

รายงานฉบับสมบูรณ์ ทุนอุดหนุนโครงการวิจัย ปี 2541

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีสาร
ประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแฝงตัวอยู่



RCH

TN

948

·Z4

ธ๖๕๗๘

เลขที่.....

เลขทะเบียน..... 34685

วัน, เดือน, ปี 19 พ.ย. 2542

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2541

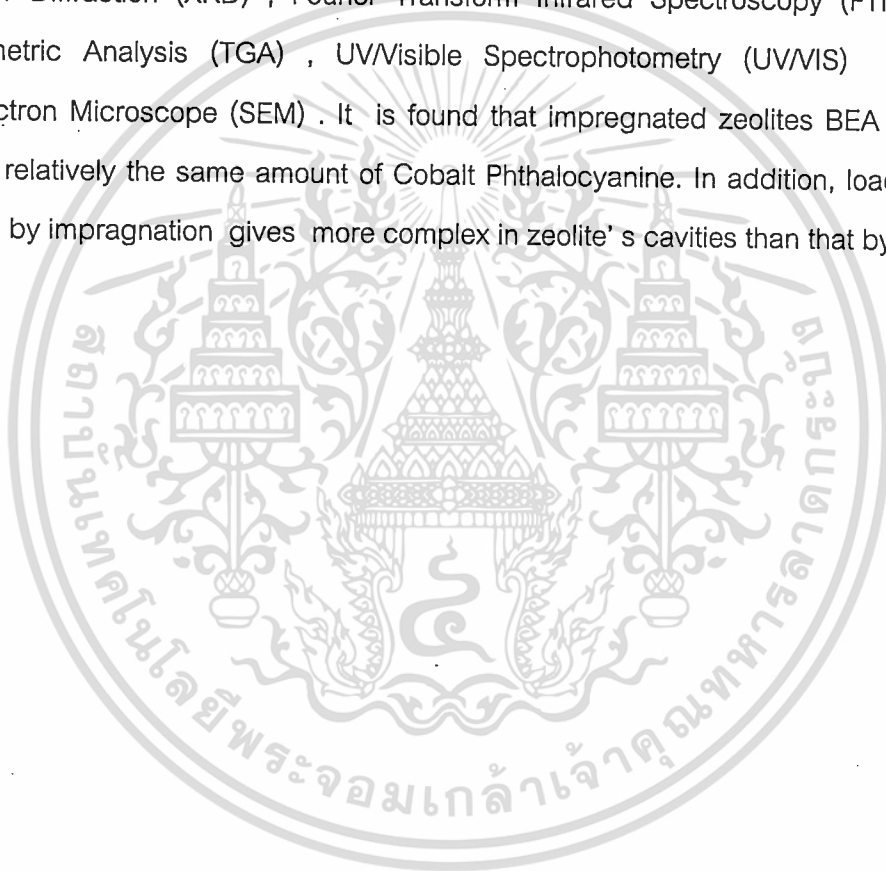
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานิน (CoPc) ในรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด EMT (EMT) และซีโอไลต์ BEA (BEA) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดยเทคนิค ship-in-the-bottle ซึ่งการบรรจุโลหะโคบอลต์เข้าไปในรูพรุนทำได้ 2 วิธี คือ วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และวิธีการฝังตัว (Impregnation) ซีโอไลต์ที่ปรับปรุง (Modified) แล้ว สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิค Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) , การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray-Powder Diffraction) , ฟิวรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) , เทอร์โมกราวิเมทรี (TGA) และยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV/VIS) , กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากการศึกษาพบว่าโลหะเชิงซ้อนอยู่ภายในรูพรุนจริง โดยซีโอไลต์ที่บรรจุโลหะโคบอลต์ (II) ด้วยวิธีการฝังตัวมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน และสามารถสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์ BEA ได้ปริมาณใกล้เคียงกับในซีโอไลต์ EMT

ABSTRACT

Cobalt Phthalocyanine (CoPc) encapsulated into cavities of zeolites EMT and BEA are synthesized using "ship-in-the-bottle" strategy. Cobalt (II) ion can be loaded in the cavities of zeolites by ion exchange and impregnation. Cobalt Phthalocyanine encapsulated zeolites were characterized by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) , X-Ray Powder Diffraction (XRD) , Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) , Thermogravimetric Analysis (TGA) , UV/Visible Spectrophotometry (UV/VIS) and Scanning Electron Microscope (SEM) . It is found that impregnated zeolites BEA and EMT contain relatively the same amount of Cobalt Phthalocyanine. In addition, loading cobalt(II) ion by impregnation gives more complex in zeolite's cavities than that by ion exchange.



กิติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง ต่อความสมบูรณ์ของงานวิจัย ทางผู้จัดทำงานวิจัยนี้จึง ขอขอบคุณผู้ให้ความช่วยเหลือ ดังมี รายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ

น.ส.ณัฐฐา จีราวณิชานันท์, น.ส.ฐิติพร ทองศรีเกตุ และนายณัฏฐพล กลั่นสอน ที่ช่วย ให้งานวิจัยนี้ดำเนินไปได้ด้วยดี

รศ.กัลณกา สาริตธาตา หัวหน้าศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและ อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความกรุณาใน การตรวจสอบซีไอไลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

ดร.ไพศาล เสตะสุวรรณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ได้ให้ ความกรุณาในการตรวจสอบซีไอไลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

ศูนย์ซ่อมสร้างเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อำนวยความสะดวกในการสร้างอุปกรณ์การ ทดลอง

ภาควิชาเครื่องกลคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สัญลักษณ์	จ
บทที่ 1 บทนำ	
วัตถุประสงค์	1
ขอบเขตของการศึกษา	1
ที่มาและความสำคัญ	1
บทที่ 2 การดำเนินงานวิจัยและการวิจัย	
ขั้นตอนการวิจัย	8
สารเคมีและอุปกรณ์	8
วิธีการทดลอง	9
บทที่ 3 ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล	
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของเอกซ์เรย์ (XRD)	19
ผลการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	25
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี (AAS)	28
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)	29
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis)	33
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)	34
บทที่ 4 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
สรุปผลการวิจัย	41
ข้อเสนอแนะ	43
เอกสารอ้างอิง	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

ตัวย่อ	ความหมาย
H ₂ Pc	พทาโลไซยานินอิสระ (free phthalocyanine base)
CoPc	โลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานิน
BEA	ซีโอไลต์บีต้า
Na-BEA	ซีโอไลต์บีต้าที่มีโซเดียมดุลประจุ
Co-BEA	ซีโอไลต์บีต้าที่มีโลหะโคบอลท์อยู่
BEA-Ion	ซีโอไลต์บีต้าที่มีโลหะโคบอลท์ดุลประจุ (Ion exchange)
BEA-Imp	ซีโอไลต์บีต้าที่มีโลหะโคบอลท์ฝังตัวอยู่ (Impregnation)
BEA-5	ซีโอไลต์บีต้าที่มี Si/Al เท่ากับ 5
BEA-11	ซีโอไลต์บีต้าที่มี Si/Al เท่ากับ 11
EMT	ซีโอไลต์อีเอ็มที
Na-EMT	ซีโอไลต์อีเอ็มทีที่มีโซเดียมดุลประจุ
Co-EMT	ซีโอไลต์อีเอ็มทีที่มีโลหะโคบอลท์อยู่
EMT-Ion	ซีโอไลต์อีเอ็มทีที่มีโลหะโคบอลท์ดุลประจุ
EMT-Imp	ซีโอไลต์อีเอ็มทีที่มีโลหะโคบอลท์ฝังตัวอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite Catalyst) ชนิด EMT และ BEA
2. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันในรูพรุนของซีโอไลต์ ชนิด EMT และ BEA โดยวิธี ship-in-the-bottle
3. เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเดชันสารประกอบโลหะเชิงซ้อนในซีโอไลต์ EMT กับซีโอไลต์ BEA

ขอบเขตการศึกษา

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการทดลองขึ้นเพื่อศึกษา การเตรียมโลหะเชิงซ้อน(metal complex) โคบอลท์พทาโลไซยานิน (cobaltphthalocyanine ; CoPc) ด้วยวิธี ship-in-the-bottle ในรูพรุนของซีโอไลต์ (encapsulated catalyst) ชนิด EMT และ BEA ซีโอไลต์ที่ได้ สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ที่มาและความสำคัญของโครงการ

ซีโอไลต์ในยุคแรกสามารถพบได้ในธรรมชาติ โดยซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีความเป็นผลึกสมบูรณ์ จึงไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมและด้านอื่น ๆ ได้มากเท่าที่ควร แต่ในปัจจุบันซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ขึ้นเองได้ โดยทำการจำลองสภาวะแวดล้อมให้มีลักษณะที่สามารถเกิดซีโอไลต์ได้ ทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างที่แน่นอนตามต้องการ โดยอาศัยสารประกอบเทมเพลต องค์ประกอบทางเคมี และสภาวะในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวกำหนดโครงสร้างซีโอไลต์ จึงมีการนำซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์ต่าง ๆ ได้ มากมาย เช่น ใช้ในการแตกพันธะทางเคมีในกระบวนการผลิตน้ำมัน (oil cracking) การบำบัดน้ำเสีย การบำบัดขยะนิวเคลียร์ เป็นต้น ดังนั้นซีโอไลต์จึงมีบทบาทสำคัญอย่างมาก ทางด้านอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และทางด้านการศึกษาและวิจัยทางวิทยาศาสตร์ที่มุ่งพัฒนา ให้ซีโอไลต์มีความจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยาเคมี ซึ่งหมายถึงความเฉพาะเจาะจงต่อการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยเหตุนี้จึงศึกษาวิธีการปรับเปลี่ยน (modified) ซีโอไลต์ให้มีความสามารถเฉพาะเจาะจงต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ ในการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้จะใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้โลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานิน (transition metal phthalocyanines) มาบรรจุในรูพรุนของซีโอไลต์หรือเรียกว่าการ encapsulated ซึ่งจะไม่เคลื่อนที่ในโพรงของซีโอไลต์ เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความจำเพาะในรูปร่าง (shape selective) และความจำเพาะในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (regioselective) ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน การปรับเปลี่ยน (modified) ซีโอไลต์แบบนี้ได้แนวคิดจากการเลียนแบบการทำงาน (model compounds) ของเอนไซม์ในธรรมชาติ โดยมีขนาดโครงสร้างของรูพรุนที่แน่นอนเหมือนกับซีโอไลต์ และมีโลหะเชิงซ้อนอยู่ในรูพรุนของเอนไซม์ เมื่อเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการโดยไม่มีของเสียเกิดขึ้นเลย ซึ่งการ encapsulated พทาโลไซยานินในซีโอไลต์นี้ทำสำเร็จครั้งแรกโดยกลุ่มของ Romanovsky ด้วยวิธี ship-in-the-bottle โดยเริ่มจากนำโลหะเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ก่อนแล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยากับ 1,2-ไดไฮยาโนเบนซีน โดยที่จำนวนโมล Co^{2+} / จำนวนโมล DCB เท่ากับ 4 - 8 ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส หลักการนี้ถูกนำมาดัดแปลงใช้โดยกลุ่มอื่น ๆ สังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานินของ เหล็ก โคบอลท์ นิกเกิล และโรเดียมในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์ที่นำมาทำการ encapsulate โลหะเชิงซ้อน มักจะเป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (large pore zeolite, 12-member ring) ได้แก่ Y, EMT, BEA เป็นต้น ได้มีการ encapsulated และนำไปใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพแล้วสำหรับซีโอไลต์ Y ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ cage ต่อมาได้ทำสำเร็จใน ซีโอไลต์ VPI-5 ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ channel สำหรับการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้จะนำซีโอไลต์ EMT และ BEA มาศึกษาโดย ซีโอไลต์ EMT มีโครงสร้างคล้าย Y มาก แต่มีจำนวน cage ต่อ 1 unit cell มากกว่า จึงมีจำนวนโลหะเชิงซ้อนมากกว่า ซึ่งก็หมายถึง มี active site มากกว่านั่นเอง สำหรับ BEA มีโครงสร้างเป็น channel คาดว่าโลหะเชิงซ้อนสามารถเกิดได้ โดยจุดเชื่อมต่อนี้มีมากมายในโครงสร้าง ทำให้มี active site มากเช่นกัน และบริเวณจุดเชื่อมต่อของ channel จะมีทิศทางเปิด 3 ทิศทาง (tree dimension system) ให้สารตั้งต้นเข้ามาหาตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย จึงคาดว่าน่าจะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

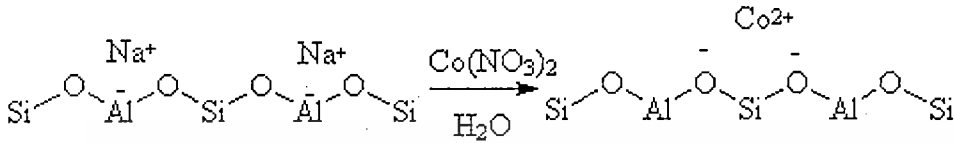
เนื่องจาก EMT มี Si/Al ต่างกับ BEA มาก โดย EMT จะตกผลึกที่ Si/Al ประมาณ 3-5 ขณะที่ BEA ตกผลึกได้ในช่วงกว้างที่ Si/Al ประมาณ 5 - 100 เมื่อมีปริมาณอะลูมิเนียมในโครงสร้างต่างกัน ทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนไอออน (degree of exchange) ต่างกัน ส่งผลให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นต่างกันด้วย ดังนั้นจึงเตรียม BEA ให้ตกผลึกที่ Si/Al ต่ำที่สุด เพื่อให้ใกล้เคียงกับ EMT

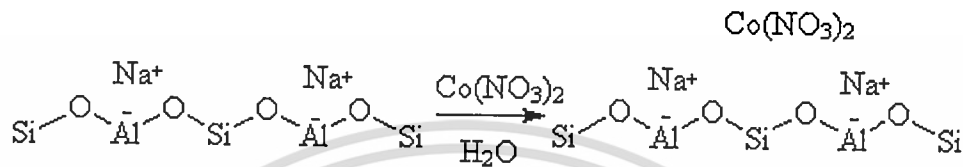
สำหรับการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานิน โดยวิธี ship-in-the-bottle จะมีวิธีสังเคราะห์ 2 วิธี คือ

1. วิธีแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก (cation) กับซีโอไลท์ (ion exchange)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านธุรกิจ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. วิธีฝังตัว (impregnation) ของไอออนประจุบวก ในรูพรุนของซีโอไลต์แทนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งการฝังตัวจะใช้สารละลายโคบอลต์ไนเตรต (cobalt (II) nitrate) ผสมกับซีโอไลต์ ให้มีโลหะโคบอลต์ลอยอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์



