



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกจำเพาะด้วยโลหะออกไซด์ผสม

ในการผลิตเอซิโทพีโนน

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

กุมภาพันธ์ 2555

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาวรวงคณา กั้นจិនะ ที่ช่วยในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และขอขอบคุณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช งบประมาณ 2553

ชื่อโครงการวิจัย การเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกจำเพาะด้วยโลหะออกไซด์ผสมในการผลิตเอซิโทฟีนอน

ชื่อผู้วิจัย รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตรีการพฤษย์

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ กันยายน 2553

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ layered double hydroxides ที่มีโลหะ Co และ Mn ชนิดเดี่ยวและทั้งสองชนิดผสมกัน หลังจากทำการเผาจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์: CoAl-oxide, MnAl-oxide, CoMnAl-oxide พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ICP (Inductively coupled plasma spectrometry) การวิเคราะห์เทอร์โมแกรวิเมตรี (TGA) วัดพื้นที่ผิวด้วย BET (Brunauer-Emmett-Teller) และ Temperature programmed reduction (TPR) สารที่มีองค์ประกอบของโลหะในปริมาณตามที่กำหนด และมีโครงสร้างแบบ spinel มีพื้นที่ผิวสูง ผลการทดลองเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน พบว่า CoAl-oxides ที่มีสัดส่วน Co:Al 4:1 ให้ประสิทธิภาพสูงกว่า สัดส่วน 3:1 และ 2:1 ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอซิโทฟีนอน สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเพิ่มปริมาณของสารออกซิไดซ์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เหมาะสมเมื่อใช้สารออกซิไดซ์ TBHP คือ ที่ 120°C เวลา 12 ชั่วโมง สามารถได้ 94% conversion และ 96% selectivity ลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ CoAl-oxide > CoMnAl-oxide > MnAl-oxide เนื่องจากความสามารถในการถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าของ Co สารออกซิไดซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยกว่าการใช้เทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (TBHP) ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สามารถนำมาใช้ซ้ำได้

**Project Title** Selective Catalysis by Mixed Metal Oxides for Acetophenone Production  
**Name of the Investigator** Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk  
**Year** September 2010

#### Abstract

In this research layered double hydroxides containing Co and/or Mn were synthesized. Upon calcinations they were converted to metal oxides: CoAl-oxide, MnAl-oxide, CoMnAl-oxide. They were characterized by several techniques: X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), Inductively coupled plasma spectrometry (ICP), Thermal gravimetric analysis (TGA), surface area measurement by BET (Brunauer-Emmett-Teller) and Temperature programmed reduction (TPR). The synthesized materials contain metal composition close to the initial value. They have spinel structure with high surface area. The results of the oxidation of ethylbenzene show that the CoAl-oxide with molar ratio of Co:Al = 4:1 has higher catalytic activity than other ratios (3:1 and 2:1). The main oxidized product is acetophenone. The catalytic activity can be increased further by increasing catalyst amount or oxidant amount. The optimum reaction temperature for *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) oxidant was found to be at 120°C and reaction time is 12 h, resulting in 94% conversion and 96% selectivity to acetophenone. The catalytic activity order is: CoAl-oxide > CoMnAl-oxide > MnAl-oxide. This is due to easier reduction of Co. For hydrogen peroxide oxidant, the conversion is lower than that of TBHP. The advantage of these catalysts is they can be reused.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตาราง	vi
รายการภาพ	vii
1. บทนำ	1
2. วิธีดำเนินการวิจัย	
2.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Layered double hydroxides (LDH)	3
2.2 การเผา Layered double hydroxides (LDH) ให้กลายเป็นโลหะออกไซด์	3
2.3 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะของสาร	4
3. ผลการวิจัย	
3.1 การสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร LDH	5
3.2 ออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน โดยใช้สารออกซิไดซ์เป็น tert-butylhydroperoxide	15
3.3. ออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน โดยใช้สารออกซิไดซ์เป็น hydrogen peroxide	20
3.4 ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
4. สรุปผลของการวิจัยและวิจารณ์ผลของการวิจัย	22
เอกสารอ้างอิง	23

## รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สัดส่วนของ $M^{2+}:Al$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร LDH	3
2	สัดส่วนของ $M^{2+}:Al$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา	5
3	พื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง ขนาดช่องของ LDH และ metal oxides	11
4	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide	17
5	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MnAl-oxide	19
6	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMnAl-oxide	20
7	ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ hydrogen peroxide	21
9	ผลการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่	21

## รายการภาพ

รูปที่		หน้า
1	โครงสร้างของ layered double hydroxides (LDH)	2
2	สเปกตรัม FT-IR ของ CoAl-LDH และ CoAl-oxide	6
3	XRD ของ CoAl-LDH (Co:Al = 2, 3, 4)	7
4	XRD ของ CoAl- oxides (Co:Al = 2, 3, 4)	7
5	XRD ของ ของ MnAl-LDH (Mn:Al = 2,3,4) H หมายถึงโครงสร้าง LDH, R หมายถึงโครงสร้าง MnCO <sub>3</sub> (rhodochrosite)	8
6	XRD ของ ของ MnAl- oxides (Mn:Al = 2,3,4)	9
7	XRD ของ CoMnAl-LDH (สัดส่วน Co:Mn:Al = 4:1:1 และ 3:1:1) H= LDH, C = CoCO <sub>3</sub>	10
8	XRD ของ CoMnAl- oxide (สัดส่วน Co:Mn:Al = 4:1:1 และ 3:1:1)	10
9	Adsorption และ desorption isotherm ของ CoAl- LDH, MnAl- LDH และ CoMnAl- LDH	12
10	Adsorption และ desorption isotherm ของ CoAl- oxide และ MnAl-oxide	13
11	TGA (thermogravimetric analysis) ของ CoAl-LDH และ MnAl-LDH	14
12	Temperature-programmed reduction ของ CoAl-oxide, CoMnAl- oxide	15
13	GC chromatogram ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน	16
14	ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา	18
15	ผลของสัดส่วน โดยโมลของสารออกซิไดซ์ ต่อเอทิลเบนซีน (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120 °ซ เวลา 12 ชั่วโมง)	18
16	ผลของอุณหภูมิ (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล เวลา 12 ชั่วโมง)	19

## 1. บทนำ

อุตสาหกรรมในประเทศไทย ปัจจุบัน เป็นอุตสาหกรรมการผลิตต่อเนื่องจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น ส่วนใหญ่ต้องนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศ ทำให้การผลิตมีต้นทุนสูง ไม่สามารถแข่งขันในตลาดโลกได้ ถ้าสามารถนำสารที่ได้จากปิโตรเคมีขั้นต้นมาเพิ่มมูลค่า โดยเปลี่ยนรูปของสารให้เป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น จะช่วยสร้างความสามารถในการแข่งขันกับต่างประเทศ และลดดุลการค้า ในการผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรม จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มผลผลิตและลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาให้สั้นลง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพควรช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปริมาณสูงด้วย นั่นคือ มีความเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ที่สูง

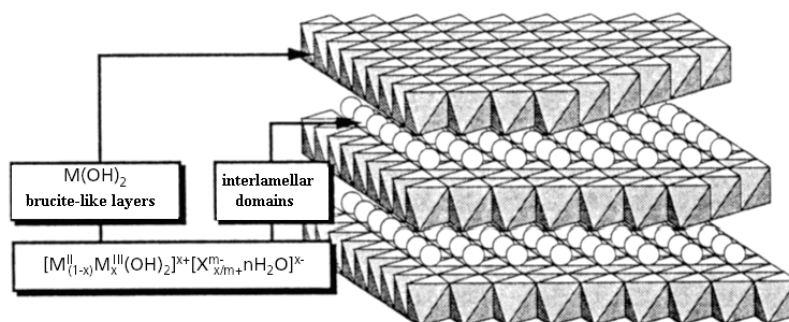
แอซิโทฟีนอน (acetophenone) เป็นสารที่ใช้ประโยชน์ในการผลิตน้ำหอม และเป็นสารชั้นกลางในการผลิต antibiotic, pharmaceutical, resin, alcohols, solvent สามารถผลิตโดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน วิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตที่ได้ผลดี คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความต้องการสำหรับภาคอุตสาหกรรมคือ การใช้ภาวะของการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง (อุณหภูมิไม่สูง) ลดหรือไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย ซึ่งนอกเหนือจากเพิ่มต้นทุนแล้ว ยังมีผลผลิตต่อสิ่งแวดล้อม

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในอุตสาหกรรมในระบบ homogeneous ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในตัวทำละลาย หรือในสารตั้งต้น มีข้อเสีย คือ ไม่สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ ทำให้การนำกลับมาใช้ซ้ำทำได้ยาก ปัญหาอีกประการหนึ่งคือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น จึงมีการพัฒนาวิจัยเพื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous เพื่อแก้ไขปัญหาหรือข้อเสียดังกล่าว ซึ่งงานวิจัยที่ได้มีรายงานไว้ เป็นโลหะออกไซด์รองรับบนสารชนิด mesoporous โลหะเชิงซ้อนรองรับบนซีโอไลต์ ยังได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ไม่สูง นอกจากนี้ ในบางครั้ง ได้ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ต่ำ [1,2]

Layered double- hydroxides (LDH) เป็น anionic clay ที่มีสูตรเคมีเป็น  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [X_{x/m}]^{m-} \cdot nH_2O$  (ดังรูปที่ 1) ประกอบด้วยชั้นประจุบวกของโครงสร้าง  $M(OH)_6$  octahedral ต่อกันแบบ edge sharing เรียกว่า ชั้น brucite และมีประจุลบซึ่งอาจเป็น carbonate, chloride, sulphate และมีน้ำอยู่ในระหว่างชั้น ลักษณะที่น่าสนใจของนี้ คือ  $M^{2+}$  และ  $M^{3+}$  สามารถแทนที่ ด้วยโลหะชนิดอื่นๆ ซึ่งจะ ทำให้สมบัติด้านรีดอกซ์ (redox) และสมบัติด้านกรด-เบส (acid- base) ของสารเปลี่ยนแปลงไป หรือปรับได้ตามต้องการโดยการเลือกใช้โลหะที่เหมาะสม แปรเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของ  $M^{2+}:M^{3+}$  LDH สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด [3,4,5] เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิเหมาะสม จะเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็น mixed metal oxides ซึ่งจะสมบัติที่ดีกว่า mixed metal oxide ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกผลึกทั่วไป กล่าวคือ มีความเสถียรต่อความร้อน มีพื้นที่ผิวสูง และ



ความเป็นเบส การกระจายตัวของโลหะดีและมีขนาดผลึกที่เล็ก ด้วยลักษณะและสมบัติที่ดีนี้ จึงทำให้มีการใช้ mixed metal oxides ในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น hydrogenation [6], methane steam reforming [7]



รูปที่ 1 โครงสร้างของ layered double hydroxides (LDH) [8]

โลหะ Co และ Mn สามารถมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า และเป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด mixed metal oxide เช่น สำหรับการสลายตัวแบบเร่งปฏิกิริยาของ nitrous oxide และ reduction ของ NO ด้วยแอมโมเนีย หรือการสันดาปของสารอินทรีย์

ดังนั้น งานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ mixed metal oxides ซึ่งมีองค์ประกอบของโลหะแทรนซิชันที่มีสมบัติด้านรีดอกซ์ ได้แก่ Co, Mn โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์ Layered double- hydroxides (LDH) ที่มีสูตรเคมีเป็น  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[X_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$  โดยที่  $M^{2+}$  คือ Co หรือ Mn,  $M^{3+}$  คือ Al  $X^{2-}$  = คาร์บอเนต กล่าวคือ LDH ที่จะสังเคราะห์ ได้แก่ CoAl-LDH และ MnAl-LDH รวมถึงโลหะผสมสองชนิดคือ CoMnAl-LDH หลังจากนั้นทำการเผา LDH ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนเป็น metal oxides และนำมาเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน เพื่อผลิตแอซิโทฟีโนน

#### วัตถุประสงค์ของโครงการ

- สังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous ประเภท metal oxides ที่ประกอบด้วยโลหะ Al และโลหะแทรนซิชัน Co และ Mn
- ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอซิโทฟีโนน
- เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

## 2. วิธีดำเนินการวิจัย

### 2.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Layered double hydroxides (LDH)

สังเคราะห์ Layered double hydroxides (LDH) ที่มีโลหะ Co ด้วยวิธี Alkali coprecipitation ดังนี้ ละลาย  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (40 มิลลิโมล) และ  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (10 มิลลิโมล) (สัดส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}:\text{Al} = 4:1$ ) ในน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆหยดสารละลายนี้ลงไป  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (80 มิลลิโมล) ในน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง ปรับ pH ของสารละลายผสมให้เป็น 9-10 โดยหยดสารละลาย  $\text{NaOH}$  (3 โมลาร์) กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 35 °ซ และ 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °ซ ทำการกรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลายครั้ง จนน้ำที่ล้างเป็นกลาง อบตะกอนสาร  $\text{CoAl-LDH}$  ที่ได้ให้แห้งในตู้อบ 120 °ซ

สำหรับการสังเคราะห์  $\text{MnAl-LDH}$  ทำวิธีเดียวกัน แต่ใช้  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  แทน  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  กรณี  $\text{CoMnAl-LDH}$  ใช้สารตั้งต้นเป็น  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ผสมกับ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ได้แปรเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมล Co หรือ Mn : Al ดังสรุปในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สัดส่วนของ  $\text{M}^{2+}:\text{Al}$  ที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร LDH

สาร	สัดส่วนโดยโมล $\text{M}^{2+}:\text{Al}^{3+}$
$\text{CoAl-LDH}$	4:1
	3:1
	2:1
$\text{MnAl-LDH}$	4:1
	3:1
	2:1
$\text{CoMnAl-LDH}$	4:1:1
	3:1:1

### 2.2 การเผา Layered double hydroxides (LDH) ให้กลายเป็นโลหะออกไซด์

ทำการเผา LDH ที่สังเคราะห์ขึ้นข้างต้น ที่ 500°ซ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ metal oxides ดังนี้

$\text{CoAl-oxide}$

$\text{MnAl-oxide}$

$\text{CoMnAl-oxide}$

### 2.3 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะของสาร

โดยใช้เครื่องมือและเทคนิคดังนี้

- ICP (inductively coupled plasma emission) หาปริมาณของโลหะ
- FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) หาหมู่ฟังก์ชันของสาร
- TGA (Thermogravimetric analysis) หาอุณหภูมิที่สารสลายตัว
- XRD (X-ray diffraction) หาโครงสร้างของสาร
- BET หาพื้นที่ผิว ขนาดของช่อง และการกระจายขนาดช่อง
- TPR (temperature-programmed reduction) หาอุณหภูมิรีดักชันของสาร

### 3. ผลของการวิจัย

#### 3.1 การสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร LDH

สารที่สังเคราะห์ได้ นำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้

##### 3.1.1 เทคนิค ICP

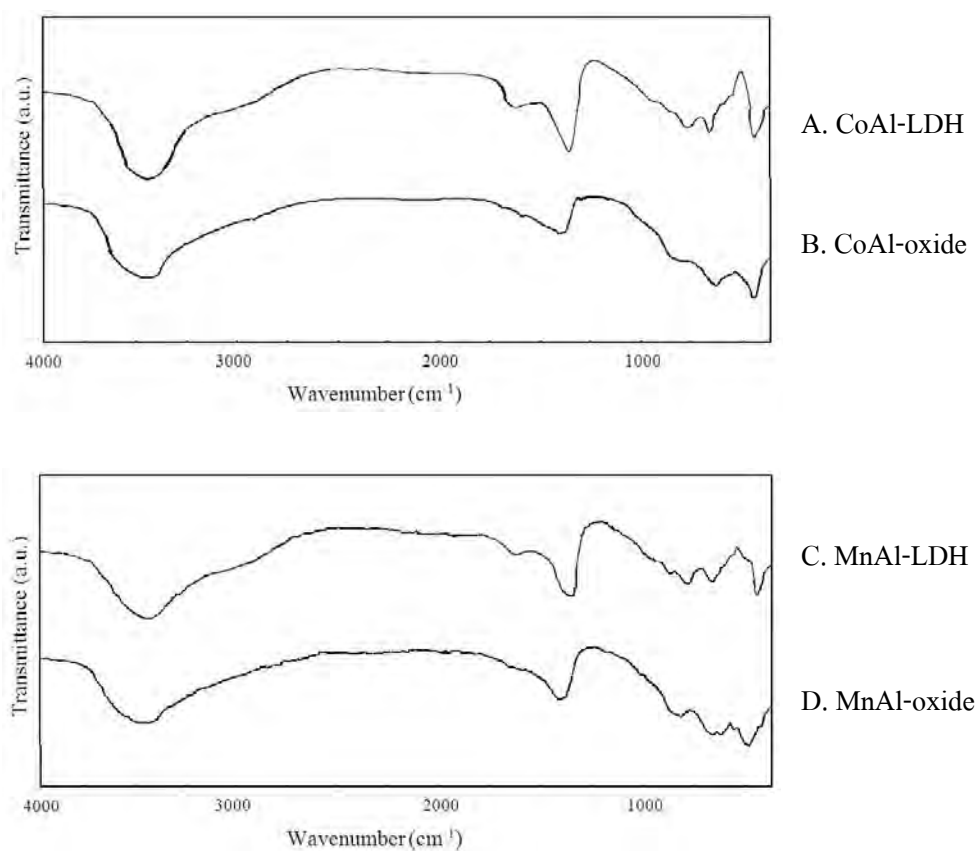
ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP ที่แสดงในตารางที่ 2 พบว่า สัดส่วนโดยโมลของ  $M^{2+}:Al^{3+}$  ในสาร LDH ที่สังเคราะห์ขึ้น ใกล้เคียงกับสัดส่วนโดยโมลที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้เตรียม

