

**การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ  
โลหะทรานสิชันในรูปอนุภาคของซีโอไลต์**

นางสาวจิตติพร ทองศรีเกตุ  
นายณัฐพล กลั่นสอน  
นางสาวณัฐรา จิราวณิชานันท์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2540

นพ.

3A1ก  
2540

เลขหน้.....

เลขทะเบียน..... 32026

วัน, เดือน, ปี..... 8 ก.พ. 2542

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของหอสมุดกลางพระจอมเกล้าลาดกระบัง ใช้เพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Synthesis of zeolite encapsulated metal complex

Miss. Thitiporn Thongsrikate

Miss. Natta Jiravanivhanan

Mr. Nanthapol Klansorn

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  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## หน้าอนุมัติ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินใน  
รูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

โดย นางสาวฐิติพร ทองศรีเกตุ  
นางสาวณัฐา จิราวณิชานันท์  
นายณัฐพล กลั่นสอน

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ตะวัน สุขน้อย  
ผศ.ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้รับโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

  
(ผศ. นงนุช เกตรานูวัฒน์)

หัวหน้าภาค


คณะกรรมการโครงการพิเศษ

(ผศ.ดร. ศักดา ไตรศักดิ์)

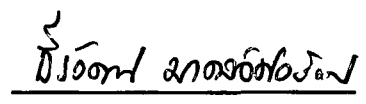
ประธานกรรมการ

(รศ.ดร. สุนิตย์ สุขสำราญ)

กรรมการ

  
(ดร. ตะวัน สุขน้อย)

กรรมการ

  
(ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันในรูปพุน จุลภาคของซีโอไลต์	
นักศึกษา	1. นางสาวฐิติพร ทองศรีเกต รหัส 37054207	
	2. นางสาวณัฐา จิราวนิชานันท์ รหัส 37054211	
	3. นายณัฐพล กลั่นสอน รหัส 37054212	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ตะวัน สุขน้อย	
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2540	

### บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานิน (CoPc) ในรูปพุนของซีโอไลต์ชนิด EMT (EMT) และซีโอไลต์ BEA (BEA) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดยเทคนิค ship-in-the-bottle ซึ่งการบรรจุโลหะโคบอลต์เข้าไปในรูปพุนทำได้ 2 วิธี คือ วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และวิธีการฝัง-ตัว (Impregnation) ซีโอไลต์ที่ปรับปรุง (Modified) แล้ว สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิค Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) , การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray-Powder Diffraction) , ฟิวรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) , เทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) และยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV/VIS) , กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากการศึกษพบว่าโลหะเชิงซ้อนอยู่ในรูปพุนจริง โดยซีโอไลต์ที่บรรจุโลหะโคบอลต์(II) ด้วยวิธีการฝังตัวมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน และสามารถสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูปพุนของซีโอไลต์ BEA ได้ปริมาณใกล้เคียงกับในซีโอไลต์ EMT

Special Project Title	Synthesis of zeolite encapsulated metal complex	
Name	1. Miss.Thitiporn Thongsrikate	Code 37054207
	2. Miss.Nattha Chiravanichanun	Code 37054211
	3. Mr.Nuntapol Klansorn	Code 37054212
Special Project Adviser	Tawan Sooknoi	
Department	Chemistry	
Academic Year	1997	

### ABSTRACT

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

## กิติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสมบูรณ์ของโครงการพิเศษนี้ ทางผู้จัดทำโครงการพิเศษนี้จึงขอขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือ ดังมีรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ

ดร. ตะวัน สุขน้อย ให้คำปรึกษาที่ดียิ่งและเอาใจใส่มาโดยตลอด

ผศ.ดร. ชีรวัดมน มงคลอัศวรัตน์ ให้การอบรมและคำแนะนำที่มีประโยชน์

อ. นพพร สงศ์อิม ให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือทุกชนิด

รศ.กัลณกา สาธิตธาดา หัวหน้าศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและ

อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความกรุณาในการตรวจสอบซีไอไลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ( XRD )

ดร.ไพศาล เสดตะสุวรรณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ( MTEC ) ที่ได้ให้ความกรุณาในการตรวจสอบซีไอไลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ( XRD )

ศูนย์ซ่อมสร้างเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อำนวยความสะดวกในการสร้างอุปกรณ์การทดลอง

ภาควิชาเครื่องกลคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ( SEM )

และท้ายสุดขอขอบคุณคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่าน และเพื่อนๆทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจที่ดีเสมอมา

นางสาวฐิติพร ทองศรีเกตุ

นางสาวณัฐา จีรวณิชาพันธ์

นายณันฐพล กลั่นสอน

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ช
สัญลักษณ์	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
หัวข้อของโครงการพิเศษ	1
วัตถุประสงค์	1
ขอบเขตของการศึกษา	1
ที่มาและความสำคัญ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	7
โครงสร้างของซีไอไลต์	8
ชนิดของซีไอไลต์	9
การสังเคราะห์ซีไอไลต์	10
ซีไอไลต์ชนิด EMT	13
ซีไอไลต์ชนิด BEA	14
คุณสมบัติของซีไอไลต์	18
ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานของซีไอไลต์	18
การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุทรานสิชัน	26
การแฝงตัวโลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีไอไลต์	35
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัยและการวิจัย	37
ขั้นตอนการวิจัย	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
สารเคมีและอุปกรณ์	38
วิธีการทดลอง	40
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล</b>	<b>50</b>
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของเอกซ์เรย์ (XRD)	50
ผลการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	56
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี (AAS)	59
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)	60
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis)	63
ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)	64
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	<b>70</b>
สรุปผลการวิจัย	70
ข้อเสนอแนะ	72
ภาคผนวก ก แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)	73
ภาคผนวก ข แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis)	78
ภาคผนวก ค แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)	86
ภาคผนวก ง แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี (AAS)	91
ภาคผนวก จ แสดงวิธีการคำนวณ	93
เอกสารอ้างอิง	100

## สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1	แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit) แบบ 14,18 และ 20 Membered ring	9
ตารางที่ 2	แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit) แบบ 12 Membered ring (12SR)	9
ตารางที่ 3	แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit) แบบ 10 และ 9 Membered ring (10SR , 9SR )	9
ตารางที่ 4	แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit) แบบ 8 Membered ring (S8R)	10
ตารางที่ 5	แสดงอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	11
ตารางที่ 6	แสดงสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ BEA	17
ตารางที่ 7	แสดงความอ่อนแอและแก่ของกรดและเบส	20
ตารางที่ 8	แสดงความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์แต่ละชนิด	23
ตารางที่ 9	การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	25
ตารางที่ 10	แสดงค่าเลขออกซิเดชันที่เป็นไปได้ของธาตุทรานสิชันตัวอย่างของสารเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันต่างๆ กัน	27
ตารางที่ 11	ลิแกนด์ที่พบได้บ่อย ๆ ในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน	29
ตารางที่ 12	แสดงสูตรเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ EMT, BEA-5 และ BEA-11	41

## สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 1	โครงสร้างของโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาไลโซยานิน	3
รูปที่ 2	โครงสร้างแบบโพรง (cage) ของซีโอไลต์ EMT และโครงสร้างแบบ ท่อ(channel) ของซีโอไลต์ BEA	4
รูปที่ 3	แบบจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA และบริเวณที่คาดว่าจะมี โลหะเชิงซ้อนเกิดขึ้นและติดอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ BEA	4
รูปที่ 4	โครงสร้างปฐมภูมิของหน่วยอะลูมินาและหน่วยซิลิเกต	8
รูปที่ 5	แสดงโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์	8
รูปที่ 6	แบบจำลองการจัดเรียงตัวของ TPA ในการสังเคราะห์ ZSM-5	12
รูปที่ 7	โครงร่างผลึกของซีโอไลต์โครงสร้างแบบ Faujasite (Zeolite X และ Y)	13
รูปที่ 8	โครงร่างผลึกของซีโอไลต์ EMT (Zeolite EMT)	13
รูปที่ 9	โครงสร้างของซีโอไลต์ BEA ในมุมมองที่แตกต่างกัน	14
รูปที่ 10	แบบจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA และเส้นผ่านศูนย์กลางของจุด ตัดของท่อขนาด 12-member ring	15
รูปที่ 11	ปริมาณของอะลูมิเนียมของเจล ที่เริ่มตกผลึกร่วมกับเฟสอื่น โดยมี ความเป็นเบส (alkalinity) เป็นตัวแปรสำคัญ	17
รูปที่ 12	แบบจำลองการแลกเปลี่ยนในซีโอไลต์	19
รูปที่ 13	ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	19
รูปที่ 14	แผนภาพการแลกเปลี่ยนไอออน	21
รูปที่ 15	การเกิดตำแหน่งกรดของซีโอไลต์	24
รูปที่ 16	การเกิดตำแหน่งเบสของซีโอไลต์	24
รูปที่ 17	การเกิดตำแหน่งโลหะของซีโอไลต์	25
รูปที่ 18	ส่วนประกอบพื้นฐานของสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน	26
รูปที่ 19	ตัวอย่างโครงสร้างของลิแกนด์ที่พบได้ทั่วไป	28
รูปที่ 20	โครงสร้างของไอออนเชิงซ้อน $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$	30
รูปที่ 21	โครงสร้างของ $[\text{CoEDTA}]^-$	31
รูปที่ 22	โมเลกุลของคลอโรฟิลล์	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 23	รูปร่างโมเลกุลของฮีโมโกลบิน	32
รูปที่ 24	โครงสร้างวิตามินบี 12	32
รูปที่ 25	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของคอปเปอร์พทาโลไซยานินและพทาโลไซยานินอิสระ	33
รูปที่ 26	โครงสร้างของไฮโดรพทาโลไซยานิน	34
รูปที่ 27	โครงสร้างของดีไฮโดรพทาโลไซยานิน	34
รูปที่ 28	ภาพหลอดแก้วในการทดลอง ในขั้นตอนต่าง ๆ ของการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์	45-46
รูปที่ 29	แบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิด Na-EMT, Na-BEA-5 และ Na-BEA-11 ซึ่งซีโอไลต์เหล่านี้ยังไม่ได้ทำการเผาไล่เทมเพลต	50-51
รูปที่ 30	แบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูพรุนของซีโอไลต์ EMT และ BEA	51-52
รูปที่ 31	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-BEA-11 ก่อนเผาไล่เทมเพลต และหลังการเผาไล่เทมเพลต Co-BEA-11-Ion	52-53
รูปที่ 32	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ Na-BEA-5 ก่อนเผาไล่เทมเพลต และ Co-BEA-5-Imp	54
รูปที่ 33	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-EMT ก่อนเผาไล่สารประกอบเทมเพลต และ Co-EMT-Imp	54-55
รูปที่ 34	ภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิด Na-BEA-5 และ Na-BEA-11	56
รูปที่ 35	ภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ EMT ที่สังเคราะห์ได้	56
รูปที่ 36	ภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ที่มีโลหะเชิงซ้อนแฝงตัวอยู่ กับโลหะเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น	57
รูปที่ 37	ภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัด ของซีโอไลต์ EMT-Ion และ EMT-Imp	57-58
รูปที่ 38	ภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัดของซีโอไลต์ BEA-5-Ion	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 39 ภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัด ของซีโพลิต Co-BEA-11-Ion	59
รูปที่ 40 ปริมาณโคบอลต์ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปในซีโพลิต	59
รูปที่ 41 แถบการดูดกลืน(absorption band) ในช่วงย่านเลขคลื่น 2300 - 1250 $\text{cm}^{-1}$ ของซีโพลิตที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนแฝงตัวอยู่ โดยเปรียบเทียบกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน (CoPc) ที่สังเคราะห์	60
รูปที่ 42 การอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีก (%) ที่แถบการดูดกลืนที่ 1326 $\text{cm}^{-1}$ ของ CoPc ในซีโพลิต	62
รูปที่ 43 การดูดกลืนแสงของซีโพลิตแต่ละตัวที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่ กับโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้น	63
รูปที่ 44 อุดหนุนในการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน CoPc ในซีโพลิตเปรียบเทียบกับโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้น	64
รูปที่ 45 แบบจำลองโครงสร้างของซีโพลิต BEA และตำแหน่งที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนอยู่	65
รูปที่ 46 เปรอร์เซนต์น้ำหนักที่สลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน CoPC ในซีโพลิตเปรียบเทียบกับ CoPC อิสระ	66
รูปที่ 47 ขั้นตอนการเกิดไฮโดรพทาโลไซยานิน และ ดีไฮโดรพทาโลไซยานิน <sup>12</sup>	67
รูปที่ 48 โครงสร้างโลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานินทั้ง 2 รูปแบบ	68
รูปที่ 49 การดูลประจุของโครงสร้างก่อนเกิดโลหะเชิงซ้อน และหลังเกิดโลหะเชิงซ้อนของวิธีแลกเปลี่ยนไอออน	69

## สัญลักษณ์

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

**หัวข้อโครงการพิเศษ** การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ (Synthesis of zeolite encapsulated metal complex)

#### **วัตถุประสงค์**

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

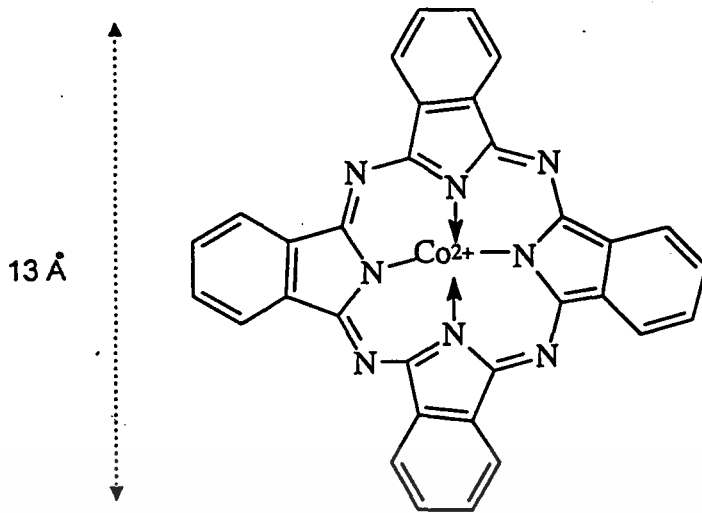
#### **ขอบเขตการศึกษา**

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาการเตรียมสารประกอบโลหะเชิงซ้อน (metal complex) โคบอลต์พทาโลไซยานิน (cobaltphthalocyanine ; CoPc) ด้วยวิธี ship-in-the-bottle ในรูพรุนของซีโอไลต์ (encapsulated catalyst) ชนิด EMT และ BEA โดยวิธีบรรจุโลหะโคบอลต์ -(II)เข้าไปในรูพรุนทำได้ 2 วิธี คือ การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และการฝังตัว (impregnation) จากนั้นทำการตรวจสอบและเปรียบเทียบโลหะเชิงซ้อน ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนของซีโอไลต์

## ที่มาและความสำคัญของโครงการ

ซีโอไลต์ในยุคแรกสามารถพบได้ในธรรมชาติ โดยซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีความเป็นผลึกไม่สมบูรณ์ จึงไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมและด้านอื่น ๆ ได้ มากเท่าที่ควร แต่ในปัจจุบันซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ขึ้นเองได้ โดยทำการจำลองสภาวะแวดล้อมให้มีลักษณะที่สามารถเกิดซีโอไลต์ได้ ทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างที่แน่นอนตามต้องการ โดยอาศัยสารประกอบเทมเพลท องค์ประกอบทางเคมี และสภาวะในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวกำหนดโครงสร้างซีโอไลต์ จึงมีการนำซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์ต่าง ๆ ได้ มากมาย เช่น การบำบัดน้ำเสีย การบำบัดขยะนิวเคลียร์ เป็นต้น ซีโอไลต์มีบทบาทสำคัญอย่างมากทางด้านอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ใช้ในการแตกพันธะทางเคมีในกระบวนการผลิตน้ำมัน (oil cracking) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) มีการศึกษาและวิจัยทางวิทยาศาสตร์ที่มุ่งพัฒนา ให้ซีโอไลต์มีความจำเพาะเจาะจงต่อปฏิกิริยาเคมี โดยเฉพาะความเฉพาะเจาะจงต่อการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

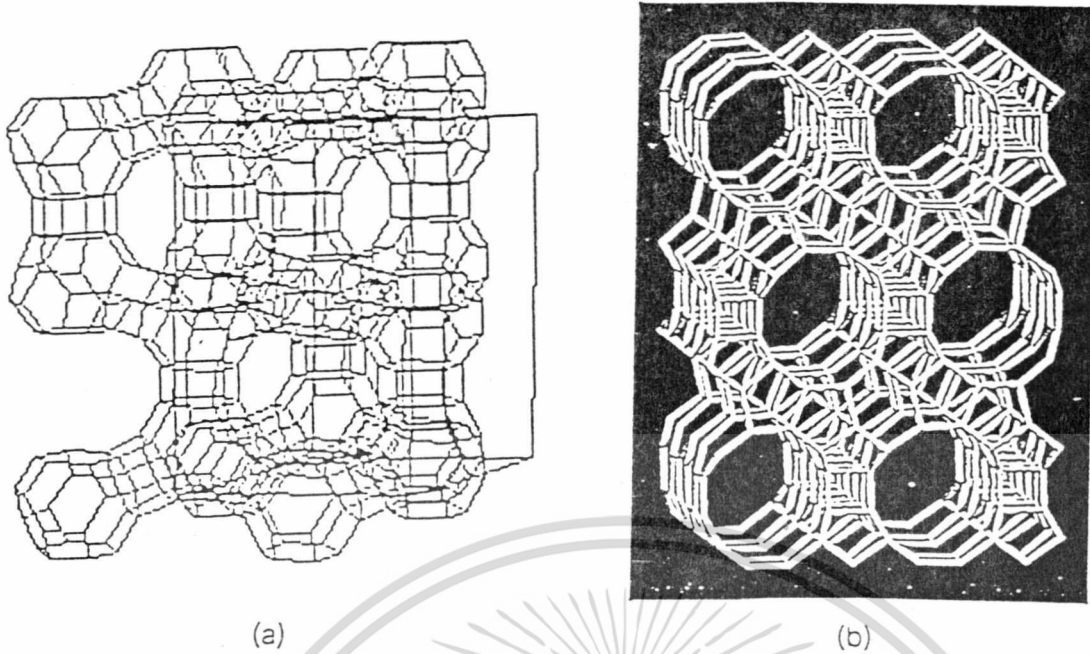
ด้วยเหตุนี้จึงศึกษาวิธีการปรับปรุง (modified) ซีโอไลต์ให้มีความเฉพาะเจาะจงในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ ซึ่งซีโอไลต์ที่สนใจปรับปรุงจะสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้โลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานิน (transition metal phthalocyanines) มาบรรจุในรูพรุนของซีโอไลต์หรือที่เรียกว่าการแฝงตัว (encapsulation) ซึ่งโลหะเชิงซ้อนจะไม่เคลื่อนที่ในโพรงของซีโอไลต์ เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความจำเพาะในรูปร่าง (shape selective) และความจำเพาะในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา (regioselective) การปรับปรุง (modified) ซีโอไลต์แบบนี้ได้แนวคิดจากการเลียนแบบการทำงานของเอนไซม์ในธรรมชาติ โดยมีขนาดโครงสร้างของรูพรุนที่แน่นอนเหมือนกับซีโอไลต์ และมีโลหะเชิงซ้อนอยู่ในรูพรุนของเอนไซม์ เมื่อเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการโดยไม่มีของเสียเกิดขึ้นเลย ซึ่งการแฝงตัวพทาโลไซยานินในซีโอไลต์นี้ทำสำเร็จครั้งแรกโดยกลุ่มของ Romanovsky ด้วยวิธี "ship-in-the-bottle" โดยเริ่มจากนำโลหะเข้าไปในรูพรุนของ ซีโอไลต์ก่อนแล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยากับ 1,2-ไดไฮยาโนเบนซีน (DCB) โดยที่จำนวนโมล  $\text{Co}^{2+}$  / จำนวนโมล DCB เท่ากับ  $1/4$  ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานิน

หลักการนี้กลุ่มนักวิจัยอื่น ๆ ได้นำมาดัดแปลงใช้ โดยสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานินของ เหล็ก โคบอลท์ นิกเกิล และโรเดียม ในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์ที่นำมาทำการ encapsulated โลหะเชิงซ้อน มักจะเป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (large pore zeolite, 12-member ring) เช่น Y และ EMT เป็นต้น ซึ่งรูพรุนขนาดใหญ่ supercage ของ Y และ hypercage ของ EMT มีขนาด 13 Å จึงมีขนาดพอดีกับโลหะเชิงซ้อนที่มีขนาด 13 Å เช่นกัน โดยที่โลหะเชิงซ้อนจะติดอยู่ในรูพรุนเนื่องจากปากทางเข้าออกรูพรุนมีขนาดเพียง 7 Å เท่านั้น<sup>(4)</sup>

การศึกษาคั้งนี้จะนำซีโอไลต์ EMT และ BEA มาศึกษาโดย ซีโอไลต์ EMT มีโครงสร้างคล้าย Y มาก แต่มีทางเข้า (ขนาด 12-member ring) สูโพรงไฮเปอร์เคจ (hypercage) 5 ทาง แต่ซูเปอร์เคจ (Supercage) ของ Y มี 4 ทาง สำหรับ BEA ซึ่งไม่มีผู้ศึกษาการเกิด CoPc ในรูพรุนมาก่อน ซึ่ง BEA มีโครงสร้างเป็นท่อ (channel) คาดว่าโลหะเชิงซ้อนสามารถเกิดได้บริเวณจุดตัด (intersection) ของท่อในซีโอไลต์ BEA ซึ่งมีพื้นที่มากพอที่โลหะเชิงซ้อนจะจัดเรียงตัวอยู่ได้ โดยจุดตัดนี้จะมีมากมายในโครงสร้าง เมื่อมีโลหะเชิงซ้อนจัดเรียงตัวอยู่ ทำให้มีบริเวณที่ว่องไว (active site) มากเช่นกัน



รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างแบบโพรง (cage) ของซีโอไลต์ EMT (a) และโครงสร้างแบบท่อ (channel) ของซีโอไลต์ BEA (b)



รูปที่ 3 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA (a) และบริเวณที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนเกิดขึ้นและติดอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ BEA

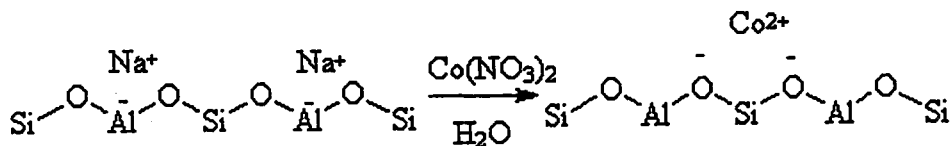
เนื่องจาก EMT มี Si/Al ต่างกับ BEA มาก โดย EMT จะตกผลึกที่ Si/Al ประมาณ 3-5 ขณะที่ BEA ตกผลึกได้ในช่วงกว้างที่ Si/Al ประมาณ 5 - 100 เมื่อมีปริมาณอะลูมิเนียมในโครงสร้างต่างกัน ทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนไอออน (degree of exchange) ต่างกัน ส่งผลให้ปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นต่างกันด้วย ดังนั้นจึงเตรียม BEA ให้ตกผลึกที่ Si/Al ต่ำที่สุด เพื่อให้ใกล้เคียงกับ EMT นอกจากนี้ BEA ที่มี Si/Al ต่ำ (BEA-5, Si/Al=5) จะมีไอออนบวกดุลประจุ (charge balancing) ของโครงสร้าง (framework) อยู่มาก จึงมีแนวโน้มเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนมาก ซึ่งโอกาสที่จะเกิดโลหะเชิงซ้อนในรูพรุนก็จะมากขึ้นด้วย นอกจากนี้จะได้ทำการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

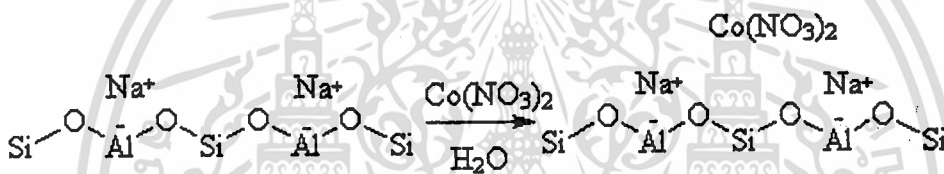
เปรียบเทียบการเกิดโลหะเชิงซ้อนในซีโอไลต์ EMT และ BEA-5 กับซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูง (BEA-11, Si/Al=11) ว่าผลของ Si/Al จะมีผลอย่างไรต่อปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

การบรรจุโลหะโคบอลต์ (II) ในรูพรุนของซีโอไลต์ สามารถทำได้ 2 วิธี

1. วิธีแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก (cation) กับซีโอไลต์ (ion exchange)



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



เหตุผลที่ทดลองนำโลหะโคบอลต์เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ โดยใช้ 2 วิธีข้างต้น คือ ในซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมมาก เช่น Y จะใช้วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิมที่มีผู้ทำการทดลองเป็นผลสำเร็จมาแล้ว แต่คาดว่าความสามารถในการเกิดโลหะเชิงซ้อน น่าจะเปลี่ยนไปเมื่อใช้วิธีการฝังตัว (impregnation) โดยอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนจะมีปริมาณสูงสำหรับซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมมาก ทำให้สังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนได้ง่าย เนื่องจากมีปริมาณโลหะโคบอลต์มาก แต่จะเป็นการยากสำหรับซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมน้อย เช่น BEA ซึ่งจะมีปริมาณโลหะโคบอลต์น้อยด้วย ดังนั้นวิธีการฝังตัว น่าจะใช้กับซีโอไลต์ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมน้อย แล้วนำมาสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนได้ เหตุผลอีกประการหนึ่งคือ โลหะโคบอลต์ที่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ด้วยวิธีการฝังตัว ไม่ต้องทำหน้าที่ดุลประจุ (charge balancing) ในซีโอไลต์เนื่องจากมีไอออนประจุบวกทำหน้าที่อยู่เดิมแล้ว ดังนั้นการที่ลิแกนด์ (ligand) จะเข้าไปล้อมรอบโลหะโคบอลต์ ให้เกิดเป็นโลหะเชิงซ้อน น่าจะเกิดได้ง่ายขึ้น เนื่องจาก โลหะโคบอลต์ที่ไม่ได้ทำหน้าที่ดุลประจุอันตรกิริยา (interaction) กับซีโอไลต์น้อย ในขณะที่วิธีแลกเปลี่ยนไอออน โลหะโคบอลต์ที่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ทำหน้าที่เป็นไอออนประจุบวก

ซึ่งจะมีอันตรกิริยากับซีไอไลต์ (interaction) มากกว่าวิธีการฝังตัว การเกิดโลหะเชิงซ้อนจึงน่าจะเกิดขึ้นได้ยากกว่า

ซีไอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จึงถูกนำมาเปรียบเทียบกันในกรณี ต่อไปนี้

1. ปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในซีไอไลต์ EMT, BEA-5; BEA-11 จากผลของโครงสร้างที่แตกต่างกันของ EMT และ BEA และจากผลของที่ต่างกันเนื่องจาก Si/Al
2. ปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนและวิธีการฝังตัว



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### ซีโอไลต์คืออะไร

ซีโอไลต์ คือ ประกอบด้วยสารจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) มีโครงสร้างแบบสามมิติ (Three Dimensional Network) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  โดยไอออนบวก (cation) และโมเลกุลของน้ำสามารถแทรกตามช่องว่างภายในโครงสร้างได้

#### ความเป็นมาของซีโอไลต์ (History of zeolites)

ในปี ค.ศ.1756 นักธรณีวิทยาชาวสวีเดนชื่อ นาย Cronsteolt ได้ค้นพบแร่ชนิดใหม่ เขาพบว่ามันสามารถดูดซับน้ำได้ และเมื่อให้ความร้อนแก่แร่ นั้น น้ำสามารถระเหยออกไปได้ เขาจึงตั้งชื่อมันว่า Zeolite ซึ่งมีรากศัพท์มาจากภาษากรีก 2 คำคือ ซีโอ (Zeo) แปลว่า เดือด และไลทอส (Lithos) แปลว่า หิน ซึ่งรวมกันแล้วแปลว่าหินที่เดือดได้ (Boiling Stone)

ในปี ค.ศ. 1858 Eichorn พบว่าซีโอไลต์ซาบาไซท์ (Zeolite Chabazite) สามารถจับกับโลหะ Alkaline และ Alkaline Earth ได้ ซึ่งโลหะนี้สามารถเกิดการแทนที่กับโลหะอีกชนิดหนึ่งได้ ด้วยเหตุนี้ซีโอไลต์จึงมีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) เมื่อนำเอาซีโอไลต์มาวิเคราะห์ พบว่าประกอบด้วยสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีโครงสร้างแบบเปิด (Open structure) เชื่อมต่อกันคล้ายฟองน้ำ ด้วยเหตุนี้จึงอาจทำให้ซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำได้และเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้

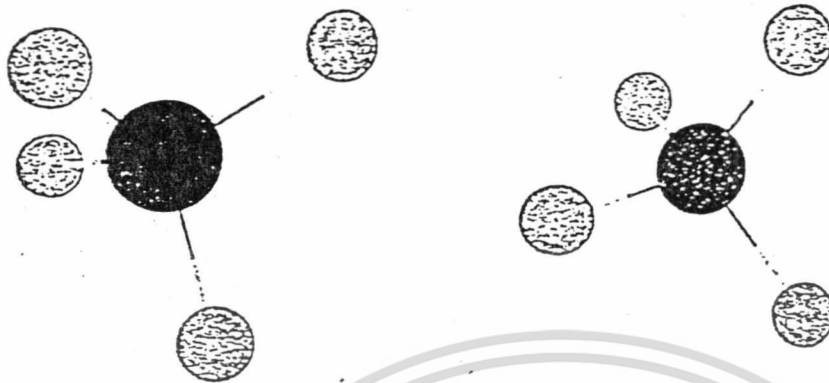
ต่อมาได้มีการใช้ซีโอไลต์ในการเป็นตัวกำจัดความกระด้างของน้ำ (Water Softener) กันอย่างแพร่หลาย จึงมีคนพยายามที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์ แต่ก็ไม่ประสบความสำเร็จมากนัก จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1862 St Claire Daville สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีชื่อว่า Levyne และในปี ค.ศ. 1882 DeSchulten สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีชื่อว่า anacime แต่ก็ไม่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากไม่มีผลงานในการยืนยันผลงานของเขา

ในปี ค.ศ. 1925 Steinhoff พบว่า Charbazite สามารถดูดซับ Ethyl Alcohol, Methyl Alcohol และ Formic Acid แต่ไม่สามารถดูดซับ Acetone, Ether และ Benzene ได้ ต่อมาในปี ค.ศ. 1926 McBain ได้เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Molecular Sieving Effect

จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1930 มีการใช้ซีโอไลต์กันอย่างแพร่หลาย และในปี ค.ศ. 1960 ได้มีการค้นพบคุณสมบัติใหม่ของซีโอไลต์ คือ การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Properties) ทำให้มีการใช้ซีโอไลต์กันมากขึ้น มีสิ่งพิมพ์ที่เกี่ยวกับซีโอไลต์มากกว่า 100 ฉบับต่อ สัปดาห์ จนถึงปัจจุบันก็ยังมีการใช้ซีโอไลต์กันอย่างแพร่หลาย

โครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite Structure)

การจัดเรียงโครงสร้างของซีโอไลต์เริ่มจากมีโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Unit) ที่มีลักษณะเป็นเตทราฮีดรา (tetrahedra) ที่มีออกซิเจน 4 ตัวล้อมรอบดังรูปที่ 4



Tetrahedra of alumina

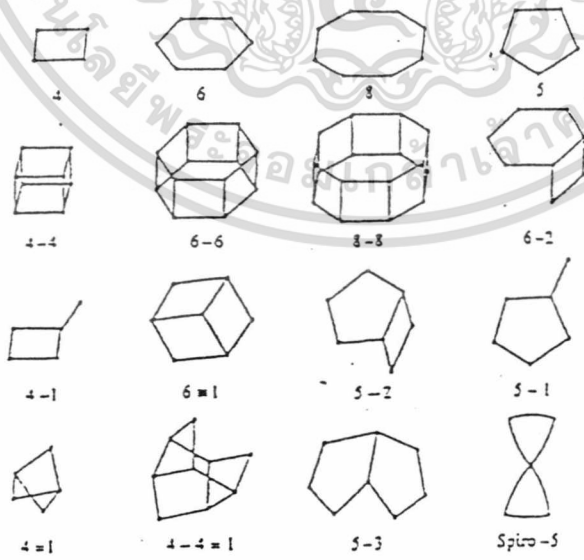
Tetrahedra of silicon

primary unit

primary unit

รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิของหน่วยอะลูมินาและหน่วยซิลิกेट

โครงสร้างปฐมภูมิที่ประกอบด้วยซิลิกอน อลูมิเนียม และออกซิเจน จะทำการเชื่อมต่อกันเป็นเครือข่าย 3 มิติ โดยแต่ละหน่วยของ  $\text{SiO}_4$  จะไม่มีประจุแต่หน่วยของ  $\text{AlO}_4$  มีประจุเป็นลบหนึ่งทำให้ประจุสุทธิของซีโอไลต์เป็นลบหนึ่งโดยมีไอออนบวกของโลหะอัลคาไลนที่อยู่ในโครงสร้างทำหน้าที่ดุลประจุสุทธิให้ซีโอไลต์ การเชื่อมต่อกันเป็นเครือข่าย 3 มิติของโครงสร้างปฐมภูมิจะเกิดการจัดเรียงเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit, SBUs) ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างทุติยภูมิจะเชื่อมต่อกันโดยการสร้างพันธะต่อกันระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยกันเอง เรียกโครงสร้างที่เกิดขึ้นใหม่ว่าโครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary Building Unit หรือ Polyhedra )<sup>3</sup> โครงสร้างตติยภูมินี้ สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน

**ชนิดของซีโอไลต์ (Zeolite Type)**

ชนิดของซีโอไลต์มีหลายชนิดขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างทุติยภูมิ และโครงสร้างตติยภูมิของโครงสร้างซีโอไลต์นั้นๆ ดังตารางที่ 1,2,3,4

ตารางที่ 1 แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit ) แบบ 14,18 และ 20 Membered ring

IUPAC code	Name	Ring
CLO	Cloverite	20
VFI	VPI-5	18
AET	AIPO-8	14

ตารางที่ 2 แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit ) แบบ 12 Membered ring (12SR)

IUPAC code	Name
AFI	AIPO-5
BEA	BEA
FAU	Faujasite

ตารางที่ 3 แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit ) แบบ 10 และ 9 Membered ring (10SR , 9SR )

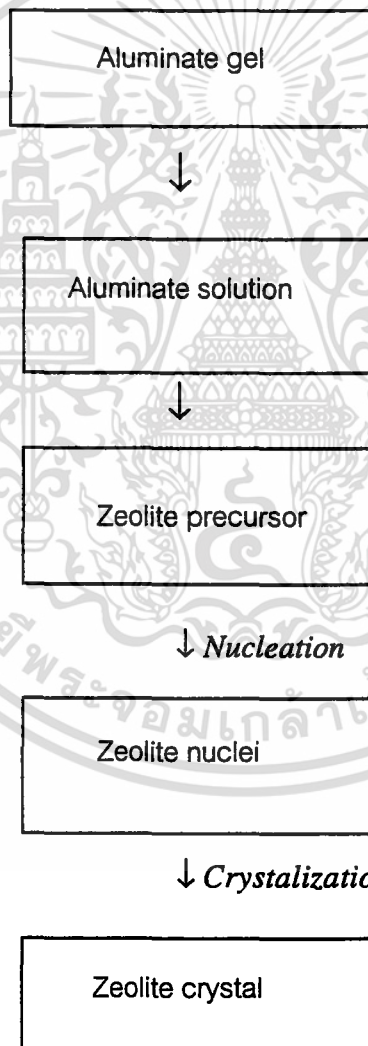
IUPAC code	Name
AEL	AIPO-11
MFI	ZSM - 5
LOV	Lovdarite

ตารางที่ 4 แสดงซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit) แบบ 8 Membered ring (S8R)

IUPAC code	Name
GIS	Gismondine
LEV	Levyne

### การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite Synthesis)

ขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถแสดงโดยแผนภาพง่ายๆดังนี้



## ปัจจัยสำคัญที่มีผลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้ได้ตามลักษณะของโครงสร้างที่ต้องการจะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ต่อไปนี้

### ◆ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา

พบว่าที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำๆ (ต่ำกว่า 5) อัตราการตกผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณอะลูมิเนียม (อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาลดลง) และที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสูงๆ (สูงกว่า 5) อัตราการตกผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกอน (อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเพิ่มขึ้น) นอกจากนี้ยังพบว่าซีโอไลต์ที่โครงสร้างเดียวกันสามารถมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาได้ในช่วงกว้างดัง ตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

Name	Structure	silica / alumina
Alpha	Zeolite A	4 - 6
Ferriorite	Ferriorite	12 - 25
ZSM-20	Faujasite	7 - 10
ZSM-5	ZSM-5	15 - infinity
EU-1	-	100 - 5000
ZSM-23	-	500 - 1500

### ◆ ความเป็นต่าง

การเพิ่มขึ้นของปริมาณไฮดรอกไซด์จะทำให้ซิลิกาละลายออกมาได้ดีซึ่งเป็นผลให้สารละลายที่ได้มีความเข้มข้นสูงมากและทำให้อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาในผลึกซีโอไลต์ลดลง อีกทั้งยังเป็นการเร่งอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และอัตราการเกิดผลึก (Crystalization) ทำให้ได้ผลึกที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ปริมาณของไฮดรอกไซด์ที่ต่างกันจะทำให้เกิดผลึกซีโอไลต์ที่ต่างกัน

### ◆ สารประกอบเทมเพลต (Template compound)

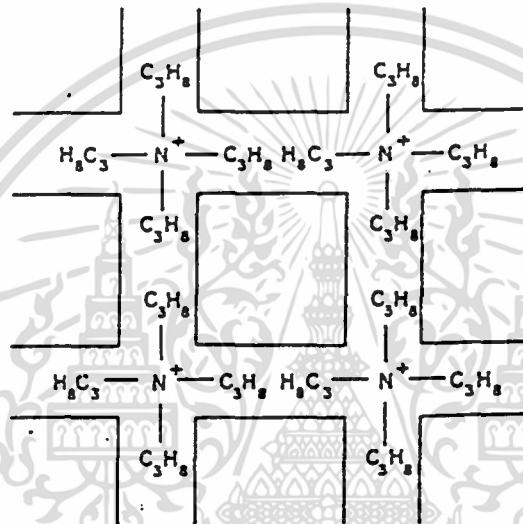
ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์สิ่งที่จะกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ได้โดยตรงคือ สารประกอบเทมเพลต โดยสารประกอบเทมเพลตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด

1. สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ จุดเด่นของสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ คือ เมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ตามต้องการ สามารถทำการเผาให้สารละลายตัวได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

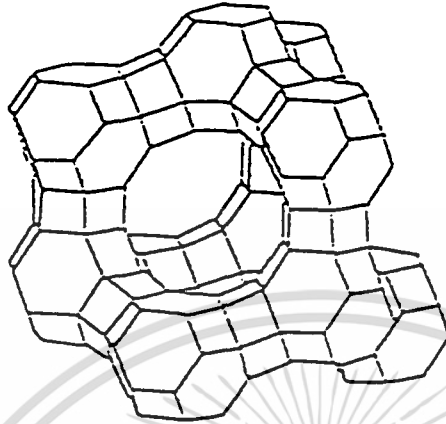
2. สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ จะพบอยู่ในปฏิกิริยาสังเคราะห์อยู่แล้ว เช่น ไอออนของโซเดียม ซึ่งเชื่อว่ามีความสัมพันธ์กับสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์<sup>9</sup>

ขนาดของโพรงจะมีความสัมพันธ์กับสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งการเกิดโพรงของซีโอไลต์จะเกิดโดยการจัดเรียงตัวของซิลิกา อะลูมินา เข้าล้อมรอบสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์และอนินทรีย์ ทำให้ได้รูพรุนของซีโอไลต์ ตามขนาดของสารประกอบเทมเพลตอินทรีย์และอนินทรีย์ตามลำดับ<sup>9</sup> ดังรูปที่ 6

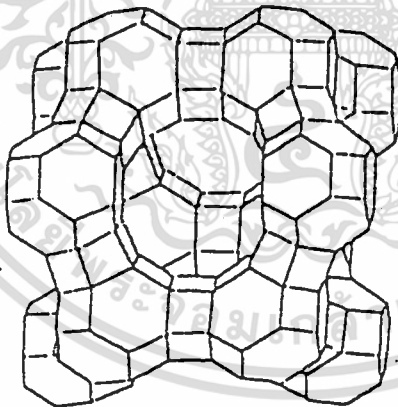


รูปที่ 6 แสดงแบบจำลองการจัดเรียงตัวของ TPA ในการสังเคราะห์ ZSM-5

### ซีโอไลต์ EMT



รูปที่ 7 แสดงโครงร่างผลึกของซีโอไลต์โครงสร้างแบบ Faujasite (Zeolite X และ Y)



รูปที่ 8 แสดงโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ EMT (Zeolite EMT)

ซีโอไลต์ EMT (Elf Mulhouse Two)<sup>3</sup> สังเคราะห์ได้โดยใช้ 18-คราวน์-6 อีเทอร์ เป็น สารประกอบเทมเพลตอินทรีย์ EMT เป็น hexagonal polymorphous ของ FAU แต่แตกต่างกันตรงที่การจัดเรียงตัว ทำให้การจัดตัวของรูพรุน (pore dimension) และการเชื่อมต่อกัน

ของรูพรุน (connectivities) อยู่ในลักษณะแตกต่างกัน ในฟูจาไซโตโพรงขนาดใหญ่ที่สุด เรียกว่า "ซูเปอร์เคจ" ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 Å ในโครงสร้างของ EMT จะมีรูพรุน 2 ชนิดจำนวนเท่า ๆ กัน เรียกว่า "ไฮโปเคจ" และ "ไฮเปอร์เคจ" โดยที่ไฮเปอร์เคจ มีขนาด  $13 \times 13 \times 14$  Å ในขณะที่ ไฮโปเคจมีขนาด  $6.9 \times 13 \times 13$  Å

ปัจจุบันมีซีโอไลต์ชนิดใหม่เกิดขึ้นมากมาย ซึ่งเป็นโครงสร้างผลมของ FAU และ EMT เช่น ZSM-2 และ -3, CSZ-1 และ -6

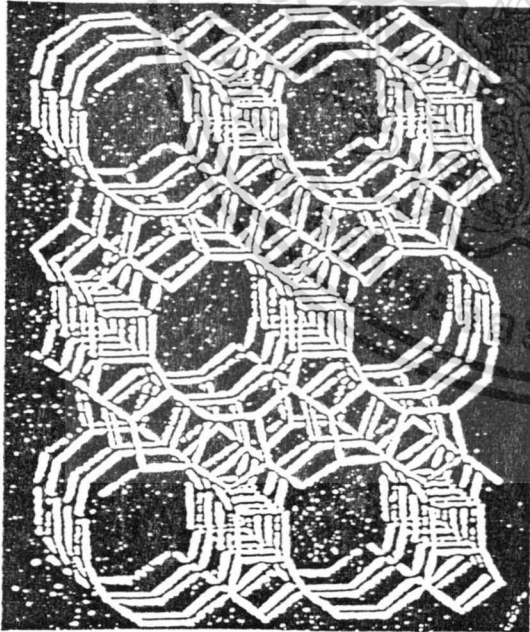
ซีโอไลต์ EMT มีองค์ประกอบในหน่วยเซลล์ (unit cell composition) ดังนี้



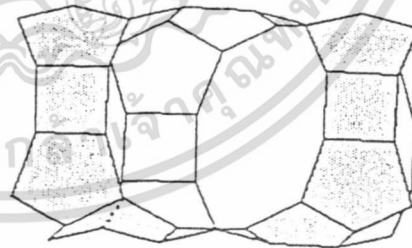
### ซีโอไลต์บีต้า (BEA)

ซีโอไลต์ BEA ถูกเตรียมขึ้นในปี 1976 โดย Wedlinger และคณะ ในช่วงซิลิกาต่ออะลูมินา  $10 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 200$  อย่างไรก็ตาม การตกผลึกของซีโอไลต์ BEA จะเกิดขึ้นได้ไม่ดันทันทีเมื่อมี Si/Al ต่ำกว่า 19 (6 Al อะตอมต่อ 1 unitcell) <sup>6</sup>

ซีโอไลต์ BEA จัดอยู่ในจำพวกซีโอไลต์รูพรุนขนาดใหญ่ (large pore zeolite) คือ มีขนาดของ windows 7-8 Å มี 12-membered rings และมีโครงสร้างแบบ 3 มิติ (three dimensional channel system) มีลักษณะ ดังรูปที่ 9



รูป a

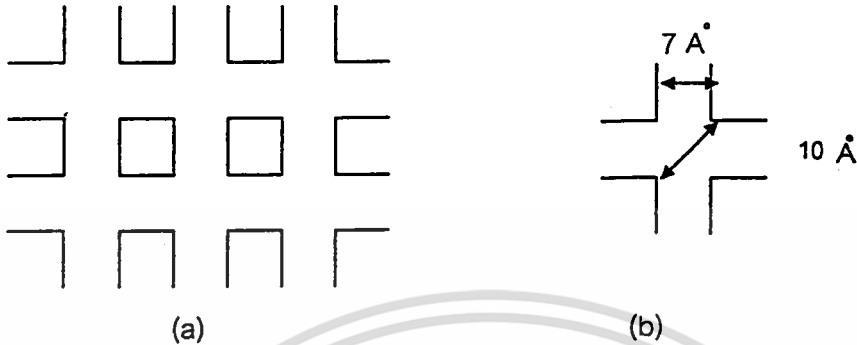


รูป b

รูปที่ 9 รูป a และ b แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA ในมุมมองที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 9 โครงสร้างของซีโอไลต์ BEA ประกอบด้วยท่อ (channel) ขนาดใหญ่ที่มี 12-member ring และท่อขนาดเล็กที่มี 5,4 และ 6-member ring ท่อในโครงสร้างของ BEA มีขนาดสม่ำเสมอและเชื่อมต่อกันตลอดทั้งโครงสร้าง



รูปที่ 10 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA (a) และเส้นผ่านศูนย์กลางของจุดตัดของท่อขนาด 12-member ring (b และ c)

จากรูปที่ 10 จะเห็นว่ามีจุดตัด (intersection) ของท่อในโครงสร้างซีโอไลต์ BEA มาก โดยจุดตัดของท่อขนาด 12-member ring มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 Å ทำให้จุดตัดมีขนาดพื้นที่ (dimension) มากกว่าขนาดของท่อ ซึ่งอาจจะเปรียบเทียบได้กับไฮเปอร์เจจของ EMT ซึ่งเป็นบริเวณที่สารตั้งต้น (reactant) เข้ามาทำปฏิกิริยา

ไอออนประจุบวก (cation) ที่มีในโครงร่างตาข่าย (framework) ของซีโอไลต์ BEA มักจะเป็นไอออนประจุบวกหนึ่ง (monovalent cation) เนื่องจากตำแหน่งของอะลูมิเนียม อยู่ห่างกันมาก และมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณซิลิกาในโครงร่างตาข่าย ทำให้ไอออน

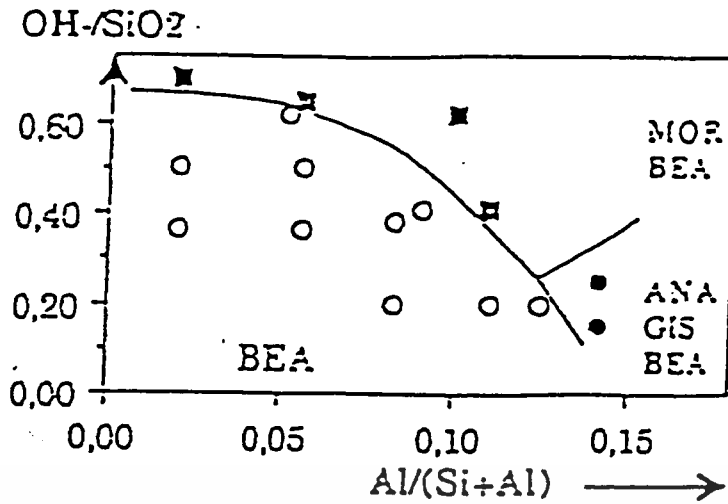
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งาน 15 การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประจุบวกที่สามารถดุลประจุ (charge balancing) ได้มากกว่า 1 ตำแหน่งที่วงเว (site) จะไม่สามารถอยู่ได้ เช่น พวก divalent cation ตัวอย่างเช่น  $Co^{2+}$

ซีโอไลต์ BEA ที่มีไฮโดรเจนทำหน้าที่เป็นไอออนประจุบวก (H-BEA) ประพฤติตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Strong Acid Catalyst) ในปฏิกิริยา เช่น การแตกตัว (cracking) ของพาราฟินและ gas oil  $C_8$  อัลคิลอะโรมาติก ไอโซเมอไรเซชัน (isomerisation) และการสังเคราะห์ methyl tert-butyl ether (MTBE) จาก methanol และ isobutene<sup>5</sup> ซึ่งการสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA ขึ้นมานั้นเตรียมได้ในช่วง Si/Al กว้าง ตั้งแต่ 5-100 การที่จะเตรียมขึ้นมาใช้ในช่วงใดจะพิจารณาถึง สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ

ในการใส่อะลูมิเนียมเพิ่มเข้าไปในโครงสร้างของซีโอไลต์ ตัวแปรที่จะต้องปรับปรุง คือ ปริมาณไอออนประจุบวกอินทรีย์ (organic cation) ต่อ อะลูมิเนียม และชนิดของเทมเพลตอินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็น ส่วนเติมเต็มรูพรุน (pore filling) ในระหว่างการตกผลึกของซีโอไลต์ เทมเพลตที่มีความเหมาะสมกับช่องว่าง (channel) ของ BEA คือ ไอออนประจุบวกเตตระเอทิลแอมโมเนียม (tetraethylammonium cation) โดยจะใช้ 6 โมเลกุลต่อหน่วยเซลล์ ถ้าต้องการให้มีมากกว่า 6 อะลูมิเนียมอะตอมต่อหน่วยเซลล์จะแทนที่ไอออนประจุบวกเตตระเอทิลแอมโมเนียม ด้วยไอออนประจุบวกที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งยังคงรักษาสมดุลประจุอยู่ การแทนที่บางส่วนหรือแทนที่อย่างสมบูรณ์ของสารอินทรีย์ที่เป็นส่วนเติมเต็มรูพรุน (pore filling) จะได้ ซีโอไลต์จำพวกอะลูมิเนียมปริมาณสูงแบบต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น ในซีโอไลต์ Mazzite เตตระเอทิลแอมโมเนียมจะถูกแทนที่ได้้อย่างสมบูรณ์ด้วยไอออนประจุบวกโซเดียม และ ZSM-5 สามารถตกผลึกได้โดยปราศจากไอออนประจุบวกเตตระไพริลแอมโมเนียม<sup>6</sup>

ซีโอไลต์ BEA ที่มี อะลูมิเนียม 6 อะตอมต่อหน่วยเซลล์ สามารถเตรียมได้อย่างง่ายโดยใช้สูตรเจล (gel composition) ทั่ว ๆ ไปสำหรับซีโอไลต์ BEA แต่ถ้าเป็นเจลที่มีปริมาณอะลูมิเนียมมาก ซีโอไลต์ BEA จะต้องมีโซเดียมเพื่อจะสมดุล (balance) ประจุลบของโครงสร้างซีโอไลต์ (net work) ซึ่งโซเดียมที่มีอยู่ในระบบจะทำให้ได้ซีโอไลต์จำพวกอะลูมิเนียมปริมาณสูง (high aluminium zeolites) อื่น ๆ พวก Analcime Mordenite Gismodine ดังนั้นจึงต้องมีการปรับเงื่อนไขต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ให้เหมาะสม เพื่อป้องกันการตกผลึกร่วมกับเฟสอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ



รูปที่ 11 แสดงปริมาณของอะลูมิเนียมของเจล ที่เริ่มตกผลึกร่วมกับเฟสอื่น โดยมีความเป็นเบส (alkalinity) เป็นตัวแปรสำคัญ

จากรูปที่ 11 จะได้ซีโอไลต์ BEA บริสุทธิ์ ซึ่งทำการสังเคราะห์ที่ความเป็นเบสและที่อุณหภูมิต่ำ เททราเอทิลแอมโมเนียมจะสลายตัวได้ในตัวกลางที่เป็นเบสแก่ การสลายตัวที่ช้าลงของไอออนประจุบวกเททราเอทิลแอมโมเนียม จะเกิดขึ้นในความเป็นเบสที่ต่ำลง คือ ต้องสังเคราะห์ BEA ที่สภาวะที่ไม่รุนแรง (mild condition) ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA

	Al / (Si+Al)	TEA / (Si+Al)	Na / (Si+Al)	OH / SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	T(°C)	t(hrs)
a	0.056	0.33	0.08	0.36	9.3	150	48
b	0.083	0.33	0.11	0.38	9.3	150	48
c	0.125	0.37	0.16	0.20	10.0	120	93

### คุณสมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

1. ซีโอไลต์สามารถทนต่อความร้อนแม้อยู่ในสถานะที่เป็นน้ำ
2. ซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นผลึกและมีจุลภาคภายในทำให้มีพื้นที่ผิวมาก
3. ซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการเลือกสารเข้าออกเพื่อทำปฏิกิริยา
4. ซีโอไลต์สามารถช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้เร็วขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำนวนมากในการทำปฏิกิริยา
5. ซีโอไลต์สามารถปรับปรุง ตำแหน่งที่ว่างไว้ได้ (Active site)

### การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์

#### 1. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Zeolite as ion exchange)

ซีโอไลต์มีความสามารถแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกได้ ไอออนที่ต้องการแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกในซีโอไลต์ จะอยู่ในรูปของสารละลาย เช่น



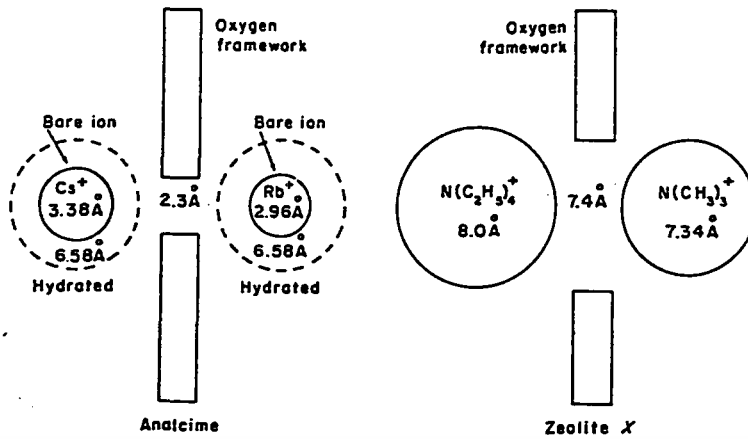
หมายเหตุ S - Solution

Z - Zeolite

#### ปัจจัยที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออน

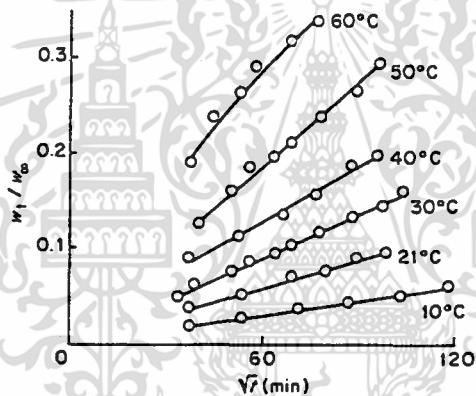
##### 1. ผลของโครงสร้าง (structure) และส่วนประกอบ (composition) ในซีโอไลต์

- ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดรูพรุน (pore size) และขนาดไอออนประจุบวก (cation size) ไอออนประจุบวกทั้งสองที่จะแลกเปลี่ยนกัน ต้องมีขนาดเล็กกว่าช่องทางเข้าของรูพรุน ดังนั้นจะสามารถเคลื่อนที่เข้าออกรูพรุนได้ ดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงแบบจำลองการแลกเปลี่ยนไอออนในซีโอไลต์

- อัตราการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกขึ้นกับอัตราการแพร่ (diffusion rate) ของไอออนที่อุณหภูมิสูงสามารถจะแพร่ได้ดีขึ้น ดังรูปที่ 13

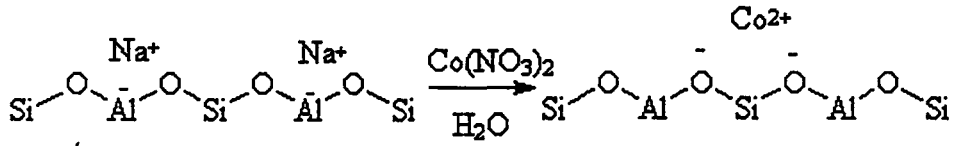


รูปที่ 13 แสดงความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนในซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

- ระยะห่างระหว่างตำแหน่งที่ว่องไวที่เหมาะสม (site proximity)

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก ขึ้นกับขนาดของไอออน และระยะห่างระหว่างตำแหน่งที่ว่องไว ถ้าไอออนขนาดใหญ่แล้วทำหน้าที่เป็นไอออนประจุบวกในซีโอไลต์ที่มีปริมาณตำแหน่งที่ว่องไวมาก ไอออนนั้นจะไม่สามารถอยู่ได้เนื่องจากอยู่ใกล้กันมากเกินไป ดังนั้นควรมีระยะห่างระหว่างตำแหน่งที่ว่องไวที่เหมาะสมกับขนาดของไอออนประจุบวก ซึ่งจะทำให้ไอออนประจุบวกเสถียรภายในรูพรุน ในอีกกรณีหนึ่งคือ การแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนประจุบวกที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง เช่น  $2^+$  หรือ  $3^+$  ซึ่งจะสามารถดุลประจุ (charge balancing) ตำแหน่งที่ว่องไวได้มากกว่าหนึ่งตำแหน่ง สำหรับไอออนประจุบวกมากกว่าหนึ่ง 1 ตัว เช่น ไอออนที่มีประจุ  $2^+$  ซีโอไลต์ที่ไอออนชนิดนี้จะอยู่ได้ คือ

ซีโอไลต์ที่มีปริมาณตำแหน่งที่ว่างไว้มาก หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งว่ามีตำแหน่งที่ว่างใกล้เคียงกัน ทำให้ไอออนประจุ 2<sup>+</sup> สามารถดุลประจุ (charge balancing) ได้ทั่วถึง



2. หลักของ Hard และ Soft ของกรดและเบส

ตารางที่ 7 แสดงความอ่อนและแข็งของกรดและเบส

Acid			Base		
Hard	Borderline	Soft	Hard	Borderline	Soft
H <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	PhNH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> S
Li <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	RSH
Na <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	N <sup>3-</sup>	RS <sup>-</sup>
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Be <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		R <sub>3</sub> As
Ca <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CN <sup>-</sup>
Se <sup>2+</sup>	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup>	ROH		RCN
Mn <sup>2+</sup>	SO <sub>2</sub>	CaCl <sub>3</sub>	RO <sup>-</sup>		CO
Al <sup>3+</sup>	NO <sup>+</sup>	RO <sup>+</sup>	R <sub>2</sub> O		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Cr <sup>3+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	RS <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>		H <sup>-</sup>
Co <sup>3+</sup>	R <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	RSe <sup>+</sup>	RNH <sub>2</sub>		R <sup>-</sup>
As <sup>3+</sup>		Metal Atom			
BF <sub>3</sub>					
Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>					

โครงสร้างซีโอไลต์ (framework) ทั่วไปจะมีความเป็นเบสเนื่องจากอะลูมิเนียมในโครงสร้างทำให้เกิดประจุลบขึ้น จึงจะต้องมีไอออนประจุบวกมาดุลประจุของโครงสร้างซีโอไลต์ (framework) เสมอ โดยโครงสร้างซีโอไลต์ (framework) จะแบ่งความเป็นเบสได้ดังนี้

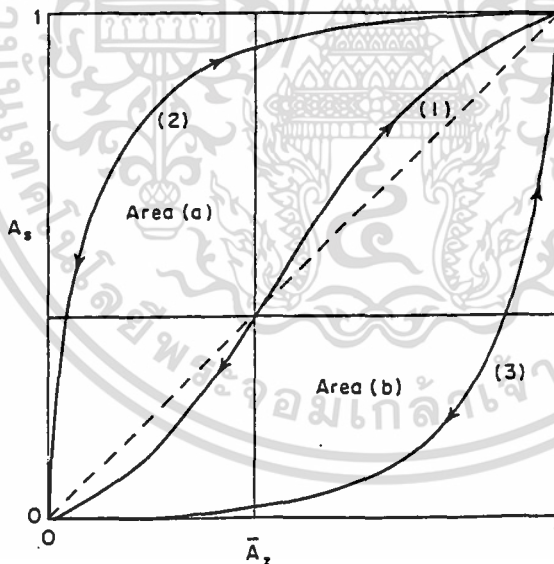
1. ปริมาณอะลูมิเนียมมาก จะมีความเป็นลบมาก ซึ่งก็คือ มีอิเล็กตรอนมาก จัดเป็น hard base
2. ปริมาณอะลูมิเนียมน้อย จะมีความเป็นลบน้อย ซึ่งก็คือ มีอิเล็กตรอนน้อย จัดเป็น soft base

ส่วนไอออนประจุบวก จะแบ่งความเป็นกรดได้ดังนี้

1. ไอออนที่มีขนาดใหญ่ มีความเป็นบวกล็กน้อย จัดเป็น soft acid
2. ไอออนที่มีขนาดเล็ก มีความเป็นบวกมาก จัดเป็น hard acid

### 3. สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange isotherm)

สมดุล (equilibrium) ระหว่างความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก (cation) 2 ชนิด ในซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง ๆ สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 แสดงแผนภาพการแลกเปลี่ยนไอออน

สำหรับไอออนประจุบวก (cation) แต่ละตัว หรือ ระบบ (system) แต่ละระบบจะมี สมดุลเฉพาะของแต่ละตัว ทำให้ทราบว่าต้องมีปริมาณไอออนประจุบวก ในสารละลาย (solution) มากหรือน้อย ดังรูปที่ 14

- (1) เป็นเส้นในอุดมคติ (Ideal) คือมีการแลกเปลี่ยนที่สมดุลกัน ไอออนทั้งสองตัวสามารถแลกเปลี่ยนกันได้
- (2) ไอออนประจุบวกเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ยาก
- (3) ไอออนประจุบวกเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ง่าย

เนื่องจากไอออนบวกในซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกชนิดอื่นๆได้ ดังนั้นจึงสามารถใช้ซีโอไลต์เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนสามารถใช้ได้กับงานหลายประเภทเช่น

◆ **อุตสาหกรรมผงซักฟอก ( Detergency )** ในปัจจุบันมีการใช้ซีโอไลต์ A (NaA ) จำนวนมากกว่า 0.5 ตันต่อปีในอุตสาหกรรมผงซักฟอก ไอออนบวกในซีโอไลต์ A สามารถแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน (  $Ca^{2+}$  ) และแมกนีเซียมไอออน (  $Mg^{2+}$  ) โดยจะแลกเปลี่ยนกับแคลเซียมไอออนมากกว่า ทั้งนี้จะเป็นการช่วยลดแรงตึงผิวของน้ำ

◆ **การกำจัดสารกัมมันตภาพรังสี ( Radioisotope scavenging )** ซีโอไลต์ Clinoptilolite เป็นซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา ( Si/Al ) ค่อนข้างสูงและมีความสามารถในการจับกับซีเซียม เราจึงใช้ซีโอไลต์ Clinoptilolite ในการกำจัดซีเซียมในขยะนิวเคลียร์ นอกจากนี้อาจใส่ซีโอไลต์ Clinoptilolite ในดินเพื่อลดปริมาณซีเซียมที่ต้นไม้ดูดซึมในการระเบิดของโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ Chernobyl และยังใช้ซีโอไลต์ Clinoptilolite เพื่อลดปริมาณสารกัมมันตภาพรังสีด้วย<sup>3</sup>

◆ **การบำบัดน้ำเสีย ( Waste water treatment )** ไอออนบวกในซีโอไลต์ Clinoptilolite สามารถแลกเปลี่ยนกับแอมโมเนียมไอออนในน้ำเสียได้จึงมีการใช้ ซีโอไลต์ในการบำบัดน้ำเสียกันมาก เช่น ในประเทศญี่ปุ่นใช้ซีโอไลต์ในการเพิ่มความสะอาดของน้ำในฟาร์มเลี้ยงปลา เป็นต้น

◆ **การเกษตร ( Agriculture and Horticulture )** ในปัจจุบันมีการใช้ซีโอไลต์เป็นอาหารของสัตว์ เช่น หมู ม้า แกะ เป็นต้นเพื่อควบคุม pH ในตัวสัตว์และควบคุมน้ำหนักตัว นอกจากนี้ยังใช้ซีโอไลต์ผสมลงไปในดินเพื่อเป็นการปรับปรุงดินได้ด้วย

## 2. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับ ( Zeolite as molecular sieve )

เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโพรงที่มักจะมีโมเลกุลของน้ำอยู่ภายใน เมื่อทำการไล่น้ำออกจากโพรงของซีโอไลต์จะทำให้เกิดช่องว่างภายในโพรงของซีโอไลต์มากขึ้น ซึ่งโพรงนี้จะมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลได้มากยิ่งขึ้น จึงทำให้โมเลกุลต่างๆ สามารถเข้า

สู่โพรงได้แต่ขนาดของโมเลกุล ที่จะเข้าสู่โพรงจะถูกกำหนดโดยหน้าตาของโพรงดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 8 แสดงความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์แต่ละชนิด

Crystallographic dimension( Å )	No. of oxygens	Zeolites	Examples of molecules admitted
2.3	6	A , X	H <sub>2</sub> O , NH <sub>3</sub>
3.8	8	Chabazite	He , Ne , Ar , Co <sub>2</sub>
4.1	8	A	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , MeNH <sub>2</sub>
7.4	12	X , Y	Cyclohexane , benzene

