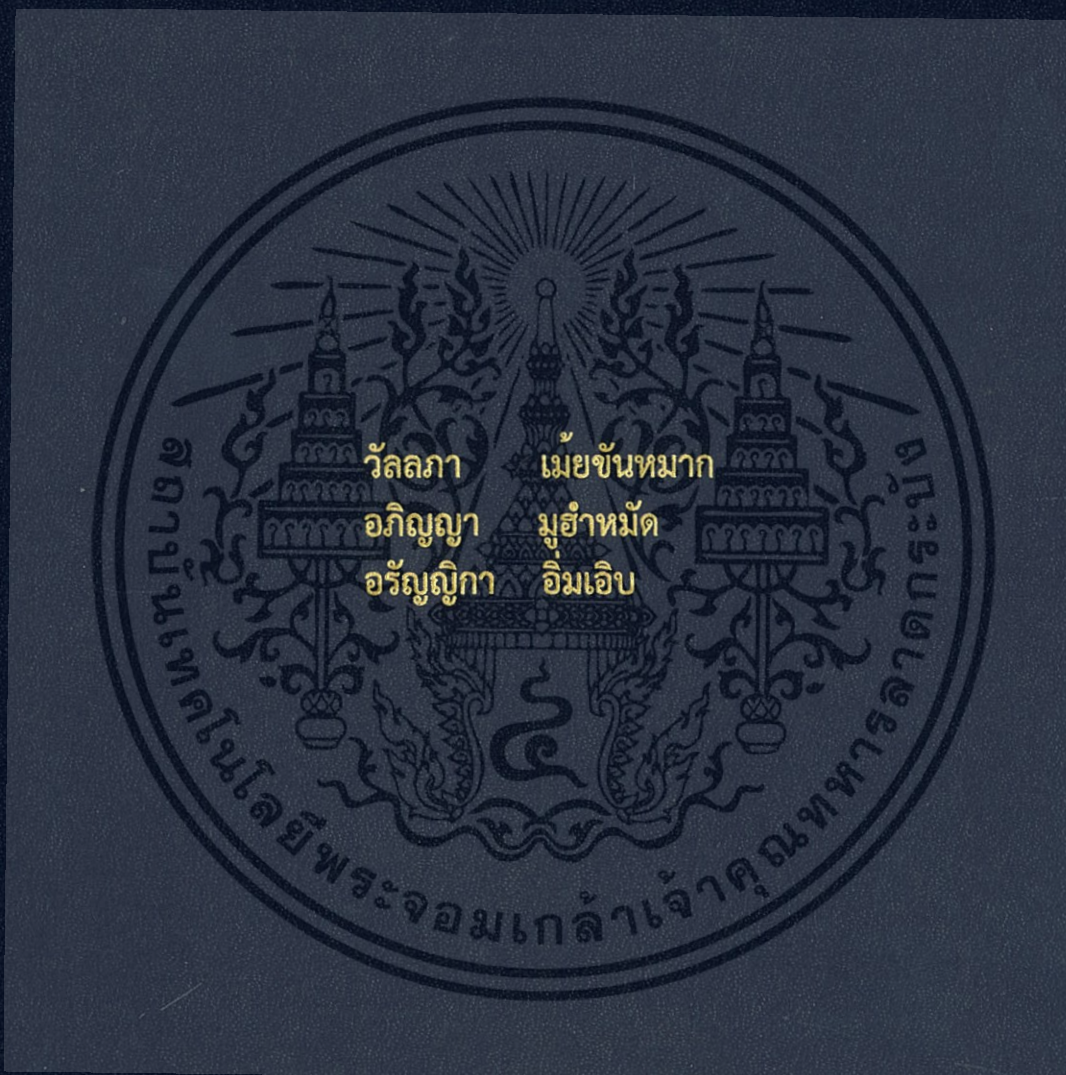


การศึกษาเสถียรภาพของการยึดติดโคบอลต์พธธาโลไซยานิน
บนพื้นผิวซิลิกา

THE STUDY OF THE STABILITY OF IMMOBILIZATION
OF COBALT PHTHALOCYANINE ON SILICA SUPPORTS



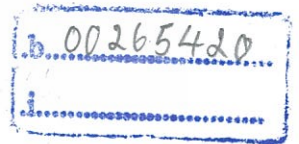
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

การศึกษาเสถียรภาพของการยึดติดโคบอลต์พะธาโลไซยานิน
บนพื้นผิวซิลิกา

THE STUDY OF THE STABILITY OF IMMOBILIZATION
OF COBALT PHTHALOCYANINE ON SILICA SUPPORTS



วัลลภา เมัยขันหมาก
อภิญญา มุอำหมัด
อรัญญิกา อิมเอิบ



TB00117

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE STUDY OF THE STABILITY OF IMMOBILIZATION OF COBALT PHTHALOCYANINE ON SILICA SUPPORTS



WANLAPA MOEIKHANMARK
APINYA MOOHAMMAD
ARANYIKA IMEARB

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title The study of the stability of immobilization of cobalt phthalocyanine on silica supports

Students Miss Wanlapa Moeikhanmark Student ID 55050800
Miss Apinya Moohammad Student ID 55050861
Miss Aranyika Imearb Student ID 55050871

Degree Bachelor of Science (Industrial Chemistry)

Department Chemistry

Faculty Science

University King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)

Academic Year 2015

Advisor Dr. Kittisak Choojun

Co-advisor Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi

Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), has approved this special project submitted in partial fulfillment of the requirement for the degrees of Bachelor of Science (Industrial Chemistry) in academic year 2015.

Committees	Signatures
Asst. Prof. Dr. Panpailin Seeharaj Chair person	Panpailin
Dr. Chaval Sriwong Committee	Chaval Sriwong
Dr. Kittisak Choojun Committee and Advisor	Dr. K. Choojun
Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi Committee and Co-advisor	Tawan Sooknoi

COPYRIGHT 2015

FACULTY OF SCIENCE

เอกสารนี้เป็นเอกสารของ KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG ซึ่งประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	The study of the stability of immobilization of cobalt phthalocyanine on silica supports		
Students	Miss Wanlapa Moeikhanmark	Student ID	55050800
	Miss Apinya Moohammad	Student ID	55050861
	Miss Aranyika Imearb	Student ID	55050871
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2015		
Advisor	Dr. Kittisak Choojun		
Co-advisor	Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi		

Abstract

This special project studied the stability of the adsorption of cobalt phthalocyanine (CoPc) on various supports. The support used in this study includes Fume silica, FS-N1, FS-N2, SBA15 and SBA-15-N1. The results showed that the adsorption of all supports increased within 1 hour and was steady after 1 hour. At 4 hours adsorption, the trend of cobalt phthalocyanine (CoPc) adsorbed on supports follows SBA-15-N1 > FS-N1 > FS-N2 > SBA-15 > FS which corresponded to 12.8, 11.3, 9.9, 7.1 and 4.6 mgCoPc/g respectively. This result indicates that the modified silica surface with nitrogen donor enhance the adsorption of cobalt phthalocyanine (CoPc). The stability of the sorbent used in all kinds of tests showed no loss of cobalt phthalocyanine (CoPc) from adsorbent.

Keywords: Catalyst, Cobalt phthalocyanine, Fume silica, SBA-15, Stability

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาเสถียรภาพของการยึดติดโคบอลต์พะธาโลไซยานินบนพื้นผิวซิลิกา			
ชื่อนักศึกษา	นางสาววัลลภา	เมย์ชนันหมาก	รหัสนักศึกษา	55050800
	นางสาวอภิญญา	มูฮำหมัด	รหัสนักศึกษา	55050861
	นางสาวอรัญญา	อิมเอิบ	รหัสนักศึกษา	55050871
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)			
ภาควิชา	เคมี			
คณะ	คณะวิทยาศาสตร์			
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)			
ปีการศึกษา	2558			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.กิตติศักดิ์	ชูจันทร์		
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รศ.ดร.ตะวัน	สุขน้อย		

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาเสถียรภาพของการยึดติดของโคบอลต์พะธาโลไซยานินบนตัวรองรับโดยชนิดตัวรองรับที่ใช้ทดสอบดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์พะธาโลไซยานินได้แก่ fume silica, SBA-15, FS-N1, FS-N2 และ SBA-15-N1 เพื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวดูดซับชนิดต่างๆ เมื่อเทียบกับเวลา จากการทดลองพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง ตัวดูดซับมีประสิทธิภาพการดูดซับดี หลังจากนั้นประสิทธิภาพการดูดซับคงที่เนื่องจากตัวดูดซับเริ่มอิ่มตัวและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับมีค่าการดูดซับดังนี้ SBA-15-N1 (12.8), FS-N1 (11.3), FS-N2 (9.9), SBA-15 (7.1) และ fume silica (4.6) มิลลิกรัมโคบอลต์พะธาโลไซยานินต่อกรัมตัวดูดซับ โดยตัวที่ดูดซับที่ดีที่สุดคือ SBA-15-N1 โดยมีค่าการดูดซับเท่ากับ 12.8 มิลลิกรัมโคบอลต์พะธาโลไซยานินต่อกรัมตัวดูดซับ จากการศึกษาเสถียรภาพของตัวดูดซับชนิดทุกชนิดที่ใช้ในการทดสอบไม่พบการหลุดของโคบอลต์พะธาโลไซยานินจากตัวดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ACKNOWLEDGEMENT

The authors take this opportunity to acknowledge advisors Dr. Kittisak Choojun and Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi, for the continually suggestion, graceful knowledge and useful discussion throughout this research. In addition, we would like to sincere appreciate chairperson and committee member, Asst. Prof. Dr. Panpailin Seeharaj and Dr. Chaval Sriwong, respectively, for the opinions and the guidance with a graceful.

We would like to distribute a kindness thank to Catalytic Chemistry Research Unit members for their contribution of the ideas and facilities and most importantly their support.

Furthermore, we would like to express our appreciation thanks to Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for advanced laboratory instruments, equipment, chemical and accommodation.

Last but not least, the authors would like to gracefully thank the parents and families, who give an encouragement. This thesis would not be possible without them.

The thesis dedicate for the world citizen, who want to be a technical and theoretical expert.



Wanlapa Moeikhanmark
Apinya Moohammad
Aranyika Imearb

CONTENT

	Page
ABSTRACT.....	I
ACKNOWLEDGEMENTS.....	III
CONTENTS.....	IV
LIST OF TABLES.....	VI
LIST OF FIGURES.....	VII
CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of the study.....	2
1.4 Expected results.....	2
CHAPTER 2 LITERATURE REVIEWS AND THEORY.....	3
2.1 Catalyst.....	3
2.2 Adsorption.....	4
2.3 Phthalocyanine.....	5
2.4 Literature reviews.....	6
CHAPTER 3 EXPERIMENTAL DETAILS.....	9
3.1 Reagents.....	9
3.2 Apparatus.....	9
3.3 Preparation and characterization of catalysts.....	10
3.3.1 Synthesis of cobalt phthalocyanine.....	10
3.3.2 Synthesis of SBA-15.....	11
3.3.3 Synthesis of the modified fume silica (FS-N1).....	11
3.3.4 Synthesis of the modified fume silica (FS-N2).....	11
3.3.5 Preparation of the modified SBA-15 (SBA-15-N1).....	11
3.4 Adsorption of cobalt phthalocyanine on various supports.....	12
3.5 Stability testing.....	12
CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSION.....	14
4.1 Characterization of cobalt phthalocyanine.....	14
4.2 Characterization of various supports.....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CONTENT (CONTINUED)

	Page
4.3 Adsorption studies.....	20
4.4 Stability testing	28
CHAPTER 5 CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....	29
5.1 Conclusions	29
5.2 Suggestions.....	29
REFERENCES	30
APPENDICES.....	32



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF TABLE

Table	Page
4.1 Weight of cobalt phthalocyanine on various supports.....	21
4.2 ICP-MS of cobalt metal on various supports	27
4.3 Result of stability testing	28



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Oxidation of ethylbenzene to acetophenone.....	6
2.2 Oxidation of 1,6-hexanediol to ϵ -caprolactone.....	6
2.3 Aerobic oxidation of alcohols	7
2.4 Aerobic oxidation of secondary alcohols to ketones using cobalt phthalocyanine as catalyst.....	7
2.5 Scheme of 3-n-propylimidazole silica gel preparation and cobalt phthalocyanine adsorption.....	8
3.1 Equipment for cobalt phthalocyanine synthesis	10
4.1 FT-IR spectrum of cobalt phthalocyanine.....	14
4.2 UV-Vis of cobalt phthalocyanine.....	15
4.3 XRD patterns of calcined SBA-15.....	16
4.4 Surface structure of a) FS-N1, b) FS-N2 and c) SBA-15-N1	17
4.5 FTIR spectra of a) fume silica, b) FS-N1 and c) FS-N2	18
4.6 FTIR spectra of a) SBA-15 and b) SBA-15-N1	19
4.7 UV-Visible spectroscopy of cobalt phthalocyanine that is the percent weight of cobalt phthalocyanine adsorbed on various support: a) SBA-15-N1, b)FS-N2, c) FS- N2, d) SBA-15 and e) fume silica	20
4.8 FTIR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) fume silica and c) absorbed cobalt phthalocyanine on fume silica	22
4.9 FTIR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) SBA-15 and c) absorbed cobalt phthalocyanine on SBA-15.....	23
4.10 FTIR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) FS-N1 and c) absorbed cobalt phthalocyanine on FS-N1.....	24
4.11 FTIR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) FS-N2 and c) absorbed cobalt phthalocyanine on FS-N2.....	25
4.12 FTIR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) SBA-15-N1 and c) absorbed Cobalt phthalocyanine on SBA-15-N1.....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 1

INTRODUCTION

1.1 Motivation

Phthalocyanine metal complexes have been known for a long time as homogeneous and heterogeneous catalysts for a great variety of chemical reactions, where the metal of the macro cyclic complex acts as a redox center. They have been attracted by chemists, physicists and industrial scientists due to their unique high stability, architectural flexibility, diverse coordination properties, good spectroscopic characteristics and rich and reversible redox chemistry. The unique properties of the phthalocyanines lead to their use in different applications such as medicine, gas sensors, chemical sensors, catalysis and most importantly they are composite semiconductor materials [1]. Interestingly, the physicochemical characteristics of the phthalocyanines can be precisely altered by modifying the central metal ions.

Cobalt complexing with phthalocyanine ligands are an attractive compound due to the availability, high selectivity and stability at a high temperature. There are several studies using Cobalt Phthalocyanine as a catalyst in the reaction, such as alcohol oxidation of 1,6-hexanediol to form caprolactone, used as precursors for preparing the caprolactam [2], oxidation of ethyl benzene to the acetophenone [2], aerobic oxidation of secondary alcohols change to the ketone [3], aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols to carbonyl compounds [4]. Most of these studies used mainly cobalt phthalocyanine as a homogeneous catalysts which is not industrially favorable. The advantages of a homogenous catalyst are high activity and good selectivity. However, the main drawback of a homogeneous catalyst, the separation of the product is difficult. The alternative solution to this problem is to prepare as a heterogeneous catalyst.

Accordingly, we are interested in the preparation of cobalt phthalocyanine as heterogeneous catalysts by adsorbing on supports. The supports in this study are fume silica and SBA-15. In order to improve the adsorption ability, the surface of fume silica is modified by using 3-aminopropyltriethoxysilane and 3-chloropropyltrimethoxysilane. The surface of SBA-15 is modified by using 3-aminopropyltriethoxysilane. The adsorption ability of cobalt phthalocyanine is investigated. The stability of the adsorbed cobalt phthalocyanine will be investigated under the mimicking reported reaction conditions.

1.2 Objectives

- 1.2.1 Synthesis of cobalt phthalocyanine
- 1.2.2 Study adsorption of cobalt phthalocyanine on support, fume silica, modified fume silica (FS-N1) and (FS-N2), SBA-15 and modified SBA-15 (SBA-15-N1)
- 1.2.3 To understand parameters governing the adsorption ability, types of silica, modification silica surface, and resident time
- 1.2.4 To study the stability of adsorbed cobalt phthalocyanine under the mimic conditions

1.3 Scopes of this study

- 1.3.1 Synthesis of cobalt phthalocyanine complex
- 1.3.2 Synthesis of SBA-15
- 1.3.3 Synthesis of modified Silica
- 1.3.4 Adsorption of cobalt phthalocyanine on supports, fume silica, modified fume silica (FS-N1) and (FS-N2), SBA-15 and modified SBA-15 (SBA-15-N1)
- 1.3.5 Characterization of the catalysts by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)
- 1.3.6 Study adsorption of cobalt phthalocyanine on various supports
 - 1.3.6.1 Resident time and concentrations for adsorption of cobalt phthalocyanine on supports, fume silica, modified fume silica (FS-N1) and (FS-N2), SBA-15 and modified SBA-15 (SBA-15-N1)
 - 1.3.6.2 Qualitative and quantitative analysis of the obtained products are determined using Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)
- 1.3.7 Study the stability of immobilized cobalt phthalocyanine on supports

1.4 Expected results

This research methodology could lead to prepare and enhance the immobilized cobalt phthalocyanine on silica supports. The stability investigation of the immobilized cobalt phthalocyanine on silica supports could provide an information of the suitable reaction in order to use these prepared materials as a catalyst.

CHAPTER 2

LITERATURE REVIEWS AND THEORY

2.1 Catalyst

Catalyst is a substance added to the reaction then reaction occurs faster and increases the rate of reaction. The catalyst may be involved in the reaction but the quantities and properties of a catalyst do not change.

2.1.1 Types of Catalysts

2.1.1.1 Homogeneous Catalyst

Homogeneous catalyst acts in the same phase as the reactants. Typically reactions will be present as a gas or contained in a single liquid phase.

Since homogeneous catalysts present in the same phase as the reactants, their activity is relatively high and give the better selectivity towards the desired products. The key drawback is the separation of homogeneous catalysts from the reaction leading to the lower recovery. Therefore, it is not preferable in industry.

2.1.1.2 Heterogeneous catalysts

Heterogeneous catalysis exists in a different phase from the reactants. Typical reactions involve a solid catalyst with the reactants as either liquids or gases. Several mechanisms for reactions on surfaces are known, depending on adsorption. The total surface area of solid an important effect on the reaction. The catalyst particle are small, it has a large surface area makes the reaction faster. A major advantage of using a heterogeneous catalyst is easy to separate the catalyst from the product.

2.1.1.3 Organocatalysis

Organocatalysis is catalyst in chemical reaction is an organic (non-metallic) compound. Organocatalysis uses small organic molecule mainly consisting of C, H, O, N, S and P to accelerate chemical reactions. The advantage of organocatalysis are, low cost and less toxic, which is suitable for use as an intermediates in the manufacture of drugs, when compared with metal catalysts.

