

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานฉบับสมบูรณ์ ทุนอุดหนุนโครงการวิจัย ปี 2540

การศึกษาสมบัติและกลไกของซีโอไลต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาของ  
ไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว



RCH  
TN  
948  
Z4  
๓๒๕๘๘

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 34408  
วัน, เดือน, ปี..... 1 พ.ย. 2542

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2540

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# การศึกษาสมบัติและกลไกของซีโอไลต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ รวมทั้งกลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว โดยทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) ชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Layer) ออสฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Amorphous) และไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), และเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) จากการวิเคราะห์พบว่าสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบอยู่ในโครงสร้างได้

สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถศึกษาได้โดย นำมาใช้ในการเตรียมไซโคลเฮกซานอล และไซโคลเฮกซาโนน จากปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) พบว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ประสิทธิภาพดีที่สุด ส่วนชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Layer) นั้นพบว่าไม่มีสมบัติในการเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้เมื่อทำการออกซิเดชันโดยใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลาย พบว่าสาร ตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาได้น้อยกว่าการออกซิเดชันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย

## Abstract

In this research, catalytic properties of titanium containing zeolites and mechanistic study for the oxidation of saturated hydrocarbon were investigated. Titanium Beta (Ti-Beta), Titanioaluminosilicate Layer, Titanioaluminosilicate Amorphous and Titaniumsilicalite (TS-1) were first synthesized and characterized by X-Ray Powder Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier Transformed Infrared Spectrometer.

Catalytic activity of the titanium containing zeolite was evaluated by oxidation of cyclohexane with hydrogenperoxide to give cyclohexanol and cyclohexanone. The products were analyzed by gas chromatography. It was evidenced by catalytic results that Titanium Beta zeolite possesses a relatively high activity for cyclohexane oxidation, as compared to other catalysts. However, Titanioaluminosilicate Layer cannot be used as a catalyst for this reaction. In addition, cyclohexane conversion in the presence of methylethylketone (MEK), appeared to be lower than that without solvent.

## กิติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง ทางผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ คุณวีระชัย จิตรานวัฒน์กุล , คุณสุรีย์ ตัญญาปัญญาชน และ คุณมยุรี นิตการุณ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ ดร.ไพศาล เสดะสุวรรณ ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจวิเคราะห์ซีโอไลต์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ขอขอบคุณ รศ.กัลณกา สาทิตธาดา หัวหน้าศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ได้ให้ความกรุณาในการตรวจสอบซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาเอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผู้วิจัย

# สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	3
ซีโอไลต์	3
โครงสร้างของซีโอไลต์	3
การสังเคราะห์ซีโอไลต์	6
ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์	7
สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์	7
สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์	8
วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype)	10
ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	13
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)	13
ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิติกาไลต์ (TS-1)	15
การนำซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	
ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	17
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	19
3.1 สารเคมี	19
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	20
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	21
3.4 วิธีการวิจัย	22
3.4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	22
- การเตรียมเทมเพลตอินทรีย์	22
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)	23
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิติกาไลต์ (TS-1)	24
- การเตรียมอสัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanoaluminosilicate Amorphous)	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
- การเตรียมชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Amorphous)	26
- การเผาไล่สารประกอบแอมเฟลทอนินทรีย์ออกจากกรูพรูนของซีโอไลต์ (calcine)	27
- การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ	28
3.4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	28
- ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	28
- ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	29
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์	30
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	30
- การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction , XRD)	30
- การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron Microscope , SEM )	36
- การวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (FT-IR)	38
4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	39
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	46
เอกสารอ้างอิง	48

## บทที่ 1

### บทนำ

#### ที่มา และความสำคัญของงานวิจัย

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีออกซิเจน (Oxygenate Compound) เช่น แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน และ กรดคาร์บอกซิลิก ปฏิกิริยาออกซิเดชันส่วนใหญ่จะใช้อากาศและออกซิเจนเป็นตัวออก-ซิไดซ์ เนื่องจากในระบบมีทั้งเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์อยู่ร่วมกัน และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงสามารถเกิดการระเบิดซึ่งเป็นอันตรายอย่างยิ่ง

ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำซีโอไลต์เข้ามาใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เนื่องจากในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เราสามารถใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ซึ่งจะลดความร้อนของปฏิกิริยาลงได้ นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังมีขนาดของรูพรุนจุลภาคที่เท่ากัน ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเฉพาะเจาะจงมากขึ้น

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบสองชนิดด้วยกัน ได้แก่ ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) และไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เพื่อทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และผลของขนาดรูพรุนจุลภาคที่ต่างกันต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน ไปเป็น ไซโคลเฮกซาโนน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไซโคลเฮกเซนออกซิมเพื่อใช้ในการผลิตไนลอน-6 ต่อไป

#### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
3. เพื่อศึกษาผลของขนาดรูพรุนจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
4. เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. เป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ
3. ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของตัวทำละลาย และ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

## ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ
2. ศึกษาถึงประสิทธิภาพ และ เปรียบเทียบขนาดของรูพรุนจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซน ไปเป็น ไซโคลเฮกซาโนน
3. ศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎี และ หลักการที่เกี่ยวข้อง

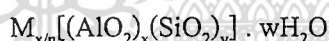
#### ซีโอไลต์ (Zeolite)

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

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

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 ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์อาจไม่มีลูมิเนียมอยู่ภายในเลยก็ได้ เช่น พวกซิลิกาไลต์ (silicalite)

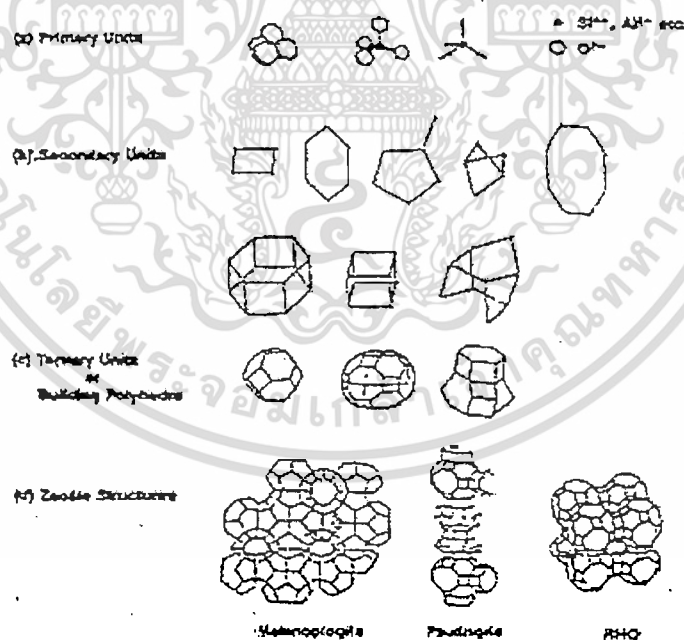
#### โครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure)

การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building block หรือ Primary unit) ดังรูปที่ 2-1a ซึ่งมีลักษณะเป็นเตทราฮีดรอล (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอน 1 อะตอม โครงสร้างปฐมภูมิจะมีการเชื่อมโยงกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้ง 4 อะตอม เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units หรือ sbus) ดังรูปที่ 2-1b โครงสร้างทุติยภูมิสามารถมีการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยตนเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า. ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

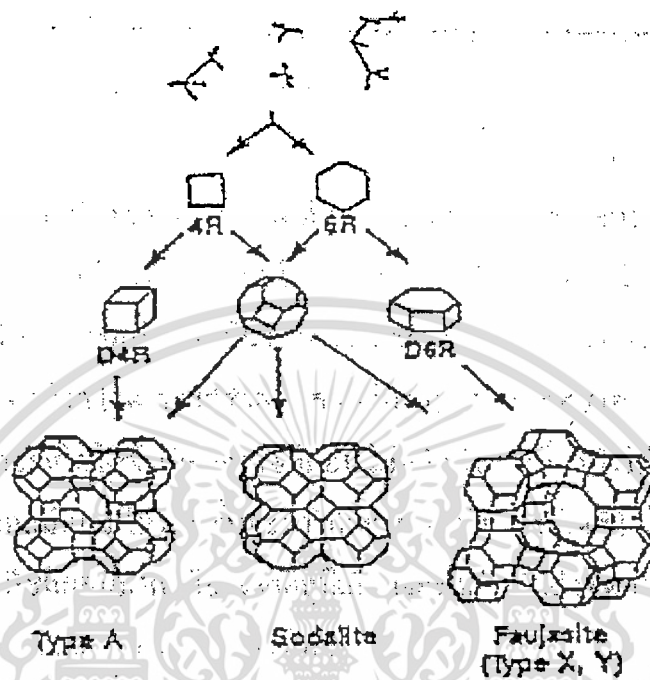
เรียกว่าโครงสร้าง ตติยภูมิ (Tertiary building unit หรือ Polyhedra) ดังรูปที่ 2-1c และโครงสร้าง ตติยภูมินี้สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงร่างผลึกของซิลิโกลด์ที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 2-1d

การเชื่อมต่อกันของ sbus ในลักษณะแตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงสร้าง ซิลิโกลด์ที่แตกต่างกันหลาย ๆ ชนิด (ดังรูปที่ 2-2) เมื่อนำธาตุชนิดอื่นเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมจะทำให้โครงสร้างของซิลิโกลด์มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เช่น การนำไทเทเนียมอะตอมเข้าแทนที่ซิลิกอนอะตอม แต่การนำอะตอมอื่นเข้าไปแทนที่นี้จะมีข้อควรระวัง คือ จะต้องไม่ทำให้เกิดความเค้นในโครงสร้างมากเกินไป และต้องทำให้โครงร่างผลึกมีประจุเป็นกลาง เช่น ใน  $[\text{SiO}_2]_n$  แต่ถ้าทำการแทนที่ซิลิกอนอะตอม ( $\text{Si}^{4+}$ ) ด้วยอะลูมิเนียมอะตอม ( $\text{Al}^{3+}$ ) จะส่งผลให้มีประจุลบเหลืออยู่ 1 ประจุในโครงร่างผลึก ซึ่งสามารถสมดุลประจุโดยไอออนประจุบวกที่ไม่ได้อยู่บนโครงร่างผลึก (Non framework cation) เช่น ไอออนบวกของโซเดียม (Sodium cation) หรือ โพแทสเซียม (Potassium cation) หรือ ซีเซียม (Cesium cation) ซึ่งไอออนประจุบวกต่าง ๆ เหล่านี้จะอยู่ในโพรงหรือช่องว่างรูพรุนของซิลิโกลด์ เนื่องจากไอออนบวกเหล่านี้จะไม่เกิดพันธะที่แข็งแรงบนโครงร่างผลึกซิลิโกลด์ ดังนั้นจึงเคลื่อนที่และสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกอื่น ๆ ได้



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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2-2 แสดงลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ A , Sodalite และ Faujasite

ในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ จะมีทั้งช่องว่างที่เชื่อมต่อกัน ซึ่งจะมีไอออนประจุบวกและโมเลกุลของน้ำอยู่ในโพรงช่องว่างนี้ ธรรมชาติของช่องว่างและโพรงที่เชื่อมต่อกันในซีโอไลต์ที่ถูกได้น้ำออกหมดแล้ว จะเป็นตัวการสำคัญในการกำหนดสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของซีโอไลต์ ในการแลกเปลี่ยนไอออนและดูดซับสาร

ลักษณะของน้ำในผลึกของซีโอไลต์จะแปรผันกับขนาดของที่ว่างภายในโพรงของโครงสร้างผลึก ซึ่งปกติมีน้ำมากถึง 50% ของปริมาตรผลึกทั้งหมด เมื่อทำการไล่น้ำออกจากผลึกซีโอไลต์ ก็จะได้ช่องว่างที่สามารถบรรจุโมเลกุลของสารชนิดอื่นเข้าไปได้

สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงสร้างผลึกซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับ

1. ลักษณะของโครงสร้างของ โมเลกุลของซีโอไลต์เช่น
  - ขนาดของรูพรุนหรือโพรง
  - รูปร่างของรูพรุนหรือโพรง
2. จำนวนและธรรมชาติของไอออนประจุบวกที่อยู่ในโพรงของโครงสร้างผลึก ซีโอไลต์

## การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดของซีโอไลต์ ได้แก่

### 1. อัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน และ อลูมิเนียม

อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอลูมิเนียมมีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีอลูมิเนียมมากการเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดขึ้นได้เร็วเนื่องจากอลูมิเนียมมีความสามารถในการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้สูงเพราะอลูมิเนียมเป็นส่วนที่มีขั้ว ดังนั้นถ้าซิลิกอนเพิ่มมากขึ้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดที่มีอลูมิเนียมสูงจะทำให้เวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์เกิดได้ช้าลง ส่วนในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนมาก การเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดได้ช้าเนื่องจากซิลิกอนไม่มีตัวที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวเป็นผลึก ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนมากถ้าเพิ่มอลูมิเนียมให้มากขึ้นจะทำให้ระยะเวลาในการเกิดซีโอไลต์เกิดได้ช้าลง เนื่องจากอลูมิเนียมจะทำตัวเป็นตัวขัดขวางการตกผลึกของซิลิกอน เป็นการเพิ่มความไม่บริสุทธิ์ให้แก่ซิลิกอน

### 2. pH

ซิลิกอนสามารถละลายได้ดีที่ pH ของสารละลายสูง ๆ ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ จึงต้องใช้สารละลายที่มี pH สูงในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เพราะจะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายออกมาเป็นสารละลายได้ดี เมื่อซิลิกอนละลายออกมาเป็นสารละลายก็จะเกิดการตกผลึกของซีโอไลต์ทำให้เกิดซีโอไลต์ขึ้น แต่สารละลายต้องไม่มี pH สูงเกินไปที่ทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในรูปสารละลายไม่สามารถตกผลึกกลายเป็นซีโอไลต์

### 3. เหมเพลท

เหมเพลทจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดได้แก่

– เหมเพลทอนินทรีย์ จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างและรูปร่างของ secondary building unit , unit cell และ โครงสร้างของซีโอไลต์ เนื่องจากเหมเพลทอนินทรีย์ชนิดต่าง ๆ จะมีความเฉพาะกับ secondary building unit , unit cell และ โครงสร้างของซีโอไลต์ ที่ต่างชนิดกันไป

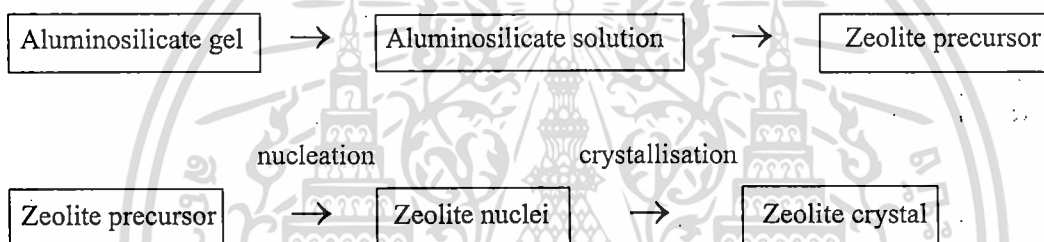
– เหมเพลทอินทรีย์ เป็นตัวช่วยให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ในสถานะที่ pH ต่ำลง และเหมเพลทอินทรีย์ยังเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ที่จะเกิดขึ้นด้วย

### 4. อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ถ้าใช้อุณหภูมิสูงความสามารถในการเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำ และระยะเวลาในการสังเคราะห์ถ้าระยะเวลาในการตกผลึกมีมากก็จะทำให้ได้ผลึกของซีโอไลต์ที่ใหญ่

## ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์

การเกิดซีโอไลต์เริ่มจากสารประกอบของซิลิกอนและอลูมิเนียมที่อยู่ในสภาวะของแข็ง ละลายกลายเป็นสารละลายหรือเจล ในการที่ซิลิกอนจะละลายออกมาเป็นสารละลายได้จะต้องใช้ pH สูง จากนั้นซิลิกอนหรืออลูมิเนียมที่เป็นสารละลายซึ่งมีความไม่เสถียรจะจับตัวเป็น โครงสร้างที่เสถียรที่สุดเท่าที่จะทำได้ซึ่งเป็น ลีโอซีโอไลต์ (precursor) ของซีโอไลต์ (secondary building unit รูป ร้างต่าง ๆ ) จากนั้น ลีโอซีโอไลต์ (precursor) จะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์เล็ก ๆ ซึ่ง นิวเคลียสของซีโอไลต์ เหล่านี้จะประกอบไปด้วย unit cell ของซีโอไลต์ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนซีโอ ไลต์ที่จะสังเคราะห์ทุกอย่างแต่มีขนาดเล็ก จากนั้นจะเป็นช่วงที่เกิดการโตของผลึกทำให้ผลึกของ ซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้น



## สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyse) ทั้งนี้เนื่อง จากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสม กล่าวคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ต้องเหมาะสมกับประเภทของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซีโอไลต์เป็นตัว เร่งปฏิกิริยาที่สามารถปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมกับชนิดการเกิดปฏิกิริยาได้หลายประเภทจึงเหมาะ กับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีตำแหน่งที่ว่างไว (active site) บนพื้นผิวมาก และสารตั้งต้นที่ใช้ทำ ปฏิกิริยาสามารถเข้าไปถึงตำแหน่งที่ว่างไว (active site) ได้มากที่สุด ซึ่งซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวที่ใช้ทำ ปฏิกิริยาได้มาก เนื่องจากมีลักษณะเป็นรูพรุน
3. มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความดัน
4. มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

จะเห็นว่าเราสามารถนำซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย

## สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

1. สมบัติความทนต่อความร้อน (Thermal Stability) , ความชื้น (Hydrothermal Stability) และ สารเคมี (Chemical Stability)

เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ (3 - dimentional network) จึงทำให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง และยังมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก (จะมีความแข็งแรงกว่ารูพรุนขนาดใหญ่) ทำให้ซีโอไลต์มีความทนทานต่อความดันและอุณหภูมิ ซีโอไลต์ที่มีซิลิกาในโครงสร้างมากจะมีความทนทานต่อกรด ส่วนซีโอไลต์ที่มีอลูมินามากจะมีความทนทานต่อเบส ดังนั้นซีโอไลต์จึงมีความทนต่อสารเคมี (Chemical stability) สูง

### 2. พื้นที่ผิว (surface area)

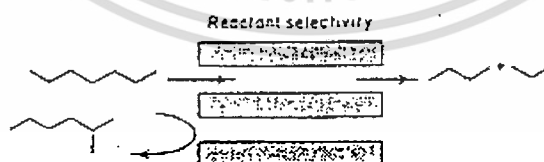
ความมีรูพรุนของซีโอไลต์ (Porosity) ทำให้ซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้มาก

### 3. ทำหน้าที่เป็นปฏิกรณ์เคมีระดับโมเลกุล (Molecular reactor)

เนื่องจากซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporosity) และ โมเลกุลมีขนาดเล็ก ทำให้โมเลกุล ตัวหนึ่ง ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ดังนั้นรูพรุนของซีโอไลต์จึงเปรียบเสมือนเป็นปฏิกรณ์เคมีระดับโมเลกุล

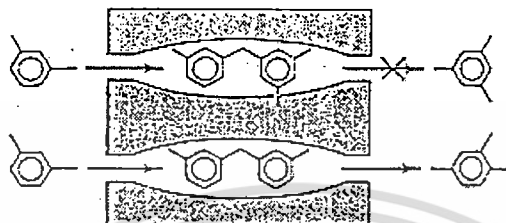
### 4. กำหนดความเฉพาะเจาะจง (Shape Selectivity)

ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถกำหนดความเฉพาะเจาะจงของผลิตภัณฑ์ได้โดย (1.) ความเฉพาะเจาะจงของสารตั้งต้น (Reactant Shape Selectivity) เราสามารถกำหนดหรือเลือกชนิดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาในซีโอไลต์ได้ โดยเลือกขนาดของรูพรุนให้มีความเหมาะสมกับสารที่ต้องการให้เข้าทำปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลอัลเคน

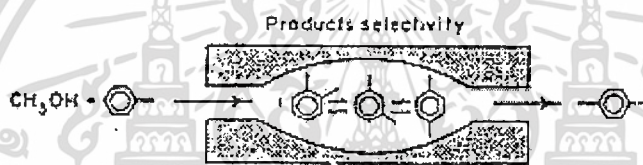


เราสามารถเลือกให้เฉพาะนอร์มัลอัลเคนเข้าทำปฏิกิริยาเท่านั้น

(2.) ความเฉพาะเจาะจงของสารมัธยันต์ (Intermediate Shape Selectivity) ซีโอไลต์จะเลือกให้มีการเกิดปฏิกิริยาที่ผ่านสารมัธยันต์ (Intermediate) ที่เหมาะสมกับรูพรุนของมันเท่านั้น เช่น xylene disproportionation



(3.) ความเฉพาะเจาะจงของผลิตภัณฑ์ (Product Shape Selectivity) ซีโอไลต์จะยอมให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเหมาะสมผ่านออกมา เนื่องจากผลของขนาดรูพรุน เช่น p-xylene production



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials)

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) คือ วัสดุพอร์รอนจุลภาคที่มีโครงสร้างเหมือนซีโอไลต์ แต่แตกต่างกันที่องค์ประกอบทางเคมี โดย วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) จะมีออกไซด์ (oxide) ของธาตุชนิดอื่น ๆ รวมอยู่ในโครงสร้าง (Framework) เช่น โบรอน (B) , แกลเลียม (Ga) , เหล็ก (Fe) , เจอร์มาเนียม (Ge) และ โครเมียม (Cr) เป็นต้น การที่ภายในโครงสร้างของ วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) มีธาตุชนิดอื่นรวมอยู่ด้วยนั้น จะทำให้สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) มีสมบัติที่แตกต่างกันไป ถึงแม้ว่าจะมีโครงสร้างเป็นแบบเดียวกันก็ตาม

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) แบ่งออกเป็นชนิดต่างๆ ได้ดังนี้ :

### 1. Metallosilicates

เป็นวัสดุที่เกิดจากธาตุวาเลนซ์สาม (Trivalent) ชนิดอื่นนอกเหนือจาก อลูมิเนียม (Al) เช่น โบรอน (B) , แกลเลียม (Ga) ฯลฯ กับซิลิกามารวมกันเป็นโครงสร้าง (Framework) ทำให้โครงสร้างที่เกิดมีความเป็นขั้ว , ความแรงของกรดและเบสแตกต่างกันไป Metallosilicate ที่ได้อาจมีสมบัติในการออกซิเดชัน หรือรีดักชันได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุที่นำมาแทนที่อลูมิเนียม

### 2. Metalloaluminates

เป็นวัสดุที่เกิดจากธาตุวาเลนซ์สี่ (Tetravalent) ชนิดอื่นนอกเหนือจาก ซิลิกอน (Si) ซึ่ง Metalloaluminate สามารถเกิดได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากต้องมีแคทไอออนมาดุลประจุเป็นจำนวนมาก ไม่เสถียรต่อความชื้น และโลหะวาเลนซ์สี่ (Tetravalent) ในธรรมชาติมีค่อนข้างน้อย ธาตุที่สามารถรวมกับอลูมิเนียมแล้วเกิดเป็นโครงสร้าง (Framework) ได้แก่ ไทเทเนียม (Ti)

### 3. Aluminophosphates

- Aluminium-phosphorus-oxygen framework (AlPO<sub>4</sub>s)

Aluminophosphates เป็นโครงสร้าง ทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ของ PO<sub>4</sub> กับ AlO<sub>4</sub> ในปริมาณที่เท่าๆกัน ซึ่งประจุบวกของ PO<sub>4</sub> จะไปดุลประจุลบของ AlO<sub>4</sub> จึงทำให้ภายในโครงสร้างไม่ต้องมีแคทไอออน (cation) มาดุลประจุ จึงทำให้ไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ได้

ตารางที่ 2-1 แสดงชนิดของ โครงสร้างของ  $\text{AlPO}_4$ <sup>1</sup>

Number	Structure type	Porosity	Pore size (nm)	Saturation $\text{H}_2\text{O}$ capacity ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
Structure julyly determined				
5	Novel	Large	0.80	0.31
11	Novel	Medium	0.60	0.16
14	Novel	Small	0.40	0.19
15	Leucophosphate	-	-	-
16	Zuynite	Very small	0.30	0.30
17	Erionite	Small	0.43	0.28
20	Sodalite	Very small	0.30	0.24
25	Novel	Very small	0.30	0.17
46	Novel	-	-	-
Structures inferred from X-ray power patterns				
37	Faujasite	Large	0.80	0.35
34	Chabazite	Small	0.43	0.30
35	Levynite	Small	0.43	0.30
42	[A]	Small	0.43	0.30
43	Gismondine	Small	0.43	0.34
44	Chabazite	Small	0.43	0.3-0.34
47	Chabazite	Small	0.43	0.3-0.34
Unknown structures				
36	Novel	Large	0.80	0.31
40	Novel	Large	0.70	0.33
31	Novel	Medium	0.65	0.17
41	Novel	Medium	0.60	0.22
18	Novel	Small	0.43	0.35
26	Novel	Small	0.43	0.23
33	Novel	Small	0.40	0.23
39	Novel	Small	0.40	0.23
28	Novel	Very small	0.30	0.21

