



รายงานการวิจัย

การเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุมีโซพอร์จากแกลบ
ด้วยการเพิ่มโลหะ

(Enhancement catalytic performance of mesoporous material
from rice husk by metal addition)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุมีโซพอร์จากแกลบ ด้วยการเพิ่มโลหะ

(Enhancement catalytic performance of mesoporous material
from rice husk by metal addition)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

1. รองศาสตราจารย์ ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สันชัย ประยูร โภคราช
3. ดร. สุรัชย์ อากกล้า
4. ดร. จิตลดา ชูมี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2549

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กุมภาพันธ์ 2553

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้เป็นการนำซิลิกาที่สกัดจากแกลบข้าวมาเป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์ ซึ่งเรียกว่าวัสดุ MCM-41 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล จากนั้นนำวัสดุ MCM-41 มาใช้ประโยชน์ โดยการเติมโลหะอื่นลงไปเพื่อดัดแปรสมบัติ โดยโลหะที่เติมมีสามชนิด ชนิดแรกคืออะลูมิเนียมเพื่อเตรียม Al-RH-MCM-41 ซึ่งใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและแพลทินัม (PtFe/Al-RH-MCM-41) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนพีนอล ชนิดที่สองคือการเติมไทเทเนียมในรูปออกไซด์ ทำให้ได้ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ซึ่งนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์ ซึ่งเป็นยาฆ่าหญ้า ชนิดที่สาม คือการเติมโปแทสเซียม ซึ่งเมื่อผ่านการแคลไซน์แล้วจะอยู่ในรูปออกไซด์ ทำให้ได้ $\text{K}_2\text{O}/\text{RH-MCM-41}$ ซึ่งนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำมันปาล์ม ไปเป็นเอสเทอร์ซึ่งเป็นไบโอดีเซลด้วยการทำปฏิกิริยากับเมทานอล การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดใช้เทคนิคหลัก คือ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันลักษณะของ MCM-41 การวิเคราะห์การดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน เพื่อหาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน นอกจากนี้ ยังมีการใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน การหาค่าความเป็นกรดโดยวัดการคายแก๊สแอมโมเนีย หรือ เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในส่วนของการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ระบบปฏิกรณ์แบบแบทช์และมีตัวแปรต่าง ๆ พบว่าองค์ประกอบมีโซพอร์ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น โดยอาจเกี่ยวข้องกับการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังตำแหน่งกัมมันตรังสีเกิดได้ดีขึ้น

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

This research makes use of silica extracted from rice husk as a precursor for the synthesis of mesoporous material known as MCM-41 by hydrothermal method. Properties of the obtained MCM-41 material were modified for further application by adding other metal. There were three types of metals. The first type was aluminium to prepare Al-RH-MCM-41 which was used as a support for platinum and iron catalysts (PtFe/Al-RH-MCM-41) for phenol hydroxylation. The second type was titanium in oxide form to produce $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ which was used as a catalyst for photodegradation of alachlor, a herbicide. The third type was potassium which was in the form of oxide after calcination to produce $\text{K}_2\text{O}/\text{RH-MCM-41}$ catalysts. They were tested for transesterification which is a reaction between palmolein oil with methanol to produce methylesters or biodiesel. All the three type catalysts were characterized by major techniques included X-ray diffraction to confirm characteristic of MCM-41 and nitrogen adsorption-desorption to determine surface area and pore sizes. Other techniques were also used including transmission electron microscopy to observe the morphology, ammonia desorption to determine acidity or x-ray absorption. In catalytic testing, batch reactors were used for all catalysts with various parameters. The mesopores improved the reaction probably related to the better diffusion of reactants to active sites.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์....	3
1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	3
1.4 ทฤษฎีหรือกรอบแนวความคิด	3
1.5 เอกสารอ้างอิง.....	5
บทที่ 2 การวิเคราะห์ลักษณะ AIMCM-41 ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบและการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและเหล็ก	
2.1 บทนำ.....	7
2.2 วิธีการทดลอง.....	10
2.2.1 การสกัดซิลิกาจากแกลบข้าว และการสังเคราะห์ RH-AIMCM-41.....	10
2.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะ RH-AIMCM-41.....	11
2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5Pt5Fe/RH-AIMCM-41.....	11
2.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้นต้นตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature-programmed reduction, TPR).....	12
2.2.5 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซีในฟินอล.....	12
2.3 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	13
2.3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของ RH-AIMCM-41.....	13
2.3.2 การวิเคราะห์การรีดักชันของ Pt-Fe/MCM-41 และ Pt-Fe/Al-MCM-41 ด้วย TPR.....	16
2.3.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซีบนฟินอลโดย Pt-Fe/MCM-41	17

	2.4 สรุปผลการทดลอง.....	18
	เอกสารอ้างอิง.....	19
บทที่ 3	การสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ /RH-MCM-41	
	3.1 บทนำ.....	21
	3.2 วิธีการทดลอง.....	22
	3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
	3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	22
	3.2.3 การสังเคราะห์ RH-MCM-41 และ การเตรียม TiO ₂ /RH-MCM-41.....	23
	3.2.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
	3.2.5 การศึกษาการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์.....	24
	3.2.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับของอะลาคลอร์.....	25
	3.3 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	25
	3.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD.....	25
	3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะด้วยการดูดซับและการคายแก๊สในโตรเจน.....	26
	3.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะด้วย TEM.....	29
	3.3.4 การวิเคราะห์ลักษณะด้วย DR-UV.....	30
	3.3.5 การวิเคราะห์ค่าศักย์เซต้า.....	31
	3.3.6 การสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์บนไทเทเนียมและ TiO ₂ /RH-MCM-41.....	32
	3.3.6.1 ผลของปริมาณไทเทเนียมบน RH-MCM-41 ต่อการสลาย ตัวเชิงแสง.....	32
	3.3.6.2 ผลของความเข้มข้นของอะลาคลอร์.....	35
	3.3.6.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา.....	37
	3.3.6.4 ผลของพีเอชต่อการสลายตัวเชิงแสงของ อะลาคลอร์.....	38
	3.3.6.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับของอะลาคลอร์.....	40
	3.3 สรุปผลการทดลอง.....	43
	เอกสารอ้างอิง.....	43
บทที่ 4	ปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา K ₂ O/RH-MCM-41	
	4.1 บทนำ.....	45

4.2	วิธีการทดลอง.....	46
4.2.1	สารเคมีและวัสดุ.....	46
4.2.2	เครื่องมือและอุปกรณ์.....	47
4.2.3	การเตรียมซิลิกาจากแคลบ การสังเคราะห์ RH-MCM-41 และการเตรียม $K_2O/RH-MCM-41$	47
4.2.3	การวิเคราะห์ $K_2O/RH-MCM-41$	48
4.2.4	การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	49
4.3	ผลการทดลองและการอภิปราย.....	49
4.3.1	ลักษณะของ $K_2O/RH-MCM-41$	49
4.3.2	การเร่งปฏิกิริยาของ $K_2O/RH-MCM-41$ และ $K_2O/RH-SiO_2$	54
4.5	สรุปผลการทดลอง.....	56
4.5	เอกสารอ้างอิง.....	56
บทที่ 5	สรุป.....	58
	ประวัติผู้วิจัย	59

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	อัตราส่วน Si/Al ของ RH-MCM-41 และ RH-AIMCM-41.....	13
ตารางที่ 2.2	ความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
ตารางที่ 2.3	ผลการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซิลบนฟินอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Fe บนตัวรองรับ RH-AIMCM-41 และ RH-MCM-41 (อัตราส่วน phenol/H ₂ O ₂ = 3/1, 70 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	18
ตาราง 3.1	พื้นที่ผิว BET และรัศมีรูพรุนเฉลี่ยของ TiO ₂ , RH-MCM-41 และ TiO ₂ /RH-MCM-41 คำนวณที่สภาวะมาตรฐาน.....	26
ตารางที่ 4.1	ข้อมูลโครงสร้างของ RH-MCM-41 และ K ₂ O/RH-MCM-41.....	50
ตารางที่ 4.2	ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวของ RH-SiO ₂ , RH-MCM-41, K ₂ O/RH-SiO ₂ และ K ₂ O/RH-MCM-41.....	53

สารบัญภาพ

	หน้า	
รูปที่ 2.1	สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 8, 13, 15 และ 20.....	8
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟินอล.....	10
รูปที่ 2.3	อุปกรณ์สำหรับการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลในฟินอล.....	12
รูปที่ 2.4	(a) สเปกตรัม XRD ของ RH-MCM-41, RH-AIMCM-41(75) และ RH-AIMCM-41(25) และตัวเร่งปฏิกิริยา วัดที่มุมแคบ และ (b) สเปกตรัม XRD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาคัดที่มุมกว้าง.....	14
รูปที่ 2.5	ไอโซเทิร์มของการดูดซับ-การคาย ของแก๊ส N ₂ บน RH-MCM-41 และ RH-AIMCM-41.....	15
รูปที่ 2.6	ภาพ TEM ของ (a) RH-MCM-41, (b) RH-AI-MCM-41(75) และ (c) RH-AI-MCM-41(25).....	16
รูปที่ 2.7	การเกิดน้ำที่เกิดจากการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยเทคนิค TPR.....	17
รูปที่ 3.1	สูตรโครงสร้างของอะลาคัลอร์.....	21
รูปที่ 3.2	สเปกตรัม XRD ในช่วง A) ลักษณะพีคของ RH-MCM-41 และ B) ลักษณะพีคของเฟสอานาเลสและรูไทล์ของไทเทเนียม.....	27
รูปที่ 3.3	A) ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนตัวอย่าง a) RH-MCM-41 b) 10%TiO ₂ /RH-MCM-41 c) 20%TiO ₂ /RH-MCM-41, d) 40%TiO ₂ /RH-MCM-41, e) 60%TiO ₂ /RH-MCM-41 และ f) TiO ₂ ที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ B) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนมีโซพอร์ของ RH-MCM-41 และ TiO ₂ /RH-MCM-41.....	28
รูปที่ 3.4	รูปไมโครกราฟจากกล้อง TEM ของ RH-MCM-41, TiO ₂ และ 10%TiO ₂ /RH-MCM-41 A) โครงสร้างหกเหลี่ยมของ RH-MCM-41 (100k) B) อนุภาคไทเทเนียมนาโน (25k) และ C) อนุภาคไทเทเนียมที่กระจายอยู่บน RH-MCM-41 (25k).....	29
รูปที่ 3.5	สเปกตรัมการสะท้อนแบบกระจายแสงของรังสียูวี-วิสิเบิลของ a) TiO ₂ , b) 60%TiO ₂ /RH-MCM-41, c) 40%TiO ₂ /RH-MCM-41, d) 20%TiO ₂ /RH-MCM-41 e) 10%TiO ₂ /RH-MCM-41, และ f) RH-MCM-41.....	30
รูปที่ 3.6	สัณฐานตัวของ RH-MCM-41, TiO ₂ /RH-MCM-41 และ TiO ₂ ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำเป็นฟังก์ชันกับค่าพีเอช.....	31

รูปที่ 3.7	การสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์บนตัวเร่ง $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่แปรค่าปริมาณไทเทเนีย $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	32
รูปที่ 3.8	เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์บน $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$; $[\text{modified TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$, $[\text{TiO}_2] = 0.1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $100 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	33
รูปที่ 3.9	การสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์บนไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ, $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$, $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ในที่มีด และ RH-MCM-41 ; $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	34
รูปที่ 3.10	ผลของความเข้มข้นต่อการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาคลอร์; $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	36
รูปที่ 3.11	อัตราเร็วเริ่มต้นของการสลายตัวของอะลาคลอร์โดยวิธีการคิฟเฟอเรนเชียล $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	37
รูปที่ 3.12	การพล็อตแบบอันดับ 1 เทียมจากการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาคลอร์ $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	38
รูปที่ 3.13	ผลของพีเอชต่อการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาคลอร์; $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	39
รูปที่ 3.14	อัตราเร็วเริ่มต้นของการสลายตัวของอะลาคลอร์ ที่ได้รับผลจากค่าพีเอชของสารละลาย $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$ ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm	40

บทที่ 1

บทนำ

งานวิจัยนี้ต้องการนำกลับมาแปรรูปเพื่อเพิ่มมูลค่า โดยการนำมาสกัดเอาซิลิกาเพื่อใช้เป็นแหล่งซิลิกาในการผลิตซิลิกามีโซพอร์ และเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะอื่นเพิ่มลงไป โดยโลหะที่เติมได้แก่อลูมิเนียม ไทเทเนียมและโปแทสเซียม ส่วนปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาได้แก่ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลในเบนซีน (benzene hydroxylation) ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์ (photocatalytic degradation ofalachlor) และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) ตามลำดับ

เนื่องจากประเทศไทยมีเกลบที่เกิดจากการผลิตข้าวเป็นจำนวนมาก เกลบเป็นวัสดุที่มีมูลค่าต่ำและมักถูกใช้เพื่อเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากเกลบประกอบด้วยซิลิกาประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำมารีฟลักซ์ในกรดเพื่อกำจัดองค์ประกอบอินทรีย์ และให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีออกซิเจนเพื่อกำจัดองค์ประกอบอินทรีย์ จะได้ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงประมาณ 98 เปอร์เซ็นต์ ปัจจุบันมีผู้สนใจนำเอาซิลิกาจากเกลบมาใช้ประโยชน์เพิ่มขึ้น จะเห็นได้จากงานวิจัยจากประเทศที่มีการผลิตข้าว เช่น ไต้หวัน เกาหลี บราซิล โดยมีการนำเอาซิลิกาเกลบมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงสำหรับโลหะ เช่น ทองแดง หรือ นิกเกิล (Wang และคณะ, 2003; Tseh และคณะ, 2000) เกลบเป็นแหล่งของซิลิกาความบริสุทธิ์สูง สามารถใช้เป็นส่วนผสมของเซรามิกส์หรือคอนกรีตเพื่อเพิ่มคุณภาพของวัสดุ นอกจากนี้ซิลิกาเกลบยังเป็นแหล่งซิลิกาที่ดีซึ่งสามารถนำไปใช้ในการผลิตซีโอไลต์ได้ ตัวอย่างเช่นการผลิต ZSM-48 โดยนักวิจัยชาวไต้หวัน (Wang และคณะ, 1998) และนักวิจัยชาวไทย (Chareonpanich และคณะ, 2004) นอกจากนี้ซิลิกาจากเกลบก็สามารถนำมาใช้ในการผลิตซิลิกาชนิดมีโซพอร์ที่เรียกว่า MCM-41 และใช้ในการดูดซับสารประกอบคลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอนที่ระเหยได้ (Grisdanurak และคณะ, 2003)

MCM-41 เป็นซิลิกาแบบอสัณฐานที่มีระบบรูพรุนที่เป็นระเบียบ โดยมีขนาดรูพรุนระหว่าง 20 ถึง 100 Å มีความหนาของผนังรูพรุนประมาณ 6-10 Å และมีเสถียรภาพจนถึงอุณหภูมิ 800-900°C ขนาดรูพรุนช่วงดังกล่าวจัดว่าเป็นรูพรุนแบบมีโซพอร์ โครงสร้างของ MCM-41 ประกอบด้วยรูพรุนที่มีลักษณะเป็นท่อตรงมิติเดียวเรียงตัวกันแบบหกเหลี่ยม ขนาดรูพรุนของ MCM-41 สามารถแปรค่าได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นหรือเทมเพลต ที่มักเป็นเกลือเทอร์ติเออริอัมโมเนียม โมเนียม (tertiary ammonium salt) ที่มีความยาวของโซ่โมเลกุลขนาดต่าง ๆ กัน เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีระบบรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูง มีเสถียรภาพเชิงความร้อน ดังนั้น MCM-41 ได้รับความสนใจสำหรับการประยุกต์อย่างหลากหลาย เช่น เป็นตัวดูดซับ และเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Grisdanurak

และคณะ, 2003; Chiarakorn และคณะ, 2007) วัสดุ RH-MCM-41 ซึ่งเป็น MCM-41 ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ เป็นตัวดูดซับที่ดีสำหรับการดูดซับสารอินทรีย์ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ (Grisdanurak และคณะ, 2003) สมบัติความไม่ชอบน้ำของวัสดุ RH-MCM-41 เพิ่มขึ้นได้โดยใส่หมู่ไฮดรอกซิลเข้าไปในโครงสร้าง (Chiarakorn และคณะ, 2007) อย่างไรก็ตาม เชื่อกันว่าวัสดุ RH-MCM-41 ที่สังเคราะห์ในระบบเปิดที่อุณหภูมิห้องได้มีเสถียรภาพต่ำ โครงสร้างถูกทำลายได้ง่ายเมื่อนำไปใช้งานในสถานะที่มีอุณหภูมิสูง งานนี้จึงมุ่งสังเคราะห์ MCM-41 โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลซึ่งเป็นการตกผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 100°C ในระบบปิด เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้าง RH-MCM-41

รายละเอียดของบทนี้ประกอบด้วยการศึกษาการสกัดซิลิกาจากแกลบด้วยกรด การวิเคราะห์ลักษณะซิลิกาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อยืนยันเฟสของซิลิกา และวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ของรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence, XRF) จากนั้นนำ MCM-41 ที่เตรียมได้มาเติมโลหะหรือโลหะออกไซด์ลงไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา การเติมโลหะจะช่วยเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) และเปลี่ยนสภาพผิว เพื่อการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น โดยโลหะที่เติมได้แก่ (1) อลูมิเนียมและโลหะทรานซิชันแพลทินัมและเหล็ก (2) ไทเทเนียมออกไซด์และ (3) เพิ่มความเป็นเบสด้วยการเติมโพแทสเซียม วัสดุที่เตรียมได้จะถูกนำมาใช้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลในเบนซีนไปเป็นฟีนอล ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสงของอะลาคลอร์ ซึ่งเป็นสารออกฤทธิ์ในยาฆ่าหญ้า และปฏิกิริยาแทรนเอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ตามลำดับ

ผู้วิจัยคาดหวังว่าการศึกษาดังกล่าว จะนำไปสู่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี และส่งเสริมการแปรรูปของแกลบ เพื่อเป็นแหล่งซิลิกาสำหรับการผลิตซิลิกามีโซพอร์ ซึ่งจะเป็นการเพิ่มมูลค่าของแกลบด้วย

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ซิลิกามีโซพอร์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ และดัดแปรด้วยการเพิ่มอลูมิเนียมแพลทินัม เหล็ก ไทเทเนียมออกไซด์ และ โพแทสเซียม
2. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางเคมีและกายภาพของซิลิกามีโซพอร์ ที่ได้ดัดแปรแล้ว
3. เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลในฟีนอล โดยใช้ซิลิกามีโซพอร์ที่ได้เพิ่มอลูมิเนียม และ โลหะทรานซิชัน แพลทินัมและเหล็ก
4. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางเคมีและกายภาพของซิลิกามีโซพอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาจากซิลิกาจากแกลบ กับซิลิกามีโซพอร์ที่ได้เพิ่มไทเทเนียมออกไซด์

5. เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของสารมลพิษ (อะลาคลอร์) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ซิติกาไมโซพอร์ที่ได้เพิ่มไทเทเนียมออกไซด์

6. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางเคมีและกายภาพของซิติกาไมโซพอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาจากซิติกาไมโซพอร์ที่ได้เพิ่มความเป็นเบสของวัสดุไมโซพอร์ด้วยการเติมโพแตสเซียม

1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับคือองค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่นทราบสมบัติและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ซิติกาที่ผลิตจากเกลบเป็นองค์ประกอบ และแนวทางการพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจพัฒนาไปสู่การประยุกต์เชิงพาณิชย์ได้ หน่วยงานที่จะองค์ความรู้ไปใช้ประโยชน์คือมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

1.3 ทฤษฎีหรือกรอบแนวความคิด

เกลบจากข้าวประกอบด้วยซิติกาประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำเกลบมาเผาเพื่อกำจัดองค์ประกอบอินทรีย์และเพิ่มความบริสุทธิ์โดยการเผาในกรดเพื่อกำจัดโลหะเจือปน จะได้ซิติกาที่มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ (Yalcin และ Sevinc, 2001) ปัจจุบันมีผู้สนใจนำเอาซิติกาจากเกลบมาใช้ประโยชน์เพิ่มขึ้น จะเห็นได้จากงานวิจัยจากประเทศที่มีการผลิตข้าว เช่น ใต้หวัน เกาหลี บราซิล โดยมีการนำเอาซีเถ้าเกลบมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงสำหรับโลหะ เช่น ทองแดง หรือ นิกเกิล (Wang และคณะ, 2003, Tseh และ Chang, 2000) เป็นแหล่งของซิติกา ความบริสุทธิ์สูง เพื่อเป็นส่วนผสมของเซรามิกส์หรือคอนกรีตเพื่อเพิ่มคุณภาพของวัสดุ (Della และคณะ, 2002) นอกจากนี้ซีเถ้าเกลบยังเป็นแหล่งซิติกาที่ดีซึ่งสามารถนำไปใช้ในการผลิตซีโอไลต์ได้ ตัวอย่างเช่นการผลิต ZSM-48 โดยนักวิจัยชาวใต้หวัน (Wang และคณะ, 1998) และนักวิจัยชาวไทย (Chareonpanich และคณะ, 2004) นอกจากนี้ซิติกาจากเกลบก็สามารถนำมาใช้ในการผลิตซิติกาชนิดมีโซพอร์และใช้ในการดูดซับสารประกอบคลอรีเนตคไฮโดรคาร์บอนระเหยได้ (Grisdanurak และคณะ, 2003)

ซิติกาไมโซพอร์เป็นสารประกอบซิลิเกตที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นมีโซพอร์อย่างเป็นระเบียบ ถูกค้นพบและศึกษาลักษณะทางเคมีและกายภาพมากกว่า 10 ปีแล้ว (Beck และคณะ, 1992) ปัจจุบันมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง วัสดุที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 20-45 Å มีความหนาของผนังรูพรุนประมาณ 6-10 Å และมีเสถียรภาพจนถึงอุณหภูมิ 800-900°C สมบัติของวัสดุซิลิเกตที่เป็นมีโซพอร์เหล่านี้ที่น่าสนใจสำหรับการประยุกต์ด้านการเร่งปฏิกิริยาก็คือ มีพื้นที่ผิวสูง ประมาณ 300-1300 m²/g มีรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 0.5-2.1 cm³/g ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีความยาวและเป็นระเบียบ โดยมีขนาดประมาณ 20-100 Å นอกจากนี้การแทนที่อะตอม

ซิลิกอนในโครงสร้างของผนังโดยอะตอมที่มีวาเลนซ์เป็น 3 หรือ 4 ก็สามารถทำได้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะช่วยเพิ่มความเป็นกรดแบบบรอนสเตด และศูนย์กลางรีดอกซ์ ซึ่งจะทำให้วัสดุเหล่านี้น่าสนใจในการนำมาทำตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์ซิลิกามีโซพอร์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบและเติมไอออนหรืออะตอมโลหะลงไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา การเติมโลหะจะช่วยเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์เพื่อการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น โดยโลหะที่เติมได้แก่ ไทเทเนียม อลูมิเนียม หรือ นิกเกิล เนื่องจากมีราคาไม่สูงนัก มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหลายอย่างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน วัสดุที่เตรียมได้จะถูกนำมาใช้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลในเบนซีนและการเติมไฮโดรเจนในเบนซีน

ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลในเบนซีน อาจทำได้โดยการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คือฟีนอล มีรายงานการศึกษาปฏิกิริยานี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายตัว เช่น ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในระบบที่เป็นสารละลาย (Nomiya และคณะ, 2000) หรือการใช้เหล็กบนซีโอไลต์ในระบบที่เป็นแก๊สโดยใช้ N_2O เป็นตัวออกซิไดซ์ (Selli และคณะ, 2004) ส่วนปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในเบนซีน อาจทำได้โดยการเติมไฮโดรเจนบางส่วนหรือทั้งหมด ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคยมีการรายงานไว้คือ แพลลาเดียมบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Zhang และคณะ, 2004) ซึ่งทำในระบบที่เป็นของเหลว

ผู้วิจัยคาดหวังว่าการศึกษาดังกล่าว จะนำไปสู่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยคาดว่าจะพบสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพ และการใช้ซิลิกาจากแกลบเพื่อเป็นแหล่งซิลิกาสำหรับการผลิตซิลิกามีโซพอร์ เป็นการส่งเสริมการแปรรูปของแกลบซึ่งจะเป็นการเพิ่มมูลค่าของแกลบด้วย

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ได้แก่การเกิดซิลิกามีโซพอร์ เป็นการเตรียมตามวิธีที่มีการรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง โดยอาจมีการปรับเปลี่ยนบ้างตามความเหมาะสม ซึ่งคาดว่าจะการใช้ซิลิกาจากแกลบจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติ และลักษณะทางกายภาพและเคมีไม่แตกต่างจากที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง ส่วนการเติมโลหะลงบนซิลิกามีโซพอร์คาดว่าจะเป็นการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์สำหรับการเร่งปฏิกิริยา การเติมโลหะจะเปลี่ยนแปลงสมบัติของซิลิกามีโซพอร์ ซึ่งงานวิจัยนี้จะนำไปสู่ความเข้าใจการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว นอกจากนี้ยังมีโลหะที่เติมบางส่วนที่เกิดเป็นอนุภาคโลหะอยู่บนโครงสร้างซิลิกา แต่ไม่ว่าตำแหน่งของโลหะอยู่ที่ใด ก็น่าจะสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน โดยการเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะที่เติมเข้าไปและสถานะที่ใช้ในการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- Baerlocher, Ch. and McCusker, L.B., Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., et al. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 114(27): 10834-10843.
- Cambor, M. A. and Pérez-Pariente, J. (1991). Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions, *Zeolites* 11: 202-210.
- Chareonpanich, M., Namto, T., Kongkachuichay, P. and Limtrakul, J. (2004). Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash, *Fuel Proc. Tech.*, 85(15): 1623-1634.
- Chiarakorn, S., Areerob, T. and Grisdanurak, N. (2007). Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. *Sci. Tech. Ad. Mater.* 8: 110-115.
- 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 HMFI, 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.
- Nomiya, K., Matsuoka, S., Hasegawa, T., and Nemoto, Y. (2000). Benzene hydroxylation with hydrogen peroxide catalyzed by vanadium(V)-substituted polyoxomolybdates, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 156(1-2): 143-152.
- Selli, E., Rossetti, I., Meloni, D., Sini, F., and Forni, L. (2004). Effect of surface acidity on the behaviour of Fe-MFI catalysts for benzene hydroxylation to phenol, *Appl. Catal. A-Gen.*, 262(2): 131-136.