2.2 Adsorption

Adsorption is the process in which matter is extracted from one phase and concentrated at the surface on second phase. Adsorption is a surface phenomenon and consequence of surface energy. The surface of a liquid or solid is in a state of strain or unsaturation which results in unbalanced residual force at the surface. These unbalanced residual forces results in higher surface energy. Consequently, the surface of liquids/ solids always has tendency to attract and retain the molecular species with which it comes in contact. This tendency is responsible for the phenomenon of adsorption.

Molecule in the surface; However, there is a resultant attraction inwards, because the number of molecules per unit volume is greater in bulk of the liquid than in the vapour. This gives rise to surface tension. Hence, particles at surface and particles at the bulk are in different environment thus giving rise to difference in free energy at the surface and in the bulk.

2.2.1 Types of adsorption

2.2.1.1 Physisorption

Physical Adsorption or Physisorption is the force of attraction existing between adsorbate and adsorbent by weak Van der Waal forces of attraction. This process is called Physical Adsorption or Physisorption. Physical Adsorption takes place with formation of multilayer of an adsorbate on adsorbents. Molecules and atoms can attach to surface in two ways. One is physisorption in which there is a Van der Waals interaction between the adsorbate and the substrate. Van der Waals interactions are long range but they are weak. It has low enthalpy of adsorption, such as 20-40KJ/mol. It also takes place at low temperature below boiling point of adsorbate. As the temperature increases, process of physisorption decreases.

2.2.1.2 Chemisorption

Chemisorption is a process in which the molecules or atoms stick to the surface of adsorbent by forming a chemical bond usually Covalent bond and tend to find sites that maximize their coordination number with the substrate. The distance between the surface and the closest adsorbate atom is also typically shorter for chemisorption. The chemisorption depends on the adsorbate and the surface of adsorbent.

2.2.2 Factors of adsorption

Adsorption factors are listed in the following.

2.2.2.1 Temperature

Adsorption is an exothermic process. Therefore in accordance with Le Chatelier's principle, it occurs more readily at lower temperatures and decreases with increase in temperature (Le-Chatelier's Principle).

2.2.2.2 Pressure

In case of physisorption of gases over solids, the extent of adsorption increases with increase in pressure as the volume of the gases decrease during adsorption by Le-Chatelier's Principle principle.

2.2.2.3 Surface area

Adsorption capacity of adsorbent increases with increase in its surface area. Smaller the size of particles of solid adsorbents more is the extent of adsorption at its surface interface.

2.2.3 Adsorbent materials

2.2.3.1 Types of Adsorbent

Typically, adsorbent can be classified into three main groups depending on its pore size.

2.2.3.1.1 Micro materials

Micro materials are a porous material, smaller than 2 nm. There are various types, depending on the type and arrangement of pore structure. This is a well-known group of zeolite which contains silicon, oxygen, aluminium and arranges themselves into a 3-d network having a narrow pore distribution. The positively charged zeolite can absorb water and the reverse reaction can occur. On the other hand, some types of zeolites will not react with water, but the challenge is to choose a specific organic molecules absorb, such as volatile organic compounds.

2.2.3.1.2 Mesoporous materials

Mesoporous materials have a high porous with diameters of 20-500 Å, surface area of 800-1000 m²/g. Mesoporous is an amorphous material. Their structure can be arranged in order or disorder. They can be used in variety of applications mainly because of its high surface area, pore volume and stability. Silica fume and SBA-15 are classified as a mesoporous material, which is used in this study as a support.

2.3 Phthalocyanine

Phthalocyanine derivatives, which have a similar structure to porphyrin, have been utilized in important functional materials in many fields. Their useful properties are attributed to their efficient electron transfer abilities. The central

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์อื่น ๆ ได้
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

cavity of phthalocyanines is known to be capable of accommodating 63 different elemental ions, including hydrogens (metal-free phthalocyanine, H₂-PC). A phthalocyanine containing one or two metal ions is called a metal phthalocyanine (M-PC). In the last decade, as a result of their high electron transfer abilities, M-PCs have been utilized in many fields such as molecular electronics, optoelectronics, photonics, etc.

The functions of M-PCs are almost universally based on electron transfer reactions because of the 18 π electron conjugated ring system found in their molecular structure [5].

2.4 Literature reviews

2.4.1 Yeamsantie, N., et. al., 2014., studied the oxidation of ethylbenzene and 1,6-hexanediol investigated this reaction by using catalysts including cobalt phthalocyanine (Co-Pc). The reaction was carried out at various temperature and time. Using cobalt phthalocyanine, the oxidation of ethylbenzene yields acetophenone and 2-hydroxy-ethylbenzene as major and minor products, respectively as shown in Figure 2.1. The oxidation of 1,6-hexanediol, on the other hand, at 110 °C and 24 h. Interestingly, Co-Pc gives the 100% selectivity towards ϵ -caprolactone as shown in Figure 2.2 [2].



Figure. 2.1 Oxidation of ethylbenzene to acetophenone

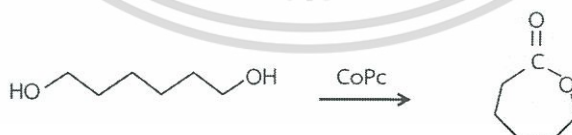


Figure. 2.2 Oxidation of 1,6-hexanediol to ϵ -caprolactone

2.4.2 Shaabani, A., et al., 2008., studied the aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols using cobalt phthalocyanine (CoPc) as a catalyst in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide as shown in Figure 2.3. The catalysts were prepared by a mixture of alcohol (1 mmol) and cobalt(II) phthalocyanine (CoPc) (0.01 g, 5 mol%) was added in portions to a two-necked vial containing [bmim]Br (0.30 g, 1.37 mmol) and a

magnetic stirring bar under oxygen at atmospheric pressure. The vial was heated at 70 °C in a preheated oil bath. These catalysts showed efficient and simple procedure for selective aerobic oxidation of organic compounds under oxygen at atmospheric pressure, using Co-Pc as a catalyst, an ionic liquid, [bmim]Br, as solvent [4].

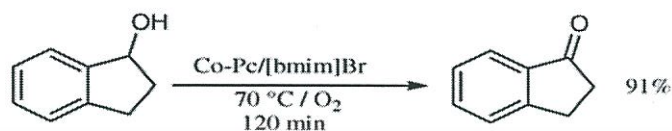


Figure. 2.3 Aerobic oxidation of alcohols

2.4.3 Sharma, V. B., et al.,2003 , studied the use of cobalt phthalocyanine (CoPc) aerobic oxidation of secondary alcohols: an efficient and simple synthesis of ketones as shown in Figure 2.4. The catalysts were prepared by using 5 mol% of cobalt phthalocyanine (CoPc) as catalyst. In the absence of powdered potassium hydroxide was not complete even after 24 hour in constrast, it was complete within 45 min in the presence of an equimolar amount of potassium hydroxide. These catalysts showed the catalytic effect of the cobalt phthalocyanine (CoPc) was also investigated using benzhydrol as the substrate. In the absence of catalyst, the reaction was found to be very slow and was not complete even after 8 h However, with 0.5 mol% cobalt phthalocyanine (CoPc) as catalyst, the reaction was complete within 1.5 h [3].

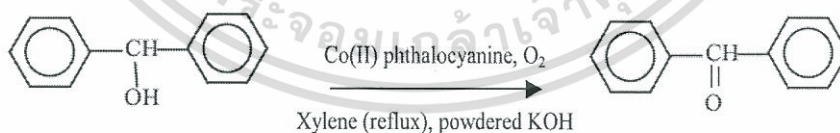


Figure 2.4 Aerobic oxidation of secondary alcohols to ketones using cobalt phthalocyanine (CoPc) as catalyst

2.2.4 Sergio T et al.,(1999), studied the cobalt(II) phthalocyanine (CoPc) bonded to 3-*n*-propylimidazole immobilized on silica gel surface and efficiently electrocatalyzed the oxalic acid oxidation on a carbon paste electrode surface. Intermolecular interactions of the complex species which can normally interfere in the redox process practically are not observed in the present case because of a low average surface density, associated with its high chemical stability makes the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนญาติให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

covalently immobilized cobalt phthalocyanine (CoPc) complex material very attractive in preparing a new class of chemical sensors. This work reports the electrochemical properties of the cobalt phthalocyanine (CoPc) complex bonded to imidazole groups grafted on a porous silica gel surface. The main objectives is obtain a highly dispersed covalently bonded macrocyclic complex [6].

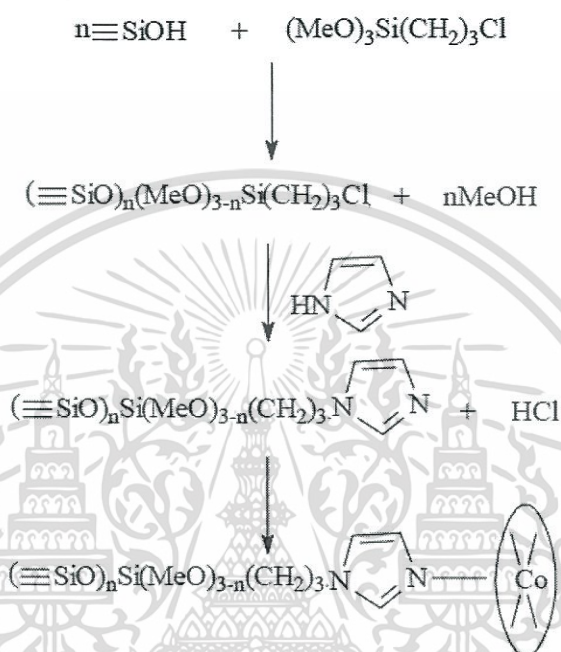


Figure 2.5 Scheme of 3-n-propylimidazole silica gel preparation and cobalt phthalocyanine (CoPc) adsorption.

Regarding to the ability of cobalt phthalocyanine (CoPc) as a catalyst, we thus reason to investigate the immobilization of cobalt phthalocyanine (Co-Pc) on silica surface serving as a heterogeneous catalyst.

CHAPTER 3

EXPERIMENTAL

3.1 Reagents

Chemicals	Grade of purity	Manufacturers
Cobalt(II)chloridehexahydrate	98%	CARLO ERBA REAGENTS
Dicyanobenzene	98.0%	Merck Schuchardt OHG
Imidazole	≥ 99.5%	Sigma-Aldrich
Nitrogen gas	99.999%	PRAXAIR
Silicagel	100%	CARLO ERBA REAGENTS
Silicondioxide	99.0%	CARLO ERBA REAGENTS
Dimethylformamide	99.0%	EMPLURA
Ethanol	99.9%	CARLO ERBA REAGENTS
Acetone	99.0%	CARLO ERBA REAGENTS
Diethylether	37%	CARLO ERBA REAGENTS
Toluene	>99.8%	CARLO ERBA REAGENTS
3-chloropropyltrimethoxysilane	≥97.0%	ERBA REAGENTS
3-Aminopropyl-triethoxysilane	99.0%	ACROS ORGANICS
Xylene	98.5%	CARLO ERBA REAGENTS
Methanol	≥99%	Fluka Chemika
Ethylbenzene	99.8	Buksan

3.2 Apparatuses

1. Beakers
2. Clamps
3. Condensers

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Graduate pipettes
5. Hot Plate & Stirrer, IKA, RCT basic, 230 V, 50/60 Hz
6. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Perkin Elmer, 400-4000 cm^{-1}
7. Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV), PG instruments limited, T60 U, 50-60 Hz, 150 W
8. Volumetric flasks
9. Vials
10. Dropper
11. Thermometer
12. Buchner funnel
13. Desiccator
14. Spatula
15. Round bottom flask 25 mL
16. Filter paper diameter 70 mm, MACHEREY-NAGEL
17. Micro pipette, pipette lite, SL1000, 100-1000 μL

3.3 Preparation and characterization of catalysts

3.3.1 Synthesis of cobalt phthalocyanine (CoPc)

Cobalt(II) chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.948g mixed with dicyanobenzene 0.2688 g put into a round bottom flask. Then, it was heated to temperature of 220 $^{\circ}\text{C}$ for 4 hours using a sand store heat and a balloon filled with nitrogen to a closed system shown in Figure 3.1. After the reaction, the solids have a green color. The purification of cobalt phthalocyanine were followed by dissolving in toluene and diethyl ether, 20 mL each, in order to remove $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and dicyanobenzene, respectively. After vacuum filtration, the dark green solid of cobalt phthalocyanine (CoPc) was obtained with 86.5 % yield [2].

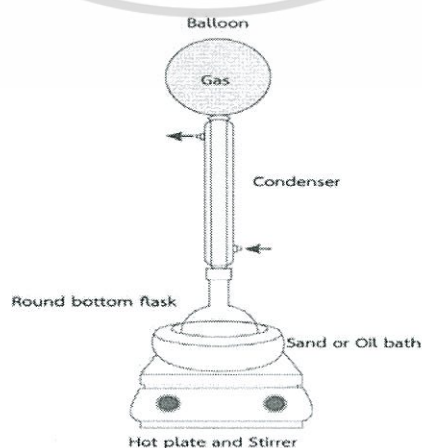


Figure.3.1 Equipment for Cobalt Phthalocyanine synthesis

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และใช้วงเงินเพื่อการศึกษานานาชาติไปจนกว่าจะพ้นวงเงินใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 Synthesis of SBA-15

Pluronic P123 4.05 g dissolved in 150 mL of 1.6 M HCl at temperature 30 °C. Then, it was heated to temperature of 40 °C, TEOS 10.70 g was introduced. The mixture was stirred and heated at 40 °C for 24 hours and placed in auto clave. The auto clave was put in the oven at 100 °C for 24 hours, yielding white precipitates. Filtered and dried at 80 °C, then calcined at 600 °C for 5 hours. The % yield is 87.6 [7].

3.3.3 Synthesis of the modified fume silica (FS-N1)

3-aminopropyl triethoxysilane 2.30 mL was added into a reaction flask which has dry toluene 62.50 mL and Silica Fume 5.00 g. This mixture was refluxed for 8 hours under nitrogen atmosphere. The solid was centrifuged, washed with toluene and ethanol respectively. Afterwards, the product was dried at 120 °C. The % yield is 83.3 [7].

3.3.4 Synthesis of modified fume silica (FS-N2)

Imidazole 3.40 g and 3-chloropropyltrimethoxysilane 9.20 mL were added into a reaction flask with 250 mL of dry toluene, the mixture was refluxed for 2 hours under nitrogen atmosphere. Then, the mixture was introduced the fume silica, dried at 120 °C. The mixture was refluxed for 8 hours under nitrogen atmosphere. The solid was centrifuged, washed with toluene and ethanol respectively. Afterwards, the product was dried at 120 °C. The % yield is 91.3 [7].

3.3.5 Preparation of the modified SBA-15 (SBA-15-N1)

3-aminopropyl triethoxysilane 2.30 mL was added into a reaction flask which has dry toluene 62.50 mL and SBA-15 5.00 g. This mixture was refluxed for 8 hours under nitrogen atmosphere. The solid was centrifuged, washed with toluene and ethanol respectively. Afterwards, the product was dried at 120 °C. The % yield is 88.5 [7].

3.3.6 Catalyst characterization

3.3.6.1 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The powder of the sample was dispersed in potassium bromide (KBr). The mixture was pressed about 5 tons into a disc. Infrared spectra were collected using Spectrum GX (PerkinElmer) at Scientific Instrument Service Centre, KMITL, from 400-4000 cm⁻¹. The IR signal was calibrated and corrected employing polystyrene film as a standard.

3.3.6.2 Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV-Vis)

The absorption spectra of the catalysts were determined by using UV-Vis spectrophotometer (PG instruments limited, T60U, 50-60Hz, 150W). Dimethylformamide was used as a solvent for baseline correction. Subsequently, the solution was filled into quartz cuvette, to avoid self-interference in UV region, in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength.

3.4 Adsorption of cobalt phthalocyanine on various supports

Cobalt phthalocyanine 0.015 g was dissolved in dimethylformamide 20.00 mL and 1.00 g of supports was immersed in this solution. Then, the mixtures were stirred at various times keep sampling every hour for 8 hours. Obtained solution 20.00 μ L, was centrifuged at 5000 rpm for 5 min to separate the catalyst. The supernatant was quantitatively analyzed by Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV) in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength.

3.5 Stability testing

3.5.1 Condition 1: Aerobic oxidation of secondary alcohol

The prepared catalysts 0.25 g was immersed in xylene 5.00 mL, then the mixtures were stirred at room temperature which is sampled keep every 2 hour for 8 hours. Obtained solution 20.00 μ L, was centrifuged at 5000 rpm for 5 min to separate the catalyst. The supernatant was quantitatively analyzed by Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV) in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength [3].

3.5.2 Condition 2: Oxidation of ethyl benzene

The catalyst 0.25 g was immersed in ethyl benzene 5.00 mL, then the mixtures were stirred at 110°C which is sampled keep every 6 hours for 24 hours. Obtained solution 20.00 μ L, was centrifuged at 5000 rpm for 5 min to separate the catalyst. The supernatant was quantitatively analyzed by Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV) in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength [2].

3.5.3 Condition 3: Aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols

The catalyst 0.25 g was immersed in methanol 5.00 mL, then the mixtures were stirred at 70 °C which is sampled keep every 4 hours for 12 hours. Obtained solution 20.00 μ L, was centrifuged at 5000 rpm for 5 min to separate the catalyst. The supernatant was quantitatively analyzed by Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV) in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength [4].

3.5.4 Condition 4: Aerobic Oxidation of alkyl arenes and alcohols

The catalyst 0.25 g was immersed in xylene 5.00 mL, then the mixtures were stirred at 70 °C which is sampled keep every 4 hours for 12 hours. Obtained solution 20.00 μ L, was centrifuged at 5000 rpm for 5 min to separate the catalyst. The supernatant was quantitatively analyzed by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV) in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength [4].



CHAPTER 4

RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Characterization of cobalt phthalocyanine (CoPc)

The reaction of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and dicyanobenzene at 220°C yielded cobalt phthalocyanine as a green solid. The FT-IR spectrum of cobalt phthalocyanine is shown in Figure 4.1.

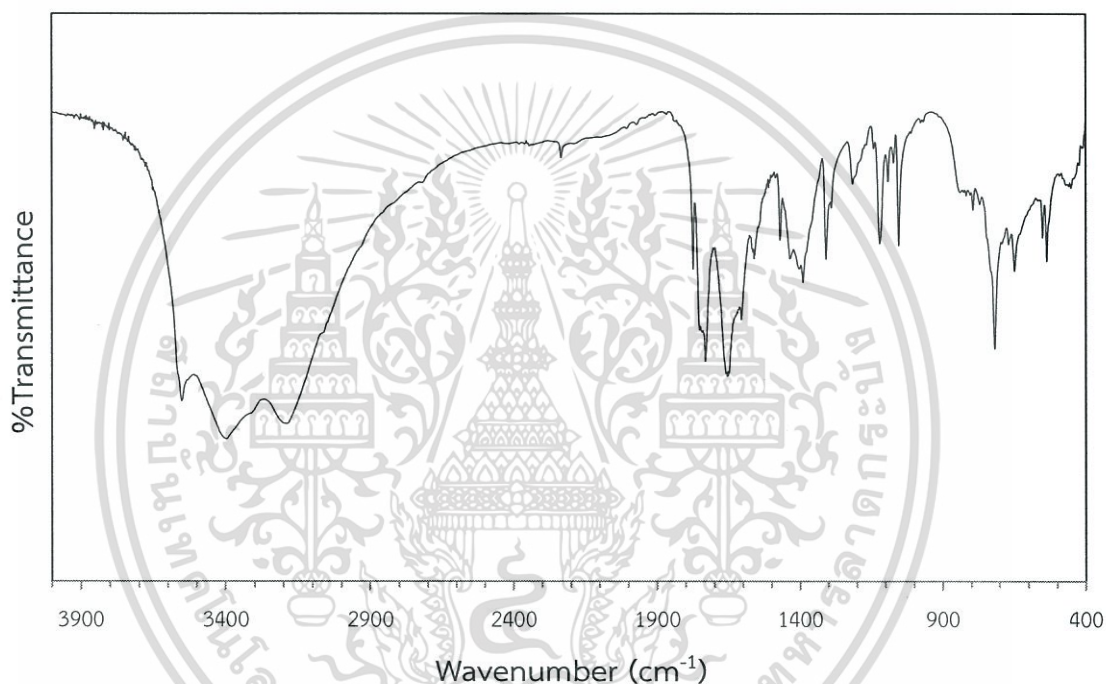


Figure.4.1 FT-IR spectrum of cobalt phthalocyanine

According to Figure 4.1, the vibration bands at 1750 cm^{-1} is C=C stretching. The frequency at 1650 cm^{-1} is C=N stretching and 1200 cm^{-1} is C-N stretching. The spectrum of cobalt phthalocyanine was similar to that previously reported by Enokida, *et.al* [10].

4.1.1 Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

The UV-adsorption of cobalt phthalocyanine in dimethylformamide was investigated as shown in Figure 4.2.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

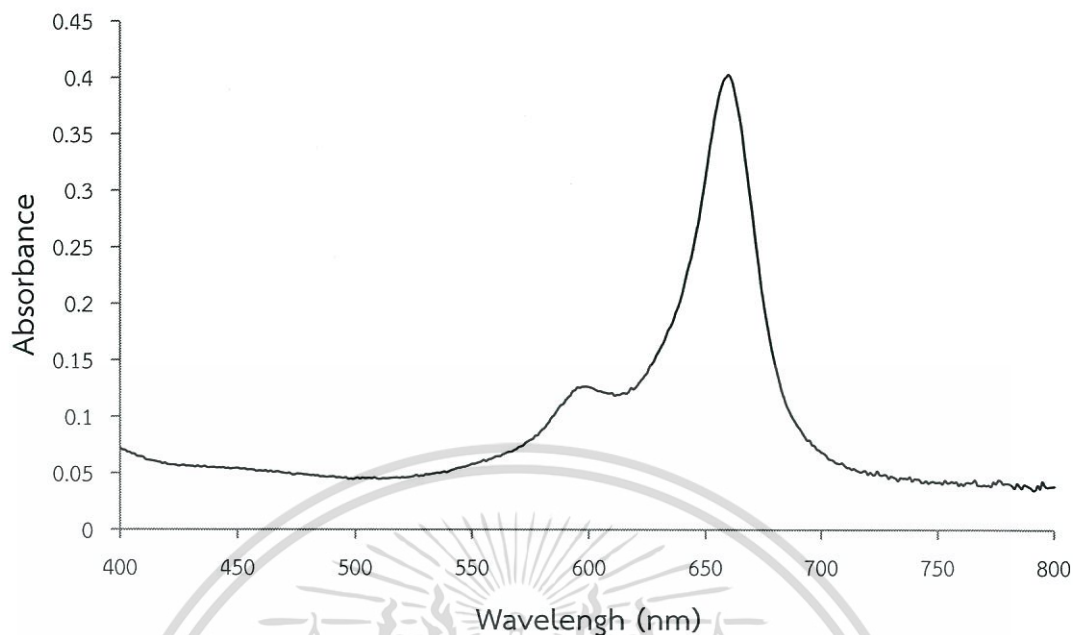


Figure. 4.2 UV-Vis of cobalt phthalocyanine

Phthalocyanines possess an 18- π -electron two-dimensional aromatic system, phthalocyanine is their strong absorption in the visible and regions Q-band centered at around 670 nm. reported by Gema de laTorre.,*et.al*[11].

Cobalt phthalocyanine as a green solid, shows the doublet spectra around 600 and steep shoulder at 660 nm of cobalt center d-d transition and π - π^* transition of the ligand, respectively, that shift from phthalocyanine. The spectrum of cobalt phthalocyanine was similar to that previously reported by Safari,N.,*et.al* [12].

4.2 Characterization of various supports

4.2.1 Fume silica

Fume silica was calcined at 600 °C for 4 hours prior use.

4.2.2 SBA-15

The synthetic SBA-15 were characterized by Low Angle X-ray diffraction and Powder X-ray diffraction XRD patterns of calcined SBA-15 are shown in Figure 4.3.

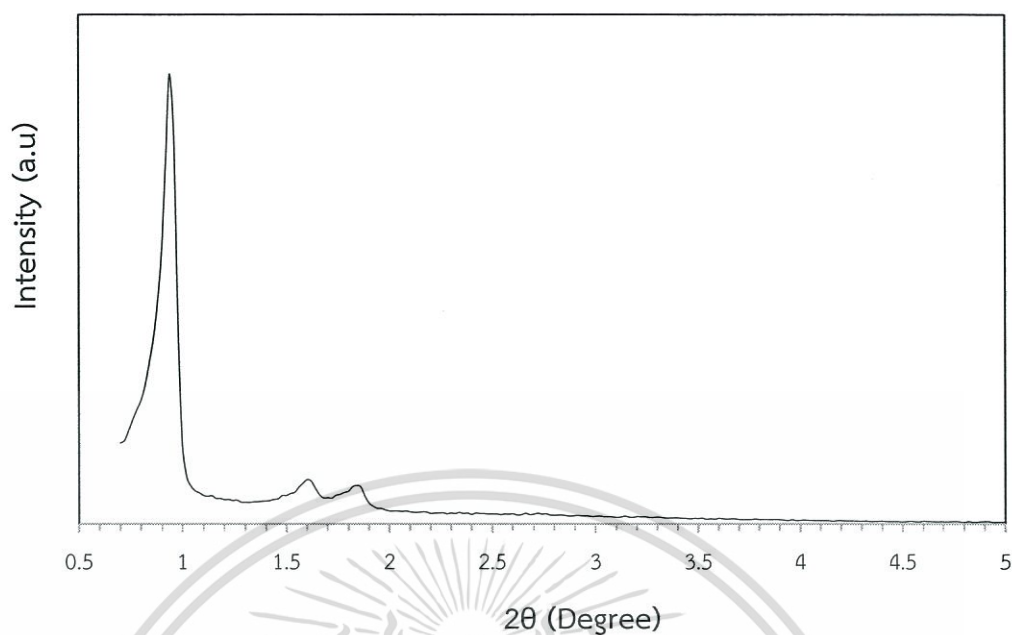


Figure. 4.3 XRD patterns of calcined SBA-15.

According to Figure 4.3, the XRD pattern shows three peaks at 2θ of 0.95, 1.62 and 1.85, associated with the hexagonal symmetry of mesoporous structure. The XRD pattern of SBA-15 was similar to previously reported by Anbia, M., *et al* [8].

4.2.3 Modified surface of fume silica and SBA-15

The surface of fume silica is modified by 3-aminopropyltriethoxysilane and imidazole and using 3-chloropropyltrimethoxysilane. The surface of SBA-15 is modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. The complexes are shown in Figure 4.4. The modified fume silica with 3-aminopropyltriethoxysilane and with 3-chloropropyltrimethoxysilane imidazole were referred to as FS-N1 and FS-N2, respectively. While, the modified SBA-15 with 3-aminopropyltriethoxysilane were denoted as SBA-15-N1.

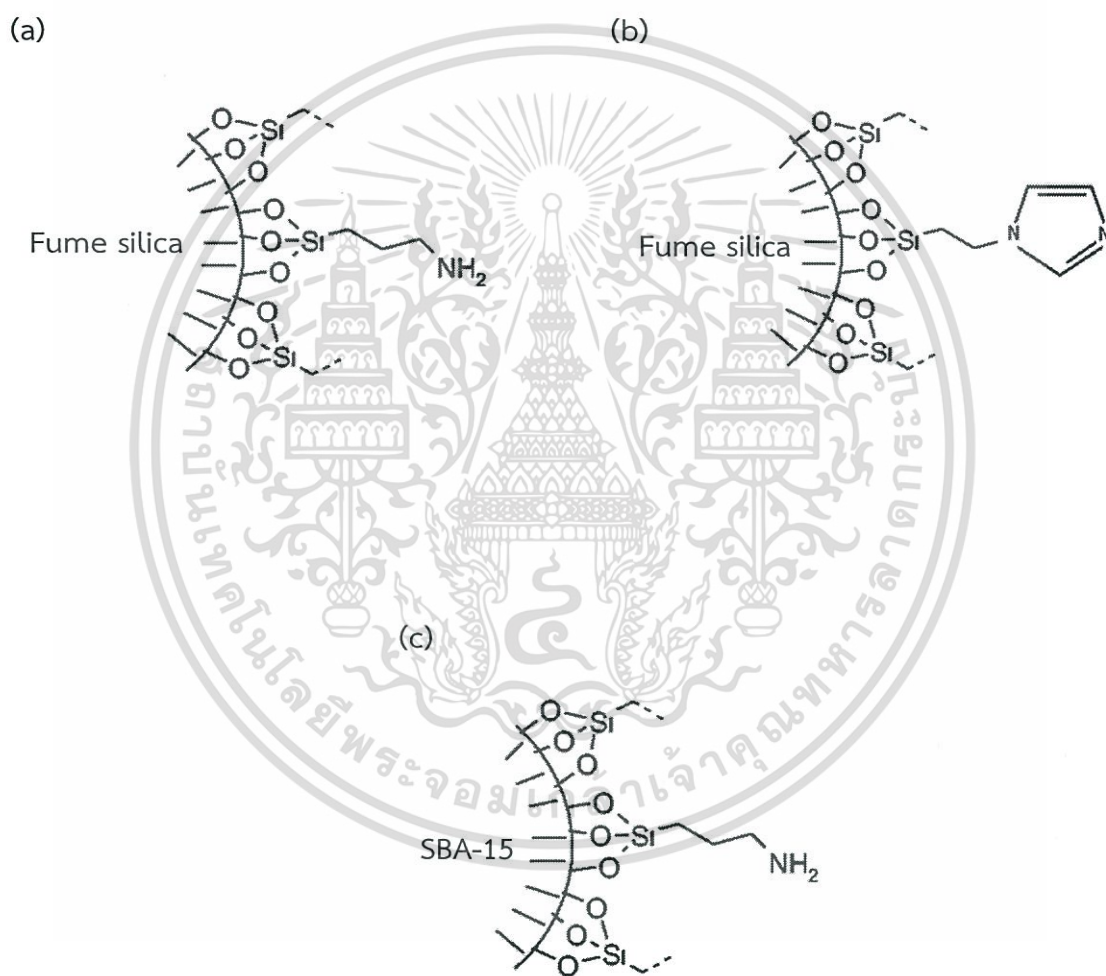


Figure. 4.4 Surface structure of a) FS-N1, b) FS-N2 and c) SBA-15-N1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3.1 Characterization of modified silica: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The FT-IR spectra of fume silica, FS-N1 and FS-N2 are shown in **Figure 4.5**.

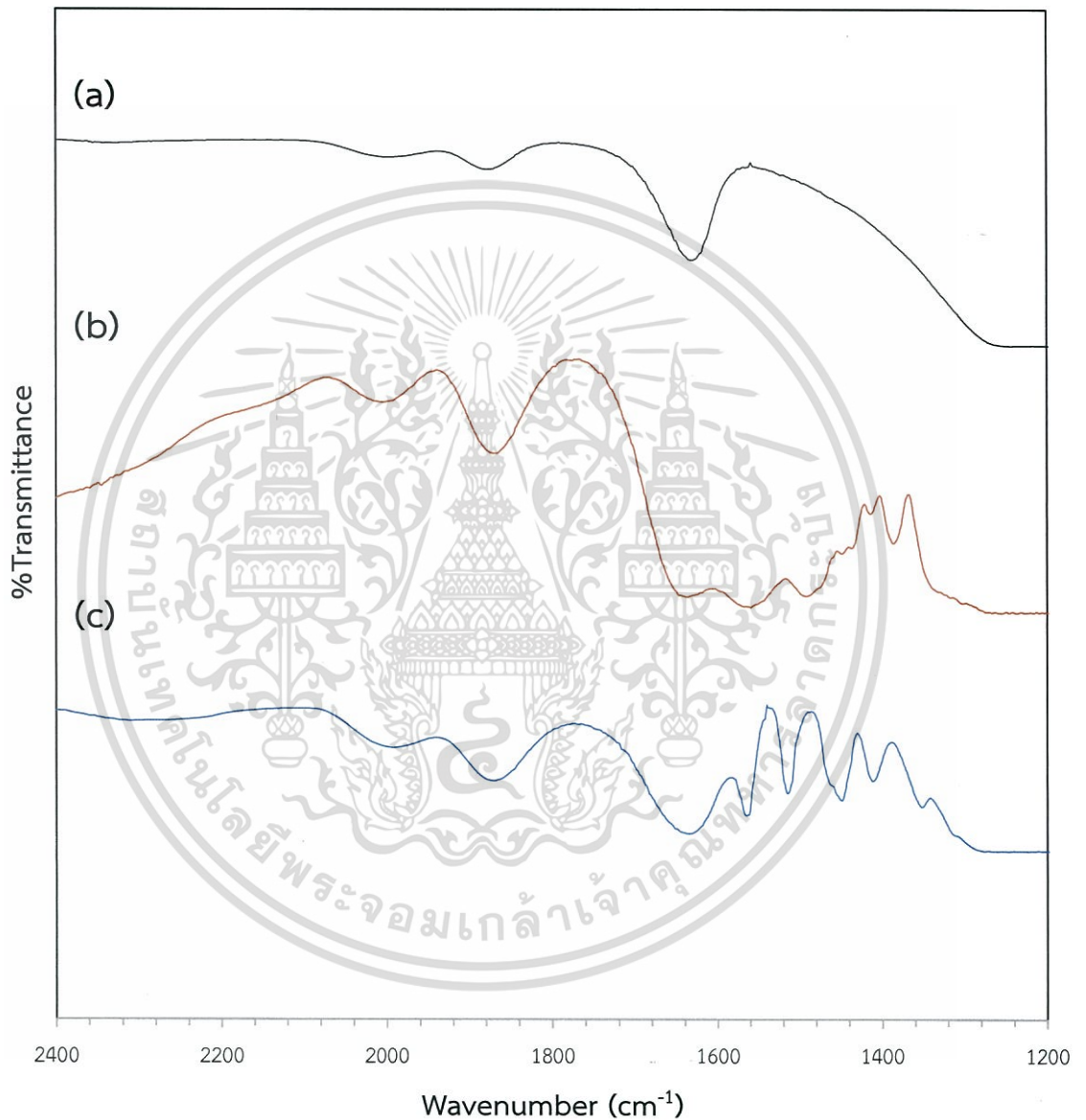


Figure 4.5 FT-IR spectra of a) Fume silica, b) FS-N1 and c) FS-N2

The calcined fume silica shows peaks at 1130, 790 and 470 cm^{-1} is Si-O-Si bending. The spectrum of fume silica was similar to previously reported by Jafari, V., *et al* [9]. The comparative spectra of fume silica in **Figure 4.5a** and FS-N1 in **Figure 4.5b**. It shows that the FS-N1 has the extra peaks at 1550-1505 cm^{-1} and 1395 cm^{-1} .
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ในทางใดๆ
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

cm^{-1} , which are corresponded to N-H bending and C-H bending, respectively. The comparative spectra of fume silica in **Figure 4.5a** and FS-N2 in **Figure 4.5c**. It shows that the FS-N2 has the extra peaks at the frequency at 1590 cm^{-1} corresponding to C=N stretching. The frequency at $1515\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ is the couple of N-H bending and C-N stretching and 1420 cm^{-1} is C-H bending. This indicates that the surface of silica is successfully modified with organic unit molecules.

The functional group of SBA-15 and SBA-15-N1 were studied by FT-IR spectroscopy. The FT-IR spectra of SBA-15 and SBA-15-N1 are shown in **Figure 4.6**.

