

รายงานการวิจัย

งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2553

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแอซิโทฟีโนนโดยปราศจากการใช้ตัวทำละลาย

Catalysts for acetophenone production without use of solvent

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กันยายน พ.ศ. 2553

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาวรวงคณา กันจันะ ที่ช่วยในส่วนของ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินอุดหนุนทั่วไปจากรัฐบาล ประจำปีงบประมาณ 2553 ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

ชื่อโครงการวิจัย ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตแเอซิโทฟีโนนโดยปราศจากการใช้ตัวทำละลาย

ชื่อผู้วิจัย รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ กันยายน 2553

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบวิวิธพันธุ์โลหะออกไซด์จากการเผาสารประเภทเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (LDHs) ซึ่งเป็นสารพรีเคอร์เซอร์ที่มีโลหะไอออน (II) เป็น Co, Ni และโลหะไอออน (III) เป็น Al, Cr ตรวจพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบผง (XRD) การวัดพื้นที่ผิว BET และอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ทำการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนในวัฏภาคของเหลวโดยใช้สารออกซิไดซ์เป็นเทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (TBHP) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยปราศจากการใช้ตัวทำละลาย ผลการทดลองแสดงว่า โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนไปเป็นแเอซิโทฟีโนน ลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ $Ni_{5,1}Cr$ -oxide > $Ni_{4,8}Al$ -oxide > $Co_{4,5}Al$ -oxide > $Co_{4,8}Cr$ -oxide > $Ni_{3,1}Al$ -oxide ~ $Co_{3,3}Al$ -oxide ขณะที่ลำดับของความเลือกจำเพาะต่อแเอซิโทฟีโนน คือ $Ni_{4,8}Al$ -oxide, $Ni_{3,1}Al$ -oxide > $Co_{4,5}Al$ -oxide, $Co_{3,3}Al$ -oxide > $Co_{4,8}Cr$ -oxide > $Ni_{5,1}Cr$ -oxide ภายใต้ภาวะปฏิกิริยา: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม สกัดส่วนโดยโมลของ TBHP ต่อเอทิลเบนซีนเท่ากับ 4 อุณหภูมิ 110°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง $Ni_{4,8}Al$ -oxide ให้คอนเวอร์ชัน 98% และความเลือกจำเพาะต่อแเอซิโทฟีโนน 98% TBHP เป็นสารออกซิไดซ์ที่ดีกว่า H_2O_2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ทั้งหมดมีความเสถียร และนำมาใช้ใหม่ได้

Project Title Catalysts for acetophenone production without use of solvent

Name of the Investigator Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk

Year September 2010

Abstract

In this research, heterogeneous catalysts, metal oxides were synthesized from calcination of their layered double hydroxides (LDHs) precursors with M (II) = Co, Ni and M(III) = Al, Cr. Structural characterization was done with powder X-ray diffraction (XRD), BET surface area measurement and FT-IR spectroscopy. The catalytic activity of catalysts was conducted in liquid phase oxidation of ethylbenzene with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) and H₂O₂ as oxidant in the absence of solvent. The results showed that the metal oxides are active catalyst for the oxidation of ethylbenzene to acetophenone. The catalytic activity order of the metal oxides is: Ni_{5,1}Cr-oxide > Ni_{4,8}Al-oxide > Co_{4,5}Al-oxide > Co_{4,8}Cr-oxide > Ni_{3,1}Al-oxide ~ Co_{3,3}Al-oxide whereas the selectivity order is: Ni_{4,8}Al-oxide, Ni_{3,1}Al-oxide > Co_{4,5}Al-oxide, Co_{3,3}Al-oxide > Co_{4,8}Cr-oxide > Ni_{5,1}Cr-oxide. Under the reaction condition of 0.2 g catalyst, TBHP/ethylbenzene molar ratio = 4, temperature at 110°C and reaction time 9 h, the Ni_{4,8}Al-oxide yielded 98 % conversion and 98 % selectivity to acetophenone. TBHP was a better oxidant than H₂O₂. All metal oxides catalysts are stable and reusable.

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
สารบัญตาราง	vi
สารบัญภาพ	vii
1. บทนำ	1
2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
3. การทดลอง	3
3.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	3
3.2 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	3
3.3 ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน	3
3.4 ตรวจสอบวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์	4
3.5 ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	4
4. ผลการทดลอง	5
4.1 ผลการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	5
4.2 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน	10
4.3 การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	14
4.4 การนำกลับมาใช้ใหม่	15
4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
4.6 กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน	15
5. สรุปผลการวิจัย	16
เอกสารอ้างอิง	17

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{1+} ในสาร LDH ที่สังเคราะห์	5
2	อุณหภูมิสลายตัวสาร LDH	6
3	พื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง และขนาดเฉลี่ยของช่อง ของสาร	9
4	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ	11
5	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็น H_2O_2	15
6	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อเติม radical trap	16

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1 โครงสร้างของ layered double hydroxides (LDH)	2
2 TGA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของสาร (A) CoAl-LDH (B) CoCr-LDH	6
3 สเปกตรัม FT-IR ของ $Ni_{4.8}Al$ -LDH และ $Ni_{4.8}Al$ -oxide	7
4 XRD ของ (A) $Ni_{5.1}Al$ -LDH และ (B) $Ni_{4.8}Al$ -LDH	7
5 XRD ของ (C) $Co_{3.3}Al$ -LDH และ (D) $Co_{4.5}Al$ -LDH	8
6 XRD ของ (A) $Ni_{5.1}Al$ -oxide และ (B) $Ni_{4.8}Al$ -oxide	8
7 XRD ของ (C) $Co_{3.3}Al$ -oxide และ (D) $Co_{4.5}Al$ -oxide	8
8 XRD ของ $Ni_{5.1}Cr$ -oxide	9
9 XRD ของ $Co_{4.8}Cr$ -oxide	9
10 Adsorption และ desorption isotherm ของ $Ni_{4.8}Al$ -LDH	10
11 GC chromatogram ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน	10
12 ผลของเวลาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน	12
13 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน	12
14 ผลของสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน (O/S) ต่อ %conversion และ %selectivity	13
15 ผลของอุณหภูมิต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน	14

สารบัญภาพ

รูปที่

หน้า

1	โครงสร้างของ layered double hydroxides (LDH)	2
2	TGA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของสาร (A) CoAl-LDH (B) CoCr-LDH	6
3	สเปกตรัม FT-IR ของ Ni _{4,8} Al-LDH และ Ni _{4,8} Al-oxide	7
4	XRD ของ (A) Ni _{3,1} Al-LDH และ (B) Ni _{4,8} Al-LDH	7
5	XRD ของ (C) Co _{3,3} Al-LDH และ (D) Co _{4,5} Al-LDH	8
6	XRD ของ (A) Ni _{3,1} Al-oxide และ (B) Ni _{4,8} Al-oxide	8
7	XRD ของ (C) Co _{3,3} Al-oxide และ (D) Co _{4,5} Al-oxide	8
8	XRD ของ Ni _{5,1} Cr-oxide	9
9	XRD ของ Co _{4,8} Cr-oxide	9
10	Adsorption และ desorption isotherm ของ Ni _{4,8} Al-LDH	10
11	GC chromatogram ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน	10
12	ผลของเวลาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซีโทฟีโนน	12
13	ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซีโทฟีโนน	12
14	ผลของสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน (O/S) ต่อ %conversion และ %selectivity	13
15	ผลของอุณหภูมิต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซีโทฟีโนน	14

1. บทนำ

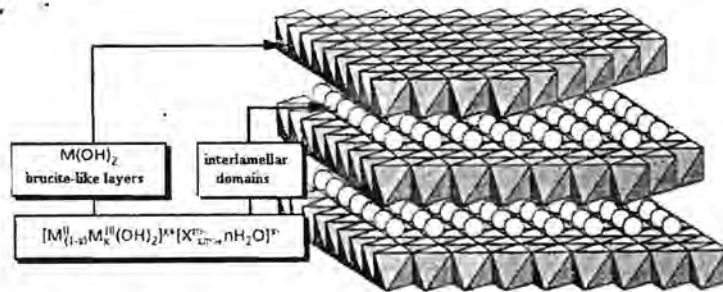
อุตสาหกรรมในประเทศไทย ปัจจุบัน เป็นอุตสาหกรรมการผลิตต่อเนื่องจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น การนำสารที่ได้จากปิโตรเคมีขั้นต้นมาเพิ่มมูลค่า จะช่วยสร้างความสามารถในการแข่งขันกับต่างประเทศ และลดดุลการค้า ตัวอย่างหนึ่งของการผลิตสารโดยเพิ่มมูลค่า คือ ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น การผลิตแอสिटโทฟีโนน จากเอทิลเบนซีน แอสिटโทฟีโนนใช้ในการผลิตน้ำหอม เป็นสารชั้นกลางในการผลิต antibiotic, drug และ pharmaceutical, resin, alcohols, solvent วิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตที่ได้ผลดี คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ ใช้ภาวะของการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง (อุณหภูมิไม่สูง) ลดหรือไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย ซึ่งนอกเหนือจากเพิ่มต้นทุนแล้ว ยังมีผลดีต่อสิ่งแวดล้อม

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในอุตสาหกรรมในระบบ homogeneous ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในตัวทำละลาย หรือในสารตั้งต้น รายงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบนี้ เช่น fluorinated metalloporphyrins ที่มีโลหะ Co โดยใช้แก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่สูง 100°C ในเวลา 24 ชั่วโมง ให้ conversion เพียง 38 % ความเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อ acetophenone 94 % [1] ข้อเสียของระบบ homogeneous คือ ไม่สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ ทำให้การนำกลับมาใช้ซ้ำทำได้ยาก ปัญหาอีกประการหนึ่งคือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

ดังนั้น จึงมีการพัฒนาวิจัยเพื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous เพื่อแก้ไขปัญหานี้หรือข้อเสียดังกล่าว ซึ่งงานวิจัยที่ได้มีรายงานไว้ ยังได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ไม่สูง นอกจากนี้ ในบางครั้ง ได้ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ต่ำ กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสารเชิงซ้อนของคอปเปอร์ ผังยึดในตัวรองรับชนิด zeolite Y ใช้ตัวทำละลาย acetonitrile และใช้ TBHP (tert-butylhydroperoxide) เป็นสารออกซิไดซ์ ก็พบว่า ได้ conversion เพียง 58% ซึ่งยังน้อยกว่าการใช้สารเชิงซ้อนของคอปเปอร์อย่างเดียว ซึ่งให้ conversion 62% แม้ว่าจะให้ selectivity ต่อแอสिटโทฟีโนนที่สูงขึ้น 96 % เทียบกับ 88 % [3] ในบางกรณีพบว่า ได้ผลิตภัณฑ์หลายชนิด หรือมี selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ acetophenone ต่ำ เช่น การใช้ mesoporous Mn-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ tert-butylhydroperoxide เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 60°C เมื่อเวลา 12 ชั่วโมง เกิดผลิตภัณฑ์ 47% selectivity ต่อ acetophenone 20%, 1-phenylethanol 71% และเมื่อเวลา 24 ชั่วโมง ได้ conversion 65% selectivity ต่อ acetophenone 40%, 1-phenylethanol 36% และ benzaldehyde 12% [4] ในบางกรณีต้องใช้เวลาาน และเกิดการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวรองรับ เช่น alumina, mesoporous materials จำพวก MCM-41 หรือ MCM-48 [5] นอกจากนี้ ยังมีรายงานวิจัยอื่นๆ ที่ใช้แก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ [6,7,8]

Layered double- hydroxides (LDH) เป็น anionic clay ที่มีสูตรเคมีเป็น $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{+x}[X]_{x/m} \cdot nH_2O$ (ดังรูปที่ 1) ประกอบด้วยชั้นประจุบวกของโครงสร้าง $M(OH)_6$ octahedral ต่อกันแบบ edge sharing เรียกว่า ชั้น brucite และมีประจุลบซึ่งอาจเป็น carbonate, chloride, sulphate และมีน้ำอยู่ในระหว่างชั้น ลักษณะที่น่าสนใจของนี้ คือ M (II) และ M (III) สามารถแทนที่ ด้วยโลหะชนิดอื่นๆ ซึ่งจะทำให้สมบัติด้านรีดอกซ์ (redox) และสมบัติด้านกรด-เบส (acid- base) ของสารเปลี่ยนแปลงไป หรือปรับได้ตามต้องการ โดยการเลือกใช้โลหะที่เหมาะสม แปรเปลี่ยนสัดส่วนของ M (III) และ M (II)

[9] มีผลการวิจัยที่รายงานไว้ว่า สัดส่วน $M(III) / M(II) + M(III)$ ที่ทำให้ได้โครงสร้างแบบ Layered double hydroxides อยู่ในช่วง 0.20-0.33 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิเหมาะสม จะเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็น mixed metal oxides ซึ่งจะสมบัติที่ดีกว่า mixed metal oxide ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกผลึกทั่วไป กล่าวคือ มีความเสถียรต่อความร้อน มีพื้นที่ผิวสูง และความเป็นเบส การกระจายตัวของโลหะดี และมีขนาดผลึกที่เล็ก ด้วยลักษณะและสมบัติที่ดีนี้ จึงทำให้มีการใช้ mixed metal oxides ในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น hydrogenation dehydrogenation condensation [10-13] เป็นต้น



รูปที่ 1 โครงสร้างของ layered double hydroxides (LDH)

มีงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl hydrotalcite ที่แลกเปลี่ยนไอออนด้วย MnO_4^- เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน โดยใช้แก๊สออกซิเจน ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 22% ความเลือกจำเพาะต่อ acetophenone 98% ในเวลา 5 ชั่วโมง [14] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นจาก MgAl layer doubled hydroxide ที่มีสัดส่วนโดยโมล Mg/Al 2-5 แล้วผสมกับสารละลายของเกลือ Ni ที่มีแอนไอออนชนิดต่างๆ เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน โดยใช้แก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิ $135^\circ C$ ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 23-47% ความเลือกจำเพาะต่อ acetophenone 64-96% [15]

ดังนั้น งานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ mixed metal oxides โดยเริ่มต้นการสังเคราะห์ Layered double-hydroxides ที่มีโลหะ Co, Ni, Al, Cr ในสัดส่วนต่างๆ ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน เพื่อผลิตแอซิโทฟีโนน โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย เลือกใช้สารออกซิไดซ์ที่ไม่เป็นอันตรายหรือก่อปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม เช่น hydrogen peroxide, tert-butylhydroperoxide

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 2.1 สังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous ประเภท mixed metal oxides จาก layered double hydroxides ที่มีโลหะแทรนซิชันหลายชนิด
- 2.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิต แอซิโทฟีโนน จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน
- 2.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