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

SAPOs มีส่วนประกอบคล้ายกับ  $\text{AlPO}_4$ s แต่โครงสร้างของ SAPOs จะประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด คือ ซิลิกอน(Si) , อลูมิเนียม(Al) และ ฟอสฟอรัส(P) ปริมาณของฟอสฟอรัสจะมีปริมาณน้อยกว่าอลูมิเนียม ทำให้เกิดเป็นประจุลบเกิดขึ้น จึงทำให้ SAPOs ต้องมีแคทไอออนมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ดังนั้น SAPOs จึงมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน(Ion exchange)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SAPOs ที่มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกับ  $AlPO_4$ s จะใช้ชื่อเหมือนกัน เช่น SAPO-5 จะมีโครงสร้างเหมือน  $AlPO_4$ -5

**ตารางที่ 2-2 แสดงชนิดโครงสร้างของ SAPO<sup>1</sup>**

Number	Structure type
40	Novel
41	Novel
34,44	Chabazite
35	Levynite
37	Faujasite
42	A
17	Erionite
20	Sodalite
5,11,16,31	$AlPO_4$

- Metal-aluminium-phosphorus-oxygen framework (MeAPOs)

MeAPOs เกิดจากโลหะอื่น ๆ ร่วมกับ อลูมิเนียม และ ฟอสฟอรัส เกิดเป็นโครงสร้าง ทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) โลหะที่สามารถเกิดเป็นโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ได้ ได้แก่ โคบอล (Co) , เหล็ก (Fe) , แมงกานีส (Mn) และ สังกะสี (Zn) โดยปริมาณโลหะที่เกิดเป็น MeAPOs มีได้ตั้งแต่ 0-40% ของอลูมิเนียมทั้งหมด โครงสร้างของ MeAPOs จะเหมือนกับ  $AlPO_4$  และ SAPO

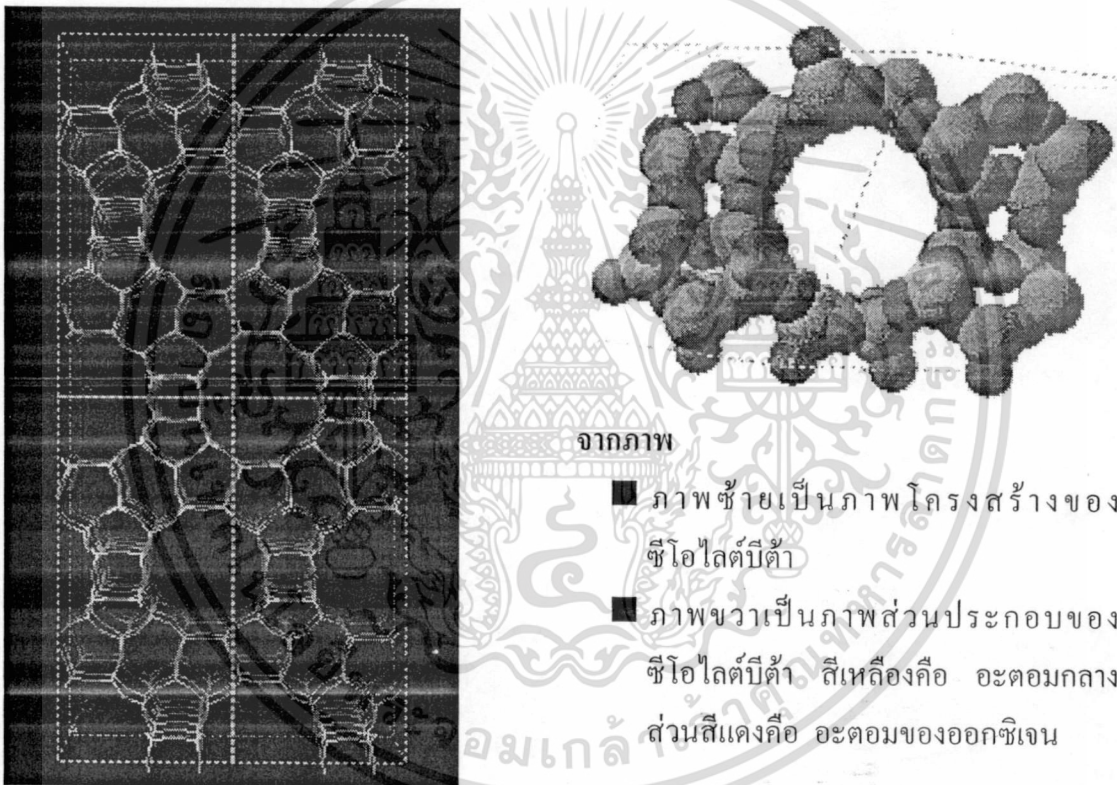
- Metal-aluminium-phosphorus-silicon-oxygen frameworks (MeAPSOs)

MeAPSOs ประกอบด้วยโลหะอื่น ๆ , อลูมิเนียม , ฟอสฟอรัส และซิลิกอน รวมกันเป็นโครงสร้าง (framework) ทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) โดยโครงสร้างของ MeASPOs ที่มีการศึกษาโครงสร้างอย่างแน่นอน ได้แก่ CoAPSOs ดังรูป

## ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

### ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta )

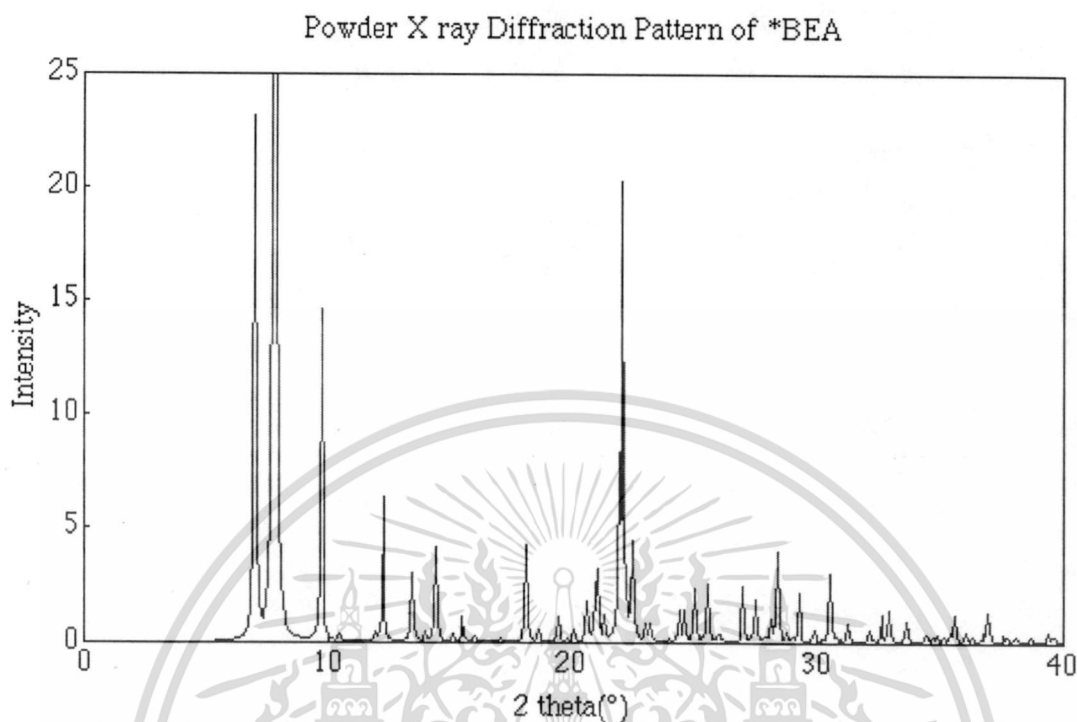
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้าเป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเหมือนกับซีโอไลต์บีต้าแต่ภายในโครงสร้าง (framework) ประกอบด้วยไทเทเนียมอยู่ภายในโครงสร้าง โครงสร้างของซีโอไลต์บีต้าเป็นแบบระบบเปิด 3 ทิศทาง (3-dimensional system) แบบท่อ (channel structure) รูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์บีต้าเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ (12 T-ring or large pore) มีขนาด  $0.76 \times 0.64$  nm ซีโอไลต์บีต้ามีโครงสร้างและส่วนประกอบ แสดงได้ดังรูปที่ 2-3



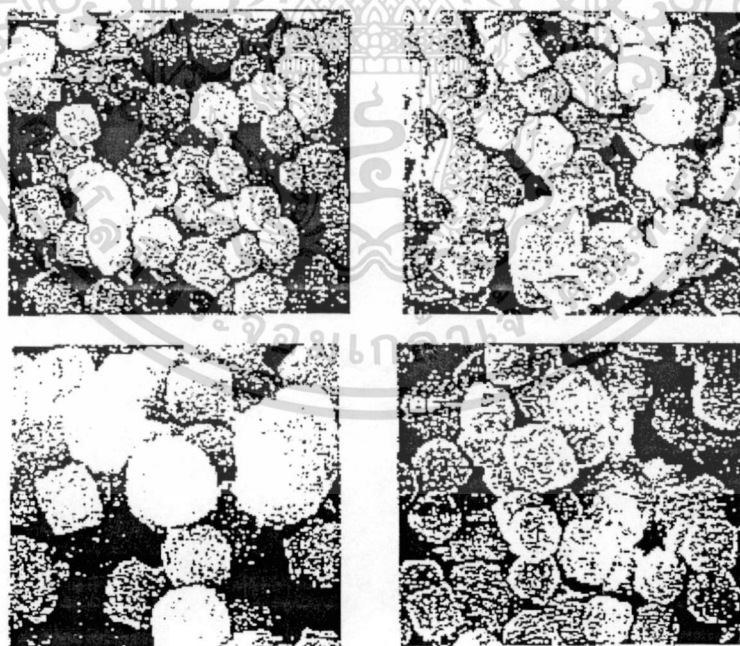
รูปที่ 2-3 แสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์บีต้า

จาก X-ray diffraction pattern ของซีโอไลต์บีต้า จะเห็นว่าพีคที่เกิดขึ้นจะเห็นได้เด่นชัดที่  $2\theta$  เท่ากับ 6.98 , 7.74 , 9.68 และ 22.11 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์บีต้าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ แสดงได้ดังรูปที่ 2-4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2-4 แสดง X-ray diffraction pattern ของซีโอไลต์บีต้า



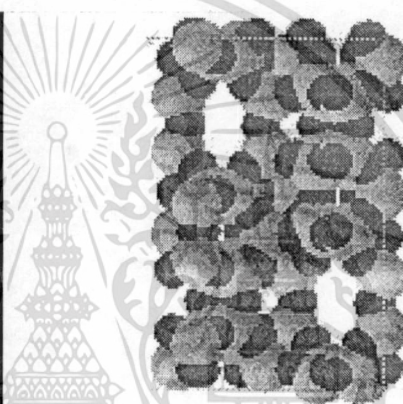
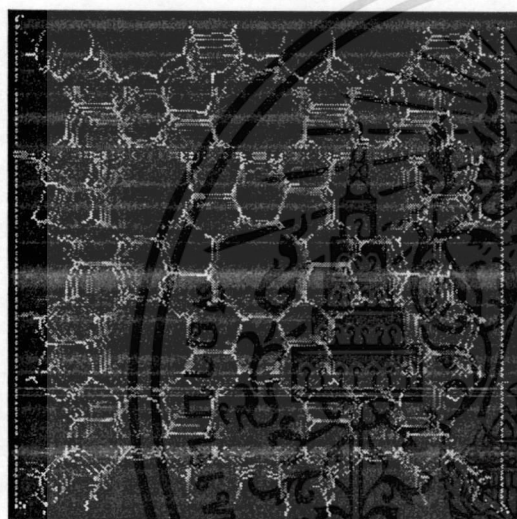
รูปที่ 2-5 เป็นรูปของผลึกของซีโอไลต์บีต้า ซึ่งผลึกของซีโอไลต์บีต้าจะมีรูปร่างค่อนข้าง

กลม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ซีโอไลต์ ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (Titaniumsilicalite Zeolite)

ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยไทเทเนียมอยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีรูปร่างโครงสร้างเหมือนกับ ซิลิกาไลต์ (silicalite) หรือ ZSM-5 (MFI Structure) มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ (channel structure) ซึ่งเป็นท่อที่ตัดกัน 2 ทิศทาง (interconnecting channels) ด้านหนึ่งจะเป็นท่อกลมตรงและอีกด้านหนึ่งจะเป็นท่อกดซึ่งเป็นวงรีแสดงได้ดังรูปที่ 2-6 ขนาดของรูพรุนจุลภาคของ ZSM-5 เป็นรูพรุนจุลภาคขนาดกลาง (10 T-ring or medium pore) มีขนาด  $0.56 \times 0.53$  nm

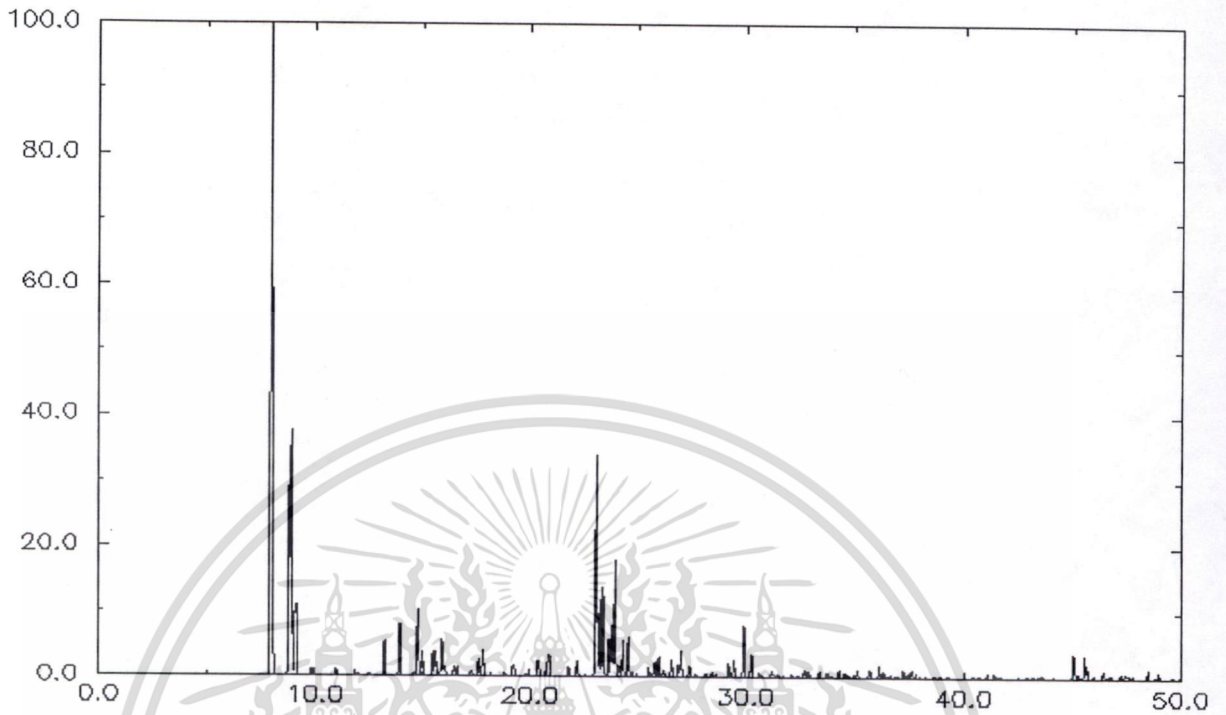


จากภาพ

- ภาพซ้ายเป็นภาพโครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5
- ภาพขวาเป็นภาพส่วนประกอบของซีโอไลต์ ZSM-5 สีเหลืองคือ อะตอมกลางส่วนสีแดงคือ อะตอมของออกซิเจน

รูปที่ 2-6 แสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์ ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2-7 แสดง X-ray diffraction pattern ของ ZSM-5

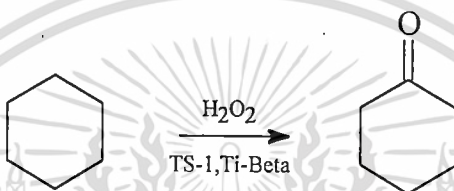


รูปที่ 2-8 แสดงรูปร่างของผลึกของ ZSM-5

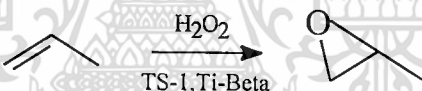
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การนำซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

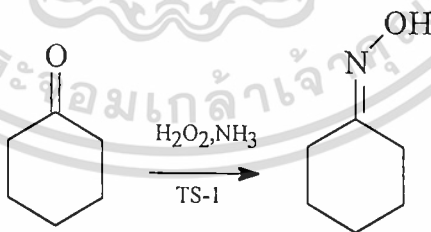
สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม คือ สมบัติในการออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยการนำซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียมไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันสารต่าง ๆ มากมาย เช่น การออกซิเดชัน ไซโคลเฮกเซน ไปเป็น ไซโคลเฮกซาโนน โดยใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งใช้ไทเทเนียมซิลิกาไลต์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



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



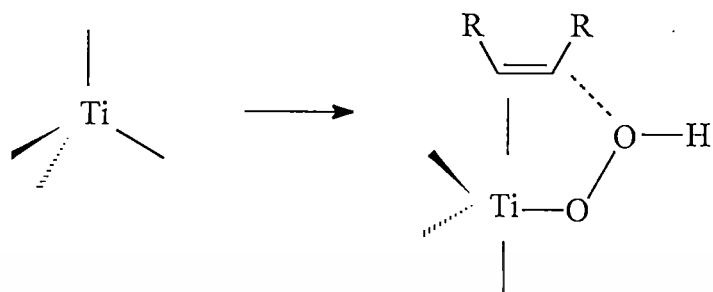
หรือ การทำแอมมอกซิเมชันไซโคลเฮกซาโนน ไปเป็น ไซโคลเฮกเซนออกซิม โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



สมบัติในการออกซิเดชันของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม เป็นผลมาจากไทเทเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผ่านสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไทเทเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (หรือเปอร์ออกไซด์ที่ใช้) กับ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่าง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน



จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอย่างมาก เพราะทำให้สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ด้วยสถานะที่ไม่เป็นอันตราย และ ปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การดำเนินการและผลการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. Amberlite IRA 400 (Sigma)
2. เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr,  $C_8H_{20}BrN$ )
3. เตตระเอทิลอโทไททานเนต ( $C_8H_{20}O_4Ti$ )
4. เตตระเอทอกซิไซเลน ( $C_8H_{20}O_4Si$ )
5. เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr,  $C_{12}H_{28}BrN$ )
6. ซิลิกอนออกไซด์ (Fume  $SiO_2$ )
7. อลูมิเนียมไนเตรท ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )
8. เมทานอล ( $CH_3OH$ )
9. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $NH_4OH$ )
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $NaOH$ )
11. น้ำปราศจากไอออน (deionised water)
12. เมทิลเอทิลคีโตน ( $CH_3COCH_2CH_3$ )
13. ไซโคลเฮกเซน ( $C_6H_{12}$ )
14. ไซโคลเฮกซาโนน ( $C_6H_{10}O$ )
15. ไซโคลเฮกซานอล ( $C_6H_{10}OH$ )
16. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ )
17. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (KHP,  $KHC_8H_8O_2$ )
18. ฟีนอล์ฟทาเลิน (Phenophthalene)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ภาชนะตั้งเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
2. เครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน
3. ตู้อบ (50-200°C)
4. เตาเผา
5. เครื่องชั่ง
6. ซ้อนตักสาร
7. ปีกเกอร์พลาสติก
8. ขวดวัดปริมาตร 250 ml
9. ขวดวัดปริมาตร 100 ml
10. บิวเรต 50 ml
11. หลอดหยด
12. เทอร์โมมิเตอร์
13. กระจกนาฬิกา
14. magnetic stirrer
15. ชุดกรองลดความดัน
16. กระจกทรงเบอร์ 1
17. กระจกตวง
18. เครื่องชั่งน้ำหนัก
19. ขวดพลาสติกสำหรับบรรจุตัวอย่าง
20. ภาชนะบรรจุตัวอย่าง (vial)
21. เครื่อง X-ray powder diffractometer (XRD)
22. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)
23. เครื่อง ก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)
24. เครื่อง X-ray fluorescence (XRF)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 ขั้นตอนการวิจัย

ขั้นตอนการวิจัยแบ่งเป็น 2 ส่วนดังนี้

#### 1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

- การเตรียมเทมเพลตอินทรีย์
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิติกาไลต์ (TS-1)
- การเตรียมอสัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต ( Titanoaluminosilicate

Amorphous)

- การเตรียมชั้นผลึกไททานอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanoaluminosilicate Layer)
- การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcine)
- การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

#### 2. การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชัน

- ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) ซีโอไลต์

ไทเทเนียมซิติกาไลต์(TS-1) ออสัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต ( Titanoaluminosilicate Amorphous) ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ชั้นผลึกไททานอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanoaluminosilicate Layer)

### 3.4 วิธีกรวจัย

#### 3.4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

##### การเตรียมเทมเพลตอินทรีย์

(1.) การเตรียมคอลลัมน์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน

\* นำเรซิน Amberlite IRA 400 แห้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร เป็นเวลา 10 นาที

\* นำเรซินที่ได้ไปแห้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร เป็นเวลา 1 วัน

\* ทำการล้างเรซินด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง (pH 7)

\* กรองเรซินด้วยชุดกรองลดความดัน

\* ชั่งน้ำหนักเรซินที่ให้ผู้ทราบน้ำหนักที่แน่นอนของเรซินแล้วบรรจุเรซินลงในคอลลัมน์ที่เตรียมไว้โดยเรซินจะแช่อยู่ในน้ำที่ปราศจากไอออน

(2.) การหาค่าความจุของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

\* นำเรซินมาแห้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมล/ลิตร เป็นเวลา 1 วัน หลังจากนั้นทำการล้างเรซินด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมี pH เป็น 7

\* กรองเรซินที่ได้โดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ

\* ชั่งเรซินที่ขึ้น 5 กรัม ใส่ลงในสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์เข้มข้น 1 โมล/ลิตร 25 มิลลิตร (ให้ปริมาณของสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์มีปริมาณมากเกินพอที่จะแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซิน)

\* หยดอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาเลอินลงในสารละลาย สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีชมพู

\* ทำการไตเตรทสารละลายที่ได้ด้วยสารละลาย KHP 0.1 โมล/ลิตร จนสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายใส

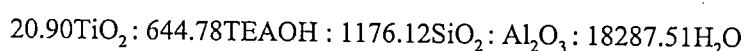
\* หาปริมาณ  $\text{OH}^-$  ที่ไตเตรทได้ในรูป โมลของ  $\text{OH}^-$  / 100 กรัมเรซิน

## (3.) การเตรียมเทมเพลตตระกูลเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

- \* ชั่ง TEABr จำนวน 28 กรัม ละลายด้วยเมทานอล (ใช้ปริมาณเมทานอล เพียงเล็กน้อย)
- \* ล้างเรซินในคอลัมน์ด้วยเมทานอล 2 ครั้ง
- \* นำสารละลาย TEABr ผ่านเรซินอย่างช้าๆ จนหมด
- \* ล้างเรซินจนเป็นกลางด้วยเมทานอล (pH 7)
- \* นำสารละลาย TEAOH ที่ได้ไปกลั่นเพื่อแยกตัวทำละลายออก โดยใช้ชุดกลั่นสุญญากาศ จนกระทั่งตัวทำละลายเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ระเหยหมด
- \* นำสารละลาย TEAOH ที่ได้เก็บไว้ในตู้เย็น จะเกิดผลึกของ TEAOH

## (4.) การหาความเข้มข้นของเทมเพลตอินทรีย์ (TEAOH)

- \* ชั่งผลึก TEAOH ให้ได้น้ำหนักแน่นอน มาละลายน้ำกลั่น โดยใช้ปริมาณ น้ำกลั่นให้น้อยที่สุด เพื่อให้ได้สารละลาย TEAOH ที่มีความเข้มข้นมากที่สุด
- \* ปิเปตสารละลาย TEAOH 1 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- \* ปิเปตสารละลาย TEAOH 10 มิลลิลิตร เติมอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด
- \* ทำการไตเตรทด้วยสารละลาย KHP เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
- \* ทำการไตเตรท 3 ครั้งเพื่อหาปริมาตรเฉลี่ยของ KHP ที่ใช้
- \* คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย TEAOH