เหตุผลที่ทดลองนำโลหะโคบอลต์เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ โดยใช้ 2 วิธีข้างต้น คือ ในซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมมาก เช่น Y จะใช้วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิมที่มีผู้ทำการทดลองเป็นผลสำเร็จมาแล้ว แต่คาดว่าความสามารถในการเกิดโลหะเชิงซ้อนน่าจะเปลี่ยนไป เมื่อใช้วิธีการฝังตัว (impregnation) โดยอัตราการแลกเปลี่ยนไอออน จะมีปริมาณสูงสำหรับซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมมาก ทำให้สังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนได้ง่าย เนื่องจากมีปริมาณโลหะโคบอลต์มาก แต่จะเป็นการยากสำหรับซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมน้อย ซึ่งจะมีปริมาณโลหะโคบอลต์น้อยด้วย ดังนั้นถ้าใช้วิธีการฝังตัว จึงสามารถใช้กับซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมน้อย แล้วนำมาสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนได้ เหตุผลอีกประการหนึ่งคือ โลหะโคบอลต์ที่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ด้วยวิธีการฝังตัว ไม่ต้องทำหน้าที่ดุลประจุ (charge balancing) ในซีโอไลต์ เนื่องจากมีไอออนประจุบวกทำหน้าที่อยู่เดิมแล้ว ดังนั้น การที่ลิแกนด์จะเข้าไปล้อมรอบโลหะโคบอลต์ ให้เกิดเป็นโลหะเชิงซ้อน น่าจะเกิดได้ง่ายขึ้น เนื่องจากโลหะโคบอลต์มีอันตรกิริยา (interaction) กับซีโอไลต์น้อย ในขณะที่วิธีแลกเปลี่ยนไอออน โลหะโคบอลต์ที่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ทำหน้าที่เป็นไอออนประจุบวก ซึ่งจะมีอันตรกิริยากับซีโอไลต์ (interaction) มากกว่าวิธีการฝังตัว

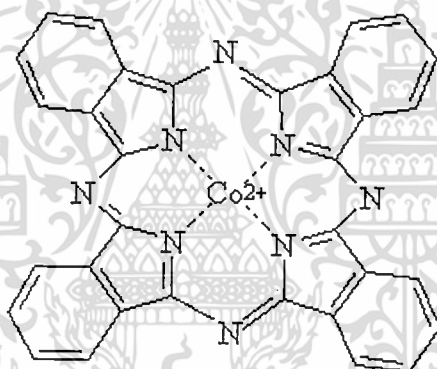
ดังนั้นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จึงถูกนำมาเปรียบเทียบกันในกรณี ต่อไปนี้

1. ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างซีโอไลต์ EMT และ ซีโอไลต์ BEA
2. ความสามารถในการเกิดโลหะเชิงซ้อนในรูพรุนระหว่าง วิธีแลกเปลี่ยนไอออนกับวิธีการฝังตัว
3. ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในซีโอไลต์ EMT และ BEA เปรียบเทียบในด้านของปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น ความยากง่ายในการเข้าไปทำปฏิกิริยาในรู-พรุนบริเวณที่มีโลหะเชิงซ้อนอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการศึกษาคั้งนี้ได้ทำการสังเคราะห์โลหะคีเลต (metal chelate) โดยการเลียนแบบโลหะคีเลตในสิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ เช่น โมเลกุลคลอโรฟิลล์ , โมเลกุลฮีโมโกลบิน ดังรูปข้างต้น โดยโมเลกุลเหล่านี้มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี เนื่องจากมีความเสถียรสูง มีลิแกนด์ที่เป็นคีเลตดีลิแกนด์ที่ดี เพราะมีอะตอมจ่ายหลายอะตอม โลหะทรานสิชันที่เป็นอะตอมกลางเปลี่ยนเลขออกซิเดชันได้ง่าย เช่น ในฮีโมโกลบิน Fe^{2+} เปลี่ยนเป็น Fe^{3+} ได้ง่ายเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากได้รับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ (delocalize)

ดังนั้นจึงสังเคราะห์โลหะคีเลตโคบอลท์พทาโลไซยานิน (cobalt (II) phthalocyanine , CoPc) ขึ้น โดย CoPc เกิดจาก Co^{2+} เป็นอะตอมกลาง จับกับ 1,2-ไดไซยาโนเบนซีน (1,2-dicyanobenzene) 4 โมเลกุล เกิดเป็นวงคีเลตดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานิน

จากรูป จะเห็นว่าโมเลกุลมีลักษณะแบนราบ ลิแกนด์ของโลหะเชิงซ้อนนี้ เป็น ลิแกนด์ที่ดีมาก นอกจากจะมีอะตอมจ่ายหลายอะตอมแล้ว ยังมีวงแหวนเบนซีนช่วยส่งอิเล็กตรอนให้กับอะตอมจ่ายด้วย

รูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ได้หลายแบบขึ้นอยู่กับจำนวนลิแกนด์ที่ล้อมรอบอะตอมกลาง โดยลิแกนด์แต่ละตัวพยายามจัดตัวให้อยู่ห่างซึ่งกันและกันมากที่สุด ทั้งนี้เพื่อลดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การ Encapsulated โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์

มีการพัฒนาที่เรียกกันว่า "fine chemistry" มุ่งพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมาใหม่ เพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ต่อการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (reactant) ให้เป็นผลิตภัณฑ์ (product) ที่ต้องการ ในสิ่งมีชีวิตพวก microorganism มีเอนไซม์ (enzyme) ทำหน้าที่เปลี่ยนสารตั้งต้น (substrate) ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (product) ได้โดยมีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) อย่างมาก ปราศจากของเสียและพลังงานเหลือทิ้ง (wasting reagent and energy) เอนไซม์เป็นโปรตีนที่มีโครงสร้างที่แน่นอนและซับซ้อน มีโลหะเชิงซ้อน (metal complex) ในเอนไซม์เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active center) โดยจะให้รูปร่าง (shape) ที่แน่นอนต่อช่องว่างภายในเอนไซม์ ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงในรูปร่าง (shape selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามที่จะเลียนแบบเอนไซม์โดยการทดลองทำ encapsulate โลหะเชิงซ้อนเข้าไปในของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (porous solid) เหมือนเอนไซม์ แต่ยังไม่ประสบความสำเร็จเท่าที่ควร เนื่องจากของแข็งที่มีรูพรุนเหล่านี้ไม่มีโครงสร้างที่แน่นอน ต่อมา มีการทดลองในซีโอไลต์ ซึ่งประสบผลสำเร็จอย่างมากเนื่องจาก ซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโครงข่ายตาข่าย (network) และรูพรุนขนาดแน่นอนเหมือนกันทั้งโครงข่าย ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงเอนไซม์มากที่สุด⁴

การ encapsulated โลหะเชิงซ้อนทรานสิชัน (transition-metal complex) เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ มี 3 วิธี

1. สังเคราะห์ซีโอไลต์ล้อมรอบโลหะเชิงซ้อน
2. ทำการแพร่ (diffuse) โลหะเชิงซ้อนที่มีความสามารถยืดหยุ่น (flexible) ได้ เข้าไปในโพรง (cage) ของซีโอไลต์
3. ทำการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ระหว่างไอออนประจุบวกในซีโอไลต์ กับไอออนของโลหะ (metal ion) แล้วแพร่ (diffuse) ลิแกนด์เข้าไปใน cage ของ ซีโอไลต์ เพื่อเกิดสารเชิงซ้อน (complex) ภายในซีโอไลต์ เรียกวิธีนี้ว่า "ship-in-the-bottle" ซึ่งโลหะเชิงซ้อนจะมีขนาดใหญ่กว่า windows ของซีโอไลต์ จึงติดอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ (physically trapped) ทำให้รูพรุนของซีโอไลต์มี shape selectivity เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดและรูปร่างของโลหะเชิงซ้อน เป็นตัวกำหนดขนาดและรูปร่างของช่องว่างใน cage เช่น การเกิดโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์ EMT โดยทำการ ion exchange ไอออนโลหะโคบอลต์ (II) กับไอออนประจุบวกในซีโอไลต์ EMT แล้วแพร่ (diffuse) 1,2-ไดไซยาโนเบนซีน (1,2-dicyanobenzene) ซึ่งทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ โดยมีขนาดเล็กกว่า window ของซีโอไลต์ EMT และจะเกิดสารเชิงซ้อนกับ โลหะโคบอลต์ (II) มีชื่อว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โคบอลท์พทาโลไซยานิน อยู่ในลักษณะบิดตัว (distort shape) ซึ่งถ้าอยู่นอกซีโอไลต์โลหะเชิงซ้อนชนิดนี้จะมีลักษณะเป็นโมเลกุลแบนราบ (planar molecule)

การนำไปประยุกต์ใช้

โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนซีโอไลต์ สามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ มากมาย ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยโลหะทรานสิชันที่เป็นอะตอมกลางทำหน้าที่ เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active center) และมีลิแกนด์ส่งอิเล็กตรอนให้กับอะตอมกลาง ช่วยให้โลหะเชิงซ้อนนั้นเสถียรขึ้น โดยโลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดและรูปร่างที่แน่นอน ทำให้รูพรุนในซีโอไลต์มีความจำเพาะเจาะจงต่อรูปร่าง (shape selective) และ จำเพาะต่อบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (regioselective) ต่อสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ตัวอย่างการนำมาประยุกต์ใช้ได้แก่

- การ selective สำหรับปฏิกิริยา hydrogenation ใช้โลหะเชิงซ้อนจำพวก Rh, Ru, Co, Ni - organic amide complex
- ปฏิกิริยา hydrogenation สารประกอบอะโรมาติก ใช้โลหะเชิงซ้อนจำพวก Rh, Ni - organic amide complex
- ปฏิกิริยา hydroformylation ใช้โลหะเชิงซ้อน Co Complex

บทที่ 2

การดำเนินงานและการวิจัย

ขั้นตอนการวิจัย

1. การแลกเปลี่ยนไอออนจาก เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr) เป็นเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)
2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ EMT (Si/Al =4.5)
3. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA (Si/Al =11)
4. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA (Si/Al =5)
5. การสังเคราะห์โคบอลท์พทาโลไซยานิน (CoPc) ในซีโอไลต์

สารเคมี

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ NaOH
2. น้ำปราศจากไอออน
3. อะลูมิเนียมเอทอกไซด์ $Al(OC_2H_5)_3$
4. 18-คราวน์-6
5. Ludox
6. Fumed Silica
7. โซเดียมอะลูมิเนต Sodium Aluminate
8. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ TEAOH
9. เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ TEABr
10. ไดไซยาโนเบนซีน DCB
11. ก๊าซออกซิเจน
12. โซเดียมคลอไรด์ NaCl
13. โคบอลท์ไนเตรต $Co(NO_3)_2$
14. เอทิลเบนซีน Ethylbenzene
15. อะซิโตน Acetone
16. ไพริดีน Pyridine

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. บีกเกอร์พลาสติก
2. ช้อนตักสาร
3. เครื่องชั่ง
4. แท่นแม่เหล็กให้ความร้อน Hot plate
5. แท่งคนแม่เหล็ก
6. ตู้อบ
7. พาราฟิล์ม
8. กระจกกรองเบอร์42
9. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
10. ขวดซักซันพลาสติก
11. บุชเนอร์พลาสติก
12. บั้มสุญญากาศ
13. แท่งคนพลาสติก
14. กระจกนาฬิกา
15. เดสซิเคเตอร์
16. เตาดเผา
17. คอลัมน์
18. ไยแก้ว
19. ขวดพลาสติก
20. X-Ray Powder Diffraction, XRD
21. Scanning Electron Microscopy, SEM
22. Thermogravimetric Analysis, TGA
23. Atomic Adsorption Spectroscopy, AAS
24. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR

การทดลอง

3.1 การเตรียมเทมเพลตอนินทรีย์

3.1.1 การเตรียมคอลัมน์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน

- ◆ นำเรซิน Amberite IRA 400 แห้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ◆ นำเรซินที่ได้ไปแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 วัน
- ◆ ทำการล้างเรซินที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง (pH7)
- ◆ กรองเรซินด้วยชุดกรองลดความดัน
- ◆ ชั่งน้ำหนักเรซินที่แน่นอน บรรจุเรซินลงในคอลัมน์ที่เตรียมไว้ โดยแช่เรซินในน้ำปราศจากไอออน

3.1.2 การหาความจุ (capacity) ของเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออน

- ◆ นำเรซินมาแช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 วัน และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง
- ◆ กรองเรซินที่ได้โดยใช้ชุดกรองลดความดัน
- ◆ ชั่งเรซินที่แห้ง 5 กรัม ในสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) 1 โมลต่อลิตร นวน 25 มล.
- ◆ หยดฟีนอล์ฟทาลีนลงในสารละลายจะได้สารละลายสีชมพู
- ◆ ไตเตรตสารละลายที่ได้กับโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (KHP) 0.1 โมลต่อลิตร จนสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นใส
- ◆ หาปริมาณ OH^- ที่ไตเตรตได้เป็น โมลของ OH^- ต่อ 100 กรัมเรซิน

3.1.3 การเตรียมเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

- ◆ ชั่งเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr) จำนวน 28 กรัม ละลายด้วยเมทานอล
- ◆ ล้างเรซินในคอลัมน์ด้วยเมทานอล 2 ครั้ง
- ◆ นำสารละลาย TEABr ผ่านเรซินช้าๆ จนหมด
- ◆ ล้างเรซินจนเป็นกลางด้วยเมทานอล (pH7)
- ◆ นำสารละลาย TEAOH ที่ได้ไปกลั่นเพื่อแยกตัวทำละลายออก โดยใช้ชุดกลั่นสุญญากาศ จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด
- ◆ นำสารละลาย TEAOH ที่ได้เก็บในตู้เย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูตรเจล

	EMT (Si/Al=4.5)	BEA (Si/Al=11)	BEA (Si/Al=5)
สูตรเจล	10.0SiO ₂ :1.0Al ₂ O ₃ :2.4 Na ₂ O:0.7 18-Crown- 6:140.0H ₂ O	1.3Na ₂ O:1.0Al ₂ O ₃ :22.0 SiO ₂ :204.6H ₂ O:5.7 TEAOH:2.2TEABr	1.0Na ₂ O:1.0Al ₂ O ₃ : 9.0SiO ₂ :1.6TEAOH :60.0H ₂ O

3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ EMT (Si/Al=4.5)

- ◆ ชั่ง NaOHหนัก 3.0446 กรัมและน้ำปราศจากไอออนน้ำหนัก 25.8998 กรัม ใส่ในบีกเกอร์พลาสติก
- ◆ ค่อยๆเติม Al(OEt)₃น้ำหนัก 5.1377 กรัมลงในบีกเกอร์ กวนให้ละลายโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก
- ◆ ค่อยๆเติม Al(OEt)₃น้ำหนัก 5.1377 กรัมลงในบีกเกอร์ กวนให้ละลายโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก
- ◆ เติม 18-คราวน์-6 น้ำหนัก 2.9304 กรัมลงในบีกเกอร์
- ◆ จากนั้นค่อยๆเติม Ludox น้ำหนัก 23.785 กรัม โดยใช้กรวยแยก
- ◆ ปั่นกวนสารละลายที่เตรียมได้นาน 24 ชั่วโมงโดยกวนตลอดเวลา(aging)
- ◆ และนำสารใส่ถ้วยเทฟลอนและนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงใส่ตู้อบที่อุณหภูมิ 115°C เป็นเวลา 6 วัน หรือ 144ชั่วโมง
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลา นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกจากตู้อบ แล้วนำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ กรองสารที่สังเคราะห์ได้ และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง
- ◆ นำสารใส่ตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เพื่อระเหยน้ำออก

3.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA (Si/Al =11)

- ◆ ชั่งน้ำปราศจากไอออนหนัก 12.978 กรัม และ NaOH น้ำหนัก 0.12 กรัม ใส่ใน บีกเกอร์พลาสติก
- ◆ จากนั้นชั่ง TEAOH น้ำหนัก 11.325 กรัม TEABr น้ำหนัก 2.49 กรัมซึ่งไฮเดียมอะลูมินา 0.919 กรัม และซิลิกา(fumed silica) 7.109 กรัม ใส่ลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปีกเกอร์ตามลำดับ

- ◆ บั่นสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- ◆ นำสารละลายที่ได้ใส่ถ้วยเทฟลอน และนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงใส่ตู้อบอุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลานำภาชนะความดันสูงออกจากตู้อบและนำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะความดันสูง
- ◆ กรองสารที่ได้ หรือบั่นให้ตกตะกอน และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH ประมาณ 9
- ◆ นำสารใส่ตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA (Si/Al = 5)

- ◆ ชั่ง sodium aluminate น้ำหนัก 2.8587 กรัม และ Al(OEt)₃ น้ำหนัก 0.2067 กรัม ผสมกับ TEAOH น้ำหนัก 10.2075 กรัม ในปีกเกอร์พลาสติก 250 ml
- ◆ เติมน้ำปราศจากไอออนน้ำหนัก 12.6265 กรัมในปีกเกอร์และบั่นจนสารละลายใส
- ◆ เติม fumed silica 9.539 กรัม คนด้วยแท่งคนพลาสติกนาน 15 นาที
- ◆ บั่นกวนต่อด้วยเครื่องบั่นกวนเชิงกล (mechanical stirrer) ในตอนแรกผสมจะเป็นผง เมื่อบั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของผสมจะเป็น solid lumps
- ◆ จากนั้นนำของผสมใส่ถ้วยเทฟลอน และนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ นำภาชนะสังเคราะห์ใส่ตู้อบอุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 44 ชั่วโมง
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลา นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกจากตู้อบ และแช่ในน้ำเย็น
- ◆ นำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะความดันสูง
- ◆ กรองและล้างของแข็งที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนที่ร้อนจนเป็นกลาง
- ◆ นำของแข็งที่ได้อบที่อุณหภูมิ 80°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcination)

- ◆ นำใยแก้วบรรจุลงในคอลัมน์
- ◆ จากนั้นนำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เทลงในคอลัมน์ และนำใยแก้วปิดด้านบนของคอลัมน์
- ◆ นำคอลัมน์ที่เตรียมได้ใส่เตาเผา (furnace)
- ◆ ตั้งอุณหภูมิ 550°C โดยมีอัตราการให้ความร้อน $2^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ และมีอากาศเป็นตัวพา เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดการให้ความร้อนและทิ้งคอลัมน์ให้เย็น
- ◆ นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เก็บในภาชนะที่เตรียมไว้

3.6 การตรวจสอบซีโอไลต์ที่เตรียมได้

- ◆ ตรวจสอบด้วยเทคนิค X-Ray Powder Diffraction เพื่อดูโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์
- ◆ ตรวจสอบด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy เพื่อดูรูปร่างผลึกของซีโอไลต์
- ◆ ตรวจสอบด้วยเทคนิค Atomic Absorption Spectrophotometry เพื่อหาอัตราส่วน Si/Al

3.7 การแลกเปลี่ยนไอออน (โคบอลต์) ในรูพรุนของซีโอไลต์

3.7.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

- ◆ นำซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลต มาแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออน ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 1 นอร์มอล
- ◆ แลกเปลี่ยนโคบอลต์ไอออนใน ซีโอไลต์ด้วยสารละลายโคบอลต์ในเตรตเข้มข้น 0.025 โมลาร์ ที่ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (ทำซ้ำ 3 ครั้ง)

3.7.2 การฝังตัวของไอออน (Impregnation)

- ◆ ชั่งซีโอไลต์ 0.5 กรัม นำไปอบเพื่อไล่น้ำที่ 80°C
- ◆ ชั่งโคบอลต์ในเตรต 0.5 กรัม ละลายน้ำน้อยที่สุด
- ◆ นำสารละลายโคบอลต์ในเตรตเทใส่ซีโอไลต์ที่นำออกจากตู้อบขณะร้อน
- ◆ คนด้วยแท่งคนพลาสติกจนเป็นของเหลวเหนียว

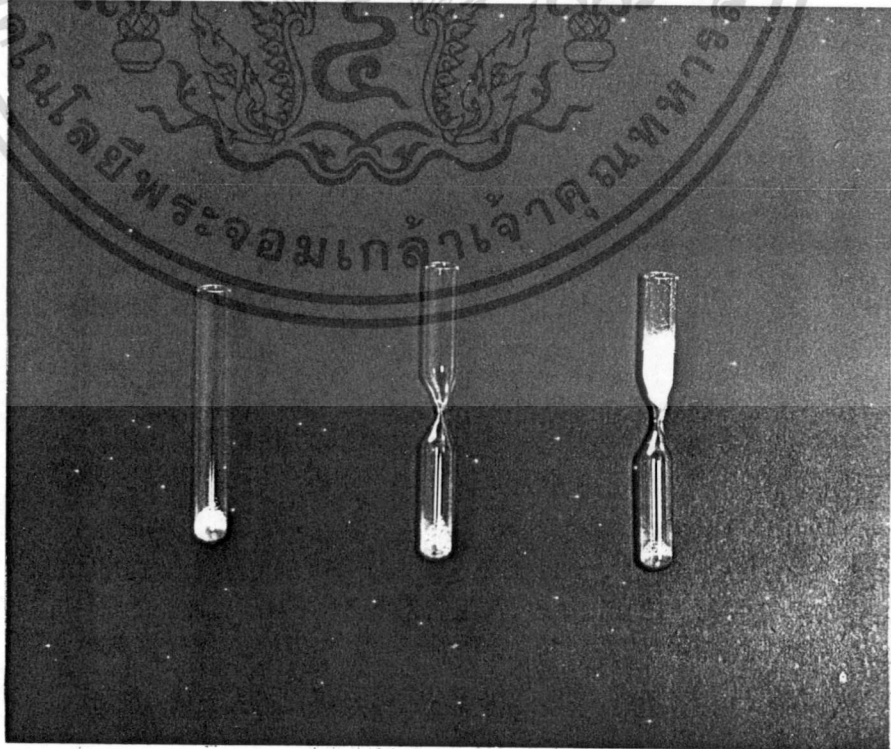
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7.3 การตรวจสอบปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออน(degree of exchange)

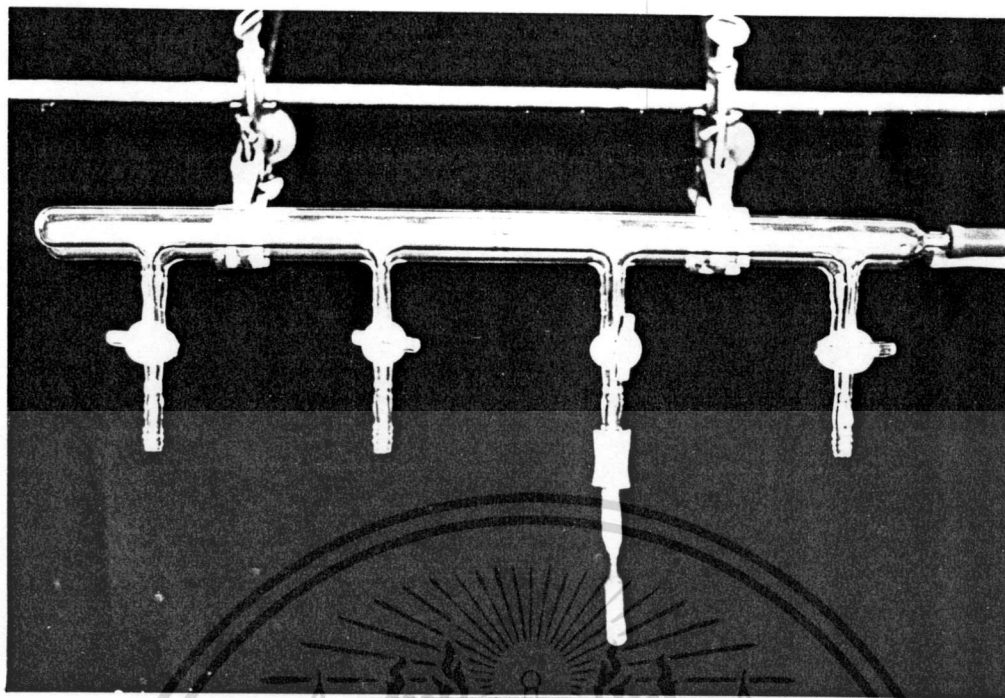
- ◆ เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ ความเข้มข้น 0,1,5,10,15 และ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร
- ◆ ชั่งซีโอไลต์ที่มีโคบอลต์ประมาณ 0.0623 กรัม (จะอยู่ในช่วงกราฟมาตรฐาน) ในบีกเกอร์พลาสติก
- ◆ ย่อยด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ปริมาณน้อยที่สุดที่ละลายซีโอไลต์ได้ในการศึกษาครั้งนี้ใช้กรดไฮโดรฟลูออริก 2 หยด
- ◆ ปรับค่าความเป็นกรด-เบส ให้เป็นกลาง ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เข้มข้นประมาณ 0.1 นอร์มอล
- ◆ กรองสารละลายที่เตรียมได้ด้วยกระดาษกรอง
- ◆ เทสารละลายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionize)
- ◆ นำไปหาปริมาณโลหะโคบอลต์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี

3.8 การสังเคราะห์โคบอลต์พทาโลไซยาไนด์ (CoPc) ในซีโอไลต์

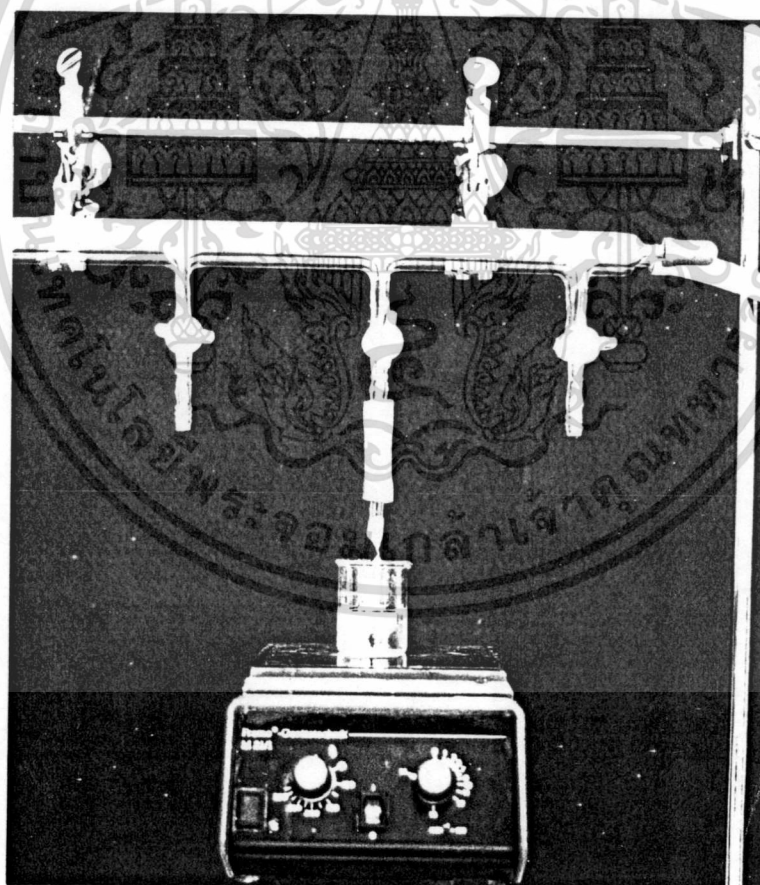
- ◆ ชั่งซีโอไลต์และไดไซยาโนเบนซีน(DCB)เป็นอัตราส่วน $n_{\text{DCB}}/n_{\text{Co}^{2+}} = 8 : 1$ (มากเกินไป)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรุป a งานเพื่อการศึกษากรุป b นั้น ไม่อนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป d



รูป e

รูปที่ 3 แสดงภาพหลอดแก้วในการทดลอง ในขั้นตอนต่าง ๆ ของการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูป
พหุนของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ◆ นำซีโอไลต์ใส่หลอดแก้ว ดังรูปที่ 3a
- ◆ จากนั้นนำหลอดแก้วที่บรรจุซีโอไลต์แล้วไปยึดแก้วให้คอคอด ดังรูปที่ 3b และใส่ใยแก้วอุดรูไว้
- ◆ นำไดไซยานobenซีนที่ซึ่งไว้ในหลอดแก้วด้านบน และใส่ใยแก้วปิดรูดังรูปที่ 3c
- ◆ นำหลอดแก้วที่เตรียมได้ไปต่อกับท่อสุญญากาศ (vacuum line) ซึ่งมีไนโตรเจนเหลวมาจับ (trap) สารเคมีก่อนดูดเข้าปั๊มดังรูปที่ 3d
- ◆ เปิดปั๊มเพื่อดูดอากาศออกจากหลอดแก้วทิ้งไว้นานประมาณ 3 ชั่วโมงจนเป็นสุญญากาศ
- ◆ ให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ โดยใช้น้ำมันซิลิโคน (silicone oil) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แซ่หลอดแก้วไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูป 3e (ในขั้นตอนนี้จะทำการไล่น้ำออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ ซีโอไลต์จะเปลี่ยนสีจากชมพูเป็นม่วง)
- ◆ เมื่อครบตามเวลา ปิดปั๊มแล้วนำน้ำมันซิลิโคนออกจากหลอดแก้ว ทิ้งหลอดแก้วไว้ให้เย็น
- ◆ หลอมไดไซยานobenซีนในหลอดแก้วส่วนบนให้หลอม แล้วไหลลงตามช่องคอคอดสู่ส่วนล่างของหลอดแก้วซึ่งมีซีโอไลต์อยู่ หลอมจนไดไซยานobenซีนไหลลงมารวมกับซีโอไลต์หมด
- ◆ ทำการหลอมปิด (seal) ช่วงคอคอดของหลอดแก้วให้สนิท ส่วนล่างกับส่วนบนของหลอดแก้วจะแยกออกจากกัน เก็บส่วนล่างไว้ แล้วนำส่วนล่างไปอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ในเตาเผา (Furnace) นาน 16 ชั่วโมง เมื่อออกจากตู้อบซีโอไลต์จะเปลี่ยนจากสีม่วงอ่อนเป็นสีน้ำเงินอมเขียว
- ◆ นำซีโอไลต์ที่ได้มาสกัดด้วยชุดสกัดซอกเลตต์ โดยใช้ อะซีโตน ไพริดีน และอะซีโตนในการสกัด ตามลำดับ และ การสกัดแต่ละครั้ง สกัดจนสารละลายไม่มีสี (ประมาณ 24-48 ชม.)
- ◆ หลังจากสกัดเสร็จนำซีโอไลต์ที่ได้ อบในตู้อบสุญญากาศ (Vacuum Oven) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

3.9 การเตรียมตัวอย่างซีไอไลต์เพื่อถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

- ◆ ติดกระดาษขาว 2 หน้าชนิดใสลงบนแท่นวางตัวอย่าง
- ◆ โรยตัวอย่างให้ติดอยู่บนพื้นผิวกระดาษขาว บนแท่นวางตัวอย่าง
- ◆ เคาะตัวอย่างที่เกาะชั้นอยู่มากเกินไปบนผิวกระดาษขาวออก ให้คงเหลือติดอยู่ที่ผิวเป็นชั้นบาง ๆ เท่านั้น
- ◆ นำแท่นวางตัวอย่างไปเคลือบด้วยทอง เป็นเวลา 3 นาที
- ◆ นำมาถ่ายภาพด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.10 การเตรียมตัวอย่างซีไอไลต์ เพื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

