บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

2.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของปฏิกิริยา แต่หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัวซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเฉพาะปฏิกิริยาที่อุณหพลศาสตร์บอกว่าสามารถเกิดได้เท่านั้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น แต่จะไม่สามารถปรับเปลี่ยนสภาวะต่างๆ ที่สมดุล

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ตามวัฏภาคเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ซึ่งมี 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว (จตุพร และอนุรักษ์, 2547) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งขณะที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์พบมากในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ ได้แก่ ปุ๋ย เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ และตัวทำละลาย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะมีบทบาทสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis) ซึ่งจะใช้ Ni, Pd และ Pt สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาประเภทที่มีออกไซด์และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น NiO และ ZnO

2.1.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วยองค์ประกอบที่เป็นสารกัมมันต์เพื่อเกิดปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง ส่งผลให้สารกัมมันต์กระจายตัวดีและเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีสารกัมมันต์เพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีตัวช่วยเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งใช้ในปริมาณน้อย เพื่อปรับปรุงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารกัมมันต์หรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Active) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาหรือความจำเพาะ (Selectivty) และรวมถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สารกัมมันต์สามารถแบ่งตามหน้าที่ได้สี่กลุ่ม ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด (จตุพร และ นุรักษ์, 2547) ดังนี้

1. โลหะ สามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน โลหะสามารถดูดซับโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนแบบแตกตัวบนผิวโลหะได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที

2. โลหะออกไซด์ แบ่งออกเป็นสองกลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาการออกไซด์บางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) ออกไซด์ของโลหะผสม และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3, ZnO และ Cr_2O_3/ Al_2O_3

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปและเชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น ซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ การเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดจะขึ้นกับความแรงของกรด โดยไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือแบบบรอนสเตดหรือทั้งสองแบบรวมกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ใช้ในการผลิต MTBE หรือ H_3PO_4 บนตัวรองรับซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ SiO_2-Al_2O_3 และซีโอไลต์ในรูปของกรดเร่งปฏิกิริยาแครกกิง

4. โลหะและกรด ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ซึ่งต่างก็เร่งการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลตทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟินและพัลเลเดียมบนซีโอไลต์เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

ตัวรองรับมีสมบัติที่สำคัญต่อการเร่งปฏิกิริยา คือ การมีพื้นที่ผิวสูง บางครั้งตัวรองรับอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วย ยกตัวอย่างเช่น ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และไททาเนีย (TiO_2) ตัวรองรับมีสมบัติโดยทั่วไปที่จำเป็นต่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด มีความแข็งแรงโดยเฉพาะความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression) มีเสถียรภาพต่อสภาวะต่างๆ ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและการนำกลับมาใช้ใหม่ มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน ซึ่งขึ้นกับวัตถุประสงค์การใช้งาน รวมถึงขนาดรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุนที่เหมาะสม ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ และมีราคาถูก ซึ่งช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ เพื่อนำไปสู่การประยุกต์ในระดับอุตสาหกรรม

2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีวิธีการเตรียมหลายวิธี โดยคำนึงถึงค่าใช้จ่ายในการเตรียมและสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน โดยพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสำคัญ ได้แก่ พื้นที่ผิว (Surface area) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีพื้นที่ผิวมาก ส่วนมากจะผลิตให้มีรูพรุน อาจมีพื้นที่ผิวประมาณ 1000 $m^2.g^{-1}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีเสถียรภาพ (Stability) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวต้องนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องสามารถทนทานต่อสภาวะของกระบวนการต่างๆ ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนทานต่อการสึกกร่อนสูง แข็งและทนทานต่อแรงกด รวมถึงขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Particle size) ขึ้นอยู่กับว่าใช้ในกระบวนการใด

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน ได้แก่ การเตรียมวัตถุดิบและสารกัมมันต์ การล้าง การอบแห้ง การแคลไซน์ (Calcination) และการรีดิวซ์ (Reduction)

2.1.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังนี้

(1) การแพร่ของสารตั้งต้นไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion) โดยขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

(2) การแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal pore diffusion) เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากรูพรุนมีขนาดที่เล็กมากและไม่มีรูปทรงที่ชัดเจนแน่นอนตลอดรูพรุน ทำให้ระหว่างการแพร่แบบนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นหรือการชนของโมเลกุลกับผนังของรูพรุน ขั้นตอนนี้ยังไม่มีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน

(3) การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption) ขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกัมมันต์ซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) คือเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นและผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การดูดซับนี้ทำให้เกิดการยึดเหนี่ยวของสารตั้งต้นเป็นชั้นเดียว (Monolayer) ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

(4) การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Surface reaction) ปฏิกิริยาส่วนใหญ่อะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ติดกันเคลื่อนที่มาพบกันและรวมตัวเป็นโมเลกุลใหม่ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีการดูดซับต้องไม่แข็งแรงเกินไป เพราะถ้าการดูดซับแข็งแรงมากการเคลื่อนที่ของสารไปพบกันจะเกิดได้ยาก ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย

(5) การคายสารผลิตภัณฑ์ออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption) หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้ายซึ่งเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย

(6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

(7) การแพร่สู่ภายนอกของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี อาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 เป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงการแพร่ของสาร (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

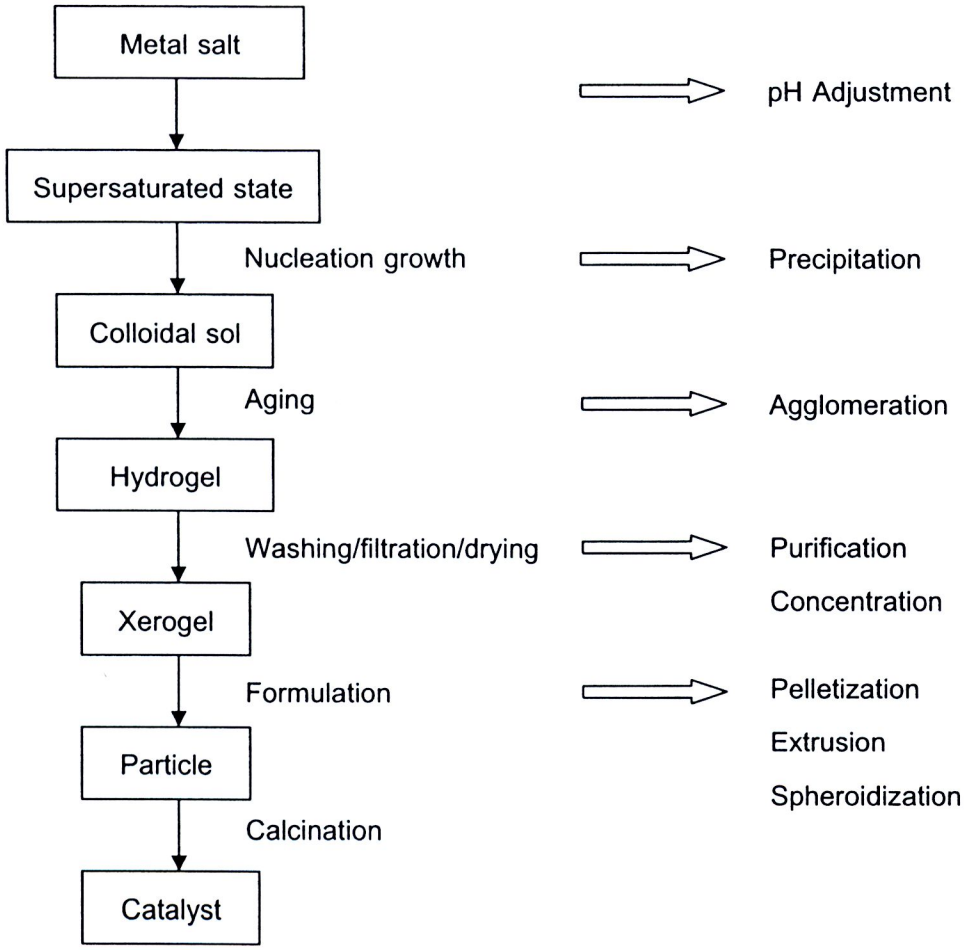
มีการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซพอรัสมีขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 nm ในปี ค.ศ. 1992 วัสดุมีโซพอรัสตัวแรกคือ MCM-41 สังเคราะห์โดย J.S. Beck ปัจจุบันได้มีการนำวัสดุมีโซพอรัสมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นตัวรองรับโลหะกัมมันต์อย่างแพร่หลาย มีโซพอรัสซิลิกาชนิดต่างๆ เช่น MCM-41, MCM-48 และ SBA

