

## บทที่ 4

### ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง

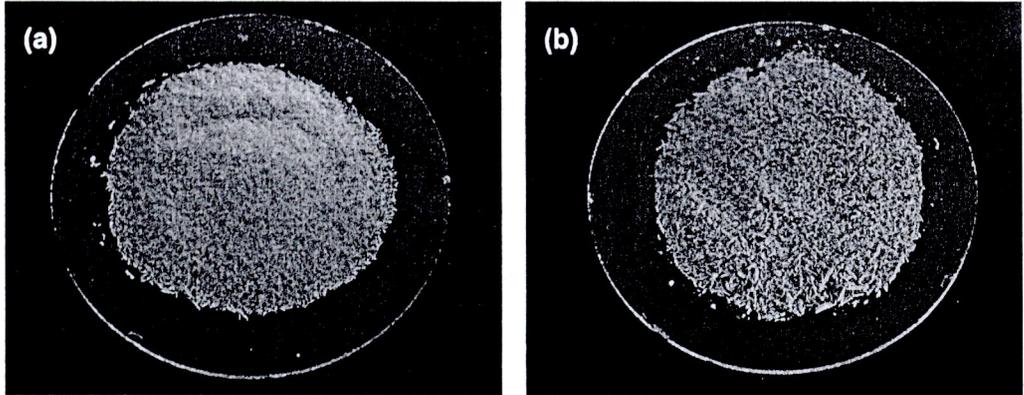
#### 4.1 การเตรียมซีลิกาจากแกลบ

เมื่อนำแกลบบดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและรีฟลักซ์ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนและแว็กซ์ที่เคลือบผิวของแกลบ ไปเผาในบรรยากาศที่มีออกซิเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 500, 600, 650, 700, 750 และ 800 °C ในภาชนะปากกว้างที่เป็น porcelain ceramic ได้ผลิตภัณฑ์เป็นซีลิกา ผลการคำนวณร้อยละของน้ำหนักที่หายไปในการเผา (% LOI) และการละลายของซีลิกาที่ได้จากแกลบด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การเตรียมซีลิกาจากแกลบและการละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

อุณหภูมิ (°C)	LOI (%)	ลักษณะซีลิกา	การละลายในสารละลาย NaOH
500	25.98	สีดำ	มีตะกอนสีดำ
600	25.83	สีน้ำตาล	มีตะกอนสีดำ
650	25.53	สีขาวอมเหลือง	มีตะกอนสีดำเล็กน้อย
700	25.45	สีขาวอมเหลือง	มีตะกอนสีดำน้อยมาก
750	25.41	สีขาว	ละลายหมด
800	25.40	สีขาว	ละลายหมด

การเตรียมซีลิกาโดยการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ดังตารางที่ 4.1 พบว่าหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ซีลิกาที่ได้มีลักษณะเป็นสีดำ เป็นผลมาจากยังคงมีคาร์บอนของสารอินทรีย์ในแกลบเหลืออยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผา ซีลิกาที่ได้มีปริมาณคาร์บอนลดลง สังเกตได้จากสีของซีลิกาที่อ่อนลงจนเป็นสีขาว และร้อยละของน้ำหนักที่หายไปในการเผา (% LOI) ลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น โดยอยู่ในช่วงร้อยละ 25-26 ดังนั้นอุณหภูมิการเผา 750 และ 800 °C จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมซีลิกาจากแกลบ เนื่องจากได้ซีลิกาที่มีสีขาวไม่มีคาร์บอนเหลืออยู่ และสามารถละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้หมด ได้เป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกตซึ่งจะใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ MCM-41 ต่อไป นอกจากนี้การเผาที่อุณหภูมิ 750 และ 800 °C ให้ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปในการเผาใกล้เคียงกันมาก แต่ในงานวิจัยนี้เลือกอุณหภูมิการเผาแกลบที่ 750 °C ให้เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดเพื่อประหยัดพลังงานการเผา



รูปที่ 4.1 ซิลิกาที่ได้จากแกลบ (a) ที่ผ่านการรีฟลักซ์ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (b) ไม่ผ่านการรีฟลักซ์ และเผาที่อุณหภูมิ 750 °C

## 4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และ AI-MCM-41 โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ

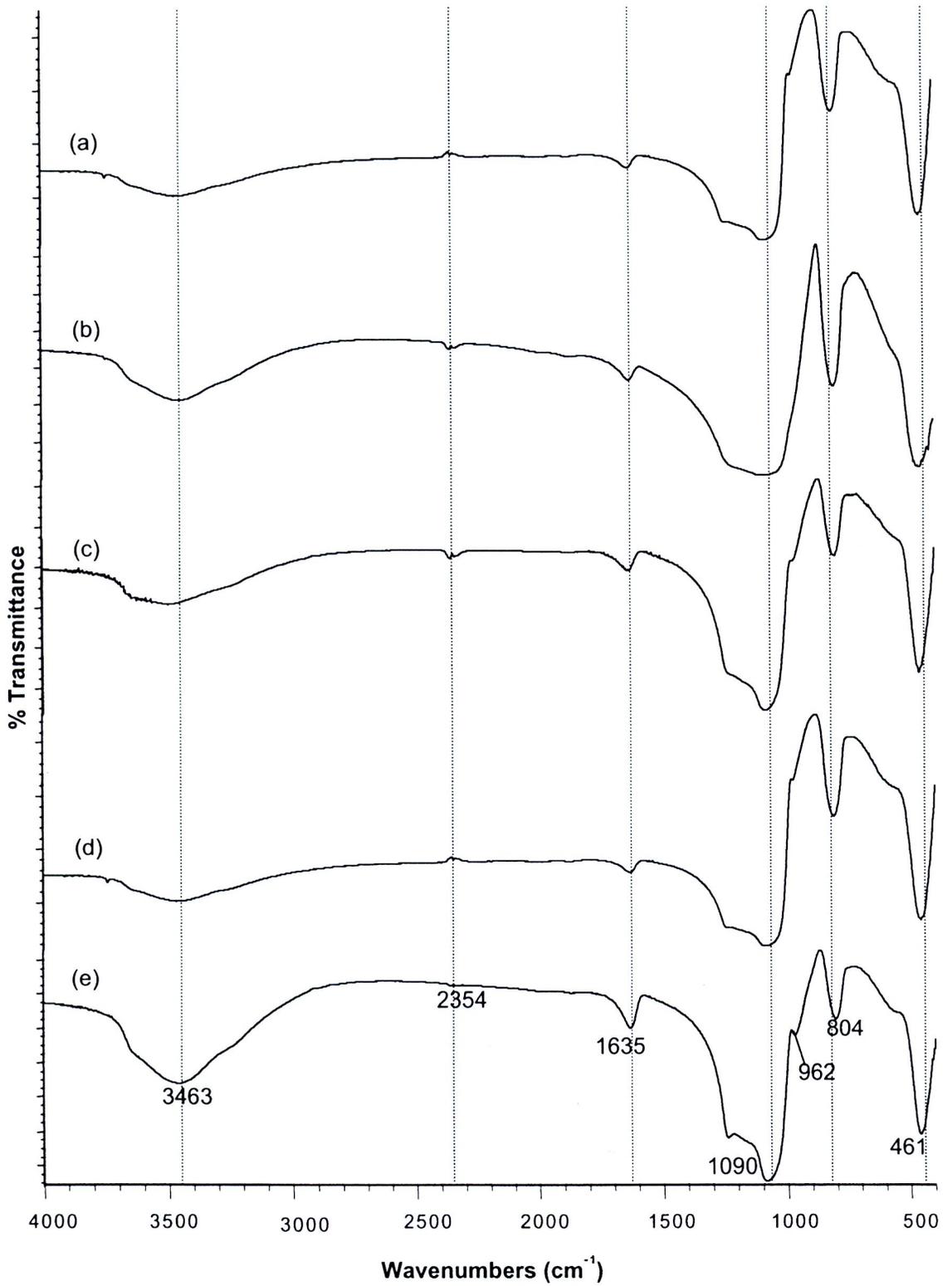
### 4.2.1 ลักษณะทางกายภาพของ MCM-41 และ AI-MCM-41

ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการใช้ตัวต้นแบบเป็น CTAB หลังการผสมสารละลายโซเดียมซิลิเกตโดยใช้ซิลิกาจากแกลบกับสารละลาย CTAB แล้วบ่มที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นระยะเวลาต่างๆ กัน รวมถึงที่ pH ต่างกัน เมื่อกรองผลิตภัณฑ์ นำไปอบและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ เพื่อเผาไล่ตัวต้นแบบ CTAB ทำให้เกิดรูพรุนที่เป็นระเบียบในซิลิกาแบบ MCM-41 และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีขาว

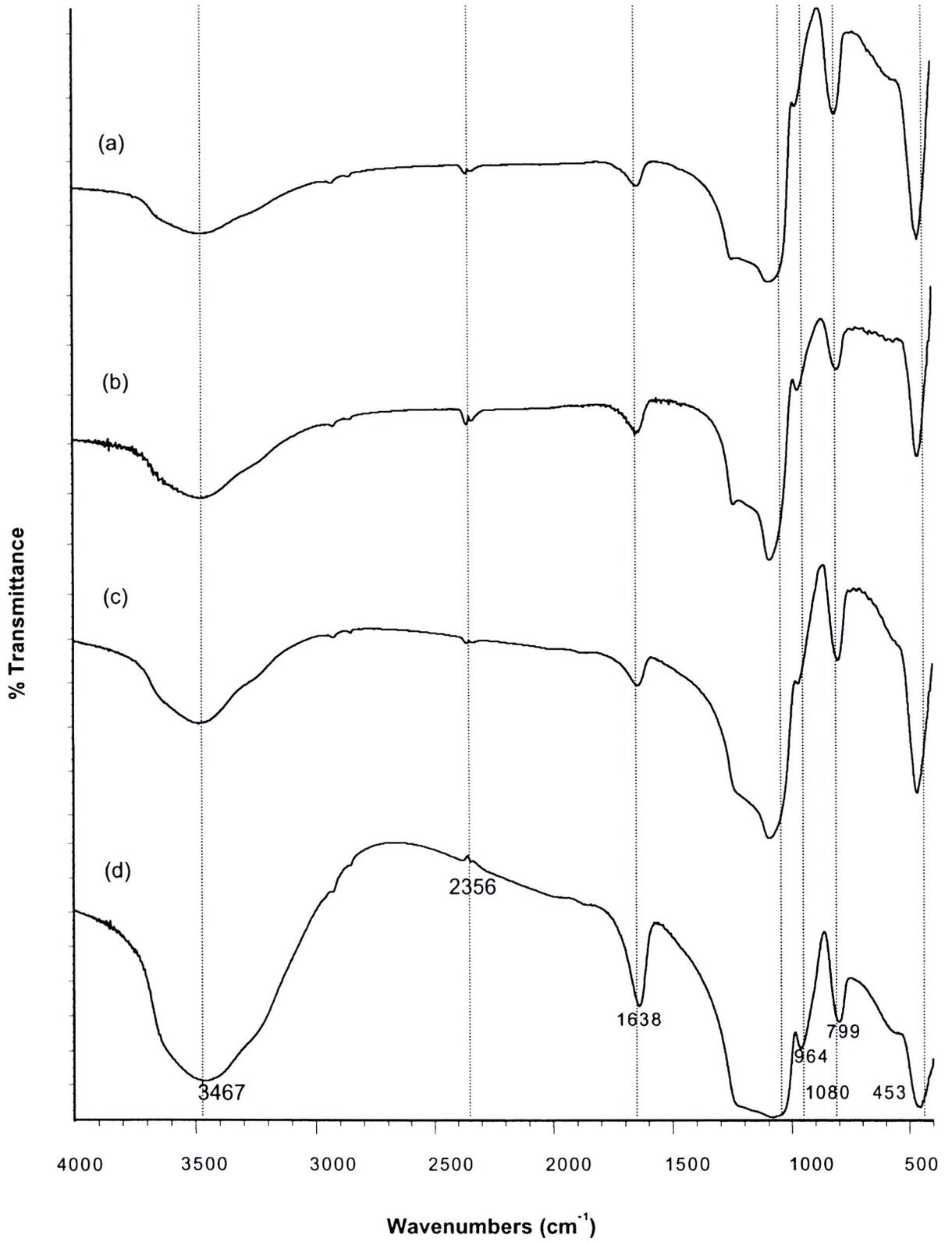
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-MCM-41 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่าง sodium silicate และ sodium aluminate โดยมีตัวต้นแบบคือ CTAB ทำการบ่มที่ pH เท่ากับ 9 อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน หลังจากกรองเจล ทำให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวต้นแบบ CTAB ซึ่งก่อให้เกิดความพรุน นำผลิตภัณฑ์ AI-MCM-41 สีขาวที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพต่อไป

### 4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว MCM-41 และ AI-MCM-41 ด้วยเครื่อง FTIR

ผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MCM-41 โดยแปรระยะเวลาที่ให้ความร้อน ณ อุณหภูมิ 100 °C ในการบ่มตัวเร่งปฏิกิริยา และค่า pH โดยวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งเตรียมสารตัวอย่างด้วยวิธี KBr pellet โดยการบดสารตัวอย่างที่ผสมกับ KBr ที่แห้งและอัดให้เป็นแผ่นบางๆ ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR แสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

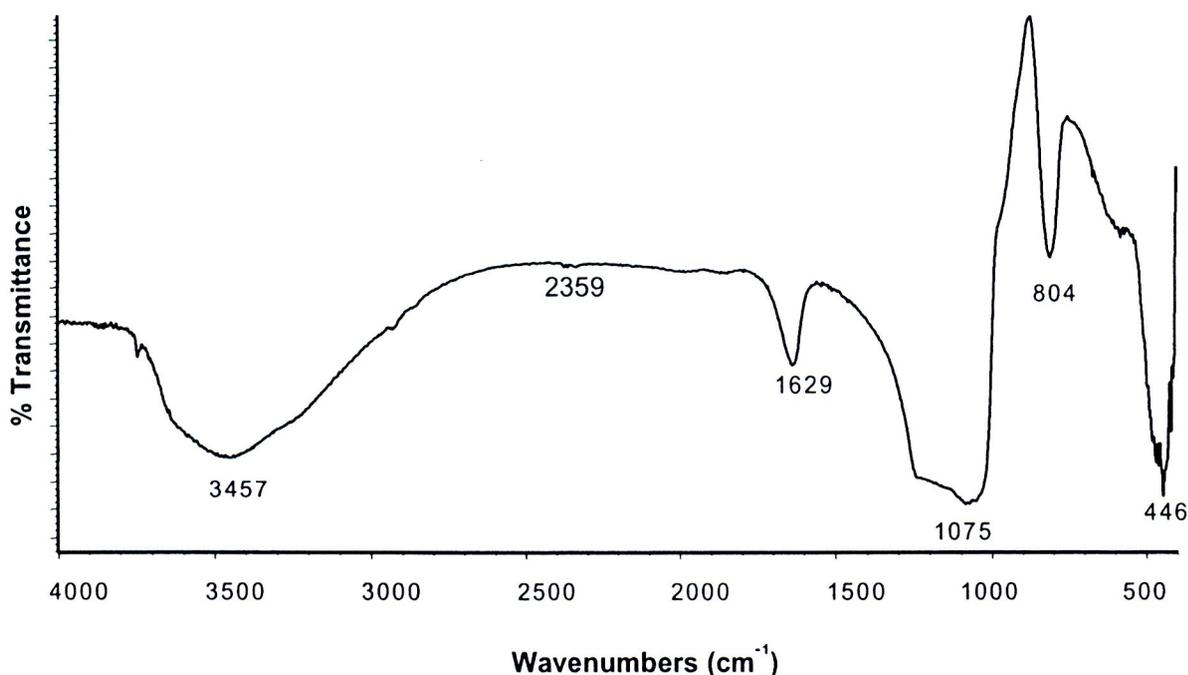


รูปที่ 4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) ซิลิกาและ MCM-41 หลังจากการบ่มที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา (b) 1, (c) 2, (d) 3 และ (e) 4 วัน



รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของ MCM-41 ที่ได้จากการบ่มที่ pH (a) 9, (b) 10, (c) 11 และ (d) 12 ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน

การวิเคราะห์ด้วย FTIR สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่างๆ บนผิวของ MCM-41 ที่แปรระยะเวลาเมื่อให้ความร้อนอุณหภูมิ 100 °C ในการบ่มตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 4.2 พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมของ MCM-41 ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายกับของซิลิกาจากแกลบ โดยแสดงพีคที่กว้างของ O-H stretching mode ของน้ำและหมู่ไฮดรอกซีที่จับกับซิลิกาอยู่ในรูปซิลานอล (Si-O-H) ที่เลขคลื่น 3000-3750  $\text{cm}^{-1}$  แสดง bending mode ของน้ำที่เลขคลื่น 1635  $\text{cm}^{-1}$  และของซิลานอนแบบสมมาตรที่เลขคลื่น 962  $\text{cm}^{-1}$  ส่วนที่เลขคลื่น 2354  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคเล็กๆ แสดงการสั่นของคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ และมีการดูดกลืนพลังงานของซิลิกอนออกซิเจนซิลิกอน (Si-O-Si) stretching mode ที่ไม่สมมาตรและสมมาตร และ Si-O-Si bending mode ที่เลขคลื่น 1090, 804 และ 461  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ (Grisdanurak *et al.*, 2003) และจากรูปที่ 4.3 เปรียบเทียบสเปกตรัมอินฟราเรดของ MCM-41 ที่ pH ของสารละลายเป็น 9, 10, 11 และ 12 โดยสเปกตรัมอินฟราเรดที่ pH ต่าง ๆ มีลักษณะคล้ายคลึงกัน มีลักษณะการดูดกลืนพลังงานในย่านอินฟราเรดคล้ายกับซิลิกาและ MCM-41 ในรูปที่ 4.2 แต่จะมีพีคที่เลขคลื่น 964  $\text{cm}^{-1}$  ของ Si-O-H stretching mode แบบสมมาตรชัดเจนกว่าของรูปที่ 4.2 ซึ่งอาจเกิดจากการที่มีความชื้นในอากาศสูงกว่าในขณะทำการวิเคราะห์ (Grisdanurak *et al.*, 2003)



รูปที่ 4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Al-MCM-41 ที่ได้จากการบ่มที่ pH 9 และอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน

เมื่อสังเคราะห์ Al-MCM-41 โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์คือ บ่มที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน และ pH ของสารละลายเท่ากับ 9 ผลการวิเคราะห์ Al-MCM-41 ที่เตรียมได้ด้วย FTIR แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าสเปกตรัมมีลักษณะคล้ายคลึงกับของซิลิกาและ MCM-41 ในรูปที่ 4.2

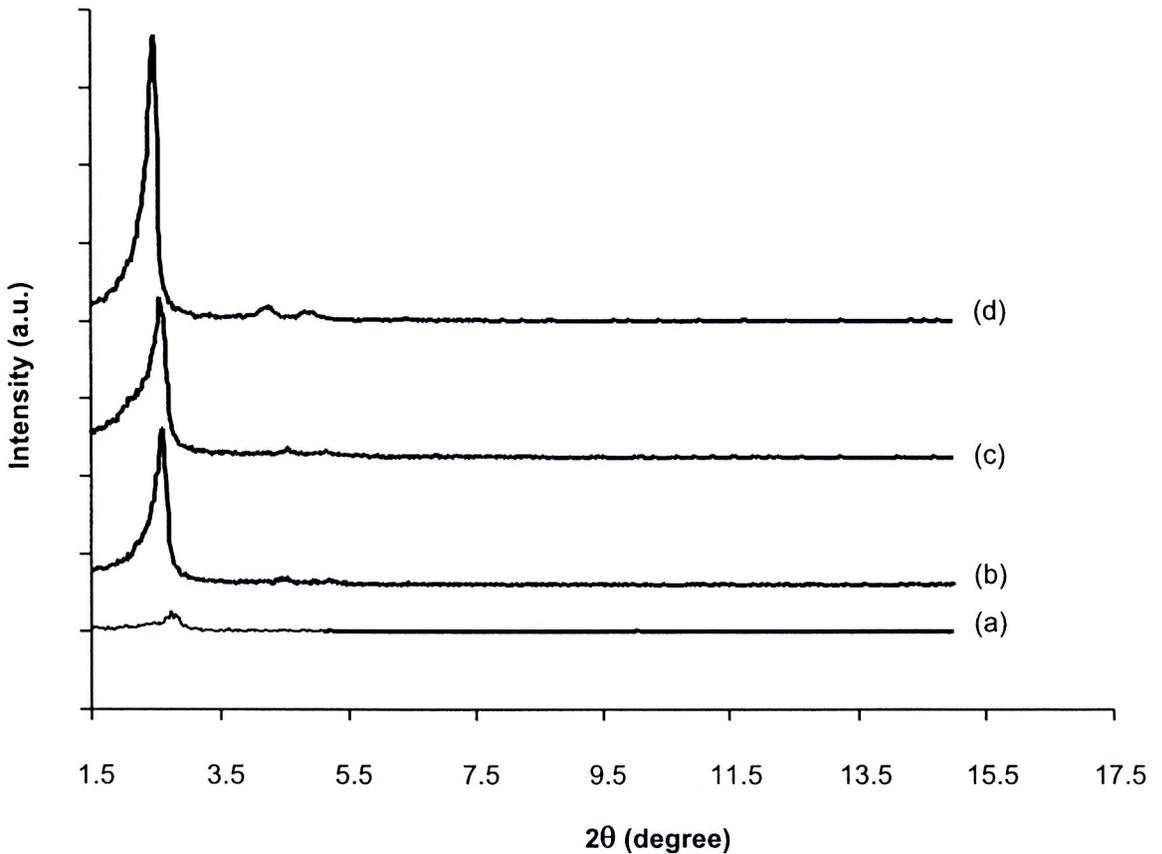
และ 4.3 ซึ่งเป็นการดูดกลืนพลังงานของหมู่ซิลานอล (Si-O-H) คาร์บอนไดออกไซด์ และซิลิกอน ออกซิเจนซิลิกอน (Si-O-Si) ส่วนการดูดกลืนพลังงานของอะลูมิเนียมจะไม่เห็นในย่านอินฟราเรดนี้

สเปกตรัมอินฟราเรดของซิลิกา MCM-41 และ Al-MCM-41 ทั้งหมดที่แสดงในรูปที่ 4.2-4.4 จะเห็นว่าไม่มีพีคที่เลขคลื่น 2900-3000 และ 1400  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึง  $-\text{CH}_2$  stretching และ bending ของตัวต้นแบบ CTAB (Bhagiyalakshmi *et al.*, 2004) แสดงให้เห็นว่าตัวต้นแบบจะถูกกำจัดหมดไป หลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C นาน 6 ชั่วโมง ทำให้เกิดรูพรุนใน MCM-41 และ Al-MCM-41

#### 4.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ MCM-41 และ Al-MCM-41 ด้วยเครื่อง XRD

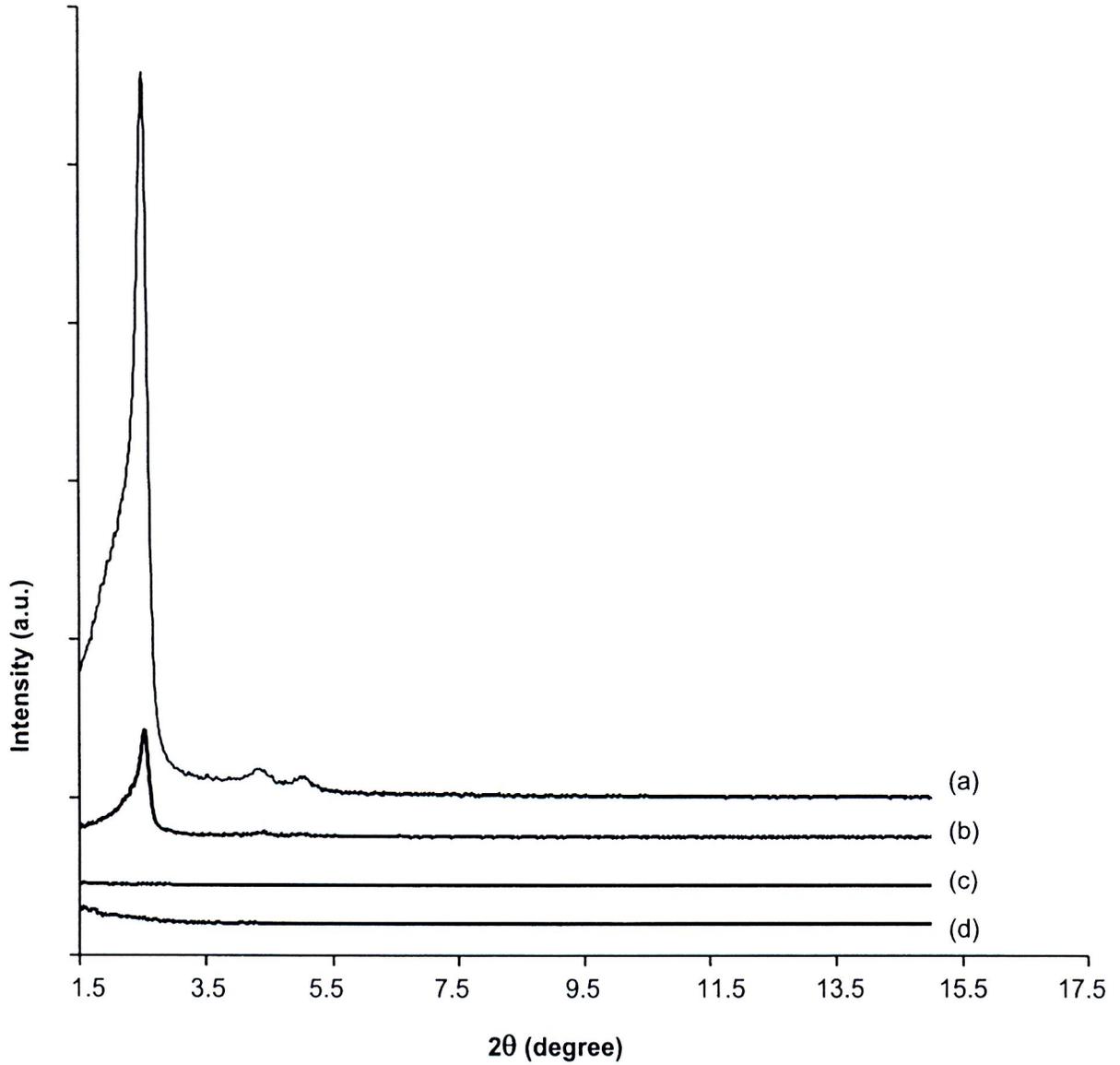
จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MCM-41 และ Al-MCM-41 โดยแปรระยะเวลาการบ่มที่อุณหภูมิ 100 °C เพื่อให้เกิดเจลของซิลิกาที่ยึดเหนี่ยวกับโครงสร้างของตัวต้นแบบ และค่า pH ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.2.2 เมื่อนำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ให้ผลแสดงดังรูปที่ 4.5, 4.6 และ 4.7

ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (รูปที่ 4.5) ที่แปรระยะเวลาการบ่ม ณ อุณหภูมิ 100 °C มีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  เท่ากับ 2.4, 4.2 และ 4.8 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ MCM-41 โดยตำแหน่ง 2 $\theta$  ที่ 2.4 แสดงถึงระนาบผลึก (100) ตำแหน่ง 2 $\theta$  เท่ากับ 4.2 แสดงถึงระนาบผลึก (110) และตำแหน่ง 2 $\theta$  เท่ากับ 4.8 แสดงถึงระนาบผลึก (200) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นนั้นแสดงว่าโครงสร้างของ MCM-41 มีการจับตัวกันเป็นแบบ Hexagonal แบบ 2 มิติ (Amama *et al.*, 2005) สำหรับเวลาในการบ่มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนที่ 100 °C ค่าความเข้มของสัญญาณรังสีเอกซ์สูงขึ้นแสดงว่า MCM-41 มีความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกที่จับตัวแบบ Hexagonal เมื่อเวลาการบ่มตัวมากขึ้น ตำแหน่ง 2 $\theta$  ของระนาบ (100) จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อใช้เวลาในการบ่มมากขึ้น โดยสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งระนาบ (100) จะเกิดที่ 2 $\theta$  ที่มีค่าต่ำ ซึ่งแสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงขนาดรูพรุน เมื่อใช้เวลาในการบ่มนานขึ้นรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ ดังนั้นการสังเคราะห์ MCM-41 ที่ใช้เวลาในการบ่ม 4 วัน มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal 2 มิติที่สมบูรณ์ที่สุดจึงเหมาะสมในการเตรียม MCM-41 ต่อไป



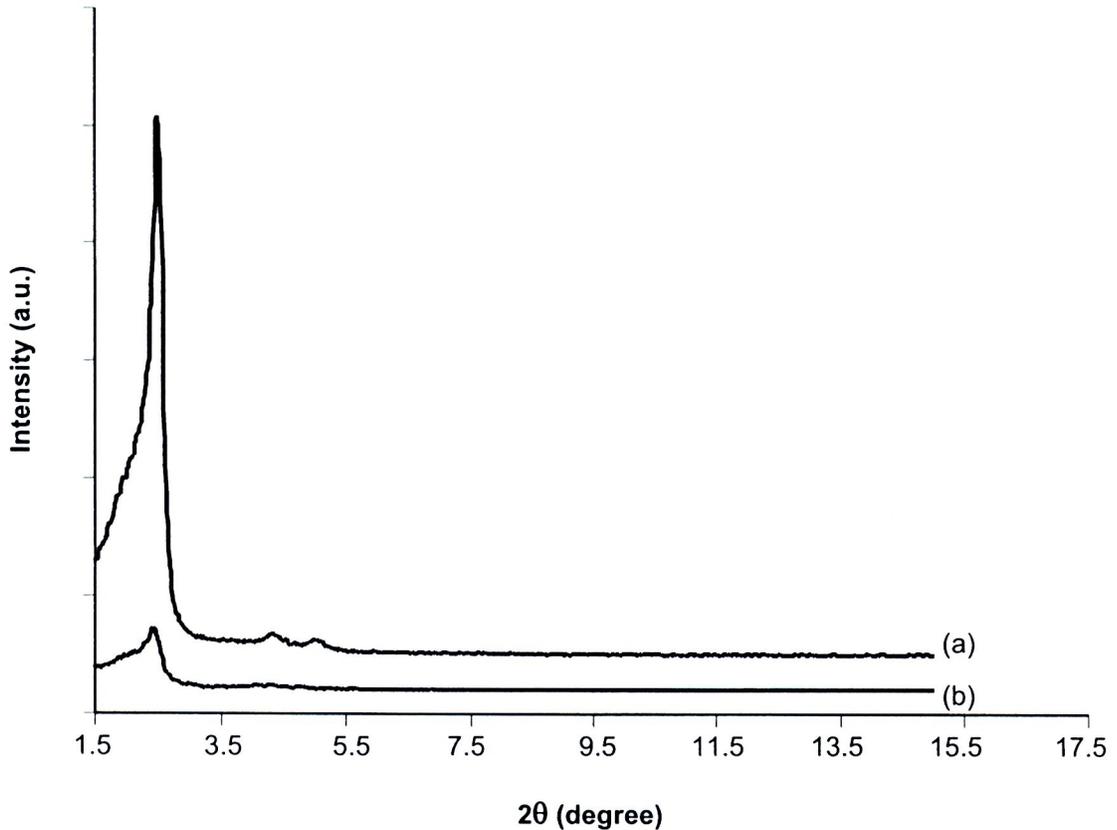
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MCM-41 ที่เตรียมได้จากการบ่มที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา (a) 1, (b) 2, (c) 3 และ (d) 4 วัน

รูปที่ 4.6 แสดงผลของ pH ในการสังเคราะห์ MCM-41 พบว่าสารตัวอย่างมีสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 2.4, 4.2 และ 4.8 เมื่อเตรียม MCM-41 ที่ pH 9 และ 10 ส่วนที่ pH 11 และ 12 ไม่เกิดพีคที่เด่นชัดที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ดังกล่าว แสดงว่าที่ pH 9 และ 10 สามารถสังเคราะห์ MCM-41 ได้ ขณะที่ pH 11 และ 12 ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์ MCM-41 และเมื่อพิจารณาที่ pH 9 และ 10 พบว่าที่ pH 9 มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์กว่าที่ pH 10 ตำแหน่งของ XRD พีคที่ระนาบผลึก (100) ของ MCM-41 ที่ได้จากการบ่มสารละลายที่ pH 9 เกิดที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ต่ำกว่าของ MCM-41 เมื่อใช้สารละลาย pH 10 เพียงเล็กน้อย แสดงว่าขนาดของรูพรุนของ MCM-41 ที่ pH 9 และ 10 มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นที่ pH 9 จึงเหมาะสมที่สุดที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์ MCM-41 ต่อไป



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MCM-41 ที่ได้จากการบ่มสารละลายที่ pH (a) 9, (b) 10, (c) 11 และ (d) 12

เมื่อเปรียบเทียบผลการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ด้วย XRD สำหรับ MCM-41 และ Al-MCM-41 ที่ได้จากการบ่มสารละลายที่ pH 9 และเวลาในการบ่มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนที่ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน แสดงผลดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) MCM-41 ที่ได้จากการบ่มสารละลายที่ pH 9 และ (b) Al-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ลงใน MCM-41 จะทำให้ความเข้มของสัญญาณรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนที่  $2\theta$  เท่ากับ 2.4, 4.2 และ 4.8 ลดลง เมื่อเทียบกับ MCM-41 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เข้าไปทำให้โครงสร้างแบบ Hexagonal มีสมมาตรลดลง และเมื่อพิจารณาการเกิด XRD พีคที่ตำแหน่งระนาบผลึก (100) พบว่าเมื่อเติมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไปแล้วจะทำให้ XRD พีคที่ตำแหน่งระนาบผลึก (100) เลื่อนไปที่  $2\theta$  ต่ำลง แสดงให้เห็นว่า Al-MCM-41 มีขนาดของรูพรุนใหญ่กว่าของ MCM-41

จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ดังกล่าว สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างรูพรุน (Pore center distance, Å) ซึ่งบอกขนาดของรูพรุนได้อย่างคร่าวๆ โดยขนาดรูพรุนจะเล็กกว่าระยะห่างระหว่างรูพรุนเล็กน้อย การคำนวณจะใช้ Bragg's Equation ดังนี้  $n\lambda = 2d \sin \theta$

โดย  $n$  คือ จำนวนเต็มซึ่งเรียกว่าอันดับของการสะท้อน (Order of reflection) ( $n = 1$ )

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ (ในงานวิจัยนี้  $\lambda = 0.154$  nm)

$d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

$\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก (กรณี MCM-41 พิจารณาที่  $2\theta$

$= 2.58^\circ$ ) และสมการ 
$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

เมื่อ  $a_0$  คือ ระยะห่างระหว่างรูพรุน (Pore center distance (Å))  
 $d_{100}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (100)  
 จากค่า  $d_{100}$  สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างรูพรุน ( $a_0$ ) ได้ตามสมการ ดังแสดงผลใน  
 ตารางที่ 4.2

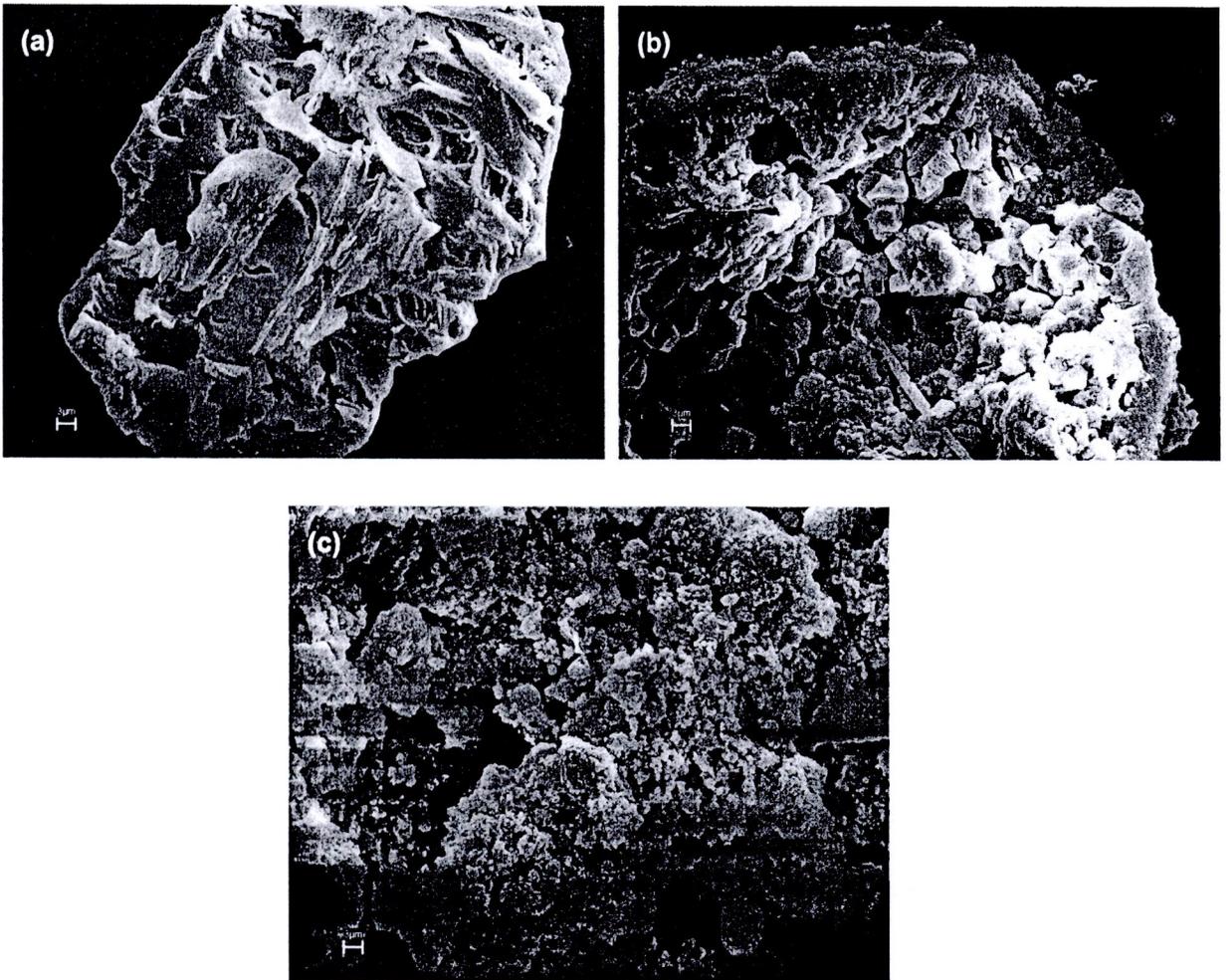
ตารางที่ 4.2 ระยะห่างระหว่างรูพรุนของ MCM-41 และ Al-MCM-41

Samples	XRD (100) diffraction $2\theta$ (degree)	Pore center distance (Å)
MCM-41 / 3 days	2.58	39.5
MCM-41 / 4 days	2.48	41.1
MCM-41 / pH 9	2.50	40.8
MCM-41 / pH 10	2.54	40.1
Al-MCM-41	2.42	42.1

MCM-41 และ Al-MCM-41 มีระยะห่างระหว่างรูพรุนอยู่ในช่วง 30-40 Å ซึ่งจัดเป็น mesoporous material (จตุพรและนุรักษ์, 2547) เมื่อใช้ระยะเวลาในการบ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 4 วัน มีระยะห่างระหว่างรูพรุนสูงที่สุดที่ 41.1 Å และที่ pH ของสารละลายที่ใช้เตรียม MCM-41 เท่ากับ 9 จะได้ MCM-41 ที่มีระยะห่างระหว่างรูพรุนสูงที่สุดที่ 40.8 Å ดังนั้นที่เวลา 4 วันในการบ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °C และ pH ของสารละลายเท่ากับ 9 จึงเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MCM-41 และเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Al-MCM-41 กับ MCM-41 พบว่า Al-MCM-41 มีระยะห่างระหว่างรูพรุนมากกว่า MCM-41

#### 4.2.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างของสารตั้งต้นซิลิกาที่ได้จากการเผาแคลบที่อุณหภูมิ 750 °C กับ MCM-41 ที่เตรียมโดยการบ่มสารละลายที่ pH 9 และกำจัดตัวต้นแบบโดยการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C และ Al-MCM-41 ที่เตรียมโดยใช้สภาวะเดียวกับ MCM-41 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า ให้ผลแสดงดังรูปที่ 4.8 (a-c)

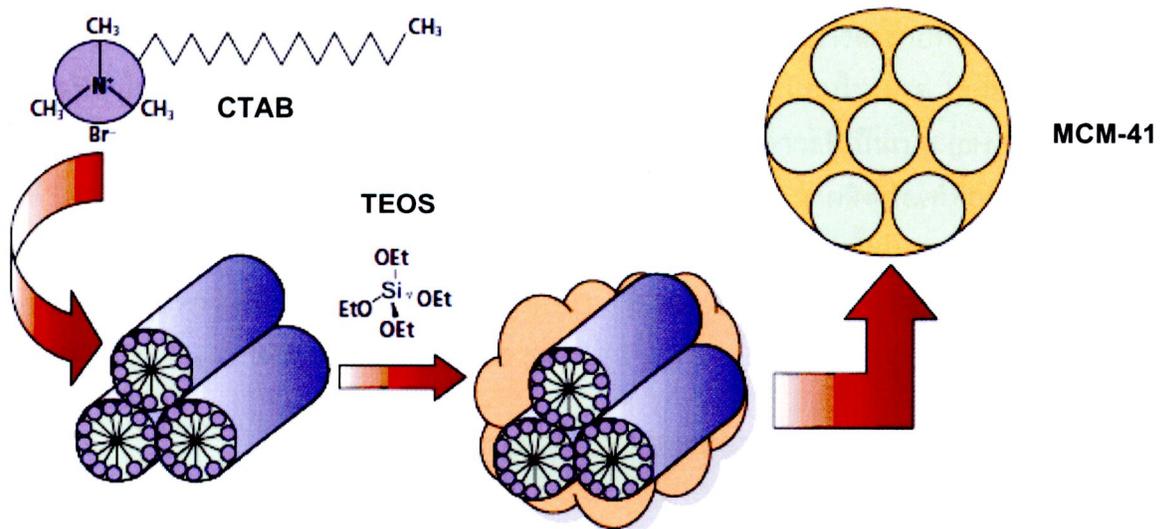


รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของ (a) ซิลิกาที่เตรียมโดยเผาแลบที่อุณหภูมิ 750 °C (b) MCM-41 ที่เตรียมจากการบ่มสารละลายที่ pH 9 อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน (c) Al-MCM-41 ที่เตรียมจากสารละลาย pH 9 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน (กำลังขยาย 1000 เท่า)

ลักษณะโครงสร้างของซิลิกาที่ได้จากการเผาแลบดังรูป 4.8 (a) เป็นอนุภาคขนาดใหญ่ มีรูพรุนเป็นรอยแตกของผิวของอนุภาคแบบไม่เป็นระเบียบ มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ส่วนรูปที่ 4.8 (b) แสดงพื้นผิวของอนุภาค MCM-41 ซึ่งเป็นอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 3  $\mu\text{m}$  และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ ส่วนรูพรุนนั้นไม่สามารถมองเห็นได้เนื่องจากมีขนาดเล็กมาก และรูปที่ 4.8 (c) แสดงลักษณะผิวหน้าของอนุภาค Al-MCM-41 พบว่ามีการจับตัวของอนุภาคขนาด 1-4  $\mu\text{m}$  มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ดีกว่าของ MCM-41 ซึ่งให้เห็นว่าการนำซิลิกามาสังเคราะห์ MCM-41 และ Al-MCM-41 สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์มีขนาดอนุภาคเล็กลง โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวใหม่ และอนุภาคมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ

#### 4.2.5 กลไกการเกิด MCM-41 เมื่อใช้ CTAB

จากผลการวิเคราะห์ยืนยัน MCM-41 ด้วยเทคนิคต่างๆ ข้างต้น แสดงให้เห็นว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์จากแกลบที่ผ่านการรีฟลักซ์ด้วยกรดแล้วเผาได้เป็นซิลิกา แล้วนำมาละลายในสารละลายเบสแก่และเติมสารลดแรงตึงผิวชนิด CTAB เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวต้นแบบ เมื่อเผากำจัดตัวต้นแบบแล้วจะได้เป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิด MCM-41 การสังเคราะห์สารที่มีความพรุนโดยใช้สารลดแรงตึงผิวมีกลไกดังนี้ สารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยส่วนที่มีขั้วและส่วนที่เป็นสายโซ่ยาวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งไม่มีขั้ว เมื่อนำสารลดแรงตึงผิวปริมาณพอเหมาะในตัวทำละลายผสมกับสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่ pH เป็นเบสที่เหมาะสม สารทั้งสองจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันเกิดเป็นไมเซลล์ (micelle) โดยด้านที่เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวจะยึดเหนี่ยวกันเองระหว่างไมเซลล์ จัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกนัล (Hexagonal) เมื่อเผากำจัดสารลดแรงตึงผิวให้เหลือเพียงโครงสร้างของซิลิกาจะได้ MCM-41 ดังตัวอย่างกลไกการเกิด MCM-41 เมื่อใช้ CTAB และ Tetraethoxysilicate (TEOS) ในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 กลไกการเกิด MCM-41 เมื่อใช้ CTAB และ Tetraethoxyorthosilicate (TEOS) (ที่มา: <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/technical-documents/articles/material-matters/mesoporous-materials.html>)

#### 4.2.6 การวิเคราะห์ AI-MCM-41 ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุและสารประกอบที่มีอยู่ใน AI-MCM-41 ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ โดยใช้เทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอกซ์หรือเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ พบองค์ประกอบของธาตุและสารประกอบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.3 พบว่ามีซิลิกาเป็นองค์ประกอบในปริมาณมากที่สุดสูงถึงร้อยละ 77.28 และปริมาณรองลงมาคืออะลูมินา มีอยู่ร้อยละ 7.75 เมื่อพิจารณาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Si ต่อ Al จากที่

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ค่านวนได้เท่ากับ 8.77 ซึ่งจะแตกต่างจากอัตราส่วนของ Si ต่อ Al ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ Al-MCM-41 โดยใช้เป็นสารตั้งต้นอัตราส่วนของ Si ต่อ Al เท่ากับ 50 เป็นผลมาจากการที่อะลูมิเนียมเข้าไปจับกับตัวรองรับได้ไม่ดี

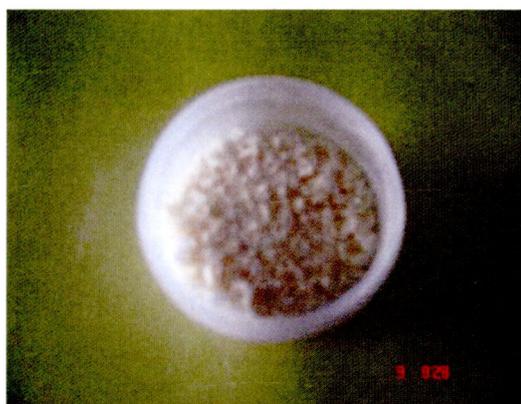
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของธาตุและสารประกอบที่มีใน Al-MCM-41

Compounds	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Concentration (% Wt)	0.02	1.59	7.75	77.28	0.16	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.07

### 4.3 การสังเคราะห์มีโซพอร์สอะลูมินา

#### 4.3.1 การสังเคราะห์มีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเทคนิค microemulsion templating

มีโซพอร์สอะลูมินาสามารถสังเคราะห์ได้โดยการปรับปรุงวิธีของ Zhang *et al.* (2004) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวต้นแบบคือ CTAB และใช้เทคนิคการทำให้เกิดอิมัลชันในสารละลายที่จะสังเคราะห์มีโซพอร์สอะลูมินาในระบบที่มีโพลีเอทานอลและน้ำ สารตั้งต้นคืออะลูมิเนียมไนเตรด โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและอะลูมิเนียมเท่ากับ 55 และ 66 ทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นเบส (pH 9) เมื่อเผาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงผลดังรูป 4.10 เมื่อเผาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้อะลูมินาที่มีลักษณะเป็นสีขาว สำหรับสัดส่วนสารตั้งต้นจะมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบทางเคมีดังนี้ 0.048 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O : 0.096 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH : 0.096 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub> : 0.012 CTAB : 3.278 H<sub>2</sub>O ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 72.59



รูปที่ 4.10 ผลิตภัณฑ์อะลูมินาสังเคราะห์ด้วยวิธี microemulsion templating หลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.3.2 การสังเคราะห์มีโซพอร์สอะลูมินาจากกระป๋องอะลูมิเนียม

มีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วยการใช้สารตั้งต้นที่ได้จากกระป๋องอะลูมิเนียม โดยการทำปฏิกิริยาด้วยสารละลายเบสแก่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และบ่มที่ pH 9 อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง กำจัดโพแทสเซียมไอออนออกโดยการล้างเจลที่เกิดขึ้นด้วยน้ำปราศจากไอออนหลายๆ ครั้ง เมื่อเผาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์อะลูมินาดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 มีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างกระป๋องอะลูมิเนียมและเบสแก่ หลังการเผาที่ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

มีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นกระป๋องอะลูมิเนียม และระยะเวลาการบ่มที่ pH 9 เป็นเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ 30 °C จะมีลักษณะเป็นสีขาว ร้อยละผลิตภัณฑ์ 73 ขณะที่การบ่มสารละลายที่ pH 9 เป็นเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ 80 °C จะมีลักษณะเป็นสีขาวเช่นกัน แต่ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงถึง 94 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการบ่มที่สูงขึ้นส่งผลถึงการเกิดเป็นเจลของอะลูมินาที่ดีกว่า แต่จะมีผลต่อโครงสร้างมีโซพอร์หรือไม่ต้องนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วย XRD และ BET surface area ต่อไป

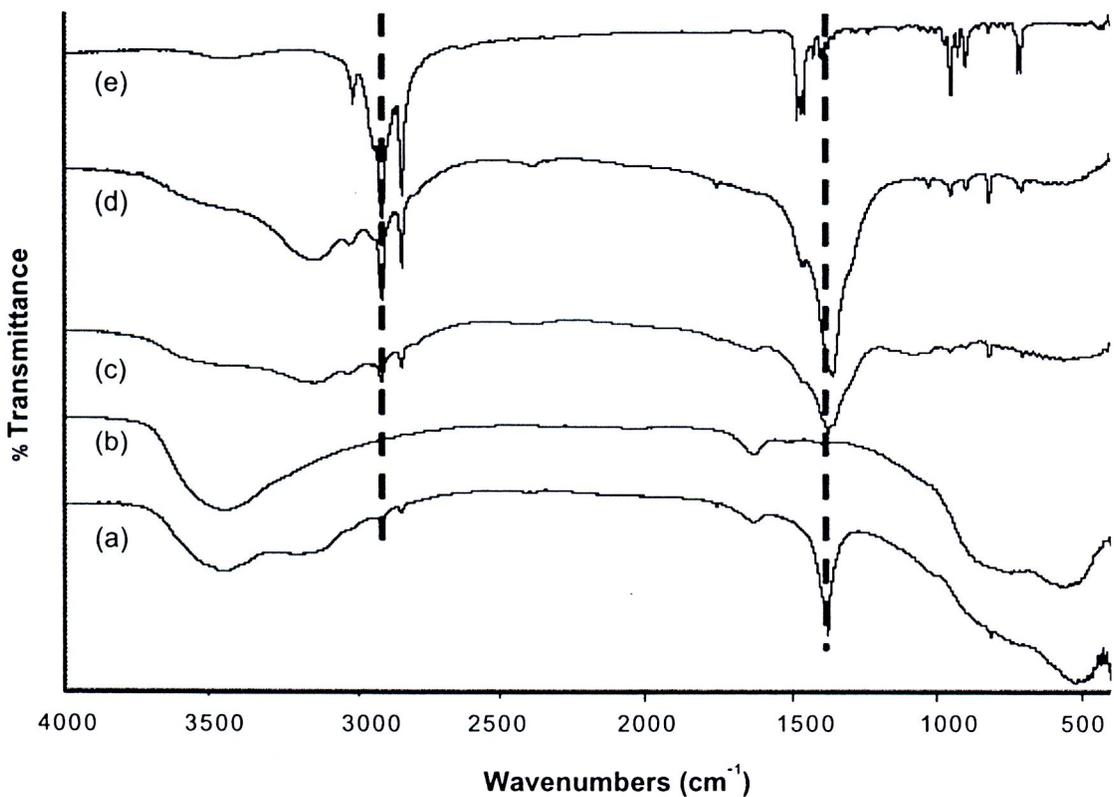
การสังเคราะห์ aluminium isopropoxide (AIP) จากกระป๋องอะลูมิเนียมโดยการเผากระป๋องอะลูมิเนียมที่ตัดเป็นชิ้นเล็กที่อุณหภูมิ 600 และ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสี ฉลากและแล็กเกอร์และสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่อยู่บนผิวเศษกระป๋องอะลูมิเนียม จากนั้นนำเศษอะลูมิเนียมที่มีลักษณะหลังเผาเป็นสีดำไปละลายด้วย 2-propanol (IPA) โดยมี HgI<sub>2</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วกลั่นลดความดันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 140 °C เก็บผลิตภัณฑ์ AIP ที่กลั่นได้ในภาชนะที่ปิดมิดชิด ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนในห้องเย็นจนเกิดผลึกสีขาว พบว่าเมื่อเผากระป๋องอะลูมิเนียมที่ 600 °C ไม่สามารถกำจัดฉลากและสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ได้หมดทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยากับ 2-propanol ส่วนที่ 800 °C สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ได้ดีกว่าทำให้สามารถนำไปสังเคราะห์ AIP ได้เป็นผลึกสีขาว โดยมีร้อยละผลิตภัณฑ์ถึง 47 เมื่อนำ AIP ที่สังเคราะห์ได้ไปเตรียมมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยวิธี sol-gel พบว่าการเตรียมมีโซพอร์สอะลูมินาที่บ่มที่ 30 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้ร้อยละผลผลิตสูงสุดถึง 95 ขณะที่การบ่มที่ 30 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ร้อยละผลผลิตเพียง 78

มีโซพอร์สอะลูมินาที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาว สำหรับปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ AIP จากกระป๋องอะลูมิเนียมเป็นดังสมการที่ (4.1)



#### 4.3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเครื่อง FTIR

จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลิตภัณฑ์อะลูมินาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค microemulsion templating สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยมีการรีฟลักซ์ พบว่าผลิตภัณฑ์เมื่อแห้งจะปรากฏเลขคลื่นที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ CTAB ช่วง  $2,900\text{--}3,000 \text{ cm}^{-1}$  เพียงเล็กน้อย และหายไปเมื่อเผาที่อุณหภูมิ  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.12 สำหรับเลขคลื่น  $1,650 \text{ cm}^{-1}$  แสดงพีคของ  $\text{H}_2\text{O}$  เนื่องจากความชื้นในอากาศอากาศ จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์อะลูมินาหลังการเผา ไม่ปรากฏพีคที่เลขคลื่น  $2,900\text{--}3,000 \text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่าตัวต้นแบบจะถูกกำจัดหมดไป หลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  นาน 3 ชั่วโมง

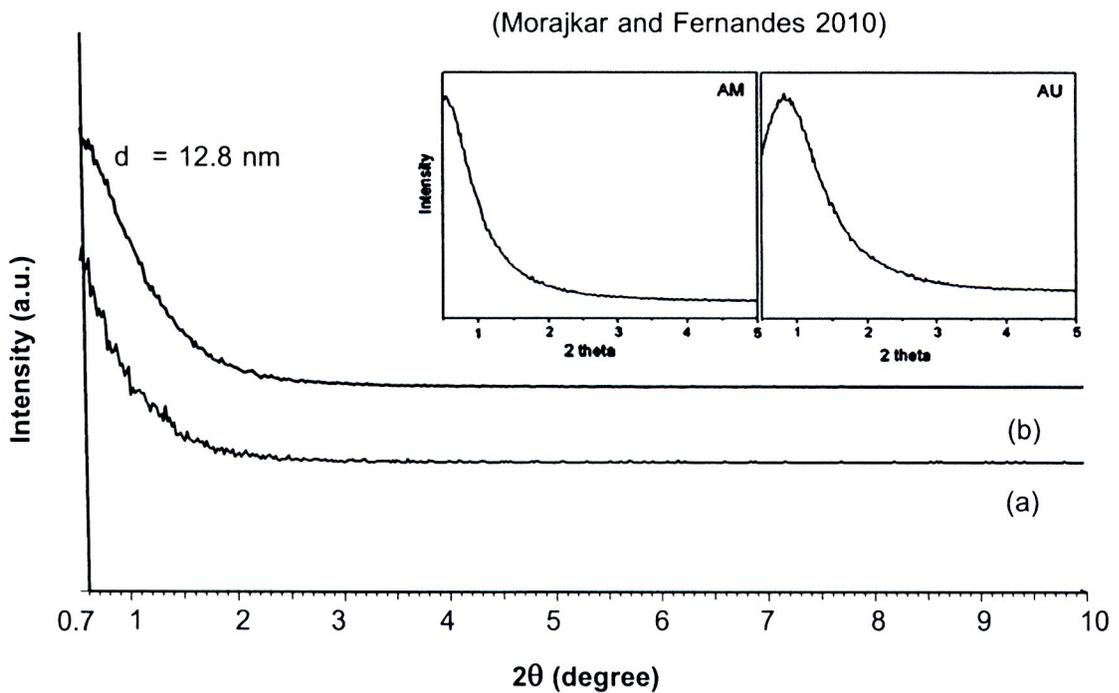


รูปที่ 4.12 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) commercial  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) calcined  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) dried-refluxed aluminium gel, (d) dried aluminium gel, และ (e) CTAB

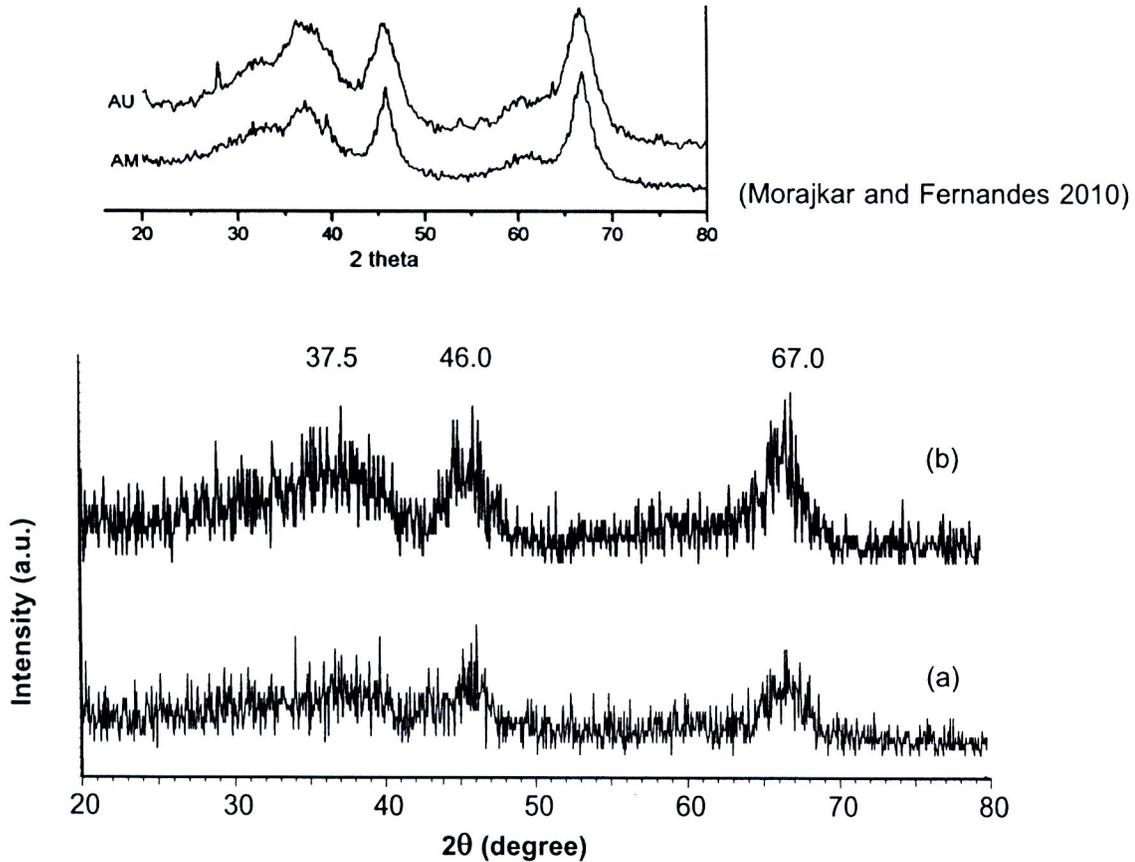
สำหรับมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมโดยเทคนิค sol-gel ให้ อินฟราเรดสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกันกับมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วยวิธี microemulsion templating

#### 4.3.4 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเครื่อง XRD

เมื่อนำผลิตภัณฑ์อะลูมินาที่ได้จากวิธี microemulsion templating หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ให้ผลแสดงดังรูปที่ 4.13 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่  $2\theta$  ต่ำกว่า 0.6 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบมีโซพอร์ (Morajkar and Fernandes, 2010) ทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์เป็นวัสดุมีโซพอร์ส ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุน 2-50 nm รูพรุนที่ได้ค่อนข้างใหญ่ (large mesopore) และรูพรุนที่ได้ไม่เป็นระเบียบ (no long-range order) ส่วนผลการวิเคราะห์มีโซพอร์สอะลูมินาด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในช่วง wide angle เพื่อทราบเฟสของอะลูมินา alumina พบว่ามีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $37.5^\circ$ ,  $46.0^\circ$  และ  $68.2^\circ$  (ดังรูป 4.14) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอะลูมินาที่มีเฟสแบบ  $\gamma$ -alumina ทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเฟสเป็น  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งมีความเสถียร และทนต่อสารเคมีเหมาะที่จะนำมาทำเป็นตัวรองรับ



รูปที่ 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วง small angle ของมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมได้โดยเทคนิค microemulsion templating ที่อัตราส่วนโดยโมล Al:H<sub>2</sub>O เท่ากับ (a) 1:55 และ (b) 1:66 หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับมีโซพอร์สอะลูมินาของ Morajkar and Fernandes 2010

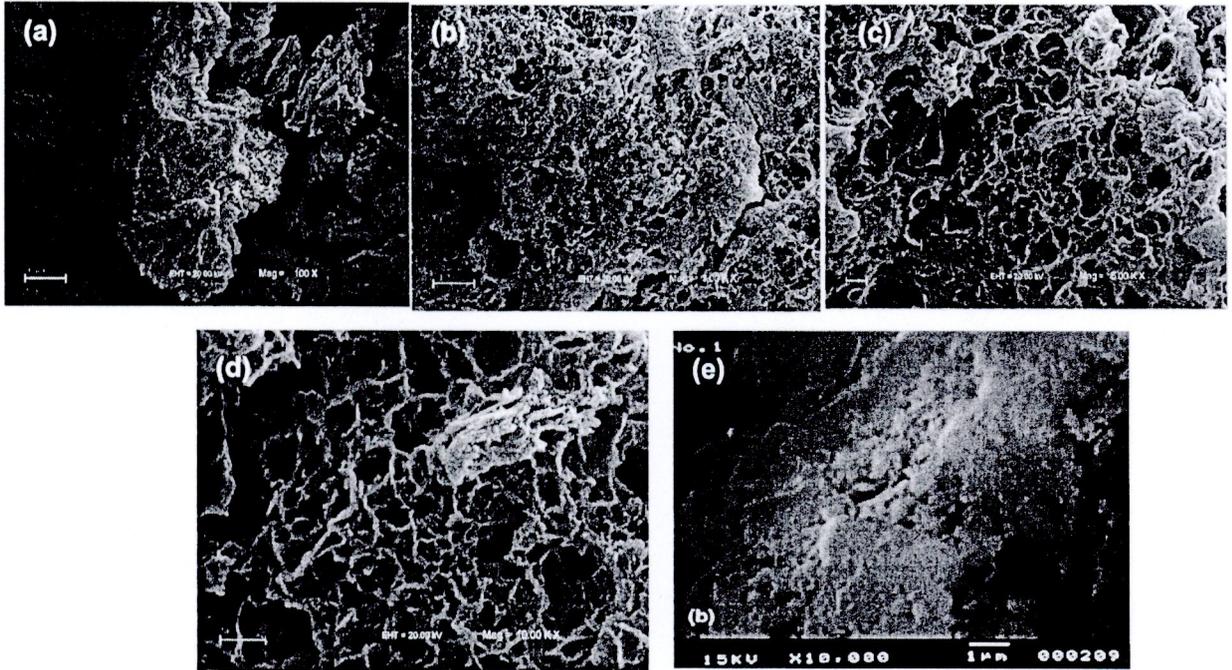


รูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วง wide angle ของมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมได้โดยเทคนิค microemulsion templating ที่อัตราส่วน Al:H<sub>2</sub>O เท่ากับ (a)1:55 และ (b) 1:66 หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับมีโซพอร์สอะลูมินาของ Morajkar and Fernandes 2010

สำหรับมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมโดยเทคนิค sol-gel ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วง small และ wide angle ที่คล้ายคลึงกันกับมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วยวิธี microemulsion templating แสดงให้เห็นว่ามีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมโดยเทคนิค sol-gel ซึ่งไม่มีตัวต้นแบบ มีความเป็นมีโซพอร์โดยรูพรุนจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบและมีเฟสเป็นแกมมาเช่นกัน

#### 4.3.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเครื่อง SEM

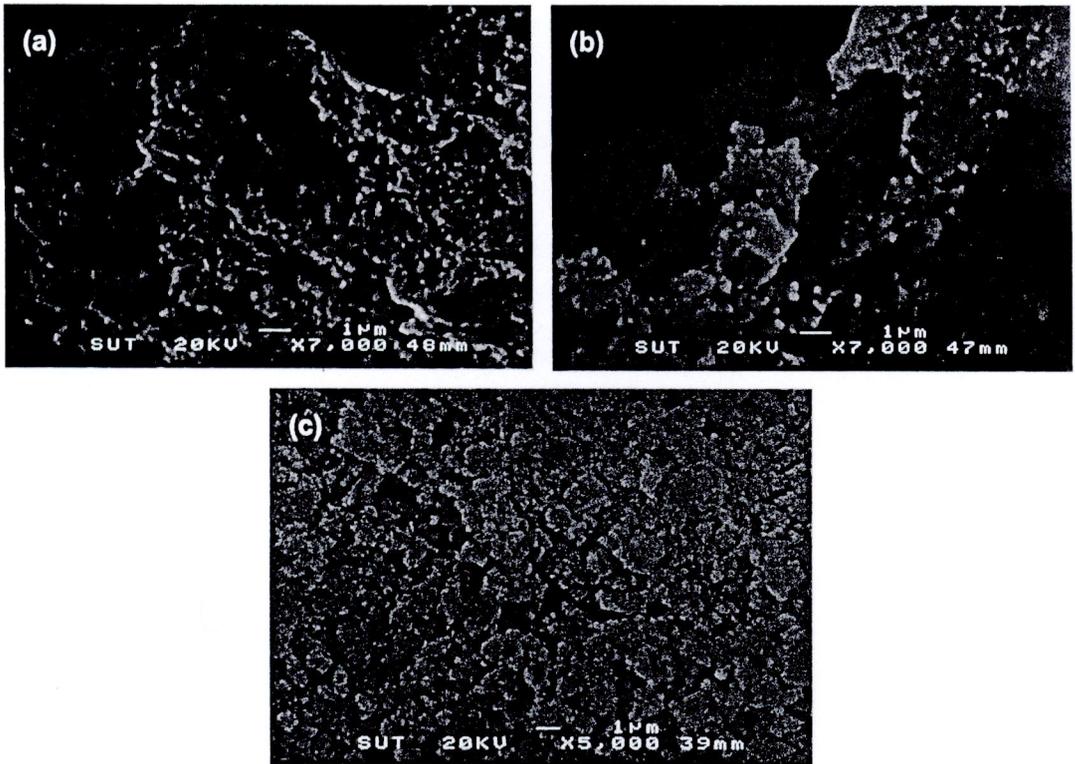
ลักษณะโครงสร้างของมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค microemulsion templating เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Al:H<sub>2</sub>O เท่ากับ 1:66 หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อนำไปส่องด้วยกล้อง SEM โดยใช้กำลังขยาย 100, 1000, 5000, 10,000 เท่า ให้ผลดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างของมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง กำลังขยาย (a) 100 (b) 1,000 (c) 5,000 (d) 10,000 เท่า เปรียบเทียบกับ (e)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ของ Oikawa *et al.*, 2004 (กำลังขยาย 10,000 เท่า)

ลักษณะโครงสร้างมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค microemulsion templating (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Al}:\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 1:66) มีความพรุนตัวสูง รูพรุนของผิวอนุภาคกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดเล็ก ส่งผลให้มีโซพอร์สแกมมาอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูงกว่าที่เป็นเฟสแบบแกมมาอะลูมินาแต่เป็นอะลูมินาทางการค้า ดังเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.14 (e) ซึ่งเป็น  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ไม่ใช่มีโซพอร์ส

สำหรับมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์จากการใช้เศษกระป๋องอะลูมิเนียมเมื่อนำไปส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ดังรูปที่ 4.16) พบว่ามีโซพอร์สอะลูมินามีความพรุนตัวสูง แต่รูพรุนกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ขนาดของรูพรุนมีขนาดเล็ก ส่งผลต่อการมีพื้นที่ผิวสูง



รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมโดยการละลาย Alcan ด้วย KOH แล้วบ่มที่อุณหภูมิ (a) 30 °C, 48 ชั่วโมง (b) 80 °C, 48 ชั่วโมง (กำลังขยาย 7,000 เท่า) และ (c) มีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมจาก AIP แล้วบ่มที่อุณหภูมิ (a) 30 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (กำลังขยาย 5,000 เท่า)

สัณฐานวิทยาของมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีคือ microemulsion templating และ sol-gel จากเศษกระป๋องน้ำอัดลมแสดงให้เห็นถึงความพรุนตัวของผลิตภัณฑ์ซึ่งส่งผลถึงพื้นที่ผิวของมีโซพอร์สอะลูมินา ซึ่งมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้จะนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อไป

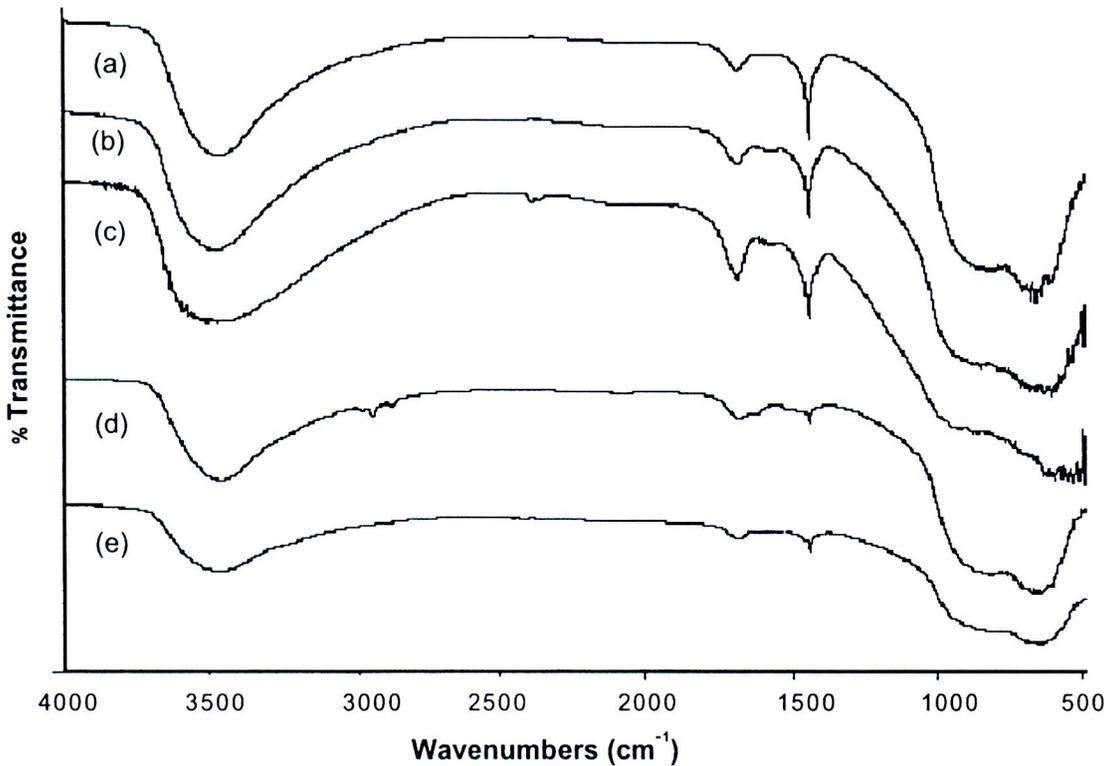
#### 4.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลออกไซด์บนมีโซพอร์สอะลูมินา

##### 4.4.1. หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลออกไซด์บนมีโซพอร์สอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมได้ด้วยการทำให้เอ็บซุ่มด้วยสารละลายนิกเกิล (II) ไนเตรตในเอทานอล และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีนิกเกิล 1-5 wt% หลังการเผาที่อุณหภูมิ 300 และ/หรือ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพด้วย FTIR ให้ผลดังรูปที่ 4.17

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับมีโซพอร์สอะลูมินาซึ่งเตรียมด้วยวิธี microemulsion templating (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Al:H<sub>2</sub>O เท่ากับ 1:66) และจากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมให้สเปกตรัมอินฟราเรดที่คล้ายคลึงกัน โดยหมู่ฟังก์ชันต่างๆ บนผิวของ NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่แปร

ปริมาณนิกเกิลในเตรต หลังการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C ดังรูปที่ 4.17 พบว่าสเปกตรัมอินฟราเรดของ NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เกิดขึ้น มีลักษณะคล้ายกับของมีโซพอร์สอะลูมินา โดยเกิดการดูดกลืนพลังงานในช่วง 400-800 cm<sup>-1</sup> สำหรับ Ni-O-Al (bending) จะแสดงที่เลขคลื่น 560 และ 600 cm<sup>-1</sup> ขณะที่ Ni-O-Al (stretching) จะแสดงที่เลขคลื่น 450 cm<sup>-1</sup> อย่างไรก็ตาม การดูดกลืนพลังงานในช่วงนี้ ยังแสดงถึงการสั่นของ Al-O-Al บนตัวรองรับซึ่งเห็นเด่นชัดกว่า Ni-O-Al ซึ่งมีปริมาณน้อย ดังนั้นรูปที่ 4.17 จึงเป็นการยากที่จะสังเกตเห็นการดูดกลืนพลังงานของ Ni-O-Al หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวผลิตภัณฑ์ แสดงการดูดกลืนพลังงานช่วง 2,900-3,000 cm<sup>-1</sup> พืดมีลักษณะกว้าง ส่วนเลขคลื่น 1400-1500 cm<sup>-1</sup> แสดงการดูดกลืนคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศบนผิวมีโซพอร์สอะลูมินา

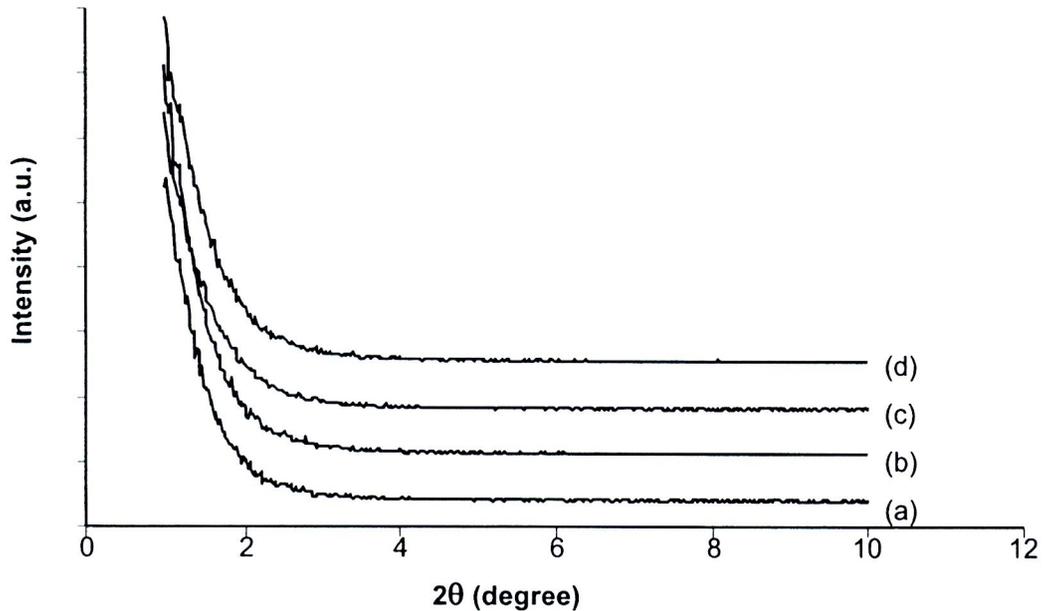


รูปที่ 4.17 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) มีโซพอร์สอะลูมินาที่ไม่มีนิกเกิล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ni (b) 1, (c) 2, (d) 3 และ (e) 5 wt% บนมีโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมด้วยวิธี microemulsion templating หลังการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.4.2. โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลออกไซด์บนมีโซพอร์สอะลูมินา

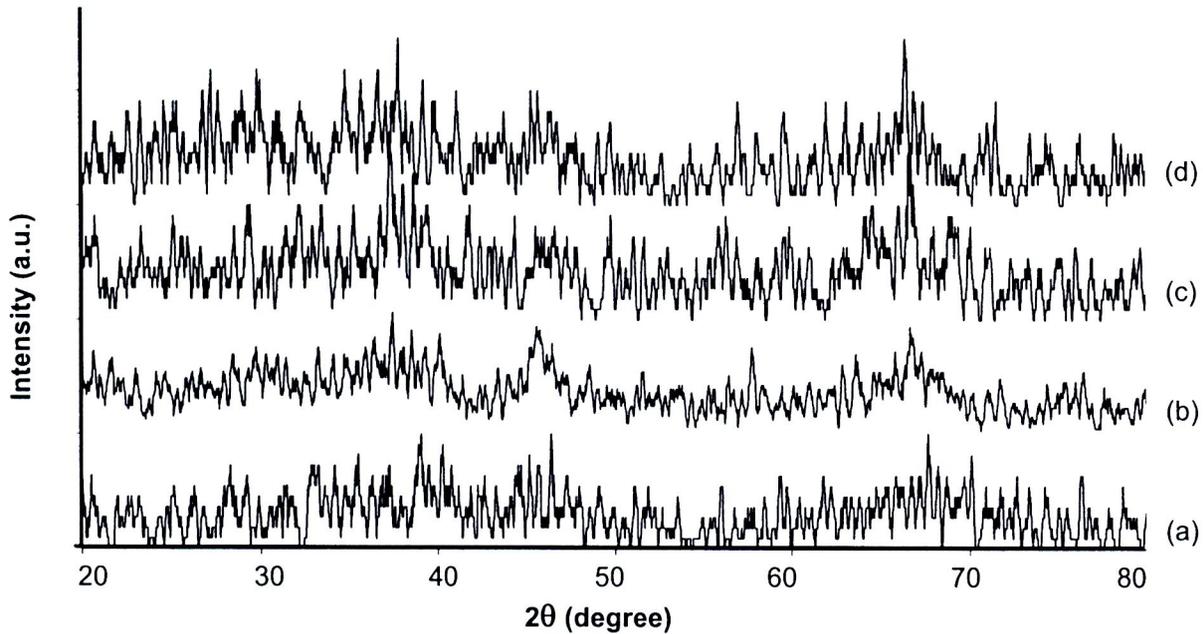
มีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค microemulsion templating (ที่อัตราส่วนโดยโมล Al:H<sub>2</sub>O เท่ากับ 1:66) และ sol-gel จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมเมื่อเตรียมให้เป็นสารตั้งต้น AIP แล้วบ่มที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำไปทำให้เอิบซุ่มด้วยนิกเกิล(II) ในเตรต ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อวิเคราะห์เฟสและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลบนมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเครื่อง XRD ดังรูปที่ 4.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้หลังการเผาเพื่อกำจัดตัวทำละลายและ

ในเตรตแล้วยังคงมีเฟสเป็นแกมมาและเป็นวัสดุมิโซพอร์สเหมือนเดิมทั้งตัวรองรับมิโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้จากสองเทคนิคข้างต้น



รูปที่ 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วง small angle ของนิกเกิลบนมิโซพอร์สอะลูมินา(เตรียมได้โดยเทคนิค microemulsion templating) ซึ่งมี Ni (a) 1, (b) 2, (c) 3, และ (d) 5 wt% หลังการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

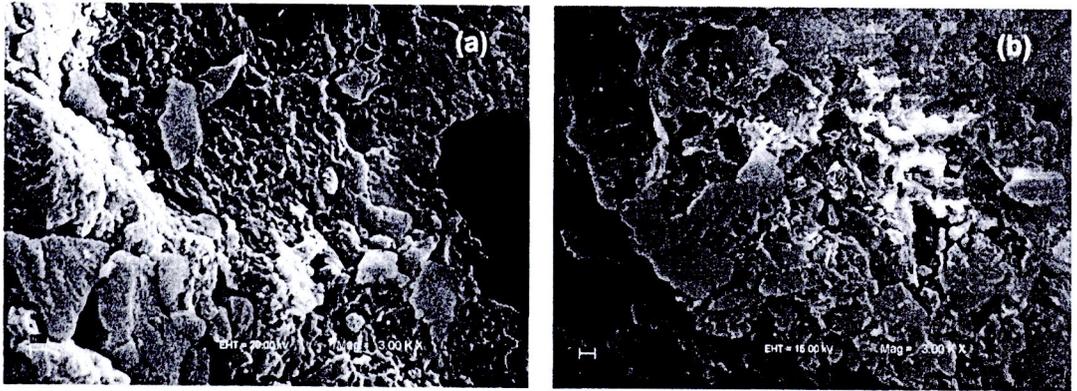
เมื่อวัดการเลี้ยวเบนของรังสีในช่วง wide angle ของนิกเกิลบนมิโซพอร์สอะลูมินา (เตรียมได้โดยเทคนิค microemulsion templating) ได้ผลดังรูปที่ 4.19 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ค่อยเด่นชัดเมื่อเทียบกับตัวรองรับอะลูมินาเพียงอย่างเดียว โดยมีมิโซพอร์สอะลูมินาที่มีนิกเกิลจะแสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่สังเกตเห็นได้ที่ตำแหน่งประมาณ  $37^\circ$ ,  $46^\circ$  และ  $68^\circ$  ซึ่งแสดงถึงเฟส  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เนื่องจากปริมาณนิกเกิล (II) ในเตรตที่ใช้ต่ำกว่า 10 wt% ทำให้ไม่เห็น XRD สเปกตรานิกเกิล(II) ออกไซด์ (NiO) แต่หากนำไปรีดิวซ์ด้วยการเผาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนหรือฮีเลียมจะสังเกตเห็นตำแหน่งการเลี้ยวเบนของโลหะนิกเกิลได้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลบนมิโซพอร์สอะลูมินาที่เตรียมจาก AIP จากกระป๋องอะลูมิเนียมให้ XRD สเปกตรานิกเกิลที่คล้ายคลึงกันที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $37^\circ$ ,  $46^\circ$  และ  $68^\circ$  (ไม่ได้แสดงรูป) ซึ่งแสดงถึงเฟสของมิโซพอร์สอะลูมินาที่ยังคงเป็น  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่มีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา



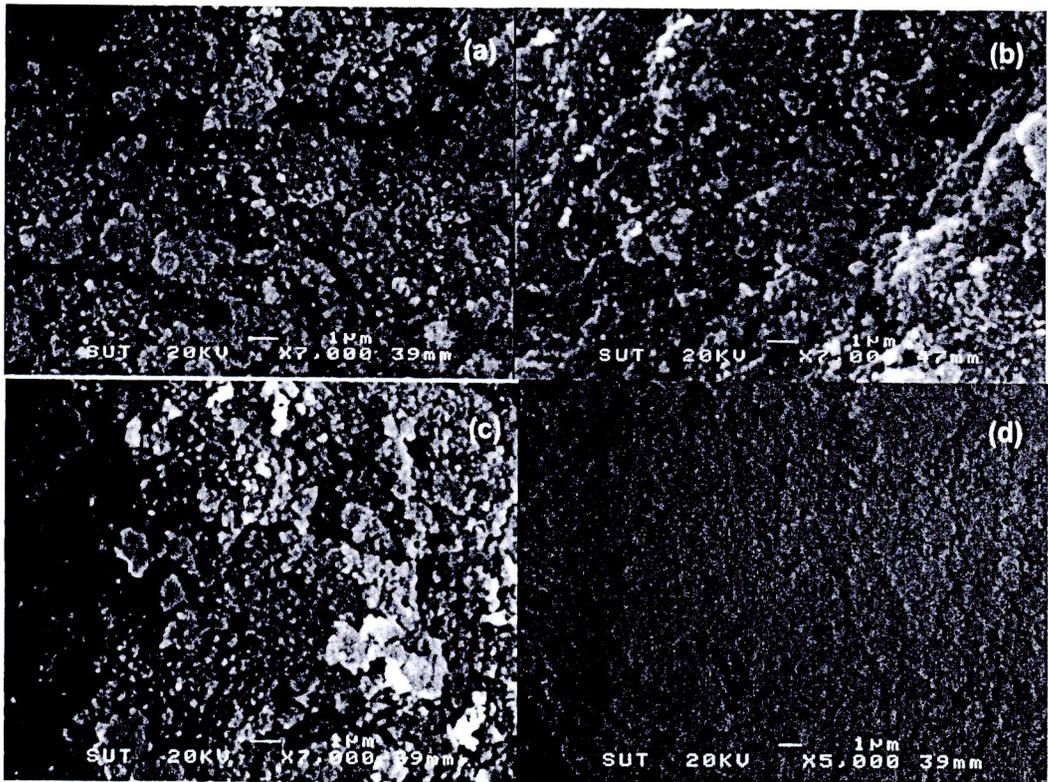
รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วง wide angle ของนิกเกิลออกไซด์บนมีโซพอร์สอะลูมินา(เตรียมได้โดยเทคนิค microemulsion templating) ซึ่งมี Ni (a) 1, (b) 2, (c) 3, และ (d) 5 wt% หลังการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.4.3. วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลออกไซด์บนมีโซพอร์สอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (เตรียมมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเทคนิค microemulsion templating) ที่แปรปริมาณนิกเกิลในแคตริสต์ 1-5 wt % และเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อไปส่องด้วยกล้อง SEM เพื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (ดังรูปที่ 4.20) พบว่าผิวหน้ายังมีความพรุน แสดงว่าการทำให้เอบซุ่มด้วยสารละลายนิกเกิล(II) ในแคตริสต์เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ni 5 wt% บนมีโซพอร์สอะลูมินาไม่สามารถทำให้โครงสร้าง mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีเฟสแบบ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เปลี่ยนแปลงได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างที่ผิวหน้าที่เป็นรูพรุนขนาดเล็ก กระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่การกระจายตัวของรูพรุนน้อยกว่ามีโซพอร์สอะลูมินาก่อนการทำให้เอบซุ่ม เนื่องจากการเกิดพันธะกับ NiO และอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในขั้นตอนการทำให้เอบซุ่ม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับซึ่งสังเคราะห์จาก AIP จากกระป๋องอะลูมิเนียมยังคงแสดงความพรุนตัวที่ผิวหน้าเช่นกัน (ดังรูปที่ 4.21)

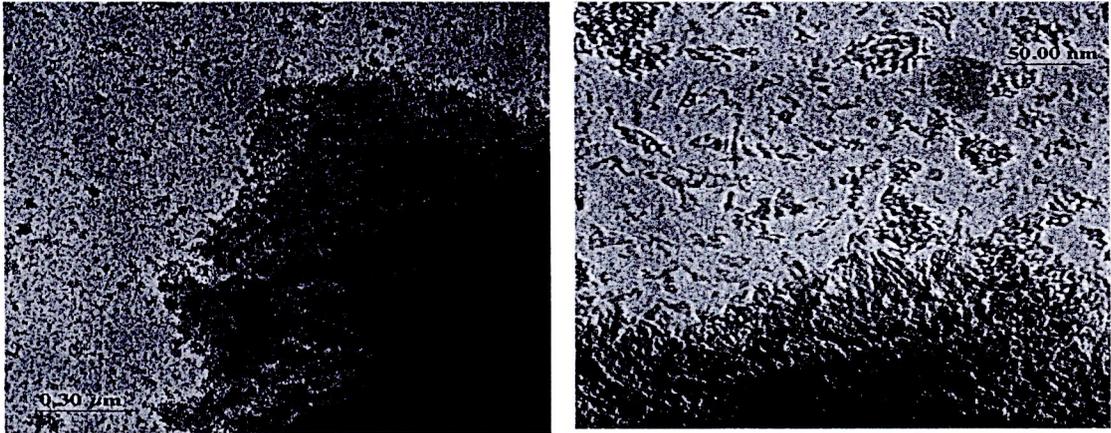


รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของ NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีปริมาณ Ni (a) 1 wt % และ (b) 5 wt % หลังเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (กำลังขยาย 3,000 เท่า)



รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย SEM ของ (a) มีโซพอร์สอะลูมินา (b-d) NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มี Ni 1, 3 และ 5 wt% ตามลำดับ สังเคราะห์จาก AIP จากกระป๋องอะลูมิเนียม หลังเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (กำลังขยาย 7,000 เท่า ยกเว้น (d) กำลังขยาย 5,000 เท่า)

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (เตรียมมีโซพอร์สอะลูมินาด้วยเทคนิค microemulsion templating) ที่มีนิกเกิล 5 wt % หลังเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้อง TEM (ใช้พลังงาน 80 kV) สังเกตเห็นมีนิกเกิลออกไซด์กระจายตัวบนอะลูมินา และรูพรุนที่สังเกตได้กระจายตัวไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย TEM ของ Ni 5 wt%/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หลังการเผาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างกัน

#### 4.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET surface area)

ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41, Al-MCM-41, mesoporous alumina และ NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET surface area แสดงผลดังตารางที่ 4.4 MCM-41 มีพื้นที่ผิว 757.4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ซึ่งน้อยกว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์จากแกลบในงานวิจัยของ Bhagiyalakshmi *et al.* (2010) (1101 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ซึ่งใช้ CTAB เป็นตัวต้นแบบเช่นกัน และต่ำกว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์จากแกลบในประเทศไทยและใช้ CTAB ในงานวิจัยของ Artkla *et al.* (2009) (943 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) และใกล้เคียงกับงานของ Chiarakorn *et al.* (2007) (800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) แต่ MCM-41 จากงานวิจัยนี้ยังมีพื้นที่ผิวสูงกว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์จากแกลบและใช้ CTAB ในงานวิจัยของ Adam *et al.* (2010) (315 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

ขณะที่ Al-MCM-41 จากงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 911.2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> แต่ยังต่ำกว่างานวิจัยของ Wang *et al.* (2009) ที่สังเคราะห์จาก metakaolin, TEOS และ CTAB ซึ่งมีพื้นที่ผิวถึง 1101 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Adjdir *et al.* (2009) ที่สังเคราะห์จาก volclay และ CTAB ซึ่งมีพื้นที่ผิว 1060 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> การสังเคราะห์วัสดุที่มีความพรุนแม้จะใช้ตัวต้นแบบเหมือนกันแต่สภาวะต่างกันรวมถึงสภาวะในการเผาไล่ตัวต้นแบบส่งผลให้พื้นที่ผิวและรูพรุนต่างกันไป

ตารางที่ 4.4 BET surface area ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

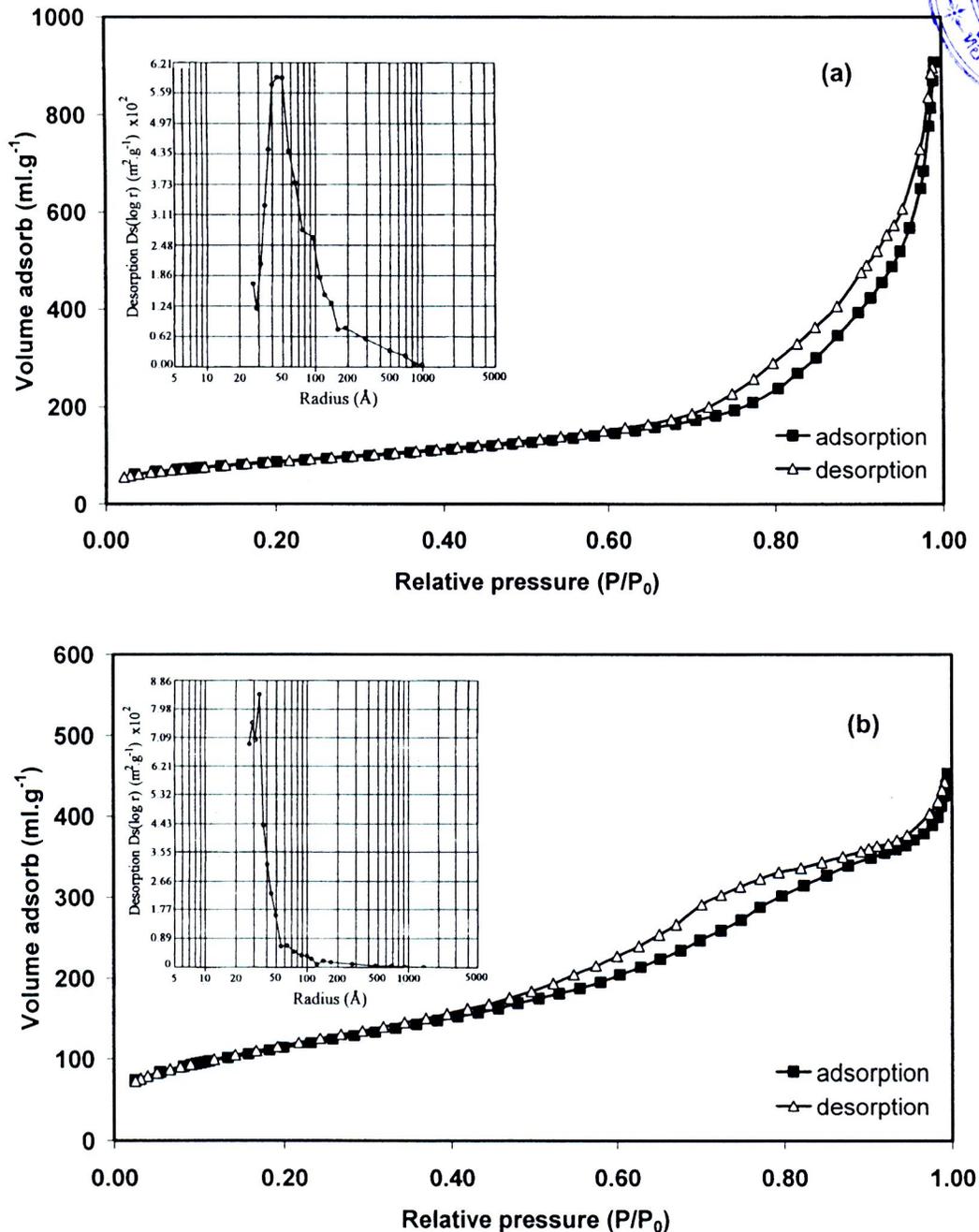
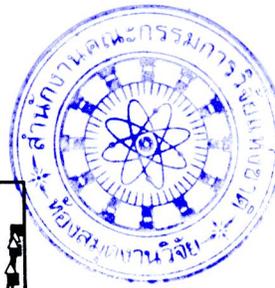
Samples	BET surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
MCM-41	757.4
AI-MCM-41	911.2
Meso- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AIP, 30 °C (48 h)	491.4
Meso- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , KOH, 30 °C (48 h)	421.5
1 wt% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	313.7
3 wt% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	279.9
5 wt% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	278.5

มีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมทั้งสองวิธีมีค่าไม่ต่างกันมาก พื้นที่ผิวบีอีที่อยู่ในช่วง  $420\text{-}490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ซึ่งต่ำกว่า MCM-41 และ AI-MCM-41 เนื่องจากการสังเคราะห์มีโซพอร์สอะลูมินาไม่ได้ใช้ตัวต้นแบบเป็นตัวทำให้เกิดโครงสร้างความพรุนที่เป็นระเบียบ ทั้งนี้เพื่อลดค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์สาร อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวของมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้มีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับอะลูมินาทางการค้าซึ่งไม่มีความพรุน และมีโซพอร์สอะลูมินาเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจลที่ใช้สารตั้งต้นอะลูมิเนียมเนตในงานวิจัยของ Du *et al.* (2006) ( $367 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Xiu *et al.* (2010) ( $230\text{-}268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ซึ่งใช้อะลูมิเนียมเนตร่วมกับตัวต้นแบบพอลิเมอร์ รวมถึงมีโซพอร์สอะลูมินาจากงานวิจัยที่ใช้สารตั้งต้นราคาแพงเช่นอะลูมิเนียมอัลคอกไซด์ ได้แก่ Aluminium tri-sec-butoxide ร่วมกับ CTAB โดยใช้เทคนิค microemulsion ได้มีโซพอร์สอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิว  $407.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Zhang *et al.*, 2004) ส่วนงานวิจัยของ Aguado *et al.* (2010) ใช้ Aluminium isopropoxide ร่วมกับ CTAB ได้มีโซพอร์สอะลูมินามีพื้นที่ผิวไม่เกิน  $373 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  เมื่อเผาผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีปกติในช่วงอุณหภูมิ  $550\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$  แต่เมื่อปรับสภาวะการเผา มีโซพอร์สอะลูมินาที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดถึง  $690 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ใช้มีโซพอร์สอะลูมินาซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ AIP จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียม บ่มที่  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง) ที่มีนิกเกิลออกไซด์ในช่วงร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก ยังคงมีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูงโดยพื้นที่ผิวลดลงอยู่ในช่วง  $279\text{-}314 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

#### 4.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนบนตัวรองรับมีโซพอร์สอะลูมินา

การวิเคราะห์รูปแบบไอโซเทอร์มการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนของมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วย AIP จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียม แสดงดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนของมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ด้วย (a) AIP และ (b) aluminate solution จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมเมื่อใช้เทคนิคโซล-เจล บ่มที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

มีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียมเมื่อใช้เทคนิคโซล-เจล บ่มที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็น AIP และ aluminate solution แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนชนิดที่ IV ซึ่งมี hysteresis loop เป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุมีโซพอร์ ลักษณะของไอโซเทอร์มที่มี hysteresis loop แตกต่างกันแสดงถึงขนาดรูพรุนและการกระจายตัวของ

รูพรุนต่างกัน ดังกราฟแสดงการกระจายขนาดรูพรุน (รูปที่ 4.23a-b, รูปเล็ก) โดยมีโซพอร์สอะลูมินาที่ใช้ AIP เป็นสารตั้งต้นมีขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนกว้างกว่าเมื่อใช้ aluminate solution จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียม โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 11.8 และ 3.3 nm (คำนวณจาก  $2V_p/BET$  surface area เมื่อ  $V_p$  คือ pore volume) สำหรับมีโซพอร์สอะลูมินาที่ใช้ AIP และ aluminate solution เป็นสารตั้งต้น ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการใช้สารตั้งต้นที่เป็น aluminium alkoxide ทำให้รูพรุนมีขนาดโตกว่าเมื่อใช้ aluminate solution และขนาดรูพรุนที่กว้างกว่าส่งผลให้มีสมบัติที่เหมาะสมกว่าในการนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการดูดซับสารเคมี

#### 4.7 สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

##### 4.7.1. การเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/mesoporous- $Al_2O_3$

สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลบนมีโซพอร์สอะลูมินาที่สังเคราะห์ได้เนื่องจากข้อจำกัดของอุปกรณ์และความปลอดภัยของการเร่งปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส งานวิจัยชิ้นนี้จึงเริ่มต้นจากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของโทลูอินในสภาวะของเหลว โดยนำ NiO/mesoporous- $Al_2O_3$  ที่มี Ni 5 wt% จำนวน 0.2 g ผสมกับสารละลายโทลูอินเข้มข้น 100 ppm ปริมาตร 10 mL โดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พร้อมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (ประมาณ 20 ฟองต่อนาที) เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเทคนิค GC ไม่พบผลิตภัณฑ์เมทิลไซโคลเฮกเซน สาเหตุอาจเกิดจากความดันแก๊สไฮโดรเจนต่ำเกินไป ทำให้โมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนไม่สัมผัสกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาขณะเร่งปฏิกิริยา ซึ่งความดันที่มีการรายงานในงานวิจัยชิ้นอื่น อยู่ที่ 3.5 MPa หรือ 35 bar (Masalska *et al.*, 2005) รวมถึงการไม่สามารถรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์ให้เป็นโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ นอกจากนี้ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยายังไม่สูงพอเนื่องจากข้อจำกัดของอุปกรณ์การให้ความร้อน

##### 4.7.2. การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/mesoporous- $Al_2O_3$

เพื่อทดสอบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดหรือเปลี่ยนโทลูอินให้เป็นสารอื่นได้จริงหรือไม่ แม้ว่าจะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของโทลูอินในสภาวะของเหลวได้ที่อุณหภูมิ 150 °C และเนื่องด้วยข้อจำกัดในการติดตั้งอุปกรณ์การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทำให้ไม่สามารถรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์ให้เป็นโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับได้ จึงทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/mesoporous- $Al_2O_3$  โดยเลือกใช้ตัวออกซิไดซ์ต่าง ๆ เช่น แก๊สออกซิเจน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเทอร์เทียรีบิวทิลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (TBHP)

ผลการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอินโดยใช้ NiO/mesoporous  $Al_2O_3$  0.300 g ผสมกับโทลูอิน 50.00 mL ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C โดยการผ่านแก๊สออกซิเจนในอัตราการไหล 0.3 L.min<sup>-1</sup> เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย GC พบว่าโครมาโทแกรมปรากฏเพียงตำแหน่ง

ของโทลูอิน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลบนมีโซพอร์สอะลูมินาไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอินในสภาวะของเหลวโดยใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ได้ที่สภาวะดังกล่าว สาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิและความดันของแก๊สออกซิเจนที่ไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ที่ 160 °C และความดันของระบบอยู่ที่ 0.8 MPa (Guo *et al.*, 2005)

เมื่อเปลี่ยนตัวออกซิไดซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเทอร์เทียรีบิวทิลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (TBHP) ในสภาวะที่มี NiO/mesoporous-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งใช้ตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมด้วยสารตั้งต้น AIP จากเศษกระป๋องอะลูมิเนียม (บ่มที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง) โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพผิวหน้าให้เป็นกรดด้วยการแช่ในกรดซัลฟิวริกเพื่อให้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น แสดงผลดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 g โทลูอิน 5 g TBHP 6.9 g และอะคริโลไนไตรล์ 20 mL ที่อุณหภูมิ 35 °C

Catalysts	Selectivity (%)			Yield (%)
	Benzaldehyde	Benzyl alcohol	Other product	
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1 wt% Ni	11	-	89	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 wt% Ni	26	10	64	0.2

การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอินเมื่อใช้โทลูอิน TBHP และอะคริโลไนไตรล์ เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 35 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มี Ni 1 wt% ทำให้โทลูอินเปลี่ยนเป็นเบนซัลดีไฮด์ได้น้อยกว่าการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อื่น โดยมีความจำเพาะต่อเบนซัลดีไฮด์ร้อยละ 11 ที่เหลือเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีนิกเกิล 3 wt% ซึ่งผ่านการปรับสภาพความเป็นกรดที่ผิวแล้ว มีความจำเพาะต่อเบนซัลดีไฮด์ร้อยละ 26 เบนซิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 10 ที่เหลือเป็นผลิตภัณฑ์อื่น แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเป็นกรดให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอินได้มากขึ้น เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Wang *et al.* (2009) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 10 g โทลูอิน 120 mL และใช้แก๊สผสมโอโซน-อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 30-32 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ามีความจำเพาะต่อเบนซัลดีไฮด์และเบนซิลแอลกอฮอล์สูงกว่าคือร้อยละ 58 และ 19 ตามลำดับ

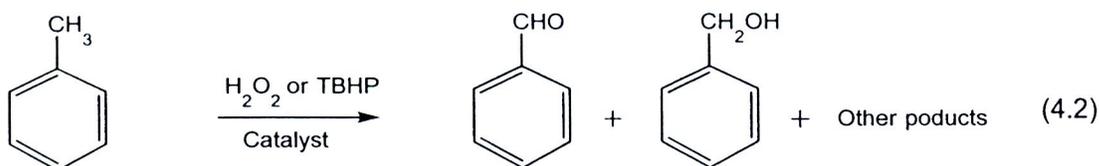
การเปรียบเทียบผลของตัวออกซิไดซ์ต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอินในสภาวะของเหลว โดยตัวออกซิไดซ์ที่ใช้คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ TBHP แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลของตัวออกซิไดซ์ต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 140 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NiO/Al}_2\text{O}_3$  ที่มี Ni 5 wt% จำนวน 50 mg อะคริโลไนไต์ 10 mL

Oxidant	Selectivity (%)			Yield (%)
	Benzaldehyde	Benzyl alcohol	Other product	
$\text{H}_2\text{O}_2$	48	44	8	0.7
TBHP	43	12	45	2.1

การเร่งปฏิกิริยาโทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NiO/Al}_2\text{O}_3$  เมื่อใช้โทลูอีน 5.7 mmol อะคริโลไนไต์ 10 mL และตัวเร่งปฏิกิริยา 50 mg ที่อุณหภูมิ 130 °C เวลา 140 ชั่วโมง และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 11.1 mmol เป็นตัวออกซิไดซ์ มีความจำเพาะต่อการเกิดเบนซิลดีไฮด์และเบนซิลแอลกอฮอล์ถึงร้อยละ 48 และ 44 ตามลำดับ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Detoni *et. al* (2009) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (II) 1,10-ฟีแนนโทรีน ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ จำนวน 0.007- 0.009 mmol โดยใช้โทลูอีน 5.7 mmol ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 11.1 mmol และอะคริโลไนไต์ 10 mL ที่อุณหภูมิ 20 °C เป็นเวลา 116 ชั่วโมง มีความจำเพาะต่อเบนซิลดีไฮด์และเบนซิลแอลกอฮอล์ไม่ต่างกันคือ ร้อยละ 40 และ 45 ตามลำดับ แต่เมื่อใช้โทลูอีน 5 g TBHP 6.9 g และอะคริโลไนไต์ 20 mL และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 140 ชั่วโมง พบว่า มีความจำเพาะต่อเบนซิลดีไฮด์และเบนซิลแอลกอฮอล์ถึงร้อยละ 43 และ 12 ตามลำดับ เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Sing and Selvam (1996) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมซิลิเกต-1 0.5 g โทลูอีน 5 g TBHP 6.9 g และอะคริโลไนไต์ 20 mL ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีความจำเพาะต่อเบนซิลดีไฮด์และเบนซิลแอลกอฮอล์ถึงร้อยละ 48 และ 10 ตามลำดับ จากผลดังกล่าวการใช้ TBHP เป็นตัวออกซิไดซ์จะมีความจำเพาะต่อการเกิดเบนซิลดีไฮด์มากกว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แต่เกิดผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ต้องการมากกว่า อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนี้เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC ไม่ปรากฏว่ามีกรดเบนโซอิกเกิดขึ้น

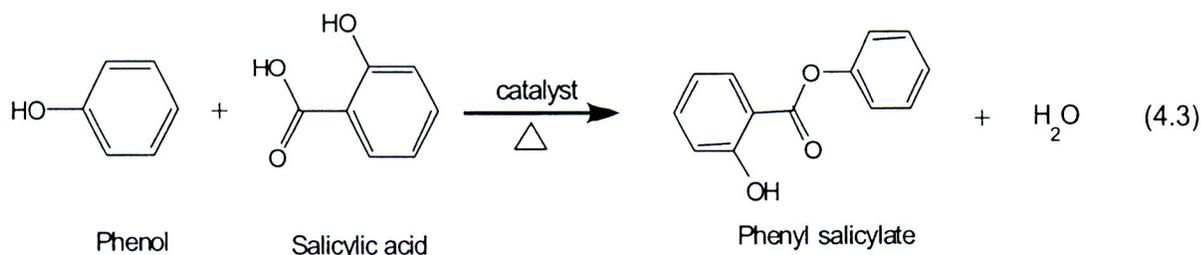
นอกจากนี้เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ยืนยันชนิดของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง GC-MS พบว่าเบนซิลดีไฮด์และเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NiO/Al}_2\text{O}_3$  ส่วนผลิตภัณฑ์อื่นที่เกิดขึ้นที่มีการตรวจพบได้แก่ phenol, 2-methylphenol, 4-methylphenol และ phenylmethyl ester อย่างไรก็ตามการทดสอบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนนี้ยังต้องศึกษาต่อไปเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้และร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่สูงขึ้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนแสดงดังสมการที่ (4.2)



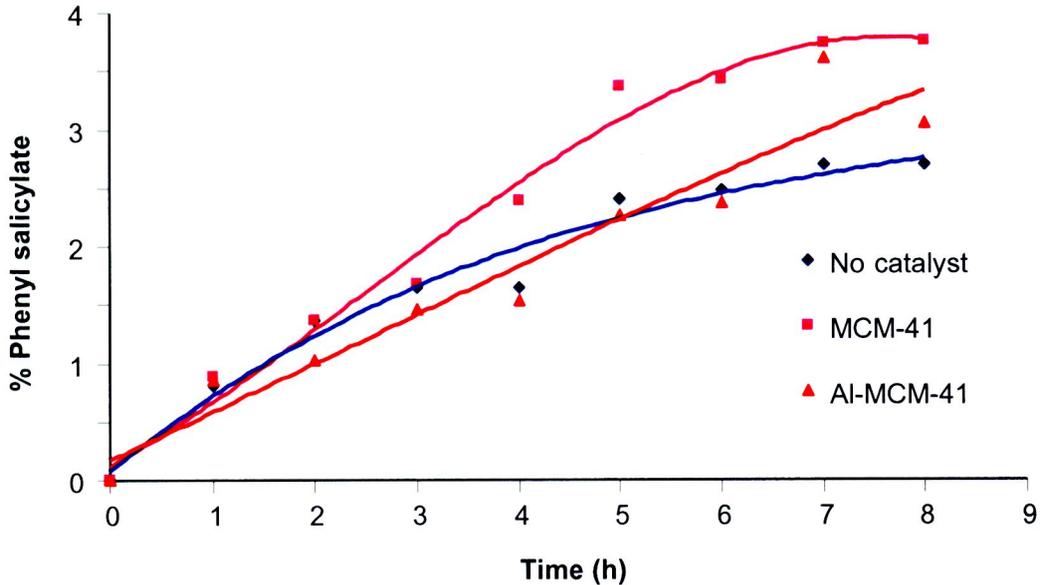
ในปฏิกิริยาดังกล่าว คาดว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ไอออนของโลหะ อาจเกิดเป็น hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) หรือ hydroperoxy radicals ( $\text{HO}_2\cdot$ ) (Nomiya *et al.*, 2001) โดย  $\cdot\text{OH}$  ทำปฏิกิริยาต่อไปกับโทลูอีนได้ benzyl radical ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ  $\text{HO}_2\cdot$  ได้ผลิตภัณฑ์เบนซิลดีไฮด์ ส่วนเบนซิลอัลกอกซอลเกิดจากการส่งผ่านอิเล็กตรอนจาก benzyl radical ไปให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เป็น benzyl cation ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ hydroxyl anion ได้เบนซิลอัลกอกซอล ในทำนองเดียวกัน TBHP อาจเกิดอนุมูลอิสระ tert-butyl peroxy ( $t\text{-BuOO}\cdot$ ) และ tert-butyloxy radicals ( $t\text{-BuO}\cdot$ ) ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนในวัฏภาคของเหลว (Rao *et al.*, 2009)

#### 4.7.3. การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดซาลิซิลิกและฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และ Al-MCM-41

เนื่องจากข้อจำกัดเรื่องอุปกรณ์การเร่งปฏิกิริยาและระยะเวลาในการวิจัยจึงไม่ได้ศึกษาการใช้ MCM-41 และ Al-MCM-41 ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและออกซิเดชันของโทลูอีน อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้มีการนำ MCM-41 และ Al-MCM-41 ไปศึกษาสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ phenyl salicylate โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง phenol และ salicylic acid ในอัตราส่วน phenol : salicylic acid คือ 1.5:1 โมล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ 4.3



ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่ง MCM-41 และ Al-MCM-41 ต่างก็เป็นของแข็งที่มีสมบัติเป็นกรด จึงคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ โดยวิเคราะห์หาปริมาณ phenyl salicylate ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) พบว่าหลังการเร่งปฏิกิริยา สารผสมที่ได้ประกอบด้วย phenol, salicylic acid และสารผลิตภัณฑ์คือ phenyl salicylate ร้อยละของ phenyl salicylate ที่เวลาต่างๆ ของการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ร้อยละ phenyl salicylate ที่สังเคราะห์โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และ AI-MCM-41 จำนวน 0.05 g ที่เวลาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150-160 °C

การสังเคราะห์ phenyl salicylate ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 มีแนวโน้มเกิด phenyl salicylate สูงกว่าที่เติม AI-MCM-41 และไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นมีร้อยละของ phenyl salicylate สูงขึ้นแล้วจะเริ่มคงที่ที่เวลา 7 และ 8 ชั่วโมง แสดงว่าเข้าใกล้สภาวะคงตัว (Steady state) ส่วนที่ใช้ AI-MCM-41 เมื่อเวลามากขึ้นจะมีร้อยละ phenyl salicylate สูงขึ้นเรื่อยๆ แสดงให้เห็นว่า MCM-41 ที่มีเฉพาะซิลิกาเป็นองค์ประกอบนั้นเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดีกว่า AI-MCM-41 ซึ่งผลการทดลองเป็นไปตามสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 จึงเหมาะสมที่จะนำมาศึกษาการเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ phenyl salicylate ในอนาคตรวมถึงการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนเพื่อผลิตเบนซัลดีไฮด์ต่อไป

อย่างไรก็ตามร้อยละของ phenyl salicylate ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วย MCM-41 และ AI-MCM-41 ในงานวิจัยนี้มีค่าต่ำกว่า 4 (สูงสุดคือร้อยละ 3.75 ที่เวลา 8 ชั่วโมง) อาจเกิดจากการใช้ phenol และ salicylic acid ที่เป็นสารตั้งต้นมากเกินไปจนเกิดการอิมตัวของพื้นผิวหน้าของตัวเร่ง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้น้อยในระยะเวลาเพียง 8 ชั่วโมง ซึ่งการเร่งปฏิกิริยานี้อาจจะต้องใช้ตัวทำละลายเพื่อลดความเข้มข้นของสารตั้งต้น