

สิทธิชัย กุลวงศ์ : การดัดแปรมอดิไฟน์ และการใช้เป็นตัวรองรับเหล็กเพื่อเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล (MORDENITE MODIFICATION AND UTILIZATION AS SUPPORTS FOR IRON IN CATALYTIC PHENOL HYDROXYLATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคูณ, 114 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นการดัดแปรซีโอไลต์มอดิไฟน์ (MOR) และการใช้เป็นตัวรองรับของเหล็ก เพื่อเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล การดัดแปร ทำให้มีเปลี่ยนแปลง อัตราส่วนโครงสร้างประกอบระหว่าง ซิลิกอนกับอะลูมิเนียม และสมบัติของรูพรุน เปลี่ยน ซึ่งจะ ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาได้ วิทยานิพนธ์นี้เริ่มต้นจาก การนำซิลิกาที่ได้จากแกลบข้าวมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ มอดิไฟน์ในรูป โซเดียม (NaMOR) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล และเปลี่ยนให้เป็นรูปโปรตอน (HMOR) จากนั้นดัดแปร ซีโอไลต์ NaMOR โดยการ กัดด้วยกรด (AMOR) ด้วยเบส (BMOR) และด้วยทั้งกรดและเบส (ABMOR) แล้วเปลี่ยนเป็นรูปโปรตอน นอกจากนี้ ยังได้สังเคราะห์วัสดุคอมพอสิต ระหว่าง NaMOR และ MCM-41 โดยใช้ NaMOR เป็นแหล่งของซิลิกาและอลูมินา และใช้ ซิทิลไดรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารอินทรีย์แม่แบบ จากนั้นได้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ ซีโอไลต์ทั้งหมด ที่สังเคราะห์และดัดแปร ด้วยเทคนิคหลายชนิด ก่อนนำไป ใช้เป็นตัวรองรับเหล็ก ที่เตรียมด้วยวิธีการทำให้เอบซุ่ม เพื่อเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล

จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี ซีโอไลต์ที่ถูกดัดแปรยังรูปร่างของ MOR โดยมีพื้นที่ผิวสูงกว่า NaMOR ต้นแบบและมีเพียง ABMOR เท่านั้นที่แสดงให้เห็น การเปลี่ยนแปลงไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายแก๊สใน โตรเจน อย่างมีนัยสำคัญโดยเปลี่ยนจากชนิดที่หนึ่งไปเป็นชนิดที่สี่ ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุน แบบมีโซพอร์ การมีลักษณะของรูพรุน แบบมีโซพอร์ ใน ABMOR ส่งผลให้มีสภาพ กรดเพิ่ม เพราะสารตั้งต้น เข้าถึง ตำแหน่งของการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ใน วัสดุคอมพอสิต ที่ประกอบไปด้วย NaMOR และ MCM-41 พบว่าการเพิ่มพื้นที่ผิวและ ขนาดของรูพรุนขึ้นกับปริมาณของ วัสดุ MCM-41 และพบว่าเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมอยู่ในรูป Fe_2O_3 เป็นหลัก

การเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล เพื่อผลิตแคทีคอล (CE) และไฮโดรควิโนน (HQ) ทดสอบที่อุณหภูมิ 70 °C โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น แหล่งอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล และใช้ฟีนอลต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมล 1:3 พบว่าการแปลงผันของฟีนอลเร็วที่สุดและ สูงที่สุดเมื่อใช้ 5Fe/ABMOR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ CE ต่อ HQ ในอัตราส่วนโดยโมล 3:2 ซึ่งดีกว่าการเร่งปฏิกิริยา ของ 5Fe/NaMOR/MCM-41 ทั้งอัตราการ แปลงผันของฟีนอลและการ คัดเลือกผลิตภัณฑ์ (อัตราส่วน โดยโมลของ CE:HQ = 1:1)

SITTICHAJ KULAWONG : MORDENITE MODIFICATION AND
UTILIZATION AS SUPPORTS FOR IRON IN CATALYTIC PHENOL
HYDROXYLATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. JATUPRON
WITTAYAKUN, Ph.D. 114 PP.

MORDENITE MODIFICATION/MESOPOROUS ZEOLITE/IRON/PHENOL
HYDROXYLATION/RICE HUSK SILICA

This thesis focuses on modification of zeolite mordenite (MOR) and utilization as supports for iron (Fe) catalysts in phenol hydroxylation. The modification changed the framework Si/Al ratio and pore properties which could affect the catalyzed reaction. This thesis began by utilization of silica from rice husk in the synthesis of mordenite in sodium form (NaMOR) by hydrothermal method and transformed to proton form (HMOR). The NaMOR was modified by leaching with acid (AMOR), base (BMOR), and acid-base (ABMOR) before converting to proton form. In addition, a composite between NaMOR and MCM-41 was synthesized by using parent NaMOR as a silica-alumina source and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as an organic template. Physicochemical properties of all zeolites were analyzed by several methods before being used as supports for Fe catalysts prepared by impregnation method for phenol hydroxylation.

From physicochemical characterization, the modified zeolite still exhibited MOR phase with higher surface area than the parent NaMOR. Only the ABMOR sample showed a significant change in nitrogen adsorption-desorption isotherm from type I to type IV, a characteristic of mesoporous materials. The presence of mesopores in ABMOR could therefore enhance acidity because the accessibility of reactants to active sites was improved. In the NaMOR/MCM-41 composite zeolite, the increase in surface area and pore

size depended on the amount of MCM-41 materials. The major form of Fe in all catalysts was Fe_2O_3 .

The catalytic phenol hydroxylation to produce catechol (CE) and hydroquinone (HQ) was tested at temperature of 70 °C using water as a solvent, H_2O_2 solution as a source for hydroxyl radical and the phenol: H_2O_2 mole ratio of 1:3. The fastest and highest phenol conversion was observed on 5Fe/ABMOR catalyst producing CE and HQ with mole ratio of CE and HQ equal to 3:2 showing the improvement in both rate conversion of phenol and selectivity of products compared to those on 5Fe/NaMOR/MCM-41 catalyst (CE:HQ = 1:1).