- Tabata, T., Ohtsuka, H., Sabatino, L. M. F. and Bellussi, G. (1998). Selective catalytic reduction of NO_x by propane on Co-loaded zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 21: 517-524.
- Tsch, 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.*, 251: 1-12.
- Wang, H. P., Lin, K. S., Huang, Y. J., Li, M. C. and Tsaor, 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.
- Zhang, A. M., Dong, J. L., Xu, Q. H., Rhee, H. K., and Li, X. L. (2004). Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation, *Catal. Today*, 93-95: 347-352.

บทที่ 2

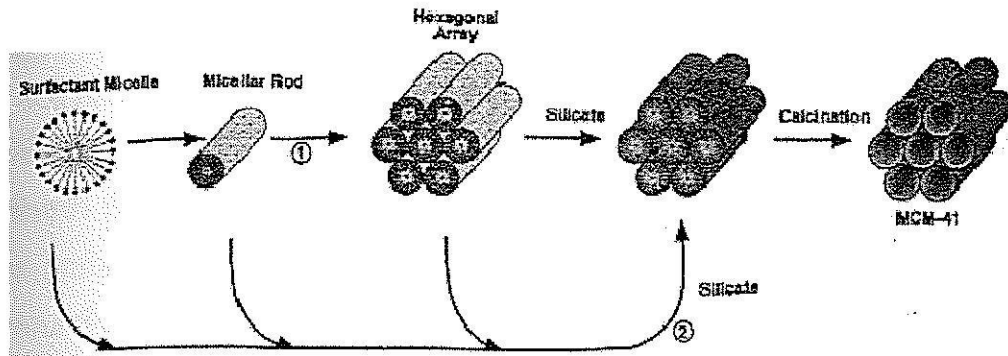
การวิเคราะห์ลักษณะ AIMCM-41 ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ และการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและเหล็ก

2.1 บทนำ

แกลบข้าวเป็นของเหลือจากการผลิตข้าวและอาจถือได้ว่าเป็นขยะจากการเกษตร (Huang และคณะ, 2001) องค์ประกอบหลักของแกลบคือสารอินทรีย์ได้แก่เซลลูโลส ลิกนิน และสารอนินทรีย์คือซิลิกา ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงเตรียมได้จากแกลบข้าวโดยการกั้ดล้างด้วยกรด แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง (Krishnarao และคณะ, 2001) ซิลิกาจากแกลบอาจใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีความพรุนหลายอย่าง เช่น ซีโอไลต์เอ็กซ์ ซีโอไลต์วาย และ MCM-41 (Khemthong และคณะ, 2007; Wittayakun และคณะ, 2008; Grisdanurak และคณะ, 2003) งานนี้จะเน้นการนำเอาซิลิกาจากแกลบมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MCM-41 แล้วทำการดัดแปรต่อด้วยการเติมอุมิเนียม (Al)

วัสดุเมโซพอร์ MCM-41 เป็นสารที่มีซิลิกาอสัณฐานเป็นองค์ประกอบหลัก มีรูพรุนที่เป็นระเบียบ โดยขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงวัสดุเมโซพอร์ (ขนาดรูพรุนในช่วง 2-50 nm) ระบบรูพรุนของ MCM-41 ประกอบด้วยรูพรุนแบบมิติเดียวที่เรียงต่อกันแบบเฮกซะกอนัล MCM-41 ได้รับความสนใจมากในการใช้เป็นสารต้นแบบสำหรับเป็นตัวดูดซับ และเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Matsumoto และคณะ, 1999)

กลไกการก่อตัวของ MCM-41 แสดงไว้ในรูปที่ 2.1 ขั้นตอนแรกคือการเกิดไมเซลล์ (micelle) ของสารแอมเฟลิต หรือสารลดแรงตึงผิว ซึ่งจะหันด้านที่มีความเป็นขั้วบวก (มักเป็นแอมโมเนียม) ออกด้านนอก จากนั้นไมเซลล์มาเรียงตัวกันเป็นท่อ แล้วเกิดการจัดเรียงตัวกันของท่อเป็นโครงสร้างเฮกซะกอนัล จากนั้น ซิลิเกตซึ่งมีประจุเป็นลบจะเข้ามาจับที่ผิวหน้าของโครงสร้างเฮกซะกอนัล ด้วยอันตรกิริยาระหว่างแอนไอออนซิลิเกตกับแคตไอออนของสารลดแรงตึงผิวในสารละลาย เมื่อทิ้งไว้ นาน ๆ ท่อเฮกซะกอนัลจะหนาขึ้นเพราะการเกิดพอลิเมอร์เซชันของซิลิเกต ขั้นตอนสุดท้ายคือการกำจัดเทมเพลตออกไปโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ หรือการทำให้สลายตัวโดยให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีออกซิเจน หรือการเผา วัสดุที่เหลือคือสารประกอบซิลิกาที่มีโครงสร้างของรูพรุนแบบเฮกซะกอนัล MCM-41



รูปที่ 2.1 กลไกที่เป็นไปได้ของการเกิด MCM-41

การสังเคราะห์ MCM-41 โดยทั่วไปทำได้โดยใช้สารละลายซิลิกาในน้ำ เช่น ใช้แหล่งซิลิกาเป็นฟุ้งซิลิกา (fume silica) โซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) หรือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate ชื่อย่อคือ TEOS) เติมลงในสารละลายที่เป็นเบสที่มีสารลดแรงตึงผิวที่ทำหน้าที่เป็นตัวก่อไมเซลล์อยู่ (micelle-forming surfactant) เช่น สารควอเทอร์นารีแอมโมเนียมเฮไลด์ที่เป็นสายยาว (quaternary ammonium halides) แล้วคนอย่างคงที่หลังการผสม ตัวอย่างการสังเคราะห์ เช่นการใช้ $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ($n = 8-22$) หรือ $C_nH_{2n+1}C_5H_9N^+$ ($n = 12$ or 16) ซึ่งมีส่วนหัวของโมเลกุลที่ชอบน้ำและละลายน้ำได้ และส่วนหางของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะเป็นส่วนที่บังคับให้เกิดโครงสร้างที่เป็นช่องขึ้น เมื่อแหล่งซิลิกาถูกไฮโดรไลซ์ จะเกิดการจับตัวกลายเป็นแอนไอออนที่มีประจุและสามารถจับกับสารลดแรงตึงผิวได้หลายตัว กลายเป็นเฟสที่มีการจับตัวของ ซิลิกา-สารลดแรงตึงผิว เกิดเป็นเจลขึ้น เมื่อปรับค่าพีเอชให้มีค่าอยู่ระหว่าง 8 - 10 โดยใช้กรดแร่หรือเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ เตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เมื่อทิ้งไว้นาน ๆ ซิลิกาจะจับตัวกันเป็นโครงร่างซิลอกเซน (siloxane framework) อีกทางหนึ่งคือนำเจลใสในออโตคลีฟที่มีหลอดเพฟลอนอยู่ภายใน (teflon-lined autoclave) หรือขวดที่เป็นพอลิโพรพิลีนที่ปิดสนิท แล้วนำไปให้ความร้อนในเตาอบหรืออบไอน้ำที่อุณหภูมิ 343 K ประมาณ 1 - 3 วัน ประมาณ เพื่อให้เกิดการจับตัวเป็นผลึก หลังจากนั้นจึงแยกของแข็งที่ได้ด้วยการกรอง แล้วล้างด้วยน้ำที่ปลอดไอออน แล้วทำให้แห้งในอากาศ ณ อุณหภูมิห้องหรือสูงกว่า หลังจากนั้นจึงนำ MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ไปกำจัดเทมเพลต

อย่างไรก็ตาม MCM-41 มีผิวหน้าที่มีความเป็นกรดต่ำ จึงมีความจำเป็นที่ต้องเพิ่มความเป็นกรดเพื่อใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการตำแหน่งกรด เช่น ปฏิกิริยาแตกกิ่ง (cracking) ซึ่งเป็นการแตกตัวของโมเลกุลอินทรีย์เมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของสารอินทรีย์ ปฏิกิริยาการเติมหมู่อัลคิล (alkylation) และปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน (hydroxylation) ซึ่งเป็นการเติมหมู่ไฮดรอกซิล (Matsumoto และคณะ, 1999; Shylesh และคณะ, 2004; Park และคณะ, 2002) การเพิ่มตำแหน่งกรดแบบเบรินส-

กรด (Brønsted acid sites) บนผิวหน้าของ MCM-41 ทำได้โดยการแทนที่ตำแหน่ง Si ในโครงสร้างด้วย Al มีวิธีการเติม Al ลงใน MCM-41 2 แบบ ได้แก่ การเติมอลูมิเนียมลงในเจลในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (sol-gel method) อีกวิธีคือการสังเคราะห์ MCM-41 ก่อนแล้วเติม Al ที่หลังเพื่อให้ไปจับที่ผิวหน้า เรียกว่าการกราฟท์ (grafting) การเติมอลูมิเนียมแบบแรกจะได้วัสดุ Al-MCM-41 ที่ไม่เสถียร ถูกทำลายได้ง่ายในสภาวะไฮโดรเทอร์มัล และมีปริมาณความเป็นกรดต่ำ และมีความแรงของกรดแบบเบรินสเตดที่ต่ำ แม้ว่าจะใส่อลูมิเนียมเข้าไปมากก็ตาม (Park และคณะ, 2002) ดังนั้นปรับปรุงวิธีโดยการเติมอลูมิเนียมลงไปทีหลังซึ่งพบว่าโครงสร้างยังคงมีเสถียรภาพ และสามารถยึดเหนี่ยวกับโลหะอื่นได้หลากหลายชนิด ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดการสังเคราะห์ MCM-41 ด้วยซิลิกาจากแคลไซต์ จากนั้นทำการตัดแปรเพื่อเพิ่มความเป็นกรด โดยการเติม Al ด้วยการกราฟท์ ด้วยอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) เท่ากับ 75 และ 25 โดยจะเรียกวัสดุที่สังเคราะห์ได้ว่า RH-ALMCM-41 จากนั้นทำการวิเคราะห์ลักษณะด้วยฟลูออเรสเซนซ์ของรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence, XRF) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) และการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) จากนั้นจะใช้วัสดุดังกล่าวเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมและเหล็ก เพื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล (phenol hydroxylation)

ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล แสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือไดไฮดรอกซีเบนซีน (dihydroxybenzenes) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกได้ (selective oxidation) ที่สำคัญอย่างหนึ่ง ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้แก่ 1,2-ไดไฮดรอกซีเบนซีน (1,2-dihydroxybenzene) หรือแคเทคอล (catechol) และ 1,3-ไดไฮดรอกซีเบนซีน (1,3-dihydroxybenzene หรือไฮโดรควิโนน (hydroquinone) สารดังกล่าวมีการนำไปใช้ประโยชน์หลายอย่าง เช่นการนำไปเป็นสารเคมีเกี่ยวกับการถ่ายภาพ สารแอนไทออกซิแดนต์ หรือสารแต่งรส ตัวหยุดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือการประยุกต์เกี่ยวกับยา (Kannan และคณะ, 2005) ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอลโดยใช้ 30% H_2O_2 มีประโยชน์กับอนาคตเพราะง่ายและไม่ก่อสารมลพิษ ได้มีการใช้โมเลกุลาร์ซีฟแบบรีดอกซ์ (redox molecular sieves) เพื่อการเปลี่ยนสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ในระบบที่เป็นสารละลาย โดยการเพิ่มโลหะทรานซิชันบางตัวลงไป ได้แก่ แพลทินัมและเหล็ก (Kannan และคณะ, 2005; Choi และคณะ, 2006; Kuznetsova และคณะ, 2005; Masende และคณะ, 2006) ในงานนี้จะเติมแพลทินัมและเหล็กลงไปบน RH-ALMCM-41 แล้วนำไปทดสอบการเร่ง ปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาโดยการวัดปริมาณฟีนอลที่หายไป และวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

2.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะ RH- AIMCM-41

การวิเคราะห์ลักษณะ RH- AIMCM-41(75) และ RH- AIMCM-41(25) ใช้เครื่อง XRF (ยี่ห้อ EDS Oxford Instrument รุ่น ED 2000) เครื่อง XRD (ยี่ห้อ Bruker รุ่น axS D5005 โดยใช้รังสีเอกซ์จากหลอด Cu เป็นรังสี K_{α}) เครื่อง TEM (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400) และการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน (ใช้วิธี BET สำหรับการหาพื้นที่ผิว โดยเครื่อง Micromeritics ASAP 2010

ตัวอย่างและสารมาตรฐานสังเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เตรียมโดยเทคนิคการหลอมกับบอเรตตามวิธีในเอกสารอ้างอิง (Buurman และคณะ, 1996) ตัวอย่างที่เตรียมเป็นแผ่นแบน นำไปยังด้วยรังสีเอกซ์ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 40 kV และกระแส 30 mA ผลที่ได้คือปริมาณออกไซด์ของซิลิกอนและอลูมิเนียม และความเป็นกรดของวัสดุที่เตรียมได้ก็คำนวณจากผล XRF

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ทำได้โดยนำผงตัวอย่างไปกระจายในเอทานอล แล้วทำให้กระจายตัวด้วยอัลตราโซนิก จากนั้นนำไปหยดบนกริดที่เป็นทองแดงและคาร์บอน แล้วปล่อยให้แห้งด้วยแสงจากหลอดยูวี พลังงานของอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้อง TEM เกิดจากการเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 120 kV

การเตรียมตัวอย่างเพื่อการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน ทำโดยไล่แก๊สที่เกาะอยู่บนตัวอย่างด้วยความร้อนที่ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงในสุญญากาศ จากนั้นทำการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว คำนวณพื้นที่ผิวดังวิธี BET หากจากการดูดซับไนโตรเจนในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.01 - 0.3 และคำนวณขนาดปore ปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5Pt5Fe/RH- AIMCM-41

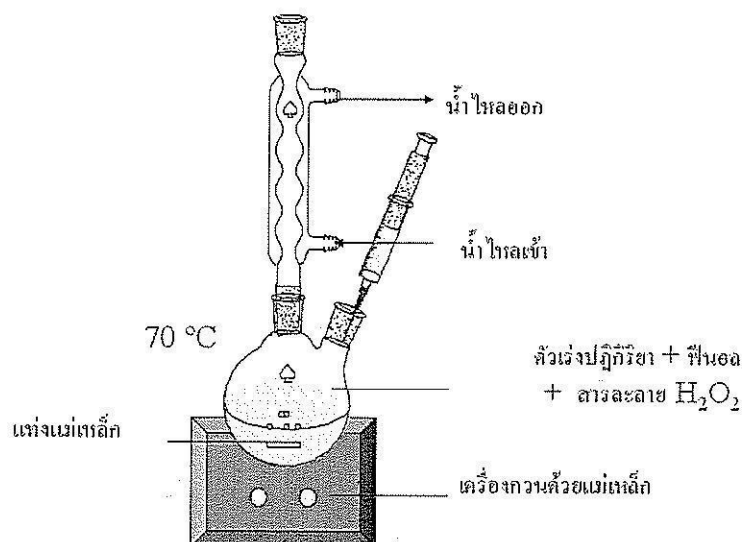
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแพลทินัม 0.5 % โดยน้ำหนัก และเหล็ก 5 % โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับ RH- AIMCM-41 เตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่มร่วมกัน (co-impregnation) โดยใช้สารละลาย $FeCl_3$ เข้มข้น 0.45 M และสารละลาย $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 4.8×10^{-3} M จากนั้นนำของผสมที่เตรียมได้ไปทำให้แห้งที่ 100°C เป็นเวลา 1 คืน แล้วให้ความร้อนที่ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเพิ่มความร้อนด้วยอัตรา 10°C ต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้บนตัวรองรับที่ต่างชนิดกัน จะแทนด้วยสัญลักษณ์ 0.5Pt5Fe/RH-MCM-41, 0.5Pt5Fe/RH- AIMCM-41(75) และ 0.5Pt5Fe/RH- AIMCM-41(25)

2.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature-programmed reduction, TPR)

ในการวัดแต่ละครั้งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 50 มิลลิกรัม โดยบรรจุในท่อควอทซ์ แล้วให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้อง ไปจนถึง 300°C ในบรรยากาศการไหลของแก๊สฮีเลียม (อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที) แล้วทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่อยู่ในตัวอย่าง จากนั้นปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วเปลี่ยนแก๊สเป็นแก๊สผสมระหว่าง 5% ของแก๊สไฮโดรเจนกับฮีเลียม ด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที และค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิอีกครั้งด้วยอัตรา 5°C ต่อนาที จากอุณหภูมิห้อง จนถึง 600°C ทำการวัดน้ำที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ (แพลทินัมและเหล็ก) กับอุณหภูมิ ด้วยเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์

2.2.5 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซีในฟินอล

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซีในฟินอล ทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา ฟินอลและสารละลาย H_2O_2 (30% น้ำหนักต่อปริมาตร) โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของฟินอลต่อ H_2O_2 เท่ากับ 2/3 ในขวดก้นกลม 2 คอ ที่มีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ต่อกับเครื่องคนแม่เหล็ก และชุดกั้นความดัน ดังรูปที่ 2.3 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคือ 70°C และใช้เวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยการปั่นเหวี่ยง ในระหว่างทำการทดลอง เก็บตัวอย่างทุกชั่วโมงเพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC14-A) ที่ใช้คอลัมน์แบบกะปิลารี (ID-BP1 3.0 μ m, 30 m \times 0.53 mm) และตัววัดแบบการไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (flame ionization detector, FID) โดยใช้อุณหภูมิที่หัวฉีด เท่ากับ 250°C และอุณหภูมิของคอลัมน์เท่ากับ 190°C



รูปที่ 2.3 อุปกรณ์สำหรับการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซีในฟินอล

2.3 ผลการทดลองและการอภิปราย

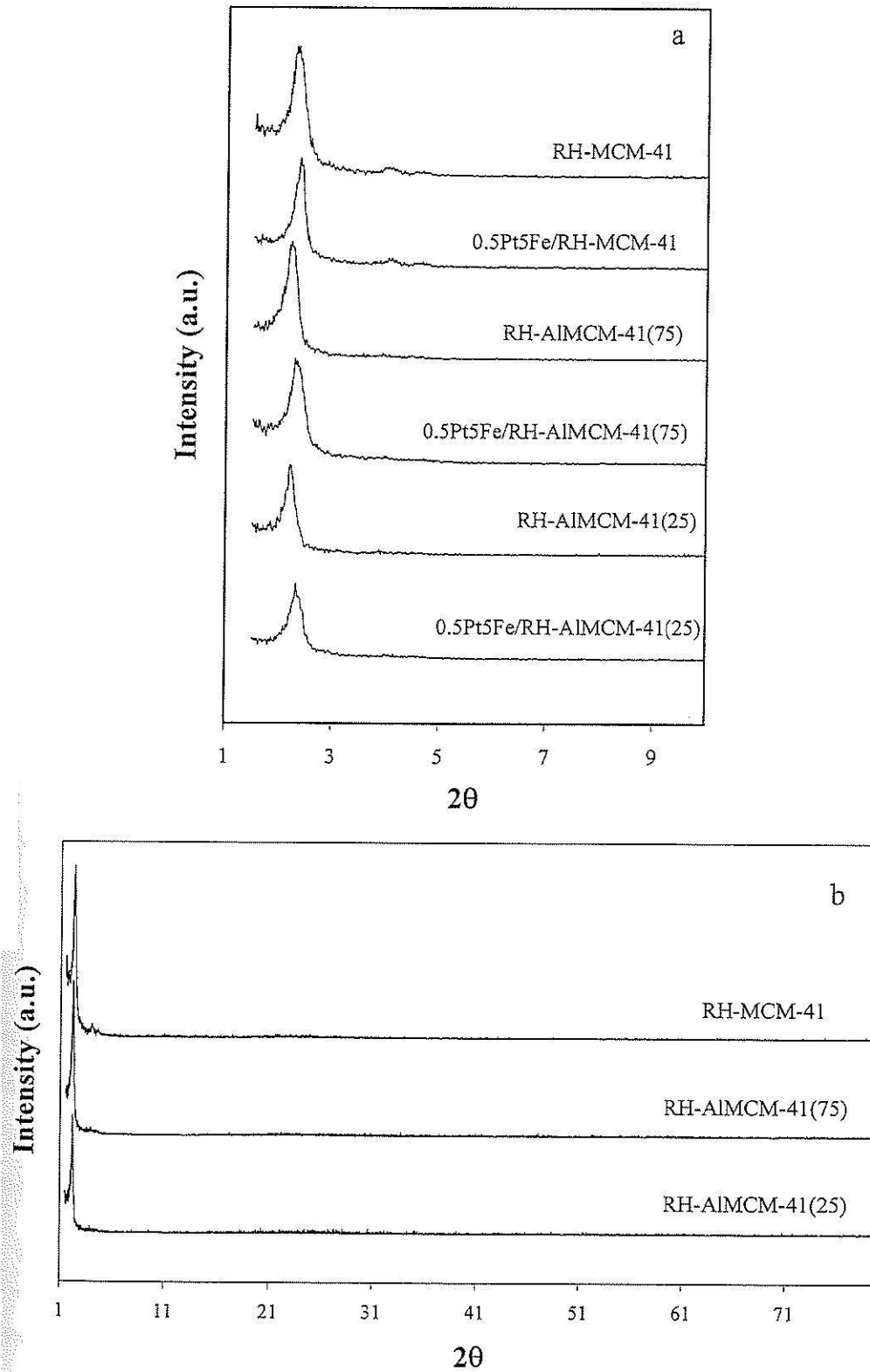
2.3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของ RH-AIMCM-41

เนื่องจากได้เติมอลูมิเนียมลงบน RH-MCM-41 ด้วยการกราฟท์ โดยการผสม RH-MCM-41 กับสารละลาย NaAlO_2 แล้วคนอย่างรุนแรง ดังนั้นอาจมีอลูมิเนียมบางส่วนเหลืออยู่ในสารละลาย ดังนั้น จึงจำเป็นที่จะต้องวิเคราะห์ปริมาณของอลูมิเนียมที่อยู่ในตัวอย่าง ด้วยเทคนิค XRF ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ได้แก่อัตราส่วน Si/Al และความเป็นกรดของ RH-MCM-41 และ RH-AIMCM-41s ค่าอัตราส่วน Si/Al ที่ได้สูงกว่าค่าที่ได้คำนวณไว้จากการเตรียมสารละลาย แสดงว่ามีปริมาณอลูมิเนียมบางส่วนเหลืออยู่ในสารละลาย ปริมาณอลูมิเนียมที่เติมเข้าไปมีค่ามากกว่าที่มีอยู่เดิมใน RH-MCM-41 เนื่องจากซิลิกาจากแคลบมีอลูมิเนียมอยู่เล็กน้อย แสดงว่าได้เปลี่ยนค่าอัตราส่วน Si/Al และความเป็นกรดของ RH-MCM-41 อย่างมีนัยสำคัญ

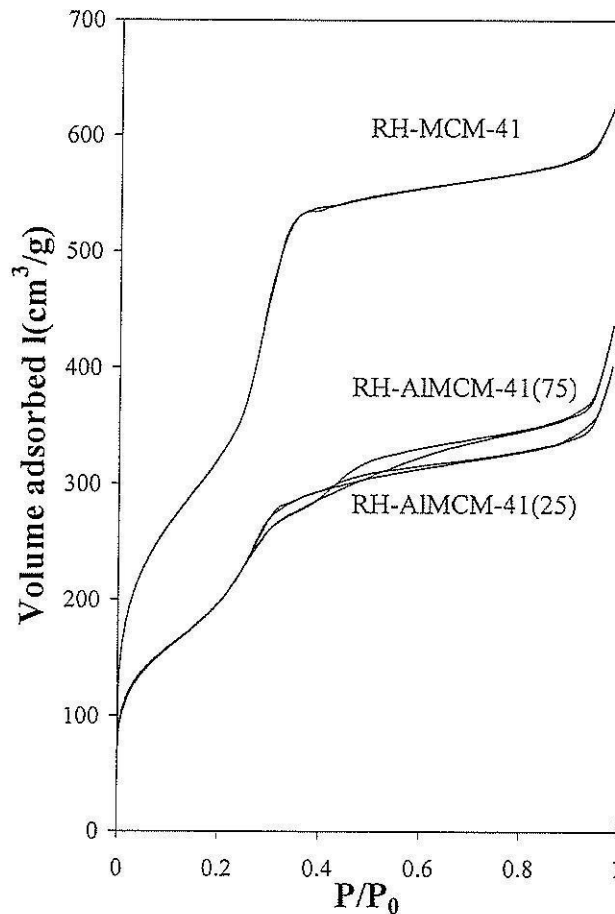
ตารางที่ 2.1 อัตราส่วน Si/Al ของ RH-MCM-41 และ RH-AIMCM-41

ตัวอย่าง	อัตราส่วน Si/Al จากการเตรียม	อัตราส่วน Si/Al ที่การ วิเคราะห์ด้วย XRF	ค่าความเป็นกรดที่ คำนวณจาก XRF (mmol/g)
RH-MCM-41	-	118.3 ^a	0.29
RH-AIMCM-41(75)	75.0	67.7	0.52
RH-AIMCM-41(25)	25.0	23.6	1.4

สเปกตรัม XRD ของตัวรองรับ RH-MCM-41 และ RH-AIMCM-41 ที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว และ ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงไว้ในรูปที่ 2.4 a ตัวรองรับ RH-MCM-41 มีพีคใหญ่ที่ตำแหน่ง 2.5 และพีคเล็กที่ 4 และ 4.5 องศา ซึ่งเป็นพีคของระนาบ 100, 110 และ 200 ของแลตทิซแบบเฮกซะกอนัล เมื่อคำนวณระยะห่างของระนาบ (d) จากสมการของแบรกก์ ได้ค่าเท่ากับ 35, 22 และ 19 Å ตามลำดับ ส่วนตัวรองรับ RH-AIMCM-41 แสดงเพียงพีคของระนาบ 100 ที่มีความเข้มของพีคต่ำกว่าของ RH-MCM-41 แสดงว่ามีการลดลงของความเป็นผลึกหลังจากมีการเติมอลูมิเนียม ดังนั้นจึงคำนวณความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของตัวรองรับเหล่านี้ เทียบกับ RH-MCM-41 โดยการเทียบพื้นที่ใต้กราฟของพีคหลัก ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.2 โดยหลักการแล้ว หลังจากการเติมอลูมิเนียม อาจะพบอนุภาคของอลูมินาอยู่บนตัวรองรับ RH-MCM-41 แต่จากสเปกตรัม XRD ของ RH-AIMCM-41(75) และ RH-AIMCM-41(25) ที่สแกนในช่วงองศาที่กว้าง ดังรูปที่ 4 b ไม่พบพีคของอลูมินา แสดงว่าอลูมินามีการกระจายตัวดีบน RH-MCM-41



รูปที่ 2.4 (a) สเปกตร้า XRD ของ RH-MCM-41, RH-AIMCM-41(75) และ RH-AIMCM-41(25) และ ตัวเร่งปฏิกิริยา วัดที่มุมแคบ และ (b) สเปกตร้า XRD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาวัดที่มุมกว้าง



รูปที่ 2.5 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ-การคาย ของแก๊ส N_2 บน RH-MCM-41 และ RH-AIMCM-41

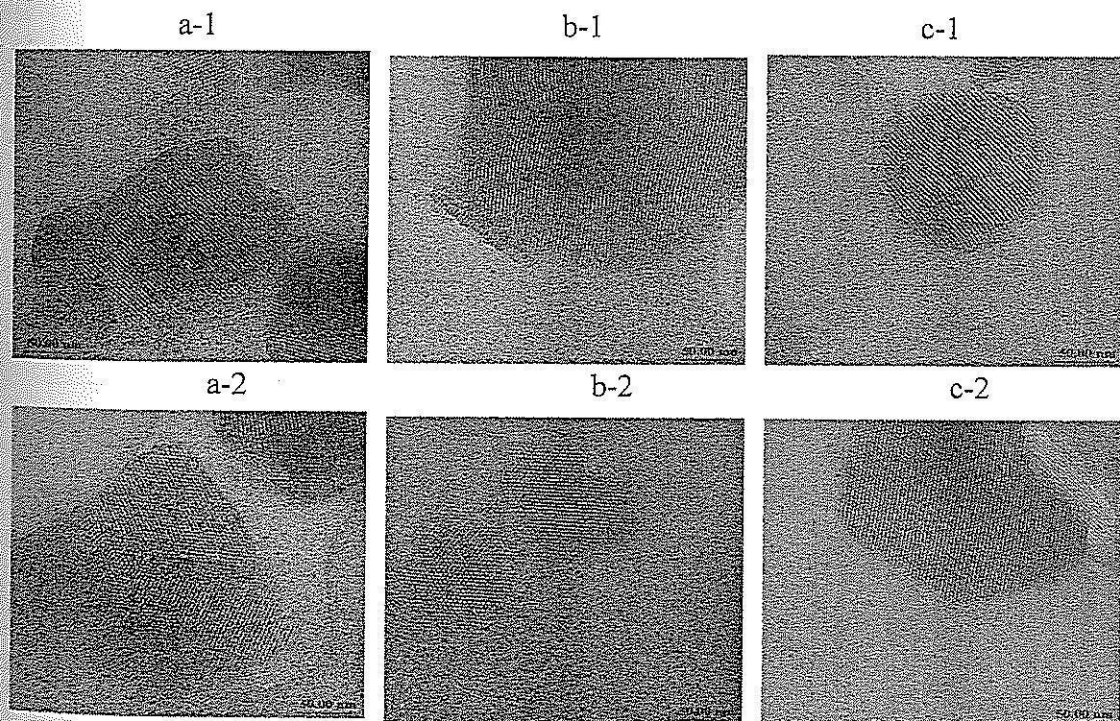
รูปที่ 2.5 แสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับ-การคาย ของแก๊ส N_2 บน RH-MCM-41, RH-AIMCM-41(75) และ RH-AIMCM-41(25) จะเห็นว่า ไอโซเทิร์มทุกอันเป็นชนิดที่ IV ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุมีโซพอร์ โดยที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ที่มีค่าต่ำ (0 – 0.2) การดูดซับแก๊สไนโตรเจนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการดูดซับภายนอกเพื่อเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ปริมาณการดูดซับของ RH-AIMCM-41 ทั้งสองตัวอย่างมีค่าน้อยกว่าของ RH-MCM-41 แสดงว่ามีการลดลงของพื้นที่ผิวระหว่างการเติมอลูมิเนียมโดยการกราฟท์

เมื่อนำค่าการดูดซับชั้นเดียวไปคำนวณหาพื้นที่ผิวด้วยวิธีของ BET ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 2.2 หลังจากการดูดซับแบบชั้นเดียวแล้วการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอีกในช่วงกลางของไอโซเทิร์ม เนื่องจากการดูดซับในรูพรุนแบบมีโซพอร์ก่อนที่จจะคงที่อีกครั้ง การเพิ่มขึ้นของการดูดซับในช่วงนี้ของ RH-AIMCM-41 ไม่มากเท่ากับใน RH-MCM-41 แสดงว่ารูพรุนแบบมีโซพอร์บางส่วนอาจถูกทำลายระหว่างการกราฟท์ด้วยอลูมิเนียม นอกจากนี้การลดลงของพื้นที่ผิว อาจเป็นเพราะอนุภาคของอลูมิเนียมไปปิดปากของรูพรุน

ตารางที่ 2.2 ความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	ความเป็นผลึกสัมพัทธ์ (%)	พื้นที่ผิว (m^2/g)
RH-MCM-41	100	1231
0.5Pt5Fe /RH-MCM-41	78	-
RH-AlMCM-41(75)	89	741
0.5Pt5Fe /RH-AlMCM-41(75)	79	-
RH-AlMCM-41(25)	68	746
0.5Pt5Fe /RH-AlMCM-41(25)	57	-

ภาพจากกล้อง TEM ของ RH-MCM-41, RH-AlMCM-41(75) และ RH-AlMCM-41(25) แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 ทุกตัวอย่างแสดงลักษณะของวัสดุมีโซพอร์ และแสดงความเป็นระเบียบของโครงสร้าง ที่มีลักษณะเป็นเหมือนรังผึ้งและระนาบขนาดเท่ากันที่เรียงเป็นชั้น

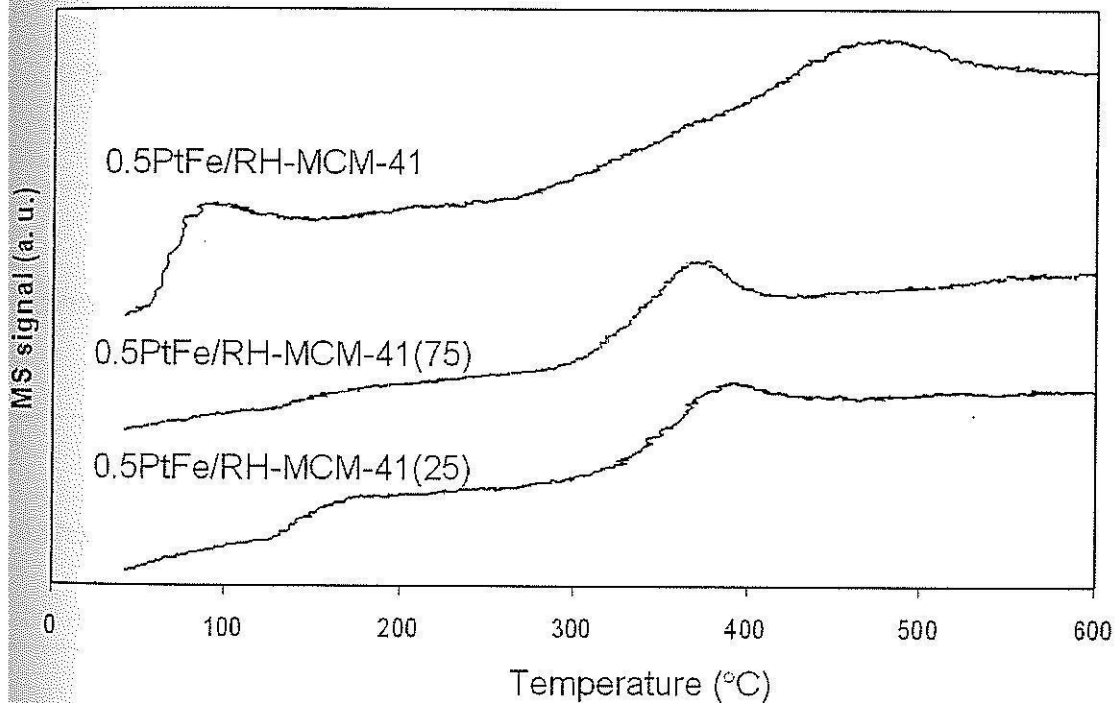


รูปที่ 2.6 ภาพ TEM ของ (a) RH-MCM-41, (b) RH-Al-MCM-41(75) และ (c) RH-Al-MCM-41(25)

2.3.2 การวิเคราะห์การรีดักชันของ Pt-Fe/MCM-41 และ Pt-Fe/Al-MCM-41 ด้วย TPR

ผลการวิเคราะห์การรีดักชันของ Pt-Fe/MCM-41 และ Pt-Fe/Al-MCM-41 ด้วย TPR แสดงไว้ในรูปที่ 2.7 ในกรณีของ 0.5Pt5Fe/RH-MCM-41 เกิดพีคขึ้น 2 ตำแหน่ง คือที่ 100°C ซึ่งเป็นการเกิด

รีดักชันของแพลทินัม และพีคที่สองที่ประมาณ 480°C เป็นการเกิดรีดักชันของเหล็ก การแปลผลข้อมูลนั้น อ้างตามข้อมูลที่ว่าออกไซด์ของแพลทินัมนั้นถูกรีดิซ์ได้ง่ายกว่าออกไซด์ของเหล็ก (Jia และคณะ, 1999) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $0.5\text{Pt5Fe/RH- AIMCM-41(75)}$ และ $0.5\text{Pt5Fe/RH- AIMCM-41(25)}$ ตำแหน่งพีคของการรีดักชันของเหล็กขยับมายังอุณหภูมิต่ำลง โดยมีตำแหน่งสูงสุดที่ประมาณ 380°C จากข้อมูลนี้เป็นไปได้ว่าเหล็กอยู่ใกล้กับแพลทินัม และเมื่อแพลทินัมถูกรีดิซ์ก่อน จะกลายเป็นตำแหน่งให้ไฮโดรเจนมาดูดซับ แล้วไฮโดรเจนที่ดูดซับบนแพลทินัมเคลื่อนไปรีดิซ์ออกไซด์ของเหล็ก ปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้อุณหภูมิการรีดิซ์ของเหล็กต่ำลง เนื่องจากการขยับของการรีดักชันของเหล็กบน RH-MCM-41 เกิดน้อยที่สุด ดังนั้นน่าจะเป็นไปได้ว่าการที่ใส่อลูมิเนียมลงไปใน RH-MCM-41 ทำให้ Pt(IV) และ Fe(III) มาจับที่ตำแหน่งกรด และจับตัวกัน



รูปที่ 2.7 การเกิดน้ำที่เกิดจากการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR

2.3.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซิลบนฟินอลโดย Pt-Fe/MCM-41

ตารางที่ 2.3 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม Pt-Fe ในการเติมไฮดรอกซิลบนฟินอล หลังจากชั่วโมงแรก ตัวเร่งทุกตัวแสดงค่าการแปลงผันของฟินอล โดยค่าสูงสุดเท่ากับ 28 % บนตัวเร่ง $0.5\text{Pt5Fe/RH-MCM-41}$ ทั้งนี้เนื่องจากตัวรองรับ RH-MCM-41 มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด หลังจากชั่วโมงที่สอง ตัวเร่งทุกตัวให้ค่าการแปลงผันที่มากขึ้นและดูเหมือนจะเข้าสู่สภาวะคงตัว เพราะหลังจากนั้นค่าการแปลงผันเปลี่ยนแปลงไม่มาก ค่าการแปลงผันบน $0.5\text{Pt5Fe/RH- AIMCM-41(75)}$ ไม่ต่างจาก $0.5\text{Pt5Fe/RH- AIMCM-41(25)}$ มากนัก แสดงว่าการเพิ่มความเข้มข้นกรด

ของตัวรองรับไม่มีผลมากนักต่อการเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวคือเคตะคอลและไฮโดรควิโนน โดยเมื่อเข้าสู่สภาวะคงตัวแล้ว อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ทั้งสองมีค่าประมาณ 1:1

ตารางที่ 2.3 ผลการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซิลบนฟินอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Fe บนตัวรองรับ RH-AIMCM-41 และ RH-MCM-41 (อัตราส่วน phenol/H₂O₂ = 3/1, 70 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลา (ชั่วโมง)	% การแปลงผันของฟินอล	% การเลือกเกิดเคตะคอล	% การเลือกเกิดไฮโดรควิโนน
0.5Pt5Fe /RH-MCM-41	1	26.4	49.7	50.3
	2	28.6	48.6	51.4
	3	29.5	50.3	49.7
	4	30.3	49.0	51.0
0.5Pt5Fe /RH-AIMCM-41(75)	1	7.5	71.3	28.7
	2	19.4	49.6	50.4
	3	22.4	48.6	51.4
	4	22.6	48.2	51.8
0.5Pt5Fe /RH-AIMCM-41(25)	1	25.9	48.1	51.9
	2	23.1	49.9	50.1
	3	22.5	47.6	52.4
	4	25.4	46.5	53.5

2.4 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยในส่วนนี้ได้เตรียมวัสดุ RH-MCM-41 โดยใช้ซิลิกาจากเกลบได้สำเร็จ และความเป็นกรดมีค่าเพิ่มขึ้นโดยการกราฟท์อลูมิเนียม แต่พื้นที่ผิวของ RH-AIMCM-41(75) และ RH-AIMCM-41(25) ต่ำลงมาก เมื่อ RH-AIMCM-41 ไปเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ผสม Pt-Fe สำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮดรอกซิลบนฟินอล พบว่า 5Fe0.5Pt/RH-MCM-41 ให้ค่าการแปลงผันของฟินอลสูงที่สุด เพราะตัวรองรับ RH-MCM-41 มีค่าพื้นที่ผิวสูงที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- Buurman, P., Vanlagen, B. and Velthorst, J., Manual for soil and water analysis, Backhuys, Netherlands (1996).
- Choi, J., Yoon, S., Jang, S. and Ahn, W., (2006). Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts. *Catal. Today*, 111: 280.
- Grisdanurak, N., Chiarakorn, S. and Wittayakun, J., (2003). Utilization of mesoporous molecular sieve synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCS) adsorption, *Korean J. Chem. Eng.*, 20: 950.
- Huang, S., Jing, S., Wang, J., Wang, Z. and Jin, Y., (2001). Silica white obtained from rice husk in fluidized bed, *Powder Technology.*, 117: 232.
- Jia, J., Shen, J., Lin, L., Xu, Z., Zhang, T. and Liang, D., (1999) A study on reduction behaviors of the supported platinum-iron catalysts, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 138: 177.
- Jing, H., Guo, Z., Ma, H., Evans D. G. and Duan X., (2002). Enhancing the selectivity of benzene hydroxylation by tailoring the chemical affinity of the MCM-41 catalyst surface for the reactive molecules. *J. Catal.*, 212: 22.
- Park, J.-N., Wang, J., Choi, Y. K., Dong, W.-Y., Hong, S.-I., Lee W. C., (2006). Hydroxylation of phenol with H_2O_2 over Fe^{2+} and/or Co^{2+} ion-exchanged NaY catalyst in the fixed-bed flow reactor, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 247, 73.
- Kannan, S., Dubey, A. and Knozinger, H., (2005). Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol, *J. Catal.*, 231: 381.
- Khemthong, P., Wittayakun, J., Prayoonpokarach, S., (2007). Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica, *Suranaree J. Sci. Tech.*, 14: 367.
- Krishnarao, R. V., Subrahmanyam, J. and Jagadish Kumar T., (2001). Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21: 99.
- Kuznetsova, I. N., Kuznetsova, I. L., Likholobov, A.V. and Pez, P. G., (2005). Hydroxylation of benzene with oxygen and hydrogen over catalysts containing Group VIII metals and heteropoly compounds, *Catal. Today*, 99:193.
- Masende, G. P. Z., Kuster, M. F. B., Ptasinski, J. K., Janssen, G. J. J. F., Katima, Y. H. J. and Schouten C. J., (2006). Platinum catalysed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor; The role of oxygen and phenol loads on reaction pathways, *Catal. Today*, 111: 280.
- Matsumoto, A., Chen H., Tsutsumi, K., Grün, M. and Unger, K., (1999). Novel route in the

synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32: 55.

Park, K. C., Yim, D. and Ihm, S., (2002). Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation, *Catal. Today*, 74: 281.

Shylesh, S. and Singh, P.A., (2004). Synthesis, characterization, and catalytic activity of vanadium-incorporated, -grafted, and -immobilized mesoporous MCM-41 in the oxidation of aromatics, *J. Catal.*, 228: 333.

Tang, H., Ren, Y., Bin, Y., Yan, S. and He, H., (2006). Cu-incorporated mesoporous materials: Synthesis, characterization and catalytic activity in phenol hydroxylation, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 260: 121.

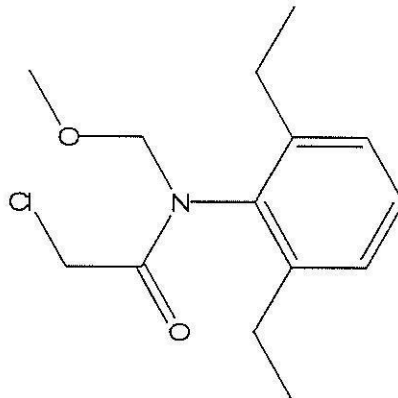
Wittayakun, J., Khemthong, P. and Prayoonpokarach S., (2008). Synthesis and characterization of zeolite Y from rice husk silica, *Korean J. Chem. Eng.*, 25: 861.

บทที่ 3

การสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$

3.1 บทนำ

อะลาคลอร์เป็นสารเคมีที่ใช้ฆ่าหญ้า (herbicides) ชื่อเต็มคือ 2-chloro-2', 6'-diethyl-N-(methoxymethyl) acetanilide มีสูตร โครงสร้างดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 3.1 สูตรโครงสร้างของอะลาคลอร์

เนื่องจากอะลาคลอร์เป็นสารที่ใช้ในพื้นที่การเกษตร จึงอาจปนเปื้อนในน้ำ เมื่อบริโภคเข้าไปทำให้เกิดอันตราย เช่น อาจเป็นสาเหตุของมะเร็ง เป็นอันตรายต่อระบบประสาท ระบบสืบพันธุ์ และการพัฒนาของเซลล์ (Burrows และคณะ, 2002) อะลาคลอร์เป็นสารที่เสถียรและสลายตัวได้ช้าตามธรรมชาติ (Bhattacharyya และคณะ, 2004; Li และคณะ, 2007) ถ้าจะสลายให้เร็วต้องใช้กระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งมีการสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล (HO^\bullet) ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาทำให้สารอินทรีย์เกิดการแตกตัว (Konstantinou และ Albanis, 2004) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สามารถสร้าง HO^\bullet ได้ดีสำหรับกระบวนการดังกล่าวคือไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนีย (TiO_2) แต่ก็มีข้อจำกัดด้านโครงสร้าง กล่าวคือ การใช้ไทเทเนียอย่างเดียว อาจเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจากมีการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอน และ โฮลซึ่งเป็นออร์บิทัลที่ว่าง (electron-hole recombination) (Carp และคณะ, 2004)

มีการศึกษาทั้งการสลายตัวของอะลาคลอร์ และการดูดซับ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เช่น การสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์ด้วยการเติมไทเทเนียที่เป็นของแข็งลงไป ในลักษณะแขวนลอยร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) พบว่าสารผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น กำลังของแสงยูวี ปริมาณของ H_2O_2 Wong และ Chu (2003) การดูดซับ

ของอะลาคลอร์บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปร โดยใช้สารลดแรงตึงผิว ที่เป็นแคตไอออนพบว่า การใช้ octadecyltrimethylammonium bromide บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ทำให้เกิดการดูดซับได้ดีกว่าแร่ดินที่ไม่ได้ดัดแปร ไอโซเทิร์มของการดูดซับเป็นแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich) (Sanchez-Martin และคณะ, 2006) เนื่องจากยังไม่ค่อยมีการศึกษาการดูดซับของ อะลาคลอร์บนวัสดุที่เป็นมีโซพอร์ งานในส่วนนี้จึงศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เป็นอนุภาคนาโนไทเทเนียโดยนำมากระจายตัวบน RH-MCM-41 ซึ่งผิวหน้ามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่มาก ซึ่งน่าจะช่วยลดข้อจำกัดของไทเทเนียที่เกิดการรวมตัวกันระหว่างอเล็กตรอนและโฮล และเนื่องจาก RH-MCM-41 มีพื้นที่ผิวสูง สปีชีส์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสามารถเคลื่อนย้ายเพื่อไปสลายสารมลพิษได้ดีขึ้น โดยจะใช้สัญลักษณ์แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการนี้ เป็น $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ปัจจัยที่จะศึกษา ได้แก่ ปริมาณไทเทเนีย ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ และค่าพีเอชของสารละลาย นอกจากนี้จะศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับของอะลาคลอร์ด้วย

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 สารเคมีและวัสดุ

สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ คือ RH-MCM-41 ที่เตรียมโดยการสกัดซิลิกาจากแกลบโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก (97% HCl, Carlo Erba) ใช้สารลดแรงตึงผิวซึ่งทำหน้าที่เป็นเทมเพลต คือ cetyltrimethylammonium bromide หรือ CTAB (96% $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, Fluka) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (97% NaOH, Carlo Erba) และกรดซัลฟิวริก (96% H_2SO_4 , Carlo Erba) ส่วนไทเทเนีย ใช้จากที่แหล่งทางการค้าคือ Degussa P25

