

การเร่งปฏิกิริยาโดยซีโอไลต์ Catalysis by Zeolites

อาทิตย์ อัสวสุชี

ห้องปฏิบัติการวิจัยนวัตกรรมวัสดุเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อม สาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน จ. นครราชสีมา 30000
Email: ausavasukhi@gmail.com

บทคัดย่อ

ซีโอไลต์มีสมบัติที่หลากหลาย ได้แก่ ความสามารถในการเลือกสรรโมเลกุล การแลกเปลี่ยนไอออน และมีพื้นที่ผิวสูงทำให้มีความน่าสนใจในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ/หรือวัสดุรองรับสำหรับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ ในบทความนี้จะได้นำถึงชนิดของตำแหน่งที่ว่างไว้ในโครงข่ายของซีโอไลต์ เช่น ตำแหน่งกรด ตำแหน่งเบส หรือตำแหน่งโลหะทรานซิชันที่มีรายงานถึงการสังเคราะห์สารเคมี นอกจากนี้ยังรายงานถึงความเป็นไปได้ของการยึดติดตำแหน่งที่ว่างไว้ในโครงข่ายของซีโอไลต์ ทำให้สามารถขยายการประยุกต์การใช้ซีโอไลต์ในการเร่งปฏิกิริยาได้กว้างขวางขึ้น

คำสำคัญ : ซีโอไลต์ การเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งที่ว่างไว้ในโครงข่ายของซีโอไลต์ ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

Abstract

Zeolites possess a variety of properties which make them attractive candidates as catalysts and/or supports for organic chemistry reactions. These include molecular sieving ability, ion exchange capacity, and high surface area. This article focusses on the types of catalytic active sites of zeolites, such as acid sites, basic sites, or transition metal sites, that have been reported for chemicals synthesis. Moreover, the possibility of anchoring of catalytic active sites in zeolites expands zeolite application to unlimited fields in catalysis.

Keywords: Zeolites; Catalysis; Catalytic active sites; Organic chemistry reactions

บทนำ

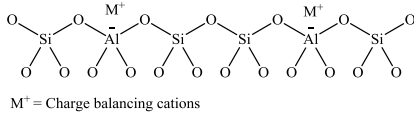
ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาประเทศทั้งทางเศรษฐกิจ และสังคม เนื่องจากสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ใช้พลังงานที่ต่ำลงในกระบวนการผลิต เพิ่มประสิทธิภาพและสามารถลดปริมาณของเสียในกระบวนการผลิต ในแต่ละปีประเทศไทยต้องนำเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นมูลค่ามากกว่าพันล้านบาท ดังนั้นการพัฒนาความรู้ด้านตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็น

สำหรับการพัฒนาในเชิงอุตสาหกรรมและการพัฒนาประเทศ

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากมีสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ นอกจากนี้ยังมีการวิจัยและพัฒนาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไปใช้ในอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น บทความนี้จะได้นำเสนอความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ พร้อมทั้งยกตัวอย่างการใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเคมีต่างๆ

1. สมบัติทั่วไปของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ เป็น สารออลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งมีโครงสร้างแบบสามมิติ (Three dimensional network) เกิดจากซิลิเกต ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) และอลูมิเนต ($[\text{AlO}_4]^{4-}$) มาเชื่อมต่อกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้ง 4 อะตอม [1] เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ (Zeolite framework) (รูปที่ 1)



รูปที่ 1 โครงร่างผลึกของซีโอไลต์ที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน

ซีโอไลต์มีออลูมิเนียมซึ่งเป็นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ภายในโครงสร้าง ทำให้เกิดประจุลบขึ้นในซีโอไลต์ จึงจำเป็นต้องมีไอออนบวกมาทำหน้าที่เป็น ไอออนสำหรับ ดุลประจุ (Charge balancing cation) และไอออนบวกนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นๆ ได้ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลายชนิด เช่น สามารถแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อทำให้เกิดเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น ตำแหน่งกรด ตำแหน่งเบส เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับสภาพขั้วของสารในการเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย

ซีโอไลต์มีโครงสร้างซึ่งเป็นรูพรุนขนาดนาโนเมตรทำให้เกิดการดูดซับได้ดี นอกจากนี้ยังมีพื้นที่ผิวสูงจึงสามารถนำซีโอไลต์มาใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มากไปกว่านั้นขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน (ขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์) ทำให้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเลือกสรรสูง (Shape selective catalyst) โดยสามารถเลือกสารตั้งต้นที่มีขนาดเหมาะสมเข้าไปทำปฏิกิริยา เลือกสารมัธยันต์

(Intermediate) ที่มีกลไกเหมาะสมโดยขนาดของสารมัธยันต์ไม่ใหญ่กว่าขนาดรูพรุนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีการเลือกสรร

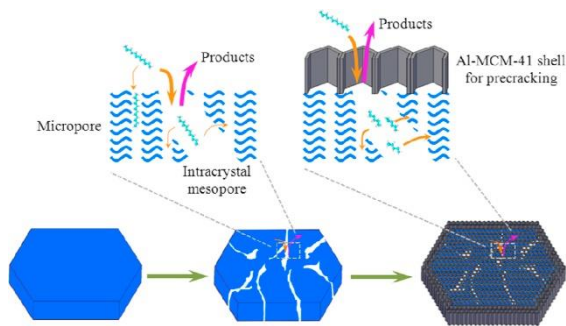
จากสมบัติดังกล่าวทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงซีโอไลต์ให้มีตำแหน่งที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ดังจะได้อธิบายต่อไป

2. ซีโอไลต์กับบทบาทการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1 ตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด

ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนอยู่ในปริมาณมากหรือมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออลูมิเนียมสูง โปรตอนสามารถเข้ามาโปรโตเนต (Protonate) ที่ตำแหน่งของออกซิเจนในโครงร่างผลึก เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ด้วยไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุสูง (Hard cation) จะได้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดในการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ การเร่งปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking) ของ *n*-dodecane ในสภาวะวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical) [2] โดยใช้ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ได้รับการปรับปรุงให้มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) โดยการดึงซิลิกอน (Desilication) โดยใช้เบส และมีการเติมสารอินทรีย์เพื่อลดการพังของโครงสร้างของซีโอไลต์ [3] จากนั้นทำการตกผลึกซ้ำ (Recrystallization) ให้มีโครงสร้างเป็น MCM-41 ที่รอบนอกของซีโอไลต์ HZSM-5 (meso-HZSM-5@Al-MCM-41) เหตุผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HZSM-5 ให้มีรูพรุนขนาดกลางเนื่องจากต้องการให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปสู่ตำแหน่งที่ว่องไว และให้ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากตำแหน่งที่ว่องไวได้ง่ายขึ้น แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนภาพการเร่งปฏิกิริยาการแตกสลายของ *n*-dodecane โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้รับการปรับปรุง meso-HZSM-5@AI-MCM-41 [2]

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเติมตัวช่วยประสาน (Binder) ในซีโอไลต์ HZSM-5 (HZC-P) ซีโอไลต์ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการตั้งซิลิกอนโดยใช้สารอินทรีย์ Tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) (HZC-MT) และ สารอินทรีย์

Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) (HZC-ET) ซีโอไลต์ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการตั้งซิลิกอนและตกผลึกซ้ำโดยใช้สารอินทรีย์ TMAOH (HZC-MR) และสารอินทรีย์ TEAOH (HZC-ER) ให้ผลการทดลองตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาการแตกสลายของ *n*-dodecane โดยใช้ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [2]

Products	HZC-P	HZC-MT	HZC-ET	HZC-MR	HZC-ER
Gas products	63.59	60.16	60.71	58.59	57.63
Liquid products	36.38	39.82	39.27	41.09	42.35
coke	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
C ₃ ⁺ /C ₃	1.54	1.65	1.76	1.87	2.01
C ₄ ⁺ /C ₄	2.29	2.61	2.77	2.84	2.92
i-C ₄ ⁺ /i-C ₄	2.57	2.63	2.87	3.20	3.53
Conversion (%)	40.61	47.96	46.7	50.09	53.32

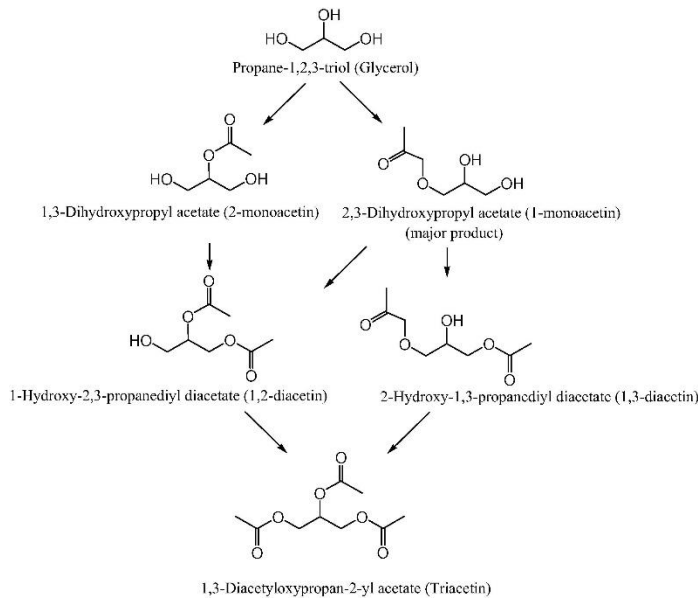
สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: ความดัน 4 เมกะพาสคาล อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที

จากตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (% Conversion; %X) และเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ (% Yield; %Y) ที่เป็นของเหลว (Liquid products) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการปรับปรุง (HZC-P) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นพันธะคู่ต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นพันธะเดี่ยวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงจะให้อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นพันธะคู่สูงกว่าเนื่องจากเกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจน (Hydrogen transfer) ได้

น้อย นอกจากนี้ยังมีปริมาณโค้ก (Coke) ที่เกาะติดที่ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะนำมาซึ่งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอีกด้วย แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแตกสลายสามารถแพร่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงมีรูพรุนขนาดกลางช่วยให้เกิดการแพร่ได้ดีมากไปกว่านั้นเมื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาที่เวลานานขึ้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการปรับปรุงจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดการโค้ก โดยที่เวลาของการทำปฏิกิริยา

5 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา HZC-P ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 40.61 เปอร์เซ็นต์ แต่ที่เวลาของการทำปฏิกิริยา 15 นาที ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเหลือเพียง 22.38 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงจะเกิดการเสื่อมสภาพที่ช้ากว่า

แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดให้มีรูพรุนขนาดกลางจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



