



รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบตาโดยใช้ซิลิกาจากแกลบ เพื่อเป็นตัวรองรับแก๊โลหะ
ทรานสิชันผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียมหรือโคบอลต์
(Synthesis of Zeolite Beta from Rice Husk Silica and Utilization as
Catalytic Support for Bimetallic Transition Metals between Platinum
and Palladium or Cobalt)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบตาโดยใช้ซิลิกาจากแกลบ เพื่อเป็นตัวรองรับแก๊สโลหะ
ทรานสิชันผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียมหรือโคบอลต์
(Synthesis of Zeolite Beta from Rice Husk Silica and Utilization as
Catalytic Support for Bimetallic Transition Metals between Platinum
and Palladium or Cobalt)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

1. รองศาสตราจารย์ ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์

2. ดร. ศิรินุช ลอยหา

3. นายสิทธิชัย กุลวงศ์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2548

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2552

ก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้เป็นการนำซิลิกาที่สกัดจากแกลบข้าวมาเป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ บีตา (บีตา) โดยใช้เจลที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 8 ถึง 20 บีตาที่จากเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 8 ถึง 20 แสดงเฟสบริสุทธิ์ของบีตา และอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 ให้ความเป็นผลึกสูงที่สุด อนุภาคของบีตามีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดเฉลี่ย 1.5 μm และมีพื้นที่ผิว 670 m^2/g ส่วนผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนเจล Si/Al ตั้งแต่ 50 ถึง 200 แสดงโครงสร้างผสมของบีตาและซีโอไลต์ ZSM-12 (MTW) และองค์ประกอบตัวหลังนี้ จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน Si/Al หลังจากนั้นนำซีโอไลต์ บีตาที่สังเคราะห์จากเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 ในรูปโปรตอน(HBEA) ไปเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว และโลหะคู่ของแพลทินัมและแพลลาเดียม ที่มีอัตราส่วนร้อยละของโลหะ โดยน้ำหนักเท่ากับ 3 ได้แก่ 3Pt/HBEA, 3Pd/HBEA และ 3Pt3Pd/HBEA เพื่อทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอิน โครงสร้างของบีตาไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากบรรจุโลหะ นอกจากนั้น ผลการทดลองของ NH_3 -TPD แสดงให้เห็นว่าโลหะเข้าไปบรรจุแทนที่ตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ เมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดโลหะของแพลทินัมบน 3Pt/HBEA พบว่ามีขนาดเล็กกว่าแพลทินัมบน 3Pt3Pd/HBEA แสดงให้เห็นว่าแพลทินัมบน 3Pt3Pd/HBEA มีการกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีกว่า ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอิน พบว่าในสภาวะที่ใช้ อุณหภูมิสำหรับปฏิกิริยาสูง ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่จะเพิ่มขึ้น เมื่อมีแพลลาเดียมร่วมด้วย และอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ คือ 150 องศาเซลเซียส โดยสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองมีเพียงเมทิลไซโคลเฮกเซนเท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่า ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในระหว่างทำการทดลอง 5 ชั่วโมง

อีกส่วนหนึ่งของงานวิจัยคือการเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบโลหะเดี่ยวแพลทินัมบนซีโอไลต์บีตา และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของแพลทินัมและโคบอลต์บนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา ซึ่งใช้ปริมาณโคบอลต์ 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ปริมาณแพลทินัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวอย่างทั้งหมดเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสของโพรเพนได้ดี การเตรียมโดยใส่โลหะแพลทินัมและโคบอลต์บนตัวรองรับเดียวกันช่วยทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการทดลองนี้คือ 5Co-1Pt/HBEA เพราะให้ค่าการแปลงผันของโพรเพนสูงสุด ให้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนเพียงตัวเดียว และไม่เกิดการเสื่อมสภาพระหว่างการศึกษา

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Silica with 98% purity was prepared from rice husk by acid leaching and used as a silica source for the syntheses of zeolite beta (BEA) under hydrothermal conditions with gel Si/Al ratios from 8 to 200. Samples with gel Si/Al ratios of 8 – 20 contained only the pure phase of BEA and the highest relative crystallinity was observed in the BEA with gel Si/Al ratio of 13. The BEA particles were sphere shaped with the average particle size of 1.5 μm and a surface area of 670 m^2/g . The samples with gel Si/Al ratios ranging from 50 to 200 showed mixed phases of BEA and ZSM-12 (MTW), and the latter phase was more dominant as the Si/Al ratio increased. The BEA with the highest crystallinity from the synthesis gel Si/Al of 13 in proton form (HBEA) was used as a support for Pt and Pd catalysts which were tested for toluene hydrogenation in a fix-bed flow reactor. The catalyst with 3 % wt loading of each metal was prepared by co-impregnation on HBEA and denoted as 3Pt3Pd/HBEA. The XRD patterns of HBEA did not change after catalyst preparation and ammonia temperature-programmed desorption indicated that the metal occupied strong acidic sites of the zeolite. By comparing to monometallic 3Pt/HBEA, the 3Pt3Pd/HBEA had smaller Pt particle size, calculated from Scherrer formula indicating a better dispersion on the support. The catalytic performance of the bimetallic catalyst at various temperatures indicated that the presence of Pd enhanced toluene hydrogenation of Pt catalyst at high temperature. The most suitable temperature for toluene hydrogenation on 3Pt3Pd/HBEA was 150°C where a complete toluene conversion was obtained with methylcyclohexane as the only product. The performance of the bimetallic catalyst was stable during the 5-hour test.

Another part of this research was to prepare and characterize monometallic platinum and bimetallic platinum-cobalt catalysts on zeolite beta. The Co loading was 5, 10 and 15 % wt and the Pt loading was 1 % wt. All samples were active for propane hydrogenolysis. The addition of platinum improved the catalytic performance of cobalt. The most effective catalyst was 5Co-1Pt/HBEA which gave the highest conversion with only methane as a product without deactivation throughout the study.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญของการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	2
1.4 ทฤษฎีหรือกรอบแนวความคิด	3
1.5 เอกสารอ้างอิง.....	4
บทที่ 2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาโดยใช้ซิลิกาจากแกลบ และการเปลี่ยนไปเป็นซีโอไลต์ ZSM-12	
2.1 บทนำ.....	6
2.2 วิธีการทดลอง.....	7
2.2.1 วัสดุและสารเคมี.....	7
2.2.2 การเตรียมซิลิกาจากแกลบ	7
2.2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา.....	7
2.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะซีโอไลต์บีตา.....	7
2.4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	8
2.4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD.....	8
2.4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างซีโอไลต์บีตาด้วยเทคนิคการดูดซับแอมโมเนีย	12
2.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13.....	14
2.5 สรุปผลการทดลอง.....	17
2.6 เอกสารอ้างอิง.....	17

บทที่ 3	การเติมไฮโดรเจนในโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมแพลตินัม-แพลลาเดียมบนตัวรองรับซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ	
3.1	บทนำ	19
3.2	วิธีการทดลอง	22
3.2.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	22
3.2.2	เทคนิคการวิเคราะห์	22
3.2.3	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอิน	23
3.3	ผลการทดลองและการอภิปราย	24
3.3.1	ผลการวิเคราะห์ตัวรองรับ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA	24
3.3.2	พื้นที่ผิว BET ของ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA	25
3.3.3	การวิเคราะห์ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD	25
3.3.4	ผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของปฏิกิริยา	27
3.4	สรุปผลการทดลอง	30
3.5	เอกสารอ้างอิง	30
บทที่ 4	ปฏิกิริยาไพโรเพนไฮโดรจิโนลิซิส บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ แพลตินัม-โคบอลต์บนตัวรองรับซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์จากซีโอไลต์บีตา	
4.1	บทนำ.....	33
4.2	การทดลอง.....	35
4.2.1	การสังเคราะห์ตัวรองรับซีโอไลต์บีตาในรูปแบบโปรตอน.....	35
4.2.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์ลักษณะ.....	35
4.2.3	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา.....	36
4.3	ผลการทดลองและการอภิปราย.....	37
4.3.1	ผลการวิเคราะห์ลักษณะตัวรองรับ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA.....	37
4.3.2	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไพโรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว.....	39
4.3.2.1	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไพโรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HBEA.....	40
4.3.2.2	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไพโรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/HBEA.....	40

4.3.3 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoPt/HBEA.....	44
4.3.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA.....	49
4.3.5 เปรียบเทียบค่าการแปลงผันของโพรเพนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 5Co-1Pt/HBEA ที่เตรียมโดยการทำให้อุณหภูมิกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA.....	49
4.3.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5Co-1Pt/HBEA.....	51
4.4 สรุปผลการทดลอง.....	52
4.5 เอกสารอ้างอิง.....	52
บทที่ 5 สรุป	54
ประวัติผู้วิจัย	55

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	ค่าความเป็นผลึกสัมพัทธ์ ของซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20	10
ตารางที่ 2.2	พื้นที่ของพิคที่ใหญ่ที่สุดของซีโอไลต์ ZSM-12 กับซีโอไลต์บีตา	12
ตารางที่ 2.3	การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของซีโอไลต์บีตา ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 เมื่อมีการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย และความเป็นกรด	14
ตาราง 3.1	ค่าพื้นที่ผิวและความเป็นกรดของซีโอไลต์ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA	26
ตารางที่ 4.1	พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนของ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA	40

สารบัญญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1	สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 9
รูปที่ 2.2	สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13, 50, 100 และ 200 11
รูปที่ 2.3	พล็อตระหว่างอัตราส่วนของพื้นที่พิคที่ใหญ่ที่สุดของซีโอไลต์ ZSM-12 และซีโอไลต์บีตา (Z/B) กับอัตราส่วน Si/Al ของเจล 12
รูปที่ 2.4	การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของซีโอไลต์บีตาที่มีค่า Si/Al ของเจลตั้งต้นเท่ากับ 8 ระหว่างการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย 14
รูปที่ 2.5	ภาพถ่าย NaBEA ที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 จากกล้อง SEM (a) ที่กำลังขยาย 3,500 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (c) ตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 200 15
รูปที่ 2.6	การกระจายของขนาดอนุภาคของ NaBEA ที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 16
รูปที่ 2.7	ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ของซีโอไลต์บีตา ที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 17
รูปที่ 3.1	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ HBEA ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HBEA, Pd/HBEA และ PtPd/HBEA 25
รูปที่ 3.2	กราฟการคายแอมโมเนียจากเทคนิค NH ₃ -TPD ของ HBEA, 3Pt3Pd/HBEA และ 3Pt/HBEA 26
รูปที่ 3.3	รูปที่ 3.3 ค่าการแปลงผันของโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt3Pd/HBEA, 3Pt/HBEA และ 3Pd/HBEA เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ 28
รูปที่ 3.4	(a) การแปลงผันของโทลูอิน บน 3Pt3Pd/HBEA ที่อุณหภูมิ 100 และ 200°C ที่ทดสอบนาน 5 ชั่วโมง 29
รูปที่ 3.5	การเลือกเกิดเมทิลไซโคลเฮกเซนบน 3Pt3Pd/HBEA ที่อุณหภูมิ 100 และ 200°C ที่ทดสอบนาน 5 ชั่วโมง 30
รูปที่ 4.1	เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา 36
รูปที่ 4.2	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ 1Pt/HBEA, 5Co/HBEA, 10Co/HBEA และ 15Co/HBEA 37

รูปที่ 4.3

สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ 1Pt5Co/HBEA, 1Pt10Co/HBEA
และ 1Pt15Co/HBEA

38

	หน้า
รูปที่ 4.4	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สใน โตรเจนของ HBEA 39
รูปที่ 4.5	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพน และ (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 1Pt/HBEA 41
รูปที่ 4.6	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพนในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co/HBEA (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co/HBEA 42
รูปที่ 4.7	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพนในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 10Co/HBEA (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 10Co/HBEA 43
รูปที่ 4.8	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพนในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 15Co/HBEA (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 15Co/HBEA 44
รูปที่ 4.9	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพนและ (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co-1Pt/HBEA 45
รูปที่ 4.10	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพน และ (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพน ไฮโดรจิโนลิซิส บน 10Co-1Pt/HBEA 46
รูปที่ 4.11	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพน และ (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 15Co-1Pt/HBEA 47
รูปที่ 4.12	เปรียบเทียบค่าการแปลงผันในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co-1Pt/HBEA, 10Co-1Pt/HBEA และ 15Co-1Pt/HBEA 48
รูปที่ 4.13	(a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพน และ (b) ผลิตกัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน ตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA 50
รูปที่ 4.14	เปรียบเทียบค่าแปลงผันของ โพรเพนระหว่าง 5Co-1Pt/HBEA และของผสม ระหว่าง 5Co/HBEA และ 1Pt/HBEA 51
รูปที่ 4.15	ค่าการแปลงผันของ โพรเพนและการเลือกเกิดผลิตกัณฑ์ของ 5Co-1Pt/HBEA ที่ 440 °C 52

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้นำซีลิกาที่ผลิตได้จากแกลบข้าวมาเป็นแหล่งซิลิกาการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา (zeolite beta หรือ BEA) เพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะทรานซิชันผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียมและโคบอลต์ เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

เนื่องจากประเทศไทยมีการปลูกข้าวเป็นเกษตรกรรมหลักที่สำคัญที่สุดอย่างหนึ่ง ในแต่ละปีจึงมีแกลบที่ได้จากการผลิตข้าวเป็นจำนวนมาก การนำแกลบมาใช้ประโยชน์ถือว่าเป็นการเพิ่มมูลค่าของแกลบและเพิ่มแนวทางในการใช้ประโยชน์ แกลบประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประมาณ 60 – 70 เปอร์เซ็นต์ ซิลิกาประมาณ 20 – 30 เปอร์เซ็นต์ และ โลหะอื่น ๆ อีกเล็กน้อย เช่น แคลเซียม เหล็ก แมกนีเซียม เมื่อนำแกลบมาเผาเพื่อกำจัดองค์ประกอบอินทรีย์และเพิ่มความบริสุทธิ์ โดยการแช่ในกรดเพื่อกำจัดสิ่งเจือปน จะได้ซีลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ (Yalcin และ Sevinc, 2001) ซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป เช่น การใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ปัจจุบันมีผู้สนใจนำเอาซีลิกาจากแกลบมาใช้ประโยชน์เพิ่มขึ้น จะเห็นได้จากงานวิจัยจากประเทศที่มีการผลิตข้าว เช่น ไต้หวัน เกาหลี บราซิล โดยมีการนำเอาซีลิกาแกลบมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงสำหรับโลหะ เช่น ทองแดง หรือ นิกเกิล (Wang และคณะ, 2003, Tseh และ Chang, 2000) เป็นแหล่งของซิลิกาความบริสุทธิ์สูง เพื่อเป็นส่วนผสมของเซรามิกส์หรือคอนกรีตเพื่อเพิ่มคุณภาพของวัสดุ (Della และคณะ, 2002) นอกจากนี้ซีลิกาแกลบยังเป็นแหล่งซีลิกาที่ดีซึ่งสามารถนำไปใช้ในการผลิตซีโอไลต์ได้ ตัวอย่างเช่นการผลิต ZSM-48 โดยนักวิจัยชาวไต้หวัน (Wang และคณะ, 1998) และนักวิจัยชาวไทย (Chareonpanich และคณะ, 2004)

ซีโอไลต์ที่ต้องการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้คือซีโอไลต์บีตา ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่มีซีลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก มีสูตรทั่วไปคือ $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ โดย $n < 7$ มีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง เช่น มีโพรงขนาดใหญ่ (ประมาณ $6.4 \times 7.6 \text{ \AA}$) (Baerlocher และ McCusker) มีความเป็นกรด ทำให้เหมาะกับการใช้กับปฏิกิริยาที่มีกรดเป็นตัวเร่ง เช่น ปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ แครกกิง (cracking) ไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) ดีแวกซิง (dewaxing) และ ดีอัลคิลเลชัน (dealkylation) เนื่องจากซีโอไลต์บีตาสามารถมีอัตราส่วน Si/Al ได้หลายค่า จึงสามารถแปรค่าความเป็นกรดได้ตามต้องการ โดยการแปรปริมาณซีลิกาและอะลูมินาในระหว่างการสังเคราะห์ อัตราส่วน Si/Al ที่พบทั่วไปมีค่ามากกว่า 12 ซึ่งเมื่อไม่นานมานี้มีรายงานว่า

สามารถเพิ่มจำนวนอะตอม AI ในหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์บีตาได้ถึง 8 อะตอม จากจำนวนที่เป็นไปได้ทั้งหมด 9 อะตอม (Vaudry และคณะ, 1997) นอกจากนี้ซีโอไลต์บีตามีเสถียรภาพสูง โครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านความร้อน จากสมบัติดังกล่าวจึงมีการศึกษาเกี่ยวกับซีโอไลต์บีตามากพอสมควร ทั้งการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงหรือการนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับโลหะแทรนซิชัน

งานวิจัยนี้จะนำซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์ได้ มาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแทรนซิชันผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียม หรือโคบอลต์ โดยเทคนิคการทำให้เอบซุ่ม โดยจะแปรค่าอัตราส่วน Si/Al ของซีโอไลต์ในระหว่างการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาใช้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เปรียบเทียบกับการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเพียงชนิดเดียว เพื่ออธิบายสมบัติของการเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปเมื่อผสมโลหะสองชนิดเข้าด้วยกัน

ผู้วิจัยคาดหวังว่าการศึกษาดังกล่าว จะนำไปสู่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี และส่งเสริมการแปรรูปแกลบ เพื่อเป็นแหล่งซัลฟิดสำหรับการผลิตซีโอไลต์ ซึ่งจะเป็นการเพิ่มมูลค่าของแกลบด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.1.1 เพื่อสังเคราะห์ของซีโอไลต์บีตา ที่ใช้ซัลฟิดจากแกลบ และผลของปัจจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างการสังเคราะห์

1.1.2 เพื่อวิเคราะห์ลักษณะและศึกษาสมบัติของซีโอไลต์บีตาที่เตรียมได้

1.1.3 เพื่อนำซีโอไลต์บีตาที่ได้มาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแทรนซิชันผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียม และระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์ โดยใช้เทคนิคทำให้เอบซุ่ม

1.1.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.1.5 เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และศึกษาผลของสภาวะที่เกี่ยวข้องต่อการเร่งปฏิกิริยา

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการวิจัยพื้นฐาน ที่เพิ่มองค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม การวิเคราะห์สมบัติเชิงกายภาพและเคมีของวัสดุทั้งสอง รวมทั้งการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จะเป็นพื้นฐานไปสู่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น อาจนำไปสู่การประยุกต์จริงในระดับอุตสาหกรรม และเป็นรากฐานการวิจัยด้านการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ในสาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และได้ผลิตบุคลากรที่มี

ประสบการณ์การวิจัยที่มีความเชี่ยวชาญเกี่ยวกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ลักษณะซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

1.4 ทฤษฎีหรือกรอบแนวคิด

มีการศึกษาและตีพิมพ์วิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาแล้วในต่างประเทศโดยการนำเจลของ ซิลิกาและเจลของอะลูมินามาผสมกัน แล้วนำไปตกผลึกโดยการให้ความร้อน (Cambor และ Pérez-Pariente, 1991) แต่ยังไม่มียางานการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาโดยใช้ซิลิกาจากแกลบ งานวิจัยนี้จึงได้นำซิลิกาจากแกลบมาใช้ประโยชน์ โดยวิธีการสังเคราะห์ได้ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง

โดยทั่วไปการบรรจุโลหะแทรนซิชันลงบนซีโอไลต์ ทำได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออน โดยการนำซีโอไลต์ไปแช่ในสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการ แล้วให้ไอออนของโลหะนั้นแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกที่อยู่ในซีโอไลต์ แต่วิธีนี้จะใช้เวลาค่อนข้างนานเพื่อให้การแลกเปลี่ยนเกิดสมบูรณ์ ให้ได้ปริมาณไอออนโลหะที่ต้องการ ดังนั้นในโครงการ วิจัยนี้จะใช้วิธีการทำให้เอบซุ่ม (impregnation) โดยนำสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาหยดลงบนตัวรองรับ แล้วนำไปทำให้แห้งเพื่อกำจัดตัวทำละลาย ก่อนนำไปแคลไซน์ ซึ่งเป็นการให้ความร้อนเพื่อให้เกลือสลายตัว ทำให้ได้ออกไซด์ของโลหะบนตัวรองรับ

สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้สามารถศึกษาได้โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยการดูดซับแก๊ส โดยสิ่งสำคัญที่ต้องการศึกษาคือปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ และการเปลี่ยนแปลงของความเป็นกรดเมื่อมีการเพิ่มโลหะบนซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์บีตามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาบางอย่างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Föttinger และคณะ, 2003) เมื่อใส่ไอออนบวกของโลหะแทรนซิชันเข้าไป จะทำให้มีส่วนที่เร่งปฏิกิริยาได้ 2 ส่วน เรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบฟังก์ชัน (bifunction) ซึ่งจะทำงานได้ดีถ้าเลือกปฏิกิริยาที่ให้องค์ประกอบทั้งสองส่วนเสริมกันได้ ปฏิกิริยาที่โลหะซีโอไลต์บีตาสามารถเร่งได้ มีหลายอย่าง เช่น ไอโซเมอไรเซชันของอัลเคนโดยใช้ Pt/BEA (Kinger และคณะ, 2002) ปฏิกิริยาการลดไนโตรออกไซด์ (N_2O) ด้วยแอมโมเนีย โดยใช้ Fe/BEA (Delahay และคณะ, 2001) การลดแก๊สไนตริก ออกไซด์ (NO) ด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้ Cu/BEA และ Co/BEA (Tabata และคณะ, 1998) ปฏิกิริยาแครกกิงของอัลเคน โดยใช้ Pt-Pd/BEA

ปัจจุบันมีการตื่นตัวในการนำเอาโลหะผสมมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เพราะโลหะสองตัวสามารถเสริมการเร่งปฏิกิริยาของกันและกันได้ โดยการผสมมักจะเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการดีขึ้น แม้ว่าความเข้าใจต่อผลของโลหะหลังจากผสมกันยังไม่กระจ่างนักก็ตาม งานวิจัยนี้ต้องการนำโลหะผสมมาใส่บนซีโอไลต์บีตาระหว่างแคลทินัม กับ

แพพลาเดียม หรือโคบอลต์ เนื่องจากโลหะเหล่านี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี สำหรับปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่ยังไม่มีความรู้ใดศึกษาผลของการใช้โลหะผสมดังกล่าว

วัตถุประสงค์อีกอย่างของงานวิจัยนี้ คือการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่มีสารตั้งต้นเป็นแก๊ส และศึกษาการดูดซับของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกี่ยวข้อง เพื่อให้ทราบธรรมชาติและความแข็งแรงของการดูดซับ ซึ่งอาจช่วยอธิบายการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ หากตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณภาพดี โดยศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ที่อาจมีผลกับประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา เช่น ความเป็นกรดของซีโอไลต์บีตา อัตราส่วนระหว่างโลหะผสม อุณหภูมิ และอัตราการไหลของแก๊ส เป็นต้น

1.5 เอกสารอ้างอิง

- Baerlocher, Ch. and McCusker, L.B., Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Cambor, M. A. and Pérez-Pariente, J. (1991). Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions, *Zeolites* 11: 202-210.
- Delahay, G., Mauvezin, M. and Kieger, S. (2001). Selective catalytic reduction of nitrous oxide by ammonia on iron zeolite beta catalysts in an oxygen rich atmosphere: effect of iron contents, *J. Catal.*, 202: 156-162.
- Della, P. V., Kuhn, I. and Hotza, D. (2002). Rice husk ash as an alternate source for active silica production, *Mater. Lett.*, 57: 818-821.
- Föttinger, K., Kinger, G. and Vinek, H. (2003). 1-Pentene isomerization over FER and BEA; *Appl. Catal. A-Gen.*, 249: 205-212.
- Kinger, G., Lugstein, A., Swagera, R., Ebel, M., Jentys, A. and Vinek, H. (2000). Comparison of impregnation, liquid- and solid- state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMF, HMOR and HBEA, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 39: 307-317.
- Kinger, G., Majda, D. and Vinek, H. (2002). n-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials, *Appl. Catal. A-Gen.*, 225: 301-312.
- Tabata, T., Ohtsuka, H., Sabatino, L. M. F. and Bellussi, G. (1998). Selective catalytic reduction of NOx by propane on Co-loaded zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 21: 517-524.
- Tseh, M.-T. and Chang, F.-W. (2000). Characterization of rice husk ash-supported nickel catalysts prepared by catalysts ion exchange, *Appl. Catal. A-Gen.*, 203: 15-22.

- Vaudry, F., Di Renzo, F., Espiau, P. and Fajula, F. (1997). Aluminium-rich zeolite beta, **Zeolites**, 19: 253-258.
- Wang, H. P., Kuo, Y.-K. and Lee, K.-C. (2003). Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, **Appl. Catal. A-Gen.**, 8517: 1-12.
- Wang, H. P., Lin, K. S., Huang, Y. J., Li, M. C. and Tsaur, L. K. (1998). Synthesis of ZSM-48 from rice husk ash, **J. Hazard. Mater.**, 58: 147-152.
- Yalcin, N. and Sevinc, Y. (2001). Studies of silica obtained from rice husk, **Ceram. Int.**, 27: 219-224.

บทที่ 2

การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาโดยใช้ซิลิกาจากแกลบ และการเปลี่ยนไปเป็นซีโอไลต์ ZSM-12

2.1 บทนำ

แกลบข้าวประกอบด้วยองค์ประกอบอินทรีย์ประมาณ 75 – 80 % และองค์ประกอบอนินทรีย์ประมาณ 20 – 25 % (Kurama และ Kurama, 2008) หากเผาแกลบเพื่อกำจัดองค์ประกอบอินทรีย์ จะได้เถ้าซึ่งมีซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 90% เป็นองค์ประกอบหลัก การเพิ่มความบริสุทธิ์ของซิลิกาจากแกลบทำได้โดยการชะละลายด้วยกรด เพื่อกำจัดสารอนินทรีย์อื่น ๆ ที่ปนอยู่ เช่นออกไซด์ของแคลเซียมหรืออลูมิเนียม ก่อนนำไปเผาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ (Kurama และ Kurama, 2008, Khemthong และคณะ, 2007) ซิลิกาจากแกลบใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุที่มีความพรุนได้มากมาย เช่น MCM-41 (Grisdanurak และคณะ, 2003) ซีโอไลต์ zeolite LSX (Khemthong และคณะ, 2007) ซีโอไลต์วาย (Khemthong และคณะ, 2008) หรือซีโอไลต์ ZSM-5 (Vempati และคณะ, 2006, Mohamed และคณะ, 2008) ในบทนี้จะนำเสนอการใช้ซิลิกาจากแกลบเพื่อเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา ในรูปของไอออนโซเดียม (NaBEA)

สูตรทั่วไปของ NaBEA คือ $\text{Na}_n\{\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}\}$ โดย $n < 7$ วัสดุนี้มีลักษณะรูพรุนที่เป็นแบบสามมิติ โดยมีขนาดโพรงจัดว่าเป็นขนาดใหญ่คือ เท่ากับ $0.76 \times 0.64 \text{ nm}$ (Meier และ Olson, 1996) NaBEA สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้จากซิลิกาแหล่งต่าง ๆ ร่วมกับการใช้เทมเพลตอินทรีย์ (Kim และคณะ, 2004) ประโยชน์ของซีโอไลต์บีตาคือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงสารอินทรีย์ เนื่องจากมันมีเสถียรภาพเชิงเคมีและเชิงความร้อน มีความสามารถในการเลือกรูปร่างและขนาดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เนื่องจากขนาดโพรงที่มีความเฉพาะเจาะจง และมีความเป็นกรด ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวรองรับสำหรับโลหะ เพราะช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาให้กับโลหะ การเปลี่ยนสมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์ทำได้โดยการเปลี่ยนอัตราส่วน Si/Al

ผลการวิจัยในบทนี้จะเสนอการสังเคราะห์ NaBEA โดยใช้ซิลิกาอสังขฐานที่เตรียมจากแกลบและเทมเพลตอินทรีย์ เททระเอทิลแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (tetraethylammonium hydroxide หรือ TEAOH) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้อัตราส่วน Si/Al อยู่ในช่วงระหว่าง 8 ถึง 200 จากนั้นวิเคราะห์ผลึกกันซ์ที่ได้ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (powder X-ray diffraction, XRD) เพื่อยืนยันการเกิดของโครงสร้าง BEA และเปรียบเทียบความเป็นผลึก และขนาดผลึก จากนั้นจะนำ

ตัวอย่างที่เป็นเฟส BEA บริสุทธิ์ที่มีความเป็นผลึกสูงที่สุดไปวิเคราะห์ต่อด้วยการหาพื้นที่ผิว หาความเป็นกรดด้วยการดูดซับแอมโมเนีย และวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) และหาการกระจายของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ (laser diffraction particle size analyzer, DPSA)

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 วัสดุและสารเคมี

แคลบซิว นำมาจากโรงสีท้องถิ่นในจังหวัดลำปาง สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาจากแคลบ และการสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก 37% (HCl) ซื้อมาจากบริษัท Carlo Erba TEAOH (40 wt%) ซื้อมาจากบริษัท Alfa โขเดียมคลอไรด์ (NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ซื้อมาจากบริษัท Ajax Fine Chem โขเดียมไฮดรอกไซด์ 98% (NaOH) ซื้อมาจากบริษัท Prolabo และโซเดียมอลูมิเนต 55-56 wt% (NaAlO_2) ซื้อมาจากบริษัท Riedel-de Haen

2.2.2 การเตรียมซิลิกาจากแคลบ

ซิลิกาจากแคลบที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 98% เตรียมโดยวิธีที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง (Khemthong และคณะ, 2007) โดยการรีฟลักซ์แคลบในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 โมลาร์ นาน 6 ชั่วโมง ล้างจนน้ำที่ใช้ล้างเป็นกลาง แล้วนำมาแคลไซน์ที่ 550°C ซิลิกาที่ได้มีเฟสเป็นออสถูวาน

2.2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา

ซีโอไลต์บีตาในรูปไอออนโซเดียม (NaBEA) สังเคราะห์ได้ตามวิธีที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง (Cambor และคณะ, 1998) โดยใช้อัตราส่วน Si/Al ของเจลที่ใช้เตรียม ตั้งแต่ 8 ถึง 200 โดยใช้ TEAOH เป็นเทมเพลตเพื่อช่วยในการก่อตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ การสังเคราะห์เริ่มจากการนำซิลิกาจากแคลบมาละลายในสารละลาย NaOH แล้วจึงเติม TEAOH ลงไป จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมอลูมิเนตที่จะให้อัตราส่วน Si/Al ตามที่ต้องการ แล้วนำไปคน 4 ชั่วโมง จากนั้นนำเจลที่ได้ไปตกผลึกในอโตเคลฟที่ 135°C เป็นเวลา 3 วัน จากนั้นทำให้เย็นในน้ำเย็นแล้วแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการเซนตริฟิวก์ ล้างด้วยน้ำ และอบที่ 100°C นาน 24 ชั่วโมง ขั้นสุดท้ายคือการกำจัดเทมเพลตออกด้วยความร้อน โดยการแคลไซน์ที่ 550°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำวัสดุที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วย XRD เครื่องยี่ห้อ Bruker รุ่น AXS Diffractometer D5005

2.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะซีโอไลต์บีตา

นำตัวอย่างหลังจากการกำจัดเทมเพลตแล้ว มาวิเคราะห์ด้วย XRD โดยใช้รังสี $\text{Cu-K}\alpha$ (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.54 \AA) โดยทำการสแกนค่า 2θ ตั้งแต่ 3 ถึง 50 องศา ค่าความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของตัวอย่างที่เป็นเฟสซีโอไลต์บีตาบริสุทธิ์ หากจากการเปรียบเทียบพื้นที่ของพีค XRD หลัก 2 พีค

(Tangkawanit และ Rangsiwatananon, 2004) โดยให้ตัวอย่างที่มีพื้นที่ผิวดังกล่าวมีค่าความเป็นผลึกสัมพัทธ์ 100%

การหาปริมาณการดูดซับแอมโมเนียเพื่อหาความเป็นกรดของ NaBEA ใช้เครื่อง TGA ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA 409PC เป็นการติดตามการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยการวัดน้ำหนักแบบละเอียดระดับไมโครกรัมเมื่อมีการดูดซับหรือการคายแก๊ส ก่อนการศึกษาจะให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่ 300°C โดยให้แก๊สไนโตรเจนไหลผ่านเพื่อกำจัดสารที่อาจดูดซับอยู่ จากนั้นทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วให้แอมโมเนีย 20% ในไนโตรเจน ไหลผ่าน ด้วยอัตราการไหล 40 mL/min เพื่อให้เกิดการดูดซับจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ แล้วไล่ส่วนที่เป็นการดูดซับแบบกายภาพออกด้วยไนโตรเจนจนกระทั่งน้ำหนักคงที่อีกครั้งหนึ่ง น้ำหนักแอมโมเนียที่เหลือคือส่วนที่ถูกดูดซับแบบเคมี ซึ่งจะนำมาใช้ในการคำนวณหาความเป็นกรดในหน่วยมิลลิโมลของแอมโมเนียต่อกรัมของวัสดุ (mmol/g)

สถานฐานวิทยาของซีโอไลต์บีตาที่มีความเป็นผลึกสูงที่สุด ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 และการกระจายของขนาดอนุภาค จากการกระเจิงของแสงเลเซอร์ ศึกษาด้วยเครื่อง DPSA ยี่ห้อ Malvern Instruments รุ่น Mastersizer 2000

ไอโซเทอรั่มการดูดซับแก๊สไนโตรเจน วัดด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2010 ก่อนการวัดตัวอย่างจะกำจัดแก๊สจากตัวอย่างออกที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พื้นที่ผิวด้วยวิธี BET หาจากการดูดซับไนโตรเจนในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.01 - 0.3

2.4 ผลการทดลองและการอภิปราย

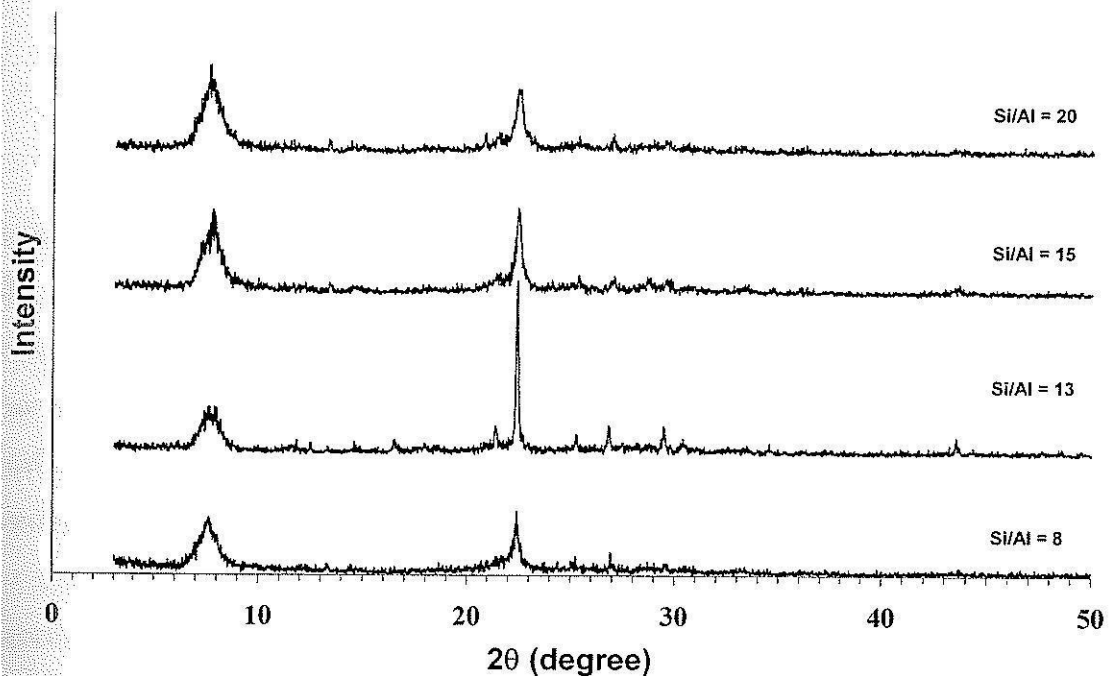
2.4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD

หลังการแคลไซน์ ได้วิเคราะห์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 8 ถึง 20 ด้วยเครื่อง XRD สเตปตรัมของผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 ที่แสดงในรูปที่ 2.1 แสดงพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์บีตาเท่านั้น โดยมีพีคใหญ่ 2 พีค ที่ 7.8 และ 22.4 องศา และพีคอื่น ๆ โดยพีคเหล่านี้เหมือนกับพีคของซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์โดยใช้แหล่งซิลิกาเชิงการค้า และสเตปตรัมที่สร้างขึ้นด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Wittayakun และคณะ, 2004) เมื่อนำพื้นที่ของพีคใหญ่ที่สุด 2 พีค มาเปรียบเทียบ พบว่าตัวอย่างที่มีค่าความเป็นผลึกสูงที่สุดคือตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 เพื่อความสะดวกจึงกำหนดตัวอย่างนี้ให้มีความเป็นผลึกสัมพัทธ์เท่ากับ 100 จะเห็นว่าค่าความเป็นผลึกสัมพัทธ์จะลดลงเมื่อค่าอัตราส่วน Si/Al เพิ่มขึ้น ค่าความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ซึ่งข้อมูลในตารางสอดคล้องกับผลจาก XRD กล่าวคือตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 มีพีคที่ใหญ่ที่สุด จึงมีความเป็นผลึกสูงที่สุด

นอกจากนี้ ตารางที่ 2.1 ยังแสดงขนาดของผลึกของซีโอไลต์บีตา ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 ซึ่งคำนวณได้จากสมการของเชอเรอร์ (Sherrer's equation) ดังสมการที่ 2.1

$$t = K\lambda / (B \cos\theta) \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

เมื่อค่า t คือขนาดของผลึกโดยเฉลี่ย ค่า K คือค่าคงที่ของเชอเรอร์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.9 ค่า λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และค่า B คือความกว้างของพีคที่มุม จากข้อมูลในตารางที่ 2.1 จะเห็นว่าขนาดของผลึกจะลดลงเมื่อค่าอัตราส่วน Si/Al มีค่ามากขึ้น



รูปที่ 2.1 สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20

XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 50 ถึง 200 แสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ตัวอย่างเหล่านี้แสดงพีคที่เป็นของซีโอไลต์บีตาผสมกับซีโอไลต์ชนิดอื่น คือ ZSM-12 (Treacy และ Higgins, 2001; Gopal และคณะ, 2001; Wei และ Smirniotis, 2006) โดยการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้คือการแยกออกของพีคที่ 7.5 องศา และการค่อย ๆ ลดลงของพีคที่ 22.4 องศา พร้อมกับการเกิดพีคใหม่ที่ ประมาณ 21 องศา การเปลี่ยนเฟสของซีโอไลต์ BEA ไปเป็น ZSM-12 ชัดเจนมากขึ้นเมื่อค่าอัตราส่วน Si/Al มีค่ามากขึ้น การเปลี่ยนเฟสแบบนี้มีผู้รายงานไว้ในการศึกษาของซีโอไลต์ ZSM-12 โดยใช้อัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 25 และ 30 แล้วทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 160°C (Gopal และคณะ, 2001) นอกจากนี้ยังมีพีคอื่น ๆ ที่ยังไม่ทราบว่าเป็นพีคของวัสดุที่มุมในช่วง 14 – 16 องศา

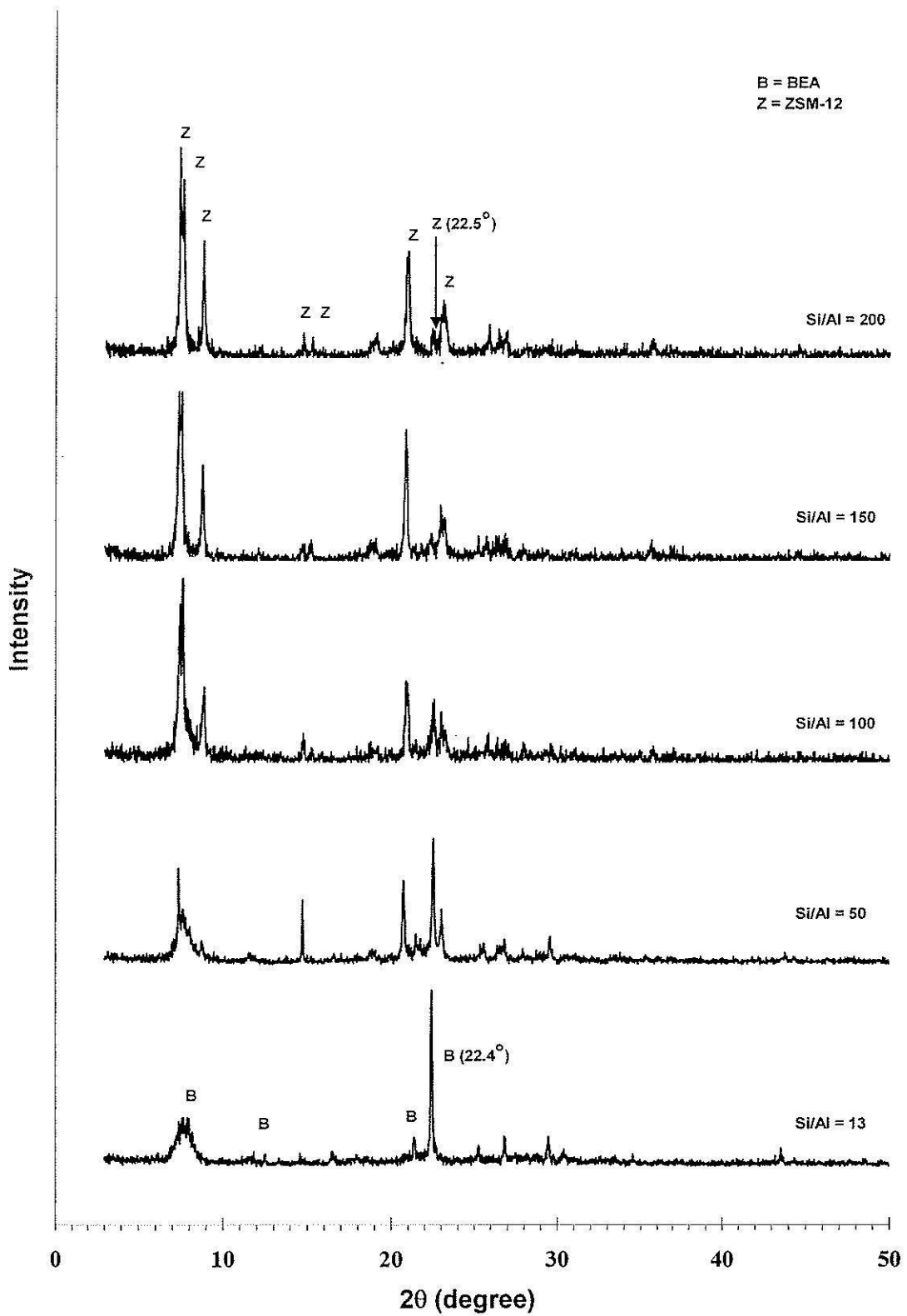
ตารางที่ 2.1 ค่าความเป็นผลึกสัมพัทธ์ ของซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20

อัตราส่วน Si/Al	พื้นที่ผิวรวม	ค่าความเป็นผลึก (%)	ขนาดผลึก (nm)
8	276.6	83	86
13	346.4	100	189
15	306.7	90	71
20	320.5	93	64

รูปที่ 2.2 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนเฟสจาก BEA ไปเป็น ZSM-12 อย่างชัดเจน เมื่อเทียบกับสเปกตรัมของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 จะเห็นว่าเมื่อค่าอัตราส่วน Si/Al เพิ่มขึ้นเป็น 50 พีคหลักของซีโอไลต์บีตาจะลดลง และพีคที่ 7.4 องศา เหมือนจะแยกออกเป็น 2 พีค ตามเอกสารอ้างอิง นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่เป็นลักษณะของซีโอไลต์ ZSM-12 ที่ 14.8, 20.7 และ 22.5 องศา ซึ่งพีคเหล่านี้เป็นพีคของระนาบที่มีค่า hkl เป็น -204 , -113 และ 600 ตามลำดับ แม้ว่าพีคของซีโอไลต์ ZSM-12 ที่ตำแหน่ง 22.5 องศา จะใกล้เคียงกับตำแหน่งพีคของซีโอไลต์บีตามาก แต่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มและการขยับของพีคได้ พีคที่เคยเป็นของซีโอไลต์บีตาที่ 7.4 องศา แยกออกเป็น 3 พีค อย่างชัดเจนในตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 100 โดยแยกออกเป็นพีค ที่ตำแหน่ง 7.5, 7.6 และ 8.9 องศา ซึ่งเป็นพีคของระนาบที่มีค่า hkl เท่ากับ 200 , 003 และ -202 ตามลำดับ

เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนเฟสของซีโอไลต์บีตาไปเป็น ZSM-12 ในตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al ตั้งแต่ 50 ถึง 200 ได้นำพื้นที่พีคที่ใหญ่ที่สุดของซีโอไลต์ทั้งสอง มาหาอัตราส่วนโดยใช้พีคของซีโอไลต์บีตาที่ 22.4 องศา และใช้พีคของ ZSM-12 ที่ 21.0 องศา โดยข้อมูลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.2 จากนั้นนำข้อมูลอัตราส่วนของพีคทั้งสอง มาพล็อตกับอัตราส่วน Si/Al ได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งมีความสัมพันธ์ในลักษณะที่เป็นเส้นตรง ทำให้ยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนเฟสจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วน Si/Al มีค่ามากขึ้น เมื่อลากเส้นกราฟให้มาตัดแกน Y พบว่าอัตราส่วน Si/Al ที่น่าจะให้เฟสของซีโอไลต์บีตาโดยไม่มี ZSM-12 มีค่าน้อยกว่า 35 ลงมา อย่างไรก็ตาม คาดว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยเจลที่มีอัตราส่วน Si/Al ระหว่าง 20-35 น่าจะมีความเป็นผลึกต่ำ

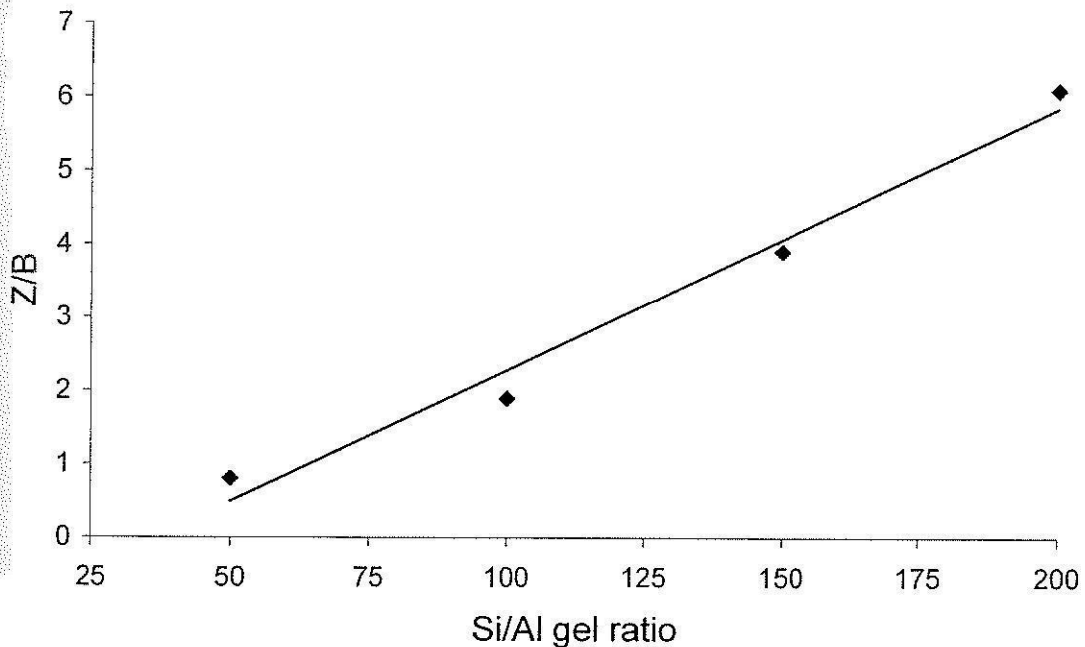
กลไกการเกิดซีโอไลต์เป็นขั้นตอนที่ซับซ้อน เป็นที่ทราบกันว่าชนิดของซีโอไลต์ขึ้นกับอัตราส่วน Si/Al และการเกิดเฟสผสม มักจะเกิดเมื่อสภาวะการทดลองไม่เหมาะสมกับซีโอไลต์ที่ต้องการสังเคราะห์ ทำให้มีลักษณะการก่อผลึกได้หลายแบบมากขึ้น



รูปที่ 2.2 สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13, 50, 100 และ 200

ตารางที่ 2.2 พื้นที่ของพีคที่ใหญ่ที่สุดของซีโอไลต์ ZSM-12 กับซีโอไลต์บีตา

อัตราส่วน Si/Al ของเจล	พื้นที่ของพีคที่มุม 2 θ เท่ากับ	
	21.0° (ZSM-12)	22.4° (BEA)
50	32.7	40.7
100	51.5	27.2
150	60.1	15.4
200	68.1	11.2

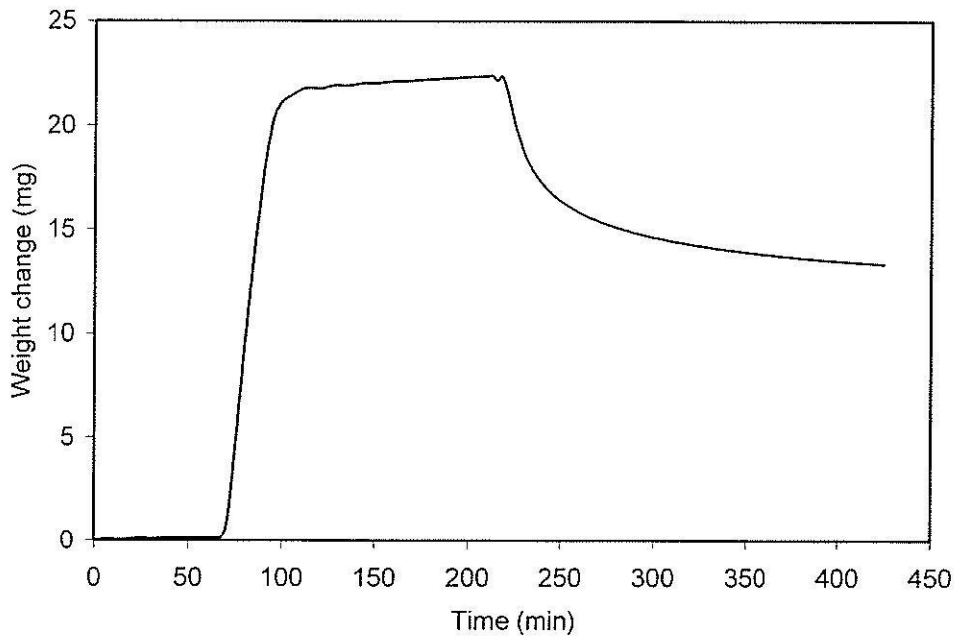


รูปที่ 2.3 พล็อตระหว่างอัตราส่วนของพื้นที่พีคที่ใหญ่ที่สุดของซีโอไลต์ ZSM-12 และซีโอไลต์บีตา (Z/B) กับอัตราส่วน Si/Al ของเจล

2.4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างซีโอไลต์บีตาด้วยเทคนิคการดูดซับแอมโมเนีย

การดูดซับแอมโมเนียของตัวอย่างซีโอไลต์บีตาทุกตัวที่มีค่าอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 มีลักษณะคล้ายกัน ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างที่มีค่า Si/Al เท่ากับ 8 ระหว่างการดูดซับแอมโมเนีย ในตอนเริ่มต้นตัวอย่างในบรรยากาศของไนโตรเจนจะมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักน้อยมาก เมื่อเริ่มปล่อยแก๊สแอมโมเนียเข้าไป น้ำหนักจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากการดูดซับทั้งทางเคมีที่มีความแข็งแรงและทางกายภาพที่ไม่แข็งแรง หลังจากนั้น

น้ำหนักจะเริ่มคงที่ เนื่องจากการดูดซับอิ่มตัว และขั้นตอนสุดท้ายคือปิดแก๊สแอมโมเนีย เหลือเพียงแก๊สไนโตรเจนไหลผ่านตัวอย่าง ในขั้นตอนนี้น้ำหนักของตัวอย่างจะลดลงเนื่องจากแอมโมเนียที่ถูกดูดซับแบบกายภาพจะหลุดออกมาตามการพาของแก๊สไนโตรเจน ผลต่างระหว่างน้ำหนักขั้นสุดท้ายกับน้ำหนักก่อนการดูดซับ คือน้ำหนักแอมโมเนียที่ถูกดูดซับแบบเคมี



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของซีโอไลต์บีตาที่มีค่า Si/Al ของเจลตั้งต้นเท่ากับ 8 ระหว่างการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าน้ำหนักตัวอย่างซีโอไลต์บีตา น้ำหนักระหว่างการดูดซับแอมโมเนีย และความเป็นกรดในหน่วยมิลลิโมลของแอมโมเนียต่อกรัมของซีโอไลต์ ความเป็นกรดของซีโอไลต์ในทุกตัวอย่างอยู่ในช่วง 2.7-3.0 mmol/g ตัวอย่างที่มีความเป็นกรดสูงสุดคือตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 15 แม้ว่าตัวอย่างซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 จะมีความเป็นกรดต่ำกว่าคือ เท่ากับ 2.9 mmol/g แต่มันเป็นตัวอย่างที่มีความเป็นผลึกสูงที่สุด น่าจะมีเสถียรภาพเชิงกลมากที่สุด ดังนั้นจึงถือว่าเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับ โลหะแทรนซิชัน ซึ่งจะกล่าวถึงในบทต่อไป และในส่วนที่เหลือของบทนี้จะกล่าวถึงเฉพาะผลการวิเคราะห์ลักษณะของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13

ตารางที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของซีโอไลต์บีตา ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20 เมื่อมีการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย และความเป็นกรด

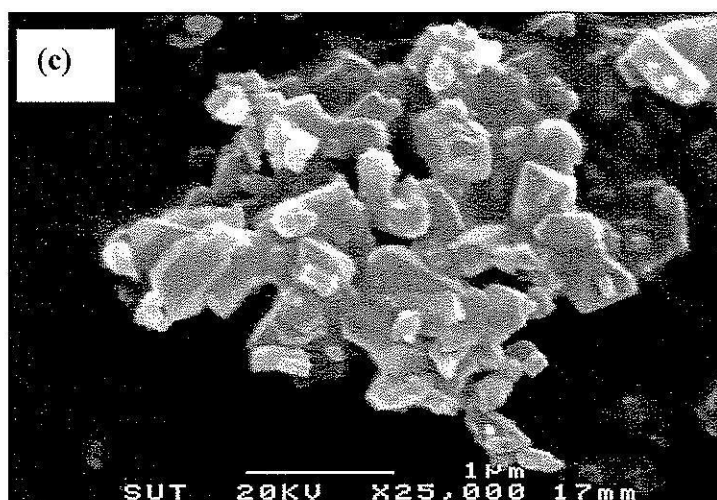
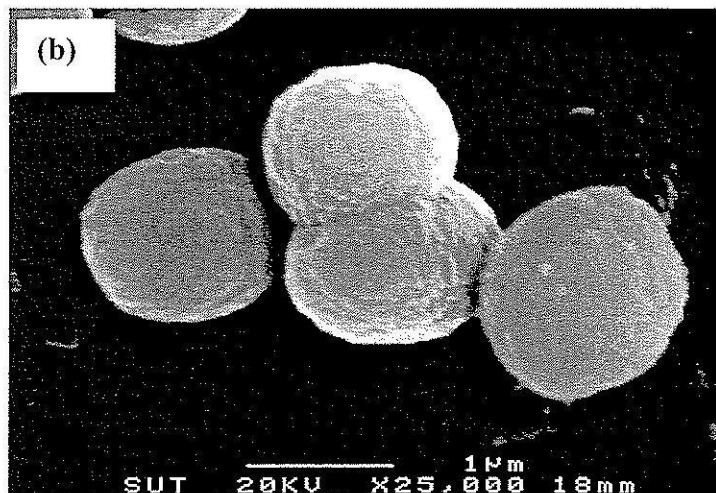
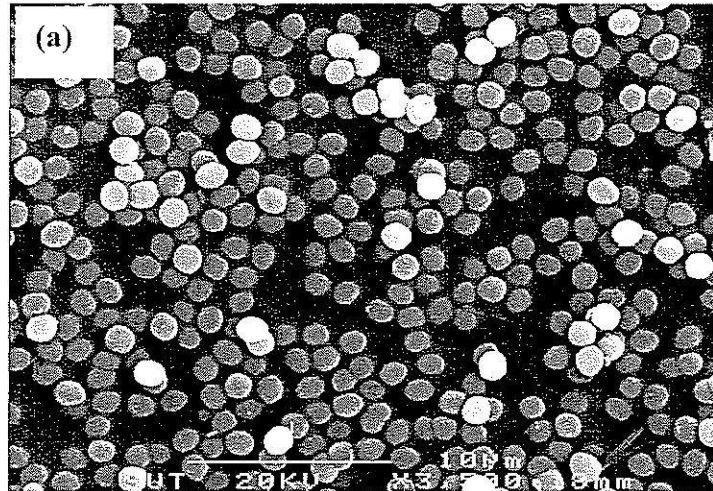
อัตราส่วน Si/Al	น้ำหนัก ตัวอย่าง (mg)	น้ำหนัก NH ₃ จากการดูด ซับแบบกายภาพ (mg)	น้ำหนัก NH ₃ จากการ ดูดซับแบบเคมี (mg)	ความเป็นกรด mmol/g
8	304.06	7.59	13.97	2.7
13	308.97	7.73	15.28	2.9
15	325.27	8.73	16.56	3.0
20	325.43	8.54	15.52	2.8

2.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13

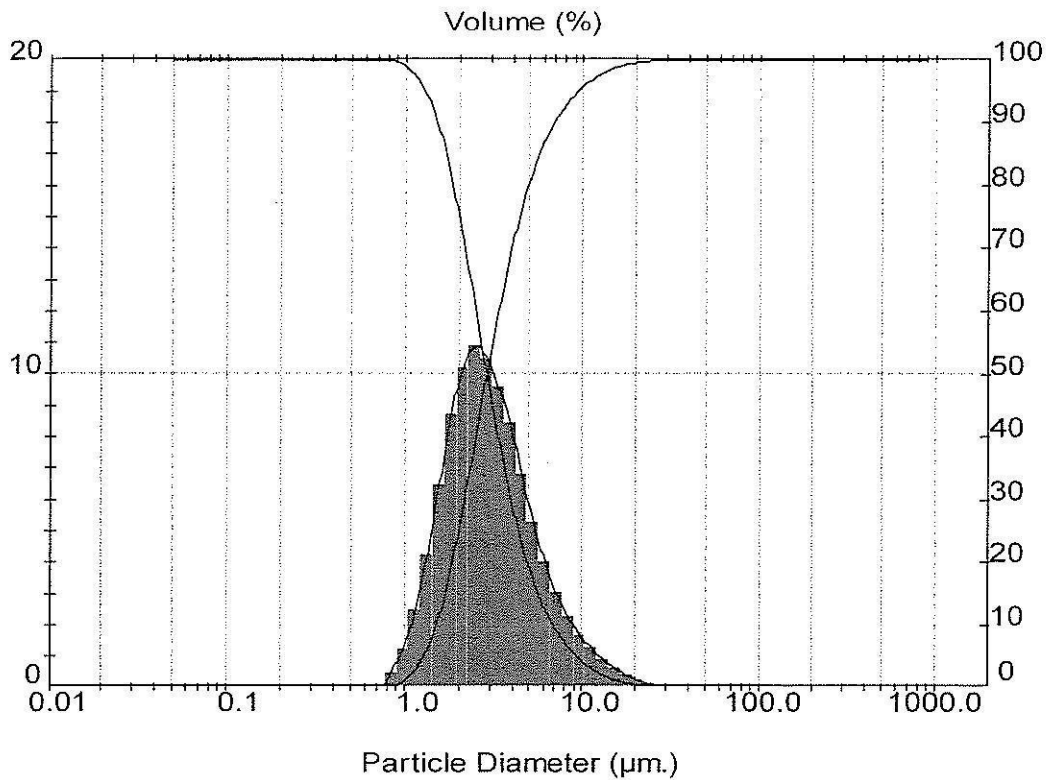
สมบัติทั่วไปอย่างหนึ่งของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ควรมีเฟสเดียวและมีความเป็นผลึกสูง เพื่อจะได้ควบคุมสมบัติทางสัญญาณได้ง่าย ในงานนี้ซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 มีความเป็นผลึกสูงที่สุด จึงน่าสนใจที่จะนำมาใช้ต่อไป ดังนั้นจึงวิเคราะห์ลักษณะต่อด้วยกล้อง SEM หาพื้นที่ผิว BET และวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วย DPSA

รูปที่ 2.5 (a) และ (b) แสดงรูปไมโครกราฟของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 ด้วยกำลังขยาย 3,500 เท่า และ 25,000 เท่า ตามลำดับ จะเห็นว่าอนุภาคของซีโอไลต์บีตามีลักษณะเป็นทรงกลม แต่ละอนุภาคมีขนาดเท่า ๆ กัน คือประมาณ 1.5 μm ขนาดดังกล่าวนี้เหมือนกับขนาดของซีโอไลต์บีตาที่ผู้อื่นได้สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันแต่ใช้ซิลิกาคนละแบบ (Liu และคณะ, 2008) รูปร่างของอนุภาคซีโอไลต์บีตานี้ แตกต่างอย่างสิ้นเชิงกับซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 20 ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นซีโอไลต์ ZSM-12 ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (c) จะเห็นว่ารูปร่างของ ZSM-12 ไม่มีรูปทรงที่แน่นอนของผลึก เพราะเป็นเหมือนการรวมตัวกันของผลึกหลาย ๆ อัน ซึ่งน่าจะเกิดจากผลึกมีเวลาก่อตัวน้อยเกินไป

การกระจายของขนาดอนุภาคของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 วิเคราะห์ด้วย DPSA ผลที่จะแสดงคือเปอร์เซ็นต์ของตัวอย่างที่มีขนาดอนุภาคภายในช่วงขนาดที่กำหนด โดยผลที่ได้คือเปอร์เซ็นต์ที่มีขนาดต่ำกว่าที่กำหนด ข้อมูลจากการวัด ได้ว่ามีเปอร์เซ็นต์เท่ากับ 10, 50, และ 90 ที่มีขนาดต่ำกว่า 1.49, 2.79 และ 6.29 μm ตามลำดับ ความกว้างของการกระจายเท่ากับ 1.72 μm ดังรูปที่ 2.5 ที่แสดงฮิสโตแกรมการกระจายของขนาดอนุภาคในทุกช่วง โดยจะเห็นว่า การกระจายของอนุภาคมีช่วงแคบ แสดงว่าอนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคจาก DPSA มีค่าเฉลี่ยประมาณ 3.52 μm ค่าดังกล่าวใหญ่กว่าค่าที่ได้จาก SEM เพราะว่าการวัด อนุภาคหลาย ๆ อันอาจจะจับตัวกันเป็นกลุ่มใหญ่

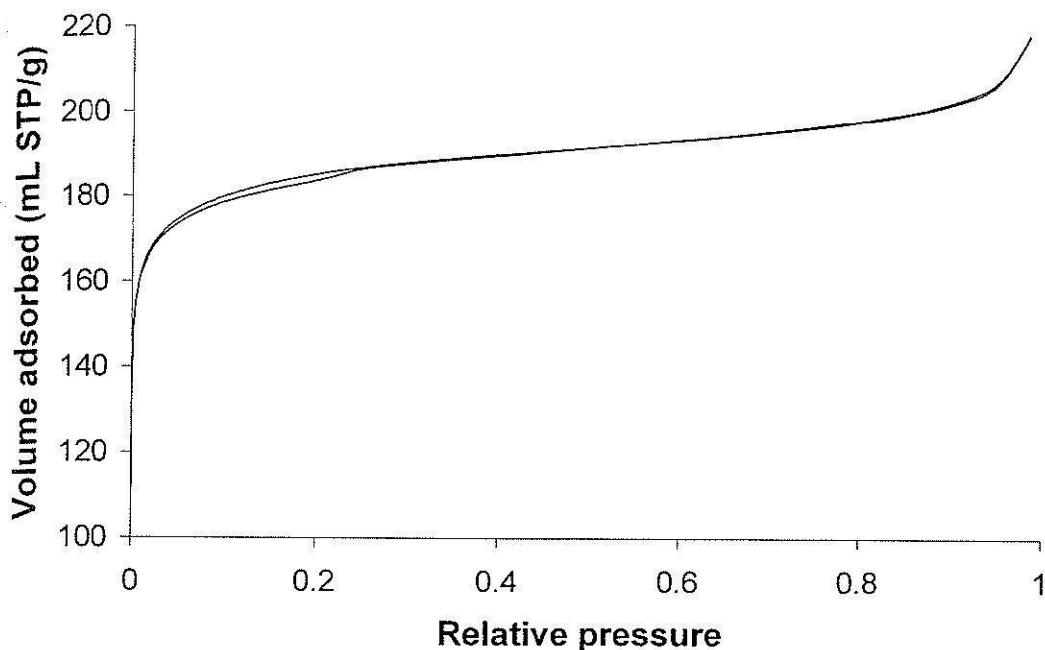


รูปที่ 2.5 ภาพถ่าย NaBEA ที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 จากกล้อง SEM (a) ที่กำลังขยาย 3,500 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (c) ตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 200



รูปที่ 2.6 การกระจายของขนาดอนุภาคของ NaBEA ที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13

ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 แสดงไว้ในรูปที่ 2.7 ไอโซเทิร์มนี้เป็นแบบที่หนึ่ง (Type I) ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของวัสดุไมโครพอร์ (ขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร) เช่นซีโอไลต์ โดยปริมาณการดูดซับไนโตรเจนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเริ่มให้ไนโตรเจนที่ความดันต่ำ เป็นการดูดซับจากผิวหน้าภายนอก จากนั้นปริมาณการดูดซับจะโค้งจนเป็นค่าคงที่ เนื่องจากการดูดซับแบบชั้นเดียว ในช่วงที่มีความดันสูง จะมีการโค้งขึ้นของเส้นกราฟ แสดงว่ามีการดูดซับแบบหลายชั้นเกิดขึ้นเล็กน้อย พื้นที่ผิว BET ของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13 มีค่าเท่ากับ $670 \text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาตรไมโครพอร์มีค่าเท่ากับ $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ และรัศมีเฉลี่ยของรูพรุน เท่ากับ 20.58 \AA



รูปที่ 2.7 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ของซีโอไลต์บีตาที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลเท่ากับ 13

2.5 สรุปผลการทดลอง

ซิลิกาเฟสอสังฐานที่ผลิตได้จากแคลบข้าว สามารถใช้เป็นแหล่งซิลิกาในการผลิตซีโอไลต์ บีตาได้ โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยตกผลึกที่ 135°C เป็นเวลา 3 วัน โดยเจลที่มีอัตราส่วนของ Si/Al ในช่วง 8 - 20 จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีเฉพาะซีโอไลต์บีตาเท่านั้น โดยอัตราส่วนที่ให้ค่าความเป็นผลึกสูงสุดคือ 13 และขนาดของผลึกจะลดลงเมื่ออัตราส่วน Si/Al ของเจลเพิ่มขึ้น ส่วนตัวอย่างที่มีอัตราส่วน Si/Al ของเจลในช่วง 50 - 200 จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นเฟสผสมระหว่าง NaBEA และ ZSM-12 โดยเฟส ZSM-12 จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วน Si/Al ที่มากขึ้น และเกือบเป็นเฟสเดี่ยวที่อัตราส่วน 200 การวิเคราะห์ตัวอย่าง NaBEA ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 โดย SEM แสดงให้เห็นลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ $1.5\ \mu\text{m}$ พื้นที่ผิวจากการดูดซับไนโตรเจนเท่ากับ $670\ \text{m}^2/\text{g}$ และความเป็นกรดจากการดูดซับแอมโมเนีย เท่ากับ $3.0\ \text{mmol/g}$

2.6 เอกสารอ้างอิง

Cambor, M. A., Corma, A. and Valencia, S. (1998). Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Micropor. Mesopor. Mat.* 25: 59-74.

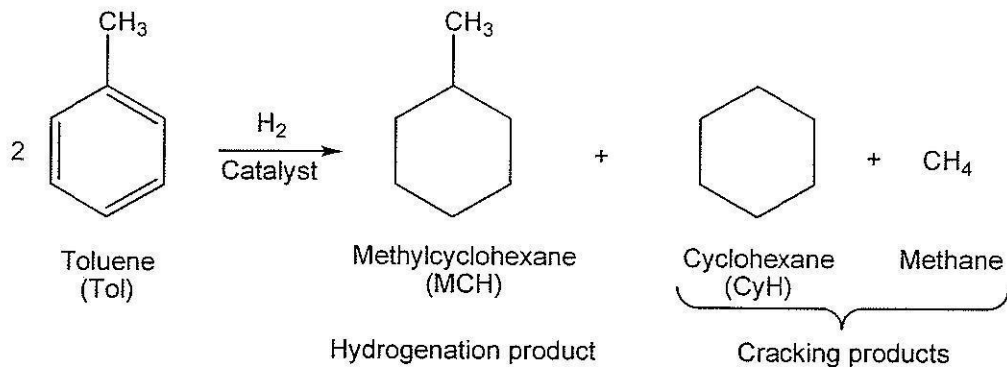
- Grisdanurak, N., Chiarakorn, S. and Wittayakun, J. (2003) Utilization of Mesoporous Molecular Sieves Synthesized from Natural Source Rice Husk Silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOCs) Adsorption. **Korean J. Chem. Eng.** 20: 950-955.
- Gopal, S., Yoo, K. and Smirniotis, P. G. (2001). Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEAOH as template. **Micropor. Mesopor. Mat.** 49: 149-156.
- Kim, D. S., Chang, J. S., Hwang, J. S., Park, S. E. and Kim, J. M. (2004). Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. **Micropor. Mesopor. Mat.** 68: 77-82.
- Khemthong, P., Wittayakun, J. and Prayoonpokarach, S. (2007). Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica. **Suranaree J. Sci. Tech.** 14: 367-739.
- Kurama, S. and Kurama, H. (2008). The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics. **Ceram. Int.** 34: 269-272.
- Liu, Y., Guo, W., Zhao, X. S., Lian, J., Dou, J. and Kooli, F. (2006). Zeolite beta catalysts for *n*-C7 hydroisomerization. **J. Porous Mat.** 13: 359-364.
- Meier, W.M., Olson, D.H., Baerlocher, C., Atlas of Zeolite Structure Types. 4th ed. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. 1996.
- Mohamed, M. M., Zidan, F. and Tabet, I. M. (2008). Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts. **Micropor. Mesopor. Mat.** 108 :193-203.
- Tangkawanit, S. and Rangsrivatananon, K. (2005). Synthesis and kinetic study of zeolite from loburi perlite. **Suranaree J. Sci. Tech.** 12: 61-68.
- Treacy, M. M. J. and Higgins, J. B. (2001). Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 4th ed. Elsevier. (p.586). Amsterdam, Netherlands.
- Vempati, R. K., Borade, R., Hegde, R. S. and Komarneni, S. (2006). Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. **Micropor. Mesopor. Mat.** 93: 134-140.
- Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Kingler, G. and Vinek, H. (2004). Adsorption Behavior of NO and CO and Their Reaction over Cobalt on Zeolite Beta. Korean Journal Chemical Engineering. **Korean J. Chem. Eng.** 21: 950-955.
- Wei, X. and Smirniotis, P. G. (2006). Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles. **Micropor. Mesopor. Mat.** 89: 170-178.
- BS2955, Glossary of terms relating to particle technology, British Standards Institution, 1993.

บทที่ 3

การเติมไฮโดรเจนในโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมแพลทินัม-แพลลาเดียม บนตัวรองรับซีโอไลต์บีตาที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ

3.1 บทนำ

สารประกอบแอโรเมติกมีความสำคัญในน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากช่วยป้องกันการน็อกของเครื่องยนต์ และเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมีมากมาย (Antos และคณะ, 1995) แต่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับปริมาณของสารประกอบเหล่านี้ และปัจจุบันมีกฎหมายใหม่ ๆ เพิ่มขึ้นเพื่อป้องกันการเกิดมลพิษ ดังนั้นจึงต้องมีการบำบัดสารเหล่านี้ ทางหนึ่งที่ทำได้ คือการเติมไฮโดรเจนเข้าไปบนสารประกอบแอโรเมติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล ในงานวิจัยส่วนนี้มุ่งสนใจการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ระหว่างแพลทินัมและแพลลาเดียมบนตัวรองรับซีโอไลต์เบตา เพื่อทดสอบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอิน (toluene, $C_6H_5CH_3$) ซึ่งมีสมการเคมีดังสมการที่ 3.1 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นจากการเติมไฮโดรเจนได้แก่ เมทิลไซโคลเฮกเซน (methylcyclohexane, $C_6H_{11}CH_3$) เนื่องจากค่าซีเทน (cetane) จะเพิ่มขึ้นเมื่อลดปริมาณองค์ประกอบแอโรมาติก และมีปฏิกิริยาข้างเคียงคือการแตกตัวเป็นไซโคลเฮกเซนและมีเทน (Crowl and Louvar, 2000)



สมการที่ 3.1 ปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอิน

แพลทินัม (Pt) เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ปฏิกิริยาการแตกตัวเมื่อเติมไฮโดรเจนหรือไฮโดรจิโนลิซิส (hydrogenolysis) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ (isomerization) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) (Bartholomew และ Farrauto, 2006) ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาจะดีขึ้นเมื่อนำโลหะไปกระจายบนตัวรองรับที่มี

พื้นที่ผิวสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทั้งโลหะและตัวรองรับต่างก็่วงไวต่อปฏิกิริยา เรียกว่าตัวเร่งแบบสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) ซึ่งน่าสนใจเพราะว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของโลหะได้ ตัวอย่างของตัวรองรับที่ว่องไว ได้แก่ซีโอไลต์ซึ่งเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่เป็นผลึก เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีตำแหน่งที่เป็นกรดสำหรับการดูดซับสารตั้งต้น และมีโพรงหรือช่องที่เป็นระเบียบที่สามารถเลือกขนาดและรูปร่างของสารอินทรีย์ที่จะเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ ตัวเร่งแบบสองหน้าที่ที่ประกอบด้วยโลหะบนซีโอไลต์ ใช้มากในปฏิกิริยาทางปิโตรเคมี โดยเฉพาะปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) และการเปลี่ยนไอโซเมอร์ ตัวอย่างของตัวเร่งแบบสองหน้าที่คือ Pt บนซีโอไลต์ HBEA ที่มีอัตราส่วน Si/Al จาก 11.7 ถึง 24.5 พบว่าเมื่อทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮปเทน (n-heptane hydroisomerization) พบว่าเพิ่มทั้งปริมาณผลิตภัณฑ์ และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Talebi และคณะ, 2008)

นอกจากนี้การเพิ่มโลหะตัวที่สองเข้าไปเพื่อเกิดเป็นอัลลอยของโลหะผสม ก็ยังจะทำให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ตัวอย่างเช่นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลตทินัมและแพลลาเดียมสำหรับปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น การเติมโลหะแพลลาเดียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์เบตา ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะและช่วยลดปฏิกิริยาข้างเคียงได้แก่ปฏิกิริยาการแตกตัวของสารอินทรีย์ ที่อาจเกิดขึ้น นอกจากนี้การใช้โลหะผสมแพลตทินัมและแพลลาเดียมช่วยเพิ่มความต้านทานต่อซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน เนื่องจากซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบหนึ่งที่พบในน้ำมันดีเซล ซึ่งเป็นสารที่จับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะได้อย่างแข็งแรง ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การเพิ่มโลหะตัวที่สองลงไปทำให้มีตำแหน่งของการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

การปรับปรุงตัวเร่งแบบสองหน้าที่ ด้วยการใส่โลหะอื่นเข้าไปด้วย จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มเสถียรภาพ เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งแพลตทินัมและแพลลาเดียมบนซีโอไลต์มอร์ดีไนต์และเบตา (Roldán และคณะ, 2008) ที่ ค่าการผันแปรและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับความเป็นกรดของซีโอไลต์ ลักษณะโครงสร้างของช่องหรือโพรง ลักษณะการกระจายตัวของโลหะ และสถานะของการศึกษา เช่นอุณหภูมิ และอัตราเร็วของการไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา (Talebi และคณะ, 2008)

แม้ว่าปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบเอโรเมติก จะเกิดได้ค้เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งแพลตทินัมและแพลลาเดียมทำได้โดยการเพิ่มความเป็นกรดของตัวรองรับ (Chou และ Vannice, 1987; Lin และ Vannice, 1993) ถ้านำตัวเร่ง Pt/Al_2O_3 มาผสมกับซีโอไลต์ Y แล้วเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของเบนซีน โทลูอิน และไอโซทีน พบว่าได้ผลดีกว่าการใช้เพียง Pt/Al_2O_3 (Wang และคณะ, 1999) เพราะว่าสารประกอบเอโรเมติกที่ถูกดูดซับอยู่บน

ตำแหน่งที่เป็นกรดของซีโอไลต์ จะถูกเติมไฮโดรเจนที่ล้นออกมา (spillover) จากโลหะได้ง่าย กล่าวคือ ไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบน PV/Al_2O_3 จะเคลื่อนไปทำปฏิกิริยากับสารแอมโรเมติกที่ดูดซับอยู่บนซีโอไลต์

มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมที่มีแพลลาเดียมเป็นองค์ประกอบไว้พอสมควร เช่น มีงานที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ระหว่างแพลทินัมและแพลลาเดียม มีกัมมันตภาพ (activity) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะชนิดเดียว และขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ (Koussathana และคณะ, 1991) ในทางตรงข้าม ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของฟีนิลอะเซทิลีน (phenylacetylene) ไปเป็น สไตรีน (styrene) กัมมันตภาพจำเพาะของแพลลาเดียม-แพลทินัมมีค่าต่ำกว่าผลรวมของค่าของตัวเร่งโลหะเดี่ยวที่เป็นแพลลาเดียมและแพลทินัม ซึ่งอยู่ในช่วง 10-100% ของโลหะแพลทินัม (Carturan และคณะ, 1984) เนื่องจากความลำบากในการควบคุมขนาด โครงสร้าง หรือองค์ประกอบ ตัวเร่งโลหะคู่ผสมบนตัวรองรับ จากวิธีทางเคมีซึ่งจะมีผลต่อสมบัติขององค์ประกอบกัมมันต์ของตัวเร่ง จึงเป็นการยากที่จะเปรียบเทียบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว โดยตรง เพื่อให้ได้ผลในการเปรียบเทียบ Rousset และคณะ (2001) ได้เปรียบเทียบระบบโลหะเดี่ยวและโลหะคู่ผสมที่มีขนาด ลักษณะภายนอก และความเป็นเนื้อเดียวกันที่เหมือน ๆ กัน (Rousset และคณะ, 2001) แล้วพบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลทินัมมีค่าสูงกว่ากัมมันตภาพของโลหะคู่ผสมระหว่างแพลทินัม-แพลลาเดียม และสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลลาเดียม

Pawelec และคณะ (2002) ได้ศึกษาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอินและแนพทาลินอย่างต่อเนื่องบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมระหว่างแพลทินัม-แพลลาเดียมบนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา โดยมีไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene) อยู่ด้วย พบว่าค่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมมีค่าสูงกว่าของโลหะเดี่ยวแพลทินัมที่สภาวะคงตัว (steady state) และค่าแปลงผันจะเพิ่มตามปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมเกิดการเสื่อมสภาพจากการเกิดโค้กน้อยกว่า Thomas และคณะ (2002) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมระหว่างแพลทินัม-แพลลาเดียมบนตัวรองรับซีโอไลต์ฟูจาไซต์และซิลิกา-อลูมินาอสัณฐาน มีค่ากัมมันตภาพต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอินในสภาวะที่มีซัลเฟอร์ ตีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว ความเป็นกรดของตัวรองรับก็มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมระหว่างแพลทินัม-แพลลาเดียม

งานวิจัยในส่วนนี้ประกอบด้วย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัมและแพลลาเดียมบนตัวรองรับซีโอไลต์เบตา โดยซีโอไลต์เบตาที่ให้อยู่ในรูปของโปรตอน (HBEA) เป็นซีโอไลต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน Si/Al ในเจล เท่ากับ 13 ซึ่งในบทที่ 1 สรุปไว้ว่าเป็นอัตราส่วนที่ให้ความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวสูงที่สุด ส่วนการเติมโลหะแพลทินัมและแพลลาเดียม ใช้เทคนิคการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) จากนั้นเป็นการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี

เอกซ์ การคายแก๊สแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Ammonia temperature programmed desorption, NH_3 -TPD) แล้วจึงนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของโทลูอิน โดยจะนำเสนอผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งที่เป็นโลหะผสมเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเดี่ยว

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตาในรูปแบบไอออนโซเดียม (Na-BEA) ใช้วิธีเหมือนกับที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 ซึ่งเป็นการนำเอกรูปร่างในเอกสารอ้างอิงมาปรับใช้ [3] โดยใช้อัตราส่วน Si/Al ในเจลเท่ากับ 13 และใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (tetraethyl ammonium hydroxide, TEOH) เป็นเทมเพลตเพื่อช่วยในการก่อตัวของโครงสร้างบีตา วิธีการสังเคราะห์คือผสมเจลของซิลิกาและอะลูมินาเข้าด้วยกัน แล้วนำไปตกผลึกที่ $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 วัน แล้วจึงมาทำให้เย็นลงในน้ำเย็น หลังจากนั้นแยกส่วนที่เป็นของแข็งออกโดยการปั่นเหวี่ยง แล้วล้างจนค่า pH ของน้ำที่ใช้ล้างมีค่าประมาณ 9 แล้วจึงนำมาทำให้แห้งที่ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ขั้นตอนสุดท้ายคือการกำจัดเทมเพลตโดยการนำไปแคลไซน์ที่ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ Na-BEA ซึ่งได้ยืนยันโครงสร้างโดยใช้ XRD (Bruker AXS Diffractometer D5005) ก่อนที่จะนำไปแลกเปลี่ยนไอออนกับ NH_4NO_3 เข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อเปลี่ยนซีโอไลต์บีตาให้เป็นรูปแบบแอมโมเนียม แล้วนำไปแคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนให้เป็น HBEA

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการทำให้ซีโอไลต์บีตาในรูปแบบโปรตอนเอ็บซุ่มด้วยสารละลายที่มี $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ (Aldrich) และ/หรือ $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (Aldrich) ละลายอยู่ในความเข้มข้นสำหรับปริมาณโลหะที่ต้องการ โดยในงานนี้ใช้ปริมาณโลหะทั้งสองเท่ากับ 3 wt% ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจะใช้เทคนิคการทำให้เอ็บซุ่มโดยผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันก่อน แล้วจึงนำไปทำให้เอ็บซุ่มบนตัวรองรับ (co-impregnation) หลังจากนั้น นำไปทำให้แห้งที่ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตามด้วยการแคลไซน์ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 4 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานส่วนนี้ได้แก่ 3Pd/HBEA, 3Pt/HBEA และ 3Pd3Pt/HBEA โดยตัวเลขหมายถึงเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และการดูดซับแอมโมเนีย

3.2.2 เทคนิคการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวอย่างใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เป็นผง โดยเครื่อง Bruker axs D5005 โดยใช้รังสี $\text{Cu-K}\alpha$ (1.54 \AA) โดยใช้ขั้นของการวัดเท่ากับ 0.02° และช่วงของการวัดคือ 3 – 80 องศา ขนาดอนุภาคของโลหะคำนวณได้โดยสมการของเชอร์เรอร์ โดยคำนวณจากจากการกว้างออกของพีคที่มีความเข้าสูงสุด (Pawelec และคณะ, 2006)

การวิเคราะห์การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ ใช้เครื่อง Micromeritics ASAP 2010 ก่อนการวัดต้องกำจัดแก๊สจากตัวอย่างโดยใช้ความร้อนที่ 300°C และสุญญากาศ ที่ความดัน 10^{-3} mmHg จนกระทั่งแก๊สที่ดูดซับแบบกายภาพหลุดออกไปหมด แล้วทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว พื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณโดยใช้สมการของบีอีที (BET) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.1 - 0.3

ความเป็นกรดของ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA หาโดยใช้เทคนิค NH_3 -TPD โดยนำตัวอย่างแต่ละตัวมาให้ความร้อนที่ 400°C ในบรรยากาศของแก๊สฮีเลียม ที่มีอัตราการไหล 20 mL/min เป็นเวลา 90 นาที เพื่อกำจัดแก๊สต่าง ๆ ที่ดูดซับอยู่แบบกายภาพ จากนั้นทำการรีดิวซ์โดยใช้ไฮโดรเจนไหลผ่าน ที่ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนลดอุณหภูมิลงเหลือ 100°C จากนั้นให้แก๊สแอมโมเนียไหลผ่านด้วยอัตราคงที่ 5 mL/min เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้เกิดการดูดซับจนอิ่มตัว จากนั้นไล่แอมโมเนียที่ดูดซับแบบกายภาพออกด้วยแก๊สฮีเลียมเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเริ่มเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10°C/min จนถึง 400°C โดยวัดปริมาณแอมโมเนียที่ถูกคายออกมาจากแต่ละตัวอย่างโดยใช้เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แบบสี่ขั้ว (quadrupole mass spectrometer) ยี่ห้อ Balzers QME 200 การคำนวณปริมาณความเป็นกรด ใช้การหาพื้นที่ใต้กราฟเทียบกับสารมาตรฐาน ที่ทราบความเป็นกรดคือซีโอไลต์ ZSM-5 โดยวิธีการวิเคราะห์และสภาวะแบบเดียวกัน (Föttinger และคณะ, 2003)

3.2.3 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอีน

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอีน ทำในท่อปฏิกรณ์ที่เป็นควอทซ์โดยให้แก๊สไหลผ่าน โดยท่อมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากับ 6 มิลลิเมตรและความยาว 350 มิลลิเมตร โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 70 มิลลิกรัม ผสมกับทรายควอทซ์ที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ก่อนการบรรจุลงในท่อจะใส่สำลีควอทซ์ไปรองก่อน และเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงในท่อแล้วก็เอาสำลีควอทซ์ใส่ด้านบนอีกที ก่อนการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ได้ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยแก๊สไฮโดรเจน ในอัตราการไหล 50 mL/min ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอีน ใช้อัตราส่วน $\text{H}_2/\text{toluene}$ โดยโมลเท่ากับ 28 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟยี่ห้อ Hewlett Packard 5890, series II ที่ต่ออยู่กับเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัววัดเป็น FID

ค่าการแปลงผัน (conversion) ของโทลูอีน (Tol) คำนวณได้จากสมการที่ 3.1 โดย Tol_{initial} และ Tol_{final} คือจำนวน โมลของโทลูอีนก่อนและหลังปฏิกิริยา ส่วนค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของเมทิลไซโคลเฮกเซน (MCH) คำนวณจากสมการที่ 3.2 จาก MCH และไซโคลเฮกเซน (CyH)

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{Tol_{initial} - Tol_{final}}{Tol_{initial}} \times 100 \quad \dots(3.1)$$

$$\text{MCH Selectivity (\%)} = \frac{MCH}{MCH + CyH} \times 100 \quad \dots(3.2)$$

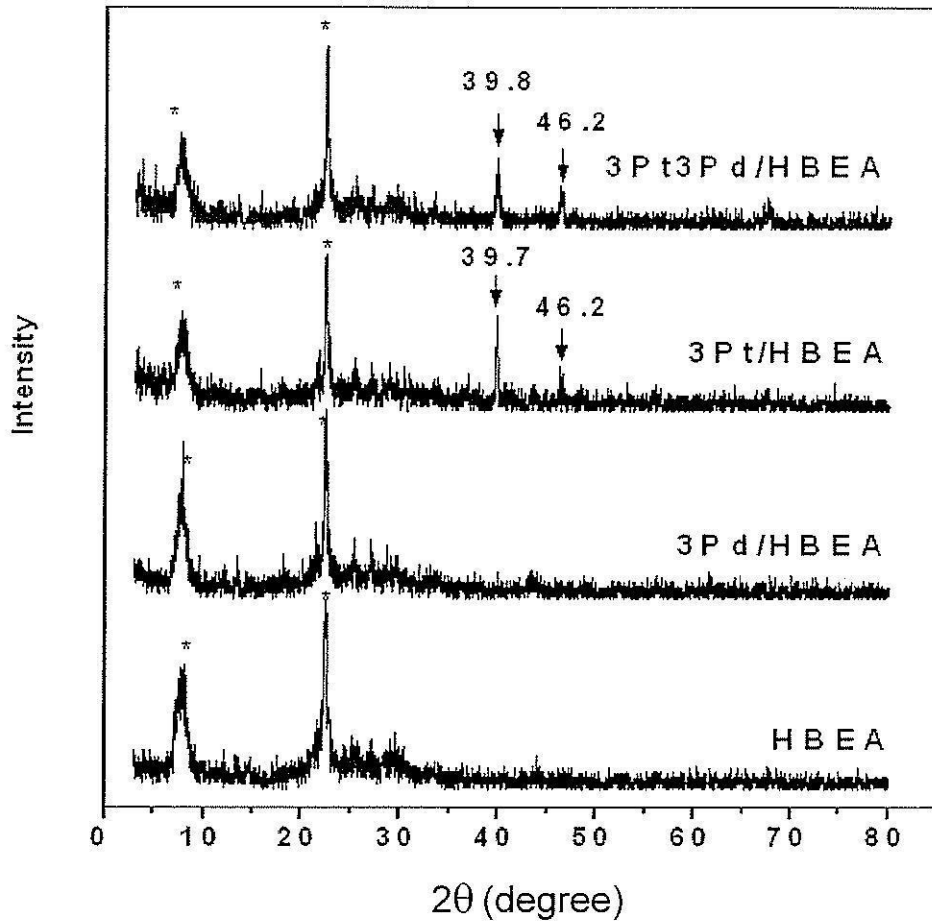
3.3 ผลการทดลองและการอภิปราย

3.3.1 ผลการวิเคราะห์ตัวรองรับ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA

รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัมของตัวอย่าง HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยทุกตัวอย่างมีพีคที่ตำแหน่ง 7.4 และ 22.4 องศา เป็นลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ HBEA เหมือนในเอกสารอ้างอิง (Talebi และคณะ, 2008; Loiha และคณะ, 2009) แสดงว่าการเติมโลหะไม่ได้ทำให้โครงสร้างของตัวรองรับ HBEA เกิดการเปลี่ยนแปลง

ตัวอย่าง 3Pt3Pd/HBEA แสดงพีคที่ตำแหน่ง 39.8 และ 46.2 องศา เพิ่มขึ้นในสเปกตรัม ซึ่งเหมือนกับพีคที่ตำแหน่ง 39.7 และ 46.2 ในตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt/HBEA พีคดังกล่าวตรงกับพีคของแพลทินัมจากฐานข้อมูล JCPDS 04-802 (1998) ที่มีตำแหน่งอยู่ที่ 39.76 และ 46.2 องศา พีคที่มีลักษณะคมชัดเช่นนี้แสดงว่าแพลทินัมเกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่บนตัวรองรับ HBEA แสดงถึงการกระจายตัวที่ไม่ดี เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับ (metal-support interaction) มีค่าน้อย เมื่อนำความกว้างของพีคแรกของแต่ละตัวอย่างมาคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.1 ขนาดผลึกของแพลทินัมใน Pt/HBEA และ PtPd/HBEA มีค่าเท่ากับ 55.6 และ 33.4 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงว่าการที่เติมแพลลาเดียมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการทำให้เอิบซุ่ม อาจช่วยป้องกันการรวมตัวกันของแพลทินัมเพื่อเกิดเป็นอนุภาคใหญ่ ถ้าใช้ปริมาณโลหะน้อย เช่นในงานของ Kim และคณะ ที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมระหว่างทองและแพลทินัม ที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมจาก 1.1 ถึง 3.75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาซึ่งมีความเป็นกรดมากกว่า HBEA พบว่าเห็นเพียงพีคที่กว้างของแพลทินัม เนื่องจากมีการกระจายตัวที่ดี มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2-23 นาโนเมตร แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับมีความแข็งแรง (Kim และคณะ, 2009)

ในทางตรงกันข้าม ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/HBEA และ PtPd/HBEA ไม่เห็นพีคหลักของแพลลาเดียมที่ตำแหน่ง 40.12 องศา ตามฐานข้อมูล JCPDS 46-1043 (1998) แสดงว่าแพลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีการกระจายตัวดี



* แสดงตำแหน่งที่เป็นเอกลักษณ์ของ HBEA

รูปที่ 3.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ HBEA ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HBEA, Pd/HBEA และ PtPd/HBEA

3.3.2 พื้นที่ผิว BET ของ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA

พื้นที่ผิวจำเพาะของ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA ที่คำนวณจากการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน ด้วยเทคนิค BET แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 การลดลงไม่มากนักของพื้นที่ผิวเมื่อมีการเติมโลหะลงไปด้วยการเตรียมแบบทำให้เอิบซุ่ม แสดงว่าการอุดตันรูพรุนของซีโอไลต์ไม่เกิดมากนัก

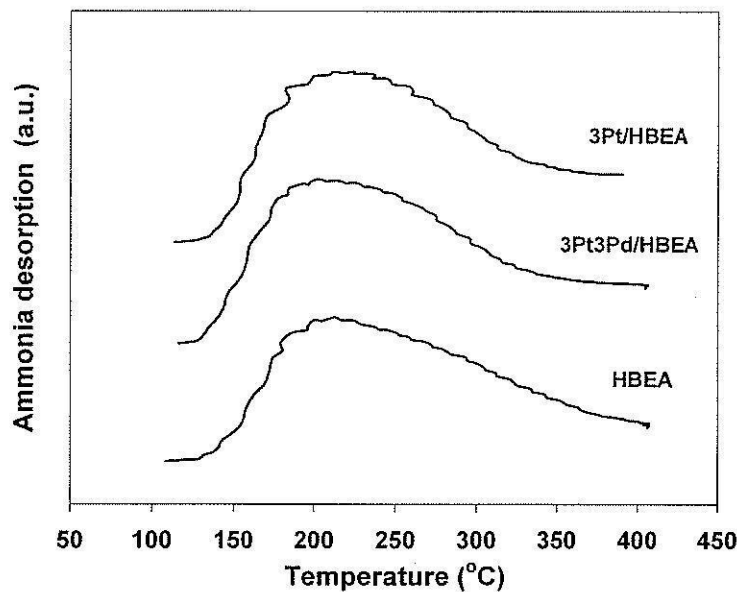
3.3.3 การวิเคราะห์ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดใน HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บน HBEA จำนวนได้จากเทคนิค NH_3 -TPD โดยปริมาณ NH_3 ที่ถูกคายออกมาจะสัมพันธ์กับปริมาณความเป็นกรด และ

อุณหภูมิที่เกิดการคายจะสัมพันธ์กับความแรงของกรด (Fúnez และคณะ, 2008) โดยตำแหน่งกรดที่แรง จะเกิดการคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูง ลักษณะการคายแอมโมเนียจากเทคนิค NH_3 -TPD แสดงไว้ในรูปที่ 3.2 โดยปรากฏลักษณะการคายเป็นพีคที่กว้างในช่วงอุณหภูมิ of 150 – 350°C และตำแหน่งของพีคไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักจากตำแหน่งของการคายจาก HBEA ที่มีรายงานในเอกสารอ้างอิง (Fúnez และคณะ, 2008) การคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250°C ถือว่าเป็นการคายแอมโมเนียจากตำแหน่งกรดที่อ่อน ส่วนการคายระหว่างอุณหภูมิ 250 ถึง 400°C ถือว่าเป็นการคายแอมโมเนียจากตำแหน่งกรดที่แรง ตารางที่ 3.1 แสดงผลการคำนวณหาค่าความเป็นกรดในหน่วยมิลลิโมลของแอมโมเนีย ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาจากพื้นที่ใต้กราฟ ปริมาณของแอมโมเนียที่คายออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA มีค่าน้อยกว่าปริมาณแอมโมเนียที่คายออกจากตัวรองรับ HBEA การลดลงจะชัดเจนในช่วงอุณหภูมิ 275 – 350°C แสดงว่าโลหะจับอยู่บนตำแหน่งกรดที่แรงของ HBEA

ตาราง 3.1 ค่าพื้นที่ผิวและความเป็นกรดของซีโอไลต์ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA

ตัวอย่าง	จำนวน โมลโลหะ	ความเป็นกรด ($\text{mmol/g}_{\text{cat}}$)	พื้นที่ผิว (m^2/g)
HBEA	0	1.05	343
3Pt3Pd/HBEA	0.043	0.95	324
3Pt/HBEA	0.015	0.85	292



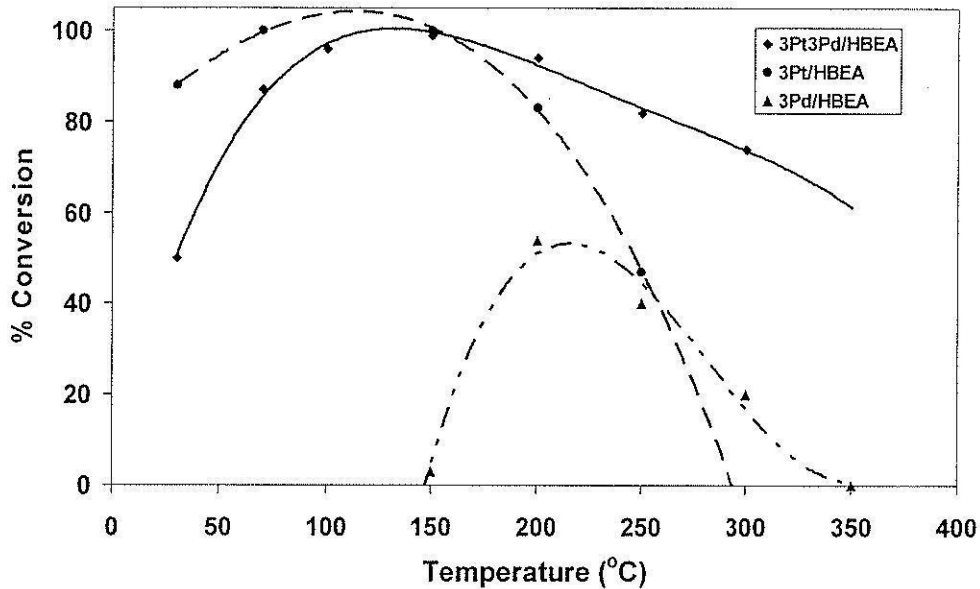
รูปที่ 3.2 กราฟการคายแอมโมเนียจากเทคนิค NH_3 -TPD ของ HBEA, 3Pt3Pd/HBEA และ 3Pt/HBEA

3.3.4 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของปฏิกิริยา

การศึกษาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอิน บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม ในช่วงอุณหภูมิ 30 – 350°C และค่าการแปลงผันของโทลูอินกับอุณหภูมิแสดงไว้ในรูปที่ 3.3 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 3Pt/HBEA ให้ค่าการแปลงผันที่สูง (80-100 %) ในช่วงอุณหภูมิ 30 – 200°C โดยมีค่าแปลงผัน 100% ในช่วงอุณหภูมิ 100 – 150°C แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วจากการเกิดโค้กบนตัวเร่ง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 3Pd/HBEA ให้ค่าการแปลงผันของโทลูอินต่ำกว่าค่าที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt/HBEA ในทุกอุณหภูมิ โดยให้ค่าการแปลงผันสูงสุดเท่ากับ 58 % ที่อุณหภูมิ 200°C ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม 3Pt3Pd/HBEA ค่าการแปลงผันสูงกว่า 3Pd/HBEA ในช่วงอุณหภูมิ 30 – 250°C ค่าการแปลงผันของโทลูอินมีค่าสูง (80 – 100 %) ในช่วงอุณหภูมิ 70 – 250°C โดยมีค่าการแปลงผันที่สมบูรณ์ที่ 150°C Thomas และคณะ (2002) ได้ศึกษาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมระหว่าง PtPd ที่มีปริมาณโลหะต่ำกว่าในงานนี้ โดยใช้ตัวรองรับที่เป็นซีโอไลต์ฟูจาไซต์ (FAU) และช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 110 – 150°C พวกเขาพบว่าถ้าปฏิกิริยาไม่มีกัมมะถันอยู่ด้วย ค่าการแปลงผันของโทลูอินที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150°C บนตัวเร่ง 0.3Pt0.5Pd/FAU จะมีค่าต่ำกว่าการแปลงผันเมื่อใช้ตัวเร่ง 0.3Pt/FAU แต่ค่าการแปลงผันจะสูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่ง 0.5Pd/FAU ค่าการแปลงผันเกือบสมบูรณ์เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่ง 0.3Pt/FAU และ 0.3Pt0.5Pd/FAU ที่อุณหภูมิ 110 และ 148°C ตามลำดับ ในงานนี้ค่าการแปลงผันของโทลูอินบนตัวเร่ง 3Pt3Pd/HBEA ที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C มีค่ามากกว่าค่าการแปลงผันบน 3Pt/HBEA แสดงว่าการที่เพิ่มแพลลาเดียมลงไปอาจช่วยลดการเสื่อมสภาพจากการเกิดโค้กได้ อุณหภูมิที่ให้ค่าการแปลงผันสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว เรียงลำดับได้ดังนี้ 100°C (บน 3Pt/HBEA) < 150°C (บน 3Pt3Pd/HBEA) < 220°C (บน 3Pd/HBEA) อิทธิพลของแพลลาเดียมต่อการเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C อาจอธิบายได้จากผลการศึกษาการคายของแก๊สไฮโดรเจนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมที่ศึกษาโดยผู้อื่น ที่รายงานว่า การคายไฮโดรเจนออกจากแพลลาเดียมเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าการคายออกจากแพลทินัม ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงจะยังมีไฮโดรเจนจับอยู่บนแพลลาเดียม ซึ่งสามารถให้ไปยังโทลูอินที่จับอยู่บนแพลทินัมได้ (Rousset และคณะ, 2001) นอกจากนี้ยังมีผู้รายงานว่า การเพิ่มแพลลาเดียมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม 0.3Pt0.5Pd/FAU ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น กล่าวคือทนต่อซัลเฟอร์ได้มากขึ้น (Thomas และคณะ, 2002)

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดพร้อม ๆ กับการเติมไฮโดรเจนในสารประกอบแอโรแมติก คือ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ และแครกกิง การปรับสภาวะการทดลองและดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาอาจช่วยเพื่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างเช่นการศึกษาของ Wang และคณะ (1999) พบว่าใน

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเบนซีนโดยใช้ตัวเร่ง Pt/USY จะมีการเลือกเกิดไซโคลเฮกเซนที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ ปริมาณโลหะ และความเป็นกรดของซีโอไลต์



รูปที่ 3.3 ค่าการแปลงผันของโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt3Pd/HBEA, 3Pt/HBEA และ 3Pd/HBEA เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ

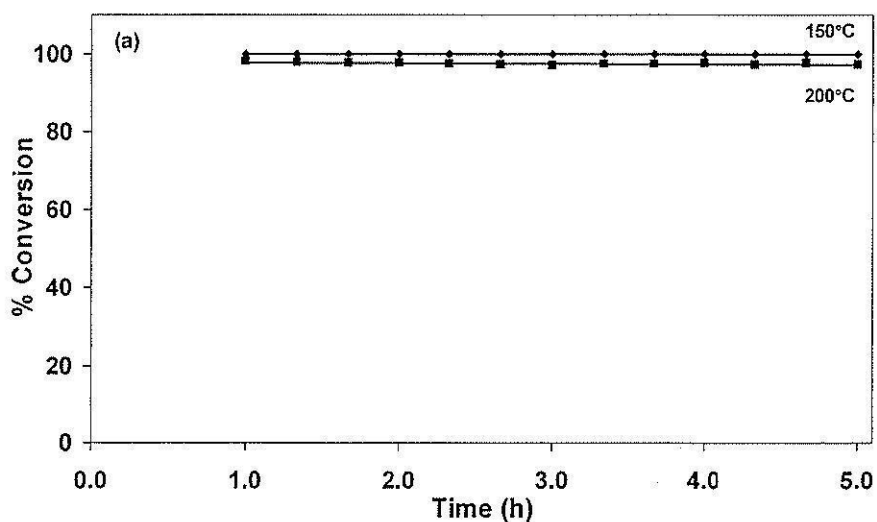
ในการศึกษานี้ เมทิลไซโคลเฮกเซน (MCH) เป็นผลิตภัณฑ์หลักสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว ดังผลที่แสดงในตารางที่ 3.2 แต่ค่าการเลือกเกิดจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 100°C พบว่า MCH เป็นเพียงผลิตภัณฑ์เดียวที่พบบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 3Pt/HBEA และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม 3Pt3Pd/HBEA ในขณะที่ยังไม่สามารถวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pd/HBEA ได้ที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเลือกเกิด MCH บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวจะลดลงเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแทรกกิง คือ ไซโคลเฮกเซน (CyH) และ มีเทน (CH₄) ค่าการเลือกเกิด MCH บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt/HBEA มีค่ามากกว่าบน 3Pd/HBEA ในช่วงอุณหภูมิ 100 – 200°C แต่ทิศทางจะตรงกันข้ามที่อุณหภูมิ 250°C แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม 3Pt3Pd/HBEA จะให้ค่าการเลือกเกิด MCH เป็น 100% ทั้งที่อุณหภูมิ 100°C และ 150°C แต่ค่าการแปลงผันที่อุณหภูมิ 150°C มีค่าสูงกว่า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนโทลูอินที่เร่งด้วย 3Pt3Pd/HBEA คือ 150°C มีการรายงานค่าการเลือกเกิด MCH ที่มีค่า 100% เช่นกันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนแรมมอนต์มอร์ริสไลไนต์ แต่ว่าค่าการแปลงผันของโทลูอิน เกิดเพียง 41% (Sidhpuria และคณะ, 2009)

ตารางที่ 3.2 การเลือกเกิดเมทิลไซโคลเฮกเซน (MCH) และไซโคลเฮกเซน (CyH)
บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt3Pd/HBEA

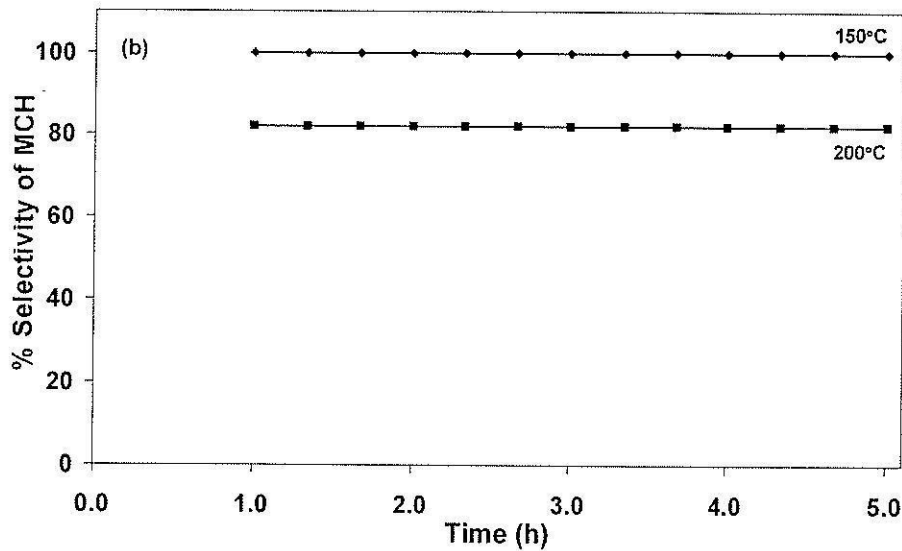
Temperature (°C)	MCH selectivity (mole %)			CyH selectivity (mole %)		
	Pt/HBEA	Pd/HBEA	PtPd/HBEA	Pt/HBEA	Pd/HBEA	PtPd/HBEA
100	100	–	100	0	–	0
150	94	84	100	6	16	0
200	84	83	82	16	17	18
250	50	68	53	50	32	47

(–) refer to the results which was not observed (conversion = 0).

สุดท้ายคือการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวัดค่าการแปลงผันของโทลูอิน และการเลือกเกิด MCH บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3Pt3Pd/HBEA ที่ 150°C ซึ่งพบว่ามีค่าคงที่ เท่ากับ 100% ตลอดช่วงการวัดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.4 และ 3.5 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ นอกจากนี้ค่าการแปลงผันของโทลูอินและการเลือกเกิด MCH ที่อุณหภูมิ 200°C ก็มีค่าคงที่ตลอดช่วงการวัดเป็นเวลา 5 ชั่วโมงด้วย และค่าการเลือกเกิด MCH ที่ 150°C สูงกว่าที่ 200°C ตลอดช่วงการทดสอบ



รูปที่ 3.4 การแปลงผันของโทลูอิน บน 3Pt3Pd/HBEA ที่อุณหภูมิ 100 และ 200°C
ที่ทดสอบนาน 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.5 การเลือกเกิดเมทิลไซโคลเฮกเซนบน 3Pt3Pd/HBEA ที่อุณหภูมิ 100 และ 200°C ที่ทดสอบนาน 5 ชั่วโมง

3.4 สรุปผลการทดลอง

ซีโอไลต์บีตาในรูปโปรตอน ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ ใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลลาเดียม และ แพลทินัม และโลหะคู่ผสมของโลหะทั้งสอง โดยใช้โลหะด้วยวิธีการทำให้เอิบซุ่ม ให้มีปริมาณโลหะ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมโลหะไม่ทำให้โครงสร้างของตัวรองรับเปลี่ยนแปลง จากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าการโลหะแพลทินัมเกิดเป็นผลึกใหญ่ ส่วนแพลลาเดียมกระจายตัวคิมองไม่เห็นพิก เทคนิคการดูดซับแอมโมเนียแสดงให้เห็นว่าโลหะจับอยู่บนตำแหน่งกรดที่แรงของซีโอไลต์ และการเติมแพลลาเดียมช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอินที่อุณหภูมิสูงเกิน 150°C อาจเป็นเพราะช่วยลดการเกิดโค้ก อุณหภูมิดังกล่าวเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมเนื่องจากให้ค่าการผันแปลงของโทลูอินที่สมบูรณ์ และให้ค่าการเลือกเกิดของเมทิลไซโคลเฮกเซนสูงที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพในช่วง 5 ชั่วโมง

3.4 เอกสารอ้างอิง

Antos, G. J., Aitani, A. M. and Parera, J. M. (1995). Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology. (p. 5). Marcel Dekker Inc. New York.

Bartholomew, C. H. and Farrauto, R. J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Ed. (pp. 157, 489, 667). John Wiley&Sons, Inc. New Jersey.

- Carturan, G., Cocco, G., Facchin, G., Navazio, G. (1984). Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity. **J. Mol. Catal.** 26: 375-384.
- Chou, P. and Vannice, M.A. (1997). Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium : I. Kinetic behavior. **J. Catal.** 107: 129-139.
- Crowl, D. A. and Louvar, J. F. (2000). Chemical Process Safety Fundamentals with Applications. (p.44). Prentice Hall. New Jersey.
- Föttinger, K., Kinger, G. and Vinek, H. (2003). 1-Pentene isomerization over FER and BEA. **Appl. Catal. A: Gen.** 249: 205-212.
- Fúnez, A., Lucas, A. D., Sánchez, P., Ramos, M. J. and Valverde, J. L. (2008). Hydroisomerization in liquid phase of a refinery naphtha stream over Pt–Ni/H-beta zeolite catalysts. **J. Chem. Eng.** 136: 267-275.
- JCPDS--International Centre for Diffraction Data. (1998). Powder Diffraction File. Pennsylvania.
- Kim, K.J., Boo, S.I. and Ahn, H.G. (2009). Preparation and characterization of the bimetallic Pt–Au/ZnO/Al₂O₃ catalysts: Influence of Pt–Au molar ratio on the catalytic activity for toluene oxidation. **J. Ind. Eng. Chem.** 15: 92-97.
- Koussathana, M., Vamvouka, D., Economou, H. and Verykios, X. (1991). Slurry-phase hydrogenation of aromatic compounds over supported noble metal catalysts. **Appl. Catal.** 77: 283-301.
- Lin, S.D. and Vannice, M.A. (1993). Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .I. Benzene Hydrogenation. **J. Catal.** 143: 539-553.
- Loiha, S., Prayoonpokarach, S., Songsiriritthigul, P. and Wittayakun, J. (2009). Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12. **Mater. Chem. Phys.** 115: 637–640.
- Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., Bokhorst, S.V., Rojas, S. and Fierro, J.L.G. (2002). Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.** 225: 223-237.
- Roldán, R., Beale, A. M., Sánchez, M. S., Salguero, F. J. R., Sanchidrián, C. J., Gómez, J. P. and Sankar, G. (2008). Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. **J. Catal.** 254: 12-26.

- Pawelec, B., La Parola, V., Navarro, R.M., Murcia-Mascarós, S. and Fierro, J.L.G. (2006). On the origin of the high performance of MWNT-supported PtPd catalysts for the hydrogenation of aromatics. **Carbon**. 44: 84–98.
- Rousset, J. L., Stievano, L., Cadete Santos Aires, F. J., Geantet, C., Renouprez, A. J. and Pellarin, M. (2001). Hydrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals. **J. Catal.** 197: 335-343.
- Sidhpuria, K. B., Patel, H. A., Parikh, P. A., Bahadur, P., Bajaj, H. C. and Jasra, R. V. (2009). Rhodium nanoparticles intercalated into montmorillonite for hydrogenation of aromatic compounds in the presence of thiophene. **Appl. Clay Sci.** 42: 386-390.
- Talebi, G., Sohrabi, M., Royaei, S. J., Keiski, R.L., Huuhtanen, M. and Imamverdizadeh, H. (2008). Synthesis and activity measurement of the some bifunctional platinum loaded Beta zeolite catalysts for n-heptane hydroisomerization. **J. Ind. Eng. Chem.** 14: 614-621.
- Thomas, K., Binet, C., Chevreau, T., Cornet, D. and Gilson, J-P. (2002). Hydrogenation of Toluene over Supported Pt and Pd Catalysts: Influence of Structural Factors on the Sulfur Tolerance. **J. Catal.** 212: 63-75.
- Wang, J., Li, Q. and Yao, J. (1999). The effect of metal-acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene. **Appl. Catal. A: Gen.** 184: 181-188.

บทที่ 4

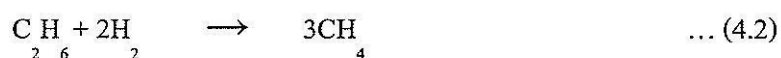
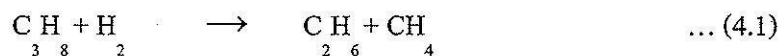
ปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ แพลทินัม-โคบอลต์ บนตัวรองรับซีโอไลต์เบตาที่สังเคราะห์จากซีโอไลต์บีตา

4.1 บทนำ

การวิจัยในส่วนนี้เป็นการนำซีโอไลต์บีตาในรูปโปรตอน (HBEA) มาใช้ประโยชน์ เพื่อเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแทรนซิชัน ได้แก่ แพลตทินัมและโคบอลต์ โดยซีโอไลต์บีตาที่เลือกมาใช้จะมีเพียงตัวที่เตรียมโดยใช้เจลที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 เนื่องจากให้ความเป็นผลึกสูงที่สุด (Loiha และคณะ, 2009) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาประกอบด้วยตัวเร่งที่มีโลหะชนิดเดียว ได้แก่ แพลตทินัมบนซีโอไลต์บีตา (Pt/HBEA) และโคบอลต์บนซีโอไลต์บีตา (Co/HBEA) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะคู่ระหว่างแพลตทินัมและโคบอลต์บนซีโอไลต์บีตา (PtCo/HBEA) โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการทำให้เอ็บซุ่ม (impregnation) ด้วยสารละลายตั้งต้นของแพลตทินัมและโคบอลต์ แล้ววิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วิเคราะห์การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และศึกษาลักษณะกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส (propane hydrogenolysis) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ tubular pug flow reactor ซึ่งมีลักษณะการประกอบเครื่องมือ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.1 โดยให้แก๊สโพรเพน ไฮโดรเจน และแก๊สตัวพา คือฮีเลียม ที่ควบคุมการไหลด้วยตัวควบคุมการไหลของแก๊ส (mass flow controller) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในท่อควอทซ์ ที่อยู่ในเตาเผาแบบท่อที่ควบคุมอุณหภูมิได้ หลังจากนั้นจะวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์

ปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส เป็นปฏิกิริยาระหว่างโพรเพนและไฮโดรเจน มีการแตกของพันธะ C-C เมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน และมีการสร้างพันธะ C-H เพิ่มขึ้น ให้ผลิตภัณฑ์เป็นอีเทนและมีเทนดังสมการที่ 4.1 หลังจากนั้นอีเทนอาจทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจน เพื่อเกิดเป็นมีเทนอีกดังสมการที่ 4.2 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนที่ใส่เข้าไป ปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นง่ายและว่องไวต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือขึ้นกับขนาดอนุภาคและเฟสของโลหะ ทำให้ใช้เป็นตัวปฏิกิริยาที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะได้หลังจากมีการตัดแปร



ค่าเปอร์เซ็นต์ผันแปรของโพรเพน (percent propane conversion) จากการศึกษานี้คำนวณจากผลต่างของปริมาณโมลโพรเพนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เทียบกับปริมาณโมลโพรเพนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ดังสมการที่ 4.3 และเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดโดยทั่วไปคำนวณจากปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการหารด้วยปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ดังสมการที่ 4.4 ในการศึกษาจะคำนวณเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของมีเทน โดยโมล ดังสมการที่ 4.5

$$\% \text{ Conversion} = \left(\frac{\text{Mole } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ input} - \text{Mole } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ output}}{\text{Mole } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ input}} \times 100 \right) \quad \dots(4.3)$$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{Desired reaction}}{\text{All reactions}} \times 100 \quad \dots(4.4)$$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{Mole\% } \text{CH}_4}{\text{Mole\%}[\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6]} \times 100 \quad \dots(4.5)$$

โลหะทรานซิชัน เช่น แพลทินัม สามารถทำหน้าที่เป็นตำแหน่งของการดูดซับของไฮโดรเจนได้ ทำให้มีแรงปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสได้ การนำโลหะมากระจายตัวบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดึขึ้น ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสบนแพลทินัมขึ้นกับชนิดของตัวรองรับด้วยเนื่องจากอันตรกิริยากับตัวรองรับกับโลหะที่ต่างกันทำให้เกิดการกระจายตัวได้ต่างกัน พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสของโพรเพนบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ Pt/SiO_2 มีค่าไม่ต่างกันนัก (150 และ 142 kJ/mol ตามลำดับ) แต่มีค่าต่ำกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MoO_3 ซึ่งมีค่าถึง 297 kJ/mol (Jackson และคณะ, 1998)

การเติมโลหะตัวที่สองลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาดึขึ้น โดยอาจทำให้ได้ผลได้ของปฏิกิริยามากขึ้น หรือเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้มากขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้ เป็นผลมาจากการเกิดพันธะระหว่างโลหะกับโลหะ หรือพันธะระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ที่ทำให้สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป Rice และ Keptner (2004) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิโน-ลิซิสของโพรเพนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าผลของการเติมโลหะตัวที่สอง คือเออร์เดียม จะให้การเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่การเติม Sn ทำให้ปฏิกิริยาเกิดน้อยลง นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยายังขึ้นกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะที่ใช้ในการเปลี่ยนรูปตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากมีรายงาน โดย Lomot และคณะ (2002) เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสของอีเทน โดยใช้ตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา ดังนั้นโคบอลต์น่าจะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสของโพรเพนได้เช่นกัน ดังนั้นงานนี้จึงมุ่งศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งโลหะเดี่ยวโคบอลต์ และโลหะคู่ผสมระหว่างโคบอลต์กับแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา

4.2 การทดลอง

4.2.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับซีโอไลต์บีตาในรูปแบบโปรตอน

การสกัดซิลิกาจากแกลบ ใช้วิธีการรีฟลักซ์ในกรดตามด้วยการการแคลไซน์ เช่นเดียวกับวิธีการในเอกสารอ้างอิง (Khemthong และคณะ, 2007) ซีโอไลต์บีตาในรูปแบบโซเดียม (NaBEA) ที่เจมีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 13 สังเคราะห์ตามวิธีการที่ระบุไว้ในบทที่แล้ว (Cambor, 1991 และ Loiha และคณะ, 2009) โดยอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบต่าง ๆ มีดังนี้ $1.97\text{Na}_2\text{O} : 1.00\text{K}_2\text{O} : 12.50(\text{TEA})_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 50\text{SiO}_2 : 750\text{H}_2\text{O} : 2.9\text{HCl}$ ส่วนการตกผลึกทำให้ออโตเคลฟที่เป็นสถานะทำด้วยเทพลอนที่ปิดสนิทในสถานะทำด้วยสแตนเลส ที่อุณหภูมิ $135\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 วัน จากนั้นแยกซีโอไลต์ NaBEA ด้วยการเซนตริฟิวก์ ล้าง และอบที่ $77\text{ }^\circ\text{C}$ แล้วเปลี่ยนให้อยู่ในรูปแบบแอมโมเนียม (NH_4BEA) โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลาย NH_4NO_3 เข้มข้น 1 M สองครั้งที่ $80\text{ }^\circ\text{C}$ และแคลไซน์ที่ $550\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

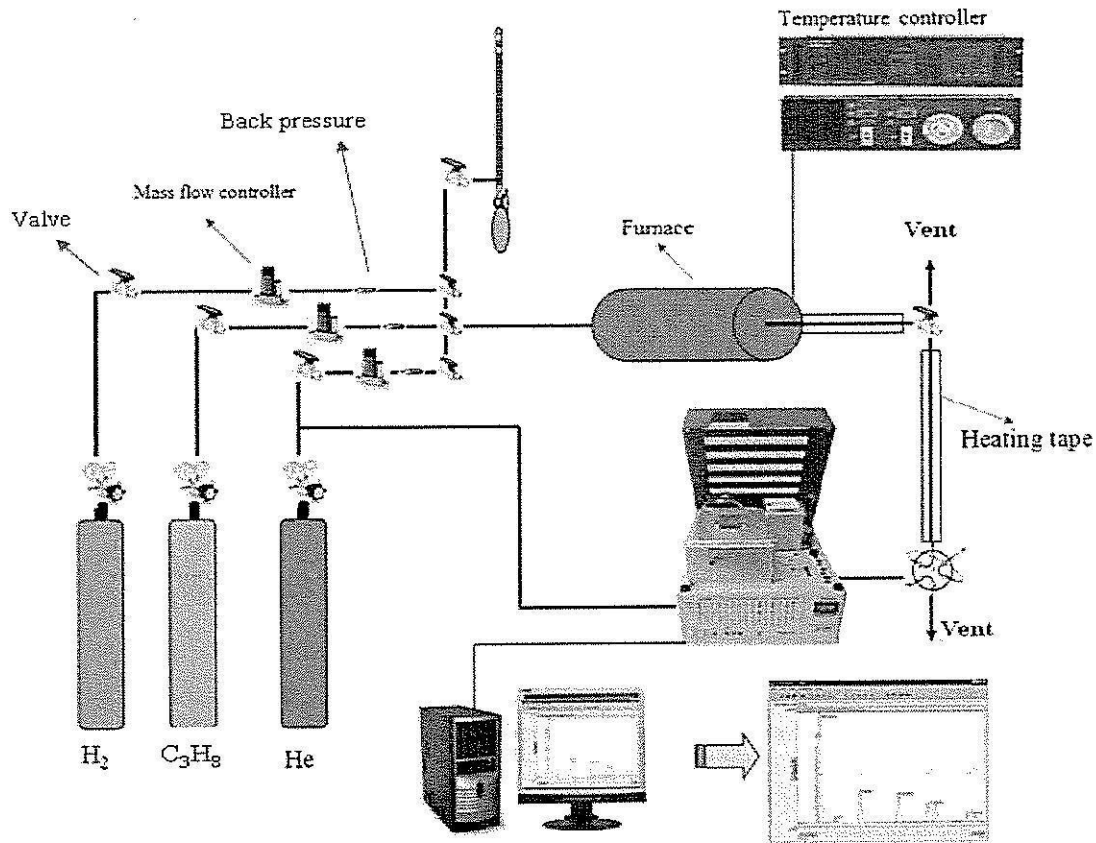
4.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์ลักษณะ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบโลหะเดี่ยวและโลหะคู่ ใช้วิธีการทำให้เปียกชุ่มแบบเปียกพอดี้ (incipient wetness impregnation) บนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวใช้สารละลายของ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลตทินัมเท่ากับ 1 % โดยน้ำหนัก หรือสารละลายของ CoCl_2 ในปริมาณที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ 5, 10 และ 15 % โดยน้ำหนัก ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ ใช้สารละลายผสมของทั้ง $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ CoCl_2 ในปริมาณที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแพลตทินัม 1 % โคบอลต์ 5, 10 และ 15 % โดยน้ำหนัก หลังจากการทำให้เปียกชุ่มแล้ว ทำตัวอย่างทุกตัวให้แห้งที่ $120\text{ }^\circ\text{C}$ และแคลไซน์ที่ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวที่เตรียมได้ คือ 1Pt/HBEA, 5Co/HBEA, 10Co/HBEA, 15Co/HBEA ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมที่เตรียมได้ คือ 1Pt5Co/HBEA, 1Pt10Co/HBEA และ 1Pt15Co/HBEA นอกจากนี้ยังได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA มาผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยการบดรวมกัน เพื่อนำไปทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ 1Pt5Co/HBEA เพื่อยืนยันว่าการใช้สารละลายผสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มประสิทธิภาพหรือไม่

ก่อนการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา จะวิเคราะห์ลักษณะของทั้งตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วิเคราะห์การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และศึกษาลักษณะกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4.2.3 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส ทำในเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นท่อแบบไหล (tubular flow reactor) ดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา

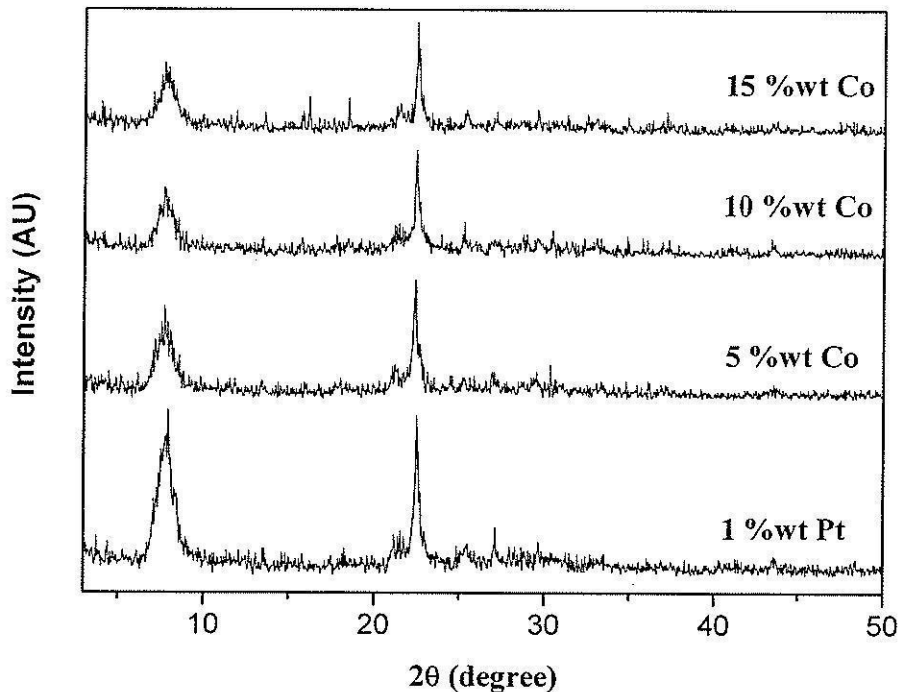
ขั้นตอนคือ บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (ที่ทราบน้ำหนักแน่นอนในช่วง 0.2-0.4 g) ในท่อควอตซ์รีดิทซ์โดยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านอย่างต่อเนื่องที่ $450^{\circ}C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นลงในบรรยากาศการไหลของแก๊สไฮโดรเจน จากนั้นทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศโดยให้แก๊สที่ประกอบด้วย $He:H_2:C_3H_6$ ในอัตราส่วน 4 : 4 : 1 แล้วเพิ่มอุณหภูมิเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา โดยทดสอบตั้งแต่ 200 ถึง $500^{\circ}C$ และวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (SRI GC 610C) ที่มีคอลัมน์แบบพอร่าแพคเอ็น (Porapak N) และมีตัววัดแบบตัวนำความร้อน (thermal conductivity detector) ในการศึกษา จะวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 200 ถึง $500^{\circ}C$ จากนั้นจะวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิลดลงจาก 500 ถึง $200^{\circ}C$ เพื่อตรวจสอบว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพหรือไม่ โดยผลการศึกษารายงานเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของ โพรเพน และการเลือกเกิดมีเทนตามสมการ 4.3 และ 4.5

4.3 ผลการทดลองและการอภิปราย

4.3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะตัวรองรับ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA

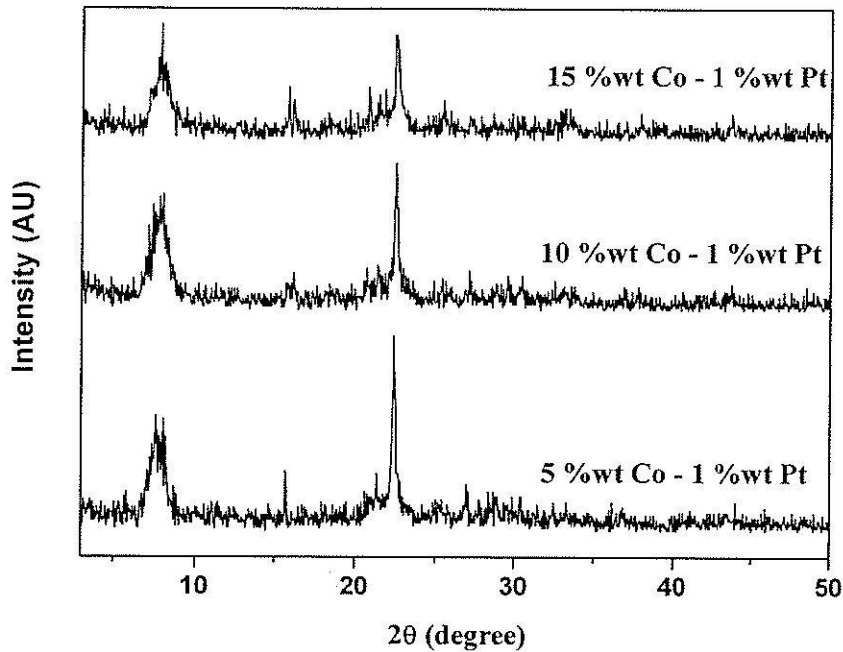
สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ HBEA ก่อนการเติมโลหะ มีลักษณะเหมือนกับสเปกตรัมของซีโอไลต์บีตาที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง (Cambor และ Pérez-Pariente, 1991) และเหมือนกับที่รายงานในบทที่ 2 หลังจากเติมโลหะแล้ว สเปกตรัมของ 1Pt/HBEA, 5Co/HBEA, 10Co/HBEA และ 15Co/HBEA ที่แสดงไว้ดังรูปที่ 4.2 ต่างก็ยังคงลักษณะของซีโอไลต์บีตา แสดงว่าการเติมโลหะโดยการทำให้เอ็บซุ่ม ไม่ทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างของตัวรองรับ



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ 1Pt/HBEA, 5Co/HBEA, 10Co/HBEA และ 15Co/HBEA

ในสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาสามตัวแรกไม่เห็นพีกของโลหะแสดงว่าอนุภาคโลหะมีการกระจายตัวดีบนตัวรองรับ แต่ในสเปกตรัมของ 15Co/HBEA ปรากฏพีกอีกหลายพีกระหว่าง 10 ถึง 20 องศา ซึ่งน่าจะเป็นพีกของโคบอลต์ออกไซด์ แสดงว่าเมื่อใช้ปริมาณโลหะมากจะทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มใหญ่ของโคบอลต์

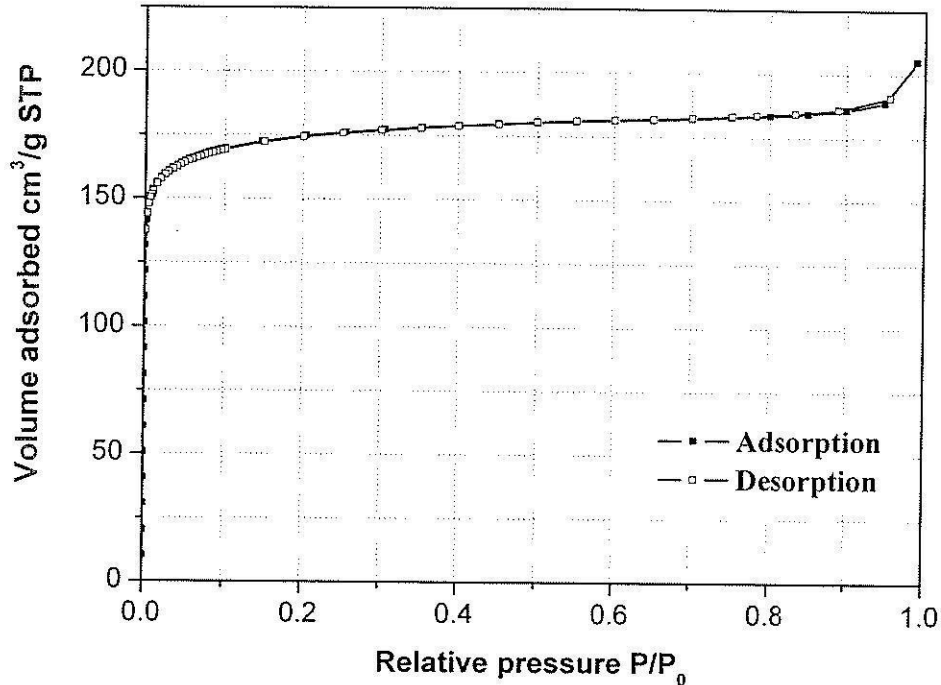
รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม 1Pt5Co/HBEA, 1Pt10Co/HBEA และ 1Pt15Co/HBEA โดยทุกตัวอย่างยังคงแสดงลักษณะพีคของซีโอไลต์เบตา นอกจากนี้ทุกตัวอย่างมีพีคที่เกิดขึ้นระหว่าง 10 และ 20 องศา ซึ่งน่าจะเป็นลักษณะของโคบอลต์ออกไซด์ แสดงว่าการที่ผสม สารตั้งต้นของแพลทินัมและโคบอลต์ด้วยกัน อาจทำให้โคบอลต์เกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่ได้ง่ายขึ้น เนื่องจากแพลทินัมเกิดพันธะกับซีโอไลต์ได้ดี ทำให้มีตำแหน่งที่โคบอลต์เข้าไปจับได้น้อยลง ทำให้โคบอลต์เกิดการรวมตัวกันได้ง่ายขึ้น



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ 1Pt5Co/HBEA, 1Pt10Co/HBEA และ 1Pt15Co/HBEA

การวิเคราะห์การดูดซับแก๊สไนโตรเจนของ HBEA พบว่าตัวอย่างทุกตัวให้ไอโซเทอรัมการดูดซับเป็นแบบชนิดที่ 1 ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งเป็นลักษณะการดูดซับของวัสดุที่มีความพรุนแบบไมโครพอร์แบบซีโอไลต์ คือการดูดซับที่ความดันต่ำเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากการดูดซับภายนอก จากนั้นการดูดซับค่อนข้างคงที่เนื่องจากเกิดการดูดซับแบบชั้น ส่วนการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA นั้นมีลักษณะเหมือนกับการดูดซับบนตัวรองรับ จึงไม่แสดงตัวอย่างไอโซเทอรัมให้ดู สิ่งที่แตกต่างกันในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา คือจุดเปลี่ยนความโค้งของการดูดซับไปเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวนั้นมีค่าต่ำกว่าของ HBEA เนื่องจากโลหะเข้าจับที่ผิวหน้า ทำให้พื้นที่ผิวด่าง จากข้อมูลไอโซเทอรัมของตัวอย่างทุกตัว สามารถ

คำนวณพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนได้ โดยผลการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจะลดลงตามปริมาณของโลหะที่เติมเข้าไป



รูปที่ 4.4 ไอโซเทอรั่มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของ HBEA

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนของ HBEA และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ HBEA

ตัวอย่าง	BET surface Area (m ² /g)	Micropore Volume (cm ³ /g)	Maximum pore Volume (cm ³ /g)
HBEA	625	0.2515	0.2969
1Pt/HBEA	579	0.2221	0.2753
5Co/HBEA	495	0.1883	0.2356
1Pt5Co/HBEA	464	0.1772	0.2208

4.3.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรมิเทนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว

เนื่องจากความสนใจในงานนี้ คือการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของโลหะกลุ่มผสม แต่ก็มีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของโลหะเดี่ยวก่อน เพื่อการเปรียบเทียบ โดยจะแสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของ 1Pt/HBEA, 5Co/HBEA, 10Co/HBEA และ 15Co/HBEA ตามลำดับ โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 300-550 °C โดยจะแสดงผลค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิด

4.3.2.1 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HBEA

ค่าการแปลงผันเฉลี่ย และค่าการกระจายของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HBEA ที่อุณหภูมิ 300-575 °C แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 ค่าการแปลงผันจะเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ 300 ถึง 450 °C โดยค่าการแปลงผันที่ 300 และ 375 °C เท่ากับ 6.97 และ 21.14 % และค่าการแปลงผันมีค่าอยู่ในช่วง 98 – 99% ที่อุณหภูมิ 450 - 575 °C ผลการทดลองนี้แสดงว่าตัวเร่ง Pt/HBEA มีประสิทธิภาพต่อปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส ได้ดีที่อุณหภูมิสูง

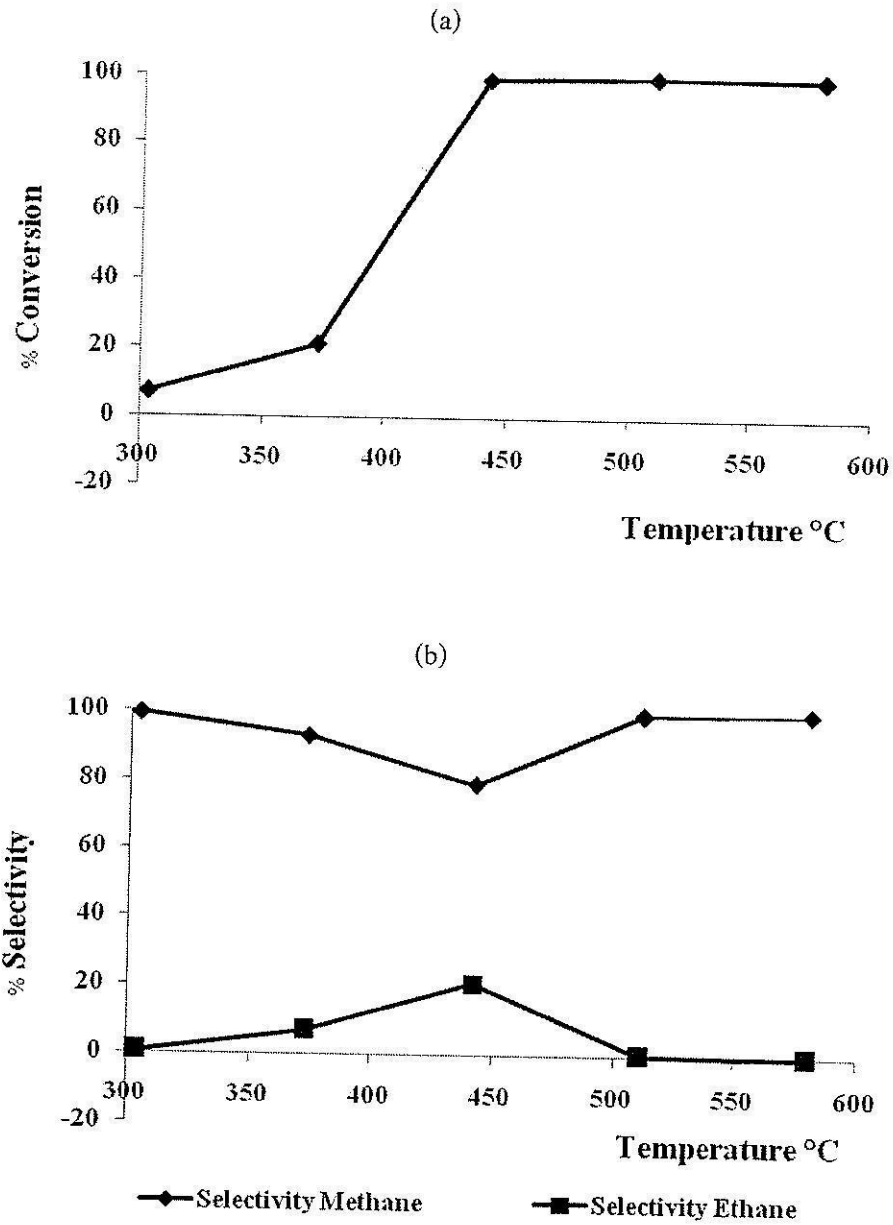
ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นในทุกช่วงอุณหภูมิ ได้แก่มีเทน โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C มีแนวโน้มที่จะเกิดอีเทน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะที่อุณหภูมิต่ำเหล่านี้โพรเพนและไฮโดรเจนสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่การเข้าทำปฏิกิริยากันยังเกิดได้น้อย และเมื่อทำปฏิกิริยากันแล้วจะทำให้เกิดการแตกออกของพันธะ C-C เกิดเป็นอีเทนและมีเทน แต่อีเทนไม่เกิดปฏิกิริยาต่อ แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 50 °C อีเทนทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจนเพื่อเกิดเป็นมีเทน ทำให้เกิดมีเทนเป็นหลักถึง 98.7 และ 99.8 %

4.3.2.2 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/HBEA

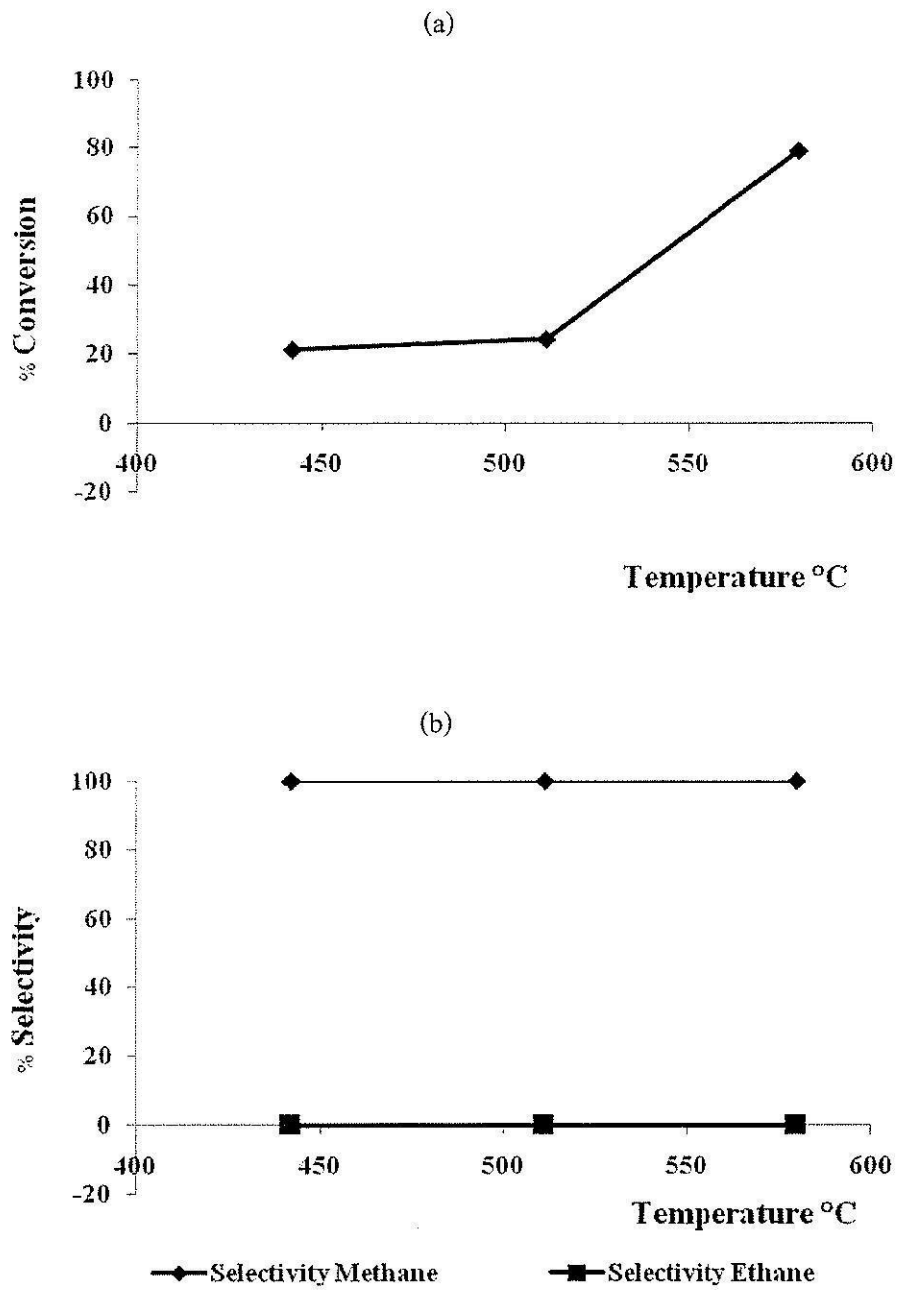
การทดลองส่วนนี้ ได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/HBEA ที่มีปริมาณโลหะเท่ากับ 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 425-575 °C เนื่องจากการศึกษาที่ 300-400 °C บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ ไม่พบการเปลี่ยนแปลง

ผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาบน 5Co/HBEA แสดงในรูปที่ 4.6 โดยค่าการแปลงผันที่อุณหภูมิ 440, 510 และ 575 °C มีค่าเท่ากับ 21, 24 และ 79% ตามลำดับ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงมีเทนตัวเดียว ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่โพรเพนดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแตกตัวเป็นหมู่เมทิล ($-CH_3$) และไฮโดรเจนอะตอม ทั้งหมด แล้วทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อยู่บนผิวหน้า เกิดเป็นมีเทน

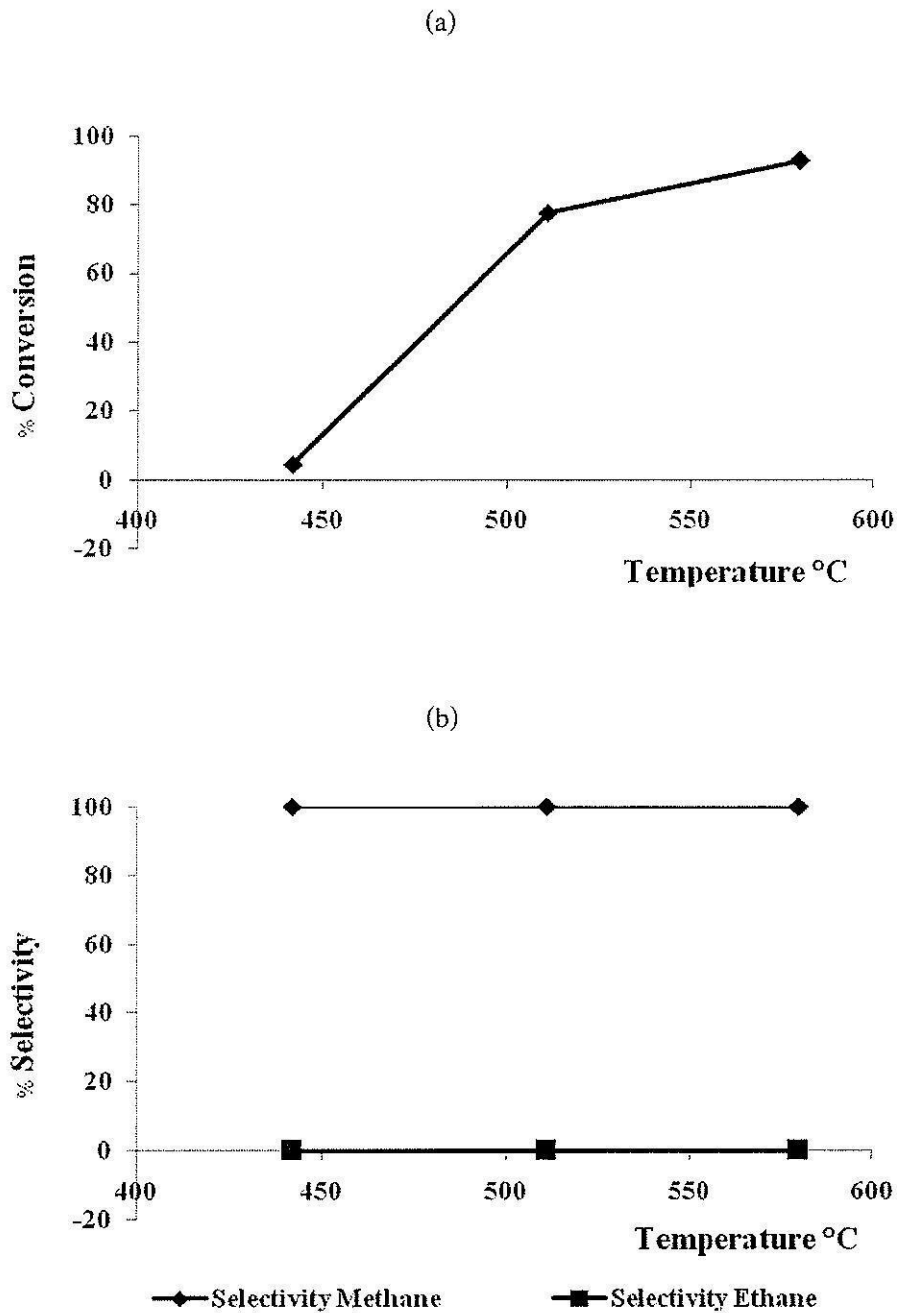
ผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาบน 10Co/HBEA แสดงในรูปที่ 4.7 ค่าการแปลงผันเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เช่นเดียวกัน โดยค่าการแปลงผันบน 15Co/HBEA มีค่าเท่ากับ 4, 77, และ 93% ที่ 400, 510 และ 575 °C ตามลำดับ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงมีเทนเท่านั้น เช่นเดียวกัน ดังนั้น ดังนั้นจึงน่าจะยืนยันได้ว่าการแตกตัวของโพรเพนเป็นหมู่เมทิลบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดได้ดี



รูปที่ 4.5 (a) ค่าการแปลงผันของโพรเพน และ (b) ผลลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา
 โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 1P/HBEA

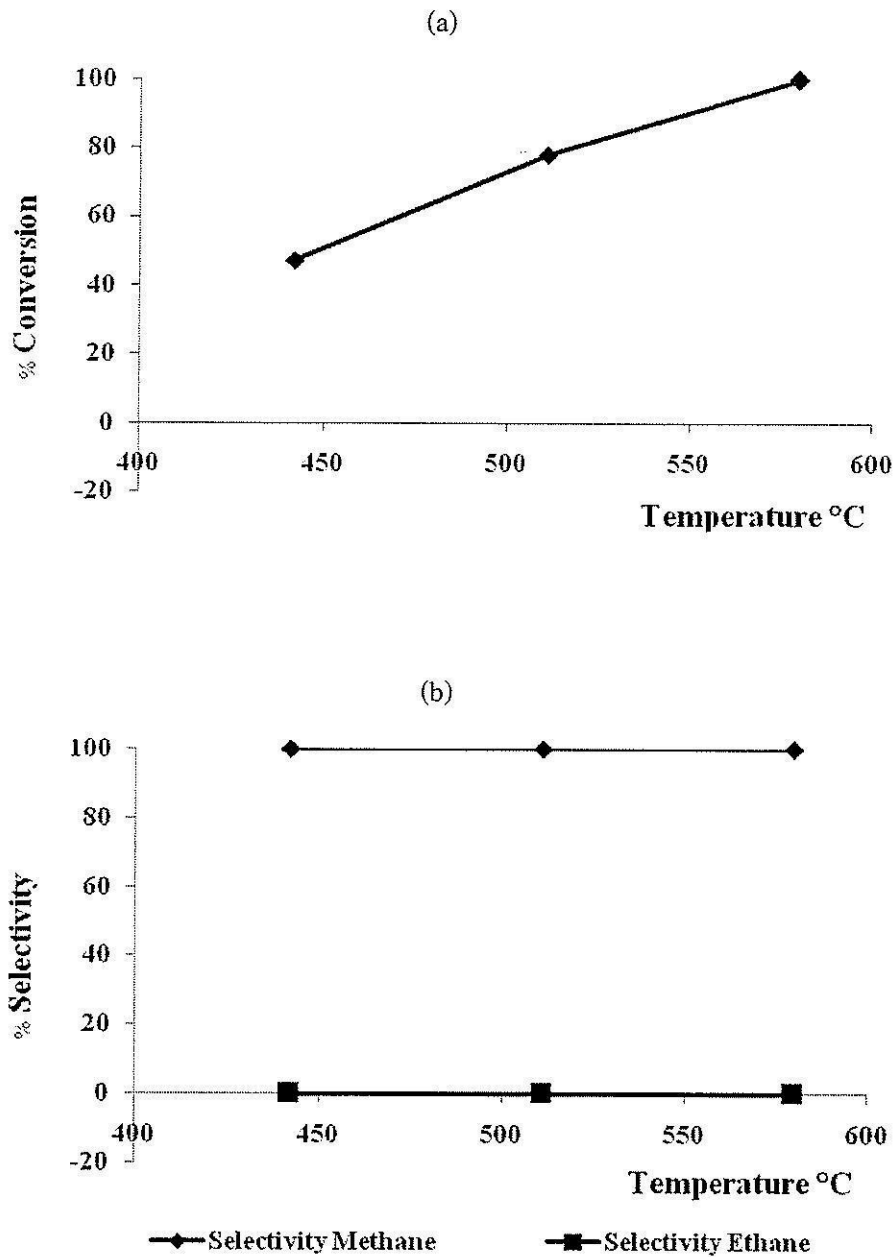


รูปที่ 4.6 (a) ค่าการแปลงผันของโพรเพนในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co/HBEA (b) ผลผลิตที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co/HBEA



รูปที่ 4.7 (a) ค่าการแปลงผันของโพรเพนในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 10Co/HBEA (b) ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 10Co/HBEA

ค่าการแปลงผันบน 15Co/HBEA ก็เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เช่นเดียวกัน โดยค่าการแปลงผันจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามปริมาณโลหะ และค่าการแปลงผันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 15Co/HBEA มีค่าสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 69, 78, และ 100% ที่ 440, 510 และ 575 °C ตามลำดับ ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้น มีเพียงมีเทนเท่านั้น เช่นเดียวกัน

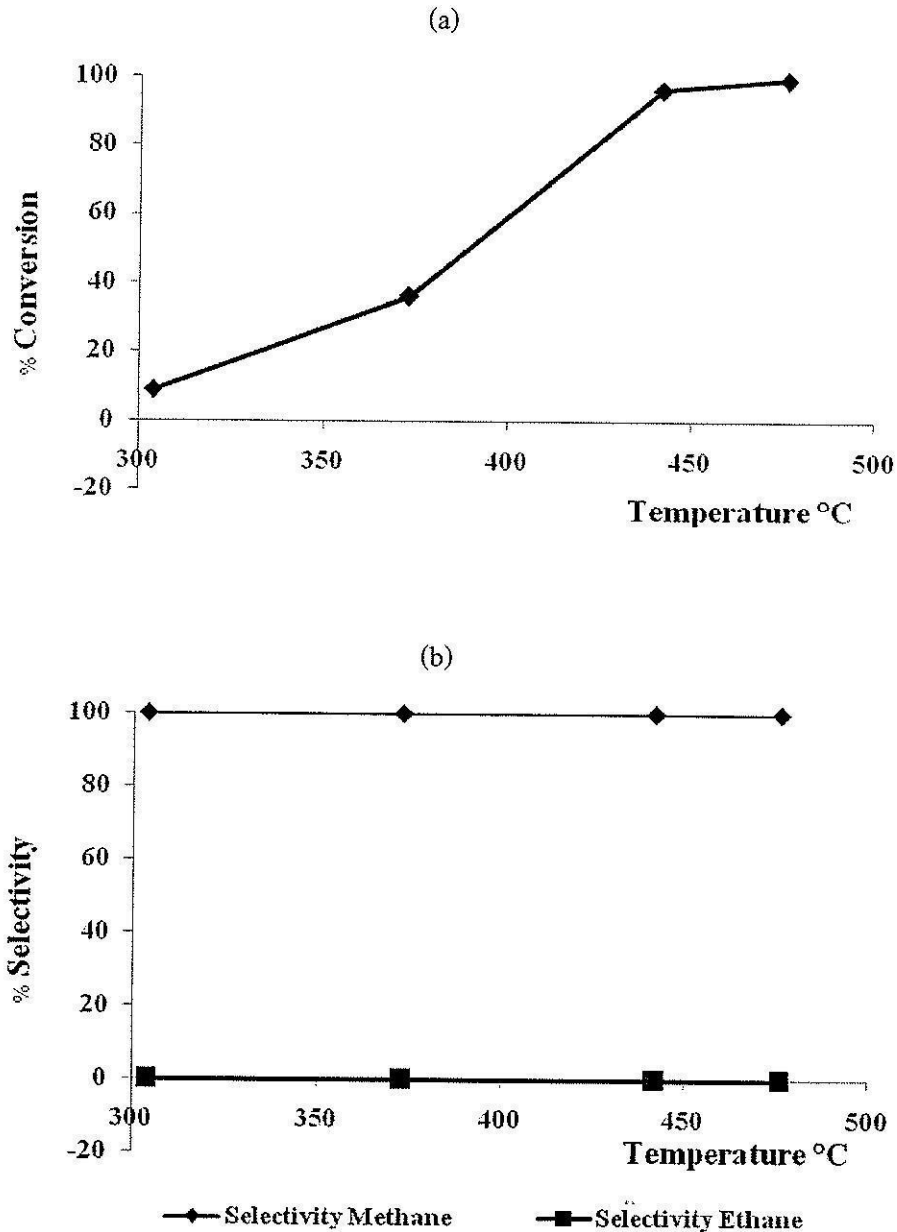


รูปที่ 4.8 (a) ค่าการแปลงผันของโพรเพนในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 15Co/HBEA (b) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 15Co/HBEA

4.3.3 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoPt/HBEA

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมที่ศึกษาในงานนี้คือ CoPt/HBEA ที่มีปริมาณแพลทินัมเท่ากับ 1% โดยน้ำหนักเท่ากันทุกตัว และ ปริมาณโคบอลต์เท่ากับ 5, 10 และ 15 % โดยน้ำหนัก โดยใช้

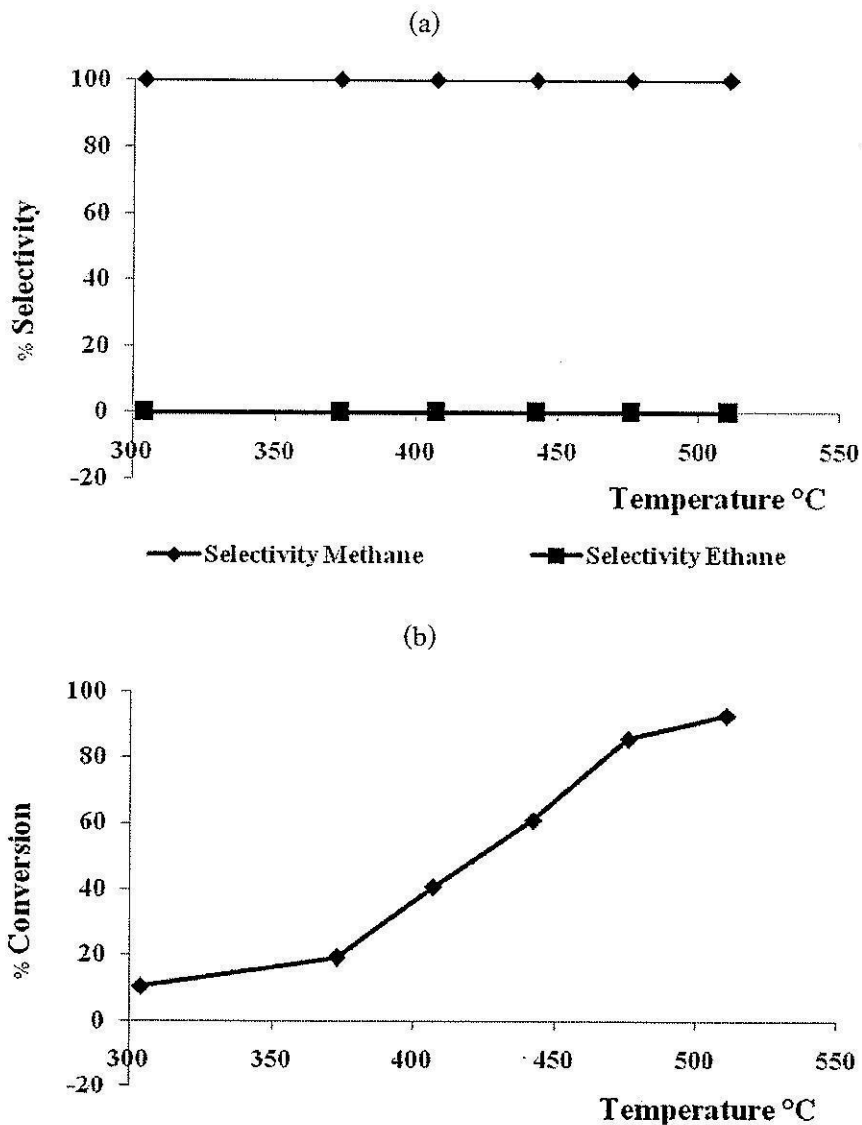
สัญลักษณ์ 5Co-1 Pt/HBEA, 10Co1Pt/HBEA, 15Co-1Pt/HBEA นอกจากนี้ยังได้ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 5Co/HBEA เข้ากับ 1Pt/HBEA แล้วทำการทดสอบเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม 5Co-1Pt/HBEA เพื่อยืนยันว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมโดยการทำให้เอ็บซุ่ม ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวทำที่ 300 – 475 °C โดยผลที่จะรายงานคือค่าการแปลงผันของโพรเพน และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.9 (a) ค่าการแปลงผันของโพรเพนและ (b) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co-1Pt/HBEA

ค่าการแปลงผันของโพรเพนและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5Co-1P/HBEA แสดงในรูปที่ 4.9 ค่าการแปลงผันเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และสูงกว่าตัวเร่งที่มีเฉพาะโคบอลต์ โดยจะมีค่า 99% ที่ 475 °C และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงมีเทนเท่านั้น จะเห็นว่าถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะแพลทินัม จะเกิดอีเทนด้วย ดังนั้น การใช้โคบอลต์ด้วย น่าจะเปลี่ยนกลไกของการเกิดปฏิกิริยา

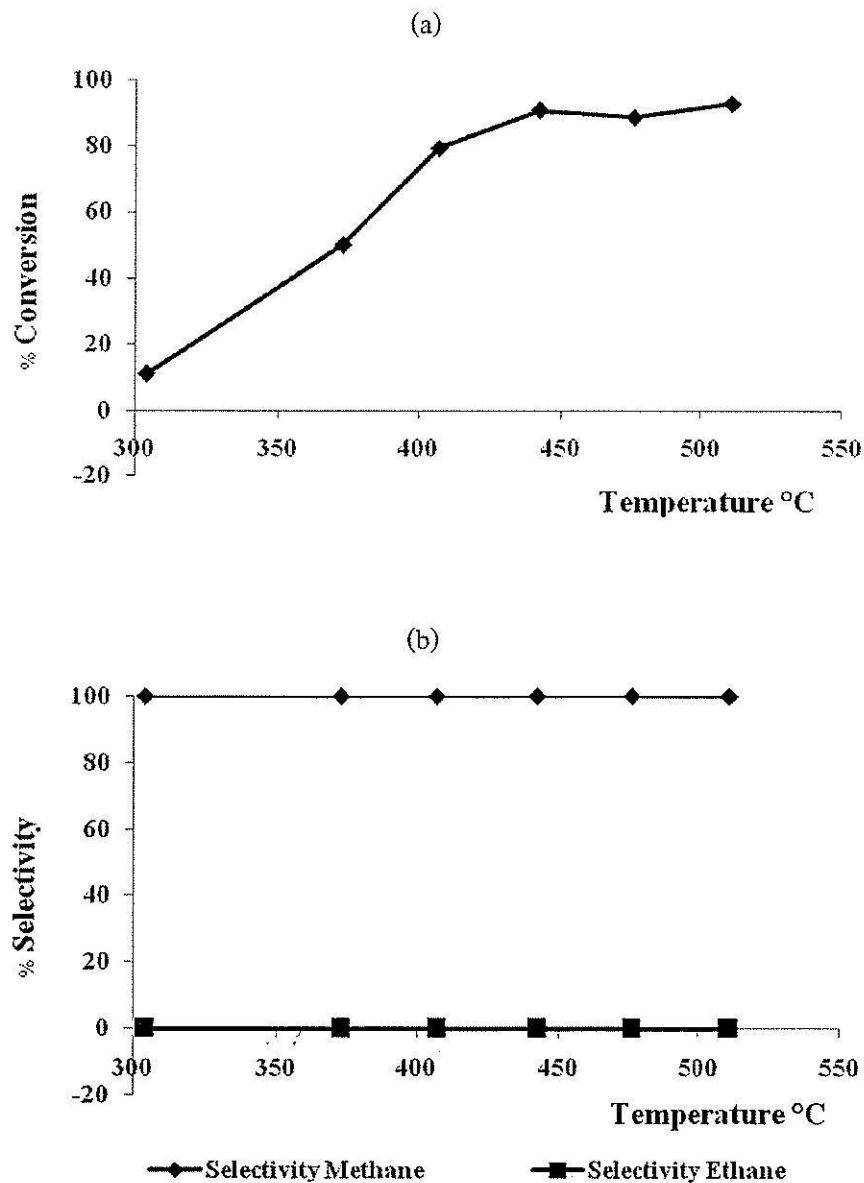
การแปลงผันของโพรเพนและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co-1P/HBEA แสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 (a) ค่าการแปลงผันของโพรเพน และ (b) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิส บน 10Co-1P/HBEA

การแปลงผันเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และมีค่าเท่ากับ 93% ที่ 475 °C โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงมีเทนเท่านั้น เมื่อทำการลดอุณหภูมิและวัดค่าการแปลงผันอีกครั้ง พบว่าค่าที่ได้ไม่แตกต่างจากเดิม แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่เกิดการเสื่อมสภาพ ดังนั้น การผสมแพลทินัมกับ โคบอลต์เข้าด้วยกัน น่าจะช่วยเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การแปลงผันของ โพรเพนและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 15Co-1Pt/HBEA แสดงในรูปที่ 4.11

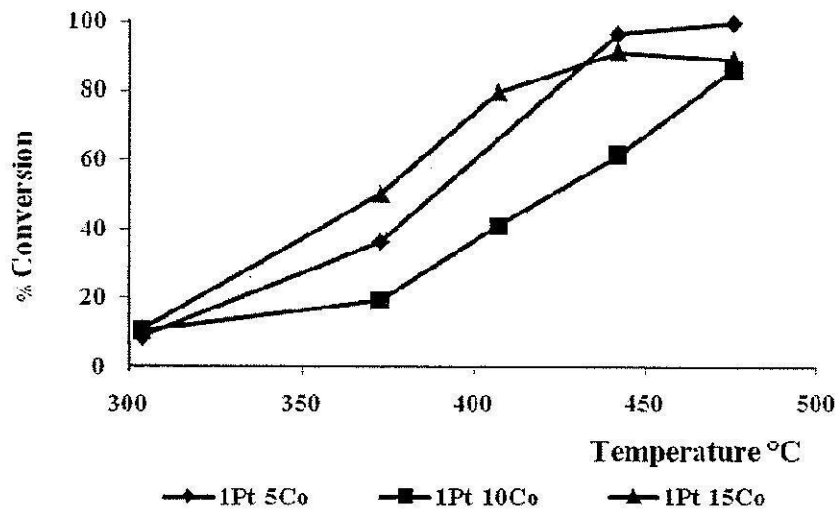


รูปที่ 4.11 (a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพน และ (b) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา

โพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 15Co-1Pt/HBEA

ค่าการแปลงผันของโพรเพนบนตัวเร่งนี้เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเช่นเดียวกัน โดยมีการเปลี่ยนแปลงเกือบสมบูรณ์ตั้งแต่ที่ 450 °C ซึ่งเป็นค่าที่ไม่แตกต่างจากค่าแปลงผันบนตัวเร่ง 5Co-1Pt/HBEA แสดงว่าปริมาณโลหะที่มากเกินไป มีตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) มากกว่าปริมาณสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็ยังมีเพียงมีเทน เช่นเดียวกัน เมื่อลดอุณหภูมิลง พบว่าค่าการแปลงผันมีค่าลดลงจากเดิม แสดงว่าอาจมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพนี้อาจเพิ่มตามปริมาณโคบอลต์

เมื่อเปรียบเทียบค่าการแปลงผันของโพรเพนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม ที่มีปริมาณของโคบอลต์ต่างกัน 3 ตัว ได้แก่ 5Co-1Pt/HBEA, 10Co-1Pt/HBEA และ 15Co-1Pt/HBEA โดยนำค่าการแปลงผันมาพล็อตเปรียบเทียบกันดังรูปที่ 4.12 พบว่าค่าการแปลงผันของตัวเร่ง 5Co-1Pt/HBEA มีค่าสูงที่สุดในเกือบทุกอุณหภูมิ เนื่องจากตัวเร่งนี้ใช้ปริมาณโลหะน้อยที่สุด ดังนั้นจึงถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้เหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา เหตุที่เป็นเช่นนี้ อาจเป็นเพราะว่าโลหะใน 5Co-1Pt/HBEA มีการกระจายตัวที่ดี มีจำนวนตำแหน่งกัมมันต์สูงที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะสูงกว่า มีขนาดอนุภาคใหญ่ ทำให้มีพื้นที่ผิวต่อปริมาณโลหะน้อยลง จำนวนตำแหน่งกัมมันต์จึงไม่แตกต่างกันนัก จึงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบค่าการแปลงผันในปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบน 5Co-1Pt/HBEA, 10Co-1Pt/HBEA และ 15Co-1Pt/HBEA

4.3.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโพรเพนไฮโดรจิโนลิซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA

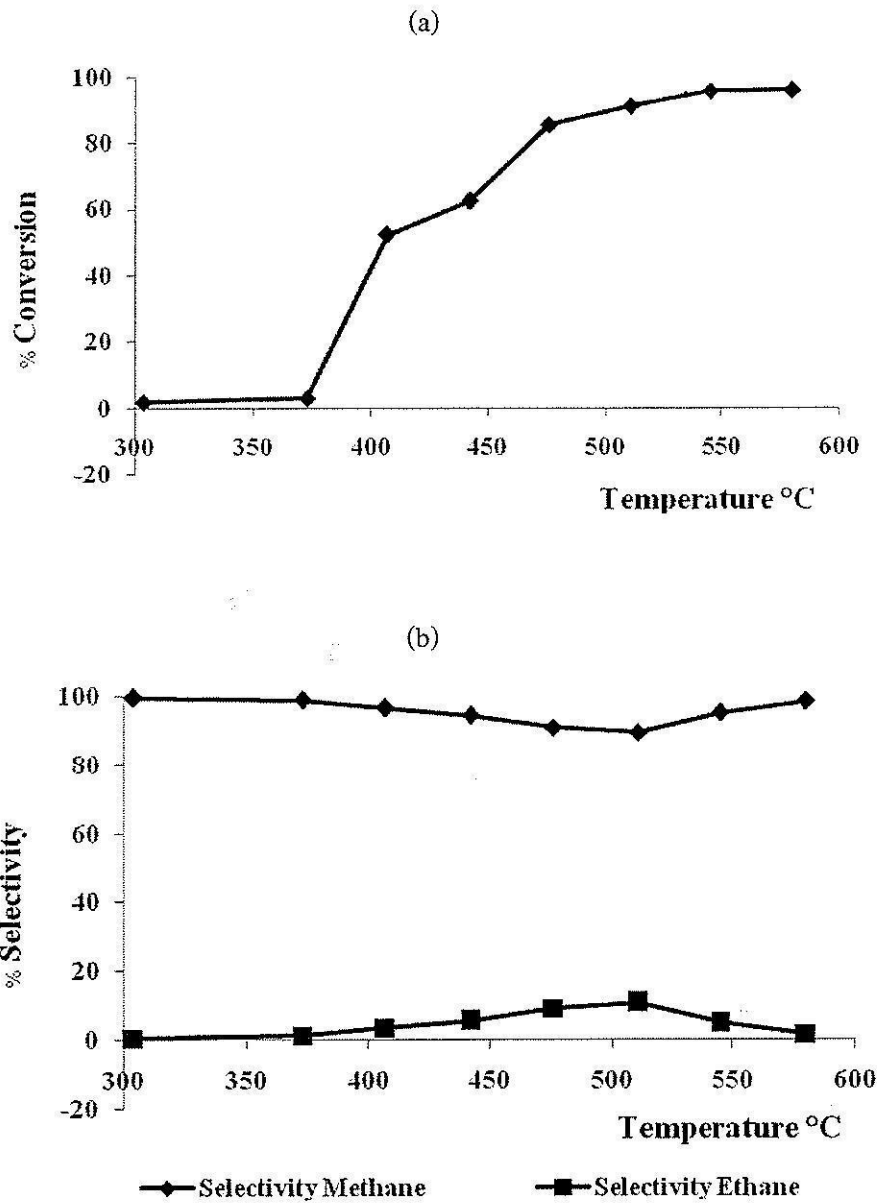
จุดประสงค์ของการศึกษานี้เพื่อยืนยันว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่มโดยผสมสารตั้งต้นของโคบอลต์เข้ากับสารตั้งต้นของแพลทินัม มีผลทำให้การเร่งปฏิกิริยาคดีกว่าของผสมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA การศึกษาในส่วนนี้จะเปรียบเทียบตัวเร่งที่มีปริมาณแพลทินัม 1 % และโคบอลต์ 5 % โดยน้ำหนัก เนื่องจากเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด และไม่เกิดการเสื่อมสภาพหลังการใช้งาน

ค่าการแปลงผันของโพรเพนและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA แสดงไว้ในรูปที่ 4.13 ค่าการผันแปลงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยมีค่าน้อยกว่า 3% ที่ 300 และ 375 °C และเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดเท่ากับ 96% ที่ 550 °C แต่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีทั้งมีเทนและอีเทน โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำเกิดอีเทนมาก เกือบเท่ามีเทน แต่หลังจาก 300 °C จะเกิดอีเทนน้อยกว่ามีเทนอย่างเห็นได้ชัด จะเห็นว่าการเร่งปฏิกิริยาของของผสมนี้มีค่าพอ ๆ กับผลรวมของการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยว 1Pt/HBEA ที่จะเกิดอีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นในปริมาณน้อยกับตัวเร่งปฏิกิริยา 5Co/HBEA ที่ทำให้เกิดแต่มีเทนเท่านั้น และทั้งสองตัว จะเร่งปฏิกิริยาได้ดีเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ของผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA นี้ จะไม่มีอันตรกิริยาระหว่างแพลทินัมและโคบอลต์ ทำแต่ละตัวทำหน้าที่อย่างเป็นอิสระต่อกัน

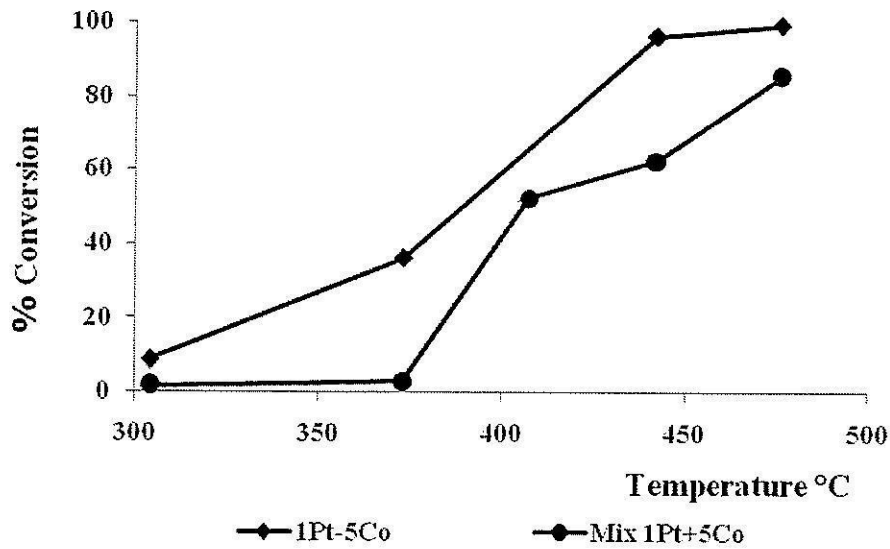
4.3.5 เปรียบเทียบค่าการแปลงผันของโพรเพนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 5Co-1Pt/HBEA ที่เตรียมโดยการทำให้เปียกชุ่มกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง 1Pt/HBEA และ 5Co/HBEA

รูปที่ 4.14 แสดงการเปรียบเทียบค่าการแปลงผันของโพรเพนระหว่าง 5Co-1Pt/HBEA และของผสมระหว่าง 5Co/HBEA และ 1Pt/HBEA ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่มีค่าการแปลงผันมากกว่าของผสมอย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากโลหะในของผสมต่างทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาที่เป็นอิสระต่อกัน แต่เนื่องจากต้องการให้มีปริมาณโลหะที่เท่ากัน แต่ของผสมมีปริมาณตัวรองรับมากกว่า โดยตัวรองรับไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ทำให้การเร่งปฏิกิริยาโดยรวมลดลง ถ้าเรียงค่าการแปลงผันของโพรเพน จะได้ลำดับดังนี้ $1Pt/HBEA \cong 5Co-1Pt/HBEA > \text{ของผสมระหว่าง } 1Pt/HBEA \text{ และ } 5Co/HBEA > 5Co/HBEA$

นอกจากนี้ ค่าการแปลงผันของโพรเพนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมมีค่าใกล้เคียงกับค่าการแปลงผันของโพรเพนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแพลทินัม แต่ปฏิกิริยาบน 1Pt/HBEA ทำให้เกิดอีเทนด้วย และมีเสถียรภาพน้อยกว่า ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมโดยวิธีการจุ่มเคลือบทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น



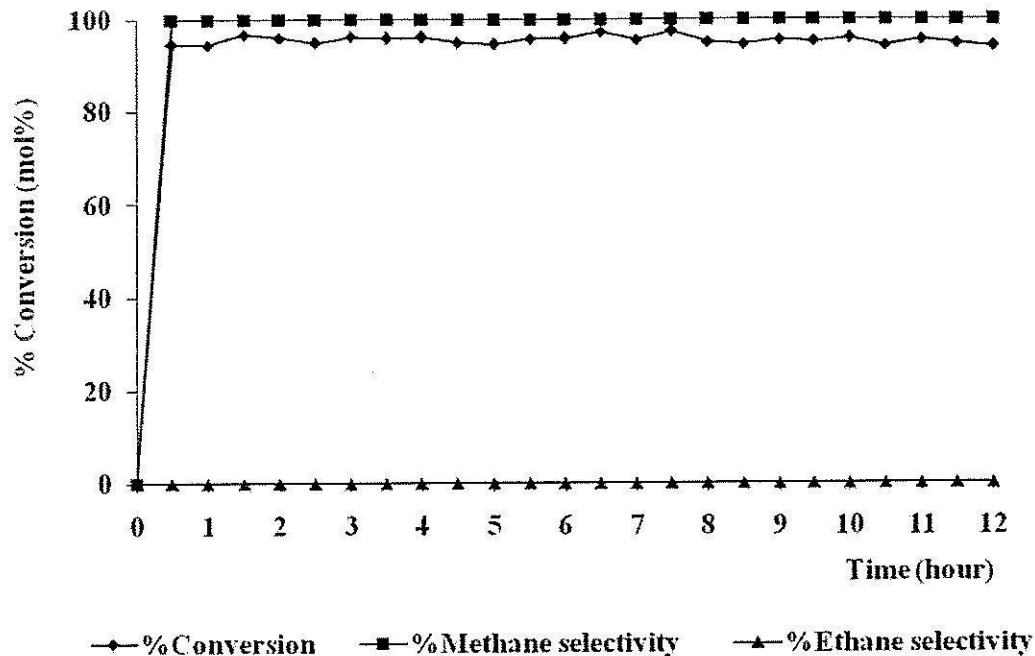
รูปที่ 4.13 (a) ค่าการแปลงผันของ โพรเพน และ (b) ผลผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา โพรเพน ไฮโดรจิโนลิซิสบน ตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมระหว่าง $1\text{Pv}/\text{HBEA}$ และ $5\text{Co}/\text{HBEA}$



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบค่าแปลงผันของโพรเพนระหว่าง 5Co-1Pt/HBEA และของผสมระหว่าง 5Co/HBEA และ 1Pt/HBEA

4.3.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5Co-1Pt/HBEA

จากผลการทดลองที่ผ่านมาทั้งหมดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ 5Co-1Pt/HBEA เพราะให้ค่าการแปลงผันของโพรเพนที่สูงที่สุดและไม่เกิดการเสื่อมสภาพในช่วงที่ทำการทดลอง ดังนั้นจึงทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เพิ่มเติมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่ 440 °C ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.15 โดยค่าการแปลงผันของโพรเพนมีค่าคงที่ตลอด 12 ชั่วโมง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงมีเทนอย่างเดียว และมีค่าคงที่ตลอดช่วงการทดลองเช่นกัน ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสมมีเสถียรภาพที่ดี



รูปที่ 4.15 ค่าการแปลงผันของโพรเพนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของ 5Co-1Pt/HBEA ที่ 440 °C

4.4 สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบโลหะเดี่ยวและโลหะคู่ของแพลทินัมและโคบอลต์บนตัวรองรับซีโอไลต์บีสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิสของโพรเพนได้ดี การเตรียมโดยใส่โลหะแพลทินัมและโคบอลต์บนตัวรองรับเดียวกันช่วยทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในสภาวะการทดลองนี้คือ 5Co-1Pt/HBEA เพราะให้ค่าการแปลงผันของโพรเพนสูงสุด ให้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนเพียงตัวเดียว และมีเสถียรภาพ

4.5 เอกสารอ้างอิง

- Cambor, M. A. and Pérez-Pariente, J. (1991). Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions, *Zeolites* 11: 202-210.
- Jackson, S. D., Kelly, G. J., and Webb, G. (1998). Supported metal catalysts; preparation, characterisation and function, Part VI. hydrogenolysis of ethane, propane, n-butane and isobutane over supported platinum catalysts, *J. Catal.* 176, 225–234.
- Khemtong, P., Prayoonpokarach, S., and Wittayakun, J. (2007). Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica, *Suranaree J. Sci. Tech.* 14: 367-379.

- Loiha, S., Prayoonpokarach, S., Songsiriritthigun, P. and Wittayakun, J. (2009). Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12. **Mater. Chem. Phys.** 115: 637–640.
- Lomot, D., Juszczak, W., Karpinski, Z. and Larsson, R. (2002). Hydrogenolysis of ethane on silica-supported cobalt catalysts **J. Mol. Cat. A: Chem.**, 186:163-172.
- Rice R. W. and Keptner D. C. (2004). The effect of bimetallic catalyst preparation and treatment on behavior for propane hydrogenolysis **Appl. Catal. A-Gen.**, 262: 233-239.

บทที่ 5

สรุป

ผลของงานวิจัยนี้เป็นไปตามเป้าหมายที่ได้ตั้งไว้ คือ สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์บีตา โดยใช้ซิลิกาจากแกลบได้สำเร็จ และได้วิเคราะห์ลักษณะซีโอไลต์ที่ได้ด้วยเทคนิคทั้งทางเคมีและกายภาพ และได้ศึกษาผลของอัตราส่วนของ Si/Al ที่มีผลต่อการเกิดซีโอไลต์ จนได้อัตราส่วนที่เหมาะสม คือ 13 จากนั้นได้นำซีโอไลต์บีตามาเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียม และระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์ ที่เตรียมโดยเทคนิคการทำให้เอ็บซุ่ม และได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ซึ่งยืนยันว่าการเพิ่มโลหะไม่ได้ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลง แต่มีผลต่อสมบัติของซีโอไลต์ เช่น พื้นที่ผิว และ ความเป็นกรด นอกจากนี้การใช้โลหะผสมเพื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ โดยทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับแพลลาเดียมในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนโทลูอีน และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับโคบอลต์ในปฏิกิริยาการโพรมเพนไฮโครจีโนลิซิส โดยศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างโลหะคู่ผสมและอุณหภูมิ พบว่าโลหะผสมมีการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเพียงชนิดเดียวสำหรับทั้งสองปฏิกิริยา

ประวัตินักวิจัย

หัวหน้าโครงการ

- ชื่อ นายจตุพร วิทยาคุณ (Jatuporn Wittayakun)
- ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์
- หน่วยงานที่สังกัดและสถานที่ติดต่อ
สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ (044)-224-256 โทรสาร (044)-224-185
Email jatuporn@sut.ac.th
- ประวัติการศึกษา
พ. ศ. 2534 ว. ท. บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (เคมี) มหาวิทยาลัยขอนแก่น
พ. ศ. 2538 M.S. (Chemistry) Colorado School of Mines, USA
พ. ศ. 2543 Ph. D. (Chemistry) University of Wisconsin - Madison, USA
พ. ศ. 2546 Postdoctoral research, Vienna University of Technology,
Austria
- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ
Bimetallic catalysis, inorganic chemistry, surface analysis, mesoporous material
- บทความตีพิมพ์จากฐานข้อมูล Scopus
 - Khemthong, P., Klysubun, W., Prayoonpokarach, S., Roessner, F., Wittayakun, J., Comparison between cobalt and cobalt-platinum supported on zeolite NaY: Cobalt reducibility and their catalytic performance for butane hydrogenolysis (2010) Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16 (4), pp. 531-538.
 - Khemthong, P., Klysubun, W., Prayoonpokarach, S., Wittayakun, J., Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites (2010) Materials Chemistry and Physics 121 (1-2), pp. 131-137.
 - Artkla, S., Choi, W., Wittayakun, J., Comparison of TiO₂/RH-MCM-41 and TiO₂/TEOS-MCM-41 hybrid catalysts in characteristics and photodegradation of tetramethylammonium (2010) Advanced Materials Research 93-94, pp. 22-26.

4. Grisdanurak, N., Phuphuak, Y., Wittayakun, J., Fukaya, K., Effect of Ni doping on Ce-Mg-O nanosize catalysts for CO oxidation (2009) *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42 (SUPPL. 1), pp. 176-179.
5. Loiha, S., Föttinger, K., Zorn, K., Klysubun, W., Rupprechter, G., Wittayakun, J., Catalytic enhancement of platinum supported on zeolite beta for toluene hydrogenation by addition of palladium (2009) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (6), pp. 819-823.
6. Artkla, S., Wantala, K., Srinameb, B.-o., Grisdanurak, N., Klysubun, W., Wittayakun, J., Characteristics and photocatalytic degradation of methyl orange on Ti-RH-MCM-41 and TiO₂/RH-MCM-41 (2009) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(6), pp. 1556-1562.
7. Artkla, S., Kim, W., Choi, W., Wittayakun, J., Highly enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on the hybrid catalyst of titania and MCM-41 obtained from rice husk silica (2009) *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (1-2), pp. 157-164.
8. Loiha, S., Prayoonpokarach, S., Songsiriritthigun, P., Wittayakun, J., Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12 (2009) *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2-3), pp. 637-640.
9. Chumee, J., Grisdanurak, N., Neramittagapong, A., Wittayakun, J., Characterization of platinum-iron catalysts supported on MCM-41 synthesized with rice husk silica and their performance for phenol hydroxylation (2009) *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (1), art. no. 015006.
10. Chumee, J., Grisdanurak, N., Neramittagapong, S., Wittayakun, J., Characterization of alMCM-41 synthesized with rice husk silica and utilization as supports for platinum-iron catalysts (2009) *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26 (2), pp. 367-373.
11. Artkla, S., Choi, W., Wittayakun, J., Enhancement of catalytic performance of MCM-41 synthesized with rice husk silica by addition of titanium dioxide for photodegradation of alachlor (2009) *EnvironmentAsia*, 2 (1), pp. 41-48.

12. Wittayakun, J., Khemthong, P., Prayoonpokarach, S., Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica (2008) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25 (4), pp. 861-864.

13. Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Lobo-Lapidus, R.J., Gates, B.C., MgO-supported cluster catalysts with Pt-Ru interactions prepared from $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ (2007) *Catalysis Letters*, 115 (3-4), pp. 99-107.

14. Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Gates, B.C., EXAFS characterization of supported PtRu/MgO prepared from a molecular precursor and organometallic mixture (2006) *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, pp. 209-212.

15. Chotisuwan, S., Wittayakun, J., Gates, B.C., Pt_3Ru_6 clusters supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Synthesis from $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{21}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$, structural characterization, and catalysis of ethylene hydrogenation and n-butane hydrogenolysis (2006) *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (25), pp. 12459-12469.

16. Mednikov, E.G., Wittayakun, J., Dahl, L.F., Synthesis and stereochemical/electrochemical analyses of cuboctahedral-based $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_x(\text{PR}_3)_{10}$ clusters ($x = 20$ with $\text{R}_3 = \text{Bu}_3, \text{Me}, \text{Ph}$; $x = 20, 21, 22$ with $\text{R}_3 = \text{Et}$): Geometrically analogous $\text{Pd}_{23}(\text{PEt}_3)_{10}$ fragments with variable carbonyl ligations and resulting implications (2005) *Journal of Cluster Science*, 16 (3), pp. 429-454.

17. Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Kinger, G., Vinek, H., Adsorption behavior of NO and CO and their reaction over cobalt on zeolite beta (2004) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21 (5), pp. 950-955.

18. Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J., Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption (2003) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20 (5), pp. 950-955.

19. Mednikov, E.G., Ivanov, S.A., Wittayakun, J., Dahl, L.F., Metal-ligated induced structural interconversion between $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_{10}$ and $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8$ possessing highly dissimilar Pd_{23} core-geometries (2003) *Dalton Transactions*, (9), pp. 1686-1692.

ผู้ร่วมโครงการ

1. ชื่อ นายนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ (Nurak Grisdanurak)
2. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ระดับ 9
3. สถานที่ติดต่อ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต คลองหลวง ปทุมธานี 12121
Email gnurak@engr.tu.ac.th
4. ประวัติการศึกษา
 - พ. ศ. 2531 วศ. บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (วิศวกรรมเคมี)
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 - พ. ศ. 2539 Ph. D. (Chemical Engineering and Petroleum Refining)
Colorado School of Mines, USA
 - พ. ศ. 2544 Advanced Chemistry and Chemical Engineering (Adsorption),
Tokyo Institute of Technology, Japan
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ
Bimetallic Catalysis, Ethanol Decomposition, Clean Technology, Mesoporous synthesis and characterization, Hydrodechlorination of CVOCs, Waste audit
6. บทความตีพิมพ์จากฐานข้อมูล Scopus
 1. Wantala, K., Sthiannopkao, S., Srinameb, B., Grisdanurak, N., Kim, K.W., Synthesis and characterization of Fe-MCM-41 from rice husk silica by hydrothermal technique for arsenate adsorption (2010) Environmental Geochemistry and Health 32 (4), pp. 261-266.
 2. Fukaya, K., Srifa, A., Soottitantawatb, A., Grisdanurak, N., Photocatalytic hydrogen-generation of polyoxotungstate nano-clusters from biomass (2010) Environmental Geochemistry and Health 32 (4), pp. 261-266
 3. Grisdanurak, N., Phuphuak, Y., Wittayakun, J., Fukaya, K., Effect of Ni doping on Ce-Mg-O nanosize catalysts for CO oxidation (2010) Journal of Chemical Engineering of Japan, 42 (SUPPL. 1), pp. 176-179.
 4. Artkla, S., Wantala, K., Srinameb, B.-o., Grisdanurak, N., Klysubun, W., Wittayakun, J., Characteristics and photocatalytic degradation of methyl orange on Ti-RH-MCM-41 and TiO₂/RH-MCM-41 (2009) Korean Journal of Chemical Engineering, 26(6), pp. 1556-1562.

5. Wantala, K., Tipayarom, D., Laokiat, L., Grisdanurak, N., Sonophotocatalytic activity of methyl orange over Fe(III)/TiO₂ (2009) *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 97 (2), pp. 249-254.
6. Chumee, J., Grisdanurak, N., Neramittagapong, A., Wittayakun, J., Characterization of platinum-iron catalysts supported on MCM-41 synthesized with rice husk silica and their performance for phenol hydroxylation (2009) *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (1), art. no. 015006.
7. Chumee, J., Grisdanurak, N., Neramittagapong, S., Wittayakun, J., Characterization of alMCM-41 synthesized with rice husk silica and utilization as supports for platinum-iron catalysts (2009) *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26 (2), pp. 367-373.
8. Ketcome, N., Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Silylated rice husk MCM-41 and its binary adsorption of water-toluene mixture (2009) *Journal of Porous Materials*, 16 (1), pp. 41-46.
9. Skolpap, W., Nuchprayoon, S., Scharer, J.M., Grisdanurak, N., Douglas, P.L., Moo-Young, M., Fed-batch optimization of α -amylase and protease-producing *Bacillus subtilis* using genetic algorithm and particle swarm optimization (2008) *Chemical Engineering Science*, 63 (16), pp. 4090-4099.
10. Skolpap, W., Nuchprayoon, S., Scharer, J.M., Grisdanurak, N., Douglas, P.L., Moo-Young, M., Fed-batch optimization of recombinant α -amylase production by *Bacillus subtilis* using a modified Markov Chain monte carlo technique (2008) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25 (4), pp. 646-655.
11. Neramittagapong, A., Grisdanurak, N., Neramittagapong, S., Suppression of CO on methanol decomposition over SnO₂ catalysts (2008) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (4), pp. 429-435.
12. Khunprasert, P., Grisdanurak, N., Thaveesri, J., Danutra, V., Puttitavorn, W., Radiographic film waste management in Thailand and cleaner technology for silver leaching (2008) *Journal of Cleaner Production*, 16 (1), pp. 28-36.
13. Grisdanurak, N., Phatai, P., Neramittagapong, A., Characteristics and performance of M-doped cerium zirconium mixed oxide nanosized catalysts (M = Zn, Sn) in CO oxidation (2007) *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 92 (2), pp. 213-221.

14. Ruangchuay, S., Rachakornkij, M., Grisdanurak, N., Utilization of bagasse and bagasse fly ash wastes for lead removal (2007) *Journal of Solid Waste Technology and Management*, 33 (4), pp. 201-209.
15. Khunprasert, P., Grisdanurak, N., Thaveesri, J., Danutra, V., Puttitavorn, W., Policy concept applied to X-ray waste management in Thailand (2007) *Clean Technologies and Environmental Policy*, 9 (2), pp. 93-101.
16. Chiarakorn, S., Areerob, T., Grisdanurak, N., Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk (2007) *Science and Technology of Advanced Materials*, 8 (1-2), pp. 110-115.
17. Rattanawong, O., Kaewsichan, L., Grisdanurak, N., Yuasa, A., Sorption of oil emulsified in water on oil palm fibers, (2007) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (1), pp. 67-71.
18. Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Kinger, G., Vinek, H., Adsorption behavior of NO and CO and their reaction over cobalt on zeolite beta (2004) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21 (5), pp. 950-955.
19. Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J., Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption (2003) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20 (5), pp. 950-955.
20. Praserttham, P., Grisdanurak, N., Yuangsawatdikul, W., Coke formation over Pt-Sn-K/Al₂O₃ in C₃, C₅-C₈ alkane dehydrogenation (2000) *Chemical Engineering Journal*, 77 (3), pp. 215-219.

ผู้ร่วมโครงการ

- | | |
|--------------------|--|
| 1. ชื่อ | นางสาวสิรินุช ลอยหา (Sirinuch Loiha) |
| 2. ตำแหน่งปัจจุบัน | อาจารย์ |
| 3. สถานที่ติดต่อ | ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น |
| 4. ประวัติการศึกษา | |
| พ. ศ. 2548 | วท. บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (เคมี) มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี |
| พ. ศ. 2552 | วท. ค. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Bimetallic Catalysis, X-ray absorption, zeolite synthesis

6. บทความตีพิมพ์ในฐานข้อมูล Scopus

1. Loiha, S., Föttinger, K., Zorn, K., Klysubun, W., Rupprechter, G., Wittayakun, J., Catalytic enhancement of platinum supported on zeolite beta for toluene hydrogenation by addition of palladium (2009) Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15 (6), pp. 819-823.

2. Loiha, S., Prayoonpokarach, S., Songsiriritthigun, P., Wittayakun, J., Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12 (2009) Materials Chemistry and Physics, 115 (2-3), pp. 637-640.

ผู้ร่วมโครงการ

- | | |
|--------------------|--|
| 1. ชื่อ | นายสิทธิชัย กุลวงค์ (Sittichai Kulawong) |
| 2. ตำแหน่งปัจจุบัน | นักศึกษาปริญญาเอก |
| 3. สถานที่ติดต่อ | สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |
| 4. ประวัติการศึกษา | |
| พ. ศ. 2548 | วท. บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี |
| พ. ศ. 2550 | วท. ม. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |