

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียม
เป็นองค์ประกอบ



ปพ.

๙ 189 ก

๕5A0

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน..... 32023

วัน, เดือน, ปี..... 8 ก.พ. 2542

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2540

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis and Catalytic Property of Titanium Containing Zeolites

MISS MAYUREE NITIGAROON
MR. VEERACHAI CHITRANUWATKUL
MISS SUREE TANYAPANYACHON



A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for
the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มี
ไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

โดย นางสาวมยุรี นิตินารุญ
นายวีระชัย จิตรานูวัฒน์กุล
นางสาวสุรีย์ ตัญญาปัญญาชน

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ตะวัน สุขน้อย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
นับโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



ผศ. นงนuch เกตรานูวัฒน์

หัวหน้าภาค

คณะกรรมการ โครงการพิเศษ



ผศ.ดร. ศักดา ไตรศักดิ์

ประธานกรรมการ

รศ.ดร. สุนิตย์ สุขสำราญ

กรรมการ



ดร. ตะวัน สุขน้อย

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ
นักศึกษา	นางสาวมยุรี นิตการุญ นายวีระชัย จิตรานุวัฒน์กุล นางสาวสุรีย์ ตัญญาปัญญาชน
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ตะวัน สุขน้อย
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2540

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ โดยทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) , ชั้นผลึกไททานอลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) , ออสัณฐานไททานอลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) และไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ซึ่งซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), และเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) จากการวิเคราะห์พบว่าสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบอยู่ในโครงสร้างได้

สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถศึกษาได้โดย นำมาใช้ในการเตรียมไซโคลเฮกซานอล และไซโคลเฮกซานอน จากปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) พบว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด ส่วนชั้นผลึกไททานอลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) นั้นพบว่าไม่มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้เมื่อทำการออกซิเดชันโดยใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลาย พบว่าสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาได้น้อยกว่าการออกซิเดชันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย

Special Project Title Synthesis and Catalytic Property of Titanium Containing
Zeolite

Name Miss Mayuree Nitigaroon
Mr. Veerachai Chitranuwatkul
Miss Suree Tanyapanyachon

Special Project Advisor Dr. Tawan Sooknoi

Department Chemistry

Academic Year 1997

Abstract

In this special project, synthesis and properties of Titanium containing zeolites are investigated. Titanium Beta (Ti-Beta) , Titanoaluminosilicate Layer , Titanoaluminosilicate Amorphous and Titaniumsilicalite (TS-1) are synthesized and characterized by X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectrometer.

Catalytic activity of the synthesis zeolites catalysts are evaluated by oxidation of cyclohexane with hydrogenperoxide to give cyclohexanol and cyclohexanone. The products are analysed by Gas Chromatography. It is evidenced by catalytic results that titanium Beta zeolite possesses a relatively high activity for cyclohexane oxidation, as compared to other catalysts. However, Titanoaluminosilicate Layer cannot be used as a catalyst for this reaction. In addition, cyclohexane conversion in the presence of Methyl ethyl ketone (MEK), appears to be lower than that without solvent.

กิติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสมบูรณ์ของโครงการนี้ ทางผู้จัดทำโครงการพิเศษนี้จึงขอขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ดร.ตะวัน สุขน้อย ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษาเป็นอย่างดีในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้มาตลอด

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ ที่ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษ

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

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

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาเอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี ภาควิชาเคมี ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณกำลังใจจากเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ทุกคนที่ทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นางสาวมยุรี นิตการุญ

นายวิระชัย จิตรานวัฒน์กุล

นางสาวสุรีย์ ตัญญาปัญญาชน

1 พฤษภาคม 2541

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง ซีโอไลต์	3
โครงสร้างของซีโอไลต์	3
การสังเคราะห์ซีโอไลต์	6
ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์	7
สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์	7
สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์	8
วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype)	10
ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	13
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)	13
ซีโอไลต์ไทเทเนียมทซิกาไลต์ (TS-1)	15
การนำซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	17
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	19
3.1 สารเคมี	19
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	20
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 วิธีการวิจัย	22
3.4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	22
- การเตรียมเทมเพลต	22
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)	23
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)	24
- การเตรียมอสัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous)	25
- การเตรียมชั้นผลึกไททานอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous)	26
- การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (calcination)	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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	39
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	46
ภาคผนวก ก ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	49
ภาคผนวก ข การคำนวณหาปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์	61
ภาคผนวก ค การเตรียมสารมาตรฐาน	64
ภาคผนวก ง การคำนวณหาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น	66
ภาคผนวก จ โครมาโทแกรมที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	67
เอกสารอ้างอิง	70

สารบัญตาราง

	หน้า
<u>ตารางที่ 2-1</u> แสดงชนิดของโครงสร้างของ AIPO ₄	11
<u>ตารางที่ 2-2</u> แสดงชนิดโครงสร้างของ SAPO	12
<u>ตารางที่ 3-1</u> แสดงส่วนประกอบของเจลและสภาวะที่ใช้ในการทดลอง	27



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2-1a แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building unit)	4
รูปที่ 2-1b แสดงโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building units)	4
รูปที่ 2-1c แสดงโครงสร้างตติยภูมิ (Polyhedral)	4
รูปที่ 2-1d แสดงโครงร่างผลึกซีโอไลต์	4
รูปที่ 2-2 แสดงลำดับการเกิดโครงร่างผลึกของซีโอไลต์	5
รูปที่ 2-3 แสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์บีต้า	13
รูปที่ 2-4 แสดง X-ray diffraction pattern ของซีโอไลต์บีต้า	14
รูปที่ 2-5 เป็นรูปของผลึกของซีโอไลต์บีต้า ซึ่งผลึกของซีโอไลต์บีต้าจะมีรูปร่างค่อนข้างกลม	14
รูปที่ 2-6 แสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์ ZSM-5	15
รูปที่ 2-7 แสดง X-ray diffraction pattern ของ ZSM-5	16
รูปที่ 2-8 แสดงรูปร่างของผลึกของ ZSM-5	16
รูปที่ 4-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)	30
รูปที่ 4-2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) หลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์	31
รูปที่ 4-3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชั้นผลึกไททานโนซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Layer)	32
รูปที่ 4-4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชั้นผลึกไททานโนซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Layer) หลังการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์	33
รูปที่ 4-5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอสัณฐานไททานโนซิลิเกต (Titanosilicate Amorphous)	33
รูปที่ 4-6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)	34
รูปที่ 4-7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) หลังทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์	35

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4-8 แสดงภาพที่ได้จากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ	36
รูปที่ 4-9 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์สารที่ได้จากเครื่อง FT-IR	38
รูปที่ 4-10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา ซึ่งใช้และไม่ใช้ตัวทำละลาย	39
รูปที่ 4-11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา	41
รูปที่ 4-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา	41
รูปที่ 4-13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield ของสารที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	44
รูปที่ 4-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield ของสารที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิริคาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	44

บทที่ 1

บทนำ

ที่มา และความสำคัญของโครงการพิเศษ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์ สารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (Oxygenate Compounds) เช่น แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน และ กรดคาร์บอกซิลิก ปฏิกิริยาออกซิเดชันส่วนใหญ่จะใช้อากาศ และ ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ เนื่องจากในระบบมีทั้งเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์อยู่ร่วมกัน และ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงถือเป็นปฏิกิริยาที่มีความเสี่ยงต่อการระเบิด

ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำซีโอไลต์เข้ามาใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เนื่องจากในการใช้ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เราสามารถใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ซึ่งจะลดความรุนแรงของปฏิกิริยาลงได้ นอกจากนี้ ซีโอไลต์ยังมีขนาดของแต่ละรูพรุนจุลภาคที่เท่ากัน ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเฉพาะเจาะจงมากขึ้น

โครงการพิเศษนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ 2 ชนิดด้วยกัน ได้แก่ ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) และไทเทเนียมซิติกาไลต์ (TS-1) เพื่อทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และผลของขนาดรูพรุนจุลภาคที่ต่างกันต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยเปรียบเทียบกับชั้นผลึกไททานาโนอุมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) และ ออสัณฐานไททานาโนอุมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) ซึ่งจะทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ไฮโคลเฮกเซนไปเป็น ไฮโคลเฮกซาโนน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไฮโคลเฮกเซนออกซิมเพื่อใช้ในการผลิตไนลอน-6 ต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เพื่อศึกษาผลของขนาดรูพรุนจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4. เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. ทำให้ทราบข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2. ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของตัวทำละลาย และ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ขอบเขตการวิจัย

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

บทที่ 2

ทฤษฎี และ หลักการที่เกี่ยวข้อง

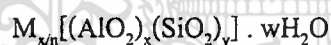
ซีโอไลต์ (Zeolite)

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

ซีโอไลต์ (Zeolite) คือ ของสารประกอบอลูมิโนซิลิเกต และมีโครงสร้างเป็นรูพรุนแบบ 3 มิติ และประกอบด้วยพอลิฮีดรา (Polyhedra) ของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ซึ่งไอออนบวก (Cation) และ โมเลกุลของน้ำ จะสามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ตามรูพรุนได้

การเกิดซีโอไลต์สามารถเกิดได้เองตามธรรมชาติ (ประมาณ 34 ชนิด) และสามารถเกิดได้จากการสังเคราะห์ผ่านเจล (Hydrogel) โดยทั่วไปซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์กว่า 100 ชนิด ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง

สูตรโครงสร้างของซีโอไลต์ แสดงในรูปหน่วยเซลล์ของผลึกดังนี้



M เป็น ไอออนบวกที่มีประจุ n

w เป็นจำนวน โมเลกุลของน้ำ

y/x มีค่าระหว่าง 1-∞ ขึ้นกับโครงสร้างของผลึก

และผลรวม(x+y) จะเท่ากับ จำนวนรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ทั้งหมดในหน่วยเซลล์

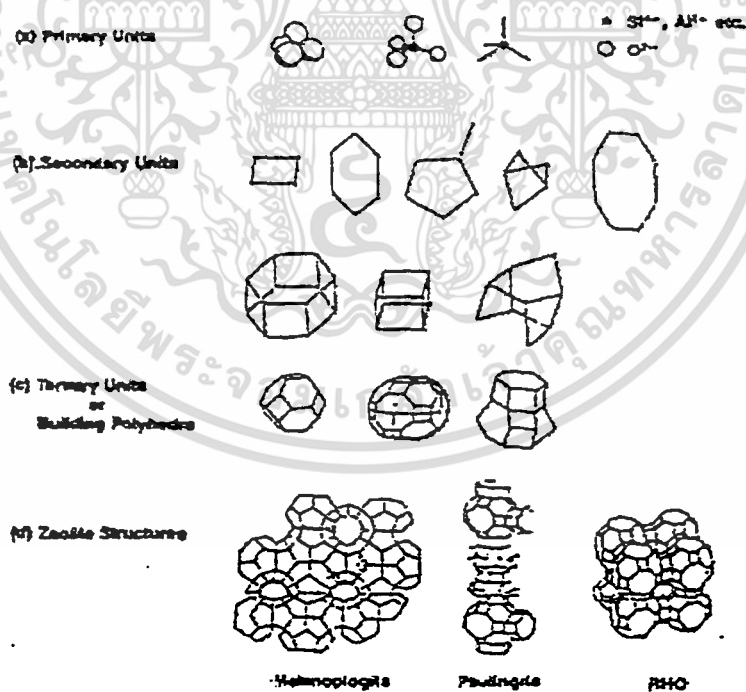
ในบางกรณี ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์อาจไม่มีอลูมิเนียมอยู่ภายในเลยก็ได้ เช่น พวกซิลิกาไลต์ (silicalite)

โครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure)

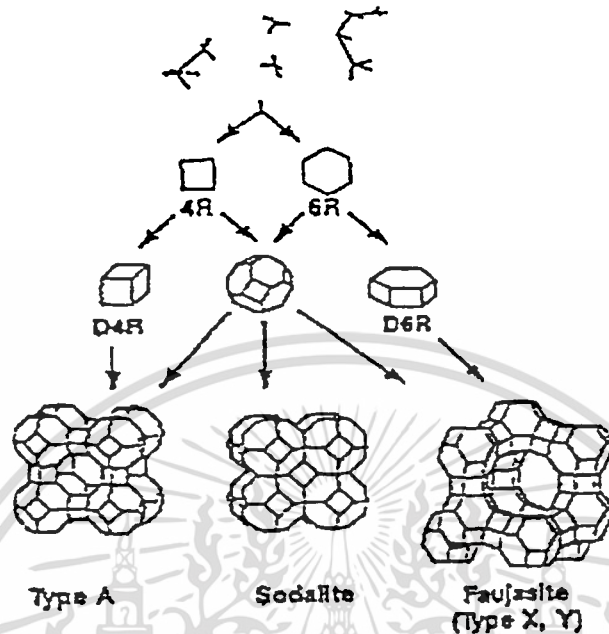
การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building block หรือ Primary unit) ดังรูปที่ 2-1a ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอน หรือ อลูมิเนียม 1 อะตอม โครงสร้างปฐมภูมิจะมีการเชื่อมโยกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้ง 4 อะตอม เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units หรือ sbus) ดังรูปที่ 2-1b โครงสร้างทุติยภูมิสามารถมีการสร้างพันธะเชื่อมต่อกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยตัวเอง เรียกว่าโครงสร้าง ตติยภูมิ (Tertiary building unit หรือ Polyhedra) ผังรูปที่ 2-1c และโครงสร้าง ตติยภูมินี้สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงร่างผลึกของ ซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน ผังรูปที่ 2-1d

การเชื่อมต่อกันของโครงสร้างทุติยภูมิ ในลักษณะแตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงสร้าง ซีโอไลต์ที่แตกต่างกันหลาย ๆ ชนิด (ผังรูปที่ 2-2) เมื่อนำธาตุชนิดอื่นเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมจะทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เช่น การนำไทเทเนียมอะตอมเข้าแทนที่ซิลิกอนอะตอม แต่การนำอะตอมอื่นเข้าไปแทนที่นี้จะมีข้อควรระวัง คือ จะต้องไม่ทำให้เกิดความเค้นในโครงสร้างมากเกินไป ในกรณีที่ซิลิกอนอะตอม (Si^{4+}) ถูกแทนที่ด้วยอะลูมิเนียมอะตอม (Al^{3+}) จะส่งผลให้มีประจุลบเหลืออยู่ 1 ประจุในโครงร่างผลึก ซึ่งสามารถสมดุลประจุโดยไอออนประจุบวกที่ไม่ได้อยู่บนโครงร่างผลึก (Non framework cation) เช่น ไอออนบวกของโซเดียม (Sodium cation) หรือ โพแทสเซียม (Potassium cation) หรือ ซีเซียม (Cesium cation) ซึ่งไอออนประจุบวกต่าง ๆ เหล่านี้จะอยู่ในโพรงหรือช่องว่างรูพรุนของซีโอไลต์ เนื่องจากไอออนบวกเหล่านี้จะไม่เกิดพันธะที่แข็งแรงบนโครงร่างผลึกซีโอไลต์ ดังนั้นจึงเคลื่อนที่และสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกอื่น ๆ ได้



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



รูปที่ 2-2 แสดงลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ A , Sodalite และ Faujasite

ในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ จะมีช่องว่างที่เชื่อมต่อกัน ซึ่งมีไอออนประจุบวกและโมเลกุลของน้ำจะอยู่ในโพรงช่องว่างนี้ ธรรมชาติของช่องว่างและโพรงที่เชื่อมต่อกันในซีโอไลต์ จะเป็นตัวการสำคัญในการกำหนดสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของซีโอไลต์ ในการแลกเปลี่ยนไอออนและดูดซับสาร

ลักษณะของน้ำในผลึกของซีโอไลต์จะแปรผันกับขนาดของที่ว่างภายในโพรงของโครงสร้างผลึก ซึ่งอาจมีน้ำมากถึง 50% ของปริมาตรผลึกทั้งหมด เมื่อทำการไล่น้ำออกจากผลึกซีโอไลต์ ก็จะได้ช่องว่างที่สามารถบรรจุโมเลกุลของสารชนิดอื่นเข้าไปได้

สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงสร้างผลึกซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับ

1. ลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลของซีโอไลต์เช่น
 - ขนาดของรูพรุนหรือโพรง
 - รูปร่างของรูพรุนหรือโพรง
2. จำนวนและธรรมชาติของไอออนประจุบวกที่อยู่ในโพรงของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดของซีโอไลต์ ได้แก่

1. อัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน และ อลูมิเนียม

อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอลูมิเนียมมีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีอลูมิเนียมมาก การเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดขึ้นได้เร็ว เนื่องจากอลูมิเนียมมีความสามารถในการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้สูงเพราะอลูมิเนียมเป็นส่วนที่มีขั้ว ดังนั้นถ้าซิลิกอนเพิ่มมากขึ้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดที่มีอลูมิเนียมสูงจะทำให้เวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์เกิดได้ช้าลง ส่วนในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนมาก การเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดได้ช้าเนื่องจากซิลิกอนไม่มีตัวที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวเป็นผลึก อย่างไรก็ตาม ถ้าเพิ่มอลูมิเนียมให้มากขึ้นจะทำให้ระยะเวลาในการเกิดซีโอไลต์เกิดได้ช้าลง ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนมาก เนื่องจากอลูมิเนียมจะทำตัวเป็นตัวขัดขวางการตกผลึกของซิลิกอน เป็นการเพิ่มความไม่บริสุทธิ์ให้แก่ซิลิกอน

2. ค่าความเป็นกรด-เบส (pH)

ซิลิกอนสามารถละลายได้ดีที่ค่าความเป็นเบสของสารละลายสูง ๆ ดังนั้นในการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ จึงต้องใช้สารละลายที่มีค่าความเป็นเบส สูงในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เพราะจะทำให้ซิลิกอนที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายออกมาเป็นสารละลายได้ดี เมื่อซิลิกอนละลายออกมาเป็นสารละลายก็จะเกิดการตกผลึกของซีโอไลต์ทำให้เกิดซีโอไลต์ขึ้น แต่สารละลายต้องไม่มีค่าความเป็นเบสสูงเกินไปที่ทำให้ ซิลิกอนที่อยู่ในรูปสารละลายไม่สามารถตกผลึกกลายเป็นซีโอไลต์

3. เหมเพลท

เหมเพลทจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

– เหมเพลทอนินทรีย์ จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างและรูปร่างของโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building unit) และโครงสร้างของซีโอไลต์ (Unit cell) เนื่องจากเหมเพลทอนินทรีย์ ชนิดต่าง ๆ จะมีความเฉพาะกับโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building unit) และโครงสร้างของ ซีโอไลต์ (Unit cell) ที่ต่างชนิดกันไป

– เหมเพลทอินทรีย์ เป็นตัวช่วยให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ในสถานะที่ ค่าความเป็นเบสต่ำลง และเหมเพลทอินทรีย์ยังเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ที่จะเกิดขึ้นด้วย

4. อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ถ้าใช้อุณหภูมิสูงความสามารถในการเกิดผลึกของซีโอไลต์จะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำ และถ้าระยะเวลาในการตกผลึกมีมากก็จะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีผลึกใหญ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์

การเกิดซีโอไลต์เริ่มจากสารประกอบของซิลิกอนและอลูมิเนียมที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายกลายเป็นสารละลายหรือเจล ในการที่ซิลิกอนจะละลายออกมาเป็นสารละลายได้จะต้องใช้สถานะที่มีค่าความเป็นเบสสูง จากนั้นซิลิกอนหรืออลูมิเนียมที่เป็นสารละลายซึ่งมีความไม่เสถียรจะจับตัวเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดเท่าที่จะทำได้ซึ่งเป็น ลีอ (precursor) ของซีโอไลต์ (โครงสร้างทุดิอุมิรูปร่างต่าง ๆ) จากนั้น ลีอซีโอไลต์ (precursor) จะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสของซีโอไลต์เล็ก ๆ ซึ่งนิวเคลียสของซีโอไลต์ เหล่านี้จะประกอบไปด้วย โครงสร้าง (unit cell) ของซีโอไลต์ซึ่งมีโครงสร้างเดียวกันกับซีโอไลต์ที่จะสังเคราะห์จากนั้นจะเป็นช่วงที่เกิดการโตของผลึกทำให้ผลึกของ ซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้น



สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyse) ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสม กล่าวคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ต้องเหมาะสมกับประเภทของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมกับชนิดการเกิดปฏิกิริยาได้หลายประเภทจึงเหมาะกับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

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

3. มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความดัน

4. มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์มีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย

สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

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

เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ (3 - dimensional network) จึงทำให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง และยังมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก (จะมีความแข็งแรงกว่ารูพรุนขนาดใหญ่) ทำให้ซีโอไลต์มีความทนทานต่อความดันและอุณหภูมิ ซีโอไลต์ที่มีซิลิกาในโครงสร้างมากจะมีความทนทานต่อกรด ส่วนซีโอไลต์ที่มีอลูมินามากจะมีความทนทานต่อเบส

2. พื้นที่ผิว (Surface area)

ความมึรูพรุนของซีโอไลต์ (Porosity) ทำให้ซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้มาก

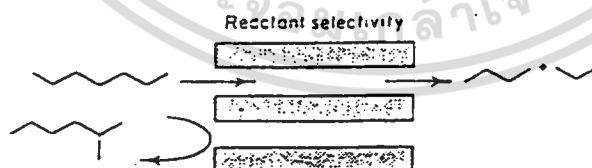
3. ทำหน้าที่เป็นปฏิกรณ์เคมีระดับโมเลกุล (Molecular reactor)

เนื่องจากซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporosity) ระดับโมเลกุลทำให้โมเลกุลตัวหนึ่ง ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ รูพรุนของซีโอไลต์จึงเปรียบเสมือนเป็นปฏิกรณ์เคมีระดับโมเลกุล

4. กำหนดความเฉพาะเจาะจง (Shape Selectivity)

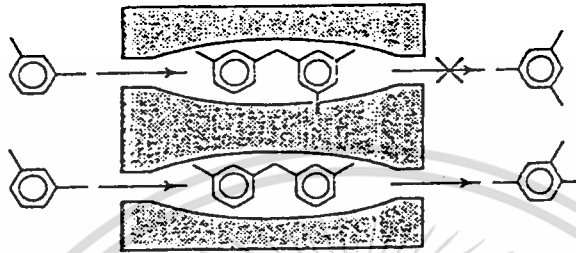
ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถกำหนดความเฉพาะเจาะจงของผลิตภัณฑ์ได้โดย

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

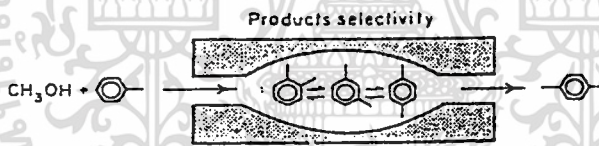


เราสามารถเลือกให้เฉพาะนอร์มัลอัลเคนเข้าทำปฏิกิริยาเท่านั้น

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



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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials)

วัสดุคล้ายซีโอไลต์ (Zeotype Materials) คือ วัสดุรูพรุนจุลภาคที่มีโครงสร้างเหมือนซีโอไลต์ 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. เมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates)

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

2. เมทัลโลอลูมินาต (Metalloaluminates)

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

3. อลูมิโนฟอสเฟต (Aluminophosphates)

- โครงสร้างอลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ออกซิเจน ($AlPO_4$ s)

อลูมิโนฟอสเฟตเป็นโครงสร้าง ทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ของฟอสเฟต (PO_4) กับ อลูมินาต (AlO_4) ในปริมาณที่เท่าๆกัน ซึ่งประจุบวกของฟอสเฟต (PO_4) จะไปดุลประจุลบของอลูมินาต (AlO_4) จึงทำให้ภายในโครงสร้างไม่ต้องมีแคทไอออน (Cation) มาดุลประจุ จึงทำให้ไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ได้

ตารางที่ 2-1 แสดงชนิดของโครงสร้างของ $AlPO_4$ ¹

Number	Structure type	Porosity	Pore size (nm)	Saturation H_2O capacity ($cm^3 g^{-1}$)
Structure juily 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

- โครงสร้างซิลิกอน-อลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ออกซิเจน (SAPOs)

(SAPOs) มีส่วนประกอบคล้ายกับ $AlPO_4$ s แต่โครงสร้างของ SAPOs จะประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด คือ ซิลิกอน(Si) , อลูมิเนียม(Al) และ ฟอสฟอรัส(P) ปริมาณของฟอสฟอรัสจะมีปริมาณน้อยกว่าอลูมิเนียม ทำให้เกิดเป็นประจุลบเกิดขึ้น จึงทำให้ SAPOs ต้องมีแคทไอออนมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ดังนั้น SAPOs จึงมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน(Ion exchange)

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

ตารางที่ 2-2 แสดงชนิดโครงสร้างของ SAPO¹

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

- โครงสร้างเมทัล-อลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ออกซิเจน (MeAPOs)

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

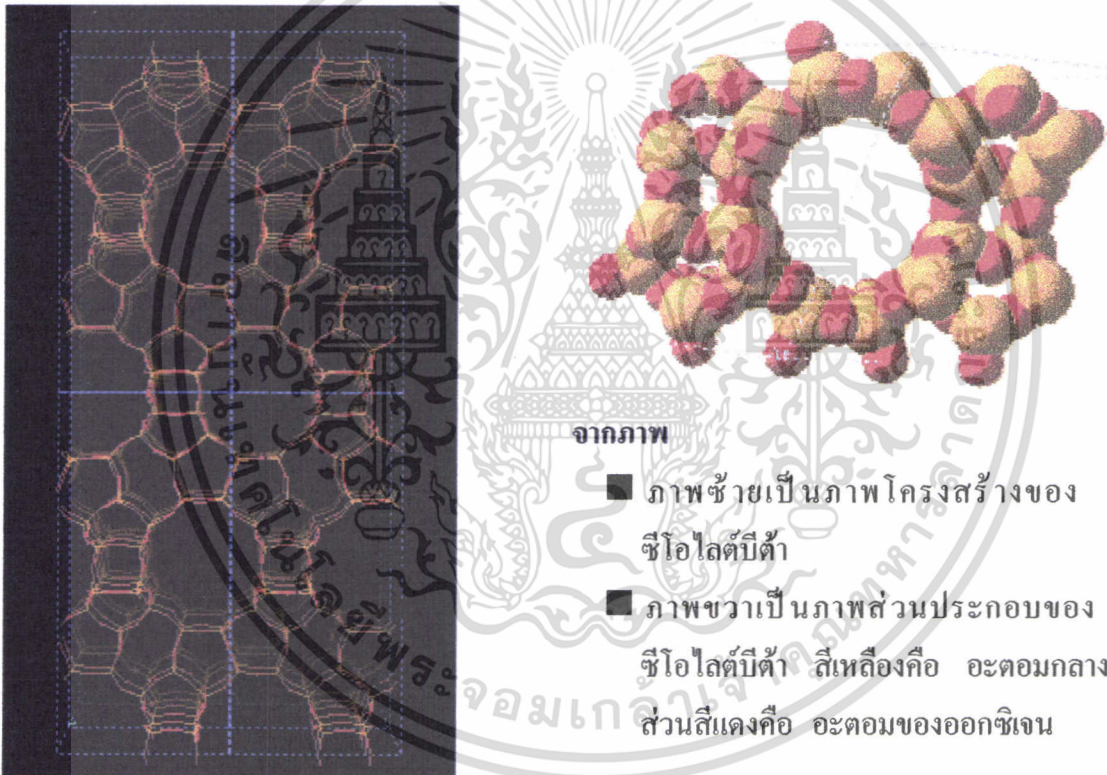
- โครงสร้างเมทัล-อลูมิเนียม-ฟอสฟอรัส-ซิลิกอน-ออกซิเจน (MeAPSOs)

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

ซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

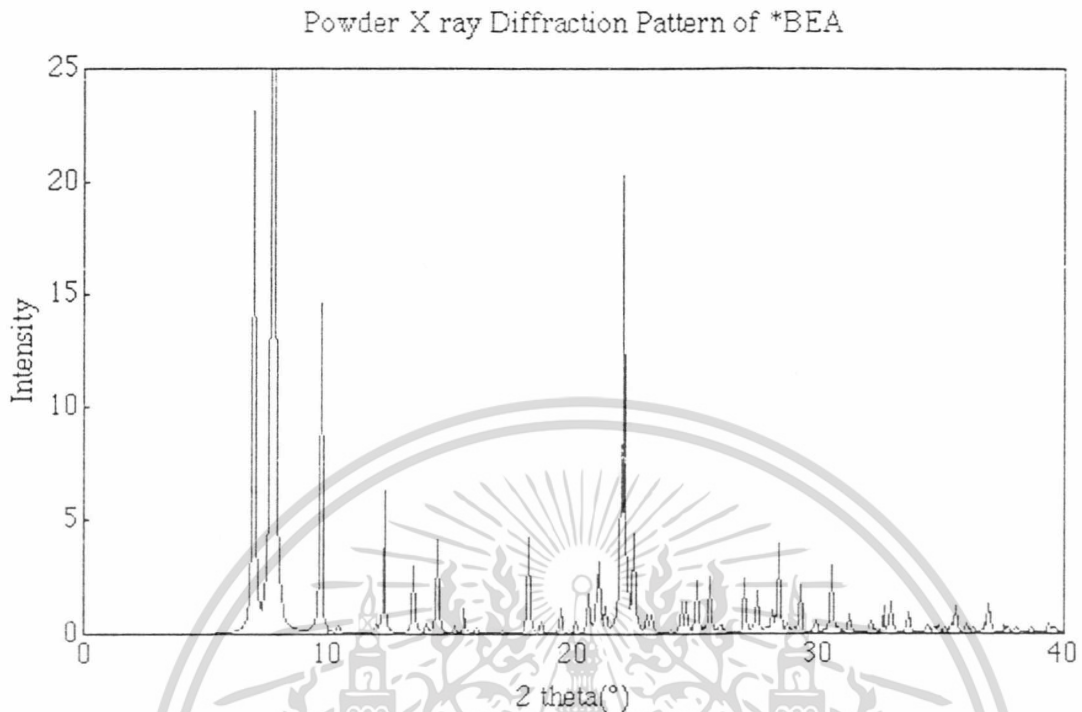
ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้าจัดเป็นวัสดุคล้ายซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเหมือนกับซีโอไลต์บีต้าแต่ภายใน โครงสร้าง (framework) ประกอบด้วยไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้าง โครงสร้างของซีโอไลต์บีต้าเป็นแบบระบบเปิด 3 ทิศทาง (3-dimensional pore opening system) แบบท่อ (channel structure) รูปทรงจุลภาคของซีโอไลต์บีต้าเป็นรูปทรงจุลภาคขนาดใหญ่ (12 T-ring or large pore) มีขนาด 0.76×0.64 nm ซีโอไลต์บีต้ามีโครงสร้างและส่วนประกอบ แสดงได้ดังรูปที่ 2-3

