# ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม

นางสาวภัทรพร ดุสิตสถิตไกวัล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

ETHANOL DEHYDRATION OVER LA-MODIFIED ALUMINA-SILICA CATALYST

Miss Pattaraporn Dusitsathitkaiwan

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม |
| โดย | นางสาวภัทรพร ดุสิตสถิตไกวัล |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร |

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..........................................................................คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..........................................................................ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.จูงใจ ปั้นประณต)

..........................................................................อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

..........................................................................กรรมการ

(ดร.ชุติมณฑน์ สถิรพิพัฒน์กุล)

..........................................................................กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.เอกราชันย์  ไชยชนะ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภัทรพร ดุสิตสถิตไกวัล : ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม. (ETHANOL DEHYDRATION OVER LA-MODIFIED ALUMINA-SILICA CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.บรรเจิด จงสมจิตร, 63 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยศึกษาปริมาณแลนทานัม 0.5 – 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่เติมแลนทานัมถูกนำมาวิเคราห์คุณลักษณะด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน การคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนและถูกนำมาศึกษาความว่องไวในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ที่อุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส โดยความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงโดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของ ผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจถูกนำมาศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอ ทานอล จากการศึกษาคุณลักษณะพบว่าแลนทานัมมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและไม่ส่งผลกระทบต่อ โครงสร้างภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา ปริมาณกรดอ่อนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่กรดปานกลาง ถึงมากลดลงหลังจากเติมแลนทานัม ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณไดเอทิลอีเธอร์ที่เพิ่มขึ้นและปริมาณเอทิลีนที่ลดลง เมื่อทำการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป 19 ชั่วโมงและเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งานมาวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนพบว่าการเติมแลน ทานัมส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนที่เกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

| | | | |
|---|---|---|---|
| ภาควิชา | วิศวกรรมเคมี | ลายมือชื่อนิสิต | ........................ |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี | ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | ........................ |
| ปีการศึกษา | 2556 | | |

# # 5570932221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEYWORDS: ETHANOL DEHYDRATION / ALUMINA-SILICA CATALYST

PATTARAPORN DUSITSATHITKAIWAN: ETHANOL DEHYDRATION OVER LA-MODIFIED ALUMINA-SILICA CATALYST. ADVISOR: ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 63 pp.

This research investigated the effect of lanthanum (La) modified alumina-silica catalyst to ethanol dehydration by varying amount of La in catalysts from 0.5 to 3 wt% that was prepared by wet impregnation method. La-doped alumina-silica catalysts were characterized by XRD, SEM, EDX, NH3-TPD, TGA methods and were studied catalytic activity in ethanol dehydration during 200 – 400 °C with fixed bed reactor. Activity was represented through with ethanol conversion and product selectivity. A remarkable catalyst was tested about stability. From a result, it was found that La was highly dispersed form without basic phase structure transformation. The weak acid was increased, whereas the medium-strong acid site tended to decline after addition. Weak and medium-strong acid sites correlated with selectivity of products that was explained that diethyl ether was raised while ethylene became lower. From stability of catalyst, no transformation about activity was found for 19 hours. The coke deposition on a surface of catalyst reversed to the amount of La loading.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

| | | | |
|---|---|---|---|
| Department: | Chemical Engineering | Student's Signature | ............................ |
| Field of Study: | Chemical Engineering | Advisor's Signature | ............................ |
| Academic Year: | 2013 | | |

**กิตติกรรมประกาศ**

วิทยานิพนธ์สมบูรณ์ฉบับนี้จะไม่สามารถสำเร็จไปได้ด้วยดี ถ้าหากขาดท่าน รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณท่านเป็นอย่างสูง ที่ท่านได้ให้ความรู้ โอกาส คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และที่ปรึกษา ในทุกๆ ด้านเป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณท่านรองศาสตราจารย์ ดร.จูงใจ ปั้นประณต ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ท่านอาจารย์ ดร.ชุติมณฑน์ สถิรพิพัฒน์กุล กรรมการสอบ และอาจารย์ ดร.เอกราชันย์ ไชยชนะ กรรมการสอบภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำและเสียสละเวลาในการปรับแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์เพื่อให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์

ขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์ พี่ เพื่อน และน้องทุกคนในห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้คำแนะนำ สนับสนุนและความช่วยเหลือต่างๆ ในห้องปฏิบัติการที่ดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณครอบครัวที่ให้กำลังใจและสนับสนุนตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

**สารบัญ**

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย...................................................................................................................ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.................................................................................................................จ

กิตติกรรมประกาศ.......................................................................................................................ฉ

สารบัญ.........................................................................................................................................ช

สารบัญรูปภาพ.............................................................................................................................ญ

สารบัญตาราง...............................................................................................................................ฐ

บทที่ 1 บทนำ.................................................................................................................................1

1.1 บทนำทั่วไป.............................................................................................................................1

1.2 วัตถุประสงค์..........................................................................................................................2

1.3 ขอบเขตการวิจัย.....................................................................................................................3

1.4 ขั้นตอนการวิจัย......................................................................................................................4

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..................................................................................................6

2.1 ทฤษฎี......................................................................................................................................6

2.1.1 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.............................................................................................6

2.1.2 สมบัติขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา.....................................................................................8

2.1.2.1 ซิลิกา...................................................................................................................8

2.1.2.2 อะลูมินา...............................................................................................................9

2.1.2.3 แลนทานัม............................................................................................................11

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....................................................................................................................13

2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.................................................................13

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา-ซิลิกา....................................................................................................14

2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบฝังด้วยแลนทานัม.....................................................................................16

บทที่ 3 การทดลอง...........................................................................................................................18

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..........................................................................................................18

3.1.1 สารเคมี.................................................................................................................................18

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาในลักษณะ Spherical silica particle..............................................18

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา......................................................................................18

หน้า

3.1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแลนทานัม ........ 19
3.1.5 การเรียกชื่อของตัวเร่งปฏิกิริยา ........ 19
3.2 การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ........ 20
3.2.1 อุปกรณ์ ........ 20
3.2.2 ขั้นตอนการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ........ 22
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ........ 22
3.3.1 เครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ ........ 22
3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ........ 23
3.3.3 เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม ........ 23
3.3.4 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน ........ 23
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย ........ 25
4.1 คุณลักษณะและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัมในการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส ........ 25
4.1.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม ........ 25
4.1.1.1 เครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ ........ 25
4.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ........ 27
4.1.1.3 เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม ........ 32
4.1.1.4 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน ........ 33
4.1.2 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัมในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส ........ 34
4.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถของแลนทานัมต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิหนึ่งๆ ........ 37
4.2.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ........ 38
4.2.1.1 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน ........ 38
4.2.2 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเสถียรภาพที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ........ 39
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ ........ 42

หน้า

5.1 สรุปผลการวิจัย ..... 42
5.2 ข้อเสนอแนะ ..... 43
รายการอ้างอิง ..... 44
ภาคผนวก ..... 47
ภาคผนวก ก ..... 48
ภาคผนวก ข ..... 51
ภาคผนวก ค ..... 54
ภาคผนวก ง ..... 55
ภาคผนวก จ ..... 56
ภาคผนวก ฉ ..... 59
ภาคผนวก ช ..... 60
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ ..... 63

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

**สารบัญรูปภาพ**

หน้า


รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการผลิตเอทานอลจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร.............................................. 1
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำ.......................................................... 7
รูปที่ 2.2ก ขั้นตอนการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากคาร์โบแคตไอออน................................................... 7
รูปที่ 2.2ข ขั้นตอนการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล 2 โมเลกุล............................................... 8
รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนเฟสของอะลูมินา.......................................................................................10
รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงของอะลูมินา.....................................................................................10
รูปที่ 2.5 แลนทานัม.................................................................................................................12
รูปที่ 3.1 แผนภาพของอุปกรณ์สำหรับศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล........................21
รูปที่ 4.1 ผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.................................................25
รูปที่ 4.2ก ภาพโครงสร้างผิวภายนอกของตัวปฏิกิริยาซิลิกา.........................................................26
รูปที่ 4.2ข ภาพโครงสร้างผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา........................................26
รูปที่ 4.2ค ภาพโครงสร้างผิวภายนอกของตัวเร่งอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก...........................................................................26
รูปที่ 4.3ก การกระจายตัวของแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................27
รูปที่ 4.3ข การกระจายตัวของแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................27
รูปที่ 4.3ค การกระจายตัวของแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................27
รูปที่ 4.3ง การกระจายตัวของแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................27
รูปที่ 4.4ก การกระจายตัวของอะลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา.......................................28
รูปที่ 4.4ข การกระจายตัวของอะลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................28
รูปที่ 4.4ค การกระจายตัวของอะลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................28
รูปที่ 4.4ง การกระจายตัวของอะลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................28
รูปที่ 4.4จ การกระจายตัวของอะลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....................................................................................28