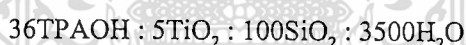
การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา(Ti-Beta)

- \* ชั่งสารละลายเทมเพลตตระกูลเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( TEAOH ) เข้มข้น 22.4%หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 ml
- \* นำบีกเกอร์วางบนเครื่อง stirrer และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการปั่นกวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- \* เติมสารละลายเตตระเอทิลอโทไททานต ( $Ti(OC_2H_5)_4$ ) 0.36 กรัม
- \* ค่อยๆ เติม  $SiO_2$  (fume) 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ  $20\text{ }^{\circ}C$  จนกระทั่งเกิดเป็นเจลใส ประมาณ 5 นาที
- \* เติมอลูมิเนียมไนเตรท ( $Al(NO_3)_3$ ) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสารทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ประมาณ 2 นาที
- \* นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเทฟลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์ ความดันสูง
- \* นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ  $135\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 10 วัน
- \* หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- \* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วย น้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9 นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $60\text{ }^{\circ}C$  แล้วเก็บสารใส่ในขวดพลาสติก เพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

#### การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)



- \* ชั่งเทมเพลตเตตระพโรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) 3.8 กรัม และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.58 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 26.5 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวน ตลอดเวลาโดยใช้เครื่อง stirrer
- \* เติม  $Si(OEt)_4$  ลงในสารละลายที่ได้จำนวน 8.27 กรัม และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง
- \* เติม  $Ti(OEt)_4$  จำนวน 0.45 กรัม ลงในสารละลาย และทำการปั่นกวนจน ได้สารละลายใส
- \* นำสารละลายใสที่ได้เทใส่ในถ้วยเทฟลอน ปิดฝาให้สนิท นำใส่ใน ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- \* นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- \* หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

\* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่อง กรองสุญญากาศ และล้างด้วย น้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9

นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นเก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการ ศึกษาต่อไป

การเตรียม ออสซิลานไททานอลูมิเนียมโนซิลิเกต ( Titanoaluminosilicate Amorphous )

20.90TiO<sub>2</sub> : 644.78TEAOH : 1176.12SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 18287.51H<sub>2</sub>O

\* ชั่งเทมเพลตเตรอะทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( TEAOH ) เข้มข้น 22.4% หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 ml

\* นำบีกเกอร์วางบนเครื่อง stirrer และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการ ปั่นกวน

\* เติมน้ำละลายเตรอะทิลอโทไททานเนต (Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) 0.36 กรัม

\* ค่อยๆ เติมน้ำ SiO<sub>2</sub> (fume) 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ 20 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

\* เติมน้ำอลูมิเนียมไนเตรท ( Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสาร ทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน

\* นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเทฟลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์ ความดันสูง

\* นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 135 °C เป็นเวลา 5 วัน

\* หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

\* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วย น้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9

\* นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C

\* เก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

การเตรียม ชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Layer)

20.90TiO<sub>2</sub> : 644.78TEAOH : 1176.12SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 18287.51H<sub>2</sub>O

- \* ชั่งเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( TEAOH ) เข้มข้น 22.4%  
หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 ml
- \* นำบีกเกอร์วางบนเครื่อง stirrer และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการ  
ปั่นกวน
- \* เติมน้ำละลายเตตระเอทิลอโทไททานเนต (Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) 0.36 กรัม
- \* ค่อยๆ เติมน้ำ SiO<sub>2</sub> (fume) 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน  
เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ 20 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- \* เติมน้ำอลูมิเนียมไนเตรท ( Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสาร  
ทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน
- \* นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเพฟลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์  
ความดันสูง
- \* นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 135 °C เป็นเวลา 10 วัน
- \* หลังจากนั้นนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- \* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วย  
น้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9
- \* นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำ  
การศึกษาต่อไป

สูตรและแหล่งที่มาของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ แสดงได้ดังตารางที่ 3.1

Zeolite	Ti-Beta	TS-1	Amorphous	Layer
สูตรเจด	20.90TiO <sub>2</sub> :644.7 8TEAOH:1176. 12SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18287.51H <sub>2</sub> O	36TPAOH:5Ti O <sub>2</sub> :100 SiO <sub>2</sub> :3500H <sub>2</sub> O	20.90TiO <sub>2</sub> :644.7 8TEAOH:1176. 12SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18287.51H <sub>2</sub> O	20.90TiO <sub>2</sub> :644.7 8TEAOH:1176. 12SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18287.51H <sub>2</sub> O
แหล่งซิลิกา	fumed SiO <sub>2</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	fumed SiO <sub>2</sub>	fumed SiO <sub>2</sub>
แหล่งอลูมิเนียม	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)	-----	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)
แหล่งไทเทเนียม	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
เทมเพลต	TEAOH	TPAOH	TEAOH	TEAOH
อุณหภูมิ	135 °C	160 °C	135 °C	135 °C
เวลา	10 วัน	12 ชั่วโมง	5 วัน	10 วัน

ตารางที่ 3-1 แสดงส่วนประกอบของเจดและสภาวะที่ใช้ในการทดลอง

การเผาได้สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ออกจากกรูพุนของซีโอไลต์ (Calcine)

- \* นำใบแก้วบรรจุลงในคอลัมน์
- \* จากนั้นนำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เทลงในคอลัมน์ และนำใบแก้วปิดด้านบนของคอลัมน์
- \* นำคอลัมน์ที่เตรียมได้ใส่เตาเผา (furnace)
- \* ตั้งอุณหภูมิ 550°C โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2°C/นาที และมีอากาศเป็นตัวพาให้ความร้อน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- \* เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดการให้ความร้อนและทิ้งคอลัมน์ให้เย็น
- \* นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เก็บในภาชนะที่เตรียมไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

- \* การศึกษาลักษณะของผลึกโดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscopy)
- \* การศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยใช้ เทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)
- \* การศึกษาหาอัตราส่วนของ Si/Ti โดยใช้เครื่อง XRF แหล่งกำเนิดแสง  $\text{CuK}\alpha$

### 3.4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

#### ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1. การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลาย
  - \* ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ti-Beta จำนวน 0.38 กรัม ลงในขวดสามคอ ขนาด 25 มิลลิลิตร
  - \* เติมไซโคลเฮกเซนหนัก 3.7 กรัม และ ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตน (MEK) ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์อยู่
  - \* ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อไซโคลเฮกเซนเดือดทำการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% w/w) จำนวน 16.45 กรัม ลงในขวดสามคอ
  - \* ทำการเก็บตัวอย่าง (sampling) โดยใช้เข็มฉีดยาดูดสารออกมาแล้วกรองด้วยกระดาษกรอง ที่เวลา 0 , 5 , 10 , 20 , 45 , 60 , 120 , 240 , 360 และ 480 นาที ตามลำดับ เก็บใส่ขวดปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)
2. การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย
  - \* ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) จำนวน 0.26 กรัม ลงในขวดสามคอขนาด 25 มิลลิลิตร
  - \* เติมไซโคลเฮกเซนหนัก 79.80 กรัม ลงในขวดสามคอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์อยู่
  - \* ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อไซโคลเฮกเซนเดือดทำการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% w/w) จำนวน 15.58 กรัม ลงในขวดสามคอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำการเก็บตัวอย่าง (sampling) โดยใช้เข็มฉีดยาคูดูดสารออกมาแล้วกรองด้วยกระดาษกรอง ที่เวลา 0 , 5 , 10 , 20 , 45 , 60 , 120 , 240 , 360 และ 480 นาที ตามลำดับ เก็บใส่ขวดปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)

ศึกษาอิทธิพลที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

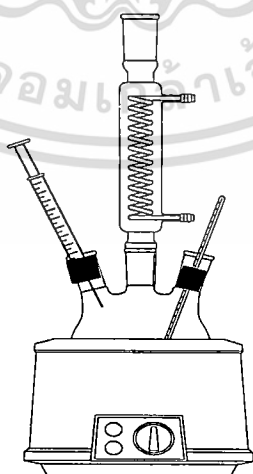
\*ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ti-Beta จำนวน 0.26 กรัม ลงในขวดสามคอ ขนาด 25 มิลลิลิตร

\*เติมไซโคลเฮกเซนหนัก 79.80 กรัม ลงในขวดสามคอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์อยู่

\*ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อไซโคลเฮกเซนเดือดทำการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% w/w) จำนวน 15.59 กรัม ลงในขวดสามคอ

\*ทำการเก็บตัวอย่าง (sampling) โดยใช้เข็มฉีดยาคูดูดสารออกมาแล้วกรองด้วยกระดาษกรอง ที่เวลา 0 , 5 , 10 , 20 , 45 , 60 , 120 , 240 , 360 และ 480 นาที ตามลำดับ เก็บใส่ขวดปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)

\*ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ อสังฐานไททาโนลูมิโนซิลิเกต และชั้นผลึกไททาโนลูมิโนซิลิเกต



การต่อเครื่องมือในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย และ วิจารณ์

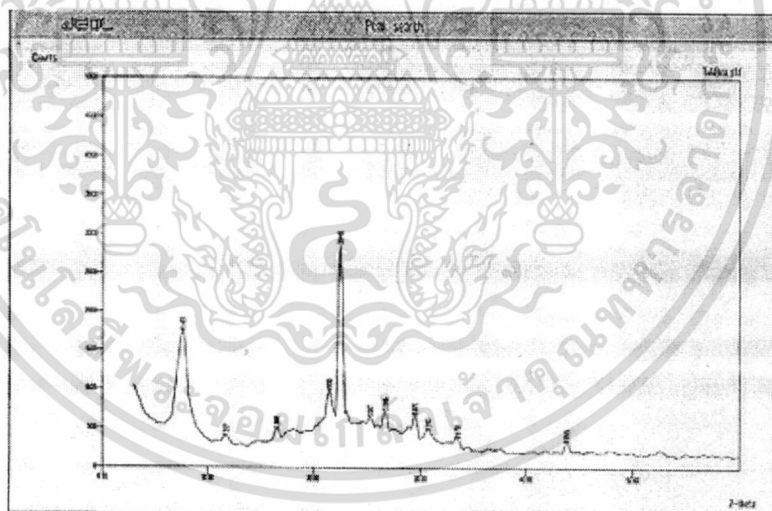
#### ผลการวิจัย

#### 4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction , XRD)

##### 1. ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)

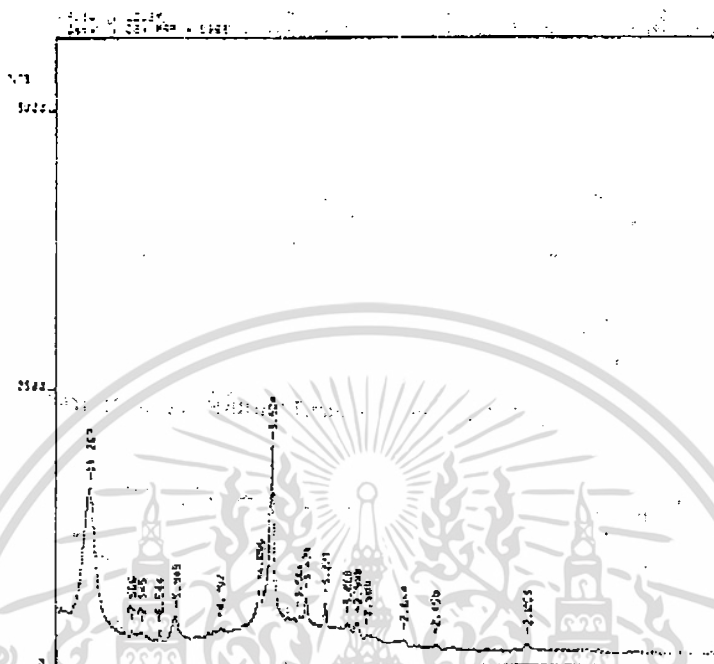
จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction , XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) คือ  $\text{CuK}\alpha$  ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer Model JDX-8030, Joel, Japan มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ก่อนและหลังการเผาได้สารเทมเพลตอินทรีย์ ดังรูปที่ 4-1 และรูปที่ 4-2 ตามลำดับ



##### รูปที่ 4-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)

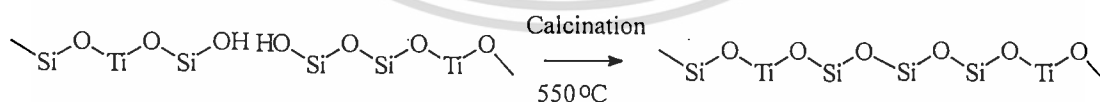
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่ามีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.7 และ 22.5 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ BEA แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ BEA และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคค่อนข้างใหญ่ ประมาณ  $7.6 \times 6.7$  อังสตรอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



