

4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิค ICP

เมื่อนำสาร LDH ที่สังเคราะห์โดยใช้ภาวะที่ต่างกัน คือสัดส่วน M^{2+}/M^{3+} เวลาในการกวน และ pH ที่ต่างกัน มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP (แสดงในตารางที่ 1) แสดงผลดังนี้

- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH ใกล้เคียงกับที่ใช้ผสมในสารละลายที่เตรียม
- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH จะสูงขึ้น เมื่อใช้ M^{2+} มากขึ้น
- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH ไม่แตกต่างกัน แม้ใช้ pH ในการสังเคราะห์ต่างกัน (10 หรือ 12)
- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH ไม่แตกต่างกัน แม้ใช้ เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน (9 หรือ 18 ชั่วโมง)
- องค์ประกอบเคมีของสาร LDH เป็น $MAI(OH)_2(CO_3)_n \cdot mH_2O$

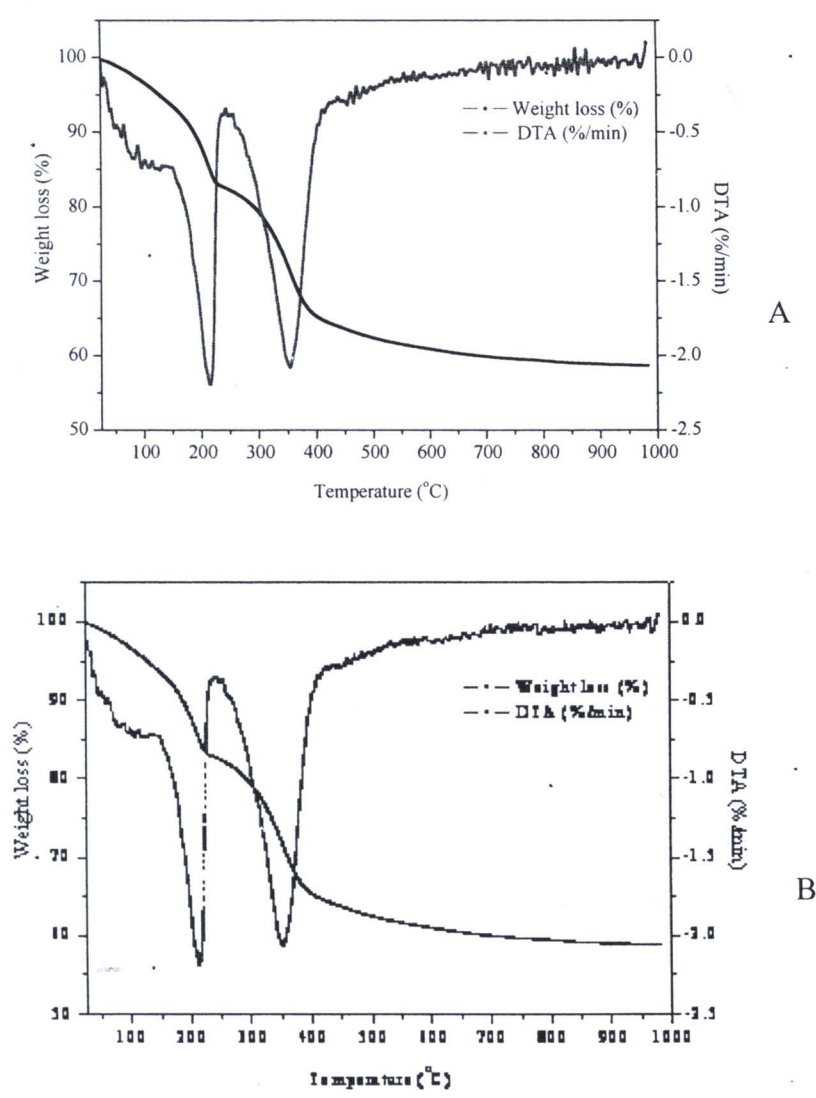
ตารางที่ 1 สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ในสาร LDH ที่สังเคราะห์

ชนิดของโลหะ M^{2+} และ M^{3+}	สัดส่วนโดยโมลของ M^{2+}/M^{3+}		สูตรของสาร LDH
	ในสารละลาย	ในสาร LDH ที่สังเคราะห์	
NiAl	3	3.1	Ni _{3.1} Al-LDH
	5	4.8	Ni _{4.8} Al-LDH
CoAl	3	3.3	Co _{3.3} Al-LDH
	5	4.5	Co _{4.5} Al-LDH
NiCr	5	5.1	Ni _{5.1} Cr-LDH
CoCr	5	4.8	Co _{4.8} Cr-LDH