- ◆ ชั่งซีไอไลต์ 0.0008 กรัม
- ◆ ชั่งโปแทสเซียมโบรไมด์ ประมาณ 0.12 กรัม
- ◆ นำมาบด (Grind) ผสมกันในครก แล้วนำไปอัดเป็นแผ่นด้วยชุดอัดเม็ด
- ◆ ทำการอัดด้วยแรงดัน 6 ตัน เป็นเวลา 10 นาที
- ◆ นำแผ่นตัวอย่าง (ควรมีลักษณะแสงส่องผ่านได้) ที่เตรียมได้ไปศึกษาด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ในช่วงเลขคลื่น 4000 - 400 cm^{-1}

3.11 การเตรียมตัวอย่างซีไอไลต์เพื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS)

- ◆ นำซีไอไลต์มาบดให้ผลึกแตก (grind) โดยหยดอะซิโตนลงไปเพื่อช่วยให้ผลึกแตกง่ายขึ้น (ต้องการให้ CoPc ภายในซีไอไลต์หลุดออกมา)
- ◆ ทำละลายด้วยอะซิโตน แล้วกรองตะกอนออก
- ◆ นำสารละลายที่เตรียมได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี ช่วงความยาวคลื่น 400 - 900 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.12 การตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) มีสภาวะในการตรวจสอบดังนี้

- ◆ อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
- ◆ ให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อ นาที และให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 40 - 800 องศาเซลเซียส



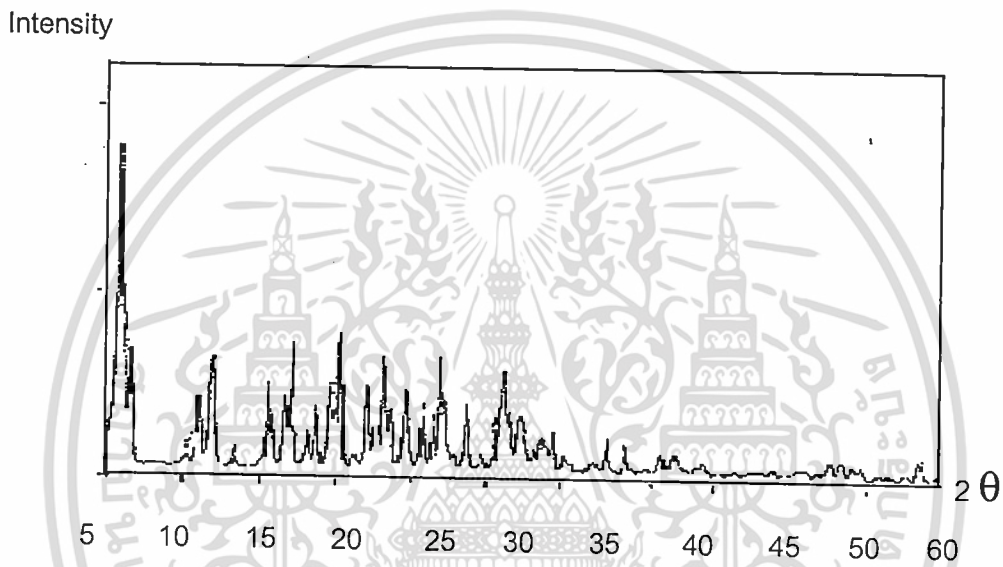
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

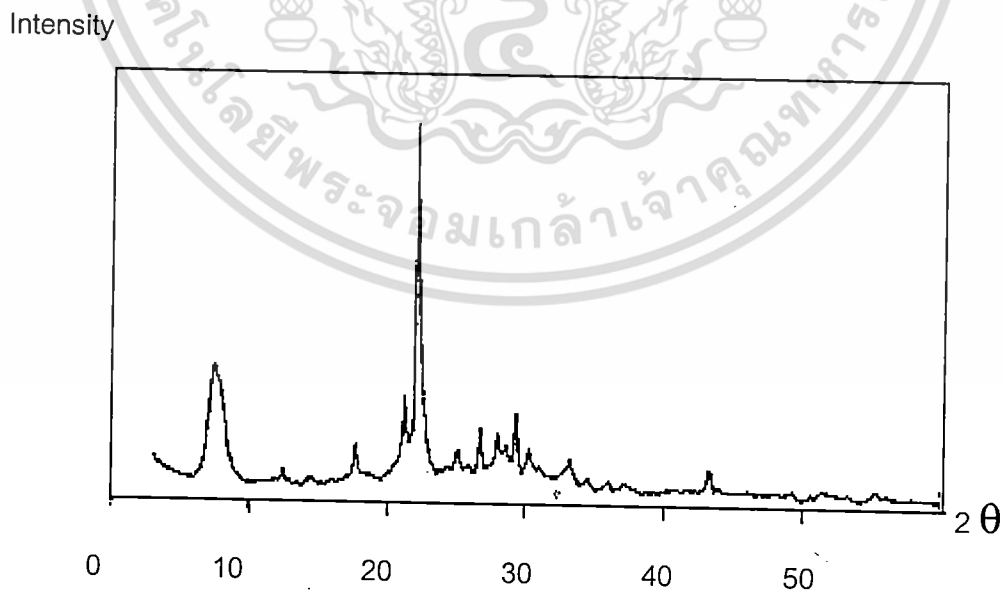
ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

1. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction, XRD)

เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-EMT และ Na-BEA ที่สังเคราะห์ได้ มาเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐานของซีโอไลต์ EMT และ BEA พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เดียวกัน จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ EMT และ BEA ตามลำดับ ดังรูปที่ 4 และ 5

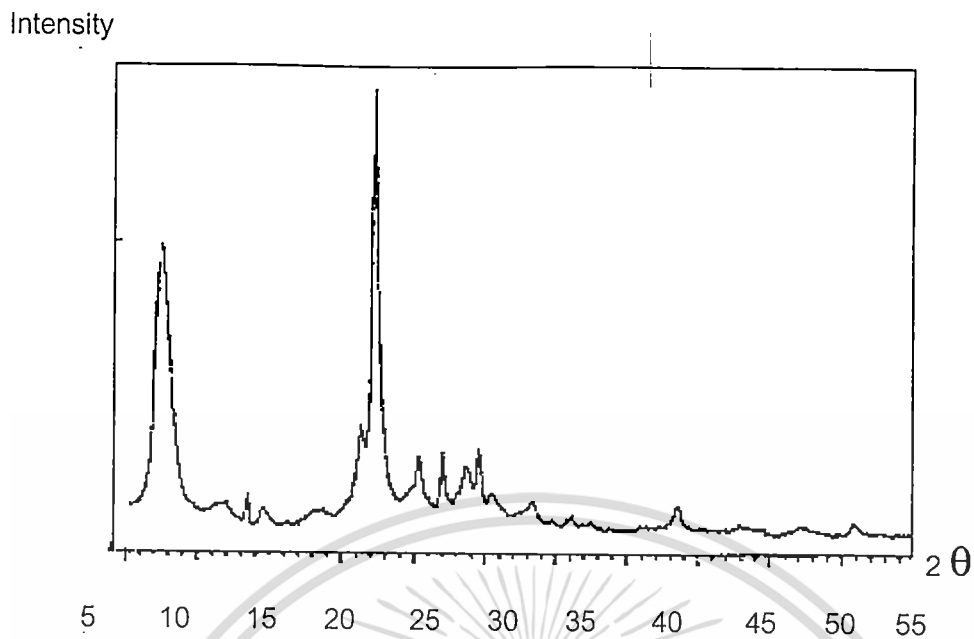


รูป a



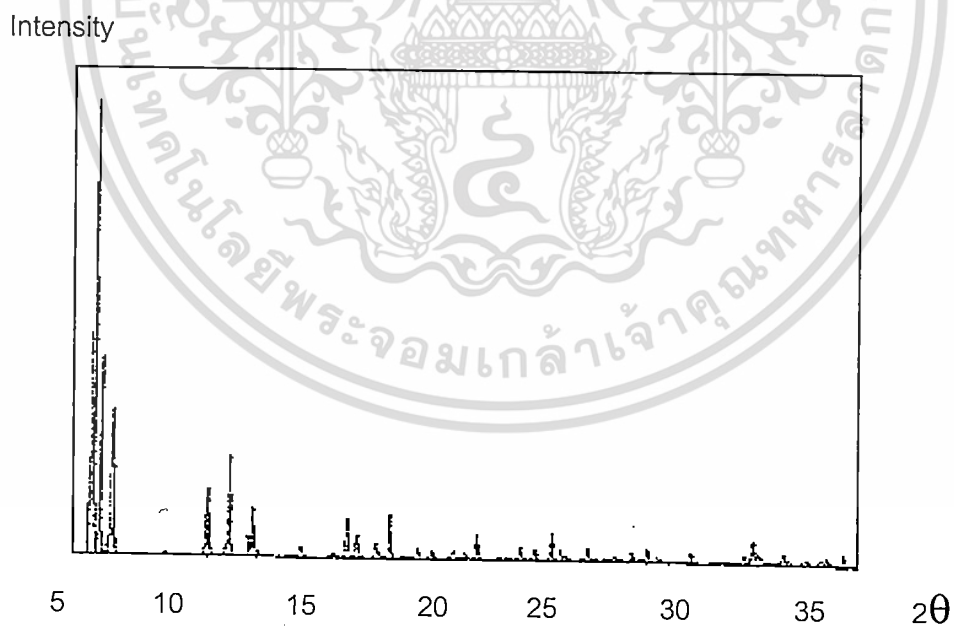
รูป b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป c

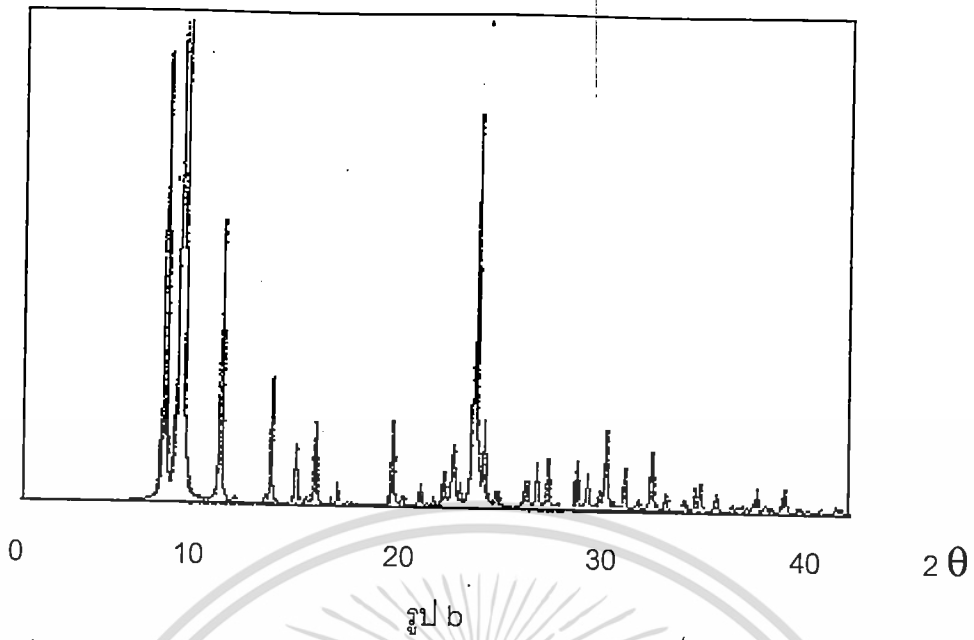
รูปที่ 4 แสดงแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิด (a) Na-EMT, Na-BEA-5 (b) และ Na-BEA-11 (c) ซึ่งซีโอไลต์เหล่านี้ยังไม่ได้ทำการเผาไล่เทมเพลต



รูป a

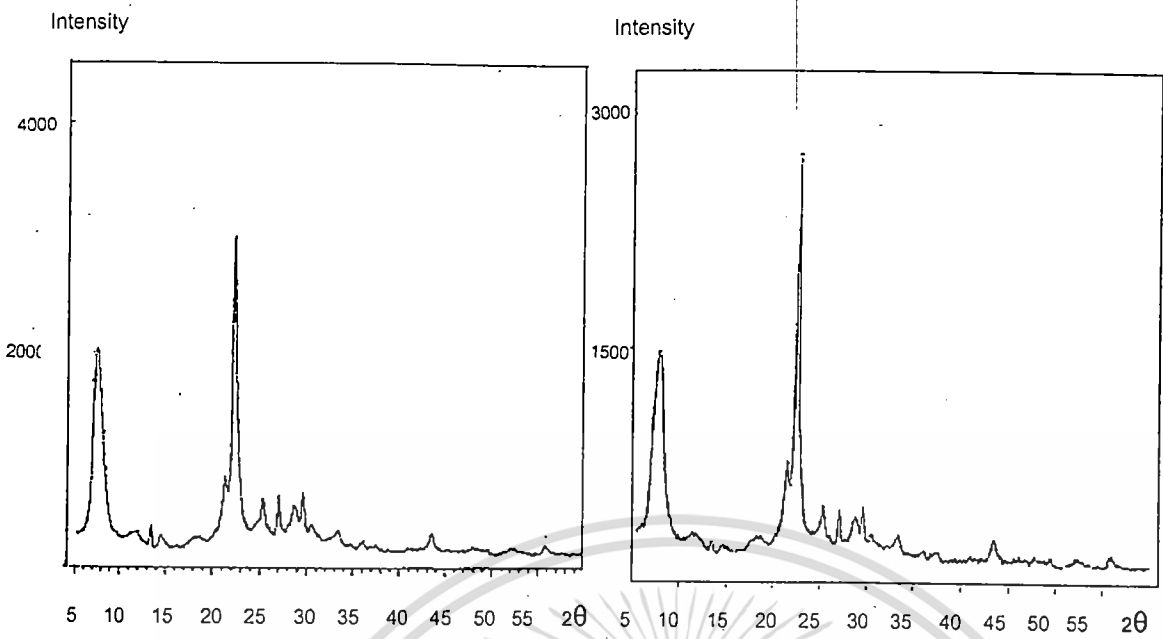
Intensity

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



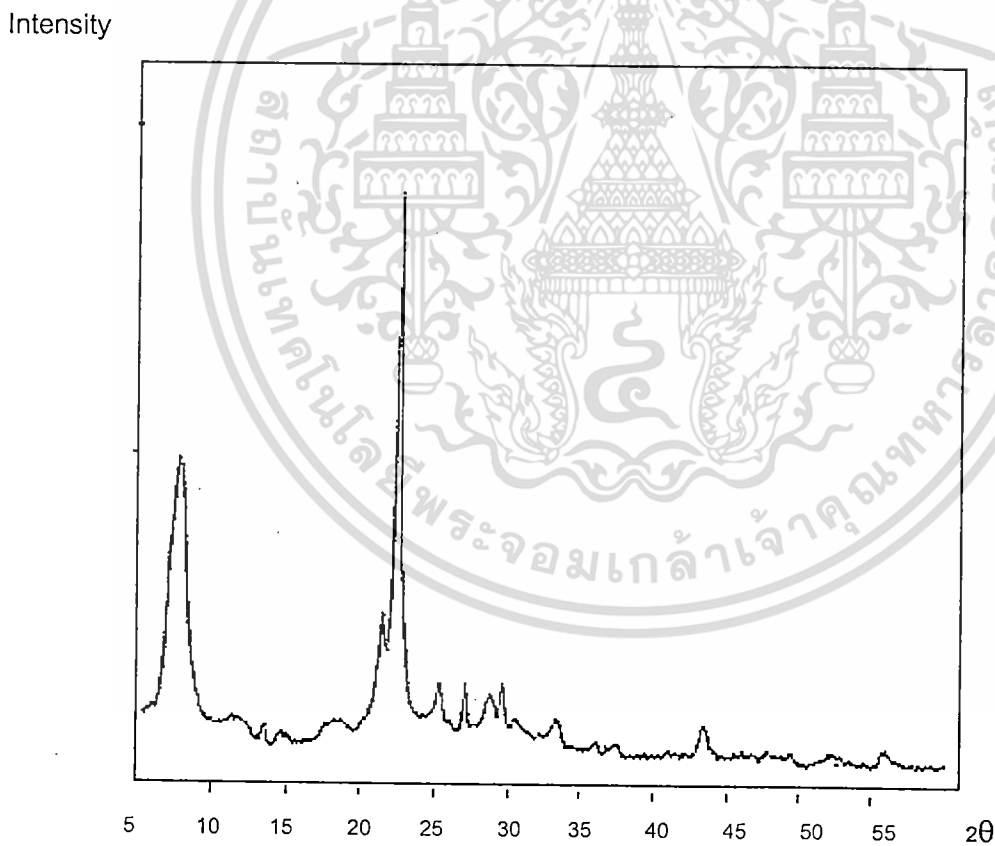
รูปที่ 5 แสดงแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปของซีโอไลต์ EMT (a) และ BEA(b)

