

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

โครงการนี้มุ่งไปที่การเตรียมวัสดุนาโนไททาเนตที่มีโครงสร้างผลึกต่าง ๆ กัน เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนกรดไขมัน (fatty acid) ซึ่งได้จากแหล่งชีวมวล (biomass feedstock) เช่นน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซล ผ่านปฏิกิริยา decarboxylation, deoxygenation, หรือ ketonization การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ให้เป็นเชื้อเพลิงดีเซลนี้ เป็นแนวทางสำคัญในการแสวงหาพลังงานทดแทน (renewable energy) จากแหล่งในประเทศ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อเศรษฐกิจและความมั่นคงด้านพลังงานของประเทศ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนกรดไขมันเป็นเชื้อเพลิงดีเซล สามารถแบ่งตามชนิดของตำแหน่งว่องไวต่อปฏิกิริยา (active site) ได้หลายประเภท คือ (i) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชัน ที่ปรับแต่งด้วยซัลเฟอร์ (sulfide catalysts), (ii) ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีค่า (iii) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเกิด oxygen vacancy sites ได้เช่น TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 และ (iv) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสุดท้ายนี้มีความหลากหลายทั้งในแง่โครงสร้างและคุณสมบัติทางเคมี แต่ยังไม่ได้รับการศึกษามากนักเทียบกับสามชนิดแรก

ตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้นมักเป็นวัสดุที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร ซึ่งมีข้อจำกัดคือ มีพื้นที่ผิวสำหรับเกิดปฏิกิริยาน้อย และการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติมักจำกัดอยู่กับการเปลี่ยนองค์ประกอบของวัสดุ การใช้วัสดุนาโน (nanomaterials) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อได้เปรียบคือ สามารถสังเคราะห์ให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าผลึกตั้งต้น ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบขึ้นจากวัสดุนาโนจะเพิ่มโอกาสที่กรดไขมันสัมผัสกับตำแหน่งว่องไวต่อปฏิกิริยา และอาจทำให้วัสดุนาโนแสดงสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า หรือแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวัสดุในระดับไมโครเมตร

โครงการนี้จะศึกษาวัสดุไททาเนตที่มีโครงสร้างหลากหลาย เช่น แบบเป็นชั้น (คือ เลพิโดโครไซต์ไททาเนต $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, potassium tetratitanate $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, และ sodium trititanate $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) และแบบที่เป็นอุโมงค์ ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, และ $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) เทียบกับ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทส รวมถึงวัสดุนาโนไททาเนตบางประเภท เช่น นาโนทิวบ์ (nanotube) ซึ่งประกอบจากการม้วนตัวของนาโนชีทด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมวัสดุไททาเนตที่มีโครงสร้างต่างๆ ที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร

1.2.2 เพื่อใช้วัสดุไททาเนตที่เตรียมขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเปลี่ยนกรดไขมันไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซล และเพื่อทราบสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว

1.2.3 เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ ระหว่างคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีของวัสดุไททาเนต เช่นพื้นที่ผิว ความแรงของเบสและปริมาณเบส อิทธิพลของแคโทดิกแอโนด ต่อคุณสมบัติการเป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดไขมันเป็นเชื้อเพลิงดีเซล และสามารถเปรียบเทียบผลการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไป (conventional catalysts) ได้

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์วัสดุนาโนไททานเนทชนิดต่างๆ คือ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $K_2Ti_6O_{13}$, $Na_2Ti_6O_{13}$, $Li_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_4O_9$, $Na_2Ti_3O_7$ และ titanate nanotubes

1.3.2 พิสูจน์ลักษณะของสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD), N_2 asorption/desorption, scanning electron microscope (SEM), และพิสูจน์ความเป็นเบสด้วยเทคนิค carbon dioxide temperature-programmed desorption (CO_2 -TPD)

1.3.3 ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเลือกใช้กรดอะซิติกเป็นสารตั้งต้น ใช้ fixed bed flow reactor ในสถานะทั้งที่ทำการรีดักชันและไม่ทำการรีดักชัน ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา, เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time), และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เปรียบเทียบผลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปคือ MgO ต่อจากนั้นเลือกบางสภาพการทดลองมาทดสอบกับกรดเอปตะโนอิกซึ่งมีสายโซ่คาร์บอนยาวขึ้น เพื่อเป็นตัวแทนของกรดไขมัน

1.3.4 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวด้วย gas chromatograph ซึ่งมีดีเทคเตอร์เป็น flame ionization detector (FID)

1.3.5 สรุปความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึก, สัณฐาน, ปริมาณของเบส และความแรงของเบส ที่เป็นคุณสมบัติของวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น ต่อการเปลี่ยน (conversion) ของสารตั้งต้น และผลได้ (yield) ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

1.4 แผนการดำเนินงานตลอดการวิจัย

รายการ	เดือน					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12
1. สังเคราะห์วัสดุนาโนไททาเนตชนิดต่างๆ คือ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $K_2Ti_6O_{13}$, $Na_2Ti_6O_{13}$, $Li_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_4O_9$, $Na_2Ti_3O_7$ และ titanate nanotubes						
2. พิสูจน์ลักษณะของสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD), surface area measurement, scanning electron microscope (SEM), และพิสูจน์ความเป็นเบสด้วยเทคนิค carbon dioxide temperature-programmed desorption (CO_2 -TPD)						
3. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยเลือกกรดกรดอะซิติกเป็นสารตั้งต้น ใช้ fixed bed flow reactor ในสภาวะทั้งที่ทำการรีดักชันและไม่ทำการรีดักชัน ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา, เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time), และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์						
4. ทำซ้ำการทดลองข้อ 3 โดยใช้กรดเฮปตะโนอิกเป็นสารตั้งต้น						
5. ทำซ้ำการทดลองข้อ 3 โดยใช้ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา						
6. สรุปผลการทดลอง เขียนรายงาน						

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจพื้นฐานและเกิดองค์ความรู้ใหม่ เกี่ยวกับคุณสมบัติของวัสดุนาโนไททาเนทที่มีโครงสร้างผลึกต่าง ๆ กัน รวมถึงตัวแปรต่างๆ ที่เกี่ยวกับตัววัสดุเอง และที่เกี่ยวกับกระบวนการ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนกรดไขมันไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซล

1.5.2 สามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ และตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ เพื่อเป็นกรณีศึกษาและข้อมูลสำหรับนักเรียน นักศึกษา บุคลากรรุ่นใหม่ และผู้ที่สนใจต่อไป

1.6 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

คาดว่าโครงการวิจัยนี้จะสร้างองค์ความรู้และเทคโนโลยีใหม่ ที่อาจได้รับการพัฒนาไปเป็นกระบวนการทางอุตสาหกรรม ในการเปลี่ยนกรดไขมันจากแหล่งชีวมวลไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซล

บทที่ 2

ทฤษฎี สมมติฐาน กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย และการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

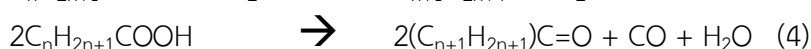
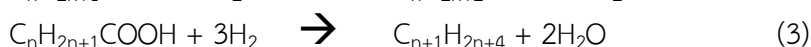
2.1.1 เป็นที่ทราบจากผลงานวิจัยที่ผ่านมาว่า วัสดุเช่นโลหะออกไซด์ที่เป็นเบสหรือวัสดุที่สามารถสลายตัวให้ออกไซด์ที่เป็นเบส สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดไขมันไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซลได้ วัสดุไททาเนตซึ่งประกอบขึ้นจากไททาเนียมและออกซิเจน ซึ่งมีประจุเป็นลบ จึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจว่าอาจแสดงสมบัติความเป็นเบส และอาจสามารถเร่งปฏิกิริยาข้างต้นได้เช่นกัน

2.1.2 โครงสร้างที่หลากหลายของวัสดุไททาเนตซึ่งมีความแตกต่างกันอยู่เนื่องกัน อาจช่วยเพิ่มพูนความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับคุณสมบัติทางเคมีของวัสดุ ต่อการเปลี่ยนกรดไขมันไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซล ซึ่งอาจนำไปประยุกต์ใช้กับงานอื่นที่ต้องการหมู่ที่มีความว่องไวเป็นเบสด้วย

2.1.3 วัสดุที่เป็นผลึกในระดับไมโครเมตรอาจมีความว่องไวมากขึ้น เมื่อลดขนาดลงจนอยู่ในระดับนาโนเมตร อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้โอกาสที่ตำแหน่งว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบกับสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นด้วย