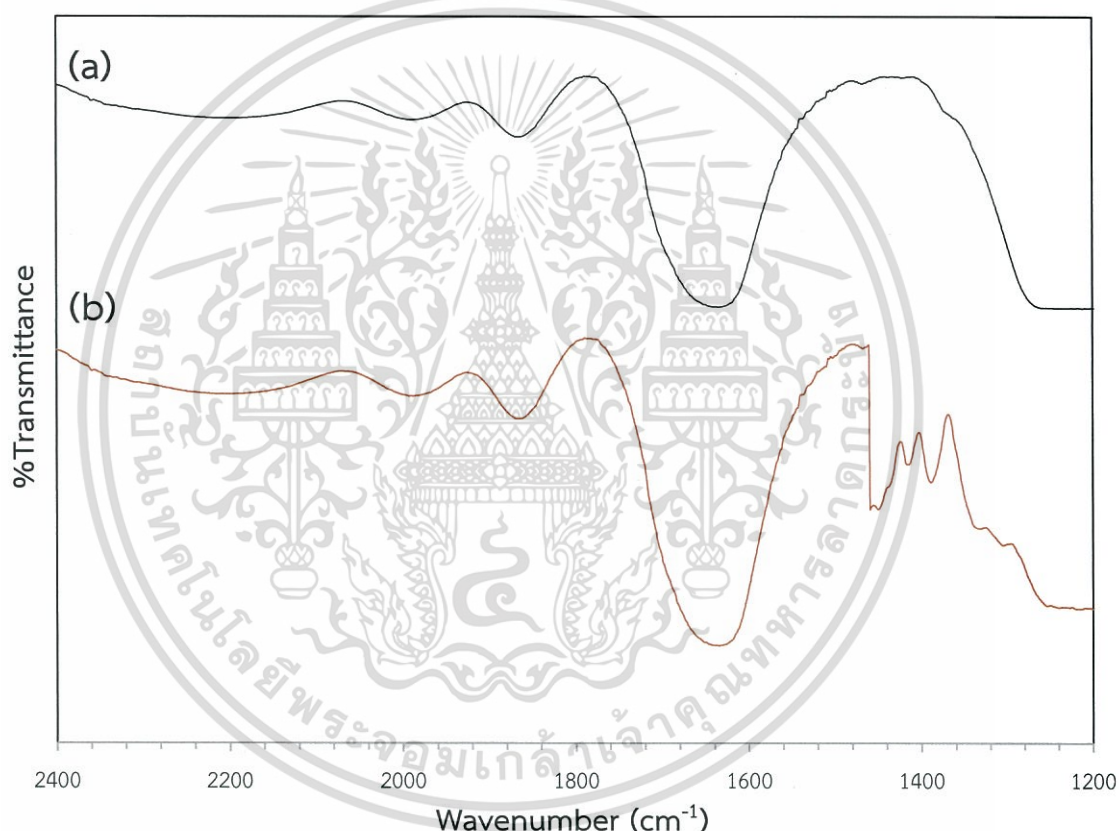


Figure. 4.6 FT-IR spectra of a) SBA-15 and b) SBA-15-N1

Figure 4.6a shows the FT-IR spectra of SBA-15 indicating the peaks at 1610 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , corresponded to O-H stretching, O-H bending and Si-O-Si bending, respectively. The spectrum of SBA-15 was similar to previously reported by Anbia, M., *et al* [8]. The comparative spectra of SBA-15 and SBA-15-N1 in **Figure 4.6b** shows the extra peaks occur at 1480 cm^{-1} and 1375 cm^{-1} are N-H bending and C-H bending, respectively. This is the indication of the modification of SBA-15 surface

with the organic molecules. ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 Adsorption studies

The adsorption of cobalt phthalocyanine on various supports was investigated by sampling the aliquots of the remaining solution at various times sampling to analyze by UV-Vis spectroscopy. The UV spectra at different times are shown in Appendix A.

The calibration curve of cobalt phthalocyanine in dimethylformamide solution is shown in Appendix B. The absorption peak of complexes appears at 660 nm, corresponding to a blue-green crystalline (shown in Appendix C). It can be seen that the adsorption of cobalt phthalocyanine is increased with time. However, after 1 hour, no further adsorption capacity can be observed. The adsorption capacity of various support are shown in Figure 4.7.

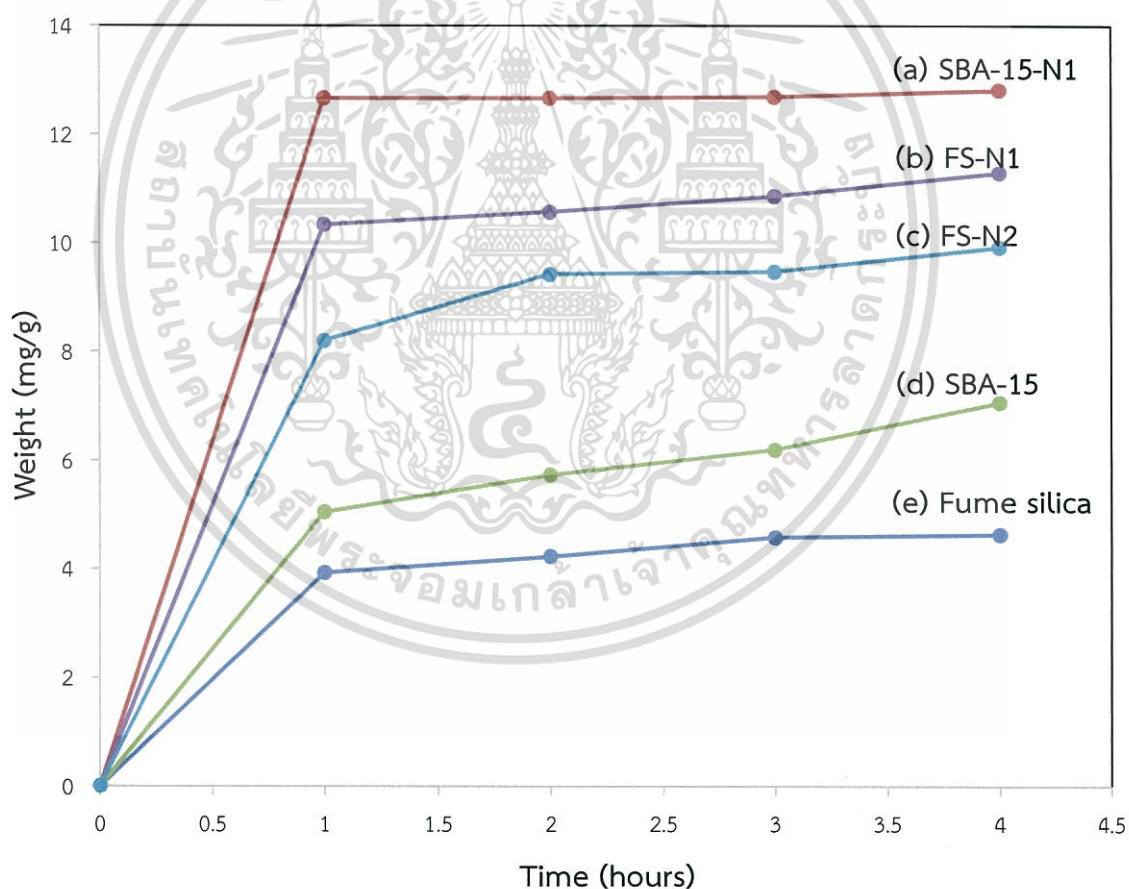


Figure. 4.7 UV-Visible spectroscopy of cobalt phthalocyanine that is the percent weight of cobalt phthalocyanine adsorbed on various support: a) SBA-15-N1, b) FS-N2, c) FS-N2, d) SBA-15 and e) fume silica

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

In support 1.0000g, the amounts of the cobalt phthalocyanine adsorbed on supports are 12.8, 11.3, 9.9, 7.1 and 4.6 mg CoPc/g adsorbent for SBA-15-N1, FS-N1, FS-N2, SBA-15 and fume silica respectively as shown in Table 4.1.

Table. 4.1 Weight of cobalt phthalocyanine on various supports

Catalyst	Weight of cobalt phthalocyanine (mg/g)
SBA-15-N1	12.8
FS-N1	11.3
FS-N2	9.9
SBA-15	7.1
Fume silica	4.6

The adsorption capacity of various supports is in the order of SBA-15-N1 > FS-N1 > FS-N2 > SBA-15 > fume silica. In the comparison of the support between Fume silica and SBA-15, the result indicates that SBA-15 can adsorb cobalt phthalocyanine more than Fume silica due to its higher surface area. After the modification of both Fume silica and SBA-15, the adsorption of adsorb cobalt phthalocyanine is increases as the better interaction between silica surface and adsorb cobalt phthalocyanine due to the N-donor ligand. In comparison of the different modified ligands FS-N1 versus FS-N2, the FS-N1 shows the better adsorption capacity due to the less steric effect of amino ligand as compared to imidazole ligand.

4.3.1 Characterization of absorbed cobalt phthalocyanine on various supports

In order to confirm that cobalt phthalocyanine are adsorbed on various supports. The remain solid (blue solid) was dried at 90 °C for 3 hours and investigated by FT-IR spectroscopy. The FT-IR spectra of cobalt phthalocyanine on various supports as shown in Figure 4.8, Figure 4.9, Figure 4.10, Figure 4.11 and Figure 4.12.

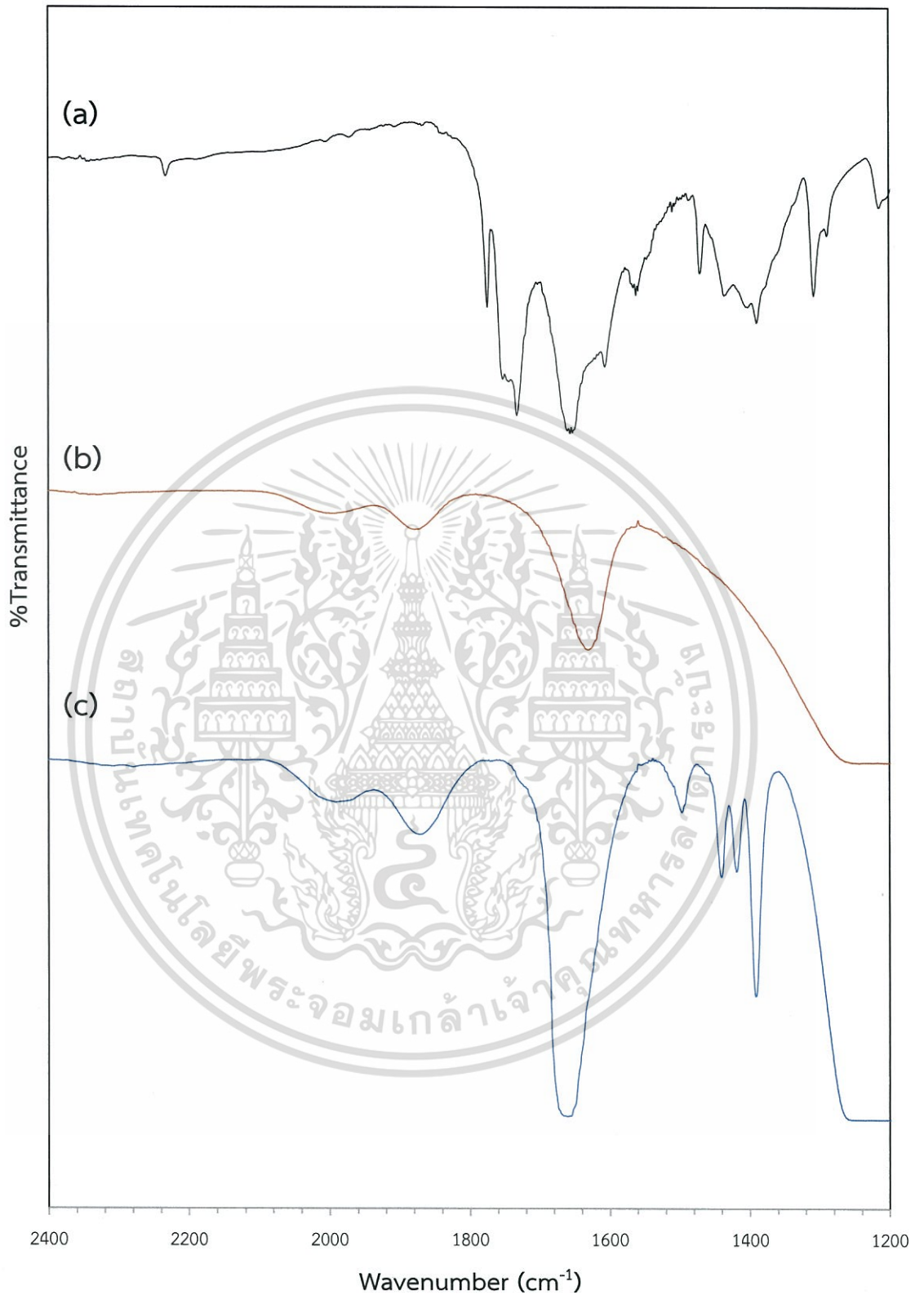


Figure. 4.8 FT-IR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) Fume silica and c) absorbed cobalt phthalocyanine on fume silica

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

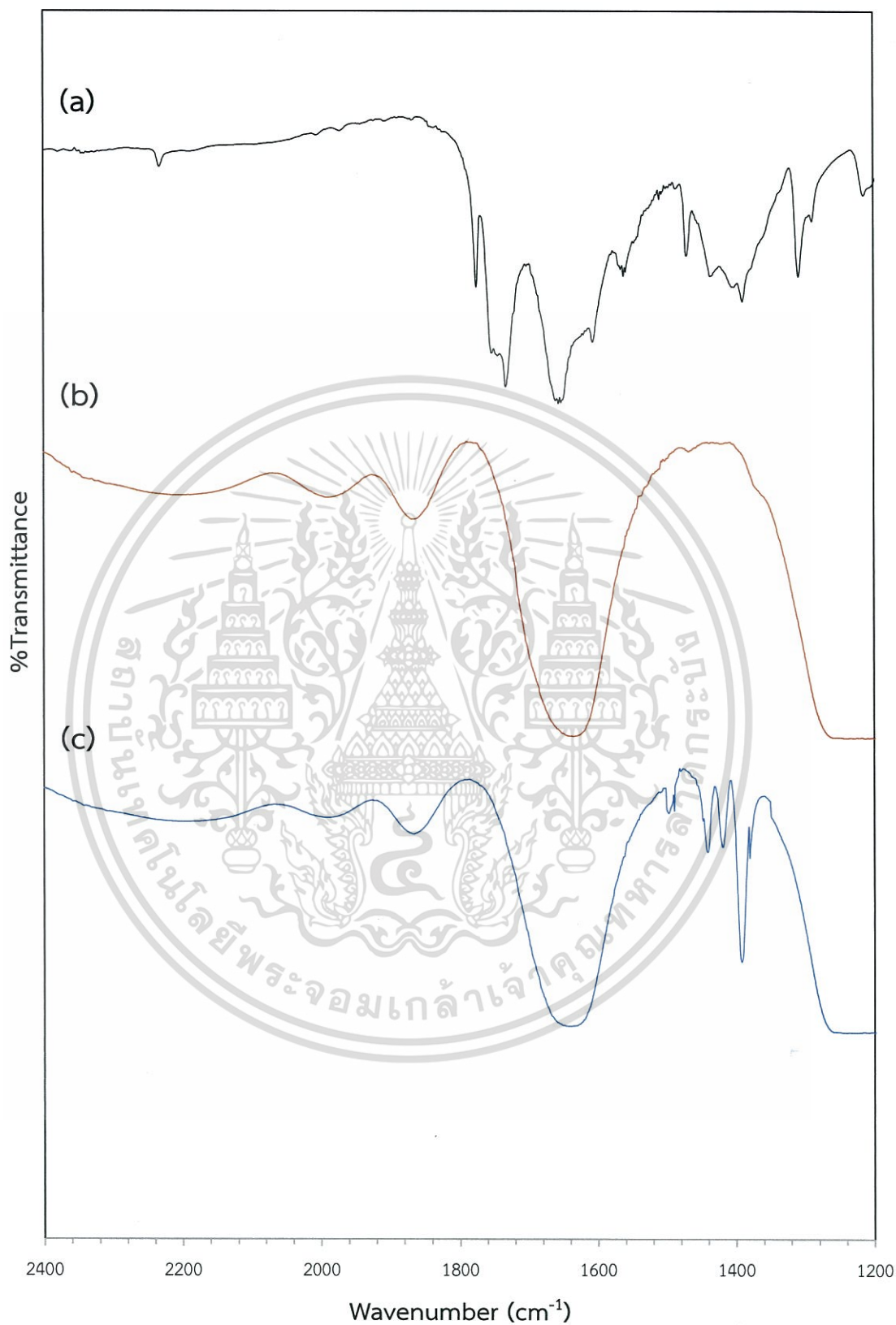


Figure. 4.9 FT-IR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) SBA-15 and c) absorbed cobalt phthalocyanine on SBA-15. เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

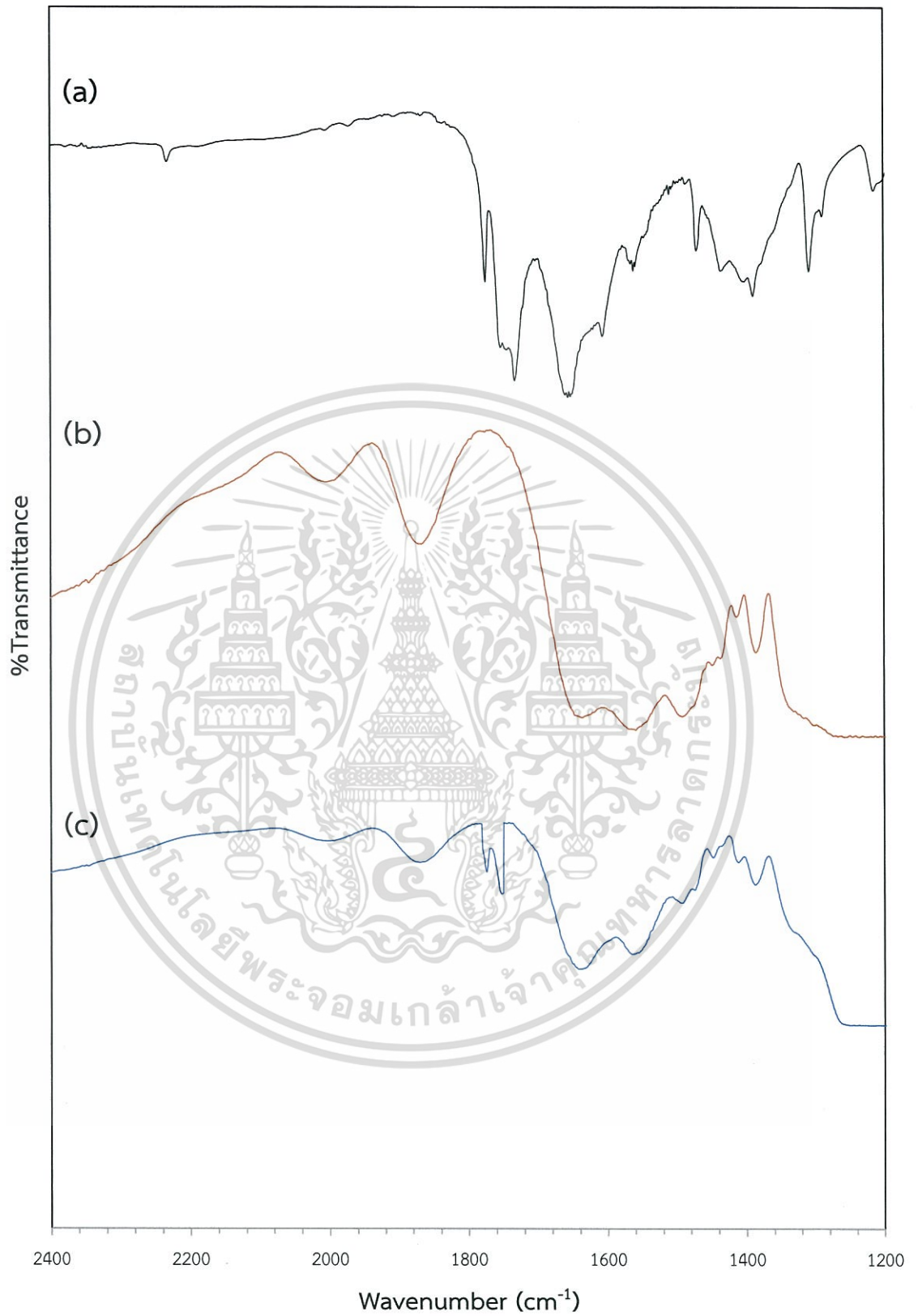


Figure. 4.10 FT-IR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) FS-N1 and c) absorbed cobalt phthalocyanine on FS-N1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