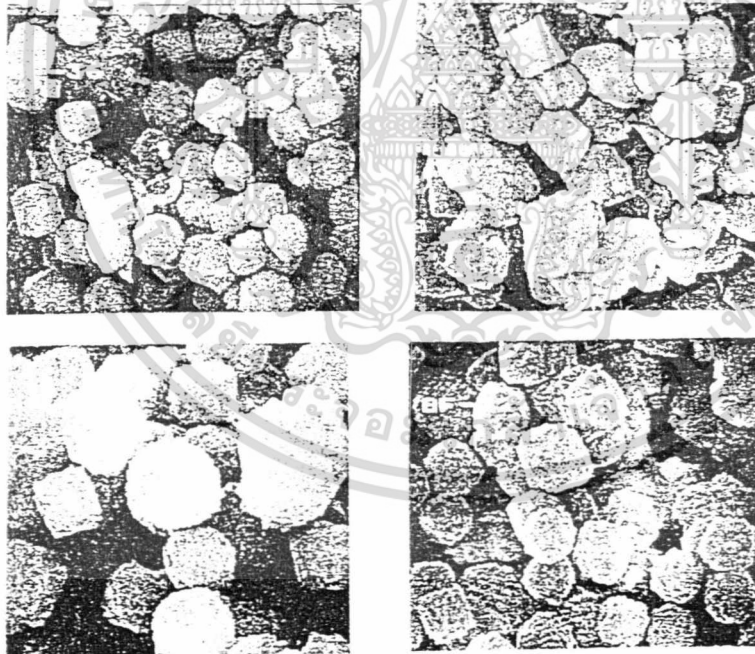


รูปที่ 2-3 แสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์บีต้า

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ของซีโอไลต์บีต้า จะเห็นว่าพิกที่ก่เกิดขึ้นจะเห็นได้เด่นชัดที่ 2θ เท่ากับ 6.98 , 7.74 , 9.68 และ 22.11 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์บีต้าเป็นวัสดุที่มีรูปทรงจุลภาคขนาดใหญ่ แสดงได้ดังรูปที่ 2-4



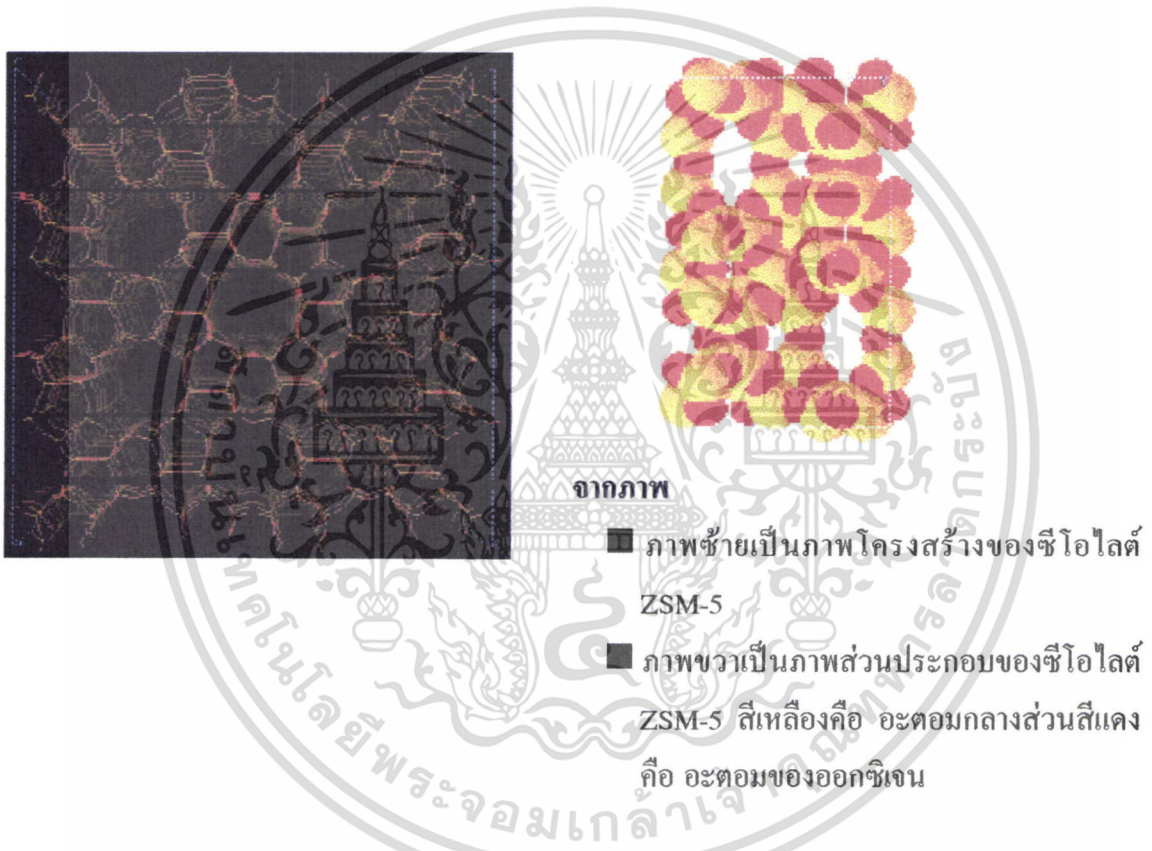
รูปที่ 2-4 แสดง X-ray diffraction pattern ของซีโอไลต์บีต้า



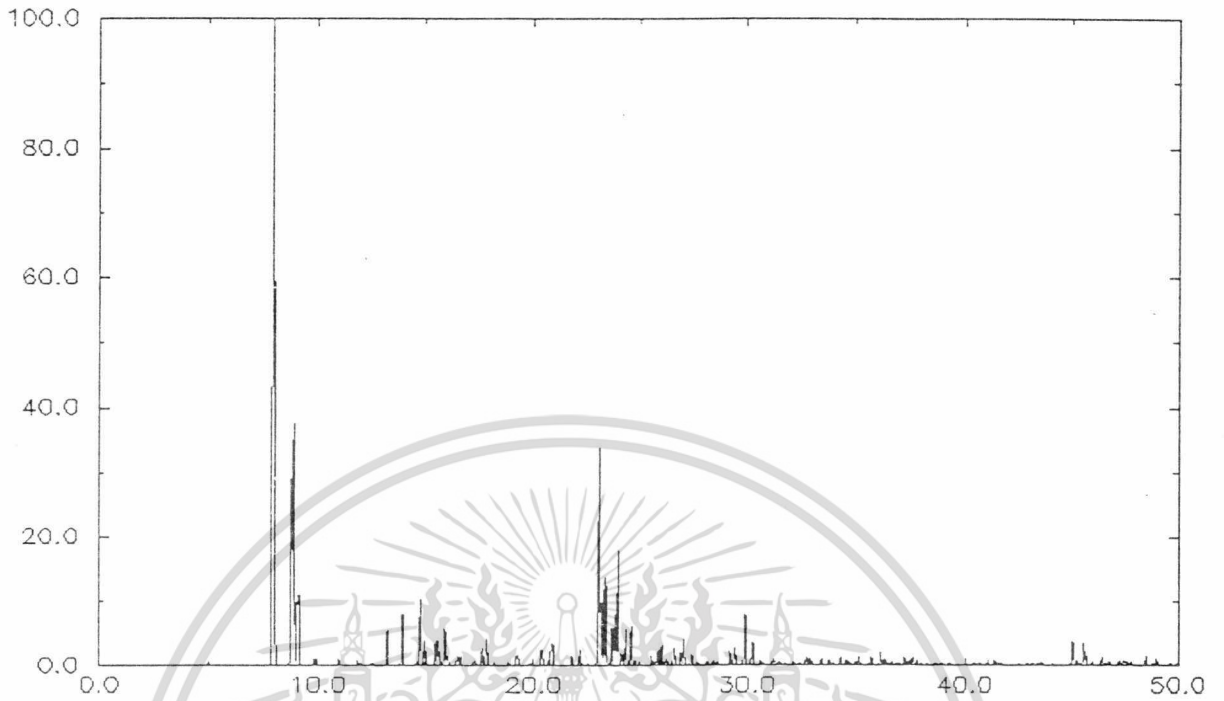
รูปที่ 2-5 เป็นรูปของผลึกของซีโอไลต์บีต้า ซึ่งผลึกของซีโอไลต์บีต้าจะมีรูปร่างค่อนข้างกลม (ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, SEM)

ซีโอไลต์ ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (Titaniumsilicalite Zeolite)

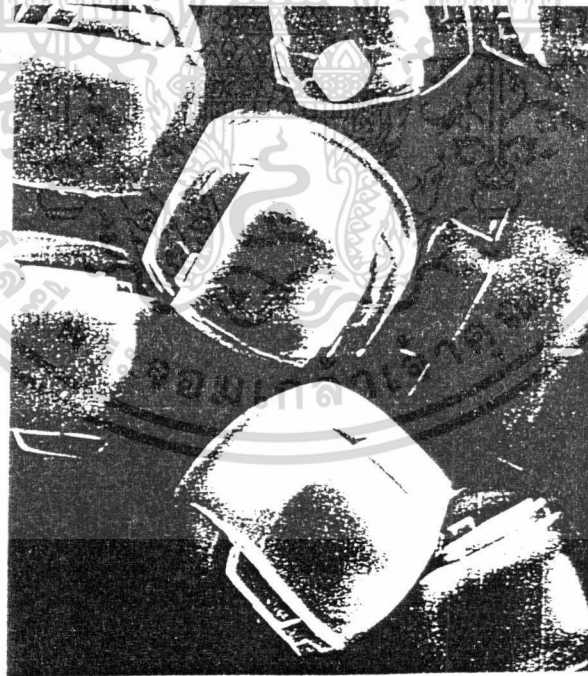
ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) จัดเป็นวัสดุคล้ายซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่ง ที่ประกอบด้วย ไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีรูปร่างโครงสร้างเหมือนกับ ซิลิกาไลต์ (silicalite) หรือ ZSM-5 (MFI Structure) มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ (channel structure) ซึ่งเป็นท่อที่ตัดกัน 2 ทิศทาง (interconnecting channels) ด้านหนึ่งจะเป็นท่อกลมตรงและอีกด้าน หนึ่งจะเป็นท่อคดซึ่งเป็นวงรีแสดงได้ดังรูปที่ 2-6 ขนาดของรูพรุนจุดภาคของ ZSM-5 เป็นรูพรุน จุดภาคขนาดกลาง (10 T-ring or medium pore) มีขนาด $0.56 \times 0.53 \text{ nm}$



รูปที่ 2-6 แสดงโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์ ZSM-5



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

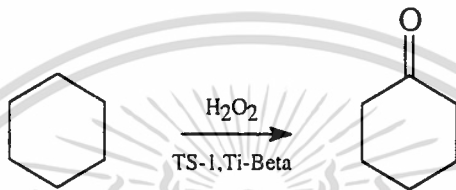


รูปที่ 2-8 แสดงรูปร่างของผลึกของ ZSM-5 จากห้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

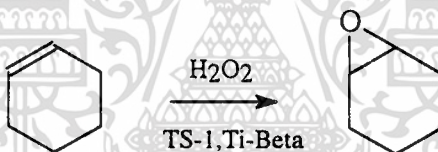
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การนำซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

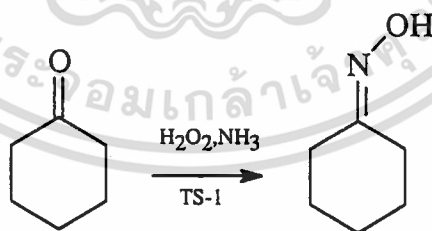
สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม คือ การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น การออกซิเดชัน ไซโคลเฮกเซน ไปเป็น ไซโคลเฮกซา-โนน โดยใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งใช้ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) , ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) หรือ Ti MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



การออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน ไปเป็น ไซโคลเฮกเซนออกไซด์ โดยใช้ ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) , ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



หรือ การทำแอมมอกซิเมชันไซโคลเฮกซาโนน ไปเป็น ไซโคลเฮกเซนออกซิม โดยใช้ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

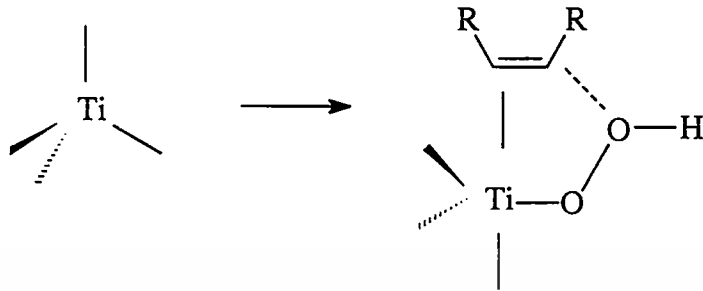


สมบัติในการออกซิเดชันของซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยไทเทเนียม เป็นผลมาจากไทเทเนียม ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผ่านสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไทเทเนียมในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่อยู่ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (หรือ เปอร์ออกไซด์ที่ใช้) กับ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ตัวอย่าง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่าง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน



ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอย่างมาก เพราะทำให้สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ด้วยสภาวะที่ไม่รุนแรง และปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินการและผลการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. Amberlite IRA 400 (Sigma)
2. เตตระเอทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (TEABr, $C_8H_{20}BrN$)
3. เตตระเอทิลอโทไททานเนต ($C_8H_{20}O_4Ti$)
4. เตตระเอทอกซิไซเลน ($C_8H_{20}O_4Si$)
5. เตตระโพรพิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (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. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP, $KHC_8H_4O_2$)
18. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenophthalene)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
2. เครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน
3. ตู้อบ (50-200 องศาเซลเซียส)
4. เตาเผา
5. เครื่องชั่ง
6. ซ้อนตักสาร
7. บีกเกอร์พลาสติก
8. ขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร
9. ขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร
10. บิวเรต 50 มิลลิลิตร
11. หลอดหยด
12. เทอร์โมมิเตอร์
13. กระจกนาฬิกา
14. แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
15. ชุดกรองลดความดัน
16. กระจายกรองเบอร์ 1
17. กระจบอดวง
18. เครื่องชั่งน้ำหนัก
19. ขวดพลาสติกสำหรับบรรจุตัวอย่าง
20. ภาชนะบรรจุตัวอย่าง (vial)
21. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD)
22. เครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM)
23. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)
24. เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

3.3 ขั้นตอนการวิจัย

ขั้นตอนการวิจัยแบ่งเป็น 2 ส่วนดังนี้

1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

- การเตรียมเทมเพลตอินทรีย์
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)
- การเตรียมออสซิลานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous)
- การเตรียมชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer)
- การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcination)
- การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

2. การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ออสซิลานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer)

3.4 วิธีการวิจัย

3.4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

การเตรียมเทมเพลตอินทรีย์

(1.) การเตรียมคอลัมน์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน

- * นำเรซิน Amberlite IRA 400 แชนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร เป็นเวลา 10 นาที
- * นำเรซินที่ได้ไปแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร เป็นเวลา 1 วัน
- * ทำการล้างเรซินด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง (pH 7)
- * กรองเรซินด้วยชุดกรองลดความดัน
- * ชั่งน้ำหนักเรซินที่ให้อุณหภูมิที่แน่นอนของเรซินแล้วบรรจุเรซินลงในคอลัมน์ที่เตรียมไว้โดยเรซินจะอยู่ในน้ำที่ปราศจากไอออน

(2.) การหาค่าความจุของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

- * นำเรซินมาแช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมล/ลิตร เป็นเวลา 1 วัน หลังจากนั้นทำการล้างเรซินด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมี pH เป็น 7
- * กรองเรซินที่ได้โดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ
- * ชั่งเรซินที่ขึ้น 5 กรัม ใส่ลงในสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์เข้มข้น 1 โมล/ลิตร 25 มิลลิตร (ให้ปริมาณของสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์มีปริมาณมากเกินไปที่จะแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซิน)
- * หยดอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาเลอินลงในสารละลาย สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีชมพู
- * ทำการไตเตรทสารละลายที่ได้ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) 0.1 โมล/ลิตร จนสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายใส
- * หาปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่ไตเตรทได้ในรูป โมลของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ต่อ 100 กรัมเรซิน

(3.) การเตรียมเทมเพลตอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

- * ชั่งอะเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr) จำนวน 28 กรัม ละลายด้วยเมทานอล (ใช้ปริมาณเมทานอล เพียงเล็กน้อย)
- * ล้างเรซินในคอลัมน์ด้วยเมทานอล 2 ครั้ง
- * นำสารละลายอะเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr) ผ่านเรซินอย่างช้าๆ จนหมด
- * ล้างเรซินจนเป็นกลางด้วยเมทานอล (pH 7)
- * นำสารละลาย TEAOH ที่ได้ไปกลั่นเพื่อแยกตัวทำละลายออก โดยใช้ชุดกลั่นสุญญากาศ จนกระทั่งตัวทำละลายเมทานอล (CH₃OH) ระเหยหมด
- * นำสารละลายอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ที่ได้เก็บไว้ในตู้เย็น จะเกิดผลึกของอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