หลังจากทำการเผาซีโอไลต์เพื่อไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุน (calcination) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์จะมีลักษณะเหมือนเดิม แต่จะมีความเข้มของรังสี (intensity) ลดลง เนื่องจากความเป็นผลึกลดลงแต่ยังคงถือว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่สารประกอบเทมเพลตแล้วยังคงเป็นวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูง (highly crystalline material) อยู่ ดังรูปที่ 6a และ 6b



รูป a

รูป b



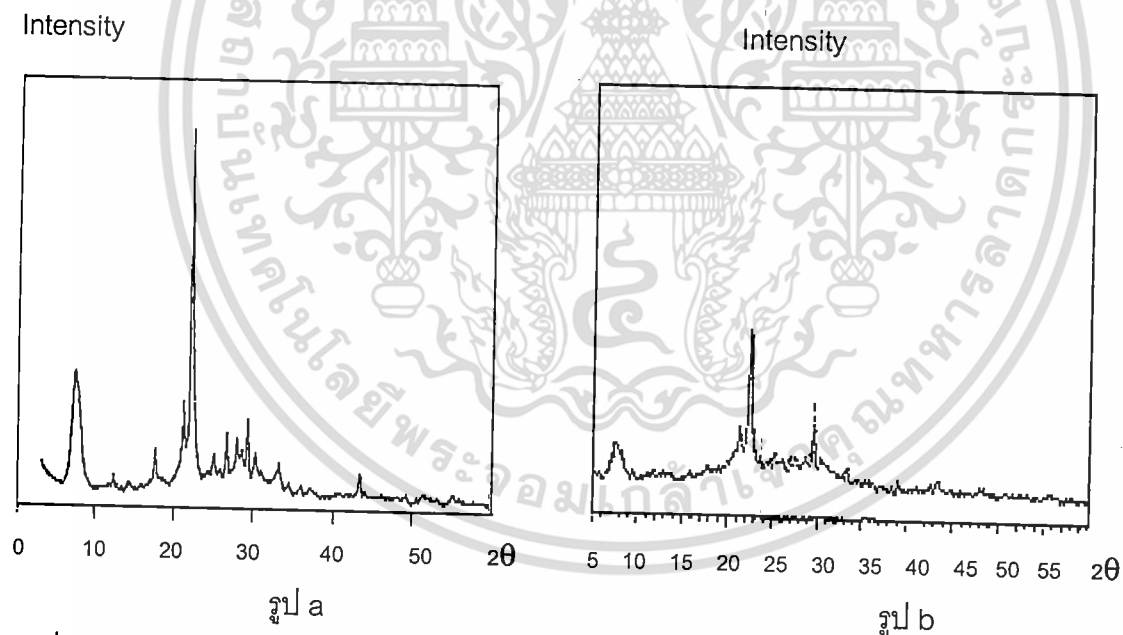
รูป 6c

รูปที่ 6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-BEA-11 ก่อนเผาไล่เทมเพิลท(a) และ หลังการเผาไล่เทมเพิลท(b) และ Co-BEA-11-Ion (c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพิลท์และทำการบรรจุโลหะโคบอลต์ (II) ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) มาตรวจสอบจะเห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่แตกต่างกับ ซีโอไลต์หลังการเผาไล่เทมเพิลท์เท่าไรนัก ดังแสดงในรูปที่ 6c เนื่องจาก Co-BEA-11-Ion มีโลหะโคบอลต์ในรูปพูนปริมาณน้อยและโลหะโคบอลต์ทำหน้าที่ดูดประจุแทนโซเดียม การรบกวนต่อรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากโคบอลต์ (II) จึงไม่เห็นผลชัดเจนนัก

แต่ในวิธีการบรรจุโลหะโคบอลต์ด้วยวิธีการฝังตัว (impregnation) พบว่าวิธีการฝังตัวทำให้ซีโอไลต์มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แตกต่างไปจากเดิม โดยมีบางพีก (peak) หายไป บางพีกเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิม (shift) ไปเล็กน้อย และบางพีกมีความเข้มของรังสีสูงขึ้น ทั้งนี้ไม่ได้หมายความว่ามีการสูญเสียความเป็นผลึกของซีโอไลต์ หรือมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง เนื่องจากยังคงมีตำแหน่งของมุมเลี้ยวเบน 2θ ตำแหน่งเดิม แต่เป็นผลมาจากเกลือโคบอลต์ (II) ที่บรรจุเข้าไปในรูพูนของซีโอไลต์ ทำให้รังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้ามาสมบัติ (characteristics) และการเลี้ยวเบนของรังสีบางส่วนเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ดังรูปแบบการเลี้ยวเบนของซีโอไลต์ Co-BEA-5-Imp รูปที่ 7 และซีโอไลต์ Co-EMT-Imp รูปที่ 8



รูปที่ 7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ Na-BEA-5 ก่อนเผาไล่เทมเพิลท์ (a) และ Co-BEA-5-Imp (b) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

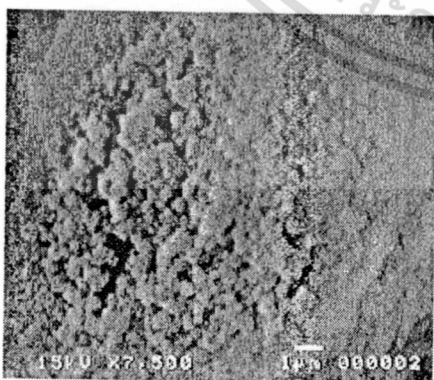
ความเข้มรังสีที่เลี้ยวเบนใน Co-EMT-IMP ลดลงที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 6.08, 6.44 และ 6.80 เนื่องจากรังสีเอกซ์มีอันตรกิริยา (interaction) กับเกล็ดโคบอลต์ที่ฝังตัวอยู่ ทำให้เบี่ยงเบนทิศทางไปจากเดิมหรืออาจเกิดรังสีทุติยภูมิ (Secondary X-Ray) ไปเสริมที่ตำแหน่ง 2θ อื่นๆ จึงเห็นความเข้มของรังสีที่มุมเลี้ยวเบนบางตำแหน่งสูงขึ้น เช่น ตำแหน่ง 2θ ที่ 15.36 รังสีบางส่วนอาจหักล้างกันจึงเห็นความเข้มของรังสีที่มุมหักเหบางตำแหน่งต่ำลง การใช้รังสีที่มีพลังงานสูงขึ้น เช่น ทั้งสเทน หรือโมลิบดีนัม จะช่วยลดปัญหาเหล่านี้ได้ อย่างไรก็ตามถ้าโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ไม่เปลี่ยนแปลง แม้จะทำการปรับเปลี่ยนซีโอไลต์โดยการฝังตัวไอออนแล้วก็ตาม

และจากผลการศึกษาดังกล่าวยังสามารถยืนยันได้ว่า เกล็ดโคบอลต์ (II) ที่บรรจุเข้าไปด้วยวิธีการฝังตัวมักจะอยู่ในรูพรุนขนาดใหญ่ของซีโอไลต์มากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก เช่นใน EMT เกล็ดโคบอลต์ (II) จะอยู่ในไฮเปอร์เคจ (hypercage) และไฮโปเคจ (hypocage) ส่วน BEA เกล็ดโคบอลต์ (II) จะอยู่ในท่อ (channel) ขนาด 12-member ring มากกว่าท่อขนาด 5-member ring เนื่องจากรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ ต่ำ ๆ เท่านั้นที่มีความเข้มของรังสีลดลง แต่ที่ตำแหน่ง 2θ สูง ๆ จะไม่พบการลดลงของความเข้มรังสี ดังรูปที่ 7 ของ Co-BEA-5-imp และรูปที่ 8 ของ Co-EMT-imp ข้างต้น

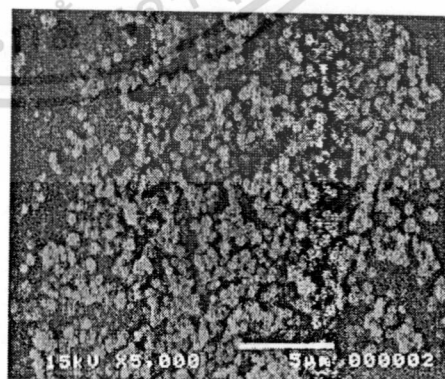
2. การวิเคราะห์รูปร่างของซีโอไลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

2.1 ผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์หลังการสังเคราะห์

จากภาพถ่ายพื้นผิวของผลึกซีโอไลต์ BEA ที่สังเคราะห์ได้พบว่า เป็นผลึกที่มีลักษณะกลมขนาดสม่ำเสมอกระจายอยู่ทั่วไป มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 9



รูป a

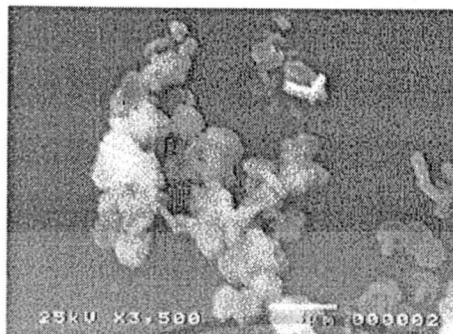


รูป b

รูปที่ 9 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิด Na-BEA-5 (a) และ Na-BEA-11 (b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพถ่ายพื้นผิวของผลึกซีโอไลต์ EMT ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า เป็นผลึกที่มีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยม (hexagonal) ขนาดสม่ำเสมอ กระจายตัวอยู่ทั่ว มีขนาดประมาณ 2 ไมโครเมตร

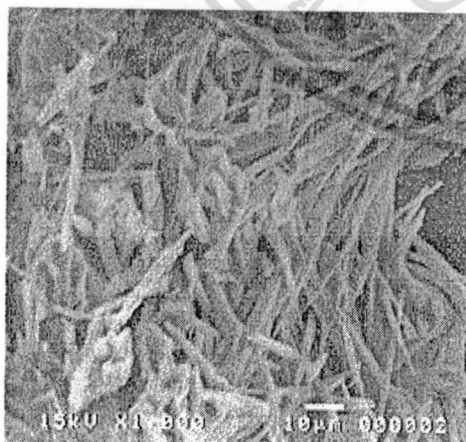


รูปที่ 10 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ EMT ที่สังเคราะห์ได้

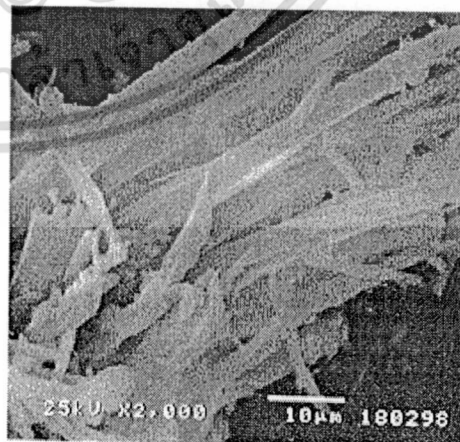
2.2 ผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์หลังทำการแผ่โลหะเชิงซ้อนเข้าไปในรูพรุน (encapsulation)

ก่อนและหลังการสกัดด้วยอะซิโตน, ไพรีดีน และอะซิโตน ตามลำดับ

เมื่อสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์ แล้วนำมาถ่ายภาพพื้นผิวพบว่า มีผลึกรูปเข็มเกาะอยู่ที่ผิวของซีโอไลต์ ดังรูปที่ 11a โดยนำมาเปรียบเทียบกับภาพถ่ายรูปร่างผลึกโคบอลต์ พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งมีลักษณะรูปร่างเป็นรูปเข็ม เช่นกัน ดังรูปที่ 11b จึงสรุปว่าผลึกรูปเข็มที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอกของซีโอไลต์เป็นโคบอลต์พทาโลไซยานิน โดยซีโอไลต์ที่มีโคบอลต์พทาโลไซยานินแผ่ตัวอยู่จะมีสีเขียวอ่อนสำหรับซีโอไลต์ที่ใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน และสีเขียวแก่มน้ำเงินสำหรับวิธีการฝังตัว ส่วนผลึกโคบอลต์พทาโลไซยานินมีสีน้ำเงินเข้ม



รูป 11a

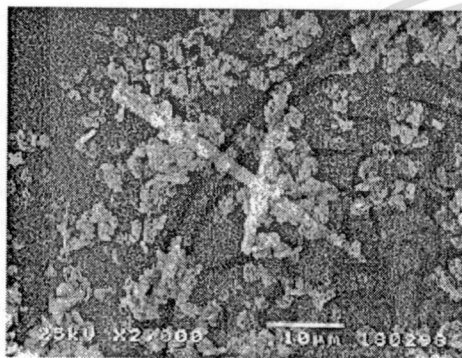


รูป 11b

รูปที่ 11 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ที่มีโลหะเชิงซ้อนแผ่ตัวอยู่ (a) กับโลหะเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น (b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

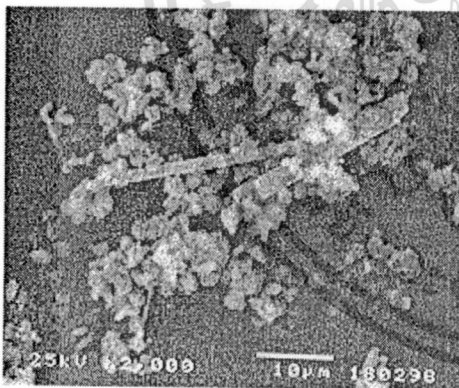
เมื่อนำซีโอไลต์ EMT ที่ผ่านการ encapsulated แล้วมาสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) ไพริดีน (pyridine) และอะซิโตน (acetone) ซึ่งในขั้นตอนแรกจะใช้อะซิโตน เพื่อสกัดไดไซยาโนเบนซีน (Dicyanobenzene, DCB) ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา จากนั้นจะใช้ ไพริดีนเพื่อสกัดสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินที่เกาะอยู่ภายนอกรูพรุนของซีโอไลต์ และขั้นตอนสุดท้ายจะใช้อะซิโตนสกัดอีกครั้ง เพื่อล้างไพริดีนออกจากซีโอไลต์ และจะนำซีโอไลต์ EMT ที่สกัดแล้ว ไปถ่ายภาพพื้นผิวอีกครั้ง จะพบว่า มีผลึกรูปเข็มตกค้างอยู่ภายนอกซีโอไลต์น้อยมาก ดังรูปที่ 12



รูป a



รูป b



รูป c

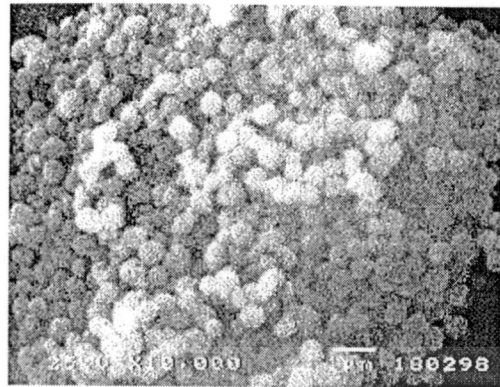
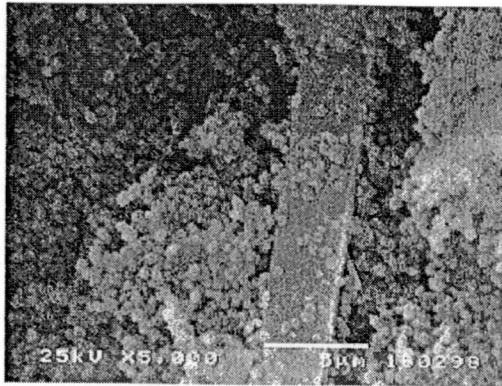


รูป d

รูปที่ 12 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัด ของซีโอไลต์ EMT-Ion (a, b) และ EMT-Imp (c, d)

ซีโอไลต์ที่บรรจุโลหะโคบอลท์ (II) แบบฝังตัว จะมีโลหะเชิงซ้อนเหลือตกค้างจากการสกัด อยู่มากกว่าแบบแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมีปริมาณโคบอลท์เกาะอยู่ที่ผิวภายนอกมากกว่า จึง มีโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินภายนอกรูพรุนของซีโอไลต์มากกว่า สำหรับซีโอไลต์

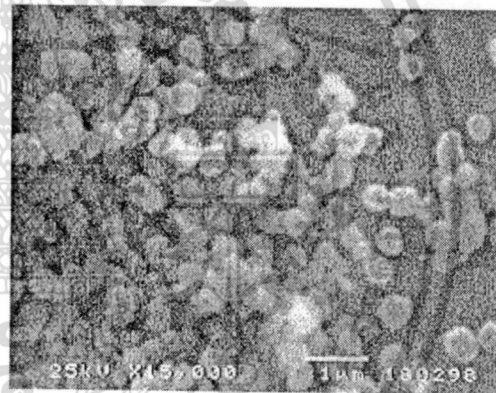
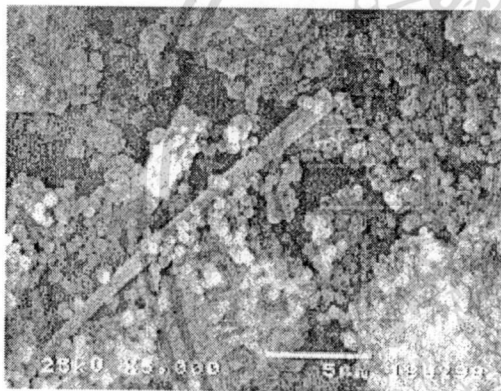
BEA-5 (รูปที่ 13) และ BEA-11 (รูปที่ 14) สามารถแสดงผลเช่นเดียวกัน ดังรูป เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น และผู้จัดทำให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป a

รูป b

รูปที่ 13 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัดของซีโอไลต์ BEA-5-Ion (a, b)



รูป a

รูป b

รูปที่ 14 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัด ของซีโอไลต์ BEA-11-Ion (a,b)

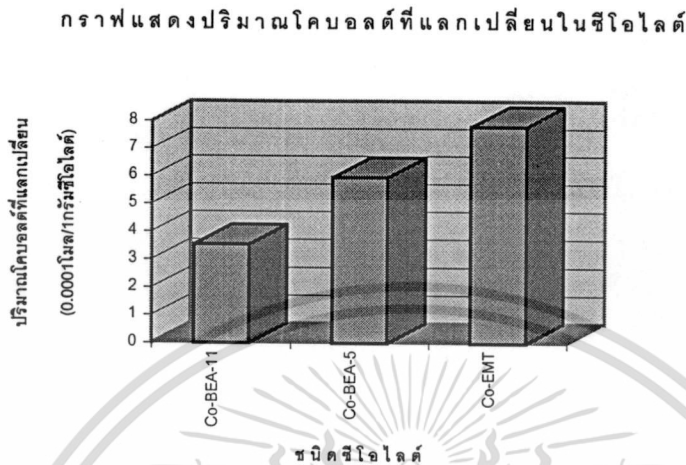
ซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดยังคงมีสีเขียวแกมน้ำเงินอยู่แม้ว่าจะสกัดโลหะเชิงซ้อนที่เกาะที่ผิวรูพรุนออกเกือบหมดแล้วก็ตาม จึงสรุปว่ามีโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินแฝงตัวอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด

3.การวิเคราะห์ปริมาณโลหะโคบอลท์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี (AAS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1 การตรวจสอบหาปริมาณโคบอลต์ไอออน (Co^{2+}) ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปในซีโอไลต์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี

รูปที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณโคบอลต์ไอออน



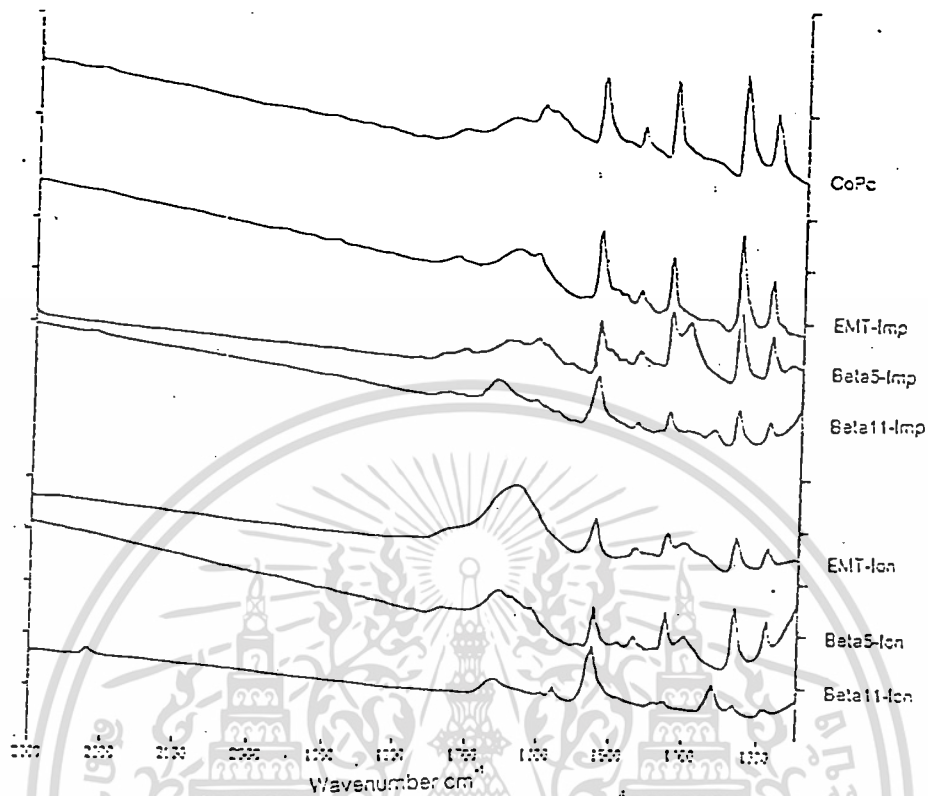
รูปที่ 15 แสดงปริมาณโคบอลต์ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปในซีโอไลต์

เมื่อทำการแลกเปลี่ยนแล้วซีโอไลต์จะเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีชมพู ซึ่งแสดงว่าซีโอไลต์มีโคบอลต์ (II) อยู่ หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออนที่สภาวะเดียวกัน คือ อุณหภูมิของสารละลาย เวลาในการแลกเปลี่ยน และความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์ในเตรตที่ใช้เท่ากัน พบว่าซีโอไลต์ EMT มีปริมาณโคบอลต์(II)ต่อหน่วยเซลล์มากกว่าซีโอไลต์ BEA เนื่องจากมี Si/Al มากกว่า คือ มีปริมาณอะลูมิเนียมต่อหน่วยเซลล์มากที่สุด จึงมีความเป็นประจุลบของโครงสร้างมาก ส่งผลให้มีปริมาณไฮดรอกซิลไอออนที่ทำหน้าที่ดูดประจุอยู่มาก ดังนั้นโคบอลต์ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปในรูพรุนก็มากด้วย ส่วนซีโอไลต์ BEA นั้นมีปริมาณโคบอลต์ (II) น้อยกว่าซีโอไลต์ EMT เนื่องจากมี Si/Al สูงกว่า ซึ่ง BEA-5 มีปริมาณโคบอลต์ (II) มากกว่า BEA-11 ด้วยเหตุผลเดียวกัน

4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)

หลังจากนำซีโอไลต์ที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินแฝงตัวอยู่และผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แล้ว มาเปรียบเทียบแถบการดูดกลืนกับโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้น ในช่วงเลขคลื่น $2300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ จะได้แถบการดูดกลืน (absorption band) ดังรูปที่ 16 และตารางที่ 1 แสดงย่านความถี่การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 16 แสดงแถบการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 2300 - 1250 cm^{-1} ของซีโอไลต์ที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนแฝงตัวอยู่โดยเปรียบเทียบกับโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 1 แสดงย่านความถี่การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

CoP c	CoPc*	BEA11- Ion	BEA11- IMP	BEA5- Ion	BEA5- Imp	EMT-Ion	EMT-Imp	H ₂ Pc*
1285	1290	1284	1285	1283	1288	1285	1286	-
1326	1332	1326	1331	1331	1329	1328	1328	1334
-	-	-	-	-	-	-	-	1384
1421	1427	1428	1421	1424	1416	1421	1421	-
1467	1469	-	1467	1469	1464	1462	1466	-
1520	1524	1523	1522	1517	1516	1525	1519	-
1605	1603	1661	1661	1653	1606	1642	1629	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 16 พบว่าซีไอไลต์ทุกตัวมีแถบการดูดกลืนที่ซ้อนทับกันสนิทกับแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงว่ามี โคบอลท์พทาโลไซยานิน อยู่ในรูพรุนของซีไอไลต์ทั้ง 3 ตัว โดยมีแถบการดูดกลืนที่น่าสนใจ คือ แถบการดูดกลืนในเลขคลื่น 1525 cm^{-1} ที่บ่งชี้การสั่นของพันธะ ในวงอะโรแมติก (aromatic ring) ซึ่งถ้าเป็น ในวงอะโรแมติกของ H_2Pc จะมีความถี่ในการสั่นมากกว่าในวงอะโรแมติกของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน เนื่องจากไฮโดรเจนจะดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing) จากพันธะ $\text{C}-\text{C}$ ได้มากกว่าโคบอลท์ (II) ทำให้พันธะ $\text{C}-\text{C}$ ใน H_2Pc สั่นกว่าใน โคบอลท์พทาโลไซยานิน ดังนั้น H_2Pc จึงมีความถี่ในการสั่นมากกว่าและความถี่ในการสั่นของพันธะ $\text{C}-\text{N}$ ที่แถบการดูดกลืน 1469 cm^{-1} ของ H_2Pc ก็มากกว่าของโคบอลท์-พทาโลไซยานิน ด้วยเหตุผลเช่นเดียวกันกับ $\text{C}-\text{C}$ ในวงอะโรแมติก

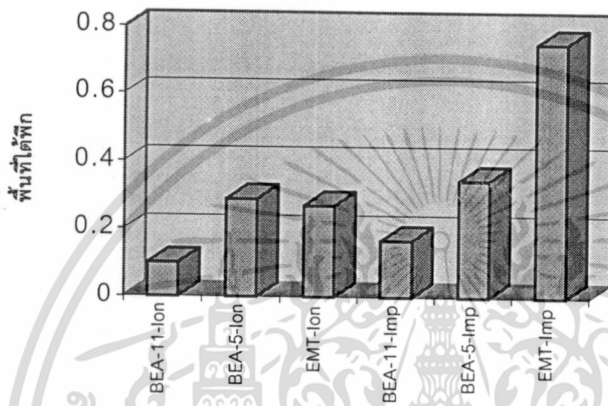
เมื่อนำซีไอไลต์ที่มีโลหะเชิงซ้อนอยู่และผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แล้วมาตรวจสอบ จะพบว่าซีไอไลต์มีการดูดกลืนที่ความถี่ 2220 cm^{-1} ซึ่งน่าจะเกิดจากการสั่นของไนไตรล์ ($\text{C}\equiv\text{N}$) ของไดไซยาโนเบนซีนที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยากับโคบอลท์ไอออนในซีไอไลต์ แล้วยังทำการสกัดออกจากซีไอไลต์ไม่หมด และเมื่อนำซีไอไลต์ไปตรวจด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรีพบว่ามีการสลายตัวของไดไซยาโนเบนซีนจริง จึงนำซีไอไลต์ไปอบในเตาอบสุญญากาศ (vacuum oven) ที่อุณหภูมิ 150 เซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาตรวจสอบอีกครั้งด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี พบว่าพีคที่เลขคลื่น 2220 cm^{-1} ของ ซีไอไลต์หายไป

จากรูปที่ 16 ถึงแม้ว่า BEA-11-Ion และ BEA-11-Imp จะมีแถบการดูดกลืนที่เป็นตำแหน่งเดียวกันกับแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น แต่ก็จะมีแถบดูดกลืนบางตำแหน่งของ BEA-11 ที่แตกต่างไปจากแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น และ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ในซีไอไลต์ BEA-5 กับ EMT จึงคาดว่าจะมีสารชนิดอื่นเกิดขึ้นใน BEA-11ปนกับ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ซึ่งจากแถบการดูดกลืนดังกล่าวสันนิษฐานว่าเป็นโพลิโอมเมอร์ของไดไซยาโนเบนซีน ที่เกิดขึ้นเนื่องจากไดไซยาโนเบนซีน ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา โดยคาดว่าจะมีโครงสร้างคล้ายกับ H_2Pc เนื่องจากติดอยู่ในรูพรุนและ ไม่สามารถสกัดออกด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ได้ สาเหตุที่ทำให้ BEA-11 มีไดไซยาโนเบนซีน เหลือจากการทำปฏิกิริยามากนั้นเนื่องจาก มีปริมาณโคบอลท์ไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง BEA-11-Ion ซึ่งซีไอไลต์ที่มีปริมาณโคบอลท์ในรูพรุนน้อย ส่วน BEA-11-Imp แม้จะมีปริมาณโคบอลท์มากก็จริง แต่โคบอลท์ส่วนใหญ่จะเกาะอยู่ภายนอกรูพรุน เนื่องจากรูพรุนมีความเป็นขั้วเนื่องจากสนามไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic field) ต่ำ เกือบโคบอลท์จึงแพร่ออกจากรูพรุนมาฝังอยู่นอกตัวผลึกเมื่อได้รับความร้อน แต่อย่างไรก็ตามโลหะโคบอลท์ใน BEA-11-Imp จะมากกว่า BEA-11-Ion จึงมีโอกาสเกิดโคบอลท์พทาโลไซยานินมาก ดังแถบดูดกลืนในรูปที่ 16 และปริมาณจากการอินทิเกรตพื้นที่ได้พิกในรูปที่ 17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีของ BEA-5 และ EMT จะมีปริมาณโลหะโคบอลต์มาก โลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นใน
 รูพรุนก็มีปริมาณมากด้วย ทำให้มีที่ว่างในรูพรุนของซีโอไลต์น้อยลง โอกาสที่ไดไฮยาโนเบนซีนเกิด
 เป็นโพลิโกเมอร์จึงลดลงด้วย ไดไฮยาโนเบนซีนจะถูกสกัดออกจากรูพรุนได้ด้วยตัวทำละลาย
 อินทรีย์ จึงไม่พบแถบการดูดกลืนของโพลิโกเมอร์ดังกล่าวในซีโอไลต์ BEA-5 และ EMT