จากคุณสมบัติในการดูดซับของซีโอไลต์ ในการศึกษาครั้งนี้ สามารถทำการฝังตัวไอออน (impregnation) เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ ซึ่งซีโอไลต์ต้องผ่านการอบไล่ไอน้ำออกจากรูพรุน ทำให้ซีโอไลต์มีช่องว่างในรูพรุนมากขึ้น โดยนำเกลือของไอออน เช่น โคบอลท์ไนเตรต (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ที่ละลายด้วยน้ำปริมาณเล็กน้อย (เพื่อช่วยให้เกลือของไอออนเคลื่อนผ่านเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ได้สะดวก) มาคลุกกับผงซีโอไลต์ แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง เกลือโคบอลท์บางส่วนจะเข้าไปอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ และบางส่วนเกาะอยู่ที่ผิวภายนอกรูพรุน แต่การฝังตัวของไอออนจะทำขึ้นเพื่อสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานิน ด้วยวิธี ship-in-the-bottle ดังจะกล่าวในตอนต่อไป เมื่อโคบอลท์ถูกลิแกนด์ล้อมรอบ จะเกิดเป็นโลหะเชิงซ้อนติดอยู่ในรูพรุน วิธีการฝังตัวจึงเป็นการนำโลหะโคบอลท์เข้าไปในรูพรุนแบบชั่วคราวเท่านั้น หากไม่เกิดเป็นโลหะเชิงซ้อนเกลือโคบอลท์สามารถล้างออกได้ด้วยน้ำ

นอกจากนี้ สามารถนำซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์ได้ในกรณีต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับโมเลกุลที่จะถูกซีโอไลต์ดูดซับ

◆ *Drying agent* เช่นในการผลิตตู้เย็นจะใช้ซีโอไลต์ในการทำให้สารทำความเย็นประเภทฮาโลคาร์บอน (Halocarbon) แห้ง

◆ *Gas purification* โดยทำการไล่สารปนเปื้อนออกจากก๊าซ เช่น การกำจัด ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ออกจาก LPG และใช้ในการบำบัดอากาศให้บริสุทธิ์โดยซีโอไลต์จะจับกับไฮโปรท ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์

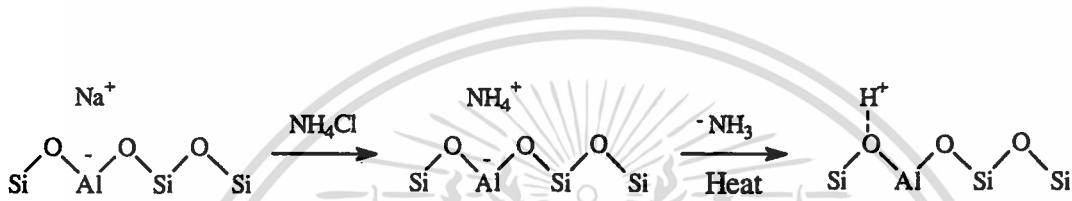
◆ *Gas separation* โดยทำการแยกก๊าซที่ผสมกันอยู่ เช่น การใช้ซีโอไลต์ A (5A) แยก n-alkane จาก i-alkane

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
23  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolites as catalysts)

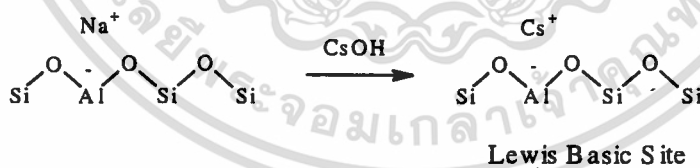
มีการใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 30 ปีมาแล้วทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์มีความเสถียรสูงมีพื้นที่ผิวมากและมีโพรงขนาดต่างๆที่แน่นอน ขึ้นกับชนิดของซีโอไลต์จึงทำให้มีคุณสมบัติในการเลือกสารเข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแบ่งตามลักษณะของตำแหน่งที่่วงไวต่ออาการเกิดปฏิกิริยา คือ

◆ **ตำแหน่งกรด (Acid site)** การทำให้เกิดตำแหน่งกรดสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนกับแอมโมเนียมไอออน (Ammonium ion exchange) และให้ความร้อนเพื่อสลาย  $\text{NH}_3$



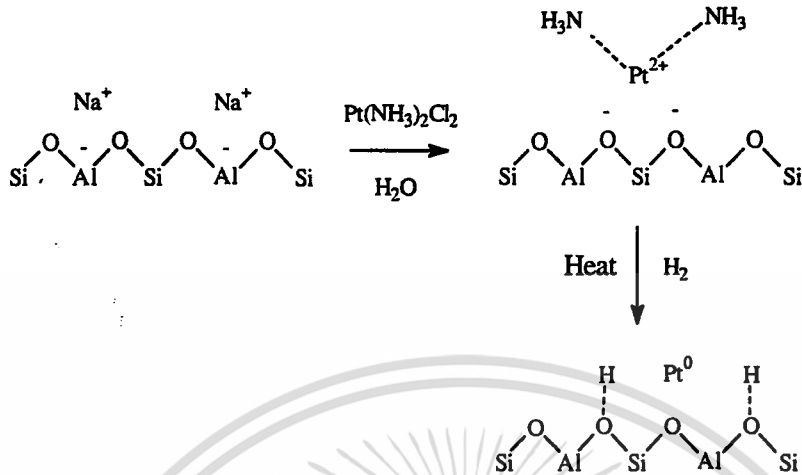
รูปที่ 15 แสดงการเกิดตำแหน่งกรดของซีโอไลต์

◆ **ตำแหน่งเบส (Basic site)** เกิดขึ้นในซีโอไลต์ที่มีปริมาณของอะลูมิเนียมอยู่มาก หรือมีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำๆ การที่มีปริมาณของอะลูมินาอยู่มาก จะทำให้ที่โครงสร้างของซีโอไลต์มีความเป็นลบมาก เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยไอออนบวกที่มีความเป็น Soft acid จะได้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่่วงไวต่อปฏิกิริยาเป็นลิวอิสเบส



รูปที่ 16 แสดงการเกิดตำแหน่งเบสของซีโอไลต์

◆ **ตำแหน่งโลหะ (Transition & metal site)** เป็นซีโอไลต์ที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งจะมีการประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น การใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) จะใช้ซีโอไลต์ X หรือ Y ที่มีโคบอลต์ โมลิบดีนัม และ นิกเกิลเป็นตำแหน่งที่่วงไวต่อปฏิกิริยา



รูปที่ 17 แสดงการเกิดตำแหน่งโลหะของซีโอไลต์

การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีมากมายดัง ตารางที่ 9  
 ตารางที่ 9 แสดงการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

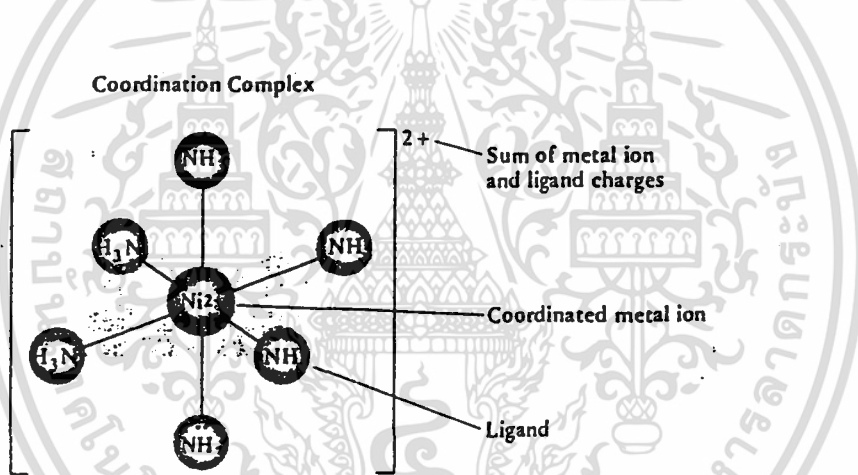
Process	Catalyst
Catalytic cracking	USY(Ultrastable Y)
Hydrocracking	Y , Mordenite
Select reforming	Ni-Erionite
Dewaxing	ZSM-5 , ZSM-23
Benzene alkylation	ZSM-5 , REY
Xylene isomerisation	ZSM-5
No <sub>x</sub> reduction	H-Mordenite
LPG to aromatic	Ga-ZSM-5
Hydroisomerisation	Pt-Mordenite

**การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุทรานสิชัน**

ธาตุทรานสิชันสามารถสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent) กับกลุ่มของโมเลกุลหรือไอออนเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน (complex ion) ที่สามารถจับกับไอออนหรือไอออนเชิงซ้อนอื่นที่มีประจุตรงกันข้ามได้ เกิดเป็นโมเลกุลของเกลือเชิงซ้อนที่เรียกว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compounds) หรือสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน (coordination complex) หรือ โลหะเชิงซ้อน (metal complex)

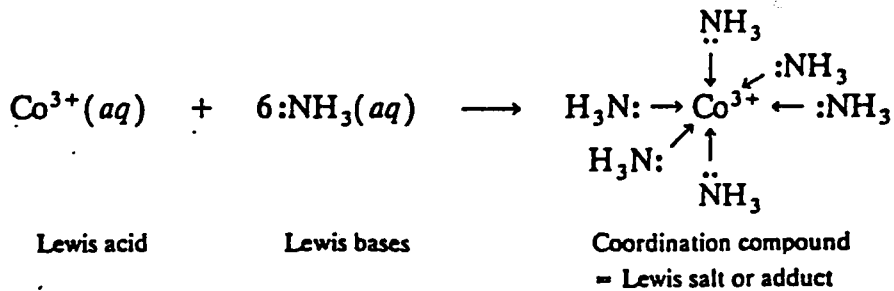
โมเลกุลหรือไอออนที่ล้อมรอบไอออนของโลหะที่อยู่ตรงกลาง (central metal ion) เรียกว่าลิแกนด์ (ligands ซึ่งเป็นคำกริยาที่มีรากศัพท์มาจากภาษาลาตินว่า "ligare" หมายถึง เพื่อจับหรือเพื่อยึด) เรียกว่าอะตอมที่อยู่ในโมเลกุลหรือไอออนของลิแกนด์ที่ยึดโดยตรงกับไอออนของโลหะว่าอะตอมจ่าย (donor atom) และเรียกจำนวนรวมของอะตอมจ่ายว่าเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) ของโลหะ<sup>1</sup>

ตัวอย่างของสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชันแสดงในรูปที่ 18



รูปที่ 18 แสดงส่วนประกอบพื้นฐานของสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน

การเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชัน จะเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรด-เบส ตามนิยามของลิวอิส โดยลิแกนด์จะประพฤติตัวเป็นเบส (ตัวจ่ายอิเล็กตรอนคู่, electron-pair donor) และโลหะไอออนจะประพฤติตัวเป็นกรด (ตัวรับอิเล็กตรอนคู่, electron pair acceptor) สารประกอบที่เป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาระหว่างกรด-เบสตามนิยามของ ลิวอิส มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าแอดดักต์ (adduct) ดังแสดงในตัวอย่างต่อไปนี้



อย่างไรก็ตามโลหะไอออนในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ในบางครั้ง (เป็นส่วนน้อย) อาจไม่ใช่ธาตุทรานสิชันก็ได้

นอกจากโมเลกุลที่เป็นกลางแล้ว สารประกอบโคออร์ดิเนชันอาจอยู่ในรูปของไอออนเชิงซ้อนที่เป็นบวกหรือลบก็ได้ เช่น  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  เกิดจากไอออนเชิงซ้อนของ  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  กับคลอไรด์ไอออน (Cl<sup>-</sup>) 2 ไอออน และ  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ซึ่งเกิดจากโพแทสเซียมไอออน (K<sup>+</sup>) 3 ไอออน กับไอออนเชิงซ้อนที่เป็นลบของ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

โดยทั่วไปโลหะไอออนในสารเชิงซ้อนมักมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 4 กับ 6 แต่ก็สามารถมีค่าอื่นที่มากหรือน้อยกว่านี้ได้อีก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาด ประจุ และโครงแบบอิเล็กตรอนของโลหะไอออน ตลอดจนขนาดและรูปร่างของลิแกนด์ด้วย ดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 แสดงสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันต่างๆ กัน

Coordination Number	Complex
2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

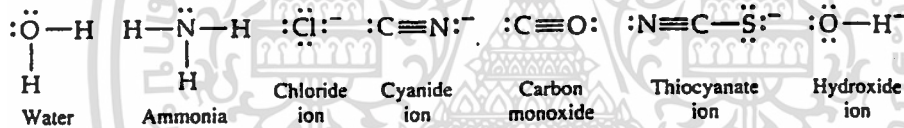
### 1.1 ลิแกนด์ (Ligands)

ดังได้กล่าวแล้วว่าลิแกนด์เป็นเบสตามนิยามของลิวอิส ซึ่งต้องมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอย่างน้อย 1 คู่ เพื่อใช้ในการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ กับโลหะไอออน โดยทั่วไปจะแบ่งลิแกนด์ออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่

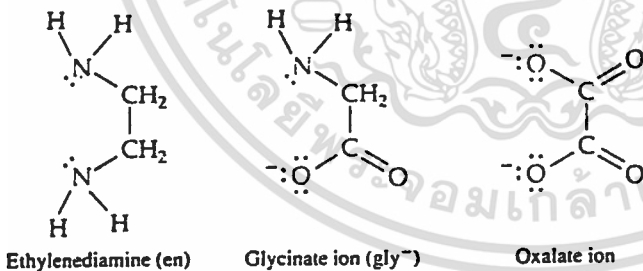
1.1.1 มอนอดেন্টเทต (monodentate) หมายถึง ลิแกนด์ที่มีอะตอมจ่ายเพียงอะตอมเดียว เช่น น้ำ ( $H_2O$ ) แอมโมเนีย ( $NH_3$ ) และคลอไรด์ไอออน ( $Cl^-$ ) ทั้งนี้เพราะมอนอดেন্টเทตมีความหมายว่า ฟันซี่เดียว (one-tooth)

1.1.2 พอลิเด็นเทต (polydentate) หมายถึง ลิแกนด์ที่มีจำนวนอะตอมจ่ายมากกว่าหนึ่ง พอลิเด็นเทตมีความหมายว่า ฟันหลายซี่ (many-teeth) เช่น เอทิลีนไดเอมีน ( $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , ใช้ตัวย่อว่า en) มีไนโตรเจนที่เป็นอะตอมจ่ายอยู่ 2 อะตอม จึงเรียกว่าเป็นไบเด็นเทตลิแกนด์ (bidentate) เอธิลีนเตตราอะซิเตตไอออน ( $EDTA^{4-}$ ) เป็นลิแกนด์ที่เรียกว่าเฮกซะเด็นเทตลิแกนด์ เนื่องจากมีไนโคซเตรเจน 2 อะตอม และออกซิเจนอีก 4 อะตอม ในโมเลกุลเป็นอะตอมจ่าย ตัวอย่างของลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 19 และ ตารางที่ 11

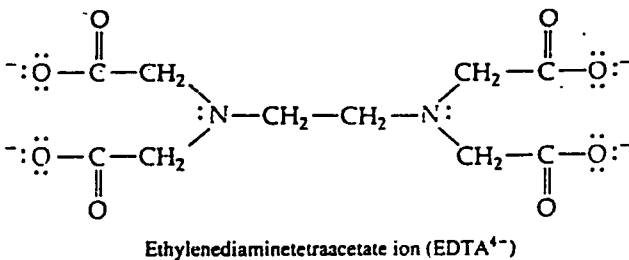
Monodentate ligands:



Bidentate ligands:



Hexadentate ligands:

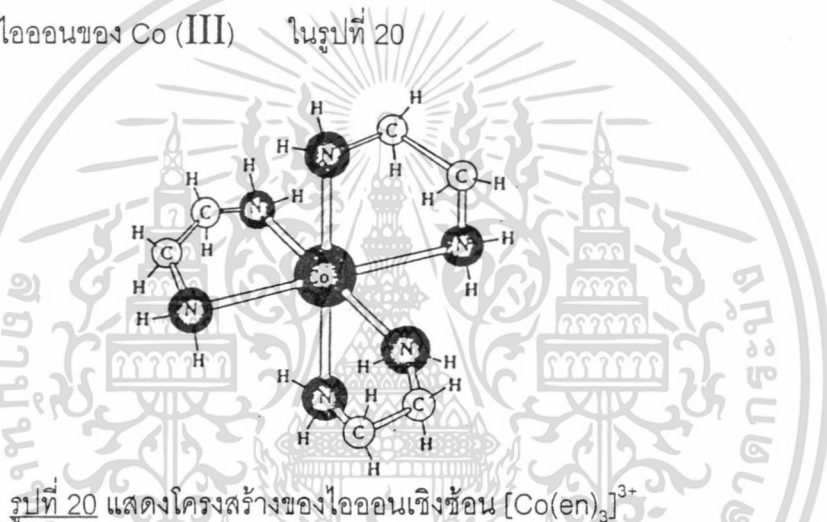


รูปที่ 19 แสดงตัวอย่างโครงสร้างของลิแกนด์ที่พบได้ทั่วไป



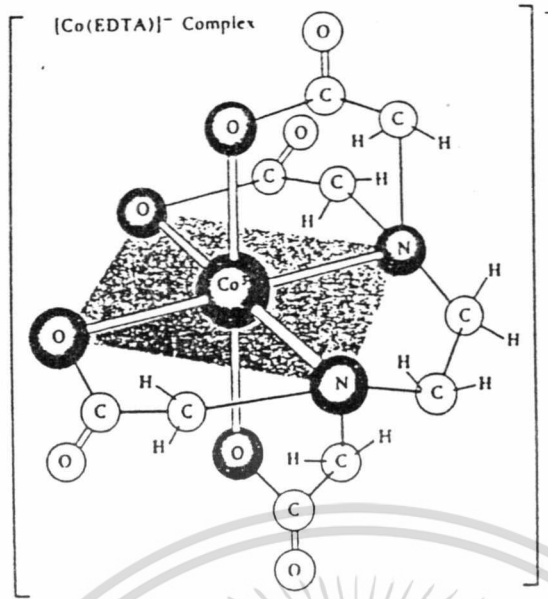
จากตารางที่ 11 แอมไบเดนเทลิแกนด (ambidentate ligand) หมายถึง มอนอเดนเทลิแกนด ที่สามารถใช้อะตอมได้มากกว่า 1 ชนิด ในการจับกับโลหะไอออน ตัวอย่างของลิแกนดประเภทนี้ ได้แก่  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  เช่น กรณีของ  $\text{NO}_2^-$  บางครั้งอาจใช้ ไนโตรเจน และบางครั้งอาจใช้ออกซิเจน (อย่างใดอย่างหนึ่ง)

ในบางครั้งอาจเรียกพอลิเดนเทลิแกนดว่าตัวกระทำคีเลตติง (Chelating agent) Chelate มีรากศัพท์มาจากภาษากรีกว่า "chele" แปลว่า กรงเล็บ หรือกำมปู ทั้งนี้เนื่องจากพอลิเดนเทลิแกนดเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มักมี 5-6 อะตอม เป็น ลิแกนดที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ เมื่อจับกับโลหะจะมีลักษณะคล้ายการโอบจับ หรือหนีบของกำมปูเกิดลักษณะที่เป็นวง เรียกว่าวงคีเลต (chelating ring) มีความเสถียรสูง เรียกสารหรือไอออนเชิงซ้อนแบบนี้ว่า สารคีเลต หรือ โลหะคีเลต (metal chelate) ตัวอย่างเช่น การจับของเอทิลีนไดเอมีนกับไอออนของ  $\text{Co}(\text{III})$  ในรูปที่ 20

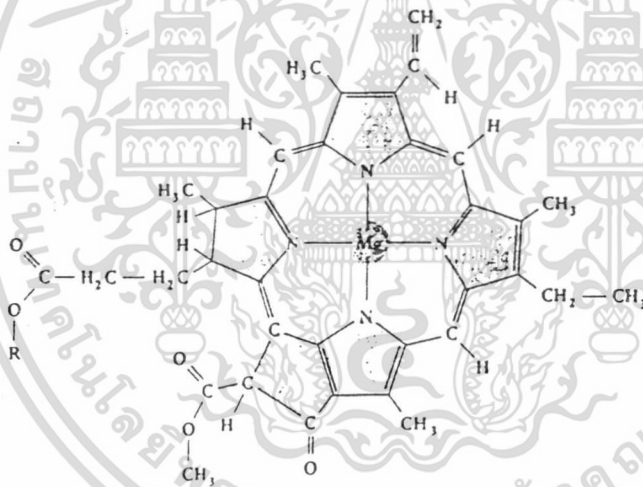


จากรูปที่ 20 จะเห็นได้ว่าในไอออนเชิงซ้อนของ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  จะเกิดวงคีเลตแบบห้าเหลี่ยม 3 วง  $\text{EDTA}^{4-}$  เป็นคีเลตติงลิแกนดที่ดี เพราะมีอะตอมจ่ายหลายอะตอม เมื่อโอบจับโลหะไอออนจะได้ไอออนเชิงซ้อน หรือโมเลกุลที่มีความเสถียรสูง จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ มากมาย ตัวอย่างของไอออนเชิงซ้อนที่มี  $\text{EDTA}^{4-}$  เป็นลิแกนดแสดงในรูป 21

นอกจากตัวอย่างดังกล่าวแล้ว ลักษณะของการคีเลตที่คล้ายกันนี้ก็ยังมีอยู่ในสิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ด้วยเช่นกัน เช่น ในโมเลกุลของคลอโรฟิลล์ (chlorophyll) จะมีโมเลกุลที่เป็นคีเลตติงลิแกนดจับอยู่กับ  $\text{Mg}^{2+}$  ดังแสดงในรูป 22



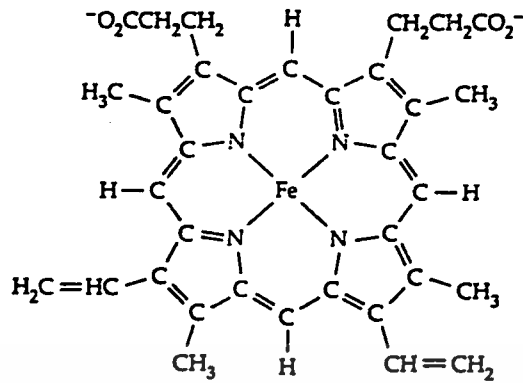
รูปที่ 21 แสดงโครงสร้างของ  $[CoEDTA]^-$



รูปที่ 22 แสดงโมเลกุลของคลอโรฟิลล์

เหล็ก (Fe) อยู่ในรูปของสารประกอบที่เรียกว่าฮีม (Heme) ซึ่งรวมตัวกับโปรตีนเป็น ฮีโมโกลบิน (Hemoglobin) ฮีโมโกลบินเป็นโปรตีนที่ทำหน้าที่ขนส่งออกซิเจนไปตามเส้นเลือด ไปให้เซลล์ต่าง ๆ ของสัตว์ที่มีกระดูกสันหลัง โดยเหล็กในหมู่อีมเป็นตัวจับกับออกซิเจน เนื่องจากหมู่อีมมีสีแดง จึงทำให้เลือดมีสีแดง ถ้าขาดธาตุเหล็กจะเป็นโรคโลหิตจาง ในฮีโมโกลบิน จะมีคิเลตดิงลิแกนดขนาดใหญ่ที่โอบจับ Fe ที่เป็นอะตอมกลางไว้ ดังแสดงในรูปที่ 26

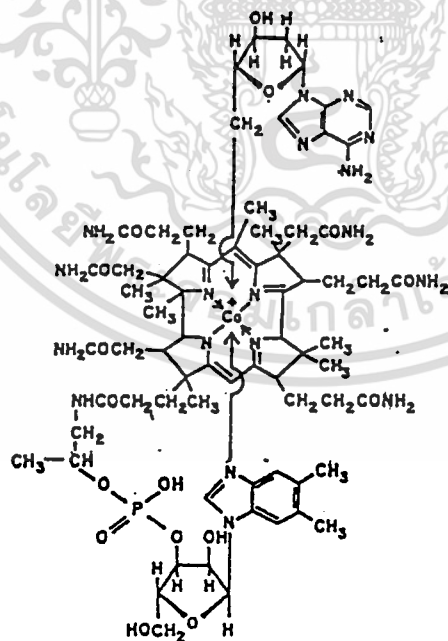
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งาน<sup>3</sup>เพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Heme — an O<sub>2</sub> molecule binds to the central iron atom.

รูปที่ 23 แสดงรูปร่างโมเลกุลของฮีโมโกลบิน

วิตามินบี 12 ดังรูปที่ 24 ซึ่งช่วยในการสร้างเม็ดเลือดแดงในไขกระดูก (Bone marrow) ช่วยเสริมสร้างความเจริญเติบโตของร่างกาย ถ้าร่างกายขาดวิตามินบี 12 จะเป็นโรคโลหิตจาง



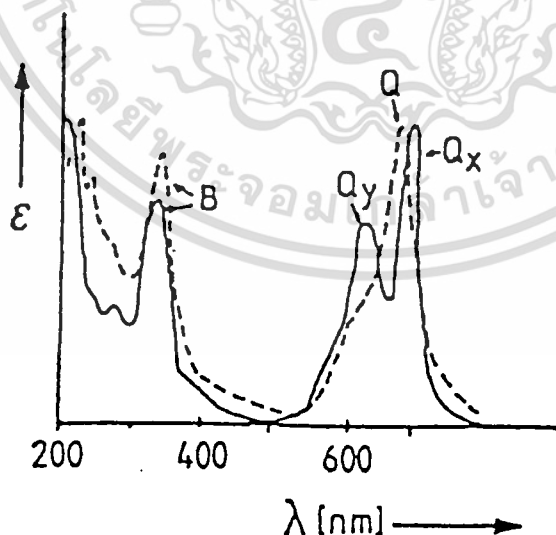
รูปที่ 24 โครงสร้างวิตามินบี 12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีของโมโนเดนเทลิแกนด์นั้น บางโมเลกุลอาจมีอะตอมกลางที่สามารถเป็นอะตอมจ่ายมากกว่า 1 อะตอม แต่เนื่องจากโมเลกุลมีขนาดเล็กทำให้ไม่สามารถโอบจับได้ จึงใช้เพียงอะตอมเดียวเป็นตัวจ่าย เช่น C ใน  $C \equiv O$  เป็นต้น

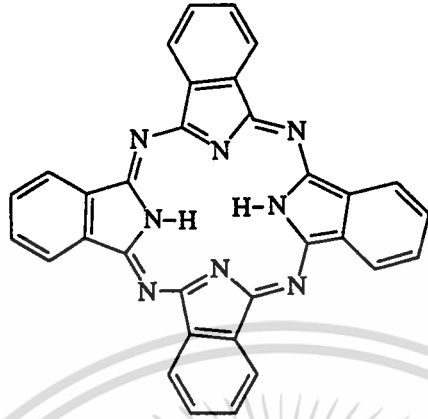
สำหรับการศึกษาคั้งนี้ได้ทำการสังเคราะห์โลหะคีเลต (metal chelate) โคบอลท์พทาโลไซยานิน (Cobaltphthalocyanine) ในรูปของซีโอไลต์ โดยการเลียนแบบโลหะคีเลตในสิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ เช่น โมเลกุลคลอโรฟิลล์, โมเลกุลฮีโมโกลบิน ดังรูปข้างต้น โดยโมเลกุลเหล่านี้มีความสามารถในการส่งผ่านออกซิเจนได้ดี เนื่องจากมีความเสถียรสูง มีลิแกนด์ที่เป็นคีเลตดีลิแกนด์ที่ดี เพราะมีอะตอมจ่ายหลายอะตอม โลหะทรานสิชันที่เป็นอะตอมกลางได้รับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์

พทาโลไซยานิน (phthalocyanine) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1928 ในอุตสาหกรรมการผลิตพทาไลไมด์ (phthalimide) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสีน้ำเงินสวยสดใส และสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชัน ให้สีในโทนสีน้ำเงินถึงสีเขียว มีเสถียรภาพทางเคมีที่ดีเยี่ยม เช่น สารประกอบเหล็กพทาโลไซยานิน (Iron phthalocyanine) ในตัวทำละลายอินทรีย์ พทาโลไซยานินจะมีการดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 660 nm ส่วนคอปเปอร์พทาโลไซยานิน (CuPc) จะมีการดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 648 และ 661 nm ตามลำดับโดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสง<sup>13</sup> ของคอปเปอร์พทาโลไซยานินและพทาโลไซยานินอิสระแสดงในรูปที่ 25

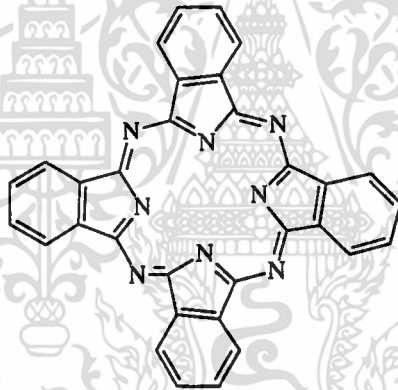


รูปที่ 25 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของคอปเปอร์พทาโลไซยานิน (เส้นประ) และพทาโลไซยานินอิสระ (เส้นทึบ)

โดยทั่วไปสารประกอบพทาโลไซยานินจะมีโครงสร้างได้ 2 รูปแบบคือ ไฮโดรพทาโลไซยานิน (hydrophthalocyanine) และ ดีไฮโดรพทาโลไซยานิน (dehydrophthalocyanine) ดังแสดงในรูปที่ 26 และรูปที่ 27 ตามลำดับ



รูปที่ 26 แสดงโครงสร้างของไฮโดรพทาโลไซยานิน



รูปที่ 27 แสดงโครงสร้างของดีไฮโดรพทาโลไซยานิน

จากรูปที่ 26 และรูปที่ 27 จะเห็นว่าโมเลกุลมีลักษณะแบนราบ ลิแกนด์ของโลหะ  
เชิงซ้อนนี้เป็นลิแกนด์ที่ดีมาก นอกจากจะมีอะตอมจ่ายหลายอะตอมแล้ว ยังมีวงแหวน  
เบนซีนช่วยส่งอิเล็กตรอนให้กับอะตอมจ่ายด้วย

## การแฝงตัว (Encapsulation) ของโลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์

ปัจจุบันมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมาใหม่ เพื่อให้มีความเฉพาะเจาะจง (selectivity) ต่อการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (reactant) ให้เป็นผลิตภัณฑ์ (product) ที่ต้องการ ในสิ่งมีชีวิตเอนไซม์ (enzyme) ทำหน้าที่เปลี่ยนจากสารตั้งต้น (substrate) ไปเป็นผลิตภัณฑ์ (product) ได้โดยมีความจำเพาะเจาะจงอย่างมาก ปราศจากของเสียและพลังงานเหลือทิ้ง (wasting reagent and energy) เอนไซม์เป็นโปรตีนที่มีโครงสร้างที่แน่นอนและซับซ้อน มีโลหะเชิงซ้อน (metal complex) ในเอนไซม์เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active center) โดยจะให้รูปร่างที่แน่นอนต่อช่องว่างภายในเอนไซม์ ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงในรูปร่าง (shape selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามที่จะเลียนแบบ เอนไซม์โดยการทดลองทำแฝงตัวโลหะเชิงซ้อนเข้าไปในของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (porous solid) เหมือนเอนไซม์ แต่ยังไม่มียุทธวิธีที่ควร เนื่องจากของแข็งที่มีรูพรุนเหล่านี้ไม่มีโครงสร้างที่แน่นอน ต่อมามีการทดลองในซีโอไลต์ ซึ่งประสบผลสำเร็จอย่างมาก เนื่องจาก ซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย (network) และรูพรุนขนาดแน่นอน เหมือนกันทั้งโครงร่าง ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงเอนไซม์มากที่สุด<sup>4</sup>

การแฝงตัวของโลหะเชิงซ้อนทรานสิชัน (transition-metal complex) เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ มี 3 วิธี

1. สังเคราะห์ซีโอไลต์ล้อมรอบโลหะเชิงซ้อน
2. ทำการแพร่ (diffuse) โลหะเชิงซ้อนที่มีความสามารถยืดหยุ่น (flexible) ได้ เข้าไปในโพรง (cage) ของซีโอไลต์
3. ทำการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ระหว่างไอออนประจุบวกในซีโอไลต์ กับไอออนของโลหะ (metal ion) แล้วแพร่ (diffuse) ลิแกนด์เข้าไปใน cage ของ ซีโอไลต์ เพื่อเกิดสารเชิงซ้อน (complex) ภายในซีโอไลต์ เรียกวิธีนี้ว่า "ship-in-the-bottle" ซึ่งโลหะเชิงซ้อนจะมีขนาดใหญ่กว่าหน้าตาของซีโอไลต์ จึงติดอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ (physically trapped) ทำให้รูพรุนของซีโอไลต์มีความจำเพาะเจาะจงในรูปร่างเกิดขึ้นเนื่องจากขนาดและรูปร่างของโลหะเชิงซ้อน เป็นตัวกำหนดขนาดและรูปร่างของช่องว่างในรูพรุน เช่น การเกิดโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์ EMT โดยทำการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะโคบอลต์ (II) กับไอออนประจุบวกในซีโอไลต์ EMT แล้วแพร่ 1,2-ไดไซยาโนเบนซีน (1,2-dicyanobenzene) ซึ่งทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ โดยมีขนาดเล็กกว่าหน้าตาของซีโอไลต์ EMT และจะเกิดสาร

เชิงซ้อนกับโลหะโคบอลต์ (II) มีชื่อว่า “โคบอลต์พทาโลไซยานิน” อยู่ในลักษณะบิดตัว (distort shape) ซึ่งถ้าอยู่นอกซีโอไลต์โลหะเชิงซ้อนชนิดนี้จะมีลักษณะเป็นโมเลกุลแบนราบ (planar molecule)

ซีโอไลต์ที่มีโลหะเชิงซ้อนแฝงตัวอยู่มีข้อดีดังนี้

1. ให้ผลิตภัณฑ์ปริมาณสูง (high productivity) เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) โดยซีโอไลต์เป็นของแข็ง แต่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นของไหล ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย
2. มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง (high activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งก็คือโลหะเชิงซ้อนในรูพรุนของซีโอไลต์ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีซีโอไลต์ทำหน้าที่เป็นปฏิกรณ์ (reactor)



### บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย

#### ขั้นตอนการวิจัย

1. การแลกเปลี่ยนไอออนจาก เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr) เป็นเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เพื่อใช้เป็นเทมเพลต (template) สำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์

2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ EMT (Si/Al = 4.5)

3. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA-11 (Si/Al = 11)

4. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA-5 (Si/Al = 5)

5. ตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Powder Diffraction)

6. ตรวจสอบพื้นผิว รูปร่างผลึก ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

7. นำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดไปเผาไล่ (calcine) เทมเพลตที่อยู่ในรูพรุน และตรวจสอบโครงสร้างอีกครั้ง ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Powder Diffraction)

8. ตรวจสอบหาปริมาณ Si/Al ของซีโอไลต์แต่ละชนิด และปริมาณโลหะโคบอลต์ (Co) ที่ถูกแลกเปลี่ยนเข้าไป ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซน (XRF)

9. บรรจุโลหะโคบอลต์ (II) ไอออนเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ โดยมีวิธีบรรจุ 2 วิธี

9.1. วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) กับซีโอไลต์ และตรวจสอบปริมาณโคบอลต์ไอออนที่แลกเปลี่ยนเข้าไป ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

9.2. วิธีการฝังตัว (impregnation) ของโลหะไอออน

10. การสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานิน (CoPc) ในซีโอไลต์ โดยวิธี ship-in-the-bottle แล้วทำการสกัดโลหะเชิงซ้อนที่เกาะอยู่ภายนอกรูพรุนด้วยชุดสกัดซอกเลต (Soxhlet Extraction)

11. ทำการถ่ายภาพพื้นผิวของซีโอไลต์ก่อนและหลังจากสกัด เพื่อดูว่าได้สกัดโลหะเชิงซ้อนที่เกาะอยู่ภายนอกรูพรุนออกหมดหรือไม่ ด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

12. ตรวจสอบซีโอไลต์ที่ถูกรับปรุง (modified) แล้วด้วย

- เทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)
- เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)
- เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UVVIS)

1. สารเคมี

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
2. น้ำปราศจากไอออน
3. อะลูมิเนียมเอทอกไซด์ ( $Al(OC_2H_5)_3$ )
4. 18-คราวน์-6
5. สารแขวนลอยซิลิกา (Ludox)
6. ละอองซิลิกา (Fumed Silica)
7. โซเดียมอลูมิเนต (Sodium Aluminate)
8. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)
9. เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr)
10. ไดไซยาโนเบนซีน (Dicyanobenzene)
11. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)
12. โคบอลต์ไนเตรต ( $Co(NO_3)_3$ )
13. โคบอลท์อะซิเตต ( $Co(CO_2CH_3)_2$ )
14. อะซีโตน (Acetone)
15. ไพริดีน (Pyridine)
16. กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ )
17. กรดไฮโดรฟลูออริก (HF)
18. โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr)

## 2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ปีกเกอร์พลาสติก
2. ซ้อนตักสาร
3. เครื่องชั่ง
4. แท่นแม่เหล็กให้ความร้อน (Hot plate)
5. แท่งคนแม่เหล็ก
6. ตู้อบ
7. พาราฟิล์ม
8. กระจกครอบเบอร์42
9. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
10. ขวดซักล้างพลาสติก
11. บิวเจอร์พลาสติก
12. บีกเกอร์
13. แท่งคนพลาสติก
14. กระจกนาฬิกา
15. เดสซิเคเตอร์
16. เตาเผา
17. คอลัมน์
18. โยแก้ว
19. ขวดพลาสติก
20. ชุดอัดเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์
21. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
22. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
23. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)
24. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี (AAS)
25. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)
26. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UVVIS)

### 3. การทดลอง

#### 3.1 การเตรียมเทมเพลตอินทรีย์ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไฮโอไลต์ BEA

##### 3.1.1 การเตรียมคอลัมน์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน

- ◆ นำเรซินแอมเบอร์ไรต์ ไออาร์เอ 400 (Amberite IRA 400) แซในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 10 นาที
- ◆ นำเรซินที่ได้ไปแชในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 วัน
- ◆ ทำการล้างเรซินที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง ( ค่าความเป็นกรด-เบส = 7 )
- ◆ กรองเรซินด้วยชุดกรองลดความดัน
- ◆ ชั่งน้ำหนักเรซินที่แน่นอน บรรจุเรซินลงในคอลัมน์ที่เตรียมไว้ โดยแชเรซินในน้ำปราศจากไอออน

##### 3.1.2 การหาความจุ (capacity) ของเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออน

- ◆ นำเรซินมาแชด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 วัน และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง
- ◆ กรองเรซินที่ได้โดยใช้ชุดกรองลดความดัน
- ◆ ชั่งเรซินที่แห้ง 5 กรัม ในสารละลายโปแทสเซียมโบรไมด์ 1 โมลต่อลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตร
- ◆ หยดฟีนอล์ฟทาเลอินลงในสารละลายจะได้สารละลายสีชมพู
- ◆ ไตเตรตสารละลายที่ได้กับสารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) 0.1 โมลต่อลิตร จนสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นใส
- ◆ หาปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) ที่ไตเตรตได้เป็นโมลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อ 100 กรัมเรซิน

3.1.3 การเตรียมเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

- ◆ ชั่งเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TEABr) จำนวน 28 กรัม ละลายด้วยเมทานอล
- ◆ ล้างเรซินในคอลัมน์ด้วยเมทานอล 2 ครั้ง
- ◆ นำสารละลายเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ผ่านเรซินซ้ำๆ จนหมด
- ◆ ล้างเรซินจนเป็นกลางด้วยเมทานอล
- ◆ นำสารละลายเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ได้ไปกลั่น เพื่อแยกตัวทำละลายออก โดยใช้ชุดกลั่นสุญญากาศ จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด
- ◆ นำสารละลายเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ได้เก็บในตู้เย็น เพื่อไทเทรตหาปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนที่แน่นอน

ตารางที่ 12 แสดงสูตรเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ EMT, BEA-5 และ BEA-11

	EMT (Si/Al=4.5)	BEA (Si/Al=11)	BEA (Si/Al=5)
สูตรเคมี	10SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2.4Na <sub>2</sub> O: 0.7 18-Crown6:140H <sub>2</sub> O	1.32Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :22 SiO <sub>2</sub> :204.6H <sub>2</sub> O:5.72 TEAOH:2.2TEABr	Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :9SiO <sub>2</sub> : 1.6TEAOH:60H <sub>2</sub> O

3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์EMT(Na-EMT, Si/Al=4.5) ที่มีสูตรเคมีดังตารางที่ 12

- ◆ เติมน้ำเตียมอะลูมิเนต (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) น้ำหนัก 2.3716กรัม กวนให้ละลาย โดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก
- ◆ เติมน้ำ 18-คราวน์-6 (18-Crown-6) น้ำหนัก 2.5669 กรัม กวนให้ผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับสารละลาย
- ◆ จากนั้นค่อยๆเติมน้ำสารแขวนลอยซิลิกา (Ludox) น้ำหนัก 20.8350 กรัม โดยใช้กรวยแยก
- ◆ ปั่นกวนสารละลายที่เตรียมได้เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส โดยกวนตลอดเวลา (ageing)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ◆ นำสารใส่ถ้วยเทฟลอน และนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ ความดันสูง
- ◆ นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงใส่ตู้อบที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน (168 ชั่วโมง)
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลา นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกจากตู้อบ แล้วนำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ กรองสารที่สังเคราะห์ได้ และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง
- ◆ นำสารใส่ตู้อบที่อุณหภูมิ 60 - 80 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำออก

### 3.3 การสังเคราะห์ซีไอไลต์ BEA (Na-BEA) ( $S/Al = 11$ ) ที่มีสูตรเจلدังตารางที่ 12

- ◆ ชั่งน้ำปราศจากไอออนหนัก 12.978 กรัม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำหนัก 0.12 กรัม ใส่ในบีกเกอร์พลาสติก
- ◆ จากนั้นชั่งเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์น้ำหนัก 11.325 กรัม เทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์น้ำหนัก 2.49 กรัม ชั่ง โซเดียมอะลูมิเนต 0.919 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ตามลำดับ บั่นกวนให้ละลายเข้ากัน แล้วจึงค่อย ๆ เติมผงซิลิกา (fumed silica) 7.109 กรัม
- ◆ ทำการกวนปั่นของผสมที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยในช่วงแรก ของผสมจะมีลักษณะเป็นผง แต่เมื่อทำการกวนไประยะหนึ่งของผสมจะ เริ่มมี ลักษณะเหนียว จนในที่สุดเมื่อครบ 4 ชั่วโมง ของผสมจะเข้ากันเป็นเนื้อเดียว และมีลักษณะเหมือนขี้ผึ้ง (grease)
- ◆ นำของผสมที่ได้ใส่ถ้วยเทฟลอน และนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงใส่ตู้อบอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลานำภาชนะความดันสูงออกจากตู้อบและตั้งทิ้งไว้จนเย็น และนำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะความดันสูง
- ◆ กรองสารที่ได้ หรือปั่นให้ตกตะกอน และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ประมาณ 9
- ◆ นำสารใส่ตู้อบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ BEA (Na-BEA) (Si/Al = 5) มีสูตรเจลดังตารางที่ 12

- ◆ ซิงไซด์เยมอะลูมิเนียมน้ำหนัก 2.8587 กรัม และอะลูมิเนียมเอทอกไซด์ (Al(OEt)<sub>3</sub>) น้ำหนัก 0.2067 กรัม ผสมกับเทมเพลตเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์น้ำหนัก 10.2075 กรัม ในบีกเกอร์พลาสติก 250 มิลลิลิตร
- ◆ เติมน้ำปราศจากไอออนน้ำหนัก 12.6265 กรัมในบีกเกอร์และปั่นจนสารละลายใส
- ◆ เติมละอองซิลิกา 9.539 กรัม คนด้วยแท่งคนพลาสติกนาน 15 นาที
- ◆ ปั่นกวนต่อด้วยเครื่องปั่นกวนเชิงกล (mechanical stirrer) ในตอนแรกของผสมจะเป็นผง เมื่อปั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ของผสมจะเป็นเกล็ดของแข็ง (solid lumps)
- ◆ นำของผสมใส่ถ้วยเทฟลอน และนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
- ◆ นำภาชนะสังเคราะห์ใส่ตู้อบอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 44 ชั่วโมง
- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลา นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกจากตู้อบและตั้งทิ้งไว้จนเย็น
- ◆ นำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะความดันสูง
- ◆ กรองและล้างของแข็งที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนที่ร้อนจนเป็นกลาง
- ◆ นำของแข็งที่ได้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

3.5 การเผาไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ (Calcination)

- ◆ นำใยแก้วบรรจุลงในคอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นิ้ว
- ◆ จากนั้นนำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เทลงในคอลัมน์ และนำใยแก้วปิดด้านบนของคอลัมน์
- ◆ นำคอลัมน์ที่เตรียมได้ใส่เตาเผาแบบท่อ (tube furnace)
- ◆ ตั้งอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และมีอากาศแห้งไหลผ่านตลอดเวลา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

- ◆ เมื่อครบกำหนดเวลา หยุดการให้ความร้อนและทิ้งคอลัมน์ให้เย็นโดยให้อากาศแห้งไหลผ่านตลอดเวลา
- ◆ นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้เก็บในภาชนะที่เตรียมไว้

### 3.6 การแลกเปลี่ยนไอออน (โคบอลต์) ในรูพรุนของซีโอไลต์

#### 3.6.1 การแลกเปลี่ยนไอออน ( Ion exchange )

- ◆ นำซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลต มาแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออน ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 1 นอร์มอล
- ◆ แลกเปลี่ยนโคบอลต์ไอออนใน ซีโอไลต์ด้วยสารละลายโคบอลต์ในเตรตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ( ทำซ้ำหลายๆครั้งเพื่อให้มีปริมาณโคบอลต์มากที่สุด โดยในการศึกษา ครั้งนี้ทำซ้ำ 3 ครั้ง)
- ◆ นำซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนแล้วมาปั่นตกตะกอนขณะร้อน แยกซีโอไลต์ออกจากสารละลายโดยล้างซีโอไลต์ด้วยน้ำกลั่นและปั่นตกตะกอนอีก 2 ครั้ง
- ◆ นำไปอบให้แห้ง จะสังเกตเห็นว่า ซีโอไลต์เปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีชมพูหลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว
- ◆ เก็บซีโอไลต์ใส่ภาชนะที่เตรียมไว้

#### 3.6.2 การฝังตัวของไอออน (Impregnation)

- ◆ ชั่งซีโอไลต์ 0.5 กรัมนำไปอบเพื่อไล่ น้ำที่ 80 องศาเซลเซียส
- ◆ ชั่งโคบอลต์ในเตรต 0.5 กรัม ละลายน้ำน้อยที่สุด
- ◆ นำสารละลายโคบอลต์ในเตรตเทใส่ซีโอไลต์ที่นำออกจากตู้อบขณะร้อน
- ◆ คลุกให้เข้ากันด้วยแท่งคนพลาสติกจนเป็นของเหลวเหนียว
- ◆ ตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง ซีโอไลต์จะเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีชมพู หลังจากทำการฝังตัวของไอออนแล้ว
- ◆ เก็บซีโอไลต์ใส่ภาชนะที่เตรียมไว้

#### 3.6.3 การตรวจสอบปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออน (degree of exchange)

- ◆ เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ ความเข้มข้น 0, 1, 5, 10, 15 และ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

- ◆ ชั่งซีโอไลต์ที่มีโคบอลต์ในช่วง 10 - 15 มิลลิกรัมต่อลิตร (อยู่ในช่วงกราฟมาตรฐาน) ในบีกเกอร์พลาสติก แสดงการคำนวณในภาคผนวก จ ข้อ 3
- ◆ ย่อยด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ปริมาณน้อยที่สุดที่ละลายซีโอไลต์ได้ในการศึกษาครั้งนี้ใช้กรดไฮโดรฟลูออริก 2 หยด
- ◆ ปรับค่าความเป็นกรด-เบส ให้เป็นกลาง ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) เข้มข้นประมาณ 0.1 นอร์มอล
- ◆ กรองสารละลายที่เตรียมได้ด้วยกระดาษกรอง
- ◆ เทสารละลายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionize)
- ◆ นำไปหาปริมาณโลหะโคบอลต์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี

### 3.7 การสังเคราะห์โคบอลต์พทาโลไซยานิน (CoPc) ในซีโอไลต์

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

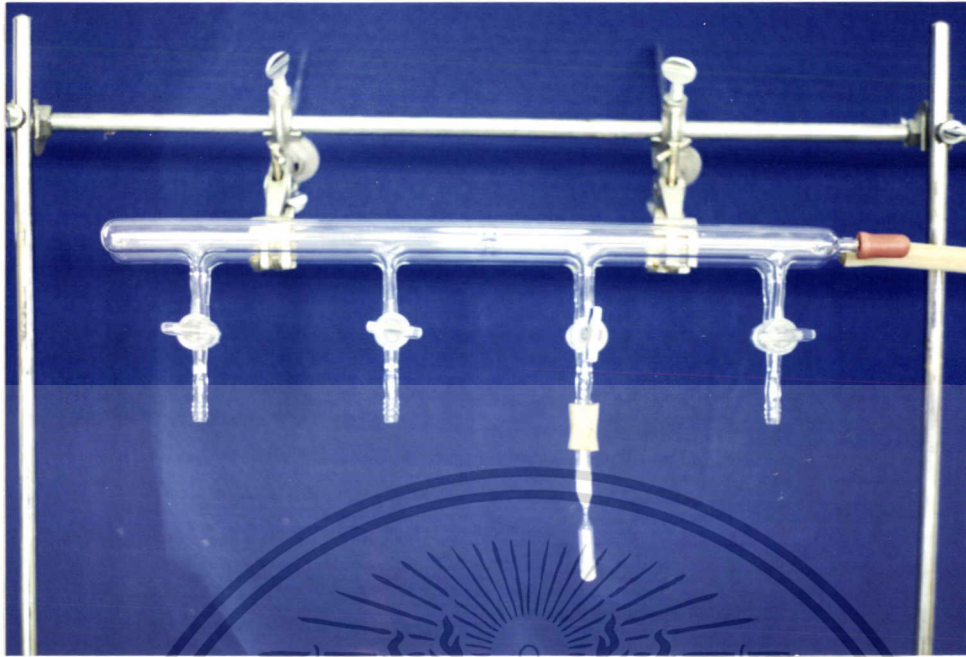


รูป a

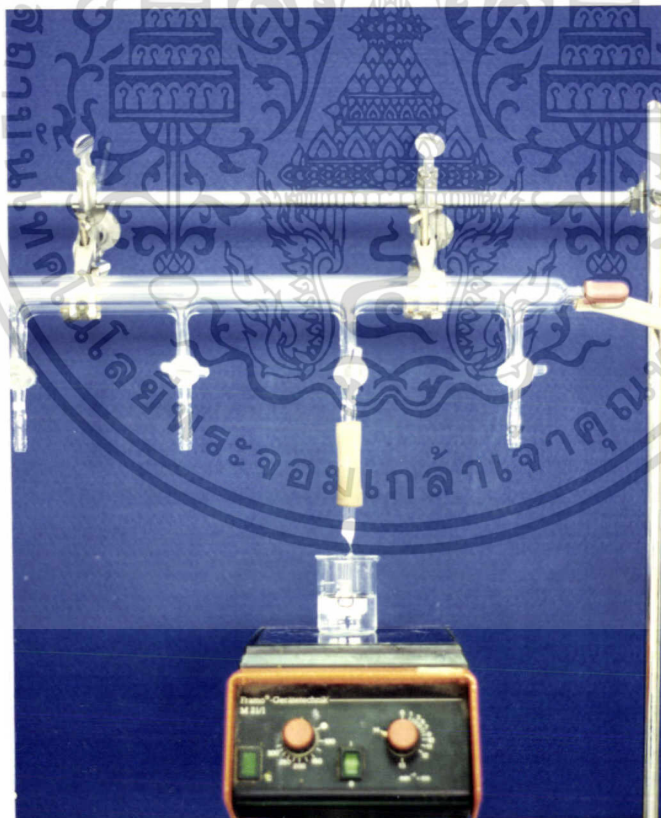
รูป b

รูป c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป d



รูป e

รูปที่ 28 แสดงภาพหลอดแก้วในการทดลอง ในขั้นตอนต่าง ๆ ของการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อน

ในรูปหุ่นของซีไอไลต์  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ◆ นำซีโอไลต์ใส่หลอดแก้ว ดังรูปที่ 28 a
- ◆ จากนั้นนำหลอดแก้วที่บรรจุซีโอไลต์แล้วไปยึดแก้วให้คอคอด ดังรูปที่ 28 b และใส่ใยแก้วอุดรูไว้
- ◆ นำไดไฮยาโนเบนซีนที่ซังไว้ใส่ในหลอดแก้วด้านบน และใส่ใยแก้วปิดรูดังรูปที่ 28c
- ◆ นำหลอดแก้วที่เตรียมได้ไปต่อกับท่อสุญญากาศ (vacuum line) ซึ่งมีไนโตรเจนเหลวมาจับ (trap) สารเคมีก่อนดูดเข้าปั๊มดังรูปที่ 28d
- ◆ เปิดปั๊มเพื่อดูดอากาศออกจากหลอดแก้วทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมงจนเป็นสุญญากาศ
- ◆ ให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ โดยใช้ น้ำมันซิลิโคน (silicone oil) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แห่หลอดแก้วไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูป 31e (ในขั้นตอนนี้จะทำการไล่ไอน้ำออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ ซีโอไลต์จะเปลี่ยนสีจากชมพูเป็นม่วง)
- ◆ เมื่อครบตามเวลา ปิดปั๊มแล้วนำน้ำมันซิลิโคนออกจากหลอดแก้ว ทิ้งหลอดแก้วไว้ให้เย็น
- ◆ หลอมไดไฮยาโนเบนซีนในหลอดแก้วส่วนบนให้หลอม แล้วไหลลงมาตามช่องคอคอดสู่ส่วนล่างของหลอดแก้วซึ่งมีซีโอไลต์อยู่ หลอมจนไดไฮยาโนเบนซีนไหลลงมาพร้อมกับซีโอไลต์หมด
- ◆ ทำการหลอมปิด (seal) ช่วงคอคอดของหลอดแก้วให้สนิท ส่วนล่างกับส่วนบนของหลอดแก้วจะแยกออกจากกัน เก็บส่วนล่างไว้ แล้วนำส่วนล่างไปอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ในเตาเผา (Furnace) นาน 16 ชั่วโมง เมื่อออกจากตู้อบซีโอไลต์จะเปลี่ยนจากสีม่วงอ่อนเป็นสีน้ำเงินอมเขียว
- ◆ นำซีโอไลต์ที่ได้มาสกัดด้วยชุดสกัดชอกเลตต์ โดยใช้ อะซีโตน ไพริดีน และอะซีโตนในการสกัด ตามลำดับ และ การสกัดแต่ละครั้ง สกัดจนสารละลายไม่มีสี (ประมาณ 24-48 ชม. )
- ◆ หลังจากสกัดเสร็จนำซีโอไลต์ที่ได้ อบในตู้อบสุญญากาศ (Vacuum Oven) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.8 การเตรียมตัวอย่างซีไอไลต์เพื่อถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

- ◆ ตัดกระดาษขาว 2 หน้าชนิดใส่ลงบนแท่นวางตัวอย่าง
- ◆ โรยตัวอย่างให้ติดอยู่บนพื้นผิวกระดาษขาว บนแท่นวางตัวอย่าง
- ◆ เคาะตัวอย่างที่เกาะชั้นอยู่มากเกินไปบนผิวกระดาษขาวออก ให้คงเหลือติดอยู่ที่ผิวเป็นชั้นบาง ๆ เท่านั้น
- ◆ นำแท่นวางตัวอย่างไปเคลือบด้วยทอง เป็นเวลา 3 นาที
- ◆ นำมาถ่ายภาพด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.9 การเตรียมตัวอย่างซีไอไลต์ เพื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

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

### 3.10 การเตรียมตัวอย่างซีไอไลต์เพื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS)

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

ดังนี้

3.11 การตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) มีสภาวะในการตรวจสอบ

- ◆ อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
- ◆ ให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที
- ◆ ให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 40 - 800 องศาเซลเซียส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

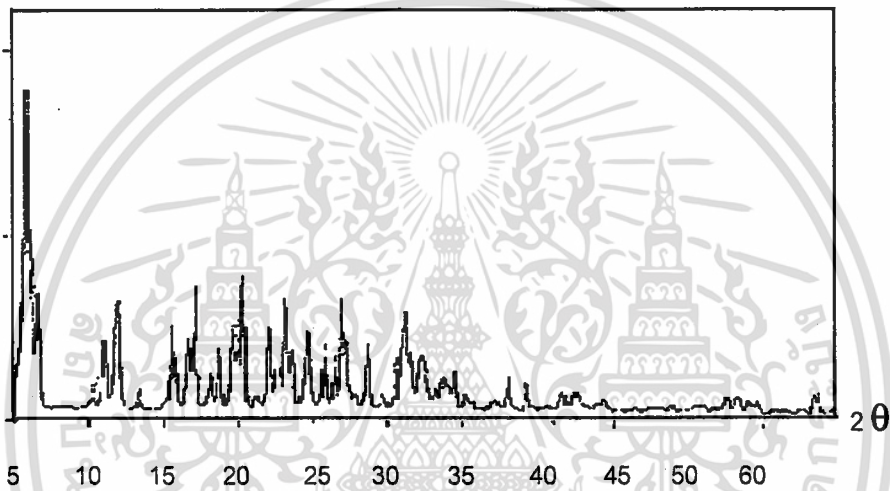
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

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

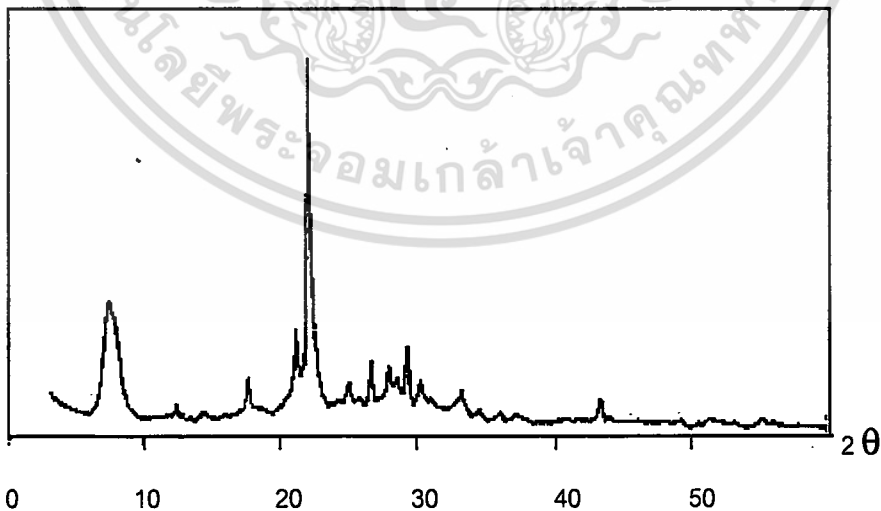
เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-EMT และ Na-BEA ที่สังเคราะห์ได้ มาเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐานของซีโอไลต์ EMT และ BEA พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เดียวกัน จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ EMT และ BEA ตามลำดับ ดังรูปที่ 29 และ 30

Intensity



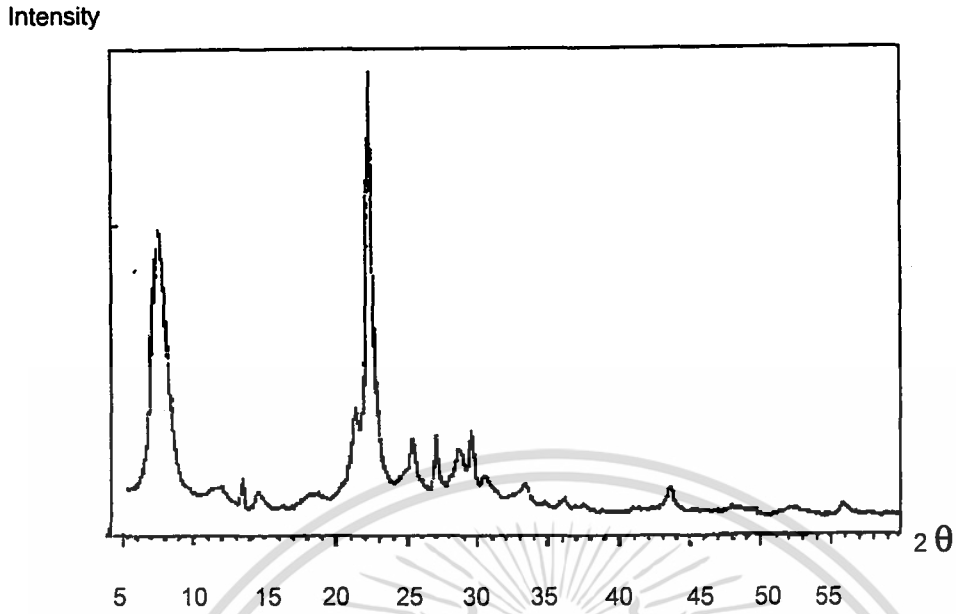
รูป a

Intensity



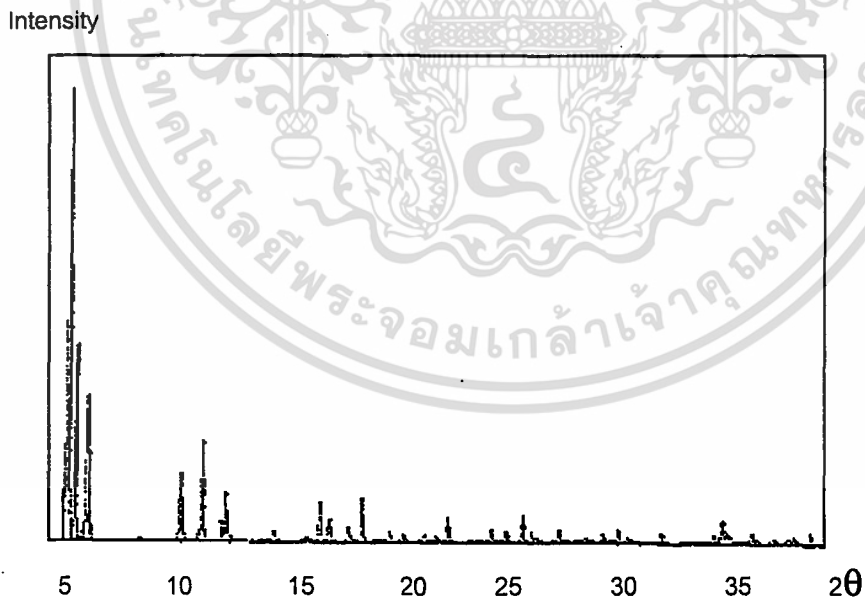
รูป b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



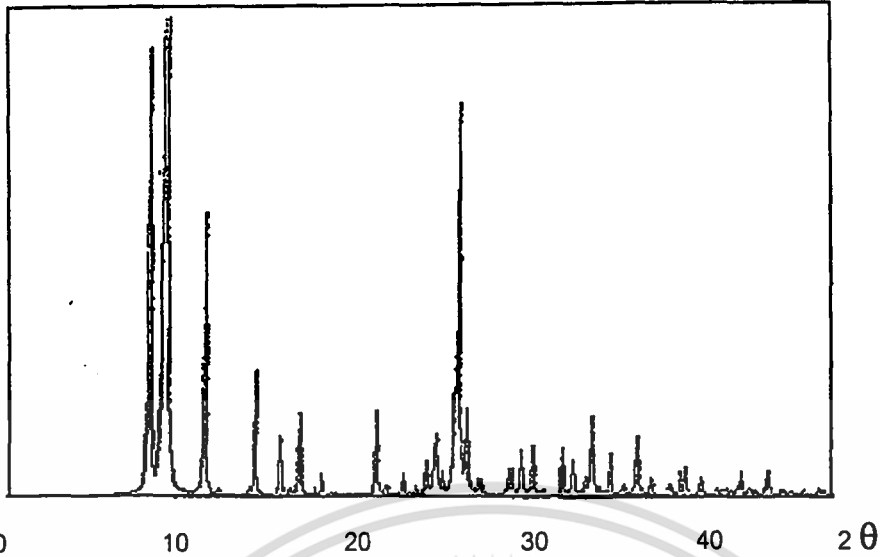
รูป c

รูปที่ 29 แสดงแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูปพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิด(a) Na-EMT, Na-BEA-5 (b) และ Na-BEA-11 (c) ซึ่งซีโอไลต์เหล่านี้ยังไม่ได้ทำการเผาไล่เทมเพลต



รูป a

Intensity

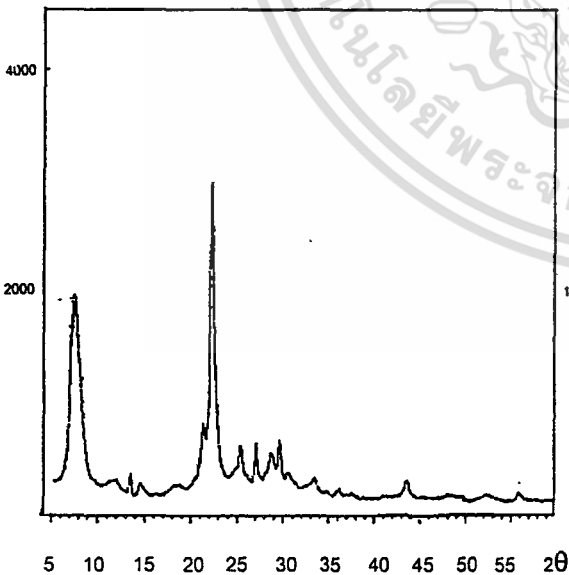


รูป b

รูปที่ 30 แสดงแบบมาตรฐานการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูพรุนของซีโอไลต์ EMT (a) และ BEA(b)

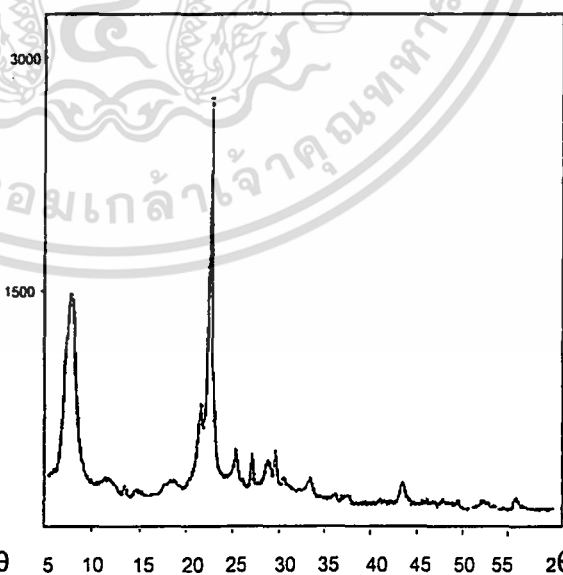
หลังจากทำการเผาซีโอไลต์เพื่อไล่สารประกอบเทมเพลตออกจากรูพรุน (calcination) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์จะมีลักษณะเหมือนเดิม แต่จะมีความเข้มของรังสี (intensity) ลดลง เนื่องจากความเป็นผลึกลดลงแต่ยังคงถือว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่สารประกอบเทมเพลตแล้วยังคงเป็นวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูง (highly crystalline material) อยู่ ดังรูปที่ 31 a และ 31 b

Intensity



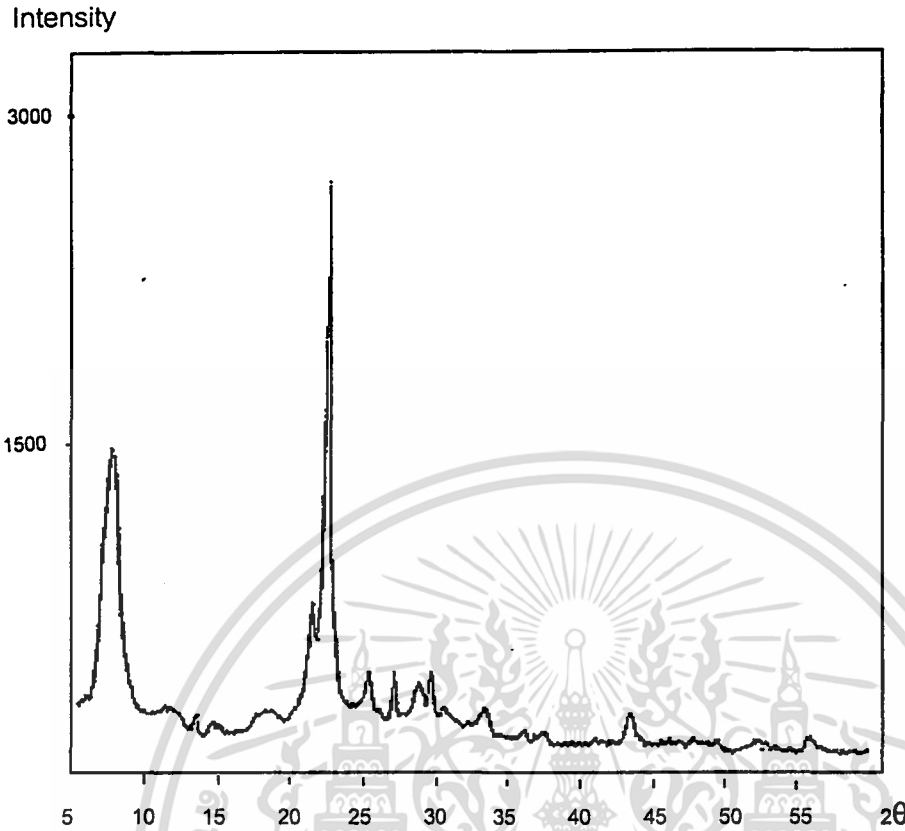
รูป a

Intensity



รูป b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป c

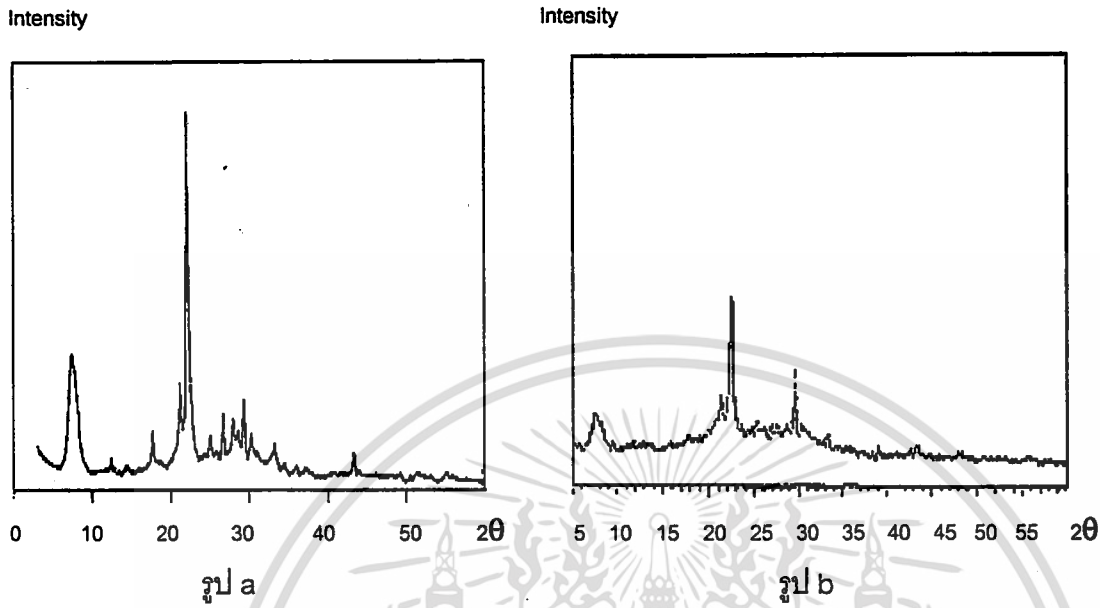
รูปที่ 31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-BEA-11 ก่อนเผาไล่เทมเพลต(a) และ หลังการเผาไล่เทมเพลต(b) Co-BEA-11-Ion (c)

เมื่อนำซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลตและทำการบรรจุโลหะโคบอลต์ (II) ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) มาตรวจสอบจะเห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะไม่แตกต่างกับ ซีโอไลต์หลังการเผาไล่เทมเพลตเท่าไรนัก ดังแสดงในรูปที่ 31 (c) เนื่องจาก Co-BEA-11-Ion มีโลหะโคบอลต์ในรูพรุนปริมาณน้อยและโลหะโคบอลต์ทำหน้าที่ดูลประจุแทนไฮเดียม การรบกวนต่อรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากโคบอลต์ (II) จึงไม่เห็นผลชัดเจนนัก

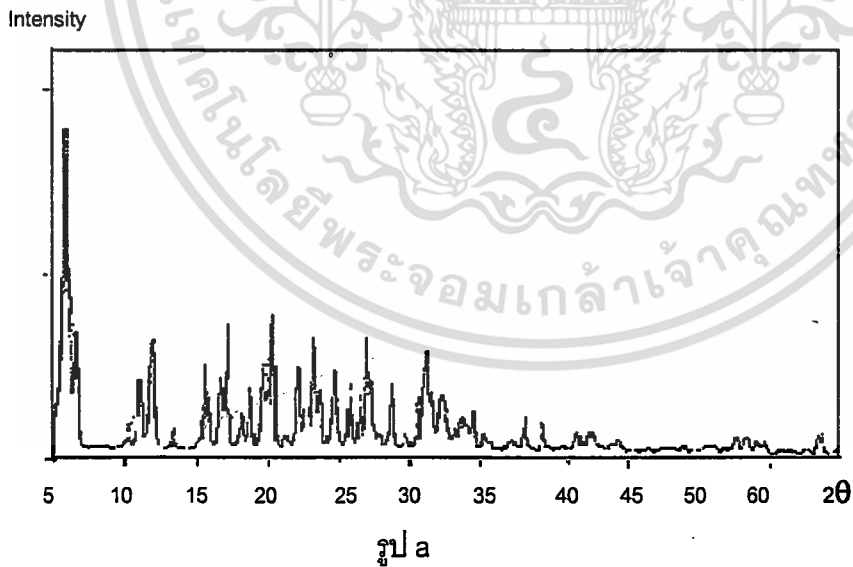
แต่ในวิธีการบรรจุโลหะโคบอลต์ด้วยวิธีการฝังตัว (impregnation) พบว่าวิธีการฝังตัวทำให้ซีโอไลต์มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แตกต่างไปจากเดิม โดยมีบางพีก (peak) หายไป บางพีกเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิม (shift) ไปเล็กน้อย และบางพีกมีความเข้มของรังสีสูงขึ้น ทั้งนี้ไม่ได้หมายความว่ามีการสูญเสียความเป็นผลึกของซีโอไลต์ หรือมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง เนื่องจากยังคงมีตำแหน่งของมุมเลี้ยวเบน  $2\theta$  ตำแหน่งเดิม แต่เป็นผลมาจากเกลือโคบอลต์ (II) ที่บรรจุเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้รังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้ามาสมบัติ (characteristics) และการ

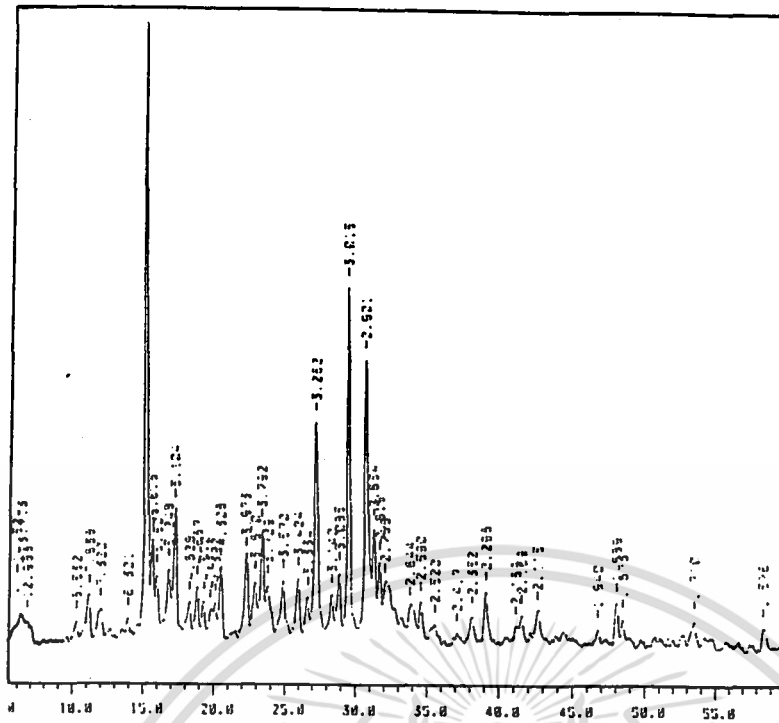
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เส้นของรังสีบางส่วนเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ดังรูปแบบการเลี้ยวเบนของซีโอไลต์ Co-BEA-5-Imp รูปที่ 32 และซีโอไลต์ Co-EMT-Imp รูปที่ 33



รูปที่ 32 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ Na-BEA-5 ก่อนเผาได้เต็มเพลา (a) และ Co-BEA-5-Imp (b) ตามลำดับ





รูป b

รูปที่ 33 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ Na-EMT ก่อนเผาไล่สารประกอบ เวมเฟลท (a) และ Co-EMT-Imp (b)

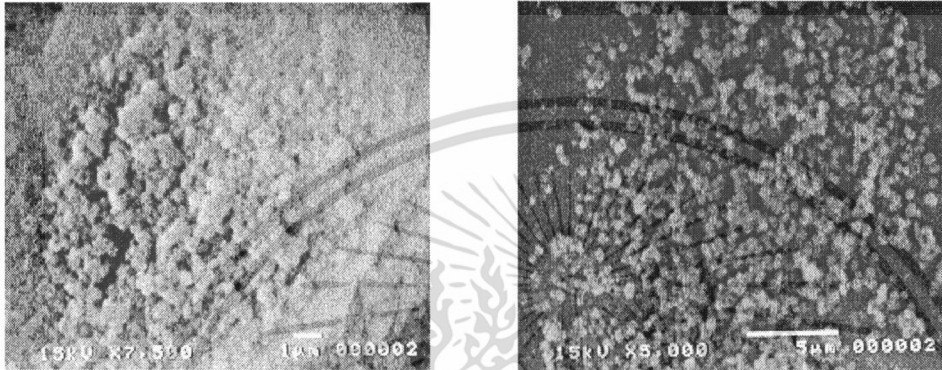
ความเข้มรังสีที่เลี้ยวเบนใน Co-EMT-IMP ลดลงที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 6.08, 6.44 และ 6.80 เนื่องจากรังสีเอกซ์มีอันตรกิริยา (interaction) กับเกลือโคบอลต์ที่ฝังตัวอยู่ ทำให้เบี่ยงเบนทิศทางไปจากเดิมหรืออาจเกิดรังสีทุติยภูมิ (Secondary X-Ray) ไปเสริมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  อื่นๆ จึงเห็นความเข้มของรังสีที่มุมเลี้ยวเบนบางตำแหน่งสูงขึ้น เช่น ตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 15.36 รังสีบางส่วนอาจหักล้างกันจึงเห็นความเข้มของรังสีที่มุมหักเหบางตำแหน่งต่ำลง การใช้รังสีที่มีพลังงานสูงขึ้น เช่น ทังสเทน หรือโมลิบดีนัม จะช่วยลดปัญหาเหล่านี้ได้ อย่างไรก็ตามถึงว่าโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ไม่เปลี่ยนแปลง แม้จะทำการปรับเปลี่ยนซีโอไลต์โดยการฝังตัวไอออนแล้วก็ตาม

และจากผลการศึกษาดังกล่าวยังสามารถยืนยันได้ว่า เกลือโคบอลต์ (II) ที่บรรจุเข้าไปด้วยวิธีการฝังตัวมักจะอยู่ในรูพรุนขนาดใหญ่ของซีโอไลต์มากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก เช่นใน EMT เกลือโคบอลต์ (II) จะอยู่ในไฮเปอร์เคจ (hypercage) และไฮโปเคจ (hypocage) ส่วน BEA เกลือโคบอลต์ (II) จะอยู่ในท่อ (channel) ขนาด 12-member ring มากกว่าท่อขนาด 5-member ring เนื่องจากรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ต่ำ ๆ เท่านั้นที่มีความเข้มของรังสีลดลง แต่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  สูง ๆ จะไม่พบการลดลงของความเข้มรังสี ดังรูปที่ 32 ของ Co-BEA-5-Imp และรูปที่ 33 ของ Co-EMT-Imp ข้างต้น

2. การวิเคราะห์รูปร่างของซีโอไลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

2.1 ผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์หลังการสังเคราะห์

จากภาพถ่ายพื้นผิวของผลึกซีโอไลต์ BEA ที่สังเคราะห์ได้พบว่า เป็นผลึกที่มีลักษณะกลม ขนาดสม่ำเสมอกระจายอยู่ทั่วไป มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 34



รูป a

รูป b

รูปที่ 34 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิด Na-BEA-5 (a) และ Na-BEA-11 (b)

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



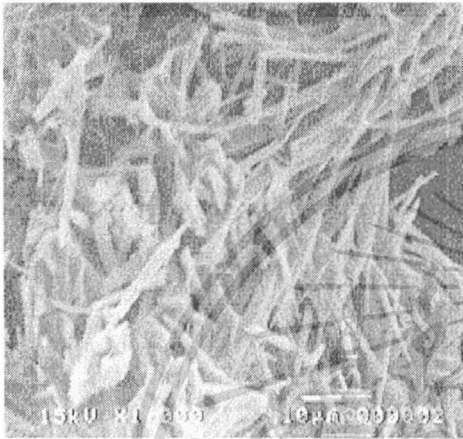
รูปที่ 35 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ EMT ที่สังเคราะห์ได้

2.2 ผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์หลังทำการฝังโลหะเชิงซ้อนเข้าไปในรูพรุน (encapsulation)

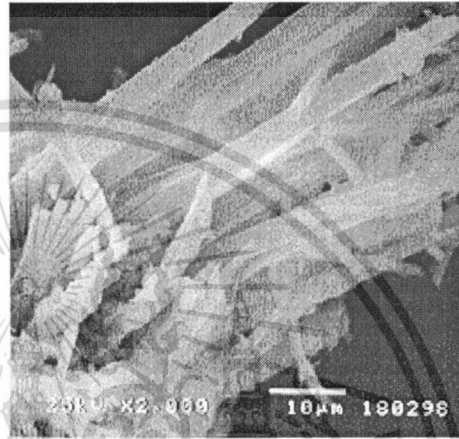
ก่อนและหลังการสกัดด้วยอะซิโตน, ไพรีดีน และอะซิโตน ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูปของซีโอไลต์ แล้วนำมาถ่ายภาพพื้นผิวพบว่าผลิตภัณฑ์มีลักษณะรูปร่างเหมือนเข็มที่ผิวของซีโอไลต์ ดังรูปที่ 36a โดยนำมาเปรียบเทียบกับภาพถ่ายรูปร่างผลึกโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งมีลักษณะรูปร่างเป็นรูปเข็ม เช่นกัน ดังรูปที่ 36b จึงสรุปว่าผลิตภัณฑ์ที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอกของซีโอไลต์เป็นโคบอลต์พทาโลไซยานิน โดยซีโอไลต์ที่มีโคบอลต์พทาโลไซยานินแฝงตัวอยู่ จะมีสีเขียวอ่อนสำหรับซีโอไลต์ที่ใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน และสีเขียวแก่สำหรับวิธีการฝังตัว ส่วนผลึกโคบอลต์พทาโลไซยานินมีสีน้ำเงินเข้ม



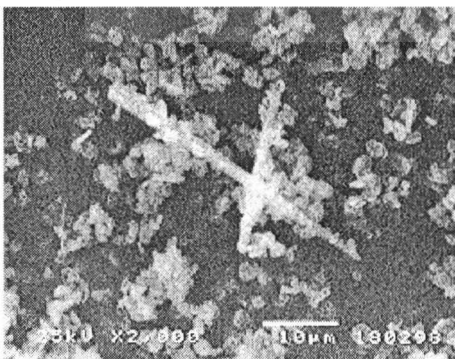
รูป a



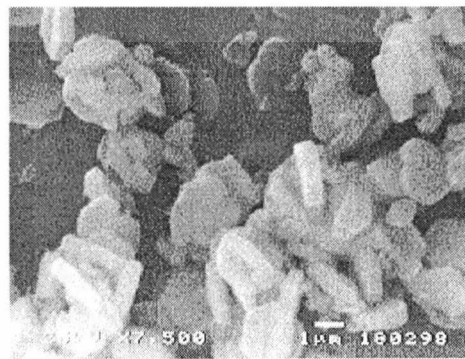
รูป b

รูปที่ 36 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของซีโอไลต์ที่มีโลหะเชิงซ้อนแฝงตัวอยู่ (a) กับโลหะเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้น (b)

เมื่อนำซีโอไลต์ EMT ที่ผ่านการ encapsulated แล้วมาสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) ไพริดีน (pyridine) และอะซิโตน (acetone) ซึ่งในขั้นตอนแรกจะใช้อะซิโตนเพื่อสกัดไดไซยาโนเบนซีน (Dicyanobenzene, DCB) ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา จากนั้นจะใช้ไพริดีนเพื่อสกัดสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินที่เกาะอยู่ภายนอกรูพรุนของซีโอไลต์ และขั้นตอนสุดท้ายจะใช้อะซิโตนสกัดอีกครั้ง เพื่อล้างไพริดีนออกจากซีโอไลต์ และจะนำซีโอไลต์ EMT ที่สกัดแล้ว ไปถ่ายภาพพื้นผิวอีกครั้ง จะพบว่าผลิตภัณฑ์มีลักษณะรูปร่างเหมือนเข็มที่ผิวของซีโอไลต์น้อยมาก ดังรูปที่ 37

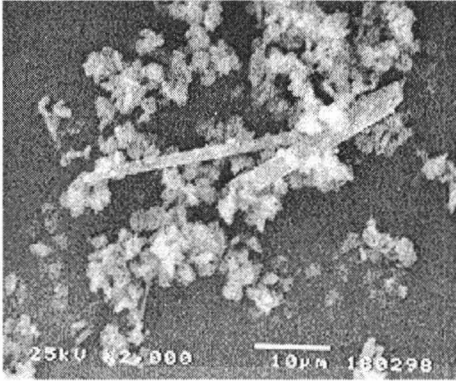


รูป a

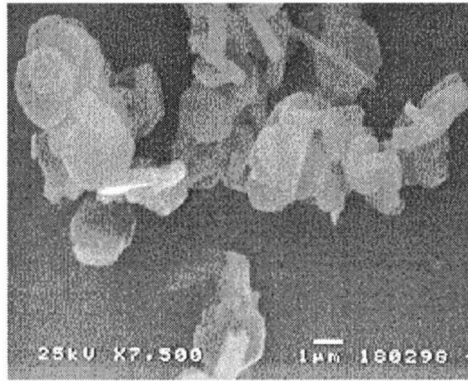


รูป b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป c



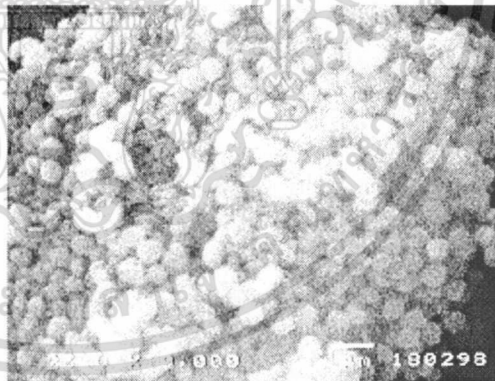
รูป d

รูปที่ 37 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัด ของซีโอไลต์ EMT-Ion (a, b) และ EMT-Imp (c, d)

ซีโอไลต์ที่บรรจุโลหะโคบอลต์ (II) แบบฝังตัว จะมีโลหะเชิงซ้อนเหลือตกค้างจากการสกัด อยู่มากกว่าแบบแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมีปริมาณโคบอลต์เกาะอยู่ที่ผิวภายนอกมากกว่า จึง มีโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโรไซยานินภายนอกอนุพรนของซีโอไลต์มากกว่า สำหรับซีโอไลต์ BEA-5 (รูปที่ 38) และ BEA-11 (รูปที่ 39) สามารถแสดงผลเช่นเดียวกัน ดังรูป



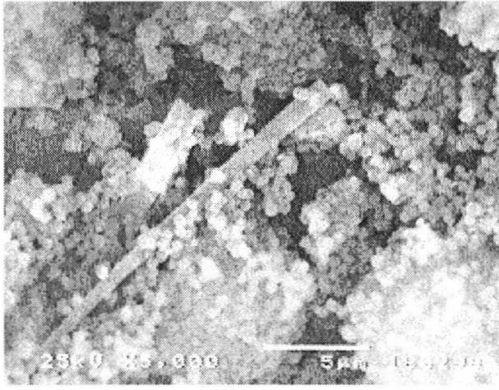
รูป a



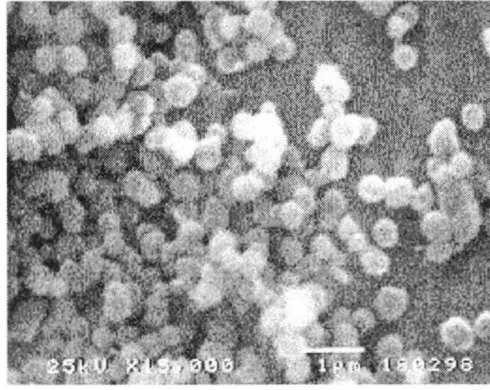
รูป b

รูปที่ 38 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัดของซีโอไลต์ BEA-5-Ion (a, b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป a



รูป b

รูปที่ 39 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวหลังการสกัด ของซีโอไลต์ BEA-11-Ion (a,b)

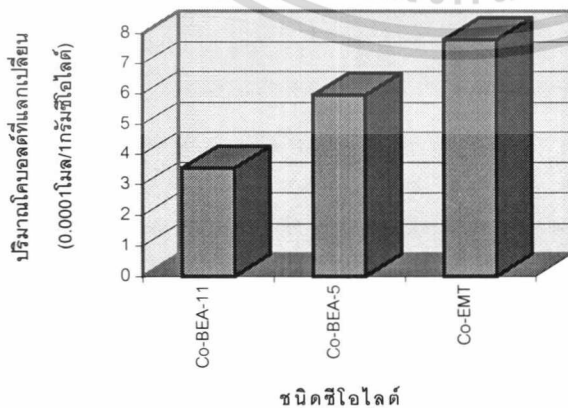
ซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดยังคงมีสีเขียวแกมน้ำเงินอยู่แม้ว่าจะสกัดโลหะเชิงซ้อนที่เกาะที่ผิว รูพรุนออกเกือบหมดแล้วก็ตาม จึงสรุปว่ามีโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาไลโซยานินแฝงตัวอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด

3. การวิเคราะห์ปริมาณโลหะโคบอลท์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี (AAS)

3.1 การตรวจสอบหาปริมาณโคบอลท์ไอออน ( $Co^{2+}$ ) ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปในซีโอไลต์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี

มีปริมาณโคบอลท์ไอออนในซีโอไลต์ในภาคผนวก ง รูปที่ 2ง และแสดงการเปรียบเทียบปริมาณโคบอลท์ไอออน ดังรูปที่ 40

กราฟแสดงปริมาณโคบอลท์ที่แลกเปลี่ยนในซีโอไลต์



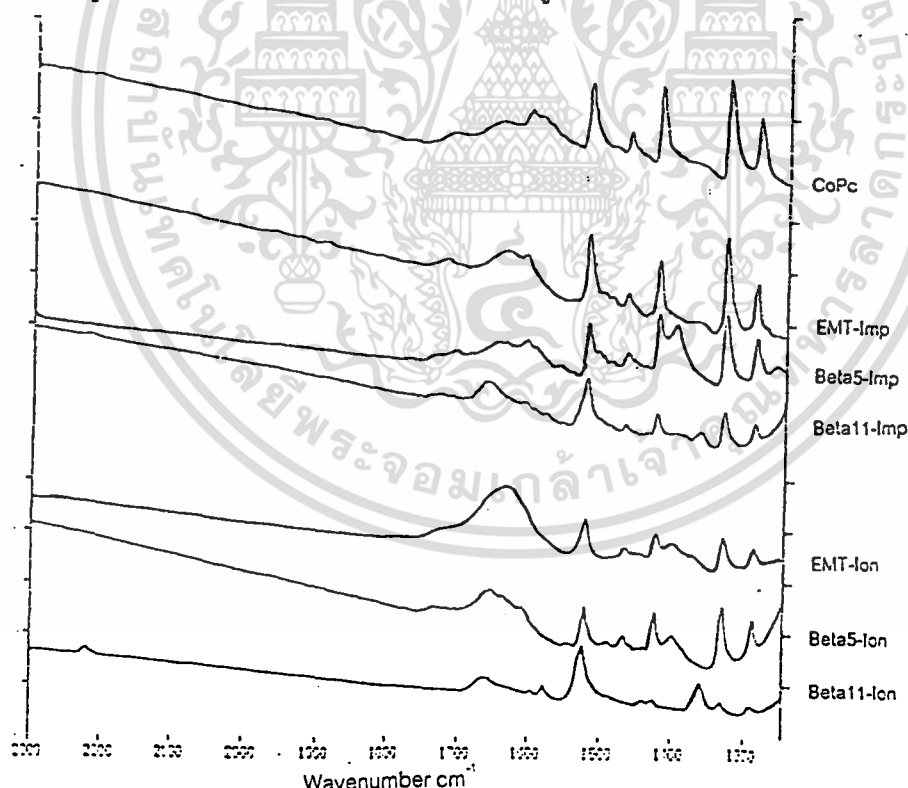
รูปที่ 40 แสดงปริมาณโคบอลท์ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปในซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

#### 4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูรีเยอร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

หลังจากนำซีโอไลต์ที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินแฝงตัวอยู่และผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แล้ว มาเปรียบเทียบกับแถบการดูดกลืนกับโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้น ในภาคผนวก ก รูปที่ 1ก ในช่วงเลขคลื่น 2300 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  จะได้แถบการดูดกลืน (absorption band) ดังรูปที่ 41



รูปที่ 41 แสดงแถบการดูดกลืน(absorption band) ในช่วงเลขคลื่น 2300 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  ของซีโอไลต์ที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนแฝงตัวอยู่โดยเปรียบกับโคบอลต์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ได้

จากรูปที่ 41 พบว่าซีโอไลต์ทุกตัวมีแถบการดูดกลืนที่ซ้อนทับกันสนิทกับแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงว่ามี โคบอลท์พทาโลไซยานิน อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ทั้ง 3 ตัว ซึ่งตัวเลขที่แสดงตำแหน่งของการดูดกลืน แสดงภาคผนวก ก ตารางที่ 9ก. โดยมีแถบการดูดกลืนที่น่าสนใจ คือ แถบการดูดกลืนในเลขคลื่น  $1525\text{ cm}^{-1}$  ที่บ่งชี้การสั่นของพันธะในวงอะโรแมติก (aromatic ring) ซึ่งถ้าเป็น ในวงอะโรแมติกของ  $\text{H}_2\text{Pc}$  จะมีค่าความถี่ในการสั่นมากกว่าในวงอะโรแมติกของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน เนื่องจากไฮโดรเจนจะดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing) จากพันธะ  $\text{C}=\text{C}$  ได้มากกว่าโคบอลท์ (II) ทำให้พันธะ  $\text{C}=\text{C}$  ใน  $\text{H}_2\text{Pc}$  สั่นกว่าใน โคบอลท์พทาโลไซยานิน ดังนั้น  $\text{H}_2\text{Pc}$  จึงมีความถี่ในการสั่นมากกว่า และความถี่ในการสั่นของพันธะ  $\text{C}=\text{N}$  ที่แถบการดูดกลืน  $1469\text{ cm}^{-1}$  ของ  $\text{H}_2\text{Pc}$  ก็มากกว่าของโคบอลท์พทาโลไซยานิน ด้วยเหตุผลเช่นเดียวกันกับ  $\text{C}=\text{C}$  ในวงอะโรแมติก

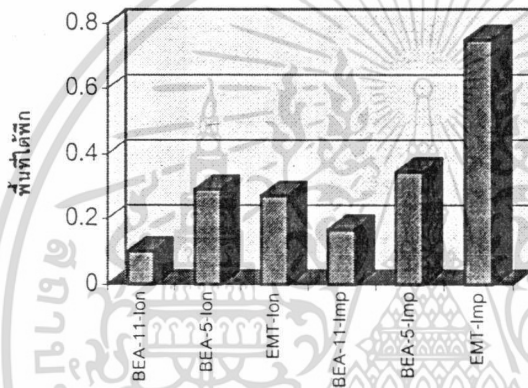
เมื่อนำซีโอไลต์ที่มีโลหะเชิงซ้อนอยู่และผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แล้วมาตรวจสอบ จะพบว่าซีโอไลต์มีการดูดกลืนที่ความถี่  $2220\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งน่าจะเกิดจากการสั่นของไนไตรล์ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) ของไดไซยาโนเบนซีนที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยากับโคบอลท์ไอออนในซีโอไลต์ แล้วยังทำการสกัดออกจากซีโอไลต์ไม่หมด ความถี่การดูดกลืนของไดไซยาโนเบนซีนแสดงได้ดังภาคผนวก ก รูปที่ 2ก และเมื่อนำซีโอไลต์ไปตรวจด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรีพบว่ามีการสลายตัวของไดไซยาโนเบนซีนจริง จึงนำซีโอไลต์ไปอบในเตาอบสูญญากาศ (vacuum oven) ที่อุณหภูมิ  $150\text{ เซลเซียส}$  เป็นเวลา  $24$  ชั่วโมง แล้วนำมาตรวจสอบอีกครั้งด้วยเทคนิคฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี พบว่าพีกที่เลขคลื่น  $2220\text{ cm}^{-1}$  ของซีโอไลต์หายไป

จากรูปที่ 41 ถึงแม้ว่า BEA-11-Ion และ BEA-11-Imp จะมีแถบการดูดกลืนที่เป็นตำแหน่งเดียวกันกับแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น แต่ก็จะมีแถบดูดกลืนบางตำแหน่งของ BEA-11 ที่แตกต่างไปจากแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น และ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ในซีโอไลต์ BEA-5 กับ EMT จึงคาดว่าจะมีสารชนิดอื่นเกิดขึ้นใน BEA-11ปนกับ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ซึ่งจากแถบการดูดกลืนดังกล่าวสันนิษฐานว่าเป็นโพลิเมอร์ของไดไซยาโนเบนซีน ที่เกิดขึ้นเนื่องจากไดไซยาโนเบนซีน ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา โดยคาดว่าจะมีโครงสร้างคล้ายกับ  $\text{H}_2\text{Pc}$  เนื่องจากติดอยู่ในรูพรุนและ ไม่สามารถสกัดออกด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ได้ สาเหตุที่ทำให้ BEA-11 มีไดไซยาโนเบนซีน เหลือจากการทำปฏิกิริยามากนั้นเนื่องจาก มีปริมาณโคบอลท์ไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง BEA-11-Ion ซึ่งซีโอไลต์ที่มีปริมาณโคบอลท์ในรูพรุนน้อย ส่วน BEA-11-Imp แม้จะมีปริมาณโคบอลท์มากก็จริง แต่โคบอลท์ส่วนใหญ่จะเกาะอยู่ภายนอกรูพรุน เนื่องจากรูพรุนมีความเป็นขั้วเนื่องจากสนามไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic field) ต่ำ กลือโคบอลท์จึงแพร่ออกจาก

รูปทรงมาฝังอยู่นอกตัวผลึกเมื่อได้รับความร้อน แต่อย่างไรก็ตามโลหะโคบอลต์ใน BEA-11-Imp จะมากกว่า BEA-11-Ion จึงมีโอกาสเกิดโคบอลท์พทาไลโซยานินมาก ดังแถบดูดกลืนในรูปที่ 41 และปริมาณจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีกในรูปที่ 42

ในกรณีของ BEA-5 และ EMT จะมีปริมาณโลหะโคบอลท์มาก โลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในรูปทรงก็มีปริมาณมากด้วย ทำให้มีที่ว่างในรูปทรงของซีโอไลต์น้อยลง โอกาสที่ไดโซยานินเบนซีนเกิดเป็นโอลิโกเมอร์จึงลดลงด้วย ไดโซยานินเบนซีนจะถูกสกัดออกจากรูปทรงได้ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ จึงไม่พบแถบการดูดกลืนของโอลิโกเมอร์ดังกล่าวในซีโอไลต์ BEA-5 และ EMT