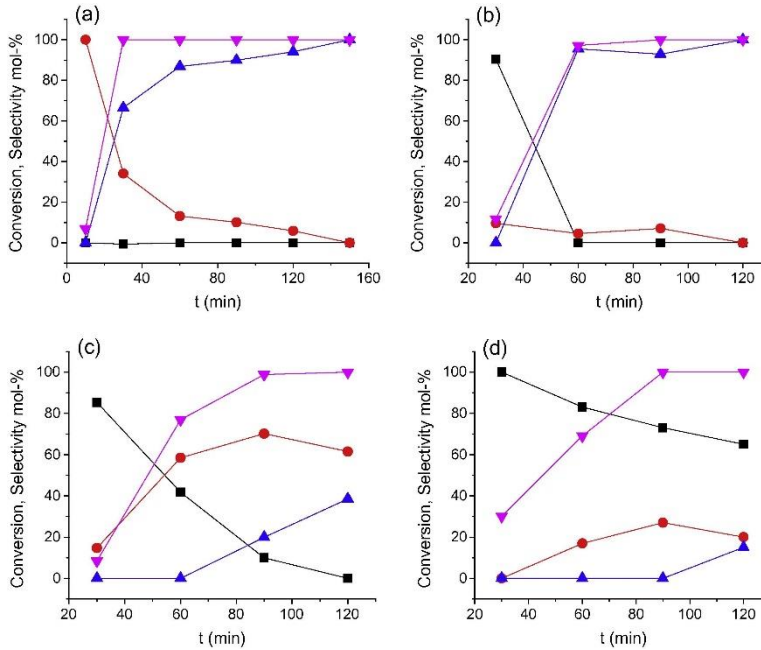
รูปที่ 2 ปฏิกิริยาอะซิทธิเลชันของกลีเซอรอลด้วยอะซิติกแอนไฮไดรด์เปลี่ยนเป็นมอนออะซิติน ไดอะซิติน และไตรอะซิติน (Triacetin) [4]

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาอะซิทธิเลชัน (Acetylation) ของกลีเซอรอล (Glycerol) ด้วยอะซิติกแอนไฮไดรด์ (Acetic anhydride) เปลี่ยนเป็น ไตรอะซิติน (Triacetin) ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร ยา เครื่องสำอาง รวมถึงใช้เป็นสารปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาอะซิทธิเลชันไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ให้มีการเลือกสรรสูง อาจเกิดปฏิกิริยาอะซิทธิเลชันเพียงแต่ตำแหน่งเดียวเกิดเป็นมอนออะซิติน (Monoacetin) หรือเกิดปฏิกิริยาเพียงสองตำแหน่งเกิดเป็นไดอะซิติน (Diacetin) (รูปที่ 2)

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาอะซิทธิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

ที่ได้รับการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการซัลโฟเนชัน (Sulfonation) และกระตุ้นด้วย H_3PO_4 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (AC500S) และซีโอไลต์ ได้แก่ H-Y, H-Beta และ H-ZSM-5 [4]

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AC500S และ H-Y ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลสูง และได้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรสาร (% Selectivity; %S) ที่เป็น ไตรอะซิติน 100 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 20-50 นาที (รูปที่ 3) เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิดอื่นๆ จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์ H-Y มีเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรที่สูงกว่า เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้าง และความเข้มข้นของตำแหน่งกรด



รูปที่ 3 เปรอ์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) AC500S (b) H-Y (c) H-beta (Si/Al = 25) และ (d) H-ZSM-5 (Si/Al = 23) เมื่อ (■) monoacetin, (●) diacetin, (▲) triacetin, (▼) glycerol conversion [4]

สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนจำนวนโมลของอะซิติลแก๊นไฮโดรตกับกลีเซอรอลเท่ากับ 5 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม (คิดเป็น 5 เปรอ์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล) ไม่มีการปั่นกวน



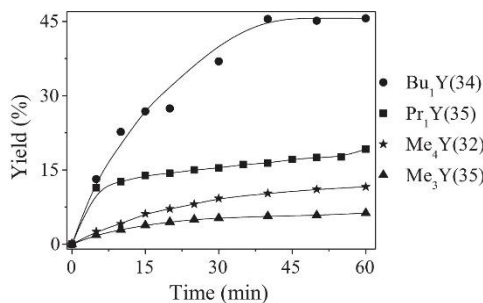
รูปที่ 4 การเร่งปฏิกิริยา Knoevenagel condensation ของ Butyraldehyde และ Ethyl cyanoacetate [5]

2.2 ตำแหน่งที่ว่องไวเป็นเบส

ซีโอล์ดที่มีปริมาณของอลูมิเนียมมาก หรือมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำ จะทำให้โครงสร้างผลึกของซีโอล์ดมีความเป็นลบ เมื่อทำการสังเคราะห์ หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุต่ำ (Soft cation) เช่น ซีเซียมไอออน (Cs⁺) หรือไอออนของอัลคิลแอมโมเนียม (Alkylammonium ion) จะได้ซีโอล์ดที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นเบส

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ซีโอล์ดที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นเบสในการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ การศึกษาการเร่งปฏิกิริยา Knoevenagel condensation ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่าง Butyraldehyde (Reagent 1) และ Ethyl cyanoacetate (Reagent 2) (รูปที่ 4) ซึ่งปฏิกิริยานี้ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นเบส [5] โดยใช้ซีโอล์ดชนิด Y ซึ่งได้รับการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นอัลคิลแอมโมเนียมไอออนชนิดต่างๆ ได้แก่ Trimethylammonium cation (Me₃Y),

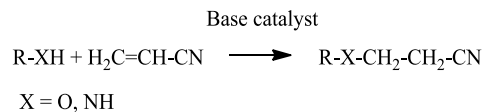
Tetramethylammonium cation (Me_4Y), Propylammonium cation (Pr_1Y) และ Butylammonium cation (Bu_1Y) มาเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) โดยใช้ของผสมจำนวน 1 มิลลิลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ให้ผลดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตจากการเร่งปฏิกิริยา Knoevenagel condensation โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ [5]

จากรูปที่ 5 พบว่าประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ $\text{Bu}_1\text{Y}(34) > \text{Pr}_1\text{Y}(35) > \text{Me}_4\text{Y}(32) > \text{Me}_3\text{Y}(35)$ (เครื่องหมายวงเล็บด้านหลังแสดงองค์การแลกเปลี่ยนไอออนของอัลคิลแอมโมเนียมไอออนชนิดต่างๆ) แม้ว่า $\text{Me}_4\text{Y}(32)$ และ $\text{Me}_3\text{Y}(35)$ จะมีความเป็นเบสที่แรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ (วิเคราะห์จากเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)) แต่ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์น้อยกว่าเนื่องจากโครงสร้างของอัลคิลแอมโมเนียมไอออนมีขนาดใหญ่ ทำให้เกิดการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นกับตำแหน่งที่ว่างไว้ในขณะที่ $\text{Bu}_1\text{Y}(34)$ และ $\text{Pr}_1\text{Y}(35)$ มีความแรงของเบสที่เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยาและมีปริมาตรรูพรุนที่เอื้อต่อการที่สารตั้งต้นจะเข้าทำปฏิกิริยาจึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา

Cyanoethylation ของแอลกอฮอล์หรือเอมีน (รูปที่ 6) เพื่อผลิตเป็นสารตั้งต้นในการผลิตยา พลาสติกไซเบอร์ ยาฆ่าแมลง อิมัลซิไฟเออร์ สารเติมแต่งในยางสังเคราะห์ [6]



รูปที่ 6 การเร่งปฏิกิริยา Cyanoethylation ของแอลกอฮอล์หรือเอมีน [6]

โดยตัวเร่งปฏิกิริยา A เตรียมได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนของ Cs^+ ด้วยสารละลาย Cs_2CO_3 กับ NaY ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 5 จากนั้นกรองและนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา B เตรียมได้จากการผสม NaY กับ Cs_2CO_3 โดยใช้ปริมาณน้ำน้อยๆ ปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยสารละลายผสมระหว่างเมทานอล:น้ำในอัตราส่วน 1:1 อบและเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา C เตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา B มาทำการฝังตัว (Impregnation) ด้วย MgO จากนั้นอบและเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยา D เตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา A มาทำการฝังตัวด้วย MgO ในเอทานอลในอ่างคลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic bath) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นอบและเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบปฏิกิริยา Cyanoethylation ของ Acrylonitrile กับแอลกอฮอล์ ได้แก่ Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol และ Phenol หรือเอมีน ได้แก่ Aniline, Hexylamine และ Diethylamine โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือภายใต้การรีฟลักซ์ (Reflux) เป็นเวลา 6 ชั่วโมงให้ผลดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 การเร่งปฏิกิริยา Cyanoethylation ของ Acrylonitrile กับแอลกอฮอล์หรือเอมีน [6]

Catalyst	Conversion (%)							
	Methanol	Ethanol	Propanol	Butanol	Phenol	Aniline	Hexylamine	Diethylamine
None	0	0	0	0	0	0	91	65
A	0	0	0	0	0	8.4	98	87
A*	0	0	0	0	0	40	100	100
B	87.4	85.2	77.3	62.2	0	0	92	75
B*	99.7	99.3	99.5	95.9	75	5.3	100	100
C	96.1	89.7	17.1	8.5	0	0	90	70
C*	99.4	98.5	97.6	95.7	46	0.8	100	100
D	0	0	0	0	0	17.8	95	95
D*	0	0	0	0	0	92	100	100

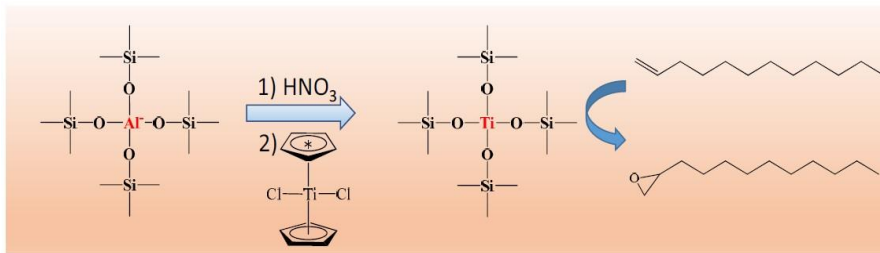
* ภายใต้การฟลักซ์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากตารางที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา B และ C มีความเป็นเบสที่แรงพอ (ยืนยันจากผลการทดลองด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อศึกษาการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-Temperature-Programmed Desorption; CO₂-TPD)) สำหรับการเร่งปฏิกิริยา Cyanoethylation ของ Acrylonitrile ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสูง (ยกเว้นในกรณีของ Phenol และ Aniline)

2.3 ตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะอยู่ในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ (Zeotype)

ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะอยู่ในโครงร่างผลึก (Framework metal sites) อาจเตรียมจากการสังเคราะห์ หรือทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งในภายหลังโดยให้มีโลหะที่มีประจุสาม (Trivalent) เข้าไปแทนที่อลูมิเนียม เรียกซีโอไลต์นี้ว่าเมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates) หรือสังเคราะห์โดยมีโลหะที่มีประจุสี่ (Tetravalent) แทนที่ซิลิกอน เรียกซีโอไลต์นี้ว่าเมทัลโลอลูมิเนต (Metalloaluminates) หรือมีการใส่โลหะออกไซด์เช่น โคบอลต์ เหล็ก แมงกานีส แกลเลียม ในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งเป็นโลหะอยู่ในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ ได้แก่ การเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) [7] โดยใช้ไทเทเนียม-ซีโอไลต์ชนิดเบต้า (Ti-β zeolite) ซึ่งเตรียมได้จากการนำซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (H-mβ) มาปรับสภาพด้วย HNO₃ ความเข้มข้น 13 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่าพีเอชเป็น 7 อบอุ่นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซีโอไลต์ที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า Si-mβ จากนั้นนำ Si-mβ มาเติมสารละลาย Cp₂TiCl₂ สารผสมที่ได้จะนำมาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสในอากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า Ti-mβ โดยเตรียมให้มีปริมาณของไทเทเนียมที่แตกต่างกัน โดย Ti-mβ-S1, Ti-mβ-S2 และ Ti-mβ-S3 เป็นซีโอไลต์ที่มีปริมาณไทเทเนียม 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ขั้นตอนการเตรียมซีโอไลต์ที่มีไทเทเนียมเป็นตำแหน่งที่ว่องไวอยู่ในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์แสดงได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 วิธีการเตรียมซีโอไลต์ให้มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นไทเทเนียมอยู่ในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ [7]

