



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
THE THAILAND RESEARCH FUND

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียม
เป็นองค์ประกอบ

Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites

โดย

ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

กรกฎาคม 2543



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
THE THAILAND RESEARCH FUND

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียม
เป็นองค์ประกอบ

Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites

โดย

ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

กรกฎาคม 2543

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียม
เป็นองค์ประกอบ

Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites

ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
ชุดโครงการทุนวิจัยหลังปริญญาเอก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์จากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลดังรายนามต่อไปนี้

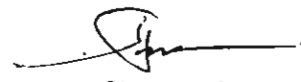
ขอขอบคุณ รศ.ดร. จำรัส ลิ้มตระกูล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ได้ให้คำแนะนำและคำปรึกษาในการทำวิจัย และโดยเฉพาะอย่างยิ่งคำแนะนำในการเขียนบทความวิจัย

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ชีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้คำแนะนำ ความเอื้อเฟื้อและความสะดวกในการใช้สถานที่ และห้องปฏิบัติการ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี เจ้าหน้าที่ รวมไปถึงเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและความสะดวกในการทำการทดลอง การใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ นักศึกษาโครงการพิเศษชั้นปีที่ 4 รุ่นที่ 2540 2541 และ 2542 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกคนที่ได้ช่วยเหลือในการทำการทดลองต่าง ๆ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้สนับสนุนงบประมาณการทำวิจัยตลอดโครงการวิจัย



(ตะวัน สุขน้อย)

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	
บทคัดย่อภาษาไทย	
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	
Execcusive Summary	2
• วัตถุประสงค์ของโครงการ	3
• ระเบียบวิธีวิจัย	4
• ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 1 บทนำ ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง	6
• ซีโอไลต์	7
• ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	14
• การนำซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	22
บทที่ 2 การดำเนินงานวิจัย	28
• สารเคมี	29
• เครื่องมือ	30
• ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	31
• ตอนที่ 2 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน	36
• ตอนที่ 3 การศึกษาความสามารถของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์	40
บทที่ 3 ผลงานวิจัยที่ได้รับ และบทวิจารณ์	
• ตอนที่ 1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	46
• ตอนที่ 2 การศึกษาความสามารถของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน	63
• ตอนที่ 3 การศึกษาความสามารถของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์	76

บทที่ 4 สรุปผลการวิจัย

- ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ 89
- ตอนที่ 2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ 90
- ตอนที่ 3 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของควิโนนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ 92

ข้อเสนอแนะ 94

เอกสารอ้างอิง 96

บรรณานุกรม 97

ภาคผนวก ก. วิธีการคำนวณสูตรเจลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ภาคผนวก ข. ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ

ภาคผนวก ค. ผลและวิธีคำนวณ

ภาคผนวก ง. ผลงานของโครงการ : Activity Enhancement by Acetic Acid in Cyclohexane Oxidation using Ti-containing Zeolite Catalysts.

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)

*การสังเคราะห์และการศึกษาความสามารถใน
การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มี
ไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ*

ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ)

*Synthesis and Catalytic Property of Titanium
containing Zeolites*

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย)

ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาอังกฤษ)

Assist.Prof.Dr. Tawan Sooknoi

ระยะเวลาดำเนินงาน

2 ปี

สถานที่ติดต่อ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง ถนนฉลองกรุง ลาดกระบัง
กรุงเทพฯ 10520

โทรศัพท์

3269980-4 ต่อ 289, 290 หรือ 7373000 - 47
ต่อ 6250

โทรสาร

3269981

e-mail

kstawan@kmitl.ac.th

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย)

รศ. ดร. จำรัส ลิ้มตระกูล

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาอังกฤษ)

Assoc. Prof. Dr. Jumras Limtrakul

สถานที่ติดต่อ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทรศัพท์

9428034-5 ต่อ 136

โทรสาร

5793955

e-mail

jumras@chem.sci.ku.ac.th

ผลงาน (OUTPUT) ของโครงการ

*Activity Enhancement by Acetic Acid in
Cyclohexane Oxidation using Ti-containing
Zeolite Catalysts.*

ชื่อวารสารที่ตีพิมพ์

Journal of Molecular Catalysis. A : Chemical
Submitted (November 1999)

สถานะภาพผลงาน

Revised (June 2000)

Executive Summary

การสังเคราะห์และการศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์
ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

Synthesis and Catalytic Property of Titanium containing Zeolites

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

กระบวนการออกซิเดชันเป็นกระบวนการหลักที่ใช้เตรียมสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ตัวอย่างเช่น การเตรียมไซโคลเฮกซาโนน (Cyclohexanone) กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) พทาสิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ก๊าซออกซิเจน (O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidising agent) โดยปฏิกิริยาจะเกิดผ่านอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ขาดความเฉพาะเจาะจงและอาจเกิดอันตรายจากการระเบิดได้ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จากเหตุผลดังกล่าวจึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาใช้ในกระบวนการออกซิเดชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและสามารถลดความรุนแรงของปฏิกิริยาได้ ได้แก่ สารประกอบโลหะออกไซด์ประเภทต่าง ๆ อย่างไรก็ตามก๊าซออกซิเจนยังคงถูกใช้เป็นตัวออกซิไดซ์และปฏิกิริยาส่วนใหญ่ดำเนินในสถานะก๊าซ (Gas Phase Reaction)

สารประกอบประเภทไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งโดยลำพังแล้ว ไทเทเนียมออกไซด์จะไม่มีประสิทธิภาพสมบูรณ์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากมีออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์อื่น ๆ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม ฯลฯ รวมอยู่ด้วย จะทำให้ของผสมที่ได้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) เกิดขึ้นจากตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์เมื่อมีออกไซด์ชนิดอื่น ๆ ปนอยู่ด้วย

ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบแสดงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ดี ทั้งนี้เนื่องมาจากหน่วยไทเทเนียมออกไซด์ในโครงสร้างของซีโอไลต์เปรียบได้กับตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์ที่มีโลหะออกไซด์อื่น ๆ ปนอยู่ด้วยนั่นเอง ดังนั้นทุกหน่วยของไทเทเนียมออกไซด์ในซีโอไลต์จึงทำหน้าที่ได้ดี และพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส) โดยสามารถใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์แทนก๊าซออกซิเจน ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ในสถานะของเหลว (Liquid Phase Reaction) และลดอันตรายอันเกิดจากการระเบิดดังเช่น ในปฏิกิริยาที่เกิดในสถานะก๊าซ นอกจากนี้ขนาดของรูพรุนในโครงสร้างของซีโอไลต์สามารถกำหนดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่จะทำปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันมีความเฉพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น ดังนั้นการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์

ประกอบจึงเป็นทางเลือกใหม่ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารที่ต้องการความเฉพาะเจาะจงจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ในงานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบซึ่งมีความแตกต่างในทางโครงสร้างและขนาดรูพรุน ได้แก่ ซีโอไลต์บีตา ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ไทเทเนียมบีตาและไทเทเนียม MCM-41 แล้วทำการศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลเฮกซาโนน และไซโคลเฮกซานอล ซึ่งไซโคลเฮกซาโนนสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาแอมมอกซิเมชันให้กลายเป็นคาร์โบแลกโตน สำหรับใช้ทำเป็นไนลอน-6 นอกจากนั้นได้ใช้ไทเทเนียมซีโอไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการผลิตอะซีโตนและฟีนอล แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการผลิตฟีนอลจากกระบวนการคิวมินซึ่งใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ เช่น ความไม่เสถียรของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และการผลิตภัณฑ์พลอยได้เมื่อทำการแยกฟีนอลออกจากอะซีโตนและกรดซ้ำเพราะฟีนอลสามารถทำปฏิกิริยากับอะซีโตนโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สารโมเลกุลขนาดใหญ่ การใช้ไทเทเนียมซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถทำให้เกิดอันตรกิริยาที่เฉพาะเจาะจงของหมู่เปอร์ออกไซด์กับไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ ข้อจำกัดทางรูปร่างและขนาดของรูพรุนจะช่วยให้การเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ลดลงได้

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

2.1. เพื่อให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบและเข้าใจปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์

2.2. เพื่อให้ทราบอิทธิพลของขนาดรูพรุนและองค์ประกอบทางเคมีที่มีผลต่อความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมทั้งสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ และตัวทำละลายสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน

2.3. เพื่อให้ทราบแนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน

2.4. เพื่อให้ทราบถึงแนวทางและสภาวะในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการแบบต่อเนื่อง

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนและองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกันโดยเลือกซีโอไลต์ชนิด MFI BEA และ MCM-41 โดยกำหนดให้ซีโอไลต์ดังกล่าวมีปริมาณไทเทเนียมและอลูมิเนียมที่ต่างกันด้วย นอกจากนั้นสามารถกำหนดชนิดของไอออนประจุบวกในโครงสร้างให้ต่างกันด้วย การสังเคราะห์จะใช้วิธีที่ปรับปรุงขึ้นจากวิธีที่ได้รับการเผยแพร่แล้ว ในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave) จากนั้นทำการศึกษาอุณหภูมิและสภาวะที่เหมาะสมในการสลายตัวของสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

3.2 การวิเคราะห์และตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์

ทำการวิเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Powder Diffraction) ทำการศึกษาลักษณะผลึกโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ทำการตรวจหาปริมาณไทเทเนียมและองค์ประกอบทางเคมีอื่นๆด้วยเทคนิคการคายรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescence) ทำการศึกษาความเสถียรและการเปลี่ยนแปลงด้วยความร้อนโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (Thermal Gravimetric Analyser)

3.3 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาในสถานะของเหลว (Liquid Phase Reaction) ของการเตรียมไซโคลเฮกซาโนนจากไซโคลเฮกเซนโดยใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ และไซโอดีโรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำการศึกษากิจกรรมของชนิดของโครงสร้าง ปริมาณของไทเทเนียมในผลึก และความสมบูรณ์ของผลึกของซีโอไลต์ที่มีต่อปฏิกิริยา ศึกษาสภาวะที่เหมาะสม โดยพิจารณาจากปริมาณสารตั้งต้นต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวออกซิไดซ์ต่อสารตั้งต้น ชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและอื่นๆ

3.4 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์

ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาในสถานะของเหลว (Liquid Phase Reaction) ของปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์โดยใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ ทำการศึกษากิจกรรมของชนิดของโครงสร้าง สภาวะที่เหมาะสม และทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างการใช้กรดไฮโดรคลอริกและซีโอไลต์บีตาที่เป็นกรด และระหว่างซีโอไลต์บีตาที่เป็นกรดกับซีโอไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการแบบครั้ง (Batch) และแบบต่อเนื่อง (Continuous)

3.5.การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา และการประเมินความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้เทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) ทำการประเมินความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น ฯลฯ และตัวแปรทางจลนศาสตร์ เช่น อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการเสื่อมสภาพ ฯลฯ

4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงแนวทางและความเป็นไปได้ ในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. ทำให้ทราบถึงแนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกซาเซน
3. ทำให้ทราบข้อมูลและความเหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซีโอไลต์ ในกระบวนการแตกตัวของควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

บทที่ 1

บทนำ ทฤษฎี และ หลักการที่เกี่ยวข้อง

บทนำ ความสำคัญ และที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

กระบวนการออกซิเดชันเป็นกระบวนการหลักที่ใช้เตรียมสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ตัวอย่างเช่น การเตรียมไซโคลเฮกซานอน (Cyclohexanone) กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) พthalic anhydride เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ก๊าซออกซิเจน (O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidising agent) โดยปฏิกิริยาจะเกิดผ่านอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ขาดความเฉพาะเจาะจง และอาจเกิดอันตรายจากการระเบิดได้ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จากเหตุผลดังกล่าวจึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและสามารถลดความรุนแรงของปฏิกิริยาได้ ได้แก่ สารประกอบโลหะออกไซด์ประเภทต่าง ๆ อย่างไรก็ตามก๊าซออกซิเจนยังคงถูกใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ และปฏิกิริยาส่วนใหญ่ดำเนินในสถานะก๊าซ (Gas Phase Reaction)

สารประกอบประเภทไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งโดยลำพังแล้ว ไทเทเนียมออกไซด์จะไม่มีประสิทธิภาพสมบูรณ์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากมีออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์อื่น ๆ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม ฯลฯ รวมอยู่ด้วย จะทำให้ของผสมที่ได้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) เกิดขึ้นจากตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์ เมื่อมีออกไซด์ชนิดอื่น ๆ ปนอยู่ด้วย

ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบแสดงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ดี ทั้งนี้เนื่องมาจากหน่วยไทเทเนียมออกไซด์ในโครงสร้างของซีโอไลต์เปรียบได้กับตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์ที่มีโลหะออกไซด์ อื่น ๆ ปนอยู่ด้วยนั่นเอง ดังนั้นทุกหน่วยของไทเทเนียมออกไซด์ในซีโอไลต์จึงทำหน้าที่ได้ดี และพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส) โดยสามารถใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์แทนก๊าซออกซิเจน ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ในสถานะของเหลว (Liquid Phase Reaction) และลดอันตรายอันเกิดจากการระเบิดดังเช่น ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสถานะก๊าซ นอกจากนี้ขนาดของรูพรุนในโครงสร้างของซีโอไลต์สามารถกำหนดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่จะทำปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันมีความเฉพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น ดังนั้นการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบน่าจะเป็นทางเลือกใหม่ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารที่ต้องการความเฉพาะเจาะจงจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

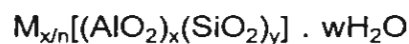
ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์มาจากภาษากรีกจากคำว่า Zein และ Lithos หมายความว่า “หินเดือด” (boiling stone) ซึ่งถูกค้นพบในปี 1756 โดยนักแร่วิทยา ชาวสวีเดน ชื่อ Cronstedt และได้มีผู้สนใจทำการศึกษาค้นคว้าเรื่อยมา

ซีโอไลต์ (Zeolite) คือ ผลึกที่มีอยู่ในธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารจำพวกอลูมิโนซิลิเกต และมีโครงสร้างเป็นแบบ 3 มิติ และเป็นพอลิฮีตรา (Polyhedra) ของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ซึ่งไอออนบวก (Cation) และโมเลกุลของน้ำจะสามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ตามช่องว่างเหล่านั้นได้

การเกิดซีโอไลต์สามารถเกิดได้เองตามธรรมชาติมีประมาณ 34 ชนิด และสามารถเกิดได้จากการสังเคราะห์ผ่านเจล (Hydrogel) โดยทั่วไปซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์กว่า 100 ชนิด ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในอุตสาหกรรมกันอย่างกว้างขวาง

สูตรโครงสร้างของซีโอไลต์ แสดงในรูปหน่วยเซลล์ของผลึกดังนี้



M เป็นไอออนบวกที่มีประจุ n

w เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำ

y/x มีค่าระหว่าง 1-∞ ขึ้นกับโครงสร้างของผลึก

และผลรวม(x+y) จะเท่ากับ จำนวนรูปทรงสี่หน้าทั้งหมดในหน่วยเซลล์

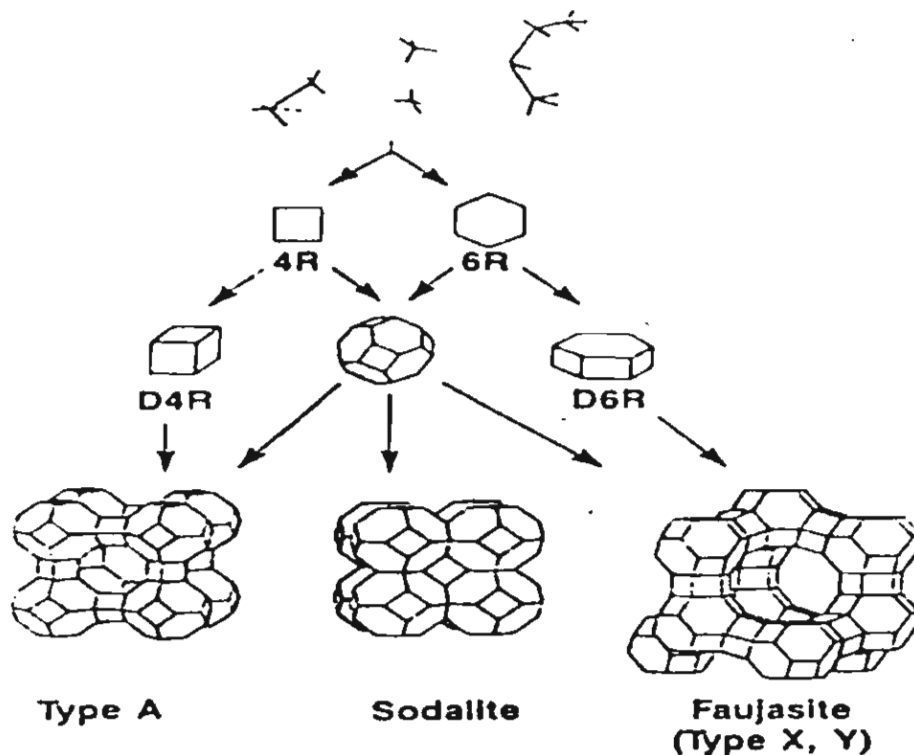
ในบางกรณี ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์อาจไม่มีอลูมิเนียมอยู่ภายในเลยก็ได้ เช่น พวก ซิลิกาไลต์ (silicalite)

โครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure)

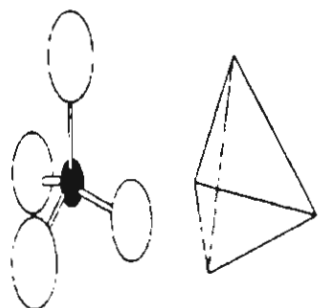
การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building block หรือ Primary unit) ดังรูปที่ 1-1a ซึ่งมีลักษณะเป็นเตตราฮีดรอล (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอน 1 อะตอม โครงสร้างปฐมภูมิจะมีการเชื่อมโยงกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้ง 4 อะตอม เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units หรือ sbus) ดังรูปที่ 1-2b โครงสร้างทุติยภูมิสามารถมีการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยตัวเอง เรียกว่าโครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary building unit หรือ Polyhedra) ดังรูปที่ 1-2c

และโครงสร้าง คติยภูมินี้สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 1-2d

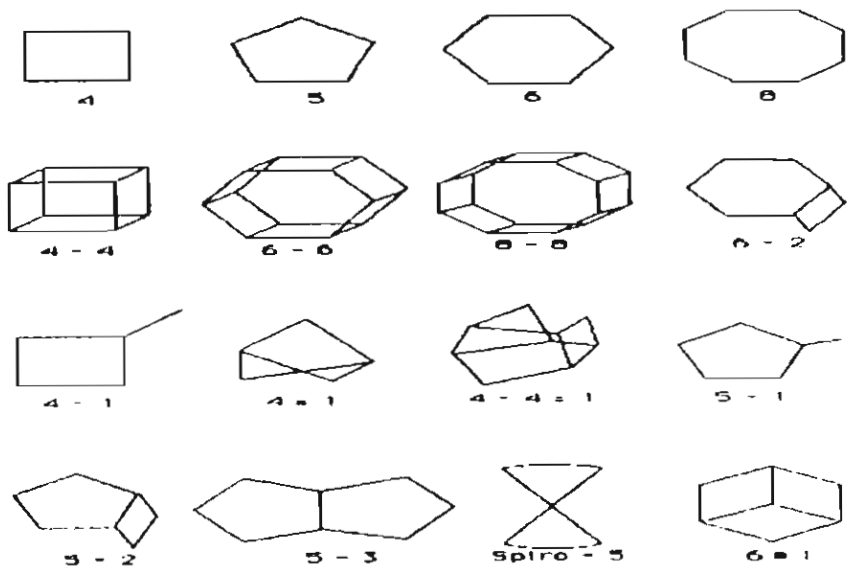
การเชื่อมต่อกันของ sbus ในลักษณะแตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงร่าง ซีโอไลต์ที่แตกต่างกันหลาย ๆ ชนิด (ดังรูปที่ 1-1) เมื่อนำธาตุชนิดอื่นเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมจะทำให้โครงร่างของซีโอไลต์มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เช่น การนำไทเทเนียมอะตอมเข้าแทนที่ซิลิกอนอะตอม แต่การนำอะตอมอื่นเข้าไปแทนที่นี้จะมีข้อควรระวัง คือ จะต้องไม่ทำให้เกิดความเค้นในโครงร่างมากเกินไป และต้องทำให้โครงร่างผลึกมีประจุเป็นกลาง เช่น ใน $[\text{SiO}_2]_n$ แต่ถ้าทำการแทนที่ซิลิกอนอะตอม (Si^{4+}) ด้วยอะลูมิเนียมอะตอม (Al^{3+}) จะส่งผลให้มีประจุลบเหลืออยู่ 1 ประจุในโครงร่างผลึก ซึ่งสามารถสมดุลประจุโดยไอออนประจุบวกที่ไม่ได้อยู่บนโครงร่างผลึก (Non framework cation) เช่น ไอออนบวกของโซเดียม (Sodium cation) หรือโพแทสเซียม (Potassium cation) หรือ ซีเซียม (Cesium cation) ซึ่งไอออนประจุบวกต่าง ๆ เหล่านี้จะอยู่ในโพรงหรือช่องว่างรูปพรุนของซีโอไลต์ เนื่องจากไอออนบวกเหล่านี้จะไม่เกิดพันธะที่แข็งแรงบนโครงร่างผลึกซีโอไลต์ ดังนั้นจึงเคลื่อนที่และสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกอื่น ๆ ได้



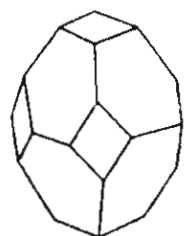
รูปที่ 1-1 แสดงลำดับการเกิดโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ A , Sodalite และ Faujasite



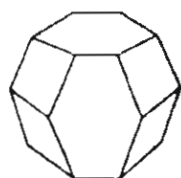
a).



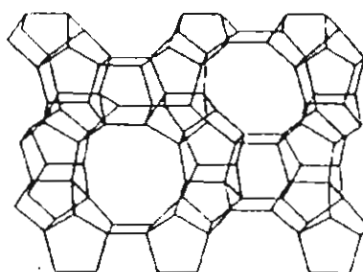
b).



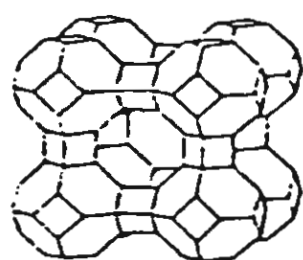
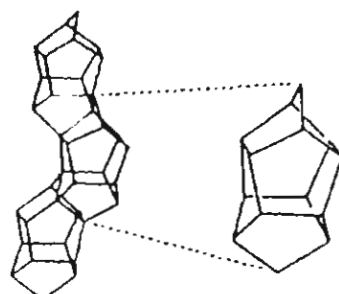
Sodalite Cage



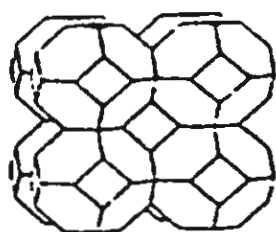
Lincosite Cage



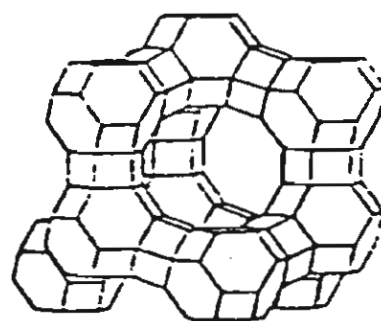
c).



Type A



Sodalite



Faujasite
(Type X, Y)

d).