เทคนิค TGA

การทดสอบการเปลี่ยนแปลงของสารเมื่อให้ความร้อน ด้วยเทคนิค TGA ระหว่างช่วงอุณหภูมิ 30-1000°ซ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2 ภาพ TGA ตัวอย่างของ สาร Co_{4.5}Al-LDH และ Co_{4.8}Cr-LDH จะเห็นว่า สารเกิดการสลายตัว ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ คือ สารเกิดการสลายตัวโดยเกิดการสูญเสีย น้ำ และ carbonate และ hydroxyl ใน ช่วงอุณหภูมิ 100-150°ซ และ 250, 350°ซ ตามลำดับ สำหรับอุณหภูมิสลายตัวของสารทั้งหมดแสดงในตารางที่ 2 จากผลที่ได้นี้ ชี้ว่าการเผาสาร LDH ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ

500°ซ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้อากาศ ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°ซ ต่อนาที เป็นอุณหภูมิที่สูงเพียงพอที่จะทำให้สาร LDH เปลี่ยนไปเป็น mixed metal oxide

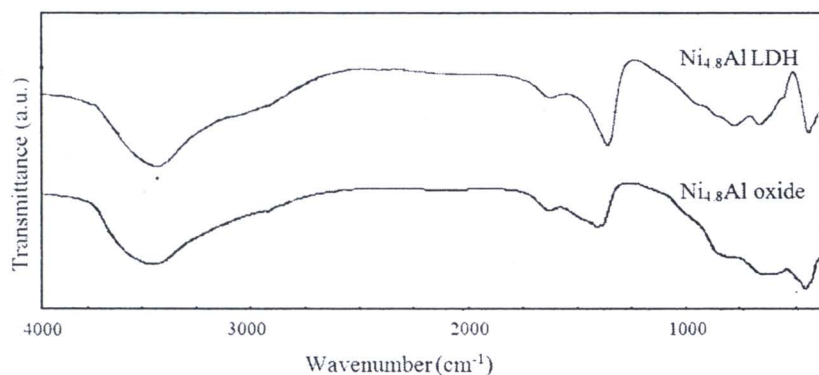


รูปที่ 2 TGA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของสาร (A) CoAl-LDH (B) CoCr-LDH

ตารางที่ 2 อุณหภูมิสลายตัวของสาร LDH	
สาร	อุณหภูมิสลายตัว (°ซ)
Ni _{3.1} Al-LDH	100-130, 240, 345
Ni _{4.8} Al-LDH	100-140, 246, 345
Co _{3.3} Al-LDH	100-150, 250, 350
Co _{4.5} Al-LDH	100-150, 250, 352
Ni _{5.1} Cr-LDH	100-155, 251, 353
Co _{4.8} Cr-LDH	100-144, 248, 350

เทคนิค FT-IR

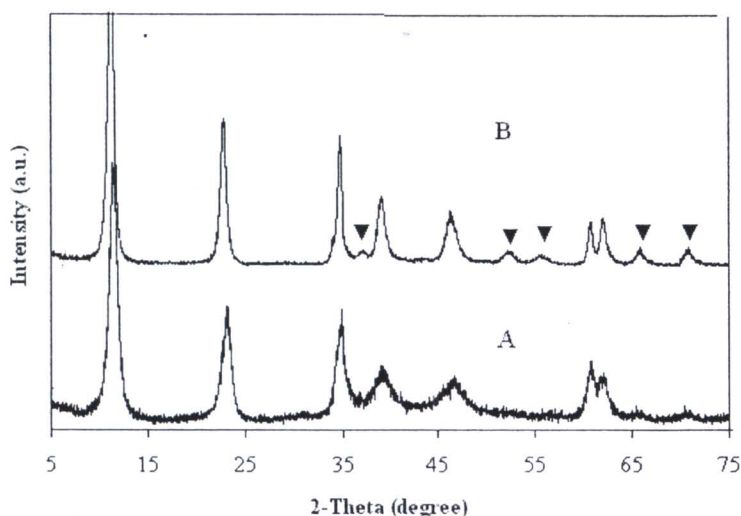
รูปที่ 3 เปรียบเทียบสเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ และ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ พิกที่ตำแหน่ง wavenumber $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ (OH stretching) 1635 cm^{-1} (OH bending) และ 1385 cm^{-1} (carbonate) พิกที่ตำแหน่ง 1635 cm^{-1} (OH bending) ได้จากการดูดซับน้ำในอากาศ หลังจากทำการเผา พิก carbonate มีความเข้มลดลง แต่ยังปรากฏอยู่ อาจเนื่องจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ พิกในบริเวณ $850\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง M-O stretching [16]