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทดสอบปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยใช้ Cyclohexene และ 1-Dodecene เป็นแบบจำลองในการศึกษาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในขวด 3 คอ เปรียบเทียบ

กับไทเทเนียมซีโอไลต์ชนิดเบต้าที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Ti-Mβ) ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ Cyclohexene และ 1-Dodecene [7]

Catalyst	Conversion of cyh ^a (%)	Selectivity for cyh oxide ^b (%)	Conversion of dod ^c (%)	Selectivity for 1,2-epo ^d (%)
H-mβ	-	-	-	-
Si-mβ	-	-	-	-
Ti-mβ-S1	47.5	23.2	-	-
Ti-mβ-S2	59.4	24.2	11.1	60.3
Ti-mβ-S3	57.3	31.8	-	-
Ti-Mβ	57.9	25.4	6.8	37.8

^a cyh = cyclohexene. ^b cyh oxide = cyclohexene oxide. ^c dod = 1-dodecene. ^d 1,2-epo = 1,2-Epoxydodecan

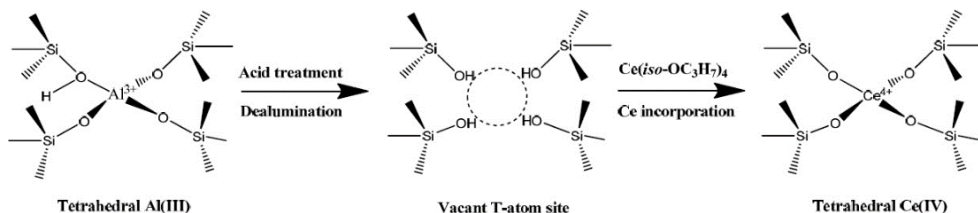
จากตารางที่ 3 พบว่า H-mβ และ Si-mβ ไม่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน มากไปกว่านั้นยังพบว่า Ti-mβ-S2 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Cyclohexene สูงกว่าในกรณีของ Ti-mβ-S1 เนื่องจากมีปริมาณไทเทเนียมที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-mβ-S3 แม้ว่าจะมีเปอร์เซ็นต์ของไทเทเนียมสูง แต่ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Cyclohexene ต่ำกว่าในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-mβ-S2 ทั้งนี้เนื่องจากไม่สามารถเติมไทเทเนียมที่มากเกินพอในโครงสร้างของซีโอไลต์ [8] เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเร่ง

ปฏิกิริยาของ Ti-mβ-S2 ซึ่งมีรูพรุนขนาดกลางโดยมีเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมเท่ากับ 2.91 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-Mβ ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็กโดยมีเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมเท่ากับ 2.61 พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง Cyclohexene และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร Cyclohexene oxide แตกต่างกันไม่มาก แต่เมื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ 1-Dodecene พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-mβ-S2 ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า 1-Dodecene ซึ่งเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่างของไทเทเนียม

ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Ti- $m\beta$ -S2) ได้ง่ายกว่า
นั่นเอง ในขณะที่การแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับ
ไทเทเนียมซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กจะถูกจำกัด
(Ti-M β)

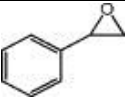
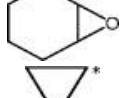

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาการใช้
Cerium(IV) เป็นตำแหน่งที่ว่างไว้ในโครงสร้างผลึกของ
ซีโอไลต์ชนิดเบต้า (Ce-Beta) โดยเตรียมจากการนำซี

โอไลต์ H-Beta มาปรับสภาพด้วย HNO₃ และใช้
Ce(IV) isopropoxide เป็นแหล่งของซีเรียม จากนั้น
นำไปเผาให้ความร้อน ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่ง
ปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 8 [9-10] เมื่อนำ
ตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไฮเดรชัน
(Hydration) ของสารประกอบอีพอกไซด์ให้ผลการ
ทดลองดังตารางที่ 4



รูปที่ 8 วิธีการเตรียมซีโอไลต์ให้มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นซีเรียมอยู่ในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ [11]

ตารางที่ 4 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮเดรชันของสารประกอบอีพอกไซด์ชนิดต่างๆ [11]

Substrate	Temperature (K)	Time (h)	Epoxide conversion (%)	1,2-Diol selectivity (%)
	333	12	89.5	> 99
	353	12	45.8	90.5
	333	6	51.2	72.9

สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: 10 มิลลิโมลของสารประกอบอีพอกไซด์, 20 มิลลิโมลของ H₂O และ 0.1 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

* ปฏิกิริยาดำเนินในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงขนาด 10 มิลลิลิตร ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนความดัน 1.0 เมกะพาสคาล

จากตารางที่ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-
Beta สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮเดรชันของสารประกอบอี
พอกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยมีเปอร์เซ็นต์การ
เปลี่ยนแปลง และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรเป็นไดออล
(Diol) ที่สูง โดยในกรณีของ Cyclohexene oxide เมื่อ
ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง
ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
Si-Beta ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา H-Beta ที่ผ่านการตั้ง
อลูมิเนียม โดยใช้ HNO₃ ให้เปอร์เซ็นต์การ
เปลี่ยนแปลงประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์

2.4 ตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโลหะ หรือโลหะทรานซิชัน ซึ่งอยู่ในโพรงของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโลหะ หรือ
โลหะทรานซิชัน อยู่ในโพรงของซีโอไลต์
(Incorporated metal or transition-metal sites) อาจ
เตรียมได้ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน หรือการฝังตัว
ของโลหะในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งโลหะที่เข้าไปใน
โพรงของซีโอไลต์อาจเข้าไปในตำแหน่งที่ทำหน้าที่ดูด
ประจุ หรืออยู่ในรูพรุนด้วยแรงอันตรกิริยา

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่
ว่างไว้เป็นโลหะ หรือโลหะทรานซิชันอยู่ในโพรง

ของซีโอไลต์ ได้แก่ การเร่งปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน (Catalytic deoxygenation) ของ Benzaldehyde [12] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแกลเลียมที่ได้รับเสริมแต่งลงบนซีโอไลต์ชนิดHZSM-5 โดยวิธีการฝังตัว (3Ga/HZSM-5) และนำมาทดสอบปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed

reactor) ที่อัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารป้อน (W/F) เป็น 100 กรัม ชั่วโมงต่อโมล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 450 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้แก๊สตัวพาเป็นฮีเลียม หรือไฮโดรเจนในสภาวะที่มีและไม่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วม ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนของ Benzaldehyde โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ [12]

Catalyst	Carrier gas	% Conversion	Product distribution (% yield)		
			Benzene	Toluene	Methane
HZSM-5	He	56.32	56.32	0.00	0.00
	He + water	51.14	51.14	0.00	0.00
3Ga/HZSM-5	He	55.80	55.80	0.00	0.00
	He + water	67.52	67.52	0.00	0.00
3Ga/HZSM-5	H ₂	58.20	19.95	36.40	1.85
	H ₂ + water	65.19	46.94	18.24	0.00

จากตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่าในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาด้วย HZSM-5 และ 3Ga/HZSM-5 โดยใช้แก๊สตัวพาเป็นฮีเลียมจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน (Benzene) เท่านั้นซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) แต่เมื่อมีน้ำในสารป้อน ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงที่ลดลงเนื่องจากน้ำที่เป็นสารป้อนร่วมจะเข้าไปแข่งขันการดูดซับ (Competitive adsorption) ทำให้สารตั้งต้น Benzaldehyde ดูดซับบนตำแหน่งที่ว่องไวได้น้อยลง ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3Ga/HZSM-5 และมีน้ำเป็นสารป้อนร่วมกลับให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้สันนิษฐานว่าน้ำจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับแกลเลียมที่ได้รับการเสริมแต่งเข้าไปทำให้มีตำแหน่งกรดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น [13] ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Benzaldehyde เพิ่มขึ้น ในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3Ga/HZSM-5 โดยใช้แก๊สตัวพาเป็นไฮโดรเจนพบว่าไฮโดรเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Ga⁺ เกิดเป็น GaH₂⁺ ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และไฮโดรจิโนไลซิส

(Hydrogenolysis) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นโทลูอีน (Toluene) และตำแหน่งกรดก็ยังคงทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันให้ผลิตภัณฑ์ร่วมเป็นเบนซีนด้วย ในกรณีที่มีการเพิ่มน้ำเป็นสารป้อนร่วมและใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา พบว่า 3Ga/HZSM-5 จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโทลูอีนลดต่ำลง เนื่องจากน้ำสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ Ga⁺ เปลี่ยนเป็น GaO(OH) ทำให้มีตำแหน่งกรดที่ว่องไวเพิ่มมากขึ้น และตำแหน่งกรดนี้ไปเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันให้เบนซีนเป็นผลิตภัณฑ์ [13]

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลโดยใช้ซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมที่แตกต่างกันคือ 11 และ 28 มาเติมแต่ง Ag⁺ โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน [14] โดยทดสอบการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารป้อนเป็น 6.75 กรัม ชั่วโมงต่อโมล โดยใช้แก๊สตัวพาเป็นไนโตรเจนหรือไฮโดรเจน โดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่เวลา 1 ชั่วโมงให้ผลการทดลองดังตารางที่ 6

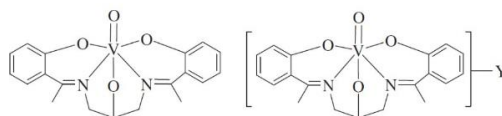
ตารางที่ 6 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ [14]

Catalyst	Product distribution (mol%)					
	C2	C3	C4	C5-C8	BTX	C9+
HZSM-5(11)	13.3	29.4	27.7	1.9	17.8	9.8
AgHZSM-5(11)	19.8	15.7	16.7	1.9	27.4	18.5
HZSM-5(28)	21.6	25.0	23.9	4.3	13.0	12.2
AgHZSM-5(28)	96.2	0.0	1.3	0.1	0.7	1.7
AgHZSM-5(28)/H ₂	36.2	23.0	24.6	4.0	6.1	6.2

จากตารางที่ 6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5(11) ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำ หรือมีตำแหน่งกรดที่ว่องไวสูงให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ทั้งเอทิลีน (C2) โพรพิลีน (C3) ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักอะตอมสูงขึ้น (C4, C5-C8 และ C9+) รวมถึงสารอะโรมาติกส์ เบนซีน โทลูอีน ไซลีน และเอทิลเบนซีน (BTX) เมื่อมีการเติมแต่ง Ag⁺ โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนพบว่าให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ทั้ง BTX และ C9+ เนื่องจาก Ag⁺ ถูกรีดิวซ์ได้โลหะเงิน (Silver metallic; Ag⁰) ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไซโคลเซชัน (Cyclization) และอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5(28) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในปริมาณที่น้อยกว่าเนื่องจากมีปริมาณกรดที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว อย่างไรก็ตามในกรณีของ AgHZSM-5(28) กลับให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นแก๊สเอทิลีน ทั้งนี้เนื่องจาก Ag⁺ ที่อยู่ในซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีซิลิกอนต่ออลูมิเนียม 28 สามารถถูกรีดิวซ์แต่สามารถเกิดปฏิกิริยาการผันกลับ (Reversible interconversion) เป็น Ag⁺ ทำให้มีตำแหน่งกรดน้อยลง (เนื่องจาก Ag⁺ ไปแทนที่ H⁺) ทำให้จำกัดการเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมโรเซชันเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่เมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพาเพื่อทำการรีดิวซ์ Ag⁺ พบว่า จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นตามข้อสันนิษฐาน

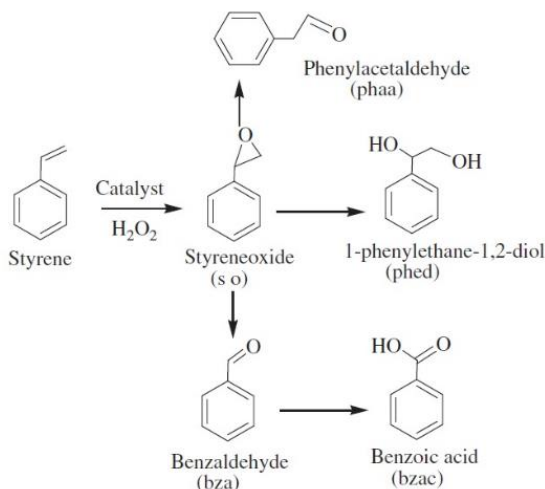
2.5 ตำแหน่งที่ว่องไวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ (Encapsulated transition-metal complexes) อาจเตรียมได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้ล้อมรอบสารประกอบเชิงซ้อนที่สนใจ หรือทำได้โดยการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนภายในรูพรุนของซีโอไลต์ด้วยเทคนิคเรือในขวด (Ship in the bottle) ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ภายในโพรง ได้แก่ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของวาเนเดียมให้อยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ชนิด Y [15] (ดังรูปที่ 9)



รูปที่ 9 สารประกอบเชิงซ้อนของวาเนเดียม (ซ้าย) สารประกอบเชิงซ้อนของวาเนเดียมในซีโอไลต์ Y (ขวา) [15]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Styrene ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังรูปที่ 10 และให้ผลการทดลองดังตารางที่ 7



รูปที่ 10 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Styrene [15]

ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียม และสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียมในซีโอไลต์ Y [15]

Catalyst	Substrate: oxidant ratio	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity (%) ^a				
				bza	so	phaa	bzac	phed
[V ^{VO} (hap-dahp)] (neat)	1:2	78	308	50	2	15	7	26
[V ^{VO} (hap-dahp)]-Y	1:2	82	323	49	6	15	5	25
[V ^{VO} (hap-dahp)]-Y ^b	1:2	79	-	55	5	14	4	22
[V ^{VO} (hap-dahp)]-Y ^c	1:2	77	-	59	5	12	5	19
Without catalyst	1:2	4	-	82	4	7	3	4

^a เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์ของสารโดยอักษรย่ออ้างอิงตามรูปที่ 10

^b ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ครั้งที่ 1

^c ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ครั้งที่ 2

จากตารางที่ 7 พบว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Without catalyst) ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Styrene เพียง 4 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียม ([V^{VO}(hap-dahp)] (neat)) พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้นเป็น 78 เปอร์เซ็นต์ เมื่อมีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียมในซีโอไลต์ Y ([V^{VO}(hap-dahp)]-Y) พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรใกล้เคียงกับสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียม อย่างไรก็ตาม

ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียมในซีโอไลต์ Y ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) มีข้อดีที่กว่าสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาใหม่ได้ง่าย เนื่องจากมีสถานะที่แตกต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของวานาเดียมในซีโอไลต์ Y ซึ่งนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาใหม่ในครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 มีประสิทธิภาพลดลงจากเดิมไม่มากนัก

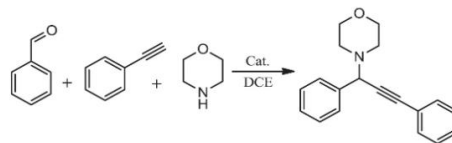
แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของวาเนเดียมในซีโอไลต์ Y มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่หัดเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของวาเนเดียม และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงในซีโอไลต์ชนิด Y โดยใช้แหล่งของทองแดงเป็น CuCN, CuCl, CuBr และ CuI เป็นแหล่งของ Cu(I) ([Cu(N₂S₂)]X-Y (X = CN, Cl, Br, I)) [16]

ตารางที่ 8 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงในซีโอไลต์ Y [16]

Entry	Catalyst (mol %)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%) ^b
1	-	70	20	-
2	NaY	70	20	-
3	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl	70	17	60
4	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (3 mol %)	70	12	90
5	[Cu(N ₂ S ₂)]I-Y (3 mol %)	70	12	84
6	[Cu(N ₂ S ₂)]Br-Y (3 mol %)	70	12	73
7	[Cu(N ₂ S ₂)]CN-Y (3 mol %)	70	12	65
8	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (3 mol %)	60	15	82
9	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (3 mol %)	50	20	74
10	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (3 mol %)	30	90	67
11	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (1 mol %)	70	20	19
12	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (5 mol %)	70	10	90
13	[Cu(N ₂ S ₂)]Cl-Y (10 mol %)	70	10	90

เมื่อนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 11 ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 8



