

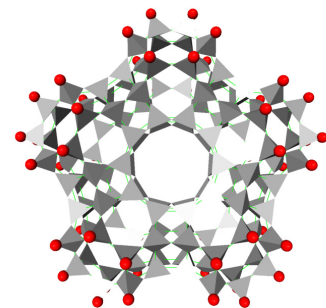


ห้องปฏิบัติการแสงสยาม

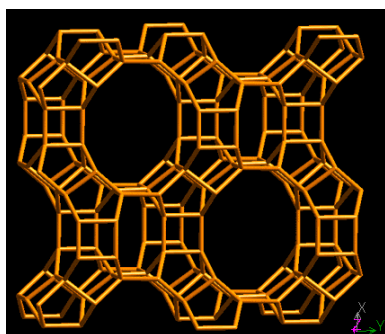
สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)
Synchrotron Light Research Institute (Public Organization)

การวิเคราะห์หลักบนซีโอไลต์มอดิไฟด์ ที่ผ่านการดัดแปรเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยา การเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล



นักวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ทำการค้นคว้าวิจัยเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในวงการอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากเทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะบอกได้ถึงสถานะทางเคมีของสารตัวอย่าง ทางกลุ่มวิจัยจึงได้ทำการตรวจสอบสถานะของหลักในซีโอไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยวิธีการต่างๆ ที่ระบบลำเลียงแสงที่ 8 ของห้องปฏิบัติการแสงสยาม จากงานวิจัยชิ้นนี้ นักวิจัยสามารถหาวิธีการเตรียมซีโอไลต์ที่ดีที่สุด ที่สามารถเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ลดเวลาที่ใช้ในกระบวนการผลิตในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม



ลักษณะโพรงของซีโอไลต์มอดิไฟด์
(จาก Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>) อะตอมที่มุมหลายเหลี่ยม (เช่น สี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม) คือซิลิกอน หรืออลูมิเนียม ส่วนเส้นที่เชื่อมมุมคืออะตอมออกซิเจน

ซีโอไลต์ (Zeolite) คือผลึกของสารประกอบออกไซด์ของซิลิกอนและอลูมิเนียม (Aluminosilicate) มีประโยชน์อย่างยิ่งในวงการอุตสาหกรรมเคมีในฐานะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง นอกจากนั้นยังถูกใช้ในการบำบัดน้ำเสีย โครงสร้างของซีโอไลต์มีความเป็นโพรงที่มีขนาดเป็นรูพรุนแบบไมโครพอร์ (ขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร) และมีไอออนบวกอยู่ในโพรง วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการสังเคราะห์ซีโอไลต์มอดิไฟด์ (MOR) ที่มีไอออนบวกของโซเดียมอยู่ในโพรง (NaMOR) (รูปที่ 1) โดยใช้ซิลิกาจากแคลบเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งในการสังเคราะห์ จากนั้นดัดแปรซีโอไลต์มอดิไฟด์เพื่อเพิ่มรูพรุนแบบมีโซพอร์ (ขนาดรูพรุนในช่วง 2 - 50 นาโนเมตร) โดยไม่ทำลายโครงสร้างของซีโอไลต์มอดิไฟด์ต้นแบบ การเพิ่มรูพรุนแบบมีโซพอร์จะช่วยในการเร่งปฏิกิริยา

ทำให้สารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น วิธีการดัดแปรซีโอไลต์เพื่อเพิ่มรูพรุนแบบมีโซพอร์ในงานวิจัยนี้มี 4 แบบ คือ

- 1) เปลี่ยนซีโอไลต์มอดิไฟด์ที่อยู่ในรูปโซเดียมไปเป็นรูปโปรตอน โดยการแลกเปลี่ยนไอออน (แทนตัวอย่างนี้ด้วย HMOR)
- 2) นำ HMOR ในข้อ 1 มาต้มในกรดไนตริกเข้มข้น 2 โมลาร์ ที่ 100 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง (แทนตัวอย่างนี้ด้วย AMOR)
- 3) ต้ม NaMOR ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ที่ 65 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที แล้วเปลี่ยนให้อยู่ในรูปโปรตอน (แทนตัวอย่างนี้ด้วย BMOR),
- 4) ต้ม NaMOR ในกรดก่อน แล้วต้มในเบส แล้วเปลี่ยนให้อยู่ในรูปโปรตอน