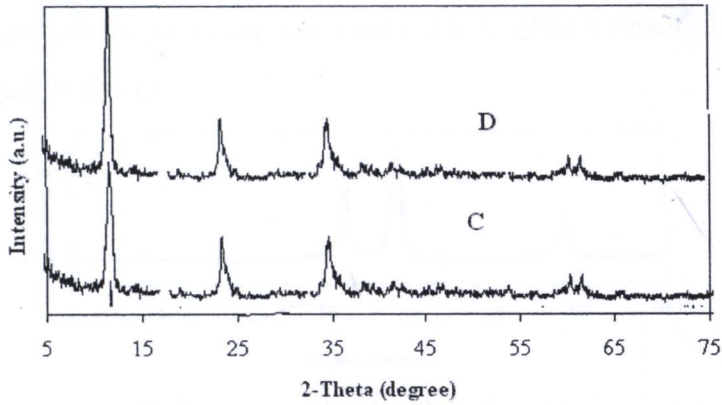
รูปที่ 3 สเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ และ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$

เทคนิค XRD

โครงสร้างของสาร LDH ได้แก่ $\text{Ni}_{3.1}\text{Al-LDH}$, $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ และ $\text{Co}_{3.3}\text{Al-LDH}$, $\text{Co}_{4.5}\text{Al-LDH}$ แสดงได้ด้วยผลการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4-5 ตามลำดับ สาร LDH ปรากฏพิกที่แสดงโครงสร้างแบบ layered double hydroxide (JCPDS 41-1428) [17] สำหรับตัวอย่าง $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ สังเกตพบพิก unidentified ในปริมาณเล็กน้อยด้วย

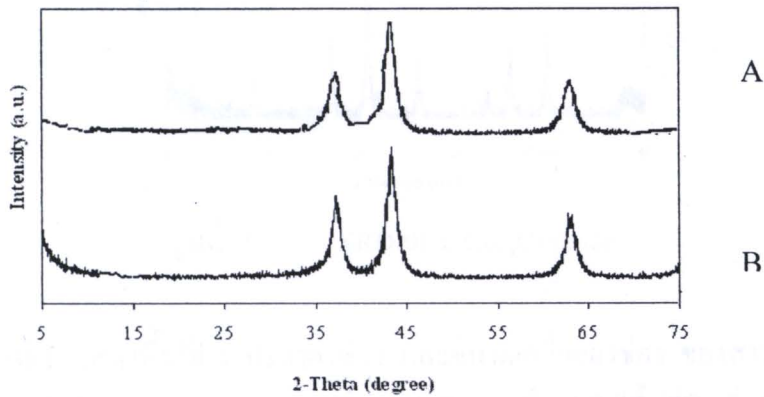


รูปที่ 4 XRD ของ (A) $\text{Ni}_{3.1}\text{Al-LDH}$ และ (B) $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$.
คือ สาร unidentified

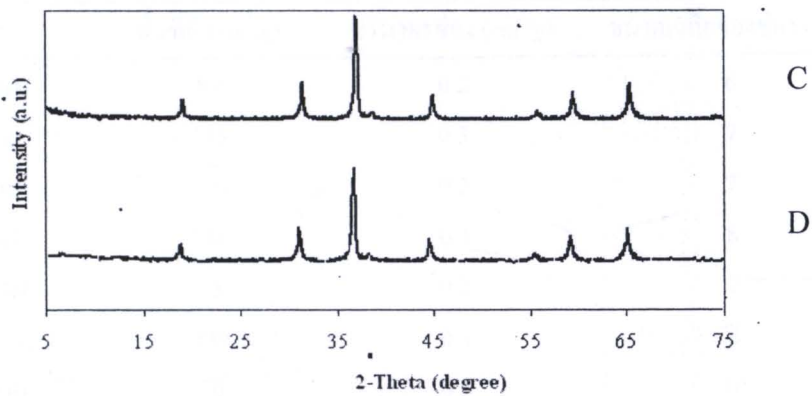


รูปที่ 5 XRD ของ (C) $\text{Co}_{3.3}\text{Al-LDH}$ และ (D) $\text{Co}_{4.5}\text{Al-LDH}$