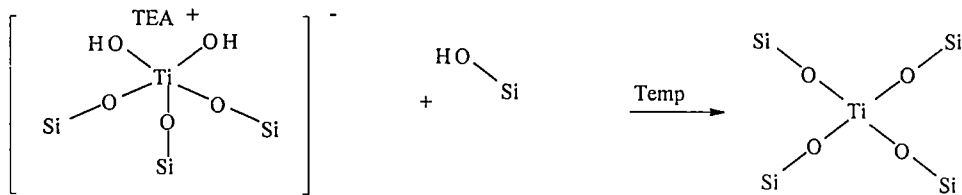
รูปที่ 4-2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) หลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

หลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์จะพบว่าพีกที่มีลักษณะเป็นยอดแหลมตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.84 และ 22.76 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และความสูงของพีกลดลง เนื่องจากหลังจากการนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ หมู่ไฮดรอกซิลบางส่วนภายในโครงสร้างของซีโอไลต์เกิดการเชื่อมต่อกัน และ สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ถูกกำจัดออกจากรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์เป็นผลให้รูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์หดตัวเล็กลง แสดงได้ดังนี้

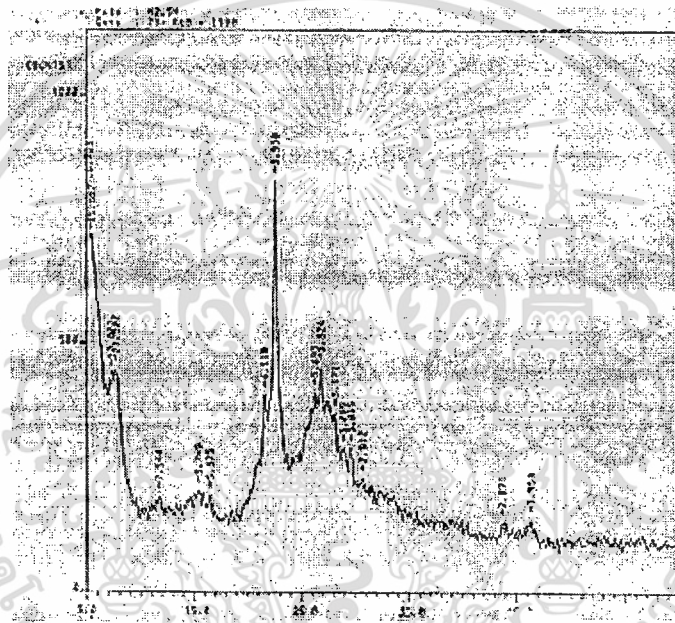


นอกจากการเผาไล่สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ จะทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความแข็งแรงขึ้นเพราะมีการเชื่อมต่อของหมู่ไฮดรอกซิลแล้วยังพบว่า ไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งอยู่ในรูป Six coordinate ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่เกาะอยู่กับไทเทเนียมที่อยู่ตรงปลายของโครงสร้าง หลังจากทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์แล้ว ไทเทเนียมที่อยู่ปลายโครงสร้างจะรวมตัวกับหมู่ไฮดรอกซิลข้างเคียงเกิดเป็น โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความแข็งแรงมากขึ้นและขนาดรูพรุนจุลภาคเล็กลงได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

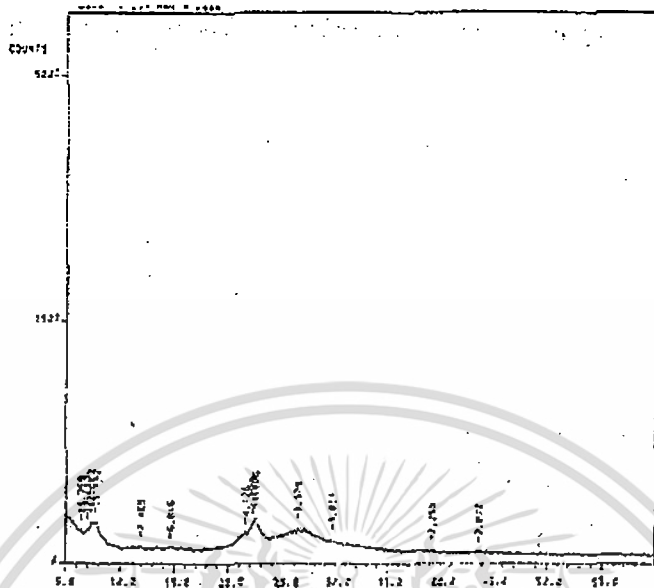


2 ชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer)



รูปที่ 4-3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer)

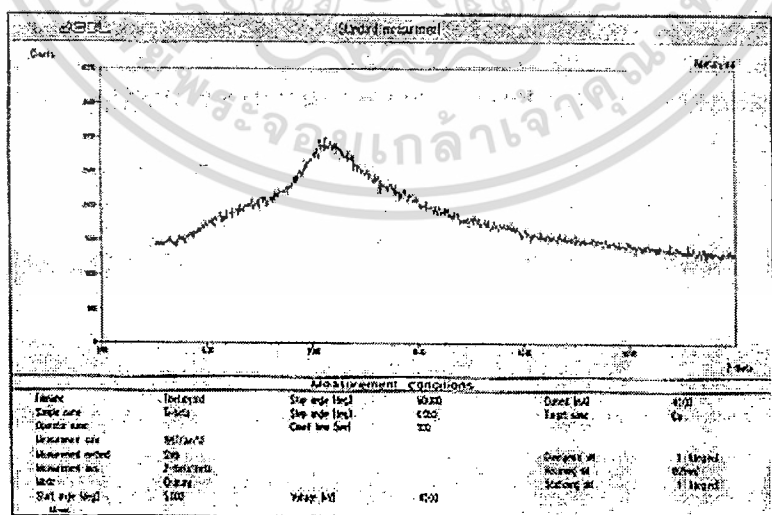
จะพบว่าพีกมีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 5.28, 5.56, 21.56 และ 22.56 ซึ่งมีลักษณะแตกต่างจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า เนื่องจากระยะเวลาในการปั่นกวนสารละลายก่อนการเติมอลูมิเนียมนานเกินไปจะทำให้สารละลายเปลี่ยนไปเป็นเจลซึ่งมีเพียงแต่องค์ประกอบของซิลิกอนและไทเทเนียมเท่านั้น ดังนั้นเมื่อทำการเติมสารละลายอะลูมิเนียมลงไป อะลูมิเนียมบางส่วนไม่สามารถจะเข้าไปรวมกับสี่ไฮดรอกไซด์ ดังกล่าวเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างที่สมบูรณ์ได้จึงเกิดเป็นเพียงชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต



รูปที่ 4-4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชั้นผลึกไททานิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) หลังการเผาไล่เทมเพอเจอร์

พบว่ามึลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า คือมีค่า 2θ เท่ากับ 6.40 , 7.72 , 22.16 และ 22.40 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้น (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และมีค่าความสูงของพีคลดลง สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันดังได้กล่าวแล้วข้างต้น

3 ออสซิลานไททานิลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous)



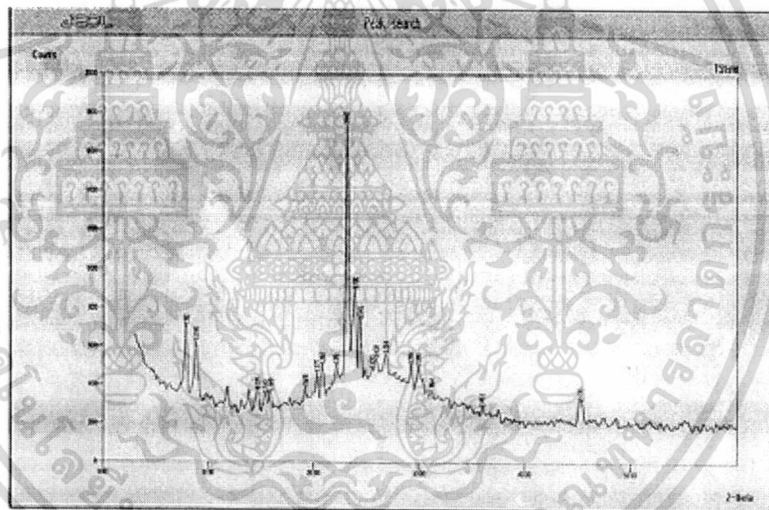
รูปที่ 4-5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอสซิลานไททานิลูมิโนซิลิเกต (Titanosilicate Amorphous)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ไม่มีรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังรูปที่ 4-4 ซึ่งเป็นลักษณะสารที่เป็นอสัณฐาน เนื่องจากเมื่อลดระยะเวลาในการสังเคราะห์ทำให้สื้อซีโอไลต์ (precursor) ที่เกิดขึ้นในช่วงการเตรียมเจล ยังไม่เกิดเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์ ดังนั้นผลึกของซีโอไลต์จึงไม่เกิดขึ้น

#### 4. ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

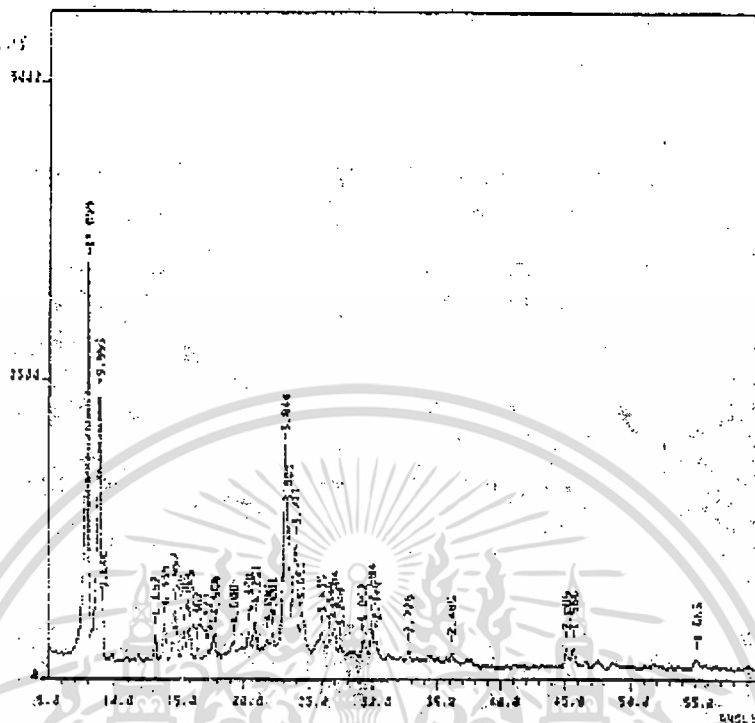
จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction , XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) คือ  $\text{CuK}\alpha$  มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ก่อนและหลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์ ดังรูปที่ 4-6 และรูปที่ 4-7 ตามลำดับ



รูปที่ 4-6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า มีพิกัดลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 7.96, 8.88, 23.20, 24.00, และ 24.44 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ MFI แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ MFI และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ  $5.6 \times 5.3$  อังสตรอม

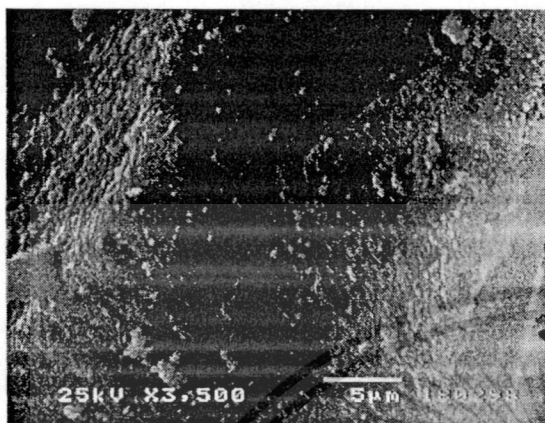
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



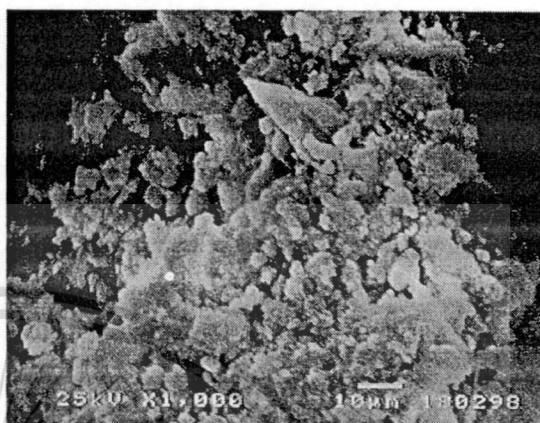
รูปที่ 4-7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) หลังทำการเผาไล่เทมเพอเจอร์ที่ 500°C

หลังทำการเผาไล่เทมเพอเจอร์พบว่า มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับซีโอไลต์ไทเทเนียมบีด้า คือมีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 7.96 , 8.84 , 23.12 , 23.96 และ 24.36 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และมีค่าความสูงของพีคลดลง สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันดังได้กล่าวแล้วข้างต้น ในหัวข้อ 4.1.1 - 1

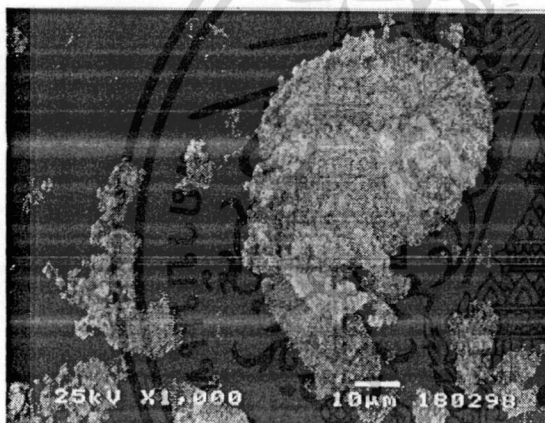
การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



a) Ti-Beta



b) Titanoaluminosilicate Layer



c) Titanoaluminosilicate Amorphous



d) TS-1

รูปที่ 4-8 แสดงภาพที่ได้จากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ a.) ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta), b.) ชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanoaluminosilicate Layer) , c ) อัดฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanoaluminosilicate Amorphous) และ d.) ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

รูปที่ 4.8 a.) แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า พบว่าผลึกมีขนาดเล็กมาก และมีการกระจายตัวของผลึกไม่ดีเท่าที่ควรนัก

รูปที่ 4.8 b.) แสดงลักษณะของชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต พบว่า มีลักษณะเป็นแผ่นของไททานออลูมิเนียมซิลิเกต จับกันเป็นก้อน

รูปที่ 4.8 c.) แสดงลักษณะอัดฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต พบว่า มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน จับตัวกันเป็นก้อนของไททานออลูมิเนียมซิลิเกตเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.8 d.)แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของผลึกประมาณ 15-20 ไมครอน และมีการกระจายของขนาดของผลึกดี (ผลึกมีขนาดเท่ากัน)

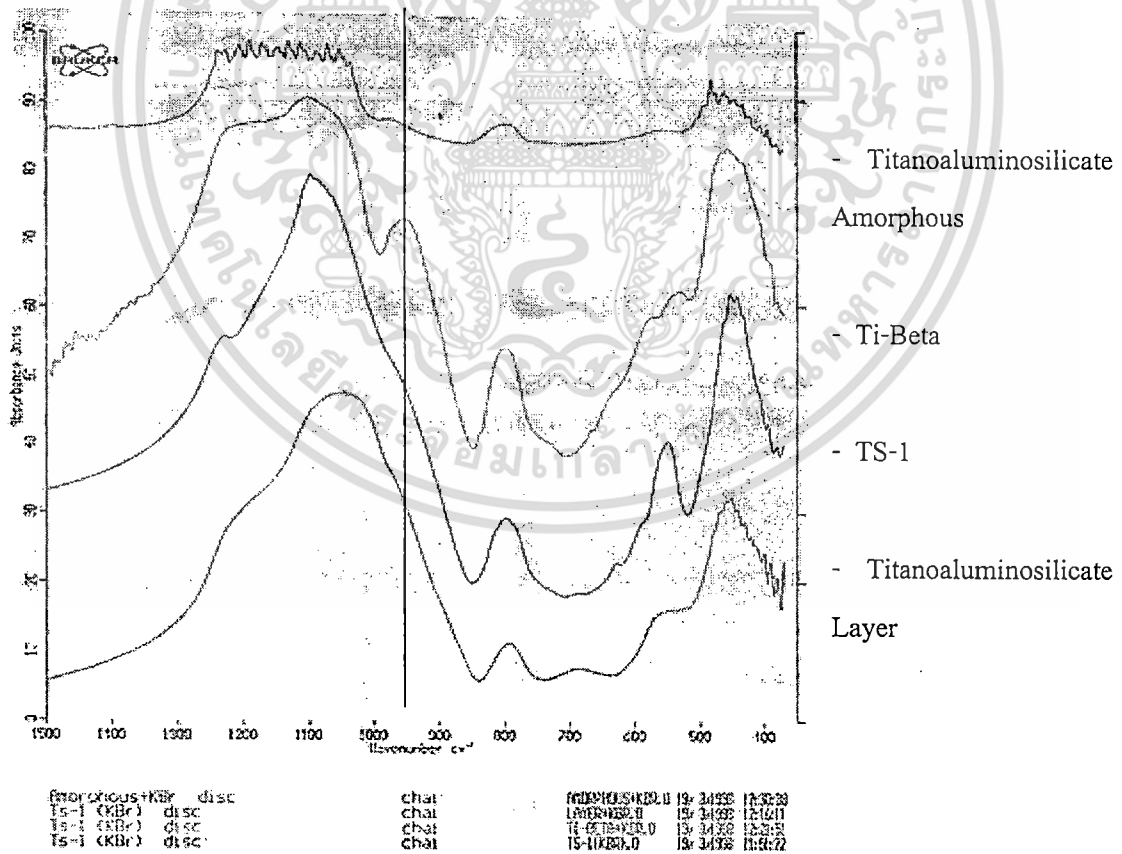


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

จากการนำสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ คือ ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า , ชั้นผลึกไททานอ-ลูมิเนียมซิลิเกต , ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และ อัดัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

พบว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า, ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และอัดัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต มีพีกขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ  $960-940\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกของ Ti-O ที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) แสดงว่ามีไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณของไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า มีปริมาณมากที่สุดเนื่องจากจะเห็นพีกได้อย่างชัดเจน ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์จะมีปริมาณไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าอยู่ในโครงสร้างในปริมาณที่น้อยกว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ส่วนอัดัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต จะมีปริมาณไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าอยู่ในโครงสร้างในปริมาณที่น้อยที่สุด แสดงได้ดังรูปที่ 4.9

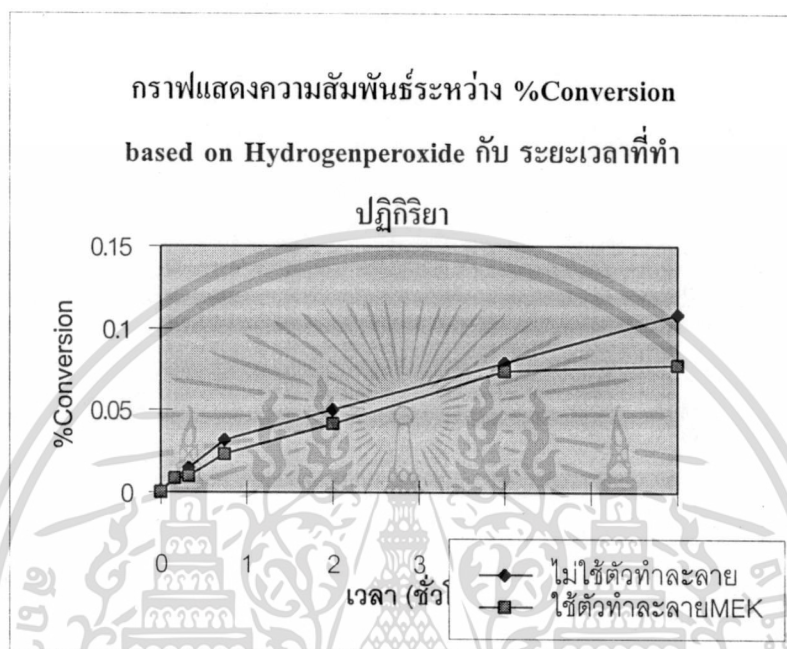


รูปที่ 4.9 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์สารที่ได้จากเครื่อง FT-IR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



รูปที่ 4-10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ของตัวเร่ง

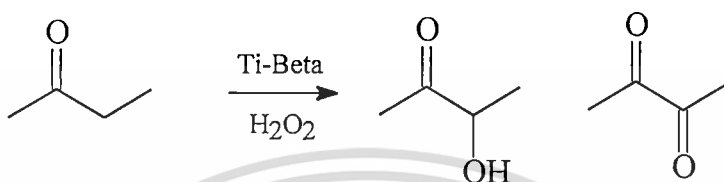
ปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซึ่งใช้และไม่ใช้ตัวทำละลาย

จากการศึกษาผลของตัวทำละลาย เมทิลเอทิลคีโตนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย จะเห็นได้ว่า ในการทำการออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนโดยใช้ตัวทำละลาย เมทิลเอทิลคีโตนเกิดได้น้อยกว่าไม่ใช้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนซึ่งมีความเป็นขั้วมากกว่าสารตั้งต้น(ไซโคลเฮกเซน) ทำให้ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนสามารถถูกดูดซับ และ เกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งที่วงไวบนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้าได้มาก ทั้งนี้เป็นผลมาจากมีออกซิเจนอยู่ภายใน โครงสร้างจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีความเป็นขั้ว ทำให้ไซโคลเฮกเซนเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่วงไวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้าได้น้อยลง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดได้น้อยลงด้วย ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนจึงไม่เป็นผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากผลที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี พบว่าเมื่อใช้เมทิลเอทิลคีโตนเป็นตัวทำละลาย จะได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งพิสูจน์ไม่ได้ แต่คาดว่า ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนที่ถูกดูดซับ และ เกิดอันตรกิริยา กับตำแหน่งที่วงไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า สามารถเกิดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่ในวงกว้าง การค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันให้สารผลิตภัณฑ์เป็น แอลฟาไฮดรอกซีบิวทาโนน ( $\alpha$  - hydroxybutanone) และ 2,3-ไดบิวทาโนน (2,3-dibutanone) ตามลำดับ

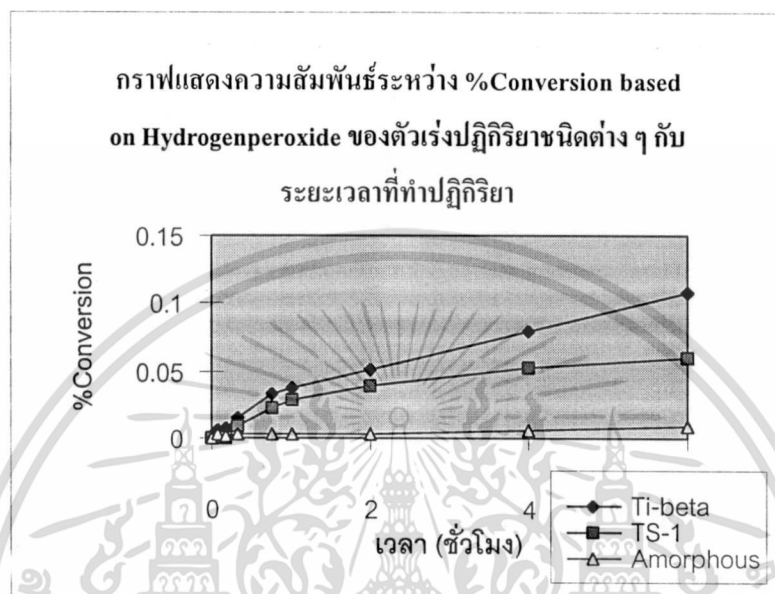
การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตน อาจเกิดได้ดังสมการต่อไปนี้



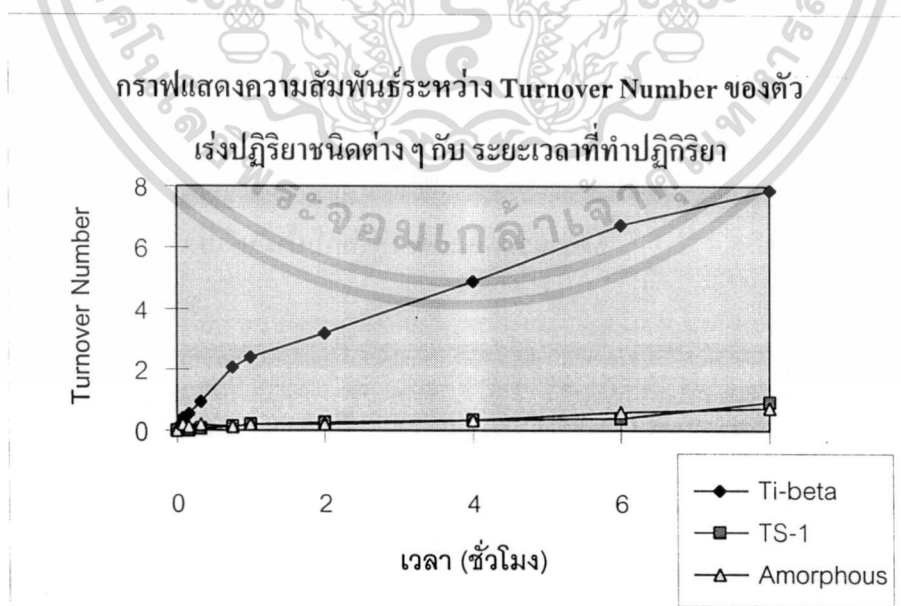
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1. %conversion และ Turnover Number



รูปที่ 4-11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเปรียบเทียบ %conversion ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยา ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ชนิด ได้แก่ ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) , ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ชั้นผลึกไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) และ อสังฐานไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ชั้นผลึกไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกต ไม่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน %conversion ของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า จะมากกว่า ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ส่วนอสังฐานไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกต พบว่ามี % conversion น้อยมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีขนาดรูพรุนจุลภาคที่ใหญ่กว่า และ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าปริมาณของไทเทเนียมที่มีอยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า มีมากกว่าปริมาณของไทเทเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ดังนั้นปริมาณสารที่จะแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวจึงมีปริมาณมากกว่าทำให้สารเกิดปฏิกิริยาได้ดี ในการใช้ อสังฐานไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกต เป็นตัวเร่งในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจะสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้น้อยที่สุดเนื่องจาก อสังฐานไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกต มีความเป็นรูพรุนที่มีขนาดไม่แน่นอน และ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR-) พบว่าส่วนใหญ่ไม่มีไทเทเนียมที่เป็นรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) อยู่ในโครงสร้าง ของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ซึ่งเป็นรูปที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้<sup>(3)</sup>

ตามปกติไทเทเนียมออกไซด์ที่พบอยู่ในธรรมชาติจะอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral) ซึ่งจะมีความเสถียรสูง แต่เมื่อไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ไทเทเนียมจะอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า ซึ่งจะไม่มีเสถียรทำให้ไทเทเนียมสามารถที่จะเร่งปฏิกิริยาได้

ดังนั้นการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงน้อยที่สุด สำหรับในการใช้ชั้นผลึกไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าไม่มีไทเทเนียมที่อยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า ภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เลย ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

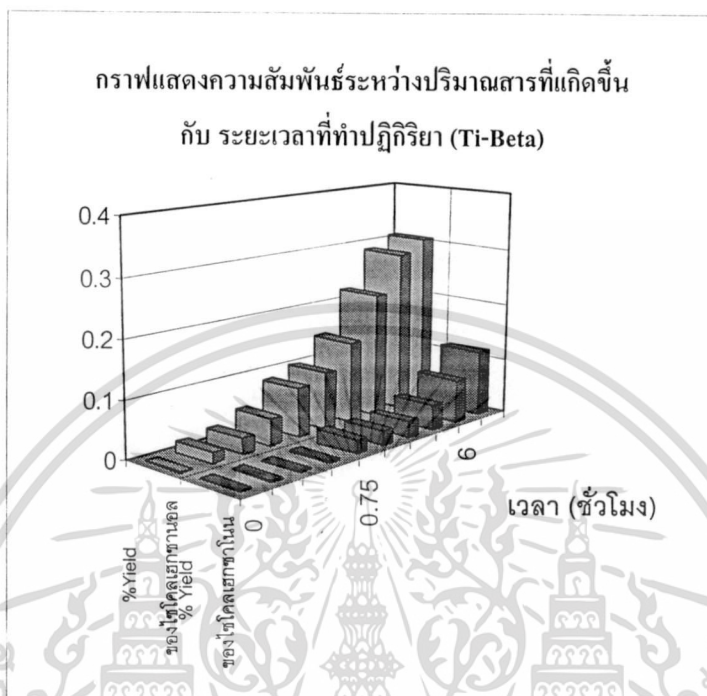
Turnover Number เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น จากการวิจัยพบว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีค่ามากกว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และอสังฐานไททานาโนอลูมิเนียมซิลิเกตอย่างชัดเจน ทั้งนี้เป็นผลมาจากตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีความว่องไวมากที่สุด สารตั้งต้นมีความสามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวได้มากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์

ส่วนอสังหาริมทรัพย์ในอสังหาริมทรัพย์จะมีค่า Turnover Number ต่ำที่สุดถึงแม้ว่าจะมีสูตร  
 เจลในการเตรียมเหมือนกับซีโอไลต์ไทเทเนียมปีศาจก็ตามเนื่องจาก อสังหาริมทรัพย์ในอสังหาริมทรัพย์  
 ซิลิเกตไม่มีความเป็นรูปพรุนที่แน่นอน และไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างส่วนใหญ่ไม่ได้อยู่ในรูป  
 ทรงเหลี่ยมสี่หน้าทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้

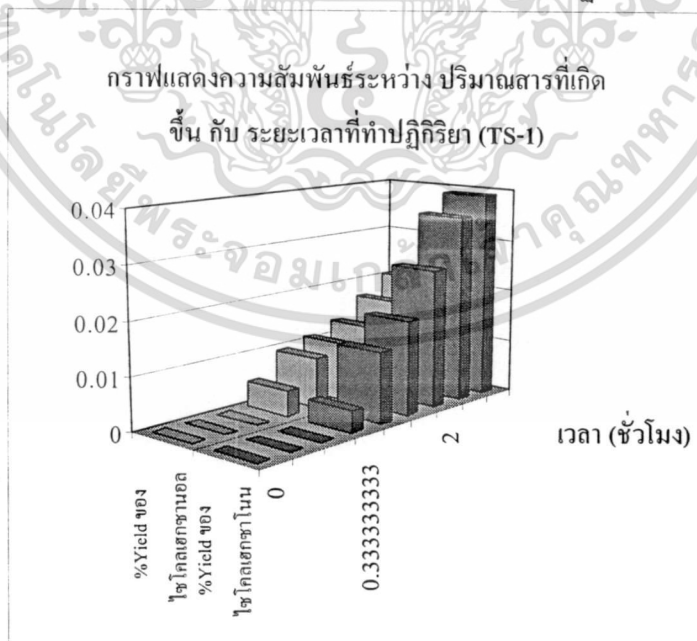


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. ปริมาณ ไซโคลเฮกซาโนน และ ไซโคลเฮกซานอล ที่เกิดขึ้น



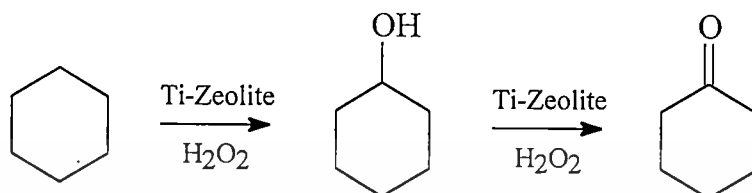
รูปที่ 4-13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield ของสารที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้  
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield ของสารที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้  
ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนจะสามารถเกิดได้เป็น 2 ขั้นได้โดย สารตั้งต้นไซโคลเฮกเซนจะถูกออกซิเดชันไปเป็นไซโคลเฮกซานอลก่อน จากนั้นไซโคลเฮกซานอลที่เกิดขึ้นจะถูกทำปฏิกิริยาต่อจนกลายเป็นไซโคลเฮกซาโนนในขั้นตอน ดังนี้



จากผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลเฮกซานอลมากกว่าไซโคลเฮกซาโนน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ไทเทเนียมบีต้ามีขนาดรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ทำให้เมื่อสารเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วสามารถแพร่ออกจากรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ได้ง่าย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดเพียงขั้นเดียว คือจากไซโคลเฮกเซน เป็น ไซโคลเฮกซานอล แล้วเกิดการแพร่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเกิดเป็นไซโคลเฮกซานอลมากกว่าไซโคลเฮกซาโนน

ส่วนเมื่อทำการออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ แล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้เป็นไซโคลเฮกซาโนนมากกว่าไซโคลเฮกซานอลนั้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีขนาดรูพรุนจุลภาคที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซึ่งรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของไซโคลเฮกเซน ดังนั้นเมื่อ ไซโคลเฮกเซน แพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาในซีโอไลต์จะเกิดการแพร่ออกจากซีโอไลต์ได้ยากกว่า ทำให้มีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาได้นานขึ้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นไซโคลเฮกซาโนนมากกว่าไซโคลเฮกซานอล

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction, XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) คือ  $\text{CuK}\alpha$  พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้น มีรูปแบบเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด BEA และ MFI มาตรฐาน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างตามที่ต้องการ

จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และ ออสถูวานไททาโน-อลูมิเนียมซิลิเกต มีพีกขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ  $960\text{--}940\text{ cm}^{-1}$  สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีไทเทเนียมที่อยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้

และจากการปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า พบว่า เมื่อระยะเวลาในการเตรียมเจลเพิ่มมากขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คือ ชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต และเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์ลดลง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ออสถูวานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าขั้นตอนในการเตรียมเจล และ ระยะเวลาในการสังเคราะห์เป็นปัจจัยที่สำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า

#### 5.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากการศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ตัวทำละลายที่มีขั้ว คือเมทิลเอทิลคีโตน (MEK) มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า โดยสามารถเกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไว (active site) ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ ซึ่งเกิดจากสารตั้งต้นไซโคลเฮกเซนมีปริมาณลดลง นอกจากนี้ยังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ขนาดของรูพรุนจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน โดยซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ซึ่งมีขนาดรูพรุนจุลภาคประมาณ  $5.3 \times 5.6$  อังสตรอม มีขนาดใกล้เคียงกันกับขนาดของไซโคลเฮกเซน เป็นเหตุให้อัตราการแพร่เข้าทำปฏิกิริยาของไซโคลเฮกเซนกับตำแหน่งที่ว่องไว จะเป็นไปได้ช้ากว่า ในซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซึ่งมีรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ เป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาที่เท่ากันมีปริมาณน้อยกว่าการออกซิเดชันโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า นอกจากนี้ อัตราการแพร่ออกจากรูพรุนจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ช้ากว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า จึงส่งผลให้ไซโคลเฮกซานอล ซึ่งเป็น ผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ (Primary Product) อยู่ในรูพรุนจุลภาคนาน และสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนไปเป็นไซโคลเฮกซาโนนได้มาก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีปริมาณไซโคลเฮกซาโนนมากกว่าไซโคลเฮกซานอล

ในทางตรงกันข้าม อัดมันไททาโนลูมิโนซิลิเกต ซึ่งมีโครงสร้างไม่แน่นอน และไม่มีความเป็นรูพรุน ดังนั้นสารตั้งต้นจึงไม่สามารถแพร่เข้าทำปฏิกิริยากับ ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้น้อยมาก

3. ปริมาณไทเทเนียมที่มีอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) เป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยที่ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้าซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้างมากส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ดีจึงเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้มาก ส่วนอัดมันไททาโนลูมิโนซิลิเกต ซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าในโครงสร้างน้อยมาก จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ไม่ดี

ในทางกลับกันชั้นผลึกไททาโนลูมิโนซิลิเกต ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมืออินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าภายในโครงสร้างไม่มีไทเทเนียมที่อยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า จึงทำให้ไม่มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

## เอกสารอ้างอิง

1. Dyer A. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1998.
2. Blasco T., Cambor M.A., Corma A. and Pérez-Pariente J. *J.Am.Chem.Soc.Communic.*, 1993, 115, 11806
3. Takashi S. and Jihad D., Roger A.S. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1887
4. Thagaraj A. and Sivasanker S. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1992, 123
5. Mostowicz R., Testa F., Crea F., Nastro A., Aiello R., Fonseca A. and Nagy J.B. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 177
6. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. and Beck J.S. *Nature.*, 1992, 359, 710
7. Corma A., Navarro M.T., Perez-Pariente J. and Sanchez F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 69
8. Miguel A.C., Avelino C., Agustin M. and Perez-Pariente J. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1992, 8, 589
9. Ivo V., Karen V., Nancy M., Rudy P., Jale S.R. and Pierre J. *J.Chem.Soc., Chem Commun.*, 1997, 137

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้