รูปที่ 1-2 แสดงโครงสร้างของ a) โครงสร้างปฐมภูมิ (Primary unit) b) โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building units) c) โครงสร้างตติยภูมิ (Polyhedral) และ d) โครงสร้างผลึกซีโอไลต์

ในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ จะมีทั้งช่องว่างที่เชื่อมต่อกัน ซึ่งจะมีไอออนประจุบวกและโมเลกุลของน้ำอยู่ในโพรงช่องว่างนี้ ธรรมชาติของช่องว่างและโพรงที่เชื่อมต่อกันในซีโอไลต์ที่ถูกไล่น้ำออกหมดแล้ว จะเป็นตัวการสำคัญในการกำหนดสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของซีโอไลต์ ในการแลกเปลี่ยนไอออนและดูดซับสาร

ลักษณะของน้ำในผลึกของซีโอไลต์จะแปรผันกับขนาดของที่ว่างภายในโพรงของโครงสร้างผลึก ซึ่งปกติมีน้ำมากถึง 50% ของปริมาตรผลึกทั้งหมด เมื่อทำการไล่น้ำออกจากผลึกซีโอไลต์ ก็จะได้ช่องว่างที่สามารถบรรจุโมเลกุลของสารชนิดอื่นเข้าไปได้

สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงสร้างผลึกซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับ

1. ลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลของซีโอไลต์เช่น
 - ขนาดของรูพรุนหรือโพรง
 - รูปร่างของรูพรุนหรือโพรง
2. จำนวนและธรรมชาติของไอออนประจุบวกที่อยู่ในโพรงของโครงสร้างผลึก ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดของซีโอไลต์ ได้แก่

1. อัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน และ อลูมิเนียม

อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอลูมิเนียมมีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีอลูมิเนียมมากการเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดขึ้นได้เร็วเนื่องจากอลูมิเนียมมีความสามารถในการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้สูงเพราะอลูมิเนียมเป็นส่วนที่มีขั้ว ดังนั้นถ้าซิลิกอนเพิ่มมากขึ้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดที่มีอลูมิเนียมสูงจะทำให้เวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์เกิดได้ช้าลง ส่วนในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนมาก การเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดได้ช้าเนื่องจากซิลิกอนไม่มีตัวที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวเป็นผลึก ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนมากถ้าเพิ่มอลูมิเนียมให้มากขึ้นจะทำให้ระยะเวลาในการเกิดซีโอไลต์เกิดได้ช้าลง เนื่องจากอลูมิเนียมจะทำตัวเป็นตัวขัดขวางการตกผลึกของซิลิกอนเป็นการเพิ่มความไม่บริสุทธิ์ให้แก่ซิลิกอน

2. ความเป็นกรด - เบสของสารละลาย

ซิลิกอนสามารถละลายได้ดีที่ pH ของสารละลายสูง ๆ ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงต้องใช้สารละลายที่มี pH สูงในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เพราะจะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในสภาวะของแข็งละลายออกมาเป็นสารละลายได้ดี เมื่อซิลิกอนละลายออกมาเป็นสารละลายก็จะเกิดการตกผลึกของซีโอไลต์ทำให้เกิดซีโอไลต์ขึ้น แต่สารละลายต้องไม่มี pH สูงเกินไปที่ทำให้ ซิลิกอนที่อยู่ในรูปสารละลายไม่สามารถตกผลึกกลายเป็นซีโอไลต์

3. เทมเพลต

เทมเพลตจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดได้แก่

- เทมเพลตอินทรีย์ จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างและรูปร่างของ secondary building unit , unit cell และโครงสร้างของซีโอไลต์ เนื่องจากเทมเพลตอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ จะมีความเฉพาะกับ secondary building unit , unit cell และโครงสร้างของซีโอไลต์ ที่ต่างชนิดกันไป

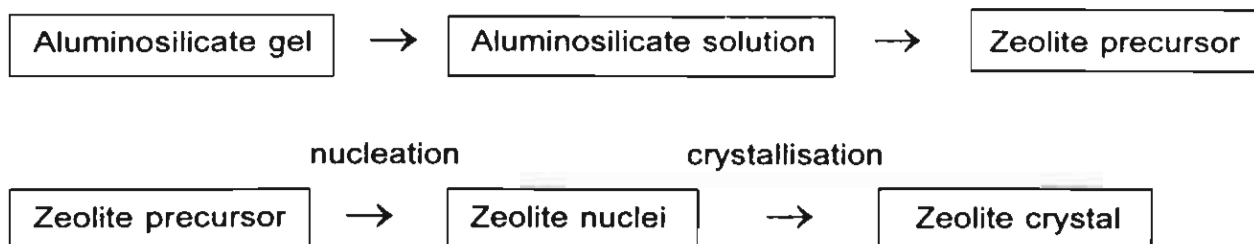
- เทมเพลตอินทรีย์ เป็นตัวช่วยให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ในสภาวะที่ pH ต่ำลง และเทมเพลตอินทรีย์ยังเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ที่จะเกิดขึ้นด้วย

4. อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ถ้าใช้อุณหภูมิสูงความสามารถในการเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำ และระยะเวลาในการสังเคราะห์ถ้าระยะเวลาในการตกผลึกมีมากก็จะทำให้ได้ผลึกของซีโอไลต์ที่ใหญ่

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์

การเกิดซีโอไลต์เริ่มจากสารประกอบของซิลิกอนและอลูมิเนียมที่อยู่ในสภาวะของแข็ง ละลายกลายเป็นสารละลายหรือเจล ในการที่ซิลิกอนจะละลายออกมาเป็นสารละลายได้จะต้องใช้ pH สูง จากนั้นซิลิกอนหรืออลูมิเนียมที่เป็นสารละลายซึ่งมีความไม่เสถียรจะจับตัวเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดเท่าที่จะทำได้ซึ่งเป็น ลีโอซีโอไลต์ (precursor) ของซีโอไลต์ (secondary building unit รูปร่างต่าง ๆ จากนั้น ลีโอซีโอไลต์ (precursor) จะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์ เล็ก ๆ ซึ่งนิวเคลียสของซีโอไลต์ เหล่านี้จะประกอบไปด้วย unit cell ของซีโอไลต์ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนซีโอไลต์ที่จะสังเคราะห์ทุกอย่างแต่มีขนาดเล็ก จากนั้นจะเป็นช่วงที่เกิดการโตของผลึก ทำให้ผลึกของ ซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้น



สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyse) ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสม กล่าวคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ต้องเหมาะสมกับประเภทของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมกับชนิดการเกิดปฏิกิริยาได้หลายประเภทจึงเหมาะกับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีตำแหน่งที่ว่องไว (active site) บนพื้นผิวมาก และสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยาสามารถเข้าไปถึงตำแหน่งที่ว่องไว (active site) ได้มากที่สุด ซึ่งซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวที่ใช้ทำปฏิกิริยาได้มาก เนื่องจากมีลักษณะเป็นรูพรุน

3. มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความดัน

4. มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

จะเห็นว่าเราสามารถนำซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย

สมบัติของซีโอไลต์

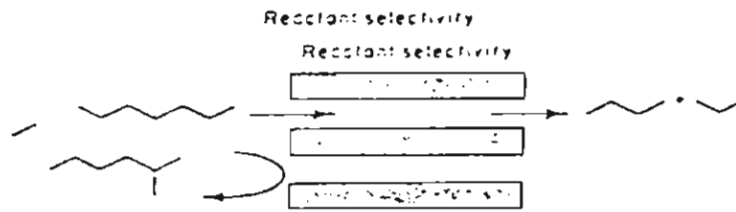
1. สมบัติความทนต่อความร้อน (Thermal Stability), ความชื้น (Hydrothermal Stability) และสารเคมี (Chemical Stability) เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ จึงทำให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง และยังมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก (จะมีความแข็งแรงกว่ารูพรุนขนาดใหญ่) ทำให้ซีโอไลต์มีความทนทานต่อความดันและอุณหภูมิ ซีโอไลต์ที่มีซิลิกาในโครงสร้างมากจะมีความทนทานต่อการรุด ส่วนซีโอไลต์ที่มีอะลูมินามากจะมีความทนทานต่อความเป็นเบส ดังนั้นซีโอไลต์จึงมีความทนทานต่อสารเคมีสูง

2. พื้นที่ผิว (Surface area) ความเป็นรูพรุนของซีโอไลต์ (มี porosity สูง) ทำให้ซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้มาก

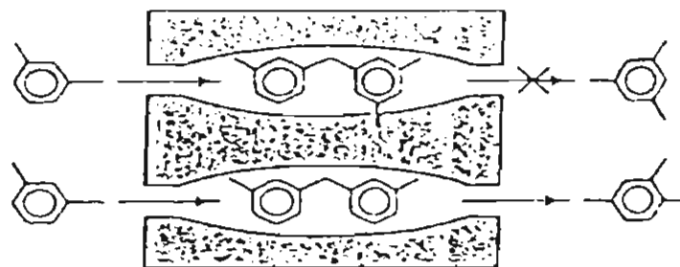
3. ทำหน้าที่เป็นปฏิกรณ์เคมีระดับโมเลกุล (Molecular reactor) เนื่องจากซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporosity) ใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลตัวหนึ่ง ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ได้อย่างเหมาะสม ดังนั้นอาจจะกล่าวได้ว่ารูพรุนของซีโอไลต์เปรียบเสมือนเป็นปฏิกรณ์เคมีระดับโมเลกุล

4. กำหนดความเฉพาะเจาะจงต่อสารที่เข้าไปในรูพรุน (Shape selectivity) ขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถกำหนดความเฉพาะเจาะจงของผลิตภัณฑ์ได้โดย

4.1 ความเฉพาะเจาะจงของสารตั้งต้น (Reactant Shape Selectivity) เราสามารถกำหนดหรือเลือกชนิดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาในซีโอไลต์ โดยเลือกขนาดของรูพรุนให้มีความเหมาะสมกับสารที่ต้องการให้เข้าทำปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลอัลเคน



4.2 ความเฉพาะเจาะจงของสารมัธยันตร์ (Intermediate Shape Selectivity) ซีโอไลต์จะเลือกให้มีการเกิดปฏิกิริยาที่ผ่านสารมัธยันตร์ (Intermediate) ที่เหมาะสมกับรูพรุนของมันเท่านั้น เช่น Xylene disproportionation [1]



4.3 ความเฉพาะเจาะจงของผลิตภัณฑ์ (Product Shape Selectivity) ซีโอไลต์จะยอมให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเหมาะสมผ่านออกมาเนื่องจากผลของขนาดรูพรุน เช่น *p*-xylene production [1]

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials)

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) คือ วัสดุรูพรุนจุลภาคที่มีโครงสร้างเหมือนซีโอไลต์ แต่แตกต่างที่มีอะตอมอื่นเข้ามาแทนที่ซิลิกาหรืออะลูมินา เช่น ออกไซด์ของโลหะ เป็นต้น ทำให้องค์ประกอบทางเคมีแตกต่างไปจากซีโอไลต์ ซึ่งวัสดุคล้ายซีโอไลต์จะมีองค์ประกอบของธาตุอื่น ทำให้สมบัติต่าง ๆ เปลี่ยนแปลงไปแม้จะมีโครงสร้างเป็นแบบเดียวกันก็ตาม สามารถแบ่งวัสดุคล้ายซีโอไลต์ ได้ดังนี้

1. Metallosilicates

เป็นวัสดุที่เกิดจากธาตุวาเลนซ์สาม (Trivalent) ชนิดอื่นนอกเหนือจากอะลูมิเนียม (Al) เช่น โบรอน แกลเลียม เป็นต้น กับซิลิกามารวมกันเป็นโครงสร้าง (framework) ทำให้โครงสร้างที่ได้มีขั้วเกิดขึ้น และทำให้ควบคุมความเป็นกรดเป็นเบสได้ โลหะที่เข้ามาแทนที่อะลูมิเนียม ทำให้วัสดุซีโอไลต์มีสมบัติในการออกซิเดชัน หรือรีดักชันได้

2. Metalloaluminate

เป็นวัสดุที่เกิดจากธาตุวาเลนซ์สี่ (Tetravalent) ชนิดอื่น มาแทนที่ซิลิกอน ซึ่งการเกิด Metalloaluminate เกิดได้ยาก เนื่องจากจะทำให้ต้องมีประจุบวกมาดุลประจุเป็นจำนวนมากทำให้โครงสร้างไม่เสถียรต่อความชื้น และโลหะที่มีวาเลนซ์สี่มีไม่มาก ธาตุที่สามารถรวมกับอะลูมิเนียมแล้วเกิดเป็นโครงสร้างได้ คือ โทเทเนียม

3. Aluminophosphate

☆ Aluminium-phosphorus-oxygen framework (AlPO₄s)

AlPO₄s เป็นโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ของ PO₄ กับ AlO₄ ในปริมาณที่เท่า ๆ กัน ซึ่งประจุบวกของ PO₄ จะไปดุลประจุลบของ AlO₄ จึงทำให้ภายในโครงสร้างไม่จำเป็นต้องมีแคทไอออน (cation) มาดุลประจุ จึงทำให้ไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้

☆ Silicon-aluminium-phosphorus-oxygen framework (SAPOs)

SAPOs มีส่วนประกอบคล้าย AlPO₄ แต่โครงสร้างของ SAPOs จะประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด คือ ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) ฟอสฟอรัส (P) ปริมาณของฟอสฟอรัสจะมีปริมาณน้อยกว่าอะลูมิเนียม ทำให้เกิดประจุลบเกิดขึ้น จึงทำให้ SAPOs ต้องมีแคทไอออนมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ดังนั้น SAPOs จึงมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

SAPOs ที่มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกับ AlPO₄ จะใช้ชื่อเหมือนกัน เช่น SAPO-5 จะมีโครงสร้างเหมือน AlPO₄-5

☆ Metal-aluminium-phosphorus-oxygen framework (MeAPs)

MeAPOs เกิดจากโลหะอื่น ๆ รวมกับอะลูมิเนียม และ ฟอสฟอรัส เกิดเป็นโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) โลหะที่สามารถเกิดเป็นโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ได้ ได้แก่ โคบอลต์ (Co) เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) และสังกะสี (Zn) โดยปริมาณโลหะที่เกิดเป็น MeAPOs มีได้ตั้งแต่ 0-40% ของอะลูมิเนียมทั้งหมด โครงสร้างของ MeAPOs จะเหมือนกับ AlPO₄ และ SAPO

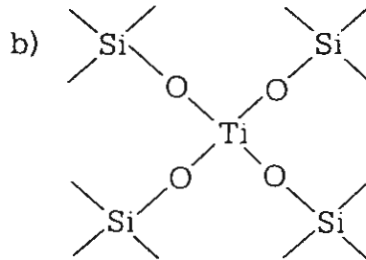
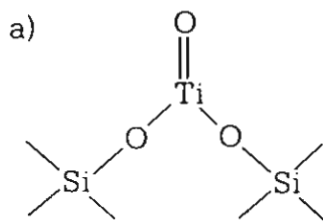
☆ Metal-aluminium-phosphorus-silicon-oxygen frameworks (MeAPSOs)

MeAPSOs ประกอบด้วยโลหะอื่น ๆ ได้แก่ อะลูมิเนียม ฟอสฟอรัส และซิลิกอน รวมเป็นโครงสร้างทรงสี่หน้า โดยโครงสร้างของ MeAPSOs ที่มีการศึกษาโครงสร้างอย่างแน่นอน ได้แก่ CoAPSOs

ซีโอไลต์ที่มีโทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

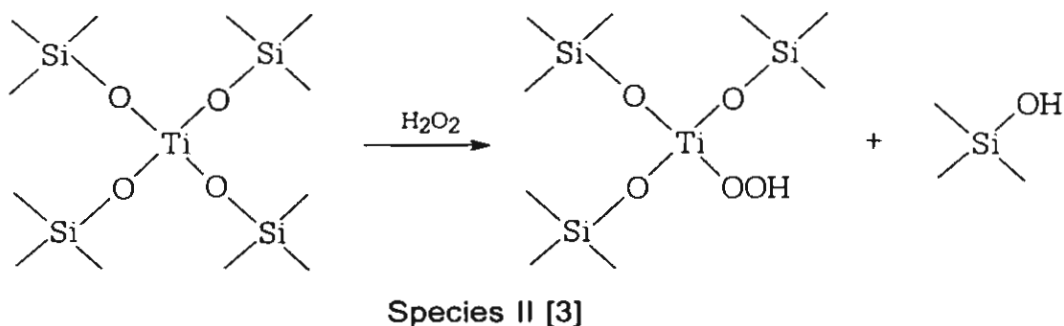
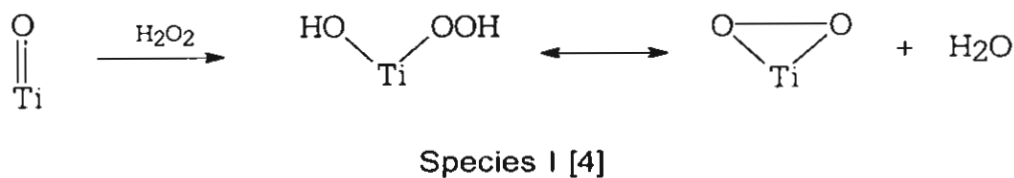
ซีโอไลต์ที่มีโทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ เป็นสารประกอบประเภทเมทาโลซิลิเกต (metallo silicate) หรือ เมทาโลอะลูมิโนซิลิเกต ซึ่งในการสังเคราะห์นั้น โทเทเนียมจะเข้าไปแทนที่ซิลิกอนในโครงสร้าง แต่จะไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เดิมเปลี่ยนไป เช่น ซีโอไลต์โทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) จะมีโครงสร้างแบบ MFI ซึ่งเหมือนกับ ZSM-5 ซีโอไลต์ไททาเนียดำ มีโครงสร้างแบบ BEA เหมือนซีโอไลต์บีตา เป็นต้น แต่ปริมาณโทเทเนียมจะมีผลต่อ

ปริมาณของรูพรุน เนื่องจากความยาวของพันธะ Si-O ไม่เท่ากับ Ti-O โดยได้มีผู้ทำการศึกษาพบว่า[2] เมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนียมจะทำให้ปริมาณของรูพรุนมากขึ้น แต่ปริมาณไทเทเนียมที่จะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างจะต้องมีค่าที่เหมาะสม ถ้ามากเกินไปไทเทเนียมที่ใส่เข้าไป จะอยู่ในรูปของไทเทเนียมออกไซด์

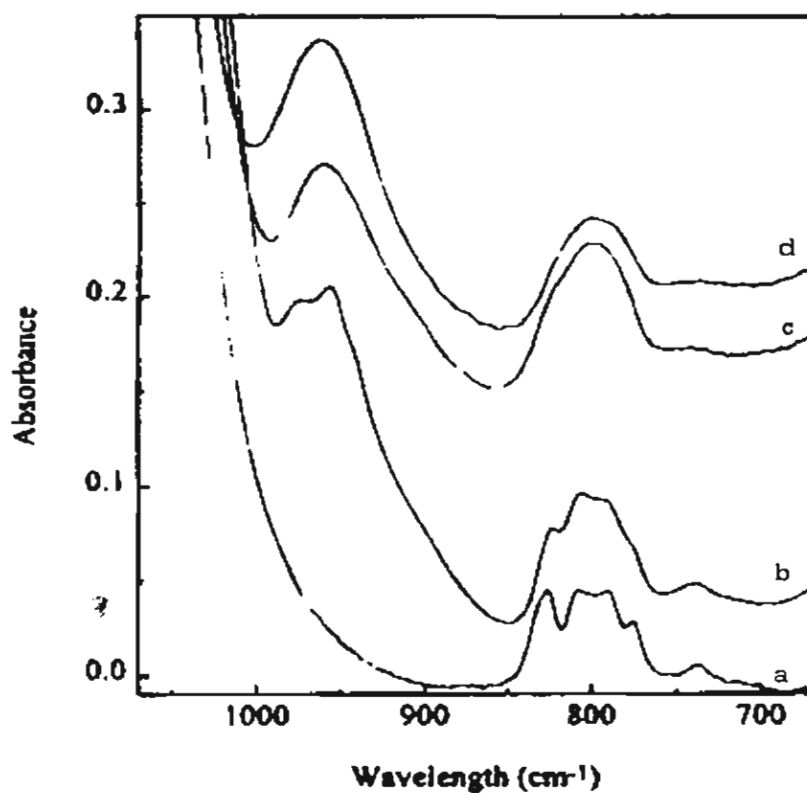


รูปที่ 1-3 แสดงลักษณะไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ a) แสดง Titanyl group (Species I) ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ b) แสดงโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Species II) ของไทเทเนียมภายในซีโอไลต์ [3]

ไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ได้มีผู้ทำการศึกษาพบว่า จะเกิดได้ 2 แบบ คือ มีลักษณะเป็น Titanyl group ดังแสดงในรูป 1-3a (Species I) หรือมีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ดังรูป 1-3b (Species II) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวของซีโอไลต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้ตั้งสมการ



ตำแหน่งที่ว่องไวในซีโอไลต์สามารถตรวจสอบได้โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (IR หรือ FT-IR) ซึ่งจะพบตำแหน่งพิกที่ $960-970 \text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ 1-4

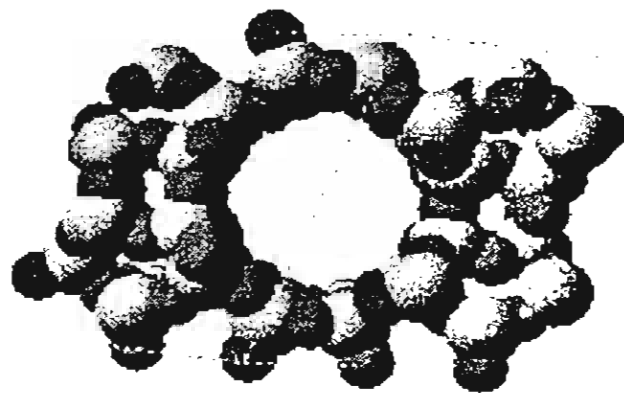
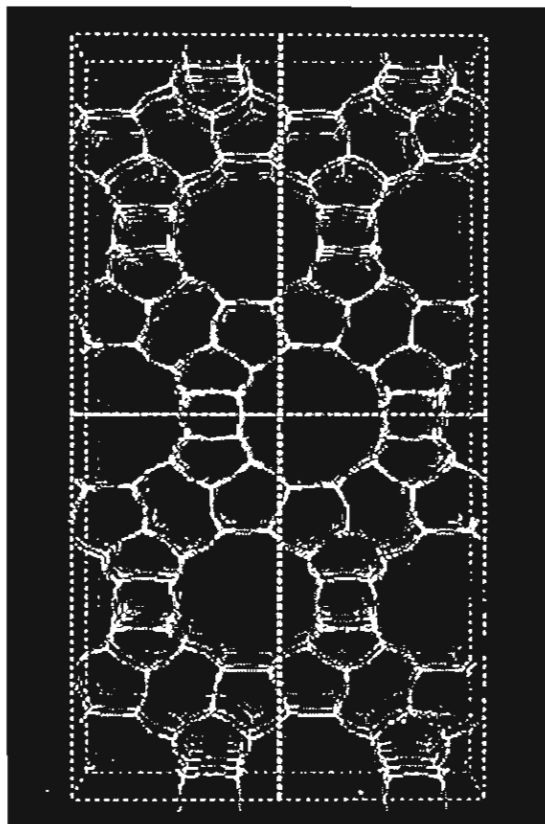


รูปที่ 1-4 แสดง Infrared spectrometer ของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ จากล่าง
a) pure silica b) Ti-Beta (1.03 Ti/uc) c) high silica (Si/Al > 700) d) Ti-Beta (1.63 Ti/uc)

นอกจากนี้ยังพบว่าซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ จะเพิ่มประสิทธิภาพของ
ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อเทียบกับไทเทเนียมออกไซด์ [5]

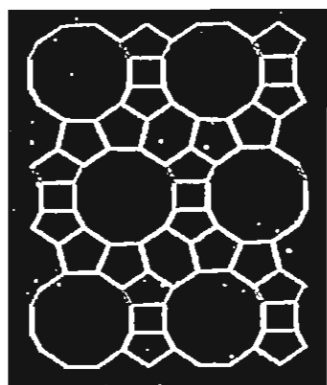
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)

ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเหมือนกับซีโอไลต์บีตาแต่ภายใน
โครงสร้าง (framework) ประกอบด้วยไทเทเนียมอยู่ภายในโครงสร้าง โครงสร้างของซีโอไลต์
บีตาเป็นแบบระบบเปิด 3 ทิศทาง (3-dimensional system) แบบท่อ (channel structure) รู
พรุนจุลภาคของซีโอไลต์บีตาเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ (12 T-ring or large pore) มีขนาด
 0.76×0.64 nm ซีโอไลต์บีตามีโครงสร้างและส่วนประกอบ แสดงได้ดังรูปที่ 1-5

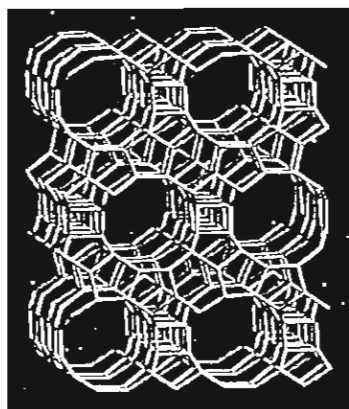


จากภาพ

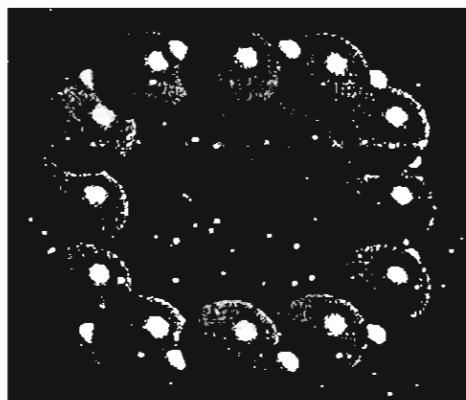
- ภาพซ้ายเป็นภาพโครงสร้างของซีโอไลต์บีตา
- ภาพขวาเป็นภาพส่วนประกอบของซีโอไลต์บีตา



(a)



(b)

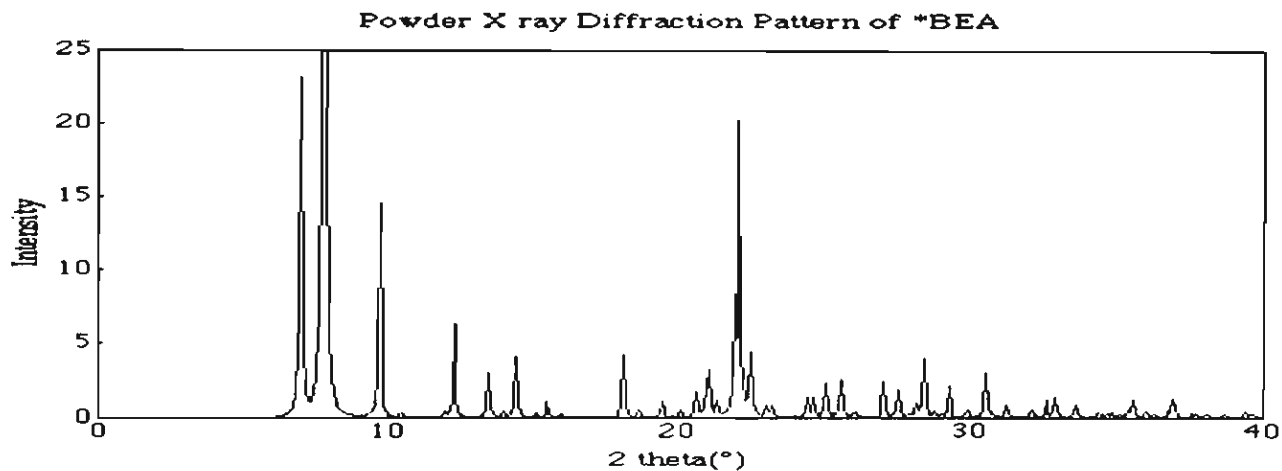


(c)

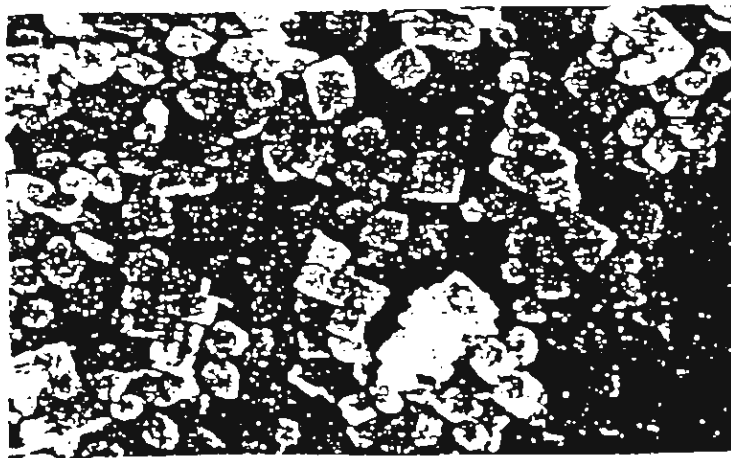
รูปที่ 1-5 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์บีตา a) แสดงโครงสร้างแบบ channel แบบ BEA b) แสดง framework แบบ BEA c) แสดง windows ซึ่งเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ (12 T-ring)

จากการตรวจสอบซีโอไลต์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา มีพีกที่เด่นชัดที่ 2 θ เท่ากับ 6.98, 7.74, 9.68 และ 22.11 ดังรูปที่ 1-6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตามีรูพรุนขนาดใหญ่

ผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาจะมีขนาดประมาณ 1-10 ไมครอน ลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมหรือทรงกลม ดังรูปที่ 1-7



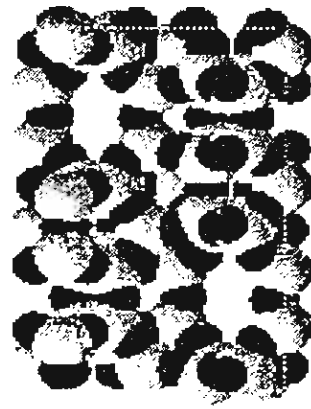
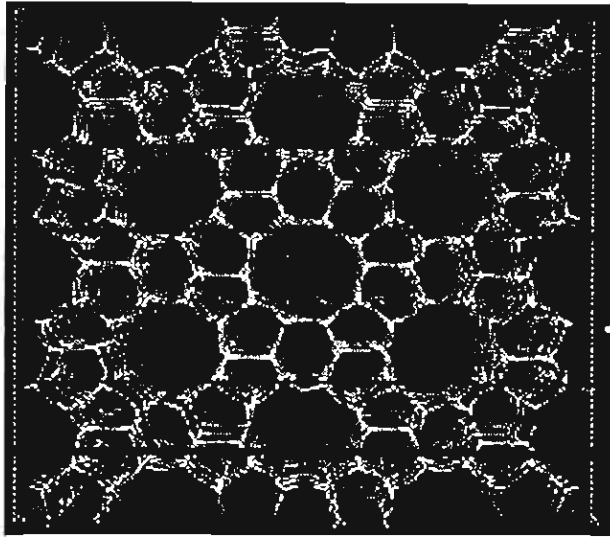
รูปที่ 1-6 แสดง X-ray diffraction pattern ของซีโอไลต์บีตา



รูปที่ 1-7 แสดง Scanning electron micrograph ของซีโอไลต์บีตา [6]

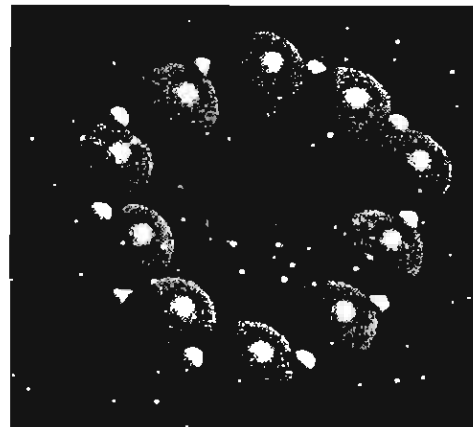
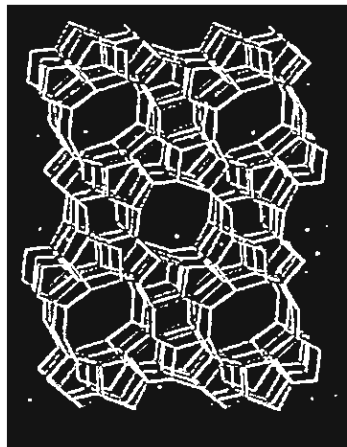
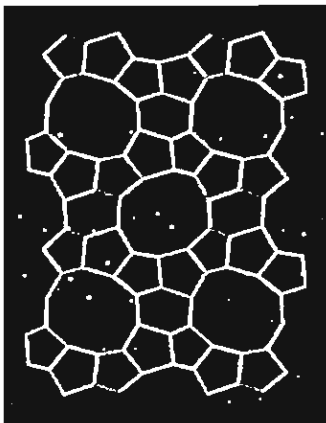
ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (Titaniumsilicalite Zeolite)

ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยไทเทเนียมอยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีรูปร่างโครงสร้างเหมือนกับ ซิลิกาไลต์ (silicalite) หรือ ZSM-5 (MFI Structure) มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ (channel structure) ซึ่งเป็นท่อที่ตัดกัน 2 ทิศทาง (interconnecting channels) ด้านหนึ่งจะเป็นท่อกลมตรงและอีกด้านหนึ่งจะเป็นท่อคดซึ่งเป็นวงรีแสดงได้ดังรูปที่ 1-8 โดยเทมเพลตอินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ เดทตระโพรพิลแอมโมเนียมไอออน (TPA^+) ซึ่งขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดนี้ จะเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดกลาง (10 T-ring or medium pore ดังรูปที่ 1-8c) มีขนาดรูพรุน 5.5 – 5.6 อังสตรอม เนื่องจากซีโอไลต์ชนิดนี้มีรูพรุนขนาดกลาง จึงสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับสารที่มีโมเลกุลที่ไม่ใหญ่มากนัก นอกจากนั้นซีโอไลต์ชนิดนี้ยังมีความเสถียรต่อความร้อนสูง



จากภาพ

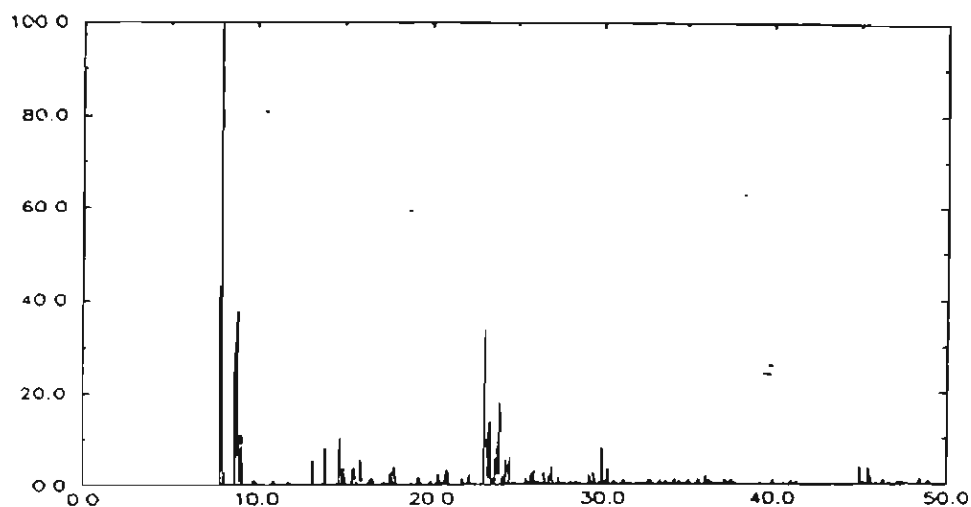
- ภาพซ้ายเป็นภาพโครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5
- ภาพขวาเป็นภาพส่วนประกอบของซีโอไลต์ ZSM-5



รูปที่ 1-8 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5 a) แสดงโครงสร้างแบบ channel แบบ MFI
b) แสดง framework แบบ MFI c) แสดง windows ซึ่งเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดกลาง (10 T-ring)

เมื่อทำการตรวจสอบซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า จะมีพีคของ 2 θ เท่ากับ 7.96, 8.88, 23.20, 24.00 และ 24.44 ดังรูปที่ 1-9 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์มีรูพรุนขนาดกลาง

ผลึกของของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์จะลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาด 5-20 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ 1-10



รูปที่ 1-9 แสดง X-ray diffraction pattern ของ ZSM-5 [7]

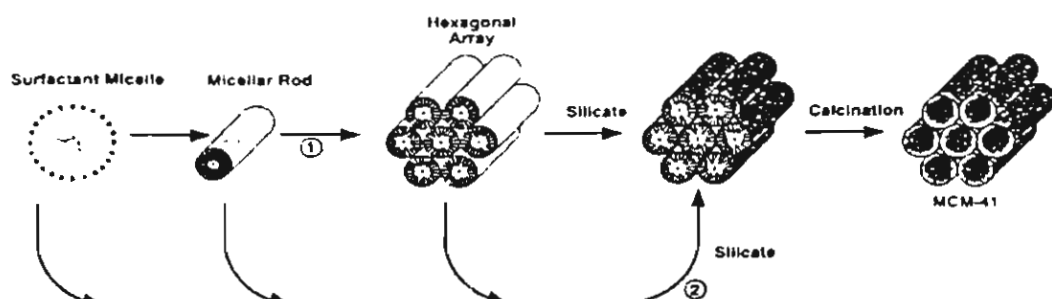


รูปที่ 1-10 แสดง Scanning electron micrograph ของ โครงสร้างแบบ MFI ของ TS-1 [7]

ไทเทเนียม MCM-41 (Ti-MCM-41)

เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตอีกชนิดหนึ่งที่มีไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้าง มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกับ MCM-41 ซึ่งขนาดรูพรุนและลักษณะโครงสร้างของ MCM-41 จะถูกกำหนดได้โดยโดยใช้เทมเพลตอินทรีย์ที่เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) เช่น เฮกซะดีซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTABr) เฮกซะดีซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (CTACl) เฮกซะดีซิลไตรเมทิลไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยไทเทเนียม MCM-41 จะมีขนาดรูพรุนระดับมัธยมศึกษา (mesopore) มีขนาดความกว้างของรูพรุน 15-100 อังสตรอม มีลักษณะของผลึกเป็นแบบทรงเหลี่ยมหกหน้า (Hexagonal) ดังรูปที่ 1-13c โดยลักษณะการเกิดเป็นไทเทเนียม MCM-41 จะเริ่มต้นจากการเกิดเป็นไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว ไมเซลล์ที่เกิดขึ้นจะจัดตัวเป็นแท่ง

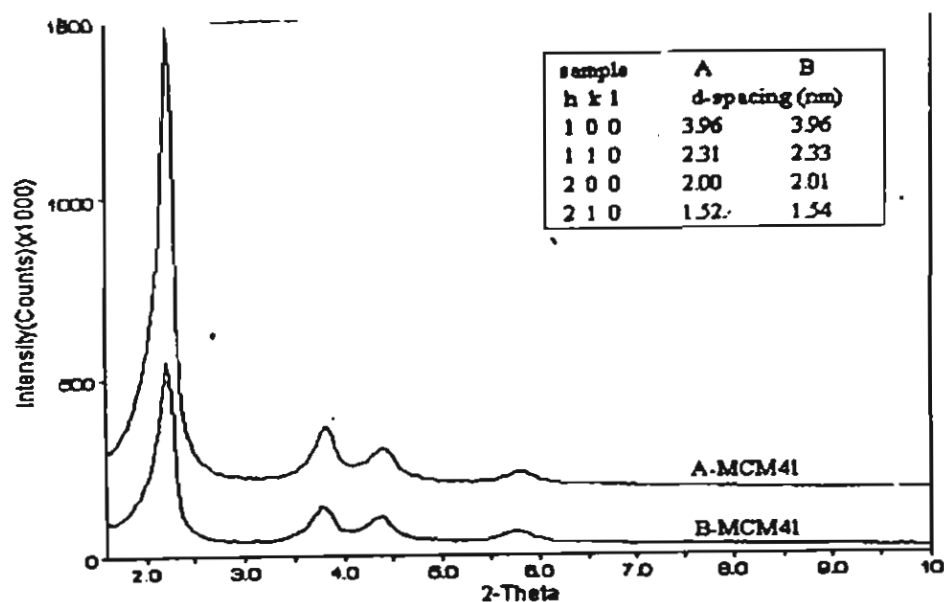
(Micellar Rod) และแท่งของไมเซลล์จะจัดตัวในลักษณะรูปทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal array) ซิลิกาที่อยู่ในสารละลายจะมาหุ้มอยู่โดยรอบ ซึ่งขนาดของท่อภายในโครงสร้างจะขึ้นกับความยาวของสายโซ่ของสารลดแรงตึงผิว หลังจากการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ ทำให้รูพรุนที่ได้สะอาด โดยขั้นตอนทั้งหมด แสดงได้ดังรูปที่ 1-11



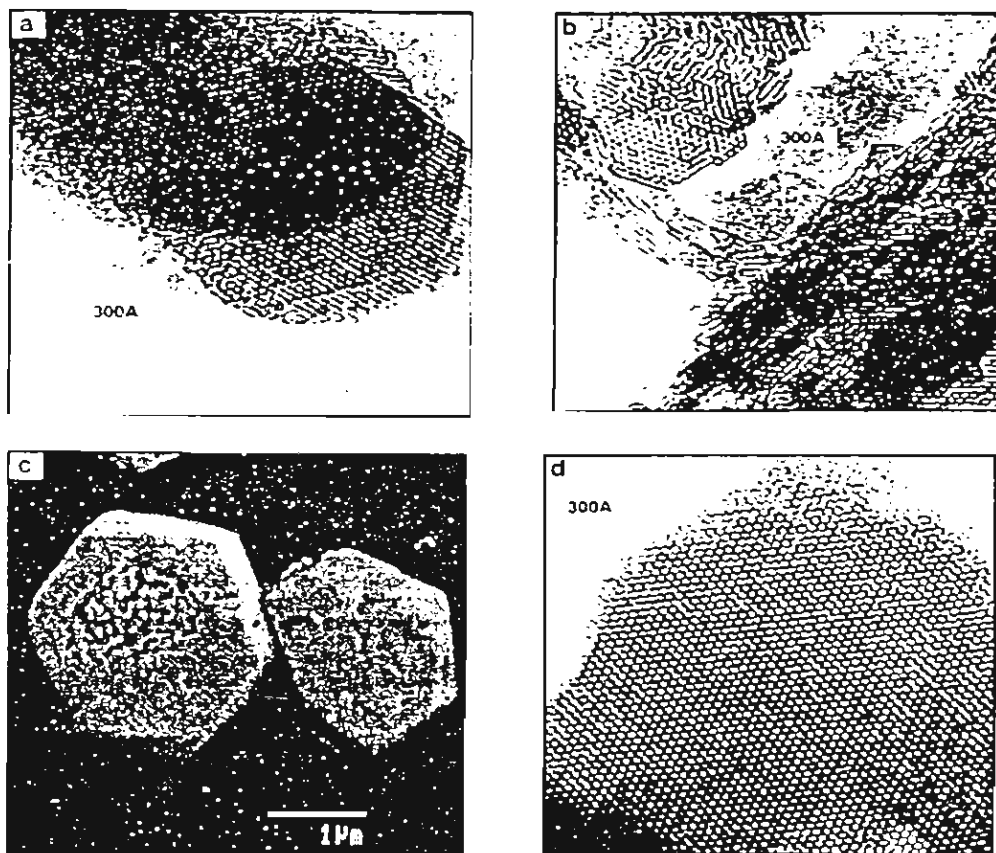
รูปที่ 1-11 เป็นกลไกของการเกิด MCM-41 [8]

เนื่องจากไทเทเนียม MCM-41 มีขนาดรูพรุนที่มีขนาดทำให้ไม่มีการจำกัดสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ทำให้สามารถใช้ได้อย่างกว้างขวาง

การตรวจสอบซีโอไลต์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า จะมีพีค 2 θ ที่ชัดเจนเท่ากับ 2 ดังรูปที่ 1-12 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไทเทเนียม MCM-41 มีขนาดรูพรุนมีขนาด



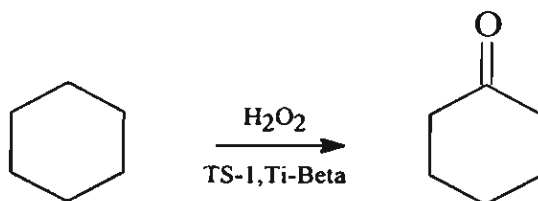
รูปที่ 1-12 แสดง X-ray diffraction pattern ของ MCM-41 [9]



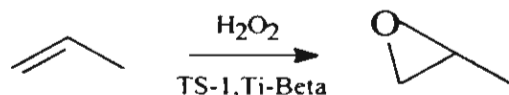
รูปที่ 1-13 แสดง a, b, d เป็น Transmittant electron micrograph ของ MCM-41 และ c เป็น Scanning electron micrograph ของ MCM-41 [8]

การนำซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

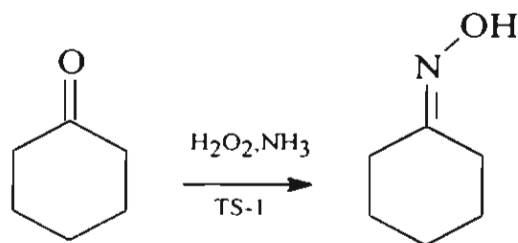
สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม คือ สมบัติในการออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยการนำซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียมไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันสารต่าง ๆ มากมาย เช่น การออกซิเดชัน ไซโคลเฮกเซน ไปเป็น ไซโคลเฮกซาโนน โดยใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งใช้ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) , ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) หรือ Ti MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



การออกซิเดชันพโรพิลีน ไปเป็น พโรพิลีนออกไซด์ โดยใช้ ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) , ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

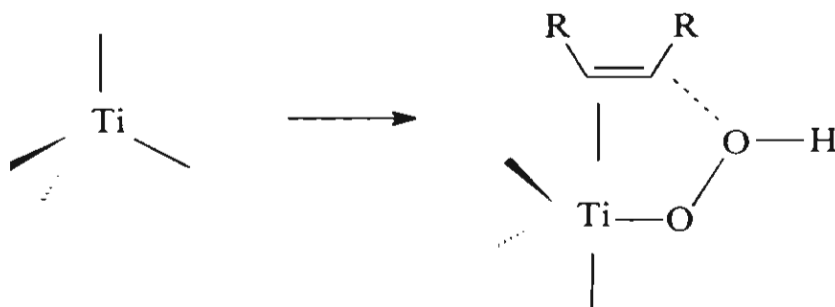


หรือ การทำแอมมอกซิเมชันไซโคลเฮกซานอน ไปเป็น ไซโคลเฮกเซนออกซิม โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



สมบัติในการออกซิเดชันของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม เป็นผลมาจากไทเทเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผ่านสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไทเทเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (หรือเปอร์ออกไซด์ที่ใช้) กับ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ตัวอย่าง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน

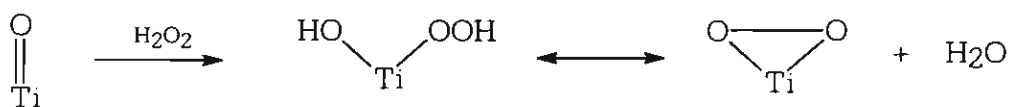


จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอย่างมาก เพราะทำให้สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ด้วยสภาวะที่ไม่เป็นอันตราย และ ปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ

กลไกที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

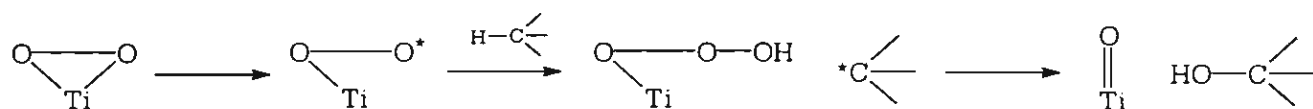
การศึกษาแนวของกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ พบว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่วงวของซีโอไลต์ คือ titanyl group ซึ่งจะเห็นได้จากผลของอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ที่เลขคลื่น 960 ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมี 2 ขั้นตอนดังนี้

ชั้นแรก Ti=O (Surface Titanyl group) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไว (active site) จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน hydroxyhydroperoxo หรือ peroxo ของ titanyl group ซึ่งแสดงดังรูป [4]

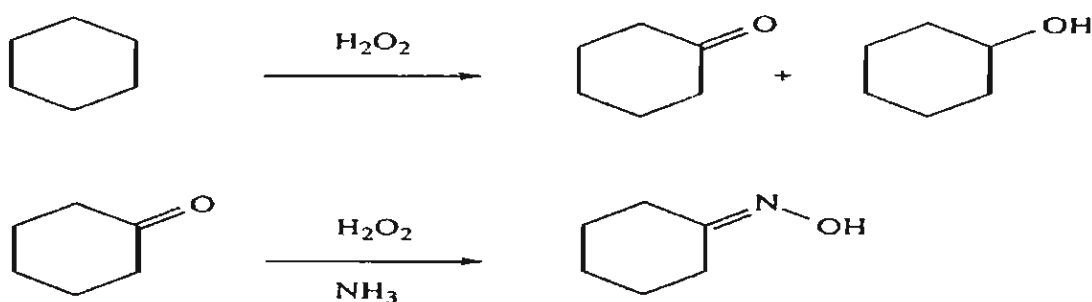


ซึ่งหลักฐาน [10] ยืนยันว่ามีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน peroxo เมื่อมีการดูดซับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ บน TS-1 เมื่อวัดจากเครื่อง FTIR พบว่าพีค 960 cm^{-1} จะหายไป ซึ่งพีคนี้แสดงถึงพีคของ titanyl group (Ti=O) และมีพีคของการดูดซับแสงที่ความยาวคลื่น 425 nm . ซึ่งแสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน peroxo

ขั้นที่ 2 เมื่อพิจารณาถึงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวซึ่งมีความเสถียร การเกิดออกซิเดชันต้องผ่านกลไกแบบ homolytic เกิดเป็นสารมัธยันตร์ที่สันนิษฐานว่าเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งแสดงได้ดังรูป จะเป็นกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับ peroxo complex



จากการศึกษาการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าหลายปฏิกิริยามีแนวโน้มที่ควรพัฒนาเป็นกระบวนการแบบต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน ดังสมการ



ทั้งนี้เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทั้งสอง อันได้แก่ ไซโคลเฮกซานอน ไซโคลเฮกซานอล และไซโคลเฮกซานอนออกซิมเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมีหลายประเภทแม้ว่าการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ (Conversion) ไม่สูงนัก แต่ปฏิกิริยามีความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูง และการผลิต

ในกระบวนการแบบต่อเนื่อง จะช่วยให้การหมุนเวียนสารตั้งต้นมาใช้ใหม่ (Recycle) ทำได้สะดวกมากขึ้น จึงสนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนาปฏิกิริยาดังกล่าวเพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการขยายขนาดการผลิตต่อไป

นอกจากนี้ จากการศึกษากลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน มีข้อสันนิษฐานที่น่าเชื่อถือว่าตำแหน่งไทเทเนียมที่ว่องไวในโครงสร้างซีโอไลต์ จะทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์ก่อน จากนั้นสปีชีส์ดังกล่าวจึงทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่อไป อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับปฏิกิริยาของตำแหน่งไทเทเนียมที่ว่องไวในโครงสร้างซีโอไลต์กับโมเลกุลออกซิเจน (Molecular Oxygen (g)) ทำให้อนุมานได้ว่าตำแหน่งไทเทเนียมที่ว่องไวในโครงสร้างซีโอไลต์ น่าจะมีอันตรกิริยาที่เฉพาะเจาะจงกับเปอร์ออกไซด์เท่านั้นซึ่งสามารถอาศัยสมบัตินี้ในการเร่งปฏิกิริยาของสารที่มีเปอร์ออกไซด์ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบได้ โดยพิจารณาให้ตำแหน่งไทเทเนียมที่ว่องไวในโครงสร้างซีโอไลต์ทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส ซึ่งจะมีผลในการเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดที่เฉพาะเจาะจง ทั้งนี้สารประกอบที่นำมาวิจัยควรมีความเสถียร และเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ซึ่งมีคุณค่าทางเศรษฐกิจ เช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งในปัจจุบันปฏิกิริยาดังกล่าวใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Acid Catalysis) ซึ่งมีปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและการเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมที่ไม่ต้องการ การใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบจะช่วยลดปัญหาดังกล่าวได้ เนื่องจากการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) และข้อจำกัดเกี่ยวกับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ที่จะช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น การเกิด Bisphenol A ในปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้สารละลายกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ความรู้ที่ได้จากการวิจัยดังกล่าว จะเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการพัฒนาการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเพื่อทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์อื่น ๆ ที่ประสบปัญหาเดียวกัน

ในการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนจากคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ผลิตภัณฑ์พลอยได้จะเกิดขึ้นมากหากทำการแยกฟีนอลออกจากอะซีโตนและกรดซัลฟิวริก เนื่องจากฟีนอลสามารถทำปฏิกิริยากับอะซีโตนโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดบิสฟีนอล (Bisphenol) [10,11,12] ที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) เพื่อใช้แก้ปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น และโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีความจำเพาะเจาะจง ซึ่งจะป้องกันการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ

จากการศึกษาซีโอไลต์บีตาพบว่าสามารถปรับให้ซีโอไลต์มีสภาพเป็นกรดซึ่งเหมาะสมกับกระบวนการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนจากคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และสามารถแก้ปัญหาเกี่ยวกับตัวทำละลายได้ เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงต้องเติมตัวทำละลายลงไปมาก เพื่อช่วยระบายความร้อนจากพลังงาน

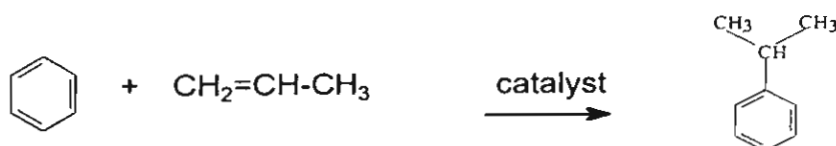
คายที่ออกมา แต่การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้มีการคายพลังงานน้อยลง โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายเลย

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) ที่เป็นกรด เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนอันจำกัดเหมือนกันกับซีโอไลต์บีตาซึ่งยากที่จะเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ อีกทั้งยังมีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง โดยตำแหน่งไทเทเนียมที่วงวนไวน่าจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เช่นเดียวกับการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ Oct-1-ene ทำให้เกิดการแตกตัวให้ฟินอลและอะซีโตนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

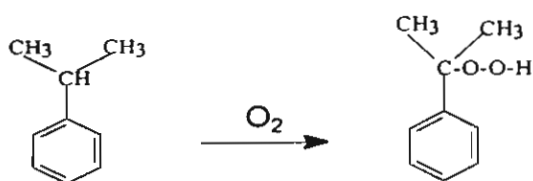
กระบวนการแตกตัว Cumene Hydroperoxide

กระบวนการผลิตฟินอล และอะซีโตน จากการแตกตัวคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ มี 3 ขั้นตอนดังนี้

1.การผลิตคิวมิน (Cumene) หรือ มอนอไอโซโพรพิลเบนซีน (Monoisopropyl Benzene) โดยนำเบนซีนและพรอพิรีน ทำปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นไอ (Vapour Phase) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เป็นต้น ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 350 psi และสามารถแยก Cumene โดยวิธีแยกลำดับส่วน (Fractionation) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นนี้ คือ

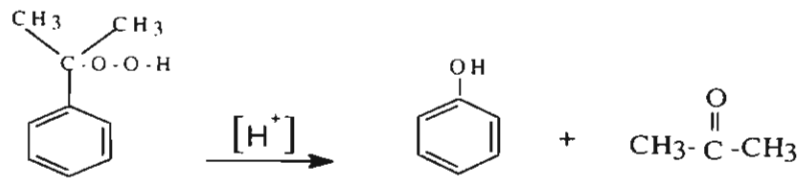


2.การผลิตคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene Hydroperoxide) อัลฟาไฮโดรเจน (Alpha Hydrogen) ของคิวมินมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งคิวมินจะเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide)

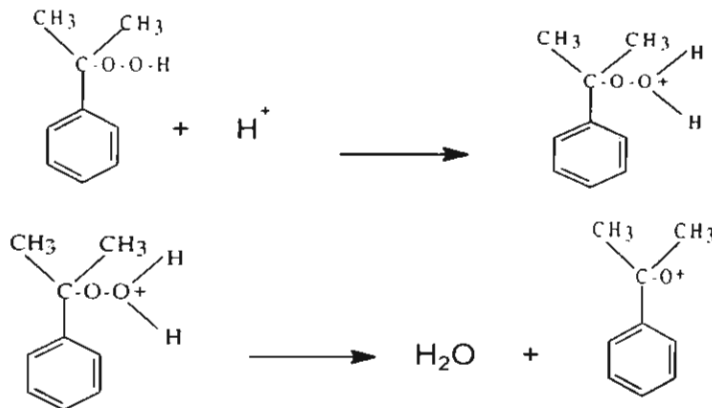


อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 90-130 องศาเซลเซียส ความดัน 20-250 psi ปฏิกิริยามีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (% Conversion) ประมาณ 30 % ซึ่งคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะสลายตัว ดังนั้นจึงเติม ตัวยับยั้ง (Inhibitors) พร้อมกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งที่นิยมใช้ เช่น Calcium Carbonate, Sodium Carbonate เป็นต้น

3. การสลายตัวของ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ [12]



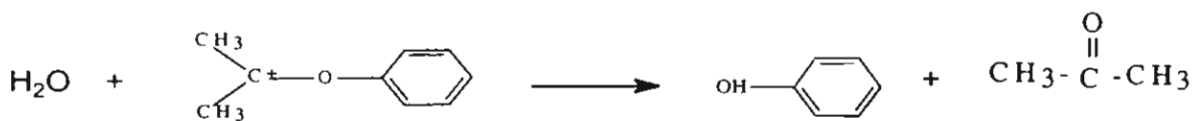
ปฏิกิริยาจะมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นแรกจะมีการขจัดน้ำที่เกิดจากการเติมโปรตอน (Protonate) ของHydroperoxide



ในการเกิดการสูญเสียน้ำ มีความน่าจะเป็นว่าจะเกิดขึ้นพร้อมกันกับที่ หมู่ Phenyl เข้าใกล้อะตอมออกซิเจน ที่มีประจุบวก เนื่องจากการสั้น



สารมัธยันต์ (Intermediate) จะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นฟีนอล อะซีโตน และกรด



อะซีโตนและฟีนอลที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้บิสฟีนอล (Bisphenol) เนื่องจากมีการตกค้าง และคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จะสลายตัวเป็น คาร์บินอล (Carbinol) หรือขจัดน้ำ ได้อัลฟาเมทิลสไตรีน (Alpha-methylstyrene) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) เป็นพวกโอเลฟินโพลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลสูง [13]

บทที่ 2

การดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดแบ่งออกเป็น 3 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และตรวจสอบซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)
2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)
3. การสังเคราะห์ไททาเนียม MCM-41 (Ti-MCM-41)
4. การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา (Beta)
5. การเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ออกจากรูพรุนซีโอไลต์
6. การตรวจสอบซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ

ตอนที่ 2 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน

1. ศึกษาผลของปริมาณไททาเนียม และความสมบูรณ์ของผลึกที่แตกต่างกัน
2. ศึกษาผลของเวลาที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน
3. ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน
4. ศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน
5. ศึกษาแนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน
6. ศึกษาการนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่

ตอนที่ 3 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เพื่อเตรียมฟินอลและอะซิโตน

3.1 การปรับปรุงซีโอไลต์ให้มีคุณสมบัติ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

1. ศึกษาวิธีการ และปรับปรุงซีโอไลต์บีตา ให้มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด
2. หาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์โดยวิธี โพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

3.2 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

1. ทำการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตน จากคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การนำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์ ฟีนอล และอะซีโตน จากคิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์แบบครึ่งและแบบต่อเนื่อง
3. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

สารเคมีที่ใช้

- | | |
|---|--|
| 1. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) | 17. อะซีโตน (C_3H_6O) |
| 2. ละอองซิลิกา (Fumed silica) | 18. ฟีนอล (C_6H_5OH) |
| 3. สารแขวนลอยซิลิกา (SiO_2 40%) | 19. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟลาทาเลต (KHP) |
| 4. เตตระเอทิลอโทไททาเนต ($C_8H_{20}O_4Ti$) | 20. ฟีนอล์ฟทาเลอิน (Phenolphthalein) |
| 5. เตตระบิวทิลอโทไททาเนต ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) | 21. เตตระบิวทิล อโทไททาเนต ($Ti(OBu)_4$) |
| 6. เตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรต ($TMAOH.5H_2O$) | 22. ซิลิกอนออกไซด์ (Fume SiO_2) |
| 7. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) | 23. อะลูมิเนียมเอทอกไซด์ ($Al(OC_2H_5)_3$) |
| 8. เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) | 24. โซโคลเฮกเซน |
| 9. เฮกซะดีซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTABr) | 25. โซโคลเฮกซานอน |
| 10. สารละลายแอมโมเนียม (25%) | 26. โซโคลเฮกซานอล |
| 1. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) | 27. กรดอะซีติก |
| 2. คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ($C_6H_5C(CH_3)_2OOH$) (Fluka Assay 80 % n cumene) | 28. เมทิลเอทิลคีโตน |
| 3. เมทานอล (CH_3OH) | 29. เบนซิลแอลกอฮอล์ |
| 4. อะลูมิเนียมไนเตรด ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) | 30. ไอโซเอมิลแอลกอฮอล์ |
| 5. เอทานอล (C_2H_5OH) | 31. กรดซัลฟิวริก |
| 6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) | 32. โซเดียมออกซาเลต ($Na_2C_2O_4$) |
| | 33. สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) |
| | 34. สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$) |
| | 35. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) |
| | 36. น้ำแป้ง |

เครื่องมือที่ใช้

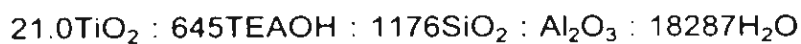
1. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
2. ตู้อบ (50-200 องศาเซลเซียส)
3. เตาเผา
4. เครื่องชั่งน้ำหนัก
5. ช้อนตักสาร
6. แท่งคนพลาสติก
7. บีกเกอร์พลาสติก
8. บีกเกอร์แก้ว
9. หลอดหยด
10. ขวดวัดปริมาตร
11. เทอร์โมมิเตอร์
12. กระจกนาฬิกา
13. แท่งแม่เหล็กกวน (Magnetic stirrer)
14. แท่นความร้อน (Hot plate & stirrer)
15. เตาให้ความร้อนแบบหุ้ม (Heating mantle)
16. ชุดกรองลดความดัน
17. กระดาษกรองเบอร์ 42
18. ยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ (Universal indicator)
19. ชุดเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์
20. ชุดรีฟลักซ์
21. เครื่องหล่อเย็น (Cooling)
22. ขวดพลาสติกสำหรับใส่สาร
23. ขวดสามคอ 25 ml
24. ภาชนะบรรจุตัวอย่าง (Sample vial)
25. กระบอกน้ำกลั่น
26. บิวเรต
27. ปิเปต
28. ที่เสียบเทอร์โมมิเตอร์
29. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction; XRD)
30. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)
31. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography; GC)
32. เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence; XRF)
33. เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)
34. เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของแข็ง (Autosorb-1C)
35. ปฏิกรณ์แบบท่อ (Flow reactor)
36. ไซริงก์ปั๊ม (Syringe pump)
37. อุปกรณ์ควบคุมการไหล

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

ได้ทำการศึกษาข้อมูลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบชนิดต่าง ๆ จากนั้นทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบดังนี้

ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)[14]

- ชั่งสารละลายเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 40.0% หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 ml
- นำบีกเกอร์วางบนเครื่อง magnetic stirrer และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการปั่นกวน
- เติมสารละลายเตตระเอทิลออลโทไททานेट ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 0.36 กรัม
- ค่อยๆ เติม fumed SiO_2 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเกิดเป็นเจลใส ประมาณ 5 นาที และเติมน้ำปริมาณ 14.23 กรัม
- เติมอลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสารทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ประมาณ 2 ชั่วโมง จะได้เจลที่มีอัตราส่วนโดยโมลดังนี้

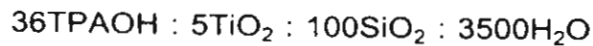


- นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเทฟลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์ ความดันสูง
- นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน
- หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วย น้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9 - นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วเก็บสารใส่ในขวดพลาสติก เพื่อนำไปทำการศึกษาคต่อไป

ซีโอไลต์ไทเทเนียมซีลิกาไลต์ (สูตร1) (TS-1B1)[15]

- ชั่งเทมเพลตเตตระพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) 3.8 กรัมและสาร ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.58 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 26.5 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนตลอดเวลาโดยใช้เครื่อง Magnetic stirrer
- เติม $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ลงในสารละลายที่ได้จำนวน 8.27 กรัม และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง

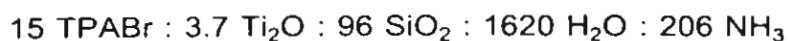
- เติม $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ จำนวน 0.45 กรัม ลงในสารละลายและทำการปั่นจนจนได้สารละลายใส จะได้เจลที่มีอัตราส่วนโดยโมลดังนี้



- นำสารละลายที่ได้เทใส่ในถ้วยเทฟลอนปิดฝาให้สนิทนำไปในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงเข้าตูบที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9 แล้วนำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นเก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (สูตร 2) (TS-1-B2)[16]

- ชั่งน้ำปราศจากไอออน (5 องศาเซลเซียส) จำนวน 7.68 กรัม เติมเตตระเอทิลลอโทไททาเนต ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) จำนวน 2.19 กรัม จะเกิดเป็นตะกอนสีขาว ภายใน 15 นาที
- เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) จำนวน 13.90 กรัม จะเกิดเป็นตะกอนสีส้มแดง
- หลังจากนั้น 30 นาที เติมสารละลายแอมโมเนีย (25 %, 5 องศาเซลเซียส) จำนวน 36.03 กรัม สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน ทิ้งไว้ 1 คืน ที่อุณหภูมิห้อง
- หลังจากทิ้งไว้ 1 คืน นำสารละลายที่ได้มาทำการปั่นจนที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สารละลายบางส่วนจะระเหยไป ทำการเติมสารละลายแอมโมเนียแทนน้ำหนัของสารที่หายไป จะได้เป็นสารละลายไททาเนียมแอมโมเนีย
- ชั่งเติมเพลทเตตระโปรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) จำนวน 10.00 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนจำนวน 30.50 กรัม
- เติม Ludox AS40 จำนวน 35.04 กรัม แล้วเติมสารละลายไททาเนียมแอมโมเนียลงไปทันที ทำการปั่นจนที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที จนสารละลายเข้ากันดี จะได้เจลที่มีอัตราส่วนโดยโมลดังนี้



- นำสารละลายที่ได้เทใส่ถ้วยเทฟลอน ปิดฝาให้สนิท นำใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงเข้าตูบที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน
- หลังจากนั้นนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- นำสารที่สังเคราะห์ไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมี pH ~8

- นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน
- นำสารที่ได้เก็บใส่ขวดพลาสติก เพื่อทำการศึกษาคต่อไป

ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (สูตร3) (TS-1B3)

ใช้วิธีการสังเคราะห์เหมือนกับไทเทเนียมซิลิกาไลต์สูตร 2 แต่เปลี่ยนแหล่งของไทเทเนียมจาก เตตระเอทิลอโทไททาเนต เป็น เตตระบิวทิลอโทไททาเนต เพื่อลดอัตราการใช้ไฮโดรไลซิส

ไทเทเนียม MCM-41 (Ti-MCM-41)[17]

- ชั่งเทมเพลตเตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรต (TMAOH.5H₂O)จำนวน 3.1041 กรัม และ fumed silica 0.62 กรัม ละลายในน้ำ 2.51 กรัม ผสมให้เข้ากันเป็นของผสมที่ 1
- ชั่ง CTAB จำนวน 3.60 กรัม ละลายในน้ำ 8.80 กรัม นำของผสมที่ 1 เดิมลงไป ทำการปั่นกวนเมื่อสารละลายเข้ากันดี เติมน้ำ fumed silica จำนวน 3.31 กรัม และเตตระบิวทิลอโทไททาเนต (Ti(OC₄H₉)₄) จำนวน 0.36 กรัม และน้ำ 13.14 กรัมลงไป จะได้เจลที่มีอัตราส่วนโดยโมล ดังนี้



- นำเจลที่ได้ใส่ในถ้วยเทฟลอน ใส่ลงภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ไปอบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 28 ชั่วโมง
- หลังจากนั้นนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง มาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- นำสารที่สังเคราะห์ได้มากรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH 8
- นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- นำสารที่ได้เก็บใส่ขวดพลาสติก เพื่อทำการศึกษาคต่อไป

ซีโอไลต์บีตา (Beta)[18]

- ชั่งโซเดียมอะลูมิเนต (Sodium Aluminate) 1.15 กรัม และเติมน้ำกลั่น 3.73 กรัม ในขวดพลาสติกรูปชมพู่ ทำการปั่นกวน
- เติมน้ำเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 40 wt % 17.18 กรัม
- ใส่แท่งแม่เหล็กลงไปปั่นกวน

- ค่อย ๆ หยดสารแขวนลอยซิลิกา (Ludox-AS 40) 34.99 กรัม และปั่นกวนอย่างแรงเป็นเวลา 45 นาที
- เทเจลที่ได้ลงในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง(Autoclave)และอบที่160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน
- กรองซีโอไลต์ที่ได้ โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างซีโอไลต์ด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH เป็น 7
- นำสารที่กรองได้ไปอบที่ 60-80 องศาเซลเซียส จนแห้ง

30.0 SiO₂ : Al₂O₃ : 0.9 Na₂O : 6.0 TEAOH : 250.0 H₂O

หลังจากทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ แล้วได้นำไปทดสอบหาโครงสร้างที่แน่นอนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Powder Diffraction) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) จากนั้นต้องทำการเผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์ (Calcination) ก่อนนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การเผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์ออกจากรูพรุนซีโอไลต์ (Calcination)

- นำใยแก้วบรรจุลงในคอลัมน์ จากนั้นนำซีโอไลต์ที่เตรียม (ประมาณ 2 กรัม) ได้เทลงในคอลัมน์ และนำใยแก้วปิดด้านบนของคอลัมน์
- นำคอลัมน์ที่เตรียมได้ใส่เตาเผา (Furnace) ตั้งอุณหภูมิตามที่กำหนดไว้สำหรับซีโอไลต์แต่ละตัวดังตารางที่ 1 โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ใช้มีอากาศเป็นตัวพาความร้อนด้วยอัตราเร็ว 135 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลาตามที่กำหนดไว้
- เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดให้ความร้อนและทิ้งให้คอลัมน์เย็น โดยมีก๊าซไนโตรเจนไหลผ่านตลอดเวลา
- นำซีโอไลต์ที่เผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์แล้วเก็บใส่ขวดพลาสติกเพื่อนำไปศึกษาต่อไป

ตารางที่ 2-1 แสดงสภาวะในการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

Zeolite	TS-1 B1	TS-1 B2	TS-1 B3-1	TS-1 B3-2	Ti-Beta	Ti-MCM-41	H-Beta
อุณหภูมิที่ใช้ (องศาเซลเซียส)	500	500	500	520	550	540	510
เวลาที่ใช้ (ชั่วโมง)	5	5	5	5	5	1,5	1
อัตราการให้ความร้อน องศาเซลเซียสต่อ นาทีก)	2	2	2	2	2	2	2
ก๊าซที่ใช้	Air	Oxygen	Air	Air	Air	Nitrogen, Air	Oxygen
หมายเหตุ	Calcine d 2 ครั้ง					Calcined โดยใช้ Nitrogen 1 ชม. ก่อน จึง ใช้ Air 5 ชม.	

หมายเหตุ การนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) ทำได้โดยนำซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มาให้ความร้อนโดยใช้เตาเผา ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

1. การศึกษาลักษณะของผลึก โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

วิธีการเตรียมตัวอย่าง

- ☆ จิตแถบการสองหน้าลงบนแท่นทองเหลือง (Stub)
- ☆ โรยซีโอไลต์ลงบนแท่นทองเหลือง ให้ติดบนแถบการไว้บางที่สุด
- ☆ นำไปเคลือบทองภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 3 นาที
- ☆ นำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2. การศึกษาลักษณะโครงสร้างของผลึก โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)

- ☆ ส่งไปตรวจสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ

3. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของไททาเนียมในซีโอไลต์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

วิธีการเตรียมตัวอย่าง

- ★ อบซีโอไลต์ให้แห้ง ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
- ★ ชั่งซีโอไลต์ให้ได้น้ำหนักไม่เกิน 0.0015 กรัม ต่อพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร
- ★ บดให้ละเอียด
- ★ นำเข้าเครื่องอัดโดยใช้ความดัน 6 ตัน เป็นเวลา 5 นาที จะได้ตัวอย่างเป็นแผ่นบาง
- ★ นำไปตรวจสอบด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

4. การศึกษาปริมาณ Si, Al, Ti โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

- ★ ส่งไปตรวจสอบที่กรมทรัพยากรธรณี

5. การศึกษาหาปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวของซีโอไลต์โดยใช้เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (Autosorb-1C)

วิธีการเตรียมตัวอย่าง

- ★ อบซีโอไลต์ให้แห้ง
- ★ ชั่งซีโอไลต์ให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน ใส่หลอดตัวอย่าง (sample cell)
- ★ นำไปไล่ความชื้น (outgas) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน
- ★ นำไปตรวจสอบโดยใช้เครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับ

ตอนที่ 2 การศึกษาความสามารถของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน

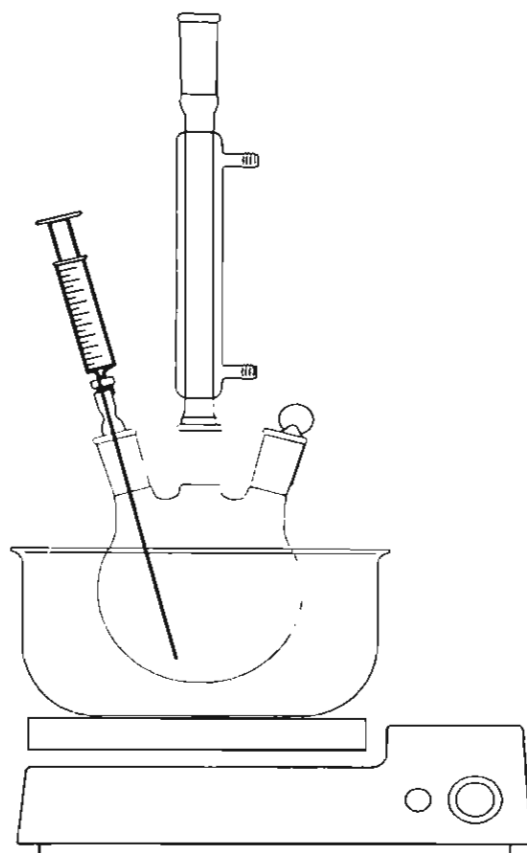
ปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนเป็นไซโคลเฮกซานอนและไซโคลเฮกซานอล โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ทดสอบได้ในวัฏภาคของเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส โดยสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษาแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2-2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ

	ชนิดซีโอไลต์	ชนิดสารตั้งต้น	ชนิดของตัวทำละลาย	อุณหภูมิ (°C)	หมายเหตุ
Run 1	Ti-Beta	C ₆ H ₁₂ 33.7 กรัม	-	80	
Run 2	Ti-Beta	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	เมทิลเอทิลคีโตน 30 กรัม	80	
Run 3	Ti-Beta	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	80	
Run 4	Ti-MCM-41	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	80	
Run 5	TS-1 B2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	40	
Run 6	TS-1 B2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	
Run 7	TS-1 B2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	80	
Run 8	TS-1 B3-1	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	
Run 9	TS-1 B3-1	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	เติม H ₂ O ₂ ก่อน C ₆ H ₁₂
Run 10	TS-1 B3-1	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 25 กรัม	60	
Run 11	TS-1 B3-1	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 20 กรัม	60	
Run 12	TS-1 B3-1	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 20 กรัม + น้ำ 10 กรัม	60	
Run 13	TS-1 B3-1	C ₆ H ₁₁ OH 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	
Run 14	TS-1 B3-1R	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	
Run 15	TS-1 B3-1R	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	สังเคราะห์เปอร์อะซิติก ก่อน
Run 16	TS-1 B3-2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	40	
Run 17	TS-1 B3-2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	
Run 18	TS-1 B3-2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	80	
Run 19	TS-1 B3-2	C ₆ H ₁₂ 3.7 กรัม	กรดอะซิติก 30 กรัม	60	ใช้เวลาทดลอง 2 วัน

วิธีการทดลอง

- ☆ ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 0.27 กรัม และสารตั้งต้นได้น้ำหนักตามตารางที่ 2 ใส่ลงในขวดสามคอขนาด 25 มิลลิลิตร
- ☆ ตั้งชุดรีฟลักซ์ดังรูปที่ 1 โดยให้ความร้อนและทำการปั่นกววนจนถึงอุณหภูมิตามตารางที่ 2 เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30 %w/w) 16.45 กรัมลงไป
- ☆ ทำการเก็บตัวอย่างโดยใช้เข็มฉีดยาคูดสารออกมาแล้วกรองด้วยกระดาษกรองที่เวลา 0, 10, 30, 60, 120, 240 และ 360 นาที นำไปตรวจสอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี



รูปที่ 1 แสดงการจัดชุดรีฟลักซ์ในการศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ

การทดลองที่ 1 การศึกษาผลของปริมาณไททาเนียม และความสมบูรณ์ของผลึกของซีโอไลต์ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยใช้การทดลอง Run 3, 4, 5 และ 18

การทดลองที่ 2 ศึกษาผลของเวลาที่มีผลปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยใช้การทดลอง Run 19

การทดลองที่ 3 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยใช้การทดลอง Run 5, 6, 7 และ 16, 17, 18

การทดลองที่ 4 ศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4.1 ศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยใช้การทดลอง Run 1, 2, 3 และ 14, 15

4.2 ศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายและอัตราส่วนของกรดอะซิติกกับน้ำที่มีผลต่อ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยใช้การทดลอง Run 8, 10, 11 และ 12

การทดลองที่ 5 ศึกษาแนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน

โดยใช้การทดลอง Run 8, 9, 13 และ 19

การทดลองที่ 6 ศึกษาการนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่

โดยใช้การทดลอง Run 8 และ 14

การศึกษากการสังเคราะห์เปอร์อะซิติก

1. การสังเคราะห์เปอร์อะซิติก [17]

- ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดไททาเนียมซิลิกาไลต์ 0.27 กรัม ใส่ลงในขวดสามคอ
- ขนาด 25 มิลลิลิตร เติมกรดอะซิติก 30 กรัม ลงไป
- ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนและทำการปั่นกวาดตลอดเวลา เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการ เติมน้ำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30 % w/w) 16.45 กรัมลงไป
- ทำการเก็บตัวอย่างโดยใช้เข็มฉีดยาดูดสารออกมาแล้วกรองด้วยกระดาษกรองที่เวลา 0, 30, 120, 180, 240, 300 และ 360 นาทีตามลำดับ
- ตรวจสอบปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือโดยการไทเทรตโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ดังรายละเอียดในข้อ 4 และตรวจสอบเปอร์อะซิติกที่เกิดขึ้นโดยการไทเทรตด้วย โซเดียมไทโอซัลเฟต ดังรายละเอียดในข้อ 5
- ทำการทดลองซ้ำโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

2. การเตรียมสารละลายโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

- ชั่งโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 3.2 กรัม ละลายในน้ำ 500 มิลลิลิตร
- ให้ความร้อนจนกระทั่งสารละลายเดือด ทิ้งไว้ให้เย็นอย่างช้า ๆ
- ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2-3 วัน กรองเอาตะกอนออก เก็บไว้ในขวดสีชา

3. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต [19]

- อบไซเดียมออกซาลेट ที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นใน เดซิเคเตอร์
- ชั่งไซเดียมออกซาลेट 0.25-0.30 กรัม (ให้น้ำหนักที่แน่นอน) ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำ 60 มิลลิลิตร และกรดซัลฟิวริก (1:8) 15 มิลลิลิตร
- ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส
- ทำการไทเทรตกับสารละลายโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตอย่างช้า ๆ จนกระทั่งสารละลายเป็นสีม่วงแดง

- จดปริมาตรที่ใช้ นำไปคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอน

4. การตรวจสอบปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือ

- ปิเปตสารละลายกรดเปอร์อะซิติกที่เตรียมไว้จากข้อ 4.1.1 จำนวน 0.2 มิลลิลิตร

- เจือจางด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 4 นอร์มอล จำนวน 50 มิลลิลิตร (กรดซัลฟิวริกที่ใช้ต้องทำให้เย็นก่อน)
- นำสารละลายที่ได้มาไทเทรตด้วยสารละลายโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน
- สารละลายโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้มข้น 0.1 นอร์มอล จะสมมูลกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.0017 กรัม

5. การตรวจสอบปริมาณกรดเปอร์อะซิติก

- นำสารละลายที่ได้จากข้อ 4.1.4 มาเติมสารละลายโปแทสเซียมไอโอไดด์ที่อิ่มตัวจำนวน 2 มิลลิลิตร จากนั้นนำมาไทเทรตกับโซเดียมไทโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มอลทันที โดยใช้ น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ (สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มอล)
- สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 นอร์มอล จะสมมูลกับเปอร์อะซิติก 0.0038 กรัม

ตอนที่ 3 การศึกษาความสามารถของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของควินไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อเตรียมฟินอลและอะซีโตน

3.1 การปรับปรุงซีโอไลต์ให้มีคุณสมบัติ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

1.วิธีปรับปรุงซีโอไลต์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

- นำซีโอไลต์ ปีตา ประมาณ 2 กรัม ปั่นลงในสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พร้อมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- กรองซีโอไลต์ที่ได้แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วนำไปปั่นลงในสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ซ้ำจนครบ 3 ครั้ง
- นำซีโอไลต์ไปเผาเพื่อให้แอมโมเนีย สลายตัวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ณ บรรยากาศของออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

2.การไทเทรตเพื่อหาค่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมทรีไทเทรชัน

2.1.การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมิโซเดียมเตตระโบเรต ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

- ชั่งสารมาตรฐานปฐุมภูมิโซเดียมเตตระโบเรต ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนัก 1.9069 กรัม
- ละลายด้วยน้ำ และปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