หน้า

รูปที่ 4.5ก การกระจายตัวของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา....29
รูปที่ 4.5ข การกระจายตัวของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา....29
รูปที่ 4.5ค การกระจายตัวของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....29
รูปที่ 4.5ง การกระจายตัวของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....29
รูปที่ 4.5จ การกระจายตัวของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....29
รูปที่ 4.5ฉ การกระจายตัวของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....29
รูปที่ 4.6ก การกระจายตัวของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา....30
รูปที่ 4.6ข การกระจายตัวของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา....30
รูปที่ 4.6ค การกระจายตัวของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....30
รูปที่ 4.6ง การกระจายตัวของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....30
รูปที่ 4.6จ การกระจายตัวของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....30
รูปที่ 4.6ฉ การกระจายตัวของออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก....30
รูปที่ 4.7 ลักษณะน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับอุณหภูมิ....32
รูปที่ 4.8 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส....34
รูปที่ 4.9 ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส....34
รูปที่ 4.10 ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส....35
รูปที่ 4.11 ค่าการเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ....35
รูปที่ 4.12 ลักษณะน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับอุณหภูมิ....37
รูปที่ 4.13 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส....38
รูปที่ 4.14 ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส....39
รูปที่ 4.15 ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส39

หน้า

รูปที่ 4.16 ค่าการเลือกเกิดของของอะเซทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส....40
รูปที่ ข.1 เส้นสอบเทียบของเอทานอล....50
รูปที่ ข.2 เส้นสอบเทียบของเอทิลีน....51
รูปที่ ข.3 เส้นสอบเทียบของไดเอทิลอีเทอร์....51
รูปที่ ข.4 เส้นสอบเทียบของอะเซทัลดีไฮด์....52
รูปที่ ข.5 ตัวอย่างผลจากเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี Shimadzu GC-14A....52
รูปที่ จ.1 เปอร์เซ้นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล....55
รูปที่ จ.2 ค่าเลือกเกิดของเอทิลีน....56
รูปที่ จ.3 ค่าเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์....56
รูปที่ จ.4 ค่าเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์....57
รูปที่ ช.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน....59
รูปที่ ช.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์....60
รูปที่ ช.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของอะซิทัลดีไฮด์....60

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

# สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของซิลิกา........................................................................ 9

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของอะลูมินา.....................................................................11

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของแลนทานัม..................................................................12

ตารางที่ 2.4 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.......................................................................................................15

ตารางที่ 3.1 สภาวะการดำเนินการของเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี...................................21

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.............................................................................31

ตารางที่ 4.2 ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา.................................................................................................31

ตารางที่ 4.3 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปและคาร์บอนที่เกิดขึ้น....................................................................33

ตารางที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปและคาร์บอนที่เกิดขึ้น....................................................................38

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

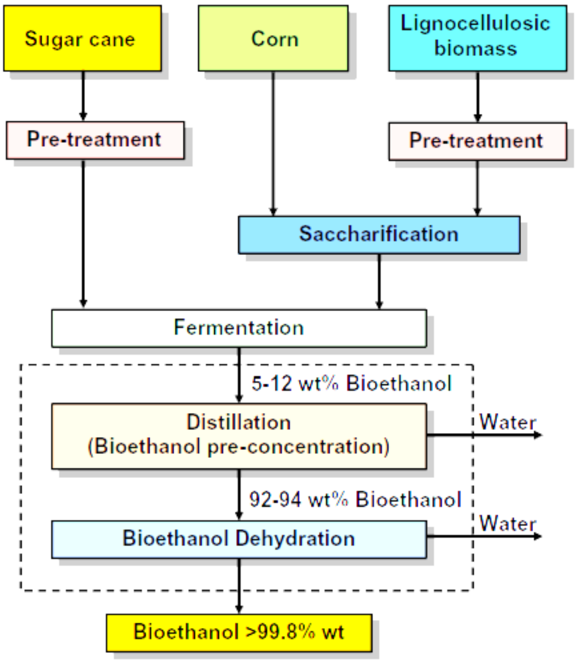
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# บทที่ 1