กราฟแสดงปริมาณพื้นที่ใต้พีกที่ความถี่ 1336  $\text{cm}^{-1}$

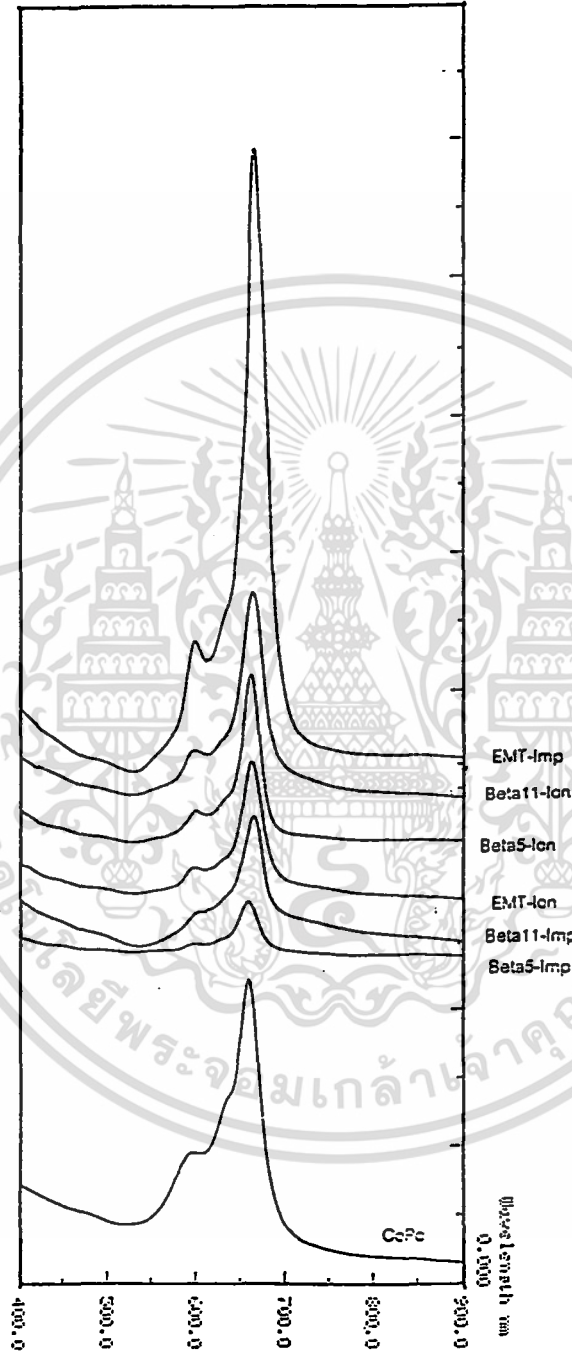


รูปที่ 42 แสดงค่าการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีก (%) ที่แถบการดูดกลืนที่ 1326  $\text{cm}^{-1}$  ของ โคบอลท์พทาไลโซยานิน ในซีโอไลต์

จากรูปที่ 42 จะเห็นว่า โคบอลท์พทาไลโซยานินมีแถบการดูดกลืนที่เห็นได้ชัดที่เลขคลื่น 1520  $\text{cm}^{-1}$ , 1421  $\text{cm}^{-1}$ , 1326  $\text{cm}^{-1}$ , 1285  $\text{cm}^{-1}$  และเราสามารถบอกได้ว่าซีโอไลต์ตัวใดมีปริมาณ โคบอลท์พทาไลโซยานิน มากน้อยกว่ากัน โดยการอินทิเกรต (Integrate) พื้นที่ใต้พีกที่เลขคลื่น 1326  $\text{cm}^{-1}$  มีขอบเขตซ้ายเป็น 1345  $\text{cm}^{-1}$  และขอบเขตขวาเป็น 1320  $\text{cm}^{-1}$  สาเหตุที่เลือกอินทิเกรตพีกนี้เนื่องจากที่เลขคลื่น 1326  $\text{cm}^{-1}$  เพราะไม่มีการรบกวนจากไดโซยานินเบนซีน ปริมาณโคบอลท์พทาไลโซยานิน ที่ได้จากการอินทิเกรต จะแสดงในรูปที่ 42 จะเห็นว่า BEA-11 มีปริมาณโคบอลท์พทาไลโซยานิน น้อยมากเมื่อเทียบกับ BEA-5 และ EMT โดย BEA-11 มีแถบการดูดกลืนของสารเจือปนชัดเจนกว่าแถบการดูดกลืนของ โคบอลท์พทาไลโซยานิน

5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis spectroscopy)

จากเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี พบว่าการดูดกลืนแสงของ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่สกัดได้จาก ซีไอไลต์ แสดงผลได้ดังรูปที่ 43

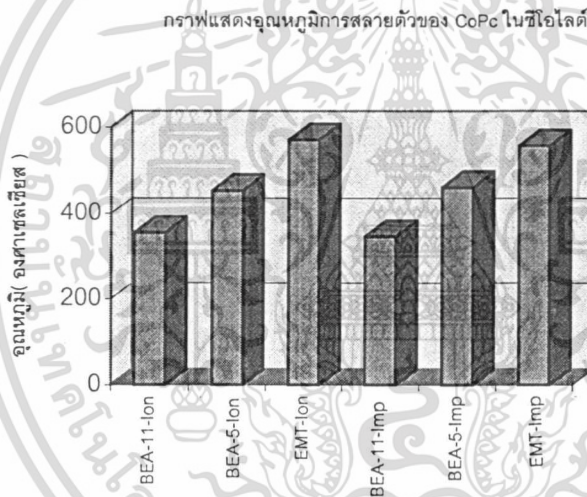


รูปที่ 43 แสดงการดูดกลืนแสงของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ได้ในซีไอไลต์ และโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินที่สังเคราะห์ขึ้น

โคบอลท์พทาโลไซยานินที่จะนำมาวิเคราะห์มีสีน้ำเงินแกมเขียว ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 661 และ 602 นาโนเมตร และเมื่อนำซีโอไลต์ที่มีโคบอลท์พทาโลไซยานินอยู่ และผ่านการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แล้วมาตรวจสอบ พบว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน แสดงตัวเลขที่แน่นอนในภาคผนวก ข. ตารางที่ 8ข ซึ่งเป็นการยืนยันอีกอย่างหนึ่งว่าสามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินได้ แต่เชื่อว่าโคบอลท์พทาโลไซยานินที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงเป็นโคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่ติดอยู่ภายนอกผลึกเนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กมากการบดจึงไม่สามารถทำให้ผลึกแตกได้

6. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)

เทคนิคนี้จะเป็นการตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อน โคบอลท์พทาโลไซยานิน และ น้ำหนักที่หายไปเป็นเปอร์เซ็นต์ของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานิน และสามารถพิจารณาค่า อุณหภูมิและปริมาณการสลายตัวได้จากภาคผนวก ค ตารางที่ 9ค



รูปที่ 44 แสดงอุณหภูมิในการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์

จากรูปที่ 44 เมื่อนำซีโอไลต์ผ่านการสกัดแล้วมาตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 40 - 800 องศาเซลเซียสซึ่งมีรูปแบบการสลายตัวของซีโอไลต์แต่ละชนิดแสดงในภาคผนวก ค รูปที่ 3ค-7ค พบว่าในซีโอไลต์ EMT มีการสลายตัวของสาร 1 ชั้น ที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกันกับอุณหภูมิการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินอิสระในภาคผนวก จ รูปที่ 1จ จึงคาดว่าซีโอไลต์ EMT มีโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินเกิดขึ้นภายในรูพรุน โดยโคบอลท์พทาโลไซยานินจะอยู่ในไฮเปอร์เคจ ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงแก้ไข และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

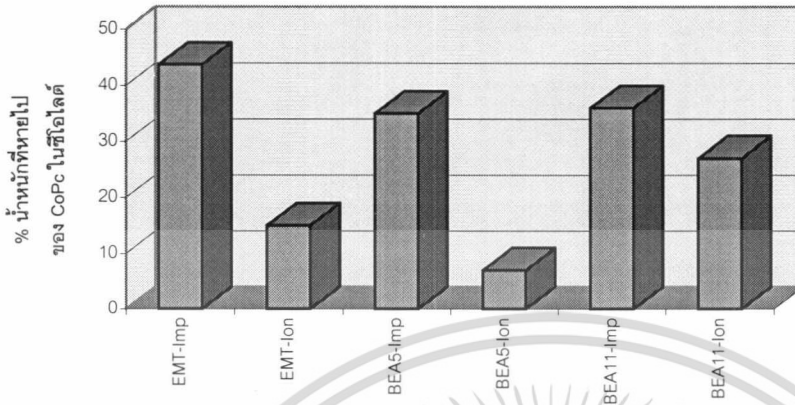
เป็นช่องว่างขนาดใหญ่ จึงมีอิสระในการเคลื่อนที่เช่นเดียวกับ โคบอลท์พทาโลไซยานิน อิสระ จึงทำให้โลหะเชิงซ้อนในซีโอไลต์ EMT สลายตัวที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่วนซีโอไลต์ BEA พบว่ามี การสลายตัวของสาร 2 ชั้น โดยมีการสลายตัวในปริมาณมากที่อุณหภูมิช่วง 380 - 470 องศาเซลเซียส และมีการสลายตัวปริมาณเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส จึงคาดว่า ซีโอไลต์ BEA มีโลหะเชิงซ้อนภายในรูพรุนเช่นเดียวกับ EMT แต่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 380 - 470 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่า โคบอลท์พทาโลไซยานิน ใน EMT เนื่องจาก ซีโอไลต์ BEA มีโครงสร้างเป็นแบบท่อ(channel) โคไซยานินเบนซีนในชั้นการสังเคราะห์ลิแกนด์สามารถเคลื่อนผ่าน เข้าไปในรูพรุนได้แต่ไม่สามารถเกิดโลหะเชิงซ้อนได้ที่บริเวณท่อ เนื่องจากขนาดโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนบริเวณท่อซึ่งมีขนาด  $7 \text{ \AA}$  จึงสันนิษฐานว่า โลหะเชิงซ้อนน่าจะเกิดขึ้นบริเวณจุดตัด (intersection) ของท่อที่มาบรรจบกัน ซึ่งบริเวณจุดตัดจะมีพื้นที่เพียงพอให้เกิด โลหะเชิงซ้อนได้ แต่โลหะเชิงซ้อนจะจัดตัวแบบบิดงอ (distort shape) เนื่องจากข้อจำกัดใน ขนาดและรูปร่างของรูพรุนจึงทำให้ต้องจัดวางตัวให้เป็นไปตามแนวของรอยต่อ จึงเกิดความเครียด มากและไม่เสถียร ดังรูปที่ 45 ทำให้สลายตัวก่อน โคบอลท์พทาโลไซยานิน อิสระ



รูปที่ 45 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ BEA และตำแหน่งที่คาดว่าจะมีโลหะเชิงซ้อนอยู่

จากการที่ BEA มีการสลายตัวอีกชั้นหนึ่งที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิ เดียวกับการสลายตัวของโลหะเชิงซ้อนโคบอลท์พทาโลไซยานินอิสระ จึงคาดว่าจะมีโลหะเชิง ซ้อนที่อยู่ผิวภายนอกของรูพรุนที่ทำการสกัดออกไม่หมด โดยยืนยันข้อสันนิษฐานได้ด้วยภาพถ่าย พื้นผิวของเทคนิค SEM ที่มีผลึกรูปเข็มตกค้างอยู่แต่เป็นปริมาณเล็กน้อย

กราฟแสดงปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่หายไปของ CoPc ในซีโอไลต์

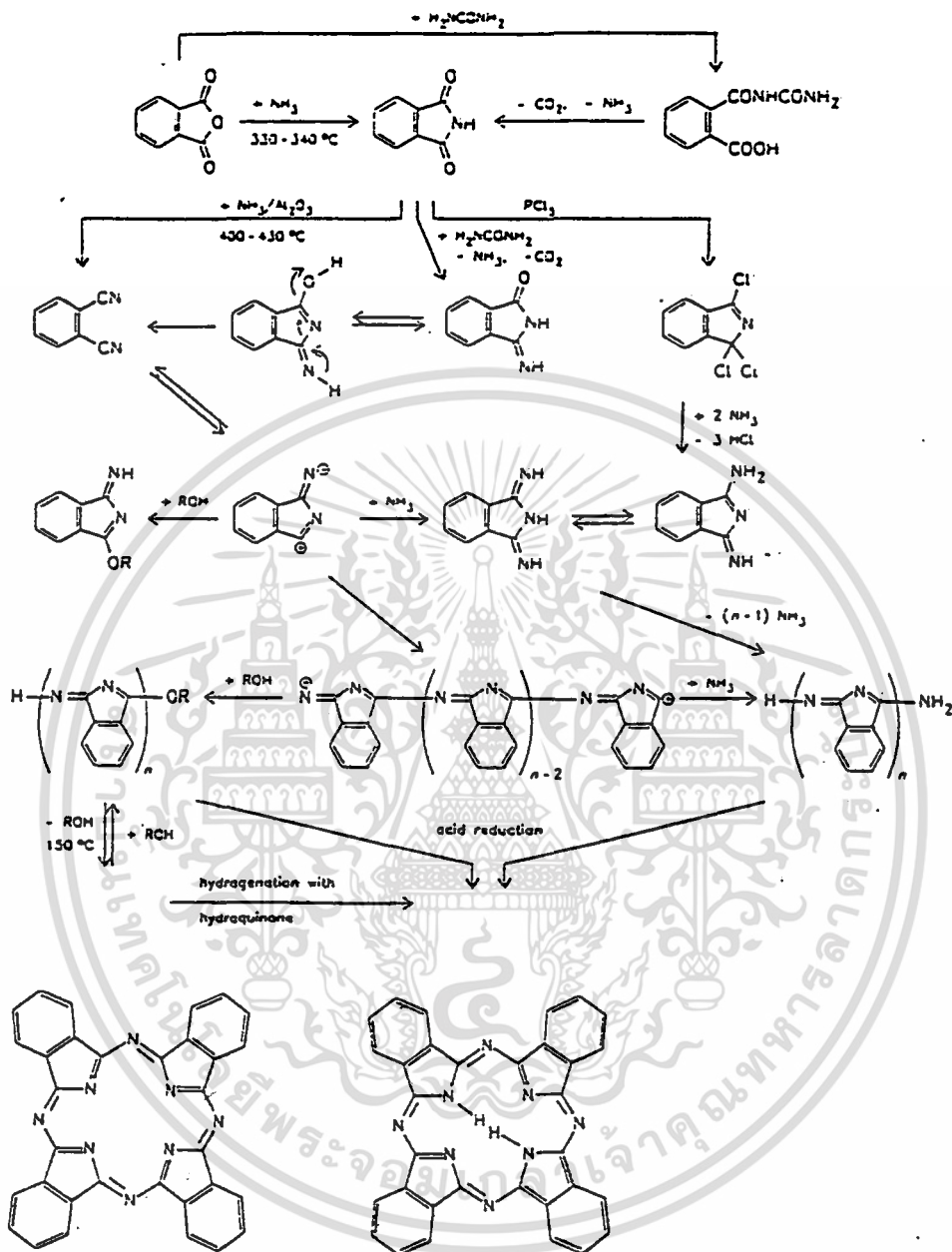


รูปที่ 46 แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน โคบอลท์พทาโลไซยานิน

ในซีโอไลต์เปรียบเทียบกับ โคบอลท์พทาโลไซยานิน อิสระ

จากรูปที่ 46 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี จะพบว่าวิธีการฝังตัวจะมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากเหตุผล 2 ประการ ประการแรกวิธีฝังตัวของไอออนมีปริมาณโลหะโคบอลท์มากกว่า ประการที่สองโลหะโคบอลท์ในวิธีการฝังตัวมีอันตรกิริยา (interaction) กับโครงสร้างของซีโอไลต์น้อย เนื่องจากไม่ได้ทำหน้าที่เป็นไอออนบวก (cation) ดุลประจุกับโครงสร้าง จึงเกิดเป็นโลหะเชิงซ้อนได้ง่ายกว่า EMT-Imp จะมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่า BEA-5-Imp เนื่องจากมีความมีขั้วเนื่องจากสนามไฟฟ้าสถิตย์ ของโครงสร้างมากกว่าจึงเหนี่ยวนำให้เกลือโคบอลท์เข้าไปอยู่ในรูพรุนได้มากกว่า ส่วน EMT-Ion มีปริมาณโลหะเชิงซ้อนมากกว่า BEA-5-Ion เนื่องจากมีไฮเดียมดุลประจอยู่มากกว่าจึงมีปริมาณโคบอลท์ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปปริมาณมากกว่า

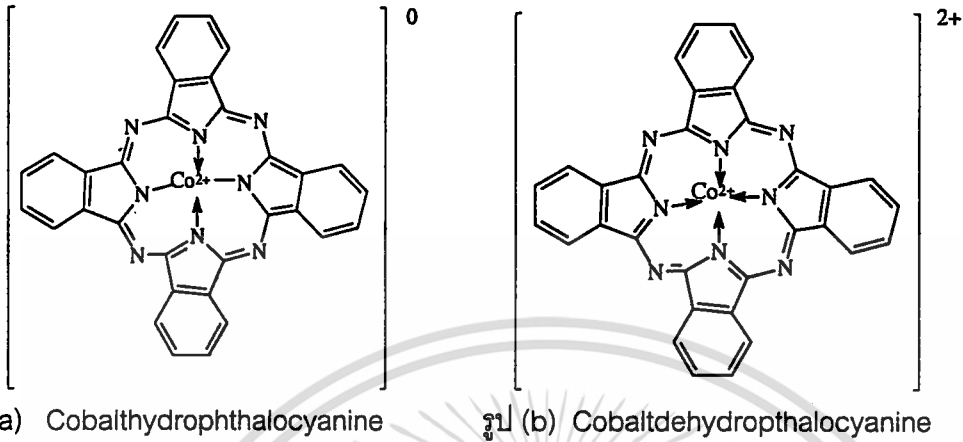
จากการสังเกตสีของซีโอไลต์ 6 ตัวที่ศึกษาพบว่าโคบอลท์พทาโลไซยานินจากวิธีแลกเปลี่ยนไอออนจะมีสีเขียวย่อน ส่วนโคบอลท์พทาโลไซยานินจากวิธีฝังตัวไอออนจะมีสีน้ำเงินเข้มซึ่งคล้ายกับสีของโคบอลท์พทาโลไซยานินอิสระ จึงสันนิษฐานว่าวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนและวิธีการฝังตัวไอออน น่าจะมี โคบอลท์พทาโลไซยานิน ในรูปแบบที่แตกต่างกัน <sup>12</sup> Heinrich Zollinger กล่าวว่าพทาโลไซยานินสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 47



รูปที่ 47 แสดงขั้นตอนการเกิดไฮโดรพทาโลไซยานิน และ ดีไฮโดรพทาโลไซยานิน<sup>12</sup>

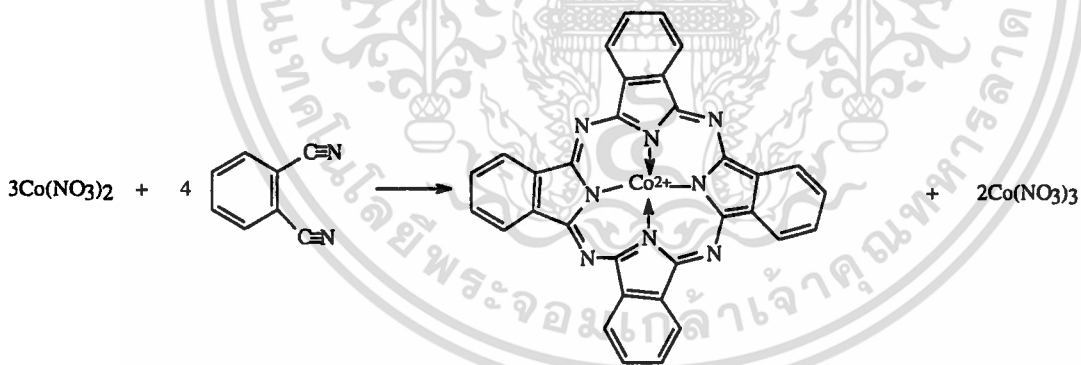
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อที่<sup>67</sup> และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นจึงสันนิษฐานว่าโคบอลท์พทาโลไซยานินจะเกิดได้ 2 รูปแบบดังนี้



รูปที่ 48 แสดงโครงสร้างโลหะเชิงซ้อนพทาโลไซยานินทั้ง 2 รูปแบบ

จากแบบการเกิดพทาโลไซยานินของ Heinrich Zollinger รูป 48 a จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อได้รับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์ และคาดว่ารูป 48a สามารถเกิดได้ในวิธีการฝังตัวดังสมการ



เนื่องจากมีตัวรีดิวซ์ ซึ่งในที่นี้คือ  $\text{Co}^{2+}$  โดยที่  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$  ซึ่งรูป 51a นี้โดยมีความเป็นอะโรมาติกและ โคบอลท์พทาโลไซยานิน ที่เกิดจากวิธีการฝังตัวจะมีสีเดียวกับโคบอลท์พทาโลไซยานิน อีสระ (น้ำเงินอมเขียว)

ส่วนรูป 48b จะเกิดได้ก็ต่อเมื่อในสถานะที่ทำการสังเคราะห์ไม่มีตัวรีดิวซ์ ซึ่งสอดคล้องกับโคบอลท์พทาโลไซยานิน จากวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากในสถานะที่ทำการสังเคราะห์ทำในสุญญากาศและปราศจากน้ำจึงไม่มีตัวรีดิวซ์อยู่ในปฏิกิริยา รวมทั้งโลหะโคบอลท์ในวิธีการแลกเปลี่ยนสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### สรุปผลการวิจัย

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

จากการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในรูปของซีโอไลต์ พบว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 ชนิด เป็นซีโอไลต์ EMT, BEA-5 และ BEA-11 จริง และเมื่อนำซีโอไลต์ หลังการเผาไหม้เพลาและซีโอไลต์ที่มีโลหะ โคบอลต์บรรจุอยู่ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน และวิธีการฝังตัว ไปตรวจสอบพบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเหมือนเดิมแต่ความเข้มรังสี แตกต่างจากเดิมเล็กน้อย ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีโลหะ โคบอลต์ (II) อยู่ในรูปจริง และกอยู่ใน รูปขนาดใหญ่มากของซีโอไลต์ แต่การปรับปรุง (modified) ซีโอไลต์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของ ซีโอไลต์เปลี่ยนไป

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

##### 2. ปริมาณโคบอลต์ไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ในซีโอไลต์

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

##### 3. การประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินในรูปของซีโอไลต์

เราสามารถยืนยันได้ว่ามีโคบอลต์พทาโลไซยานิน แฝงตัวอยู่ในรูปของซีโอไลต์หลังสกัด ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ต่อไปนี้

จากภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงว่าซีโอไลต์ ถูกสกัดโลหะเชิงซ้อนที่พื้นผิวภายนอกรูพรุนออกแล้ว แต่ซีโอไลต์ยังคงมีสีเขียวแกมน้ำเงินดังนั้นจึง สรุปว่ายังคงมีโลหะเชิงซ้อนอยู่ในรูพรุน

จากเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปีพบว่าโลหะเชิงซ้อนโคบอลต์พทาโลไซยานินอิสระมี ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 661 และ 602 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อนำซีโอไลต์ทุกตัวที่ผ่านการ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สกัด มาตรวจสอบ พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดียวกันกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น

จากเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ซึ่งศึกษาในช่วงเลขคลื่น 2300 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  โดยจะพบว่าซีโอไลต์ที่นำมาตรวจสอบทุกตัวมีค่าการดูดกลืนที่ช่วงเลขคลื่นเดียวกันกับโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่สังเคราะห์ขึ้น

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

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

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

ข้อเสนอแนะ

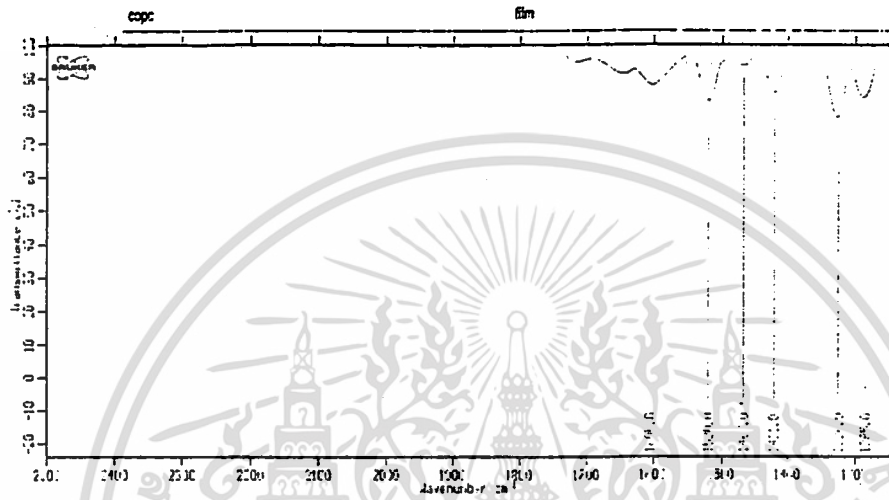
เนื่องจากโคบอลต์พทาโลไซยานิน ที่แฝงตัวอยู่ในซีโอไลต์ BEA มีลักษณะบิดงอ (Distort shape) มากกว่าโคบอลต์พทาโลไซยานิน ในซีโอไลต์ EMT จึงน่าจะมีความว่องไว (Active) ต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าโคบอลต์พทาโลไซยานิน ใน EMT ได้เคยมีผู้ทำการศึกษา<sup>๑</sup> EMT-Ion และนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เอทิลเบนซีน (Ethylbenzene) เกิดเป็น 1-ฟีนิลเอทานอล (1-phenylethanol) และ อะซิโตฟีโนน (acetophenone) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ในสภาวะที่ไม่รุนแรง (Mild condition) โดยใช้ออกซิเจนเป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิน้อยกว่า (136 องศาเซลเซียส) จึงคาดว่าซีโอไลต์ BEA น่าจะมีประสิทธิภาพดีกว่าซีโอไลต์ EMT และที่น่าสนใจ คือ ซีโอไลต์ BEA มีราคาถูกและใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่าซีโอไลต์ EMT

ที่ผ่านมายังไม่เคยมีรายงานการสังเคราะห์โลหะเชิงซ้อนในรูพรุนด้วยวิธีฝังตัวของเกลือโคบอลต์ ซึ่งวิธีการฝังตัวมีข้อดีคือมีปริมาณโลหะเชิงซ้อนเกิดขึ้นมาก แต่จะเป็นโลหะเชิงซ้อนในรูปไฮโดรพทาโลไซยานินที่เกิดจากเกลือโคบอลต์ จึงเป็นที่น่าสนใจว่าโลหะเชิงซ้อนในรูปไฮโดรพทาโลไซยานินในรูพรุนของซีโอไลต์ที่ได้จากวิธีการฝังตัวของไอออน จะมีผลในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกับโลหะเชิงซ้อนในรูปดีไฮโดรพทาโลไซยานินในรูพรุนของซีโอไลต์ที่ได้จากวิธีแลกเปลี่ยนไอออนอย่างไร

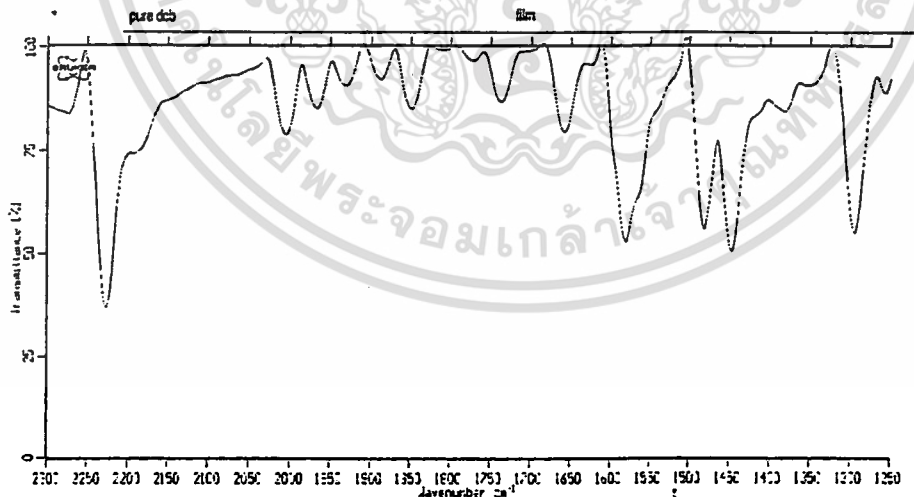


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ภาคผนวก**  
**ภาคผนวก ก**  
**แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์ม-**  
**อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี( FTIR )**

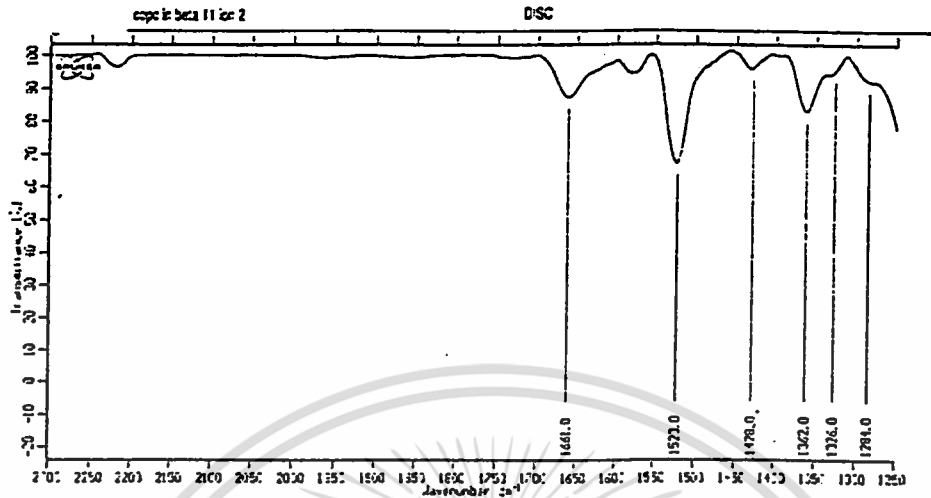


รูปที่ 1ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโคบอลต์ททาไลไฮยานินอนิสระ

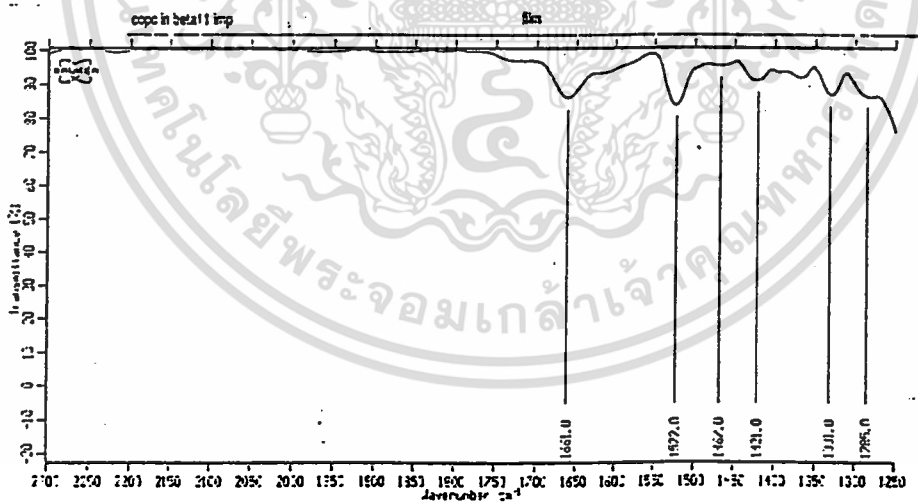


รูปที่ 2ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของไดไฮยาโนเบนซีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

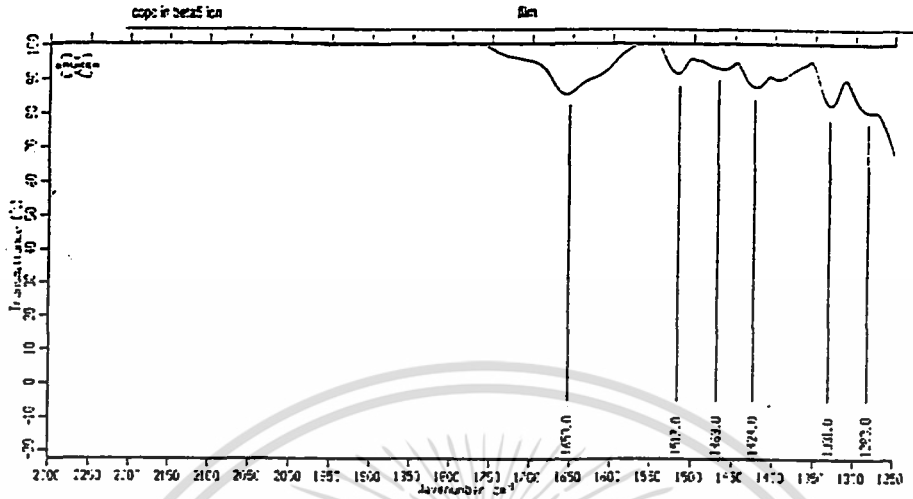


รูปที่ 3ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของซีโอไลต์ BEA-11-Ion ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