3. การทดลอง

3.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการสังเคราะห์ ใช้วิธี Alkali coprecipitation ดังนี้ ผสมสารละลายน้ำของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90, และ 54 มิลลิโมล) และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (18 มิลลิโมล) (สัดส่วนโดยโมลของ $\text{Co}/\text{Al} = 5$ และ 3 ตามลำดับ) แล้วค่อยๆหยดสารละลายนี้ลงไปในสารละลาย Na_2CO_3 ความเข้มข้น 0.4 โมลาร์ (100 มิลลิลิตร) ที่อุณหภูมิห้อง ปรับ pH ให้เป็น 10 หรือ 12 โดยหยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1 โมลาร์ คนเป็นเวลา 9 หรือ 18 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60°C ทำการกรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลายครั้ง จนน้ำที่ล้างเป็นกลาง อบตะกอนสาร CoAl-LDH ที่ได้ให้แห้ง ในตู้อบ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

การสังเคราะห์ NiAl-LDH ทำเช่นเดียวกัน แต่ใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ แทน $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

CoCr-LDH และ NiCr-LDH ทำเช่นเดียวกันกับ CoAl-LDH และ NiAl-LDH แต่ใช้ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ แทน $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

ทำการทดลองเช่นเดียวกัน แต่แปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ ได้แก่

- pH ค่าที่ทดลอง ได้แก่ 10, 12
- เวลาในการกวน 9 และ 18 ชั่วโมง

3.2 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคดังนี้

- ICP (inductively coupled plasma emission) หาปริมาณของโลหะ
- FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) หาหมู่ฟังก์ชันของสาร
- XRD (X-ray diffraction) หาโครงสร้างของสาร
- BET หาพื้นที่ผิว ขนาดของช่อง และการกระจายขนาดช่อง จาก Barret-Joyner-Halenda, BJH

3.3 ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

ทำการทดลองใน Parr reactor ที่มีเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ ใช้เครื่องกวนแม่เหล็กในการคนสาร ใน Parr reactor ใส่ เอทิลเบนซีน ปริมาณ 1.2 มิลลิลิตร (10 มิลลิโมล) และตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม แล้วเติมสารออกซิไดซ์ tert-butylhydroperoxide (TBHP) กวนด้วยความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที กวนสารด้วยเวลาและที่อุณหภูมิที่ต้องการ หลังจากปฏิกิริยา เติสารผสมออก และกรองตัวเร่งปฏิกิริยา ออก เติมสารละลาย 25% H_2SO_4 แล้วจึงสกัดผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือด้วยไดเอทิลอีเทอร์ ทำให้เป็นกลางด้วยการเติมสารละลายอิ่มตัวของ NaHCO_3 และคูลน้ำด้วย Na_2SO_4 anhydrous ชักตัวอย่างไปวิเคราะห์ชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ ด้วย GC

ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่

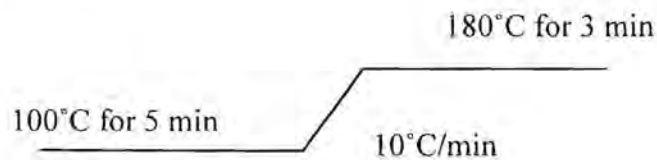
- 3.3.1 อุณหภูมิ
- 3.3.2 เวลา
- 3.3.3 ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3.4 ชนิดและปริมาณของสารออกซิไดซ์

3.4 ตรวจสอบวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์

ใช้ gas chromatography (GC) และ gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) โดยใช้ internal standard method รายงานค่าเป็น % conversion ของเอทิลเบนซีน และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน

$$\begin{aligned} \%conversion &= \frac{\text{โมลของเอทิลเบนซีนที่เปลี่ยนรูปไป}}{\text{โมลของเอทิลเบนซีนตอนแรก}} \\ \%selectivity &= \frac{\text{โมลของแอซิโทฟีโนน} \times 100}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่วิเคราะห์ได้}} \end{aligned}$$

ภาวะของ GC



3.5 ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากใช้ในการทำปฏิกิริยาแล้ว ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออก ล้างด้วยตัวทำละลายอบแห้ง และเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำมาใช้ซ้ำอีกโดยเติมสารตั้งต้น ตัวทำละลาย และสารออกซิไดซ์ใหม่

สำหรับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาโดยทำการตรวจวิเคราะห์การหลุดออกของโลหะจากตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการทดสอบดังนี้ หลังจากสิ้นสุดระยะเวลาทำปฏิกิริยาตามที่ต้องการแล้ว กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกขณะร้อน นำ filtrate ไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ ด้วยเทคนิค ICP

4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิค ICP

เมื่อนำสาร LDH ที่สังเคราะห์โดยใช้ภาวะที่ต่างกัน คือสัดส่วน M^{2+}/M^{3+} เวลาในการกวน และ pH ที่ต่างกัน มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP (แสดงในตารางที่ 1) แสดงผลดังนี้

- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH ใกล้เคียงกับที่ใช้ผสมในสารละลายที่เตรียม
- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH จะสูงขึ้น เมื่อใช้ M^{2+} มากขึ้น
- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH ไม่แตกต่างกัน แม้ใช้ pH ในการสังเคราะห์ต่างกัน (10 หรือ 12)
- สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ใน LDH ไม่แตกต่างกัน แม้ใช้ เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน (9 หรือ 18 ชั่วโมง)
- องค์ประกอบเคมีของสาร LDH เป็น $MAI(OH)_2(CO_3)_n \cdot mH_2O$

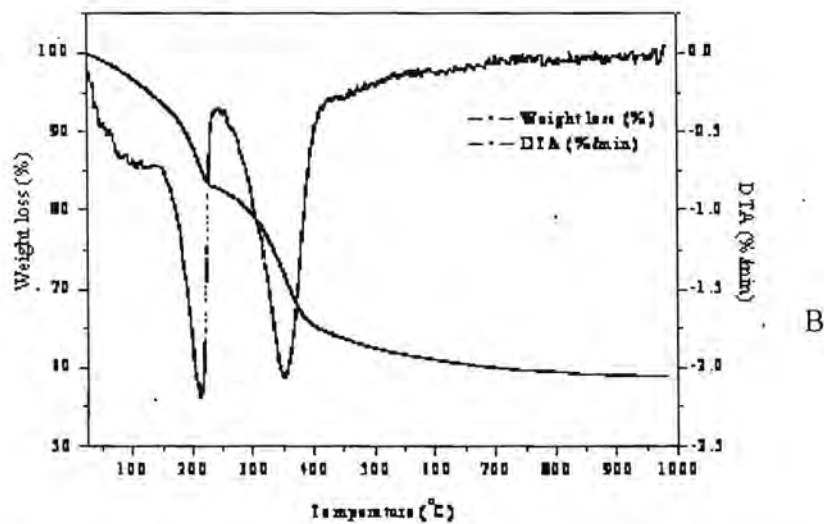
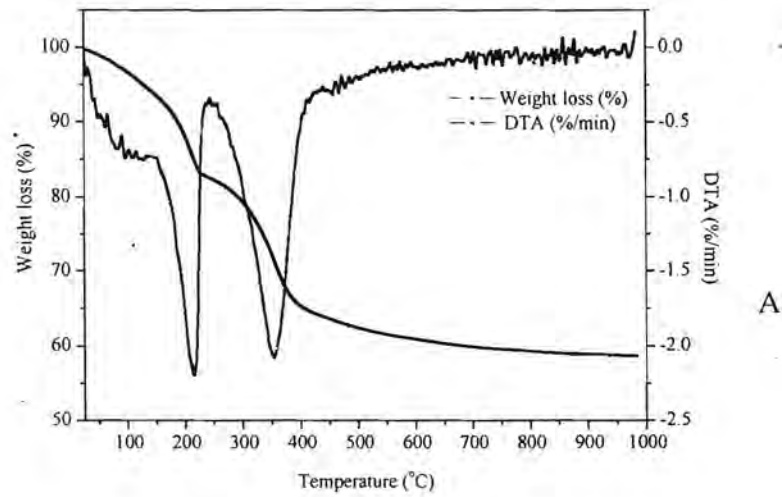
ตารางที่ 1 สัดส่วนโดยโมลของโลหะ M^{2+}/M^{3+} ในสาร LDH ที่สังเคราะห์