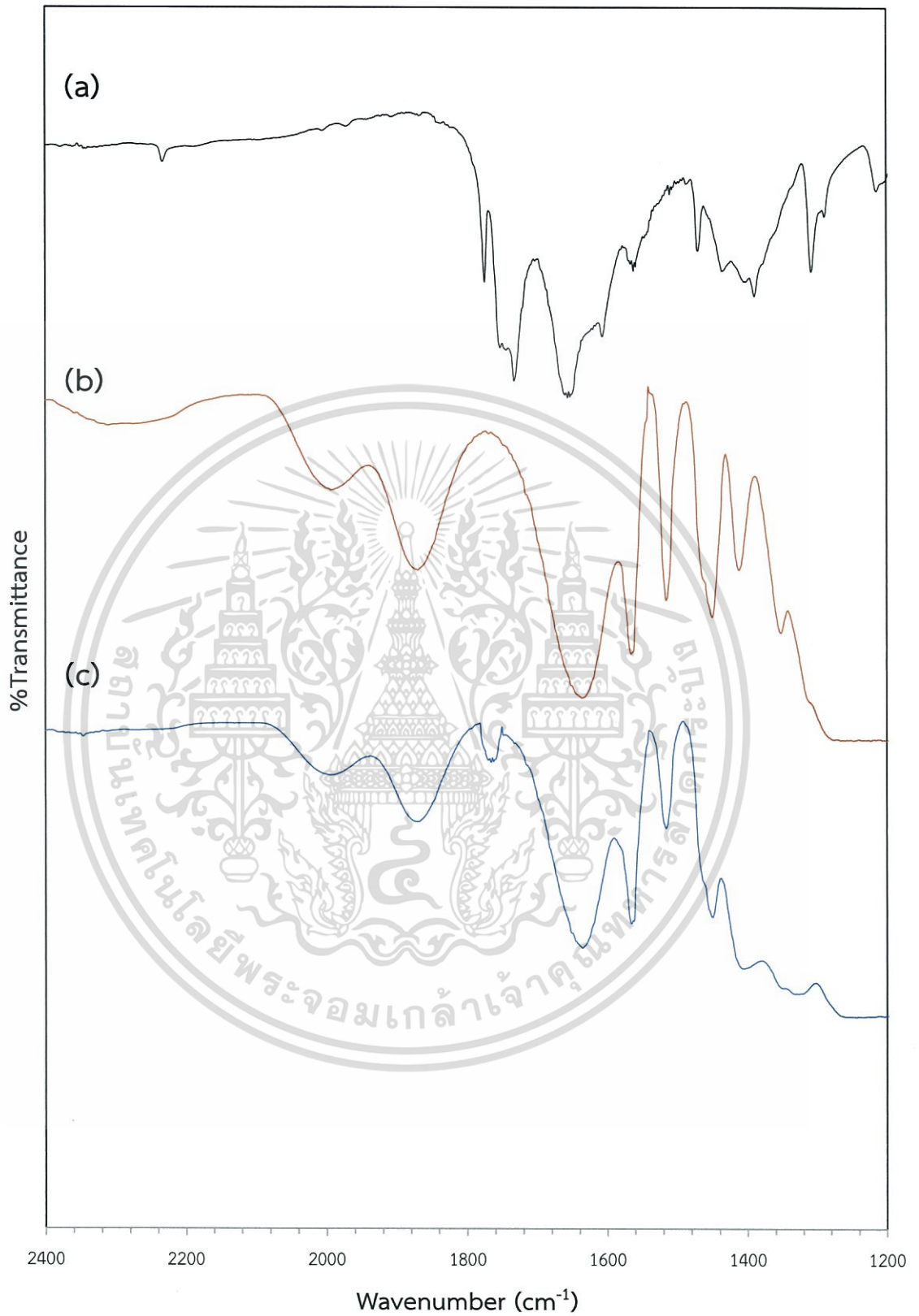


Figure. 4.11 FT-IR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) FS-N2 and c) absorbed cobalt phthalocyanine on FS-N2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

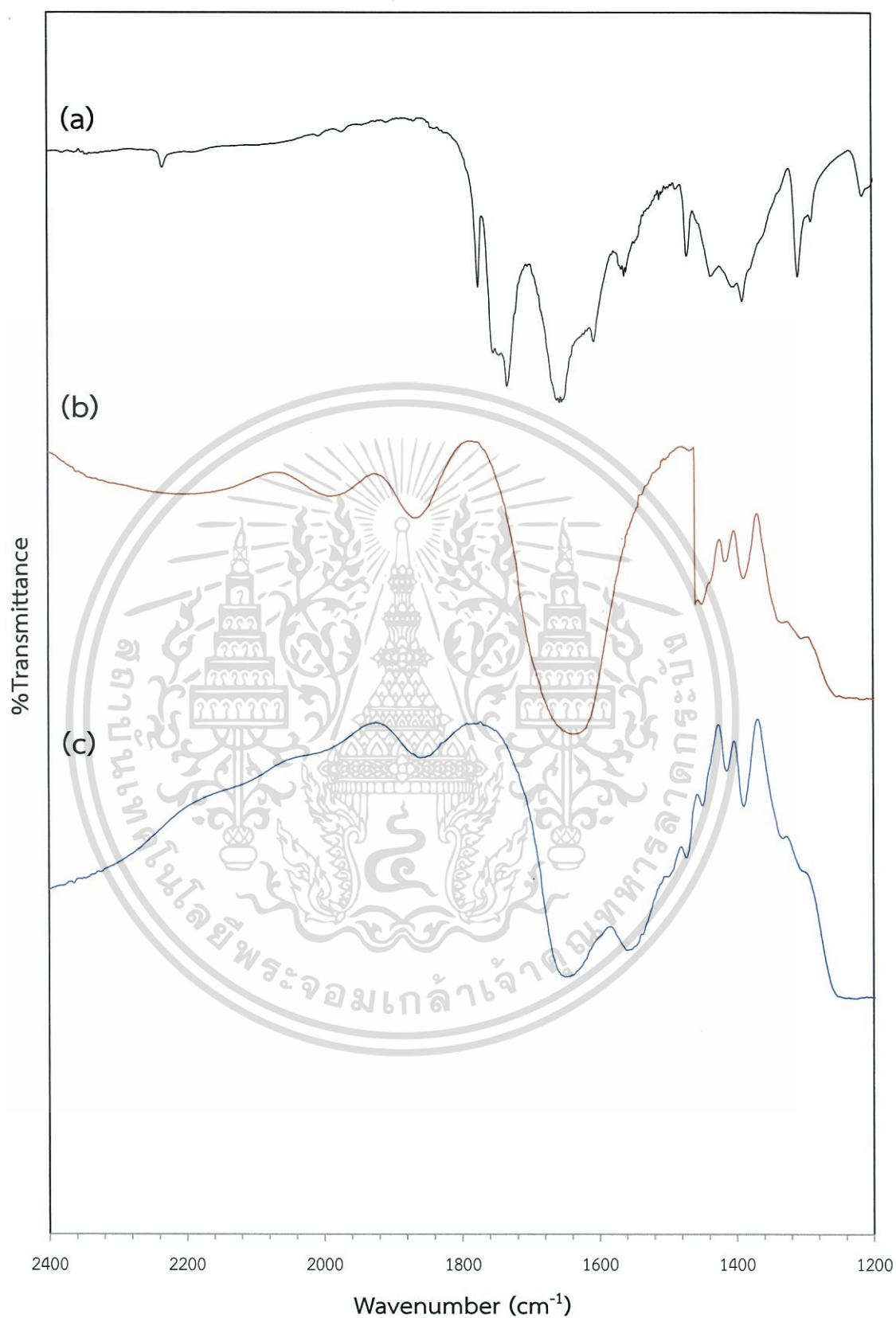


Figure. 4.12 FT-IR spectra of a) cobalt phthalocyanine, b) SBA-15-N1 and c) adsorbed cobalt phthalocyanine on SBA-15-N1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

After absorbing the cobalt phthalocyanine on various supports, **Figure 4.8** and **Figure 4.9** shows FT-IR spectra of cobalt phthalocyanine on fume silica and SBA-15 supports, respectively. That the N-H bending and C-N stretching of cobalt phthalocyanine appear at 1500-1395 cm^{-1} . **Figure 4.10** shows FTIR spectra of cobalt phthalocyanine on FS-N1 support, the C=C and C=N stretching of cobalt phthalocyanine appear at 1795-1770 cm^{-1} . **Figure 4.11** shows FTIR spectra of cobalt phthalocyanine on FS-N2 support, the C=C and C=N stretching of cobalt phthalocyanine appear at 1780 cm^{-1} . **Figure 4.11** shows FTIR spectra of cobalt phthalocyanine on SBA-15-N1 support, the C-N stretching of cobalt phthalocyanine appear at 1580 cm^{-1} . All FT-IR spectra indicates the present of cobalt phthalocyanine on supports confirming the adsorption of cobalt phthalocyanine over each silica.

To validate the presence of cobalt metal, the ICP-MS were investigated as shown in **Table 4.2**.

Table. 4.2 ICP-MS of cobalt phthalocyanine on various supports

Catalyst	Weight of cobalt phthalocyanine (mg/g)
Fume silica	2.76
FS-N1	7.65
FS-N2	6.78
SBA-15	0.15
SBA-15-N1	7.73

Table 4.1 shows the adsorption capacity, the cobalt phthalocyanine loading on support. To confirm the results of FT-IR spectra. The cobalt phthalocyanine loading is increased followed by SBA-15-N1 > FS-N2 > FS-N1 > Fume silica > SBA-15. The results are consistent with data from UV-Vis adsorption but SBA-15 is inconsistent with the result from the UV-Vis adsorption. This could attribute to the cobalt phthalocyanine located inside the mesoporous of SBA-15 did not come out after the digestion.
 เอกสารนี้จัดทำขึ้นเพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 Stability testing

Stability testing with difference solvent and conditions are shown in Table 4.3.

Table 4.3 Result of stability testing

Catalyst	Condition			
	Xylene, room temp, 8 hours	Xylene, 70 °C, 12 hours	Ethylbenzene, 110 °C, 24 hours	Methanol, 70 °C, 12 hours
Fume silica	×	×	×	×
FS-N1	×	×	×	×
FS-N2	×	×	×	×
SBA-15	×	×	×	×
SBA-15-N1	×	×	×	×

* ✓ = Leach

× = Not leach

It can be seen that no leaching of cobalt phthalocyanine, the remains to show that the catalyst prepared with great stability.

CHAPTER 5

CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

5.1 Conclusions

Cobalt phthalocyanine was successfully adsorbed on silica supports which are fume silica (FS), modified FS-N1, FS-N2, SBA-15 and SBA-15-N1. The adsorption of cobalt phthalocyanine on to the supports was increasing over time but after 1 hour it reached to the saturation.

The adsorption capacity of SBA-15-N1, FS-N1, FS-N2, SBA-15 and fume silica was 12.8, 11.3, 9.9, 7.1 and 4.6 mg CoPc/g adsorbent, respectively. The adsorption capacity of SBA-15-N1 is higher than other supports because it possess high surface area with mesoporous structure. In comparison, FS-N1 and FS-N2 show higher adsorption capacity as compare to fume silica. This is due to the presence of N donor ligand on FS-N1 and FS-N2 surface. Furthermore, FS-N1 shows a better adsorption capacity as compare to FS-N2 due to the less steric effect of amino ligand as compare to imidazole ligand. The study found stability of the adsorbent in the fall of cobalt relative metallurgical cyanide tribe of adsorbent. According to the study the stability of the adsorbents. There was no leaching in xylene, ethylbenzene, and ethanol solvent of cobalt phthalocynaine in all the mimic conditions.

5.2 Suggestions

- 5.2.1 It is interesting to use heterogeneous catalyst for oxidation reaction of 1,6-hexanediol and ethylbenzene
- 5.2.2 It is interesting to change central atom of phthalocyanine

REFERENCES

- [1] Farag A.A.M., Yahia I.S., AlFaify S., Bilgicli A., Kandaz M. and Yakuphanoglu F. 2013. "Optical dispersion parameters based on single-oscillator model and optical absorption of nanocrystalline metal phthalocyanine films: A comparison study". *Superlattices and Microstructures*. 83-100.
- [2] Yeamsantie, N., et. al. 2014. "Oxidation of Ethylbenzene and 1,6-Hexanediol Using Cobalt and Ruthenium complexes". 1 -43.
- [3] Vishal B. Sharma, Suman L. Jain and Bir Sain. 2003. "Cobalt phthalocyanine catalyzed aerobic oxidation of secondary alcohols: an efficient and simple synthesis of ketones". *Tetrahedron Letters*. 44 : 383–386.
- [4] Ahmad Shaabani, Elham Farhangi, Abbas Rahmati. 2008. "Aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols using cobalt(II) phthalocyanine as a catalyst in 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide". *Applied Catalysis A: General* 338 : 14-19.
- [5] Sakamoto Keiichi and Ohno-Okumura Eiko. 2009. "Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines". *Materials*. 2 : 1127-1179.
- [6] Sergio T. Fujiwara, and Yoshitaka Gushikem. 1999. "Cobalt(II) Phthalocyanine Bonded to 3-n-propylimidazole Immobilized on Silica Gel Surface: Preparation and Electrochemical Properties". *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 5: 389-393.
- [7] Qiang Li, Zhangxiong Wu, Bo Tua, Sung Soo Park, Chang-Sik Ha, Dongyuan Zhao. 2010. "Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio". *Microporous and Mesoporous Materials* 135 : 95–104.
- [8] M. Anbia and S. Amirmahmoodi. 2011. "Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent". *Scientia Iranica C*. 18 (3) : 446–452.
- [9] Vajihe Jafari and Ali Allahverdi. 2014. "Synthesis of nanosilica from silica fume using an acid-base precipitation technique and PVA as a nonionic surfactant". *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*. 47 : 105-112.
- [10] Enokida T. and Hirohashi R. 1991. "Cobalt Phthalocyanine Crystal Synthesized at Low Temperature". *Chemistry of Materials*. 3 : 918-921.
- [11] Safari N., et. al. 2005. "Rapid and efficient synthesis of metallo phthalocyanines in ionic liquid". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 9 : 256-261.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Gema de la Torre, Giovanni Bottari, Uwe Hahn, Tomas Torres. 2009. "Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration, and Electro-Optical Application". Functional Phthalocyanine Molecular Material. 135 : 1-44.
- [13] Chang Hyun Ko and Ryong Ryoo. 2000. "Characterization of the Porous Structure of SBA-15". Chem. Mater. 12 : 1961-1968.
- [14] T.N. Yakubovich, V.V. Teslenko, B.K. Veisov, Yu. L. Zub and R.V. Parish. 1999. "Characterization of Cobalt(II) Phthalocyanine Catalyst Incorporated into Poly(aminosiloxane) matrices". Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. 9 : 107-122.
- [15] Vesselin I. Iliev , Aneliya I. Ileva, Lyubomir D. Dimitrov. 1995. "Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cobalt (II) phthalocyanine complexes intercalated in layered double hydroxides". Applied Catalysis A: General 126 : 333-340.
- [16] Rafael Huirache-Acuna, Rufino Nava, Carmen L. Peza-Ledesma, Javier Lara-Romero, Gabriel Alonso-Nunez, Barbera Pawelec and Eric M. Rivera-Monoz. 2013. "SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic support for Hydrodesulfurization Catalysts-Review". Materials. 6 : 4139-4167.
- [17] Jorg P Thieleman, Frank Girgsdies, Robert Schlogl and Christian Hess. 2011. "Pore structure and surface area of silica SBA-15 : influence of washing and scale-up". Beiltein Journal of Nanotechnology. 2 : 110-118.
- [18] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra. 2004. "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions". Talanta. 62 : 1005-1028.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX A

The adsorption of cobalt phthalocyanine on various supports was investigated by sampling the aliquots of the remaining solution at various times sampling to analyze by UV-Vis spectroscopy. The UV spectra at different times are shown in Figure 1-5.