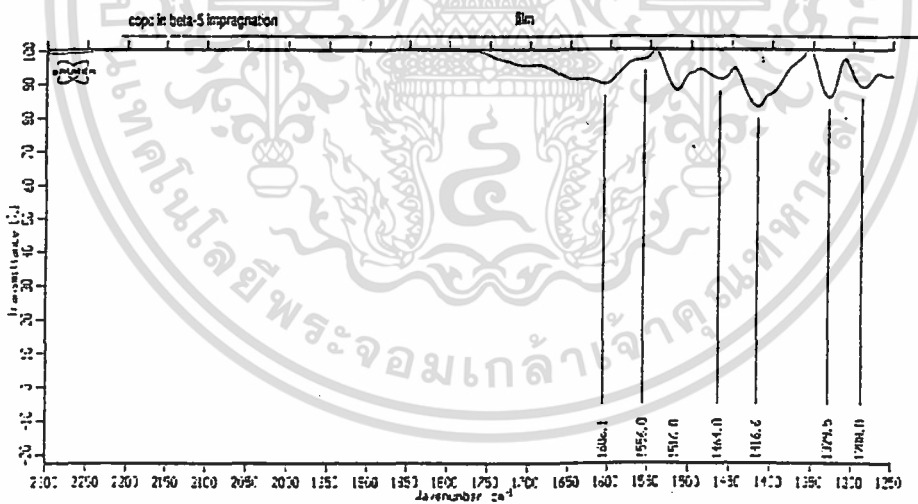


รูปที่ 4ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของซีโอไลต์ BEA-11-Imp ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

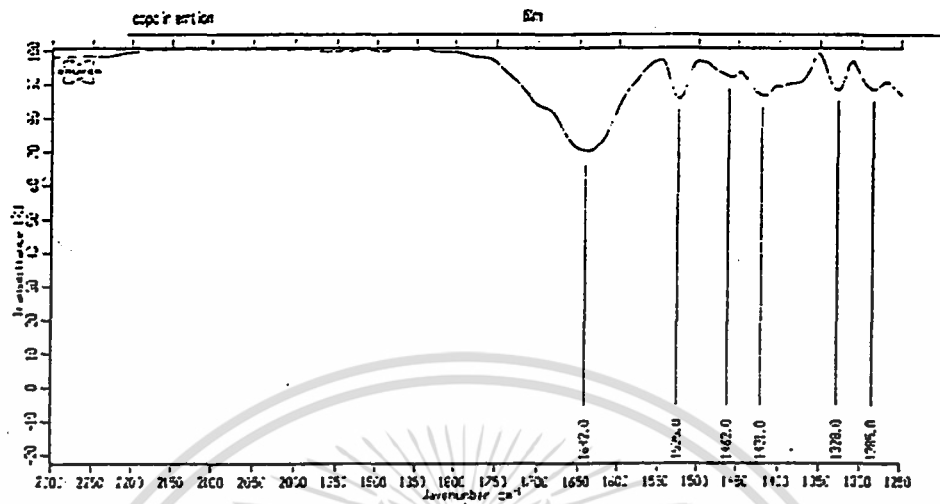
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



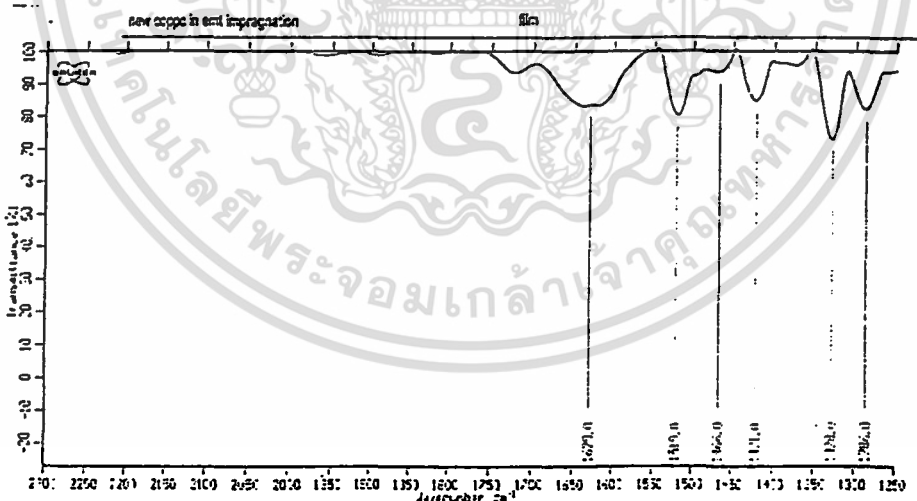
รูปที่ 5ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของซีโอไลต์ BEA-5-Ion ที่บรรจุโคบอลต์ททาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 6ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของซีโอไลต์ BEA-5-Imp ที่บรรจุโคบอลต์ททาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 7ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของซีไอไลต์ EMT-Ion ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่



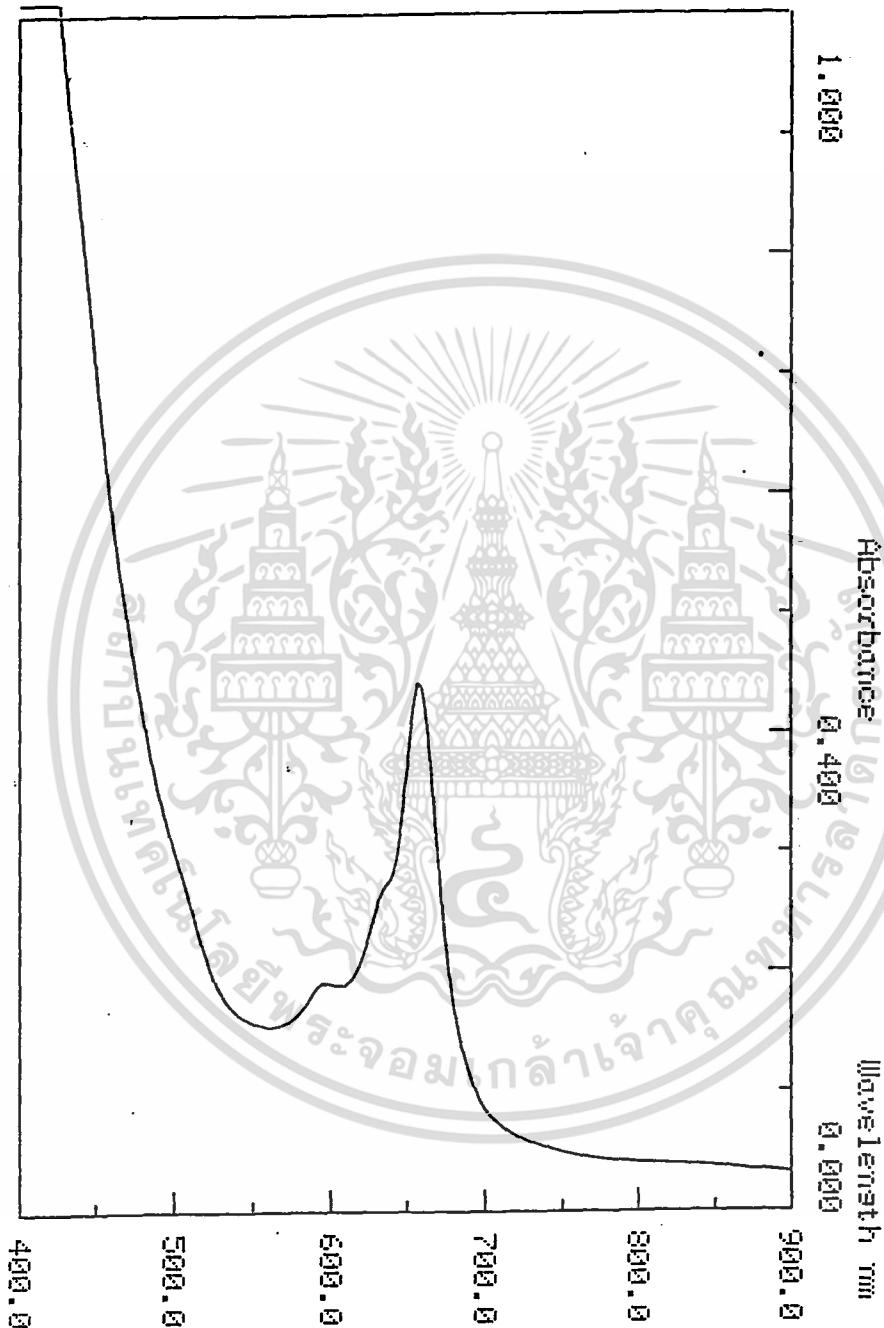
รูปที่ 8ก แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของซีไอไลต์ EMT-Imp ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

ตารางที่ 9ก แสดงย่านความถี่การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของโคบอลต์พทาโลไซยานินในซีไอไลต์  
ชนิดต่างๆ

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

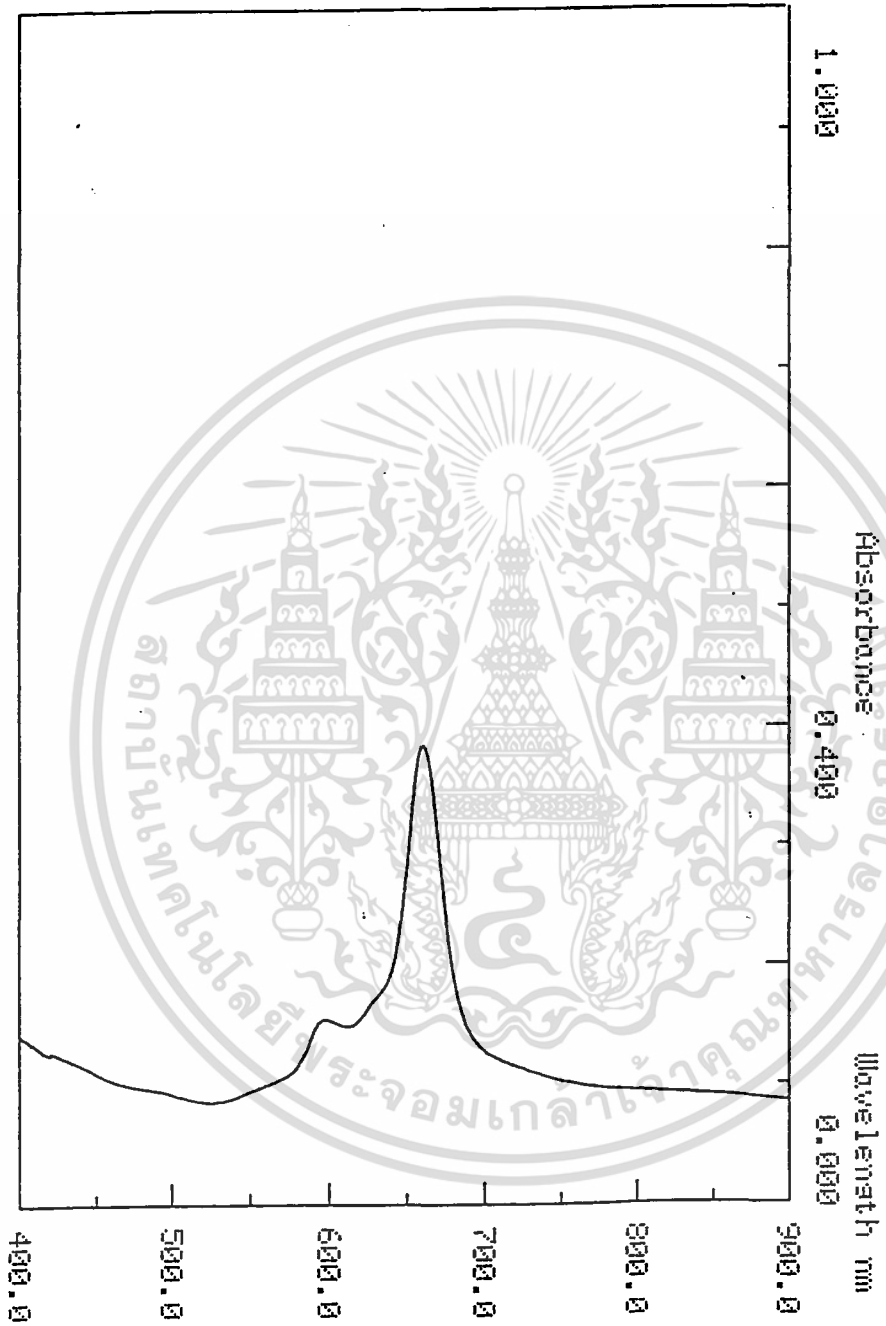


ภาคผนวก ข  
แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV/Vis)

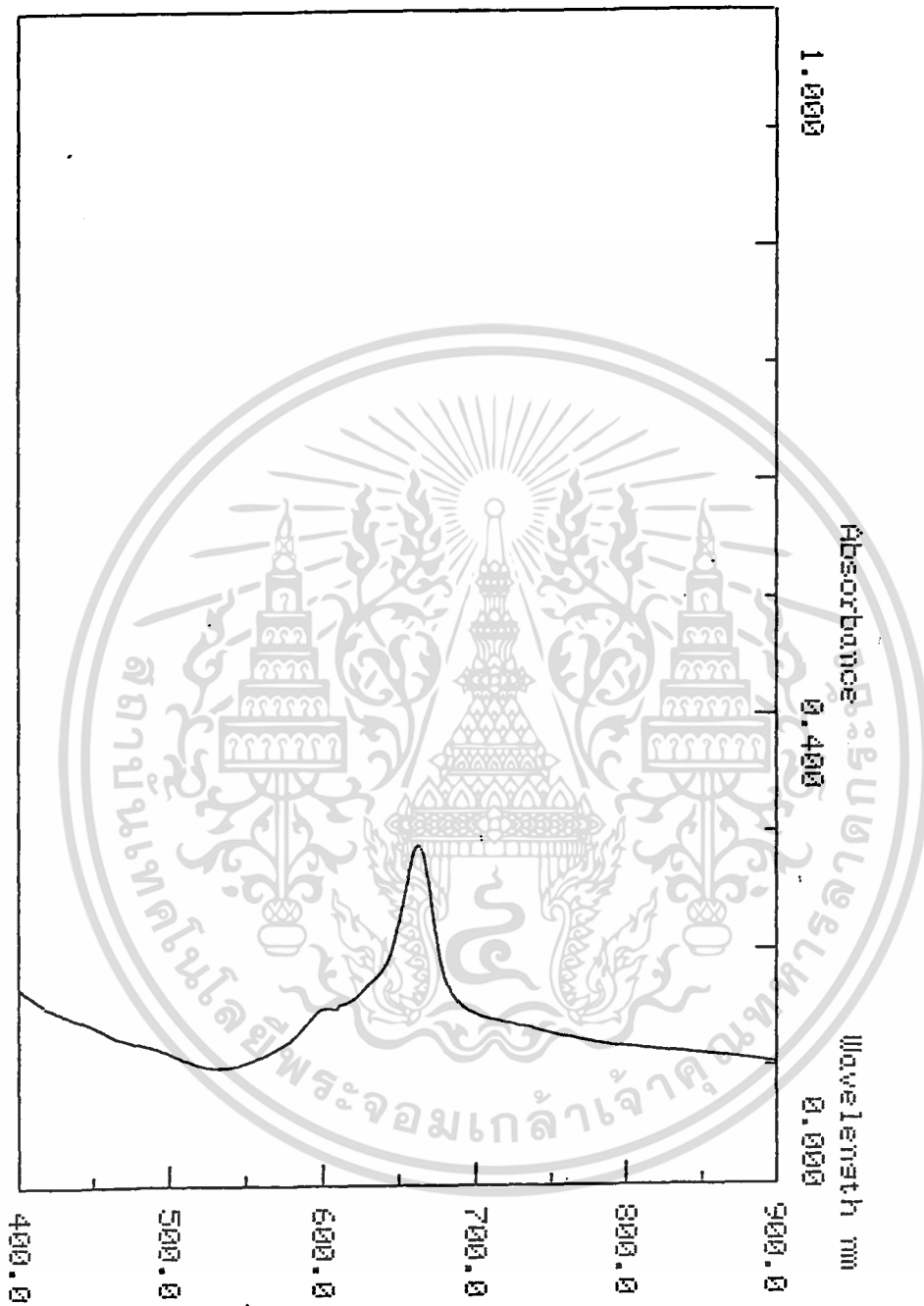


รูปที่ 1 ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของโคบอลต์พทาโลไซยานิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

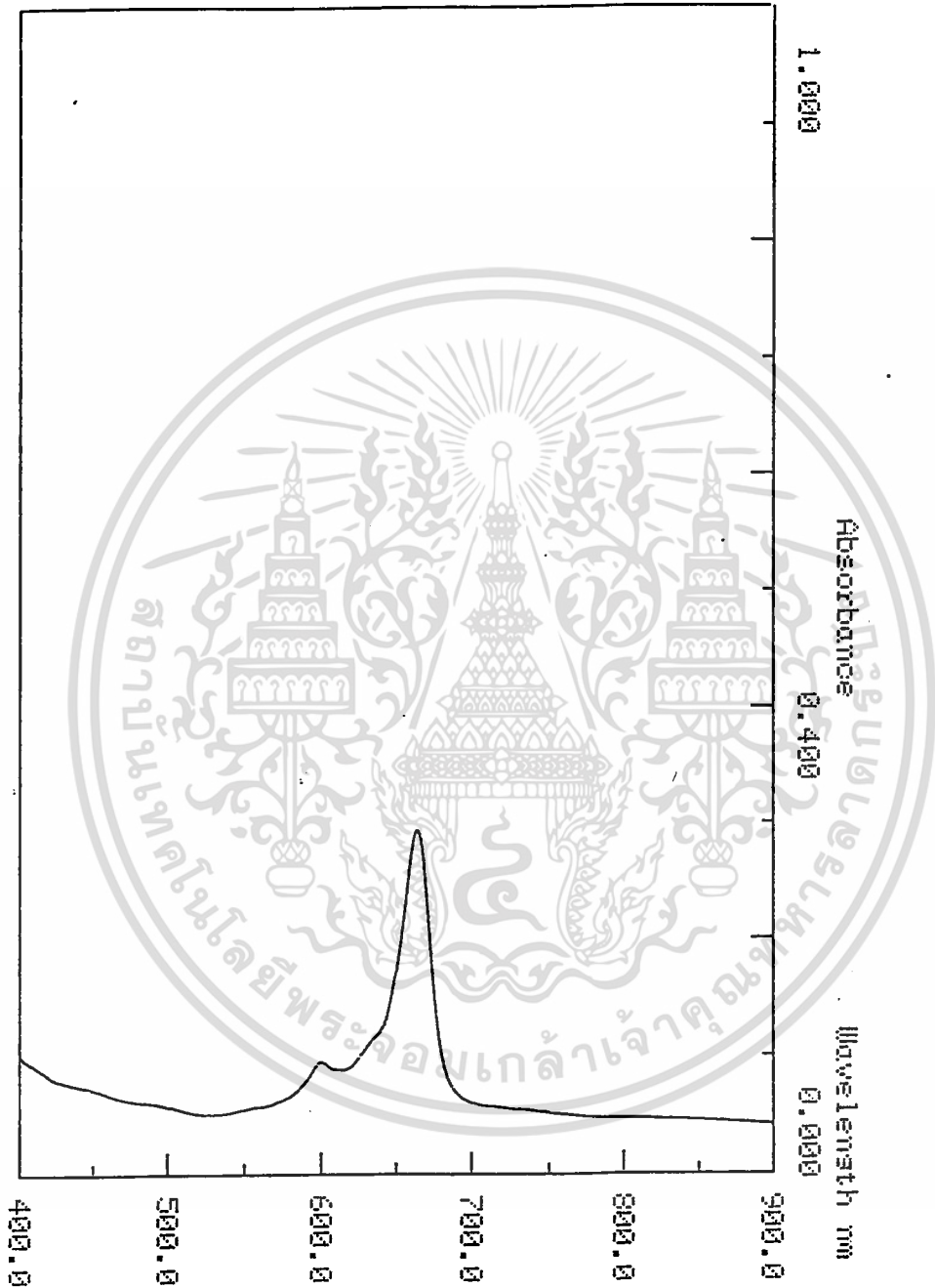


รูปที่ 2ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของซีโอไลต์ BEA-11-Ion ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 3 ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของซีโอไลต์ BEA-11-Imp ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงนี้ 80 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

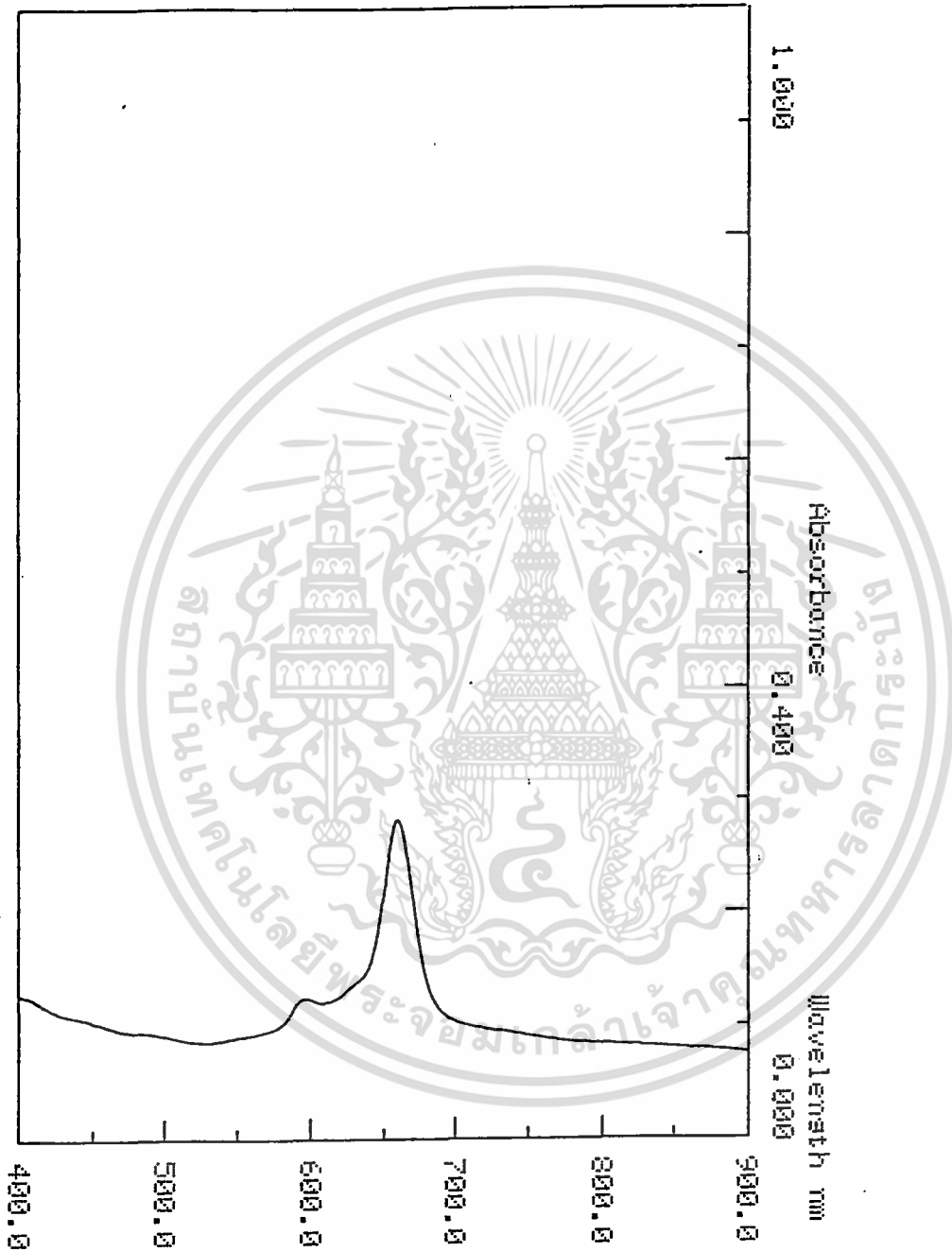


รูปที่ 4ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของซีไอไลต์ BEA-5-Ion ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

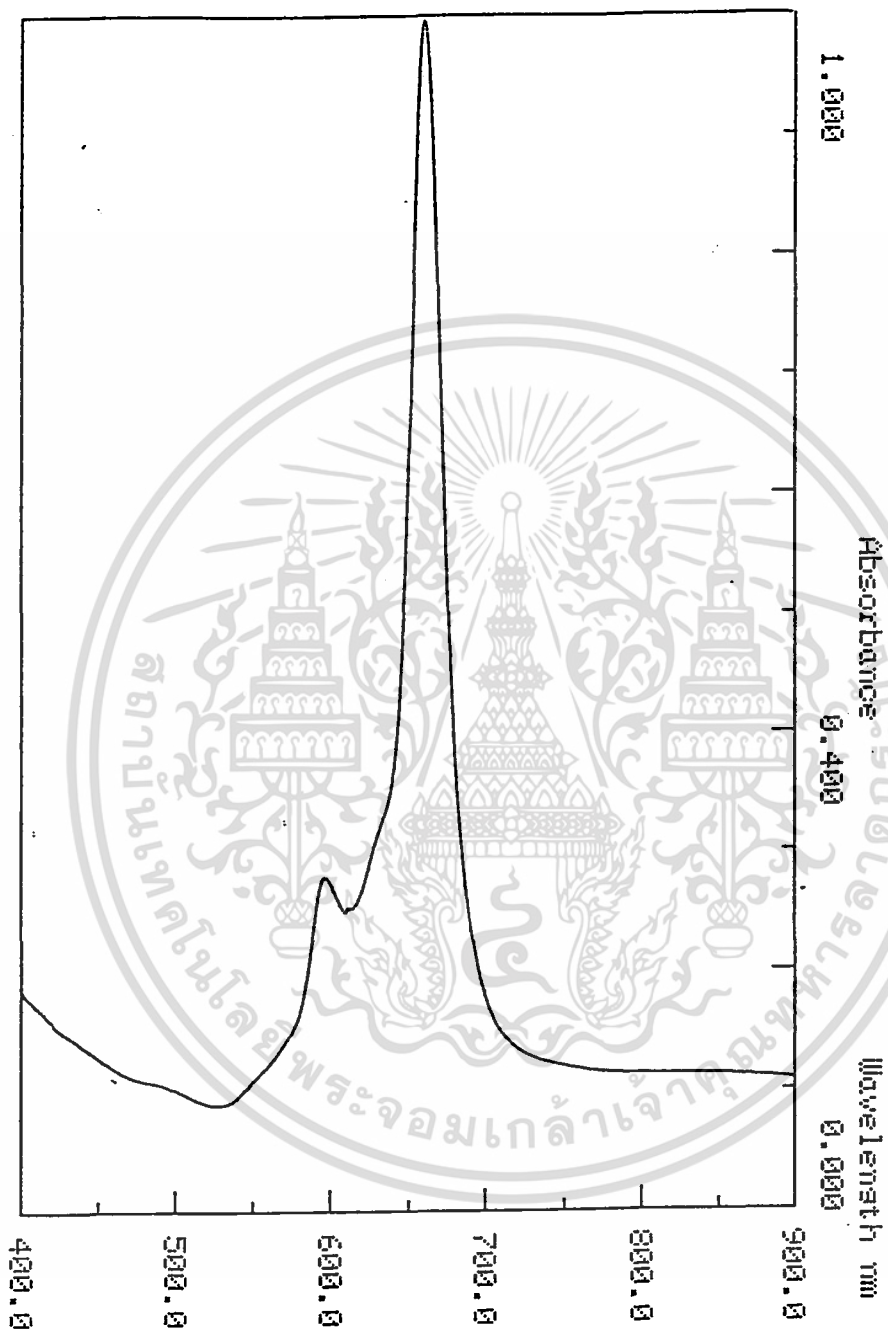


รูปที่ 5ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของซีโอไลต์ BEA-5-imp ที่บรรจุโคบอลต์ททาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 6ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของซีโอไลต์ EMT-Ion ที่บรรจุโคบอลต์ฟทาไลต์ไฮยานนอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7ข แสดงแถบการดูดกลืนแสงของซีโอดี EMT-Imp ที่บรรจุโคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

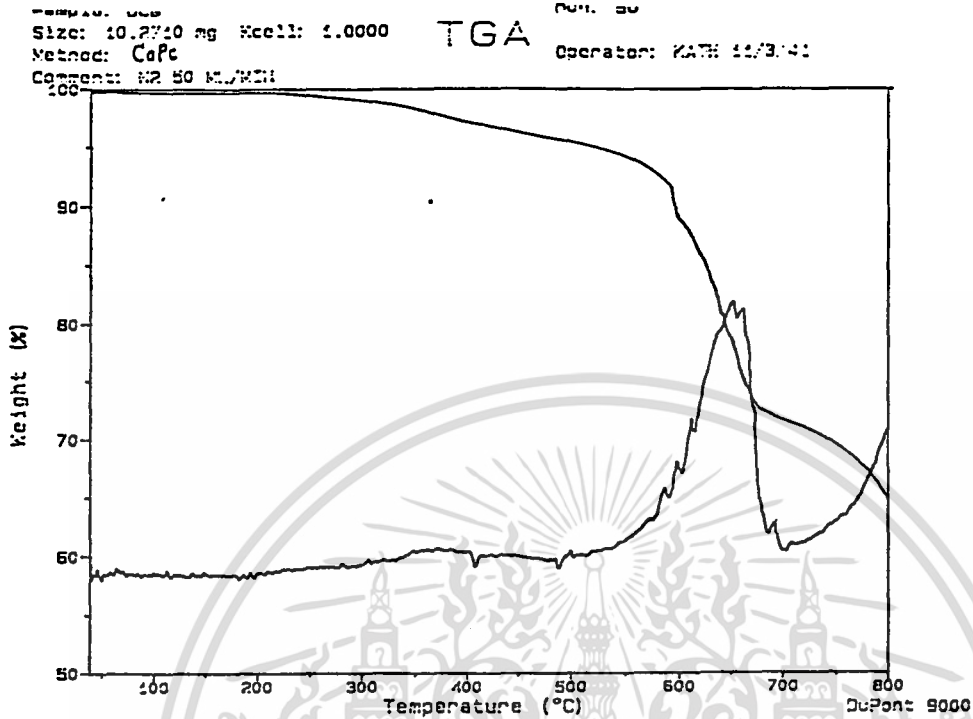
ตารางที่ 8ข แสดงช่วงความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงของโคบอลต์พทาโลไซยานิน  
ในซีไอไลต์แต่ละชนิด

ชนิดซีไอไลต์	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
BEA-11-Ion	661
	598
BEA-11-Imp	663
	603
BEA-5-Ion	664
	601
BEA-5-Imp	658
	599
EMT-Ion	659
	597
EMT-Imp	663
	597
CoPc	658
	597

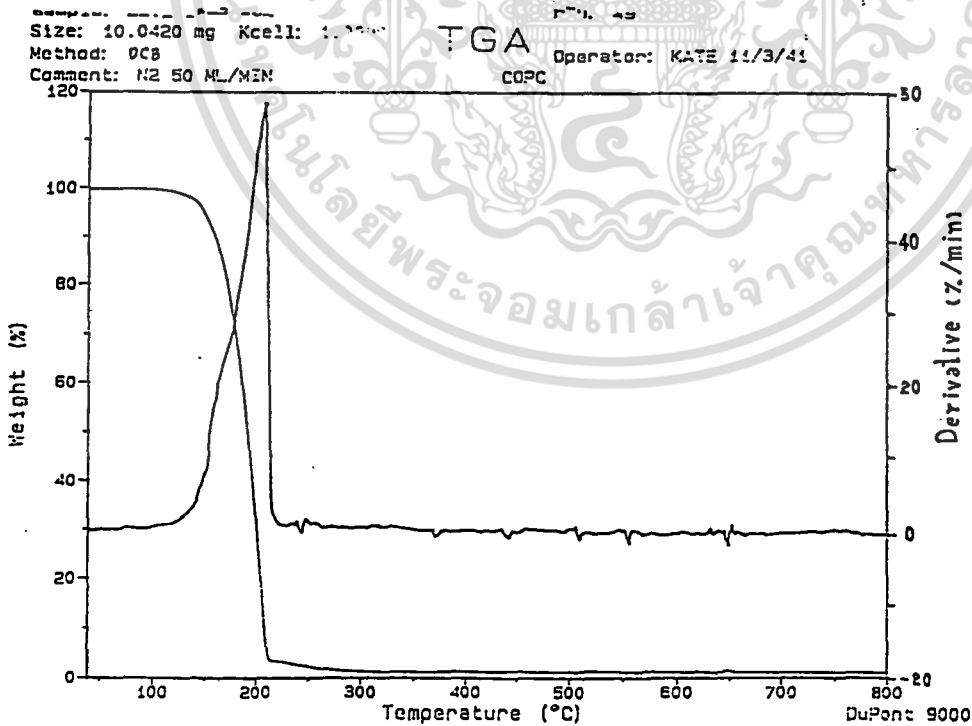
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA)

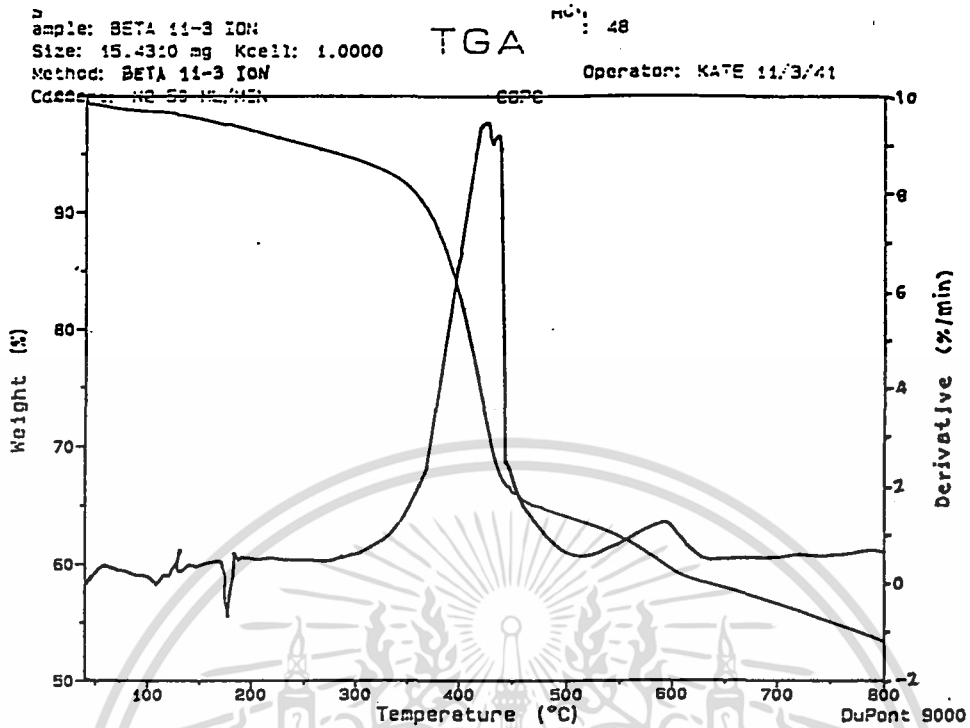


รูปที่ 1ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของโคบอลต์ฟอสฟาไตรไฮไดรต