2.2.1 การสังเคราะห์ MCM-41

MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มออกไซด์ สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ดังตัวอย่างในแผนภาพรูปที่ 2.1 สรุปขั้นตอนต่างๆ ของการเตรียม MCM-41 โดยมีรายละเอียดของการเตรียม คือ ขั้นที่ 1 เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือ เกลือที่ใช้คือโซเดียมซิลิเกตมีน้ำเป็นตัวทำละลาย และในขั้นตอนนี้ยังเติมตัวต้นแบบ ได้แก่ Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) เพื่อให้อะตอมซิลิกอนไปยึดติดที่ตัวต้นแบบ ขั้นที่ 2 เป็นการตกตะกอนอนุภาคคอลลอยด์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10-10^3 nm ตะกอนจะไม่นอนก้นและกรองยาก การตกตะกอนเป็นขั้นตอนแรกที่นำไปสู่การเกิดโครงสร้างที่พรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตกตะกอนเร็วเกินไปจะทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่ที่มีพื้นที่ผิวต่ำ การลดอุณหภูมิ การเปลี่ยนค่า pH หรือการทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไปจะทำให้การตกตะกอนเกิดได้สมบูรณ์ สามารถปรับค่า pH ในการเตรียม MCM-41 ได้โดยใช้กรดต่างๆ ในการปรับ pH เช่น HCl และ CH_3COOH

กระบวนการต่อไปคือ การเกิดนิวคลีเอชันและการเพิ่มขนาดของตะกอน การเกิดนิวคลีเอชันอาจเป็นการเกิดจากวัสดุที่เป็นตัวล่อผลึก (Seed) เช่น ฝุ่น ขอบที่ไม่เรียบของภาชนะ หรือชิ้นส่วนของอนุภาค การเพิ่มปริมาณการเกิดนิวคลีเอชัน อาจทำได้โดยเพิ่มตัวล่อผลึกส่วนการเพิ่มขนาดของตะกอนนั้นจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น และค่า pH ถ้าการเกิดนิวคลีเอชันไวกว่าการเพิ่มขนาดตะกอน จะได้อนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายของขนาดอนุภาคต่ำ ถ้าการเพิ่มขนาดของตะกอนเกิดเร็วจะได้อนุภาคใหญ่ขึ้นแต่มีการกระจายของขนาดอนุภาคต่ำ ในขั้นที่ 3 เป็นการรวมมวล (Agglomeration) และเกิดเจล (Gelation) โดยการให้ความร้อนทำให้อนุภาคเล็กๆ จับกันเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Long-range order) ด้วยพันธะไฮโดรเจนของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของโมเลกุล อนุภาคเหล่านี้เคลื่อนที่ได้และการขยายตัวของโครงสร้างเกิดจากการชนกันของอนุภาคและหลังจากนั้นเป็นการเกิดเจล เป็นการลดพลังงานของผิวหน้าและเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนใหญ่ขึ้น มีการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างโดยมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นแบบเฮกซะโกนัล เรียกตะกอนสีขาวที่ได้ว่า ไฮโดรเจล (Hydrogels)

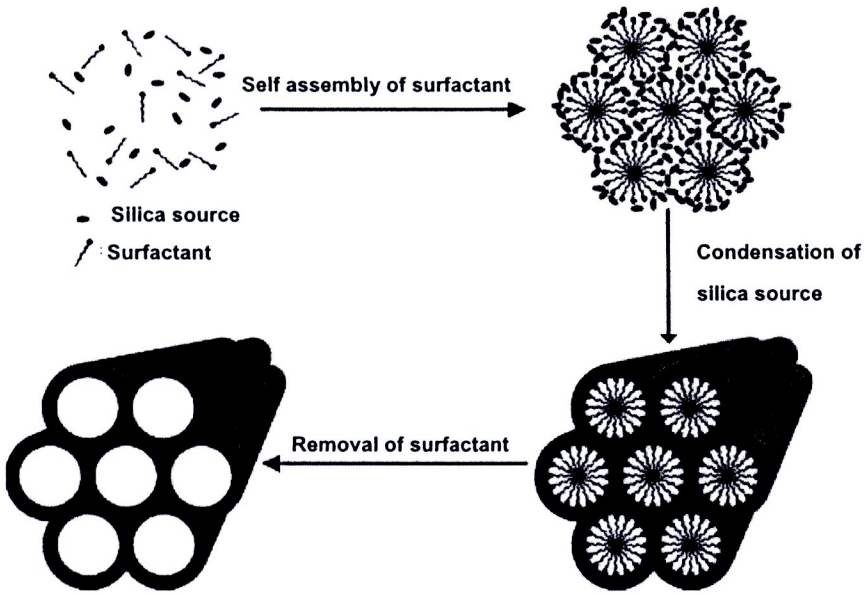
ขั้นที่ 4 เป็นการล้างและกรองโดยเติมไฮโดรเจลที่ได้ลงไปในน้ำกลั่น ปล่อยให้ตะกอนนอนก้นแล้วรินตัวทำละลายทิ้ง ขั้นตอนนี้ไอออนต่างๆ จะหลุดออกมา ทำซ้ำอีกหลายๆ ครั้ง สำหรับขั้นที่ 5 เป็นการทำให้แห้งเพื่อกำจัดน้ำที่มีอยู่ในตะกอน ทำให้โครงสร้างยุบตัวลง การควบคุมขั้นตอนนี้จะทำให้ได้ขนาดของรูพรุนตามความต้องการ จากกระบวนการนี้ปริมาณน้ำจะลดลงประมาณร้อยละ 50 ทำให้โครงสร้างหดตัวเมื่อน้ำที่อยู่ภายนอกหายไป วัสดุที่ได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) หลังจากนั้นอัตราการระเหยของน้ำจะลดลงเรื่อยๆ การระเหยในขั้นนี้ถูกควบคุมด้วยแรงคาปิลารี (Capillary force) ทำให้การระเหยของน้ำซึ่งอยู่ในรูพรุนขนาดเล็กเกิดได้ช้า การทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำๆ จะไม่ทำลายพื้นที่ผิวของวัสดุและทำให้ได้ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าการทำให้แห้งที่อุณหภูมิสูง การใช้อุปกรณ์สุญญากาศที่อุณหภูมิต่ำเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ให้ผลดี ซีโรเจลที่แห้งจะยังคงมีน้ำอยู่ร้อยละ 25-30 อยู่ภายในโครงสร้างหรือเกิดพันธะเคมีอยู่กับออกไซด์



รูปที่ 2.1 สรุปขั้นตอนและกระบวนการต่างๆ ในการเตรียม MCM-41 โดยไม่ใช้ตัวต้นแบบ

ขั้นที่ 6 เป็นการแคลไซน์โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 400-600 °C) หลังจากที่ทำให้แห้งแล้ว เพื่อให้น้ำภายในโครงสร้างที่จับอยู่ด้วยพันธะเคมี และตัวต้นแบบที่จับตัวอยู่กับซิลิกาหลุดออกไปรวมถึงไอออนลบต่างๆ ขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายของขนาดรูพรุน การสร้าง active phase การปรับปรุงผิวหน้า การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อน (จตุพรและอนุรักษ์, 2547)

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์มีโซพอรัสซิลิกาชนิดต่างๆ ได้แก่ sodium silicate (Na_2SiO_3) tetraethylorthosilicate หรือ tetraethoxysilane (TEOS) รวมถึงการนำเศษวัสดุทางการเกษตรเช่น แกลบ (Rice husk) หรือเถ้าแกลบ (Rice husk ash) เป็นการลดค่าใช้จ่ายของสารตั้งต้นซิลิกา โดยการนำสารตั้งต้นดังกล่าวมาสังเคราะห์ด้วยเทคนิคทางความร้อน (Hydrothermal) และเพื่อให้เกิดรูพรุนที่เป็นระเบียบอยู่ในช่วงมีโซพอร์จึงนิยมสังเคราะห์ร่วมกับตัวต้นแบบ (template หรือ structure directing agent) ที่เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ เช่น cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), cetyltrimethylammonium chloride (CTAC), polyoxyethylenelauryl ether แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ MCM-41 โดยใช้ตัวต้นแบบแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเตรียม MCM-41 โดยใช้ตัวต้นแบบ (ที่มา: http://www.chem.strath.ac.uk/people/academic/lorraine_gibson/research/sorbents)

2.2.2 การเตรียมซิลิกาจากแกลบ

ซิลิกาโดยทั่วไปอยู่ในรูปสินแร่ มีสารเจือปนจำนวนมากและยากต่อการกำจัด ต้องอาศัยกระบวนการบดย่อยหลายขั้นตอนเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคของซิลิกาที่เล็กพอ นั่นคือต้องอาศัยพลังงานจำนวนมากต่อการเตรียมแต่ละครั้ง การเตรียมซิลิกาจากแกลบจึงเป็นทางเลือกในการลดพลังงานและค่าใช้จ่ายในการผลิตซิลิกา ข้อดีของซิลิกาที่ได้จากแกลบคือสารเจือปนตามธรรมชาติมีจำนวนน้อยและอนุภาคมีขนาดเล็ก (Seo *et al*, 2003) และแร่ควอตซ์ที่ใช้เตรียมซิลิกาในอุตสาหกรรมมีองค์ประกอบของสารเจือปนเช่น เหล็ก อะลูมิเนียม โลหะผสม และเซอร์คอน ซึ่งเซอร์คอนเป็นสารประกอบที่ยากต่อการแยกออกจากซิลิกา ทำให้การเตรียมจากแร่ควอตซ์ต้องใช้กระบวนหลายขั้นตอนเพื่อให้ได้ซิลิกาที่บริสุทธิ์ ในอุตสาหกรรมมีการนำแร่ควอตซ์มาบดให้ละเอียด เผาที่อุณหภูมิ 350-400 °C เพื่อกำจัดคาร์บอนแล้วชะล้างด้วยกรดแก่ (เช่น กรดไฮโดรคลอริก หรือ กรดไนตริก) ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง สุดท้ายวิเคราะห์ปริมาณสารเจือปนที่ตกค้างด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ

แกลบมีองค์ประกอบหลักสามส่วนคือ ซิลิกา สารประกอบออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอน วิธีการเตรียมซิลิกาที่บริสุทธิ์สูงจากแกลบจึงต้องกำจัดสารประกอบออกไซด์ของธาตุอื่นและไฮโดรคาร์บอนออกไป ได้แก่ การชะล้างด้วยกรด (Liou *et al*., 1997)

2.2.2.1 การชะล้างด้วยกรด (Acidic leaching)

เมื่อพิจารณาสารประกอบออกไซด์ของธาตุอื่นที่มีในแกลบจะพบ MgO, Al_2O_3, P_2O_5, SO_3, K_2O, CaO และ Fe_2O_3 (Junko and Katsuyoshi, 2008) สารประกอบออกไซด์เหล่านี้ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกจะอยู่ในรูปสารละลายคลอไรด์ เช่น $MgCl_2$, $CaCl_2$ ซึ่งเป็นไปตามสมการ (2.1-2.7)

$$MgO(s) + 2HCl(l) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l) \quad (2.1)$$

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(l) \longrightarrow 2AlCl_3(aq) + H_2O(l) \quad (2.2)$$

$$P_2O_5(s) + 10HCl(l) \longrightarrow 2PCl_5(aq) + 5H_2O(l) \quad (2.3)$$

$$SO_3(s) + 6HCl(l) \longrightarrow SCl_6(aq) + 3H_2O(l) \quad (2.4)$$

$$K_2O(s) + 2HCl(l) \longrightarrow 2KCl(aq) + 3H_2O(l) \quad (2.5)$$

$$CaO(s) + 2HCl(l) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) \quad (2.6)$$

$$Fe_2O_3(s) + 6HCl(l) \longrightarrow 2FeCl_3(aq) + 3H_2O(l) \quad (2.7)$$

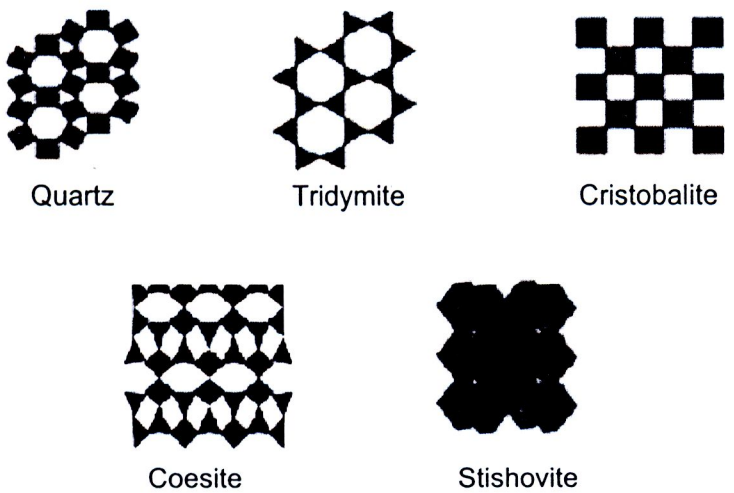
นอกจากกรดจะละลายสารประกอบออกไซด์ได้แล้ว กรดสามารถทำให้คาร์บอนในแกลบอยู่ในรูปคาร์บอนที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมี (Activated carbon) และเมื่อได้รับความร้อนในช่วง 350 ถึง 450 °C จะสลายตัวเป็นแก๊ซคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือซิลิกา วิธีการเตรียมซิลิกาจากแกลบมีหลายวิธี สรุปได้ดังตารางที่ 2.1 นอกเหนือจากกรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริกที่นิยมใช้ในการชะสิ่งเจือปนออกจากแกลบแล้ว ยังมีรายงานการใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้น 50 vol% ก่อนที่จะนำแกลบที่ผ่านการชะแล้วไปเผาที่ 700 °C เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง และนำไปสังเคราะห์ FSM-16 ซึ่งเป็นซิลิกาที่มีรูพรุนอีกประเภทหนึ่งต่อไป (Mohamed, 2004)

ตารางที่ 2.1 วิธีการต่างๆ ในเตรียมซิลิกาจากแกลบเพื่อใช้เป็นแหล่งซิลิกา

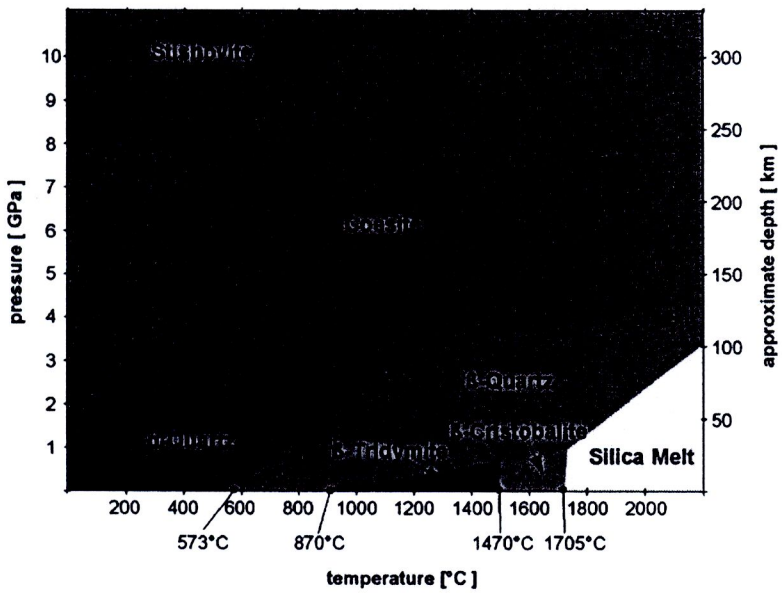
ชนิดของกรด	สภาวะการชะ	สภาวะการเผา	Silica content (%)	รายงานวิจัย
10 wt% HCl	Boil, 3 h,	600 °C, 6 h	Not shown	Radhika and Sugunan, 2006
1.0 M HNO_3	Room temp., 24 h	800 °C, 6 h	Not shown	Ahmed and Adam, 2007
3.0 M HCl	60 °C, 3 h	500 °C, 6 h	98.5	Chumee and Wittayakun, 2006
-	-	600 °C, 12 h	93.2%	Jang *et al.*, 2009
3.0 M HCl	Boil, 6 h	550 °C	Not shown	Loiha *et al.*, 2009
1.0 M HNO_3	Room temp., 24 h, dry at 110 °C, 24 h	-	Not shown	Adam and Lqbal, 2010
1.0 M HNO_3	Room temp., 24 h	600 °C, 6 h	Not shown	Adam and Thankappan, 2010
1.0 M HCl; 10-30 wt% Na_2CO_3 solution	Boil, 2 h, dry at 120 °C, 12 h; Boil, 4 h, dry at 120 °C, 24 h	-	98.2%	An *et al.*, 2010
-	-	700 °C, 24 h	93.2%	Bhagiyalakshmi *et al.*, 2010

2.2.2.2 โครงสร้างของซิลิกา (Silica polymorphs)

ซิลิกา (Silicon dioxide, SiO_2) ที่ความดันบรรยากาศปกติ (อุณหภูมิ 25 °C ความดันบรรยากาศ 1 atm) มีผลึกสามรูปแบบ (รูป 2.3) คือ ควอตซ์ (Quartz) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 870 °C ประกอบด้วยแอลฟา-ควอตซ์ (α-quartz) เกิดขึ้นช่วงอุณหภูมิห้องถึง 573 °C และบีตา-ควอตซ์ (β-quartz) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 573 ถึง 873 °C ผลึกชนิดที่สองคือ ไตรไดไมท์ (Tridymite) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 870 ถึง 1,470 °C ประกอบด้วยแอลฟา-ไตรไดไมท์ (α-tridymite) เป็นเฟสที่แฝงอยู่ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 117 °C และบีตา-ไตรไดไมท์ (β-tridymite) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 870 ถึง 1,470 °C และผลึกชนิดที่สามคือคริสโตบาไลท์ (Cristobalite) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 1,470 ถึง 1,710 °C ประกอบด้วยแอลฟา-คริสโตบาไลท์ (α-cristobalite) เป็นเฟสที่แฝงอยู่ในเฟสอื่นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องจนถึง 200 ถึง 275 °C แต่ไม่เสถียร และบีตา-คริสโตบาไลท์ (β-cristobalite) เป็นเฟสที่แฝงอยู่ในเฟสอื่นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 200 ถึง 275 และ 275 ถึง 1,470 °C และจะเสถียรในรูปซิลิกาที่อุณหภูมิ 1,470 °C หลังจากนั้นจะเริ่มหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1,713 °C เมื่ออุณหภูมิที่สูงกว่าเฟสของคริสโตบาไลท์ ยังมีเฟสของซิลิกาอีกสองเฟสที่เกิดขึ้น ภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงๆ คือโคอีไซท์ (Coesite) เกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันสูงประมาณ 2.3 GPa ถึง 7.8 GPa และสทิสโฮไวท์ (Stishovite) เกิดขึ้นที่ความดันสูงกว่า 7.8 GPa ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซิลิกาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะต่างๆ (ที่มา: http://www.crystalmaker.com/library/silica.html)



รูปที่ 2.4 เฟสของซิลิกาภายใต้สภาวะต่างๆ (ที่มา: http://www.quartzpage.de/gen_mod.html)

2.2.3 การสังเคราะห์ MCM-41 โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ

เมื่อได้ซิลิกาบริสุทธิ์หรือบางงานวิจัยใช้แกลบที่ผ่านการชะด้วยกรดแต่ยังไม่ผ่านการเผามาใช้เป็นแหล่งซิลิกาโดยการละลายด้วยสารละลายเบสแก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ได้เป็นโซเดียมซิลิเกต ($NaSiO_3$) จากนั้นเติมสารที่เป็นตัวต้นแบบ ได้แก่ CTAB วิธีการสังเคราะห์ MCM-41 โดยใช้ซิลิกาจากแกลบเพื่อเป็นตัวดูดซับหรือตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 2.2 ความเป็นกรด-เบสของสารละลายในการบ่มเพื่อให้เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบของเจลนิยมควบคุม pH ให้อยู่ในช่วง 10-11 และอุณหภูมิการบ่มประมาณ 50-100 °C เมื่อกรองแยกและล้างเจล นำไปอบ แล้วเผาเพื่อกำจัดตัวต้นแบบโดยอุณหภูมิการเผาอยู่ในช่วง 540-550 °C เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง จะได้ MCM-41 ที่มีพื้นที่ผิวสูงในช่วงประมาณ 800-1100 $m^2.g^{-1}$

ตารางที่ 2.2 วิธีการสังเคราะห์ MCM-41 โดยใช้ซิลิกาจากแกลบและตัวต้นแบบ CTAB

สภาวะการสังเคราะห์	สภาวะการเผา	BET surface area ($m^2.g^{-1}$)	รายงานวิจัย
pH 10, room temp., 2 h	540 °C, 4 h	800	Chiarakorn *et al.*, 2007
pH 11, room temp., 2 h; 100 °C, 3 days; dry 100 °C, 12 h	540 °C, 6 h	Not shown	Chumee and Wittayakun, 2006
pH 11, 100 °C, 24 h; dry	540 °C, 6 h	943	Artkla *et al.*, 2009
pH 11, room temp., 6 h; 100 °C, 72 h; dry 50 °C, 24 h	550 °C, 5 h	1101.2	Bhagiyalakshmi *et al.*, 2010

2.3. ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41

การปรับปรุงสมบัติความเป็นกรดของ MCM-41 โดยการแทนที่ Si^{4+} ด้วย Al^{3+} ในโครงสร้าง MCM-41 สามารถทำได้โดยการตกตะกอนอะลูมิเนียมไอออนร่วมกับ MCM-41

การเตรียมทำโดยการผสมตัวรองรับ (ในที่นี้คือ MCM-41) กับสารละลายของอะลูมิเนียมเช่น sodium aluminate ตามปริมาณที่เหมาะกับความต้องการในขั้นของการเตรียมสารละลายเกลือ ก่อนที่จะทำการตกตะกอนโดยการปรับ pH แต่ในบางกรณีอาจจะต้องดูดไล่อากาศในตัวรองรับเพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีอากาศในรูพรุน จากนั้นจึงปรับ pH เพื่อให้ตกตะกอน ขั้นตอนต่อมาคือการกรองหรือการแยก แล้วล้างกำจัดสารต่างๆ ได้แก่ สารละลายเบส ซึ่งเป็นไอออนของสารตั้งต้นและสารที่จับอยู่บนผิวหน้าที่มากเกินไปออก

สิ่งที่ต้องหลีกเลี่ยงในขั้นตอนการตกตะกอนนี้คือการเกิดนิวคลีเอชันและการเพิ่มขนาดของตะกอนอย่างรวดเร็ว เนื่องจากโลหะจะไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้ง่าย และจับอยู่ที่ผิวนอกเท่านั้น (การลดอัตราการเกิดนิวคลีเอชันสามารถทำได้โดยการผสมสารละลายกรดลงไปอย่างรวดเร็ว ทำให้เย็น การต้มหรือการสั่นแรง ๆ (Turbulence) และการผสมสารละลายเข้าด้วยกันต้องเป็นไปอย่างต่อเนื่อง) หลังจากล้างแล้วนำสารที่ได้ไปอบให้แห้งเพื่อไล่น้ำที่ตกค้างอยู่ในรูพรุน ขั้นตอนถัดมาคือการแคลไซน์เพื่อไล่สารอินทรีย์แล้วได้โลหะหรือออกไซด์ที่เสถียรซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผา

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

2.4 อะลูมินา (Alumina)

2.4.1 การสังเคราะห์อะลูมินาในอุตสาหกรรม

อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันมากตัวหนึ่ง เนื่องจากราคาไม่แพง มีขนาดอนุภาคเล็กซึ่งในการเตรียมสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและการกระจายของรูพรุนได้ตามต้องการ อะลูมินาที่มีจำหน่ายมีพื้นที่ผิวอยู่ระหว่าง 100-600 $m^2.g^{-1}$ การผลิตอะลูมินาในระดับอุตสาหกรรมจะใช้แร่บอกไซต์ (Bauxite) เป็นวัตถุดิบด้วยกระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) ซึ่งจะนำแร่บอกไซต์ที่กำจัดสิ่งปนเปื้อนออกแล้วมาละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นสารละลายโซเดียมอะลูมิเนตและตะกอนของซิลิกาและเหล็กที่จะถูกกำจัดออกไป นำสารละลายมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะลูมินาไตรไฮเดรต ดังสมการที่ (2.8)

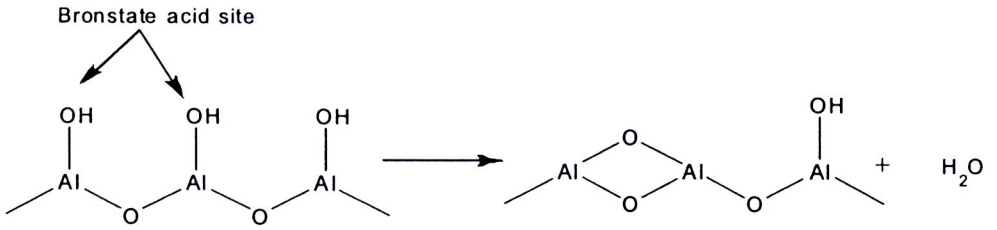
$$2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow Al_2O_3.3H_2O + 2NaOH \qquad (2.8)$$

เฟสของอะลูมินาที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับในอุตสาหกรรม คือ แกมมาอะลูมินา (γ-Alumina) ซึ่งได้จากการกำจัดน้ำออกจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 °C การที่แกมมาอะลูมินามีความพรุน และพื้นที่ผิวสูง จึงนิยมนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่เฟสที่เสถียรที่สุดคือ แอลฟาอะลูมินา (α-Alumina) จะไม่มีรูพรุน อย่างไรก็ตามแกมมาอะลูมินามีเสถียรภาพพอสมควรเพราะที่สภาวะปกติมันจะไม่เปลี่ยนเฟสไปเป็นแอลฟาอะลูมินา

อะลูมินาดูดซับความชื้นได้ ทำให้ผิวหน้าของอะลูมินาปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และเมื่อนำไปอบที่ 100 ถึง 150 °C จะคายโมเลกุลน้ำ ดังสมการที่ (2.9) แต่ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ ทำให้

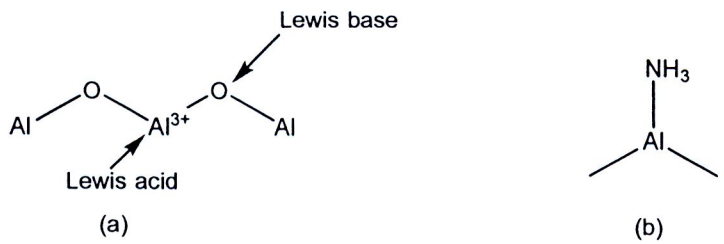
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 30 ก.ค. 2555
เลขทะเบียน 250438
เลขเรียกหนังสือ

อะลูมินามีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดแบบอ่อน นิยมนำไปเผาหรือแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C เพื่อลดตำแหน่งที่เป็นกรดแบบบรอนสเตด



(2.9)

บนผิวหน้าอะลูมินาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C จะเกิด Al^{3+} ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เป็นกรดแบบลิวอิส (Lewis acid sites) และ O^{2-} เป็นตำแหน่งแบบเบสลิวอิส (Lewis basic sites) ซึ่งความแข็งแรงของผิวหน้าทำให้ทั้งตำแหน่งที่เป็นกรดลิวอิสและเบสลิวอิสอยู่รวมกันได้โดยไม่ทำปฏิกิริยากัน ตำแหน่งทั้งสองแบบดังกล่าวมีกัมมันตภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำจากแอลกอฮอล์ และปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของอัลคีนในซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์จัดเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดและลิวอิส เนื่องจากผิวหน้าของอะลูมินามีตำแหน่งกรดแบบลิวอิส ดังนั้นจึงสามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นเบสลิวอิส เช่น แอมโมเนีย ซึ่งความแข็งแรงของการดูดซับขึ้นกับความมีขั้วของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ตำแหน่งที่เป็นกรดและเบสแบบลิวอิสบนอะลูมินา (a) และการดูดซับของแอมโมเนียบนตำแหน่งที่เป็นกรดแบบลิวอิส (b)

ส่วนใหญ่ตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นฐานให้โลหะซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาจับ ซึ่งการที่ตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูงช่วยให้เพิ่มการกระจายตัวได้ดี เช่น อัลลอยของแพลตทินัมและโรเดียมบนแกมมาอะลูมินาที่ใช้ในแคทาลิติกคอนเวอร์เตอร์ของรถยนต์ ทำหน้าที่เร่งการรวมตัวกันของ O_2 และ CO และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพื่อเกิดเป็น CO_2 และเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ไปเป็นไนโตรเจน ตัวรองรับแกมมาอะลูมินา จะมีสัดส่วนของอะตอมโลหะสูงถึง 40 % บนผิวหน้า และอนุภาคเหล่านี้จะไม่รวมกันเป็นอนุภาคใหญ่ขึ้น อัตราส่วนของอะตอมผิวหน้าที่สูงนี้เป็นประโยชน์อย่างยิ่งของการใช้อนุภาคโลหะบนตัวรองรับ โดยเฉพาะโลหะที่มีราคาแพง เช่น แพลตทินัมและโรเดียม

2.4.2 การสังเคราะห์มีโซพอรัสอะลูมินา

มีโซพอรัสอะลูมินาสามารถเตรียมได้หลายวิธีเพื่อให้ได้รูพรุนและพื้นที่ผิวสูงตามต้องการ ได้แก่ การใช้ความร้อน (Hydrothermal or Solvothermal) โซล-เจล และ microemulsion templating ซึ่งใช้ตัวต้นแบบเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ เช่น CTAB สำหรับมีโซพอรัสอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูงและรูพรุนเป็นระเบียบ ส่วนใหญ่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการใช้ตัวต้นแบบหรือการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวริเริ่มให้อนุภาคของสารประกอบอะลูมิเนียมมายึดเกาะอย่างเป็นระเบียบ วิธีการสังเคราะห์มีโซพอรัสอะลูมินาด้วยวิธีต่างๆ สรุปดังตารางที่ 2.3 ซึ่งส่วนใหญ่นิยมวิธีโซล-เจลที่ใช้ตัวต้นแบบซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก นอกจากนี้ยังมีรายงานการสังเคราะห์มีโซพอรัสอะลูมินาที่มีการกระจายรูพรุนแคบๆ คือ วิธี alumisol spray pyrolysis (Liu, Liu *et al.*, 2010)

สารตั้งต้นของอะลูมิเนียมที่มีการนำมาใช้ในการสังเคราะห์ได้แก่ aluminium nitate, aluminium chloride และ aluminium alkoxide ซึ่งมีราคาสูงจะให้ผลิตภัณฑ์มีโซพอรัสที่ดีกว่าการใช้สารตั้งต้นอะลูมิเนียมชนิดอื่น นอกจากสารตั้งต้นอะลูมิเนียมดังกล่าวที่มีขายแล้ว การนำเศษกระป๋องอะลูมิเนียมซึ่งเป็นวัสดุใช้แล้วที่สามารถนำกลับมาผ่านกระบวนการเพื่อแยกโลหะอะลูมิเนียม มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีโซพอรัสอะลูมินาได้ โดยเมื่อละลายเศษกระป๋องอะลูมิเนียมด้วยอัลกอฮอล์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จะได้ aluminium alkoxide (Yoo *et al.*, 2007)

ตารางที่ 2.3 วิธีการต่างๆ ในเตรียมมีโซพอรัสอะลูมินา

สารตั้งต้น	เทคนิค	สภาวะการเผา	BET surface area ($m^2.g^{-1}$)	รายงานวิจัย
Aluminium tri-sec-butoxide (ASB)	Microemulsion templating using CTAB	500 °C, 3 h	407	Zhang *et al.*, 2004
Sodium aluminate	Sol-gel method	800 °C, 4 h	9-393	Du *et al.*, 2007
Aluminium isopropoxide	Solvothermal method	500 °C, 4 h	121-365	Gan *et al.*, 2007
Aluminium nitrate and ASB	Template method using anionic, cationic and nonionic surfactants	500 °C, 4 h then 700-800 °C, 2 h	27-506	Ray *et al.*, 2007
Boehmite powder	Template method using nonionic surfactants (P123)	500 °C, 4 h	265-339	Liu, Wang, Wang *et al.*, 2008
Aluminium nitrate	Rigid template method using CMK-3 carbon	550 °C, 6 h	288-389	Liu, Wang, Xu *et al.*, 2008
Aluminium isopropoxide	Template method using CTAB	650 °C, 5 h	271-396	Akia *et al.*, 2009
γ-Al_2O_3 and m-Al_2O_3 powder	Sonication	Dry at 75 °C	39-325	Chave *et al.*, 2009
Aluminium nitrate	Template method using cationic and nonionic surfactants	600 °C, 6 h	162-508	Lesaint *et al.*, 2009
Aluminium chloride	Template method using PEG	550-1300 °C, 2-4 h	8-337	Sun *et al.*, 2008
ASB	Template method using stearic acid	420 °C	650	Lee *et al.*, 2010
Sodium aluminate	Template method using sodium silicate and P123	650 °C, 5 h	195-349	Pan *et al.*, 2010
Sodium aluminate	Template method using sodium lauroyl glutamate	600 °C, 3 h	230-268	Xiu and Li, 2010

PEG = polyethylene glycol

2.5 เทคนิคโซล-เจล (Sol-gel technique)

เทคนิคโซล-เจลเป็นวิธีการเตรียมของแข็งด้วยการทำให้เกิดเจล โดยเริ่มจากสารตั้งต้นที่เป็นโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide, $M(OR)_n$) ในตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์ เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ แล้วเกิดการพอลิเมอไรซ์ ผ่านการรวมตัวกันของกลุ่มไฮดรอกซิล เมื่อเกิดการพอลิเมอไรซ์และ crosslink มากพอ สารละลายจะเกิดเป็นเจลซึ่งเจลอาจเกิดจากโซลที่เสถียร โดยโซลเกิดจากคอลลอยด์ที่เกิดจากการรวมตัวของอนุภาคออกซิไฮดรอกซี (oxihydroxy) ของโลหะในตัวกลางที่เป็นน้ำ การรวมตัวนี้สามารถทำให้แตกออกจากกันได้โดยใช้สาร peptize การไฮโดรลิซิสของโลหะอัลคอกไซด์และ condensation ระหว่างอนุภาคทำให้เกิดการรวมตัวและเกิดเป็นเจลในโครงข่าย 3 มิติของอนุภาคที่กระจายตัวในตัวกลาง ปฏิกิริยาเคมีโซลเจลที่มีโลหะอัลคอกไซด์เป็นสารตั้งต้น (precursor) สามารถอธิบายได้ด้วย 2 ปฏิกิริยา (Ward and Ko, 1995) ดังนี้

Hydrolysis : $-MOR + H_2O \rightarrow -MOH + ROH$ (2.10)

Condensation : $-MOH + ROM \rightarrow -MOM- + ROH$ (2.11)

หรือ $-MOH + HOM- \rightarrow -MOM- + H_2O$ (2.12)

ขั้นแรกเรียกว่าขั้น pregellation โดยเกิดปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation กลายเป็นเจล ปฏิกิริยา hydrolysis เกิดเมื่อมีน้ำเข้าไปในระบบที่มีอัลคอกไซด์ และอีเธอร์โอลิโกเมอร์ซึ่งในที่สุดก็เกิดเป็นเจลที่มีปริมาณมากในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังเกิดโครงสร้างจุลภาคที่เป็นผลึกไม่เป็นเนื้อเดียวกันที่อยู่ในของแข็งที่ไม่มีรูปผลึก ในปฏิกิริยา condensation และการพอลิเมอไรซ์หมู่อัลคอกซี (-MOR) ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-MOH) ซึ่งเกิดขึ้นในขั้นการไฮโดรไลซ์เกิดเป็นเมธาโลเซน (-MOM) สภาวะที่เกิดปฏิกิริยา condensation มีความสำคัญในการกำหนดธรรมชาติของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เป็นเจลหรือตะกอน

ปัจจัยที่มีผลต่อ hydrolysis หรือ condensation หรือทั้งสองอย่างรวมถึงสมบัติอนุภาคของเจล โครงสร้างของเจลเริ่มต้นและสุดท้าย ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของ precursor ชนิดของตัวทำละลาย ปริมาณน้ำ ปริมาณกรดหรือด่าง และอุณหภูมิ นอกจากนี้ของแข็งที่เตรียมโดยเทคนิคโซลเจลมีความบริสุทธิ์สูงมากเนื่องจากคุณภาพของ precursor ที่ใช้และสมบัติเนื้อสัมผัสของผลิตภัณฑ์ ที่สำคัญคือพื้นที่ผิวและการกระจายของขนาดรูพรุนสามารถควบคุมได้

เนื่องจากความแตกต่างของกิ่งโซ่ของพอลิเมอร์ ทำให้เจลที่เตรียมจากสารตั้งต้นประเภทกรดส่วนมากมีรูพรุนที่มีขนาดเล็กมาก (Micropore) ในขณะที่เจลที่เตรียมจากสารตั้งต้นประเภทด่างมีรูพรุนที่มีขนาดปานกลาง (Mesopore) แสดงให้เห็นว่าเจลที่เตรียมจากสารตั้งต้นประเภทกรดมีปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับ หมู่ silinol และอัลคอกซี (Alkoxy) ที่ไม่ทำปฏิกิริยามากกว่าเจลที่เตรียมจากสารตั้งต้นประเภทด่าง

ขั้นที่ 2 ในการสังเคราะห์โซลเจล เรียกว่าขั้น postgelation ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำให้เจลแห้งและการเผาเพื่อกำจัดน้ำ การระเหยของตัวทำละลาย การหลุดออก ของสารอินทรีย์ที่ตกค้าง ปฏิกิริยา dehydroxylation และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง การระเหยของตัวทำละลายขณะทำ

ให้แห้งทำให้เกิดแรงคาปิลารี่สูง เจลที่มีพื้นที่ผิว (300-1000 $m^2.g^{-1}$) สามารถทำให้เกิดแรงดันคาปิลารี่สูงถึง 100 MPa เนื่องจากความแตกต่างของความดันที่เกิดภายในโครงสร้างของเจล โครงข่ายจึงถูกบีบอัดอย่างมากที่ผิวนอกของพื้นผิว ความเค้นที่แตกต่างกันทำให้เกิดการแตกร้าวขึ้น การกำจัดตัวทำละลายเช่นเอทานอลในสภาวะที่ทำให้แห้งอย่างยิ่งยวด (243 °C) และความดัน 63 เท่าของบรรยากาศ เป็นการลดความเค้นในโครงสร้างของเจลและช่วยรักษาโครงสร้างจุลภาคของเจลได้ (ปราโมช, 2545)

ข้อดีหลายประการของเทคนิคโซลเจลได้แก่ สามารถควบคุมส่วนผสมและโครงสร้างในระดับโมเลกุล เป็นการนำองค์ประกอบหลายๆ องค์ประกอบมารวมในขั้นตอนเดียว เพื่อให้เกิดการบีบอัดทางจลน์ต่อระบบและทำให้เกิดเสถียรภาพของเฟส metastable รวมทั้งความเป็นเนื้อเดียวกันและความบริสุทธิ์ของสาร การควบคุมขนาดอนุภาคที่ดีกว่า มีพื้นที่ผิวสูงกว่า เป็นการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุ และการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนที่แน่นอน (Ward and Ko, 1995)

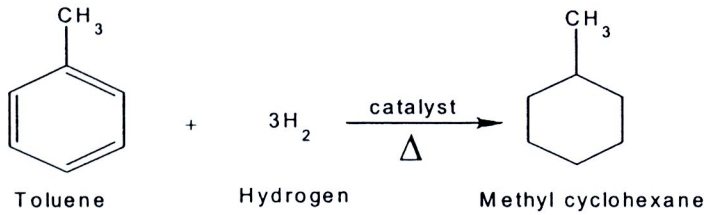
2.6 การเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและออกซิเดชันโทลูอีน

โทลูอีน ($C_6H_5CH_3$หรือ C_7H_8) คือสารเคมีชนิดหนึ่งที่จัดอยู่ในประเภทของสารทำละลายอินทรีย์ หรือตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic solvents) ในกลุ่มของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic hydrocarbons) โทลูอีนมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี กลิ่นหอมหวานรุนแรง ระเหยง่ายและติดไฟได้ โทลูอีนมีชื่ออื่นๆ ที่เรียกกันได้แก่ antisal 1 A, methyl benzene, toluol มีจุดวาบไฟ ในภาชนะปิดเท่ากับ 4.4 °C และในภาชนะเปิด เท่ากับ 12.8 °C มีจุดเดือดเท่ากับ 110.6 °C (MSDS, 2006; กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

โทลูอีนจัดเป็นสารระเหยอินทรีย์ชนิดหนึ่ง (Volatile organic compounds, VOCs) มีการใช้ในกิจการหลายประเภท เป็นส่วนผสมของสีหมึก แลกเกอร์ น้ำมันสน กาวเรซิน น้ำยาลบคำผิด น้ำยาทำความสะอาด วัตถุระเบิด น้ำมันเชื้อเพลิงรถยนต์ น้ำมันเครื่องบิน และเป็นองค์ประกอบของการผลิตสารเคมีอีกหลายชนิดในประเทศไทยจึงมีการนำเข้าโทลูอีนจากต่างประเทศในปริมาณมากเป็นอันดับหนึ่งของการนำเข้าสารทำละลายอินทรีย์ทั้งหมด โทลูอีนเป็นสารเคมีที่มีอันตรายทั้งทางด้านอุบัติภัยจากเพลิงไหม้และการระเบิด และถ้าเข้าสู่ร่างกายจะมีพิษต่อร่างกายทั้งแบบเฉียบพลันและแบบเรื้อรัง (MSDS, 2006; กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

2.6.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของโทลูอีน

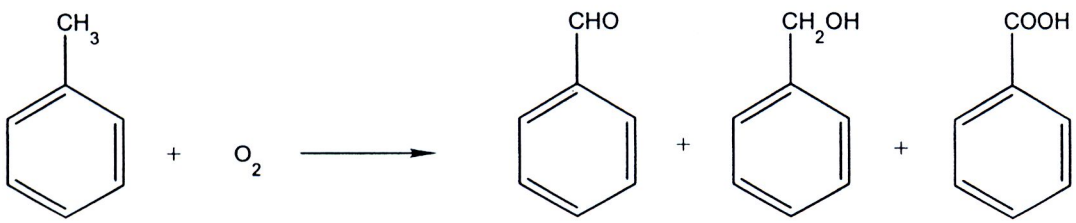
ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนหรือไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ได้แก่ ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนให้อัลคีน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในปัจจุบัน จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแทรนสิชันบนตัวรองรับ เช่น แพลตินัม (Pt) บน SBA-15 (Chytil *et al.*, 2005) นิกเกิล (Ni) บน Al_2O_3 (Smeds *et al.*, 1999) หรือบน SiO_2-Al_2O_3 (Mandreoli *et al.*, 2005) รวมถึงนิกเกิลและรูธีเนียม (Ru) บน ZSM-5 (Masalska *et al.*, 2005) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและโทลูอีนในสถานะแก๊ส สำหรับปฏิกิริยาที่อาจจะเกิดขึ้นในการเติมไฮโดรเจนให้แก่โทลูอีนในสถานะแก๊ส แสดงดังสมการ 2.13