สารเคมีสำหรับศึกษาการสลายตัวของอะลาคลอร์คือ อะซิโตไนไตรล์ (CH_3CN , Aldrich) กรดไฮโดรคลอริก (HCl, S.P.C. GR Reagent, Japan) ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH, S.P.C. GR Reagent, Japan) และ อะลาคลอร์ (Aldrich)

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

อุปกรณ์สำหรับการเตรียม $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ได้แก่ กระจกบอกลวด ขวดก้นกลม เครื่องกวนแม่เหล็ก กรวยกรองสูญญากาศ เต้าเผา และไมโครปิเปต เครื่องมือสำหรับศึกษาการสลายตัวของอะลาคลอร์โดย $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ได้แก่ เครื่องแก้ว เครื่องกวนแม่เหล็ก เครื่องชั่ง เครื่องอัลตราโซนิก ปฏิกรณ์ไฟเร็กซ์ เครื่องวัดพีเอช และหลอดซินอนอาร์ค (300 W, Oriel) นาฬิกาจับเวลา และเยื่อกรอง PTFE (Millipore) เข็มฉีดยาและเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC, Agilent 1100 series)

3.2.3 การสังเคราะห์ RH-MCM-41 และการเตรียม $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$

การสังเคราะห์ RH-MCM-41 ดัดแปลงวิธีจากเอกสารอ้างอิง (Srinivas และคณะ, 2004) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเจต $1.0\text{SiO}_2 : 0.25\text{CTAB} : 180\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ CTAB จำนวน 1.45 g ละลายในน้ำปลอดไอออนปริมาตร 30.00 mL และคนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงจนได้สารละลายใส เรียกว่าสารละลาย A จากนั้นเตรียมสารละลาย B โดยละลายซิลิกาจากแคลบ 1.00 g และ NaOH 2.00 g ในน้ำปลอดไอออน 15 mL และคนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงจนได้สารละลายใส จากนั้นเทสารละลาย A ลงในภาชนะเทฟลอนขนาด 100 mL แล้วค่อย ๆ หยดสารละลาย B ซ้ำ ๆ ภายในเวลา 20 นาที แล้วปรับค่าพีเอชของของผสมให้เป็น 11.5 โดยการหยดกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 นอร์มัล จนสังเกตเห็นอนุภาคเล็กๆ เริ่มก่อตัวขึ้น แล้วนำของผสมไปใส่ในออตเคลฟเหล็กที่ภายในเป็นเทฟลอน ปิดให้สนิท และนำไปใส่ในตู้อบที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้น หึ่งไว้ให้เย็น กรอง ล้าง และอบที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ และแคลไซน์ที่ $540\text{ }^\circ\text{C}$ เพื่อกำจัดสารที่เป็นเทมเพลต ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ RH-MCM-41 ซึ่งจะยืนยันโดยการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) และวิเคราะห์การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ เตรียมโดยการนำอนุภาคนาโนไทเทเนีย Degussa P25 มาควมรวมกับ RH-MCM-41 ในน้ำปลอดไอออนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นล้างหลาย ๆ ครั้ง ด้วยน้ำปลอดไอออนเพื่อกำจัดไอออนของโซเดียม แล้วนำไปแคลไซน์ที่ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่เตรียม มีปริมาณไทเทเนีย 10, 20, 40 และ 60% โดยน้ำหนัก จากนั้นวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวด้วยเทคนิค XRD การดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน สเปกโทรสโกปีแสงยูวีแบบสะท้อนและกระจายแสง (Diffuse reflectance UV spectroscopy, DR-UV) และวิเคราะห์ศักย์เซต้า (zeta potential analysis) จากนั้นนำตัวเร่งทุกตัวไปวัดการดูดซับ และนำไปใช้ในการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์

3.2.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ความเป็นผลึกของอนุภาคนาโนไทเทเนีย RH-MCM-41 และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้ตัวอย่างเป็นผง โดยใช้รังสีเอกซ์แบบ $\text{Cu K}\alpha$ โดยการผลิตรังสีเอกซ์ใช้กระแส 40 mA และศักย์ไฟฟ้า 40 kV โดยการวิเคราะห์ใช้ผงตัวอย่าง 0.20 g บดให้เป็นเนื้อเดียว แล้วใส่ในเบ้าใส่ตัวอย่าง กดให้แน่น และผิวหน้าเรียบ แล้ววิเคราะห์ลักษณะของ RH-MCM-41 ด้วยเครื่อง Bruker axs D5005 ตั้งแต่มุม 2θ ตั้งแต่ 1.5 ถึง 10 องศา โดยเพิ่มขึ้นทีละ 0.05 องศาต่อนาที ส่วนการวิเคราะห์ XRD ของไทเทเนียเพื่อยืนยันเฟสแบบอานาตาส (anatase) และรูไทล์ (rutile) วัดตั้งแต่ 10 ถึง 80 องศาโดยเพิ่มขึ้นทีละ 0.05 องศาต่อนาที ด้วยเครื่อง Rigaku รุ่น D/Max III

เนื่องจากการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่าง กระทำในวันเดียวกัน และใช้ปริมาณตัวอย่างเท่ากันทุกครั้ง ดังนั้นจึงสามารถเปรียบเทียบความเป็นผลึกโดยดูความสูงของพีคหลักได้

วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน เพื่อพล็อตไอโซเทิร์ม ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว ที่ความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.99 โดยใช้เครื่อง Micromeritics ASAP 2010 ก่อนการวัดตัวอย่าง จะต้องกำจัดแก๊สโดยการให้ความร้อนที่ 300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง คำนวณพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) ได้จากข้อมูลการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในช่วงความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.2 คำนวณขนาดและการกระจายตัวของขนาดรูพรุน โดยใช้วิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

การดูดกลืนรังสียูวีของอนุภาคนาโนไทเทเนีย และผงตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ วิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ Shimadzu UV-Vis ที่มีอุปกรณ์สำหรับการสะท้อนแบบกระจายแสง Shimadzu ISR-2200 โดยตัวอย่างทุกตัวจะนำมาผสมกับผงแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) โดยใช้อัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{BaSO}_4$ เท่ากับ 1:17 โดยจะวัดเทียบกับ BaSO_4

เพื่อเข้าใจศักยภาพไฟฟ้าที่ตำแหน่งระหว่างผิวหน้าของอนุภาคนาโนไทเทเนีย RH-MCM-41 และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ หรือศักย์เซต้า ทำได้โดยการนำผงตัวอย่างมาแขวนลอยในน้ำ ในปริมาณ 0.5 g/L และวัดค่าศักย์ที่เป็นฟังก์ชันกับค่าพีเอช โดยใช้สเปกโทรมิเตอร์วัดการกระเจิงแสงแบบอเล็กโทรโฟเรติก (electrophoretic light scattering spectrophotometer, ELS 8000, Otsuka) ที่มีแสงเลเซอร์ของ He-Ne โดยใส่ตัวอย่างในเซลล์ที่ควบคุมอุณหภูมิได้

นอกจากนี้ ศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, JEOL JSM 6400) โดยนำตัวอย่างมากระจายในเอทานอลแล้วใช้อัลตราซาวด์ช่วยในการกระจายตัว จากนั้นนำไปหยดลงบนกริด ทำให้แห้งในอากาศ และนำไปวิเคราะห์

3.2.5 การศึกษาการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์

การศึกษาในส่วนนี้ทำในปฏิกรณ์ที่เป็นไพเร็กซ์ ขนาด 33 mL ที่มีหน้าต่างที่ทำจากควอทซ์ ขั้นตอนคือ นำผงตัวเร่งปฏิกิริยา ในปริมาณต่อสารละลาย 1.0 g/L มาใส่ในสารละลายของอะลาคลอร์เข้มข้น 100 μM ปริมาตร 30 mL นำมาโซนิเคต เป็นเวลา 30 วินาที ปรับค่าพีเอชเริ่มต้น (พีเอช₀) ของตัวอย่าง โดยใช้สารละลายมาตรฐานกรดไนตริกหรือสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ใช้หลอดขึ้นอนวาร์ต ส่องมาที่ของผสม จากนั้นเก็บตัวอย่างปริมาตร 1 mL ในตอนเริ่มต้นการกระจายแสงเพื่อวัดค่าการดูดซับของอะลาคลอร์ และหลังการฉายแสงตามเวลาที่ต้องการเพื่อวิเคราะห์การสลายตัวของอะลาคลอร์ และนำตัวอย่างที่เก็บมากรองผ่านเยื่อกรอง PTFE ขนาดรู 0.45- μm วิเคราะห์ปริมาณ อะลาคลอร์ และวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยใช้เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ผลของปริมาณไทเทเนียมบน RH-MCM-41 ที่ศึกษาคือในช่วงปริมาณตั้งแต่ 10 ถึง 60 % โดยน้ำหนัก โดยเปรียบเทียบผลกับไทเทเนียมในปริมาณเท่ากันที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ และศึกษาเปรียบเทียบผลของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในที่มืด และเมื่อฉายด้วยแสงยูวี การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ในช่วงความเข้มข้นของอะลาคลอร์ตั้งแต่ 70 ถึง 100 μM วัดอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยอัตราการลดลงของอะลาคลอร์ จากนั้นหาอันดับของปฏิกิริยาโดยการพล็อตระหว่างเวลาและความเข้มข้นของอะลาคลอร์ และศึกษาผลของค่าพีเอชต่อปฏิกิริยาตั้งแต่ 2 ถึง 8 โดยจะแสดงผลความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชกับค่าการแปลงผัน (conversion) และอัตราเร็วของปฏิกิริยา

3.2.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับของอะลาคลอร์

การทำไอโซเทอร์มการดูดซับของอะลาคลอร์ ทำโดยการผสมผงตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวในสารละลายอะลาคลอร์ที่เข้มข้น 70 ถึง 100 μM ในปริมาณ 30 mL โดยใช้ น้ำหนักตัวเร่งต่อปริมาตรสารละลาย 1 g/L แล้วปรับค่าพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 4 โดยใช้สารละลายมาตรฐานกรดไนตริกหรือสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ แล้วโซนิเคตเป็นเวลา 30 วินาที และคนในที่มืดนาน 30 นาที จากนั้นเก็บตัวอย่างปริมาตร 1 mL กรองผ่านเยื่อกรอง PTFE ขนาดรู 0.45- μm วิเคราะห์ปริมาณอะลาคลอร์ด้วยเครื่อง HPLC

3.3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล

3.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD

รูปที่ 3.2 A สเปกตรัม XRD ในช่วงองศาต่ำ ๆ ของ RH-MCM-41 และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ มีพีคที่เป็นลักษณะของ MCM-41 จำนวน 3 พีคที่ 2.32, 4.05 และ 4.69 องศา (Schacht และคณะ, 2004) สเปกตรัมของ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ก็ยังมีลักษณะพีคเหมือนกับของ RH-MCM-41 แต่เมื่อมีการเพิ่มไทเทเนียมลงไป ความเข้มของพีคทุกพีคลดลง โดยอาจเนื่องมาจากการที่โครงสร้างรูพรุนถูกปิดด้วยไทเทเนียมซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของพื้นที่ผิว BET และขนาดรูพรุน (Sun และคณะ, 2005) หรือการลดลงของการเปรียบต่างการกระเจิง (scattering contrast) ของรังสีเอกซ์ ระหว่างรูพรุนและผนัง เนื่องจากความพรุนของวัสดุไม่เปลี่ยนแปลง (Narkhede และคณะ, 2008)

รูปที่ 3.2 B แสดงสเปกตรัม XRD ของไทเทเนียมบน RH-MCM-41 ในช่วงตั้งแต่ 10 ถึง 70 องศา อนุภาคไทเทเนียมที่ใช้ประกอบด้วยเฟสอานาเทสและรูไทล์ในอัตราส่วน 80:20 หลังจากนำไปกระจายบนตัวรองรับ พีคที่เป็นลักษณะของเฟสอานาเทสและรูไทล์ก็ยังปรากฏอยู่ โดยความเข้มของพีคจะลดลงเมื่อปริมาณของไทเทเนียมลดลง จากการเปรียบเทียบอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคของเฟสทั้งสองพบว่ายังมีอัตราส่วนเหมือนเดิม แสดงว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสในตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว เนื่องจาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส คือ 625 °C (Vohra และคณะ, 2005)

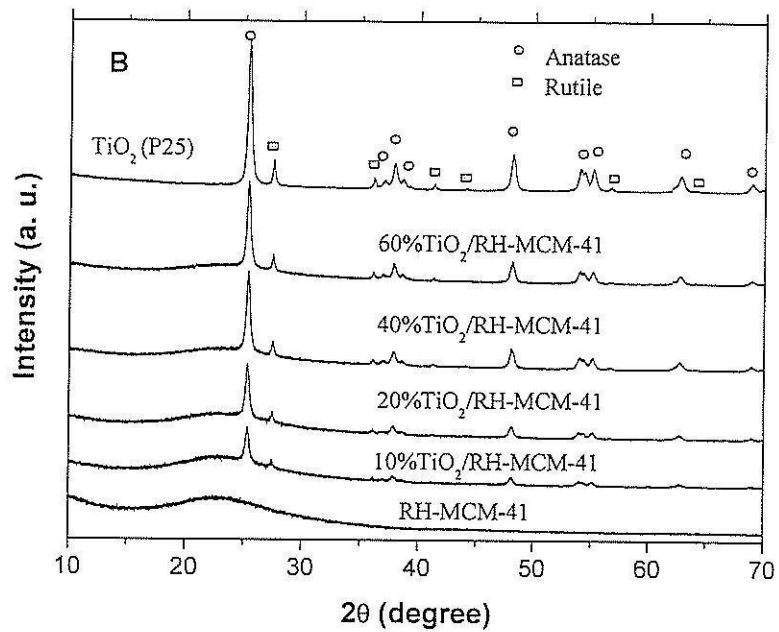
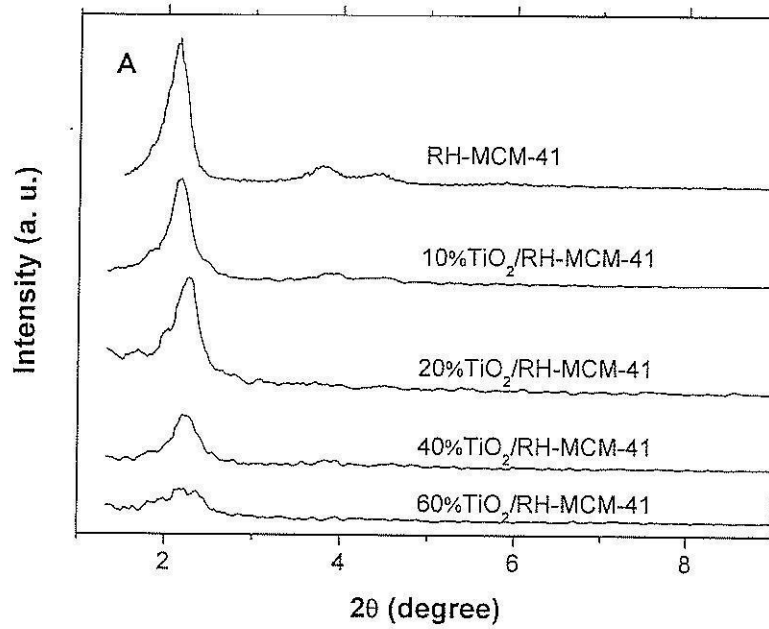
3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะด้วยการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน

รูปที่ 3.3A-B แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายของ RH-MCM-41, TiO₂/RH-MCM-41 และไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ ไอโซเทิร์มของ RH-MCM-41 และ TiO₂/RH-MCM-41 ในรูปที่ 3.3A มีลักษณะเป็นชนิดที่ 4 ตามนิยามของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของวัสดุมีโซพอร์ โดยที่ความดันสัมพัทธ์น้อยกว่า 0.2 ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวบนผิวหน้าภายนอก ส่วนการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำของ TiO₂/RH-MCM-41 มีค่าน้อยกว่า แสดงว่ามีพื้นที่ผิวน้อยลง จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอีก ก่อนจะคงที่อีกครั้ง การดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.2-0.4 เป็นการดูดซับในมีโซพอร์ เมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนีย การดูดซับในช่วงมีโซพอร์ลดลง แสดงว่ามีการปิดรูพรุนมีโซพอร์บางส่วน โดยอนุภาคของไทเทเนีย การดูดซับแก๊สของไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับมีค่าต่ำในทุกช่วงความดัน แสดงว่ามีพื้นที่ผิวน้อยมาก ค่าพื้นที่ผิว BET และรัศมีรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่าง แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

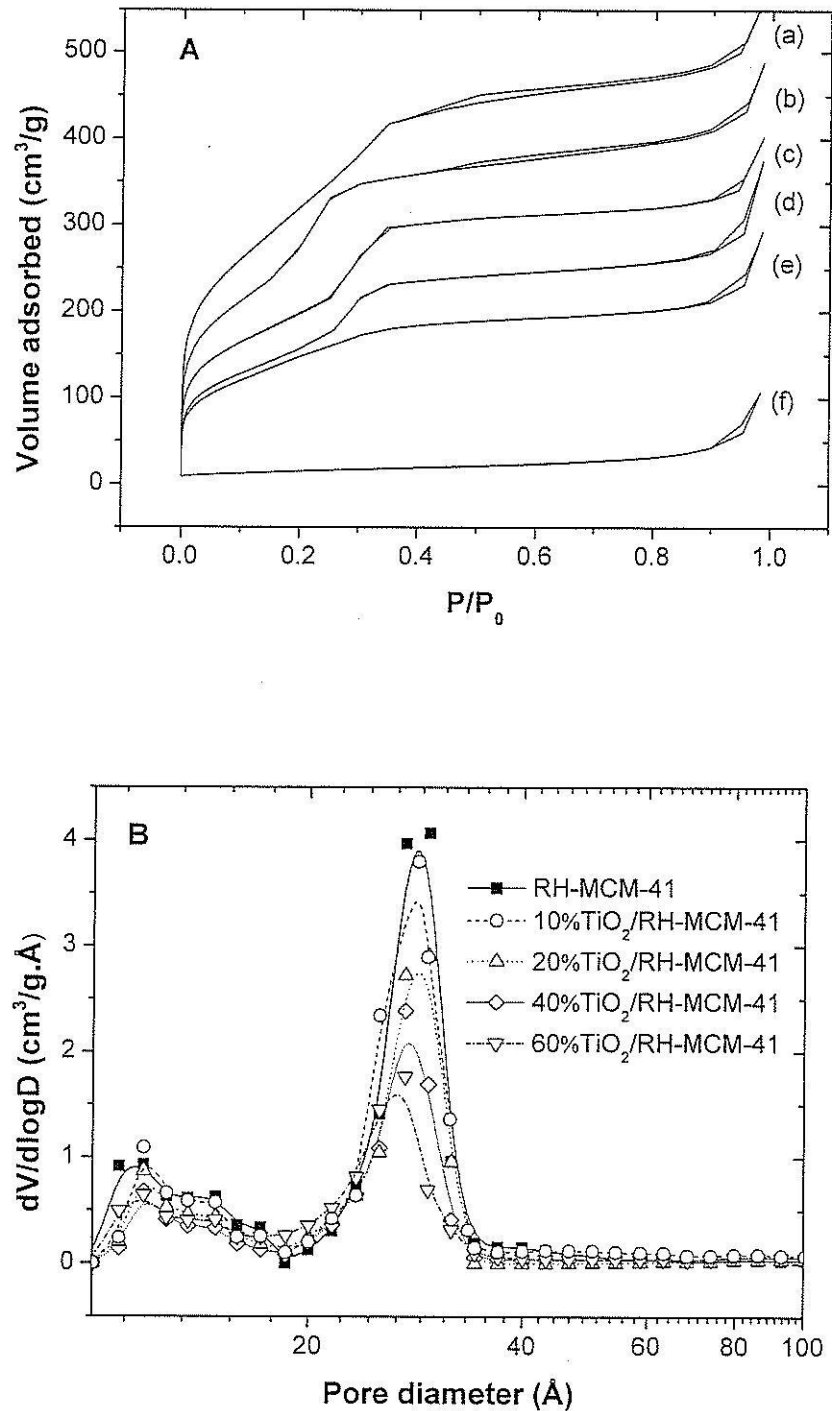
การที่นำ TiO₂ มาวางบน RH-MCM-41 น่าจะช่วยเพิ่มกระจายตัว ลดการจับกันเป็นกลุ่มก้อน ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นมากกว่า TiO₂ ที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ

ตารางที่ 3.1 พื้นที่ผิว BET และรัศมีรูพรุนเฉลี่ยของ TiO₂, RH-MCM-41 และ TiO₂/RH-MCM-41
คำนวณที่สภาวะมาตรฐาน

วัสดุ	พื้นที่ผิวจำเพาะ	รัศมีรูพรุนเฉลี่ย
	S _{BET} (m ² /g)	(Å)
TiO ₂ (Degussa P25)	53 ± 0.4	-
RH-MCM-41	943 ± 30	28.59 ± 0.03
10% TiO ₂ /RH-MCM-41	760 ± 25	28.45 ± 0.03
20% TiO ₂ /RH-MCM-41	729 ± 6	28.31 ± 0.02
40% TiO ₂ /RH-MCM-41	623 ± 8	27.63 ± 0.02
60% TiO ₂ /RH-MCM-41	590 ± 6	26.68 ± 0.01



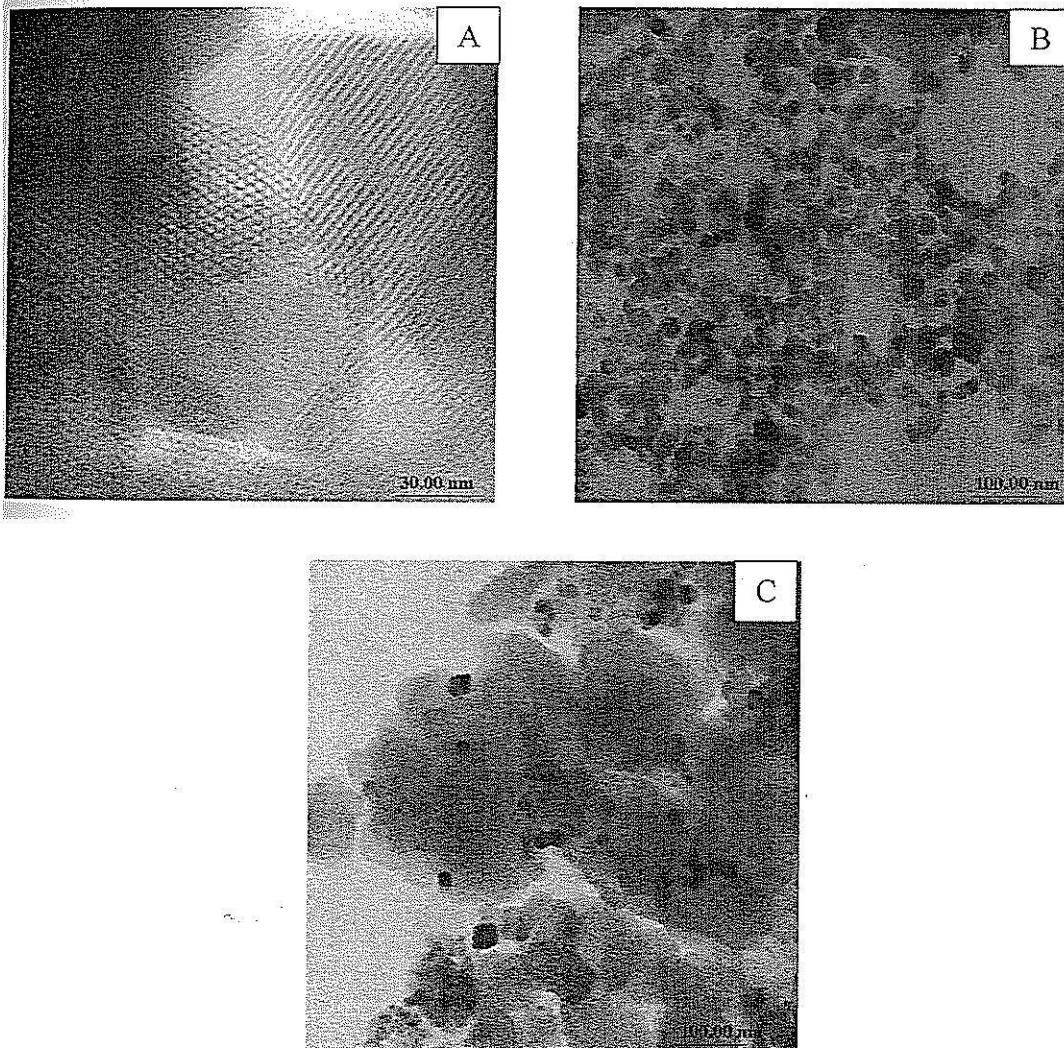
รูปที่ 3.2 สเปกตรัม XRD ในช่วง A) ที่มุมต่ำ แสดงลักษณะพีคของ RH-MCM-41 และ B) ที่มุมมีค่ามาก แสดงลักษณะพีคของเฟสอานาตาสและรูไทล์ของไทเทเนียม



รูปที่ 3.3 A) ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนตัวอย่าง a) RH-MCM-41 b) 10%TiO₂/RH-MCM-41 c) 20%TiO₂/RH-MCM-41, d) 40%TiO₂/RH-MCM-41, e) 60%TiO₂/RH-MCM-41 และ f) TiO₂ ที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ B) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนมีโซพอร์ของ RH-MCM-41 และ TiO₂/RH-MCM-41

3.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะด้วย TEM

รูปที่ 3.4 A-C แสดงลักษณะภายนอกของ RH-MCM-41 ไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ รูปไมโครกราฟของ RH-MCM-41 ในรูปที่ 3.4 A แสดงลักษณะที่เป็นความมีระเบียบแถวลำดับที่เป็นแบบเฮกซะกอนัล และช่องมีไซפור์แนวขนานที่เป็นหนึ่งมิติ ในรูปที่ 3.4 B แสดงอนุภาคนาโนของไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 10-50 nm เมื่ออนุภาคไทเทเนียอยู่บน RH-MCM-41 จะมีการกระจายตัวดีโดยไม่มีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (รูปที่ 3.4 C) ขนาดอนุภาคของไทเทเนียไม่มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากขนาดอนุภาคของไทเทเนียใหญ่กว่ารูพรุน ดังนั้นเมื่อรูพรุนมีไซפור์บางส่วนถูกปิด ทำให้พื้นที่ผิวลดลง

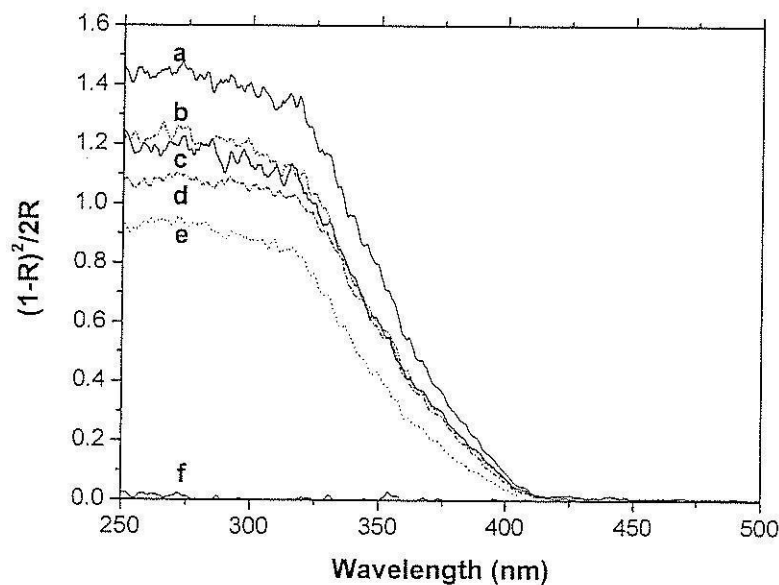


รูปที่ 3.4 รูปไมโครกราฟจากกล้อง TEM ของ RH-MCM-41, TiO_2 และ 10% $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$

- A) โครงสร้างเฮกซะกอนัลของ RH-MCM-41 (100k) B) อนุภาคไทเทเนียนาโน (25k)
และ C) อนุภาคไทเทเนียที่กระจายอยู่บน RH-MCM-41 (25k)

3.3.4 การวิเคราะห์ลักษณะด้วย DR-UV

รูปที่ 3.5 แสดงผลกระทบบของ RH-MCM-41 ต่อการดูดกลืนแสงยูวีของไทเทเนียม โดยทั่วไป การตัดแปรไทเทเนียมจะทำให้ค่าผลต่างระหว่างพลังงานของแบนด์ (band gap energy, E_g) ลดลงน้อยกว่า 3.2 eV ถ้าปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้น อิเล็กตรอนในแบนด์เวเลนซ์จะถูกเร้าไปยังแบนด์คอนดักชัน และจะเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลได้ง่ายสำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวเชิงแสง ในกรณีนี้ไม่ได้ทำการตัดแปรไทเทเนียมแต่อย่างใด เพียงนำมากระจายบนตัวรองรับเท่านั้น ดังนั้น ค่า E_g จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



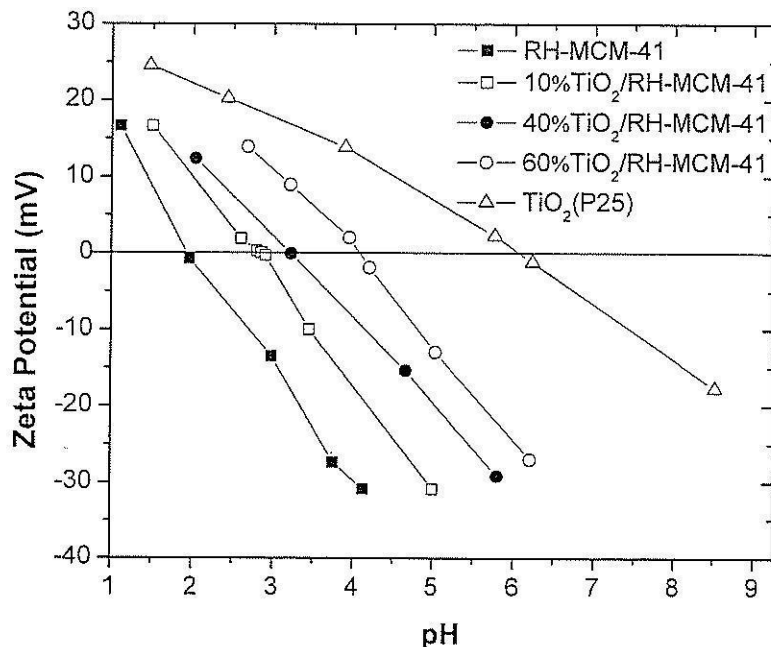
รูปที่ 3.5 สเปกตรัมการสะท้อนแบบกระจายแสงของรังสียูวี-วิซิเบิลของ a) TiO_2 , b) 60% $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$, c) 40% $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$, d) 20% $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$, e) 10% $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$, และ f) RH-MCM-41

รูปที่ 3.5 แสดงสเปกตรัมการสะท้อนแบบกระจายแสงของรังสียูวี-วิซิเบิล ของไทเทเนียมที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ และที่อยู่บนตัวรองรับ RH-MCM-41 จากสเปกตรัมของ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขอบของการดูดกลืนแสง (absorption edge) ค่าการดูดกลืนแสงขึ้นกับปริมาณของไทเทเนียม เนื่องจาก RH-MCM-41 ไม่ดูดกลืนรังสี หรือเพิ่มการดูดกลืนของไทเทเนียมแสดงว่าผลต่างระหว่างพลังงานของแบนด์ของไทเทเนียมไม่เปลี่ยนแปลงหลังการกระจายบน RH-MCM-41 เมื่อเปรียบเทียบการดูดกลืนของ 40%RH-MCM-41 และ 60%RH-MCM-41 พบว่าความเข้มของการดูดกลืนเกือบเหมือนกันแสดงว่าปริมาณไทเทเนียมเท่ากับ 60 % นั้นมากเกินไปสำหรับการกระจายบน RH-MCM-41 ดังนั้นปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนเป็นก้อนใหญ่

ขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวที่ผิวที่มีมันต์ลดลง จึงสรุปได้ว่าปริมาณไทเทเนียมที่เหมาะสมกับการศึกษา และทำให้มีการกระจายตัวดีบน RH-MCM-41 คือ 40 % หรือน้อยกว่า และในช่วงดังกล่าวนี้ การสลายตัวของแสงของอะลาคลอร์น่าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณไทเทเนียม

3.3.5 การวิเคราะห์ค่าศักย์เซต้า

รูปที่ 3.6 แสดงค่าศักย์เซต้าของ RH-MCM-41, 10%TiO₂/RH-MCM-41, 40%TiO₂/RH-MCM-41, 60%TiO₂/RH-MCM-41 และไทเทเนียมที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.00, 2.90, 3.23, 4.10 และ 6.08 mV ตามลำดับ แสดงว่าผิวหน้ามีความเป็นประจุบวกมากขึ้นตามลำดับต่อไปนี้ TiO₂ > TiO₂/RH-MCM-41 > RH-MCM-41 จากผลดังกล่าวแสดงว่าไทเทเนียมน่าจะเป็นตัวที่เกิดอันตรกิริยากับไอออนที่มีประจุบวก เพราะการเพิ่มไทเทเนียมใน TiO₂/RH-MCM-41 ทำให้ pHzpc มีค่ามากขึ้น นั่นหมายความว่าที่ผิวหน้าของ TiO₂/RH-MCM-41 น่าจะมีประจุลบมากกว่าไทเทเนียมที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ ทำให้เหมาะกับการดูดซับไอออนที่มีประจุเป็นบวกมากขึ้นที่พีเอช มากกว่า 3 แต่ถ้าเป็นการดูดซับไอออนที่มีประจุลบ น่าจะเกิดได้ดีที่พีเอชน้อยกว่า 3 ในกรณีของอะลาคลอร์ การดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาน่าจะเกิดได้ดีเมื่อค่าพีเอชของสารละลายเข้าใกล้ pHzpc เนื่องจากเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ ดังนั้นการสลายตัวของอะลาคลอร์น่าจะเกิดได้ดีในช่วงพีเอชระหว่าง 3-4 สำหรับ 10%TiO₂/RH-MCM-41

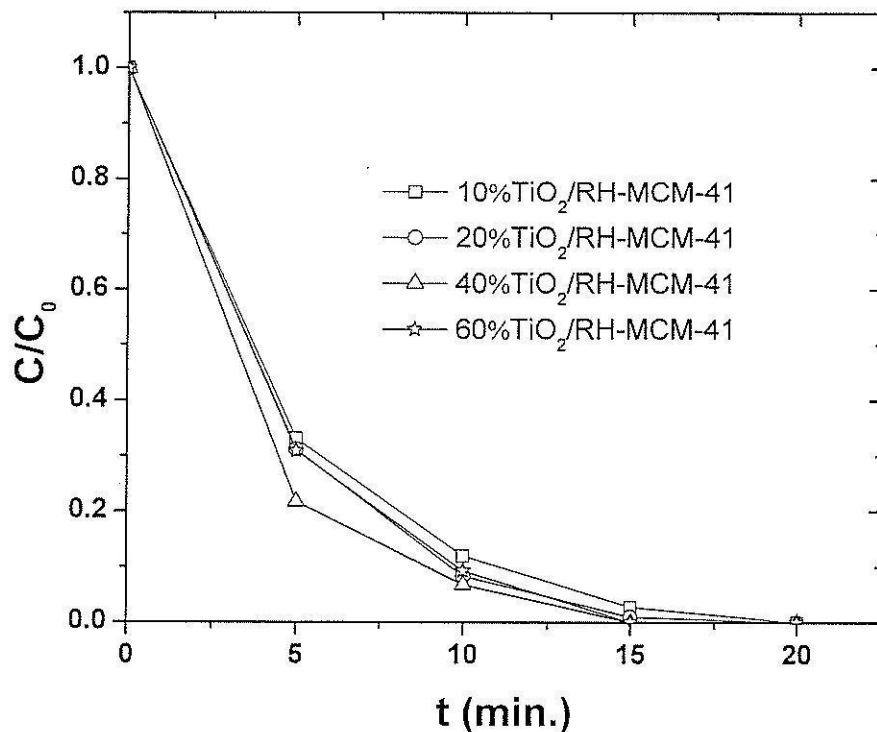


รูปที่ 3.6 ศักย์เซต้าของ RH-MCM-41, TiO₂/RH-MCM-41 และ TiO₂ ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ เป็นฟังก์ชันกับค่าพีเอช

3.3.6 การสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์บนไทเทเนียและ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$

3.3.6.1 ผลของปริมาณไทเทเนียบน RH-MCM-41 ต่อการสลายตัวเชิงแสง

เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมของไทเทเนียที่จะเติมลงบน RH-MCM-41 ได้ใช้ปริมาณไทเทเนียหลายค่า คือ 10, 20, 40 และ 60 % โดยน้ำหนัก แล้วพล็อตประสิทธิภาพต่อการสลายตัวเชิงแสงดังในรูปที่ 3.7 อัตราเร็วของการสลายตัวไม่แตกต่างกันมากอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีการใช้ปริมาณไทเทเนียที่ต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงค่าการแปลงผัน (conversion) ของอะลาคลอร์ เท่ากับ 100% ที่เวลาประมาณ 15 ถึง 20 นาที แสดงว่าการใช้ไทเทเนียเพียง 10 % ก็เพียงพอ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ มีปริมาณไทเทเนียที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสลายตัวของ อะลาคลอร์ และในส่วนหลังจากนี้ จะนำเสนอเพียงผลของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เท่านั้น

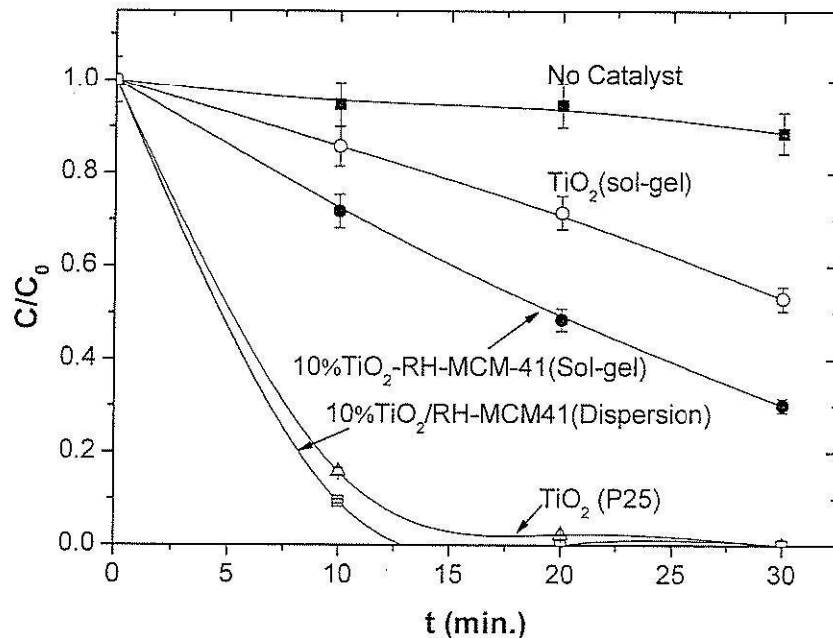


รูปที่ 3.7 การสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์บนตัวเร่ง $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$

ที่แปรค่าปริมาณไทเทเนีย [$\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$] = 1 g/L, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ 80 μM , ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm.

ขั้นต่อไปของการศึกษาคือการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 3.8 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่แปรปริมาณไทเทเนีย การฉายแสงยูวีไปยังอะลาคลอร์โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความเข้มข้นของอะลาคลอร์เปลี่ยนไปเล็กน้อย ค่าการ

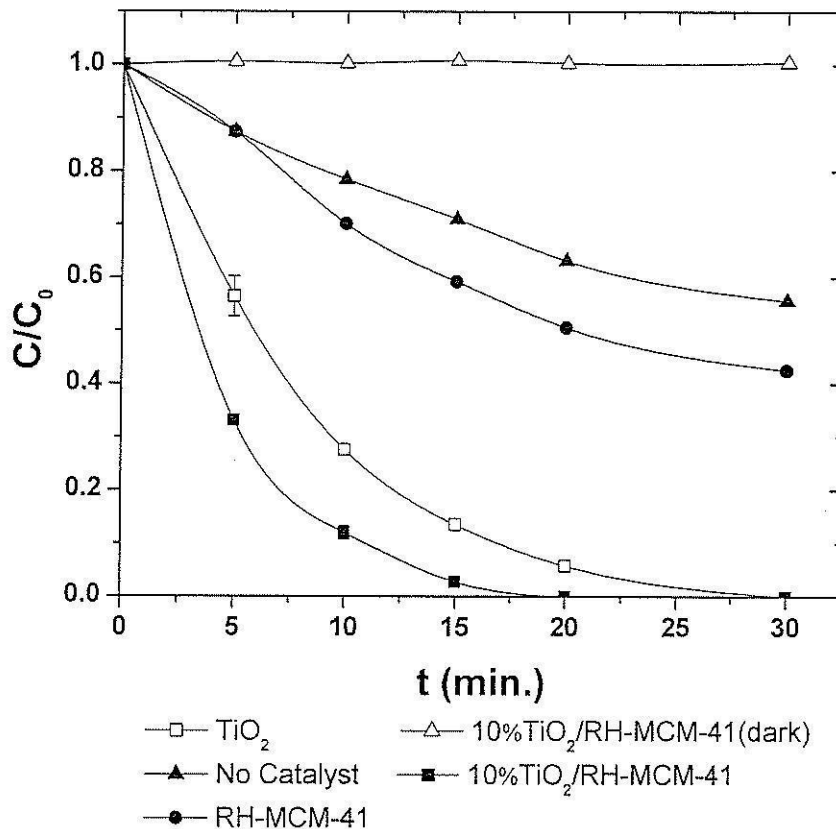
แปลงผันของอะลาคลอร์ภายใต้สภาวะนี้เท่ากับ 12.58 % หลังจาก 30 นาที ในทางตรงกันข้ามค่าการแปลงผันของ TiO_2 และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลมีค่าปานกลาง คือค่าการแปลงผันบน TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เท่ากับ 53.21 และ 76.26% หลังจาก 30 นาทีตามลำดับ ในกรณีของอนุภาคนาโนไทเทเนีย Degussa P25 และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่ได้จากการกระจาย P25 บน RH-MCM-41 ค่าการสลายตัวมากที่สุด โดยได้ค่าการแปลงผันของอะลาคลอร์เท่ากับ 100% หลังจาก 20 นาที บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง เหตุผลที่อธิบายความแตกต่างนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยอัตราส่วนของอานาเตสต่อรูไทล์ ที่เหมาะสมที่สุด คือ 80:20 จะเร่งปฏิกิริยาได้ดี และ อัตราส่วนนี้มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งที่มีเพียงเฟสอานาเตสล้วน ๆ ที่พบใน Ti-RH-MCM-41 และ TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล (Bacsa และ Kiwi, 1998) ดังนั้นไทเทเนีย P25 และ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ที่เตรียมจากการกระจายอนุภาคนาโนไทเทเนีย จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด



รูปที่ 3.8 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์บน $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$; [modified TiO_2] = 1 g/L, [TiO_2] = 0.1 g/L, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ 100 μM , ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

นอกจากนี้ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยตัวรองรับและโดยแสงยูวี ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.9 ที่เปรียบเทียบการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์บน

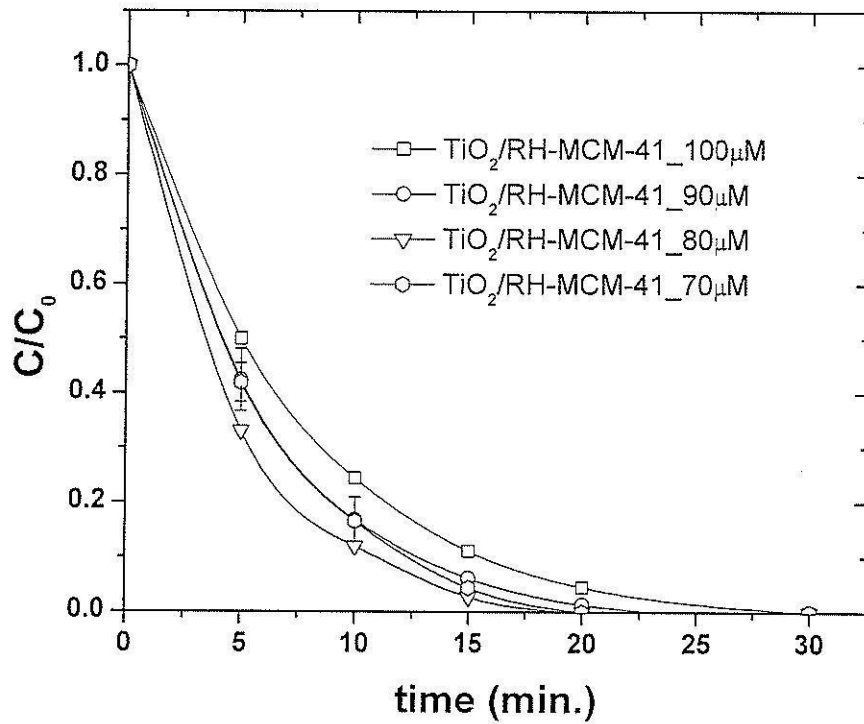
ไทเทเนียมที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ กับ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ในงานวิจัยส่วนนี้ ใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และกำลังของแสงยูวี คงที่ เท่ากับ 1 g/L และ 300 nm เพราะ มีรายงานว่า ปริมาณที่เหมาะสมที่สุดของไทเทเนียม ต่อปฏิกิริยาเชิงแสง อยู่ในช่วง 0.5 ถึง 1 % โดยน้ำหนัก (Vohra และคณะ, 2005) เมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 จะเห็นว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ในความมืด จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ขณะที่สารละลายเบสสังเคราะห์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีการฉายแสงยูวี มีการเปลี่ยนความเข้มข้นของอะลาคลอร์ 40% แสดงว่า แสงยูวีมีความจำเป็นต่อปฏิกิริยานี้ ถ้าไม่มีแสงยูวี จะไม่มีพลังงานในการทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ นอกจากนี้ อะลาคลอร์ อาจเกิดการสลายตัวได้เอง แต่เวลาในการที่จะได้ค่าการแปลงผันสมบูรณ์นั้นจะนานเกินไป ในกรณีของการใช้ RH-MCM-41 กับการฉายแสงยูวี อัตราเร็วของการสลายตัวจะมากกว่าในกรณีของการใช้เบสสังเคราะห์เล็กน้อย และให้ค่าการแปลงผันของอะลาคลอร์ เท่ากับ 50% หลังจากเวลา 30 นาที แสงให้เห็นผลของการเสริมของการใช้ตัวรองรับ เนื่องจาก RH-MCM-41 มีตำแหน่งกรดแบบเบรินสเตรสำหรับการดูดซับ และการสลายตัวของอะลาคลอร์ สำหรับ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ และไทเทเนียมที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ ค่าการแปลงผันของอะลาคลอร์ เท่ากับ 100% เกิดขึ้นหลังจาก 20 และ 30 นาที ตามลำดับ แสดงว่าการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่อนำผงไทเทเนียมไปกระจายบน RH-MCM-41 เพราะ RH-MCM-41 มีหมู่ไฮดรอกซิลมากบนผิวหน้า (Vohra และคณะ, 2005) มีเหตุผล 2 อย่าง ในการสนับสนุนสมมุติฐานนี้ ข้อแรกหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้ามีบทบาทสำคัญในการมีส่วนร่วมใน กลไกของปฏิกิริยา โดยจับโซล (ออร์บิทัลว่าง) ที่เกิดจากการฉายแสงที่เคลื่อนมาอยู่ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลที่ผิวหน้า (Hoffmann และคณะ, 1995) ประการที่สอง หมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้าสามารถเปลี่ยนการดูดซับของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ โดยเป็นทั้งตำแหน่งกัมมันตรังสีของ การดูดซับของสารมลพิษและคลุมที่ตำแหน่งบนไทเทเนียมที่อิเล็กทรอนิกส์ถูกจับไว้ (Maira และคณะ, 2000).



รูปที่ 3.9 การสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์บนไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับ, TiO₂/RH-MCM-41, TiO₂/RH-MCM-41 ในที่มืด และ RH-MCM-41; [TiO₂/RH-MCM-41] = 1 g/L, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ 80 μM, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

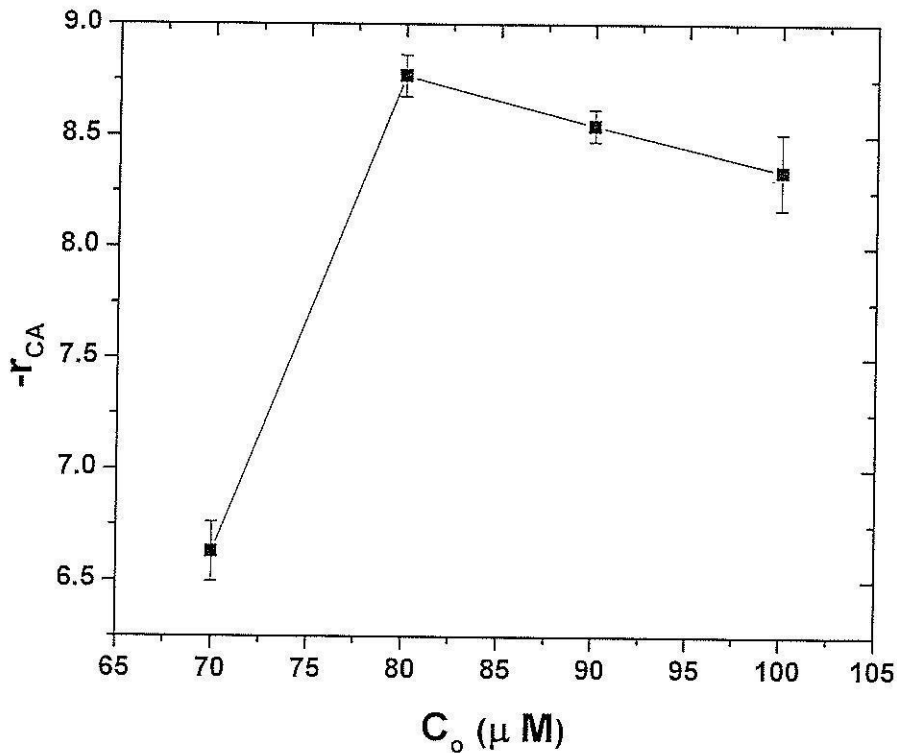
3.3.6.2 ผลของความเข้มข้นของอะลาคลอร์

รูปที่ 3.10 แสดงผลของความเข้มข้นของอะลาคลอร์ต่อการสลายตัวเชิงแสง โดยความเข้มข้นของอะลาคลอร์เริ่มต้น เท่ากับ 80 μM ให้อัตราของการสลายตัวสูงที่สุด เมื่อความเข้มข้นมากกว่า 80 μM ปริมาณของไทเทเนียค่าหนึ่งใน TiO₂/RH-MCM-41 จำทำหน้าที่ผลิตอนุมูลไฮดรอกซิลได้จำนวนหนึ่ง ซึ่งอาจจะไม่เพียงพอสำหรับโมเลกุลของอะลาคลอร์ทั้งหมด เมื่อความเข้มข้นต่ำกว่า 80 μM โมเลกุลของอะลาคลอร์อาจจะดูดซับที่ผิวหน้าได้แข็งแกร่งขึ้น และมีอัตราเร็วของการสลายตัว ต่ำกว่า (Wang และคณะ, 2008)



รูปที่ 3.10 ผลของความเข้มข้นต่อการสลายตัวเชิงแสง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาดอลอร์;
 $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

ข้อมูลที่มีมากขึ้นของอัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยา แสดงไว้ในรูปที่ 3.11 อัตราเร็วของการสลายตัวสอดคล้องกับผลที่ได้จากในรูปที่ 3.10 กล่าวคือปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็วเมื่อความเข้มข้นของอะลาดอลอร์ เท่ากับ 80 μM



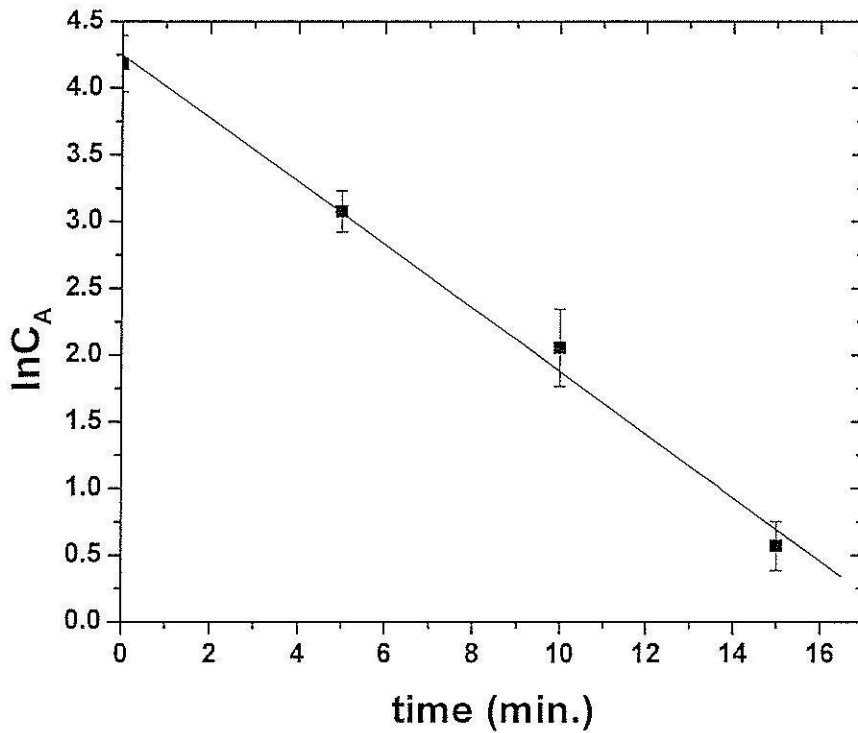
รูปที่ 3.11 อัตราเร็วเริ่มต้นของการสลายตัวของอะลาคลอร์โดยวิธีการดิฟเฟอเรนเชียล
 $[TiO_2/RH-MCM-41] = 1$ g/L, พีเอช เท่ากับ 4, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

3.3.6.3 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

จลนศาสตร์ของการสลายตัวของอะลาคลอร์ ศึกษาโดยการหาอันดับของปฏิกิริยา ในรูปที่ 3.12 เป็นการพล็อตระหว่าง $\ln C_A$ กับเวลา ซึ่งให้กราฟเป็นเส้นตรง โดยมีความชันเท่ากับ 0.23 และค่า R^2 เท่ากับ 0.9926 ตามลำดับ สอดคล้องกับสมการคณิตศาสตร์ต่อไปนี้

$$\ln(C_A) = -kt + \ln C_{A0} \quad \dots(3.1)$$

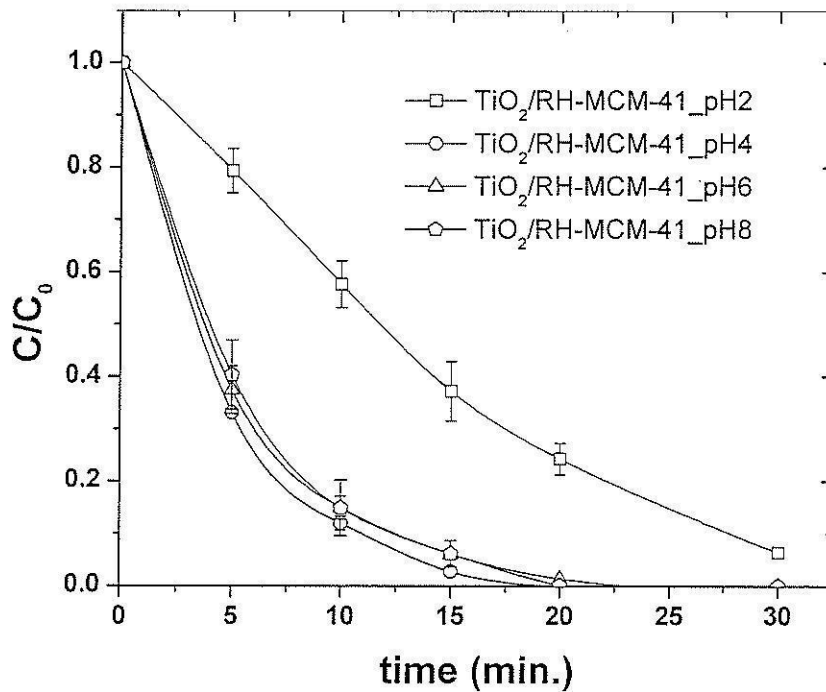
จากสมการ ค่าคงที่อัตรา (k) ของการสลายตัวของอะลาคลอร์ เท่ากับ 0.23 min^{-1} ผลนี้แสดงให้เห็นว่า การสลายตัวเชิงแสงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์เป็นไปตามอันดับที่ 1 แบบเทียม (pseudo-first order) เหมือนกับที่แสดงด้วยสมการ (3.1)



รูปที่ 3.12 การพล็อตแบบอันดับ 1 เทียบจากการสลายตัวของแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาคลอร์ [TiO₂/RH-MCM-41] = 1 g/L, พีเอช เท่ากับ 4, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ 80 μM, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

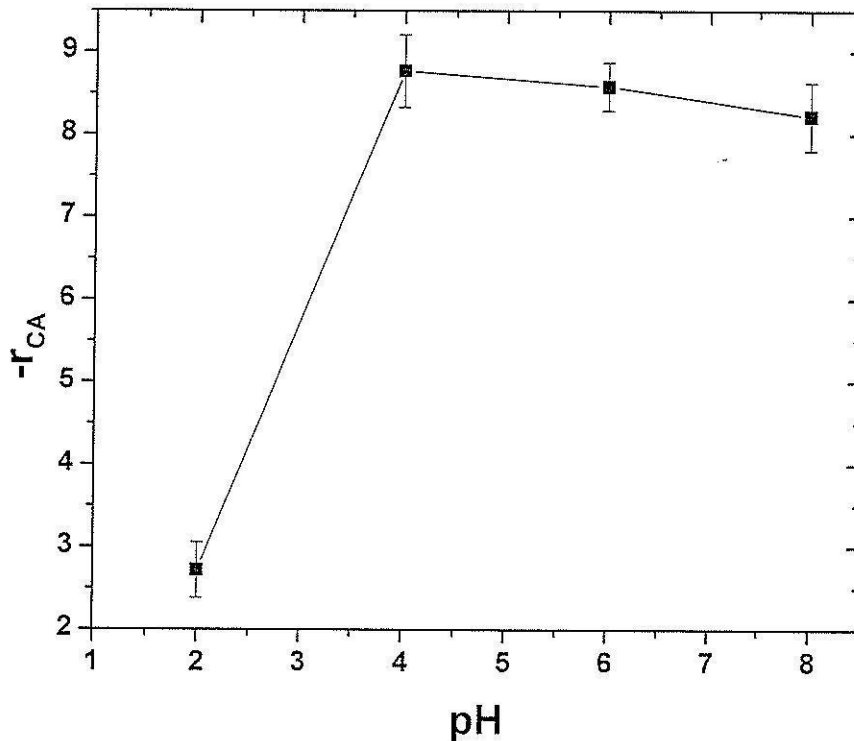
3.3.6.4 ผลของพีเอชต่อการสลายตัวของแสงของ อะลาคลอร์

รูปที่ 3.13 แสดงผลของพีเอชต่อการสลายตัวของแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาคลอร์ แม้ว่า การเปลี่ยนพีเอชจะไม่มีผลกระทบต่อประจุของโมเลกุลของอะลาคลอร์ แต่ประจุของผิวหน้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เร็วมากต่อการเปลี่ยนแปลงของพีเอช เพื่อเข้าใจต่อบทบาทของค่าพีเอช การสลายตัวของแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลาคลอร์จะมีค่ามากที่สุดที่พีเอช 4 เพราะว่าการประจุของผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พีเอชนี้มีค่าเกือบเป็นศูนย์ การดูดซับระหว่างอะลาคลอร์ที่ไม่มีประจุและหมู่ฟังก์ชันที่ผิวหน้าจึงน่าจะเกิดได้ดีที่สุดในสภาวะนี้



รูปที่ 3.13 ผลของพีเอชต่อการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลาคลอร์; $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

รูปที่ 3.14 ช่วยยืนยันว่าอัตราเร็วของการสลายตัวมีค่าสูงสุดเมื่อ พีเอชของสารละลายเท่ากับ 4 โดยเมื่อค่าพีเอชต่ำลง ประจุของผิวหน้าเป็นบวกและอันตรกิริยาระหว่างอะลาคลอร์ และผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เหมาะสม ทำให้เกิดการสลายตัว ต่ำกว่า เมื่อค่าพีเอชมากกว่า 4 อัตราเร็วของการสลายตัวลดลงอย่างช้า ๆ แม้ว่าผิวหน้าจะมีประจุเป็นลบ ในกรณีนี้ปฏิกิริยาไม่เพียงเกิดบนตำแหน่งกัมมันตรังสีของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่ยังเกิดในตัวของสารละลายเอง ซึ่งปรากฏการณ์นี้มีผู้ได้ศึกษาไว้ว่า อนุมูลไฮดรอกซิลสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและในตัวสารละลาย (Kim และ Choi, 2002)



รูปที่ 3.14 อัตราเร็วเริ่มต้นของการสลายตัวของอะลาคลอร์ ที่ได้รับผลจากค่าพีเอชของสารละลาย $[TiO_2/RH-MCM-41] = 1 \text{ g/L}$, ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ เท่ากับ $80 \mu\text{M}$ ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

3.3.6.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับของอะลาคลอร์

การศึกษาการดูดซับของอะลาคลอร์บน $10\%TiO_2/RH-MCM-41$ ทำในสถานะที่ไม่มีแสง โดยคนของผสมของอะลาคลอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเก็บตัวอย่างวิเคราะห์หลังจาก 30 นาที มีทฤษฎีอธิบายการดูดซับของอะลาคลอร์ไว้ 2 ทฤษฎีคือ ไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์ และแบบฟรอนด์ลิจ ซึ่งทั้งสองทฤษฎีสามารถใช้อธิบายการดูดซับของสารต่าง ๆ ในสารละลายบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งได้อย่างถูกต้อง สมมติฐานของทฤษฎีทั้งสองต่างกันมาก สำหรับพฤติกรรมการดูดซับในช่วงความเข้มข้นที่จะดูดซับได้ ทฤษฎีของแลงเมียร์มีสมมติฐานว่าการดูดซับเกิดขึ้นที่ตำแหน่งของการดูดซับที่มีค่าแน่นอน โดยทุกตำแหน่งเหมือนกันหมดในแง่ของพลังงาน และแต่ละตำแหน่งสามารถรับโมเลกุลได้ 1 โมเลกุล และไม่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ดูดซับกับโมเลกุลที่อยู่บนตำแหน่งข้างเคียง (Kamarudin และคณะ, 2004) ในกรณีของฟรอนด์ลิจ การดูดซับเกิดขึ้นบนผิวหน้าที่ยเรียบ โมเลกุลที่มาดูดซับบนแต่ละตำแหน่งจะต่างกัน ไม่ว่าจะเป็นการดูดซับเชิงเคมีหรือเชิงกายภาพ

โดยการดูดซับบนตำแหน่งจะเกิดขึ้นจนกระทั่งมีตำแหน่งที่ว่างเหลือน้อยมาก ทุกตำแหน่งยังคงเท่ากันในแง่ของพลังงาน และการดูดซับเชิงเคมีไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับจำนวนที่มาดูดซับ ทำให้จำนวนมีค่าเป็นอนันต์เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น (Sotelo และคณะ, 2002; Kamarudin และคณะ, 2004) ก่อนหน้านี้มีการศึกษาการดูดซับและการคายของอะลาคลอร์ เมโทลาคลอร์ (metholachlor) และลินูรอน (linuron) บนแร่ดินคาโอลิไนต์และมอนต์มอริลโลไนต์ โดย Torrents และ Jayasundera (1997) ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าไอโซเทิร์มของการดูดซับเป็นแบบฟรอนด์ลิช มีค่า $K_{f(ad)}$ ในช่วง 1.63×10^{-3} ถึง 2.84×10^{-2} และค่า n อยู่ในช่วง 0.78 ถึง 1.92 อย่างไรก็ตาม การดูดซับของโพรพาคลอร์ (propachlor) ซึ่งเป็นหนึ่งในสารฆ่าหญ้า บนไทเทเนีย มีลักษณะการดูดซับที่ต่างออกไป Konstantinou และคณะ (2002) ได้ศึกษาการดูดซับและการสลายตัวเชิงแสงของโพรพาคลอร์ ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ ด้วยไทเทเนียพบว่าการดูดซับ เป็นไปตามแบบของแลงเมียร์ จากข้อมูลดังกล่าว แสดงให้เห็นว่ารูปแบบการดูดซับของอะลาคลอร์จะเปลี่ยนไปตามสมบัติของผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยส่วนนี้จึงสนใจที่จะศึกษารูปแบบการดูดซับของอะลาคลอร์บนไทเทเนียที่กระจายอยู่บน RH-MCM-41 โดยพยายามอธิบายด้วยการดูดซับแบบแลงเมียร์ และแบบฟรอนด์ลิช ซึ่งทั้งสองทฤษฎีสามารถเขียนได้โดย สมการ (1) และ (2) ตามลำดับ

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_{ad} \times q_{\max}} \quad \dots(3.2)$$

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \dots(3.3)$$

เมื่อ

C_e = ความเข้มข้นที่สมดุลของอะลาคลอร์ในสารละลาย (mg/L)

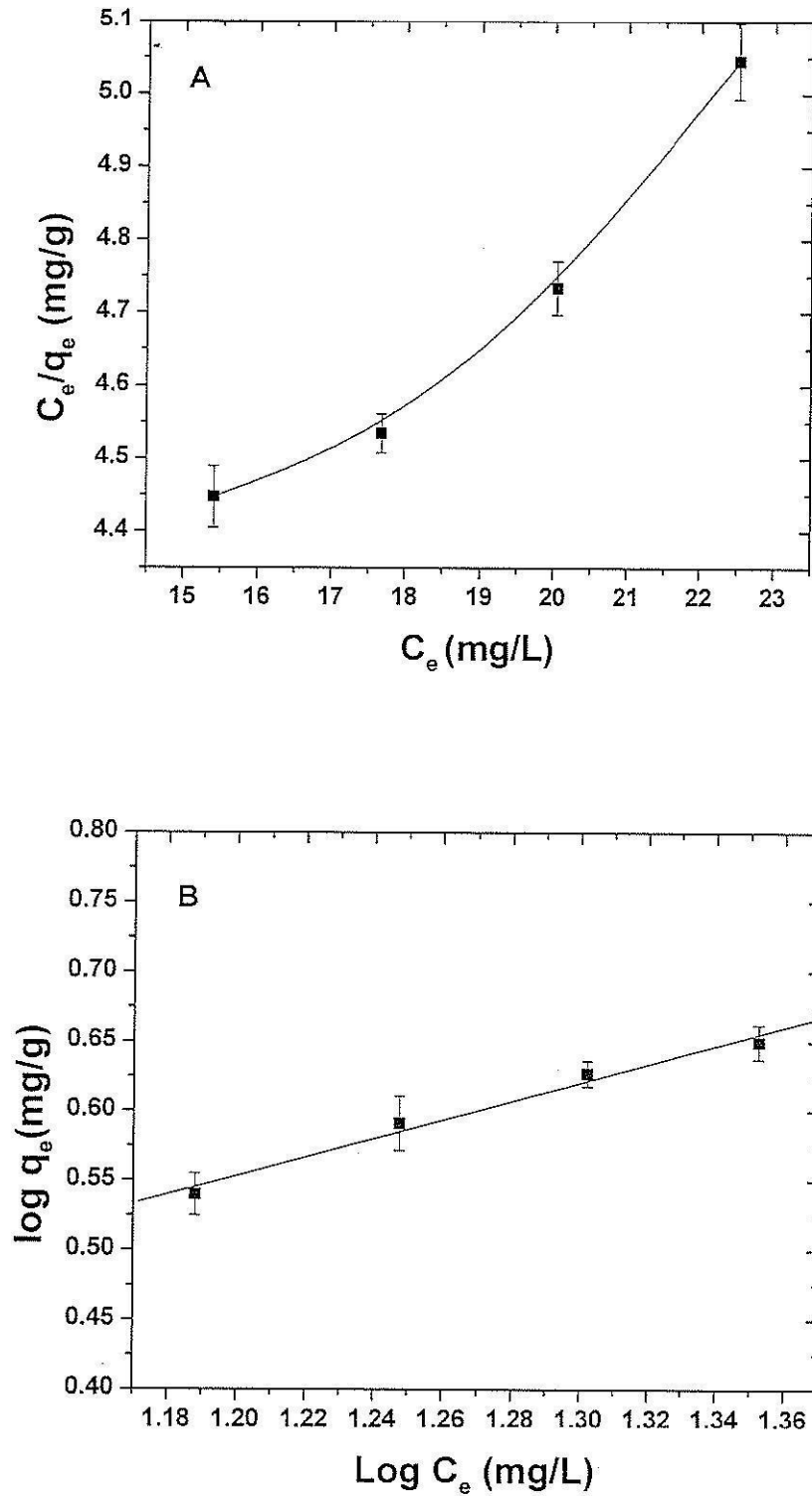
q_e = ปริมาณของอะลาคลอร์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ ความเข้มข้นที่สมดุล (mg/g)

q_{\max} = ปริมาณการดูดซับสูงสุดของอะลาคลอร์ (mg/g)

K_{ad} = การดูดซับที่วัดได้ที่ความเข้มข้น สมดุล (mg/L)⁻¹

K = ค่าคงที่ของความสามารถการดูดซับ (mg/L)⁻¹

n = ชั้นของการดูดซับของอะลาคลอร์



รูปที่ 3.15 การดูดซับของอะลาคลอรับน $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$; A) ตามไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์
 B) ตามไอโซเทิร์มแบบฟรอนด์ลิช; $[\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}] = 1 \text{ g/L}$, พีเอช เท่ากับ 4,
 ความเข้มข้นของอะลาคลอรั เท่ากับ $80 \mu\text{M}$, ความยาวคลื่นของรังสียูวี เท่ากับ 300 nm

ความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e และ C_e มีลักษณะเป็นเส้นตรงตามสมการ $Y = mX + C$ ซึ่งจะใช้อธิบายการดูดซับตามแบบแลงเมียร์ และใช้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\log(q_e)$ และ $\log(C_e)$ เพื่ออธิบายการดูดซับตามทฤษฎีของฟรอนด์ลิช เมื่อใดก็ตามที่ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ก็แสดงว่าใช้อธิบายธรรมชาติของการดูดซับของอะลาคลอร์ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ได้ ผลจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e และ C_e ไม่เป็นไปตามสมการของแลงเมียร์เพราะกราฟไม่เป็นเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 3.15 A แสดงว่า อันตรกิริยาที่เกิดจากประจุของผิวหน้าของ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ และอะลาคลอร์ ไม่ได้เป็นเพียงการดูดซับทางเคมี แต่มีการดูดซับทางกายภาพด้วย กล่าวคือ การดูดซับเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ด้วย ดังนั้นจึงนำไปพล็อตตามสมการการของฟรอนด์ลิช ดังรูปที่ 3.15B

จากสมการ (2) ได้เส้นตรงซึ่งมีความชันเท่ากับ 0.67 และค่า R^2 เท่ากับ 0.98 จำนวนชั้นของการดูดซับ (n) จากความสัมพันธ์ระหว่าง n และความชัน เท่ากับ 1.50 เป็นการยืนยันกับผลที่ผ่านมาว่าการดูดซับระหว่างสารอินทรีย์บนตัวดูดซับอนินทรีย์ควรเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multi-layers)

3.3 สรุปผลการทดลอง

การเพิ่มประสิทธิภาพการสลายตัวเชิงแสงโดยใช้ไทเทเนีย ทำได้โดยการนำไปกระจายตัวบนวัสดุมีโซพอร์ RH-MCM-41 ที่เตรียมโดยใช้ซิลิกาจากเกลบข้าว ซึ่งลักษณะทางกายภาพและความเป็นผลึกของไทเทเนียไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการดัดแปร ปฏิกริยาขึ้นกับค่าพีเอชของสารละลาย เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีความอ่อนไหวต่อการเปลี่ยนค่าพีเอชผิวหน้าที่ไม่มีประจุเป็นส่วนสำคัญของปฏิกิริยาเพราะเกี่ยวกับการดูดซับโมเลกุลของอะลาคลอร์ที่ไม่มีประจุ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ มีประสิทธิภาพดีกว่าไทเทเนียที่ไม่ได้อยู่บนตัวรองรับในการสลายตัวเชิงแสง เนื่องจากมีการกระจายตัวดี มีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้ามากกว่า ซึ่งมีแนวโน้มสำคัญในการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- Bhattacharyya, A., Kawi, S., Ray, M. B., (2004). Photocatalytic degradation of orange II by TiO_2 catalysts supported on adsorbents. *Catal. Today*. 98: 431-39.
- Burrows, H. D., Canle, L. M., Santaballa, J. A., Steenken, S., (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobio. B-Bio.*, 67: 71-108.
- Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid state Chem.*, 32: 33-177.

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69-96.
- Kim, S., Choi, W., (2002). Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$ ($0 < n < 4$) in TiO_2 suspension: The role of OH radicals. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2019-25.
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., (2004). TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 49: 1-14.
- Li, G., Zhao, X. S., Ray, M. B., (2007). Advanced oxidation of orange II using TiO_2 supported on porous adsorbents: The role of pH, H_2O_2 and O_3 . *Sep. Purif. Technol.* 55: 91-97.
- Maira, A., Yeung, K. L., Yan, C. Y., Yue, P. L., Chan, C. K., (2000). Size Effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO_2 catalysts. *J. Catal.*, 192: 185-96.
- Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., Sanchez-Camazano, M., (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.* 31: 216-28.
- Vohra, M. S., Lee, J., Choi, W., (2005). Enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on silica-loaded titania. *J. Appl. Electrochem.*, 35:757-63.
- Wang, H., Nui, J., Long, X., He, Y., (2008). Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO_2 particles in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 15: 386-92.
- Wittayakun, J., Khemthong, P., Prayoonpokarach, S., (2008). Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. *Korean J. Chem. Eng.*, 24: 861-64.
- Wong, C. C., Chu, W., (2003). The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO_2 suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2310-16.

บทที่ 4

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

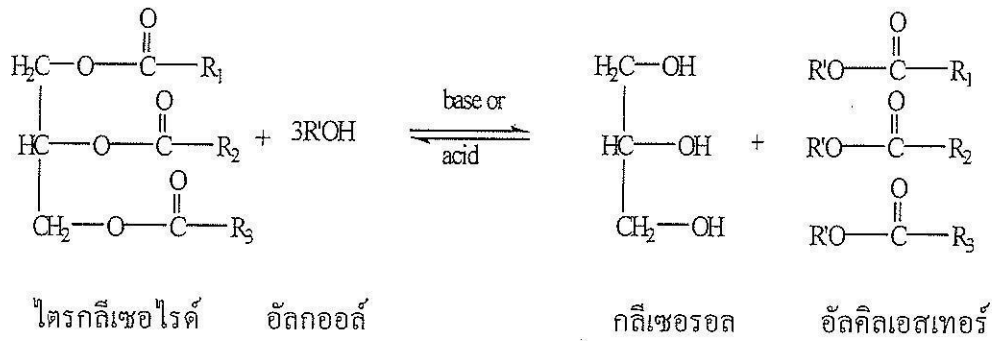
บนตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2O/RH-MCM-41$

บทคัดย่อ

วัสดุเมโซพอร์ RH-MCM-41 สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบข้าวโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล วัสดุที่ได้แสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบ (100), (110) และ (200) ที่ 2.3, 4.0 และ 4.7 องศา ตามลำดับ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง $1,231 \text{ m}^2/\text{g}$ และการกระจายของขนาดรูพรุนในช่วง 1.8 ถึง 4.2 nm จากนั้นนำ RH-MCM-41 มาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับโปแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) จากสารตั้งต้น CH_3COOK เพื่อเกิดเป็น $K_2O/RH-MCM-41$ โดยมีปริมาณ K_2O เท่ากับ 4, 8 และ 12% โดยน้ำหนัก เมื่อใส่ K_2O ลงไปแล้ว พื้นที่ผิวของ RH-MCM-41 ลดลงอย่างมาก แสดงถึงการยุบตัวของโครงสร้างเมโซพอร์ และการยุบตัวนี้เพิ่มขึ้นตามปริมาณ K_2O ที่เติมลงไป เมื่อนำ $K_2O/RH-MCM-41$ ไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ 50, 75 และ 100°C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี K_2O จำนวน 8% ให้ค่าแปลงผันสูงที่สุดในทุกอุณหภูมิที่ทดสอบ เมื่อนำตัวเร่งนี้ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาต่อ พบว่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิ และค่าแปลงผันสูงสุดคือ 84% ที่ 100°C ผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้แก่ เมทิลปาล์มิเตต (C16) และ เมทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว (ได้แก่ โอลีเอต, ลิโนลิเอต และลิโนลานเอต, C18)

4.1 บทนำ

ไบโอดีเซลเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับพลังงานทดแทน เนื่องจากการใช้น้ำมันดีเซลก็เพิ่มขึ้น แต่เชื้อเพลิงจากฟอสซิลลดลงเรื่อย ๆ ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันดีเซลที่ได้มาจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี ประกอบด้วยเอสเทอร์ของสายอัลคิล เช่นเมทิลหรือเอทิล สังเคราะห์ได้จากแหล่งธรรมชาติ เช่น น้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และแอลกอฮอล์ เกิดเป็นอัลคิลเอสเทอร์ ดังสมการข้างล่าง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสหรือกรด



หลังจากกระบวนการ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยคาร์บอน 77 เปอร์เซ็นต์ ไฮโดรเจน 12 เปอร์เซ็นต์ ออกซิเจน 11 เปอร์เซ็นต์ และมีปริมาณไนโตรเจนและกำมะถันเพียงเล็กน้อย (Encinar และคณะ, 2005). วิธีการผลิตแบบดั้งเดิมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) เนื่องจากให้ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์สูง และใช้เวลาสั้น ประมาณ 2 ชั่วโมง และสารตั้งต้นมีราคาถูก แต่มีข้อเสียคือ การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อจำกัดคือ เหมาะกับน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid, FFA) น้อยกว่า 2.0 เปอร์เซ็นต์ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดสบู่ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ นอกจากนี้การแยกผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ออกจากกลีเซอรอล ก็ยากเช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ก็ค่อนข้างต่ำ (Ma และ Hanna, 1999) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นกระบวนการที่ไม่ต่อเนื่อง หลังการผลิต ต้องใช้น้ำจำนวนมากเพื่อล้างเบสออก ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งเพราะสามารถทำให้กระบวนการต่อเนื่องได้ และไม่ต้องใช้น้ำ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ทำให้แยกออกจากไบโอดีเซลได้ง่าย นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่ผิวหน้าของตัวเร่งเป็นตำแหน่งสำหรับการเติมโลหะหรือโลหะออกไซด์ งานวิจัยในส่วนนี้รายงานการเตรียม RH-MCM-41 และ K₂O/RH-MCM-41 และการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และการดูกลืนรังสีเอกซ์ XRD, BET และ XANES จากนั้นนำ K₂O/RH-MCM-41 ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยศึกษาผลของตัวแปรคือปริมาณของโพแทสเซียมออกไซด์ที่เติมลงไป และ ผลของอุณหภูมิ

4.2 วิธีการทดลอง

4.2.1 สารเคมีและวัสดุ

สารเคมีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลได้แก่เมทานอล (99.8 เปอร์เซ็นต์ CH₃OH, Merck), ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride, น้ำมันปาล์ม) ซึ่งใช้เป็นวัสดุตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา ประกอบด้วย กรดปาล์มิติก palmitic acid (C16:0) 39.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก กรดที่ไม่อิ่มตัว [กรดโอเลอิก (oleic acid, C18:1) กรดลิโนเลอิก (linoleic acid, C18:2) และกรดลิโนเลนิก (linolenic acid, C18:3)] 54.0

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และกรดสเตียริก (stearic acid, C18:0) 4.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Department of Thailand Agriculture, 2007) ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ $K_2O/RH-MCM-41$ เฮกเซน (hexane, 85% C_6H_{14} , Ajax), และซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , analysis grade, Carlo Erba) ใช้สารมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ (C6:0-C24:0, aldrich) สำหรับการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ และใช้เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methylheptadecanoate, C17:0) เป็นสารมาตรฐานแบบอินเทอร์เนล

4.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลบน $K_2O/RH-MCM-41$ ได้แก่ กระจกบด ขวดรูปชมพู่ เครื่องคนแม่เหล็ก เครื่องชั่งไฟฟ้า คอลัมน์สำหรับการรีฟลักซ์ ขวดก้นกลม ไมโครปีเปต กรวยแยก ตู้เย็น เครื่องระเหย และเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Shimadzu GC14-A) ที่มีตัววัดแบบที่ทำให้เกิดการไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (Flame ionization detector, FID)

4.2.3 การเตรียมซิติกาจากแกลบ การสังเคราะห์ RH-MCM-41 และการเตรียม $K_2O/RH-MCM-41$

การเตรียมซิติกาจากแกลบ ใช้วิธีการรีฟลักซ์ในกรด และการแคลไซน์ ตามวิธีการในเอกสารอ้างอิง (Khemthong และคณะ, 2007) ปริมาณของซิติกาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคหลออะเรสเซนซ์ของรังสีเอกซ์ เท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณอะลูมินา โปแทสเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์เล็กน้อย ซิติกาจากแกลบที่เตรียมได้อยู่ในเฟสของอสัณฐาน คือสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงพีค 2θ เท่ากับ 22 องศา และมีพื้นที่ผิว ที่วิเคราะห์จากเทคนิคการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบ BET มีค่าเท่ากับ $234.5 \text{ m}^2/\text{g}$

การสังเคราะห์ RH-MCM-41 ใช้วิธีตามเอกสารอ้างอิง (Srinivas และคณะ, 2004) โดยมีการคัดแปลงเล็กน้อย คือใช้ซิติกาจากแกลบ เพื่อเตรียมเจลที่มีอัตราส่วนโมลขององค์ประกอบต่าง ๆ ดังนี้ $1.0SiO_2 : 3.0NaOH : 0.25CTABr : 180H_2O$ โดยนำ CTABr ซึ่งคือ ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethylammonium bromide) และซิติกาจากแกลบมาละลายในสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 3.33 โมลาร์ แล้วปรับค่าพีเอช ให้เป็น 11.5 โดยใช้กรด ซัลฟิวริก เข้มข้น 5 นอร์มัล จากนั้นนำเจลที่ได้ไปใส่ในอโตเคลฟที่มีเทพลอนอยู่ภายใน แล้วนำไปตกผลึกที่ 100°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้น นำมากรอง ล้าง และอบที่ 100°C แล้วนำไปแคลไซน์ที่ 540°C เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นที่เพิ่มพลัด จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน

การเตรียม $K_2O/RH-MCM-41$ ใช้วิธีการทำให้เอิบซุ่ม ตามวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีในเอกสารอ้างอิง โดยให้มีปริมาณ K_2O เท่ากับ 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก (Xie และคณะ, 2006) โดยนำ $RH-MCM-41$ ที่แห้ง มาผสมกับสารละลายของ CH_3COOK ในเมทานอล และคนอย่างแรง นาน 3 ชั่วโมง ขั้นสุดท้ายคือล้างของผสมด้วยน้ำกลั่น และแคลไซน์ที่ $500^\circ C$ นาน 5 ชั่วโมง และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และเทคนิคโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ใกล้เอจ (X-ray absorption near edge structure, XANES)

4.2.3 การวิเคราะห์ $K_2O/RH-MCM-41$

การวิเคราะห์เอกลักษณ์และสถานะผลึกของ $RH-MCM-41$ และ $K_2O/RH-MCM-41$ ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เป็นผง (powder X-ray diffraction, XRD ด้วยเครื่อง Bruker axS D5005 diffractometer) โดยใช้รังสีเอกซ์แบบ $CuK\alpha$ ที่ผลิตโดยใช้กระแส 40 mA และศักย์ 40 kV ใช้ผงของตัวอย่างปฏิกิริยา 0.20 กรัม มาอัดบนที่ใส่ตัวอย่าง และสแกนจากตั้งแต่ 1.5 ถึง 10 องศา (2θ) โดยเพิ่มทีละ 0.05 องศาต่อนาที การวิเคราะห์ตัวอย่างทุกตัว ทำในวันเดียวกัน โดยใช้ตัวอย่างปริมาณเท่า ๆ กัน ในการวัดทุกครั้ง ดังนั้นจึงสามารถเปรียบเทียบความเป็นผลึกโดยดูจากความเข้มของพีค (100) ได้

การวิเคราะห์การดูดซับและการคายของไนโตรเจน เพื่อสร้างกราฟไอโซเทอรั่ม ทำที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว จากความดันสัมพัทธ์ 0.001 ถึง 0.99 ด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2010 V4.00 H ก่อนการวัด ได้ทำการกำจัดแก๊สออกจากตัวอย่าง ด้วยการให้ความร้อนที่ $300^\circ C$ for 12 ชั่วโมง จากนั้นนำข้อมูลมาคำนวณหาขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน โดยใช้ วิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

สเปกตรัม XANES ของ $K_2O/RH-MCM-41$ และ สารอ้างอิง ทำการวัดในช่วงพลังงานของเค-เอจ (K-edge) ของโปแตสเซียม โดยใช้วิธีการวัดแบบส่องผ่าน (transmission mode) ที่บีมไลน์ BL-8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน รังสีเอกซ์ที่ใช้ ผลิตมาจากวงแหวนเก็บอิเล็กตรอน ที่มีพลังงาน 1.2 GeV โดยใช้ผลึกซิลิกอน (111) สองอัน เป็นตัวเลือกความยาวคลื่น โดยมีความละเอียดของพลังงานอยู่ในช่วง 1.0×10^{-4} – 5.0×10^{-4} และพลังงานของโฟตอนที่ใช้อยู่ในช่วง 1830–8000 eV การเตรียมตัวอย่างแต่ละตัวและสารมาตรฐาน ใช้ประมาณ 0.3 g มาอัดให้เป็นแผ่นเวเฟอร์ที่แน่นอยู่ได้ด้วยตัวเอง มีความหนาประมาณ 0.3 mm โดยเตรียมในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน จากนั้นนำมาใส่ในที่วางตัวอย่าง และ ติดกับเซลล์ใส่ตัวอย่าง จากนั้นนำเซลล์ไปดูดอากาศออก แล้วใส่เข้าไปในบีมไลน์ และทำให้เย็นลงจนใกล้ถึงอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างวัดที่ค่าพลังงานเอจ $K\alpha$ ของโปแตสเซียม (3608 eV) โดยวัดตั้งแต่ 50 eV ก่อนถึงค่า เอจ จนเลยค่าเอจไปอีก 150 eV การแปลงข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์ใช้โปรแกรม Athena

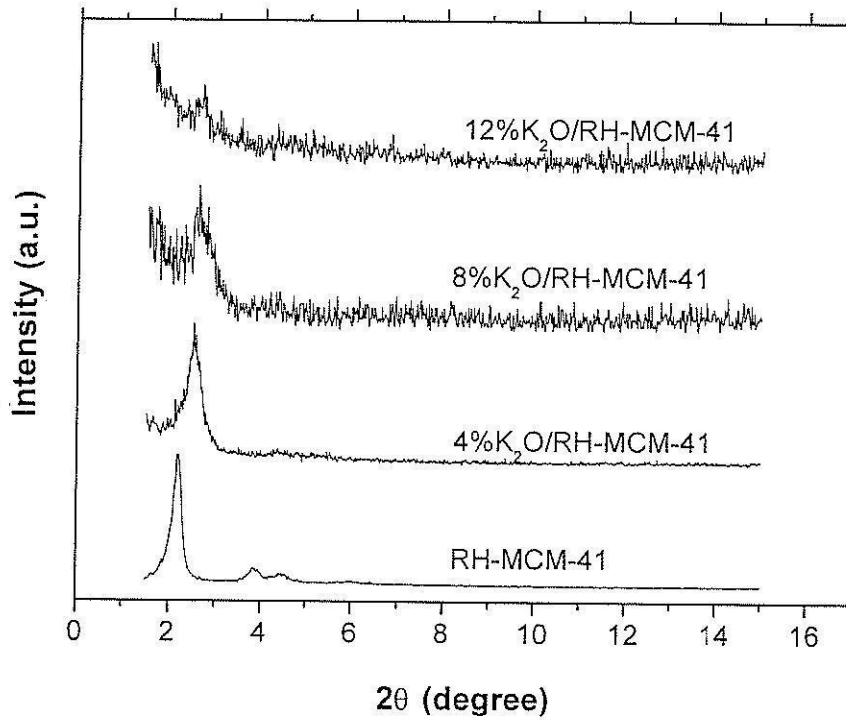
4.2.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

นำน้ำมันปาล์ม จำนวน 4.0 มิลลิลิตร มาให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ และเติมลงไปของผสมระหว่างเมทานอล ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร และ ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.3 กรัม จากนั้น คนเป็นเวลา 7 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50, 75 หรือ 100°C ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะสังเกตเห็นการเกิดของเหลวสีเหลือง และความหนืดของของผสมจะลดลงอย่างชัดเจน จากนั้นนำสารละลายสีเหลืองอ่อนมาระเหยเพื่อกำจัดเมทานอลส่วนที่มากเกินไป แล้วแยกส่วนที่เป็นของเหลวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนในตู้เย็น แล้วนำสารละลายสีเหลืองซึ่งประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester ย่อด้วย FAME) ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

4.3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.3.1 ลักษณะของ $K_2O/RH-MCM-41$

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม XRD ของ RH-MCM-41 และ $K_2O/RH-MCM-41$ ที่มีปริมาณ K_2O เท่ากับ 4, 8, และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สเปกตรัมของ RH-MCM-41 แสดงลักษณะของพีคของระนาบ (100), (110) และ (200) ของโครงสร้างเฮกซะกอนัล ที่ 2.3, 4.0 และ 4.7 องศา ตามลำดับเหมือนกับของ MCM-41 ที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง (Papp และคณะ, 2005) เมื่อเพิ่ม K_2O ลงบน RH-MCM-41 พบว่าพีค XRD เหลือเพียงของระนาบ (100) และความเข้มลดลง เมื่อปริมาณของ K_2O เพิ่มมากขึ้น แสดงว่า โครงสร้างมีโซพอร์ของ RH-MCM-41 มีการยุบตัวเมื่อมีการเติม K_2O ตำแหน่งของพีคของระนาบ (100) ขยับไปที่ค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ K_2O แสดงว่าค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d spacing) ลดลง ตารางที่ 4.1 แสดง ตำแหน่งพีคของระนาบ (100) ความกว้างของหน่วยเซลล์ (a^*) ค่า d_{100} ที่คำนวณได้ ดังนั้น การเพิ่ม K_2O มีผลต่อโครงสร้างเฮกซะกอนัลของ RH-MCM-41 และคาดว่าพื้นที่ผิวของ RH-MCM-41 จะลดลง เมื่อมีการเติม K_2O สำหรับ 12% $K_2O/RH-MCM-41$ พีคของระนาบ (100) แทบมองไม่เห็น แสดงว่าโครงสร้างมีโซพอร์เกิดการยุบตัวเกือบสมบูรณ์ แม้ว่าจะยังไม่แน่ชัดเกี่ยวกับการยุบตัวของโครงสร้างของ RH-MCM-41 แต่งานวิจัยนี้ก็ได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของ 12% $K_2O/RH-MCM-41$ และ นำมาเปรียบเทียบกับกับผลของ 12% $K_2O/RH-SiO_2$ ซึ่งมีความพรุนน้อยกว่า เพื่อสังเกตผลของที่มาจากตัวรองรับ



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม XRD ของ (a) RH-MCM-41, (b) 4%K₂O/RH-MCM-41
(c) 8%K₂O/RH-MCM-41 และ (d) 12%K₂O/RH-MCM-41

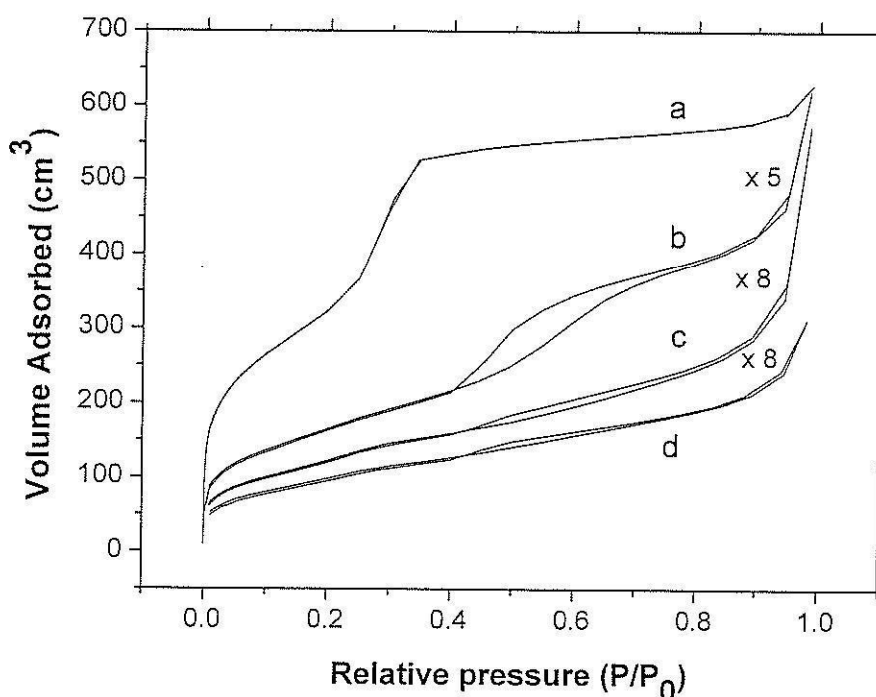
ตารางที่ 4.1 ข้อมูล โครงสร้างของ RH-MCM-41 และ K₂O/RH-MCM-41

ตัวอย่าง	2θ	a (Å)*	d ₁₀₀ (Å)
RH-MCM-41	2.3	43.6	37.8
4%K ₂ O/RH-MCM-41	2.5	39.4	34.1
8%K ₂ O/RH-MCM-41	2.6	38.6	33.4
12%K ₂ O/RH-MCM-41	2.7	37.5	32.5

* ค่าความกว้างของหน่วยเซลล์ของ RH-MCM-41 และ K₂O/RH-MCM-41 ของระนาบ 100 ซึ่ง

คำนวณจากสมการ $a_{100} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$

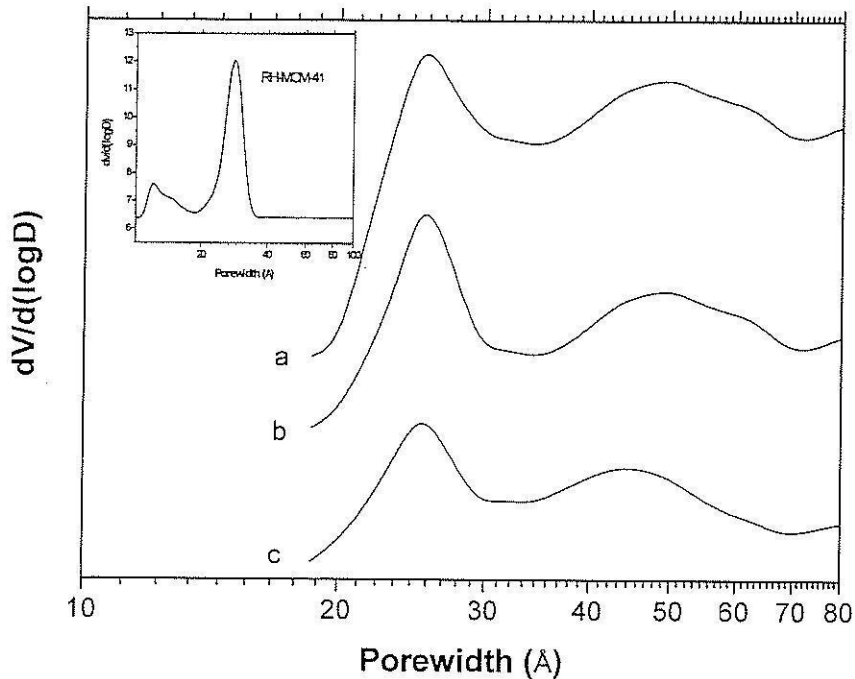
รูปที่ 4.2 แสดงไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ RH-MCM-41 และ $K_2O/RH-MCM-41$ จะเห็นว่าไอโซเทอรั่มของทั้ง RH-MCM-41 (รูปที่ 4.2a) และ $4\%K_2O/RH-MCM-41$ (รูปที่ 4.2b) เป็นแบบชนิดที่ 4 โดยมีขั้นตอนที่เห็นได้ชัด 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ในช่วง 0-0.2 ซึ่งเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แล้วจะโค้งเข้าสู่แกนของความดัน P/P_0 แสดงถึงการดูดซับบนพื้นที่ผิวภายนอกซึ่งเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ ปริมาณการดูดซับของ $4\%K_2O/RH-MCM-41$ ที่ลดลงจากของ RH-MCM-41 แสดงว่ามีพื้นที่ผิวน้ำน้อยลง การดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.2-0.4 สำหรับ RH-MCM-41 และ ในช่วง 0.4-0.8 สำหรับ $K_2O/RH-MCM-41$ เป็นการดูดซับในรูพรุนแบบมีโซพอร์



รูปที่ 4.2 ไอโซเทอรั่มการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจนของ RH-MCM-41 และ $K_2O/RH-MCM-41$; (a) RH-MCM-41, (b) $4\%K_2O/RH-MCM-41$, (c) $8\%K_2O/RH-MCM-41$ และ (d) $12\%K_2O/RH-MCM-41$

มีโซพอร์ของ $4\%K_2O/RH-MCM-41$ มีขนาดเล็กกว่ามีโซพอร์ของ RH-MCM-41 และ ต้องการความดันสูงกว่าในการเติมเต็มรูพรุน ขั้นตอนสุดท้ายคือเมื่อความดันสัมพัทธ์ของแก๊สเข้าใกล้หนึ่ง และปริมาณของการดูดซับเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อเกิดการควบแน่นของแก๊สบนผิวน้ำ ไอโซเทอรั่มของ $8\%K_2O/RH-MCM-41$ ในรูปที่ 4.2c และของ $12\%K_2O/RH-MCM-41$ ในรูปที่ 4.2d แตกต่างจาก