รูปที่ 2ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของไดไฮยาโนเบนซีน

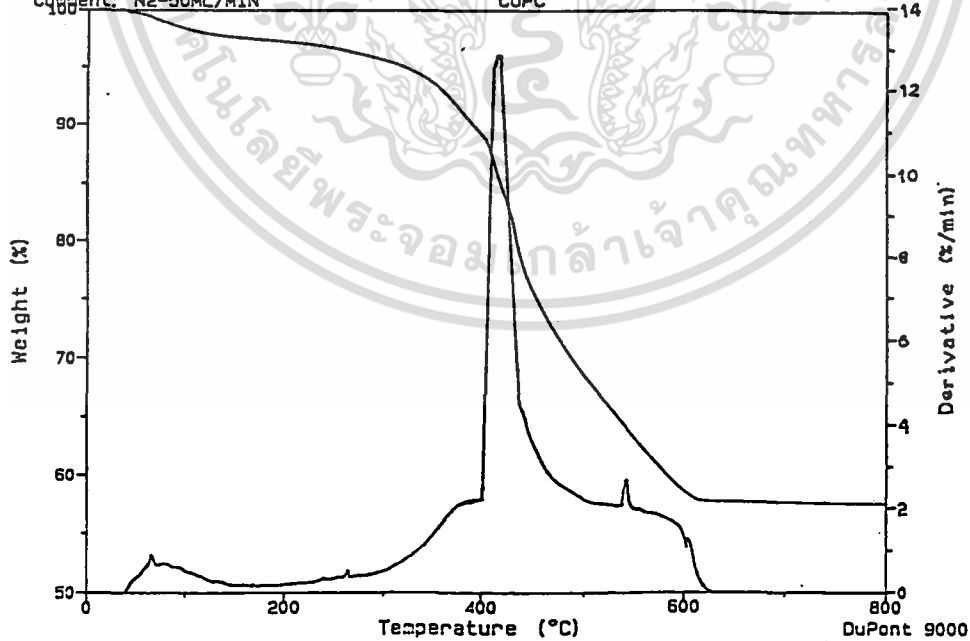
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่3ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของซีโอไลต์ BEA-11-Ion ที่บรรจุ

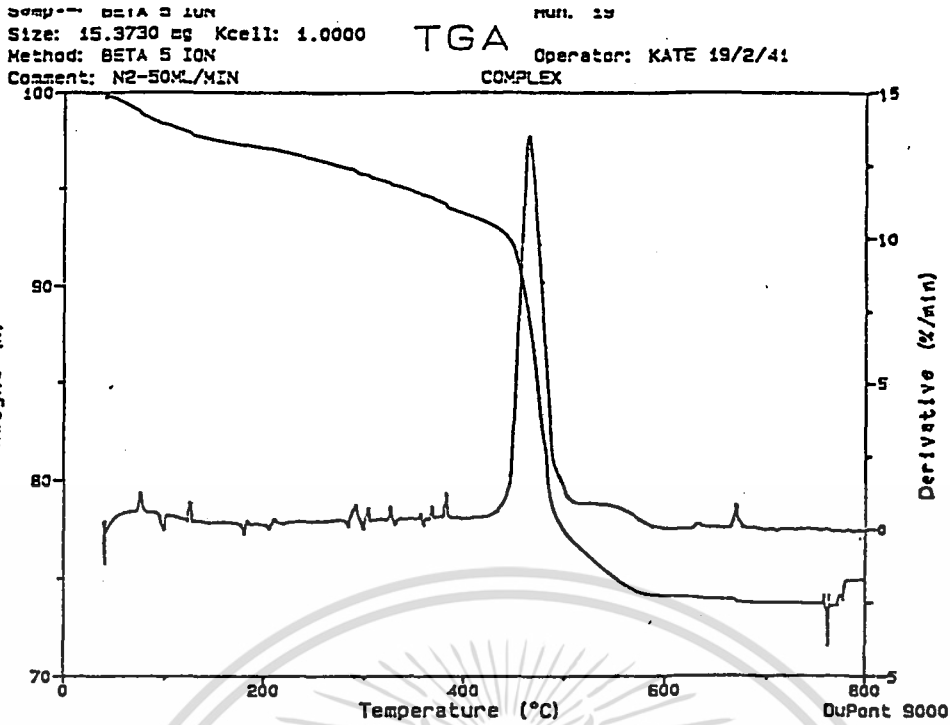
โคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่

Sample: BETA 11-2 IMP  
Size: 20.1910 mg Kcell: 1.0000  
Method: BETA 11-2 IMP  
Operator: KATE 19/2/41  
COPC

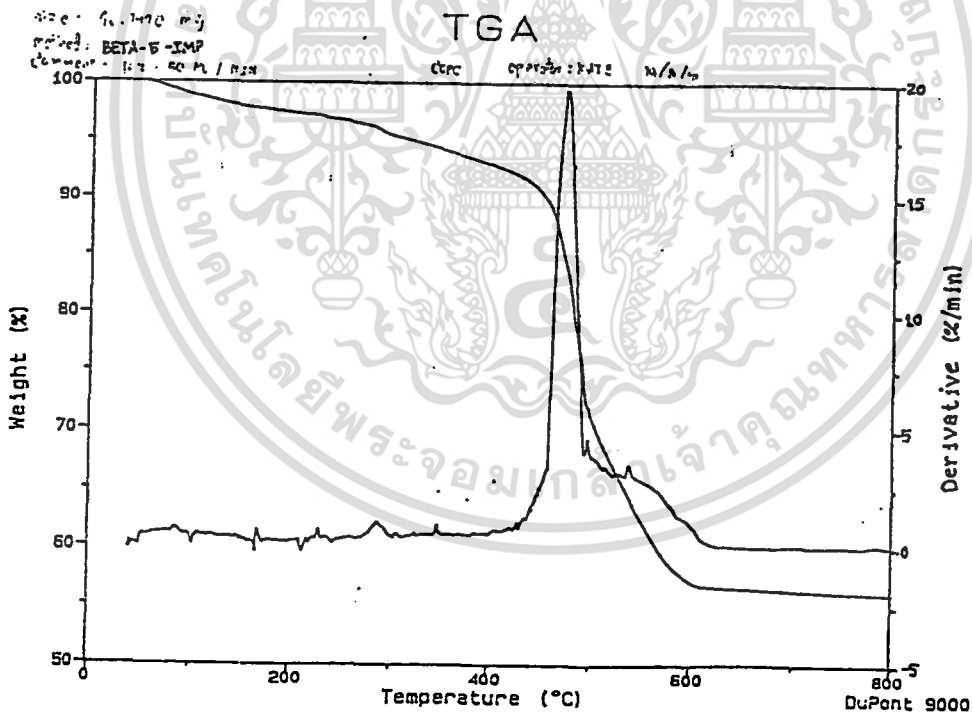


รูปที่4ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของซีโอไลต์ BEA-11-Imp ที่บรรจุ

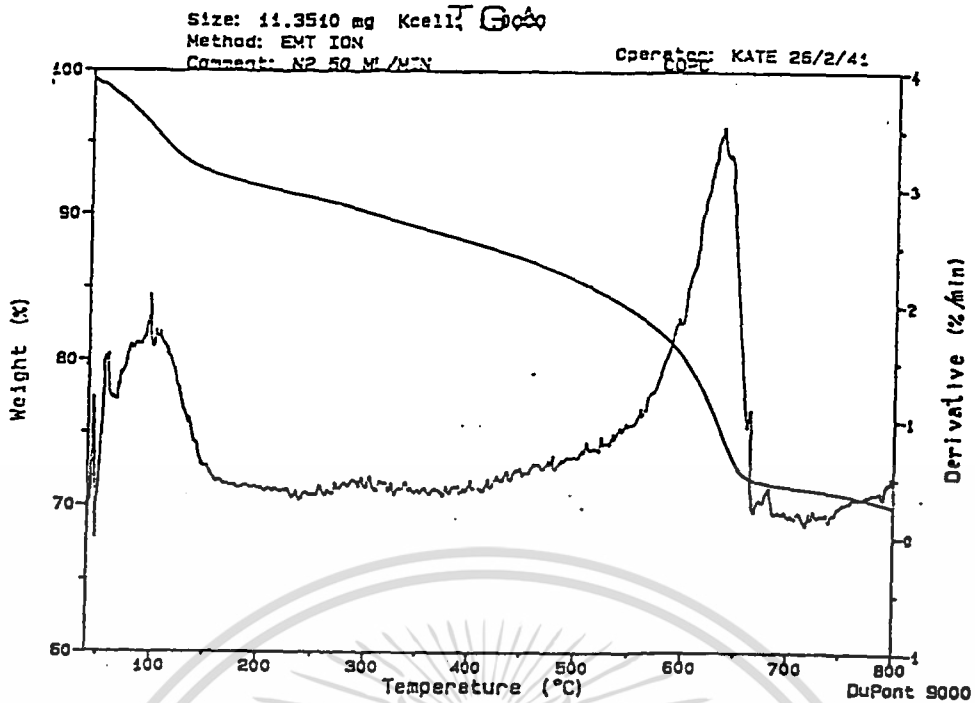
โคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่



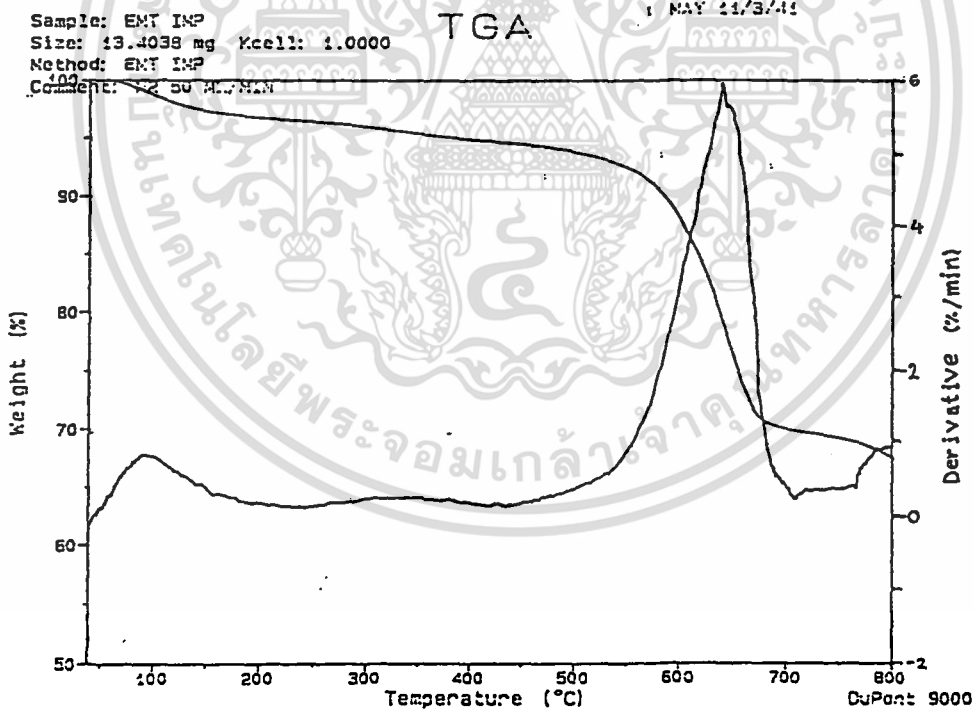
รูปที่ 5 ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของซีโอไลต์ BEA-5-Ion ที่บรรจุ  
 โคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 6 ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของซีโอไลต์ BEA-5-IMP ที่บรรจุ  
 โคบอลต์พทาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 7 ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของซีโอไลต์ EMT-Ion ที่บรรจุ  
โคบอลต์ททาโลไซยานินอยู่



รูปที่ 8 ค แสดงเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของซีโอไลต์ EMT-IMP ที่บรรจุ  
โคบอลต์ททาโลไซยานินอยู่

ตารางที่ 9ค แสดงอุณหภูมิเริ่มสลายตัวและเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของ  
โคบอลต์พทาโลไซยานินในซีโอไลต์แต่ละชนิด

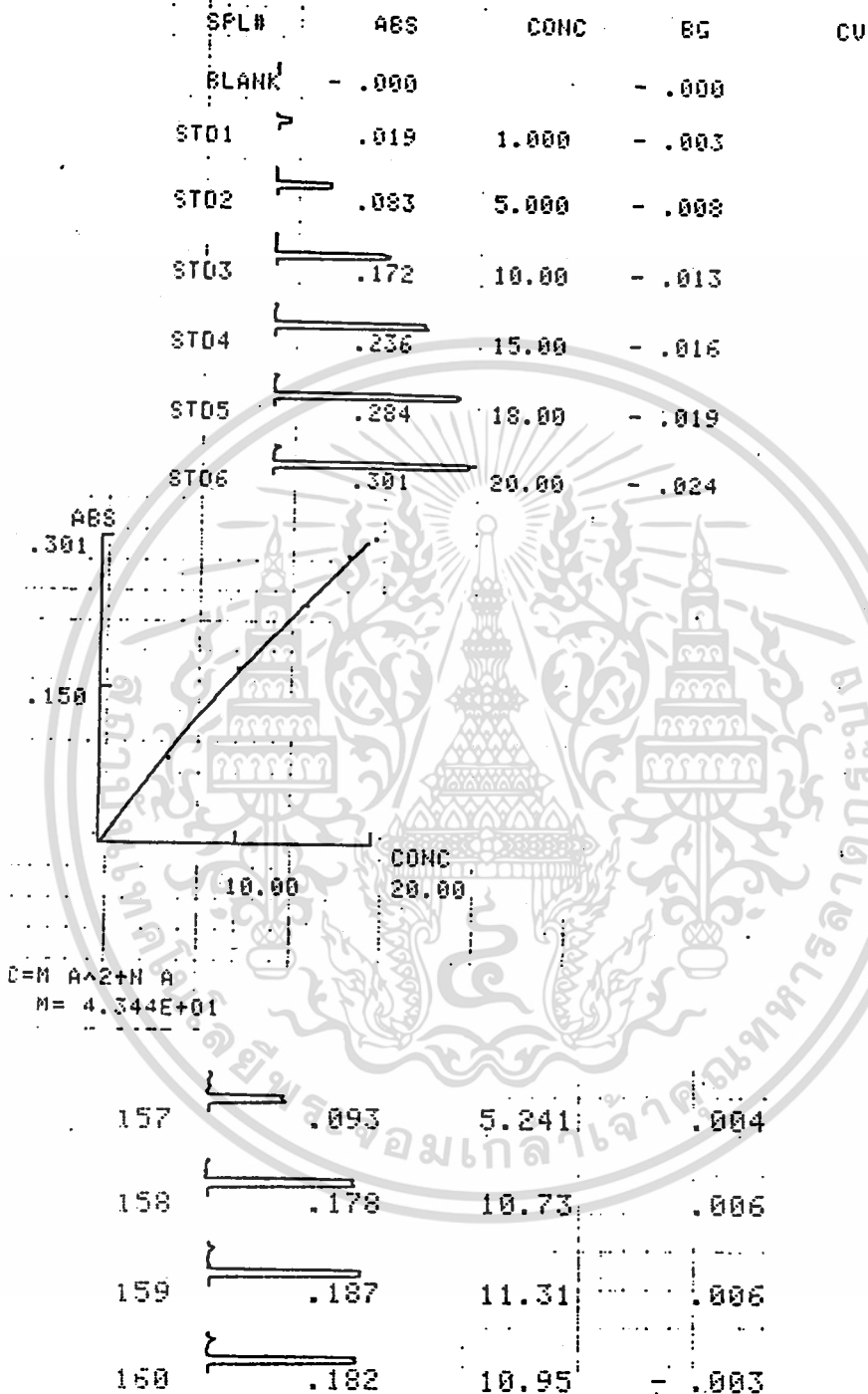
ชนิดซีโอไลต์	%น้ำหนักที่หายไป	อุณหภูมิเริ่มสลายตัว (°C)
BEA-11-lon	27	355
BEA-11-imp	36	346
BEA-5-lon	7	454
BEA-5-imp	35	461.5
EMT-lon	15	571.4
EMT-imp	43.7	557
CoPc	-	580

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลง 90 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

แสดงผลการวิจัยด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี (AAS)

BB-FINISHED



รูปที่ 1ง แสดงผลการทดลองจากเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2ง แสดงปริมาณโคบอลต์ไอออนที่แลกเปลี่ยนในซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

ซีโอไลต์	ปริมาณโคบอลต์ไอออนที่แลกเปลี่ยน (ไมล/1กรัมซีโอไลต์)
Co-BEA-11	$3.537 \times 10^{-4}$
Co-BEA-5	$5.952 \times 10^{-4}$
Co-EMT	$7.799 \times 10^{-4}$



ภาคผนวก จ  
แสดงวิธีการคำนวณ

1.การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสูตรเจด

1.1ซีโอไลต์BEA ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเท่ากับ5

สูตรเจด

หน่วย	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TEAOH	H <sub>2</sub> O
โมล	1	1	9	1.6	60
น้ำหนักโมเลกุล	61.982	101.96	60.09	147.25	18
น้ำหนัก (กรัม)	62	102	540	235.6	1080

น้ำหนักรวม 2019.6 กรัมแต่ต้องการเตรียมปริมาณ 35 กรัมฉะนั้นต้องใช้สารเป็น 1/57.7 เท่าจะได้

น้ำหนัก/35(กรัม)	1.074	1.768	9.359	4.083	18.717
------------------	-------	-------	-------	-------	--------

คำนวณปริมาณโซเดียมอลูมิเนต (Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่ต้องการใช้

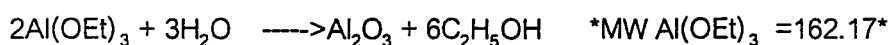
โซเดียมอลูมิเนตที่ใช้ในการทดลองมีอัตราส่วนโซเดียมออกไซด์ (Na<sub>2</sub>O) และ อลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) ดังนี้

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
%	35.57	59.54	0.25
โมล	0.60891	0.58568	0.00416
น้ำหนักโมเลกุล	61.7	101.66	60.1

ถ้าต้องการโซเดียมออกไซด์ 35.57 กรัม ต้องใช้โซเดียมอลูมิเนต	100.00	กรัม	
ถ้าต้องการโซเดียมออกไซด์ 1.074 กรัม ต้องใช้โซเดียมอลูมิเนต	2.8587	กรัม	***1
ในโซเดียมอลูมิเนต	100 กรัม	มีอลูมินา	59.54 กรัม
ในโซเดียมอลูมิเนต	2.8587 กรัม	มีอลูมินา	1.7021 กรัม

ขาดอลูมินาอีก 1.768-1.7021=0.065 กรัม

อลูมินาที่ขาดต้องเตรียมจากอลูมิเนียมเอทอกไซด์ ( Al(OEt)<sub>3</sub> ) ดังสมการ



ต้องการอลูมินา 0.065/102 โมล ต้องใช้อลูมิเนียมเอทอกไซด์

$$2 \times 0.065 / 102 \times 162.17 = 0.2067 \quad \text{กรัม} \quad *** 2$$

และต้องใส่น้ำเพิ่ม  $3 \times 0.065 / 102 \times 18 = 0.034$  กรัม \*\*\* 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 40% (TEAOH 40%)

ต้องการ TEAOH 40.00 กรัม ซึ่งสารละลาย 100.00 กรัม

ต้องการ TEAOH 4.083 กรัม ซึ่งสารละลาย 10.2075 กรัม \*\*\* 4

ใน สารละลาย TEAOH 10.2075 กรัม มีน้ำอยู่  $10.2075 - 4.083 = 6.1245$  กรัม \*\*\* 3.2

ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์

$18.717 + 0.034 - 6.1245 = 12.6265$  กรัม \*\*\* 3

ซึ่งละของซิลิกา 9.359 กรัม \*\*\* 5

## 1.2 ซีไอไลต์ BEA ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 11

สูตรเจด

หน่วย	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TEABr	TEAOH	H <sub>2</sub> O
โมล	1.32	1	22	2.2	5.72	204.6
น้ำหนักโมเลกุล	61.982	101.96	60.09	210.16	147.25	18
น้ำหนัก (กรัม)	81.44	101.77	1322.2	462.35	842.27	3682.8

น้ำหนักรวม 6492.83 กรัม แต่ต้องการเตรียมปริมาณ 35 กรัม ฉะนั้นต้องใช้สาร 1/186 เท่า จะได้

น้ำหนัก/35(กรัม)	0.438	0.547	7.109	2.49	4.53	19.8
------------------	-------	-------	-------	------	------	------

คำนวณปริมาณโซเดียมอลูมิเนต (Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่ต้องการใช้

โซเดียมอลูมิเนตที่ใช้ในการทดลองมีอัตราส่วนโซเดียมออกไซด์ (Na<sub>2</sub>O) และอลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) ดังนี้

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
%	35.57	59.54	0.25
โมล	0.60891	0.58568	0.00416
น้ำหนักโมเลกุล	61.7	101.66	60.1

ถ้าต้องการโซเดียมอลูมิเนต 59.54 กรัม ต้องใช้ โซเดียมอลูมิเนต 100.00 กรัม

ถ้าต้องการอลูมินา 0.547 กรัม ต้องใช้ โซเดียมอลูมิเนต 0.919 กรัม \*\*\*1

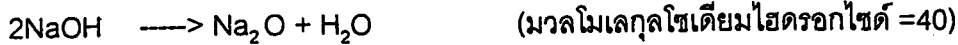
ในโซเดียมอลูมิเนต 100 กรัม มีโซเดียมออกไซด์ 37.57 กรัม

ในโซเดียมอลูมิเนต 0.919 กรัม มีโซเดียมออกไซด์ 0.345 กรัม

ขาดโซเดียมออกไซด์อีก  $0.438 - 0.345 = 0.093$  กรัม = 0.0015 โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โซเดียมออกไซด์ที่ขาดต้องเตรียมจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังสมการ



ต้องการโซเดียมออกไซด์ 0.0015 โมล ต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์

$$2 \times 0.0015 \times 40 = 0.12 \quad \text{กรัม} \quad *** \quad 2$$

และจะได้น้ำ  $0.0015 \times 18 = 0.027$  กรัม \*\*\* 3.1

สารละลาย เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 40% (TEAOH 40%)

ต้องการ TEAOH 40 กรัม ซึ่งสารละลาย 100.00 กรัม

ต้องการ TEAOH 4.53 กรัม ซึ่งสารละลาย 11.325 กรัม \*\*\* 4

ใน สารละลายเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 11.325 กรัม มีน้ำอยู่

$$11.325 - 4.53 = 6.795 \quad \text{กรัม} \quad *** \quad 3.2$$

ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์  $19.8 - 6.795 - 0.027 = 12.978$  กรัม \*\*\* 3

ซึ่งละของซิลิกา 7.109 กรัม \*\*\* 5

ซึ่งเตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 2.49 กรัม \*\*\* 6

ซีโอไลท์ EMT ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 4.5

สูตรเจล

หน่วย	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TEABr	H <sub>2</sub> O
โมล	2.4	1	10	0.7	140
น้ำหนักโมเลกุล	62	102	60	264.32	18
น้ำหนัก (กรัม)	148.8	102	600	185.02	2520

น้ำหนักรวม 6492.83 กรัมแต่ต้องการเตรียมปริมาณ 35 กรัมฉะนั้นต้องใช้สาร 1/186 เท่า จะได้

น้ำหนัก/35(กรัม)	1.64	1	5.9	1.82	24.8
------------------	------	---	-----	------	------

คำนวณปริมาณโซเดียมอลูมิเนต (Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ต้องการใช้

โซเดียมอลูมิเนตที่ใช้ในการทดลองมีอัตราส่วนโซเดียมออกไซด์ (Na<sub>2</sub>O) และอลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) ดังนี้

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
%	35.57	59.54	0.25
โมล	0.60891	0.58568	0.00416
น้ำหนักโมเลกุล	61.7	101.66	60.1

ถ้าต้องการอลูมินา 59.54 กรัม ต้องใช้ โซเดียมออกไซด์ 100 กรัม  
 ถ้าต้องการอลูมินา 1 กรัม ต้องใช้ โซเดียมออกไซด์ 1.68 กรัม \*\*\*1  
 ในโซเดียมออกไซด์ 100 กรัม มีโซเดียมออกไซด์ 37.57 กรัม  
 ในโซเดียมออกไซด์ 1.68 กรัม มีโซเดียมออกไซด์ 0.63 กรัม

ขาดโซเดียมออกไซด์อีก  $1.46 - 0.63 = 0.830$  กรัม = 0.013 โมล

โซเดียมออกไซด์ที่ขาดต้องเตรียมจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังสมการ



ต้องการโซเดียมออกไซด์ 0.013 โมล ต้องใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์

$$2 \times 0.013 \times 40 = 1.04 \text{ กรัม } ***2$$

และจะได้น้ำ  $0.013 \times 18 = 0.234$  กรัม \*\*\* 3.1

สารแขวนลอยซิลิกา 40%

ต้องการซิลิกา 40 กรัม ซึ่งสารแขวนลอยซิลิกา 40% 100 กรัม

ต้องการซิลิกา 5.9 กรัม ซึ่งสารแขวนลอยซิลิกา 40% 14.75 กรัม \*\*\* 4

ใน สารละลายสารแขวนลอยซิลิกา 40% 14.75 กรัม มีน้ำอยู่  $14.75 - 5.9 = 8.85$  กรัม \*\*\* 3.2

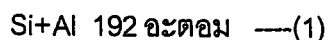
ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์  $24.8 - 0.234 - 8.85 = 15.72$  กรัม \*\*\* 3

ซึ่ง 18 - คราวน์ - 6 1.82 กรัม \*\*\*5

## 2.การคำนวณหาปริมาณโคบอลต์ไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ในซีโอไลท์ต่อหน่วยเซลล์

### 2.1 ปริมาณโคบอลต์ไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ในซีโอไลท์EMT

ในซีโอไลท์EMT 1หน่วยเซลล์ มี : O 384 อะตอม



ซีโอไลท์EMT มีอัตราส่วน Si/Al = 4.5 ---(2)

$$\text{นำ(2) แทน (1), } 4.5\text{Al} + \text{Al} = 192$$

$$5.5\text{Al} = 192$$

$$\text{Al} = 34.9 \approx 35 \text{ อะตอม}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะมี Si =  $192 - 35 = 157$  อะตอม

∴ ในซีไอไลท์ CoEMT 1 หน่วยเซลล์ จะมี Si 157 ตัว

Al 35 ตัว

O 384 ตัว

และมีโคบอลต์ไอออนประจุสองบวกจำนวน 17.5  $\approx$  17 ตัว

CoEMT 1 โมลจะหนัก = น้ำหนักซิลิกอน + น้ำหนักอลูมิเนียม + น้ำหนักโคบอลต์ + น้ำหนักออกซิเจน

$$= (157 \times 28) + (35 \times 27) + (17 \times 58.9) + (384 \times 16)$$

$$= 12,486.3 \text{ กรัม}$$

ใน CoEMT 12,486.3 กรัม มี Co  $17 \times 58.9$  กรัม

ใน CoEMT 1 กรัม มี Co 0.0802 กรัม = 0.00136 โมล

∴ ถ้าโคบอลต์ไอออนสามารถแลกเปลี่ยนได้ 100 % ในซีไอไลท์ EMT จะได้ว่า

มี Co  $1.36 \times 10^{-3}$  โมลใน CoEMT 1 กรัม

## 2.2 ปริมาณโคบอลต์ไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ในซีไอไลท์ BEA-11

ในซีไอไลท์ BEA 1 หน่วยเซลล์ มี : O 128 อะตอม

Si+Al 64 อะตอม ---(1)

ซีไอไลท์ BEA มีอัตราส่วน Si/Al = 11 ---(2)

นำ(2) แทน (1),  $11Al + Al = 64$

$$12Al = 64$$

$$Al = 5.33 \text{ อะตอม}$$

จะมี Si = 58.67 อะตอม

∴ ในซีไอไลท์ CoBEA 1 หน่วยเซลล์ จะมี Si 58.67 ตัว

Al 5.33 ตัว

O 128 ตัว

และมีโคบอลต์ไอออนประจุสองบวกจำนวน 2.67 ตัว

CoBEA 1 โมลจะหนัก = น้ำหนักซิลิกอน + น้ำหนักอลูมิเนียม + น้ำหนักโคบอลต์ + น้ำหนักออกซิเจน

$$= (58.67 \times 28) + (5.33 \times 27) + (2.67 \times 58.9) + (128 \times 16)$$

$$= 3,991.93 \text{ กรัม}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใน CoBEA 3,991.93 กรัม มี Co  $2.67 \times 58.9$  กรัม

ใน CoBEA 1 กรัม มี Co  $0.039$  กรัม =  $6.621 \times 10^{-4}$  โมล

∴ ถ้าโคบอลต์ไอออนสามารถแลกเปลี่ยนได้ 100 % ในซีโอไลท์ BEA จะได้ว่า

มี Co  $6.621 \times 10^{-4}$  โมลใน CoBEA-11 1 กรัม

### 2.3 ปริมาณโคบอลต์ไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ในซีโอไลท์BEA-5

ในซีโอไลท์BEA 1 หน่วยเซลล์ มี : O 128 อะตอม

Si+Al 64 อะตอม ---(1)

ซีโอไลท์BEA มีอัตราส่วน Si/Al = 5 ---(2)

นำ(2) แทน (1),  $5Al + Al = 64$

$$6 Al = 64$$

$$Al = 10.67 \text{ อะตอม}$$

$$\text{จะมี Si} = 53.33 \text{ อะตอม}$$

∴ ในซีโอไลท์CoBEA 1 หน่วยเซลล์ จะมี Si 53.33 ตัว

$$Al \ 10.67 \ \text{ตัว}$$

$$O \ 128 \ \text{ตัว}$$

และมีโคบอลต์ไอออนประจุสองบวกจำนวน 5.33 ตัว

CoBEA 1 โมลจะหนัก = น้ำหนักซิลิกอน + น้ำหนักอลูมิเนียม + น้ำหนักโคบอลต์ + น้ำหนักออกซิเจน

$$= (53.33 \times 28) + (10.67 \times 27) + (5.33 \times 58.9) + (128 \times 16)$$

$$= 4,143.267 \text{ กรัม}$$

ใน CoBEA 4,143.267 กรัม มี Co  $5.33 \times 58.9$  กรัม

ใน CoBEA 1 กรัม มี Co  $0.0758$  กรัม =  $1.286 \times 10^{-3}$  โมล

∴ ถ้าโคบอลต์ไอออนสามารถแลกเปลี่ยนได้ 100 % ในซีโอไลท์ BEA จะได้ว่า

มี Co  $1.286 \times 10^{-3}$  โมลใน CoBEA-5 1 กรัม

### 3. การเตรียมตัวอย่างซีไอไลท์สำหรับหาปริมาณโคบอลต์ไอออนด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy)

ยกตัวอย่างเช่น ซีไอไลท์ EMT

สารมาตรฐานสำหรับวัดโคบอลต์ไอออนด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโคปีจะให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0-20 มิลลิกรัมต่อลิตร ฉะนั้นจะต้องเตรียมสารตัวอย่างซีไอไลท์ให้มีปริมาณโคบอลต์อยู่ในช่วงดังกล่าว โดยสมมติว่า ซีไอไลท์สามารถแลกเปลี่ยนโคบอลต์ได้ 30 %

30% ของการแลกเปลี่ยนโคบอลต์ไอออน : Co  $4.084 \times 10^{-4}$  โมลใน CoEMT 1 กรัม

#### ● การเตรียมตัวอย่างซีไอไลท์ CoEMT ที่มี Co 15 ppm

มีโคบอลต์  $4.084 \times 10^{-4} \times 58.9$  กรัม ใน CoEMT 1 กรัม

มีโคบอลต์  $15 \times 10^{-3}$  กรัม ใน CoEMT 0.6235 กรัม

∴ ชั่ง CoEMT 0.6235 กรัม ในขวดวัดปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

ถ้าต้องการเตรียม 100 มิลลิลิตร ชั่ง CoEMT 0.06235 กรัม \*\*\*\*

สมมตินำตัวอย่างที่เตรียมได้ไต่ตรวจด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโคปี วัดความเข้มข้นของโคบอลต์ได้ 19.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

ในสารละลาย 1000 มิลลิลิตร มีโคบอลต์  $19.5 \times 10^{-3}$  กรัม

ในสารละลาย 100 มิลลิลิตร มีโคบอลต์  $19.5 \times 10^{-4}$  กรัม

แสดงว่า ใน CoEMT 0.06235 กรัม มี Co  $19.5 \times 10^{-4}$  กรัม

CoEMT 1 กรัม มี Co 0.03127 กรัม =  $5.3098 \times 10^{-4}$  โมล \*\*\*\*

คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนโคบอลต์ 39.04 %

!!! สำหรับในซีไอไลท์ชนิดอื่นๆ สามารถคำนวณด้วยวิธีเดียวกันนี้ !!!

## เอกสารอ้างอิง

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**เอกสารอ้างอิง (ต่อ)**

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

