



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอิราซิคลไททาโนซิลิกาไลต์-1 สำหรับการ
กำจัดซัลเฟอร์ในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบ
Synthesis of hierarchical titanosilicalite-1 catalysts for
desulfurization in model oil

ชื่อนิสิต นางสาวจุฑารัตน์ จุชากะสิก เลขประจำตัว 5933014523
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอิธาซิลไททาโนซิลิกาไลต์-1 สำหรับการ
กำจัดซัลเฟอร์ในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบ

Synthesis of hierarchical titanosilicalite-1 catalysts for
desulfurization in model oil

โดย
นางสาวจุฑารัตน์ จุชากะสิก

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

โครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอิธาซิคัลไททานอซิลิกาไลต์-1 สำหรับการกำจัดซัลเฟอร์ในน้ำมัน
เชื้อเพลิงต้นแบบ

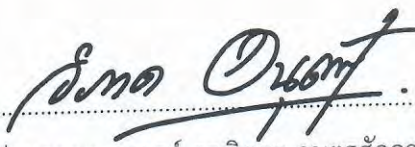
โดย นางสาวจุฑารัตน์ จูชากะสิก


ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ | ประธานกรรมการ |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นำพล อินสิน | กรรมการ |
| 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา)
อาจารย์ที่ปรึกษา


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่ เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2563

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอิธาซิคัลไททานโนซิลิกาไลต์-1 สำหรับการกำจัดซัลเฟอร์
ในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบ

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวจุฑารัตน์ จูชากะสิก เลขประจำตัว 5933014523

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้รายงานการสังเคราะห์วัสดุไมโครพอร์สไททานโนซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์สไททานโนซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานโนซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับดีซัลเฟอร์ไรเซชันของน้ำมันต้นแบบ วัสดุเหล่านี้ได้รับการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน และเทคนิคฟิฟวี่สรีเฟลกแทนซ์ยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่า ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สในวัสดุ TS-1 (0.12 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ถูกพบในสัดส่วนที่น้อยกว่าในวัสดุ MTS-1 (0.16 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) และวัสดุ Ag-MTS-1 (0.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) โดยมีสาเหตุหลักมาจากการใช้พอลิเมอร์ชนิดพอลิไดเอทิลีนไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (PDADMAC) เป็นแม่แบบรูพรุนชนิดเมโซพอร์สในการสังเคราะห์วัสดุ MTS-1 และ Ag-MTS-1 นอกจากนี้ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ยังบ่งชี้ว่า โครงสร้างหลักของวัสดุยังคงถูกรักษาไว้ได้ภายหลังการขยายรูพรุนของวัสดุด้วยพอลิเมอร์ PDADMAC จากนั้นวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยใช้สารละลายไดเบนโซไทโอฟินที่มีความเข้มข้นของซัลเฟอร์เท่ากับ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในโดเดคเคนเป็นน้ำมันต้นแบบ ทำการทดลองภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ สารละลายไดเบนโซไทโอฟินในโดเดคเคน 24 มิลลิตร เทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 38 ไมโครลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 0-5 ชั่วโมง และใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ 0.012 กรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอฟินเมื่อใช้วัสดุ TS-1 MTS-1 และ Ag-MTS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 61 ร้อยละ 84 และ ร้อยละ 86 ตามลำดับ โดยสาเหตุที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MTS-1 และ Ag-MTS-1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอฟินสูงกว่าน่าจะเป็นเพราะการมีปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สที่มากกว่านำไปสู่การถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น นอกจากนี้ ผลการทดลองยังบ่งชี้ว่า การเติมซิลเวอร์บนพื้นผิวของวัสดุ MTS-1 (Ag-MTS-1) มีบทบาทสำคัญในการเพิ่มขึ้นของอัตราการเปลี่ยนแปลงไดเบนโซไทโอฟินซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยการดูดซับที่ตรงระหว่างไดเบนโซไทโอฟินและซิลเวอร์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามทฤษฎีของ Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)

คำสำคัญ: ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน; ไดเบนโซไทโอฟิน; ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์; เมโซพอร์สไททานโนซิลิกาไลต์-1

Project Title Synthesis of hierarchical titanosilicalite-1 catalysts for desulfurization in model oil

Student Name Miss Jutharat Choochakasik Student ID 5933014523

Advisor Name Assistant Professor Wipark Anutrasakda, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

This work reports the synthesis of microporous titanosilicalite-1 (TS-1), mesoporous titanosilicalite-1 (MTS-1) and silver oxide/mesoporous titanosilicalite-1 (Ag-MTS-1) *via* hydrothermal method and their application as heterogeneous catalysts for desulfurization of model oil. The synthesized materials were characterized by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption and DR-UV-Vis techniques. The characterization results indicated that the volume of mesopores in TS-1 (0.12 cm³ g⁻¹) was less than that of MTS-1 (0.16 cm³ g⁻¹) and Ag-MTS-1 (0.15 cm³ g⁻¹) mainly due to the use of polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) as the mesopore template for the synthesis of MTS-1 and Ag-MTS-1. In addition, the highly ordered structure of the materials was preserved after the modification with PDADMAC. The synthesized materials were tested for their catalytic performance *via* the desulfurization reaction of dibenzothiophene in dodecane as the model oil under the conditions of 24 mL of 200 ppmS dibenzothiophene, 38 μL of *tert*-butyl hydroperoxide, 60 °C, 0-5 h, and 0.012 g of catalyst loading. The catalytic results show that, the conversion of dibenzothiophene over TS-1, MTS-1 and Ag-MTS-1 was 61%, 84%, and 86%, respectively. The use of MTS-1 and Ag-MTS-1 resulted in the higher conversion of dibenzothiophene probably because the presence of higher volumes of mesopores led to the improvement of mass transfer of reactants and products. In addition, the catalytic results also indicated that the presence of Ag species on the surface of MTS-1 (Ag-MTS-1) played an important role for the increased rate of dibenzothiophene conversion, which can be explained by good adsorption between dibenzothiophene and Ag species on the catalyst surface based on Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) theory.

Keywords: Oxidative desulfurization; Dibenzothiophene; Heterogeneous catalyst; Mesoporous titanosilicalite-1

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือเป็นอย่างดีจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิภาค อนุตรศักดิ์ดา ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำสิ่งต่าง ๆ ในการดำเนินการ ทดลองตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนช่วยแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ทำให้โครงการนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณอาจารย์ รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นำพล อินสิน ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบ และเสียสละเวลาในการตรวจสอบแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ในภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนางสาวชุตินา ตังกู นิสิตปริญญาโท รวมถึงนิสิตปริญญาเอก และปริญญาโทอื่น ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในการทดลอง และให้คำปรึกษาในการดำเนินการจัดทำเล่มรายงาน ตลอดจนเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยเรื่อยมา จนงานวิจัยนี้สำเร็จ

และขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัว ที่คอยเป็นกำลังใจ เป็นแรงผลักดันให้แก่ข้าพเจ้าได้ดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ.....	ฌ
บทที่ 1 บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	1
1.1 บทนำ	1
1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	1
1.1.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	2
1.1.1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์.....	2
1.1.1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์.....	2
1.1.2 วัสดุเม็รูพรุน	2
1.1.3 ซีโอไลต์.....	3
1.1.4 น้ำมันดีเซล	5
1.1.4.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลกับปัญหามลภาวะทางอากาศ.....	5
1.1.5 สารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง	6
1.1.6 กระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล.....	7
1.1.6.1 กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization, HDS)	7
1.1.6.2 กระบวนการกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization, ODS).....	7
1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	8
1.3 วัตถุประสงค์.....	9
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	9
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	10
2.1 สารเคมี	10
2.1.1 สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	10
2.1.2 สารเคมีสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟสของเหลว	10
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง	10
2.3 วิธีการทดลอง	11
2.3.1 การสังเคราะห์วัสดุไททาโนซิลิกาไลต์-1 (TS-1)	11
2.3.2 การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 (MTS-1)	11
2.3.3 การสังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)	12
2.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟสของเหลว	12
2.3.5 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟสของเหลว	12
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	13
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้	13
3.1.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)	13
3.1.2 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N ₂ adsorption-desorption)	14
3.1.3 เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy, SEM)	16
3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟสของเหลว	18
3.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟสของเหลว	20
3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเฟสของเหลวของไดเบนโซไทโอฟีน	21
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	24
บรรณานุกรม	26
ประวัติผู้วิจัย	29

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1. 1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [13]	3
ตารางที่ 3. 1 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)	15

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1. 1 กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวล-โบลซ์มันน์	1
รูปที่ 1. 2 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา	2
รูปที่ 1. 3 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	3
รูปที่ 1. 4 โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์	4
รูปที่ 1. 5 การแทนที่ซิลิคอนของไทเทเนียมในโครงสร้างไททานิลซิลิกาไลต์-1	4
รูปที่ 1. 6 ปฏิกิริยาแสดงกระบวนการกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน	7
รูปที่ 1. 7 ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันเพื่อเปลี่ยนสารประกอบไธเบนโซไทโอฟิน เป็นสารประกอบซัลโฟน	8
รูปที่ 3. 1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 5-90 องศา ของวัสดุไททานิลซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และ วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)	14
รูปที่ 3. 2 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุไททานิลซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)	15
รูปที่ 3. 3 การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุไททานิลซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)	16
รูปที่ 3. 4 ภาพจากการส่องกราดของวัสดุไททานิลซิลิกาไลต์-1 (TS-1)	16
รูปที่ 3. 5 ภาพจากการส่องกราดของวัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (MTS-1)	17
รูปที่ 3. 6 ภาพจากการส่องกราดของวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)	17
รูปที่ 3. 7 ดิฟฟิวสิวีเฟลกแทนซ์ยูวีวีสิเบิลสเปกตรัมของวัสดุไททานิลซิลิกาไลต์-1 (TS-1) และวัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (MTS-1)	18
รูปที่ 3. 8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไธเบนโซไทโอฟินผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดี ซัลเฟอร์ไรเซชันโดยใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	19
รูปที่ 3. 9 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของ ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน	21

สารบัญญภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3. 10 โครมาโทแกรมไดของเบนโซโทโอฟินมาตรฐาน (ก)	
โครมาโทแกรมของไดเบนโซโทโอฟินซัลโฟนมาตรฐาน (ข)	
โครมาโทแกรมของน้ำมันต้นแบบเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา (ค)	
และโครมาโทแกรมจากการชะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอะซีโตไนไตรล์ (ง).....	22
รูปที่ 3. 11 แบบเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดธิฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันของ	
ไดเบนโซโทโอฟินเมื่อใช้วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอซิลิกาไลต์-1	
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23