ชนิดของโลหะ M^{2+} และ M^{3+}	สัดส่วนโดยโมลของ M^{2+}/M^{3+}		สูตรของสาร LDH
	ในสารละลาย	ในสาร LDH ที่สังเคราะห์	
NiAl	3	3.1	Ni _{3.1} Al-LDH
	5	4.8	Ni _{4.8} Al-LDH
CoAl	3	3.3	Co _{3.3} Al-LDH
	5	4.5	Co _{4.5} Al-LDH
NiCr	5	5.1	Ni _{5.1} Cr-LDH
CoCr	5	4.8	Co _{4.8} Cr-LDH

เทคนิค TGA

การทดสอบการเปลี่ยนแปลงของสารเมื่อให้ความร้อน ด้วยเทคนิค TGA ระหว่างช่วงอุณหภูมิ 30-1000°C ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2 ภาพ TGA ตัวอย่างของ สาร Co_{4.5}Al-LDH และ Co_{4.8}Cr-LDH จะเห็นว่า สารเกิดการสลายตัว ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ คือ สารเกิดการสลายตัวโดยเกิดการสูญเสีย น้ำ และ carbonate และ hydroxyl ใน ช่วงอุณหภูมิ 100-150°C และ 250, 350°C ตามลำดับ สำหรับอุณหภูมิสลายตัวของสารทั้งหมดแสดงในตารางที่ 2 จากผลที่ได้นี้ ชี้ว่าการเผาสาร LDH ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ

500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้อากาศ ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที เป็นอุณหภูมิที่สูงเพียงพอที่จะทำให้สาร LDH เปลี่ยนไปเป็น mixed metal oxide



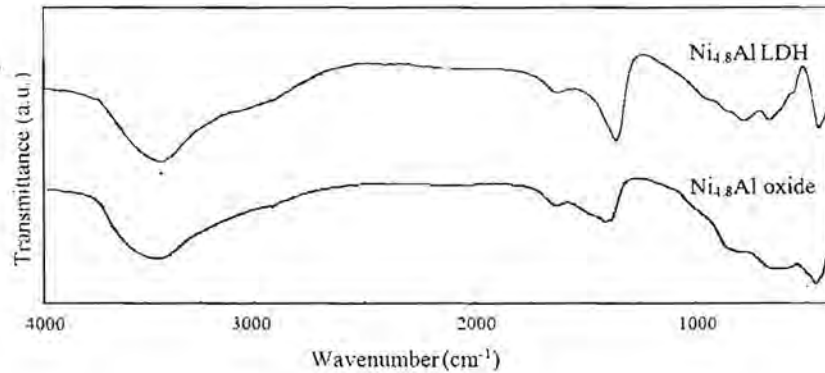
รูปที่ 2 TGA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของสาร (A) CoAl-LDH (B) CoCr-LDH

ตารางที่ 2 อุณหภูมิสลายตัวของสาร LDH

สาร	อุณหภูมิสลายตัว (°C)
Ni _{3.1} Al-LDH	100-130, 240, 345
Ni _{4.8} Al-LDH	100-140, 246, 345
Co _{3.3} Al-LDH	100-150, 250, 350
Co _{4.5} Al-LDH	100-150, 250, 352
Ni _{5.1} Cr-LDH	100-155, 251, 353
Co _{4.8} Cr-LDH	100-144, 248, 350

เทคนิค FT-IR

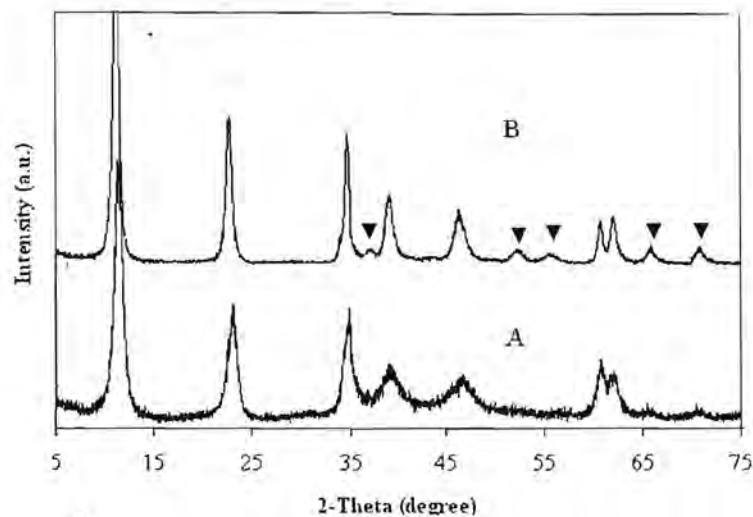
รูปที่ 3 เปรียบเทียบสเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ และ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ พีคที่ตำแหน่ง wavenumber $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (OH stretching) 1635 cm^{-1} (OH bending) และ 1385 cm^{-1} (carbonate) พีคที่ตำแหน่ง 1635 cm^{-1} (OH bending) ได้จากการดูดซับน้ำในอากาศ หลังจากทำการเผา พีค carbonate มีความเข้มลดลง แต่ยังคงปรากฏอยู่ อาจเนื่องจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ พีคในบริเวณ $850\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง M-O stretching [16]



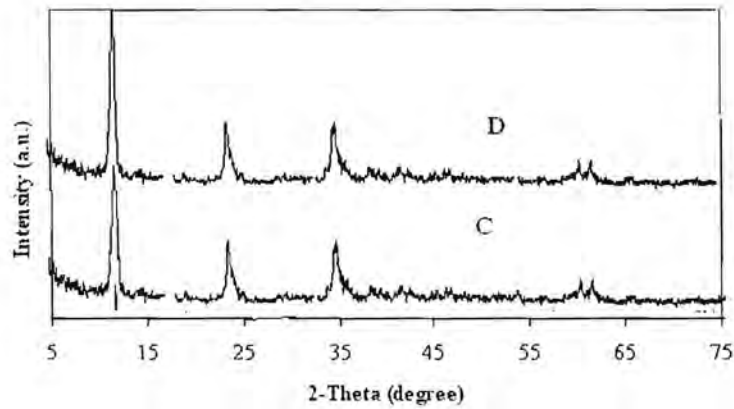
รูปที่ 3 สเปกตรัม FT-IR ของ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ และ $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$

เทคนิค XRD

โครงสร้างของสาร LDH ได้แก่ $\text{Ni}_{3.1}\text{Al-LDH}$, $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ และ $\text{Co}_{3.3}\text{Al-LDH}$, $\text{Co}_{4.5}\text{Al-LDH}$ แสดงได้ด้วยผลการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4-5 ตามลำดับ สาร LDH ปรากฏพีคที่แสดงโครงสร้างแบบ layered double hydroxide (JCPDS 41-1428)[17] สำหรับตัวอย่าง $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$ สังเกตพบพีค unidentified ในปริมาณเล็กน้อยด้วย

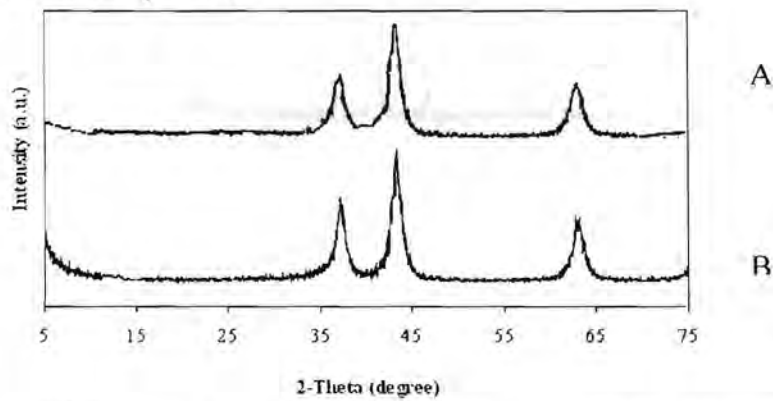


รูปที่ 4 XRD ของ (A) $\text{Ni}_{3.1}\text{Al-LDH}$ และ (B) $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-LDH}$.
คือ สาร unidentified

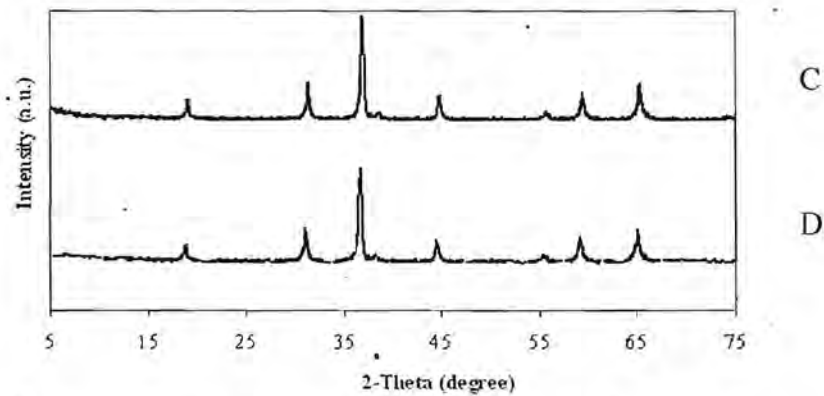


รูปที่ 5 XRD ของ (C) $\text{Co}_{3.3}\text{Al-LDH}$ และ (D) $\text{Co}_{4.5}\text{Al-LDH}$

ในรูปที่ 6-7 แสดงพิก XRD ของสาร LDH ภายหลังจากเผา พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างดังจะเห็นได้จากตำแหน่งของพิก XRD เปลี่ยนไป แสดงโครงสร้างของโลหะผสมออกไซด์แบบ spinel phase (JCPDS: 44-1159)

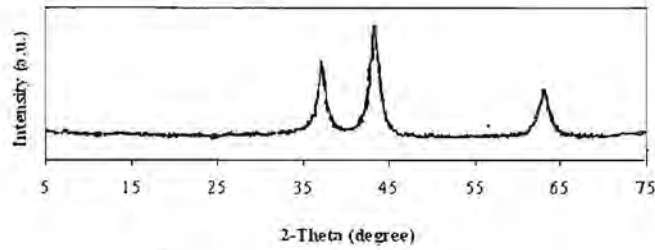


รูปที่ 6 XRD ของ (A) $\text{Ni}_{3.1}\text{Al-oxide}$ และ (B) $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$

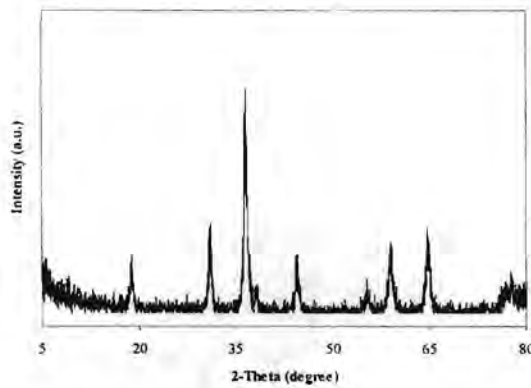


รูปที่ 7 XRD ของ (C) $\text{Co}_{3.3}\text{Al-oxide}$ และ (D) $\text{Co}_{4.5}\text{Al-oxide}$.

ในรูปที่ 8-9 แสดงพีก XRD ของสาร $Ni_{5.1}Cr$ -LDH และ $Co_{4.8}Cr$ -LDH ภายหลังจากการเผา
 ปรากฏพีกในลักษณะเดียวกับใน $NiAl$ -oxide และ $CoAl$ -oxide ในรูปที่ 6-7 แสดงถึงโครงสร้างที่
 เหมือนกัน แม้จะแทนที่ Al ด้วย Cr



รูปที่ 8 XRD ของ $Ni_{5.1}Cr$ -oxide.



รูปที่ 9 XRD ของ $Co_{4.8}Cr$ -oxide.

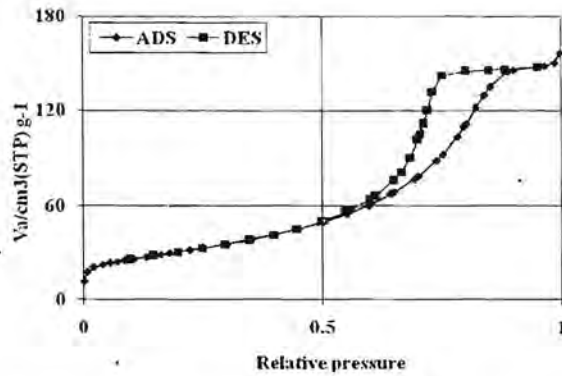
เทคนิค BET

เทคนิค BET แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง และขนาดเฉลี่ยของช่อง ของสาร ได้ผลดังแสดงใน
 ตารางที่ 3 การเผาทำให้โครงสร้างของ LDH เปลี่ยนไป เกิดช่องขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3 พื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง และขนาดเฉลี่ยของช่อง ของสาร

สาร	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรช่อง (cm^3/g)	ขนาดเฉลี่ยของช่อง (nm)
$Ni_{3.1}Al$ -LDH	89	0.2	6
$Ni_{3.1}Al$ -oxide	125	0.3	7
$Ni_{4.8}Al$ -LDH	100	0.2	7
$Ni_{4.8}Al$ -oxide	144	0.3	8
$Co_{3.3}Al$ -LDH	95	0.2	7
$Co_{3.3}Al$ -oxide	139	0.3	8
$Co_{4.5}Al$ -LDH	70	0.5	10
$Co_{4.5}Al$ -oxide	105	0.6	11
$Ni_{5.1}Cr$ -LDH	60	0.5	15
$Ni_{5.1}Cr$ -oxide	71	0.6	17
$Co_{4.8}Cr$ -LDH	50	0.5	12
$Co_{4.8}Cr$ -oxide	41	0.6	13

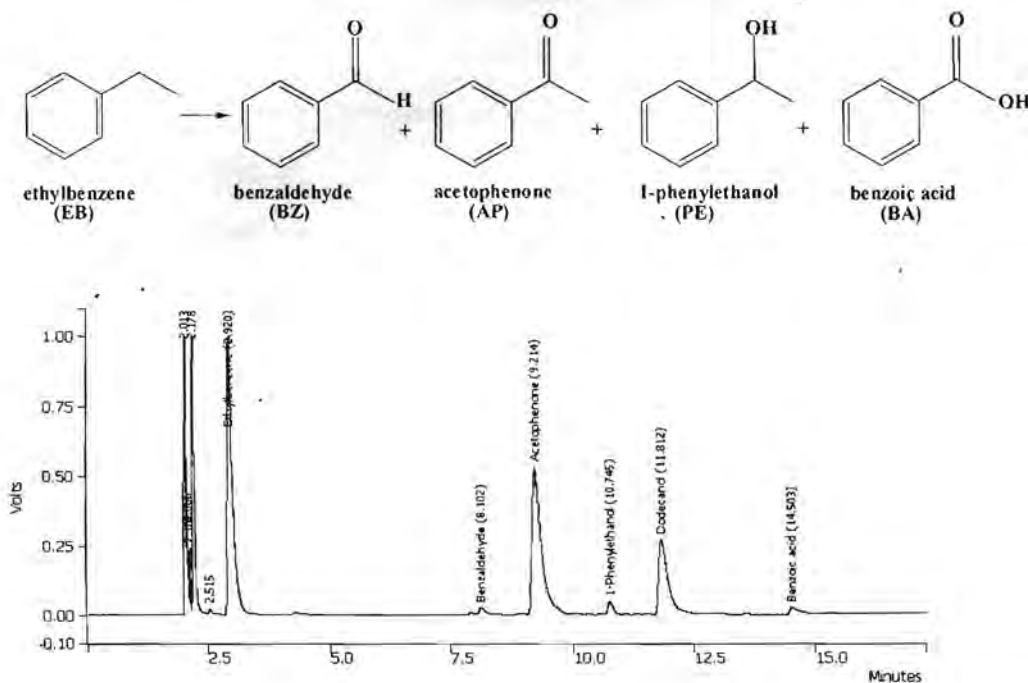
รูปที่ 10 แสดงตัวอย่างของ Adsorption และ desorption isotherm ของ Ni_{4.8}Al-LDH ซึ่งบอกถึง type IV



รูปที่ 10 Adsorption และ desorption isotherm ของ Ni_{4.8}Al-LDH.

4.2 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน ที่ตรวจวิเคราะห์ได้ด้วย GC ทั้งหมด แสดงในสมการข้างล่าง ตัวอย่างของ Gas chromatogram แสดงไว้ในรูปที่ 11



รูปที่ 11 GC chromatogram ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์แต่ละชนิด ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกัน คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล สัดส่วนโดยโมลของ TBHP ต่อเอทิลเบนซีน = 2 ทำที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซินเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Conversion (%)	Selectivity (%)	
		AP	อื่นๆ
-	15	98	PE 1 %, BZ 1 %
Ni _{3,1} Al -oxide	51	98	PE 1 %, BZ 1 %
Ni _{4,8} Al -oxide	75	98	PE 1 %, BZ 1 %
Co _{3,3} Al -oxide	50	95	PE 4 %, BZ 1 %
Co _{4,5} Al -oxide	72	95	PE 4 %, BZ 1 %
Ni _{5,1} Cr -oxide	78	76	PE 10 %, BZ 11 %, BA 3 %
Co _{4,8} Cr -oxide	65	93	PE 4 %, BZ 2 %, BA 1 %

ภาวะของการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130°C เวลา 12 ชั่วโมง

AP = แอซิโทฟีโนน (acetophenone)

PE = 1-เฟนิลเอทานอล (1-phenylethanol)

BZ = เบนซัลดีไฮด์ (benzaldehyde)

BA = เบนโซอิกแอซิด (benzoic acid)

จากผลการทดลอง สรุปได้ว่า ลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้

%conversion ของเอทิลเบนซิน:

Ni_{5,1}Cr-oxide > Ni_{4,8}Al-oxide > Co_{4,5}Al-oxide > Co_{4,8}Cr-oxide > Ni_{3,1}Al-oxide ~ Co_{3,3}Al-oxide

%selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน:

Ni_{4,8}Al-oxide, Ni_{3,1}Al-oxide > Co_{4,5}Al-oxide, Co_{3,3}Al-oxide > Co_{4,8}Cr-oxide > Ni_{5,1}Cr-oxide

จากผลการทดลองที่ได้ เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของ Ni หรือ Co ที่มากกว่า มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า เช่น Ni_{4,8}Al-oxide ให้ %conversion สูงกว่า Ni_{3,1}Al-oxide

Co_{4,5}Al-oxide ให้ %conversion สูงกว่า Co_{3,3}Al-oxide

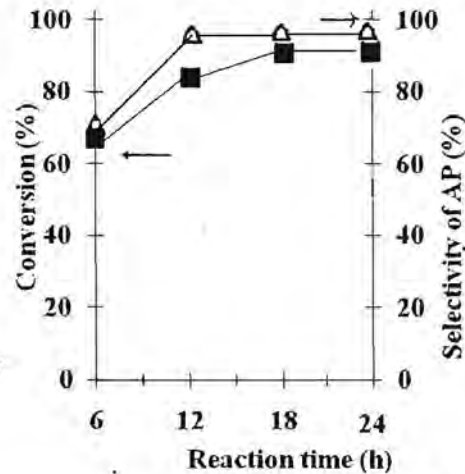
เป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่อแทนที่ Al ด้วย Cr นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{5,1}Cr-oxide พบว่า %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนนมีค่าน้อยที่สุด ผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการทดลองที่มีรายงานก่อนหน้านี้ ที่ใช้ NiCr₂O₄ spinel เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [18]

การทดลองต่อไปคือ ทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{4,8}Al-oxide เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงที่สุด ผลการทดลองที่ได้แสดงดังต่อไปนี้

4.2.1 เวลาของการทำปฏิกิริยา

ในรูปที่ 12 แสดงผลของการแปรเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{4,8}Al-oxide โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_{4,8}Al-oxide 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซิน = 2 และใช้อุณหภูมิ 90°C ที่ 6 ชั่วโมง % conversion มีค่า = 65 และ %selectivity = 70 ที่ 12 ชั่วโมง ได้ 82 %

conversion, 98 % selectivity ค่าทั้งสองเข้าใกล้ค่าคงที่ คือ 87 % conversion, 98 % selectivity เมื่อเวลาผ่านไป 18 ชั่วโมง และไม่เปลี่ยนแปลงต่อไปอีก ที่เวลา 24 ชั่วโมง

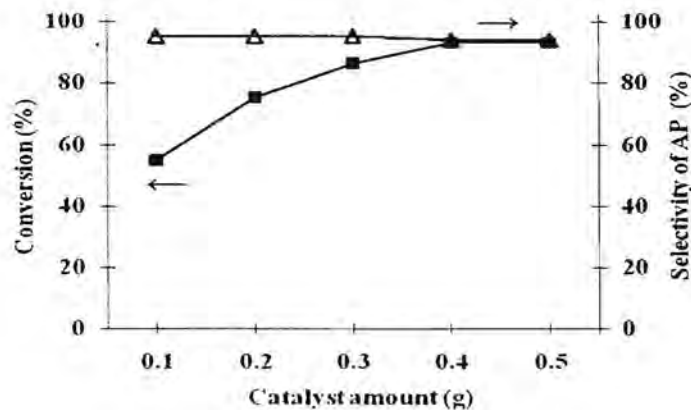


รูปที่ 12 ผลของเวลาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน

(ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al}$ -oxide 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 90°C)

4.2.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในรูปที่ 13 ใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 2 และใช้อุณหภูมิ 130°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง แต่แปรเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al}$ -oxide ผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0.1 ถึง 0.5 กรัม % conversion เพิ่มขึ้นตามลำดับ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1, 0.2, 0.3 % conversion = 58, 76 และ 84 ตามลำดับ conversion จะเพิ่มขึ้นถึง 98 % และคงที่เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม สำหรับ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน มีค่าสูง = 98 % selectivity ที่ไม่แตกต่างกันนัก (97-98 %) เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วง 0.1 ถึง 0.5 กรัม



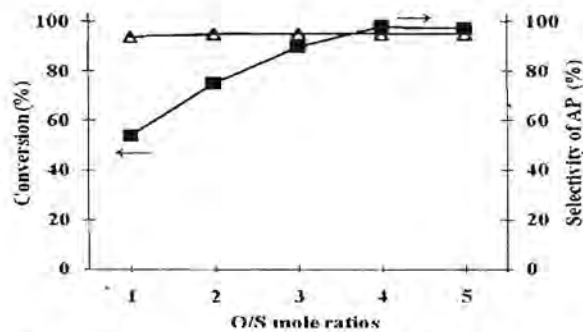
รูปที่ 13 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน

(เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130°C เวลา 12 ชั่วโมง)

4.2.3 สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน

ทำการทดลองโดยใช้ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม อุณหภูมิ 130°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง แต่แปรเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน

ในรูปที่ 14 เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน (O/S) มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3 พบว่า ได้ % conversion = 53, 76, 88 ตามลำดับ สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีนที่เหมาะสมที่สุด คือ 4 จะได้ %conversion = 99 สำหรับ %selectivity ต่อแอซีโทฟีโนน มีค่าสูง (98 %) และพบว่าเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีนมากขึ้น ก็ให้ค่า %selectivity ที่ไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 14 ผลของสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน (O/S) ต่อ %conversion และ %selectivity

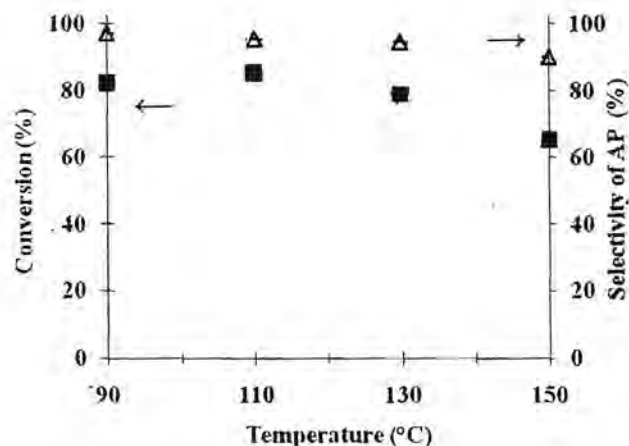
(ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130°C เวลา 12 ชั่วโมง)

4.2.4 อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา

ในรูปที่ 15 แสดงผลของอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{4.8}\text{Al-oxide}$ 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 2 เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง

ที่อุณหภูมิ 90 และ 110°C % conversion = 82 และ 86 ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่าที่ได้ที่อุณหภูมิ 130 และ 150°C ซึ่งค่า % conversion ลดลง เป็น 76 และ 65 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน คือ 110°C

สำหรับ %selectivity ต่อแอซีโทฟีโนน ก็แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกับ %conversion %selectivity ลดลงจาก 96-98% ที่ $90-110^{\circ}\text{C}$ เหลือ 91 % ที่ 150°C



รูปที่ 15 ผลของอุณหภูมิต่อ %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน
(ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni_{4.8}Al$ -oxide 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล เวลา 12 ชั่วโมง)

เมื่อพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาแต่ละอย่างดังกล่าวข้างต้น จึงได้ทำการทดลองโดยใช้ภาวะดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni_{4.8}Al$ -oxide 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 4 อุณหภูมิ 110°ซ เวลา 9 ชั่วโมง พบว่า ได้ % conversion = 98, % selectivity = 98

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานที่มีรายงานที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นระบบ heterogeneous [18] เช่นเดียวกัน จะเห็นได้ว่า ผลของงานวิจัยนี้ ให้ค่า %conversion และ %selectivity ที่สูงกว่า ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0 ซึ่งทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนด้วย TBHP และใช้ตัวทำละลายเป็น acetonitrile ที่ 70°ซ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้ %conversion = 56 % selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน = 69 โดยพบว่าเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 1-phenylethanol ร่วมด้วย

นอกจากนี้ หากเปรียบเทียบค่า selectivity ที่ได้จากงานนี้ กับงานวิจัยที่ใช้ mesoporous Mn-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ TBHP [4] เป็นสารออกซิไดซ์เช่นเดียวกันกับงานวิจัยนี้ ก็ปรากฏว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ของงานวิจัยนี้ ให้ค่า selectivity ที่สูงกว่า mesoporous Mn-MCM-41 ซึ่งให้ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน = 40 %

4.3 การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็น H_2O_2 aqueous แทน TBHP aqueous ทำการทดลองที่ภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกันกับที่ใช้ในกรณีของ TBHP (ในตารางที่ 4) คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล สัดส่วนโดยโมลของสาร TBHP ต่อเอทิลเบนซีน = 2 แต่ทำที่อุณหภูมิ 80°ซ เนื่องจากหากใช้อุณหภูมิสูงถึง 110°ซ จะสลายตัวมากเกินไป ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ที่ให้ค่า %conversion และ %selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน ต่ำกว่าการใช้ TBHP โดยผลิตภัณฑ์อื่นที่เกิดขึ้นด้วย ได้แก่ 1-phenylethanol และ benzaldehyde มีราย

งานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ใช้ copper ทำการ immobilize บนสารประเภทไฮดรอกไซด์ เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน [19] ซึ่งใช้สารออกซิไดซ์สองชนิดนี้ และพบแนวโน้มเช่นเดียวกันกับในงานวิจัยนี้ คือได้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของ TBHP (48% conversion) สูงกว่าของ H_2O_2 (12% conversion)

ตารางที่ 5 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็น H_2O_2

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
Ni _{3.1} Al -oxide	20	94
Ni _{4.8} Al -oxide	26	94
Co _{3.3} Al -oxide	21	92
Co _{4.5} Al -oxide	30	90
Ni _{5.1} Cr -oxide	32	70
Co _{4.8} Cr -oxide	22	90

ภาวะของการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม สัดส่วนของ ต่อ เอทิลเบนซีน = 2 อุณหภูมิ 80°C เวลา 12 ชั่วโมง

4.4 การนำกลับมาใช้ใหม่

ตาม หัวข้อ 3.5 หลังจากใช้ในการทำปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาถูก นำมาใช้ซ้ำ ผลปรากฏว่า %conversion ลดลงเล็กน้อย จาก 98% เป็น 96, 93% หลังจากการใช้ครั้งที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการตรวจวิเคราะห์ filtrate หลังจากกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกขณะร้อน ผลการวิเคราะห์หาปริมาณ โลหะด้วยเทคนิค ICP ไม่พบการหลุดออกของโลหะ

4.6 กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

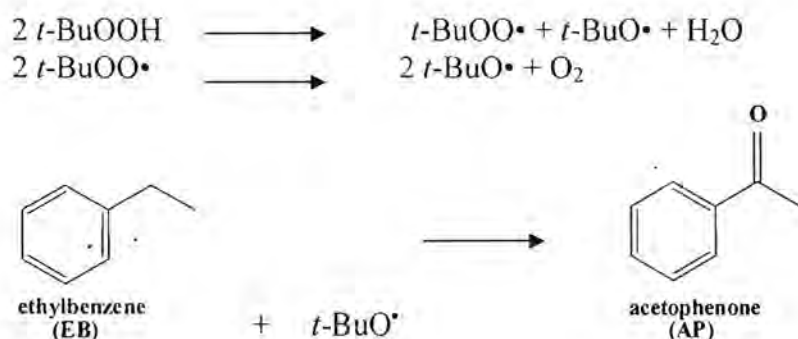
เพื่อพิสูจน์ว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ในงานวิจัยนี้เกิดผ่าน radical จึงได้ทดลองเติม สาร radical trap คือ hydroquinone ในปริมาณเท่ากับเอทิลเบนซีน ใช้ภาวะการดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ต่อเอทิลเบนซีน = 2 อุณหภูมิ 130°C เวลา 12 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า %conversion ลดลงครึ่งหนึ่งเหลือประมาณ 50% ดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อเติม radical trap

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Conversion (%)	
	ก่อนเติม	หลังเติม
Ni _{3.1} Al-oxide	51	25
Ni _{4.8} Al-oxide	75	35
Co _{3.3} Al-oxide	50	24
Co _{4.5} Al-oxide	72	33
Ni _{5.1} Cr-oxide	78	37
Co _{4.8} Cr-oxide	65	31

ภาวะของการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 130 °ซ เวลา 12 ชั่วโมง

จากผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4 สรุปได้ว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารโลหะผสมออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ เกิดผ่าน radical บางส่วน ดังแสดงในปฏิกิริยาการเกิด radical ข้างล่าง และมีส่วนที่ไม่เกิดผ่าน radical ซึ่งอาจเกิดผ่านสารมัธยันตร์ (intermediate) ประเภท metal-oxo



5. สรุปผลการวิจัย

ผลการวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่า สาร LDH (layered double hydroxide) เป็นสารตั้งต้น (precursor) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวสูง เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน ผลการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ชนิดของโลหะ ปริมาณของโลหะแทนซิชันในตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของสารออกไซด์ อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา โลหะออกไซด์ที่มีองค์ประกอบเป็น Ni มีประสิทธิภาพดีกว่า Co ปัจจัยที่มีผลต่อ selectivity ต่อแอซิโทฟีโนน ได้แก่ ชนิดของโลหะ และเวลาในการทำปฏิกิริยา Ni ให้ selectivity สูงกว่า Co ขณะที่ Al ให้ selectivity สูงกว่า Cr

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ คือ มีความเสถียร ไม่เกิดการหลุดออกของโลหะ สามารถแยกออกได้ง่ายโดยการกรอง และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และที่สำคัญคือ ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย มีประสิทธิภาพ และ selectivity ต่อแอซีโทฟีโนลที่สูง

เอกสารอ้างอิง

1. Li, X. G.; Wang, J.; He, R., Selective oxidation of ethylbenzene catalyzed by fluorinated metalloporphyrins with molecular oxygen. *Chinese Chem. Lett.* 2007, 18, 1053.
2. Guo, C.; Peng, Q.; Liu, Q.; Jiang, G. Selective oxidation of ethylbenzene with air catalyzed by simple μ -oxo dimeric metalloporphyrins under mild conditions in the absence of additives. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 192 (1), 295.
3. Salavati-Niasari, M. Host (nanocavity of zeolite-Y)/guest $[\text{Cu}(\text{[R]}_2\text{-N}_2\text{X}_2)]^{2+}$ (R = H, CH₃; X = NH, O, S) nanocomposite materials: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of ethylbenzene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 284, 97.
4. Vetrivel, S.; Pandurangan, A. Side-chain oxidation of ethylbenzene with tert-butyl hydroperoxide over mesoporous Mn-MCM-41 molecular sieves. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 217, 165.
5. Clark, J. H.; Kybett, A. P.; London, P.; Macquarrie, D. J.; Martin, K. Catalytic oxidation of organic substrates using alumina supported chromium and manganese. *J. Chem. Soc.: Chem. Comm.* 1989, 1355.
6. Qi, J. ; Ma, H. ; Li, X. ; Zhou, Z. ; Choi, M. C. K. ; Chan, A. S. C.; Yang, Q. Synthesis and characterization of cobalt(III) complexes containing 2-pyridinecarboxamide ligands and their application in catalytic oxidation of ethylbenzene with dioxygen. *Chem. Commun.* 2003, 1294.
7. Singh, P. S.; Kosuge, K.; Ramaswamy, V.; Rao, B. S. Characterization of MeAPO-11s synthesized conventionally and in the presence of fluoride ions and their catalytic properties in the oxidation of ethylbenzene. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999, 177, 149.
8. Vetrivel, S.; Pandurangan, A. Supported metal oxide catalysts: their activity to vapor phase oxidation of ethylbenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 692.
9. Halma, M.; Castro, Dias de Freitas Kelly, A.; Taviot-Gueho, C.; Prévot, V.; Forano, C.; Wypych, F.; Nakagaki, S. Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides. *J. Catal.* 2008, 257, 233.
10. Barrault, J.; Derouault, A.; Courtois, G.; Maissant, J. M.; Dupin, J. C.; Guimon, C.; Martinez, H. and Dumitriu, E. On the catalytic properties of mixed oxides obtained from the Cu-Mg-Al LDH precursors in the process of hydrogenation of the cinnamaldehyde. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, 262, 43.

11. Crivello, M.; Perez, C.; Fernandez, J.; Eimer, G.; Herrero, E.; Casuscelli, S. and Rodriguez-Castellon, E. Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007, 317, 11.
12. Costantino, U.; Curini, M.; Montanari, F.; Nocchetti, M.; Rosati, O.. Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis I. Knoevenagel condensation promoted by $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 195, 245.
13. Bahranowski, K.; Dula, R.; Gasiór, M.; Labanowska, M.; Michalik, A.; Vartikian, L. A. and Serwicka, E. M. Oxidation of aromatic hydrocarbons with hydrogen peroxide over Zn,Cu,Al-layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 2001, 93, 93.
14. Choudhary, V. R.; Indurkar, J. R.; Narkhede, V. S.; Jha, R. MnO_4^- exchanged Mg-Al hydrotalcite: a stable and reusable/environmental-friendly catalyst for selective oxidation by oxygen of ethylbenzene to acetophenone and diphenyl-methane to benzophenone. *J. Catal.* 2004, 227, 257.
15. Jana, S. K.; Wu, P., Tatsumi, T. NiAl hydrotalcites as an efficient and environmentally friendly solid catalyst for solvent-free liquid-phase selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone with 1 atm of molecular oxygen. *J. Catal.* 2006, 240, 268.
16. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. Comparative study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the sol-gel method. *J. Solid State Chem.* 2002, 168, 156.
17. Casenave, S.; Martinez, H.; Guimon, C.; Auroux, A.; Hulea, V.; Cordoneanu, A.; Dumitriu, E. Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors. *Thermochim. Acta.* 2001, 379, 85.
18. George, K and Sugunan, S. Nickel substituted copper chromite spinels: preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene. *Catal. Commun.* 2008, 9, 2149.
19. Monteiro, B., Gago, S.; Balula, S.S.; Valente, A. A. Liquid-phase oxidation catalysed by copper(II) immobilised in a pillared layered double hydroxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009, 312, 23.