ในรูปที่ 6-7 แสดงพิก XRD ของสาร LDH ภายหลังการเผา พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างดังจะเห็นได้จากตำแหน่งของพิก XRD เปลี่ยนไป แสดงโครงสร้างของโลหะผสมออกไซด์แบบ spinel phase (JCPDS: 44-1159)

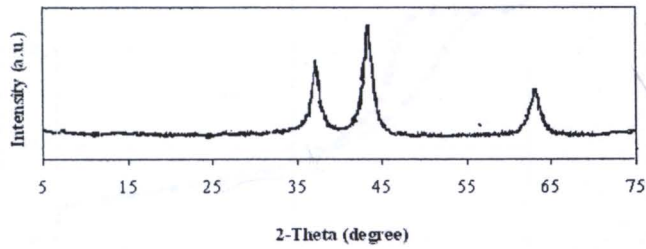


รูปที่ 6 XRD ของ (A) $\text{Ni}_{3.1}\text{Al-oxide}$ และ (B) $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$

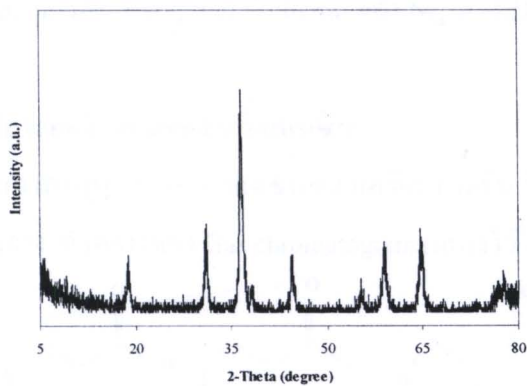


รูปที่ 7 XRD ของ (C) $\text{Co}_{3.3}\text{Al-oxide}$ และ (D) $\text{Co}_{4.5}\text{Al-oxide}$.

ในรูปที่ 8-9 แสดงฟีก XRD ของสาร $\text{Ni}_{5.1}\text{Cr-LDH}$ และ $\text{Co}_{4.8}\text{Cr-LDH}$ ภายหลังจากการเผา ปรากฏฟีกในลักษณะเดียวกับใน NiAl-oxide และ CoAl-oxide ในรูปที่ 6-7 แสดงถึงโครงสร้างที่เหมือนกัน แม้จะแทนที่ Al ด้วย Cr



รูปที่ 8 XRD ของ $\text{Ni}_{5.1}\text{Cr-oxide}$.



รูปที่ 9 XRD ของ $\text{Co}_{4.8}\text{Cr-oxide}$.

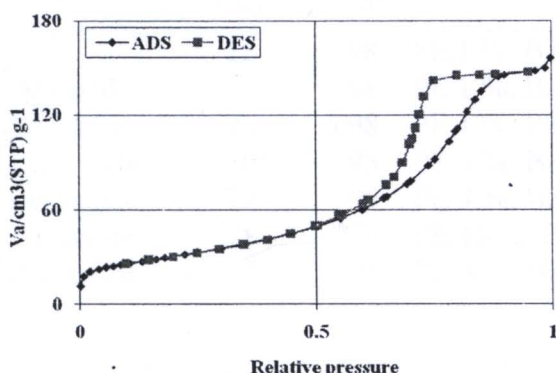
เทคนิค BET

เทคนิค BET แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง และขนาดเฉลี่ยของช่อง ของสาร ได้ผลดังแสดงใน ตารางที่ 3 การเผาทำให้โครงสร้างของ LDH เปลี่ยนไป เกิดช่องขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3 พื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง และขนาดเฉลี่ยของช่อง ของสาร

สาร	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรช่อง (cm^3/g)	ขนาดเฉลี่ยของช่อง (nm)
$\text{Ni}_{3.1}\text{Al-LDH}$	89	0.2	6
$\text{Ni}_{3.1}\text{Al-oxide}$	125	0.3	7
$\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$	100	0.2	7
$\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$	144	0.3	8
$\text{Co}_{3.3}\text{Al-LDH}$	95	0.2	7
$\text{Co}_{3.3}\text{Al-oxide}$	139	0.3	8
$\text{Co}_{4.5}\text{Al-LDH}$	70	0.5	10
$\text{Co}_{4.5}\text{Al-oxide}$	105	0.6	11
$\text{Ni}_{5.1}\text{Cr-LDH}$	60	0.5	15
$\text{Ni}_{5.1}\text{Cr-oxide}$	71	0.6	17
$\text{Co}_{4.8}\text{Cr-LDH}$	50	0.5	12
$\text{Co}_{4.8}\text{Cr-oxide}$	41	0.6	13

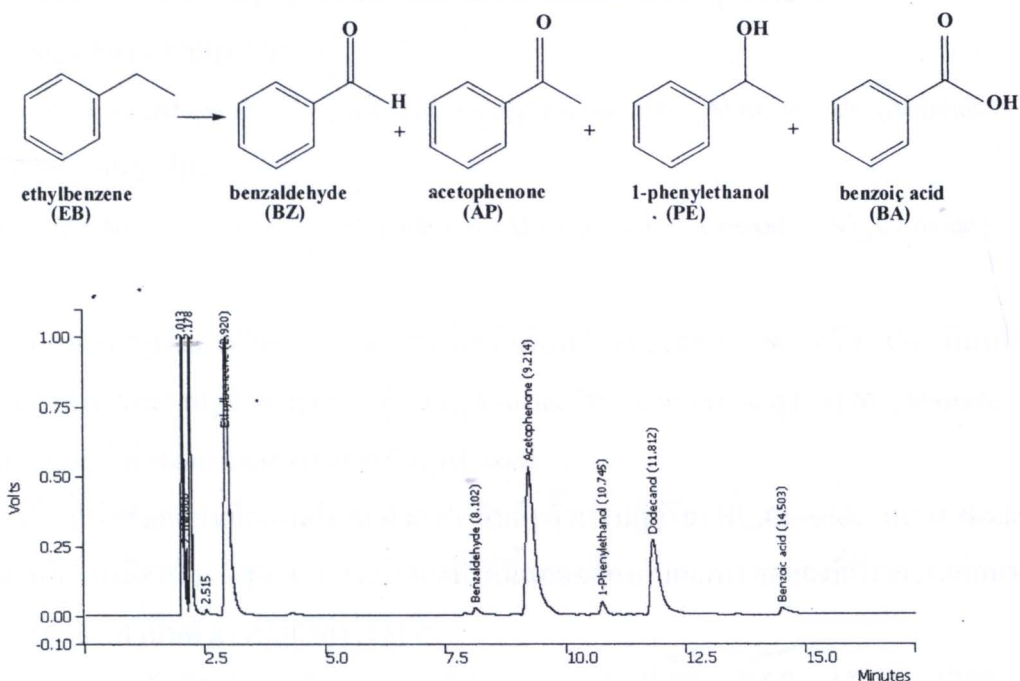
รูปที่ 10 แสดงตัวอย่างของ Adsorption และ desorption isotherm ของ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ ซึ่งบอกถึง type IV



รูปที่ 10 Adsorption และ desorption isotherm ของ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$.

4.2 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน ที่ตรวจวิเคราะห์ได้ด้วย GC ทั้งหมด แสดงในสมการข้างล่าง ตัวอย่างของ Gas chromatogram แสดงไว้ในรูปที่ 11



รูปที่ 11 GC chromatogram ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์แต่ละชนิด ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกัน คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล สกัดด้วยโมลของ TBHP ต่อเอทิลเบนซีน = 2 ทำที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซินเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Conversion (%)	Selectivity (%)	
		AP	อื่นๆ
-	15	98	PE 1 %, BZ 1 %
Ni _{3.1} Al -oxide	51	98	PE 1 %, BZ 1 %
Ni _{4.8} Al -oxide	75	98	PE 1 %, BZ 1 %
Co _{3.3} Al -oxide	50	95	PE 4 %, BZ 1 %
Co _{4.5} Al -oxide	72	95	PE 4 %, BZ 1 %
Ni _{5.1} Cr -oxide	78	76	PE 10 %, BZ 11 %, BA 3 %
Co _{4.8} Cr -oxide	65	93	PE 4 %, BZ 2 %, BA 1 %

ภาวะของการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130°ซ เวลา 12 ชั่วโมง

AP = แอซิโทฟีโนน (acetophenone) PE = 1-เฟนิลเอทานอล (1-phenylethanol)
BZ = เบนซัลดีไฮด์ (benzaldehyde) BA = เบนโซอิกแอซิด (benzoic acid)

จากผลการทดลอง สรุปได้ว่า ลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นดังนี้

%conversion ของเอทิลเบนซิน:
Ni_{5.1}Cr-oxide > Ni_{4.8}Al-oxide > Co_{4.5}Al-oxide > Co_{4.8}Cr-oxide > Ni_{3.1}Al-oxide ~ Co_{3.3}Al-oxide
%selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน:
Ni_{4.8}Al-oxide, Ni_{3.1}Al-oxide > Co_{4.5}Al-oxide, Co_{3.3}Al-oxide > Co_{4.8}Cr-oxide > Ni_{5.1}Cr-oxide

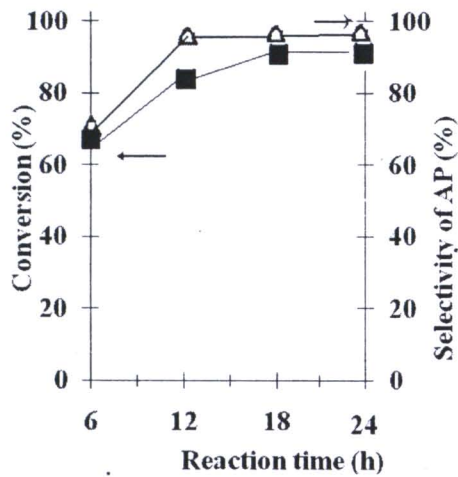
จากผลการทดลองที่ได้ เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของ Ni หรือ Co ที่มากกว่า มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า เช่น Ni_{4.8}Al-oxide ให้ %conversion สูงกว่า Ni_{3.1}Al-oxide Co_{4.5}Al-oxide ให้ %conversion สูงกว่า Co_{3.3}Al-oxide เป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่อแทนที่ Al ด้วย Cr นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{5.1}Cr-oxide พบว่า %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนนมีค่าน้อยที่สุด ผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการทดลองที่มีรายงานก่อนหน้านี้ ที่ใช้ NiCr₂O₄ spinel เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [18]

การทดลองต่อไปคือ ทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{4.8}Al-oxide เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงที่สุด ผลการทดลองที่ได้แสดงดังต่อไปนี้

4.2.1 เวลาของการทำปฏิกิริยา

ในรูปที่ 12 แสดงผลของการแปรเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{4.8}Al-oxide โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{4.8}Al-oxide 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซิน = 2 และใช้อุณหภูมิ 90°ซ ที่ 6 ชั่วโมง % conversion มีค่า = 65 และ %selectivity = 70 ที่ 12 ชั่วโมง ได้ 82 %

conversion, 98 % selectivity ค่าทั้งสองเข้าใกล้ค่าคงที่ คือ 87 % conversion, 98 % selectivity เมื่อเวลาผ่านไป 18 ชั่วโมง และไม่เปลี่ยนแปลงต่อไปอีก ที่เวลา 24 ชั่วโมง

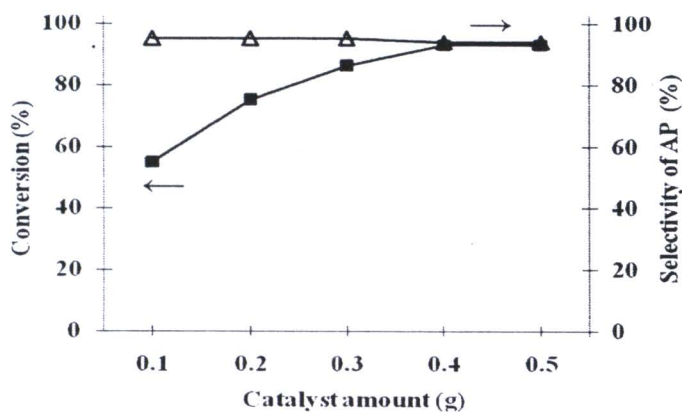


รูปที่ 12 ผลของเวลาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน

(ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 90°C)

4.2.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในรูปที่ 13 ใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 2 และใช้อุณหภูมิ 130°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง แต่แปรเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ ผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0.1 ถึง 0.5 กรัม % conversion เพิ่มขึ้นตามลำดับ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1, 0.2, 0.3 % conversion = 58, 76 และ 84 ตามลำดับ conversion จะเพิ่มขึ้นถึง 98 % และคงที่เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม สำหรับ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน มีค่าสูง = 98 % selectivity ที่ไม่แตกต่างกันนัก (97-98 %) เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วง 0.1 ถึง 0.5 กรัม



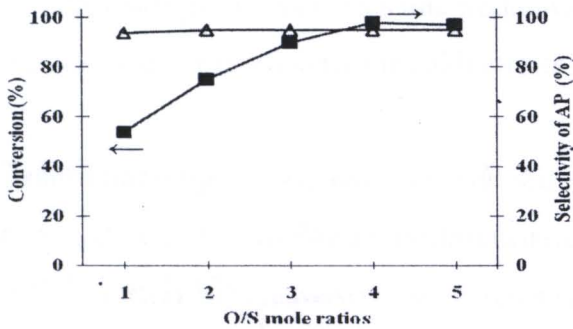
รูปที่ 13 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน

(เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130°C เวลา 12 ชั่วโมง)

4.2.3 สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน

ทำการทดลองโดยใช้ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม อุณหภูมิ 130°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง แต่แปรเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน

ในรูปที่ 14 เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน (O/S) มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3 พบว่า ได้ % conversion = 53, 76, 88 ตามลำดับ สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีนที่เหมาะสมที่สุด คือ 4 จะได้ %conversion = 99 สำหรับ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน มีค่าสูง (98 %) และพบว่าเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีนมากขึ้น ก็ให้ค่า %selectivity ที่ไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 14 ผลของสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน (O/S) ต่อ %conversion และ %selectivity

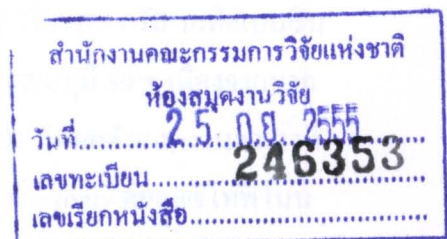
(ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130°C เวลา 12 ชั่วโมง)

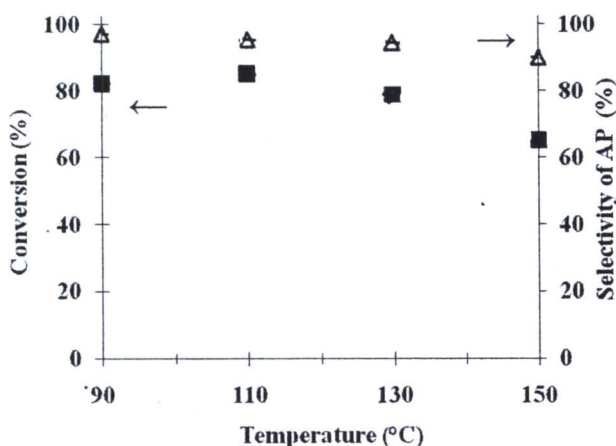
4.2.4 อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา

ในรูปที่ 15 แสดงผลของอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 2 เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง

ที่อุณหภูมิ 90 และ 110°C % conversion = 82 และ 86 ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่าที่ได้ที่อุณหภูมิ 130 และ 150°C ซึ่งค่า % conversion ลดลง เป็น 76 และ 65 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน คือ 110°C

สำหรับ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน ก็แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกันกับ %conversion %selectivity ลดลงจาก 96-98% ที่ $90-110^{\circ}\text{C}$ เหลือ 91 % ที่ 150°C





รูปที่ 15 ผลของอุณหภูมิต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน
(ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล เวลา 12 ชั่วโมง)

เมื่อพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาแต่ละอย่างดังกล่าวข้างต้น จึงได้ทำการทดลองโดยใช้ภาวะดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 4 อุณหภูมิ 110°C เวลา 9 ชั่วโมง พบว่า ได้ % conversion = 98, % selectivity = 98

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานที่มีรายงานที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นระบบ heterogeneous [18] เช่นเดียวกัน จะเห็นได้ว่า ผลของงานวิจัยนี้ ให้ค่า %conversion และ %selectivity ที่สูงกว่า ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0 ซึ่งทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนด้วย TBHP และใช้ตัวทำละลายเป็น acetonitrile ที่ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้ %conversion = 56 % selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน = 69 โดยพบว่าเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 1-phenylethanol รวมด้วย

นอกจากนี้ หากเปรียบเทียบค่า selectivity ที่ได้จากงานนี้ กับงานวิจัยที่ใช้ mesoporous Mn-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ TBHP [4] เป็นสารออกซิไดซ์เช่นเดียวกันกับงานวิจัยนี้ ก็ปรากฏว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ของงานวิจัยนี้ ให้ค่า selectivity ที่สูงกว่า mesoporous Mn-MCM-41 ซึ่งให้ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน = 40 %

4.3 การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็น H_2O_2 aqueous แทน TBHP aqueous ทำการทดลอง ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกันกับที่ใช้ในกรณีของ TBHP (ในตารางที่ 4) คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล สัดส่วนโดยโมลของสาร TBHP ต่อเอทิลเบนซีน = 2 แต่ทำที่อุณหภูมิ 80°C เนื่องจากหากใช้อุณหภูมิสูงถึง 110°C จะสลายตัวมากเกินไป ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ที่ให้ค่า %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน ต่ำกว่าการใช้ TBHP โดยผลิตภัณฑ์อื่นที่เกิดขึ้นด้วย ได้แก่ 1-phenylethanol และ benzaldehyde มีราย