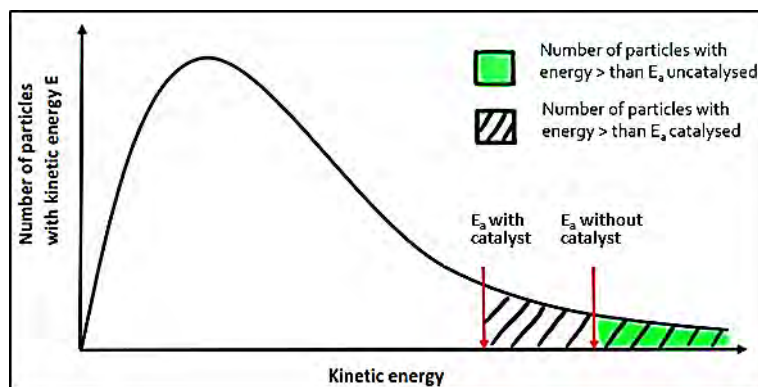
บทที่ 1

บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.1 บทนำ

1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

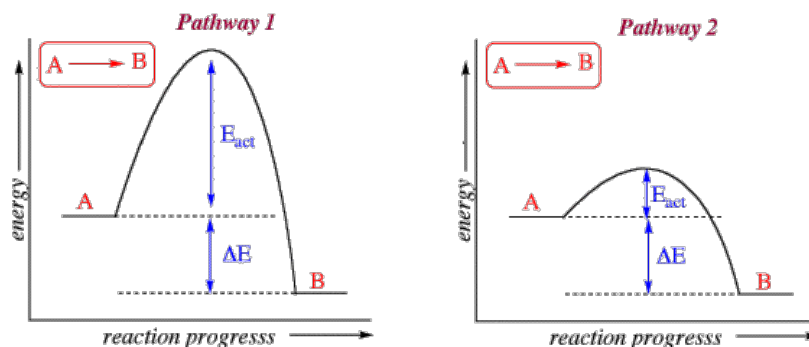
ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยา เพื่อลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปจะยังคงมีสมบัติและปริมาณเหมือนเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา [1] และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถอธิบายโดยใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ได้ดังรูปที่ 1.1 กล่าวคือเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์จะเลื่อนมาทางซ้าย ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.1 กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ [2]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ในเส้นทางเดิมลดลง แต่เป็นการเพิ่มวิถี (pathway) หรือเส้นทางเลือกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์เดิม ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น [3]

เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปดังแสดงในรูปที่ 1.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งพลังงานก่อกัมมันต์จะลดลงทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไปข้างหน้าและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นย้อนกลับ [4]



รูปที่ 1. 2 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [5]

1.1.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

1.1.1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มักพบได้บ่อยในวัฏภาคของเหลวหรือแก๊ส [6] ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี เนื่องจากโมเลกุลทั้งหมดของตัวทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อจำกัดเรื่องการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

1.1.1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว เช่น สารประกอบโลหะอัลคาไลเอิร์ท [7] ซีโอไลต์ [8] โดยวัสดุรองรับที่นิยมนำมาใช้ในตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ วัสดุเมโซพอร์ซซิลิกา โดยปกติปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักมีการดัดแปรพื้นผิวของวัสดุรองรับด้วยสารประกอบโลหะ กรดและเบส [9-11] เพื่อเป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นเฉพาะบนพื้นผิว แต่ก็สามารถดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวสูง รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ [12]

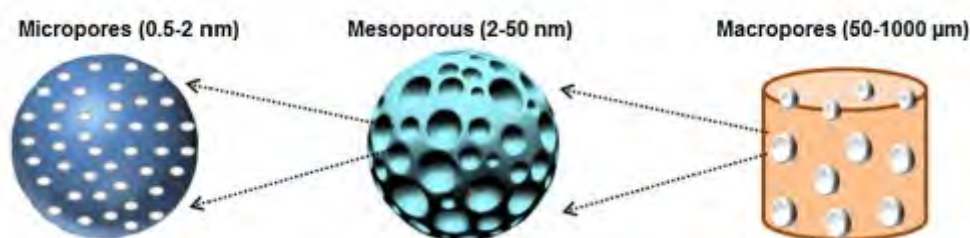
1.1.2 วัสดุเมโซพอร์

วัสดุเมโซพอร์ (porous materials) เป็นวัสดุที่ในปัจจุบันมีการนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ หรือเซ็นเซอร์ โดยสามารถแบ่งประเภทวัสดุเมโซพอร์ตามขนาดของรูพรุนตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and

Applied Chemistry) หรือที่มีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC ได้เป็น 3 ประเภท ดังตารางที่ 1.1 และรูปที่ 1.3 คือ ไมโครพอร์ส เมโซพอร์ส และมาโครพอร์ส

ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [13]

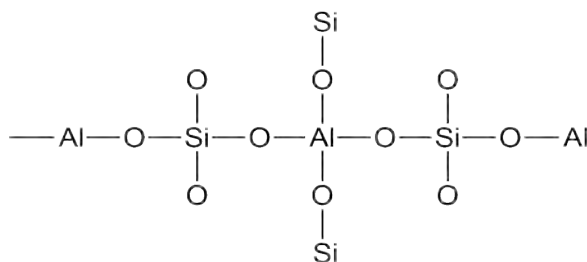
ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน
ไมโครพอร์ส	< 2 นาโนเมตร
เมโซพอร์ส	2 – 50 นาโนเมตร
มาโครพอร์ส	> 50 นาโนเมตร



รูปที่ 1.3 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [14]

1.1.3 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) ซึ่งหน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมหนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิคอนหรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ดังรูปที่ 1.4 ซึ่งโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้านี้จะใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นเป็นผลึกแข็ง โดยมีช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ 0.2 - 1 นาโนเมตร ดังนั้นซีโอไลต์จึงจัดเป็นวัสดุมีรูพรุนประเภทไมโครพอร์ส ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่สามารถนำไปใช้งานได้อย่างแพร่หลาย แต่มีข้อจำกัดในการคัดแยกโมเลกุลที่มีขนาดเล็กเท่านั้น เพื่อที่จะสามารถนำวัสดุไปใช้กับงานที่หลากหลายมากขึ้น การพัฒนาวัสดุเมโซพอร์สจึงกำลังได้รับความนิยมนมากขึ้น

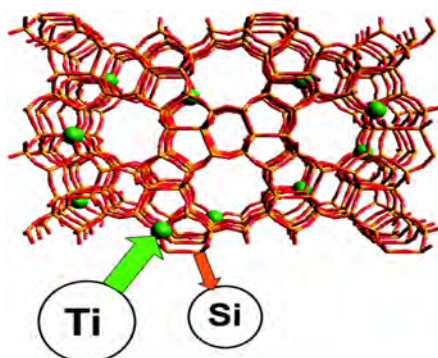


รูปที่ 1. 4 โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์

จากการที่มีโครงสร้างเฉพาะตัว ซีโอไลต์จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน ซึ่งแต่เดิมนักจะถูกนำมาใช้เป็น molecular sieve ปัจจุบันพบว่า ซีโอไลต์มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย โดยเฉพาะซีโอไลต์ประเภทที่มีการแทนที่ตำแหน่งของอะตอมซิลิคอนด้วยอะลูมิเนียมหรือธาตุอื่น ๆ ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด จากขนาดของโพรงและช่องว่างต่าง ๆ ที่มีอยู่ ส่งผลให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในโพรงของซีโอไลต์มี selectivity สูง จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์มีความจำเพาะสูง

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 กลุ่ม ซึ่งความแตกต่างของโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก, ความหนาแน่น, ขนาดของโพรง, ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป [15]

ซีโอไลต์ประเภทหนึ่งที่น่าสนใจคือ ไททานอซิลิกาไลต์-1 ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกในปี 1983 โดย Taramasso และคณะ [16] โดยไททานอซิลิกาไลต์-1 เป็นซีโอไลต์ที่มีวง 10 เหลี่ยม รูปร่างเป็นแบบ MFI สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นอันตรายกับสิ่งแวดล้อมในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลเคนและแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของอะโรเมติก และปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ [17-19] อย่างไรก็ตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของไททานอซิลิกาไลต์-1 ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับอะตอมของไทเทเนียมในโครงสร้าง จากรูปที่ 1.5 ไทเทเนียมไอออนอยู่ในโครงสร้างของไททานอซิลิกาไลต์-1 ในลักษณะ tetrahedral cooperation โดยปกติจำนวนไอออนของไทเทเนียมที่แทนที่ในโครงสร้างของไททานอซิลิกาไลต์-1 จะส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แต่โดยทั่วไปปริมาณของไทเทเนียมจะมีอยู่ในโครงสร้างของไททานอซิลิกาไลต์-1 ได้ไม่เกินร้อยละ 2.5 เนื่องจากขนาดของไทเทเนียมไอออนที่ใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดของซิลิคอนไอออน [20]



รูปที่ 1. 5 การแทนที่ซิลิคอนด้วยไทเทเนียมในโครงสร้างไททานอซิลิกาไลต์-1

1.1.4 น้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีช่วงการกลั่นอยู่ที่ 180-370 องศาเซลเซียส ซึ่งมีองค์ประกอบของแนฟทา พาราฟินและอะโรมาติกผสมกันในอัตราส่วนที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต เหมาะสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลที่เป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูง (high compression) และสามารถจุดระเบิดได้เอง (self ignition engine) โดยน้ำมันดีเซลมีช่วงจุดเดือดระหว่าง 150 – 400 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าน้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบหลากหลายชนิด

1.1.4.1 สมบัติของน้ำมันดีเซลกับปัญหามลภาวะทางอากาศ

การใช้น้ำมันดีเซลเป็นสาเหตุหลักอย่างหนึ่งที่ทำให้เกิดปัญหามลพิษทางอากาศ ซึ่งไอเสียที่ปล่อยออกจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็นสารประกอบที่มีพิษ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน ฝุ่นละอองซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งล้วนแต่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม รวมถึงเป็นอันตรายต่อสุขภาพ จึงจำเป็นต้องมีข้อกำหนดในการปรับปรุงคุณภาพของเครื่องยนต์และน้ำมันดีเซล เช่น การลดปริมาณสารอะโรมาติกจะช่วยลดปริมาณควันดำที่เกิดขึ้น การลดปริมาณกำมะถันจะช่วยลดปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์และปริมาณเขม่า โดยคุณสมบัติของน้ำมันดีเซล จำแนกได้เป็น

- ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) เป็นการวัดน้ำหนักของน้ำมันดีเซล ถ้ามีน้ำมันที่มีน้ำหนักมากจะส่งผลให้ค่าความร้อนต่อน้ำหนักและค่าซีเทนลดลง ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์มีคราบเขม่าของคาร์บอนสะสมอยู่มาก

- ค่าความหนืด (viscosity) คือแรงต้านทานการไหลของน้ำมัน โดยมากน้ำมันใสจะไหลง่าย และน้ำมันข้นจะไหลยาก โดยมากน้ำมันจะต้องมีความหนืดที่เหมาะสมสำหรับใช้กับระบบฉีดน้ำมัน (injection system) เพื่อให้ น้ำมันที่ฉีดเป็นฝอยละเอียด แต่ถ้าใสเกินไปจะมีความหล่อลื่นไม่พอ ลูกปั๊มหัวฉีดอาจติดตายหรือเกิดความสึกหรอ อาจเป็นสาเหตุของการรั่วได้ ค่าความหนืดวัดเป็นความหนืดไคเนมาติก (kinematic viscosity)

- จุดไหลเท (pour point) เป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันจะไม่ไหล ซึ่งจุดไหลเทของน้ำมันมีผลกระทบอย่างมากกับภาคเหนือในช่วงฤดูหนาวซึ่งอุณหภูมิลดลงต่ำมาก เป็นสาเหตุให้น้ำมันก่อตัวเป็นเกล็ดขี้ผึ้งติดที่กรองน้ำมันดีเซล ขัดขวางการไหลของน้ำมันที่ป้อนไปยังปั๊มหัวฉีด ส่งผลให้สตาร์ทเครื่องยนต์ไม่ติด หากสตาร์ทเครื่องยนต์ไม่ติดอยู่นาน ปั๊มหัวฉีดอาจติดตายได้

- ปริมาณกำมะถัน (sulfur content) กำมะถันในน้ำมันเมื่อเผาไหม้กับอากาศจะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) ซึ่งกลายเป็นไอเสียปล่อยออกสู่บรรยากาศ มีส่วนทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเมื่อสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะเกิดปฏิกิริยากลายเป็นกรดกำมะถัน ทำให้เกิดการสึกหรอของชิ้นส่วนเครื่องยนต์รวมถึงเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

- การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (copper strip corrosion) เป็นการทดสอบเพื่อหาค่าการกัดกร่อนที่เกิดจากสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน โดยดูจากการกัดกร่อนของน้ำมันกับแผ่นทองแดง ซึ่งค่า

ดังกล่าวมีความสำคัญในการป้องกันการกัดกร่อนของน้ำมันถังเก็บ ท่อส่งน้ำมันและเครื่องยนต์ที่ใช้้ำมันดังกล่าว

- จุดวาบไฟ (flash point) เป็นอุณหภูมิต่ำที่สุดที่น้ำมันดีเซลสามารถลุกติดไฟได้ หากสัมผัสกับประกายไฟ ซึ่งจุดวาบไฟ มีประโยชน์ในแง่ของความปลอดภัยในการจัดเก็บน้ำมัน

ประเทศไทยได้ออกข้อกำหนดในการควบคุมมาตรฐานของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วอย่างต่อเนื่อง เพื่อลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลแล้วปล่อยไอเสียออกสู่บรรยากาศ รวมถึงปรับปรุงประสิทธิภาพในการเผาไหม้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น กระทรวงพาณิชย์ได้ปรับปรุงข้อกำหนดเกี่ยวกับการลดปริมาณกำมะถันเพื่อการควบคุมคุณภาพอย่างต่อเนื่องดังต่อไปนี้

1 กันยายน 2536	-	กำหนดกำมะถันไม่สูงกว่า 0.5% wt มีผลบังคับใช้ทั่วประเทศ
1 มกราคม 2539	-	ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.5% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.25% wt
1 มกราคม 2542	-	ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.25% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.05% wt
1 มกราคม 2543	-	ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.05% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.035% wt
1 มกราคม 2555	-	ลดกำมะถันจากไม่สูงกว่า 0.035% wt เป็นไม่สูงกว่า 0.005% wt

การออกข้อกำหนดปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดังกล่าวส่งผลให้โรงกลั่นน้ำมันต้องลงทุนจำนวนมากในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเพื่อกำจัดกำมะถันในน้ำมัน [21]

1.1.5 สารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง

ในกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบของโรงกลั่นน้ำมัน มักพบสารประกอบจำพวกกำมะถัน ไนโตรเจน ออกซิเจน และโลหะปนเปื้อน แม้สารประกอบดังกล่าวมีปริมาณไม่มากแต่ส่งผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้อย่างมาก

ปริมาณกำมะถันในน้ำมันที่สูงเกินไปเป็นสิ่งไม่พึงปรารถนา ซึ่งโครงสร้างของกำมะถันในน้ำมันมีความแตกต่างกัน การกัดกร่อนที่เกิดจากสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเกิดขึ้นด้วยกัน 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรกเป็นการกัดกร่อนที่เกิดภายหลังการเผาไหม้ โดยสารประกอบกำมะถันเมื่อถูกเผาไหม้จะกลายเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อแก๊สดังกล่าวสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะกลายเป็นกรดกำมะถัน ซึ่งกัดกร่อนชิ้นส่วนเครื่องยนต์รวมถึงเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม การกัดกร่อนลักษณะที่สองเป็นการกัดกร่อนชิ้นส่วนหัวฉีดเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง ซึ่งปริมาณกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันดิบจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบและกระบวนการกลั่นในโรงกลั่นน้ำมัน สารประกอบกำมะถันที่มีสมบัติกัดกร่อนอยู่ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น ไทโอฟิน (thiophene) เมอร์แคปแทน (mercaptans) ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ R-S-H (R แทนหมู่อัลคิล) เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน และ เอทิลเมอร์แคปแทน ซึ่งมีกลิ่นเหม็นและมีพิษรุนแรง [21,22]

ดังนั้นจำเป็นต้องอย่างยิ่งที่ต้องกำจัดกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้ เนื่องจากกำมะถันทุกประเภทเมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อปล่อยสู่บรรยากาศจะสร้างมลพิษให้แก่สิ่งแวดล้อม และเมื่อสารกำมะถันสัมผัสกับน้ำหรือไอน้ำจะเกิดเป็นกรดซัลเฟอร์ริคและกรดซัลเฟอร์ริกหรือเรียกว่า ฝนกรด ซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนทำลายสิ่งมีชีวิตในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้สารประกอบกำมะถันจะทำให้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตของโรงกลั่นน้ำมันเสื่อมคุณภาพ ทำให้ประสิทธิภาพในการกลั่นน้ำมันลดลง

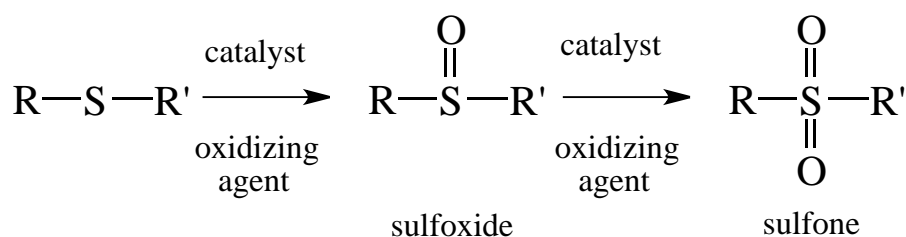
1.1.6 กระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซล

1.1.6.1 กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization, HDS)

กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization, HDS) ถูกค้นพบในช่วงศตวรรษที่ 1930 โดยเป็นกระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยใช้อุณหภูมิสูงและความดันสูงภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน กำมะถันจะถูกกำจัดออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันนั้นมีประสิทธิภาพสูง แต่มีข้อจำกัดในการกำจัดสารประกอบกำมะถันบางชนิด เช่น เบนโซไทโอเฟน (benzothiophenes, BT) และ ไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophenes, DBT) โดยเฉพาะไดเบนโซไทโอเฟนที่มีการเพิ่มของอนุพันธ์เมทิลที่ตำแหน่งที่ 4 และ 6 ซึ่งถ้าหากจะกำจัดสารกลุ่มนี้ด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันจะต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงมากกว่าเดิม [23] ประกอบกับข้อกำหนดในการควบคุมปริมาณกำมะถันในน้ำมันที่เข้มงวดมากขึ้น จึงมีงานวิจัยที่มุ่งพัฒนากระบวนการกำจัดกำมะถันในรูปแบบต่าง ๆ เพิ่มมากขึ้นโดยหนึ่งในกระบวนการที่ได้รับความสนใจคือกระบวนการกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

1.1.6.2 กระบวนการกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization, ODS)

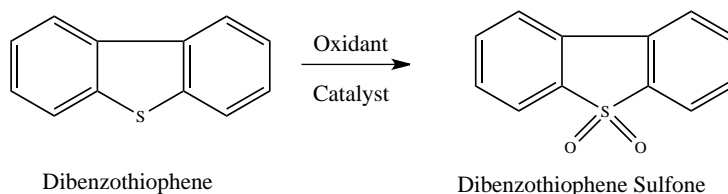
กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันมีข้อดีกว่ากระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน คือสามารถกำจัดกำมะถันที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ เช่น ไดเบนโซไทโอเฟนได้ง่ายกว่าผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิและความดันต่ำ โดยกระบวนการนี้จะเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันให้อยู่ในรูปซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) หรือซัลฟอน (sulfone) โดยใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนต์และมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 1.6 ซึ่งสารผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีขั้วสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นทำให้สามารถกำจัดออกจากน้ำมันได้ง่ายผ่านการสกัดหรือใช้ตัวดูดซับ ดังนั้นกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน จึงไม่จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนที่มีราคาแพง ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน



รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาแสดงกระบวนการกำจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบ มีทั้งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากและปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดี แต่มีข้อเสียคือ มีกระบวนการยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ทำให้เกิดการกัดกร่อนในระบบ อีกทั้งไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์สำหรับใช้ในปฏิกิริยานี้มากขึ้น ซึ่งสามารถทนต่ออุณหภูมิและสารเคมีได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถแยกกลับมาใช้ใหม่ได้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา การลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันดีฟัลซัลเฟอร์ไรเซชันแสดงดังสมการในรูปที่ 1.7 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสารประกอบไดเบนโซไทโอฟีนเป็นสารประกอบซัลโฟน



รูปที่ 1. 7 ปฏิกิริยาออกซิเดชันดีฟัลซัลเฟอร์ไรเซชันเพื่อเปลี่ยนสารประกอบไดเบนโซไทโอฟีนเป็นสารประกอบซัลโฟน [24]

จากสมการข้างต้น สารประกอบไดเบนโซไทโอฟีนจะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบซัลโฟนภายใต้สภาวะที่มีตัวออกซิไดส์และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารประกอบซัลโฟนนี้นี้สามารถถูกกำจัดผ่านการดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้หากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไททานิลลิคาลด์-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยมีรูพรุนเป็นแบบไมโครพอร์ส (ขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร) แต่เนื่องจากสารตั้งต้นไดเบนโซไทโอฟีนมีโครงสร้างขนาดใหญ่ ทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้ไททานิลลิคาลด์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่มีการศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของไททานิลลิคาลด์-1 ด้วยการขยายขนาดของรูพรุน ให้มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์สเพิ่มขึ้น โดยไททานิลลิคาลด์-1 ที่มีรูพรุนทั้งขนาดเมโซพอร์ส (ขนาดรูพรุน 2-50 นาโนเมตร) และไมโครพอร์สจะเรียกว่า ฮีราซิคัลไททานิลลิคาลด์-1 ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

Silvestre-Albero และคณะ [25] ทำการทดลองเพื่อขยายขนาดรูพรุนของไททานิลลิคาลด์-1 โดยทำปฏิกิริยาระหว่างไททานิลลิคาลด์-1 กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามด้วยกรดไฮโดรคลอริก ส่งผลให้โครงสร้างบางส่วนของไททานิลลิคาลด์-1 ถูกทำลายและหลุดออกจากโครงสร้าง ผลที่เกิดขึ้นคือวัสดุที่ได้มีขนาดรูพรุนที่ขยายขึ้นอยู่ในช่วงขนาดเมโซพอร์ส โดยเมื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิลลิคาลด์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้นที่มีโครงสร้างเกาะ เกาะ ได้แก่ 1-tert-butyl-1-cyclohexene พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิลลิคาลด์-1 ที่มีรูพรุนขนาดเมโซพอร์สมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิลลิคาลด์-1 ดั้งเดิม

Wang และคณะ [26] สังเคราะห์ไททานิลลิคาลด์-1 ที่รูพรุนแบบ microspheres ด้วยวิธีการสังเคราะห์ภายในภาชนะเดียว โดยใช้ pluronic triblock copolymer เป็นแม่พิมพ์ พบว่า ไททานิลลิคาลด์-

1 ที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบ microspheres และสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟิรีดินและปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1-เฮกซีน และไซโคลเฮกเซน

Sengupta และคณะ [27] ทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิรีดีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของไดเบนโซโทโอฟิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิลคาไลต์-1 ที่มีขนาดรูพรุนต่างกัน ได้แก่ ไททานิลคาไลต์-1 ที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ส, เบต้าไททานิลคาไลต์-1 และไททานิลคาไลต์-1 ปกติที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ส พบว่า ไททานิลคาไลต์-1 รูพรุนแบบเมโซพอร์สมีประสิทธิภาพสูงที่สุด

Yu และคณะ [24] สังเคราะห์ไททานิลคาไลต์-1 ที่รูพรุนแบบเมโซพอร์ส โดยใช้พอลิเมอร์ชนิด polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) เป็นแม่พิมพ์ พบว่าขนาดรูพรุนขึ้นกับปริมาณ PDADMAC ที่ใช้ ซึ่งไททานิลคาไลต์-1 ที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ส สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้นที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่

Wang และคณะ [28] สังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิลคาไลต์-1 และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิรีดีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของน้ำมันเบนซิน พบว่าปริมาณกำมะถันในน้ำมันเบนซินลดลง

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไมโครพอร์สไททานิลคาไลต์-1 เมโซพอร์สไททานิลคาไลต์-1 และซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานิลคาไลต์-1
2. เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิรีดีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบ

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ไททานิลคาไลต์-1 ให้มีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นเพื่อให้อยู่ในช่วงเมโซพอร์ส (2-50 นาโนเมตร) และได้เติมซิลเวอร์ออกไซด์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาไททานิลคาไลต์-1 เพื่อศึกษาความสามารถในการใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ในการกำจัดกำมะถันในรูปไดเบนโซโทโอฟินในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิรีดีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างหลักเป็นไททานิลคาไลต์-1 โดยมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงต้นแบบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิรีดีนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

2.1.1 สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Hydrochloric acid, HCl
2. Isopropanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
3. Polydiallyldimethylammonium chloride, PDADMAC
4. Silver nitrate, AgNO_3
5. Tetraethyl orthosilicate, TEOS
6. Tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH
7. Titanium (IV) tetrabutoxide monomer, TBOT

2.1.2 สารเคมีสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันดีฟีลด์ซัลเฟอร์โรเซชัน

1. Dodecane, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
2. Dibenzothiophene, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$
3. *Tert*-butyl hydroperoxide, TBHP
4. 4,6-Dimethyldibenzothiophene, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$
5. Toluene

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. ตู้อบ Memmert
2. เตาเผา Muffle furnace Carbolite
3. เครื่องเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (XRD)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
5. เครื่อง multiport N_2 adsorptometer
6. เครื่อง diffuse reflectance UV-vis spectrophotometer (DR-UV)
7. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)
8. อุปกรณ์และเครื่องแก้วทั่วไปที่ใช้ในการทดลอง

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์วัสดุไททานอกซีลิกาไลต์-1 (TS-1)

วัสดุไททานอกซีลิกาไลต์-1 (TS-1) ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยชั่งน้ำปราศจากไอออน 20.65 กรัมในขวดพลาสติก เติมนเตรอะพรอพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TPAOH) 10.61 กรัม แล้วเติมนเตรอะเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) 6.25 กรัม กวนสารละลายเป็นเวลา 45 นาที จากนั้นแยกชั่งไทเทเนียมเตตระบิวทอกไซด์ (TBOT) 0.255 กรัมในขวดบรรจุสารขนาดเล็ก แล้วเติมไอโซโพรพานอล 1.803 กรัม กวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที หยดสารละลายจากขวดบรรจุสารขนาดเล็กลงสารละลายในขวดพลาสติกที่ลดหยดจนหมด กวนเป็นเวลา 18 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกวนและให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปใส่ถ้วยเพฟลอน และใส่ autoclave อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

จากนั้นนำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นทำ acid treatment โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยมีสัดส่วน TS-1 : HCl 1 M เป็น 1 กรัม : 50 กรัม เป็นเวลา 18 ชั่วโมง เพื่อกำจัด extra-framework ไนโตรเจนโครงสร้างรวมถึงไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่ต้องการบนผิวของวัสดุ

จากนั้นเผาของแข็งที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้วัสดุไททานอกซีลิกาไลต์-1 (TS-1) ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว โดยจะเรียกวัดนี้ว่า TS-1

2.3.2 การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์สไททานอกซีลิกาไลต์-1 (MTS-1)

วัสดุไทเทเนียมวัสดุเมโซพอร์สไททานอกซีลิกาไลต์-1 (MTS-1) ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยชั่งน้ำปราศจากไอออน 20.65 กรัมในขวดพลาสติก เติมนเตรอะพรอพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TPAOH) 10.61 กรัม แล้วเติมนเตรอะเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) 6.25 กรัม กวนสารละลายเป็นเวลา 45 นาที จากนั้นแยกชั่งไทเทเนียมเตตระบิวทอกไซด์ (TBOT) 0.255 กรัมในขวดบรรจุสารขนาดเล็ก แล้วเติมไอโซโพรพานอล 1.803 กรัม กวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที หยดสารละลายจากขวดบรรจุสารขนาดเล็กลงสารละลายในขวดพลาสติกที่ลดหยดจนหมด กวนเป็นเวลา 18 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกวนและให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงเติม PDADMAC และกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปใส่ถ้วยเพฟลอน และใส่ autoclave อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

จากนั้นนำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นทำ acid treatment โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยมีสัดส่วน TS-1 : HCl 1 M เป็น 1 กรัม : 50 กรัม เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นเผาของแข็งที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้วัสดุเมโซพอร์สไททานอกซีลิกาไลต์-1 ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว โดยจะเรียกวัดนี้ว่า MTS-1

2.3.3 การสังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)

วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1) ถูกสังเคราะห์โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา MTS-1 จากข้อ 2.3.2 มา 1 กรัม จากนั้นหยดสารละลายซิลเวอร์ในเตรทเข้มข้น 0.01 โมลาร์ 0.1 มิลลิลิตร จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 5 นาที ทำซ้ำจนครบ 0.8 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเพื่อกำจัดน้ำ แล้วจึงเผาของแข็งที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวอมเทา โดยจะเรียกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่า Ag-MTS-1

2.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันดีดีลเพอร์ไรเซชัน

ชั่ง TS-1 ที่ผ่านการอบเพื่อกำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 0.012 กรัมใส่ขวดก้นกลม เติมสารละลายไดเบนโซไทโอพีนในไดเตคเคนที่มีความเข้มข้นของซัลเฟอร์เท่ากับ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ใส่ magnetic bar ปิดขวดก้นกลม จากนั้นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงเติม TBHP 38 ไมโครลิตรขณะกวนและให้ความร้อน จากนั้นเก็บผลิตภัณฑ์ที่เวลา 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 และ 300 นาทีเพื่อติดตามปริมาณไดเบนโซไทโอพีนที่ลดลงและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

ทำการทดลองเดียวกัน โดยเปลี่ยนจากตัวเร่งปฏิกิริยาไททานอกซิลิกาไลต์-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 และตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 และไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

2.3.5 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันดีดีลเพอร์ไรเซชัน

สังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 เช่นเดียวกับหัวข้อที่ 2.3.3 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นสารละลายซิลเวอร์ในเตรทเป็นเข้มข้น 0.02 โมลาร์ จากนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 2.3.4

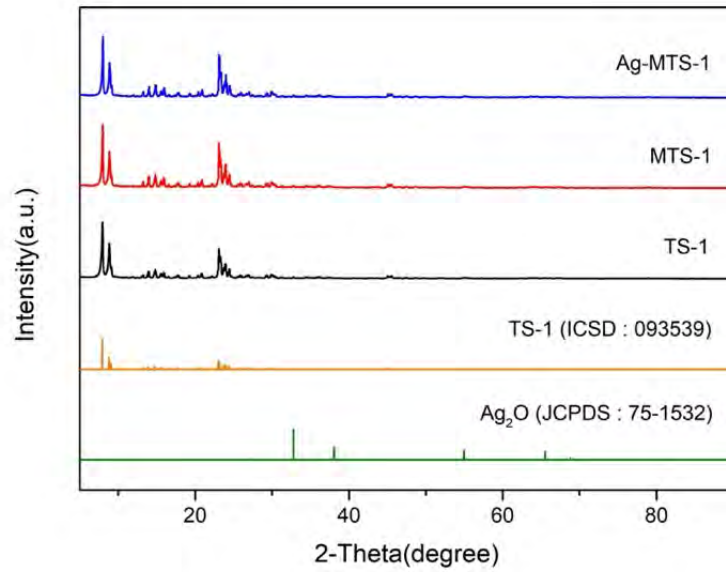
บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

3.1.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

วัสดุไททานิลออกไซด์-1 ทั้ง 3 ประเภท (วัสดุไททานิลออกไซด์-1 วัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลออกไซด์-1 และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลออกไซด์-1) ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยเมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ $5 - 90$ องศา ซึ่งแสดงดังรูป 3.1 นั้น พบว่าวัสดุไททานิลออกไซด์-1 ให้ดิฟแฟรกชันพีคหลัก 5 ตำแหน่ง คือ ที่มุม $8.0, 8.8, 23.2, 23.8$ และ 24.3 องศา ซึ่งตรงกับฐานข้อมูลอ้างอิงของโครงสร้างซีโอไลต์ประเภท MFI [24] ผลจากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของวัสดุไททานิลออกไซด์-1 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนรูปร่างจากมอนอคลินิกของซิลิกาไปเป็นออร์โธโรอมบิกของไททานิลออกไซด์-1 [29] จากนั้นเมื่อทำการขยายรูพรุนของวัสดุด้วยพอลิเมอร์ชนิดพอลิไดเอทิลีนไดเมททิวแอมโมเนียมคลอไรด์ (PDADMAC) ได้เป็นวัสดุเมโซพอร์รัสไททานิลออกไซด์-1 และตรึงผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์เป็นวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลออกไซด์-1 นั้น พบว่าเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นยังคงคล้ายเดิมและไม่พบการเลื่อนตำแหน่งของพีค แสดงให้เห็นว่าการขยายรูพรุนและการตรึงผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของวัสดุไททานิลออกไซด์-1 ถูกทำลาย ซึ่งจากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานิลออกไซด์-1 ไม่พบพีคของซิลเวอร์ออกไซด์อาจเนื่องมาจากปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่ใช้ตรึงบนผิววัสดุมีปริมาณเพียงเล็กน้อย คิดเป็นร้อยละ 0.06 โดยมวลจากสารตั้งต้นที่ใช้เริ่มต้น



รูปที่ 3. 1 เอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 5-90 องศาของวัสดุไททานิลซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์ัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์ัสไททานิลซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)

3.1.2 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption)

ลักษณะพื้นผิวของรูพรุนในวัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพันธ์กับปริมาตรหรือน้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) ของวัสดุนั้น ๆ แล้วแสดงผลออกมาในรูปของไอโซเทอร์ม โดยการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) อาศัยทฤษฎีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ขณะที่ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) สามารถคำนวณด้วยวิธีของ Barret-Joyner-Halender (BJH) และใช้สมการ t-plot ในการคำนวณพื้นที่ผิวภายนอกและพื้นที่ผิวภายในของวัสดุ ซึ่งผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจนเมื่อใช้วัสดุไททานิลิกไซด์-1 วัสดุเมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 แสดงดังตารางที่ 3.1

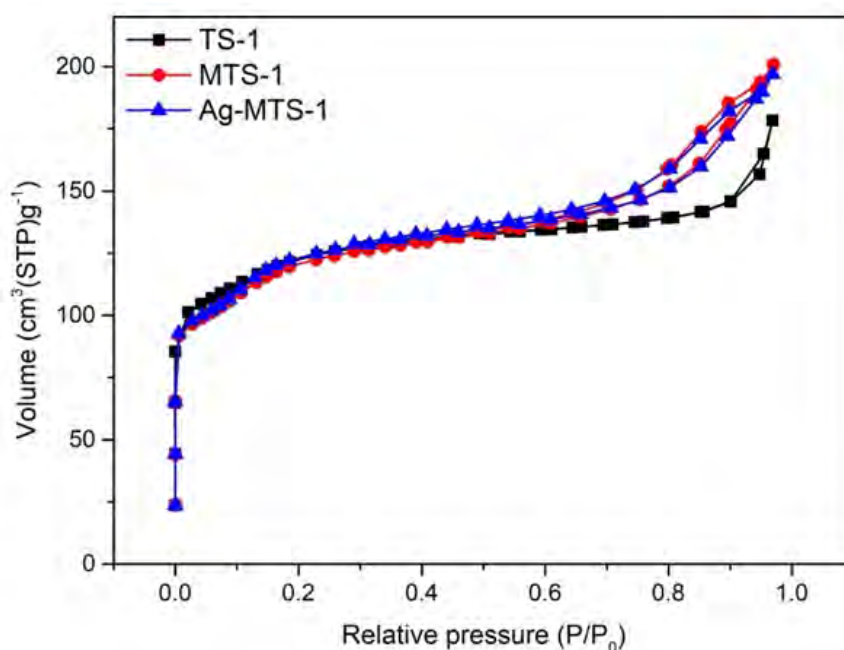
จากผลการทดลองพบว่า วัสดุไททานิลิกไซด์-1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 443 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายใน 410 ตารางเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวภายนอก 33 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครพอร์สเท่ากับ 0.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งหลังจากขยายรูพรุนเป็นวัสดุเมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครพอร์สมีค่าลดลงและปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สมีค่าเพิ่มขึ้น กล่าวคือ วัสดุไททานิลิกไซด์-1 ที่ถูกขยายรูพรุนด้วย PDADMAC มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 443 เป็น 434 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครพอร์สลดลงจาก 0.20 เป็น 0.14 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สเพิ่มขึ้นจาก 0.12 เป็น 0.16 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งการที่ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สเพิ่มขึ้นนี้ แสดงให้เห็นว่า PDADMAC ที่เป็นมาโครโมเลกุลมีผลต่อการขยายโครงสร้างของซีโอไลต์ โดย PDADMAC เข้าไปอยู่ในโครงสร้างขณะเกิดการตกผลึกของวัสดุไททานิลิกไซด์-1 และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงจึงเกิดรูพรุนขนาดเมโซพอร์ส [24] ซึ่งวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 มีปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครพอร์สและปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สที่ใกล้เคียงกับวัสดุเมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 แสดงให้เห็นว่าการตรึงผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์ยังคงรักษาความเป็นวัสดุประเภทเมโซพอร์สไว้ได้ แต่วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 426 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งค่าที่ลดลงนี้เป็นการบ่งชี้ให้เห็นว่าอนุภาคซิลเวอร์ออกไซด์ถูกตรึงลงบนพื้นผิวของเมโซพอร์สไททานิลิกไซด์-1 ได้สำเร็จ

ตารางที่ 3.1 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)

วัสดุที่สังเคราะห์	พื้นที่ผิว จำเพาะ [m ² g ⁻¹] ^a	พื้นที่ผิว ภายนอก [m ² g ⁻¹] ^b	พื้นที่ผิว ภายใน [m ² g ⁻¹] ^b	ปริมาตรรูพรุนชนิด ไมโครพอร์ส [cm ³ g ⁻¹] ^c	ปริมาตรรูพรุน ชนิดเมโซพอร์ส [cm ³ g ⁻¹] ^d
TS-1	443	410	33	0.20	0.12
MTS-1	434	387	47	0.14	0.16
Ag-MTS-1	426	379	47	0.14	0.15

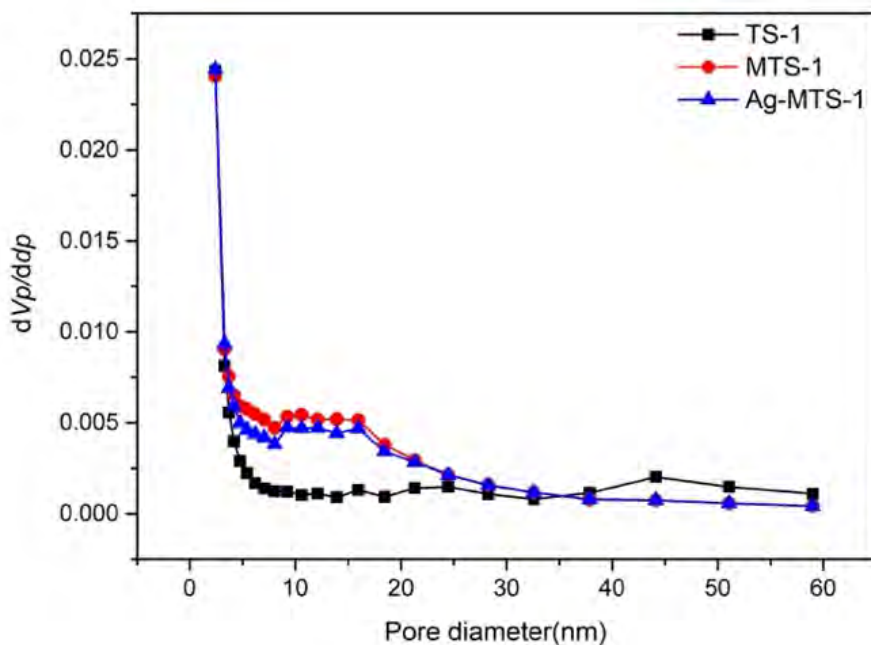
a : ได้จากการคำนวณแบบ BET, b : ได้จากการคำนวณแบบ t-plot, c : ได้จากการคำนวณแบบ MP และ d : ได้จากการคำนวณแบบ BJH

เมื่อพิจารณาไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุสังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.2 พบว่า ไอโซเทอร์มของวัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 จัดเป็นประเภทที่ 1 (วัสดุในกลุ่มไมโครพอร์ส) ตามหมวดหมู่ของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (IUPAC) ส่วนวัสดุเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 จัดเป็นประเภทที่ 4 (วัสดุในกลุ่มเมโซพอร์ส) [24] นอกจากนี้ยังพบว่า หลังจากการตรึงพื้นผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์นั้น วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 ยังคงรักษาความเป็นวัสดุประเภทเมโซพอร์สไว้ได้ แสดงว่าซิลเวอร์ออกไซด์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของวัสดุถูกทำลายซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันดังกล่าวข้างต้น



รูปที่ 3.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์

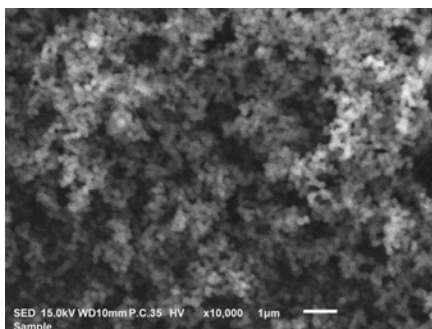
เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของรูพรุน ด้วย BJH plot ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและจำนวนของของวัสดุสังเคราะห์ที่ได้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.3 พบว่าวัสดุเมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 มีการกระจายของรูพรุนที่แสดงถึงการมีปริมาณเมโซพอร์สส่วนใหญ่อยู่ในช่วงขนาด 3-25 นาโนเมตร ในขณะที่วัสดุไททาโนซิลิกาไลต์-1 มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นแบบไมโครพอร์สในช่วงน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับดังกล่าวข้างต้น



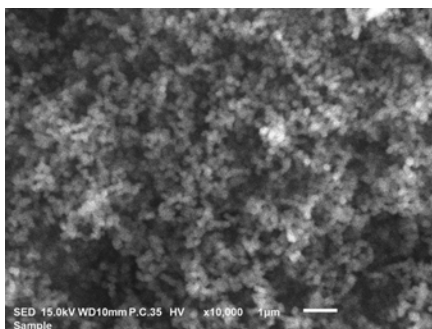
รูปที่ 3.3 การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุไททาโนซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)

3.1.3 เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (Scanning electron microscopy, SEM)

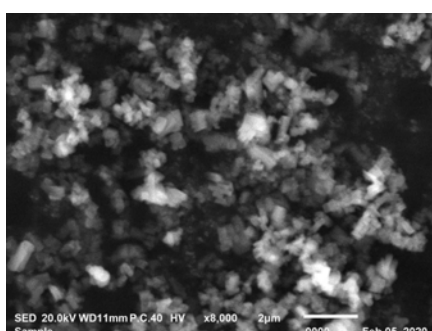
จากการพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุไททาโนซิลิกาไลต์-1 วัสดุเมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปีได้ผลดังรูปที่ 3.4, 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ โดยวัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 ชนิดมีรูปร่างคล้ายทรงกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งบ่งชี้ว่าการขยายรูพรุนด้วย PDADMAC และตรึงพื้นผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์ไม่ได้ทำให้รูปร่างและขนาดของวัสดุไททาโนซิลิกาไลต์-1 เปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 3.4 ภาพจากการส่องกราดของวัสดุไททาโนซิลิกาไลต์-1 (TS-1)

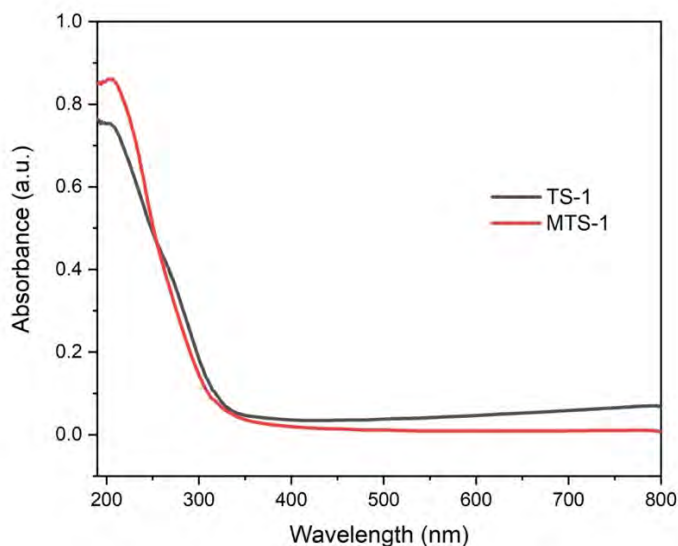


รูปที่ 3. 5 ภาพจากการส่องกราดของวัสดุเมโซพอร์สไททานอซิลิกาไลต์-1 (MTS-1)



รูปที่ 3. 6 ภาพจากการส่องกราดของวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1)

เมื่อพิจารณาดีฟิวส์เฟลกแทนซ์ยูวีวิสิเบิลสเปกตรัมของตัวแทนวัสดุที่สังเคราะห์ได้คือ วัสดุไททานอซิลิกาไลต์-1 (TS-1) และวัสดุเมโซพอร์สไททานอซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) ในช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 800 นาโนเมตร ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.7 พบว่าวัสดุทั้ง 2 ชนิดมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 210 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงการมีไทเทเนียมอยู่ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างของไททานอซิลิกาไลต์-1 โดยไม่พบสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 260 นาโนเมตรที่ชัดเจน ซึ่งจะแสดงถึงการมีอยู่ของ extra-framework ของไทเทเนียมรวมถึงไม่พบการดูดกลืนแสงที่ 310 นาโนเมตรที่แสดงถึงการมีอยู่ของไทเทเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทสบนผิววัสดุ [30] ผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ว่ากระบวนการสังเคราะห์วัสดุไททานอซิลิกาไลต์-1 (TS-1) และวัสดุเมโซพอร์สไททานอซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) ในงานวิจัยนี้ไม่ก่อให้เกิด extra-framework ของไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่ต้องการบนผิวของวัสดุที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3. 7 ดิฟฟิวส์รีเฟลกแทนซ์ยูวีวิสิเบิลสเปกตรัมของวัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) และวัสดุเมโซพอร์รัสไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1)

3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

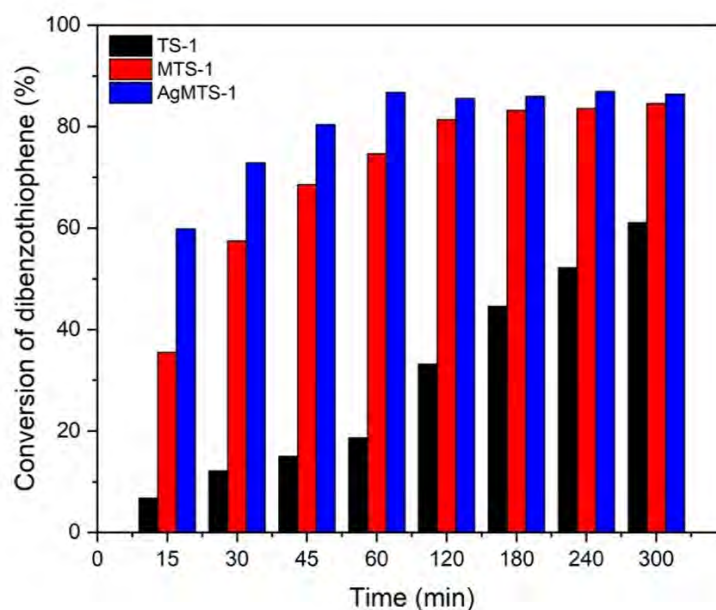
หลังจากวัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) ถูกขยายรูพรุนเป็นวัสดุเมโซพอร์รัสไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และตรึงพื้นผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์เป็นวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์รัสไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1) แล้วนั้น วัสดุดังกล่าวถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันของสารละลายไดเบนโซไทโอพีนในไดเคคเคนที่มีความเข้มข้นของซัลเฟอร์เท่ากับ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ สารละลายไดเบนโซไทโอพีนในไดเคคเคน 24 มิลลิตร เทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 38 ไมโครลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 0-5 ชั่วโมง และใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ 0.012 กรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองในรูปร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีน (conversion) เมื่อใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.7 พบว่า เมื่อใช้วัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นตลอดทั้ง 5 ชั่วโมง โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนสูงสุดในชั่วโมงที่ 5 คือ ร้อยละ 61

ในขณะที่เมื่อใช้วัสดุเมโซพอร์รัสไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วใน 3 ชั่วโมงแรก กล่าวคือร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเพิ่มจากร้อยละ 36 ในนาที่ที่ 15 เป็นร้อยละ 83 ในชั่วโมงที่ 3 หลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ซึ่งหลังจากชั่วโมงที่ 5 ของการเกิดปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเท่ากับร้อยละ 85 เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อใช้วัสดุเมโซพอร์รัสไททานอกซิลิกาไลต์-1 แทนการใช้วัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้อาจมีสาเหตุหลักเนื่องมาจากวัสดุเมโซพอร์รัสไททานอกซิลิกา

คาไลต์-1 มีปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์ส ($0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ที่มากกว่าวัสดุไมโครพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 ($0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ส่งผลให้การถ่ายโอนมวล (mass transfer) ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เพื่อเข้าและออกจากรูพรุนของวัสดุเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพมากกว่าการถ่ายโอนมวลจากรูพรุนของวัสดุไมโครพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1

เมื่อพิจารณาแนวโน้มร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเมื่อใช้วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเท่ากับร้อยละ 86 ในช่วงเวลาที่ 1 หลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ การที่วัสดุชนิดนี้มีประสิทธิภาพสูงสุดอาจมีสาเหตุเนื่องจากการตรึงผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์ ตามหลักของ Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) ซิลเวอร์ (I) ไอออน (Ag^+) ซึ่งเป็น Lewis acid ชนิด soft acid เนื่องจากเป็นไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่สามารถดูดซับ (adsorb) กับไดเบนโซไทโอพีนที่ตำแหน่งอะตอมของซัลเฟอร์ได้ดีทั้งนี้เพราะซัลเฟอร์เป็น Lewis base ชนิด soft base เนื่องจากมีขนาดใหญ่ และจากงานวิจัยที่รายงานโดย Wang และคณะ [28] พบว่าเมื่อมีการตรึงผิววัสดุไททานอกซิลิกาไลต์-1 ด้วยซิลเวอร์ออกไซด์นั้น ซิลเวอร์ออกไซด์ไม่ได้กระจายอย่างสม่ำเสมอบนผิววัสดุแต่จะอยู่ใกล้กับตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียมในโครงสร้าง ดังนั้น หลังจากไดเบนโซไทโอพีนถูกดูดซับที่ตำแหน่งของซิลเวอร์ออกไซด์ (adsorption site) การเคลื่อนที่ต่อของไดเบนโซไทโอพีนเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งของไทเทเนียมซึ่งเป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา (catalytic site) จึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

และเมื่อพิจารณาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเท่ากับศูนย์ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา

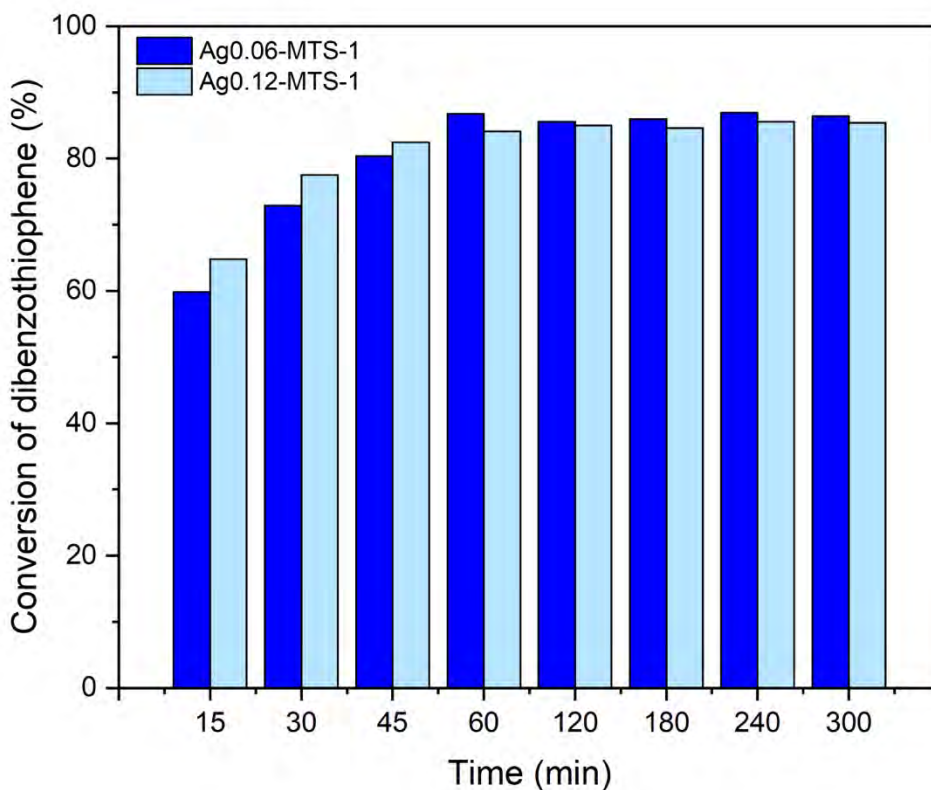


รูปที่ 3. 8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันซัลเฟอร์ไรเซชันโดยใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (สถานะที่ใช้: ความเข้มข้นสารละลายไดเบนโซไทโอพีนในไดคลอโรเบนซีนเท่ากับ

200 มิลลิลิตรต่อลิตร ปริมาตร 24 มิลลิลิตร เทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 38 ไมโครลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.012 กรัม)

3.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันดีฟีดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในหัวข้อ 3.2 นั้น พบว่า วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สโททาโนซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด ด้วยเหตุนี้จึงนำไปสู่การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่ถูกตรึงบนผิววัสดุที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันดีฟีดีซัลเฟอร์ไรเซชัน โดยในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของซิลเวอร์ออกไซด์บนผิววัสดุแตกต่างกัน 2 ค่า คือ ร้อยละ 0.06 และร้อยละ 0.12 โดยมวล โดยเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดว่า Ag0.06-MTS-1 และ Ag0.12-MTS-1 ตามลำดับ จากนั้นนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันดีฟีดีซัลเฟอร์ไรเซชันของสารละลายไดเบนโซไทโอพีนในโตเดคเคนที่มีความเข้มข้นของซัลเฟอร์เท่ากับ 200 มิลลิลิตรต่อลิตร ภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ สารละลายไดเบนโซไทโอพีนในโตเดคเคน 24 มิลลิลิตร เทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 38 ไมโครลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 0-5 ชั่วโมง และใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ 0.012 กรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองในรูปร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีน (conversion) เมื่อใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.9 พบว่า เมื่อใช้วัสดุ Ag0.06-MTS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนเท่ากับร้อยละ 86 หลังจากนั้นเมื่อครบเวลา 5 ชั่วโมง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่เมื่อใช้วัสดุ Ag0.12-MTS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วกว่าเพียงเล็กน้อยโดยเฉพาะในช่วง 45 นาทีแรก โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนที่ 45 นาที เท่ากับ ร้อยละ 82 ซึ่งมากกว่าเมื่อใช้ Ag0.06-MTS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (ร้อยละ 80 ที่ 45 นาที) และเมื่อครบเวลา 5 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอพีนของทั้ง 2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันอยู่ที่ร้อยละ 85 - 86 โดยสาเหตุที่เมื่อใช้ Ag0.12-MTS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ประสิทธิภาพไม่ได้สูงขึ้นตามสัดส่วนของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่ใช้ตรึงผิววัสดุนั้นอาจจะเป็นเพราะว่าปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์บางส่วนที่เพิ่มขึ้นไปดับบังอะตอมโททาเนียมซึ่งเป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน [28]



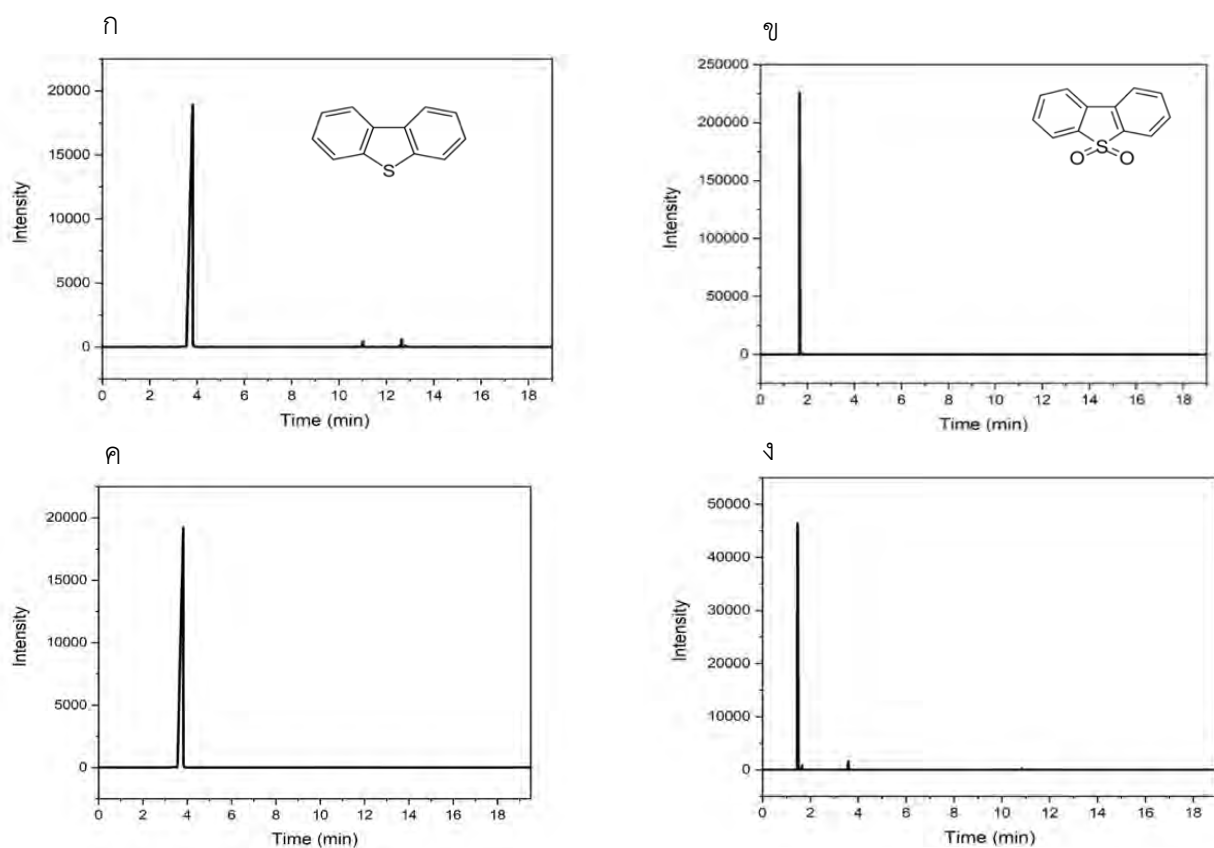
รูปที่ 3.9 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันดีซัลเฟอร์โรเซชัน (สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นสารละลายไดเบนโซไทโอฟินในไดเอคเคนเท่ากับ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 24 มิลลิลิตร เทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 38 ไมโครลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 0-5 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.012 กรัม)

3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดีซัลเฟอร์โรเซชันของไดเบนโซไทโอฟิน

เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดีซัลเฟอร์โรเซชันของไดเบนโซไทโอฟิน จึงต้องพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.10 โดยโครมาโทแกรมของน้ำมันต้นแบบที่สิ้นสุดปฏิกิริยา (รูปที่ 3.10 (ค)) พบพีคที่เวลาประมาณ 4 นาที ซึ่งตรงกับสัญญาณของไดเบนโซไทโอฟินมาตรฐาน (รูปที่ 3.10 (ก)) ซึ่งแสดงถึงสัญญาณของไดเบนโซไทโอฟินที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ไม่พบสัญญาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนในน้ำมันต้นแบบหลังสิ้นสุดการทำปฏิกิริยา ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากการที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถูกกรองออกจากน้ำมันต้นแบบก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

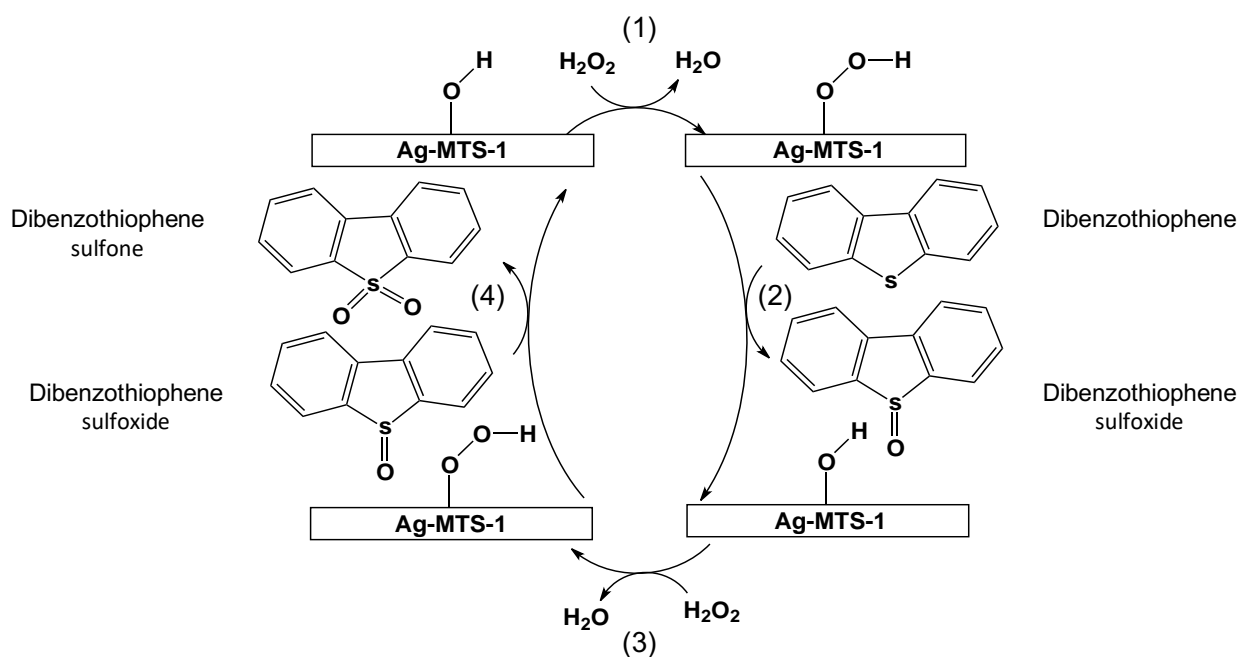
เพื่อติดตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถูกกรองออกจากน้ำมันต้นแบบถูกนำมาชะด้วยตัวทำละลายอะซิโตนไตรล เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จะได้โครมาโทแกรมดังรูปที่ 3.10 (ง) ซึ่ง

พบพีคหลักที่เวลา 2 นาที ซึ่งตรงกับสัญญาณของไดเบนโซไทโอพีนซัลโฟนมาตรฐาน (รูปที่ 3.10 (ข)) โดยพบพีคของไดเบนโซไทโอพีนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 สามารถดูดซับผลิตภัณฑ์ไดเบนโซไทโอพีนซัลโฟนที่เกิดขึ้นได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว คือ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) จึงสามารถดูดซับผลิตภัณฑ์ไดเบนโซไทโอพีนซัลโฟนซึ่งมีขั้วได้ดี แต่ดูดซับสารตั้งต้นไดเบนโซไทโอพีนซึ่งมีขั้วต่ำได้ไม่ดี



รูปที่ 3. 10 โครมาโทแกรมโคของเบนโซไทโอพีนมาตรฐาน (ก) โครมาโทแกรมของไดเบนโซไทโอพีนซัลโฟนมาตรฐาน (ข) โครมาโทแกรมของน้ำมันต้นแบบเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา (ค) และโครมาโทแกรมจากการชะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอะซิโตนไตรล์ (ง)

จากผลการทดลองข้างต้น จึงสามารถทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททาโนซิลิกาไลต์-1 สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันฟิดีซัลเฟอร์โรเซชันโดยเปลี่ยนไดเบนโซไทโอพีนเป็นไดเบนโซไทโอพีนซัลโฟนได้ดีผ่านตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา คือ -Ti-OH บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถูกเปลี่ยนให้เป็น -Ti-O-OH ด้วยเทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในขั้นแรกของกลไกการเกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 3.11) ทั้งนี้จากการทดลองไม่พบผลิตภัณฑ์ตัวกลางที่เป็นไดเบนโซไทโอพีนซัลฟอกไซด์ (ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นที่ 2 ในรูป 3.11) อาจเนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนไดเบนโซไทโอพีนซัลฟอกไซด์เป็นไดเบนโซไทโอพีนซัลโฟนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ขั้นที่ 4 ในรูป 3.11)



รูปที่ 3. 11 แบบเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันฟีดิลซัลเฟอร์โรเซชันของไดเบนโซไทโอฟินเมื่อใช้วัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สโททาโนซิลิกาไลต์-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 3 ชนิด คือ ไมโครพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (TS-1) วัสดุเมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (MTS-1) และวัสดุซิลเวอร์ออกไซด์/เมโซพอร์สไททานอกซิลิกาไลต์-1 (Ag-MTS-1) ผ่านวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยการสังเคราะห์วัสดุ TS-1 จะใช้เตตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TPAOH) เป็นแม่แบบรูพรุนชนิดไมโครพอร์ส ในขณะที่การสังเคราะห์วัสดุ MTS-1 จะเติมแม่แบบรูพรุนชนิดเมโซพอร์สซึ่งคือ พอลิไดเอลิวิตเมททิวแอมโมเนียมคลอไรด์ (PDADMAC) ลงไปในการสังเคราะห์ด้วย จากนั้นเมื่อเสร็จสิ้นผิววัสดุ MTS-1 ด้วยซิลเวอร์ออกไซด์จะได้เป็นวัสดุ Ag-MTS-1

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์สในวัสดุ TS-1 (0.12 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ถูกพบในสัดส่วนที่น้อยกว่าในวัสดุ MTS-1 (0.16 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) และวัสดุ Ag-MTS-1 (0.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) เนื่องจากการใช้พอลิเมอร์ชนิดพอลิไดเอลิวิตเมททิวแอมโมเนียมคลอไรด์ (PDADMAC) เป็นแม่แบบรูพรุนชนิดเมโซพอร์สในการสังเคราะห์วัสดุ MTS-1 และแสดงให้เห็นว่าการตรึงผิววัสดุด้วยซิลเวอร์ออกไซด์ยังคงรักษาความเป็นวัสดุประเภทเมโซพอร์สไว้ได้

วัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 ชนิด ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันฟีนอลโดยใช้สารละลายไดเบนโซไทโอฟีนที่มีความเข้มข้นของฟีนอลเท่ากับ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรในโตะเคเคนเป็นน้ำมันต้นแบบ ทำการทดลองภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ สารละลายไดเบนโซไทโอฟีนในโตะเคเคน 24 มิลลิลิตร เทอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 38 ไมโครลิตร อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 0-5 ชั่วโมง และใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ 0.012 กรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญมีดังนี้

1. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอฟีนเมื่อใช้วัสดุ MTS-1 มีค่ามากกว่าการใช้วัสดุ TS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สาเหตุเนื่องมาจากวัสดุ MTS-1 มีปริมาตรรูพรุนชนิดเมโซพอร์ส ($0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ที่มากกว่าวัสดุ TS-1 ($0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ส่งผลให้การถ่ายโอนมวล (mass transfer) ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เพื่อเข้าและออกจากรูพรุนของวัสดุ MTS-1 เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพมากกว่าการถ่ายโอนมวลจากรูพรุนของวัสดุ TS-1

2. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไดเบนโซไทโอฟีนเมื่อใช้วัสดุ Ag-MTS-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากกว่าเมื่อใช้วัสดุ MTS-1 เนื่องจากตำแหน่งของซิลเวอร์ออกไซด์บนผิววัสดุ Ag-MTS-1 สามารถดูดซับ (adsorb) กับไดเบนโซไทโอฟีนที่ตำแหน่งอะตอมของฟีนอลได้ดี ตามหลักของ Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) การเคลื่อนที่ต่อของไดเบนโซไทโอฟีนเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งของไทเทเนียมซึ่งเป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา (catalytic site) จึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

3. การศึกษาปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันดีซัลเฟอร์ไรเซชันพบว่า ประสิทธิภาพไม่ได้สูงขึ้นตามสัดส่วนของปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์ที่ใช้จริงผิววัสดุนั้น อาจจะเป็นเพราะว่าปริมาณซิลเวอร์ออกไซด์บางส่วนที่เพิ่มขึ้นไปบดบังอะตอมไททานเนียมซึ่งเป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

4. การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่า วัสดุที่สังเคราะห์ได้สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยเปลี่ยนไดเบนโซไทโอพินเป็นไดเบนโซไทโอพินซัลโฟนได้ดีผ่านตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา คือ $-Ti-OH$ และไม่พบผลิตภัณฑ์ตัวกลางที่เป็นไดเบนโซไทโอพินซัลโฟนเกิดขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนไดเบนโซไทโอพินซัลโฟนเป็นไดเบนโซไทโอพินซัลโฟนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดซับผลิตภัณฑ์ไดเบนโซไทโอพินซัลโฟนที่เกิดขึ้นได้ดี เนื่องจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว คือ หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ในขณะที่ไม่สามารถดูดซับสารตั้งต้นไดเบนโซไทโอพินซึ่งมีขั้วต่ำได้ดี

ข้อเสนอแนะสำหรับงานในอนาคต

1. การทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นที่เหลือและสารผลิตภัณฑ์ จากนั้นชะล้างตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำไปใช้ซ้ำในครั้งต่อไป
2. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เพิ่มเติม เพื่อให้ทราบตำแหน่งและเฟสองค์ประกอบของอนุภาคซิลเวอร์ ด้วยเทคนิคสแกนิงทรานสมิสชันอิเล็กตรอนไมโครสโคปี/เอนเนอร์ยีดิสเพอร์ซีฟเอกซเรย์
3. การทดสอบปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของสารออกซิไดซ์ และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น
4. การศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยารวประสมในปฏิกิริยาออกซิเดชันดีซัลเฟอร์ไรเซชันในน้ำมันต้นแบบที่มีสารประกอบซัลเฟอร์ชนิดอื่น ๆ เช่น เมอร์แคปแทน (mercaptans) ซัลไฟด์ (sulfides) และไดซัลไฟด์ (disulfides) เป็นต้น

บรรณานุกรม

- [1] *Definition of Catalyst* [Online]. **2017**. Available from: <https://www.chemicool.com/definition/catalyst.html> [2018, Jan 10]
- [2] *Describe the effect of a catalyst on a chemical reaction / Maxwell-Boltzmann Curves* [Online]. **2014**. Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=wDkii633T9Q> [2018, Jan 10]
- [3] *The effect of catalysts on reaction rates* [Online]. **2013**. Available from: <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/catalyst.html> [2018, Jan 10]
- [4] *Reaction Rates* [Online]. Available from: <http://slideplayer.com/slide/10788240/> [2018, Jan 10]
- [5] Shapley, P. *Reaction Coordinate Diagrams* [Online]. **2012**. Available from: <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/a8/2.html> [2018, Jan 10]
- [6] *Homogeneous Catalyst* [Online]. Available from: <https://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/homogeneous-catalyst.html> [2018, Jan 10]
- [7] K. Faungnawakij, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Viriya-empikul, P. Krasae, P. Udomsap, Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 162, 58-66
- [8] C. González-Arellano, P. Prinsen, R. Luque, Zeolite catalyzed palmitic acid esterification, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 262, 133-139
- [9] F. Liu, X. Song, X. Zhang, Y. Zhao, Highly Active and Recyclable Mesoporous Molecular Sieves CaO(SrO,BaO)/SBA-15 with Base Sites as Heterogeneous Catalysts for Methanolysis of Polycarbonate, *Catalysis Letters*, **2017**, 147, 2940-2949
- [10] J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, F. Mohino, I. Díaz, Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica, *Journal of Catalysis*, **2000**, 193, 283-294
- [11] Y. Kubota, T. Tatsumi, T. Yokoi, Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent, *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 421-422, 14-37

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [12] F. Bux, A. Guldhe, B. Singh, F. Ansari, P. Singh, Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts, *Fuel*, **2017**, 187, 180-188.
- [13] *Mesoporous materials* [Online]. **2013**. Available from: <https://www.slideshare.net/VijayMarakatti/mesoporous-materials> [2018, Jan 10]
- [14] H. Kim, J. Knowles, C. Mahapatra, C. Han, F. Foroutan, G. Owens, M. Alqaysi, R. Singh, Sol-gel based materials for biomedical applications, *Progress in Materials Science*, **2016**, 77, 1-79
- [15] การสังเคราะห์ซีโอไลต์ [Online]. 2006. Available from: <http://www.chem.flas.kps.ku.ac.th/01403443/01403443-REPORT-SYNTHESIS-ZEOLITE.pdf> [2019, Mar 30]
- [16] M. Dohgare, D. Sabde, S. Hegde, Synthesis of titanium silicalite-1 using ethyl silicate-40: a new silica source for zeolite synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**, 1365 - 1370
- [17] Y. Liu, L. Sun, L. Wu, X. Fang, Y. Yu, Improving the catalytic performance of TS-1 through Zn (AC)₂ modification. *Catalysis Communications*, **2018**, 114, 1-5
- [18] J. Kondo, H. Shima, T. Tatsumi, Direct FT-IR observation of oxidation of 1-hexene and cyclohexene with H₂O₂ over TS-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 135, 13-20
- [19] W. Fan, J. Li, J. Wang, M. Dong, P. Wang, S. Song, T. Tatsumi, Y. He, Preparation, characterization and catalytic properties of Ti-rich Ti-YNU-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 159, 74-80
- [20] C. Perego, G. Bellussi, P. Pollesel, R. Millini, Zeolite science and technology at Eni, *New Journal Chemistry*, **2016**, 40, 4061-4077
- [21] โอภาส เสพย์ธรรม, วารสารรายปีความรู้เกี่ยวกับปิโตรเลียม, จัดโดยการปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย จำกัด, (2542).
- [22] ปราโมทย์ ไชยเวช, ปิโตรเลียมเทคโนโลยี, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, (2552)
- [23] J. Campos-Martin, M. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J. Fierro, Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels, *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 85, 879 - 890

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [24] J. Yu, M. Jia, N. Wang, S. Du, Q. Sun, X. Chen, Synthesis of hierarchical TS-1 zeolites with abundant and uniform intracrystalline mesopores and their highly efficient catalytic performance for oxidative desulfurization, *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 7992-7998
- [25] J. Silvestre-Albero, J. Garcia-Martinez, A. Silvestre-Albero, A. Greu-Atienza, E. Serrano, Desilication of TS-1 zeolite for the oxidation of bulky molecules, *Catalysis Communications*, **2014**, 44, 35-39
- [26] P. Wu, Z. Wang, L. Xu, J. Jiang, Y. Liu, M. He, One-pot synthesis of catalytically active and mechanically robust mesoporous TS-1 microspheres with the aid of triblock copolymer, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 156, 106-114
- [27] A. Sengupta, J. Basu, P. Kamble, S. Sengupta, Kinetic Study and Optimization of Oxidative Desulfurization of Benzothiophene Using Mesoporous Titanium Silicate-1 Catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 147-157
- [28] B. Wu, G. Li, L. Kong, X. Wang, Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1, *Energy & Fuels*, **2006**, 20, 896-902
- [29] G. Li, C. Cheng, H. Guo, Q. Lü, Y. Wei, Green and efficient epoxidation of methyl oleate over hierarchical TS-1, *Chinese Journal of Catalysis*, **2018**, 39, 964-972.
- [30] B. Wang, T. Guo, X. Peng, M. Lin, B. Zhu, Y. Zhang, C. Xia, W. Liao, X. Shu, Enhanced Activity of Hierarchical TS-1 Synthesized via Tuning Porosity and Titanium Coordination, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58, 7892-7899

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวจุฑารัตน์ จุชากะสิก เกิดเมื่อวันที่ 24 เดือน กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนชลกันยานุกูล จังหวัดชลบุรี เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 56/4 หมู่ที่ 6 ตำบลบางพระ อำเภอศรีราชา จังหวัดชลบุรี รหัสไปรษณีย์ 20110 อีเมล Jutharat.ch1998@gmail.com