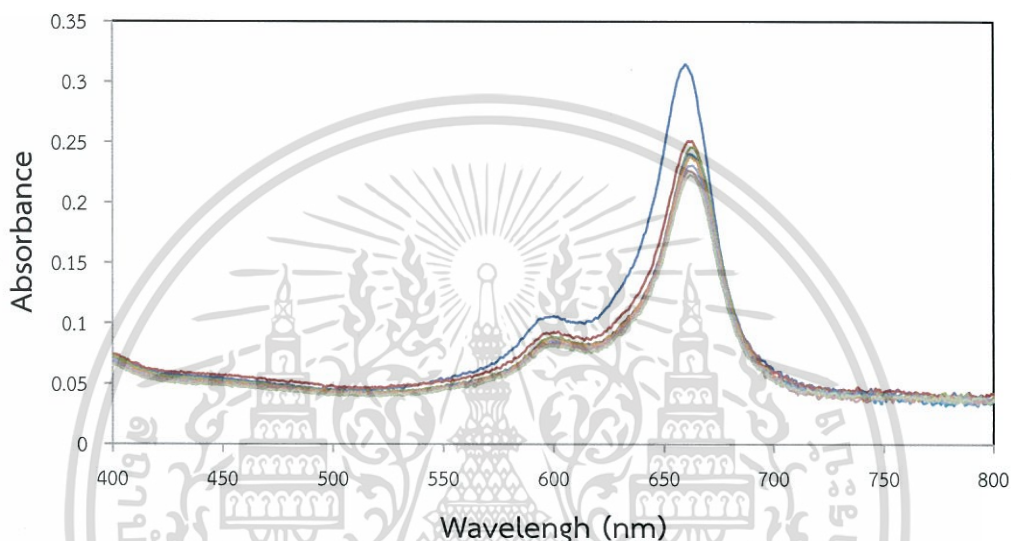


Figure. 1 UV-Visible spectroscopy of cobalt phthalocyanine that is absorbed on silica

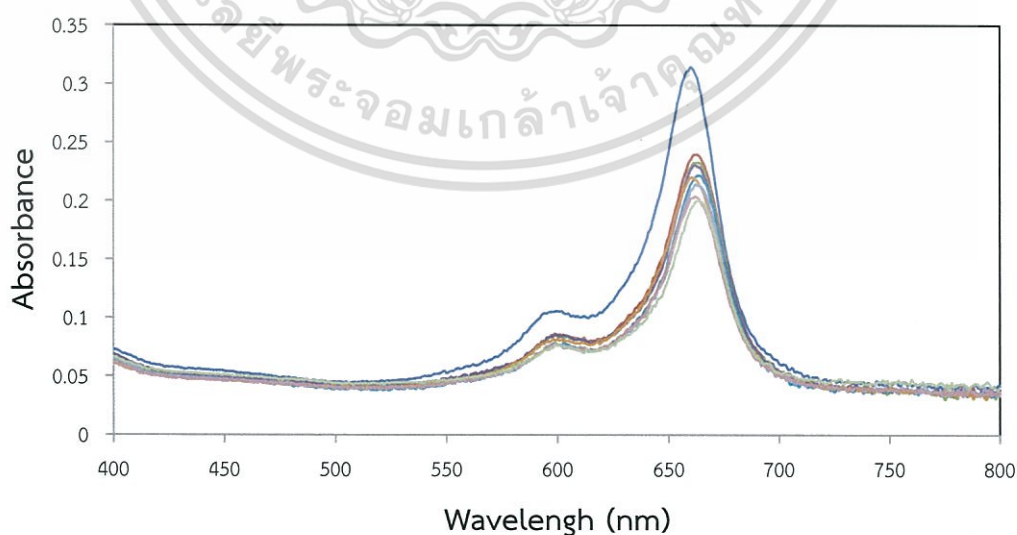


Figure. 2 UV-Visible spectroscopy of cobalt phthalocyanine that is absorbed on

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
SBA-15
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

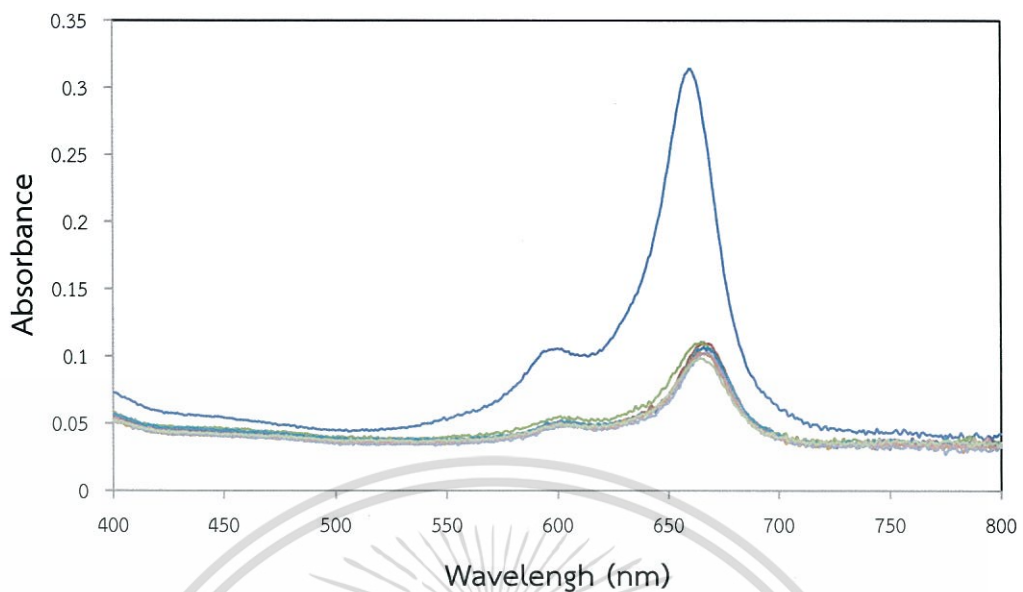


Figure. 3 UV-Visible spectroscopy of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N1

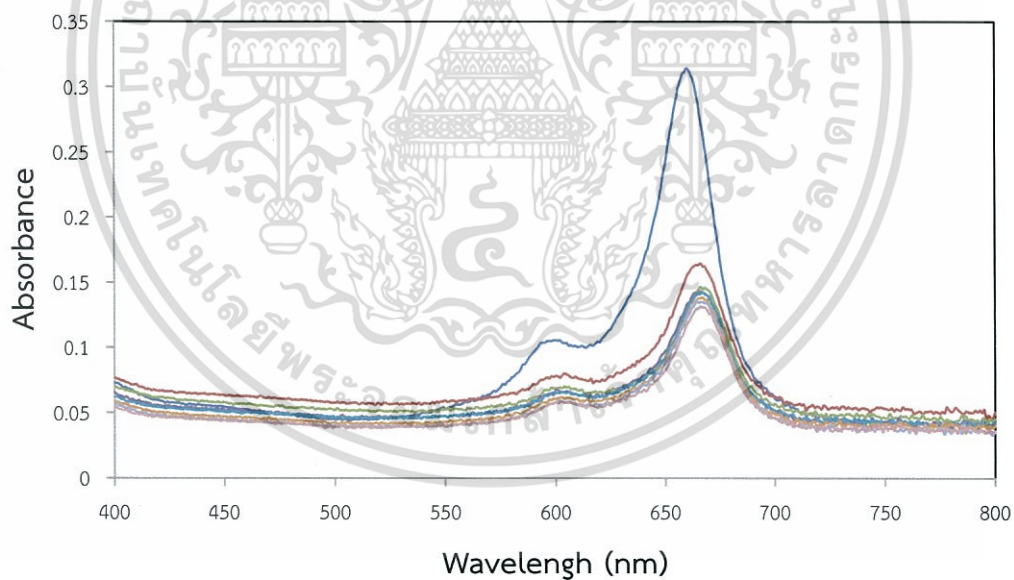


Figure. 4 UV-Visible spectroscopy of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

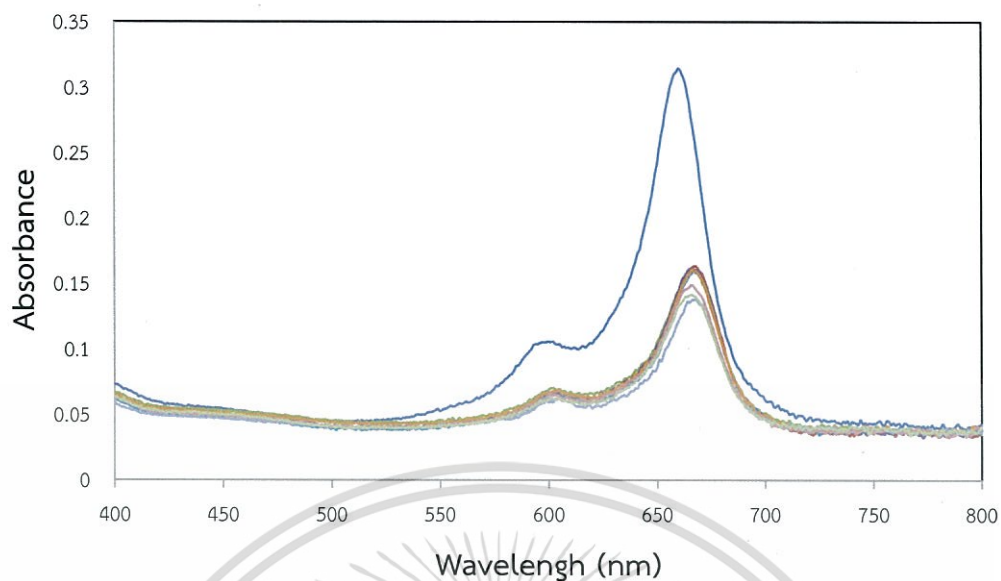


Figure. 5 UV-Visible spectroscopy of Cobalt Phthalocyanine that is absorbed on SBA-15-N1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX B

The calibration curve of cobalt phthalocyanine in dimethylformamide solution as shown in **Figure 1**.

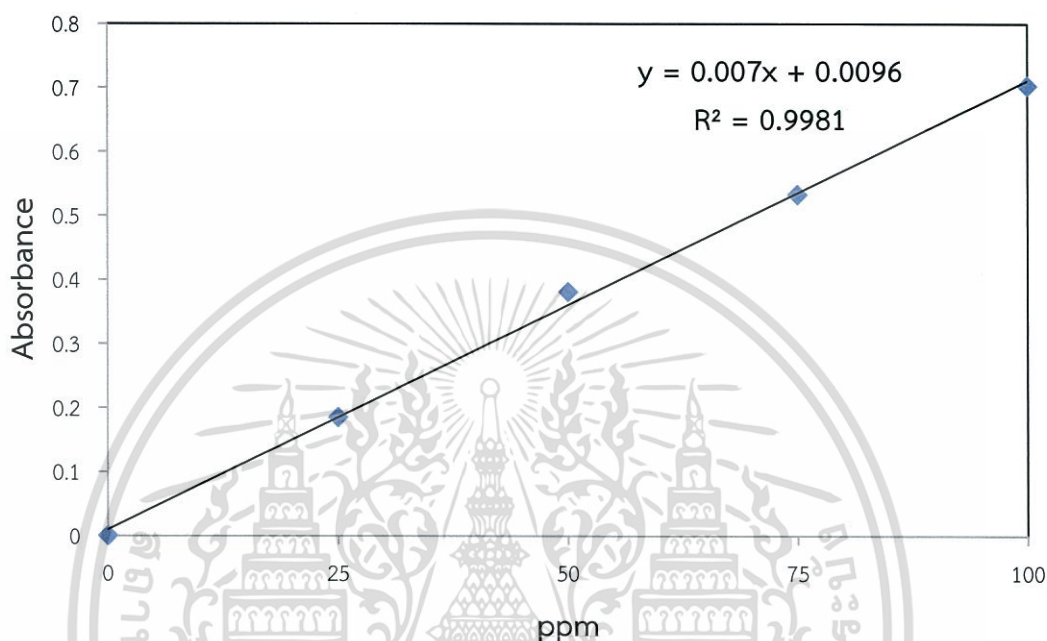


Figure. 1 Calibration curve of cobalt phthalocyanine in dimethylformamide solution

Calculation

Initial concentration of cobalt phthalocyanine

$$\frac{\text{Weight of catalyst (g)}}{\text{Molecular weight}} = \frac{\text{concentration} \times \text{Volume}}{1000}$$

In the reaction using cobalt phthalocyanine 0.030 g and using DMF 40 mL, the Initial concentration of cobalt phthalocyanine is calculated as follow:

$$\begin{aligned} &= \frac{0.030 \times 1000 \times 571.46 \times 40}{571.46 \times 40} \\ &= 1.3124 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Covert from Molar to ppm

$$\text{ppm} = \text{Molar} \times \text{Molecular weight} \times 1000$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

In the reaction using cobalt phthalocyanine 1.3124×10^{-3} M and, the Initial concentration of cobalt phthalocyanine and Molecular weight of cobalt phthalocyanine 571.46 g/mol is calculated as follow:

$$\begin{aligned} \text{ppm} &= 1.3124 \times 10^{-3} \text{ M} \times 1000 \\ &= 750 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Calculation of calibration curve

From Equation

$$Y = 0.0162 X + 0.0278$$

For Example,

Data obtained from UV-Vis spectroscopy of FS-N2 at 4 hours are 0.1905 is calculated as follow:

$$\begin{aligned} X &= \frac{0.1905 - 0.0278}{0.0162} \\ &= 10.0432 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Concentration of CoPc were adsorped = $[\text{CoPc}]_{\text{initial}} - [\text{CoPc}]_{\text{solution}}$

Diluted solution cobalt phthalocyanine 0.2 ml in volumetric flask adjust the volume 10 ml

$$\begin{aligned} M &= \frac{750}{5} - 10.0432 \times 50 \text{ ppm} \\ &= 247.84 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Convert ppm to Molar

$$\begin{aligned} M &= \frac{\text{ppm}}{\text{Molecular weight} \times 100} \\ &= \frac{247.84}{571.46 \times 1000} \\ &= 0.00043 \text{ Molar} \end{aligned}$$

Convert Molar to weight (g)

$$\begin{aligned} g &= \frac{\text{CVM}}{1000} \\ &= \frac{(0.00043 \times 40 \times 571.46)}{1000} \\ &= 9.9136 \text{ mg} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

For Example result ICP-MS of fume silica

Calculation Initial concentration before dilute cobalt phthalocyanine in distilled water at 25 ml

$$\begin{aligned}\text{Weight of CoPc} &= 28.5 \mu\text{g} \times (1/1000\text{ml}) \times 25 \text{ ml} \\ &= 0.57 \mu\text{g}\end{aligned}$$

Dilute CoPc in Distilled water at 50 ml

$$\begin{aligned}\text{Weight of CoPc} &= 0.57 \mu\text{g} \times (1/1000\text{ml}) \times 50 \text{ ml} \\ &= 28.5 \mu\text{g}\end{aligned}$$

In support 0.1 g have Co = 28.5 μg , then in support 1 g have Co = 0.285 mgCo

$$n_{\text{Co}} = \text{Weight of Co} / \text{Molecular weight}$$

$$n_{\text{Co}} = 0.285 \text{ mg} / 58.9 \text{ g/mol}$$

$$= 4.83 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

Find weight of CoPc = mol of Co \times Molecular weight of CoPc

$$= 4.83 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 571.46 \text{ g/mol}$$

$$= 32.76 \text{ mg}$$

APPENDIX C

Stability Testing

The stability of catalyst, it can be seen that no leaching of cobalt phthalocyanine. The supernatant was quantitatively analyzed by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV) in scanning mode from 400 to 900 nm of wavelength. The UV spectrum at different times are shown in **Figure 1-20**.

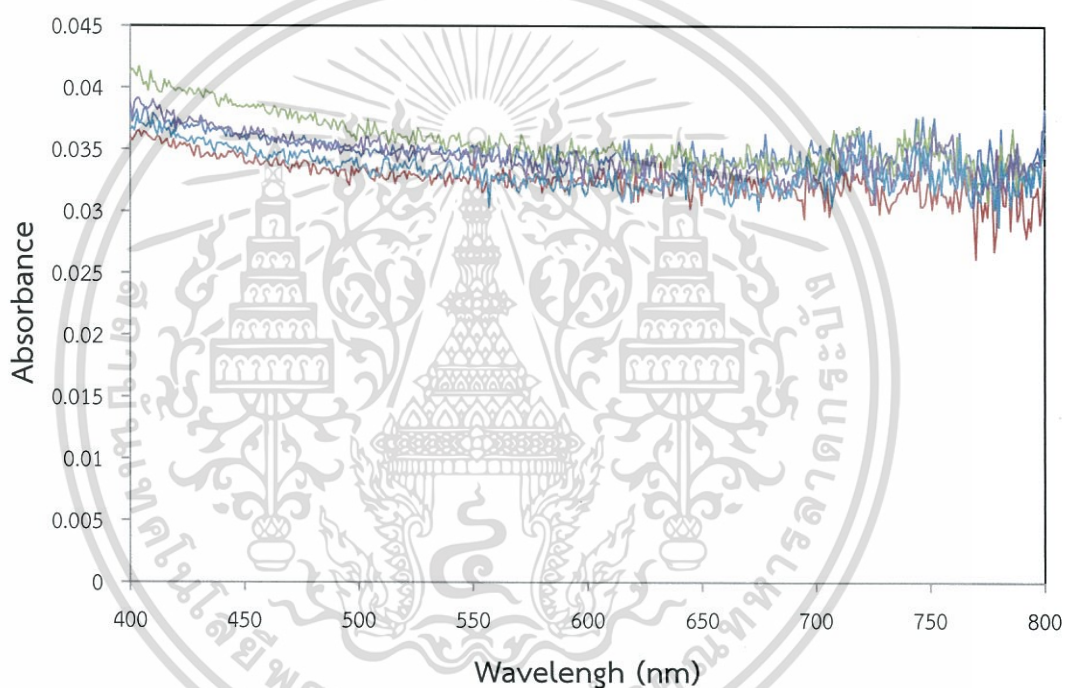


Figure. 1 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on fume silica in xylene solution at room temperature

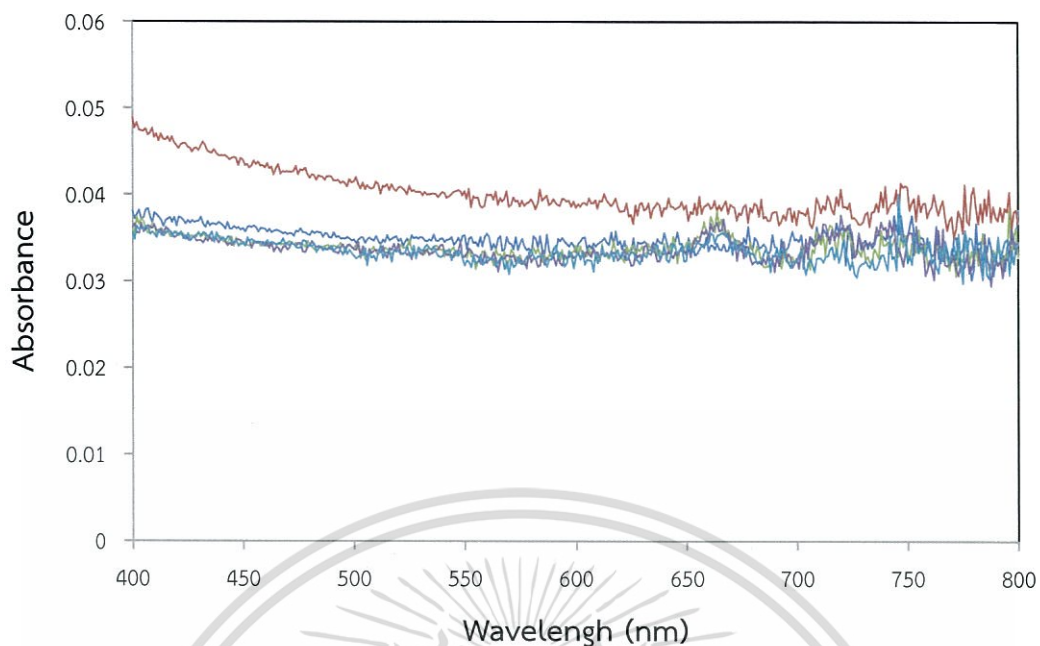


Figure. 2 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N1 in xylene solution at room temperature

