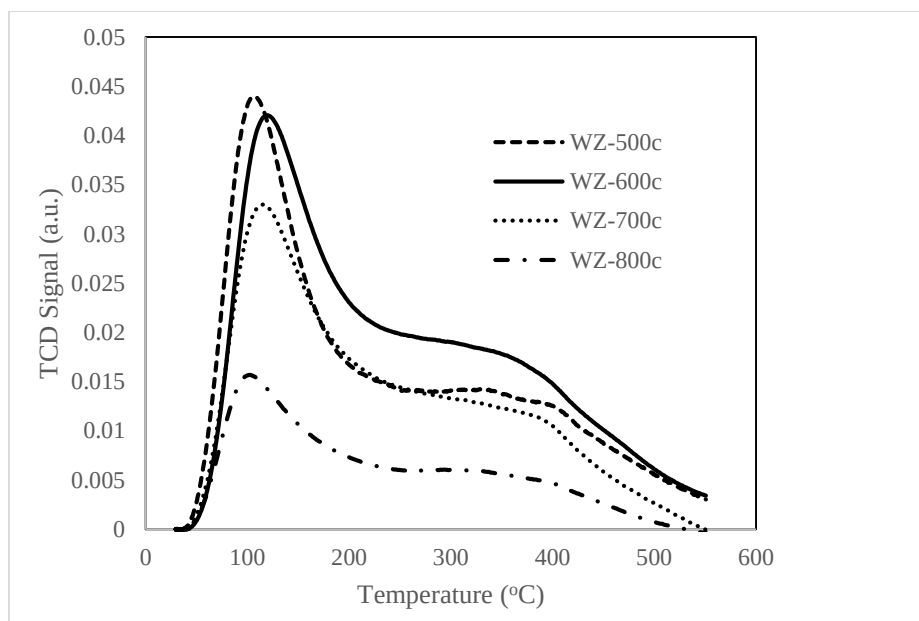


รูปที่ 3.4 ผลของอุณหภูมิในการให้ความร้อนต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนเซอร์โคเนีย ที่ อุณหภูมิ 500, 500, 700 และ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 3.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ จากสารตั้งต้น ทังสเตนคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (thermal calcination) ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง





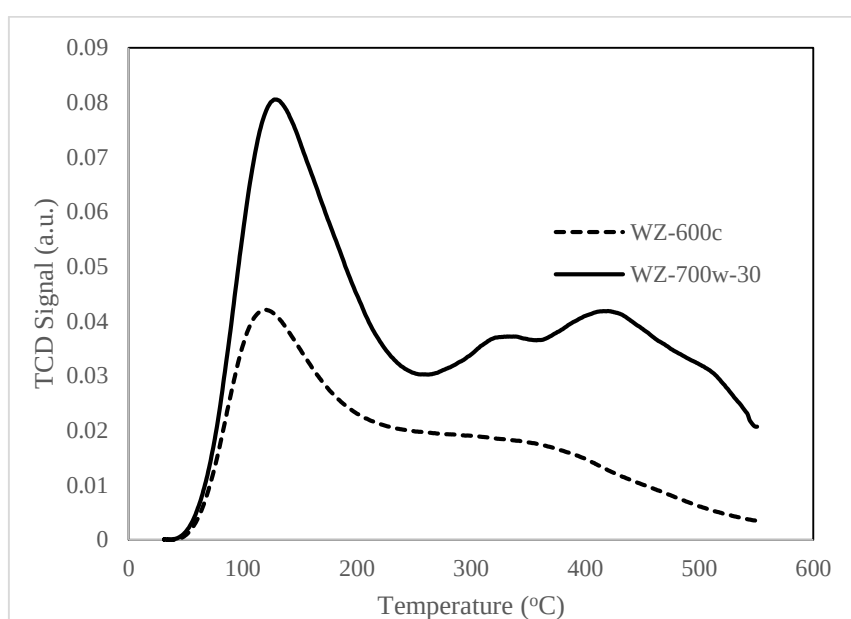
รูปที่ 3.6 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์บายและตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นทั้งสแตนด์บายที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (thermal calcination) ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

### 3.4 ผลของการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟต่อความว่องไวของปฏิกิริยา

เมื่อให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์บายและตัวรองรับเซอร์โคเนียด้วยไมโครเวฟ กำลัง 700 วัตต์เป็นเวลา 30 นาที เปรียบเทียบกับการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม จากการทดลองพบว่าการให้ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า การให้ความร้อนแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 500, 700 และ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 6 เมื่อทำการทดสอบปริมาณความเป็นกรดด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$  Chemisorption ได้ผลดังรูปที่ 3.7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์บายและตัวรองรับเซอร์โคเนียมีความเป็นกรดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลจากการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ ทำให้เกิดการกระจายตัวบนพื้นผิวของทั้งสแตนด์บายและตัวรองรับเซอร์โคเนียเกิดการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้น [32] ทำให้มีความเป็นกรดได้สูงขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันดังตารางที่ 6

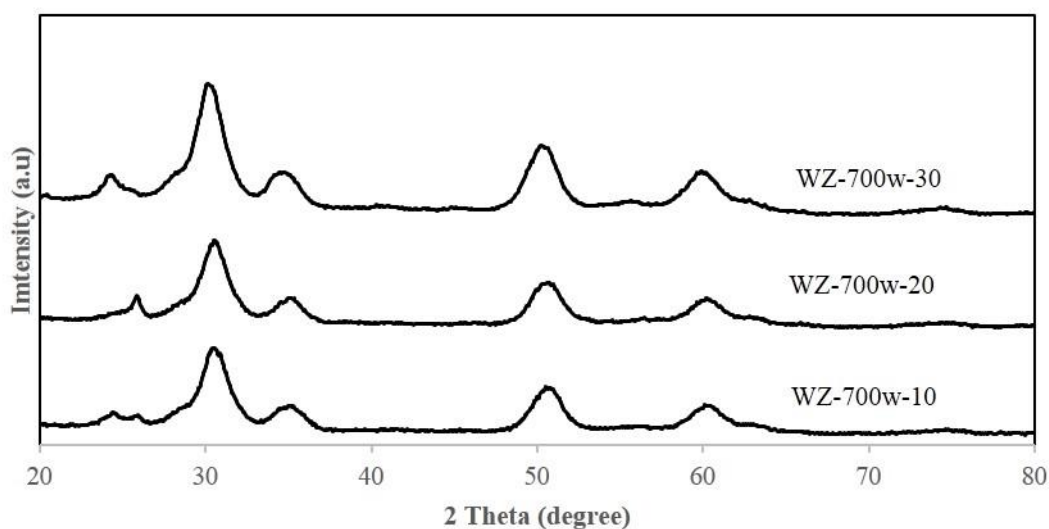
ตารางที่ 6 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนแบบ  
ดั่งเดิม และให้ความร้อนโดยไมโครเวฟ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Heptyl acetate (mg) | ร้อยละผลได้ (% yield) |
|------------------|---------------------|-----------------------|
| WZ-500c          | 208.83              | 20.883                |
| WZ-600c          | 241.06              | 24.106                |
| WZ-700c          | 157.63              | 15.763                |
| WZ-800c          | 133.26              | 13.326                |
| WZ-700w-30       | 283.17              | 28.317                |

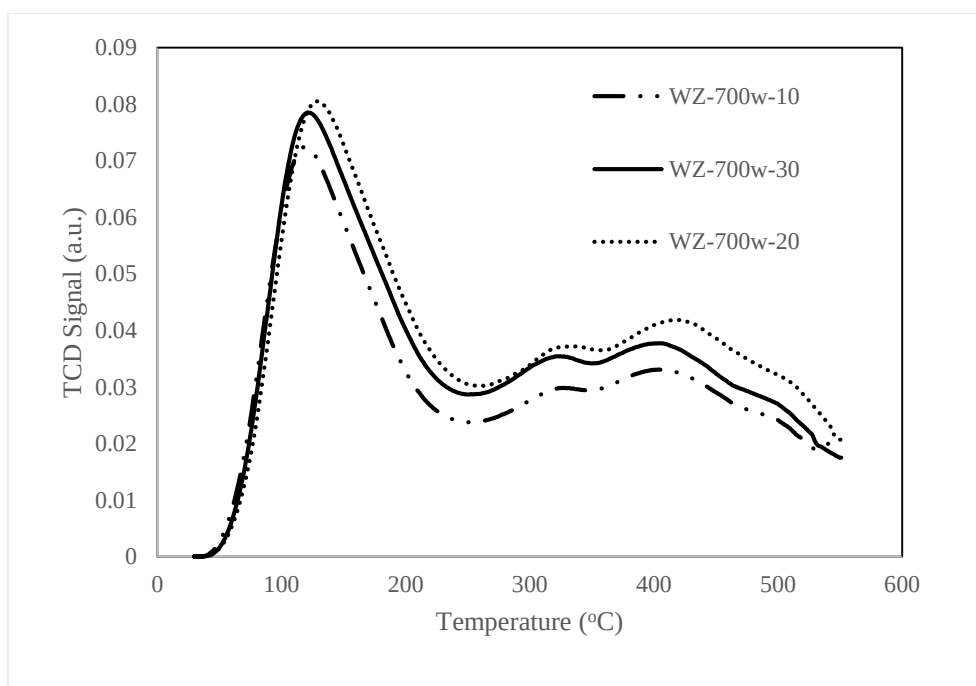


รูปที่ 3.7 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์บายและตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้ง  
ต้นทั้งสแตนด์บายที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยให้ความร้อนแบบดั่งเดิม (thermal  
calcination) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (WZ-600c) และให้ความร้อนด้วย  
ไมโครเวฟ ที่กำลังวัตต์ 700 เป็นเวลา 30 นาที (WZ-700w-30)

และเมื่อศึกษาเวลาในการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ที่กำลังวัตต์ 700 วัตต์ ที่เวลา 10, 20 และ 30 นาที พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จาก 20 นาที เป็น 30 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มปรากฏฟีกของผลึกทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) ดังแสดงดังรูปที่ 3.8 ผลของเวลาในการให้ความร้อน ผลของกำลังวัตต์ที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนเซอร์โคเนีย โดยใช้กำลังวัตต์ของไมโครเวฟ ที่ 350, 500 และ 700 วัตต์ ที่เวลา 20 นาที ให้ผลของโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกัน และไม่ปรากฏฟีกของผลึกทังสเตน  $\text{WO}_3$  แต่เกิดฟีกของ  $\text{m-ZrO}_2$  อาจเนื่องมาจากความร้อนมากขึ้นจากการให้ความร้อนที่นานขึ้นทำให้เซอร์โคเนียเปลี่ยนเฟสจาก  $\text{t-ZrO}_2$  เป็น  $\text{m-ZrO}_2$  และพบว่าให้ความร้อนที่เวลา 20 นาที ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงที่สุด จากการวัดปริมาณกรดด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$  TPD แสดงดังรูปที่ 3.9

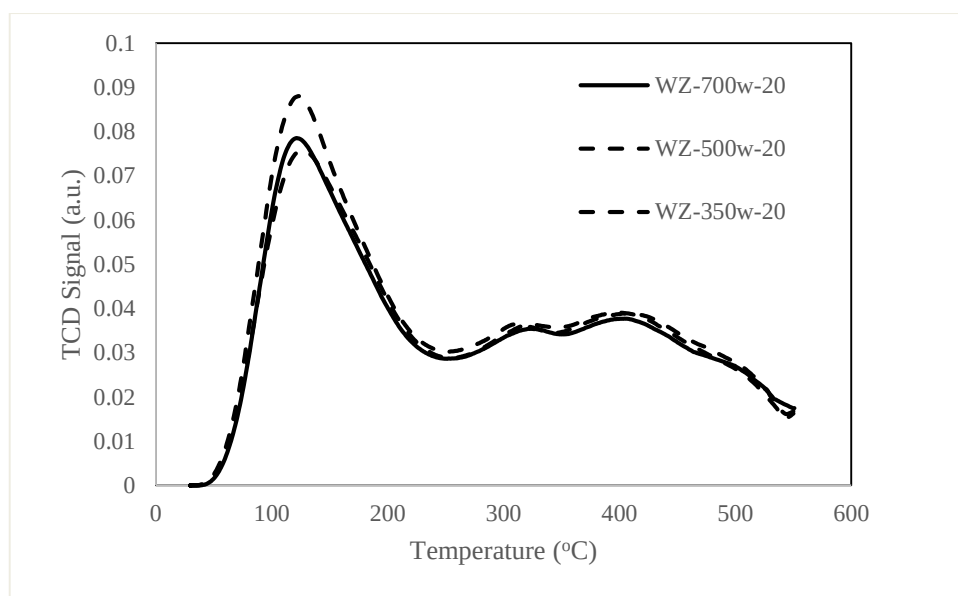


รูปที่ 3.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นทังสเตนคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ กำลังวัตต์ 700 เวลา 10, 20 และ 30 นาที



รูปที่ 3.9 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นทั้งสแตนคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ที่กำลังวัตต์ 700 เป็นเวลา 10, 20 และ 30 นาที

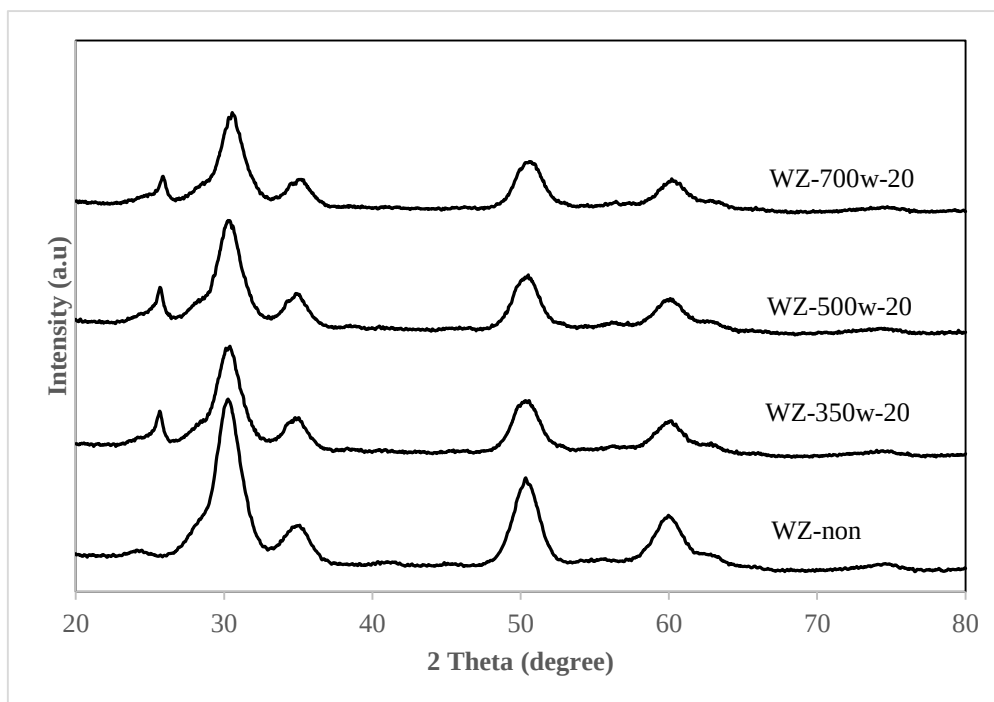
และจากการศึกษาผลของกำลังวัตต์ของไมโครเวฟ ที่ 350, 500 และ 700 วัตต์ เป็นเวลา 20 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย ที่กำลังวัตต์ 500 วัตต์มีความเป็นกรดมากที่สุด แสดงดังรูปที่ 3.10 แต่จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ผลไม่แตกต่างเท่าไรและไม่ปรากฏฟีดของผลึกทั้งสแตนออกไซด์ ดังแสดงดังภาพที่ 3.11 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกแสดงดังตารางที่ 7 จากตารางแสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ของไมโครเวฟพื้นที่ผิวมีค่าลดลง และขนาดผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลจากความร้อนที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้เกิดการรวมตัวของพื้นผิวมากขึ้น



รูปที่ 3.10 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นทั้งสแตนคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ที่กำลังวัตต์ 350, 500 และ 700 เป็นเวลา 20 นาที

ตารางที่ 7 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ

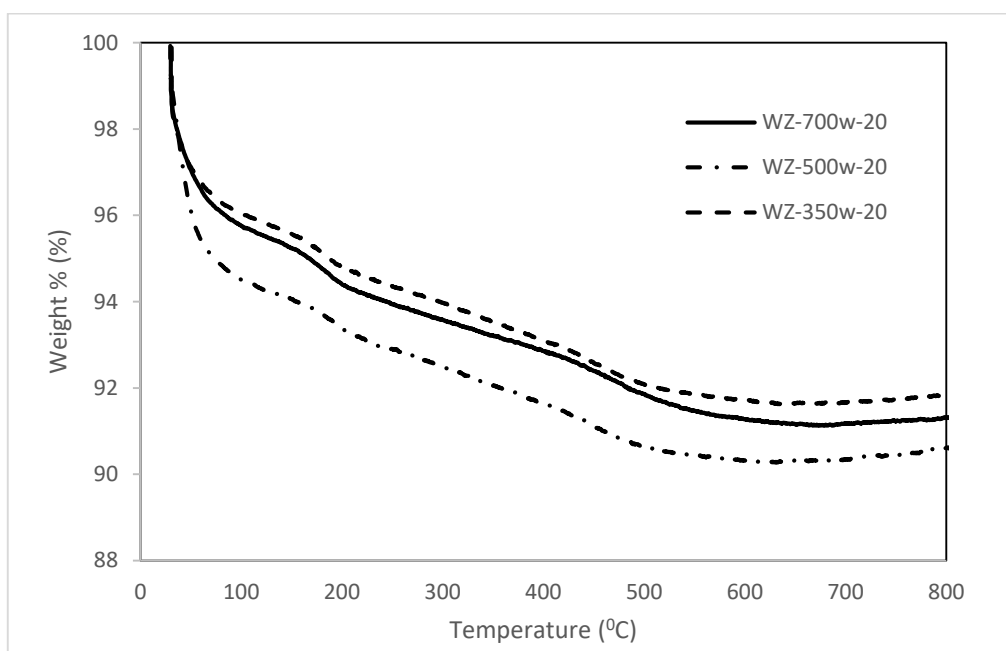
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ขนาดผลึกของ<br>ZrO <sub>2</sub> (nm) | เฟส                                     | พื้นที่ผิว<br>(m <sup>2</sup> /g) | ขนาดรูพรุนเฉลี่ย<br>( <sup>o</sup> A) |
|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| WZ-350w-20       | 3.5                                  | m-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> | 192.3                             | 4.04                                  |
| WZ-500w-20       | 3.5                                  | m-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> | 192.0                             | 4.01                                  |
| WZ-700w-10       | 3.2                                  | m-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> | 186.0                             | 4.21                                  |
| WZ-700w-20       | 6.2                                  | m-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> | 184.0                             | 4.03                                  |
| WZ-700w-30       | 7.5                                  | m-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> | 176.0                             | 3.94                                  |



รูปที่ 3.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นทั้งสแตนคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ กำลังวัตต์ 350, 500 และ 700 เวลา 20 นาที

ตารางที่ 8 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนโดยไมโครเวฟ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Heptyl acetate (mg) | ร้อยละผลได้ (% yield) |
|------------------|---------------------|-----------------------|
| WZ-600c          | 241.06              | 24.106                |
| WZ-350w-20       | 318.57              | 31.857                |
| WZ-500w-20       | 356.65              | 35.665                |
| WZ-700w-10       | 267.63              | 26.763                |
| WZ-700w-20       | 321.32              | 32.132                |
| WZ-700w-30       | 283.17              | 28.317                |



รูปที่ 3.12

จากการศึกษาให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ แทนการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม พบว่า กำลังวัตต์ และเวลาในการให้ความร้อนส่งผลต่อการกระจายตัวของทั้งสแตนเลสเซอร์โคเนีย จากการทดลองพบว่า การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่กำลังวัตต์ 500 วัตต์เป็นเวลา 20 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเลสเซอร์โคเนียมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์สูงที่สุดแสดงดังตารางที่ 8 ซึ่งจากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเลสเซอร์โคเนียต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นผลสอดคล้องกับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และอีกปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา คือความสามารถในการยึดเหนี่ยวระหว่างพื้นผิวตัวรองรับเซอร์โคเนียกับสปีชีส์ที่ว่องไวของทั้งสแตน ซึ่งผลของ TGA แสดงดังรูปที่ 3.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเลสเซอร์โคเนียที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ ที่กำลังวัตต์ 350 วัตต์ ที่เวลา 20 นาที มีการยึดติดแน่นระหว่างสปีชีส์ที่ว่องไวกับตัวรองรับมากที่สุด จึงเกิดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด [34]

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

#### 4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองวัฏภาค โดยได้ศึกษาวิธีการเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) ด้วยวิธีการโซล-เจล (Sol-gel) และวิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) ศึกษาชนิดของตั้งต้นของทังสเทน และการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยระบบไมโครเวฟกับระบบความร้อนแบบเดิม ซึ่งสามารถสรุปผลการศึกษาได้ตามลำดับดังนี้

4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนเซอร์โคเนียที่เตรียมขึ้นจากตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล สามารถเตรียมเซอร์โคเนียที่เป็นเฟสเตตระโกนอล ( $\text{t-ZrO}_2$ ) เช่นเดียวกับที่เตรียมจากวิธีโซลโวเทอร์มอล แต่พบว่ามีความหนาแน่นสูงกว่า และพื้นที่ผิวน้อยกว่า

4.1.2 ชนิดและปริมาณทังสเทนมีผลต่อความหนาแน่นของทังสเทนบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย และมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนเซอร์โคเนีย (WZ) ทังสเทนคลอไรด์เป็นสารตั้งต้นทังสเทนที่ให้ความเป็นกรดกับตัวเร่งได้ดีที่สุด และที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทังสเทนที่เหมาะสมจึงจะไม่ทำให้เกิดผลึกของทังสเทนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) เมื่อเกิดการเกาะตัวของทังสเทนเป็นผลึกส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนเซอร์โคเนียลดลง

4.1.3 การให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (Thermal Calcination) ที่อุณหภูมิต่างๆ ส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง

4.1.4 การใช้คลื่นไมโครเวฟทดแทนระบบความร้อนแบบเดิม ทำให้เกิดการกระจายตัวของสปีชีความว่องไวต่อปฏิกิริยาได้เพิ่มขึ้น และใช้เวลาในการให้ความร้อนลดลง พบว่าระดับพลังงานและระยะเวลาที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อได้เป็นตัวเร่งชนิดกรดทังสเทนเซอร์โคเนียที่มีความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองวัฏภาค คือ ระดับพลังงาน 500 วัตต์ ระยะเวลา 20 นาที

#### 4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 จากผลการศึกษาการใช้คลื่นไมโครเวฟทดแทนระบบความร้อนแบบเดิม ให้การกระจายตัวได้ดีขึ้นเพื่อใช้ปริมาณทังสเทนให้ลดน้อยลงควรทดลองหาปริมาณทังสเทนที่เหมาะสมสำหรับการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเพิ่มเติม

4.2.2 จากผลของชนิดสารตั้งต้นของทังสเทนที่มีผลต่อความหนาแน่นของทังสเทนและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ด้วยตัวสารตั้งต้นทังสเทนคลอไรด์ละลายได้ยากในน้ำ ควรทดลองเพิ่มเติมสำหรับวิธีการละลายทังสเทนคลอไรด์ให้ละลายได้ดีขึ้น หรือศึกษาชนิดสารตั้งต้นอื่นเพิ่มเติม



4.2.3 จากการศึกษาผลของการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟในงานวิจัยนี้ ใช้ไมโครเวฟที่ทั่วไปในครัวเรือน ควรศึกษาเพิ่มเติมเรื่องการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างๆได้ เพื่อลดเวลาในการทำงานลดลง

#### 4.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย

4.3.1 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสองวัฏภาค ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันแล้ว (อะซิติกแอซิก) กับเฮปทานอล เพื่อเพิ่มมูลค่าเพิ่ม

4.3.2 สามารถลดเวลาในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการใช้คลื่นไมโครเวฟแทนการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม

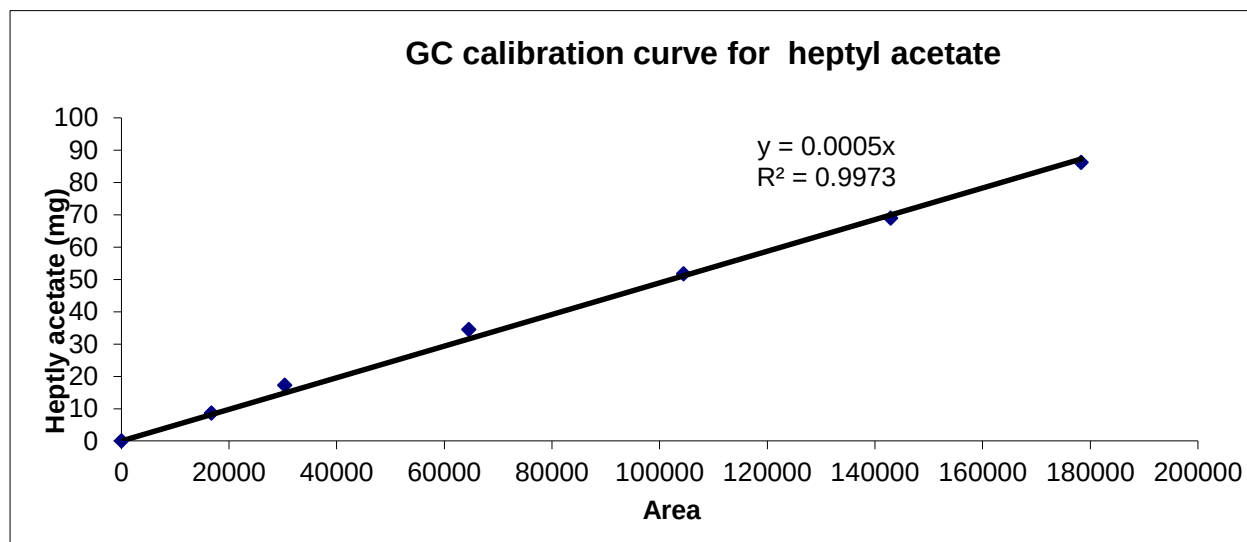
4.3.3 ได้บทความวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ เรื่อง “A comparison of microwave and conventional heat treatments of tungstated zirconia catalysts towards esterification” โดยคาดว่าจะเสนอตีพิมพ์ในวารสารชื่อ Catalysis Today

**ภาคผนวก**

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณปริมาณเฮปทิลอะซิเตต

ปริมาณเฮปทิลอะซิเตต ที่เกิดจากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดอะซิติกกับเฮปทานอล คำนวณได้จากการทำ GC calibration curve



$$\text{ผลได้ร้อยละ (\% yield)} = \frac{\text{ปริมาณเฮปทิลอะซิเตต}}{\text{ปริมาณอะซิติกเริ่มต้น}} \times 100 \quad (\text{ก-1})$$

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณขนาดผลึกของตัวรองรับ

#### การคำนวณขนาดผลึกของตัวรองรับโดยสมการ Debye-Scherrer

สมการ Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ข-1})$$

เมื่อ  $D$  = ขนาดผลึก (อังสตรอม)

$K$  = Crystallite–shape factor (= 0.9)

$\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีที่หักเห สำหรับ  $\text{CuK}\alpha$  = 1.5418 อังสตรอม

$\theta$  = ตำแหน่งมุมหักเหของพีค, degree

$\beta$  = ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน)

ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง ( $\beta$ ) หาได้จากสมการของ Warren's คือ

$$\beta = \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \quad (\text{ข-2})$$

เมื่อ  $B_M$  = ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน

$B_S$  = ความกว้างของพีคของ Standard material ( $\alpha$ -Alumina)

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Inoue M., Kominami H., Inui T. (1993) "Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: thermal decomposition of zirconium alkoxides in organic media" *Appl. Catal.* 97 L25-L30.
- [2] Praserttham P., Mekasuwandumrong O., Silveston P. L., Phungphadung J., Somrang P. (2004) "New correlation for the effect of crystallation size and calcination temperature on the single metal oxide and spinel oxides nanocrystal" *Cryst. Growth Des.* 4 39-43.
- [3] Mekasuwandumrong O., Kominami H., Praserttham P., Inoue M. (2004) "Synthesis of thermally stable  $\alpha$ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in toluene" *J. Amer. Ceram. Soc.* 87,1543-1549.
- [4] Klongdee J., Petchkroh W., Phuempoonsathaporn K., Praserttham P., Vangnai A. S., Pavarajarn (2005) "Activity of nanosized titania synthesized from thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide for the photocatalytic degradation of diuron" *V. Sci. Technol. Adv. Mater.* 6, 290-295.
- [5] Payakgul W., Mekasuwandumrong O., Pavarajarn V., Praserttham P. (2005) "Effects of reaction medium on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals by thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide" *Ceram. Int.* 31, 391-397.
- [6] Panpranot J., Taochaiyaphum N., Jongsomjit B., Praserttham P. (2006) "Differences in characteristics and catalytic properties of Co catalysts supported on micron- and nano-sized zirconia" *Catal. Commun.* 7, 192-197.
- [7] Baertsch C.D., Komala K.T., Chua Y., Iglesia E. (2002) "Genesis of Brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts," *J. Catal.* 205, 44-57.
- [8] Scheithauer M., Cheung T.K., Jentoft R.E., Grasselli R.K., Gates B.C., Knözinger H. (1998) "Characterization of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> by vibrational spectroscopy and n-pentane isomerization catalysis" *J. Catal.* 180, 1-13.
- [9] Rossi S.D., Ferraris G., Valigi M., Gazzoli D. (2002) "WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts Part 2. Isomerization of n –butane" *Appl. Catal. A Gen.* 231, 173-184.

- [10] Gregorio F. D., Keller N., Keller V. (2008) "Activation and isomerization of hydrocarbons over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts: II. Influence of tungsten loading on catalytic activity: Mechanistic studies and correlation with surface reducibility and tungsten surface species" *J. Catal.* 256 159-171.
- [11] Ramu S., Lingaiah N., Devi B.L.A.P., Prasad R.B.N., Suryanarayana I., Prasad P.S.S. (2004) "Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity" *Appl. Catal. A Gen* 276, 163-168.
- [12] Wongmaneevil P., Jongsomjit B., Praserttham P. "Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification" *Catal. Commun.* 10 (2009) 1079-1084.
- [13] López Dora.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Lotero E. (2005) "Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts" *Appl. Catal. A Gen.* 295, 97-105.
- [14] Iglesia E., Barton D.G., Soled S.L., Miseo S., Baumgartner J.E., Gates W.E., Fuentes G.A., Meitzner G.D., (1996) "Selective isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101, 533-542.
- [15] Larsen G., Lotero E., Parra R.D., Petkovic L.M., Silva H.S., Raghavan S., (1995) "Characterization of palladium supported on sulfated zirconia catalysts by DRIFTS, XAS and n-butane isomerization reaction in the presence of hydrogen," *Appl. Catal. A Gen.* 130, 213-226.
- [16] Ng F.T.T., Horvát N., "Sulfur removal from  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  during n-butane isomerization" *Appl. Catal. A Gen.* 123 (1995) L197-L203.
- [17] Barton D. G., Shtein M., Wilson R. D., Soled S. L., Iglesia E., (1999) "Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures" *J. Phys. Chem. B* 103, 630-640.
- [18] Barton D. G., Soled S. L., Meitzer G. D., Fuentes G. A., E. Iglesia, (1999) "Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide" *J. Catal.* 181, 57-72.

- [19] Barton D. G., Soled S. L., Iglesia E., (1998) "Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides" *Topics Catal.* 6, 87-99.
- [20] Wachs I. E., Kim T., Ross E. I., (2006) "Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts" *Catal. Today* 116, 162-168.
- [21] Lopez Dora E., Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, James G. Goodwin Jr. (2007) "Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcinations temperature" *Journal of catalyst.* 247, 43-50.
- [22] Deyanira, A.B., Guillermo, N.S., Leticia, L.R., Martin, A.I.A., and Francisco, J.C. (2008) "Titanium-modified MCM-41 prepared by ultrasound and by hydrothermal treatment, catalysts for acetylation reactions." *J Mex Chem Soc*, 52, 175–180.
- [23] Kiraz, N., Burunkaya, E., Kesmez, O., Camurlu, H.E., Asilturk, M., Yesil, Z., and Arpac E. (2011) "Preparation of Sn doped nanometric TiO<sub>2</sub> powders by reflux and hydrothermal syntheses and their characterization" *J Sol-Gel Sci Technol*, 59, 381–386.
- [24] Wu, C.G. and Bein, T. (1996). "Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41." *Chem Commu*, 8, 925-926.
- [25] Kim, D.S., Chang, J.S., and Kim, W.Y. (1998). "Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol, Sang-Eon Park Corresponding author contact information." *Catal Today*, 44, 301–308.
- [26] Rungrodnimitchai, S., and Supjaroenkul, U. (2009). "Modification of rice straw for heavy metal ion adsorbents by MW heating." Prague Meetings on Macromolecules, Prague, Republic of Czech.
- [27] Wu, C.G. and Bein, T. (1996). "Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41." *Chem Commu*, 8, 925-926.
- [28] Park, S., Kim, D.S., Chang, J., and Kim, W.Y. (1998). "Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol." *Catal Today*, 44, 301-308.
- [29] Liuxue, Z., Peng, L. and Zhixing, S. (2006). "A low temperature preparation and photocatalytical activities of PDVB@ TiO<sub>2</sub> hybrid microspheres." *J Mater Sci*, 41, 7218-7224.

- [30] Zhu X., (2003) "Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate under Pulsed Microwave Irradiation," *European Polymer Journal*, vol. 39, pp. 1187-1193.
- [31] Correa R., Gonzalez G., and Dougar V., (1998) "Emulsion Polymerization in A Microwave Reactor," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 39, pp. 1471-1474.
- [32] Klun U. and Kran A., (2000). "Rapid microwave induced depolymerization of polyamide-6," *Polymer J.*, vol. 41, no. 11, pp 4361-4365.
- [33] Reubroycharoen P., Vitidsant T., Liu Y., Yang G., Tsubaki N. (2007) "Highly active Fischer–Tropsch synthesis Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from microwave irradiation" *Catal. Commun.* 8 375-378.
- [34] Gregorio F. Di., Keller V. (2004) "Activation and isomerization of hydrocarbons over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts: I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies" *J. Catal.* 225. 45-55.