2.2. การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

- ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 2.08 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่มีน้ำกลั่นอยู่
- ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

2.3. การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

- ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 28 % ปริมาตร 0.80 ml ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร
- ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

2.4. การไทเทรตเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

- ปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร ใส่แท่งแม่เหล็ก และจัดขั้วแก้ว (Glass Electrode) ให้จุ่มลงในสารละลาย
- ทำการวัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต
- หยดสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่า pH ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH คงที่
- เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์
- ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนปริมาตรของสารละลายโซเดียมเตตระโบเรตจาก 0.5 เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่า pH มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์ที่ได้ไทเทรตในครั้งแรก

2.5. การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

- ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
- ใส่แท่งแม่เหล็ก และจัดขั้วแก้ว ให้จุ่มลงในสารละลาย
- วัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่า pH ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH คงที่
- เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรของไทเทรนต์
- ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตร เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่า pH มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์ที่ได้ไทเทรตในครั้งแรก

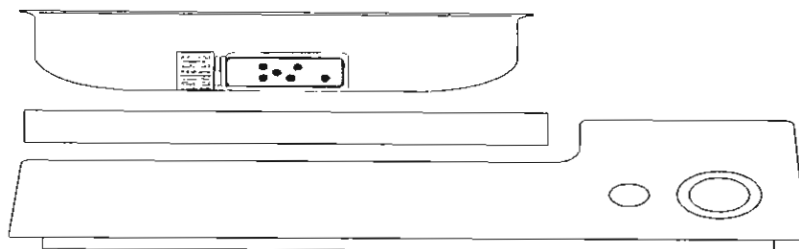
2.6. การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการไทเทรตย้อนกลับ

- ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด บีตาที่ผ่านการปรับปรุงให้มีคุณสมบัติเป็นกรดแล้ว น้ำหนัก 0.075 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
- เติมแอมโมเนียมคลอไรด์จำนวน 0.10 กรัม

- นำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนในอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
- ใส่แท่งคนแม่เหล็กและจัดหัวแก้วให้จุ่มลงในสารละลาย
- ทำการวัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
- หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ครั้งละ 0.54 ml พร้อมวัดค่า pH ที่หยดสารละลาย จนกระทั่งความต่างศักย์คงที่
- เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับไทแทนต์
- ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตร เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทแทนต์ที่ได้ไทเทรตในครั้งแรก
- คำนวณหาปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหลืออยู่ ทำให้ทราบความเป็นกรดในซีโอไลต์

3.2 การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของควมมีน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

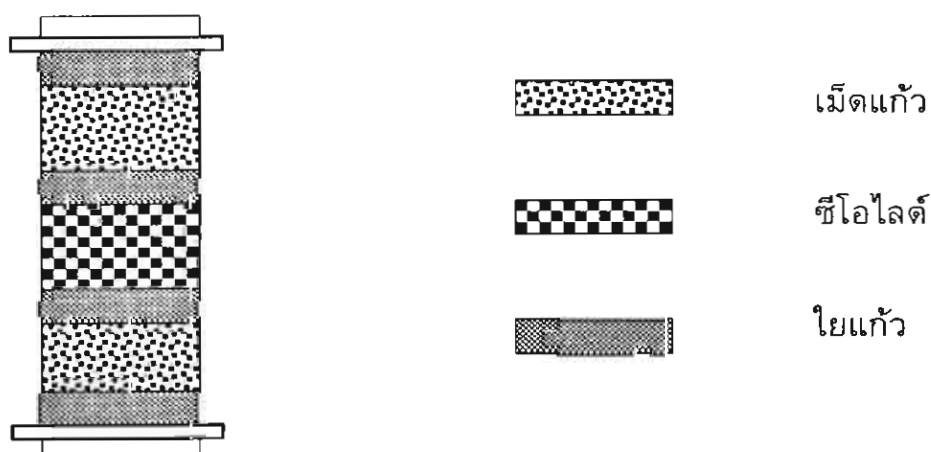
1. การสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [20]
 - เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % w/w จำนวน 0.03 กรัม
 - เตรียมสารละลายควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 80 % w/w 2 กรัม
 - เทสารละลายกรดไฮโดรคลอริกผสมกับสารละลายควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในขวดเก็บตัวอย่างสารขนาดเล็ก (vial)
 - ทำการให้ความร้อนพร้อมเขย่าตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 , 20 , 30 และ 40 นาทีดังรูปที่ 3.1
 - ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax
2. ทำการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาแบบแบตช์ (Batch Reaction)
 - เตรียมสารละลายควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 80% w/w จำนวน 2 กรัม
 - เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาที่ปรับปรุงให้เป็นกรดแล้วจำนวน 0.023 กรัม
 - เทสารละลายควมมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาในขวดเก็บสารตัวอย่างขนาดเล็ก
 - ทำการให้ความร้อนพร้อมเขย่าที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 10 , 20 , 30 และ 40 นาที
 - ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax



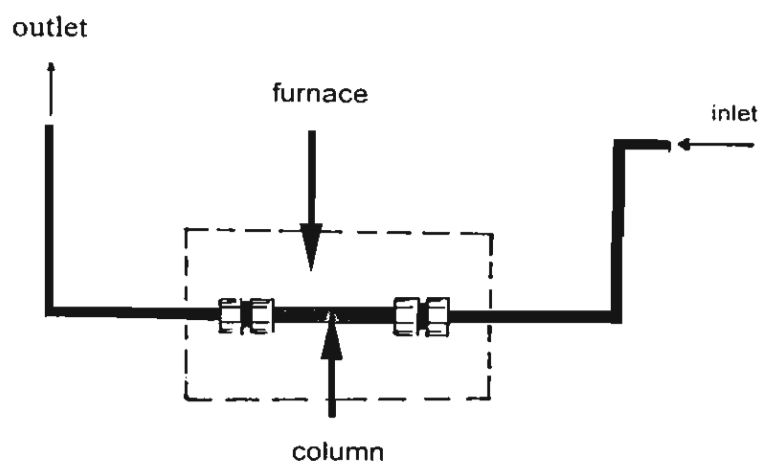
รูปที่ 3.1 การทำปฏิกิริยาเป็นครั้ง

3. ทำการสังเคราะห์ฟินอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์บีด่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Flow Reaction) [21]

- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีด่าที่ปรับปรุงให้เป็นกรดแล้วจำนวน 0.1217 กรัม
- เตรียมเม็ดแก้ว (Glass Bead) และใยแก้ว
- ทำการบรรจุสารต่างๆที่เตรียมไว้ลงในคอลัมน์ตามลำดับดังรูป 3.2 เพื่อทำเป็น Reactor
- นำคอลัมน์ที่ได้จากตอนแรกมาประกอบกับท่อโดยใช้ข้อต่อเป็นตัวเชื่อมให้ได้รูปแบบ Reactor ดังรูป 3.3
- ฉีดสารละลายคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % w/w เข้า Reactor ด้วยอัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (ml/hr) โดยใช้ปั๊มเข็ม (Syringe Pump) โดยที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
- เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 20 นาที
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax



รูปที่ 3.2 คอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.3 แสดงรูปแบบ Reactor ของการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4. ทำการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบแบทช์ (Batch Reaction)

- เตรียมสารละลายคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 80% w/w จำนวน 2 กรัม
- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาจำนวน 0.1150 กรัม
- เทสารละลายคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์บีตาในลงในหม้อนึ่งอัดไอ (Autoclave)
- ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
- ทำการทดลองซ้ำอีก 3 ครั้งโดยทำการรีฟลักซ์ที่ 140 160 และ 180 องศาเซลเซียส
- กรองแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยกระดาษกรอง
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax (ref. Condition)

5. ทำการสังเคราะห์ฟีนอลและอะซีโตนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Flow Reaction)

- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่ปรับปรุงให้เป็นกรดแล้วจำนวน 0.1217 กรัม
- เตรียมเม็ดแก้ว (Glass Bead) และใยแก้วอย่างละประมาณ 10 กรัม
- ทำการบรรจุสารต่างๆที่เตรียมไว้ลงในคอลัมน์ตามลำดับดังรูป 3.2
- นำคอลัมน์ที่ได้จากตอนแรกมาประกอบกับท่อโดยใช้ข้อต่อเป็นตัวเชื่อมให้ได้รูปแบบ Reactor ดังรูป 3.2

- ฉีดสารละลายคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 80 % w/w เข้า Reactor ด้วยอัตราการไหล 3.54 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (ml/hr) โดยไซริงก์ปั๊ม (Syngge Pump) โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 120 , 140 และ 160 องศาเซลเซียส
- เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 20 นาที
- ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง GC คอลัมน์ EC-Wax

บทที่ 3

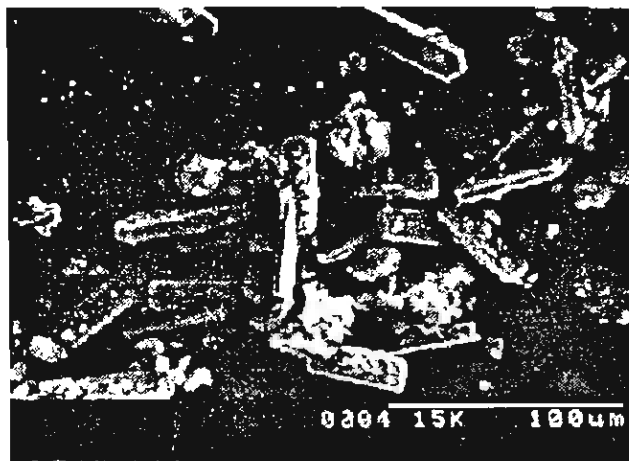
ผลงานวิจัยที่ได้รับ และบทวิจารณ์

ตอนที่ 1 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ

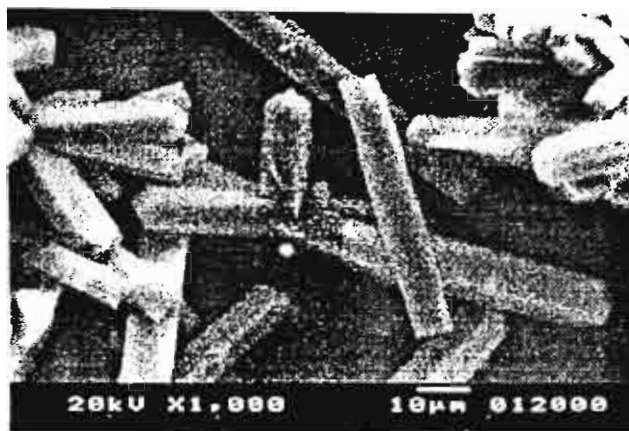
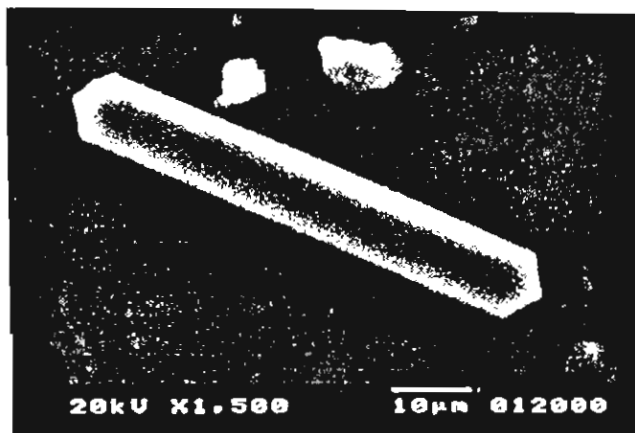
สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้น ทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราด (Scanning Electron microscope, SEM) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction; XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) คือ $\text{CuK}\alpha$ ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer Model JDX-8030, Joel, Japan แสดงได้ดังผลการทดลองต่อไปนี้



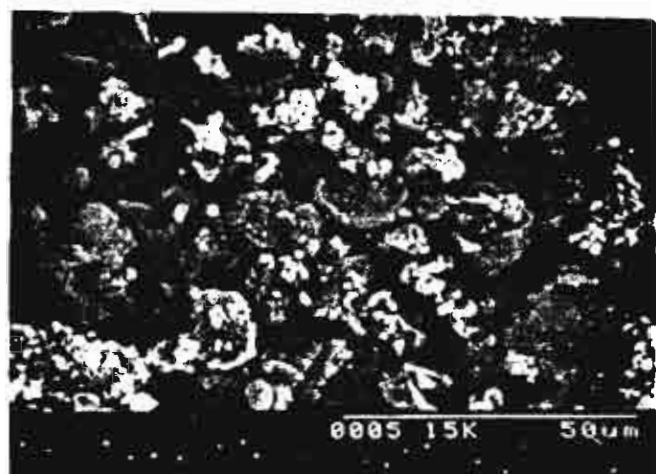
รูปที่ 3-1 แสดง Scanning Electron Micrograph ของ ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1B1)



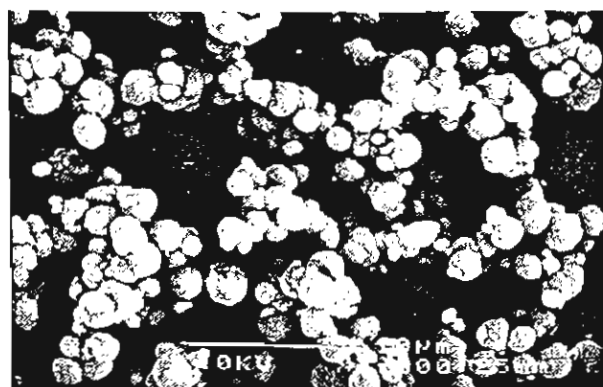
รูปที่ 3-2 แสดง Scanning Electron Micrograph ของ ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1B2)



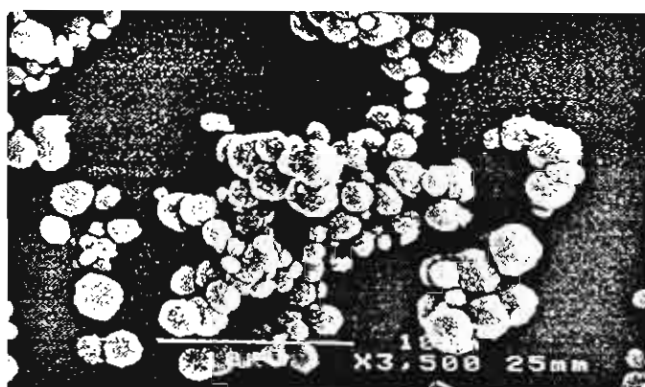
รูปที่ 3-3 แสดง Scanning Electron Micrograph ของ ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS1B3)



รูปที่ 3-4 แสดง Scanning Electron Micrograph ของ ซีโอไลต์ Ti-MCM-41

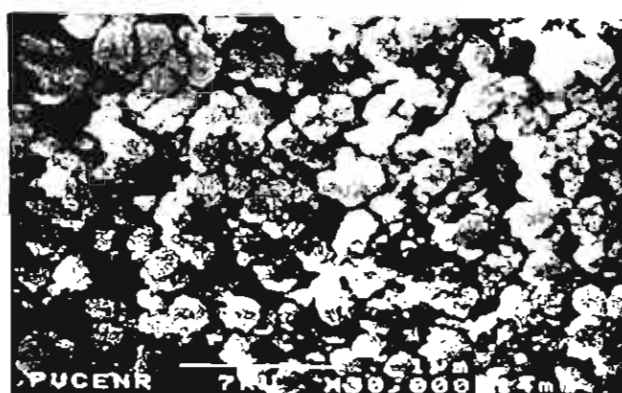
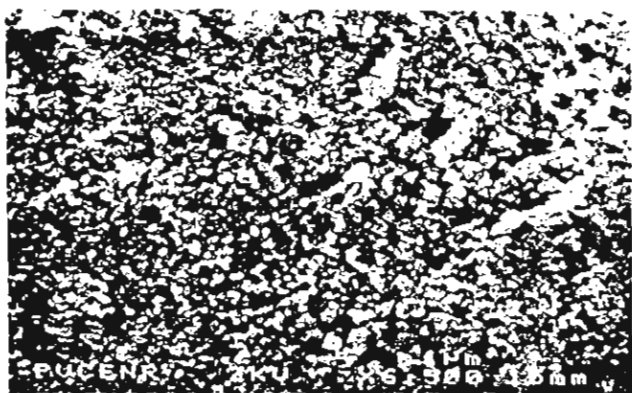


a.



b.

รูป 3-5 a และ b แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดของผลึกซีโอไลต์บีดา กำลังขยาย 3,500 เท่า



รูปที่ 3-6 a และ b แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดของผลึกซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตากำลังขยาย 6,500 เท่า และ 30,000 เท่า

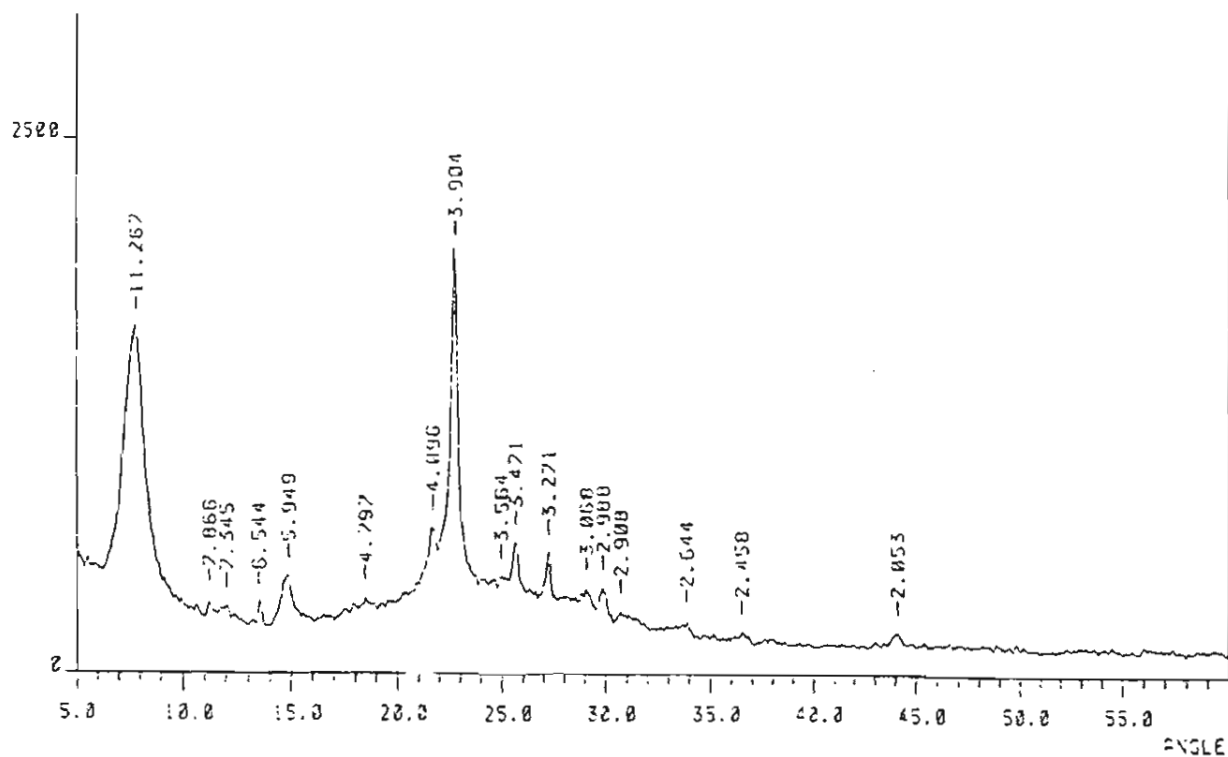
รูปที่ 3-1. แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B1) ซึ่งใช้เตตระเอทิลลอโทไททาเนต ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) เป็นแหล่งไททาเนียในการสังเคราะห์ พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของผลึกประมาณ 15-20 ไมครอน และมีการกระจายของขนาดของผลึกดี (ผลึกมีขนาดเท่ากัน)

รูปที่ 3-2. แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียม (TS-1 B2) ซึ่งใช้เตตระเอทิลลอโทไททาเนต ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) เป็นแหล่งไททาเนียในการสังเคราะห์ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะของผลึกหลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์

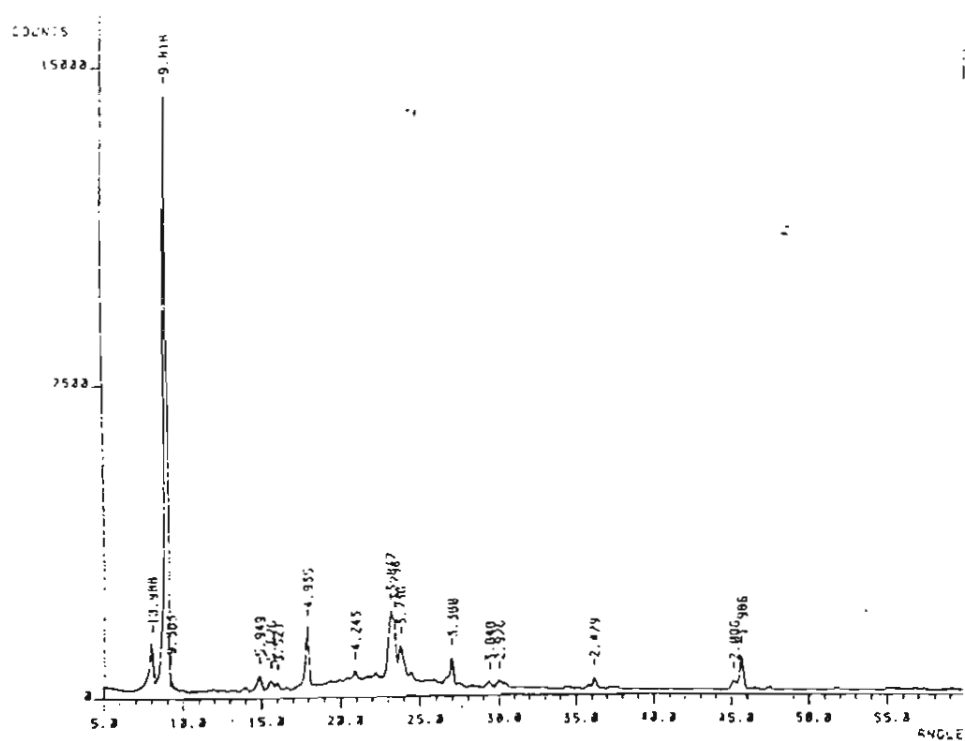
รูปที่ 3-3. แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียม (TS-1 B3) ซึ่งใช้เตตระบิวทิลออโทไททาเนต ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) เป็นแหล่งไททาเนียในการสังเคราะห์ พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะผลึกเป็นแท่ง มีความสมบูรณ์ผลึกสูง

รูปที่ 3-4. แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไททาเนียม MCM-41 พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีผลึกเป็นรูปหกเหลี่ยม มีผลึกเกิดขึ้นไม่มากและมีความเป็นอสัณฐานสูง รูปที่ 3-5 แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์บีตา พบว่าซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะกลม มีผลึกขนาดเล็กแต่ขนาดไม่เท่ากัน และมีความผลึกสมบูรณ์

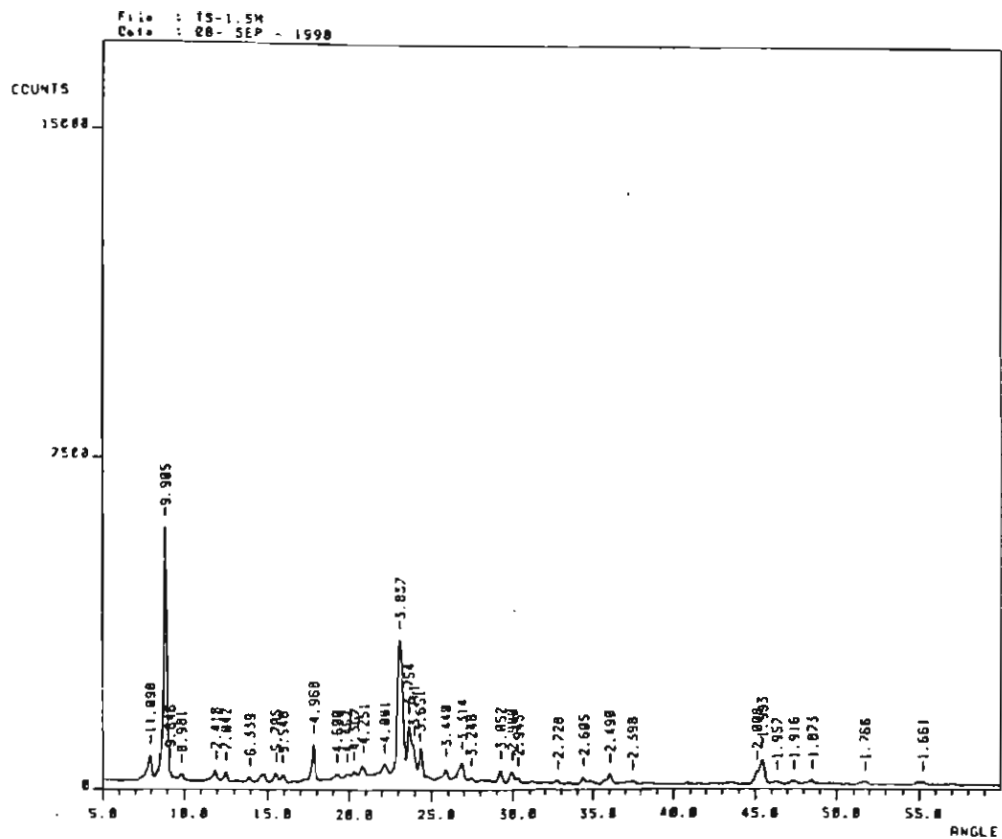
รูปที่ 3-6 แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นก้อนกลม เม็ดละเอียด แต่มีความเป็นผลึกน้อย