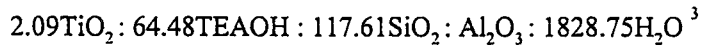
(4.) การหาความเข้มข้นของเทมเพลตอินทรีย์อะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

- * ชั่งผลึกอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ให้ได้น้ำหนักแน่นอนมาละลายน้ำกลั่น โดยใช้ปริมาณ น้ำกลั่นให้น้อยที่สุด เพื่อให้ได้สารละลาย อะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ที่มีความเข้มข้นมากที่สุด
- * ปิเปตสารละลายอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) 1 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- * ปิเปตสารละลายอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) 10 มิลลิลิตร เติมอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด
- * ทำการไตเตรทด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
- * ทำการไตเตรท 3 ครั้งเพื่อหาปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ที่ใช้
- * คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายอะเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)

สูตรเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



* ชั่งสารละลายเทมเพลตเตรอะเททิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 22.4% หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตร

* นำบีกเกอร์วางบนเครื่องกวนแม่เหล็ก และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการปั่นกวน

* เติมสารละลายเตรอะเททิลอโทไททานเนต ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 0.36 กรัม

* ค่อยๆ เติมซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) ชนิด fume 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเกิดเป็นเจลใส ประมาณ 5 นาที

* เติมอลูมิเนียมไนเตรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสารทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ประมาณ 2 นาที

* นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเพปลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์ ความดันสูง

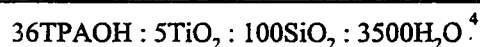
* นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน

* หลังจากนั้นนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส(pH)ประมาณ 9 นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วเก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

สูตรเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์



* ชั่งเทมเพลตเตรอะพรอพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) 3.8 กรัม และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.58 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 26.5 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนตลอดเวลาโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* เติมเตตระเอทอกซิไซเลน ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) ลงในสารละลายที่ได้จำนวน 8.27 กรัม และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง

* เติมเตตระเอทิลอโทไททานेट ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) จำนวน 0.45 กรัม ลงในสารละลาย และทำการปั่นกวนจน ได้สารละลายใส

* นำสารละลายใสที่ได้เทใส่ในถ้วยเพฟลอน ปิดฝาให้สนิท นำใส่ใน ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง

* นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

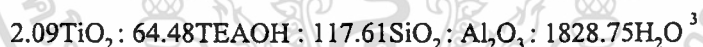
* หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่อง กรองสุญญากาศ และล้างด้วย น้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส(pH)ประมาณ 9

นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นเก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

การเตรียม ออสัณฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanoaluminosilicate Amorphous)

สูตรเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์



* ชั่งเทมเพลเตตระเอทิลแอม โมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 22.4% จำนวน 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตร

* นำบีกเกอร์วางบนเครื่องกวนแม่เหล็ก และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการปั่นกวน

* เติมสารละลายเตตระเอทิลอโทไททานेट ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 0.36 กรัม

* ค่อยๆ เติมซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) ชนิด fume 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ 20°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

* เติมอลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสารทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน

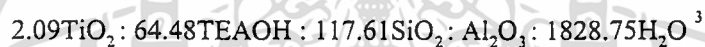
* นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเพฟลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- * นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน
- * หลังจากนั้นนำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- * นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส(pH)ประมาณ 9
- * นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- * เก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

การเตรียม ชั้นผลึกไททานอลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer)

สูตรเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์



- * ชั่งเทมเพลตเตอร์เอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เข้มข้น 22.4%หนัก 18.00 กรัม ใส่ลงใน บีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตร
- * นำบีกเกอร์วางบนเครื่องกวนแม่เหล็ก และใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ เพื่อทำการปั่นกวน
- * เติมน้ำละลายเตตระเอทิลอโทไททานต (Ti(OC₂H₅)₄) 0.36 กรัม
- * ค่อยๆ เติมนิลิกอนออกไซด์ (SiO₂) ชนิด fume 5.37 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นกวน เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึง ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- * เติมนูมิเนียมไนเตรท (Al(NO₃)₃) 0.057 กรัม ทำการปั่นกวนจนกระทั่งสารทั้งหมดรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน
- * นำเจลที่ได้เทใส่ในถ้วยเทฟลอนปิดฝาให้สนิท นำใส่ในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- * นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน
- * หลังจากนั้นนำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่องเหวี่ยงแยกตะกอนและล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ประมาณ 9

* นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เก็บสารใส่ในขวดพลาสติกเพื่อนำไปทำการศึกษาต่อไป

สูตรและแหล่งที่มาของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ แสดงได้ดังตารางที่ 3.1

Zeolite	Ti-Beta	TS-1	Amorphous	Layer
สูตรเจล	2.09TiO ₂ :64.48 TEAOH:117.61 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ : 1828.75H ₂ O	36TPAOH:5 TiO ₂ :100 SiO ₂ :3500H ₂ O	2.09TiO ₂ :64.48 TEAOH:117.61 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ : 1828.75H ₂ O	2.09TiO ₂ :64.48 TEAOH:117.61 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ : 1828.75H ₂ O
แหล่งซิลิกา	fumed SiO ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄	fumed SiO ₂	fumed SiO ₂
แหล่งอลูมิเนียม	Al(NO ₃) ₃ ·9(H ₂ O)	—	Al(NO ₃) ₃ ·9(H ₂ O)	Al(NO ₃) ₃ ·9(H ₂ O)
แหล่งไทเทเนียม	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄
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 แสดงส่วนประกอบของเจลและสภาวะที่ใช้ในการทดลอง

การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcine)

- * นำใบแก้วบรรจุลงในคอลัมน์
- * จากนั้นนำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เทลงในคอลัมน์ และนำใบแก้วปิดด้านบนของคอลัมน์
- * นำคอลัมน์ที่เตรียมได้ใส่เตาเผาแบบท่อ (Tube furnace)
- * ตั้งอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที และมีอากาศเป็นตัวพาให้ความร้อน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- * เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดการให้ความร้อนและทิ้งคอลัมน์ให้เย็น
- * นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เก็บในขวดพลาสติกที่เตรียมไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การตรวจสอบซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

- * การศึกษาลักษณะของผลึกโดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscopy)
- * การศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยใช้ เทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)
- * การศึกษาหาอัตราส่วนของ Si/Ti โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

3.4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1. การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลาย

- * ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ti-Beta จำนวน 0.38 กรัม ลงในขวดสามคอ ขนาด 25 มิลลิลิตร
- * เติมน้ำโคลเฮกเซนหนัก 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
- * เติมน้ำโคลเฮกเซนหนัก 79.80 กรัม ลงในขวดสามคอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์อยู่
- * ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อไซโคลเฮกเซนเดือดทำการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% w/w) จำนวน 15.58 กรัม ลงในขวดสามคอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ศึกษาอิทธิพลที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

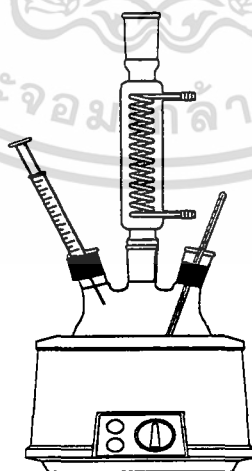
*ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Ti-Beta จำนวน 0.26 กรัม ลงในขวดสามคอ ขนาด 25 มิลลิลิตร

*เติมไซโคลเฮกเซนหนัก 79.80 กรัม ลงในขวดสามคอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์อยู่

*ตั้งชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำการปั่นกววนตลอดเวลา 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 อสังฐานไททานิออลูมิโนซิลิเกต และชั้นผลึกไททานิออลูมิโนซิลิเกต



การต่อเครื่องมือในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัย และ วิจารณ์

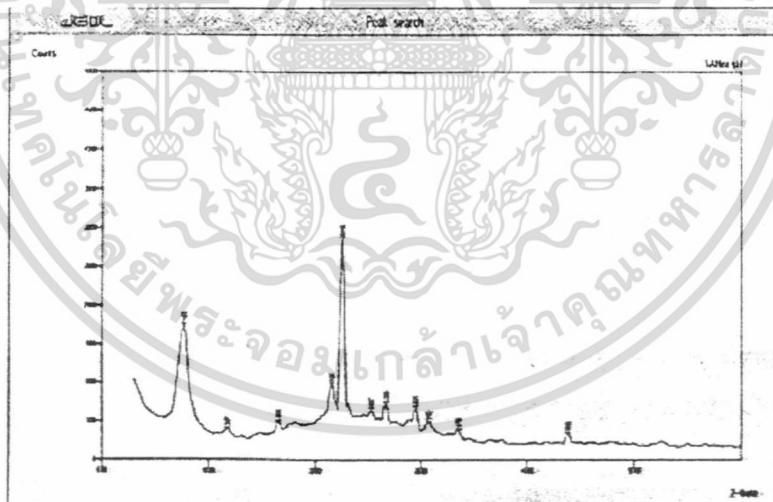
ผลการวิจัย

4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction, XRD)

1. ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

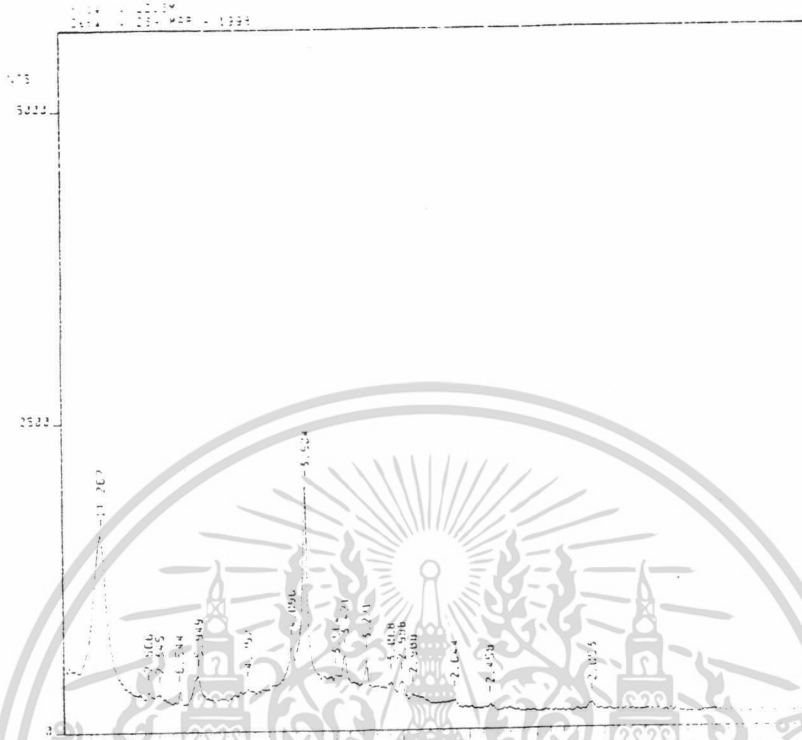
จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction, XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) คือ $\text{CuK}\alpha$ ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer Model JDX-8030, Jeol, Japan มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ก่อนและหลังการเผาได้สารเทมเพลตอินทรีย์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



รูปที่ 4-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

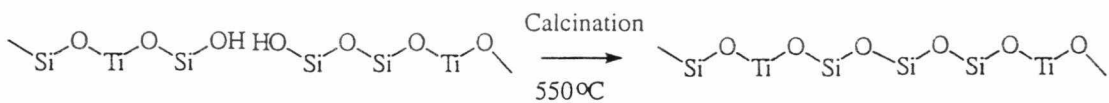
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า มีลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.7 และ 22.5 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ BEA แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ BEA และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคค่อนข้างใหญ่ ประมาณ 7.6×6.7 อังสตรอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



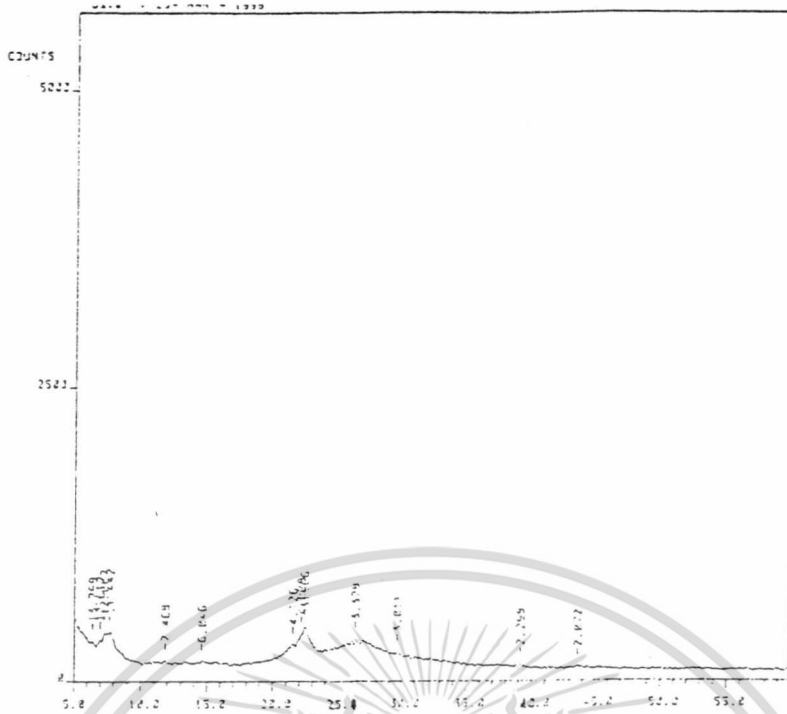
รูปที่ 4-2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta) หลังการเผาไล่สารเทมเพลตอินทรีย์

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



นอกจากการเผาไล่สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ จะทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความแข็งแรงขึ้นเพราะมีการเชื่อมต่อกันของหมู่ไฮดรอกซิลแล้วยังพบว่า หลังจากทำการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์แล้ว ไทเทเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งอยู่ในรูป Six coordinate ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่เกาะอยู่กับไทเทเนียมที่อยู่ตรงปลายของโครงสร้าง จะรวมตัวกับหมู่ไฮดรอกซิลข้างเคียงเกิดเป็น

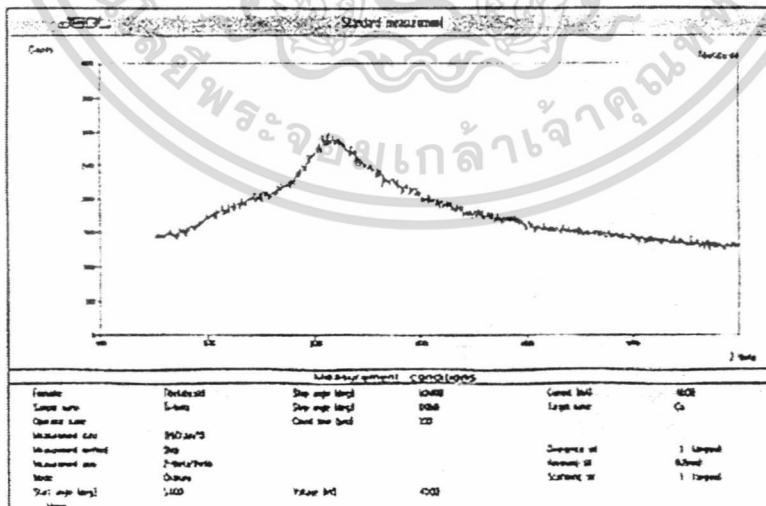
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชั้นผลึกไททานโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) หลังการเผาได้เทมเพลตอินทรีย์

จากรูปที่ 4-4 พบว่าชั้นผลึกไททานโนลูมิโนซิลิเกต มีลักษณะการเปลี่ยนแปลง เช่นเดียวกับซีโอไลต์ไทเทเนียมบีตา คือมีค่า 2θ เท่ากับ 6.40, 7.72, 22.16 และ 22.40 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้น (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และมีค่าความสูงของพีกลดลง สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันดังได้กล่าวแล้วข้างต้น

3 ออสฐานไททานโนลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous)



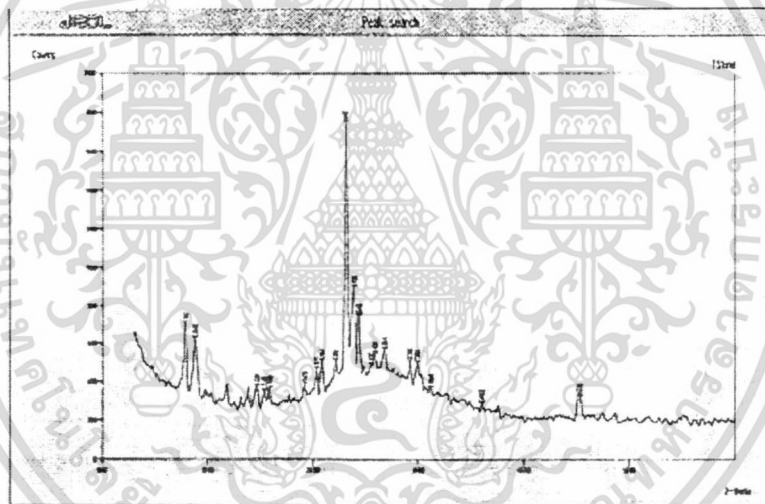
รูปที่ 4-5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอสฐานไททานโนลูมิโนซิลิเกต (Titanosilicate Amorphous)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

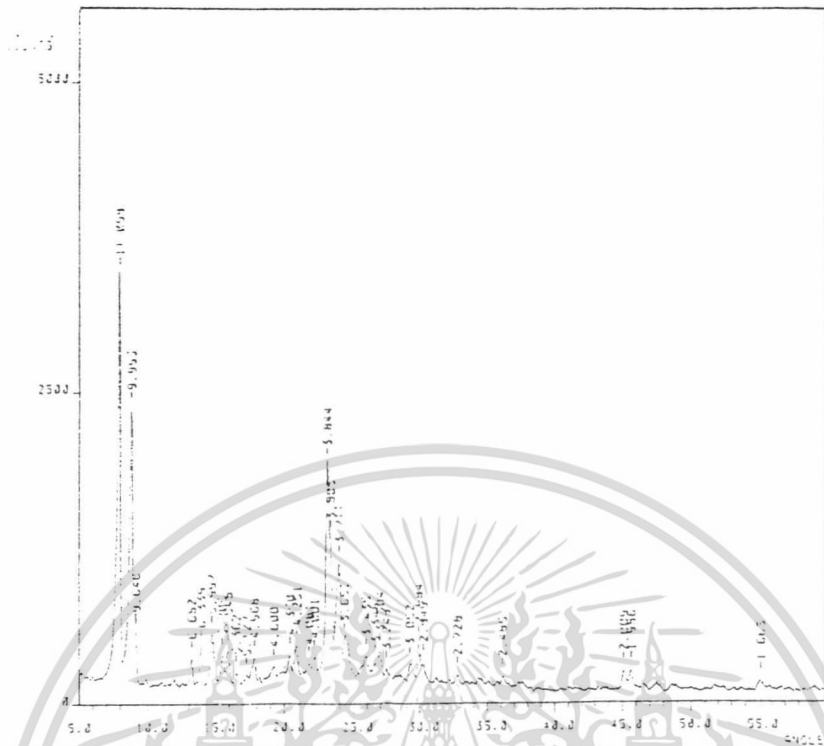
4. ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

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)

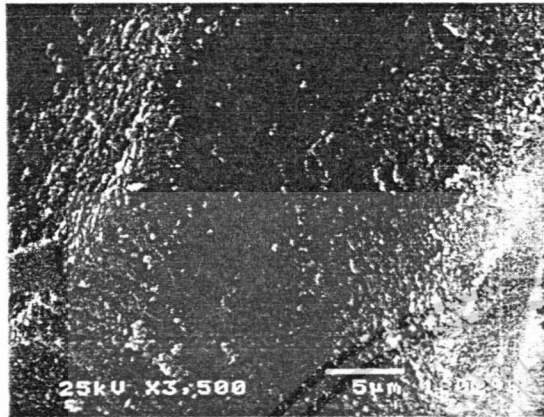
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่ามีพีคลักษณะเป็นยอดแหลมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 7.96, 8.88, 23.20, 24.00, และ 24.44 ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ MFI แสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ MFI และมีขนาดของรูพรุนจุลภาคขนาดกลางประมาณ 5.6×5.3 อังสตรอม



รูปที่ 4-7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) หลังทำการเผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์

หลังทำการเผาไล่เทมเพิลทอินทรีย์พบว่ามีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับซีโอไลต์ไทเทเนียมบีด้า คือมีค่า 2θ เท่ากับ 7.96, 8.84, 23.12, 23.96 และ 24.36 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ค่า d spacing มีค่าลดลง) และมีค่าความสูงของพีกลดลง สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันดังได้กล่าวแล้วข้างต้น ในหัวข้อ 4.1.1 - 1

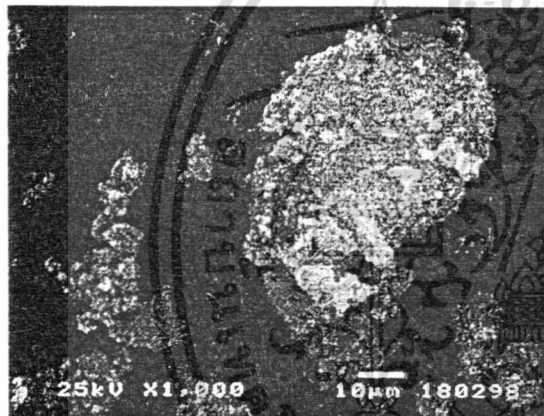
การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



a) Ti-Beta



b) Titanoaluminosilicate Layer



c) Titanoaluminosilicate Amorphous



d) TS-1

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

รูปที่ 4.8 a.) แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า พบว่าผลึกมีขนาดเล็กมาก และมีการกระจายตัวของผลึกไม่ดีเท่าที่ควรนัก

รูปที่ 4.8 b.) แสดงลักษณะของชั้นผลึกไททานอลูมิเนียมซิลิเกต พบว่า มีลักษณะเป็นแผ่นของไททานอลูมิเนียมซิลิเกต จับกันเป็นก้อน

รูปที่ 4.8 c.) แสดงลักษณะอสัณฐานไททานอลูมิเนียมซิลิเกต พบว่า มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน จับตัวกันเป็นก้อนของไททานอลูมิเนียมซิลิเกตศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะวิธีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

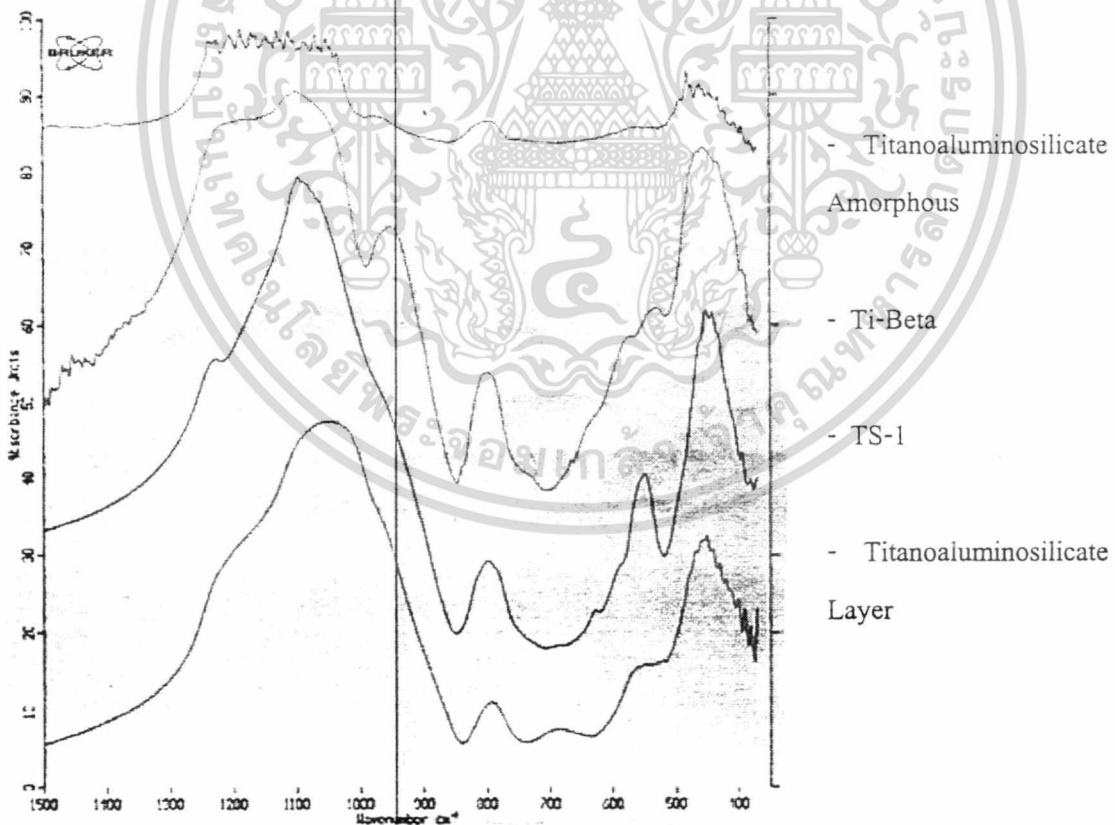


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR)

จากการนำสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ คือ ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า , ชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต , ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และ อสัณฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR)

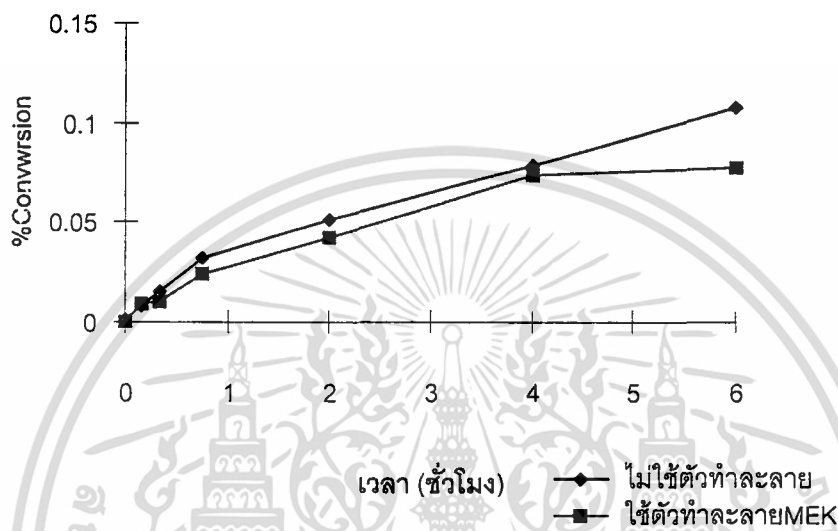
พบว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า, ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และอสัณฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต มีพีกขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ $960-940\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นการดูดกลืนพลังงานของ Ti-O ที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) แสดงว่ามีไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า อยู่ในโครงสร้างซีโอไลต์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณของไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า มีปริมาณมากที่สุดเนื่องจากจะเห็นพีกได้อย่างชัดเจน ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ จะมีปริมาณไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าอยู่ในโครงสร้างในปริมาณน้อยกว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ส่วนอสัณฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต จะมีปริมาณไทเทเนียมที่เป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้าอยู่ในโครงสร้างในปริมาณที่น้อยที่สุด แสดงได้ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์สารที่ได้จากเครื่อง FT-IR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

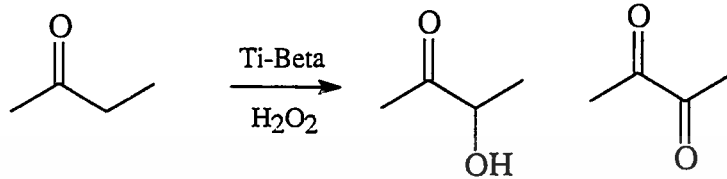


รูปที่ 4-10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion ที่เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซึ่งใช้และไม่ใช้ตัวทำละลาย

จากการศึกษาผลของตัวทำละลาย เมทิลเอทิลคีโตนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย จะเห็นได้ว่า ในการทำการออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนโดยใช้ตัวทำละลาย เมทิลเอทิลคีโตนเกิดได้น้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจาก ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนซึ่งมีความเป็นขั้วมากกว่าสารตั้งต้น(ไซโคลเฮกเซน) ทำให้ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนสามารถถูกดูดซับ และ เกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไวบนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้าได้มาก ทั้งนี้เป็นผลมาจากมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีความเป็นขั้ว ทำเป็นให้ไซโคลเฮกเซนเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้าได้น้อยลง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดได้น้อยลงด้วย ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนจึงไม่เป็นผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากผลที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี พบว่าเมื่อใช้เมทิลเอทิลคีโตนเป็นตัวทำละลาย จะได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งยังไม่ได้พิสูจน์ แต่คาดว่า ตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตนที่ถูกดูดซับ และ เกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า สามารถเกิดปฏิกิริยาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

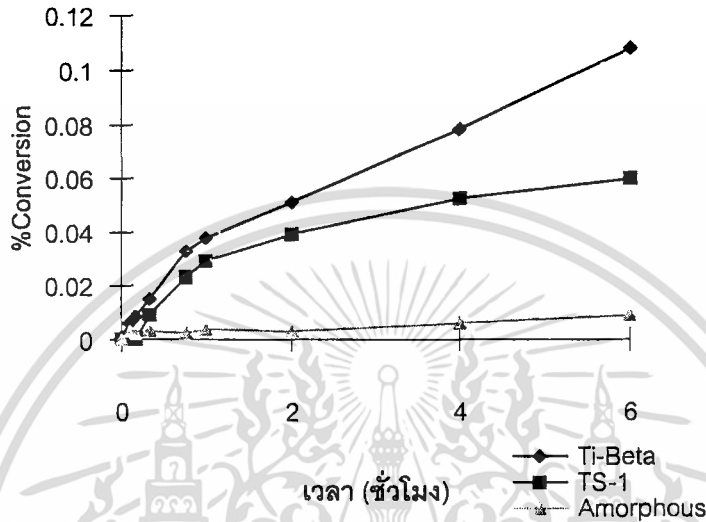
ออกซิเดชันให้สารผลิตภัณฑ์เป็น แอลฟาไฮดรอกซีบิวทาโนน (α - hydroxybutanone) และ 2,3-บิวทาไดโอน (2,3-butadione) ตามลำดับ ดังสมการต่อไปนี้



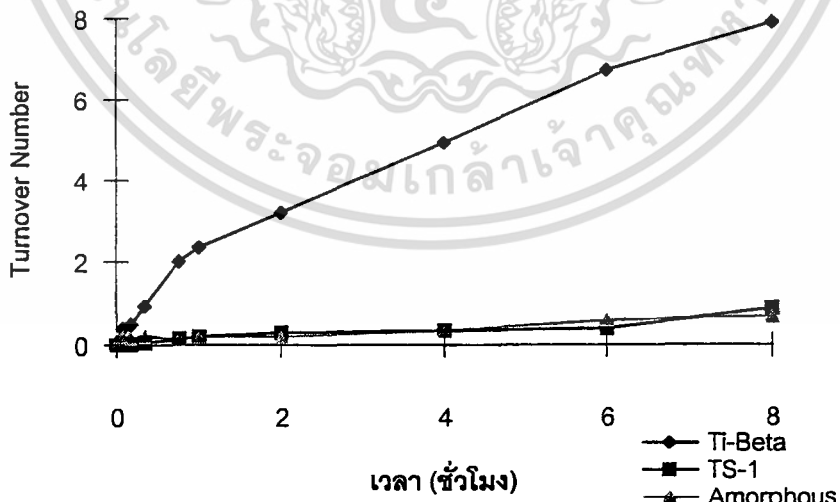
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1. %conversion และ Turnover Number



รูปที่ 4-11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเปรียบเทียบ %Conversion ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ได้แก่ ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) , ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) ชั้นผลึกไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) และ ออสถฐานไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ชั้นผลึกไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต ไม่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน %Conversion ของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า จะมากกว่า ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ส่วนออสถฐานไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต พบว่ามี % Conversion น้อยมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีขนาดรูพรุนจุลภาคที่ใหญ่กว่า และ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าปริมาณของไทเทเนียมในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ที่มีอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า มีมากกว่าปริมาณของไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ สารตั้งต้นจะเกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไว้ได้มากทำให้สารเกิดปฏิกิริยาได้ดี ในการใช้ออสถฐานไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต เป็นตัวเร่งในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจะสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้น้อย เนื่องจาก ออสถฐานไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต มีความเป็นรูพรุนที่มีขนาดไม่แน่นอน และ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าส่วนใหญ่ไม่มีไทเทเนียมที่เป็นรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) อยู่ในโครงสร้าง ของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ซึ่งเป็นรูปที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้² โดยตามปกติไทเทเนียมออกไซด์ที่พบอยู่ในธรรมชาติจะอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral) ซึ่งจะมีความเสถียรสูง แต่เมื่อไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ไทเทเนียมจะอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า ซึ่งจะไม่มีเสถียรทำให้ไทเทเนียมสามารถที่จะเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้น ออสถฐานไททานาโนอลูมิโนซิลิเกต จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้น้อยที่สุด สำหรับการใช้ชั้นผลึกไททานาโนอลูมิโนซิลิเกตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าไม่มีไทเทเนียมที่อยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า ภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เลย ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

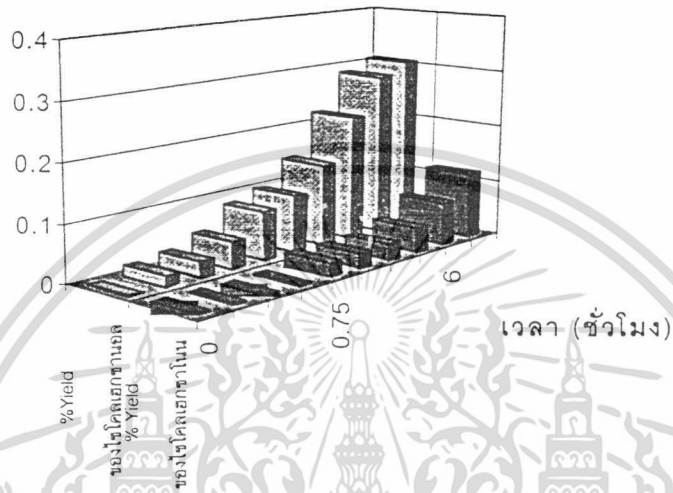
Turnover Number เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไว้ของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น จากการวิจัยพบว่าซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีค่ามากกว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ และออสถฐานไททานาโนอลูมิโนซิลิเกตอย่างชัดเจน ทั้งนี้เป็นผลมาจากตำแหน่งที่ว่างไว้ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีความว่างไว้มากที่สุด สารตั้งต้นมีความสามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างไว้ได้มากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์

ส่วนอสังหาริมทรัพย์ในอสังหาริมทรัพย์ จะมียุทธศาสตร์ Turnover Number ค่าที่สูงสุดถึงแม้ว่าจะมีสูตร
เจดในการเตรียมเหมือนกับซีไอโอดีไทเทเนียมบีต้าก็ตามเนื่องจาก อสังหาริมทรัพย์ในอสังหาริมทรัพย์
ซีไอโอดีไทเทเนียมบีต้าไม่มีความเป็นรูปทรงที่แน่นอน และไทเทเนียมที่อยู่ในโครงสร้างส่วนใหญ่ไม่ได้อยู่ในรูปทรง
เหลี่ยมสี่หน้าทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

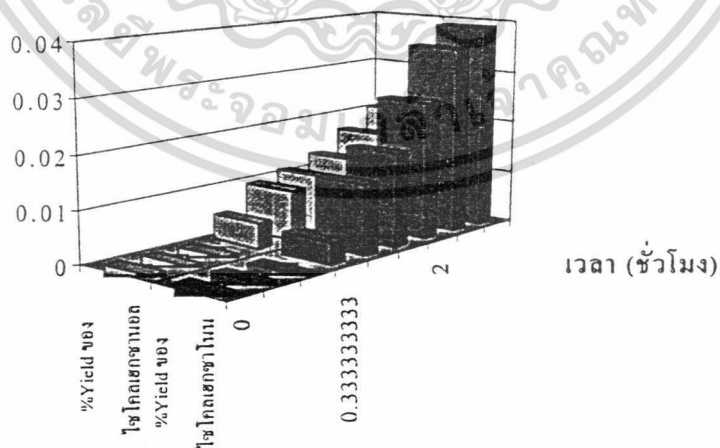


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ปริมาณ ไซโคลเฮกซาโนน และ ไซโคลเฮกซานอล ที่เกิดขึ้น



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

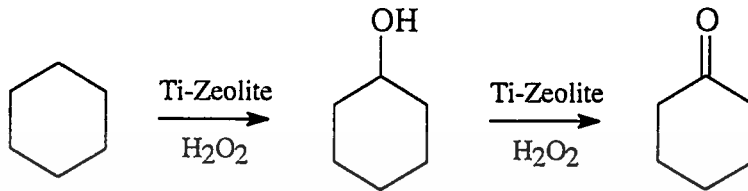


รูปที่ 4-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield ของสารที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้

ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนจะสามารถเกิดได้เป็น 2 ชั้นได้โดย สารตั้งต้นไซโคลเฮกเซนจะถูกออกซิเดชันไปเป็นไซโคลเฮกซานอลก่อน จากนั้นไซโคลเฮกซานอลที่เกิดขึ้นจะถูกทำปฏิกิริยาต่อจนกลายเป็นไซโคลเฮกซาโนนในขั้นตอน ดังนี้



จากผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลเฮกซานอลมากกว่าไซโคลเฮกซาโนน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้ามีขนาดรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ทำให้เมื่อสารเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วสามารถแพร่ออกจากรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ได้ง่าย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดเพียงขั้นเดียว คือจากไซโคลเฮกเซน เป็น ไซโคลเฮกซานอล แล้วเกิดการแพร่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเกิดเป็นไซโคลเฮกซานอลมากกว่าไซโคลเฮกซาโนน

ส่วนเมื่อทำการออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ แล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้เป็นไซโคลเฮกซาโนนมากกว่าไซโคลเฮกซานอลนั้น เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีขนาดรูพรุนจุลภาคที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซึ่งรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของไซโคลเฮกเซน ดังนั้นเมื่อ ไซโคลเฮกเซน แพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาในซีโอไลต์จะเกิดการแพร่ออกจากซีโอไลต์ได้ยากกว่า ทำให้มีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาค้นานขึ้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นไซโคลเฮกซาโนนมากกว่าไซโคลเฮกซานอล

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 ออสถูนาไททานออลูมิเนียมซิลิเกต มีพีกขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ $960\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีไทเทเนียมที่อยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้

และจากการปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า พบว่า เมื่อระยะเวลาในการเตรียมเจลเพิ่มมากขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คือ ชั้นผลึกไททานออลูมิเนียมซิลิเกต และเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์ลดลง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ออสถูนาไททานออลูมิเนียมซิลิเกต ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ขั้นตอนในการเตรียมเจล และ ระยะเวลาในการสังเคราะห์เป็นปัจจัยที่สำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า

5.2 การศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากการศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ปริมาณไทเทเนียมที่มีอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งอยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) เป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยที่ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้าซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) อยู่ในโครงสร้างมากส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ดีจึงเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้มาก ส่วนออสซิลอนโนซิลิเกต ซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้าในโครงสร้างน้อยมาก จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ไม่ดี

ในทางกลับกันชั้นผลึกไททาโนออลูมิโนซิลิเกต ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมืออินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าภายในโครงสร้างไม่มีไทเทเนียมที่อยู่ในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า จึงทำให้ไม่มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

3. ขนาดของรูพรุนจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน โดยซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ ซึ่งมีขนาดรูพรุนจุลภาคประมาณ 5.3×5.6 อังสตรอม มีขนาดใกล้เคียงกันกับขนาดของไซโคลเฮกเซน เป็นเหตุให้อัตราการแพร่เข้าทำปฏิกิริยาของไซโคลเฮกเซนกับตำแหน่งที่ว่างไว้ จะเป็นไปได้ช้ากว่า ในซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า ซึ่งมีรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ เป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาที่เท่ากันมีปริมาณน้อยกว่าการออกซิเดชันโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า นอกจากนี้ อัตราการแพร่ ออกจากรูพรุนจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นของซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ช้ากว่า ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า จึงส่งผลให้ไซโคลเฮกซานอล ซึ่งเป็น ผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ (Primary Product) อยู่ในรูพรุนจุลภาคนาน และสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนไปเป็นไซโคลเฮกซาโนนได้มาก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ มีปริมาณไซโคลเฮกซาโนนมากกว่าไซโคลเฮกซานอล

ในทางตรงกันข้าม ออสซิลอนโนซิลิเกต ซึ่งมีโครงสร้างไม่แน่นอน และไม่มีความเป็นรูพรุนดังนั้นสารตั้งต้นจึงไม่สามารถแพร่เข้าทำปฏิกิริยากับ ตำแหน่งที่ว่างไว้ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้น้อยมาก

ข้อเสนอแนะในการทำการวิจัย

1. ควรทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยามากที่สุด เช่น เพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำการออกซิเดชัน
2. ควรทำการศึกษาถึงผลของขนาดรูพรุนจุลภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้า เช่น ไทเทเนียมเอ็มซีเอ็ม-41 ว่ามีผลอย่างไรต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ควรทำการศึกษาผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดจากตัวทำละลายเมทิลเอทิลคีโตน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้มีในปริมาณมาก

4. ในการทำการวิจัยควรจะมีการเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ ที่ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เกิดในปริมาณที่มากขึ้น





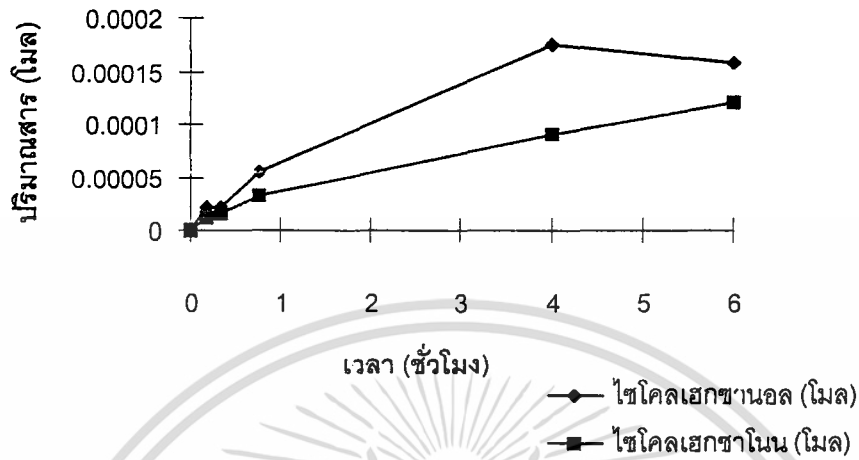
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

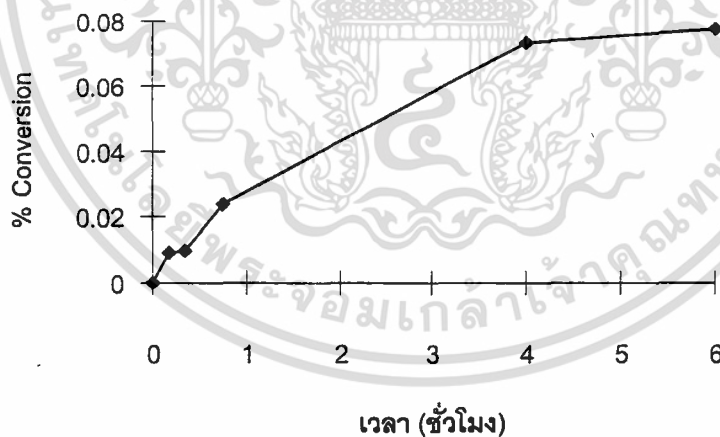
1. การออกซิเดชันโดยใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) ตัวทำละลาย ซึ่งใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ก๊าซโครมาโทกราฟี ของตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) ซึ่งใช้ เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลาย

TIME (นาที)	ไซโคลเฮกซานอล 10^{-3} (mol)	ไซโคลเฮกซานอน 10^{-3} (mol)	ผลิตภัณฑ์ รวม 10^{-3} (mol)	%conversion based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanol based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanone based on hydrogenperoxide 10^{-3}	turnover number (mol/mol Ti)
0	0	0	0	0	0	0	0
5	4.85	3.99	8.84	24.35	13.36	10.99	2.79
10	2.02	1.19	3.21	8.86	5.57	3.29	1.02
20	2.07	1.50	3.56	9.82	5.70	4.12	1.13
45	5.46	3.18	8.65	23.83	15.05	8.78	2.74
60	5.31	18.40	23.70	65.40	14.63	50.77	7.51
120	7.47	7.76	15.20	41.97	20.59	21.37	4.82
240	17.50	9.10	26.60	73.41	48.32	25.09	8.43
360	15.90	12.20	28.10	77.39	43.89	33.49	8.89
480	11.50	6.52	18.10	49.74	31.77	17.98	5.71

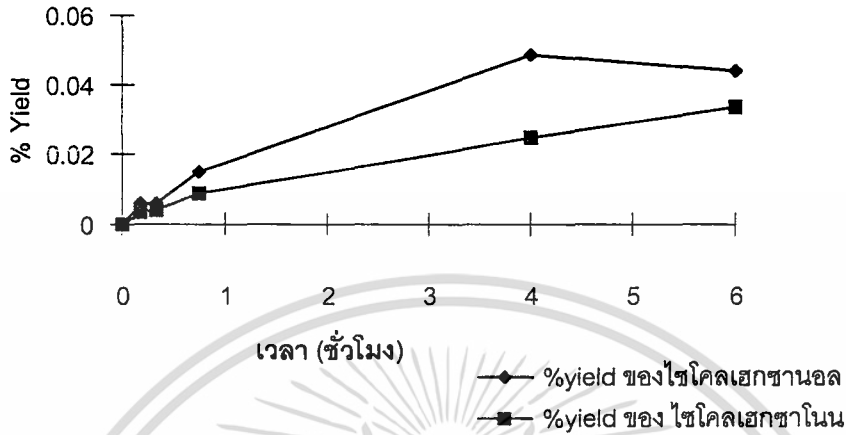


รูปที่ 1ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่เกิดขึ้น กับ ระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งใช้ เมทิลเอทิลคีโตน(MEK)เป็นตัวทำละลาย และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

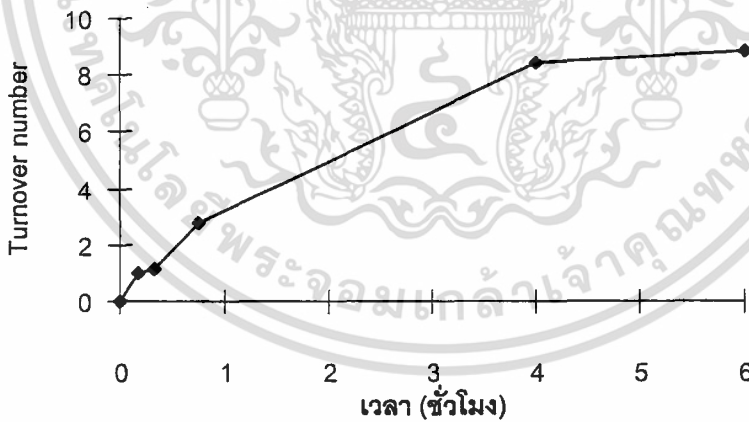


รูปที่ 2ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลายและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งใช้เมทิลเอทิลคีโตน(MEK) ตัวทำละลายและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)



รูปที่ 4ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลายและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

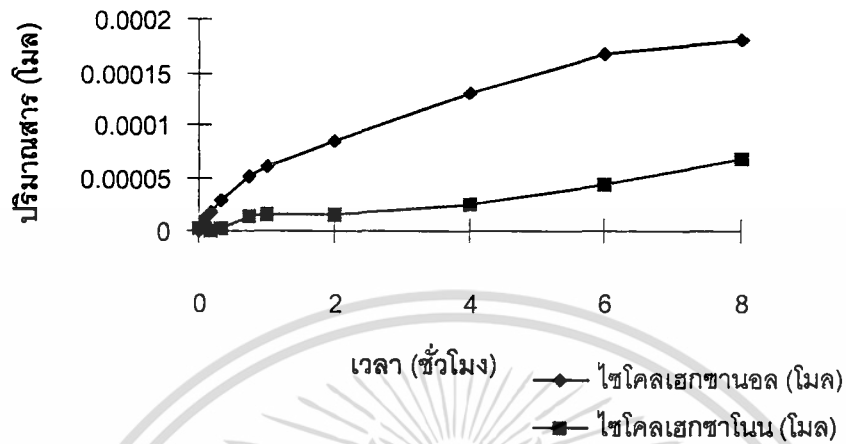
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การออกซิเดชันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย ซึ่งใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

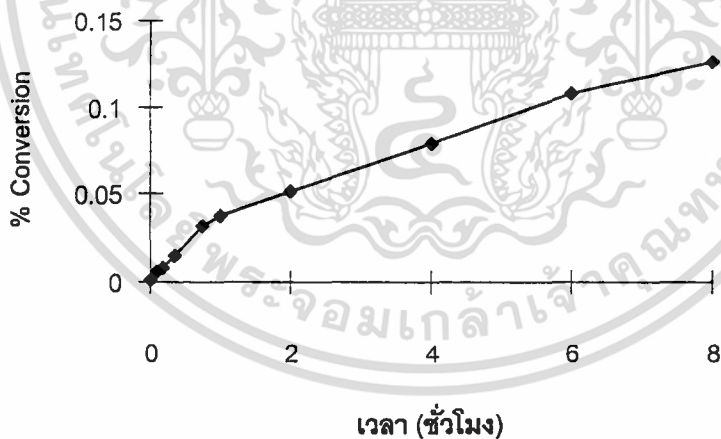
ตารางที่ 2ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ก๊าซโครมาโทกราฟี ของตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย

TIME (นาที)	ไซโคลเฮกซานอล 10^{-3} (mol)	ไซโคลเฮกซานอน 10^{-3} (mol)	ผลิตภัณฑ์ รวม 10^{-3} (mol)	%conversion based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanol based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanone based on hydrogenperoxide 10^{-3}	turnover number (mol/mol Ti)
0	0.07	0.13	0.19	0.96	0.72	1.51	0.06
5	1.06	0.13	1.20	6.09	12.64	1.59	0.40
10	1.61	0	1.61	8.19	19.15	0	0.51
20	2.80	0.17	2.97	15.08	33.27	1.99	0.94
45	5.04	1.37	6.41	32.57	59.92	16.26	2.03
60	5.97	1.48	7.45	37.88	70.96	17.63	2.36
120	8.48	1.56	10.00	51.02	100.86	18.49	3.18
240	13.00	2.54	15.50	78.81	154.21	30.14	4.91
360	16.90	4.41	21.30	108.13	200.44	52.47	6.73
480	18.10	6.81	24.90	126.49	214.89	80.96	7.88

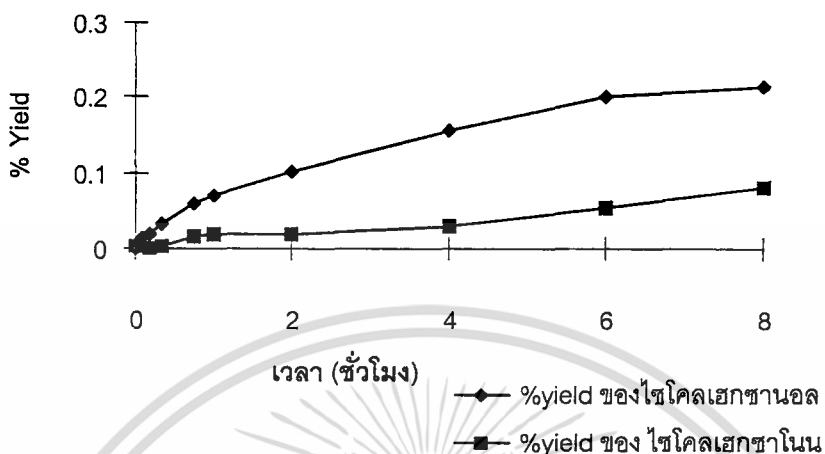
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



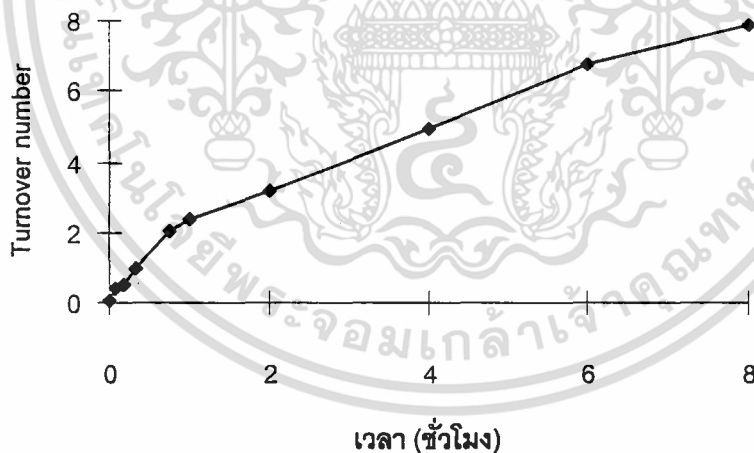
รูปที่ 5ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณสารที่เกิดขึ้นกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย ของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)



รูปที่ 6ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีตา (Ti-Beta)



รูปที่ 7ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับ ระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)



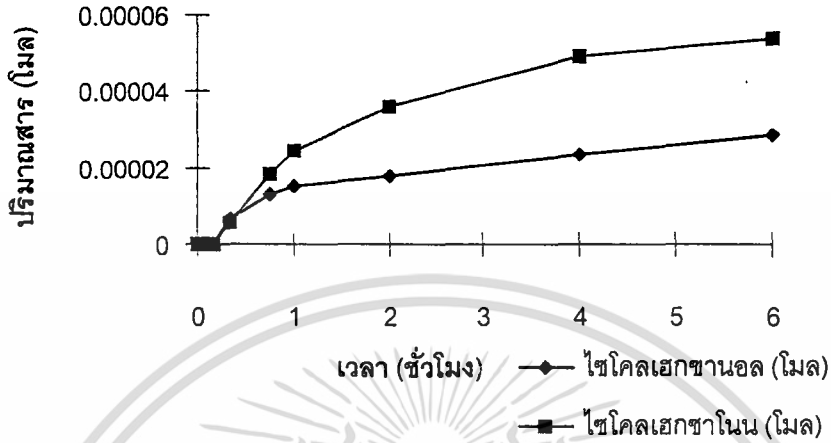
รูปที่ 8ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

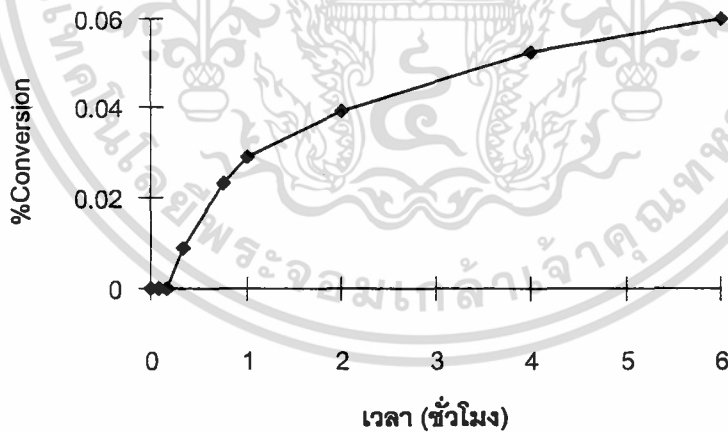
3. การออกซิเดชันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย ซึ่งใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ก๊าซโครมาโทกราฟี ของตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย

TIME (นาที)	ไซโคลเฮกซานอล 10^{-3} (mol)	ไซโคลเฮกซานอน 10^{-3} (mol)	ผลิตภัณฑ์ รวม 10^{-3} (mol)	%conversion based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanol based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanone based on hydrogenperoxide 10^{-3}	turnover number (mol/mol Ti)
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0
20	0.67	0.57	1.25	9.06	4.91	4.16	0.06
45	1.33	1.84	3.17	23.03	9.66	13.37	0.16
60	1.51	2.45	3.96	28.82	11.01	17.81	0.20
120	1.80	3.60	5.40	39.27	13.06	26.21	0.27
240	2.35	4.88	7.23	52.62	17.11	35.51	0.36
360	2.85	5.37	8.22	59.79	20.75	39.04	0.41
480	11.60	6.18	17.80	129.33	84.41	44.92	0.89

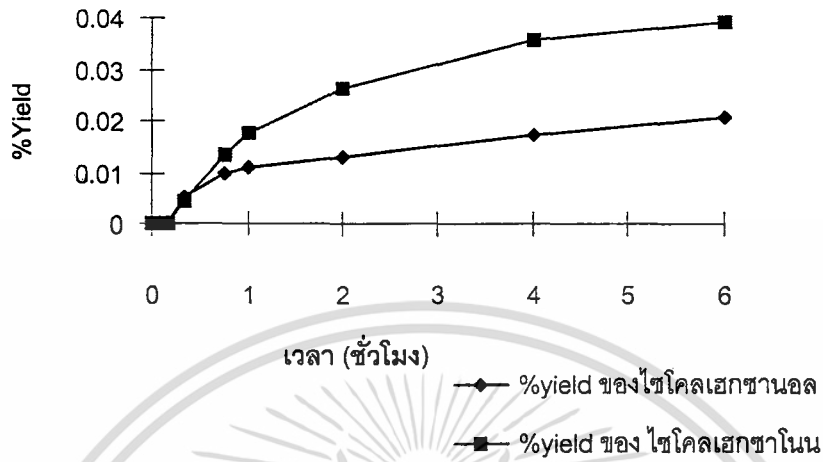


รูปที่ 9ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณสารที่เกิดขึ้น กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่ง ไม่ใช่ตัวทำละลาย ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

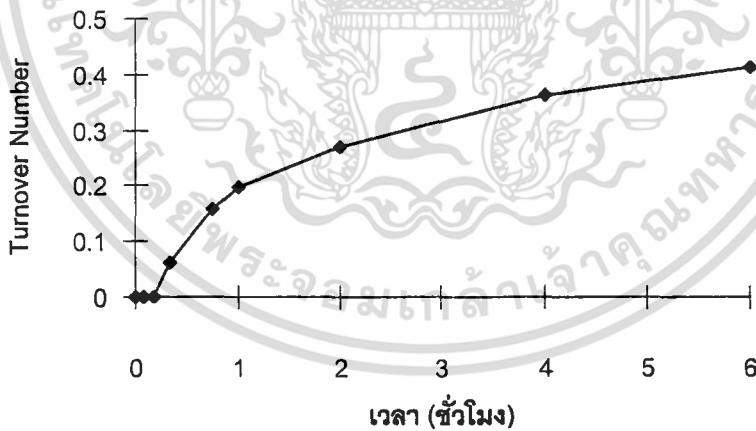


รูปที่ 10ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion เทียบกับ ไซโครเจนเปอร์ออกไซด์ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่ง ไม่ใช่ตัวทำละลาย ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 11ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield เทียบกับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซีลีนาไลต์ (TS-1)

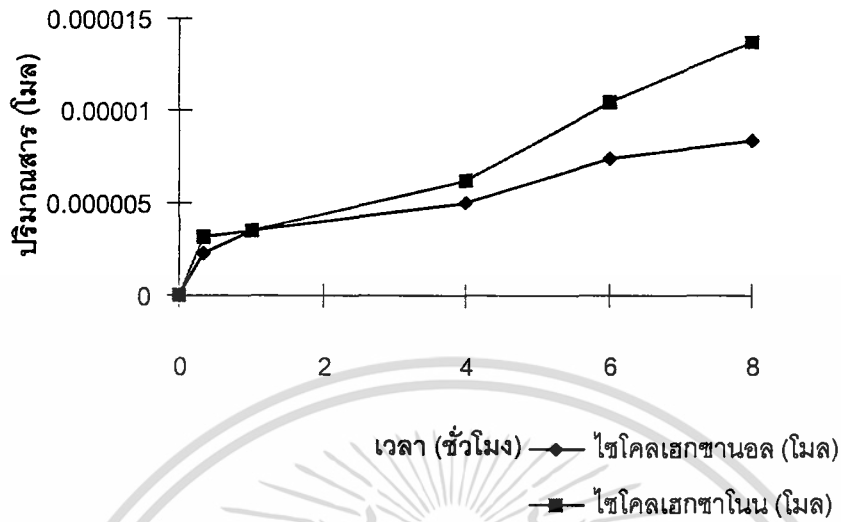


รูปที่ 12ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบีต้า (TS-1)

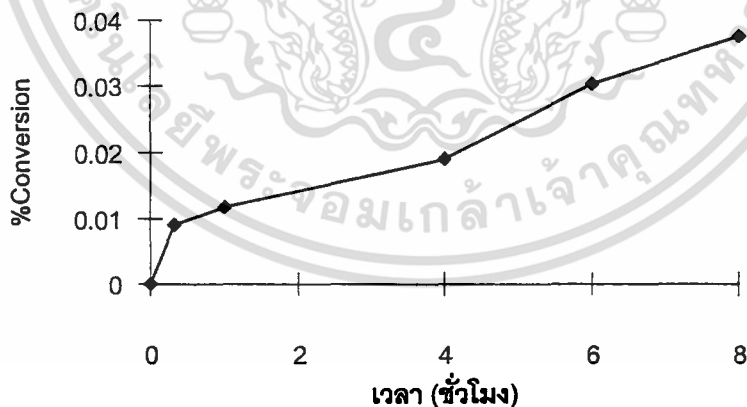
4. การออกซิเดชันโดยไม่ใช่ตัวทำละลาย ซึ่งใช้สัณฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4ก แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ก๊าซโครมาโทกราฟี ของตัวเร่งปฏิกิริยา อัสนฐานไททานออลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) โดยไม่ใช่ตัวทำละลาย

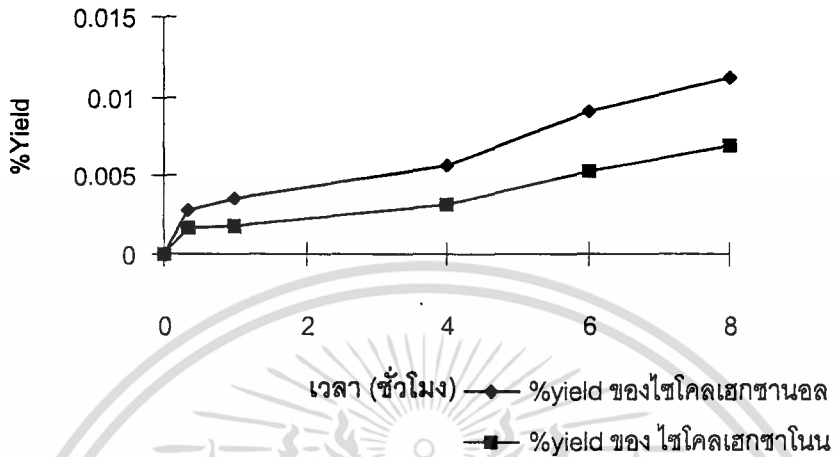
TIME (นาที)	ไซโคลเฮกซานอล 10^{-3} (mol)	ไซโคลเฮกซานอน 10^{-3} (mol)	ผลิตภัณฑ์ รวม 10^{-3} (mol)	%conversion based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanol based on hydrogenperoxide 10^{-3}	%yield of cyclohexanone based on hydrogenperoxide 10^{-3}	turnover number (mol/mol Ti)
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.52	0.07	0.59	2.99	2.64	0.36	0.19
10	0.31	0.09	0.40	2.02	1.57	0.45	0.13
20	0.23	0.31	0.54	2.77	1.17	1.59	0.17
45	0.30	0.20	0.50	2.53	1.53	1.00	0.16
60	0.35	0.35	0.69	3.52	1.76	1.76	0.22
120	0.29	0.31	0.60	3.06	1.50	1.57	0.19
240	0.50	0.62	1.12	5.69	2.55	3.14	0.35
360	0.74	1.05	1.79	9.10	3.77	5.33	0.57
480	0.84	1.37	2.21	11.27	4.27	6.99	0.70



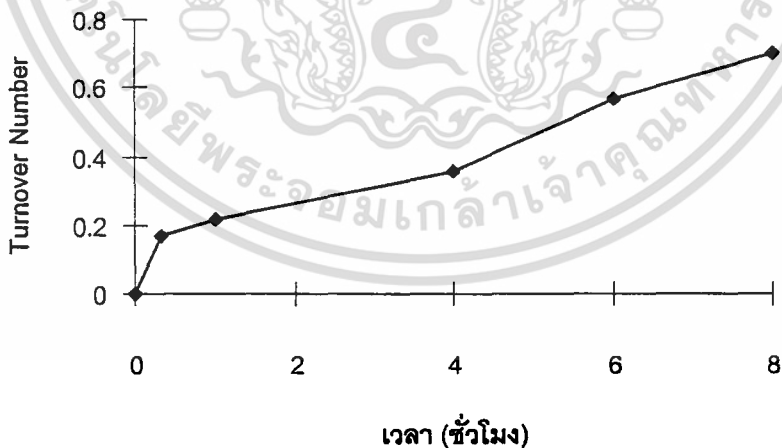
รูปที่ 13ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณสารที่เกิดขึ้น กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย โดยใช้อัดฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 14ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Conversion เทียบกับ ไซโครเจนเปอร์ออกไซด์ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย โดยใช้อัดฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanioaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 15ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %Yield เทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย โดยใช้สัณฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

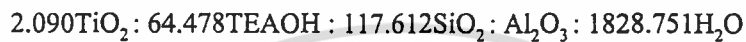


รูปที่ 16ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Turnover Number กับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย โดยใช้สัณฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมปีต้า (Ti-Beta)

สูตรเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์



โดยใช้ปริมาตรรวมทั้งหมด 50 มิลลิลิตร

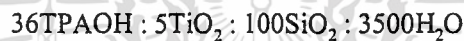
กำหนดให้ใช้น้ำ	25	มิลลิลิตร	คิดเป็น	1.389	โมล	
- หาปริมาณ ซิลิกา (fumed SiO ₂) ได้ดังนี้						
H ₂ O	1828.751	โมล	ใช้ SiO ₂	117.6119	โมล	
H ₂ O	1.389	โมล	ใช้ SiO ₂	0.089	โมล	
ดังนั้นใช้ ซิลิกา	5.367	กรัม				
- หาปริมาณ อลูมิเนียมไนเตรท (Al(NO ₃) ₃) ได้ดังนี้						
2 Al(NO ₃) ₃	+	3 H ₂ O	→	Al ₂ O ₃	+	6 HNO ₃
H ₂ O	1828.751	โมล	ใช้ Al ₂ O ₃	1	โมล	
H ₂ O	1.389	โมล	ใช้ Al ₂ O ₃	7.5949E-5	โมล	
ดังนั้นต้องใช้ อลูมิเนียมไนเตรท เท่ากับ 1.51898E-4 โมล คิดเป็น 0.05698 กรัม						
จากสมการใช้น้ำไฮดรอกไซด์อลูมิเนียมไนเตรท ไปเป็น อลูมินา เท่ากับ 0.0041 กรัม						
- หาปริมาณ เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ได้ดังนี้						
H ₂ O	1828.751	โมล	ใช้ TEAOH	64.4776	โมล	
H ₂ O	1.389	โมล	ใช้ TEAOH	0.04897	โมล	
ดังนั้นใช้ เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เท่ากับ 7.1987 กรัม						
ต้องใช้ เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 40% โดยน้ำหนัก (TEAOH 40 % (w/w))						
เท่ากับ 17.9968 กรัม มีน้ำเกิน 10.7981 กรัม						

- หาปริมาณ ไทเทเนียมเอทอกไซด์ (Ti(OEt)₄) ได้ดังนี้

H ₂ O	1828.751	โมล	ใช้ Ti(OEt) ₄	2.0896	โมล
H ₂ O	1.389	โมล	ใช้ Ti(OEt) ₄	0.001587	โมล
ดังนั้น ใช้ ไทเทเนียมเอทอกไซด์ (Ti(OEt) ₄)			0.3621	กรัม	
ดังนั้น เติมน้ำได้ เท่ากับ			14.206	กรัม	

การคำนวณหาปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์(TS-1)

สูตรเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์



โดยใช้ปริมาตรรวมทั้งหมด 50 มิลลิลิตร

กำหนดให้ใช้น้ำ 30 มิลลิลิตร คิดเป็น 1.67 โมล

- หาปริมาณ ซิลิกอนเอทอกไซด์ (Si(OEt)₄) ได้ดังนี้

H ₂ O	3500	โมล	ใช้ SiO ₂	100	โมล
H ₂ O	1.67	โมล	ใช้ SiO ₂	0.048	โมล
ดังนั้น ใช้ ซิลิกอนเอทอกไซด์ (Si(OEt) ₄)			9.94	กรัม	

- หาปริมาณ เตตระพอฟิลแอม โมเนียม ไฮดรอกไซด์ (TPAOH) ได้จาก



- หาปริมาณ เตตระพอฟิลแอม โมเนียม โบรไมด์ (TPABr) ได้ดังนี้

H ₂ O	3500	โมล	ใช้ TPABr	36	โมล
H ₂ O	1.67	โมล	ใช้ TPABr	0.017	โมล
ดังนั้น ใช้ เตตระพอฟิลแอม โมเนียม โบรไมด์ (TPABr) เท่ากับ			4.57	กรัม.	

- หาปริมาณ โซเดียม ไฮดรอกไซด์ (NaOH)

จำนวนโมลของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เท่ากับ เตตระพอฟิลแอม โมเนียม โบรไมด์ (TPABr) ดังนั้น ใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เท่ากับ 0.68 กรัม.

- หาปริมาณ ไทเทเนียมเอทอกไซด์ (Ti(OEt)₄) ได้ดังนี้

H ₂ O	3500	โมล	ใช้ Ti(OEt) ₄	5	โมล
H ₂ O	1.67	โมล	ใช้ Ti(OEt) ₄	0.0024	โมล
ดังนั้น ใช้ Ti(OEt) ₄		0.54	กรัม		
ดังนั้น เติมน้ำได้ เท่ากับ		31.81	กรัม		



ภาคผนวก ค

1. การเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการคำนวณค่าคงที่(K)

— เตรียมสารละลายมาตรฐานซึ่งประกอบด้วย

สาร	ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวทำละลาย (กรัม)	ปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย (กรัม)
ไซโคลเฮกเซน	36	99.81
ไซโคลเฮกซาโนน	0.09	0.04
ไซโคลเฮกซานอล	0.09	0.14
เมทิลเอทิลคีโตน	63.82	-

— นำสารที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี จากนั้นนำพื้นที่ใต้พีกของสารที่ต้องการวิเคราะห์และพื้นที่ใต้พีกทั้งหมด มาใช้ในการคำนวณต่อไป โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้พีกกับความเข้มข้น ดังนี้

$$A \propto C$$

$$\sum A$$

หาค่า K ได้จากสมการดังนี้

$$K_{none} = \frac{A_{none}}{\sum A} [C_{none}]$$

K_{none} คือ ค่าคงที่ของไซโคลเฮกซาโนน

A_{none} คือ พื้นที่ใต้พีกของไซโคลเฮกซาโนน

$\sum A$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสารทั้งหมด

C_{none} คือ ความเข้มข้นของไซโคลเฮกซาโนนต่อสารทั้งหมด

หมายเหตุ ปริมาณของไซโคลเฮกซานอลสามารถหาได้เช่นเดียวกับวิธีการข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากความสัมพันธ์

$$\frac{A}{\sum A} \propto C$$

$$\frac{A}{\sum A} = K[C]$$

$$[C] = \frac{A \times 1}{\sum A \times K}$$

จะได้ความเข้มข้นของสารในหน่วย กรัม / กรัมของน้ำหนักสารทั้งหมด
สามารถหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (จำนวน โมล) ได้โดย

$$\text{จำนวนโมล} = \frac{C \times \text{สารทั้งหมด (กรัม)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารนั้น}}$$

ภาคผนวก ง

1. การคำนวณหา % Conversion ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จาก

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{จำนวน โมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด} \times 100}{\text{จำนวน โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์}}$$

2. การคำนวณหา % Yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จาก

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{จำนวน โมลของสารผลิตภัณฑ์ที่สนใจ} \times 100}{\text{จำนวน โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์}}$$

3. การคำนวณหา Turnover Number

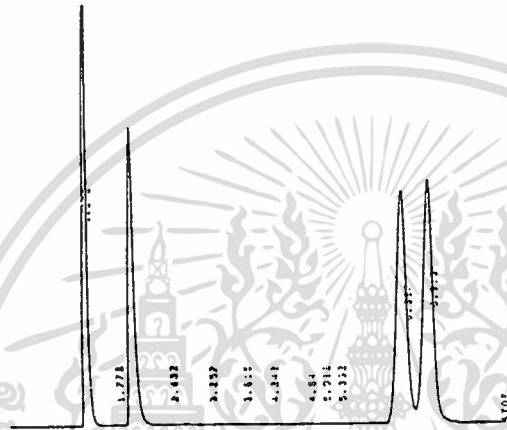
จาก

$$\text{Turnover Number} = \frac{\text{จำนวน โมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด} \times 100}{\text{จำนวน โมลของไทเทเนียมที่มีอยู่ในซีโอไลต์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา}}$$

ภาคผนวก จ

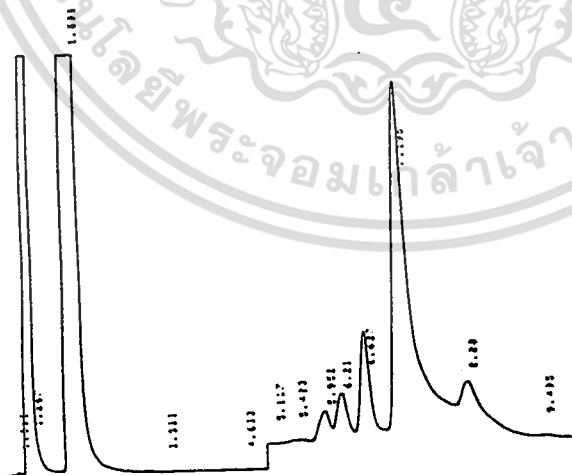
ผลการทดลองที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)

1. โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานที่ใช้ในการตรวจสอบชนิดของสารที่เกิดขึ้น



รูปที่ 1จ แสดงโครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐาน ใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

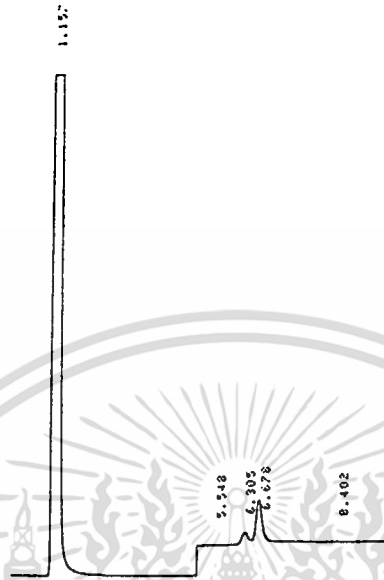
2. การออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนโดยใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลายซึ่งใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2จ ตัวอย่าง โครมาโทแกรมที่ได้จากการออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) เป็นตัวทำละลาย

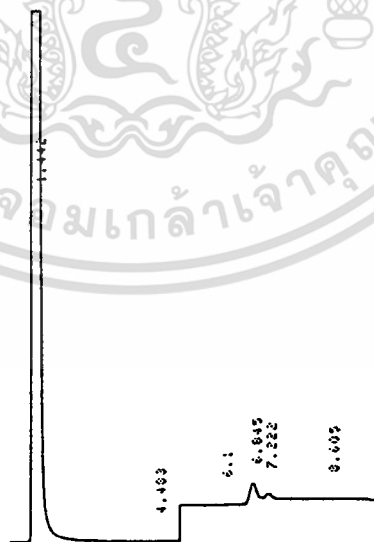
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย



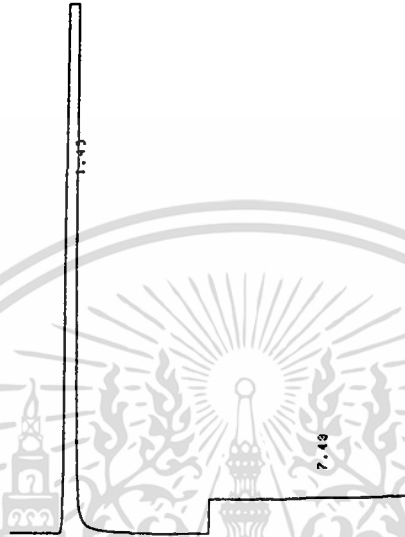
รูปที่ 3จ ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมบีต้า (Ti-Beta) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งไม่ใช่ ตัวทำละลาย

4. การออกซิเดชันไซโคลเฮกเซนโดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย



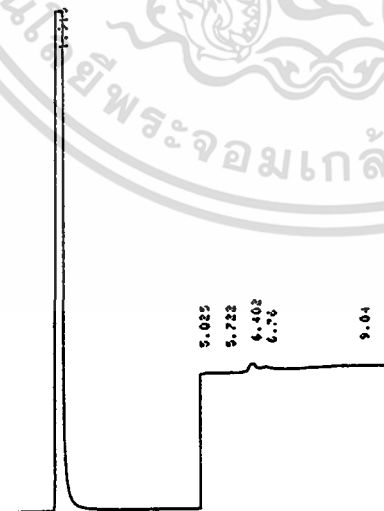
รูปที่ 4จ ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการออกซิเดชันไซโคลเฮกเซน โดยใช้ซีโอไลต์ไทเทเนียมซิลิกาไลต์ (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่ง ไม่ใช่ตัวทำละลาย

5. การออกซิเดชันไฮดรอกซีเฮกเซนโดยใช้ชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย



รูปที่ 5จ ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการออกซิเดชันไฮดรอกซีเฮกเซน โดยใช้ชั้นผลึกไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Layer) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย

6. การออกซิเดชันไฮดรอกซีเฮกเซนโดยใช้อสัณฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย



รูปที่ 6จ ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการออกซิเดชันไฮดรอกซีเฮกเซน โดยใช้อสัณฐานไททาโนอลูมิเนียมซิลิเกต (Titanaluminosilicate Amorphous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งไม่ใช่ตัวทำละลาย

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., Commun.*, 1993, 115, 11806
3. Mostowicz R., Testa F., Crea F., Nastro A., Aiello R., Fonseca A. and Nagy J.B. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 177
4. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. and Beck J.S. *Nature.*, 1992, 359, 710
5. Corma A., Navarro M.T., Perez-Pariente J. and Sanchez F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 69
6. Thagaraj A. and Sivasanker S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 123
7. Miguel A.C., Avelino C., Agustin M. and Perez-Pariente J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 8, 589
8. Takashi S. and Jihad D., Roger A.S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1887
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