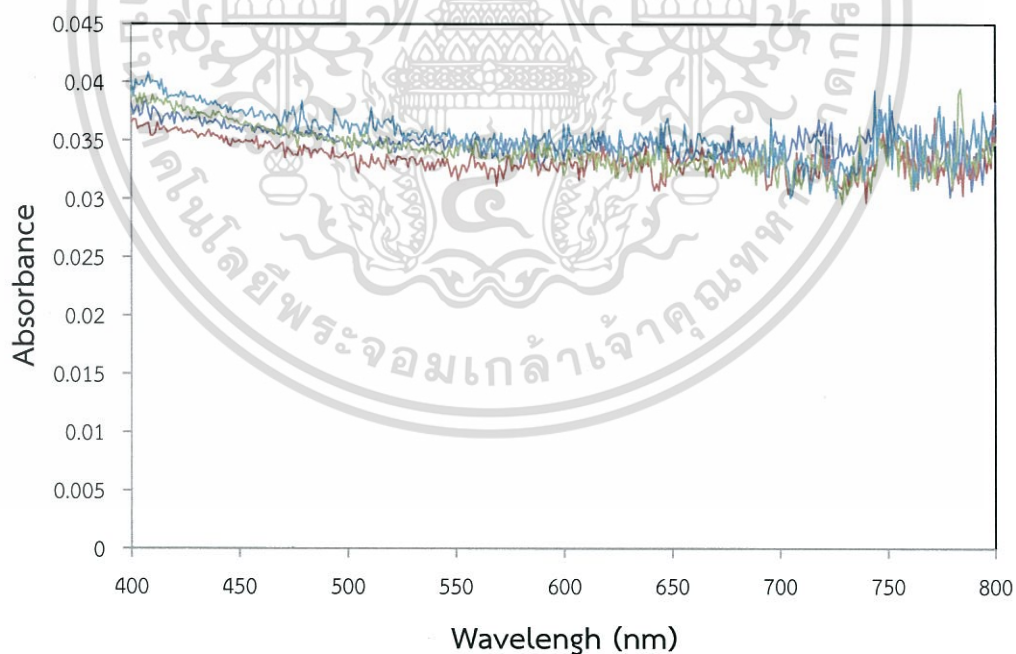


Figure. 3 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N2 in xylene solution at room temperature

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

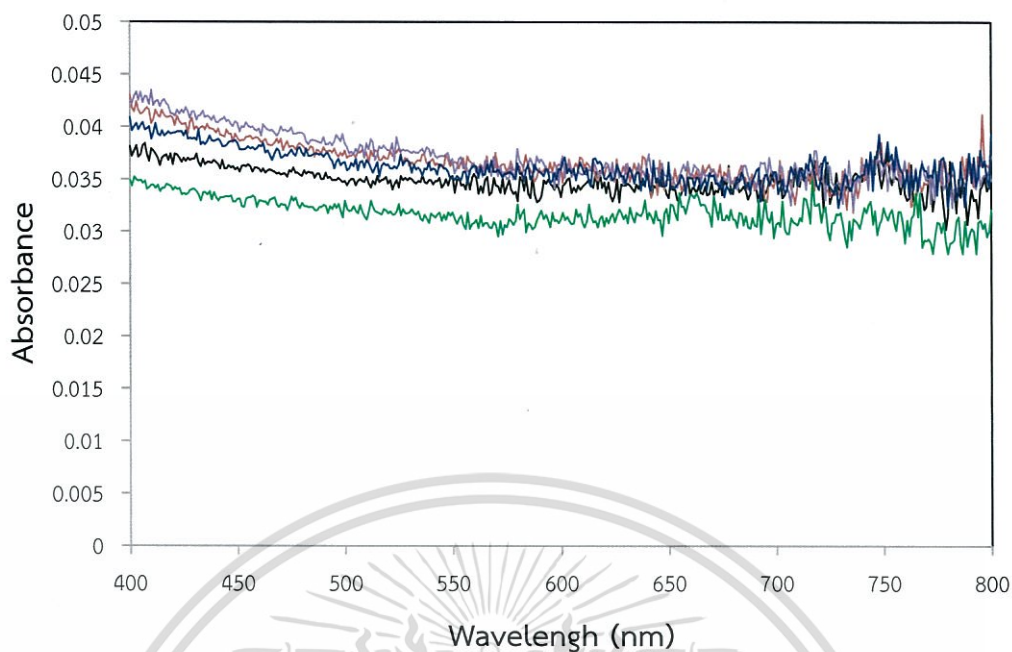


Figure. 4 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15 in xylene solution at room temperature

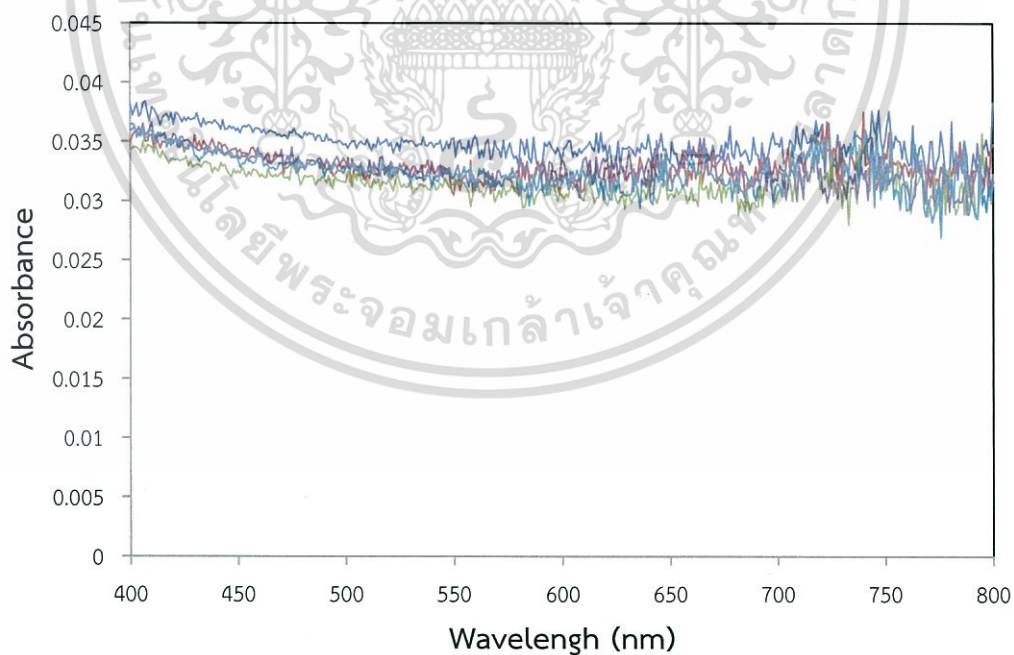


Figure. 5 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15-N1 in xylene solution at room temperature

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

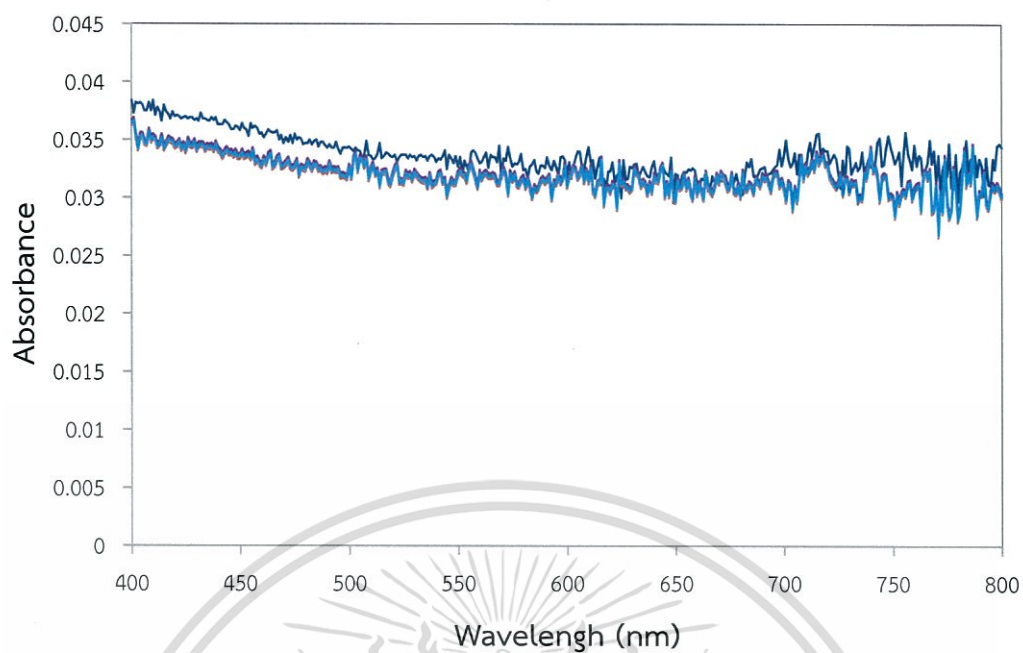


Figure. 6 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on fume silica in ethylbenzene solution at 110 °C

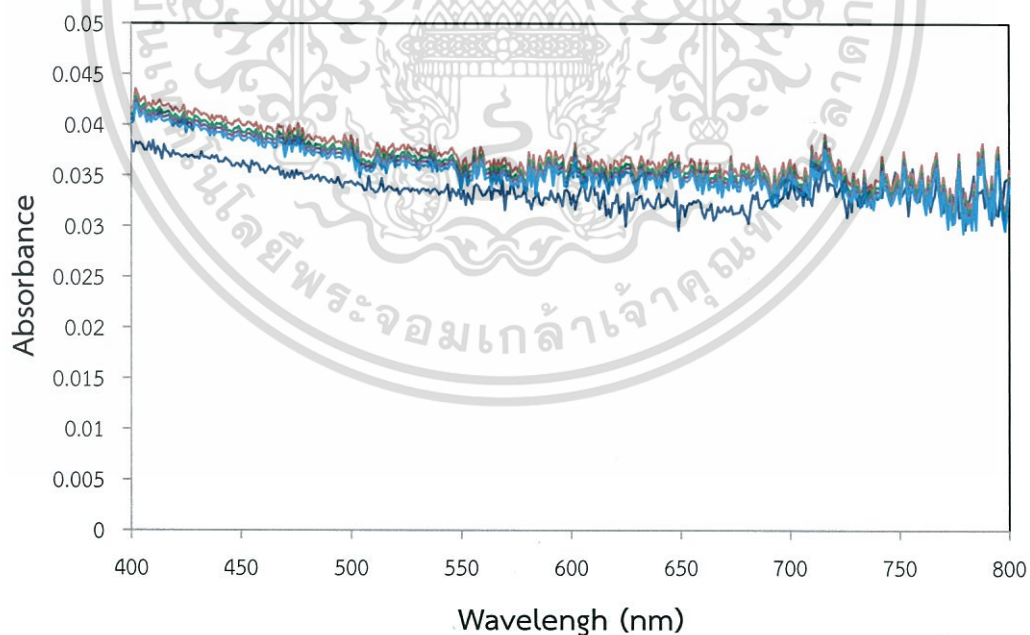


Figure. 7 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N1 in ethylbenzene solution at 110 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

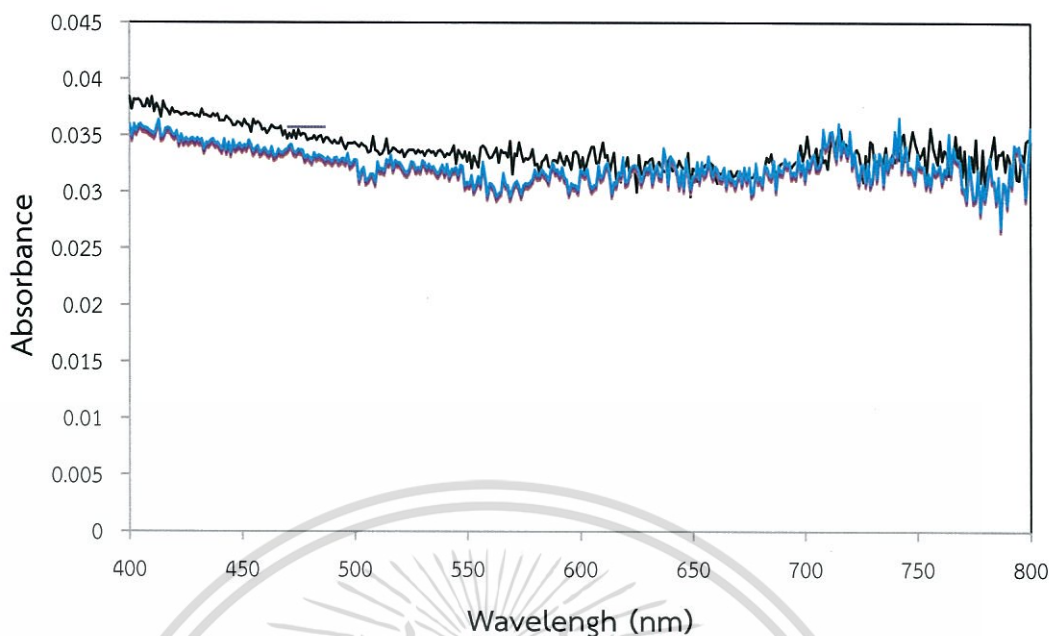


Figure. 8 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N2 in ethylbenzene solution at 110 °C

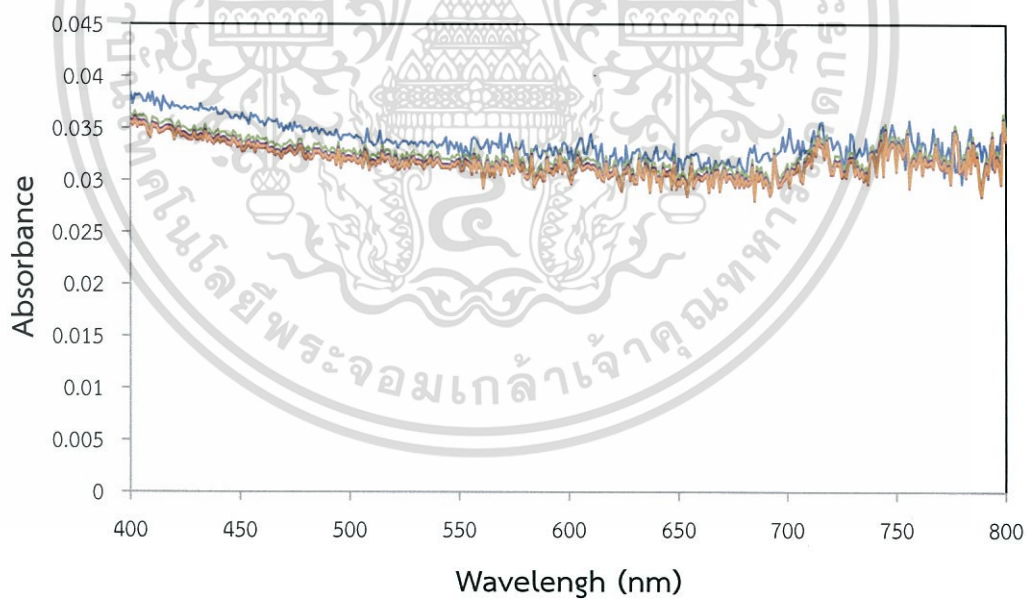


Figure. 9 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15 in ethylbenzene solution at 110 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

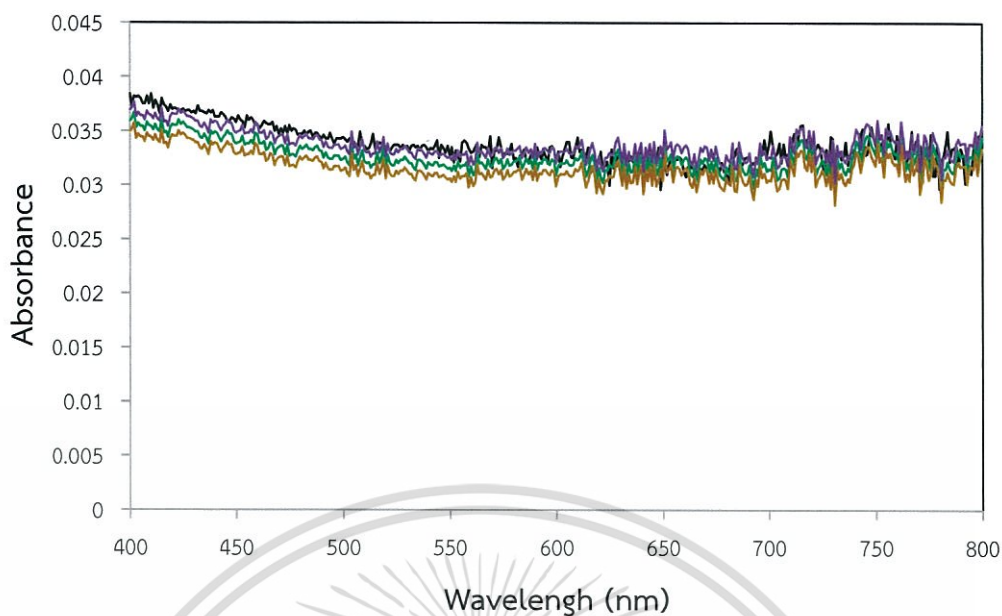


Figure. 10 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15-N1 in ethylbenzene solution at 110 °C

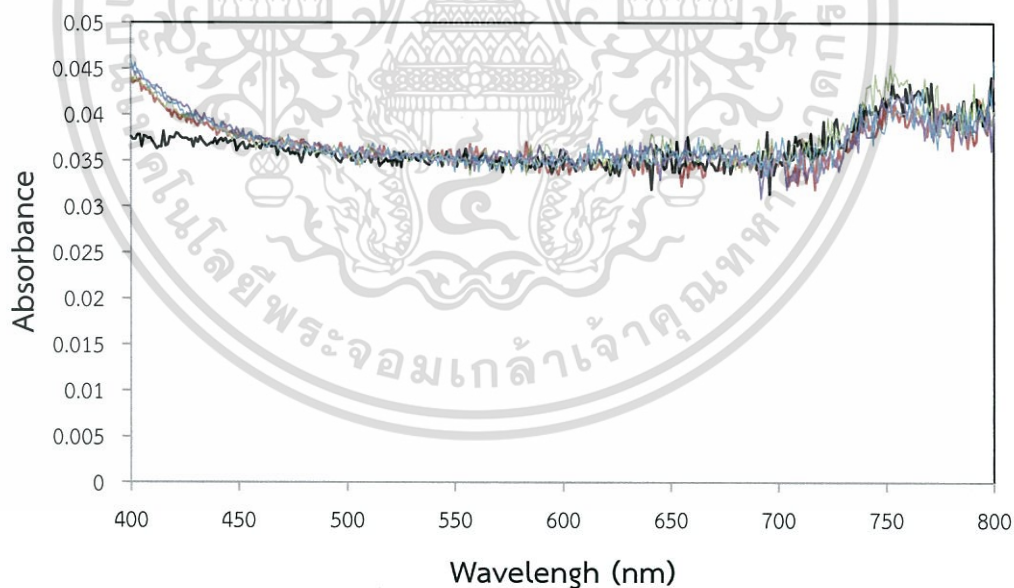


Figure. 11 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on fume silica in methanol solution at 70 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