(2.13)

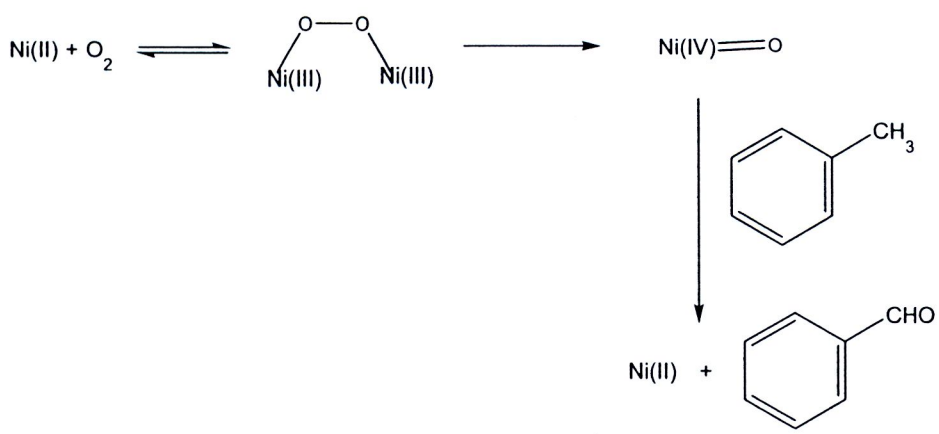
2.6.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอีน

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอีนในสภาวะของเหลวด้วยอากาศเพื่อจะสังเคราะห์ benzaldehyde และ benzyl alcohol ซึ่งเป็นสารอเนกประสงค์ในอุตสาหกรรมเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แต่การออกซิเดชันของโทลูอีนโดยอากาศไม่ได้ผลิตภัณฑ์เพียงแค่ benzaldehyde และ benzyl alcohol แต่ benzaldehyde สามารถออกซิไดซ์ไปเป็น benzoic acid และสารอื่นในระหว่างการออกซิเดชันของโทลูอีน ดังนั้นการออกซิเดชันของโทลูอีนด้วยอากาศจึงใช้ในการสังเคราะห์สารหลักๆ คือ benzoic acid, benzaldehyde และ benzyl alcohol (Jin *et al.*, 2009) ดังปฏิกิริยา 2.14



(2.14)

สำหรับกลไกการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ni แสดงดังรูปที่ 2.6



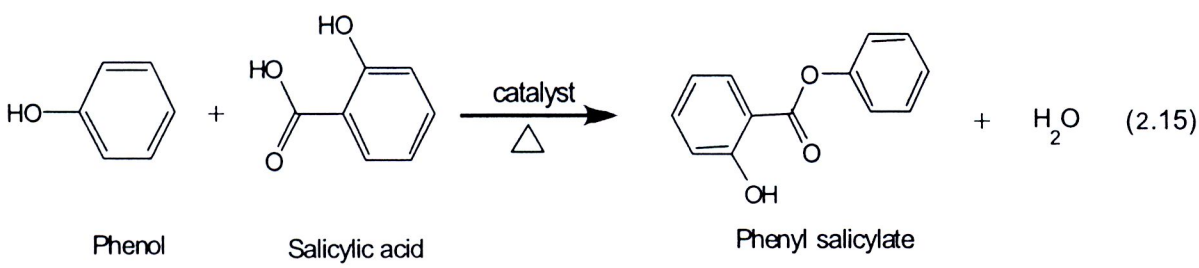
รูปที่ 2.6 กลไกการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอีนที่มีนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแก๊สออกซิเจนเป็นตัวรีดิวซ์ (Gauli *et al.*, 2005)

ตัวออกซิไดซ์อื่นนอกจากแก๊สออกซิเจนที่มีการนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนในสภาวะของเหลวแล้ว ยังมีรายงานการใช้แก๊สผสมของโอโซน-อากาศ (Wang *et al.*, 2009) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Detoni *et al.*, 2009) รวมถึงเทอร์เทียรีบิวทิวไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Rao *et al.*, 2009) เพื่อลดอุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.3 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดซาลิไซลิกร่วมกับฟีนอล

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่มีความจำเพาะ (Selective esterification) ของ bifucntional carboxylic acid ที่มี aromatic alcohol สามารถผลิตสารอินทรีย์ที่สำคัญต่างๆ ได้ โดยผลิตภัณฑ์ฟีนิลเอสเทอร์ (Phenyl ester) ที่ได้จะเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมยา สารเคมีที่ใช้ในอาหาร น้ำหอม ตัวทำละลาย และเครื่องสำอาง ฟีนิลเอสเทอร์จะเกิดได้ดีเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดอินทรีย์เช่น H_2SO_4, HCl, $POCl_3$ หรือ sulfonic acid ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดซาลิไซลิกด้วยฟีนอลในอุตสาหกรรมคือ $POCl_3$ ซึ่งกรดเหล่านี้มีการกัดกร่อนสูงและอันตราย จึงมีการวิจัยเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันดังกล่าว โดยคำนึงถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ด้วย ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรด (Solid acid) เช่น zeolites, oxides, aluminophosphates และตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งดังกล่าวที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้า ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดมากจะช่วยเพิ่มร้อยละผลผลิตนอกเหนือจากการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Kuriakose and Nagaraju, 2004)

สำหรับฟีนิลซาลิไซเลทซึ่งได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดซาลิไซลิกด้วยฟีนอล (สมการที่ 2.15) เป็นสารเคมีที่สำคัญในอุตสาหกรรม มีชื่อทางการค้าคือ salol โดยใช้เป็น internal antiseptic ในยา และยังใช้ในอุตสาหกรรมสี แวกซ์ และสารให้ความมันวาว (vanish) เนื่องจากฟีนิลซาลิไซเลทดูดกลืนรังสียูวีในช่วง 290–325 nm (Kuriakose and Nagaraju, 2004)



ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ซึ่งเป็นของแข็งที่เป็นกรดสามารถใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ acetic acid ด้วยอัลกอฮอล์ชนิด 1-hexanol, 2-ethyl-1-hexanol, และ isoamyl alcohol และเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของ propionic acid ด้วย isoamyl alcohol (Ajaikumar and Pandurangan, 2007) ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 ยังมีการนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดปาล์มมิติก (Palmitic acid) ด้วยเมทานอล เอทานอล และไอโซโพรพานอล เพื่อผลิตไบโอดีเซล (Carmo Jr. *et al.*, 2009)

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ที่มี ZrO_2 และผ่านการปรับปรุงความเป็นกรดด้วยหมู่ซัลเฟตแสดงสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาเอทานอลิซิส (Ethanolysis) หรือเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระต่อเนื่องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transecterification) ของน้ำมันดอกทานตะวันด้วยเอทานอลเพื่อผลิตไบโอดีเซลเช่นกัน (Jiménez-Morales *et al.*, 2011)