ตารางที่ 2 สัดส่วนของ  $M^{2+}:Al$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา

สาร	สัดส่วนโดยโมล $M^{2+}:Al^{3+}$	
	ในสารละลายที่เตรียม	ในตัวเร่งปฏิกิริยา
CoAl- LDH	4:1	4.4:1
	3:1	3.2:1
	2:1	2.1:1
MnAl - LDH	4:1	4.5:1
	3:1	3.1:1
	2:1	1.9:1
CoMnAl - LDH	4:1:1	4.0:0.8.:0.9
	3:1:1	3.2:0.9:1

##### 3.1.2 เทคนิค FTIR

ในรูปที่ 2 แสดงสเปกตรัม FTIR เปรียบเทียบระหว่าง CoAl-LDH และ CoAl-oxide จะเห็นได้ว่า สำหรับ CoAl-LDH ปรากฏพีก OH stretching ของไฮดรอกไซด์และน้ำที่แทรกระหว่างชั้นในโครงสร้างของ LDH ที่ตำแหน่ง wavenumber  $3450\text{ cm}^{-1}$  และ OH bending ที่  $1635\text{ cm}^{-1}$  พีกของคาร์บอนที่ตำแหน่ง  $1410\text{ cm}^{-1}$  หมู่ฟังก์ชันที่ตรวจพบสอดคล้องกับที่มีรายงานไว้สำหรับสารประเภท LDH [9] หลังจากทำการเผาที่  $500^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าใน FTIR สเปกตรัมของ CoAl-oxide ยังคงปรากฏพีกของ OH stretching เนื่องจากการดูดซับน้ำในอากาศ แต่พีกของคาร์บอนที่ตำแหน่ง  $1410\text{ cm}^{-1}$  มีความเข้มลดลง สาเหตุที่ยังคงปรากฏอยู่แม้จะทำการเผาเนื่องจากการสัมผัสของสารกับอากาศ ซึ่งมีคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับพีกที่ตำแหน่ง  $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  เป็นของ M-O stretching สเปกตรัมของ LDH และ metal oxide อื่นๆ ก็มีลักษณะเช่นเดียวกัน

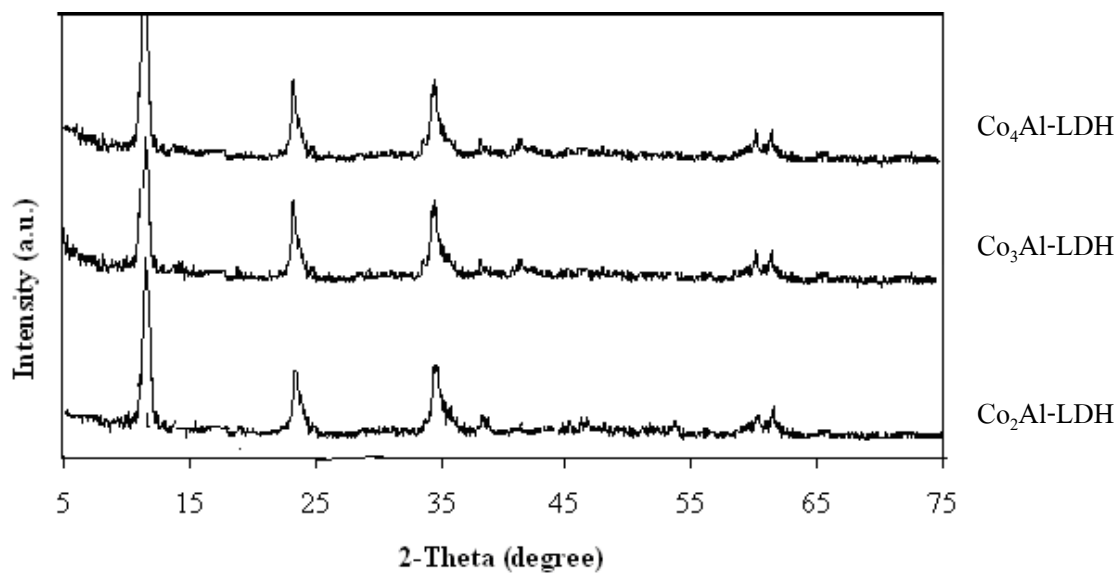


รูปที่ 2 สเปกตรัม FT-IR ของ A. CoAl-LDH, B.CoAl-oxide, C. MnAl-LDH, D. MnAl-oxide

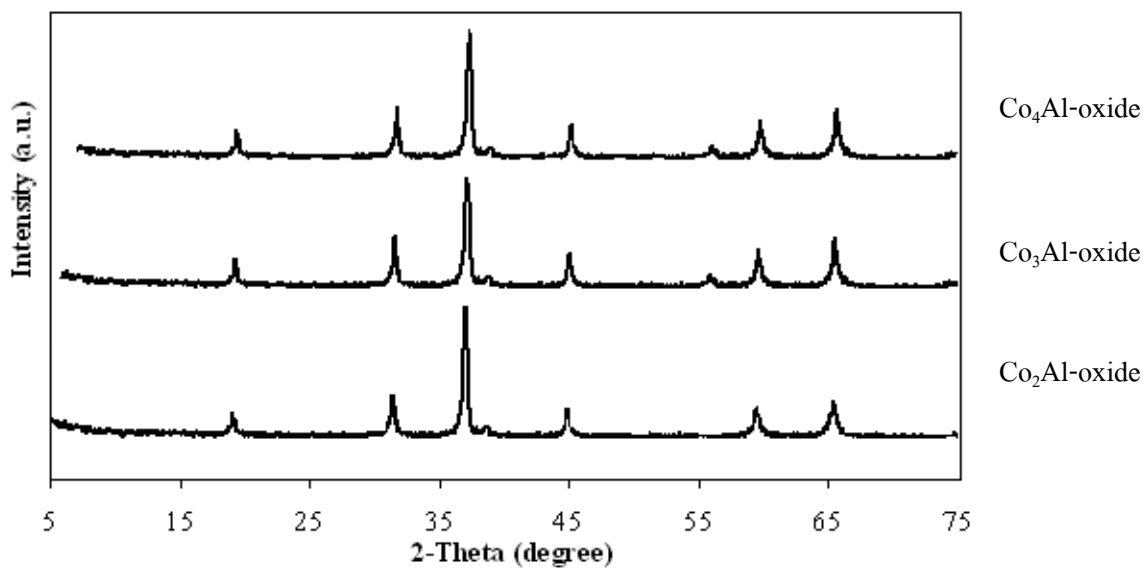
### 3.1.3 เทคนิค XRD

โครงสร้างของสาร CoAl-LDH (สัดส่วนโดยโมลของ Co:Al = 2,3,4) จากการวิเคราะห์ด้วย XRD แสดงในรูปที่ 3 ปรากฏฟีกของ layered double hydroxide (JCPDS 41-1428) การแปรเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของ Co:Al ไม่ได้ทำให้โครงสร้างแตกต่างกัน

เมื่อทำการเผา XRD แสดงในรูปที่ 4 มีลักษณะที่เปลี่ยนไปจากเดิม แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างกลายเป็น metal oxides ในเฟส spinel



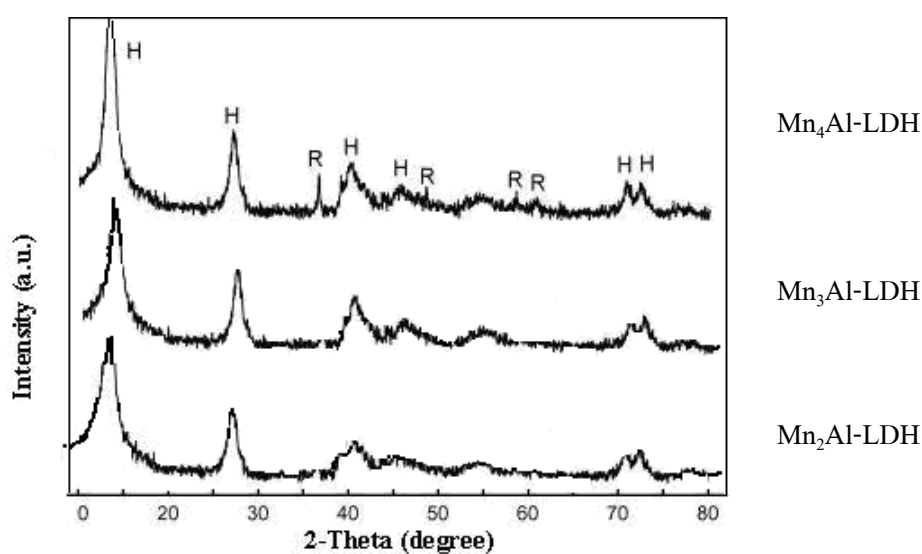
รูปที่ 3 XRD ของ CoAl-LDH (Co:Al = 2, 3, 4)



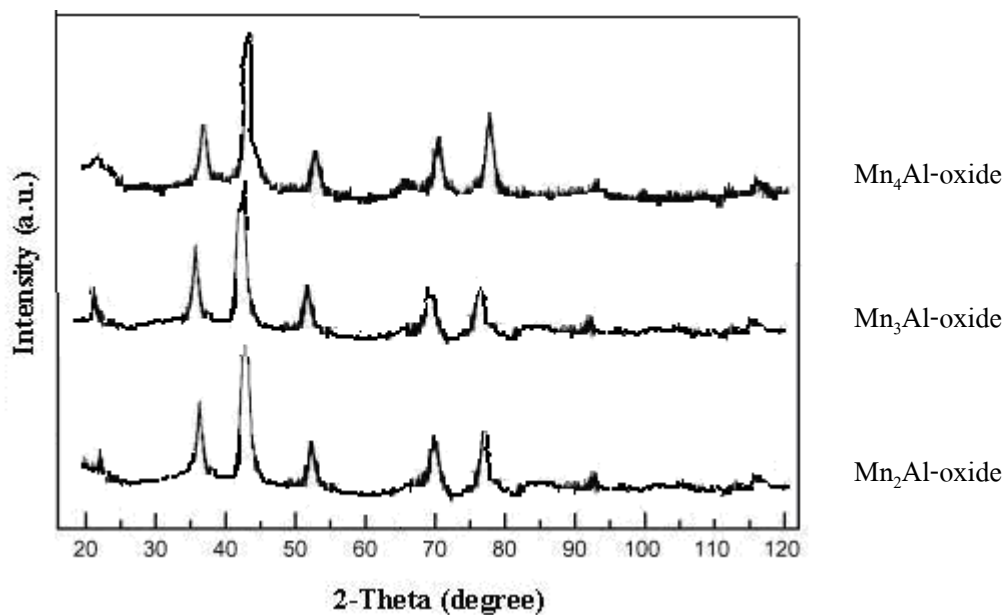
รูปที่ 4 XRD ของ CoAl- oxides (Co:Al = 2, 3, 4)

สำหรับ XRD ของ MnAl-LDH (สัดส่วนโดยโมลของ Mn:Al = 2, 3, 4) แสดงในรูปที่ 5 เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของ Mn:Al = 2, 3 ปรากฏฟีกของ LDH แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ Mn คือเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมล ของ Mn:Al = 4 พบว่า มีเฟสของ  $\text{MnCO}_3$  (rhodochrosite) ในปริมาณเล็กน้อยปนกับเฟสของ LDH

ในรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการเผา ภาพ XRD ของสารมีลักษณะที่เปลี่ยนไป กลายเป็น metal oxides อย่างไรก็ตาม MnAl-LDH ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ Mn:Al แตกต่างกัน ก็ยังแสดงฟีก XRD ที่มีลักษณะเหมือนกัน



รูปที่ 5 XRD ของ MnAl-LDH (Mn:Al = 2,3,4)  
H หมายถึงโครงสร้าง LDH, R หมายถึงโครงสร้าง  $\text{MnCO}_3$  (rhodochrosite)

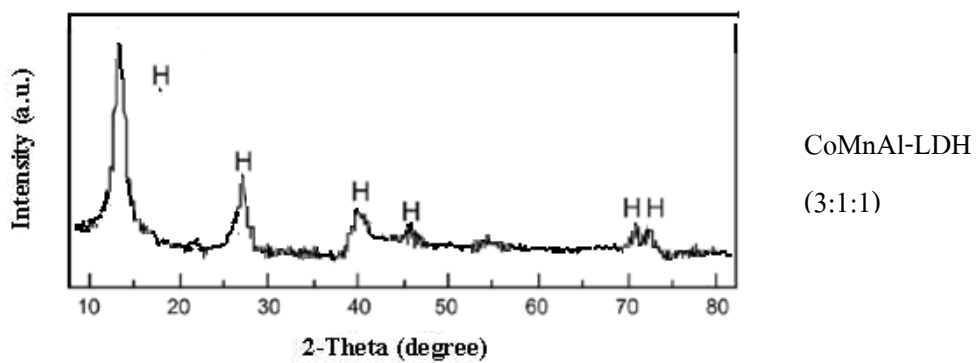
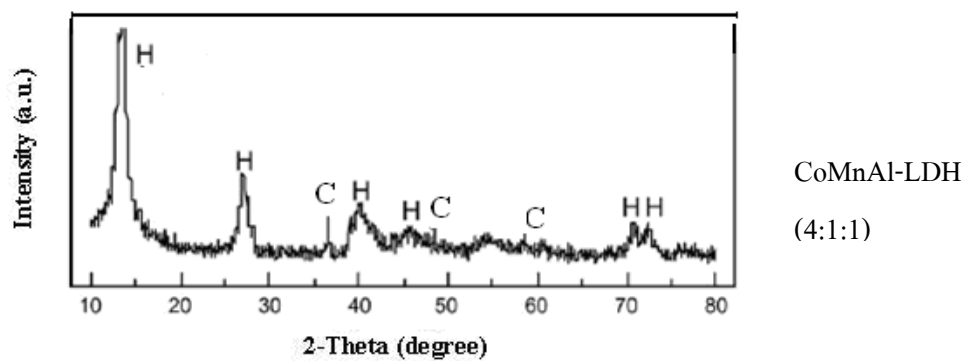


รูปที่ 6 XRD ของ ของ MnAl- oxides (Mn:Al = 2,3,4)

สำหรับ CoMnAl-LDH (สัดส่วนโดยโมล Co:Mn:Al = 4:1:1 และ 3:1:1) แสดง XRD ในรูปที่ 7 เมื่อใช้ สัดส่วนโดยโมล Co:Mn:Al = 4:1:1 ปรากฏฟีกของ LDH ผสมกับฟีกของ  $\text{CoCO}_3$  (JCPDS 11-0692) แต่เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมล Co:Mn:Al = 3:1:1 ปรากฏเฟสของ LDH

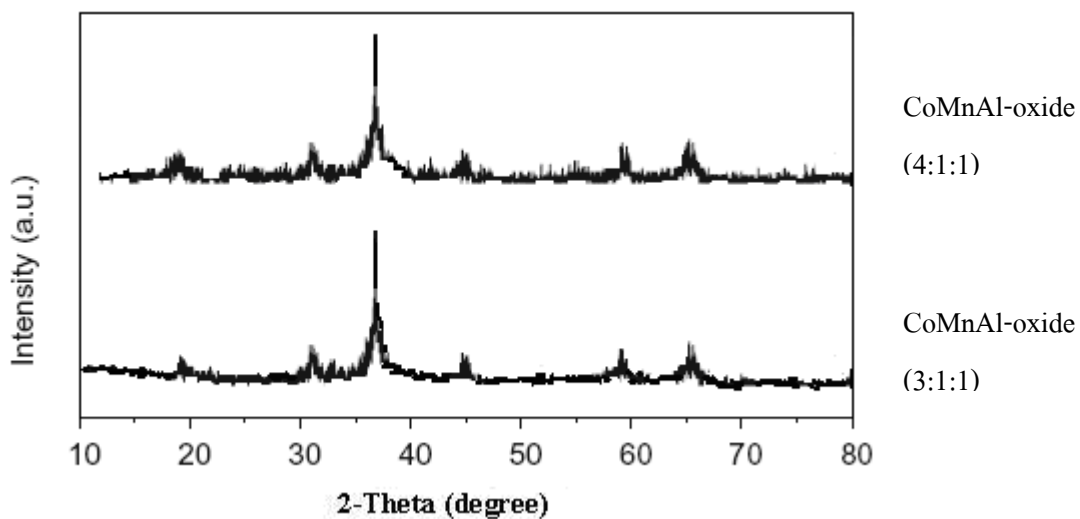
หลังจากทำการเผา แสดง XRD ในรูปที่ 8 ทั้ง Co:Mn:Al = 4:1:1 และ 3:1:1 แสดง โครงสร้างที่เป็นเฟส spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_x$  ซึ่งโครงสร้างนี้สอดคล้องกับที่มีผู้รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [10]





รูปที่ 7 XRD ของ CoMnAl-LDH (สัดส่วน Co:Mn:Al = 4:1:1 และ 3:1:1)

H= LDH, C =  $\text{CoCO}_3$



รูปที่ 8 XRD ของ CoMnAl-oxide (สัดส่วน Co:Mn:Al = 4:1:1 และ 3:1:1)

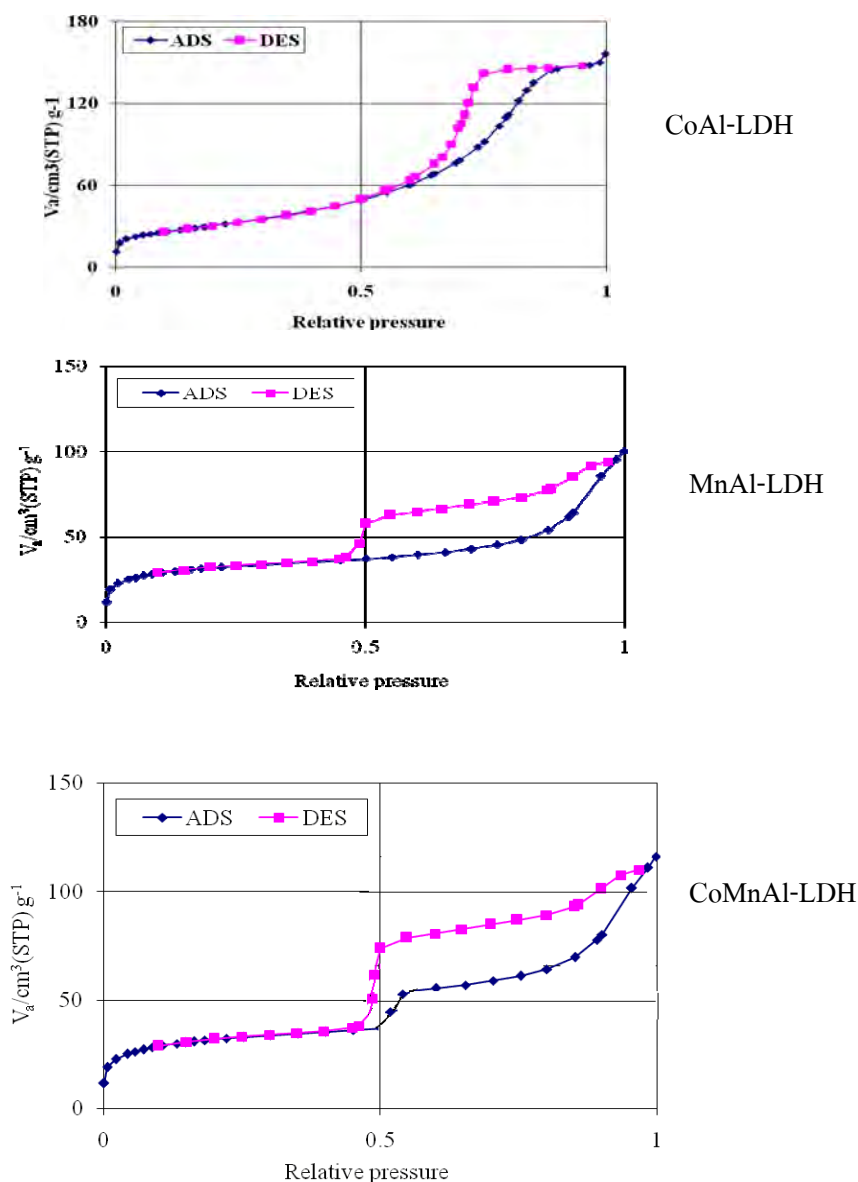
### 3.1.4 เทคนิค BET

ใช้เครื่อง BELSORP-mini วัดที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (77 เคลวินหรือ -195 องศาเซลเซียส) ก่อนทำการวัดได้ดูดอากาศและความชื้นออกจากสารตัวอย่างเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยปั๊มสุญญากาศ คำนวณค่าพื้นที่ผิวโดยใช้วิธี Brunnauer, Emmer และ Teller (BET) และค่าของ pore size distribution หาได้จากการวิเคราะห์ Barrett–Joyner–Halenda (BJH) ของข้อมูล desorption และคำนวณค่าเฉลี่ยของขนาดโพรง (average pore size) พื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง และขนาดเฉลี่ยของช่องของสาร LDH และ metal oxides แสดงในตารางที่ 3 ผลการทดลองแสดงว่าการเผาทำให้พื้นที่ผิวของสารเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสลายตัวขององค์ประกอบ

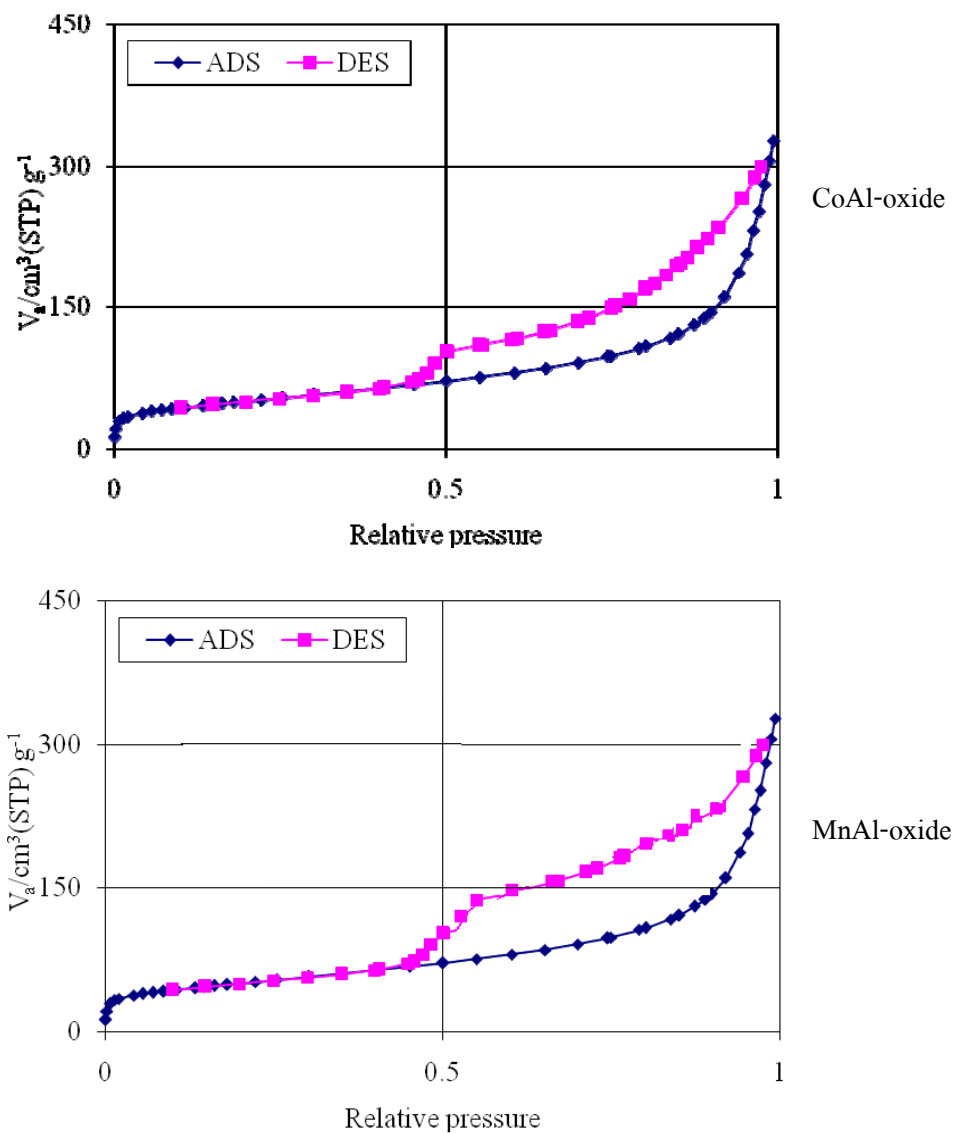
ตารางที่ 3 พื้นที่ผิว ปริมาตรช่อง ขนาดช่องของ LDH และ metal oxides

สาร	สัดส่วนโดยโมล $M^{2+}:Al^{3+}$	พื้นที่ผิว ( $m^2 g^{-1}$ )	ปริมาตรช่อง ( $cm^3 g^{-1}$ )	ขนาดช่อง (nm)
CoAl-LDH	2:1	70	0.4	10
	3:1	89	0.3	8
	4:1	90	0.3	7
CoAl- oxide	2:1	94	0.6	9
	3:1	105	0.6	10
	4:1	109	0.6	10
MnAl-LDH	2:1	63	0.4	11
	3:1	72	0.3	10
	4:1	85	0.3	10
MnAl- oxide	2:1	67	0.4	10
	3:1	80	0.5	14
	4:1	94	0.6	15
CoMnAl- LDH	4:1:1	81	0.4	16
	3:1:1	79	0.3	14
CoMnAl- oxide	4:1:1	99	0.4	18
	3:1:1	100	0.5	17

รูปที่ 9 แสดง Adsorption และ desorption isotherm ของ LDH ทั้ง 3 ชนิด เห็นได้ว่ามีลักษณะแบบ type IV แสดงถึง mesoporous สำหรับ hysteresis loop จัดเป็นแบบ H2 บ่งบอกถึงโพรงที่มีลักษณะ tabular รูปที่ 10 แสดง Adsorption และ desorption isotherm ของ oxide ที่ได้จากการเผา LDH มีลักษณะแบบ type IV เช่นเดียวกัน แต่ hysteresis loop จัดเป็นแบบ H4 แสดงถึงโพรงที่มีลักษณะ narrow slit



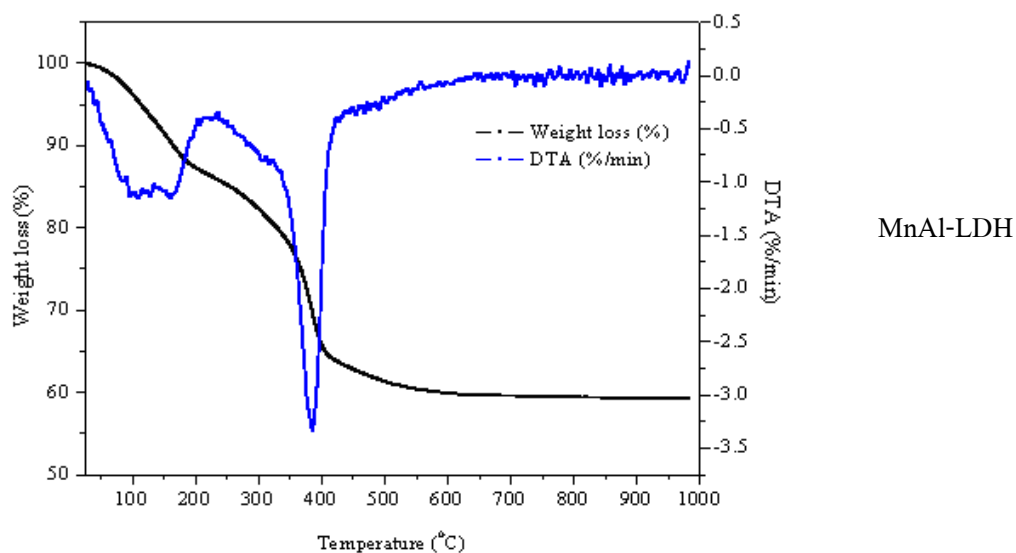
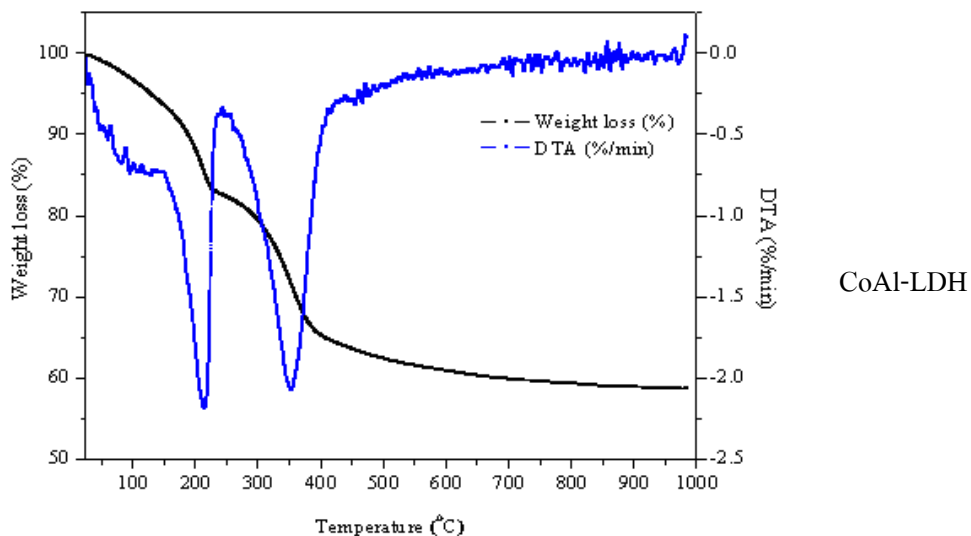
รูปที่ 9 Adsorption และ desorption isotherm ของ CoAl-LDH, MnAl-LDH และ CoMnAl-LDH



รูปที่ 10 Adsorption และ desorption isotherm ของ CoAl- oxide และ MnAl-oxide

### 3.1.5 เทคนิค TGA/DTA

ได้หาอุณหภูมิการสลายตัวของ LDH ด้วยเทคนิค TGA/DTA ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 11 ปรางู 2 พิก เป็นการสลายตัวของน้ำ คาร์บอน และไฮดรอกซิล จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (calcination) ในการทดลองนี้ คือ 500°ซ เป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้ โครงสร้าง LDH เปลี่ยนไปเป็น โครงสร้าง metal oxide เนื่องจากสาร LDH สลายตัวที่ 360-390°ซ

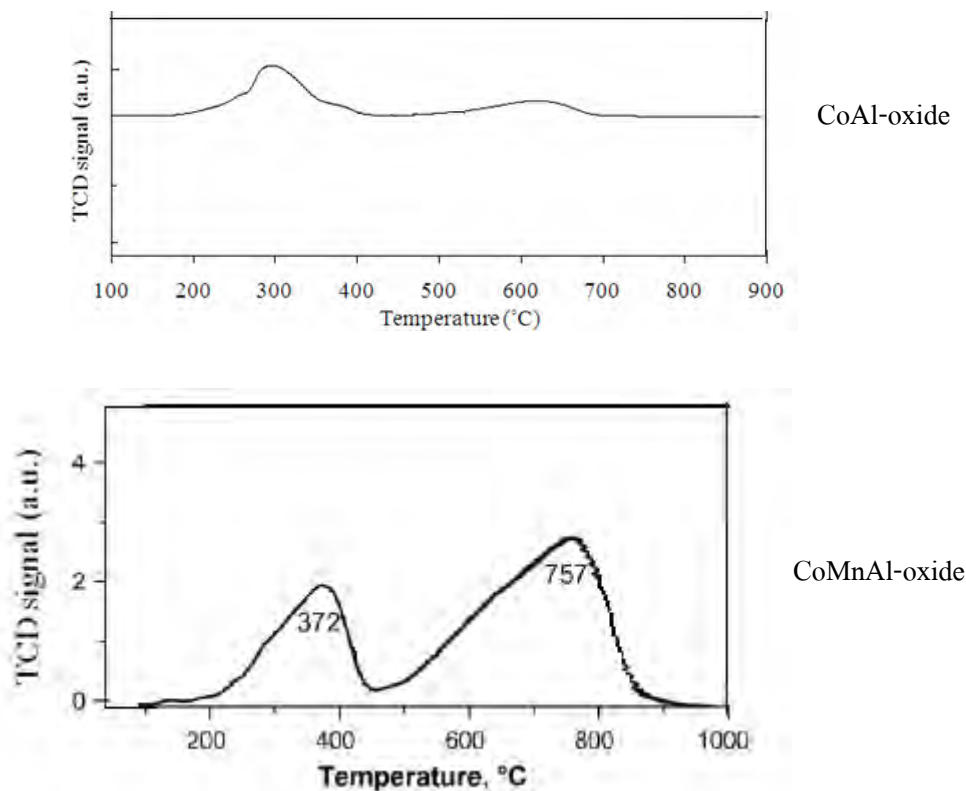


รูปที่ 11 TGA (thermogravimetric analysis) ของ CoAl-LDH และ MnAl-LDH

### 3.1.6 เทคนิค TPR ((temperature-programmed reduction)

รูปที่ 12 แสดงอุณหภูมิรีดักชันของสาร metal oxide ที่ได้จากเทคนิค TPR (temperature-programmed reduction) จะเห็นได้ว่าสำหรับ CoAl-oxide ปรากฏพีคที่ตำแหน่งประมาณ 300 และ 635°ซ ซึ่ง เป็นผลจาก reduction ของ Co(III) เป็น Co (II) และ Co(0) ตามลำดับ สำหรับ CoMnAl-oxide ปรากฏพีค 2 พีคเช่นเดียวกัน แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า คือ 372 และ 757°ซ ซึ่งเป็นผลจากการมีทั้ง Co และ Mn ถูกล้อมรอบด้วย Al ในโครงสร้างแบบ spinel เกิด reduction ของ Co(III) และ Mn(III)

ซึ่งสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ที่ระบุว่า การที่โลหะ Co ถูกล้อมรอบด้วย Al มีผลทำให้อุณหภูมิรีดักชันของโลหะ Co สูงขึ้น เนื่องจาก polarization ของพันธะ Co-O โดย Al ทำให้ประจุของโลหะเพิ่มขึ้น จึงใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่มากขึ้น [11]



รูปที่ 12 Temperature-programmed reduction ของ CoAl-oxide, CoMnAl-oxide

### 3.2 ออกซิเดชันของเอทิลเบนซินโดยใช้สารออกซิไดซ์เป็น tert-butylhydroperoxide

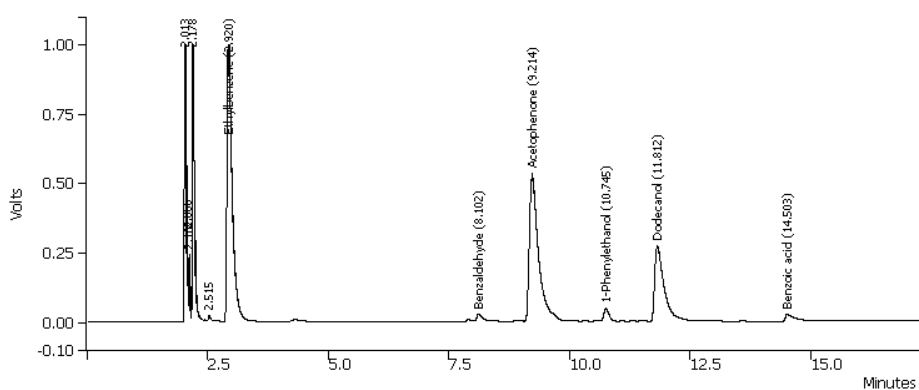
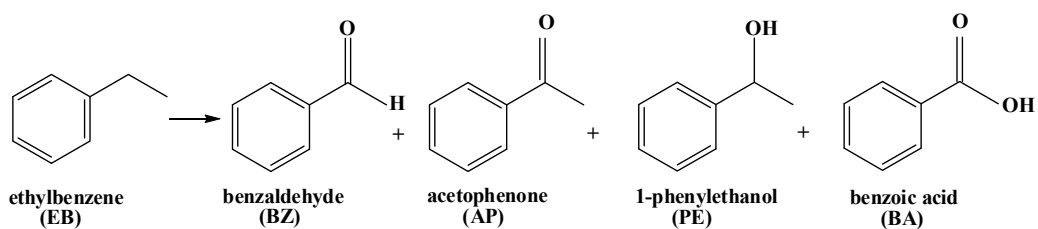
#### 3.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxides

ในขวดก้นกลมสองคอ ที่มี reflux condenser ใส่ เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล และตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide (สัดส่วนโดยโมล Co:Al = 2, 3, 4) น้ำหนัก 0.2 กรัม แล้วเติมสารออกซิไดซ์ tert-butylhydroperoxide (TBHP) 20 มิลลิโมล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่กำหนด กวนด้วยความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที หลังจากเวลาในการทำปฏิกิริยาที่กำหนดไว้ ตรวจวิเคราะห์ชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ ด้วย GC (Gas chromatography) โดยใช้ internal standard method หรือ GC-MS รายงานค่าเป็น % conversion ของเอทิลเบนซิน และ %selectivity ต่อ แอซิโทฟีโนน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่วิเคราะห์ได้

$$\%conversion = \frac{\text{จำนวนโมลของเอทิลเบนซีน ที่เปลี่ยนไป}}{\text{จำนวนโมลของเอทิลเบนซีน เริ่มต้น}} \times 100$$

$$\%selectivity = \frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์แอซิโทฟีโนน}}{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

ผลของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide สกัดส่วนโดยโมล Co:Al ต่างกัน ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาเดียวกัน คือ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°C เวลา 12 ชั่วโมง ใช้เทคนิค GC วิเคราะห์ ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น แอซิโทฟีโนน (acetophenone) และตรวจพบผลิตภัณฑ์อื่นใน ปริมาณเล็กน้อย (1- 4%) ได้แก่ 1-ฟีนีลเอทานอล (1-phenylethanol) เบนซัลดีไฮด์ (benzaldehyde) และเบนโซอิกแอซิด (benzoic acid) ดังแสดงใน chromatogram ในรูปที่ 13



รูปที่ 13 GC chromatogram ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซีน

ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide แสดงไว้ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide

สัดส่วนโดยโมล Co:Al	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
4:1	75	96
3:1	71	95
2:1	64	94

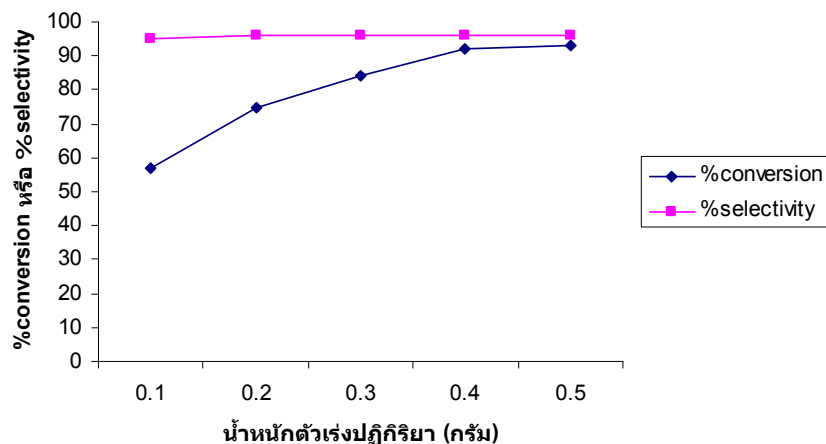
ภาวะการทดลอง: น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°C เวลา 12 ชั่วโมง

ผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ Co:Al = 4:1 ให้ %conversion และ %selectivity สูงกว่า แสดงถึงปริมาณCo มีผลต่อปฏิกิริยา จึงได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ มาเพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการทำปฏิกิริยา โดยแปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาได้แก่

- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
- สัดส่วนโดยโมลของสารออกไซด์ต่อเอทิลเบนซีน
- อุณหภูมิ

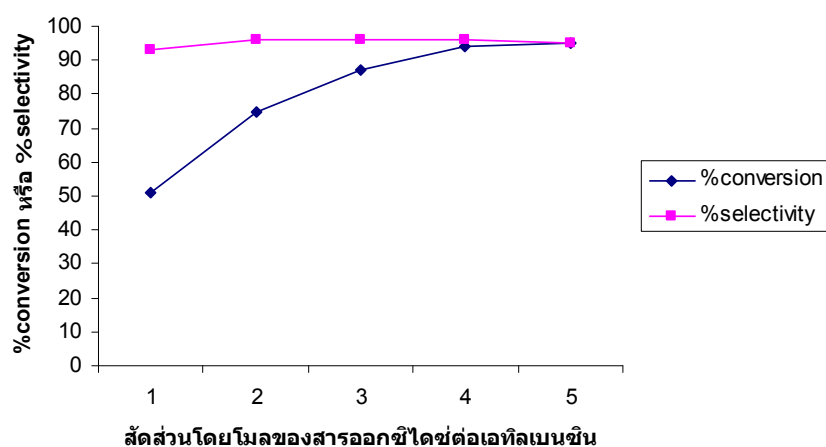
ผลการทดลอง แสดงในรูปที่ 14-16 ในรูปที่ 14 เห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide จะได้ %conversion ที่สูงขึ้น จาก 75% เพิ่มเป็น 84%, 92% และ 93% เมื่อใช้ปริมาณ 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 กรัม ตามลำดับ และ %selectivity ต่อ acetophenone ไม่เปลี่ยนแปลงจากเดิม ยังคงได้ 96%





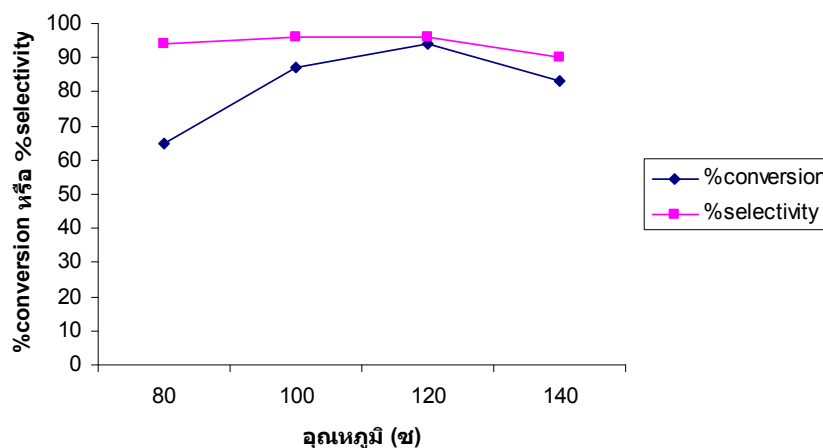
รูปที่ 14 ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา  
(เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120 °ซ เวลา 12 ชั่วโมง)

ในรูปที่ 15 ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°ซ เวลา 12 ชั่วโมง แต่ทดลองเพิ่มปริมาณของสารออกซิไดซ์ จากผลการทดลองเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ ต่อเอทิลเบนซีน จะได้ %conversion ที่สูงขึ้น จาก 75% เพิ่มเป็น 87%, 94% และ 95% เมื่อใช้สัดส่วน 2, 3, 4 และ 5 เท่า ตามลำดับ ส่วน %selectivity ไม่เปลี่ยนแปลง ยังคงได้ 96% ทุกร้อยก็ตาม ผลการทดลองพบว่า conversion จะลดลงอย่างมาก เป็น 51% รวมทั้งการลดลงของ selectivity เป็น 93% เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ ต่อเอทิลเบนซีน 1:1



รูปที่ 15 ผลของสัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ ต่อเอทิลเบนซีน  
(น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°ซ เวลา 12 ชั่วโมง)

ต่อจากนั้น ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยเลือกใช้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น 0.4 กรัม แต่เลือกใช้สัดส่วนโดยโมลของสารออกซิไดซ์ ต่อเอทิลเบนซิน เป็น 2 เท่า ในรูปที่ 16 เห็นได้ว่า %conversion และ %selectivity กลับลดลง เป็น 83% และ 90% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จาก 120°C เป็น 140 °C ในทำนองเดียวกัน อุณหภูมิที่ต่ำลง ก็ให้ %conversion และ %selectivity ที่ลดลง



รูปที่ 16 ผลของอุณหภูมิ

(น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล เวลา 12 ชั่วโมง)

### 3.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา MnAl-oxides

ศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MnAl-oxide และใช้ภาวะการทดลองเหมาะสมที่หาได้ข้างต้น ผลดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซินเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MnAl-oxide

สัดส่วนโดยโมล Mn:Al	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
4:1	40	93
3:1	32	93
2:1	30	93

ภาวะการทดลอง: น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°C เวลา 12 ชั่วโมง

ผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา MnAl-oxide ที่มีสัดส่วนโดยโมล Mn:Al = 4 ให้ conversion (40%) สูงกว่าสัดส่วนอื่นๆ แต่ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเอทิลเบนซินต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoAl-oxide ทั้งในแง่ของ conversion และ selectivity

### 3.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMnAl-oxides

ศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาของ CoMnAl-oxides โดยใช้ภาวะการทดลองที่เหมาะสมข้างต้น ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 6 ผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMnAl-oxide ที่มีสัดส่วนโดยโมล Co:Mn:Al = 4:1:1 ให้ conversion (40%) สูงกว่า สัดส่วนโดยโมล Co:Mn:Al = 3:1:1

ตารางที่ 6 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซินเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMnAl-oxide

สัดส่วนโดยโมล Co:Mn:Al	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
4:1:1	69	94
3:1:1	58	93

ภาวะการทดลอง: น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°C เวลา 12 ชั่วโมง

### 3.3. ออกซิเดชันของเอทิลเบนซินโดยใช้สารออกซิไดซ์เป็น hydrogen peroxide

ทำการทดลองใช้สารออกซิไดซ์  $H_2O_2$  โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด โดยใช้ภาวะการทดลองดังนี้ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซิน 10 มิลลิโมล โดยแปรเปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของ  $H_2O_2$  ต่อ เอทิลเบนซิน = 2 และ 4 ใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าที่ใช้ในกรณีของ TBHP คือ ทำที่ 70°C เนื่องจาก  $H_2O_2$  สลายตัวที่อุณหภูมินี้ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ผลของออกซิเดชันของเอทิลเบนซีนเมื่อใช้ hydrogen peroxide

ตัวเร่งปฏิกิริยา	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : เอทิลเบนซีน	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
CoAl-oxide (4:1)	2:1	22	95
	4:1	29	97
MnAl-oxide (4:1)	2:1	11	89
	4:1	18	89
CoMnAl-oxide (4:1:1)	4:1	23	95

ภาวะการทดลอง: น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> อุณหภูมิ 70°C เวลา 6 ชั่วโมง

ผลการทดลองแสดงว่า H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> เป็นสารออกซิไดซ์ที่ดียิ่งกว่า TBHP [12] ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด มีลำดับที่คล้ายกับในกรณีการใช้ TBHP กล่าวคือ CoAl-oxide > CoMnAl-oxide > MnAl-oxide

### 3.4 ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ได้ทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง โดยหลังการทำปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออก ล้างด้วยอะซิโตน อบ และเผาที่ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำมาทดสอบใหม่ ผลแสดงในตารางที่ 9 ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร สามารถใช้ซ้ำโดยได้ conversion และ selectivity ที่ลดลงเล็กน้อย

ตารางที่ 9 ผลการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ครั้งที่	Conversion (%)	Selectivity (%) ต่อ acetophenone
CoAl-oxide (4:1)	1	75	96
	2	74	96
	3	72	95
CoMnAl-oxide (4:1:1)	1	69	94
	2	68	92
	3	65	92

ภาวะการทดลอง: น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม เอทิลเบนซีน 10 มิลลิโมล TBHP 20 มิลลิโมล อุณหภูมิ 120°C เวลา 12 ชั่วโมง

#### 4. สรุปผลของการวิจัยและวิจารณ์ผลของการวิจัย

สามารถสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้าง layered double hydroxides ที่มีโลหะ Co และ Mn ชนิดเดี่ยวและทั้งสองชนิดผสมกัน เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา metal oxides โดยเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสม (ข้อมูลจากเทคนิค TGA) และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารทั้งสองประเภท ด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ได้สารที่มีองค์ประกอบของโลหะในปริมาณตามที่กำหนด (ข้อมูลจากเทคนิค ICP) สาร metal oxides ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ spinel (ข้อมูลจากเทคนิค XRD, IR) และมีลักษณะโพรง มีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูง (ข้อมูลจากเทคนิค BET)

นำ metal oxides ชนิด CoAl-oxides ที่มีสัดส่วน Co:Al ต่างกัน (2:1, 3:1 และ 4:1) มาเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลเบนซิน พบว่าได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแอซิโทฟีโนน โดยตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับสัดส่วน Co:Al ผลการทดลองพบว่าสัดส่วน Co:Al = 4:1 ให้ผลดีกว่าสัดส่วน 2:1 และ 3:1 นอกจากนี้ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเพิ่มปริมาณของสารออกซิไดซ์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เหมาะสมเมื่อใช้สารออกซิไดซ์ TBHP คือ ที่ 120°C ผลการทดลองเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 12 ชั่วโมง สามารถได้ 94% conversion และ 96% selectivity ลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ CoAl-oxide > CoMnAl-oxide > MnAl-oxide ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Co มีประสิทธิภาพสูงกว่า เป็นผลของความสามารถในการถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าของ Co (ข้อมูลจากเทคนิค TPR) ในกรณีที่ใช้สารออกซิไดซ์เป็น H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ก็ได้ลำดับประสิทธิภาพเช่นเดียวกันกับกรณีใช้ TBHP นอกจากนี้ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สามารถนำมาใช้ซ้ำได้

## เอกสารอ้างอิง

- 1 Bhoware, S. S.; Shylesh, S.; Kamble, K. R. and Singh, A. P. Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006): 123-130.
- 2 Xavier, K. O.; Chacko, J. and Yusuff, K. K. M. Zeolite-encapsulated Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes as catalysts for partial oxidation of benzyl alcohol and ethylbenzene. *Applied Catalysis A: General* 258 (2004): 251-259.
- 3 Corma, A.; Fornes, V.; Rey F.; Cervilla A.; Llopis E. and Ribera, A. Catalytic air oxidation of thiols mediated at a Mo(VI)O<sub>2</sub> complex center intercalated in a Zn(II)-Al(III) layered double hydroxide host. *Journal of Catalysis* 152 (1995): 237-242.
- 4 Cavani, F.; Trifiro, F. and Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clay: preparation, properties and application. *Catalysis Today* 11 (1991): 173-301.
- 5 Centi, G. and Parathoner, S. Catalysis by layered materials: a review. *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008): 3-15.
- 6 Barrault, J., Derouault, A., Courtois, G., Maissant, J. M., Dupin, J. C., Guimon, C., Martine, H., 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. *Applied Catalysis A: General* 262 (2004): 43-51.
- 7 Lucredio, A. F. and Assaf, E. M., Cobalt catalysts prepared from hydrotalcite precursors and tested in methane steam reforming. *Journal of Power Sources* 159 (2006): 667-672.
- 8 De Roy, A. Lamellar Double Hydroxides. *Molecular Crystal Liquid Crystal* 311 (1998): 173-193.
- 9 Gryglewicz, S. Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis. *Applied Catalysis A: General* 192 (2000): 23-28.
- 10 M. Mokhtar, S.N. Basahel, Y.O. Al-Angary. Nanosized spinel oxide catalysts for CO-oxidation prepared via CoMnMgAl quaternary hydrotalcite route. *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010) 376-384.

- 11 Arnoldy, P. Moulijn, J.A. Temperature-programmed reduction of  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts  
Journal of Catalysis 93 (1983) 38-54.
- 12 George, K and Sugunan, S. Nickel substituted copper chromite spinels: preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene. Catalysis Communications 9 (2008): 2149-2153.