2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

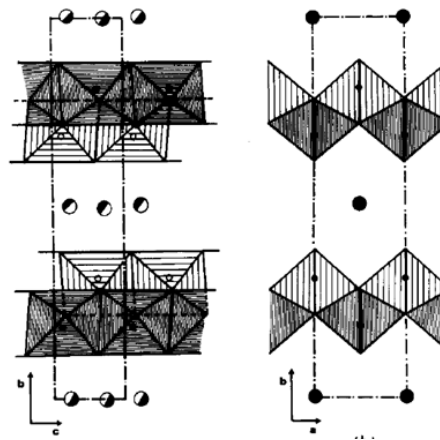
การเปลี่ยนกรดไขมันไปเป็นเชื้อเพลิงดีเซล จะเกิดผ่านปฏิกิริยาต่อไปนี้ คือ (2.1) decarboxylation, (2.2) decarbonylation, (2.3) hydrodeoxygenation, และ (2.4) ketonization



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการศึกษากันในการเปลี่ยนกรดไขมันเป็นเชื้อเพลิงดีเซล เช่น (i) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะจำพวก Ni, Mo, W, Co หรืออัลลอยของโลหะดังกล่าวที่ปรับคุณสมบัติด้วยซัลเฟอร์ อยู่บนตัวรองรับหลายชนิด^{1, 2} ข้อด้อยของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้คือ เชื้อเพลิงที่สังเคราะห์ได้อาจปนเปื้อนด้วยซัลเฟอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา (ii) ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีค่า เช่น Pd, Ru, Rh อยู่บนตัวรองรับ ซึ่งเป็นออกไซด์ทั่วไปหรือเป็นวัสดุมีรูพรุน^{3, 4, 5, 6} อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีราคาแพงเนื่องจากการใช้โลหะมีค่าเป็นองค์ประกอบ, (iii) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเกิด oxygen vacancy sites⁷ ได้เช่น TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้มีไม่มากนัก และมีเคมีที่ค่อนข้างจำกัด และ (iv) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ที่มีความเป็นเบส^{8, 9, 10, 11} เช่น MgO , BaO หรือออกไซด์ที่ได้จากการสลายวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นชั้น (layered materials) บางประเภท เช่น ไฮโดรทอลไซต์ (hydrotalcite) หรือ layer double hydroxide (LDH) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่สี่นี้ยังไม่ได้มีการศึกษามากนักเทียบกับสามชนิดทางด้านต้น

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัสดุนาโนไททาเนตหลายประเภท วัสดุชนิดแรกมีโครงสร้างแบบเลพิโดโครไซต์¹² (lepidocrocite) (รูปที่ 2.1) ซึ่งประกอบด้วยหน่วย TiO_6 ที่เชื่อมกันทางขอบ

และประกอบขึ้นเป็นแผ่น (sheet) แผ่นดังกล่าววางซ้อนกันเป็นชั้นๆ เกิดเป็นผลึก สามารถแทนที่ Ti^{4+} ได้ด้วยแคทไอออน (M) อื่นที่มีประจุไม่เท่ากับ $+4$ ¹² การแทนที่ดังกล่าวทำให้แผ่นของ $(Ti,M)O_6$ มีประจุลบเพื่อรักษาประจุของผลึกให้เป็นกลาง จะพบแคทไอออน (ซึ่งมักเป็นอัลคาไลแคทไอออน) อยู่ระหว่างชั้น เมื่อพิจารณาว่าโดยทั่วไปแล้วตำแหน่งว่างไวซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบส (base active site) ของออกไซด์คือออกซิเจนซึ่งเป็นลูอิสเบส (Lewis base) ชั้นที่มีประจุลบของเลพิโดโครไซต์นี้อาจแสดงสมบัติความเป็นเบสได้ สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของ base active site ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น โทเทรชันโดยใช้อินดิเคเตอร์ การตรวจสอบด้วย solid state nuclear magnetic resonance (NMR) ของออกซิเจน หรือการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับโมเลกุลตรวจวัด (probe molecule) บนพื้นผิว เช่น CO_2 แล้วพิสูจน์ลักษณะของโมเลกุลตรวจวัดที่เปลี่ยนไปด้วยเทคนิค เช่น Infrared spectroscopy (IR), NMR หรือ temperature programmed desorption (TPD) เป็นต้น

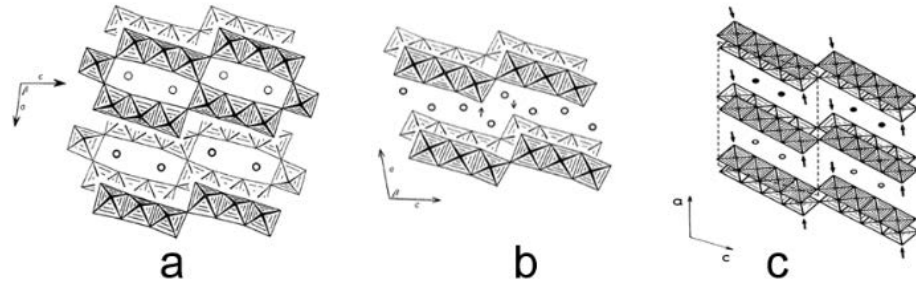


รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกเลพิโดโครไซต์ไททาเนต¹² บนระนาบ bc (ซ้าย) และระนาบ ab (ขวา)

นอกจากนี้ สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนไททาเนตอื่นเช่น titanate nanotubes ได้ โดยเริ่มต้นจากผลึกเลพิโดโครไซต์ไททาเนต แล้วทำการแลกเปลี่ยนโปรตอน, การแยกแผ่น $(Ti,M)O_6$ ออกจากกันด้วยระยะห่างเป็นอนันต์ (exfoliation)¹³ ตามด้วยการม้วนกลับของนาโนชีตไปเป็นนาโนทิวบ์¹⁴ อาจพิจารณาว่านาโนทิวบ์เป็นอีกสัณฐานหนึ่งของนาโนชีต โดยนาโนชีตที่ประกอบเป็นผลึกอยู่ก่อนนั้นจะแยกออกจากกันแล้วม้วนตัวเป็นทิวบ์ อย่างไรก็ตาม อาจสังเคราะห์นาโนทิวบ์ได้ด้วยวิธีที่ง่ายกว่าคือวิธี hydrothermal¹⁵

โครงการนี้จะได้ศึกษาวัสดุอัลคาไลไททาเนต (alkali titanate) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น $A_2O \cdot nTiO_2$ เพิ่มไปจากเลพิโดโครไซต์ด้วย วัสดุอัลคาไลไททาเนตมีโครงสร้างต่างๆ กันขึ้นกับชนิดของ A และขึ้นกับค่า n ประจุลบพื้นผิวของวัสดุอัลคาไลไททาเนตอาจแสดงความเป็นเบสได้เช่นกัน ตัวอย่างสารในกลุ่มนี้เช่น alkali hexatitanate¹⁶ ซึ่งมีสูตรโดยทั่วไปเป็น $A_2Ti_6O_{13}$ ($A = K, Na, Li, H$) มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.2a โดยหน่วยพื้นฐานของโครงสร้างนี้คือ TiO_6 ที่ต่อกันทางขอบ (edge-shared) เกิดเป็น ribbon ที่ประกอบด้วยหน่วย TiO_6 3 หน่วย โดยแต่ละ ribbon เชื่อมกันที่มุมเกิดเป็นอุโมงค์ซึ่งมีที่ว่างให้แคทไอออนอยู่ มีรายงาน

แสดงสมบัติของสารเหล่านี้ในการประยุกต์ใช้งานต่างๆ เช่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสง, เป็นอิเล็กโทรดสำหรับใช้เป็นแบตเตอรี่, เป็นวัสดุสำหรับการบำบัดน้ำเสียโดยดักจับแคทไอออนที่ไม่ต้องการ ฯลฯ



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของ (a) $A_2Ti_6O_{13}$,¹⁶ (b) $Na_2Ti_3O_7$,¹⁷ และ (c) $K_2Ti_4O_9$ ¹⁸

โครงสร้างของ sodium trititanate¹⁷ ($Na_2Ti_3O_7$) แสดงในภาพที่ 2.2b อาจพิจารณาว่าโครงสร้างนี้เกิดจากอุมงค์ของ $A_2Ti_6O_{13}$ ที่ไม่ได้เชื่อมกันอีกต่อไป แต่หลุดออกและเกิดเป็นชั้นแบบซิกแซก โดยมีแอลคาไลแคทไอออนอยู่ระหว่างชั้น โครงสร้างของ potassium tetratitanate¹⁸ ($K_2Ti_4O_9$) ในรูปที่ 2.2c ก็มีลักษณะเป็นชั้นคล้ายกัน แต่เปลี่ยนจากหน่วย TiO_6 ที่ต่อกันสามหน่วยและเกิดเป็น ribbon ไปเป็นสี่หน่วยแทน

ด้วยเหตุผลต่างๆ ที่ได้กล่าวมานี้เอง การศึกษาการใช้วัสดุนาโนไททาเนทที่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส จะได้เพิ่มองค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับโครงสร้าง/คุณสมบัติ (structure-property relationship) ว่าความแรงของเบสและขนาดของเบสจะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรเมื่อโครงสร้างเปลี่ยนไป (แต่ยังคงลักษณะเดิม)

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
Acetone	≥ 99.80 %	CARLO ERBA
Acetic acid	99.70 %	J.T. Baker
Heptanoic acid	99.50 %	ALDRICH
<i>p</i> -Xylene	≥ 99.00 %	CARLO ERBA
P25 titanium dioxide	≥ 99.50 %	Aerosil
Anatase titanium dioxide	≥ 99.80 %	CARLO ERBA
Potassium nitrate	≥ 99.50 %	CARLO ERBA
Sodium carbonate anhydrous	≥ 99.70 %	CARLO ERBA
Lithium nitrate	≥ 98.00 %	Labochemie
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	≥ 99.80 %	Rankem
Sodium metatitanate Na ₂ Ti ₃ O ₇	99.00 %	ALDRICH
Carbon dioxide gas	99.99 %	PRAXAIR
Air zero gas	99.99 %	PRAXAIR
Nitrogen gas	99.99 %	PRAXAIR
Hydrogen gas	99.99 %	PRAXAIR
Hydrogen in Argon gas	99.99 %	PRAXAIR
Helium gas	10 %	PRAXAIR
	99.99 %	

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้

1. อลูมินาโครซิเบิล
2. อาร์เกตมอร์ทาร์
3. เม็ดแก้ว (glass bead)
4. ไยแก้ว (Glass wool)
5. หลอดแก้ว (Glass tube)
6. โซริงจ์แก้วของ SGE Analytical Science
7. เข็ม GC ของ SGE Analytical Science

8. ปีเปตขนาดต่างๆ
9. ตู้อบลมร้อน UM500, Memmert
10. Mass flow controller, GFC-1105, Dwyer
11. Mass flow controller, GFC17, AALBORG
12. เตาเผา Controller P 320, Nabertherm
13. ไยควอทซ์ (Quartz wool)
14. หลอดควอทซ์ (Quartz tube)
15. ปืนสำหรับไซริงจ์ KDS-100, KD-scientific
16. เตาเผาแบบท่อ VCTF4, Vecstar
17. เครื่อง Powder X-ray diffractometer, a DMAX2200 Ultima+, Rigaku
18. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน Autosorb-1, Quantachrome
19. เครื่อง Thermogravimetric analyzer, Pyris, Perkin Elmer
20. เครื่อง Scanning electron microscope, EVO@MA10, ZEISS
21. เครื่อง X-ray photoelectron spectrophotometer, AXIS ULTRA, KRATOS

ANALYTICAL

22. เครื่อง Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrophotometer, Bruker, Tiger
23. เครื่อง Raman spectrophotometer, DXR Smart Raman, Thermoscientific
24. เครื่อง Thermal conductivity detector, TCD2-c, Valco Instrument
25. เครื่อง Gas chromatography, Varian 3800
26. เครื่อง Gas chromatography, Hewlett Packard 6890

3.3 การเตรียมและการพิสูจน์ลักษณะวัสดุนาโนไททาเนท

3.3.1 การสังเคราะห์นาโนไททาเนท

สารเคมีที่เป็นโลหะคาร์บอเนตและโลหะไนเตรตจะต้องทำให้แห้งโดยการอบที่ 120 °C ไว้ค้างคืนก่อนใช้ สารเคมีอื่นสามารถใช้ได้เลย สังเคราะห์สารประกอบต่อไปนี้คือ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $Na_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_6O_{13}$ และ $K_2Ti_4O_9$ ด้วยวิธี solid state synthesis จากของผสมของ $K_2CO_3 + ZnO + TiO_2$ ($K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$),¹² $Na_2CO_3 + TiO_2$ ($Na_2Ti_6O_{13}$),¹⁶ $KNO_3 + P25 TiO_2$ ($K_2Ti_6O_{13}$),¹⁹ และ $K_2CO_3 + TiO_2$ ($K_2Ti_4O_9$)¹⁸ และสังเคราะห์ $Li_2Ti_6O_{13}$ ผ่านการทำ solid state ion exchange กับ $LiNO_3$ (100% excess)²⁰ ไททาเนท $Na_2Ti_3O_7$ เป็นผลิตภัณฑ์ของบริษัท Aldrich วัสดุนาโนไททาเนทที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวถูกเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์

สังเคราะห์ไททานเนนาโนทิวบ์ด้วยวิธี hydrothermal ตามที่มีผู้รายงานไว้¹⁵ โดยเริ่มต้นจากอะนาเทส TiO_2 และสารละลาย NaOH เข้มข้น, ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนค่า pH เท่ากับน้ำ, แล้วเผาแคลไซน์ในอากาศที่ 350°C 2 h

3.3.2 การพิสูจน์ลักษณะวัสดุนาโนไททานเน

พิสูจน์โครงสร้างของวัสดุไททานเนด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (PXRD) เครื่องที่ใช้คือ DMAX2200 Ultima+ (Rigaku) ($\text{CuK}\alpha$) ในช่วงมุม $2\theta = 5-100^\circ$ และใช้ scan step 5° min^{-1}

ทำการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Autosorb-1 (Quantachrome) โดยใช้ตัวอย่างประมาณ 0.1 g และทำการ degas ที่ 300°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงก่อนการวิเคราะห์ ซึ่งให้ก๊าซไนโตรเจนไปเกิดการดูดซับบนพื้นผิวที่ -60°C และที่ความดัน 1 torr

สังเกตสัญญาณของตัวอย่างหลังการเคลือบทองด้วยเทคนิค ion-sputtering โดยเครื่อง electron microscope (SEM, ZEISS)

3.3.3 การศึกษา basic sites

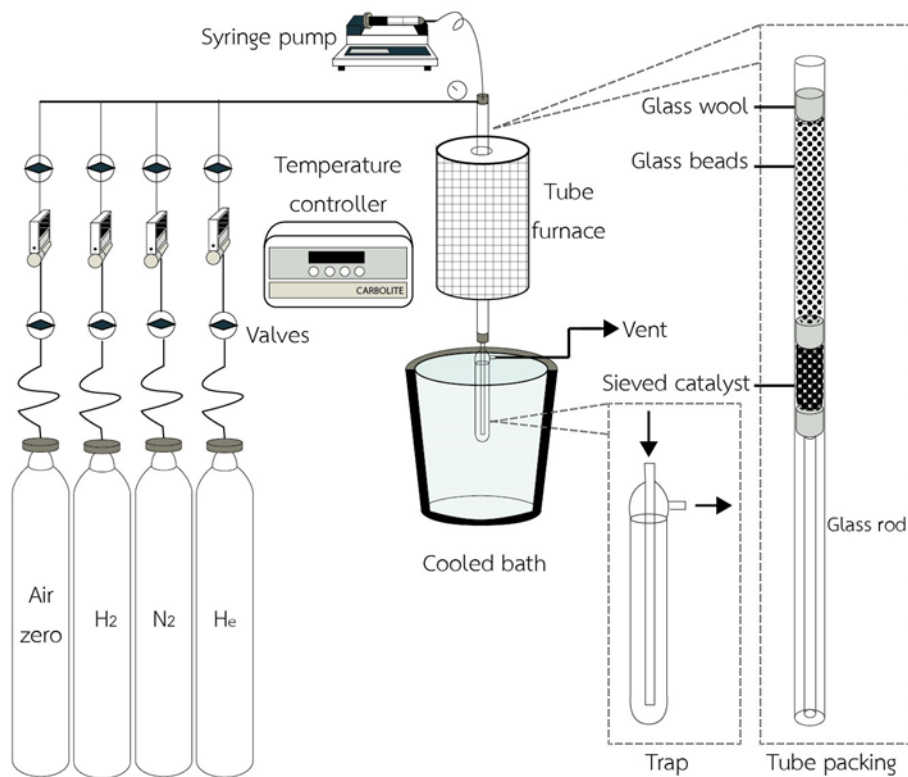
ศึกษาความเป็นเบสของวัสดุนาโนไททานเนโดยเทคนิค CO_2 temperature-programmed desorption (CO_2 TPD) ทำการแอคติเวตสารตัวอย่างประมาณ 0.2 g ภายใต้อากาศ (30 mL min^{-1}) จากอุณหภูมิห้องไปที่ 500°C โดยใช้อัตราการให้ความร้อนเป็น $10^\circ\text{C min}^{-1}$ และปล่อยให้ที่อุณหภูมิ 500°C อีก 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (30 mL min^{-1}) แล้วให้ตัวอย่างเกิดการดูดซับก๊าซ CO_2 ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 60 นาที ไล่ CO_2 ที่จับกับพื้นผิวอย่างอ่อนออกด้วยก๊าซฮีเลียมที่อัตราเร็ว 30 mL/h จากนั้นให้ความร้อนแก่วัสดุไททานเนตั้งแต่อุณหภูมิ 30°C ไปถึง 600°C (5°C min^{-1}) แล้วตรวจวัดการหลุดของ CO_2 จากพื้นผิวด้วย TCD และคำนวณความเป็นเบสเป็น $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ หรือ $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$

3.4 การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ทำการเร่งปฏิกิริยาในระบบ fixed-bed flow reactor ที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้ 90% vol/vol กรดอะซิติกใน *p*-xylene ผ่านเข้าไปในรีแอคเตอร์ด้วยไซริงค์ขนาด 10 mL ที่ต่อกับไซริงค์ปั๊ม (KD Scientific) ใช้ contact time (W/F) เท่ากับ $15 \text{ g}\cdot\text{h mol}^{-1}$ ก่อนทำการทดสอบนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้รับการแอคติเวตจากอุณหภูมิห้องขึ้นไป 500°C (อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C min}^{-1}$) และอยู่ที่ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้อากาศ (flow rate 40 mL min^{-1}) แล้วจึงผ่านกรดอะซิติกข้างต้นที่ผ่านด้วยก๊าซ N_2 เข้าไป ทำการเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยใช้ water-ice trap ($10-15^\circ\text{C}$) ทุก 60 นาที เรื่อยไปจนครบ 360 นาที วิเคราะห์ตัวอย่างของเหลวด้วยเครื่อง gas chromatograph (Varians 3800) ที่ต่อกับ DB-wax column ($30\text{m}\times 0.53 \text{ mm}$) และ flame ionization detector (FID)

ทำปฏิกิริยาการขจัดหมู่ออกซิเจนออกจาก heptanoic acid ได้คล้ายกัน โดยใช้ 10% vol/vol ใน *p*-xylene แต่ใช้ W/F เท่ากับ $250 \text{ g}\cdot\text{h mol}^{-1}$

รูปที่ 3.1 แสดงระบบการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในโครงการนี้



รูปที่ 3.1 ระบบการทดสอบความสามารถของวัสดุนาโนไททาเนทในการเร่งปฏิกิริยาของกรด

อะซีติกและกรดเฮปตะโนอิก

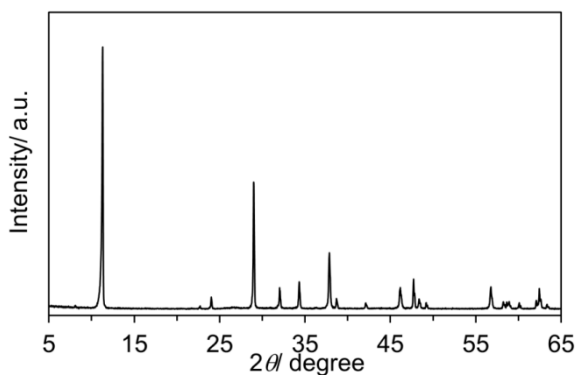
บทที่ 4

ผลการวิจัย

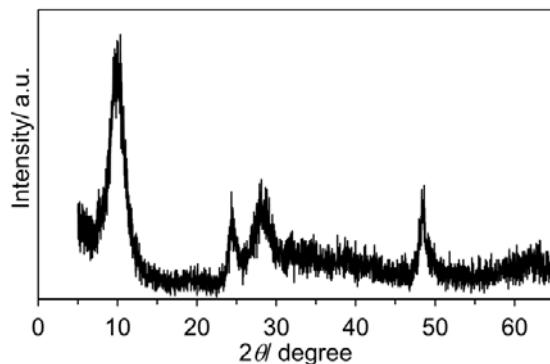
4.1 การสังเคราะห์วัสดุนาโนไททานเท

4.1.1 โครงสร้างของวัสดุนาโน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเป็นผงสีขาว ภาพที่ 4.1 แสดง PXRD pattern ของเลพิโดโครไซต์ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ ไม่มีสารแปลกปลอม และมีโครงสร้างแบบเลพิโดโครไซต์ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹² นอกจากนี้ สามารถสังเคราะห์ไททานเทนนาโนทิวบ์และได้ PXRD (รูปที่ 4.2) สอดคล้องกับที่มีผู้รายงานไว้^{15, 21} สามารถพิจารณาได้ว่านาโนทิวบ์เกิดจากการม้วนตัวกันของแผ่นที่ประกอบเป็นโครงสร้างเลพิโดโครไซต์ นั่นคือ แผ่นที่เคยประกอบเป็นผลึกนั้นได้แยกออกจากกันเป็นแผ่นเดี่ยวที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร แล้วม้วนตัวเข้าด้วยกันเกิดเป็นนาโนทิวบ์

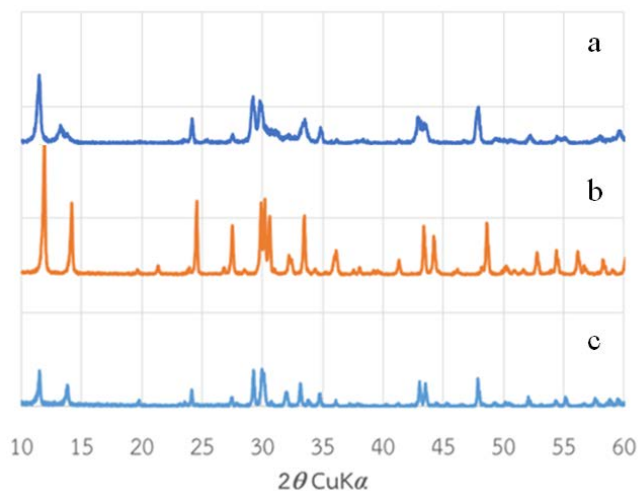


รูปที่ 4.1 PXRD ของเลพิโดโครไซต์ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$



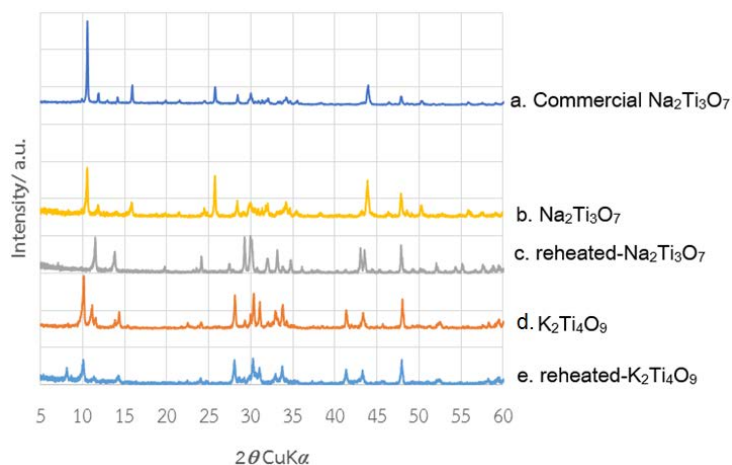
รูปที่ 4.2 PXRD ของไททานเทนนาโนทิวบ์

รูปที่ 4.3 แสดง PXRD ของวัสดุนาโน alkali hexatitanate ผลทั้งหมดสอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง



รูปที่ 4.3 PXRD ของ a) $K_2Ti_6O_{13}$, b) $Na_2Ti_6O_{13}$ และ c) $Li_2Ti_6O_{13}$

PXRD ของ $Na_2Ti_3O_7$ และ $K_2Ti_4O_9$ (รูปที่ 4.4b และ 4.4d) สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง^{17, 18} พบพิกของสารเจือปนคือ alkali hexatitanate ของโลหะอัลคาไลนั้นๆ ทดลองเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ซ้ำที่ 800 °C 10 ชั่วโมงเพื่อทดสอบว่าจะได้สารที่มีความบริสุทธิ์หรือไม่ ผลการทดลองในรูปที่ 4.4c และ 4.4e แสดงว่าไม่สามารถกำจัดพิกที่เป็นของเฟสแปลกปลอมได้ อย่างไรก็ตาม พบพิกแปลกปลอมในปริมาณน้อยในตัวอย่าง commercial $Na_2Ti_3O_7$ เช่นกัน (รูปที่ 4.4a)



รูปที่ 4.4 PXRD ของ a) Commercial $Na_2Ti_3O_7$, b) $Na_2Ti_3O_7$, c) reheated- $Na_2Ti_3O_7$, d) $K_2Ti_4O_9$ และ e) reheated- $K_2Ti_4O_9$

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพารามิเตอร์หน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนตที่สังเคราะห์ในงานนี้ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากไททาเนตนาโนทิวบ์มีขนาดเล็กและโครงสร้างไม่ได้เรียงกันอย่างเป็นระเบียบเป็นช่วงยาว จึงไม่ได้คำนวณพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์นี้

ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์หน่วยเซลล์ของวัสดุนาโนไททาเนตที่สังเคราะห์ในโครงการนี้*

Sample	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β (°)
$K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$	0.3812(4)	1.570(9)	0.2987(3)	NA
$Na_2Ti_6O_{13}$	1.511(3)	0.3744(4)	0.9138(4)	99.109
$K_2Ti_6O_{13}$	1.54(2)	0.378(3)	0.920(3)	99.894
$Li_2Ti_6O_{13}$	1.562(3)	0.379(3)	0.910(3)	99.893
Commercial $Na_2Ti_3O_7$	0.858(3)	0.3805(4)	0.912(3)	101.339
$Na_2Ti_3O_7$	0.8563(4)	0.3803(4)	0.9107(4)	101.285
$K_2Ti_4O_9$	1.274(3)	0.3820(4)	0.889(3)	104.023

$K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เป็นแบบ orthorhombic วัสดุที่เหลือเป็น monoclinic

4.1.2 พื้นที่ผิวและสัณฐาน

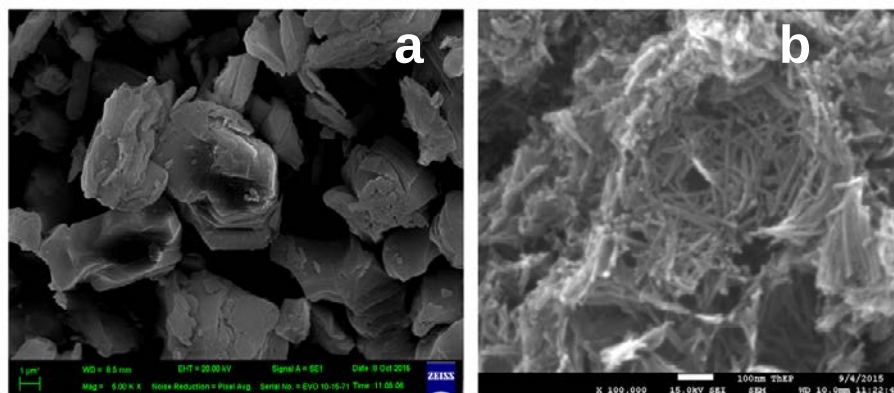
พื้นที่ผิวของวัสดุนาโนไททาเนตที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของวัสดุนาโนไททาเนต

Samples	S_{BET} (m ² /g)
$K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$	3
Titanate nanotubes	320
Anatase TiO_2	6
$Na_2Ti_6O_{13}$	9
$K_2Ti_6O_{13}$	21
$Li_2Ti_6O_{13}$	16
$Na_2Ti_3O_7$	5
Commercial $Na_2Ti_3O_7$	3
$K_2Ti_4O_9$	6

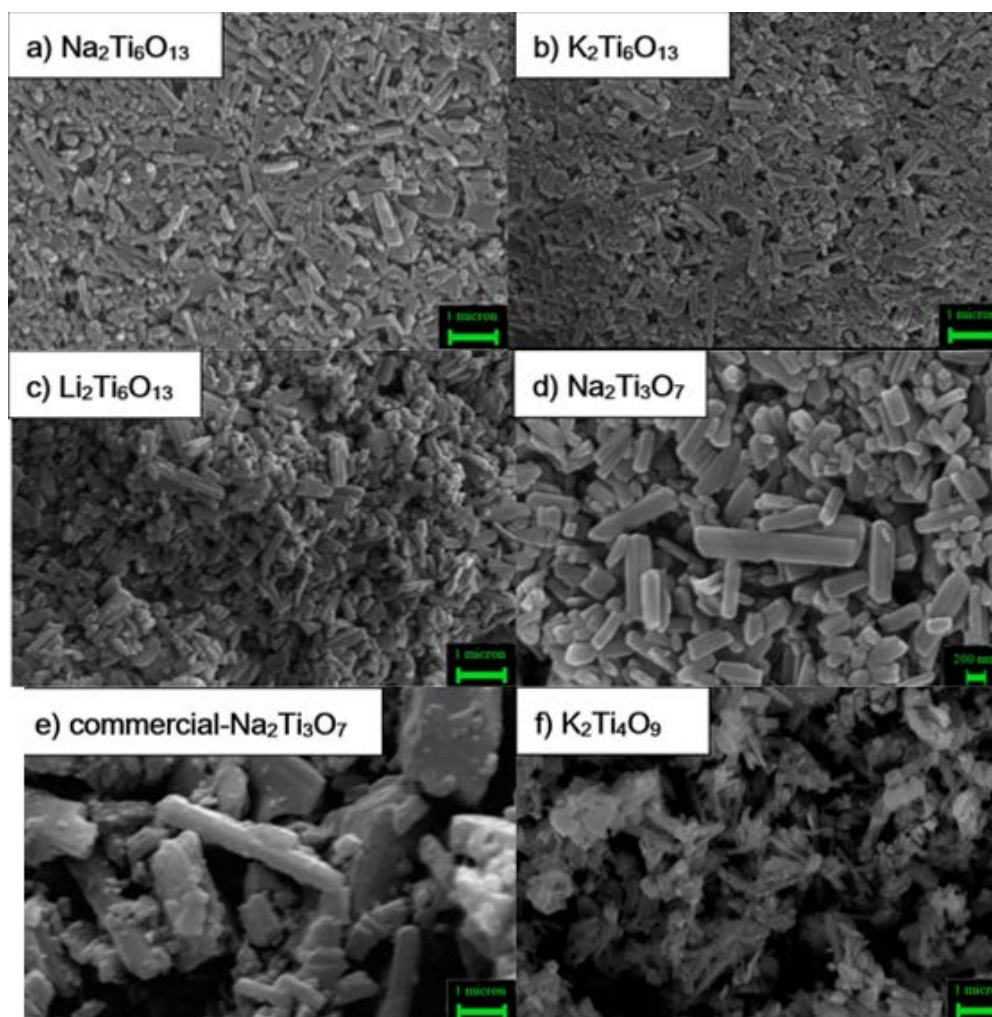
พื้นที่ผิวของวัสดุไททานเนทส่วนใหญ่อยู่ในช่วง $3\text{--}21\text{ m}^2/\text{g}$ ค่าเหล่านี้ค่อนข้างต่ำและบ่งชี้ว่าเฉพาะพื้นที่ผิวภายนอก (external surface area) เท่านั้นที่เกิดการดูดซับก๊าซไนโตรเจน พื้นที่ผิวของ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ซึ่งมีค่ามากกว่าของ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ และ $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PXRD ซึ่งแสดงว่า $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ มีความเป็นผลึกต่ำกว่า ไททานเนทนาโนทิวบ์มีพื้นที่ผิวสูงถึง $320\text{ m}^2/\text{g}$ ตรงตามที่ได้สันนิษฐานไว้

รูปที่ 4.5a แสดง SEM image ของเลพิโดโครไซต์ $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ ว่ามีลักษณะเป็นแผ่นที่มีขนาดกว้าง×ยาวประมาณ $1\text{ }\mu\text{m}^2$ แผ่นดังกล่าวประกอบด้วยหน่วยย่อยคือนาโนชีทที่ซ้อนกันเป็นชั้นๆและมีแคทไอออน K^+ อยู่ระหว่างแผ่น รูปที่ 4.5b แสดง SEM image ของไททานเนทนาโนทิวบ์ สังเกตพบหลอดเล็กๆที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับไมโครเมตรจริง



รูปที่ 4.5 SEM image ของ a) $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ และ b) ไททานเนทนาโนทิวบ์

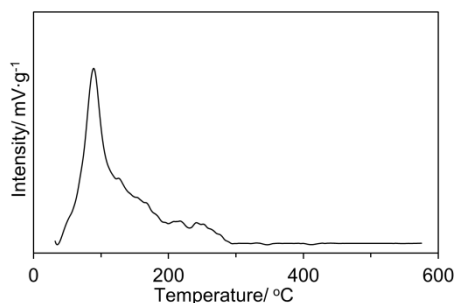
อัลคาไลไททานเนททุกตัวอย่างมีลักษณะเป็นแท่งตามแสดงในรูปที่ 4.6 วัสดุเหล่านี้มีขนาดผลึกอยู่ในหลักร้อยของนาโนเมตรถึงหลักพันต้นๆ เช่น 180 nm ($\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), 200-1,500 nm ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), 200 nm ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), 500-3,500 nm ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) และ 500-3,500 nm ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) อย่างไรก็ตาม commercial- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ มีลักษณะเป็นของผสมที่ประกอบด้วยแผ่นและแท่งที่มีขนาด 700-1,700 nm และ 2,800 nm ตามลำดับ พบว่าผลึกเหล่านี้อยู่กันแน่นและผลึกไม่มีรูพรุน สอดคล้องกับผลการทดลองการดูดซับ/การคายก๊าซ N_2 ว่ามีพื้นที่ผิวต่ำ



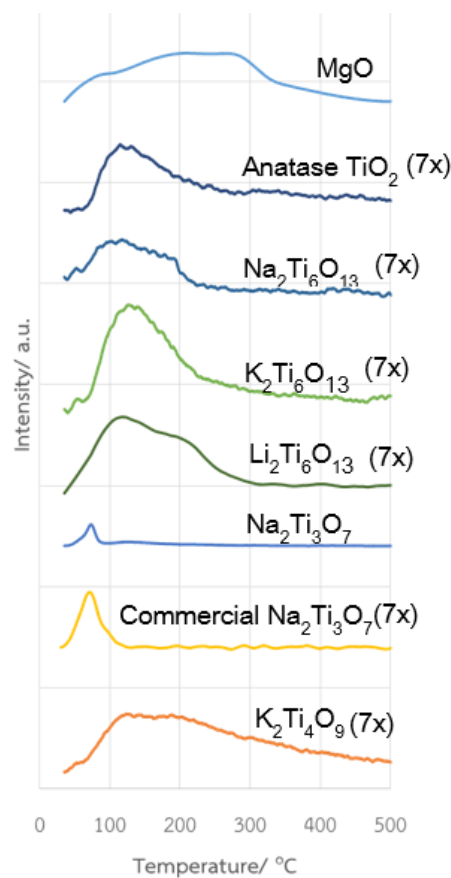
รูปที่ 4.6 SEM images ของ a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, b) $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, c) $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, d) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e) commercial- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, และ f) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ขนาดของ scale bar คือ 1 μm ทุกภาพยกเว้นภาพ (d) ซึ่งเท่ากับ 200 nm

4.1.3 ความเป็นเบสของไททานเท

รูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ความเป็นเบสของเลพิโดโครไซต์ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ และรูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ความเป็นเบสของวัสดุนาโนไททานเทอื่นๆ โดยแสดงความแรงของเบส (อุณหภูมิตามแกน X) และปริมาณ (พื้นที่ใต้กราฟ) เปรียบเทียบกับ MgO ซึ่งเป็นออกไซด์ที่มีคุณสมบัติเป็นเบสพบว่าไททานเททุกชนิดเป็นเบสที่อ่อนกว่า MgO และมีปริมาณเบสน้อยกว่า MgO ด้วย อุณหภูมิการหลุดออกของ CO_2 ที่ต่ำแสดงว่าก๊าซ CO_2 เกิดการดูดซับบนพื้นผิวของไททานเทแบบ physisorption เท่านั้น



รูปที่ 4.7 ความเป็นเบสของเลพิโดโครไซต์ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$



รูปที่ 4.8 ความเป็นเบสของวัสดุไททานเทชนิดอื่นๆ

ตารางที่ 4.3 แสดงความเป็นเบส (basicity) ของวัสดุนาโนไททาเนท ทั้งที่เทียบโดยน้ำหนัก และโดยพื้นที่ผิว MgO เป็นเบสมาก (2,790 $\mu\text{mol/g}$) เมื่อเปรียบเทียบกับทุกตัวอย่างพบว่าลำดับของความเป็นเบสเป็นดังนี้คือ $\text{MgO} > \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 > \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 > \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} > \text{Anatase TiO}_2 > \text{commercial Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} = \text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4 > \text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ อาจแบ่งวัสดุออกเป็นสามกลุ่มได้ตามช่วงของค่า basicity กลุ่มแรกมีเฉพาะ MgO ซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นเบสมากที่สุดเนื่องจาก MgO เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น MgCO_3 ซึ่งสลายตัวให้ CO_2 ออกมาขณะทำการวัด กลุ่มที่สองคือ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ และ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ซึ่งมีความเป็นเบสอยู่ประมาณ 200 $\mu\text{mol/g}$ คือน้อยกว่า MgO อยู่ประมาณ 10 เท่า และกลุ่มสุดท้ายคือวัสดุไททาเนทที่เหลือที่มีความเป็นเบสน้อยๆ และเมื่อเปรียบเทียบไททาเนทที่มีโครงสร้างเดียวกันแต่มีแคทไอออนต่างชนิดกันที่มีโครงสร้างแบบอุโมงค์คือ $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ พบว่าลำดับของความเป็นเบสคือ $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ และวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นชั้นมีความเป็นเบสมากกว่าวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นอุโมงค์ อย่างไรก็ตาม ผลความเป็นเบสของไททาเนทนาโนทิวบ์ (ไม่ได้แสดง) เท่ากับ 58 $\mu\text{mol/g}$ และ 1.0 $\mu\text{mol/m}^2$ แสดงว่าความเป็นเบสไม่ได้ดีขึ้นเมื่อเปลี่ยนจากผลึกไปเป็นโครงสร้างนาโนอื่น อาจสรุปได้ว่าโครงสร้างผลึกมีอิทธิพลมากกว่าโครงสร้างนาโน

ตารางที่ 4.3 ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาในโครงการนี้

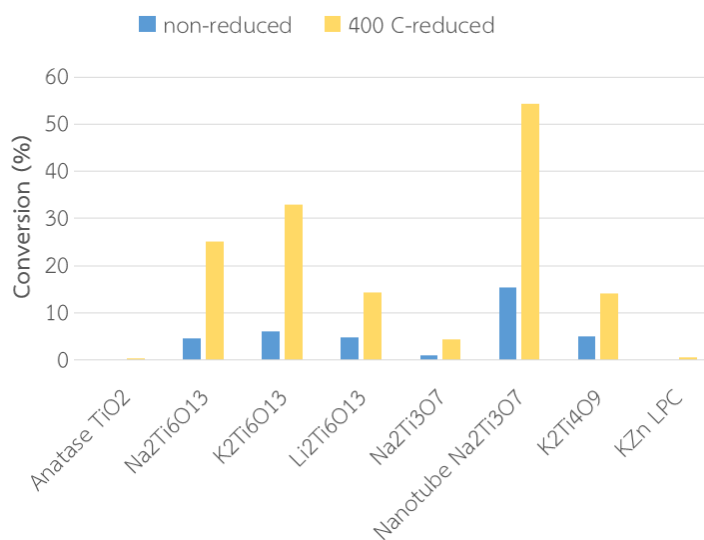
Catalysts	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{maximum} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{offset} ($^{\circ}\text{C}$)	Basicity	
				$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$
MgO	30	276	834	2,790	-
Anatase TiO_2	54.3	120	476	68	2.3
$\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$	30	85	300	39	13.0
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	30	128	232	96	0.9
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	30	105	235	39	0.9
$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	30	105	309	30	2.8
Commercial $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	30	94	118	45	3.0
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	30	77	91	241	9.7
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	30	124	580	221	7.4

4.2 การเร่งปฏิกิริยา

ได้ทำการทดสอบความสามารถของไททาเนทในการเร่งปฏิกิริยาดังนี้ คือ (1) ทำปฏิกิริยาการจัดออกของออกซิเจนโดยใช้กรดอะซีติกเป็นโมเดล, และ (2) ทดสอบการจัดออกของกรดเฮปตะโนอิกซึ่งเป็นกรดสายยาวขึ้น