รูปที่ 11 การสังเคราะห์ Propargylamines จาก Benzaldehyde, Phenylacetylene และ Morpholine [16]

จากตารางที่ 8 พบว่าเมื่อไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลต์ NaY ไม่สามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็น Propargylamines ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง ($[Cu(N_2S_2)]Cl$) (Entry 3) กับสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงในซีโอไลต์ Y ที่เตรียมจาก CuCl (Entry 4) โดยพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงในซีโอไลต์ Y ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงกว่าเนื่องจากความแตกต่างของตำแหน่งทองแดงที่อยู่อย่างอิสระกับทองแดงที่อยู่ในรูปพอร์ของซีโอไลต์ Y (Site isolation) แต่เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงในซีโอไลต์ Y จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีเปอร์เซ็นต์แตกต่างกันขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปัจจัยที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตได้แก่ชนิดของสาร Cu(I) ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ เวลา และปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงในซีโอไลต์

สรุป

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นกระบวนการที่สำคัญในอุตสาหกรรม รวมถึงใช้ประโยชน์ในการผลิตพลังงาน หรืออนุรักษ์สิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวชนิดต่างๆ ซึ่งในปัจจุบันใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม และอยู่ในระหว่างการวิจัย นักวิจัยได้ให้ความสำคัญกับการค้นคว้าและทดลองเพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้งในด้านประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา การเลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ การทำความเข้าใจบทบาทของการเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวชนิดต่างๆ จะเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

เอกสารอ้างอิง

[1] Fricke, R., Kosslick, H., Lischke, G. and Richter, M. 2000. "Incorporation of gallium into zeolites: syntheses, properties and catalytic application". **Chemical Reviews**. 100(6): 2303-2405.

- [2] Diao, Z., Wang, L., Zhang, X. and Liu, G. 2015. "Catalytic cracking of supercritical *n*-dodecane over meso-HZSM-5@Al-MCM-41zeolites". **Chemical Engineering Science**. 135: 452-460.
- [3] Wang, D., Xu, L. and Wu, P. 2014. "Hierarchical, core-shell meso-ZSM-5@mesoporous aluminosilicate-supported Pt nanoparticles for bifunctional hydrocracking". **Journal of Materials Chemistry A**. 2: 1553-15545.
- [4] Konwar, L.J., Maki-Arvela, P., Begum, P., Kumar, N., Thakur, A.J., Mikkola, J.-P., Deka, R.C. and Deka, D. 2015. "Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over Y-zeolite and sulfonated mesoporous carbons". **Journal of Catalysis**. 329: 237-247.
- [5] Almeida, K.A. and Cardoso, D. 2013. "Basic activity of Y zeolite containing alkylammonium cations in Knoevenagel condensation". **Catalysis Today**. 213: 122-126.
- [6] Zamanian, S. and Kharat, A.N. 2014. "Cyanoethylation of alcohols and amines by cesium-modified zeolite Y". **Chinese Journal of Catalysis**. 35: 264-269.
- [7] Ren, W., Hua, Z., Ge, T., Zhou, X., Chen, L., Zhu, Y. and Shi, J. 2015. "Post-synthesis of hierarchically structured Ti- β zeolites and their epoxidation catalytic performance". **Chinese Journal of Catalysis**. 36: 906-912.

- [8] Hammond, C., Conrad, S. and Hermans, I. 2012. "Simple and Scalable Preparation of Highly Active Lewis Acidic Sn- β ". **Angewandte Chemie International Edition**. 51: 11736-1173.
- [9] Tang, B., Dai, W.L., Sun, X.M., Guan, N.J., Li, L.D. and Hunger, M. 2014. "A procedure for the preparation of Ti-Beta zeolites for catalytic epoxidation with hydrogen peroxide". **Green Chemistry**. 16: 2281-2291.
- [10] Tang, B., Dai, W.L., Wu, G.J., Guan, N.J., Li, L.D. and Hunger, M. 2014. "Improved Post synthesis strategy to Sn-beta zeolites as Lewis acid catalysts for the ring-opening hydration of epoxides". **ACS Catalysis**. 4: 2801-2810.
- [11] Tang, B., Dai, W., Sun, X., Wu, G., Li, L., Guan, N. and Hunger, M. 2015. "Incorporation of cerium atoms into Al-free Beta zeolite framework for catalytic application". **Chinese Journal of Catalysis**. 36: 801-805.
- [12] Ausavasukhi, A., Sooknoi, T. and Resasco, D.E. 2009. "Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite". **Journal of Catalysis**. 268: 68-78.
- [13] Ausavasukhi, A. and Sooknoi, T. 2009. "Additional Brønsted acid sites in [Ga]HZSM-5 formed by the presence of water". **Applied Catalysis A: General**. 361: 93-98.
- [14] Ausavasukhi, A., Suwannaran, S., Limtrakul, J. and Sooknoi, T. 2008. "Reversible interconversion behavior of Ag species in AgHZSM-5: XRD, ^1H MAS NMR, TPR, TPHE, and catalytic studies". **Applied Catalysis A: General**. 345: 89-96.
- [15] Maurya, M.R., Bisht, M., Chaudhary, N., Avecilla, F., Kumar, U. and Hsu, H.-F. 2013. "Synthesis, structural characterization, encapsulation in zeolite Y and catalytic activity of an oxidovanadium(V) complex with a tribasic pentadentate ligand". **Polyhedron**. 54: 180-188.
- [16] Naeimi, H. and Moradian, M. 2013. "Encapsulation of copper(I)-Schiff base complex in NaY nanoporosity: An efficient and reusable catalyst in the synthesis of propargylamines via A3-coupling (aldehyde-amine-alkyne) reactions". **Applied Catalysis A: General**. 467: 400-406.