ไอโซเทอรั่มของ $4\%K_2O/RH-MCM-41$ ซึ่งการดูดซับในมิโซพอร์เกิดขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.4-0.8 จะหายไป แสดงให้เห็นว่ามีการยุบตัวของโครงสร้างมิโซพอร์ของ นอกจากนี้ปริมาณการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ๆ บน $8\%K_2O/RH-MCM-41$ และ $12\%K_2O/RH-MCM-41$ มีค่าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ $4\%K_2O/RH-MCM-41$ แสดงว่ามีพื้นที่ผิวที่น้อยกว่า ผลดังกล่าวยืนยันผลของ XRD ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณของ K_2O บน $RH-MCM-41$ ทำให้โครงสร้างมิโซพอร์ถูกทำลายมากขึ้น



รูปที่ 4.3 การกระจายของรูพรุนของ RH-MCM-41 และ $K_2O/RH-MCM-41$

(a) $4\%K_2O/RH-MCM-41$ (b) $8\%K_2O/RH-MCM-41$ และ (c) $12\%K_2O/RH-MCM-41$

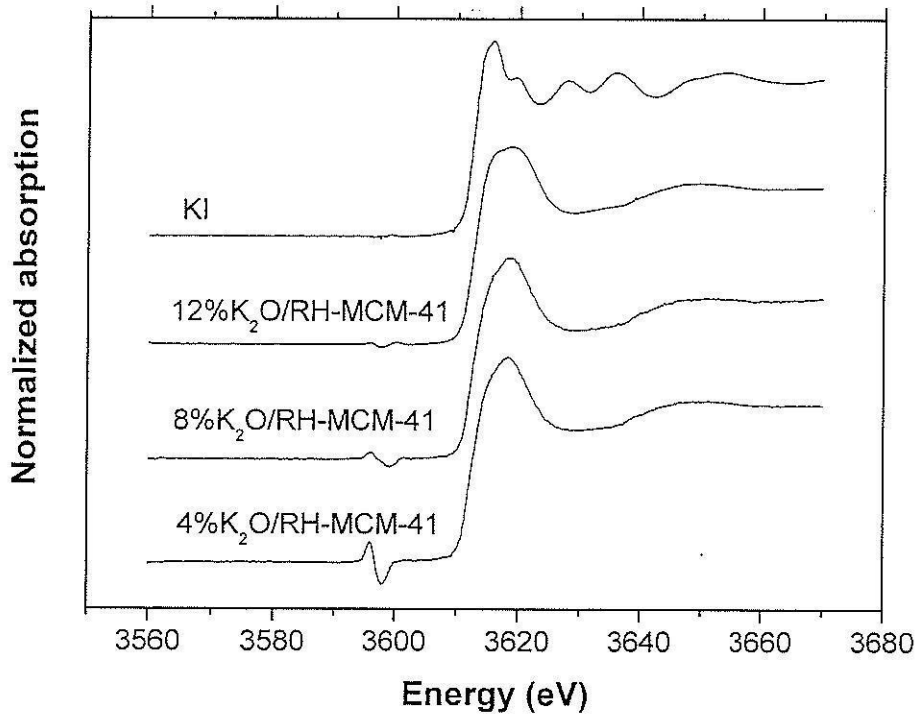
รูปที่ 4.3 แสดงการกระจายของขนาดรูพรุนของมิโซพอร์ใน RH-MCM-41 และ $K_2O/RH-MCM-41$ รัศมีของรูพรุนของมีค่ากลางอยู่ที่ 28.04 \AA แต่การกระจายของขนาดรูพรุนของ ตัวอย่าง $K_2O/RH-MCM-41$ จะลดลงเล็กน้อย โดยค่ากลางของรัศมีรูพรุนเหลือ 25.37 \AA

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาตรของรูพรุนรวมและพื้นที่ผิวจำเพาะของ RH-MCM-41 และ $K_2O/RH-MCM-41$ มีการลดลงอย่างมากของพื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนเมื่อมีการเติม K_2O ลงบน RH-MCM-41 ในตัวอย่าง $K_2O/RH-MCM-41$ ขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ K_2O นอกจากนี้ในตารางยังรวมผลพื้นที่ผิวของซิลิกาจากแคลส (RH-SiO₂) และ $8\%K_2O/RH-SiO_2$ โดยข้อมูลเหล่านี้จะนำมาใช้ในการเปรียบเทียบในส่วนตัวต่อไป

ตารางที่ 4.2 ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวของ RH-SiO₂, RH-MCM-41
K₂O/RH-SiO₂ และ K₂O/RH-MCM-41

ตัวอย่าง	V _p (cm ³ /g)*	S _{BET} (m ² /g)
RH-SiO ₂	0.110	234.2
RH-MCM-41	0.970	1231.4
4%K ₂ O/RH-MCM-41	0.190	118.5
8%K ₂ O/RH-MCM-41	0.110	55.8
8%K ₂ O/RH-SiO ₂	0.003	6.1
12%K ₂ O/RH-MCM-41	0.060	44.70

* ปริมาตรรูพรุนรวมคำนวณจากการคายของแก๊สไนโตรเจนด้วยวิธี BJH

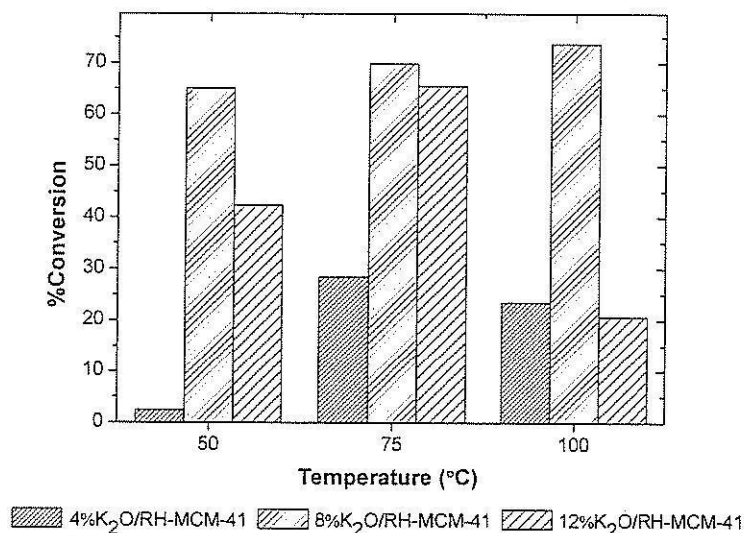


รูปที่ 4.4 สเปกตร้า XANES เค-เอ็ดจ์ ของโปแทสเซียมใน K₂O/RH-MCM-41 และสารอ้างอิง KI

รูปที่ 4.4 แสดงสเปกตร้า XANES เค-เอดจ์ ของโปแทสเซียมใน $K_2O/RH-MCM-41$ และสารอ้างอิง KI ที่ผ่านการออร์มัลไลซ์แล้ว โดยใช้โปรแกรม Athena ในงานนี้สเปกตร้าของตัวอย่างทุกตัวจะเหมือนกัน โดยมีพีคอยู่ในช่วงพลังงาน 3605–3635 eV ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนของโปแทสเซียมบน $RH-MCM-41$ เท่ากับ 3609.04 eV ซึ่งเป็นค่าเดียวกับของสารอ้างอิง KI แสดงว่าค่าเลขออกซิเดชันของโปแทสเซียมเท่ากับ +1 และอยู่ในรูปออกไซด์ ลักษณะของสเปกตร้าเกี่ยวข้องกับ การจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่รอบโปแทสเซียม และการกระจายตัวของอิเล็กตรอนกับไอออนบวก K^+ ขึ้นกับอันตรกิริยากับสิ่งแวดล้อม (Marcelli และคณะ, 2006)

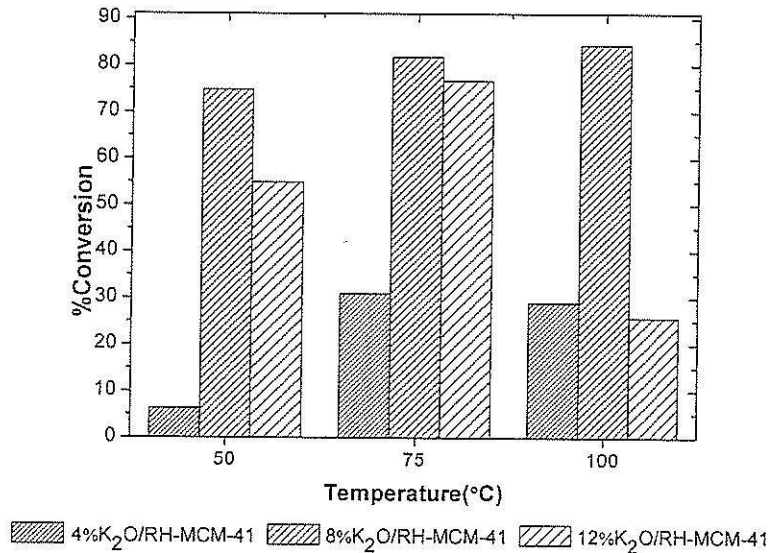
4.3.2 การเร่งปฏิกิริยาของ $K_2O/RH-MCM-41$ และ $K_2O/RH-SiO_2$

ค่าการแปลงผัน (conversion) ของกรดไขมัน แสดงไว้ในรูปที่ 4.5-7 ซึ่งมีการเกิดขึ้นของเมทิลปาล์มิเตต (methyl palmitate ซึ่งเป็น C16:0) เมทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว ได้แก่เมทิลโอเลอิก (methyl oleate ซึ่งเป็น C18:1) เมทิลลิโนเลอิก (methyl linoleate ซึ่งเป็น C18:2) และเมทิลลิโนลิเนอิก (methyl linolenate ซึ่งเป็น C18:3) และเมทิลสเตียเรต (methyl stearate ซึ่งเป็น C18:0) โดยพล็อตกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ K_2O ต่างกัน การเกิดขึ้นของเมทิลเอสเทอร์ขึ้นกับปริมาณของกรดไขมันในวัสดุตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ 8% $K_2O/RH-MCM-41$ นอกจากนี้ ค่าการแปลงผันบน 8% $K_2O/RH-MCM-41$ ขึ้นกับอุณหภูมิอย่างไรก็ตาม ค่าการแปลงผันที่อุณหภูมิ 100 °C ไม่ได้สูงกว่าที่ 75 °C อย่างมีนัยสำคัญ (กล่าวคือ 84 เปอร์เซ็นต์ เทียบกับ 82%) ดังนั้น จึงเลือกอุณหภูมิ 75 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด ในแง่ของการประหยัดพลังงาน

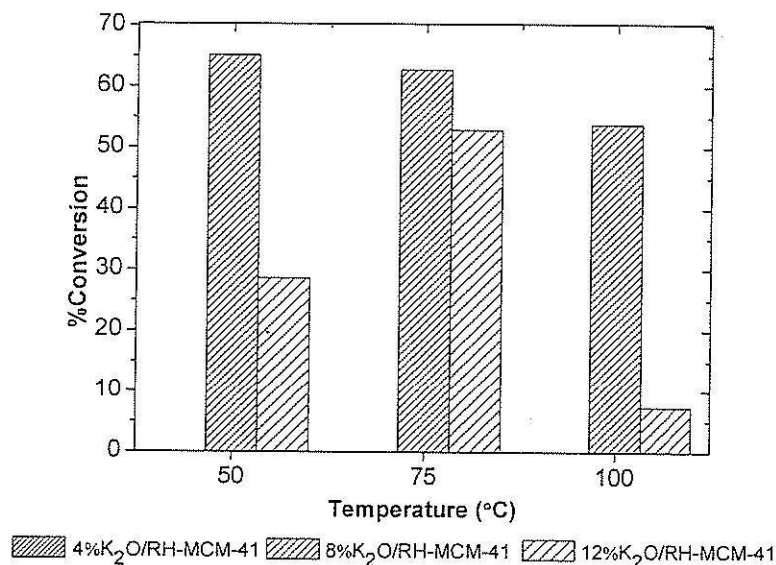


รูปที่ 4.5 การเกิดของเมทิลปาล์มิเตตบน $K_2O/RH-MCM-41$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

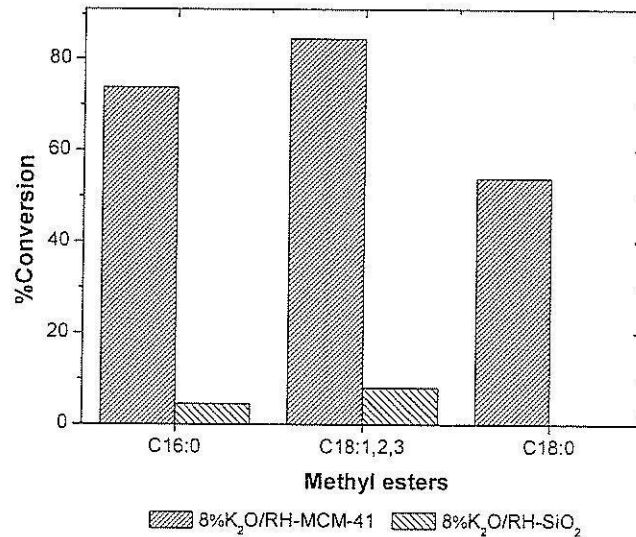
เพื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ต่างกัน การเร่งปฏิกิริยาบน $8\%K_2O/RH-MCM-41$ ได้เปรียบเทียบกับ การเร่งปฏิกิริยาบน $8\%K_2O/RH-SiO_2$ หาที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}C$ ดังรูปที่ 4.8 จะเห็นว่า $8\%K_2O/RH-MCM-41$ ให้ค่าการแปลงผันที่สูงกว่า ทั้ง C-16 และ C-18 สูงกว่า $8\%K_2O/RH-SiO_2$ เหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะว่าพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน โดย $8\%K_2O/RH-MCM-41$ มีพื้นที่ผิว $56\text{ m}^2/g$ ส่วน $8\%K_2O/RH-SiO_2$ มีพื้นที่ผิว $6\text{ m}^2/g$



รูปที่ 4.6 การเกิดของเมทิลเอสเทอร์ที่ไม่มีอิ่มตัว (methyl oleate, C18:1; methyl linoleate, C18:2 และ methyl linolenate, C18:3) บน $K_2O/RH-MCM-41$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.7 การเกิดของเมทิลสเตียเรท (C18:0) บน $K_2O/RH-MCM-41$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.8 การเร่งปฏิกิริยาของ 8%K₂O/RH-MCM-41 และ 8%K₂O/RH-SiO₂ ที่ 100 °C

4.5 สรุปผลการทดลอง

K₂O/RH-MCM-41 สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลได้ โดยความสามารถในการทำงานขึ้นกับปริมาณ K₂O ที่ใส่ลงไปและอุณหภูมิ ตัวเร่งที่ให้ค่าการแปลงผันสูงสุด คือ 8%K₂O/RH-MCM-41 ที่อุณหภูมิ 100°C ทั้งเมทิลเอสเทอร์ที่อิ่มตัว (C16:0) และเมทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว (C18:1, C18:2 และ C18:3) มีค่าผลได้ประมาณ 70-80 เปอร์เซ็นต์

เอกสารอ้างอิง

- Department of Thailand Agriculture. (2007). Oil palm research center, Available from: <http://www.doa.go.th/palm/linkTechnical/processOilpalm.html>. Accessed Dec 11, 2007.
- Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., and Rodriguez-Renares, A. (2005). Biodiesel from used frying oil: variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(15):5491-5499.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.*, 92(5):405-416.
- Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technol.*, 70(1):1-15.
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 10(3):248-268.

- Marcelli, A., Cibin, G., Cinque, G., Mottana, A., Brigatti M. F. (2006). Polarized XANES spectroscopy: The K edge of layered K-rich silicates. *Rad. Phys. Chem.*, 75(11):1596-1607.
- Papp, A., Molnár, Á. and Mastalir, Á. (2005). Catalytic investigation of Pd particles supported on MCM-41 for the selective hydrogenations of terminal and internal alkynes. *Applied Catalysis A*, 289(2): 256.
- Xie, W., Huang, X. and Li, H. (2006). Soybean oil methylester preparation using NaX Zeolite loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol.*, 98(4):936-939.

บทที่ 5

สรุป

ผลของงานวิจัยนี้เป็นไปตามเป้าหมายที่ได้ตั้งไว้ คือ ได้สังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ (RH-MCM-41) และได้วิเคราะห์ลักษณะ RH-MCM-41 ที่ได้ด้วยเทคนิคทั้งทางเคมีและกายภาพ จากนั้นนำมาดัดแปรสมบัติโดยการเติมอลูมิเนียม (Al-RH-MCM-41) ไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$) และโปแตสเซียมออกไซด์ ($\text{K}_2\text{O}/\text{RH-MCM-41}$) แล้วได้วิเคราะห์ลักษณะวัสดุที่ผ่านการดัดแปรแล้วเป็นอย่างดี ก่อนจะนำไปใช้เป็นตัวรองรับ หรือตัวเร่งปฏิกิริยา

วัสดุ Al-RH-MCM-41 ใช้เป็นตัวรองรับสำหรับโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับเหล็กที่เตรียมโดยเทคนิคการทำให้เอิบซุ่ม สำหรับปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนพีนอล แม้ว่า Al-RH-MCM-41 จะมีความเป็นกรดมากขึ้น แต่พื้นที่ผิวลดลงมาก หลังจากการเติมอลูมิเนียม ทำให้การเร่งปฏิกิริยาของ PtFe/Al-RH-MCM-41 มีประสิทธิภาพน้อยกว่า PtFe/RH-MCM-41 ที่ตัวรองรับไม่ได้ผ่านการดัดแปร

วัสดุ $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวเชิงแสงของอะลาคลอร์ พบว่าการนำไทเทเนียไปกระจายตัวบนวัสดุมีโซพอร์ RH-MCM-41 ช่วยการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายตัวเชิงแสงได้มากขึ้น ซึ่งลักษณะทางกายภาพและความเป็นผลึกของไทเทเนียไม่เปลี่ยนแปลง และการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าเมื่อใส่ไทเทเนียเข้าไปในโครงสร้างของ RH-MCM-41 ในวิธีโซลเจล ในส่วนนี้ได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าพีเอช ปริมาณของไทเทเนีย ความเข้มข้นของอะลาคลอร์ และจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

สุดท้าย วัสดุ $\text{K}_2\text{O}/\text{RH-MCM-41}$ ใช้เป็นตัวปฏิกิริยาแทรนส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลได้ โดยความสามารถในการทำงานขึ้นกับปริมาณ K_2O ที่ใส่ลงไปและอุณหภูมิ ตัวเร่งที่ให้ค่าการแปลงผันสูงสุด คือ $8\%\text{K}_2\text{O}/\text{RH-MCM-41}$ ที่อุณหภูมิ 100°C

ประวัตินักวิจัย

1. หัวหน้าโครงการ

1. ชื่อ นายจตุพร วิทยาคุณ (Jatuporn Wittayakun)

2. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์

3. 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

4. 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. (Inorganic Chemistry) University of Wisconsin -
Madison, USA

พ. ศ. 2546 Postdoctoral reseach, Vinena University of Technology,
Austria

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Bimetallic catalysis, inorganic chemistry, surface analysis, mesoporous material

6. บทความตีพิมพ์ในฐานข้อมูล Scopus

24. Phosee, J., Wittayakun, J., Suppakarn, N., Mechanical Properties and Morphologies of Rice Husk Silica (RHS)/ Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) Composites: Effect of Silane Coupling Agent, Advanced Materials Research, 123-125 (2010) pp 141-144.

23. Kulawong, S., Prayoonpokaracha, S., Neramittagapong, A. and Wittayakun, J., Mordenite modification and utilization as supports for iron catalyst for phenol hydroxylation, (2010) Journal of Industrial and Engineering Chemistry, accepted.

22. Khabuanchalad, S., Wittayakun, J., Lobo-Lapidus, R. J., Stoll, S., Britt, R. D. and Gates, B. C., Formation of a Manganese Tricarbonyl on the MgO Surface from $Mn_2(CO)_{10}$: Characterization by Infrared, Electron Paramagnetic Resonance, and X-ray Absorption Spectroscopies, (2010), Journal of Physical Chemistry C, accepted.

21. Supamathanon, N., Wittayakun J., Prayoonpokarach, S., Properties of Jatropha seed oil from Northeastern Thailand and its transesterification catalyzed by potassium supported on NaY zeolite, (2010) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, accepted.
20. Phatai, P., Wittayakun J., Grisdanurak N., Chen, W.H., Wan, M.W., Kan, C.C., Removal of manganese ions from artificial groundwater by oxidation using KMnO_4 and characterization of produced MnO_2 particles, (2010) *Water Science and Technology*, accepted.
19. 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.
18. 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.
17. Artkla, S., Choi, W., Wittayakun, J., Comparison of $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ and $\text{TiO}_2/\text{TEOS-MCM-41}$ hybrid catalysts in characteristics and photodegradation of tetramethylammonium (2010) *Advanced Materials Research* 93-94, pp. 22-26.
16. 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.
15. 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.
14. 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 $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ (2009) *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(6), pp. 1556-1562.

13. 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.
12. 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.
11. 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.
9. 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.
8. 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.
7. 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.
6. 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.
5. 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.

4. Mednikov, E.G., Wittayakun, J., Dahl, L.F., Synthesis and stereochemical/electrochemical analyses of cuboctahedral-based $Pd_{23}(CO)_x(PR_3)_{10}$ clusters ($x = 20$ with $R_3 = Bu_3, n, Me, 2Ph$; $x = 20, 21, 22$ with $R(3) = Et$): Geometrically analogous $Pd_{23}(PEt_3)_{10}$ fragments with variable carbonyl ligations and resulting implications (2005) *Journal of Cluster Science*, 16 (3), pp. 429-454.

3. 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.

2. 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.

1. Mednikov, E.G., Ivanov, S.A., Wittayakun, J., Dahl, L.F., Metal-ligated induced structural interconversion between $Pd_{23}(CO)_{20}(PEt_3)_{10}$ and $Pd_{23}(CO)_{20}(PEt_3)_8$ possessing highly dissimilar Pd_{23} core-geometries (2003) *Dalton Transactions*, (9), pp. 1686-1692.

2. ผู้ร่วมโครงการ

1. ชื่อ นายอนุรักษ์ 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. บทความตีพิมพ์

1. Fukaya, K., Srifa, A., Soottitantawatb, A., Grisdanurak, N., Photocatalytic hydrogen-generation of polyoxotungstate nano-clusters from biomass, (2010). *Advanced Materials Research*, 93-94, pp. 366-369.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

17. Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Kingler, 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. Praserthdam, P., Grisdanurak, N., Yuangswatdikul, W., Coke formation over Pt-Sn-K/Al₂O₃ in C₃, C₅-C₈ alkane dehydrogenation, (2000). Chemical Engineering Journal, 77 (3), pp. 215-219.

3. ผู้ร่วมโครงการ

1. ชื่อ นายสัญชัย ประยูร โภคราช (Sanchai Prayoonpokarach)

2. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

3. หน่วยงานที่สังกัดและสถานที่ติดต่อ

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

111 ถ. มหาวิทยาลัย อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ (044)-224-595 โทรสาร (044)-224-185

Email sanchaip@sut.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

พ. ศ. 2538 ว. ท. บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

พ. ศ. 2543 M.S. (Analytical Chemistry) Oregon State University, USA

พ. ศ. 2546 Ph. D. (Analytical Chemistry) Oregon State University, USA

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Analytical chemistry, environmental chemistry, porous material Materials

6. บทความตีพิมพ์

6. Kulawong, S., Prayoonpokaracha, S., Neramittagapong, A. and Wittayakun, J., Mordenite modification and utilization as supports for iron catalyst for phenol hydroxylation, (2010) Journal of Industrial and Engineering Chemistry, accepted.

5. Supamathanon, N., Wittayakun J., Prayoonpokarach, S., Properties of Jatropha seed oil from Northeastern Thailand and its transesterification catalyzed by potassium supported on NaY zeolite, (2010) Journal of Industrial and Engineering Chemistry, accepted.

4. 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.

3. 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.

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.

1. 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.

4. ผู้ร่วมโครงการ

1. ชื่อ นายสุรชัย อากกล้า (Surachai Artkla)
2. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
3. สถานที่ติดต่อ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏร้อยเอ็ด
4. ประวัติการศึกษา
 - พ. ศ. 2548 วท. บ. เกียรตินิยมอันดับ 2 (เคมี) มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
 - พ. ศ. 2552 วท. ด. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Heterogeneous catalysis, photodegradation reaction.

6. บทความตีพิมพ์

1. Artkla, S., Choi, W., Wittayakun, J., Comparison of $\text{TiO}_2/\text{RH-MCM-41}$ and $\text{TiO}_2/\text{TEOS-MCM-41}$ hybrid catalysts in characteristics and photodegradation of tetramethylammonium, (2010). Advanced Materials Research, 93-94, pp. 22-26.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

4. ผู้ร่วมโครงการ

1. ชื่อ นางสาวจิตจรลดา ชูมี (Jitladda Chumee)
2. ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัย
3. สถานที่ติดต่อ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
4. ประวัติการศึกษา
 - พ. ศ. 2547 วท. บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
 - พ. ศ. 2552 วท. ค. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Heterogeneous catalysis, Adsorption

6. บทความตีพิมพ์

1. 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.

2. 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.