

1. บทนำ

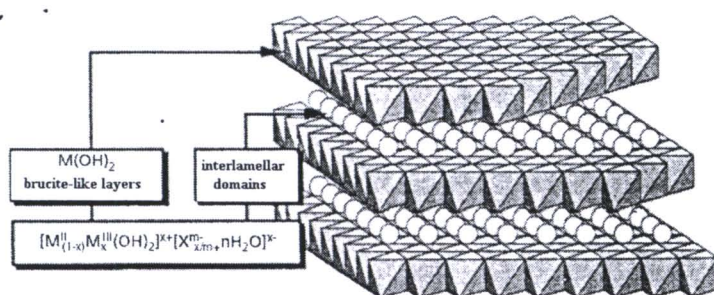
อุตสาหกรรมในประเทศไทย ปัจจุบัน เป็นอุตสาหกรรมการผลิตต่อเนื่องจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น การนำสารที่ได้จากปิโตรเคมีขั้นต้นมาเพิ่มมูลค่า จะช่วยสร้างความสามารถในการแข่งขันกับต่างประเทศ และลดดุลการค้า ตัวอย่างหนึ่งของการผลิตสารโดยเพิ่มมูลค่า คือ ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น การผลิตแอซิโทฟีโนน จากเอทิลเบนซีน แอซิโทฟีโนนใช้ในการผลิตน้ำหอม เป็นสารชั้นกลางในการผลิต antibiotic, drug และ pharmaceutical, resin, alcohols, solvent วิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตที่ได้ผลดี คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ ใช้ภาวะของการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง (อุณหภูมิไม่สูง) ลดหรือไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย ซึ่งนอกเหนือจากเพิ่มต้นทุนแล้ว ยังมีผลดีต่อสิ่งแวดล้อม

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในอุตสาหกรรมในระบบ homogeneous ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในตัวทำละลาย หรือในสารตั้งต้น รายงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบนี้ เช่น fluorinated metalloporphyrins ที่มีโลหะ Co โดยใช้แก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่สูง 100°C ในเวลา 24 ชั่วโมง ให้ conversion เพียง 38 % ความเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อ acetophenone 94 % [1] ข้อเสียของระบบ homogeneous คือ ไม่สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ ทำให้การนำกลับมาใช้ซ้ำทำได้ยาก ปัญหาอีกประการหนึ่งคือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

ดังนั้น จึงมีการพัฒนาวิจัยเพื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว ซึ่งงานวิจัยที่ได้มีรายงานไว้ ยังได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ไม่สูง นอกจากนี้ ในบางครั้ง ได้ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ต่ำ กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสารเชิงซ้อนของคอปเปอร์ ผังยึดในตัวรองรับชนิด zeolite Y ใช้ตัวทำละลาย acetonitrile และใช้ TBHP (tert-butylhydroperoxide) เป็นสารออกซิไดซ์ ก็พบว่า ได้ conversion เพียง 58% ซึ่งยังน้อยกว่าการใช้สารเชิงซ้อนของคอปเปอร์อย่างเดียว ซึ่งให้ conversion 62% แม้ว่าจะให้ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนนที่สูงขึ้น 96 % เทียบกับ 88 % [3] ในบางกรณีพบว่า ได้ผลิตภัณฑ์หลายชนิด หรือมี selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ acetophenone ต่ำ เช่น การใช้ mesoporous Mn-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ tert-butylhydroperoxide เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 60°C เมื่อเวลา 12 ชั่วโมง เกิดผลิตภัณฑ์ 47% selectivity ต่อ acetophenone 20%, 1-phenylethanol 71% และเมื่อเวลา 24 ชั่วโมง ได้ conversion 65% selectivity ต่อ acetophenone 40%, 1-phenylethanol 36% และ benzaldehyde 12% [4] ในบางกรณีต้องใช้เวลานาน และเกิดการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวรองรับ เช่น alumina, mesoporous materials จำพวก MCM-41 หรือ MCM-48 [5] นอกจากนี้ ยังมีรายงานวิจัยอื่นๆ ที่ใช้แก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ [6,7,8]

Layered double- hydroxides (LDH) เป็น anionic clay ที่มีสูตรเคมีเป็น $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{+}[X_{x/m}]^{m-} \cdot nH_2O$ (ดังรูปที่ 1) ประกอบด้วยชั้นประจุบวกของโครงสร้าง $M(OH)_6$ octahedral ต่อกันแบบ edge sharing เรียกว่า ชั้น brucite และมีประจุลบซึ่งอาจเป็น carbonate, chloride, sulphate และมีน้ำอยู่ในระหว่างชั้น ลักษณะที่น่าสนใจของนี้ คือ $M(II)$ และ $M(III)$ สามารถแทนที่ ด้วยโลหะชนิดอื่นๆ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดรีดอกซ์ (redox) และสมบัติด้านกรด-เบส (acid- base) ของสารเปลี่ยนแปลงไป หรือปรับได้ตามต้องการ โดยการเลือกใช้โลหะที่เหมาะสม แปรเปลี่ยนสัดส่วนของ $M(III)$ และ $M(II)$

[9] มีผลการวิจัยที่รายงานไว้ว่า สัดส่วน $M(III)/M(II) + M(III)$ ที่ทำให้ได้โครงสร้างแบบ Layered double-hydroxides อยู่ในช่วง 0.20-0.33 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิเหมาะสม จะเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็น mixed metal oxides ซึ่งจะสมบัติที่ดีกว่า mixed metal oxide ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกผลึกทั่วไป กล่าวคือ มีความเสถียรต่อความร้อน มีพื้นที่ผิวสูง และความเป็นเบส การกระจายตัวของโลหะดี และมีขนาดผลึกที่เล็ก ด้วยลักษณะและสมบัติที่ดีนี้ จึงทำให้มีการใช้ mixed metal oxides ในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น hydrogenation dehydrogenation condensation [10-13] เป็นต้น



รูปที่ 1 โครงสร้างของ layered double hydroxides (LDH)

มีงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl hydrotalcite ที่แลกเปลี่ยนไอออนด้วย MnO_4^- เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน โดยใช้แก๊สออกซิเจน ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 22% ความเลือกจำเพาะต่อ acetophenone 98% ในเวลา 5 ชั่วโมง [14] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นจาก MgAl layer doubled hydroxide ที่มีสัดส่วนโดยโมล Mg/Al 2-5 แล้วผสมกับสารละลายของเกลือ Ni ที่มีแอนไอออนชนิดต่างๆ เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน โดยใช้แก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 135°C ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 23-47% ความเลือกจำเพาะต่อ acetophenone 64-96% [15]

ดังนั้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ mixed metal oxides โดยเริ่มต้นการสังเคราะห์ Layered double-hydroxides ที่มีโลหะ Co, Ni, Al, Cr ในสัดส่วนต่างๆ ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน เพื่อผลิตแอซิโทฟีโนน โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย เลือกใช้สารออกซิไดซ์ที่ไม่เป็นอันตรายหรือก่อปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม เช่น hydrogen peroxide, tert-butylhydroperoxide

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 2.1 สังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous ประเภท mixed metal oxides จาก layered double hydroxides ที่มีโลหะแทรนซิชันหลายชนิด
- 2.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิต แอซิโทฟีโนน จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน
- 2.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด