

การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Catalytic Oxidation

อาทิตย์ อัสวสุชี^{1*}

Received: September, 2015; Accepted: March, 2016

บทคัดย่อ

การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นพื้นฐานเทคโนโลยีที่สำคัญสำหรับการทำลายสารมลพิษ การผลิตสารเคมีที่มีมูลค่าสูง และการผลิตพลังงาน ในบทความนี้จะได้นำเสนอการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งการเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ และชนิดวิวิธพันธ์โดยใช้แก๊สออกซิเจน (หรืออากาศ) โอโซน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำเป็นตัวออกซิแดนต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้แก่ แพลทินัม ทองคำ และโลหะที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ เหล็ก ทองแดง โคบอลต์ แพลเลเดียม และโมลิบดีนัม และตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ มากไปกว่านั้นยังมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วัสดุรองรับ เช่น โลหะออกไซด์ ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง ซีโอไลต์ และมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือเพิ่มการเลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ และยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้คลื่นเสียงที่มีความถี่สูง การฉายแสงอุลตราไวโอเลตและแสงขาว และการเกิดออกซิเดชันโดยใช้ไฟฟ้า

คำสำคัญ : การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน; การประยุกต์ใช้กระบวนการออกซิเดชัน; โลหะทรานซิชันที่ได้รับการปรับปรุง

¹ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน นครราชสีมา

* Corresponding Author E - mail Address: ausavasukhi@gmail.com

Abstract

Catalytic oxidation is an area of key technologies for the degradation of pollutants, production of valuable chemicals, and the production of energy. Oxidation catalysis which is conducted by both homogeneous catalysis and heterogeneous catalysis are the focus of this article. In the oxidation processes, O_2 (or air), O_3 , H_2O_2 , CO_2 and H_2O are used as oxidant. Such oxidation catalysts are platinum, gold and redox-active metal of iron, copper, cobalt, palladium, and molybdenum, and organocatalyst. In many cases, catalysts are modified with a supporting material such as metal oxide, mesoporous silica, zeolite, and multi-wall carbon nanotube that enhance rates or selectivities. Moreover, the catalytic activity can be pronounced by using ultrasound, UV and visible light irradiation, and electrochemical oxidation.

Keywords: Catalytic Oxidation; Application of Oxidation Processes; Modified Transition Metal

บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มการเลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ และใช้พลังงานที่ต่ำลง ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยา การเร่งปฏิกิริยาเคมีเกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันในหลาย ๆ ด้าน เช่น การผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง และสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี กระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม เช่น อาหาร ยา เครื่องสำอาง รวมถึงมีส่วนสำคัญในการฟื้นฟูสภาพแวดล้อม เช่น กำจัดมลพิษ ในน้ำเสีย ลดแก๊สพิษจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทในปฏิกิริยาหลายประเภท เช่น ปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination Reaction) ปฏิกิริยาการเพิ่ม (Addition Reaction) ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ในบทความวิชาการนี้จะได้กล่าวถึงบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน (Oxidation Number) ของสารตั้งต้น โดยพิจารณาจากเลขออกซิเดชันของสารผลิตภัณฑ์จะมีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับสารอินทรีย์สามารถสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของจำนวนอะตอมออกซิเจน หรือการลดลงของจำนวนอะตอมไฮโดรเจน

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน

แม้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์โดยใช้ออกซิเจนของโลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์จะถูกศึกษาอย่างกว้างขวางตั้งแต่ในอดีต ปัจจุบันยังคงมีการศึกษาการนำออกซิเจนของโลหะ

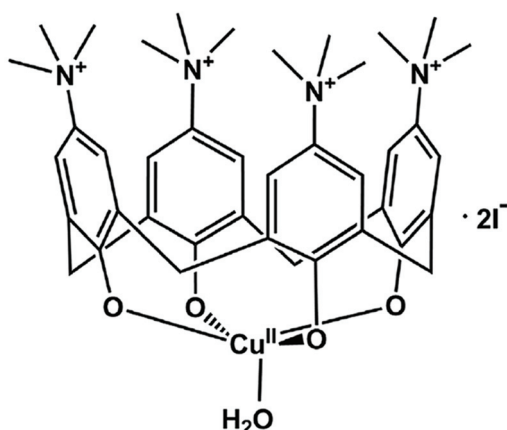
ทรานซิชันมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การใช้ Cu^{2+} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเสมือนเฟนต์ (Fenton-Like Catalyst) [1] ในการกำจัด Phenol โดยที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส Phenol ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร Cu^{2+} ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถลดปริมาณคาร์บอนในน้ำ (Total Organic Carbon; TOC) ได้ถึง 85 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้ H_2O_2 เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidant) ภายหลังจากการเร่งปฏิกิริยา Cu^{2+} จะถูกนำกลับมาใช้โดยการตกตะกอนด้วย NaOH จากนั้นตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำมาทำปฏิกิริยากับกรด H_2SO_4 เพื่อให้เกิดเป็น Cu^{2+} ก่อนถูกนำกลับมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยารอบต่อไป

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ *para*-Xylene เป็น Terephthalic Acid ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตขวดน้ำดื่ม [2] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cobalt Acetate, Manganese Acetate และ Hydrogen Bromide (HBr) โดยมี O_2 เป็นตัวออกซิไดซ์ และมีการศึกษาผลของ CO_2 ในการเป็นตัวออกซิไดซ์ร่วม (Co-Oxidant) พบว่า CO_2 ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ *para*-Xylene เพิ่มขึ้น สันนิษฐานว่า Peroxocarbonate ที่เกิดจาก CO_2 และ O_2 เป็นสปีชีส์ที่ว่องไวซึ่งช่วยในการเกิดอนุมูลอิสระโดยการออกซิไดซ์ Co^{2+} เป็น Co^{3+}

มากไปกว่านั้นยังมีการศึกษาการนำโลหะเหล็กที่มีอนุภาคขนาดนาโน (nano Zero-Valent Iron; nZVI) มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยากำจัดน้ำทิ้งจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม [3] ซึ่งพบว่าน้ำเสียที่มีปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ (Chemical Oxygen Demand; COD) ความเข้มข้น 1,160 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่สภาวะ pH 2 (ปรับค่า pH โดยใช้ H_2SO_4) คลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasound) และใช้ H_2O_2 เป็นตัวออกซิไดซ์สามารถลดค่าปริมาณออกซิเจนที่สารเคมีใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 2 ชั่วโมง โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล็กที่มีอนุภาคขนาดนาโนถูกกัดกร่อนเกิดเป็น Fe^{2+} และเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของ H_2O_2 เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl Radical; $\cdot\text{OH}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์ ในขณะที่คลื่นเสียงที่มีความถี่สูงจะช่วยสร้าง Cavitation และ Shockwave ทำให้อนุภาคเหล็กกระจายตัวได้ดีขึ้นในสารละลาย และทำให้อนุภาคของสารเกิดการชนมากขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อน

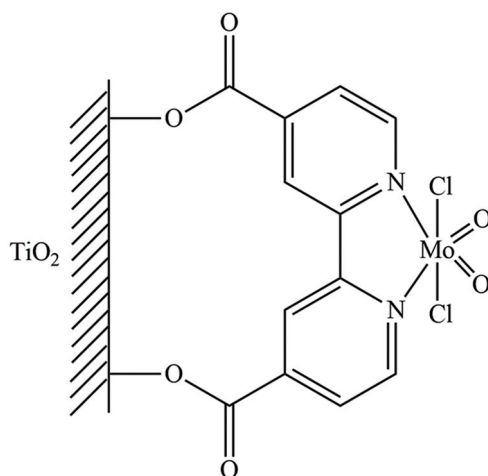
สารประกอบเชิงซ้อน (Coordination Complex) คือสารที่ประกอบด้วยอะตอมกลางเป็นโลหะทรานซิชันล้อมรอบด้วยลิแกนด์ (Ligand) ซึ่งเป็นไอออนหรือโมเลกุลของสารอินทรีย์ ตัวอย่างการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) ซึ่งมีสูตรเคมีเป็น $[\text{Cu(II)L(H}_2\text{O)})\text{I}_2$ เมื่อ H_4L คือ 5,11,17,23-Tetrakis(trimethylammonium)-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) [4]

สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ลิแกนด์ซึ่งเป็นโพลิโกเมอร์ที่เป็นวง (Cyclic Oligomer) ที่ช่วยให้สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) ละลายน้ำได้ดีขึ้นเนื่องจากมีประจุบวก - ลบ ทั้งนี้เนื่องจากต้องการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นน้ำเพื่อให้เป็นกระบวนการเคมีสีเขียวที่คำนึงถึงสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ลิแกนด์ยังทำหน้าที่เป็นหมู่สำหรับการถ่ายโอนเฟส (Phase Transfer Group) ในระบบที่มีสารอินทรีย์และน้ำ สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) (รูปที่ 1) ถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยน Benzyl Alcohol เป็น Benzaldehyde โดยใช้เป็นตัวทำละลาย และมี 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy หรือ TEMPO ทำหน้าที่ช่วยในการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Regeneration) [5] และมี H_2O_2 ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิแดนต์ โดยพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูง เมื่อใช้ Benzyl Alcohol ปริมาณ 2 มิลลิโมลในน้ำ 5 มิลลิลิตร ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 0.25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถทำให้เกิดเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตเป็น Benzaldehyde ได้ 63 - 98 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส [4]

นอกจากนี้ยังมีการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์(II) ทองแดง(II) สังกะสี(II) และแพลเลเดียม(II) โดยใช้ลิแกนด์ที่เป็น Asymmetric Bidentate Schiff-Base [6] เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบ (Organosulfur Compounds) เป็น Sulfoxides และ Sulfones ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติโดยใช้ H_2O_2 เป็นตัวออกซิแดนต์ ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ ซึ่งนำกลับมาใช้ใหม่ได้ยาก จึงมีการพัฒนาสารประกอบเชิงซ้อนให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์



รูปที่ 2 สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม(VI) ที่ยึดติดกับ TiO_2 [7]

สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม(VI) ซึ่งเป็นออกโซ (Oxo-Mo Complexes) ถูกออกแบบให้มีลิแกนด์ที่สามารถยึดจับกับสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบดีนัม(VI) และวัสดุรองรับ (Supporting Material) ที่เป็น TiO_2 เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2 [7] โดยวัสดุรองรับ TiO_2 เป็นวัสดุที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) แต่ในงานวิจัยนี้จะได้ทดลองเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม(VI) ที่ยึดติดกับ TiO_2 โดยหวังว่าจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เมื่อนำสารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม(VI) ที่ยึดติดกับ TiO_2 มาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัด DDT (1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethane) จำนวน 5.73 มิลลิกรัมใน 10 มิลลิลิตรของ Acetonitrile ในสภาวะที่มี O_2 และภายใต้การฉายรังสีอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่น 253.7 นาโนเมตร พบว่า DDT สามารถเกิดการย่อยสลายได้ 35 เปอร์เซ็นต์ในเวลา 32 ชั่วโมง เกิดผลิตภัณฑ์เป็น Dicofol (2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl) ethanol) ซึ่งมีความเป็นพิษน้อยลงจำนวน 21 เปอร์เซ็นต์ และส่วนที่เหลือเป็นสารประกอบที่มีคลอรีนและไม่มีคลอรีน ในขณะที่การใช้ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่มีการเติมแต่งสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบดีนัม(VI) จะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยน DDT เพียง 13 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม(VI) ที่ยึดติดกับ TiO_2 ออกซิไดซ์ DDT โมลิบดีนัม(VI) จะถูกรีดิวซ์เปลี่ยนเป็นโมลิบดีนัม(IV) ซึ่งสามารถถูกรี-ออกซิเดชัน (Re-Oxidation) โดยใช้ O_2 เปลี่ยนโมลิบดีนัม(IV) กลับเป็นโมลิบดีนัม(VI)

นอกจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนแบบวิวิธพันธ์ที่ใช้ TiO_2 เป็นวัสดุรองรับ ยังมีการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลและแคดเมียมบนวัสดุรองรับ MCM-41 ซึ่งเป็นซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous Silica) แล้วนำมาใช้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยน Sulfides เป็น Sulfoxides และปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิง (Oxidative Coupling) เพื่อเปลี่ยน Thiols เป็นสารประกอบ Disulfides โดยใช้ Urea-Hydrogen Peroxide (UHP) เป็นตัวออกซิแดนต์ [8] รวมถึงการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของออกโซวานาเดียม(IV) ที่ยึดจับกับซีโอไลต์ Y [9]

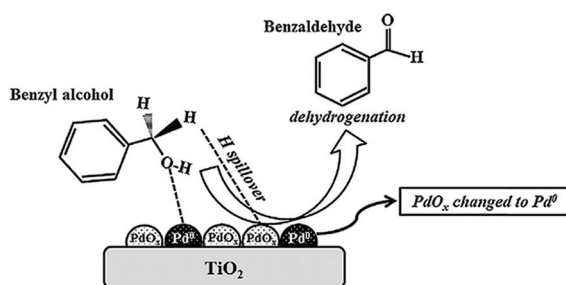
เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Limonene จำนวน 30 มิลลิโมลใน 10 มิลลิลิตรของ Acetonitrile ซึ่ง Limonene เป็นส่วนประกอบที่สำคัญใน Citrus Oil เพื่อเปลี่ยนเป็นน้ำหอม ยา หรือสารเติมแต่งในอาหาร โดยใช้ *t*-Butyl Hydroperoxide (TBHP) และ H_2O_2 เป็นตัวออกซิแดนต์ โดยมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาถึง 97.7 เปอร์เซ็นต์ และมีเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร (% Selectivity) สาร Limonene Glycol ถึง 45.1 เปอร์เซ็นต์ มากไปกว่านั้นยังมีการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์(II) ที่ยึดจับกับพอลิเมอร์ [10] ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ethylbenzene จำนวน 5 มิลลิโมลใน 10 มิลลิลิตรของ Acetonitrile เป็น Acetophenone โดยใช้ H_2O_2 ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวน 1 มิลลิโมล เป็นออกซิแดนต์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 91 เปอร์เซ็นต์ เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร 96 เปอร์เซ็นต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรือโลหะออกไซด์บนวัสดุรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt/CeO_2-ZrO_2-SnO_2/\gamma-Al_2O_3$ ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) และวิธีการฝังตัว (Impregnation) [11] เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Acetaldehyde ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งในกลุ่ม 2B คือสารที่อาจทำให้เกิดมะเร็งในมนุษย์ (Possibly Carcinogenic to Humans) และเป็นสารที่ละลายน้ำได้ดีให้เปลี่ยนเป็น Acetic Acid โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt(6.4 \text{ wt.})/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}(16 \text{ wt.})/\gamma-Al_2O_3$ สามารถกำจัด Acetaldehyde ที่ละลายอยู่ในน้ำความเข้มข้น 450 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้อย่างสมบูรณ์ภายหลังจากการเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยสามารถให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร Acetic Acid ถึง 95 เปอร์เซ็นต์ภายหลังจากการเร่งปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น

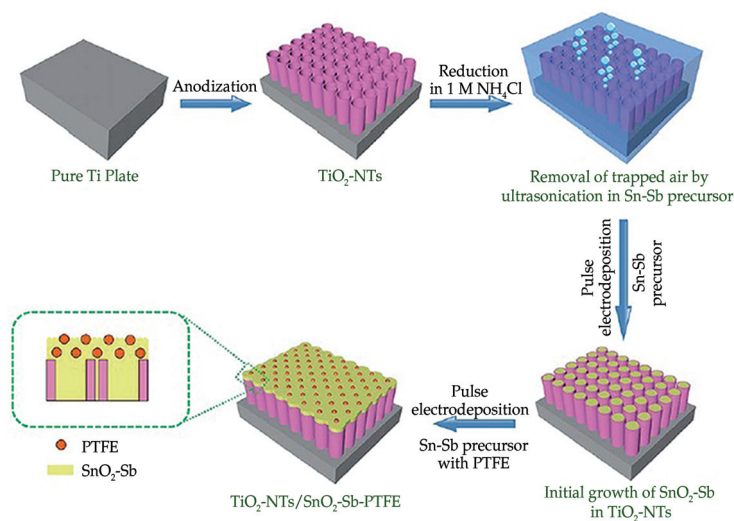
นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 [12] ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัด 1,2-Dichloroethane (DCEA) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์กลุ่มคลอรีนที่สามารถระเหยได้ง่ายและทำลายชั้น O_3 ทำให้เกิดปัญหาโลกร้อน และก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ การเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยใช้ DCEA ความเข้มข้น 450 ± 30 ไมโครลิตรต่อลิตร ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 157 และ 337 องศาเซลเซียส โดยใช้ O_3 เป็นตัวออกซิแดนต์ให้เปอร์เซ็นต์การกำจัด DCEA จำนวน 50 และ 90 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เมื่อไม่ใช้ O_3 จะใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 390 และ 367 องศาเซลเซียส จึงจะให้เปอร์เซ็นต์การกำจัด DCEA เป็น 50 และ 90 เปอร์เซ็นต์ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ DCEA จะเกิดเป็น CO_2 , HCl และ Cl_2

มากไปกว่านั้นยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยการเตรียม Pd/TiO_2 โดยใช้ 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) เป็นสารคัปปลิง (Coupling Agent) [13] ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Benzyl Alcohol จำนวน 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรเป็น Benzaldehyde ในบรรยากาศของ O_2 ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากการทำงานร่วมกันของ Pd^0 และ PdO_x (Pd^{2+}/Pd^{4+}) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 3) โดย Benzyl Alcohol จะเกิดการดูดซับที่ Pd^0 และเกิดการออกซิเดชันหรือดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) ที่พื้นผิวโดยเกิดการเคลื่อนผ่านของไฮโดรเจน (Hydrogen Spillover) จากพันธะ C-H เป็น Benzaldehyde และพร้อมกันนี้จะเกิดการรีดักชัน (Reduction) ของ PdO_x กลับเป็น Pd^0 การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Benzaldehyde มีค่าเท่ากับ 61.5 เปอร์เซ็นต์ โดยมีเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร Benzaldehyde เท่ากับ 81.4 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Benzyl Alcohol โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/TiO₂ [13]

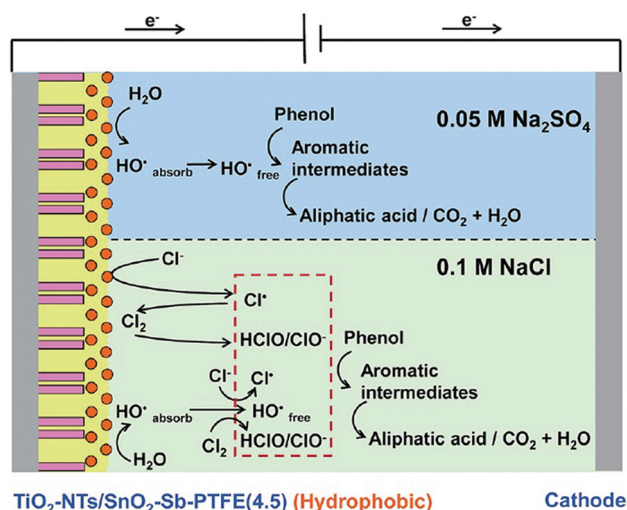
การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันนอกจากจะสามารถดำเนินการโดยใช้ตัวออกซิแดนต์ หรือสารออกซิไดซ์ (Oxidizing Agent) ยังสามารถทำได้โดยใช้ไฟฟ้าเคมี หรือแสงร่วม โดยมีการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-PTFE ซึ่งเตรียมจาก Pulsed Electrodeposition (รูปที่ 4)



รูปที่ 4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-PTFE [14]

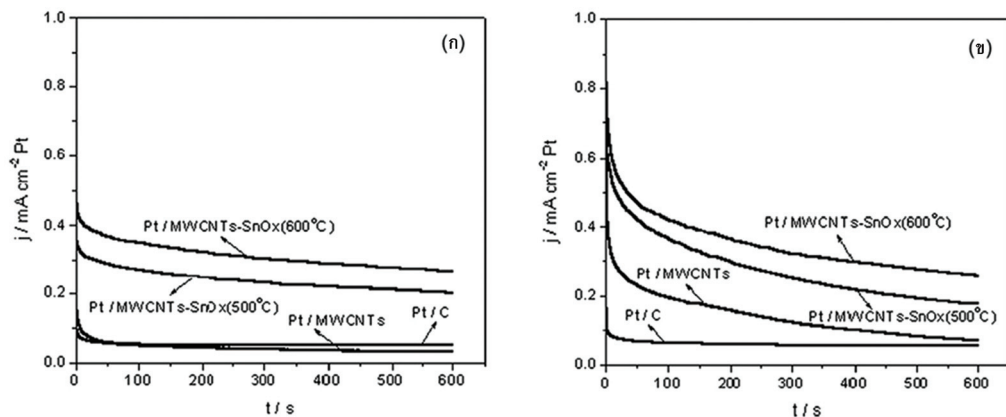
โดยใช้ TiO₂-NTs (TiO₂ Nanotubes) ซึ่งถูกเตรียมจากวิธี Anodization มาทำการรีดักชันในสารละลาย NH₄Cl ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อปรับค่าการนำไฟฟ้าของ Substrate หลังจากนั้น TiO₂-NTs จะถูกจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งประกอบด้วย SnCl₂·2H₂O ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ SbCl₃ ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ และ HCl เข้มข้นพร้อมกับทำการอุลตราโซนิกเพื่อไล่แก๊ส จากนั้นทำการปลูก SnO₂-Sb บนผนังของท่อนาโนด้วยวิธี Electrodeposition และจุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งประกอบด้วย SnCl₂·2H₂O ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ SbCl₃ ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ HCl เข้มข้น และ Polytetrafluoroethylene (PTFE) ที่กระจายตัวอยู่ในตัวกลาง จะได้ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มาทดสอบการเร่ง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีของ Phenol ซึ่งใช้ไฟฟ้าที่เตรียมได้นี้มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าไฟฟ้าแบบเดิม (ใช้ไฟฟ้า $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$) เนื่องจากการปรับสภาพพื้นผิวของขั้วให้มีความชอบน้ำ และสามารถสร้างอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลซึ่งช่วยในการย่อยสลาย Phenol โดยกลไกการย่อยสลาย Phenol จะขึ้นกับชนิดของ Supporting Electrolytes เช่น Na_2SO_4 หรือ NaCl โดย Phenol จะถูกย่อยสลายเป็น Aliphatic Acid และในที่สุดจะเปลี่ยนเป็น CO_2 (รูปที่ 5)



รูปที่ 5 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีโดยใช้ไฟฟ้า $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb-PTFE}$ [14]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีถูกนำมาใช้ในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล ตัวอย่างเช่นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MWCNTs-SnO_2 [15] ซึ่งเตรียมได้จากการนำวัสดุ Multi-Walled Carbon Nanotubes/Tin Oxide Nanocomposite (MWCNTs-SnO_2) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยา Hydrolysis ของ SnCl_4 ในระบบที่มี MWCNTs และตามด้วยการเผา (Calcination) มาเป็นวัสดุรองรับโลหะ Pt ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยารีดักชันในสภาพของเหลวโดยใช้ H_2PtCl_6 เป็นแหล่งโลหะ Pt เมื่อนำมาวิเคราะห์ให้ผลของ Chronoamperometry (CA) Curves ซึ่งได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ 0.7 และ 0.9 โวลต์ ดังรูปที่ 6(ก) และ 6(ข) ในระบบที่มี CH_3OH ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และ H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์



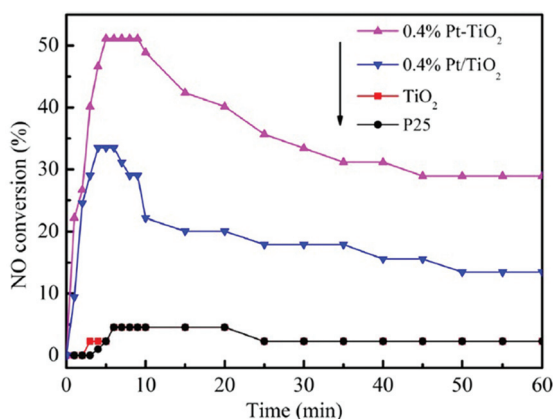
รูปที่ 6 Chronoamperometry Curves ซึ่งได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ 0.7 และ 0.9 โวลต์ [15]

จากรูปที่ 6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส (Pt/MWCNTs-SnO_2 (500 °C) และ Pt/MWCNTs-SnO_2 (600 °C) มีค่า Current Density สูงกว่า Pt/MWCNTs และ Pt/C ซึ่งแสดงว่า Pt/MWCNTs-SnO_2 (600 °C) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีของเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ

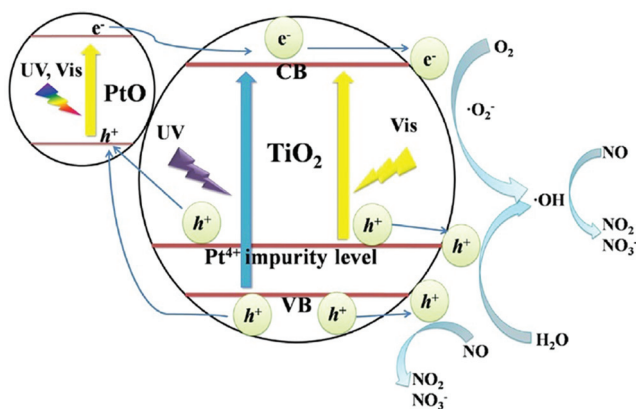
นอกจากการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีของเมทานอลแล้วยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีของ Ethylene Glycol [16] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au-Me}_x\text{O}_y/\text{C}$ ซึ่งเตรียมได้จาก $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเป็นแหล่งของ Au มาทำการรีดักชันโดยใช้ NaBH_4 [17] ในระบบที่มี Polyvinyl Alcohol (PVA) จากนั้นทำการเติม Au ที่เตรียมได้บนวัสดุรองรับ $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{C}$ ซึ่งเตรียมได้จากวิธีการฝังตัวโลหะออกไซด์บน C เมื่อ Me_xO_y คือ Fe_2O_3 , CeO_2 และ RuO_2 โดยอนุภาค Au ที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ 4 นาโนเมตร เมื่อนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฟฟ้าเคมีของ Ethylene Glycol ในระบบ Alkaline ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry และ Chronoamperometry พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/C และ PrRu/C

ในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยพลังงานแสงเร่งให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะดูดซับพลังงานแสงแล้วสร้างสารตัวกลางที่มีความว่องไวสูง ซึ่งเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยแสงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บน TiO_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้วิธีการต่าง ๆ และนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงอุลตราไวโอเลต (Ultraviolet; UV) และแสงขาว (Visible Light; Vis) เพื่อใช้ในการกำจัด NO_x ซึ่งเป็นแก๊สพิษ [18] จากผลการทดลอง (รูปที่ 7) พบว่าการเปลี่ยน NO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $0.4\%\text{Pt-TiO}_2$ (เตรียมโดยวิธี Sol-Gel) และ $0.4\%\text{Pt/TiO}_2$ (เตรียมโดยวิธีการฝังตัว) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขาวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ P25 (TiO_2 เกรดการค้า) ที่ไม่มีการเติมแต่ง Pt มาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมแต่ง Pt มีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยแสง เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแต่ง Pt พบว่าการเตรียม

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Sol-Gel ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4%Pt-TiO₂ จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดภายใต้แสงขาว ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า (รูปที่ 8) เมื่อแสงขาวฉายผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนเกิดการกระตุ้นจากระดับพลังงานของ Pt⁴⁺ จากแถบที่เป็นมลทิน (Impurity Band) ไปยังแถบการนำ (Conduction Band) ของ TiO₂ ได้ h⁺ (Hole) ที่ระดับพลังงานของ Pt⁴⁺ ซึ่งบางส่วนสามารถเกิดการเคลื่อนย้าย (Migrate) ไปยังพื้นผิว และบางส่วนเคลื่อนย้ายไปที่แถบเวเลนซ์ (Valence Band) ของ PtO ซึ่งที่พื้นผิวของ PtO สามารถเกิดการกระตุ้นด้วยแสงขาวให้อิเล็กตรอนในแถบการนำและสามารถถ่ายโอนไปยังแถบการนำของ TiO₂ อิเล็กตรอนในแถบการนำของ TiO₂ สามารถทำปฏิกิริยากับ O₂ ที่ถูกดูดซับเกิดเป็นอนุมูลอิสระของ $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_2$ และ $\cdot\text{OH}$ นอกจากนี้ก็จะทำปฏิกิริยากับ h⁺ ในแถบที่เป็นมลทินของ Pt⁴⁺ เกิดเป็น $\cdot\text{OH}$ ซึ่งเป็นตัวกลางที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเมื่อทำปฏิกิริยากับ NO จะเกิดเป็นไนเตรตไอออน (NO₃⁻)



รูปที่ 7 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ Pt ที่เติมแต่งบน TiO₂ ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีการต่าง ๆ โดยใช้แสงขาว [18]



รูปที่ 8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขาวของ 0.4%Pt-TiO₂ [18]

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Sulfated Vanadium ที่เติมแต่งบนซีโอไลต์ ชนิดซิลิกาไลต์ที่มีโพเทเนียมเป็นองค์ประกอบ (Titanium Silicalite; TS-1) ที่ทดลองในการเร่งปฏิกิริยา ออกซิเดชันของ Cyclohexane [19] โดยมีขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ ขั้นที่ 1 ทำการเตรียม TS-1 ขั้นที่ 2 ทำการเตรียม TS-1 ที่ทดลองโดยการนำ TS-1 มาปรับสภาพด้วย H_2SO_4 และนำไปตกผลึกซ้ำ และ ขั้นที่ 3 จะทำการเติมแต่ง V โดยใช้สารละลาย $VOSO_4$ เติมแต่งโดยวิธีการฝังตัวและนำไปให้ความร้อน ในสภาวะของอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ให้ การเลือกสรรปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงโดยให้อัตราส่วนของ Cyclohexanone/Cyclohexanol เป็น 3.46 ภายใต้สภาวะของแก๊ส O_2

มากไปกว่านั้นยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO ความเข้มข้น 500 ไมโครลิตร ต่อลิตรในซีเลียม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสองโลหะ (Bimetallic) ของ Pd_xPt_{1-x}/TiO_2 -P25 [20] จากการ ทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของโลหะ Pd และ Pt พบว่า $Pd_{0.5}Pt_{0.5}/TiO_2$ -P25 ภายใต้การฉายแสง อุลตราไวโอเลตในอากาศที่แห้งจะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง CO เป็น 95 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่มีความขึ้น 50 เปอร์เซ็นต์จะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง CO เป็น 90 เปอร์เซ็นต์

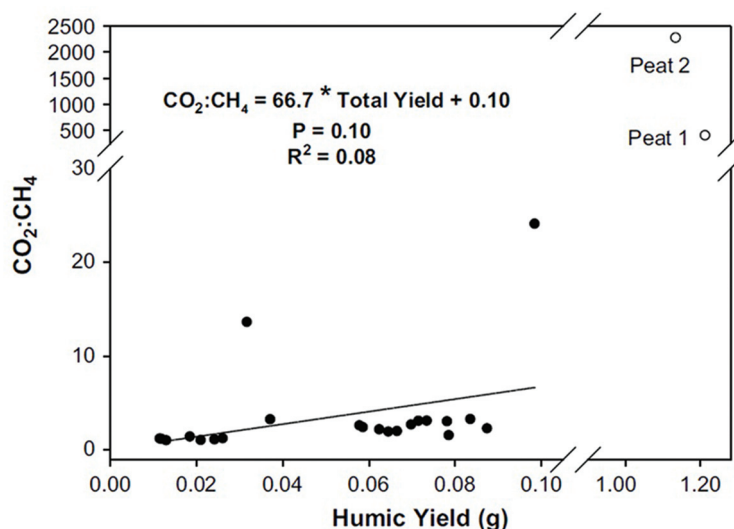
นอกจากจะมีการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นแล้ว ยังมีงานวิจัย ที่มุ่งเน้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุเป็นส่วนประกอบของโลก (Earth-Abundant Catalyst) เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ ซึ่งได้จาก แร่ดินเหนียวในท้องถิ่นมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยน Tetrahydrofuran เป็น Butyrolactone [21] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง Tetrahydrofuran จำนวน 0.05 โมล ได้ 26.91 เปอร์เซ็นต์ โดยได้ผลิตภัณฑ์ที่มีการเลือกสรรเป็น Butyrolactone จำนวน 61.87 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 66 องศาเซลเซียส โดยมี H_2O_2 จำนวน 0.05 โมลเป็นออกซิแดนต์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษานำเคลย์ที่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเสมือนเฟ้นตัน เพื่อใช้ในการกำจัดมลพิษได้แก่สีย้อม Methylene Blue ความเข้มข้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตร และ Phenol ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร [22] โดยปกติการปรับสภาพทางความร้อนจะทำให้เหล็กที่เป็นส่วนประกอบ ในเคลย์กลายเป็นตำแหน่งที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการปรับสภาพทางความร้อนจะทำให้ Basal Spacing ของชั้นเคลย์มีขนาดเล็กลงทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ ศึกษาการเพิ่มขนาดของ Basal Spacing ให้เพิ่มขึ้นด้วยกระบวนการ Re-Swelling ภายหลังจากการ ปรับสภาพทางความร้อน ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี การปรับสภาพทางความร้อนเพียงอย่างเดียว โดยเคลย์ที่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบที่ไม่ได้รับการปรับสภาพ ทางความร้อนให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม Methylene Blue และการสลาย Phenol เท่ากับ 25.17 และ 5.17 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เคลย์ที่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม Methylene Blue และการสลาย Phenol เท่ากับ 64.44 และ 15.21 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเกิดขึ้นของตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาของสปีชีส์เหล็ก แต่เมื่อทำการ Re-Swelling ภายหลังจากการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม Methylene Blue และการสลาย Phenol เท่ากับ 92.56 และ 45.62 เปอร์เซ็นต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์และสารอินทรีย์

นอกเหนือจากการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารอนินทรีย์ที่เป็นโลหะ โลหะออกไซด์ รวมถึงอโลหะออกไซด์แล้วยังมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น การใช้ Glucose Oxidase ซึ่งเป็นสารชีวโมเลกุลในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยน Glucose เป็น Gluconic Acid [23] ซึ่งถูกใช้เป็น Complexing Agent ในการทำความสะอาดพื้นผิวของโลหะและเป็นสารเติมแต่งในอาหาร โดยทดสอบการทำปฏิกิริยาที่ pH เป็น 7 อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส สารละลาย Glucose ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ปริมาตร 31 มิลลิลิตร ตัวเร่งปฏิกิริยาความเข้มข้น 0.13 กรัมต่อลิตร พบว่าการใช้ O_2 เป็นตัวออกซิแดนต์จะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Glucose เป็น 86 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าในระบบมี H_2O_2 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Glucose จะไปลดเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ Glucose เหลือเพียง 67 เปอร์เซ็นต์ จึงมีการศึกษาการเติมแต่ง Au พบว่าสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ขึ้นเนื่องจาก Au ที่ถูกเติมแต่งจะไปเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของ H_2O_2

มากกว่านั้นยังมีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบทำลาย (Oxidative Destruction) เพื่อลดความเป็นพิษของ Bis(2-chloroethyl) Sulfide หรือ Mustard Gas หรือ Sulfur Mustard ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษสูงโดยใช้เอนไซม์ Chloroperoxidase (EC 1.11.1.10) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [16] ที่สภาวะบัฟเฟอร์ Britton-Robinson Buffer (ที่ pH = 3) กับ *tert*-Butanol (70 : 30 ปริมาตรต่อปริมาตร) ความเข้มข้นของเอนไซม์ 16 หน่วยต่อมิลลิลิตร ความเข้มข้นของ H_2O_2 40 มิลลิโมลต่อลิตร ความเข้มข้นของ NaCl 20 มิลลิโมลต่อลิตร มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.006 ต่อวินาที

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในธรรมชาติโดยพบว่าในพื้นที่ที่มีน้ำท่วมขังสารอินทรีย์สามารถสลายตัวโดยกระบวนการทางจุลชีพให้แก๊ส CO_2 และ CH_4 ผ่านกระบวนการย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic Decomposition) ซึ่งทำให้เกิดแก๊ส CH_4 เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งแก๊ส CH_4 มีค่าศักยภาพในการทำให้เกิดโลกร้อน (Global Warming Potential) สูงกว่าแก๊ส CO_2 ถึง 27 เท่า [25] แต่ถ้าแหล่งดินนั้นมี Humic Substances จะสามารถช่วยให้อัตราการเกิดของแก๊ส CO_2 มากยิ่งขึ้น หรือทำให้อัตราส่วนของ CO_2/CH_4 มีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง (รูปที่ 9) [26] โดยคาดว่า Humic Substances จะช่วยทำให้เกิดกระบวนการให้และรับอิเล็กตรอน (Electron Donor or Electron Acceptor) เป็นผลให้สามารถลดปัญหาโลกร้อนได้



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ CO₂/CH₄ ต่อปริมาณของ Humic Substances [26]

นอกจากนี้ Humic Acid ยังถูกนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation Reaction) ระหว่าง 4-(dimethylamino)-benzaldehyde กับ Hydrazine [27] พบว่าเมื่อไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นจะมีค่าต่ำมาก แต่ถ้ามีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Humic Substances ทั้งที่ได้จาก Humic Acid เกรดการค้า และ Humic Acid ที่ได้จากดินเหนียวจะสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น

สรุป

การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นกระบวนการที่สำคัญในการฟื้นฟูสิ่งแวดล้อม การผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูง รวมถึงพลังงาน นักวิจัยได้ให้ความสำคัญกับการค้นคว้าและทดลองเพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเดชันทั้งในด้านประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา การเลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ รวมถึงการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม การทำความเข้าใจบทบาทของการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นโจทย์วิจัยที่สำคัญที่ท้าทายการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของนักวิจัย

References

- [1] Inchaurredo, N., Contreras, E. and Haure, P. (2014). Catalyst Reutilization in Phenol Homogeneous Cupro-Fenton Oxidation. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 251. pp. 146-157
- [2] Shang, J., Sun, W., Zhao, L. and Yuan, W.-K. (2015). Modeling of CO₂-Assisted Liquid Phase Oxidation of *para*-Xylene Catalyzed by Transition Metals/Bromide. *Chemical Engineering Science*. Vol. 127. pp. 52-59

- [3] Taha, M.R. and Ibrahim, A.H. (2014). Characterization of Nano Zero-Valent Iron (nZVI) and its Application in Sono-Fenton Process to Remove COD in Palm Oil Mill Effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 2. pp. 1-8
- [4] Gao, J., Ren, Z.-G. and Lang, J.-P. (2015). Oxidation of Benzyl Alcohols to Benzaldehydes in Water Catalyzed by a Cu(II) Complex with a Zwitterionic Calix[4]arene Ligand. *Journal of Organometallic Chemistry*. Vol. 792. pp. 88-92
- [5] Sheldon, R.A. and Arends, I.W.C.E. (2006). Catalytic Oxidations Mediated by Metal Ions and Nitroxyl Radicals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 251. pp. 200-214
- [6] Khorshidifard, M., Rudbari, H.A., Askari, B., Sahihi, M., Farsani, M.R., Jalilian, F. and Bruno, G. (2015). Cobalt(II), Copper(II), Zinc(II) and Palladium(II) Schiff Base Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Performance in Selective Oxidation of Sulfides Using Hydrogen Peroxide under Solvent-Free Conditions. *Polyhedron*. Vol. 95. pp. 1-13
- [7] Bakhtchadjian, R., Manucharova, L.A. and Tavadyan, L.A. (2015). Selective Oxidation of DDT by Dioxygen on the Dioxo-Mo(VI) Complex Anchored on a TiO₂ under UV-Irradiation. *Catalysis Communications*. Vol. 69. pp. 193-195
- [8] Nikoorazm, M., Ghorbani-Choghamarani, A., Mahdavi, H. and Esmaili, S.M. (2015). Efficient Oxidative Coupling of Thiols and Oxidation of Sulfides Using UHP in the Presence of Ni or Cd Salen Complexes Immobilized on MCM-41 Mesoporous as Novel and Recoverable Nanocatalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 211. pp. 174-181
- [9] Modi, C.K., Chudasama, J.A., Nakum, H.D., Parmar, D.K. and Patel, A.L. (2014). Catalytic Oxidation of Limonene Over Zeolite-Y Entrappedoxovanadium(IV) Complexes as Heterogeneous Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 395. pp. 151-161
- [10] Islam, Sk.M., Ghosh, K., Molla, R.A., Roy, A.S., Salam, N. and Iqbal, Md.A. (2014). Synthesis of a Reusable Polymer Anchored Cobalt(II) Complex for the Aerobic Oxidation of Alkyl Aromatics and Unsaturated Organic Compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*. Vol. 774. pp. 61-69
- [11] Choi, P.-G., Ohno, T., Masui, T. and Imanaka, N. (2015). Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Acetaldehyde to Acetic Acid over a Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Alumina Catalyst. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 36. pp. 63-66

- [12] Yuan, M.-H., Chang, C.-C., Chang, C.-Y., Liao, W.-C., Tu, W.-K., Tseng, J.-Y., Ji, D.-R., Shie, J.-L. and Chen, Y.-H. (2015). Ozone-Catalytic Oxidation for 1,2-Dichloroethane in Air over Pt/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 53. pp. 52-57
- [13] Weerachawanasak, P., Hutchings, G.J., Edwards, J.K., Kondrat, S.A., Miedziak, P.J., Prasertham, P. and Panpranot, J. (2015). Surface Functionalized TiO₂ Supported Pd Catalysts for Solvent-Free Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *Catalysis Today*. Vol. 250. pp. 218-225
- [14] Wu, W., Huang, Z.-H. and Lim, T.-T. (2015). Enhanced Electrochemical Oxidation of Phenol Using a Hydrophobic TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-PTFE Electrode Prepared by Pulse Electrodeposition. *RSC Advances*. Vol. 5. pp. 32245-32255
- [15] Li, X., Wei, J., Chai, Y. and Zhang, S. (2015). Carbon Nanotubes/Tin Oxide Nanocomposite-Supported Pt Catalysts for Methanol Electro-Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 450. pp. 74-81
- [16] Yongprapat, S., Therdthianwong, A. and Therdthianwong, S. (2013). Au/C Catalysts Promoted with Metal Oxides for Ethylene Glycol Electro-Oxidation in Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 697. pp. 46-52
- [17] Yongprapat, S., Therdthianwong, A. and Therdthianwong, S. (2012). Au/C Catalyst Prepared by Polyvinyl Alcohol Protection Method for Direct Alcohol Alkaline Exchange Membrane Fuel Cell Application. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 42. Issue 7. pp. 483-490
- [18] Hu, Y., Song, X., Jiang, S. and Wei, C. (2015). Enhanced Photocatalytic Activity of Pt-Doped TiO₂ for NO_x Oxidation Both under UV and Visible Light Irradiation: A Synergistic Effect of Lattice Pt⁴⁺ and Surface PtO. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 274. pp. 102-112
- [19] Zhong, W., Qiao, T., Dai, J., Mao, L., Xu, Q., Zou, G., Liu, X., Yin, D. and Zhao, F. (2015). Visible-Light-Responsive Sulfated Vanadium-Doped TS-1 with Hollow Structure: Enhanced Photocatalytic Activity in Selective Oxidation of Cyclohexane. *Journal of Catalysis*. Vol. 330. pp. 208-221
- [20] Rosseler, O., Ulhaq-Bouillet, C., Bonnefont, A., Pronkin, S., Savinova, E., Louvet, A., Keller, V. and Keller, N. (2015). Structural and Electronic Effects in Bimetallic PdPt Nanoparticles on TiO₂ for Improved Photocatalytic Oxidation of CO in the Presence of Humidity. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 166-167. pp. 381-392

- [21] Ausavasukhi, A. and Sooknoi, T. (2015). Oxidation of Tetrahydrofuran to Butyrolactone Catalyzed by Iron-Containing Clay. *Green Chemistry*. Vol. 17. Issue 1. pp. 435-441
- [22] Ausavasukhi, A. and Sooknoi, T. (2014). Catalytic Activity Enhancement by Thermal Treatment and Re-Swelling Process of Natural Containing Iron-Clay for Fenton Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 436. pp. 37-40
- [23] Taketoshi, A., Takenouchi, S., Takei, T. and Haruta, M. (2014). Reprint of "Synergetic Combination of an Enzyme and Gold Catalysts for Glucose Oxidation in Neutral Aqueous Solution. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 474. pp. 257-262
- [24] Popiel, S. and Nawala, J. (2013). Detoxification of Sulfur Mustard by Enzyme-Catalyzed Oxidation Using Chloroperoxidase. *Enzyme and Microbial Technology*. Vol. 53. pp. 295-301
- [25] Deuber, O., Luderer, G. and Edenhofer, O. (2013). Physico-Economic Evaluation of Climate Metrics: A Conceptual Framework. *Environmental Science & Policy*. Vol. 29. pp. 37-45
- [26] Keller, J.K., Weisenhorn, P.B. and Megonigal, J.P. (2009). Humic Acids as Electron Acceptors in Wetland Decomposition. *Soil Biology & Biochemistry*. Vol. 41. pp. 1518-1522
- [27] Klavins, M., Dipane, J. and Babre, K. (2001). Humic Substances as Catalysts in Condensation Reactions. *Chemosphere*. Vol. 44. pp. 737-742