กราฟแสดงปริมาณพื้นที่ได้ฟักที่ความถี่ 1336 cm^{-1}



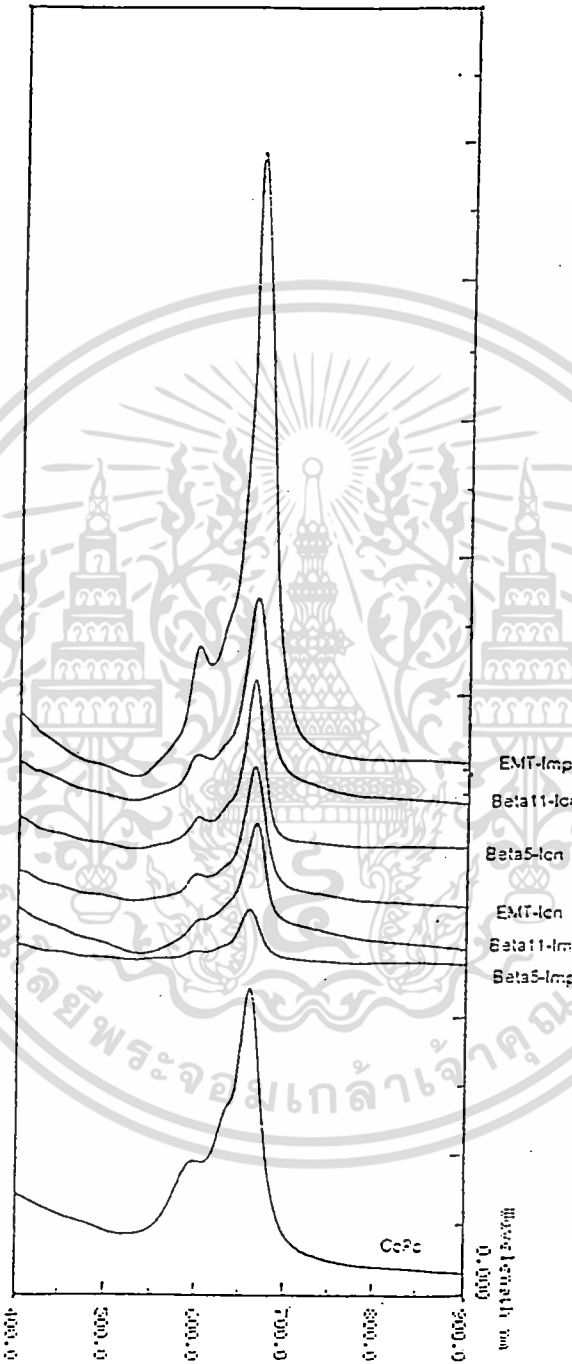
รูปที่ 17 แสดงค่าการอินทิเกรตพื้นที่ได้ฟัก (%) ที่แถบการดูดกลืนที่ 1326 cm^{-1}
 ของ โคบอลท์พทาไลโซยานิน ในซีโอไลต์

จากรูปที่ 16 จะเห็นว่า โคบอลท์พทาไลโซยานินมีแถบการดูดกลืนที่เห็นได้ชัดที่เลขคลื่น
 1520 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} และเราสามารถบอกได้ว่าซีโอไลต์ตัวใดมีปริมาณ
 โคบอลท์พทาไลโซยานิน มากน้อยต่างกัน โดยการอินทิเกรต (Integrate) พื้นที่ได้ฟักที่เลขคลื่น
 1326 cm^{-1} มีขอบเขตซ้ายเป็น 1345 cm^{-1} และขอบเขตขวาเป็น 1320 cm^{-1} สาเหตุที่เลือก
 อินทิเกรตฟักนี้เนื่องจากที่เลขคลื่น 1326 cm^{-1} เพราะไม่มีการรบกวนจากไดไฮยาโนเบนซีน ปริมาณ
 โคบอลท์พทาไลโซยานิน ที่ได้จากการอินทิเกรต จะแสดงในรูปที่ 17 จะเห็นว่า BEA-11 มีปริมาณ
 โคบอลท์พทาไลโซยานิน น้อยมากเมื่อเทียบกับ BEA-5 และ EMT โดย BEA-11 มีแถบการดูด
 กลืนของสารเจือปนชัดเจนกว่าแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาไลโซยานิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis spectroscopy)

จากเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี พบว่าการดูดกลืนแสงของ โคบอลท์พทาไลโซยานิน ที่สกัดได้จาก ซีโอไลต์ แสดงผลได้ดังรูปที่ 18



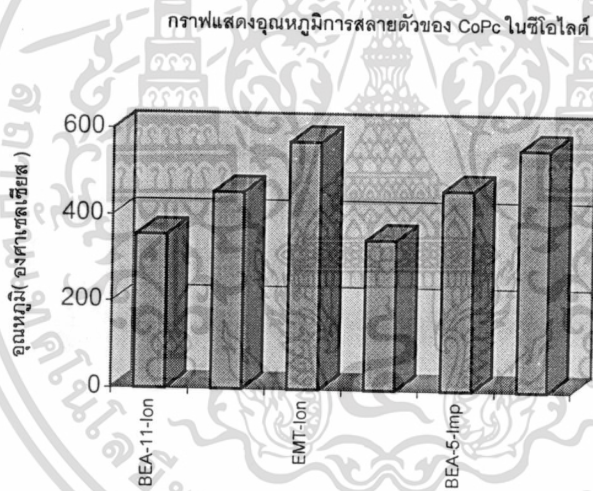
รูปที่ 18 แสดงการดูดกลืนแสงของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาไลโซยานินที่สังเคราะห์ได้ในซีโอไลต์ และโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาไลโซยานินที่สังเคราะห์ขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โคบอลต์พทาโลไซยานินที่จะนำมาวิเคราะห์มีสีน้ำเงินแกมเขียวดูดกสีแสงที่มีความยาวคลื่น 661 และ 602 นาโนเมตร และเมื่อนำซีไอไลต์ที่มีโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่ และผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แล้วมาตรวจสอบ พบว่ามีการดูดกสีแสงในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน ซึ่งเป็นการยืนยันอีกอย่างหนึ่งว่าสามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินได้ แต่เชื่อว่าโคบอลต์พทาโลไซยานินที่ให้ค่าการดูดกสีแสงเป็นโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่ติดอยู่ภายนอกผลึกเนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กมากการบดจึงไม่สามารถทำให้ผลึกแตกได้

6. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)

เทคนิคนี้จะเป็นการตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อน โคบอลต์พทาโลไซยานิน และ น้ำหนักที่หายไปเป็นเปอร์เซ็นต์ของโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานิน และสามารถพิจารณาค่า อุณหภูมิและปริมาณการสลายตัวได้จากตารางที่ 2



รูปที่ 19 แสดงอุณหภูมิในการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีไอไลต์

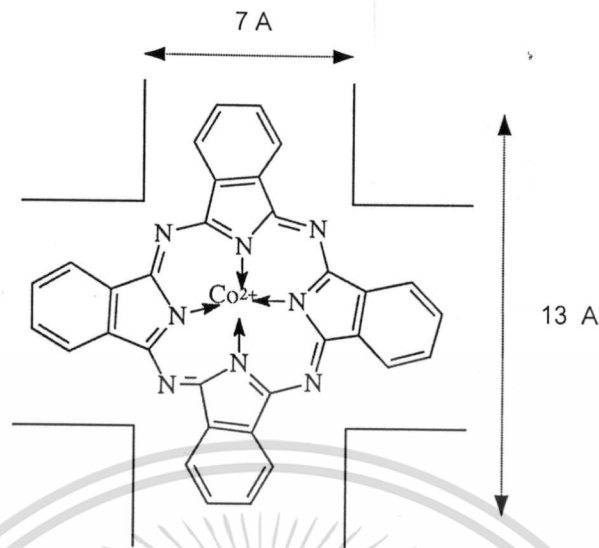
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 แสดงอุณหภูมิเริ่มสลายตัวและเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์แต่ละชนิด

ชนิดซีโอไลต์	%น้ำหนักที่หายไป	อุณหภูมิเริ่มสลายตัว (°C)
BEA-11-Ion	27	355
BEA-11-Imp	36	346
BEA-5-Ion	15	454
BEA-5-Imp	35	461.5
EMT-Ion	13.3	571.4
EMT-Imp	43.7	557
CoPc	-	580

จากรูปที่ 19 เมื่อนำซีโอไลต์ผ่านการสกัดแล้วมาตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 40 - 800 พบว่าในซีโอไลต์ EMT มีการสลายตัวของสาร 1 ชั้น ที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกันกับอุณหภูมิการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อน โคบอลต์พทาโลไซยานินอิสระจึงคาดว่าซีโอไลต์ EMT มีโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินเกิดขึ้นภายในรูพรุน โดยโคบอลต์พทาโลไซยานินจะอยู่ในไฮเปอร์เคจ ที่เป็นช่องว่างขนาดใหญ่ จึงมีอิสระในการเคลื่อนที่เช่นเดียวกับ โคบอลต์พทาโลไซยานิน อิสระ จึงทำให้โลหะเชิงซ้อนในซีโอไลต์ EMT สลายตัวที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่วนซีโอไลต์ BEA พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ชั้น โดยมีการสลายตัวในปริมาณมากที่อุณหภูมิช่วง 380 - 470 องศาเซลเซียส และมีการสลายตัวปริมาณเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส จึงคาดว่าซีโอไลต์ BEA มีโลหะเชิงซ้อนภายในรูพรุนเช่นเดียวกับ EMT แต่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 380 - 470 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่า โคบอลต์พทาโลไซยานิน ใน EMT เนื่องจาก ซีโอไลต์ BEA มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ(channel) ไคไซยานินเบนซีนในชั้นการสังเคราะห์ลิแกนด์สามารถเคลื่อนผ่านเข้าไปในรูพรุนได้แต่ไม่สามารถเกิดโลหะเชิงซ้อนได้ที่บริเวณท่อ เนื่องจากขนาดโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนบริเวณท่อซึ่งมีขนาด 7 Å จึงสันนิษฐานว่า โลหะเชิงซ้อนน่าจะเกิดขึ้นบริเวณจุดตัด (intersection) ของท่อที่มาบรรจบกัน ซึ่งบริเวณจุดตัดจะมีพื้นที่เพียงพอให้เกิดโลหะเชิงซ้อนได้ แต่โลหะเชิงซ้อนจะจัดตัวแบบบิดงอ (distort shape) เนื่องจากข้อจำกัดในขนาดและรูปร่างของรูพรุนจึงทำให้ต้องจัดวางตัวให้เป็นไปตามแนวของรอยต่อ จึงเกิดความเครียดมากและไม่เสถียร ดังรูปที่ 20 ทำให้สลายตัวก่อน โคบอลต์พทาโลไซยานิน อิสระ

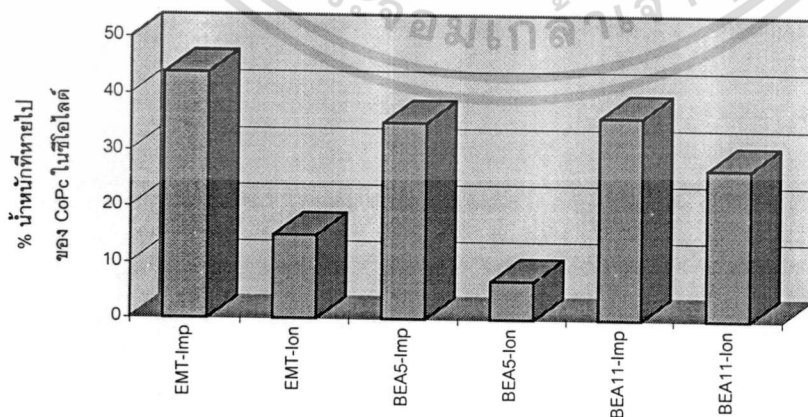
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 20 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA และตำแหน่งที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนอยู่

จากการที่ BEA มีการสลายตัวอีกชั้นหนึ่งที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกับการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์ททาลไฮยานินอิสระ จึงคาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนที่อยู่ที่มีภายนอกของรูพรุนที่ทำการสกัดออกไม่หมด โดยยืนยันข้อสันนิษฐานได้ด้วยภาพถ่ายพื้นผิวของเทคนิค SEM ที่มีผลึกรูปเข็มตกค้างอยู่แต่เป็นปริมาณเล็กน้อย

กราฟแสดงปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่หายไปของ CoPc ในซีโอไลต์



รูปที่ 21 แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน โคบอลต์ททาลไฮยานิน

ในซีโอไลต์เปรียบเทียบกับ โคบอลต์ททาลไฮยานิน อิสระ

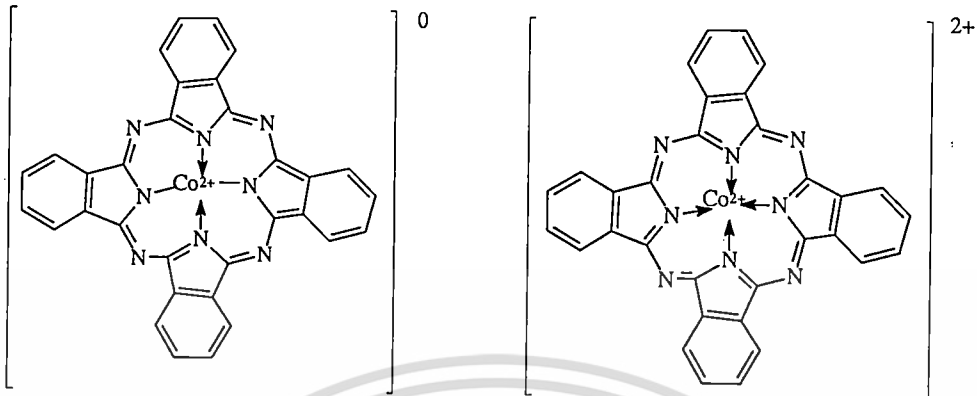
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 21 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นภายในรูปพูนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราฟิเมทรี จะพบว่าวิธีการฝังตัวจะมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากเหตุผล 2 ประการ ประการแรกวิธีฝังตัวของไอออนมีปริมาณโลหะโคบอลต์มากกว่าประการที่สองโลหะโคบอลต์ในวิธีการฝังตัวมีอันตรกิริยา (interaction) กับโครงสร้างของ ซีโอไลต์ น้อย เนื่องจากไม่ได้ทำหน้าที่เป็นไอออนบวก (cation) ดุลประจุกับโครงสร้าง จึงเกิดเป็นโลหะเชิงซ้อนได้ง่ายกว่า EMT-Imp จะมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่า BEA-5-Imp เนื่องจากมีความมีขั้วเนื่องจากสนามไฟฟ้าสถิตย์ ของโครงสร้างมากกว่าจึงเหนี่ยวนำให้เกิดไอออนเข้าไปอยู่ในรูปพูนได้มากกว่า ส่วน EMT-Ion มีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่า BEA-5-Ion เนื่องจากมีไฮเดียมดุลประจุอยู่มากกว่าจึงมีปริมาณโคบอลต์ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปปริมาณมากกว่า