ห้องปฏิบัติการแสงสยาม

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

(แทนตัวอย่างนี้ด้วย ABMOR)

ซีโอไลต์มอดิโนต์ต้นแบบและตัวที่ถูกดัดแปรทั้งหมด ถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับเหล็ก (Fe) เพื่อใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล โดยเติมเหล็กในปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตัวรองรับ

เนื่องจากชนิดสารประกอบของเหล็กมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล จึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบของเหล็กที่อยู่บนตัวรองรับ งานวิจัยนี้วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) เนื่องจากตำแหน่งของ Edge เป็นตัวบอกเลขออกซิเดชันของเหล็ก ซึ่งการ

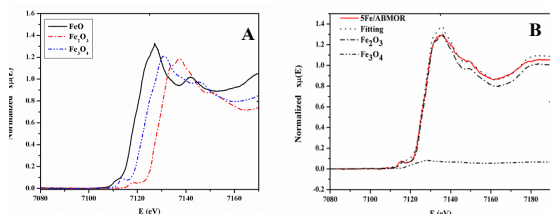
ทดลองนี้ทำให้ระบบลำแสงที่ 8 ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน แล้วนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมผลรวมเชิงเส้น (Linear combination fitting) ในโปรแกรม ATHENA เทียบกับสเปกตรัมของสารมาตรฐานเหล็ก เพื่อหาชนิดของสารประกอบของเหล็กและปริมาณขององค์ประกอบแต่ละตัว

รูปที่ 2 A แสดงสเปกตรัมของสารมาตรฐานของเหล็ก (FeO , Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) ส่วนรูป B แสดงสเปกตรัมของ 5Fe/ABMOR ที่มีลักษณะเหมือนกับสเปกตรัมของ Fe_2O_3 มากที่สุด จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมผลรวมเชิงเส้น พบว่าตัวอย่างนี้มี Fe_2O_3 เท่ากับ 93.9%

สำหรับตัวอย่างเหล็กบนตัว

รองรับ NaMOR, HMOR, AMOR และ BMOR ก็ทำการวิเคราะห์แบบเดียวกัน จากสเปกตรัม และการคำนวณด้วยโปรแกรมผลรวมเชิงเส้น ได้องค์ประกอบของเหล็กดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งสารประกอบหลักของ Fe บนตัวอย่างทุกตัว คือ Fe_2O_3

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล พบว่าตัวอย่าง 5Fe/ABMOR ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การแปรผันของฟีนอลสูงสุด (% conversion of phenol) เนื่องจาก 5Fe/ABMOR มีรูพรุนแบบมีโซพอร์เพิ่มขึ้นมากที่สุด ทำให้การกระจายตัวของโลหะ Fe บนตัวรองรับดีที่สุด



รูปที่ 2 สเปกตรัมของสารมาตรฐานเหล็ก FeO , Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 (A) และ สเปกตรัมของ Linear combination fitting ของตัวอย่าง 5Fe/ABMOR เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเหล็ก (B)

ตารางแสดงผลการคำนวณด้วยโปรแกรมผลรวมเชิงเส้นของตัวอย่างทั้งหมดเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO , Fe_2O_3 และ Fe_3O_4

Catalyst	5Fe/NaMOR	5Fe/HMOR	5Fe/BMOR	5Fe/AMOR	5Fe/ABMOR
FeO (%)	0	0	4.9	0	0
Fe_2O_3 (%)	93.9	93.9	95.1	89.3	93.9
Fe_3O_4 (%)	6.1	6.1	0	10.7	6.1

นายสิทธิชัย กุลวงศ์ และ รศ. ดร. จตุพร วิทยาคุณ
สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เอกสารอ้างอิง

Kulawong, S., Prayoonpokaracha, S., Neramittagapong, A. and Wittayakun, J., "Mordenite modification and utilization as supports for iron catalyst for phenol hydroxylation". (2011) Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 17(2), pp. 346-351.