งานวิจัยก่อนหน้านี้ ที่ใช้ copper ทำการ immobilize บนสารประเภทไฮดรอกไซด์ เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน [19] ซึ่งใช้สารออกซิไดซ์สองชนิดนี้ และพบแนวโน้มเช่นเดียวกันกับในงานวิจัยนี้ คือได้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของ TBHP (48% conversion) สูงกว่าของ H₂O₂ (12% conversion)

ตารางที่ 5 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็น H₂O₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
Ni _{3.1} Al -oxide	20	94
Ni _{4.8} Al -oxide	26	94
Co _{3.3} Al -oxide	21	92
Co _{4.5} Al -oxide	30	90
Ni _{5.1} Cr -oxide	32	70
Co _{4.8} Cr -oxide	22	90

ภาวะของการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม สัดส่วนของ ต่อ เอทิลเบนซีน = 2 อุณหภูมิ 80°ซ เวลา 12 ชั่วโมง

4.4 การนำกลับมาใช้ใหม่

ตาม หัวข้อ 3.5 หลังจากใช้ในการทำปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาถูก นำมาใช้ซ้ำ ผลปรากฏว่า %conversion ลดลงเล็กน้อย จาก 98% เป็น 96, 93% หลังจากการใช้ครั้งที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการตรวจวิเคราะห์ filtrate หลังจากกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกขณะร้อน ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP ไม่พบการหลุดออกของโลหะ

4.6 กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

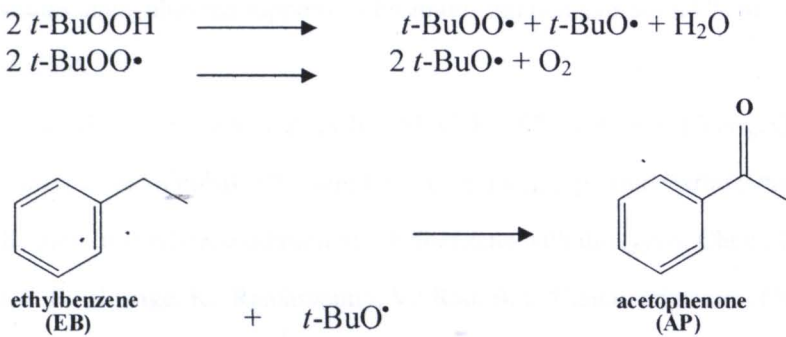
เพื่อพิสูจน์ว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ในงานวิจัยนี้เกิดผ่าน radical จึงได้ทดลองเติม สาร radical trap คือ hydroquinone ในปริมาณเท่ากับเอทิลเบนซีน ใช้ภาวะการดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 2 อุณหภูมิ 130°ซ เวลา 12 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า %conversion ลดลงครึ่งหนึ่ง เหลือประมาณ 50% ดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อเติม radical trap

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Conversion (%)	
	ก่อนเติม	หลังเติม
Ni _{3.1} Al -oxide	51	25
Ni _{4.8} Al -oxide	75	35
Co _{3.3} Al -oxide	50	24
Co _{4.5} Al -oxide	72	33
Ni _{5.1} Cr -oxide	78	37
Co _{4.8} Cr -oxide	65	31

ภาวะของการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130 °ซ เวลา 12 ชั่วโมง

จากผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4 สรุปได้ว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารโลหะผสมออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ เกิดผ่าน radical บางส่วน ดังแสดงในปฏิกิริยาการเกิด radical ข้างล่าง และมีส่วนที่ไม่เกิดผ่าน radical ซึ่งอาจเกิดผ่านสารมัธยันตร์ (intermediate) ประเภท metal-oxo



5. สรุปผลการวิจัย

ผลการวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่า สาร LDH (layered double hydroxide) เป็นสารตั้งต้น (precursor) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวสูง เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน ผลการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ชนิดของโลหะ ปริมาณของโลหะแทรนซิชันในตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของสารออกซิไดซ์ อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา โลหะออกไซด์ที่มีองค์ประกอบเป็น Ni มีประสิทธิภาพดีกว่า Co ปัจจัยที่มีผลต่อ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนนได้แก่ ชนิดของโลหะ และเวลาในการทำปฏิกิริยา Ni ให้ selectivity สูงกว่า Co ขณะที่ Al ให้ selectivity สูงกว่า Cr