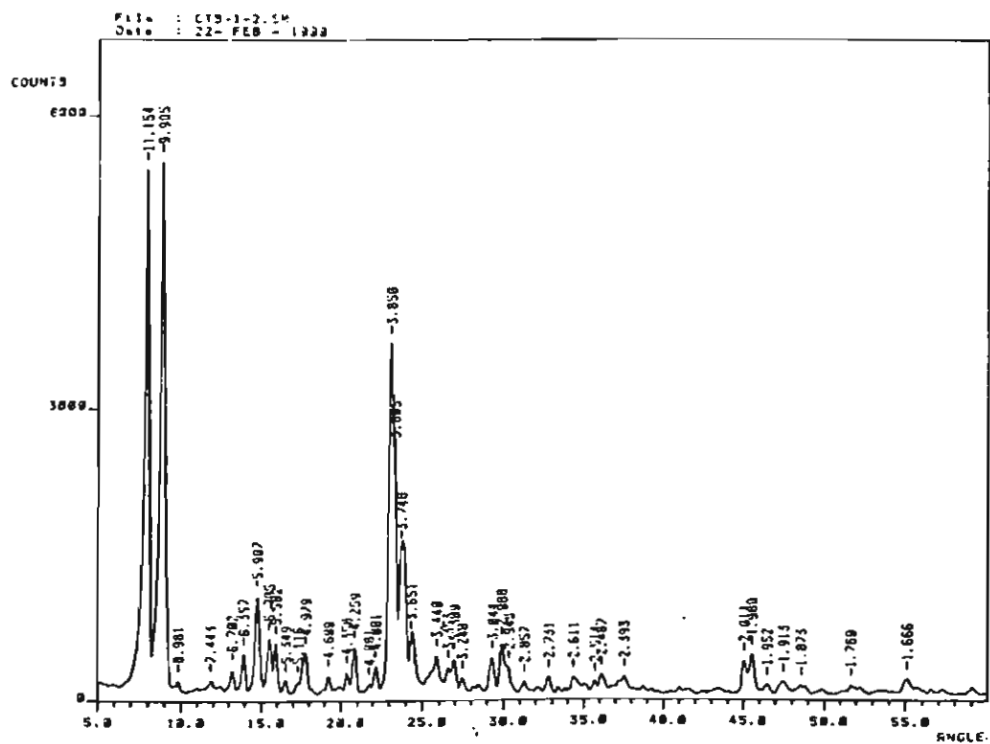
รูปที่ 3-7 X-ray Diffraction Pattern ของ ซีโอไลต์ Ti-Beta หลังการเผาในเตาเพลม



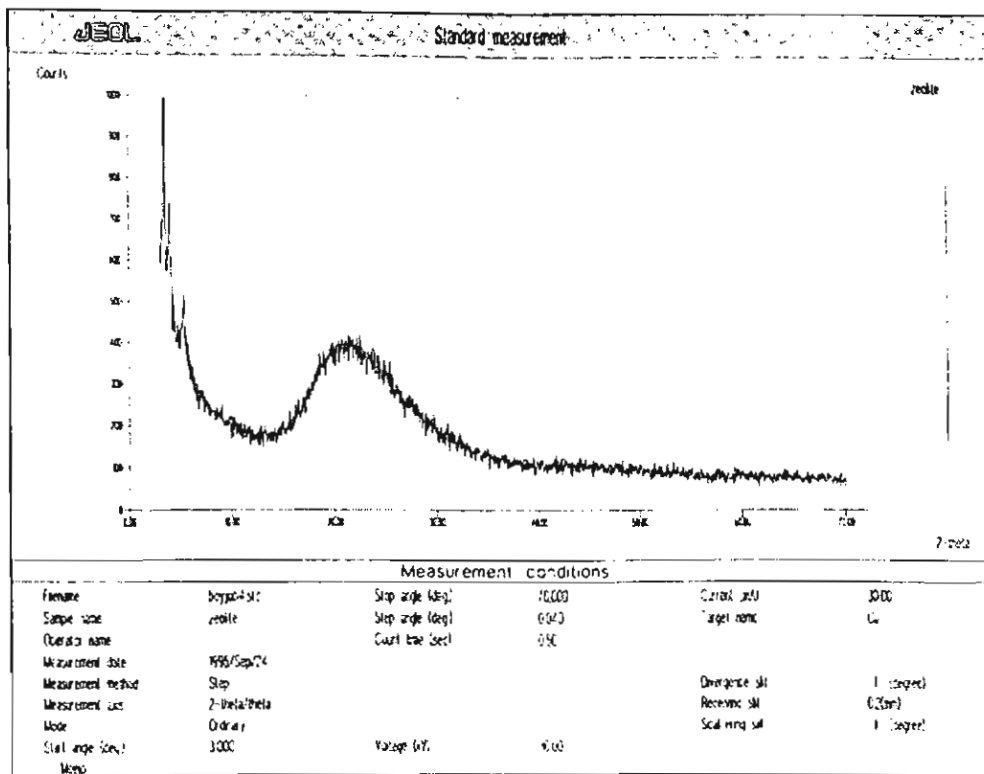
รูปที่ 3-8 X-ray Diffraction Pattern ของ ซีโอไลต์ TS-1B1



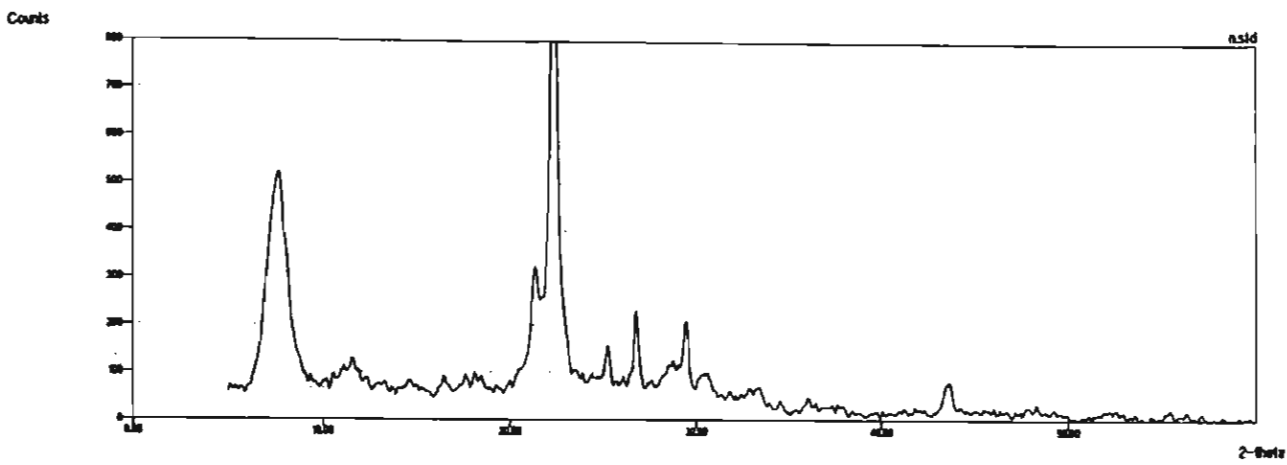
รูปที่ 3-9 X-ray Diffraction Pattern ของ ซีโอไลต์ TS-1B2



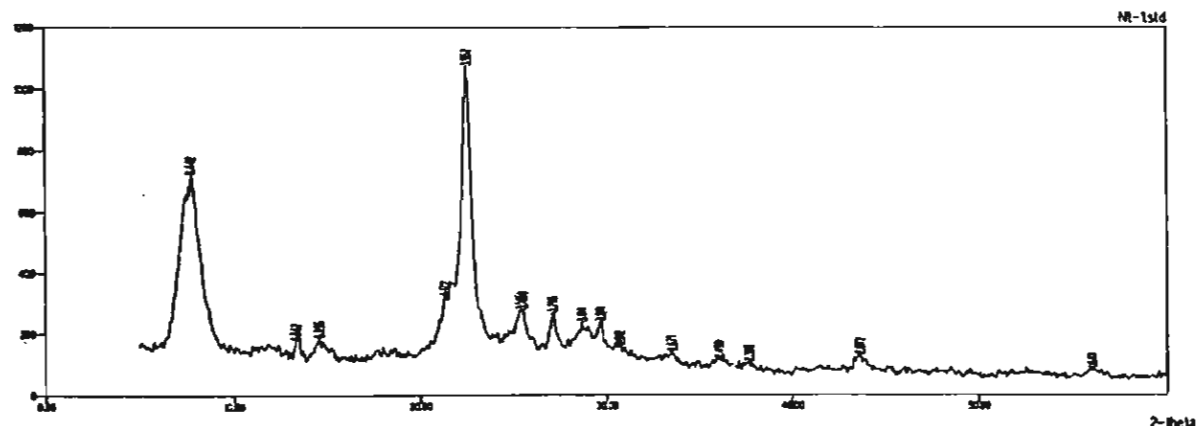
รูปที่ 3-10 X-ray Diffraction Pattern ของ ซีโอไลต์ TS-1B3



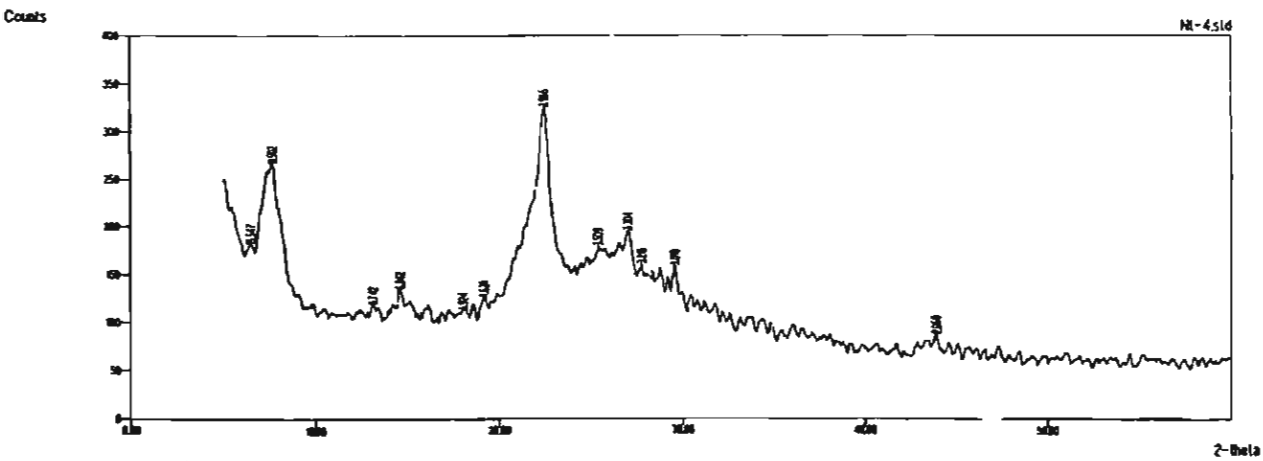
รูปที่ 3-11 X-ray Diffraction Pattern ของ ซีโอไลต์ Ti-MCM-41



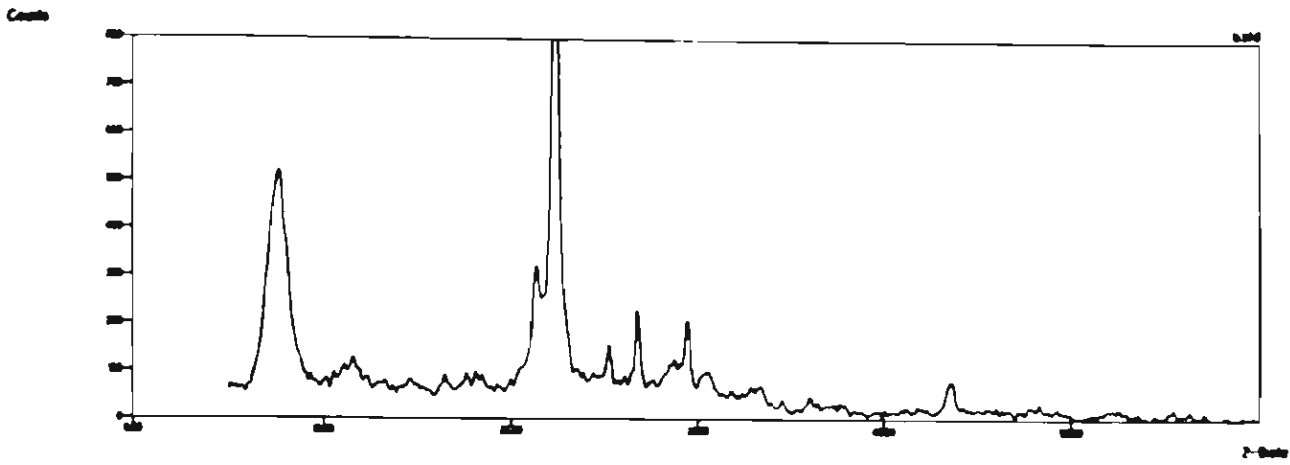
รูป 3-12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ปีตาที่สังเคราะห์ได้



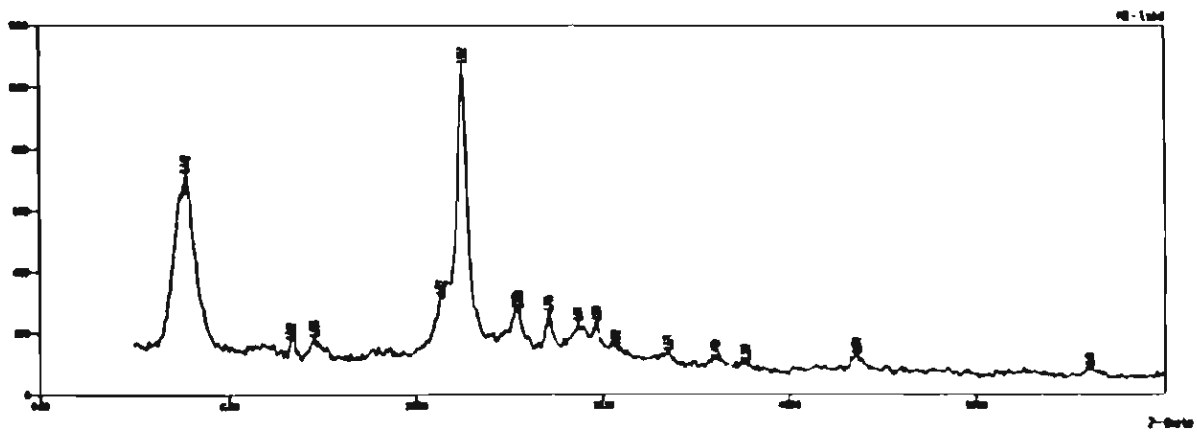
รูปที่ 3-13 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ปีตาหลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์



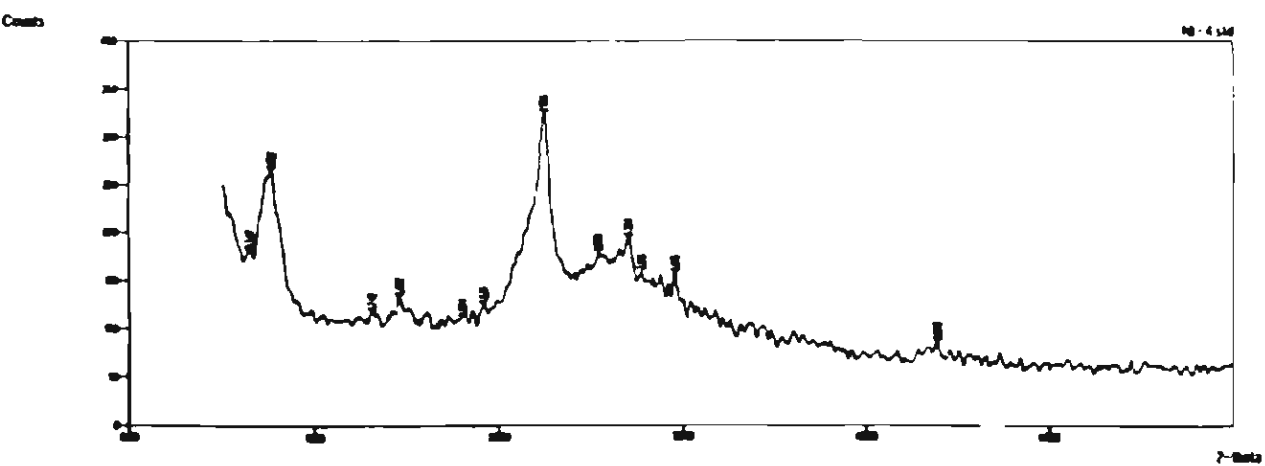
รูปที่ 3-14 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมปีตาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแตกตัวของควมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์



รูป 3-12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บิตาที่สังเคราะห์ได้



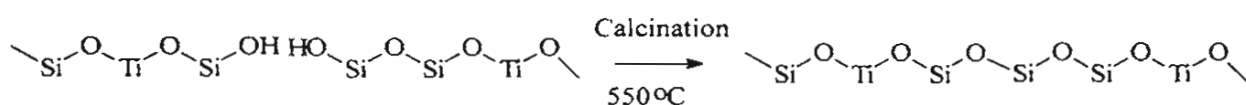
รูปที่ 3-13 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์บิตาหลังการเผาไล่เทมเพอเอทอรี



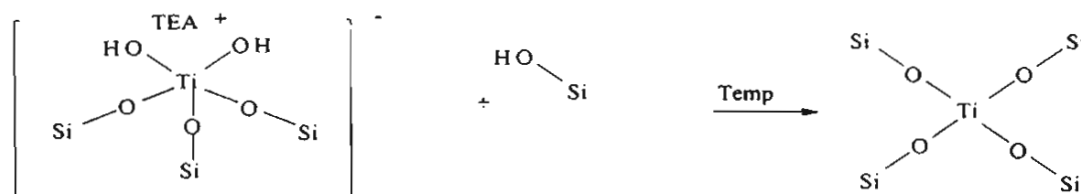
รูปที่ 3-14 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์โทเทเนียมบิตาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแตกตัวของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หลังการเผาไล่เทมเพอเอทอรี

รูปที่ 3-7 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า พบว่ามีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.7 และ 22.5 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ BEA แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ BEA และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคค่อนข้างใหญ่ประมาณ 7.6×6.7 อังสตรอม

หลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์จะพบว่าพิกที่มีลักษณะเป็นยอดแหลมตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.84 และ 22.76 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และความสูงของพีกลดลง เนื่องจากหลังจากการนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ หมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนภายในโครงสร้างของซีโอไลต์เกิดการเชื่อมต่อกัน และ สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ถูกกำจัดออกจากรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์เป็นผลให้รูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์หดตัวเล็กลง แสดงได้ดังนี้



นอกจากการเผาไล่สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ จะทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความแข็งแรงขึ้นเพราะมีการเชื่อมต่อของหมู่ไฮดรอกซิลแล้วยังพบว่า ไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งอยู่ในรูป Six coordinate ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่เกาะอยู่กับไทเทเนียมที่อยู่ตรงปลายของโครงสร้าง หลังจากทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์แล้วไทเทเนียมที่อยู่ปลายโครงสร้างจะรวมตัวกับหมู่ไฮดรอกซิลข้างเคียงเกิดเป็นโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความแข็งแรงมากขึ้นและขนาดรูพรุนจุลภาคเล็กลงได้ดังนี้



รูปที่ 3-8. จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ TS-1 B1 พบว่ามีพีกลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.96, 8.88, 23.20, 24.00, และ 24.44 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ MFI แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ MFI และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 5.6×5.3 อังสตรอม

หลังทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า คือมีค่า 2θ เท่ากับ 7.96, 8.84, 23.12, 23.96 และ 24.36 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และมีค่าความสูงของพีกลดลง สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันดังได้กล่าวแล้วข้างต้น ในกรณีของไททาเนียมบีต้า

รูปที่ 3-9. จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ TS-1 B2 พบว่ามีพีกลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.96, 8.82, 23.16 และ 24.36 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ MFI แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ MFI และมีขนาดรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 5.5-5.6 อังสตรอม และพบว่า หลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ พีกที่มีลักษณะเป็นยอดแหลมตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.96, 8.92, 23.12 และ 24.40 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันดังได้กล่าวแล้วข้างต้น ในกรณีของไททาเนียมบีตา โดยพีกบางพีกจะหายไป

จากผลที่ได้จากการตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) ที่สังเคราะห์ได้เกิดเป็นซีโอไลต์ แต่ยังคงมีความเป็น อสัณฐานบางส่วน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการใช้แหล่งไททาเนียมเป็นเตตระเอทิลออลไททาเนต ซึ่งสามารถถูก ไฮโดรไลส์เป็นไททาเนียมออกไซด์ได้ง่าย

รูปที่ 3-10. จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ TS-1 B3 หลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ จะพบว่ามีพีกที่มีลักษณะเป็นยอดแหลมตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.96, 8.92, 23.12 และ 24.40 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) ซึ่งอธิบายได้จากเหตุผลเดียวกันกับในข้อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) หลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ แต่สังเกตได้หลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ของซีโอไลต์ TS-1 B3-2 จะมีความเป็นผลึกน้อยกว่า TS-1 B3-1 เล็กน้อย สังเกตจากค่า Intensity

จากผลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-1 และ B3-2) เกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ และมีความสมบูรณ์ของผลึกสูงกว่า ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) ทั้งนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนแหล่งไททาเนียมจากเตตระเอทิลออลไททาเนต (TS-1 B2) เป็นเตตระบิวทิลออลไททาเนต (TS-1 B3) เป็นเหตุให้อัตราการไฮโดรไลซิสเป็นไททาเนียมออกไซด์ช้าลง ทำให้อัตราการตกผลึกช้ากว่า และไททาเนียมอยู่ในโครงสร้างได้สมบูรณ์ขึ้น ผลึกจึงสมบูรณ์ขึ้น

รูปที่ 3-11. จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Ti-MCM-41 พบว่ามีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 2 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ MCM-41 แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ MCM-41 และมีขนาดของรูพรุนมัธยมภาค (mesoporous) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จะเห็นว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์เกิดเป็นอสัณฐานมาก

จากผลของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สรุปได้ว่า สารผลิตภัณฑ์ไททาเนียม MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ เกิดเป็นผลึกไม่มาก และมีความเป็นอสัณฐานสูง

รูปที่ 3-12 จากรูปแบบการลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์บีตา พบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 6.98 7.76 9.68 และ 22.11 ซึ่งใกล้เคียงกับรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นพีกมาตรฐานของซีโอไลต์บีตา[22] แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบซีโอไลต์บีตา และมีขนาดรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 6.4-7.6 อังสตรอม มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง

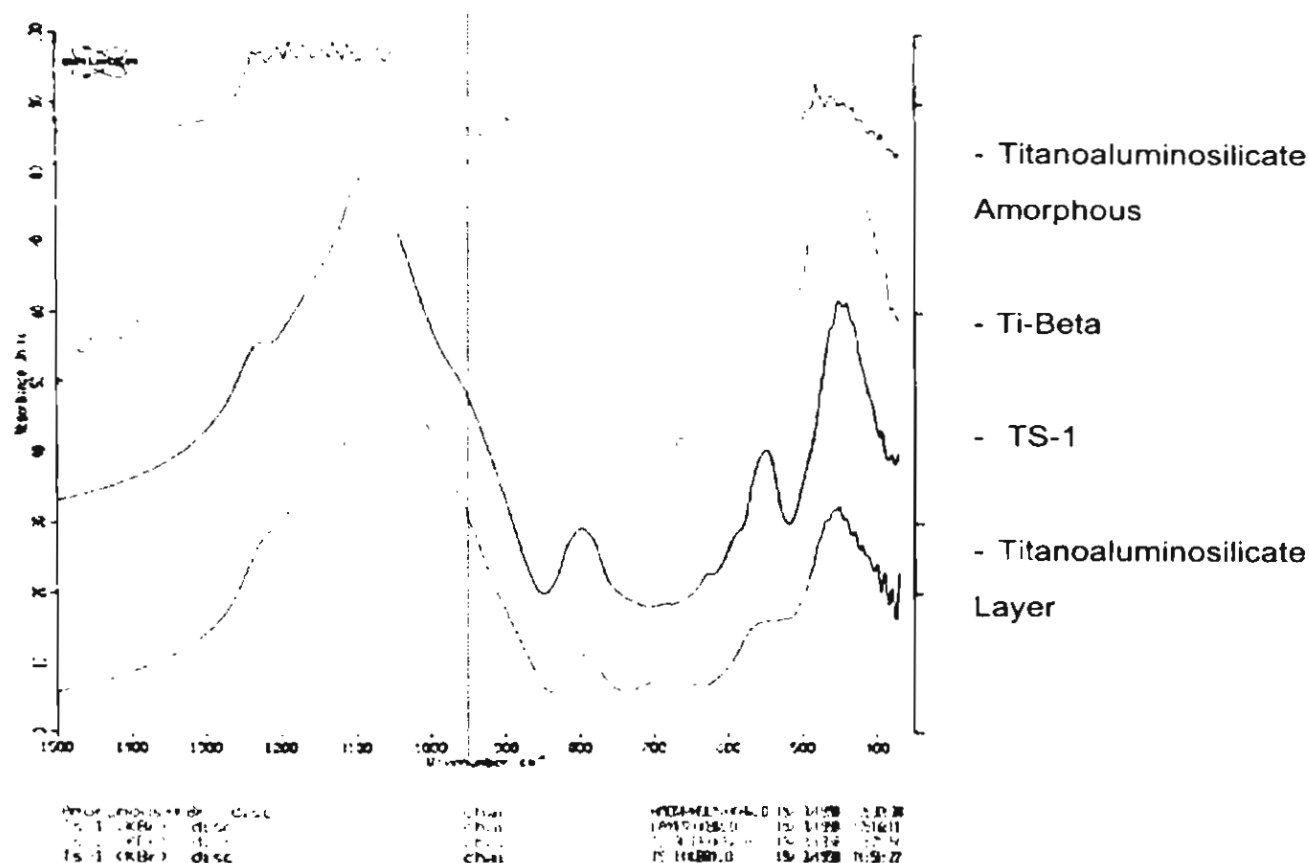
หลังจากนั้นนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์ แล้วปรับสภาพให้เป็นกรด แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างอีกครั้งเพื่อยืนยันว่าเมื่อเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์แล้วโครงสร้างของซีโอไลต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเสื่อมสภาพแสดงผลดังรูปที่ 4.3

รูปที่ 3-13 จากรูปแบบการลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์บีตา พบว่าหลังการเผาไล่สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์พบว่าพีกที่ 2 θ มีลักษณะแหลมขึ้น แสดงว่าซีโอไลต์มีผลึกที่สมบูรณ์ขึ้น เนื่องจากเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนภายในโครงสร้างของซีโอไลต์เกิดการรวมกัน และสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์จะถูกกำจัดออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ เป็นผลให้รูของซีโอไลต์มีขนาดเล็กลงเล็กน้อย เช่นเดียวกับกรณีของไททาเนียมบีตา

รูปที่ 3-14 จากรูปแบบการลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา พบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 6.98 7.76 9.68 และ 22.11 ซึ่งใกล้เคียงกับพีกมาตรฐานของซีโอไลต์บีตา แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา แต่เนื่องจากความสูงของแต่ละพีกต่ำดังนั้นซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตาที่สังเคราะห์ได้จึงมีความเป็นผลึกน้อยหรือมีอสัณฐานมาก

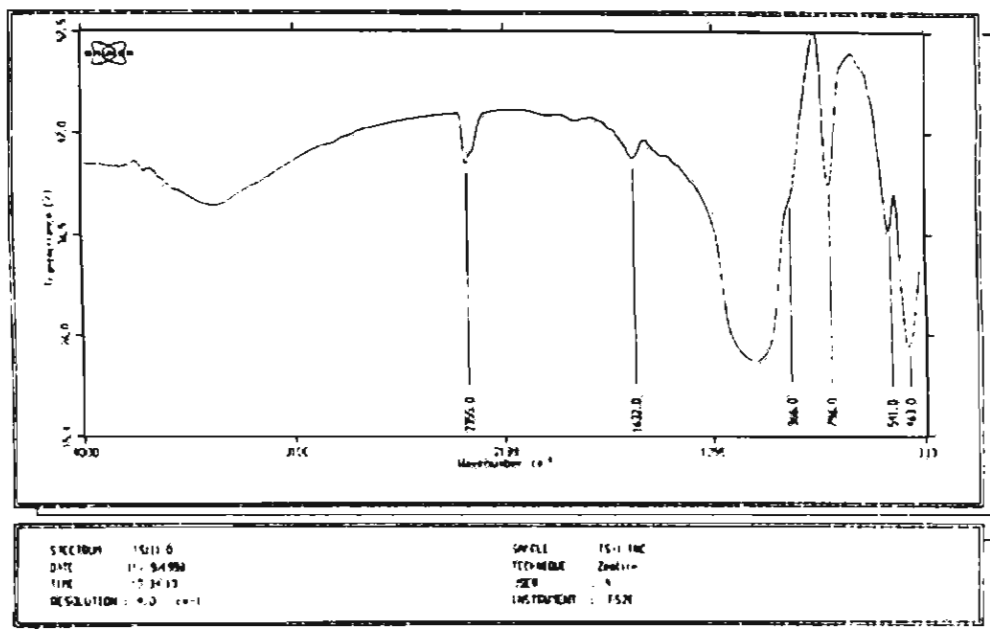
การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

จากการนำสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ คือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์, และ ไททาเนียม MCM-41 มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) ได้ผลดังนี้

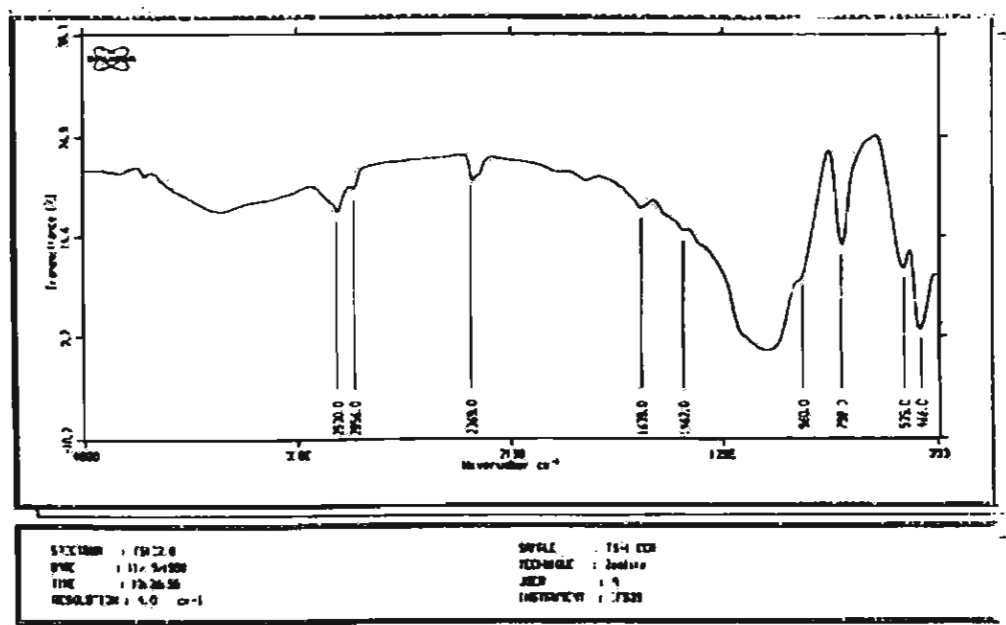


รูปที่ 3-15 แสดง FT-IR ของซีโอไลต์ไททาเนียมบีต้า (Ti-Beta) ที่สังเคราะห์ได้

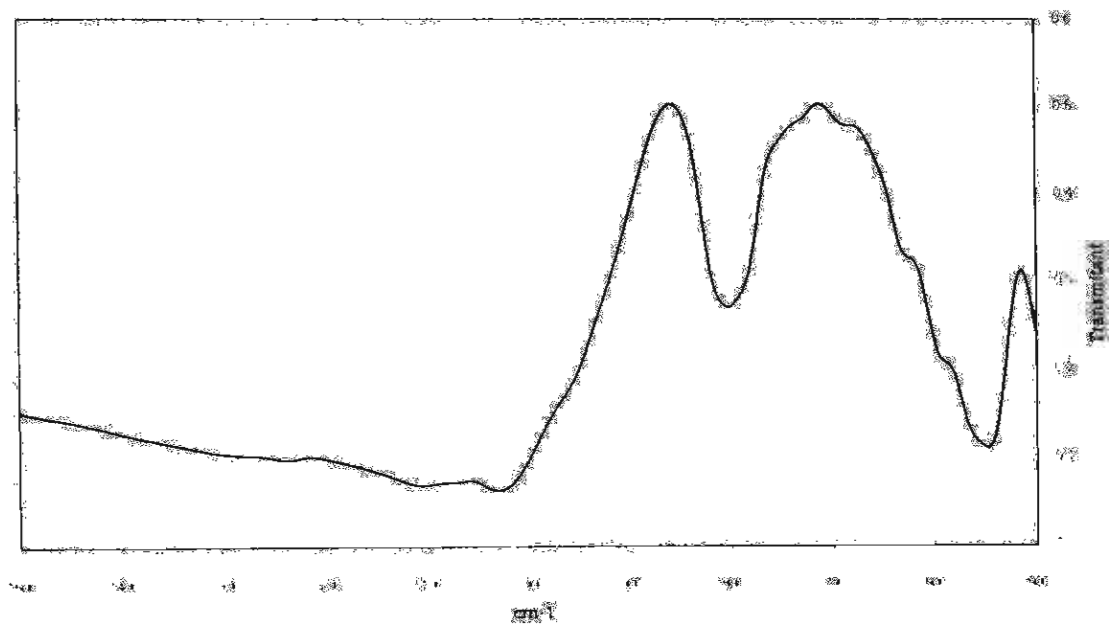
จากการวิเคราะห์พบว่า สารผลิตภัณฑ์ทั้ง 5 มีพีกขึ้นที่ตำแหน่ง 960 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของ Titanyl group ซึ่งเป็นตำแหน่งที่วงไวยของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งจะเห็นได้ว่า ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B1) จะมีพีกนี้ไม่ชัดเจน ส่วนซีโอไลต์อีก 4 ชนิดจะเห็นพีกนี้ได้ อย่างชัดเจนกว่า (ยกเว้น TS-1 B3 เนื่องจากมีผลึกขนาดใหญ่มาก) แสดงว่าซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B1) น่าจะตำแหน่งที่วงไวยน้อยกว่าซีโอไลต์อีก 4 ชนิด จึงไม่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



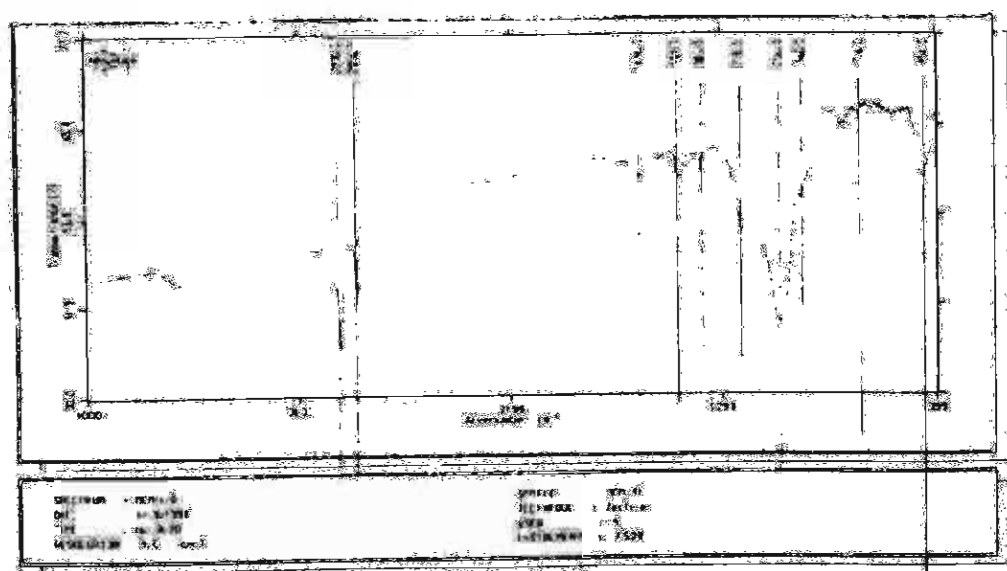
รูปที่ 3-16 แสดง FT-IR ของซีโอไลต์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B1) ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3-17 แสดง FT-IR ของซีโอไลต์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3-18 แสดง FT-IR ของซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3-19 แสดง FT-IR ของไททาเนียม MCM-41 (Ti-MCM-41) ที่สังเคราะห์ได้

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ใน ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ โดยสารผลิตภัณฑ์ที่นำไปตรวจวิเคราะห์ คือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) ไททาเนียม MCM-41 (Ti-MCM-41) และ ซีโอไลต์ไททาเนียมบีต้า (Ti-Beta) โดยผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3-1 แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

ซีโอไลต์	Si (wt%)	Al (wt%)	Ti (wt%)	Si/Ti
TS-1 B2	94.1	-	5.77	28
TS-1 B3	91.86	0.24	7.76	20
Ti-MCM-41	94.8	-	5.14	31
Ti-Beta	93.94	0.28	< 5	>32

Note: ปริมาณไททาเนียมใน Ti- Beta ไม่ได้ทำการวิเคราะห์ แต่เป็นค่าประมาณจากการเปรียบเทียบสูตรเจลในการสังเคราะห์ พบว่า Ti-Beta มีไททาเนียมที่ใช้น้อยกว่า TS-1 ประมาณ 50 %

จากผลที่ได้จะเห็นว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ คือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ มีปริมาณไททาเนียมมากที่สุด

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (Autosorb-1C)

โดยการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคเป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยการวัดความสามารถในการดูดซับก๊าซ ซึ่งก๊าซที่ใช้ คือ ก๊าซไนโตรเจน โดยค่าที่วัดได้ คือ พื้นที่ผิว (BET) ของของแข็ง โดยสารผลิตภัณฑ์ที่ทำการศึกษาคือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) และซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) ซีโอไลต์บีตา (Beta) และซีโอไลต์ไททาเนียมบีตา (Ti-Beta) โดยค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 3-2 และตารางที่ 3-3

ตารางที่ 3-2 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง

ซีโอไลต์	พื้นที่ผิว (m^2/g)	การกระจายตัวของรูพรุน
TS-1 B2	239	4.6-6.0
TS-1 B3	373	4.4-5.7
Ti-MCM-41	377	-

จากการวิเคราะห์พบว่าซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) จะมีพื้นที่ผิวมากกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากมีความเป็นผลึกมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

สำหรับผลการวิเคราะห์ Ti-MCM-41 ซึ่งมีขนาดรูพรุนมัธยมภาค ตามปกติแล้วจะมีพื้นที่ผิวมากกว่า $800 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่จากการวิเคราะห์มีค่าเพียง $377 \text{ m}^2/\text{g}$ ทั้งนี้เนื่องมาจาก Ti-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นอสัณฐานสูง

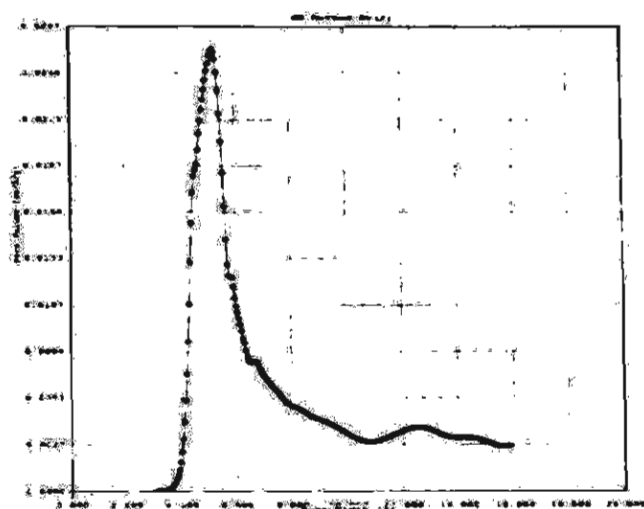
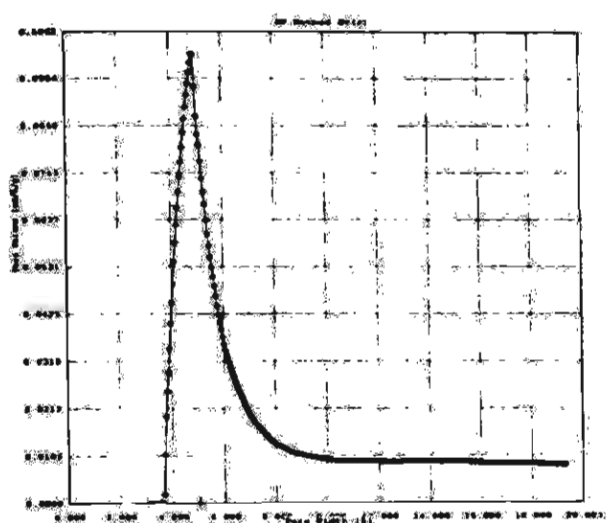
ตารางที่ 3-3 ตารางแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดความสามารถในการดูดซับของของแข็ง (ขนาดของรูพรุนของส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous))

คุณสมบัติ	ซีโอไลต์			
	Beta		Ti-Beta	
	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา	ก่อนทำปฏิกิริยา	หลังทำปฏิกิริยา
พื้นที่ผิว (m^2/g)	718	223	632	135
ขนาดของรูพรุน(อังสตรอม)	4.8	5.2	4.9,15.6*	5.2,15.5*

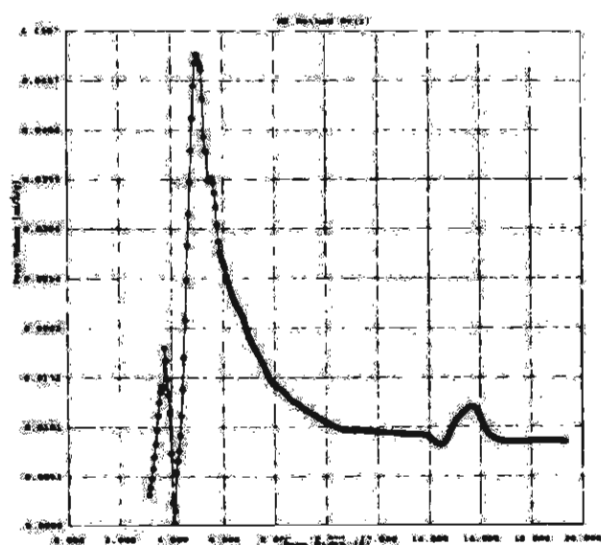
จากตาราง 4.1 พบว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลต์บีตา มีค่า $718 \text{ m}^2/\text{g}$ การกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์บีตาดังรูป 3-20 a มีค่า 4.8 อังสตรอม เมื่อใช้ซีโอไลต์บีตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวลดลงเป็น $223 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีความสูงของพีกลดลง แสดงว่าจะเกิดถ่านโค้ก (Coke) เกาะที่ผิว

ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้พื้นที่ผิวลดลง และเกิดการอุดตันของรูพรุนเพราะทำให้ปริมาณของรูพรุนที่มีการกระจายขนาด 4.8 – 5.2 อังสตรอม ลดลง

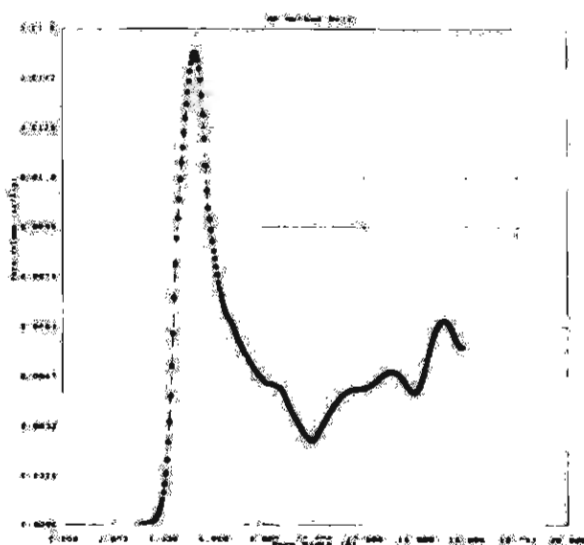
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตามีพื้นที่ผิว $632 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลต์บิตาเพราะซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตามีความเป็นผลึกน้อยทำให้พื้นที่ผิวมีค่าน้อยซึ่งสอดคล้องกับผลของการตรวจสอบโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังรูป 3-14 ส่วนการกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตามี 2 ตำแหน่งคือ 4.9 อังสตรอม และ 15.6 อังสตรอม ดังรูป 3-21 อ ซึ่งการกระจายขนาดที่ตำแหน่ง 15.6 อังสตรอม ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตานั้น เป็นค่าการกระจายขนาดของรูพรุนของส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) เมื่อใช้ซีโอไลต์บิตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวลดลงเป็น $135 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีความสูงของพีกลดลง แสดงว่าจะเกิดถ่านโค้ก (Coke) เกาะที่ผิวภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้พื้นที่ผิวลดลง และเกิดการอุดตันของรูพรุนเพราะทำให้ปริมาณของรูพรุนที่มีการกระจายขนาด 4.9 – 5.2 อังสตรอม ลดลง.เช่นกัน



รูปที่ 3-20 a และ b แสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์บิตาก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาตามลำดับ



a.



b.

รูปที่ 3-21 a และ b แสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ไทเทเนียมบิตาก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยา

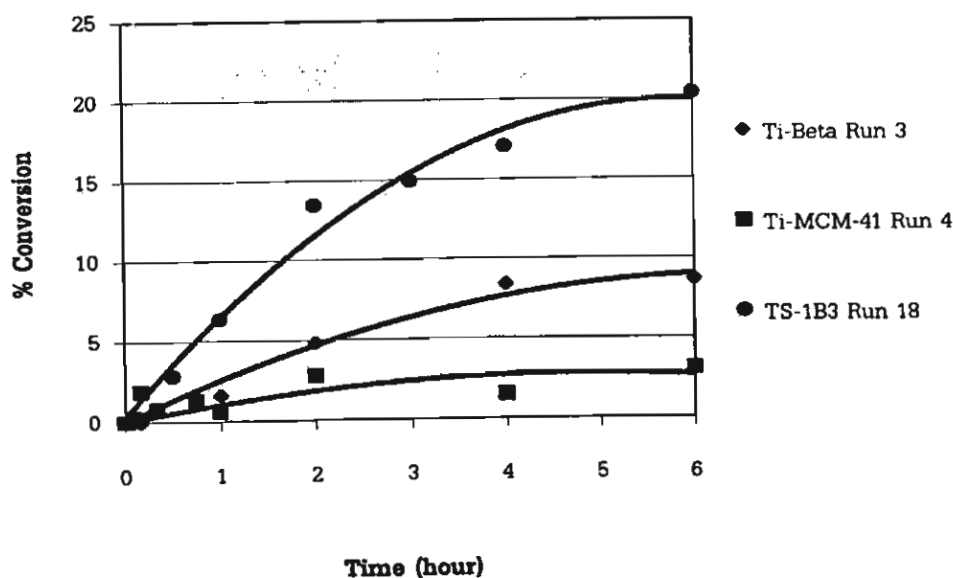
ตอนที่ 2 การศึกษาความสามารถของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน

ส่วนนี้จะทำการศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบที่สังเคราะห์ได้ โดยนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนไปเป็นไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซานอน ดังขั้นตอนต่อไปนี้

1. ผลของปริมาณไททาเนียมและความสมบูรณ์ของผลึกที่แตกต่างกัน (การทดลองที่ 1)
2. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา (การทดลองที่ 2)
3. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (การทดลองที่ 3)
4. ผลของตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยา (การทดลองที่ 4)
5. แนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยา (การทดลองที่ 5)
6. การนำซีโอไลต์กลับมาใช้ใหม่ (การทดลองที่ 6)

1. ผลของปริมาณไททาเนียม และความสมบูรณ์ของผลึกของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน

1.1 ปริมาณไททาเนียม โดยซีโอไลต์ที่ทำการศึกษาคือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) ซีโอไลต์ไททาเนียมบีต้า และไททาเนียม MCM-41 โดยปริมาณไททาเนียมของซีโอไลต์แต่ละชนิด แสดงผลได้ดังตารางที่ 3-1 และทำการทดลองโดยใช้ตารางที่ 2-2 (Run 3, 4 และ 18)

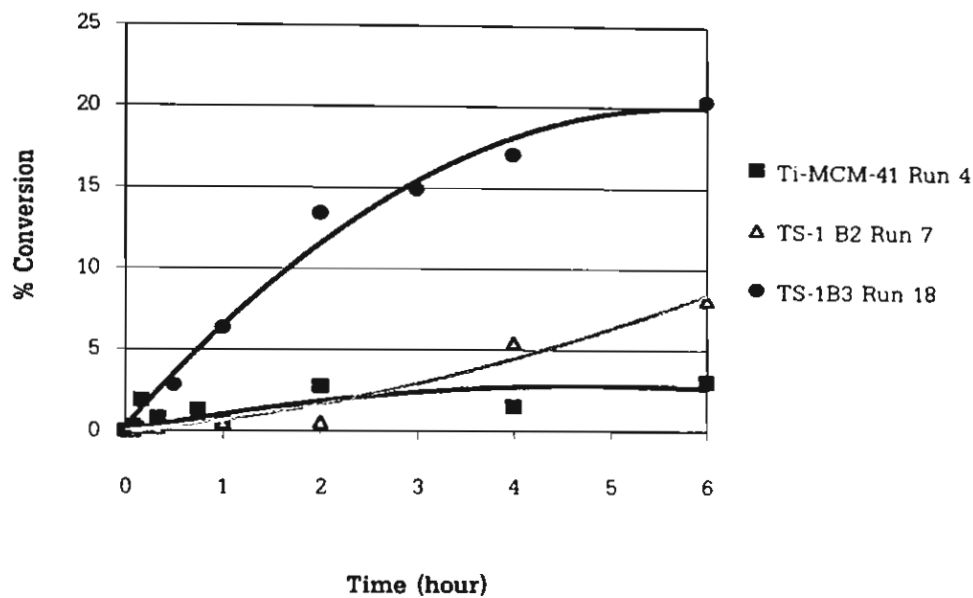


รูปที่ 3-22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

จากรูปที่ 3-22 พบว่า ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) มีสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมากที่สุด รองลงมาคือ ซีโอไลต์ไททาเนียมบีต้า และไททาเนียม MCM-41 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์มีปริมาณไททาเนียมมากกว่าซีโอไลต์บีต้าโดยเปรียบเทียบจากสูตรเจลในการสังเคราะห์ ซึ่งปริมาณ ไททาเนียมยิ่งมาก ปริมาณตำแหน่งที่ว่องไวของซีโอไลต์ก็ยิ่งมากตามไปด้วย ทำให้โอกาสที่สารจะเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวมีมาก ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดี สำหรับไททาเนียม MCM-41 ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณ ไททาเนียมน้อยกว่าซีโอไลต์มซิลิกาไลต์เล็กน้อย (XRF) แต่ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี เนื่องจากมีความ เป็นอสัณฐานมาก จึงสรุปได้ว่า ปริมาณไททาเนียมมีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ยังมีปริมาณไททาเนียมใน ซีโอไลต์มาก ยิ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น

1.2 ความสมบูรณ์ของผลึก โดยซีโอไลต์ที่ทำการศึกษาคือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) และไททาเนียม MCM-41 โดยทำการทดลองดังตารางที่ 2 (Run 4, 7 และ 18) โดยทำการเปรียบเทียบ %conversion ที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 3-23 พบว่า ซีโอไลต์ ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) และ ไททาเนียม MCM-41 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) มีปริมาณไททาเนียมและความเป็นผลึกสูงกว่าซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2) (ดังแสดงใน ตารางที่ 3-1 และในรูป 3-2 และ 3-10) ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่า เพราะเมื่อมีความเป็นผลึกสูง พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ยังมีมาก (แสดงได้ดังตารางที่ 3-2) ทำให้โอกาสที่สารจะดูดซับที่บริเวณพื้นผิวของซีโอไลต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดี สำหรับไททาเนียม MCM-41 มีความเป็นอสัณฐานสูง (ดังแสดงในรูปที่ 3-11) ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยที่สุด จากผลที่ได้สรุปได้ว่า ความสมบูรณ์ของผลึกมีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ยิ่งความเป็นผลึกยิ่งมาก ปฏิกิริยายิ่งเกิดได้ดี

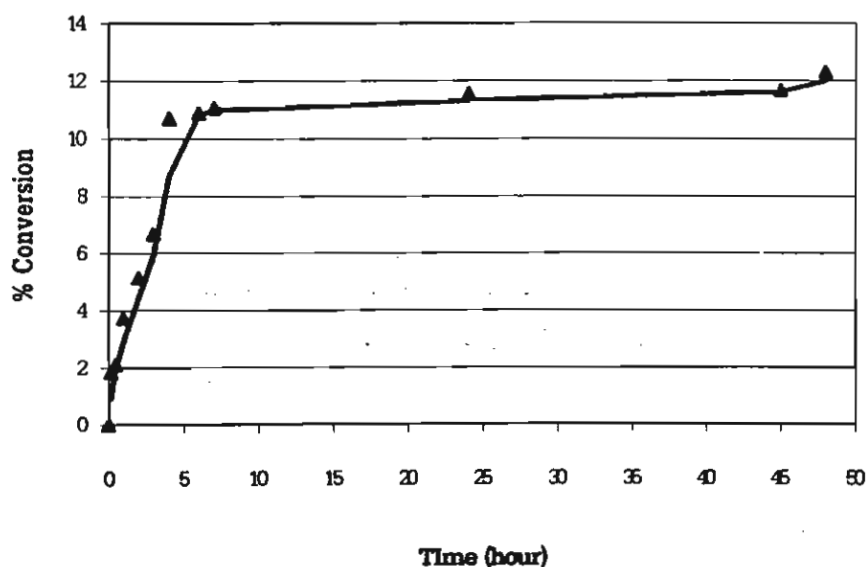
จากผลที่ได้จาก 2 หัวข้อที่กล่าวมา จะสรุปโดยรวมได้ว่า ความสมบูรณ์ของผลึกและปริมาณไททาเนียมมีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 3-23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B2 และ 3-2) และไททาเนียม MCM-41 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