4.2.1 การจัดออกซิเจนของกรดอะซีติก

รูปที่ 4.9 แสดงการจัดออกซิเจนออกจากกรดอะซีติกซึ่งเร่งด้วยวัสดุไททาเนทต่างๆ ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 °C จะพิจารณากรณีที่ไม่ได้ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน



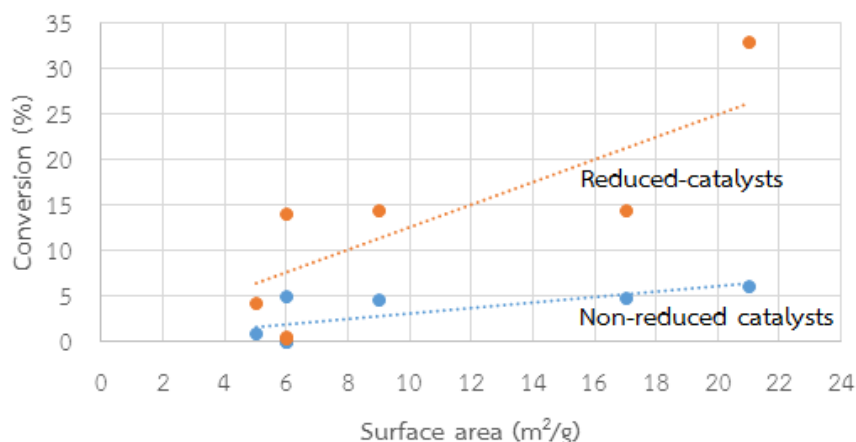
รูปที่ 4.9 การจัดออกซิเจนจากกรดอะซีติกซึ่งเร่งด้วยวัสดุไททาเนทต่างๆ ทั้งที่รีดิวซ์และไม่ได้รีดิวซ์ สภาพการทดสอบคือ: อุณหภูมิที่ทดสอบ 400°C, ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน, W/F= 15 gh/mol, และผลการทดลองเป็นค่าเฉลี่ยจากระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา 60-360 นาที

การเปลี่ยน (conversion) ของกรดอะซีติกเริ่มคงที่ตั้งแต่เวลาที่ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60 นาที เป็นต้นไป และสังเกตไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทุกกรณีนั้นอะซีโตนเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวที่ตรวจพบ อธิบายได้ว่าอะซีโตนเกิดจากการจัดออกซิเจนออกผ่านการควบแน่นของกรดอะซีติก การเปลี่ยนของกรดอะซีติกเรียงลำดับได้ดังนี้คือ Titanate nanotube (15.4%) > K₂Ti₆O₁₃ (6.1%) > Li₂Ti₆O₁₃ (5.1%) > K₂Ti₄O₉ (4.9%) > Na₂Ti₆O₁₃ (4.5%) > Na₂Ti₃O₇ (0.9%) > Anatase = K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O₄ (0%) ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุไททาเนทมีตำแหน่งว่องไวที่มีความเป็นเบส ที่สามารถเร่งการเปลี่ยนกรดอะซีติกไปเป็นอะซีโตนได้แม้ค่าการเปลี่ยนของกรดอะซีติกจะมีค่าต่ำก็ตาม อย่างไรก็ตามค่าการเปลี่ยนนี้ไม่มีความสัมพันธ์กับค่า basicity สาเหตุหนึ่งคือโมเลกุลของกรดอะซีติกมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของ CO₂ ดังนั้นตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ CO₂ บางส่วน โดยเฉพาะที่ด้านในของผลึก อาจไม่เกิดการดูดซับโมเลกุลของกรดอะซีติกซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า

ที่สำคัญคืออะนาเทสและเลพิโดโครไซต์ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ไม่สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยานี้ได้ ในขณะที่ไททานาโนทิวบ์ให้ค่าการเปลี่ยนอะซีติกที่สูงมากเมื่อเทียบกับปริมาณความเป็นเบสที่มีค่าปานกลาง ผลการทดลองบ่งชี้ว่าทั้งความเป็นเบสและโครงสร้างนาโนอาจเสริมกัน

เนื่องจากค่าการเปลี่ยนของกรดอะซีติกมีค่าต่ำ จึงได้ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนการทำปฏิกิริยา รูปที่ 4.9 แสดงว่าการเปลี่ยนไปของกรดอะซีติกมีค่ามากขึ้นตามลำดับที่คล้ายกับที่ทำโดยไม่มีการรีดักชัน และเป็นไปดังนี้คือ Titanate nanotubes (54.3) > $K_2Ti_6O_{13}$ (33.0%) > $Na_2Ti_6O_{13}$ (25.1%) > $Li_2Ti_6O_{13}$ (14.3%) > $K_2Ti_4O_9$ (14.0%) > $Na_2Ti_3O_7$ (4.3%) > Anatase TiO_2 = $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ (0.51%) อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า oxygen vacancy sites มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนของกรดอะซีติกมากกว่าความเป็นเบส

รูปที่ 4.10 แสดงค่าการเปลี่ยนของกรดอะซีติกเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ในหน่วย m^2/g) พบว่าค่าการเปลี่ยนแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะถูกเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ถูกรีดิวซ์ (คือ basic sites) หรือกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์แล้ว (คือ oxygen vacancy sites) อธิบายได้ว่าปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซีติกที่เป็นก๊าซและวัสดุไททานาโนเป็นปฏิกิริยาที่มีสองเฟส และต้องเกิดผ่านการสัมผัสกันของสารตั้งต้นและพื้นที่ผิวของวัสดุไททานาโนนั่นเอง

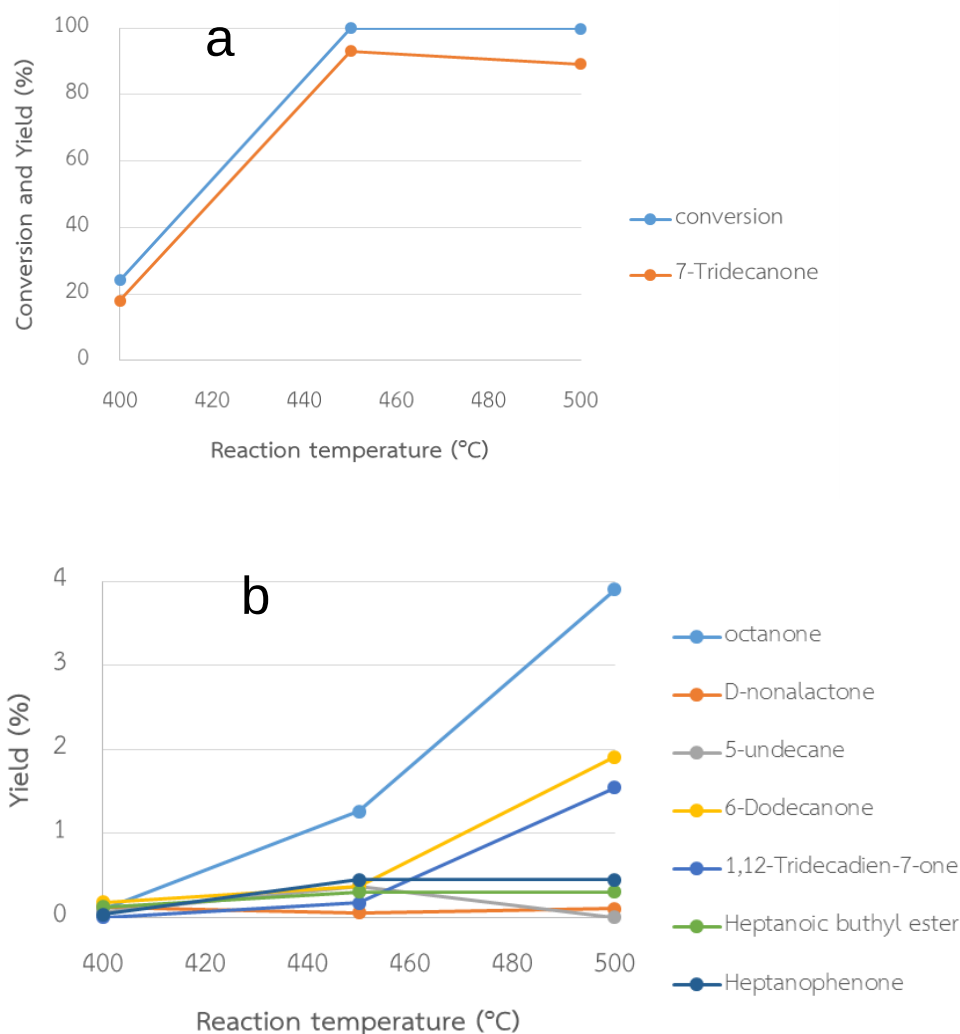


รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนของกรดอะซีติกเทียบกับพื้นที่ผิวของวัสดุนาโนไททานาโนทั้งที่รีดิวซ์และไม่ได้อรีดิวซ์ สภาพการทดสอบคือ: อุณหภูมิที่ทดสอบ 400°C , ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน, $W/F = 15 \text{ gh/mol}$, และผลการทดลองเป็นค่าเฉลี่ยจากระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา 60-360 นาที

4.2.2 การผลิตเชื้อเพลิงดีเซลจากกรดเฮปตะโนอิก

ได้เลือกใช้ $K_2Ti_6O_{13}$ ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของกรดอะซีติกมากที่สุดมาใช้ในการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงดีเซลจากกรดเฮปตะโนอิก รูปที่ 4.11 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ($400-500^\circ\text{C}$) ภายใต้บรรยากาศที่เป็น N_2 ที่ $W/F = 250 \text{ gh/mol}$ การทดลองนี้มุ่งไปที่อิทธิพลของ basic sites จึงไม่ได้

ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าได้ค่าการเปลี่ยนของกรดเฮปตะโนอิกเท่ากับ 24.2-100.0% และมี 7-tridecanone (ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา ketonization ของกรดเฮปตะโนอิก) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก



รูปที่ 4.11 (a) การเปลี่ยนของกรดเฮปตะโนอิก และ (b) ร้อยละผลได้ (percentage yield) ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กันโดยใช้ $K_2Ti_6O_{13}$ ที่ไม่ได้รีดิวซ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาพการทดสอบคือ: ภายใต้อากาศไนโตรเจน, W/F= 250 gh/mol, และผลการทดลองจากระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60 นาที

พบว่า การเปลี่ยนของกรดเฮปตะโนอิกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และพบ 7-tridecanone (ซึ่งเป็นคีโตนสมมาตรที่เกิดจาก ketonization ของกรดเฮปตะโนอิก) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยปริมาณของ 7-tridecanone เพิ่มขึ้นด้วยเมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์อื่นๆ (ซึ่งมีน้อยกว่า 2%) เช่น 2-octanone, D-nonalactone, 5-undecane, 6-dodecanone, 1,12-tridecadien-7-one, heptanoic anhydride, heptanoic butylester, heptanophenone และ 1-(4-methylphenyl)-1-pentanone (รูปที่ 4.11b) อาจพิจารณาได้ว่าผลิตภัณฑ์เหล่านี้เกิดจากการ cracking ของ 7-tridecanone ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กลง ในบรรดาผลิตภัณฑ์เหล่านี้พบว่า 2-octanone เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และเกิดจากการแตกออกของ 7-tridecanone ที่ตำแหน่ง α กลไกของปฏิกิริยานี้เกิดผ่านอินเตอร์มีเดียทที่เป็นวงหกเหลี่ยม และมีการเกิด γ -hydrogen abstraction ด้วย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการใช้เลพิโดโครไซต์ไททาเนทและวัสดุนาโนไททาเนทที่มีโครงสร้างอื่น เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส และเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนกรดอะซีติก (และกรดเฮปตะโนอิก) ไปเป็นคีโตนสมมาตร การเกิดคีโตนดังกล่าวเกิดจากการกำจัดออกซิเจนอะตอมออกไปจากโมเลกุลของกรดที่เป็นสารตั้งต้น การกำจัดออกซิเจนอะตอมผ่านปฏิกิริยา ketonization นี้เป็นแนวทางหนึ่งที่มีการศึกษากันเพื่อผลิตเชื้อเพลิงดีเซลจากชีวมวล

วัสดุที่ศึกษาคือเลพิโดโครไซต์ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น, ไททาเนทนาโนทิวบ์ที่เกิดจากการม้วนกันของนาโนชีทที่ประกอบขึ้นเป็นเลพิโดโครไซต์, $A_2Ti_6O_{13}$ ($A = Li, Na, K$) ที่มีโครงสร้างเป็นอุโมงค์, $Na_2Ti_3O_7$ และ $K_2Ti_4O_9$ (ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้นทั้งสองชนิด) ได้พิสูจน์ลักษณะของวัสดุนาโนไททาเนทโดยเทคนิคต่างๆคือ Power X-ray diffraction (PXRD), Scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption/desorption และศึกษาความเป็นเบสด้วยเทคนิค CO_2 TPD พบว่าไททาเนทที่ศึกษาส่วนใหญ่เป็นเบสอ่อนซึ่งปล่อยก๊าซ CO_2 ออกในช่วง $50-300^\circ C$ อันใกล้เคียงกับอะนาเทส TiO_2 และลำดับของความเป็นเบส (basicity) เป็นดังนี้คือ $MgO > Na_2Ti_3O_7 > K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_6O_{13} > Anatase TiO_2 > commercial Na_2Ti_3O_7 > Na_2Ti_6O_{13} = K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4 > Li_2Ti_6O_{13}$ เมื่อเปรียบเทียบไททาเนทที่มีโครงสร้างเดียวกันแต่มีแคโทไอออนต่างชนิดกัน ($A_2Ti_6O_{13}$) พบว่าลำดับของความเป็นเบสคือ $Li^+ < Na^+ < K^+$ และวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นชั้นมีความเป็นเบสมากกว่าวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นอุโมงค์ นอกจากนี้ ความเป็นเบสไม่ได้เพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนจากผลึกไปเป็นโครงสร้างนาโนทิวบ์ อาจสรุปได้ว่าโครงสร้างผลึกมีอิทธิพลมากกว่าโครงสร้างนาโน

พบว่าวัสดุนาโนไททาเนท (ที่ไม่ได้รีดิวซ์) สามารถเร่งการเปลี่ยนกรดอะซีติกไปเป็นอะซีโตนได้ภายใต้สภาวะ N_2 ในขณะที่อะนาเทส TiO_2 ไม่สามารถทำได้ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า basic sites สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ตามที่ตั้งสมมติฐานไว้ (ข้อยกเว้นเดียวคือเลพิโดโครไซต์ไททาเนท) นอกจากนี้พบว่าโครงสร้างนาโนทิวบ์ให้ค่าการเปลี่ยนของกรดอะซีติกมากกว่าที่คาดไว้เมื่อพิจารณาจากความเป็นเบส นั่นคือทั้งความเป็นเบสและโครงสร้างนาโน มีความสัมพันธ์ที่เสริมกันในการเปลี่ยนกรดอะซีติกไปเป็นอะซีโตน อย่างไรก็ตาม ตำแหน่งที่เป็นเบสมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า oxygen vacancy sites ซึ่งสามารถสร้างได้โดยการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน

สามารถเปลี่ยนกรดเฮปตะโนอิกเป็นคีโตนคือ 7-tridecanone ได้เช่นกัน ผลการทดลองนี้แนะว่าวัสดุนาโนไททาเนทอาจเป็นทางเลือกใหม่ในการผลิตเชื้อเพลิงดีเซลจากกรดไขมัน ซึ่งอาจได้มาโดยสะดวกจากชีวมวล คีโตนที่เกิดขึ้นบางส่วนจะเกิดการ cracking ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กลงด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

อาจสังเคราะห์วัสดุไททาเนทเหล่านี้ด้วยเทคนิคอื่น เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลงอีกและมีพื้นที่ผิวมากขึ้น และควรทดสอบปฏิกิริยานี้กับวัสดุไททาเนทชนิดอื่น เช่น อัลคาไลน์เอิร์ธไททาเนท เป็นต้น

บทที่ 6
สรุปผลิตผลที่ได้จากงานวิจัย

6.1 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

6.1.1 Tosapol Maluangnont, “Surface and interlayer basic sites in layered alkali titanates” (invited seminar), Department of Chemistry, Okayama University, Okayama, Japan (30/11/2015)

6.1.2 Tosapol Maluanont, “Lepidocrocite titanate as a new basic catalyst for the ketonization of long-chain fatty acids” (oral presentation), Pure and Applied Chemistry International Conference 2015, Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand (22/01/2015)

6.1.3 Tosapol Maluangnont, “Basicity and oxygen vacancy in layered titanates: The conversion of fatty acids into diesel fuels” (invited seminar), The 446th MANA seminar, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan (18/12/2014)