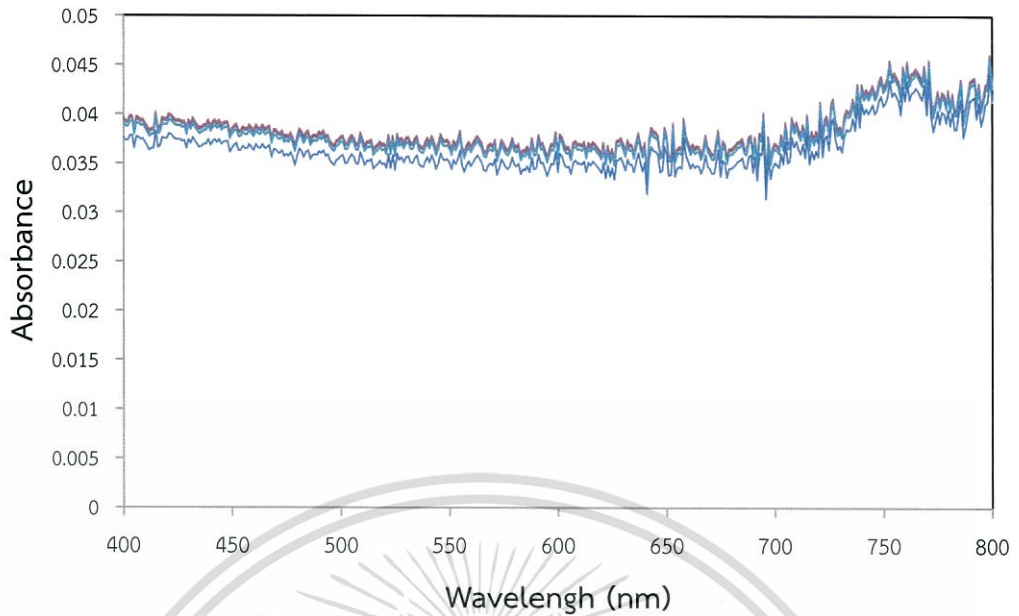


Figure. 12 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N1 in methanol solution at 70 °C

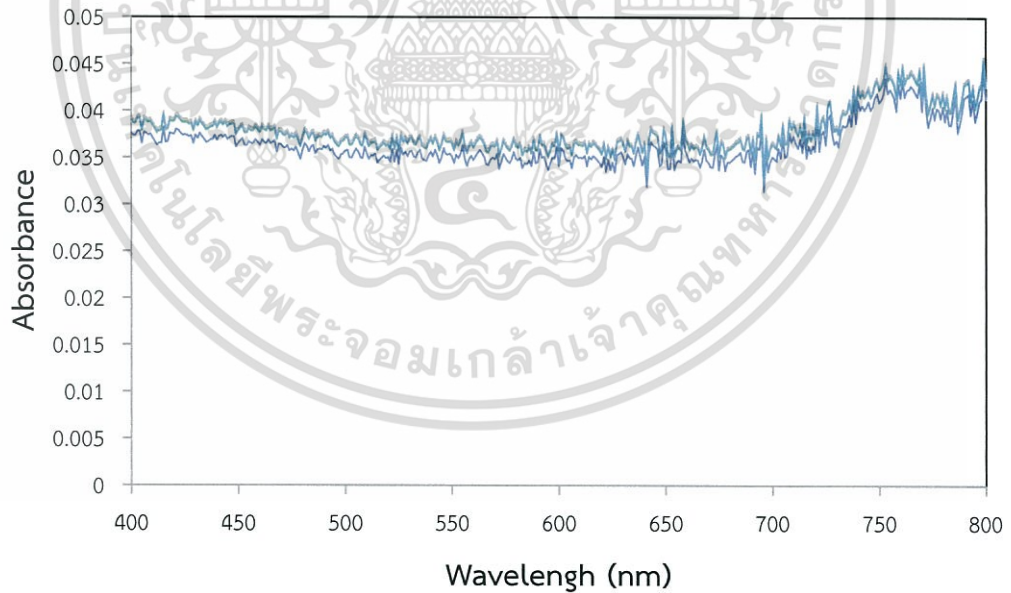


Figure.13 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N2 in methanol solution at 70 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

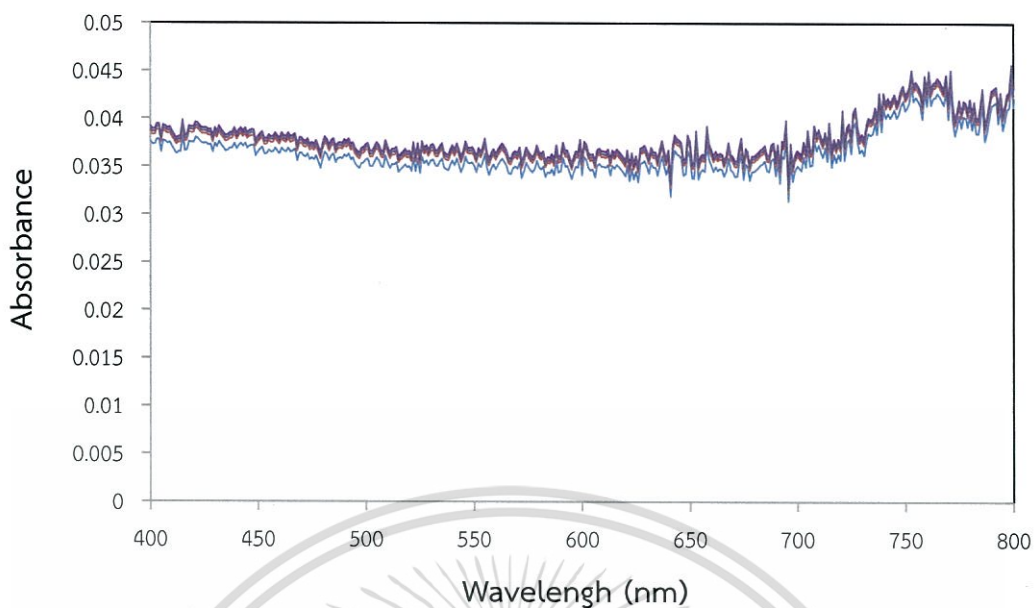


Figure. 14 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15 in methanol solution at 70 °C

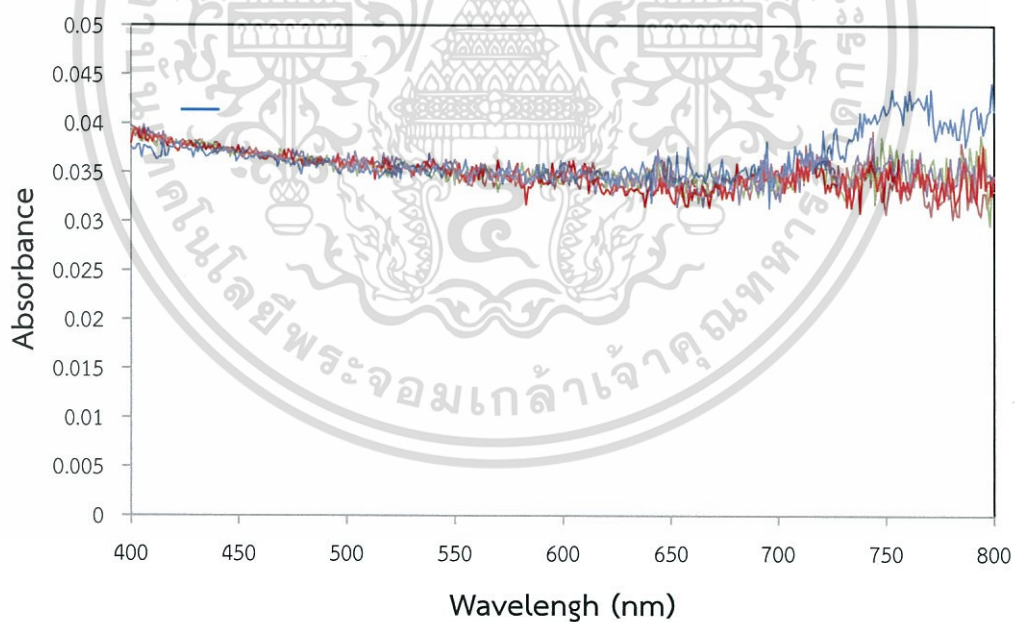


Figure. 15 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15-N1 in methanol solution at 70 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

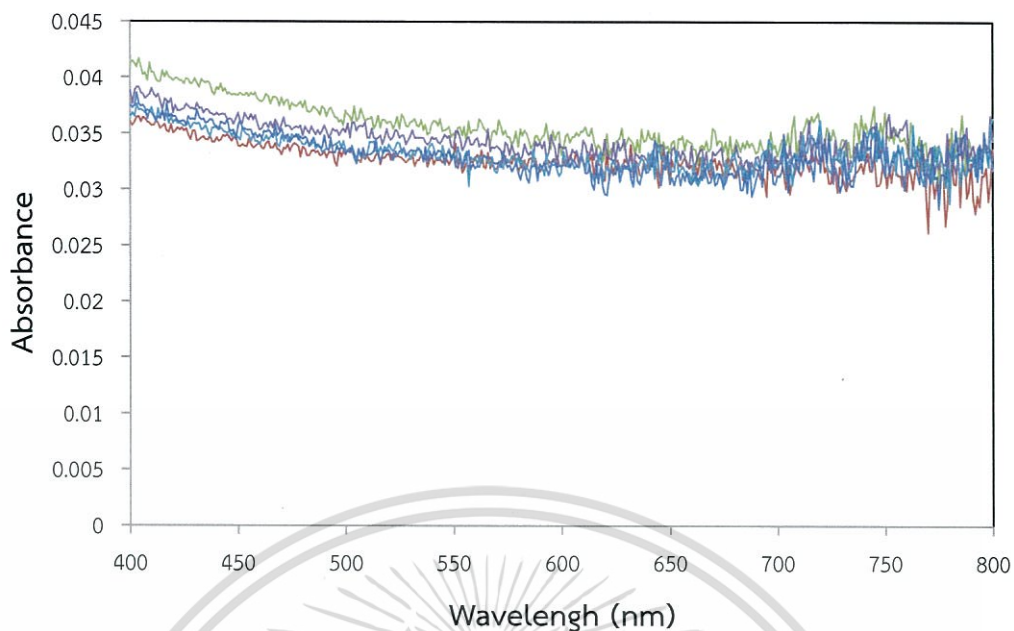


Figure. 16 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on fume silica in xylene solution at 70 °C

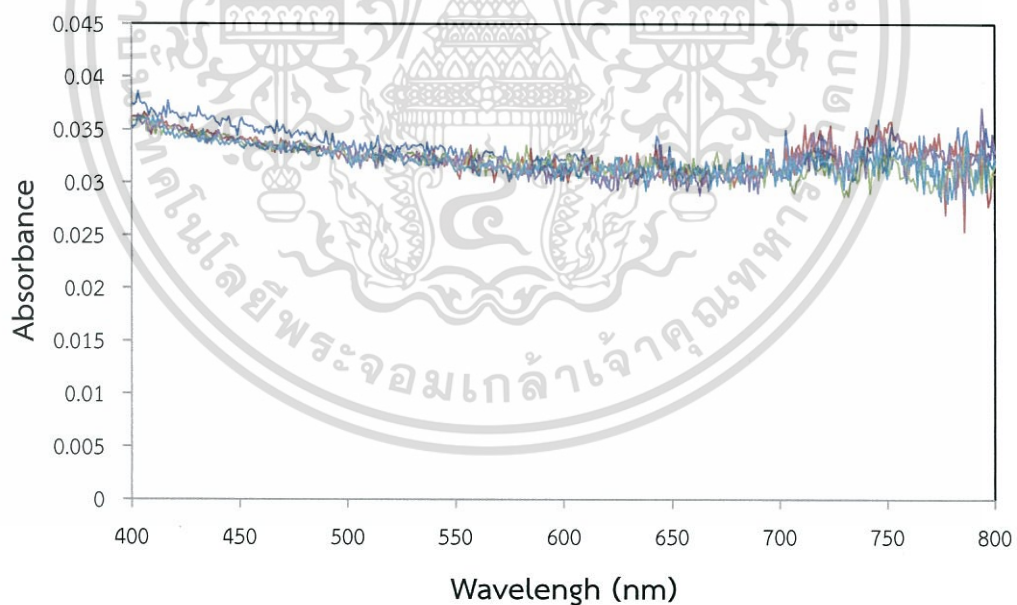


Figure. 17 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N1 in xylene solution at 70 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

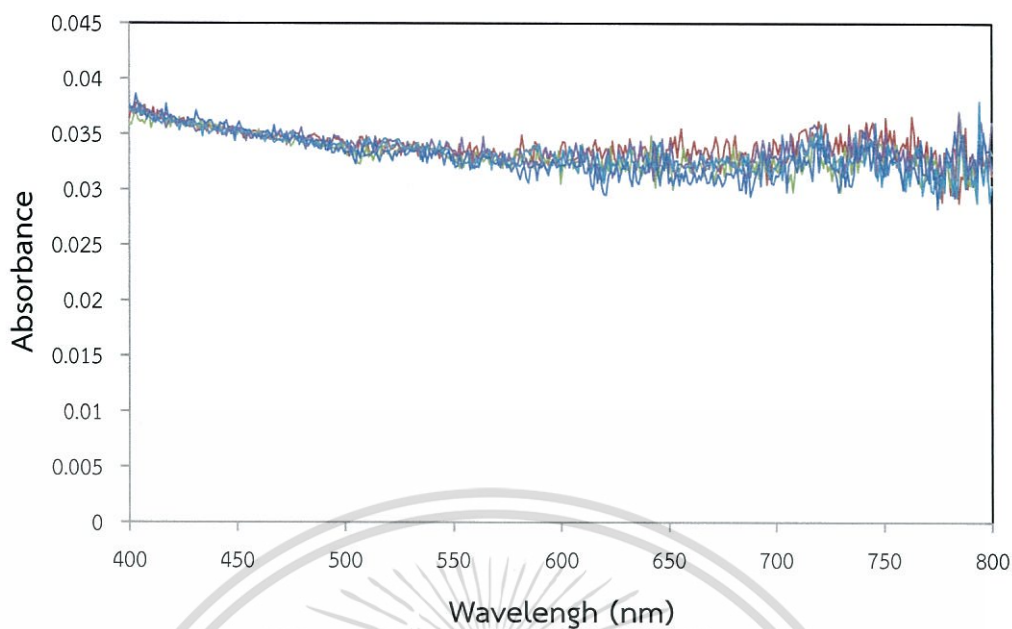


Figure. 18 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on FS-N2 in xylene solution at 70 °C

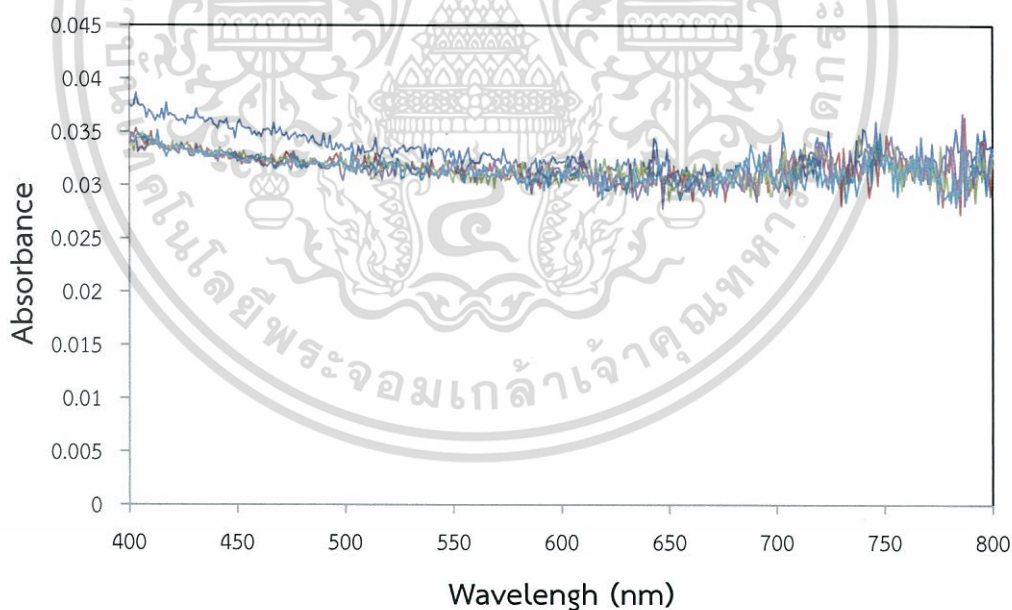


Figure. 19 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15 in xylene solution at 70 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

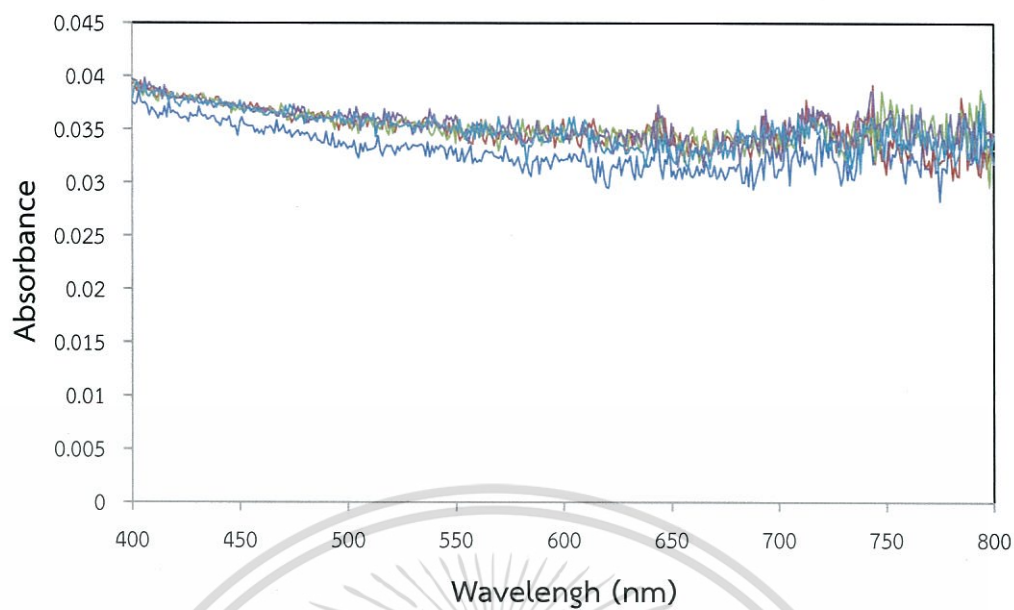


Figure. 20 UV-Visible spectroscopy of the stability of cobalt phthalocyanine that is absorbed on SBA-15-N1 in xylene solution at 70 °C.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้