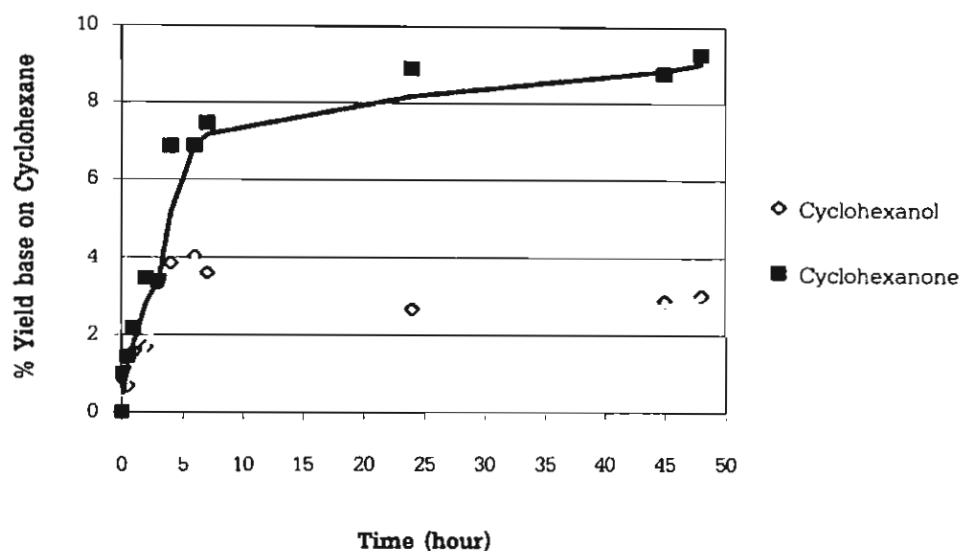
2. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะทำการศึกษาโดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 วัน (ตารางที่ 2-2 Run 19) แล้วหาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด



รูปที่ 3-24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

จากรูปที่ 3-24 พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่า % conversion จะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นการเพิ่ม Contact time ทำให้สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้นานกว่า แต่เมื่อเวลาผ่านไปค่าที่ได้จะเริ่มคงที่ ที่เวลาประมาณ 8 ชั่วโมง เนื่องจากถึงสมดุลของปฏิกิริยา

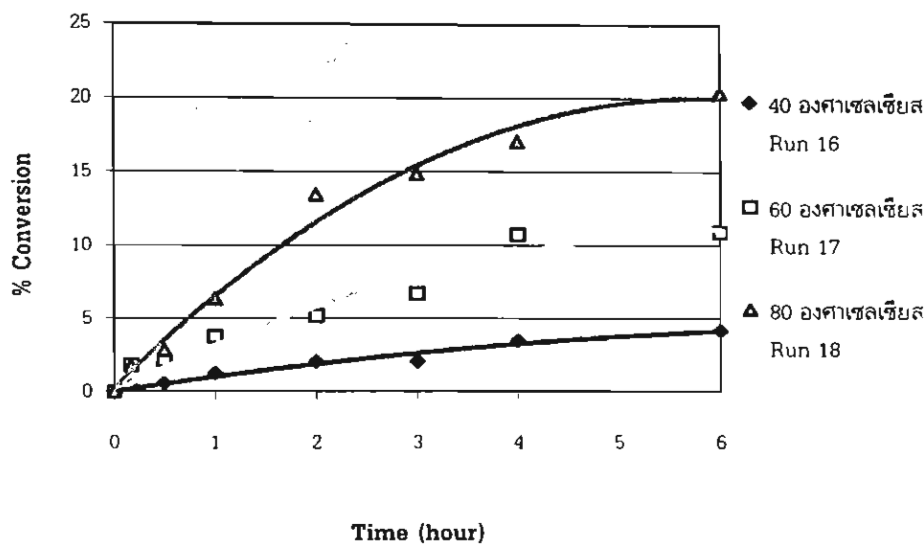


รูปที่ 3-25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % yield base on cyclohexane กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-2) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

นอกจากนั้นยังพบว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน ปริมาณของไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (รูปที่ 19) ซึ่งอธิบายได้ว่าทั้งไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนเกิดได้โดยตรงจากปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน แต่เมื่อเวลาผ่านไป พบว่าปริมาณของไซโคลเฮกซานอลลดลง ในขณะที่ปริมาณไซโคลเฮกซาโนนเพิ่มขึ้น จึงอนุมานได้ว่าไซโคลเฮกซานอลบางส่วนถูกออกซิเดชันไปเป็นไซโคลเฮกซาโนน เพื่อทดสอบสมมุติฐานดังกล่าวจึงทำการทดลองใช้ไซโคลเฮกซานอลเป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไซโคลเฮกซาโนน โดยรายละเอียดจะอธิบายในหัวข้อ 5.2 (รูปที่ 29) ต่อไป

3. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ทำได้โดยการทดลองที่อุณหภูมิ 40 60 และ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ซีโอไลต์ไททาเนียมซิลิกาไลต์ (ตารางที่ 2-2 Run 16, 17, 18)



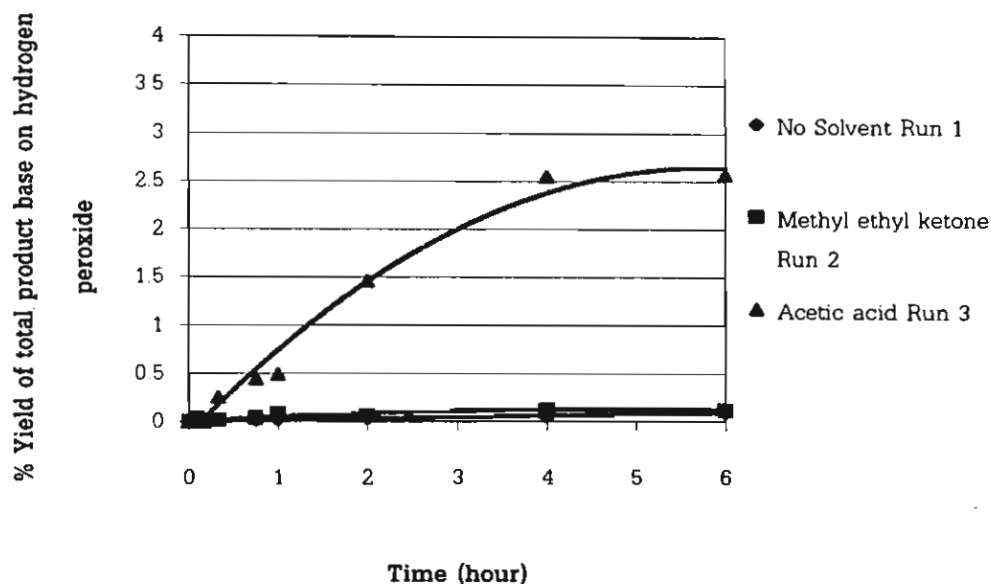
รูปที่ 3-26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลต์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-2) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

จากรูปที่ 3-26 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยามีแนวโน้มเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากพลังงานจลน์ของระบบมากขึ้น เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ผลที่ได้ยังไม่ดีนัก ซึ่งอาจจะเกิดจากพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยายังไม่เพียงพอที่จะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัว เพราะไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแตกตัวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [23] โดยปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส แต่ในกรณีที่อุณหภูมิสูงเกินไปไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะระเหยได้มาก อาจทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนขณะทำการทดลอง จึงเลือกอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในการศึกษาปฏิกิริยาอื่น ๆ และจากการทดลองสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาคือ 60-80 องศาเซลเซียส

๒. ผลของตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยา

4.1 ผลของชนิดของตัวทำละลาย

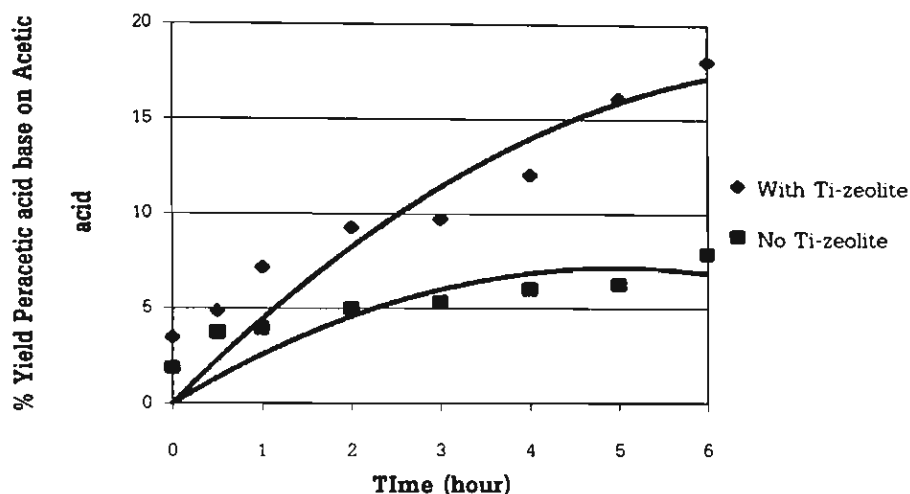
การศึกษาผลของตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายที่ใช้ในการศึกษา คือ เมทิลเอทิลคีโตน รดอะซิติก เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย (ตารางที่ 2 Run 1, 2, 3) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยนำไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน



รูปที่ 3-27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %yield of total product base on hydrogen peroxide กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลโกลิตโททาเนียมบีตาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่างๆ และไม่ใช้ตัวทำละลาย

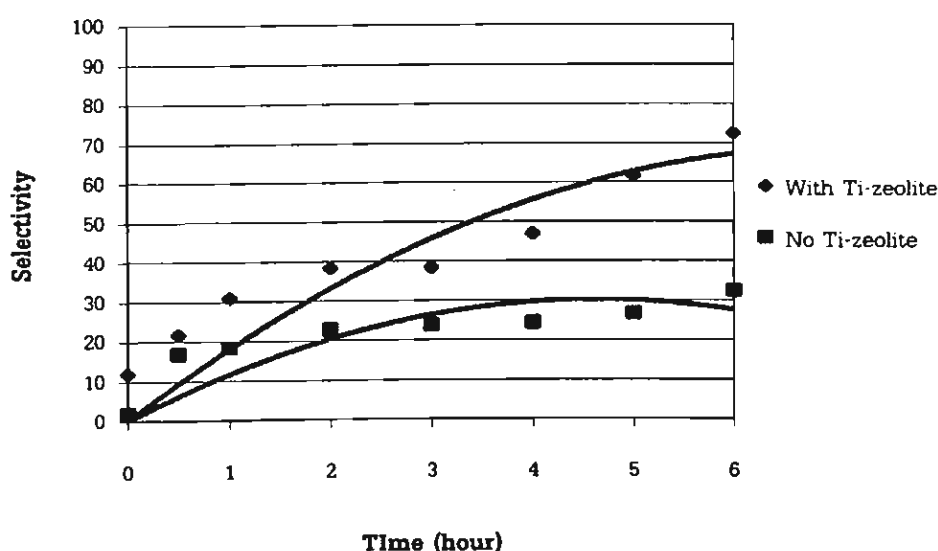
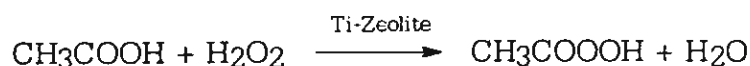
จากรูปที่ 3-27 พบว่า เมื่อไม่ใช้ตัวทำละลายจะเกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี เนื่องจากความสามารถในการละลายเป็นเนื้อเดียวกันของไซโคลเฮกเซนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีน้ำอยู่ด้วยน้อย แต่เมื่อใช้ตัวทำละลาย คือ เมทิลเอทิลคีโตน จะเกิดได้น้อยกว่า ไม่ใช้ตัวทำละลาย เนื่องจากเมทิลเอทิลคีโตนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้

สำหรับการใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย พบว่าในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน ปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่ามาก เมื่อเปรียบเทียบกับเมทิลเอทิลคีโตน และไม่ใช้ตัวทำละลาย ซึ่งสันนิษฐานว่า กรดอะซิติก จะถูกดูดซับ และเกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งที่วงไวยของไซโคลโกลิตโททาเนียมบีตาได้เป็นเปอร์อะซิติก ดังนั้นจึงได้ทำการตรวจสอบว่ามีเปอร์อะซิติกเกิดขึ้นจริง (การทดลองที่ 4 การศึกษาการสังเคราะห์เปอร์อะซิติก) และผลที่ได้แสดงในรูปที่ 3-28 และ 3-29



รูปที่ 3-28 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % yield of peracetic based on acetic กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์เปอร์อะซิติก โดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

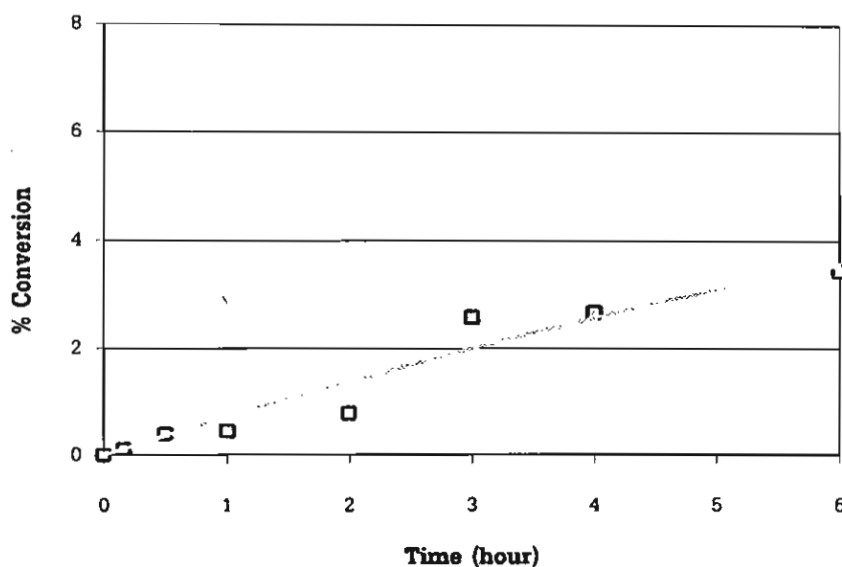
จากรูปที่ 3-28 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ จะเกิดเปอร์อะซิติกได้มากกว่าประมาณ 2 เท่าของกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสันนิษฐานได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์น่าจะมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดอะซิติกไปเป็นเปอร์อะซิติก โดยเปอร์อะซิติกที่เกิดขึ้น เป็นไปตามสมการ



รูปที่ 3-29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Selectivity ของเปอร์อะซิติกกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์เปอร์อะซิติก โดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

และจากรูปที่ 3-29 พบว่าการดอะซิติกเมื่ออยู่ในปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ จะมีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นเปอร์อะซิติกได้ดี และเมื่อใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะมี Selectivity ในการเกิดเปอร์อะซิติกได้ดีกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์มีส่วนช่วยในการเกิดเปอร์อะซิติก

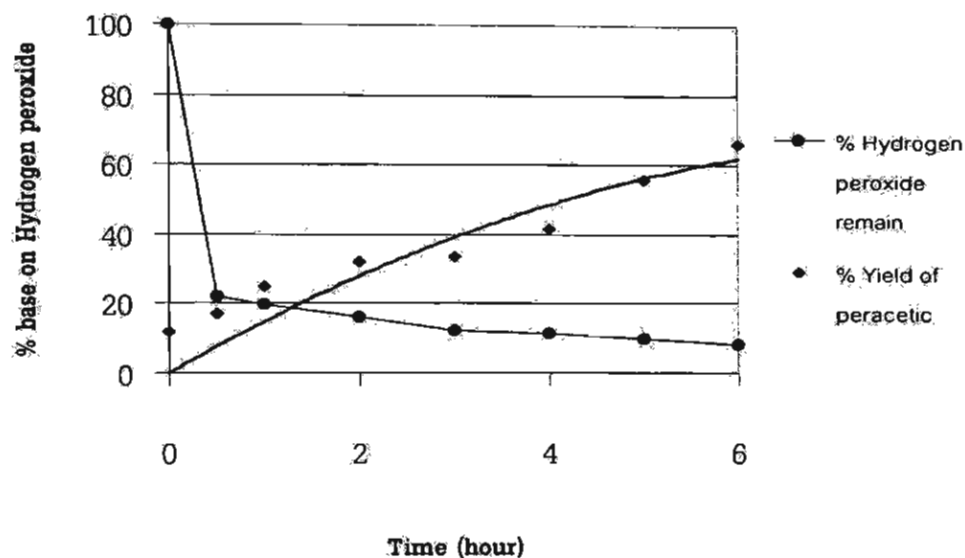
โดยทั่วไปเปอร์อะซิติกนั้นมีความสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดี จึงสันนิษฐานว่าเปอร์อะซิติกที่เกิดขึ้นมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน จึงทำการทดลองการสังเคราะห์เปอร์อะซิติกโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วนำเปอร์อะซิติกที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ตารางที่ 2-2 Run 15) ผลที่ได้เป็นดังรูปที่ 3-30



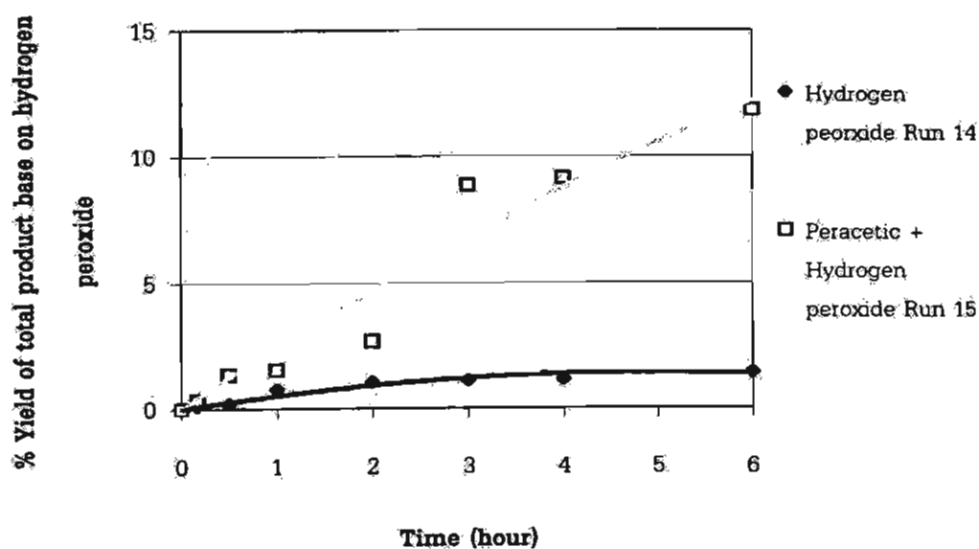
รูปที่ 3-30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลต์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-1R) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้เปอร์อะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์

จากรูปที่ 3-30 เมื่อทำปฏิกิริยาเปลี่ยนกรดอะซิติกไปเป็นเปอร์อะซิติกโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ พบว่าเปอร์อะซิติกที่ได้สามารถใช้เป็นตัวออกซิไดส์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนได้

จากรูปที่ 3-31 เมื่อทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เปอร์อะซิติกเป็นเวลา 6 ชั่วโมงก่อนหน้านี้ จะมีปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือในปฏิกิริยาน้อย และเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนต่อ ทำให้ %yield ที่ติดต่อยังปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ตารางที่ 2-2 Run 15) มีค่ามากกว่ากรณีที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว ดังแสดงในรูป 3-32 ผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นนั้นอนุมานได้ว่าน่าจะเกิดจากเปอร์อะซิติกทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน จากผลที่ได้นี้ สามารถสรุปได้ว่าการดอะซิติกมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน



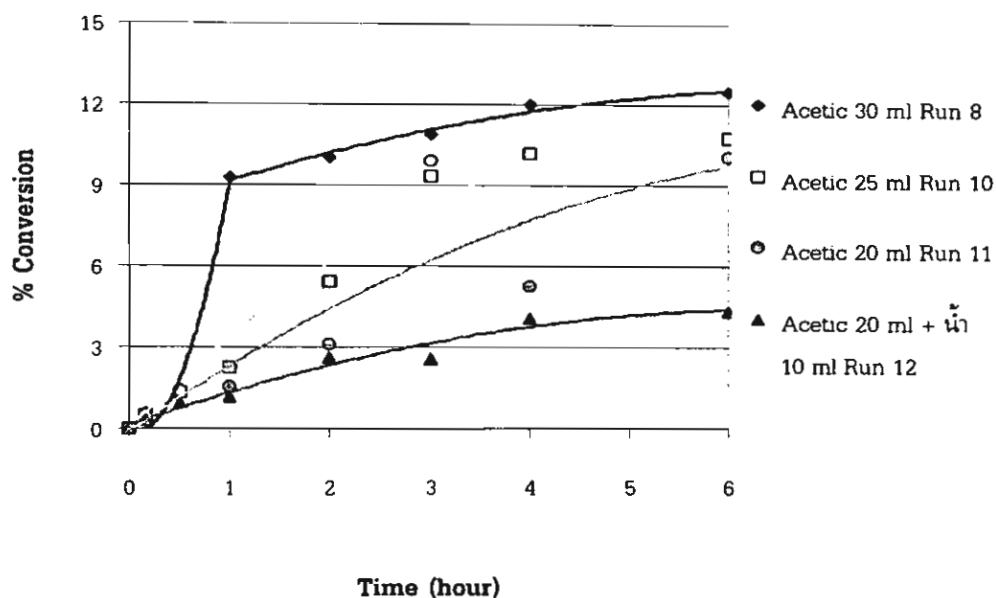
รูปที่ 3-31 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ลดลง และ ปริมาณเปอร์อะซิติกที่เกิดขึ้น กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลด์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-1R) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3-32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %yield of total product base on hydrogen peroxide กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลด์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-1R) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

4.2 ผลของปริมาณตัวทำละลายที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายทำได้โดยใช้ตัวทำละลายกรดอะซิติก ในปริมาณที่แตกต่างกัน กล่าวคือ 20, 25 และ 30 กรัม และนอกจากนั้นยังทำการทดสอบอัตราส่วนของกรดอะซิติกกับน้ำ โดยอัตราส่วนที่ใช้ คือ 30:0 และ 20:10 (ตารางที่ 2-2 Run 8, 10, 11, 12)

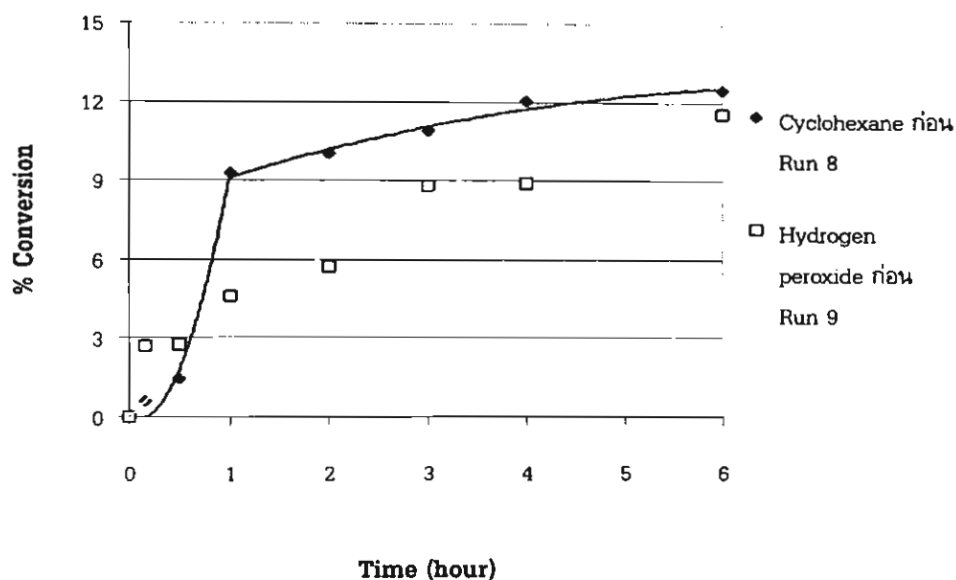


รูปที่ 3-33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %yield of total product base on hydrogen peroxide กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลต์โททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-1 และ 1R) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

โดยทั่วไปแล้วปริมาณตัวทำละลายที่มาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อย เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง ทำให้โอกาสที่สารจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่จากการศึกษานี้ดังรูป 3-33 พบว่ากรณีที่เติมกรดอะซิติก 30 กรัม จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด เนื่องจากกรดอะซิติกจะถูกออกซิไดส์ไปเป็นเปอร์อะซิติกได้มาก ซึ่งเปอร์อะซิติกสามารถเป็นตัวออกซิไดส์ได้ (ซึ่งตรงกับการศึกษาผลของเปอร์อะซิติกดังที่กล่าวมาข้างต้น) สำหรับการศึกษาอัตราส่วนของกรดอะซิติกกับน้ำ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดอะซิติกลดลง จะมีผลทำให้ปริมาณของเปอร์อะซิติกที่เกิดขึ้นด้วยลดลงเช่นกันดังที่ได้กล่าวมาแล้ว จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี สรุปได้ว่า กรดอะซิติกมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณกรดอะซิติกที่มาก ทำให้เกิดเปอร์อะซิติกได้มาก และปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีขึ้น

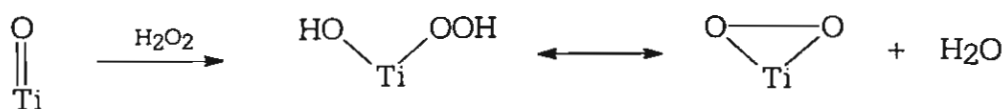
5. แนวทางของกลไกในการเกิดปฏิกิริยา

5.1 ผลของความพร้อมของตำแหน่งที่ว่างไว้ ทำการศึกษาโดยการเปลี่ยนลำดับการเติมสารตั้งต้นซึ่งในปฏิกิริยานี้คือ ไซโคลเฮกเซน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ตารางที่ 2-2 Run 8, 9) โดย ซีโอล์ดที่ใช้คือ ซีโอล์ดไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3) โดยทำที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 3-34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1 B3-1) โดยเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก่อน และเติมไซโคลเฮกเซนก่อน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 3-34 พบว่าเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปก่อน (ตารางที่ 2-2 Run 9) กราฟ % conversion ที่ได้จะสูง ในช่วงแรก ทั้งนี้สันนิษฐานว่าเนื่องมาจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปก่อน จะไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตำแหน่งที่ว่างไวของซีโอล์ด ซึ่งอาจแสดงดังสมการ



ทำให้เมื่อเติมไซโคลเฮกเซนลงไปจึงเกิดปฏิกิริยาได้ทันที ดังสมการ