จากการสังเกตสีของซีโอไลต์ 6 ตัวที่ศึกษาพบว่าโคบอลต์พทาโลไซยานินจากวิธีแลกเปลี่ยนไอออนจะมีสีเขียวอ่อน ส่วนโคบอลต์พทาโลไซยานินจากวิธีฝังตัวไอออนจะมีสีน้ำเงินเข้มซึ่งคล้ายกับสีของโคบอลต์พทาโลไซยานินอิสระ จึงสันนิษฐานว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนและวิธีการฝังตัวไอออน น่าจะมี โคบอลต์พทาโลไซยานิน ในรูปแบบที่แตกต่างกัน Heinrich Zollinger กล่าวว่าพทาโลไซยานินสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นจึงสันนิษฐานว่าโคบอลท์พทาโลไซยานินจะเกิดได้ 2 รูปแบบดังนี้

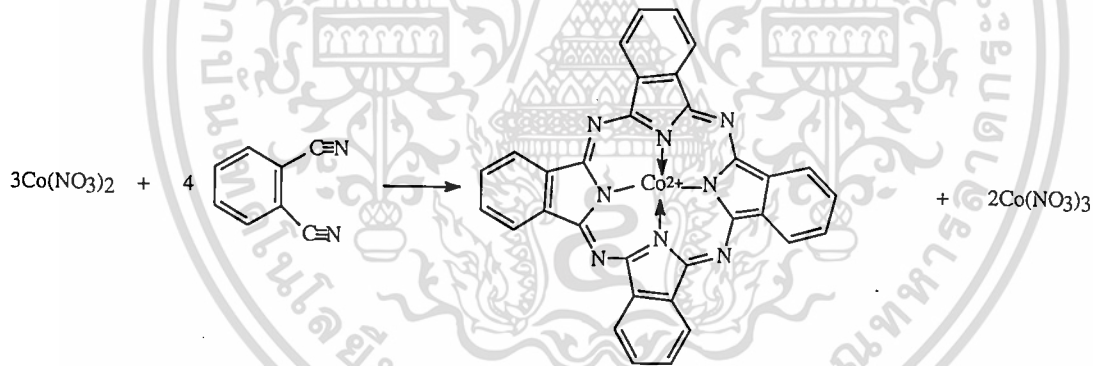


รูป (a) Cobalthydrophthalocyanine

รูป (b) Cobaltdehydrophthalocyanine

รูปที่ 23 แสดงโครงสร้างโลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานินทั้ง 2 รูปแบบ

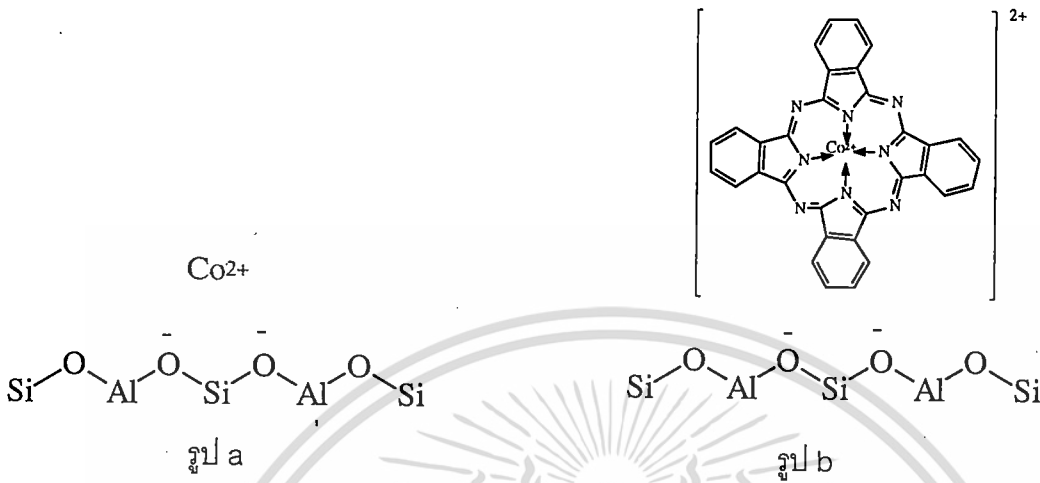
จากแบบการเกิดพทาโลไซยานินของ Heinrich Zollinger รูป 23a จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อได้รับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์ และคาดว่ารูป 23a สามารถเกิดได้ในวิธีการฝังตัวดังสมการ



เนื่องจากมีตัวรีดิวซ์ ซึ่งในที่นี้คือ Co^{2+} โดยที่ $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ ซึ่งรูป 23a นี้โดยมีความเป็นอะโรมาติกและโคบอลท์พทาโลไซยานินที่เกิดจากวิธีการฝังตัวจะมีสีเดียวกับโคบอลท์พทาโลไซยานิน อิสระ (น้ำเงินอมเขียว)

ส่วนรูป 23b จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อในสภาวะที่ทำการสังเคราะห์ที่ไม่มีตัวรีดิวซ์ ซึ่งสอดคล้องกับโคบอลท์พทาโลไซยานิน จากวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากในสภาวะที่ทำการสังเคราะห์ทำในสุญญากาศและปราศจากน้ำจึงไม่มีตัวรีดิวซ์อยู่ในปฏิกิริยา รวมทั้งโลหะโคบอลท์ในวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนก็ไม่สามารถเกิดเป็น Co^{3+} ได้ เนื่องจาก Co^{3+} ไม่สามารถถูกลดประจุในโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งของอะลูมิเนียมที่ห่างกันได้ และโคบอลท์พทาโลไซยานินที่เกิดขึ้นในรูป 23b เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่โดยศูนย์วิจัยและพัฒนาการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยังคงทำหน้าที่เป็นไอออนบวก (cation) ดุลประจุ (charge balancing) ของโครงสร้างซีโอไลต์อยู่
ได้เช่นเดิม ดังรูปที่ 24



รูปที่ 24 แสดงการดุลประจุของโครงสร้างก่อนเกิดโลหะเชิงซ้อน (a)
และหลังเกิดโลหะเชิงซ้อน (b) ของวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

ดังนั้นจากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ถึงแม้ว่าวิธีการฝังตัวจะมีปริมาณโคบอลต์พทาโลไซยานินมากกว่าแต่ก็จะไม่นำมาเปรียบเทียบกับวิธีแลกเปลี่ยนไอออนเพราะว่าเป็นโคบอลต์พทาโลไซยานินในรูปแบบต่างกัน

สำหรับกรณีของ BEA-11 จากเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีบ่งชี้ว่ามีสารเจือปนเกิดขึ้น และจากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรีมีอุณหภูมิในการสลายตัวของสารส่วนใหญ่ต่ำกว่าปกติประมาณ 380 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเกิดจากสารเจือปน ที่มีลักษณะคล้ายกับโคบอลต์พทาโลไซยานินและน่าจะสลายที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงไม่สามารถระบุได้ว่ามีปริมาณโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่แน่นอนใน BEA-11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ EMT, BEA-5 และ BEA-11

จากการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในรูปของซีโอไลต์ พบว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 ชนิด เป็นซีโอไลต์ EMT, BEA-5 และ BEA-11 จริง และเมื่อนำซีโอไลต์ หลังการเผาไล่เทมเพิลท์และซีโอไลต์ที่มีโลหะ โคบอลต์บรรจุอยู่ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน และวิธีการฝังตัวไปตรวจสอบพบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเหมือนเดิมแต่ความเข้มรังสีแตกต่างจากเดิมเล็กน้อย ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีโลหะโคบอลต์ (II) อยู่ในรูปของจริง และอยู่ในรูปของ ขนาดใหญ่ของซีโอไลต์ แต่การปรับปรุง (modified) ซีโอไลต์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ เปลี่ยนไป

จากการศึกษารูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิดเป็นซีโอไลต์ EMT และ BEA จริง โดยในซีโอไลต์แต่ละชนิดมี ขนาดผลึกใกล้เคียงกัน และมีการกระจายตัวของผลึกดี EMT มีรูปร่างผลึกเป็นหกเหลี่ยม (hexagonal) ส่วน BEA-5 และ BEA-11 มีรูปร่างผลึกเป็นทรงกลม

2. ปริมาณโคบอลต์ไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ในซีโอไลต์

จากการตรวจวัดปริมาณโคบอลต์ (II) ต่อหน่วยเซลล์หลังการแลกเปลี่ยน ด้วยเทคนิค อะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี พบว่า ซีโอไลต์ EMT มีปริมาณโคบอลต์ต่อหน่วยเซลล์มากที่สุด ส่วนซีโอไลต์ BEA นั้นจะมีการปริมาณโคบอลต์ (II) น้อยกว่าซีโอไลต์ EMT โดย BEA-5 จะมีปริมาณโคบอลต์ (II) มากกว่า BEA-11

3. การประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินในรูปของซีโอไลต์

เราสามารถยืนยันได้ว่ามีโคบอลต์พทาโลไซยานิน แฝงตัวอยู่ในรูปของซีโอไลต์หลังสกัด ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ต่อไปนี้

จากภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงว่าซีโอไลต์ถูกสกัดโลหะเชิงซ้อนที่พื้นผิวภายนอกของรูพรุนออกแล้ว แต่ซีโอไลต์ยังคงมีสีเขียวแกมน้ำเงินดัง นั้นจึงสรุปว่ายังคงมีโลหะเชิงซ้อนอยู่ในรูปของ

จากเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปีพบว่าโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินอิสระมี ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 661 และ 602 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อนำซีโอไลต์ทุกตัวที่ผ่านการ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สกัด มาตรวจสอบ พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดียวกันกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น

จากเทคนิคฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ซึ่งศึกษาในช่วงเลขคลื่น 2300 - 1250 cm^{-1} โดยจะพบว่าซีโอไลต์ที่นำมาตรวจสอบทุกตัวมีค่าการดูดกลืนที่ช่วงเลขคลื่นเดียวกันกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น

จากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) ซึ่งตรวจสอบการสลายตัวของสารในช่วงอุณหภูมิ ระหว่าง 40 - 800 องศาเซลเซียส พบว่าซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด มีการสลายตัวที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน โดยซีโอไลต์ EMT มีการสลายตัวที่ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกันกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น ส่วน BEA-5 มีการสลายตัวที่ 470 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อนในรูพรุน เนื่องจากโลหะเชิงซ้อนใน BEA มีความเครียดสูงกว่า EMT จึงสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า และ เห็นการสลายตัวต่อเนื่องอีกปริมาณเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเป็นโลหะเชิงซ้อนภายนอกรูพรุนที่หลุดจากการสกัด

นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีปริมาณแปรตามอัตราการแลกเปลี่ยนไอออน คือ EMT มากกว่า BEA-5 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ โคบอลต์พทาโลไซยานินที่เกิดขึ้นจากวิธีการฝังตัวของไอออนแล้วพบว่าวิธีการฝังตัวมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนเกิดขึ้นมากกว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยไม่สามารถนำ BEA-11 มาเปรียบเทียบได้ เนื่องจากมีปริมาณของสารเจือปนเกิดขึ้นร่วมกับโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่มากและสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ

จึงสรุปว่ามีโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินเกิดขึ้นภายในรูพรุนของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดจริง และซีโอไลต์ที่จะทำการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินควรเป็นซีโอไลต์ BEA-5 และ EMT ซึ่งมี Si/Al ต่ำ เท่านั้น โดยมีรูปแบบโลหะเชิงซ้อน 2 รูปแบบ คือ โคบอลต์ไดไฮโดรพทาโลไซยานินซึ่งเกิดจากวิธีแลกเปลี่ยนไอออน กับโคบอลต์พทาโลไซยานินซึ่งเกิดจากการฝังตัวของไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อเสนอแนะ

ได้เคยมีผู้ทำการศึกษา¹ EMT-Ion และนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเอทิลเบนซีน เกิดเป็น 1-ฟีนิลเอทานอล (1-phenylethanol) และ อะซีโตฟีโนน (acetophenone) โดยมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ในสภาวะที่ไม่รุนแรง (Mild condition) และใช้ออกซิเจนเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิประมาณ 136 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากโคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่แผงตัวอยู่ในซีโอไลต์ BEA มีลักษณะบิดงอ (Distort shape) มากกว่าโคบอลท์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์ EMT จึงน่าจะมีความว่องไว (Active) ต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าโคบอลท์พทาโลไซยานินใน EMT แต่ จึงคาดว่าซีโอไลต์ BEA น่าจะมีประสิทธิภาพดีกว่าซีโอไลต์ EMT และที่น่าสนใจ คือ ซีโอไลต์ BEA มีราคาถูกและใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่าซีโอไลต์ EMT

ที่ผ่านมายังไม่เคยมีรายงานการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนด้วยวิธีฝังตัวของเกลือโคบอลท์ ซึ่งวิธีการฝังตัวมีข้อดีคือมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนเกิดได้ขึ้นมาก แต่จะเป็นโลหะเชิงซ้อนในรูปไฮโดรพทาโลไซยานินที่เกิดจากเกลือโคบอลท์ จึงเป็นที่น่าสนใจว่าโลหะเชิงซ้อนในรูปไฮโดรพทาโลไซยานินในรูพรุนของซีโอไลต์ที่ได้จากวิธีการฝังตัวของไอออน จะมีผลในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกับโลหะเชิงซ้อนในรูปดีไฮโดรพทาโลไซยานินในรูพรุนของซีโอไลต์ที่ได้จากวิธีแลกเปลี่ยนไอออนอย่างไร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. ศักดา ไตรศักดิ์ เคมีโคออดิเนชันเบื้องต้น, หน้า 1-7, โครงการตำราคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพมหานคร, 2539.
2. Anglerot, D., *et. al.* in Synthesis of porous material. pp.325-333, Marcel Dekker Inc, New York, 1997.
3. Dyer, A. in An Introduction to zeolite molecular sieves. pp. 1-141, Bath Press Ltd., Bath, Avon, 1988.
4. Edgardo Paez-Mozo;Nyole Gabriunas;Fabio Lucaccioni;Dwight D. Acosta; Pasquale Patrono;Aldo La Ginestra;Patricio Ruiz and Bernard Delmon "CobaltPhtathalocyanine Encapsulated in Y Zeolite" *J.Phys.Chem.* 97(1993): 12819-12827.
5. Ramesh, B. B. and Abraham Clearfield "Synthesis of beta zeolite with high level of tetrahedral aluminium" *Chem.Commun.* 1996: 625-626.
6. Weit Kamp, J. ,Karge, H. G., Pfeifer, H. and Holderich, W. in Zeolites and Related Micropous Materials, No. 84. pp.163-170, State of Art ,1994.
7. Weit, K. J., Karge, H. G., Pfeifer, H. and Holderich, W. in Zeolites and Related Micropous Materials,No. 84 , pp. 925-937 , State of Art ,1994.
8. Donald, W. B. in Zeolite molecular sieves structure , Chemistry and use. pp. 529- 537 , Wiley & sons , Sydney , 1974.
9. Tawan, S. " Conversion of mathanol over basic zeolite catalyst " Ph.D. Thesis,Departmennt of Chemistry , University of Manchester Institue of Science and Technology, 1996.
10. Ernst, S., Traa, Y. and Deeg, U. " Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Zeolite EMT " 84(1994) : 925-932.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

11. Heinrich, Z. in Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigment. pp.74-82, VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1987.
12. Gordon, P. F. and Gregory P. in Organic Chemistry in Colour, 8th ed., pp. 221-227, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1983.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้