# บทนำ

## 1.1 บทนำทั่วไป

ปัจจุบันผลิตภัณฑ์จากปิโตรเคมีมีแนวโน้มการใช้งานมากขึ้น ในขณะที่ปริมาณการค้นพบปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตปิโตรเคมีมีแนวโน้มลดลง ส่งผลให้ราคาผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาทรัพยากรอื่นๆ มาเป็นทางเลือกของสารตั้งต้นในอนาคตของผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการผลิตเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากผลิตภัณฑ์ทางเกษตรกรรม เช่น อ้อย มันสำปะหลัง บีทรูท เส้นใยปาล์ม เป็นต้น ซึ่งสามารถผลิตโดย




**รูปที่ 1.1** ขั้นตอนการผลิตเอทานอล [4]

การนำมาคัดแยกส่วนที่ต้องการ จากนั้นทำการหมักและกลั่นดังรูป 1.1 เพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ตามการนำใช้งาน ซึ่งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรนั้นสามารถพบได้ทั่วไปในประเทศไทย ดังนั้น เอทานอลจึงเป็นสารตั้งต้นที่น่าสนใจ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำสามารถเกิดได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ อะลูมินา ซิลิกา และอะลูมินาซิลิกา โดยผลิตภัณฑ์หลักคือ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ ผลิตภัณฑ์รองคือ อะเซทัลดีไฮด์ ในปัจจุบันเอทิลีนส่วนใหญ่ถูกผลิตด้วยวิธีการเทอร์มอลแครกกิงของก๊าซปิโตรเลียมเหลวและปิโตรเลียม (แนฟทา) ซึ่งเอทิลีนสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเอทิลีนออกไซด์ เอทิลีนไกลคอล สไตรีน และพอลิเมอร์ต่างๆ เช่น พอลิเอทิลีน พอลิไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น [1] โดยสารดังกล่าวมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก สิ่งทอ เส้นใย ในขณะที่ไดเอทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซล ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบิน เนื่องจากมีเลขซีเทนสูงสามารถพัฒนาสมบัติการเผาไหม้ สมบัติต่างๆของเชื้อเพลิง เช่น ความหนืด ความหนาแน่น และสามารถลดการปล่อยคาร์บอนมอนนอกไซด์ $NO_x$ [2,3,29] สำหรับอะเซทัลดีไฮด์สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมี เช่น กรดอะซิติก ไพริดีน เอทิลอะซิเตด ไวนิลอะซิเตต บิวทิลอัลดีไฮด์ เป็นต้นและสามารถใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมยาง หนังและกระดาษ [28]

โดยทั่วไป ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลขึ้นกับสภาวะของปฏิกิริยาเคมี เช่น อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ชนิดของตัวรองรับ ชนิดของโลหะที่เคลือบฝัง เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 และตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาถูกใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการศึกษานี้ เนื่องจากเป็นการรวมคุณลักษณะที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 พบว่ามีค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูง เนื่องมาจากมีสมบัติความเป็นกรดปานกลางถึงมากสูงกว่าบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา และมีอัตราส่วนกรดแก่ต่อกรดอ่อนสูง [5] ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาเป็นตัวรองรับเริ่มต้นและ แลนทานัมมีความสามารถในการเพิ่มเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยา ในการศึกษานี้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน60 ต่อ 40 และตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาถูกนำมาศึกษาและเปรียบเทียบผลของแลนทานัมต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ค่าเลือกเกิดของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล และเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

**1.2 วัตถุประสงค์**

1. เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา)ได้รับการปรับปรุงด้วยแลนทานัมและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา

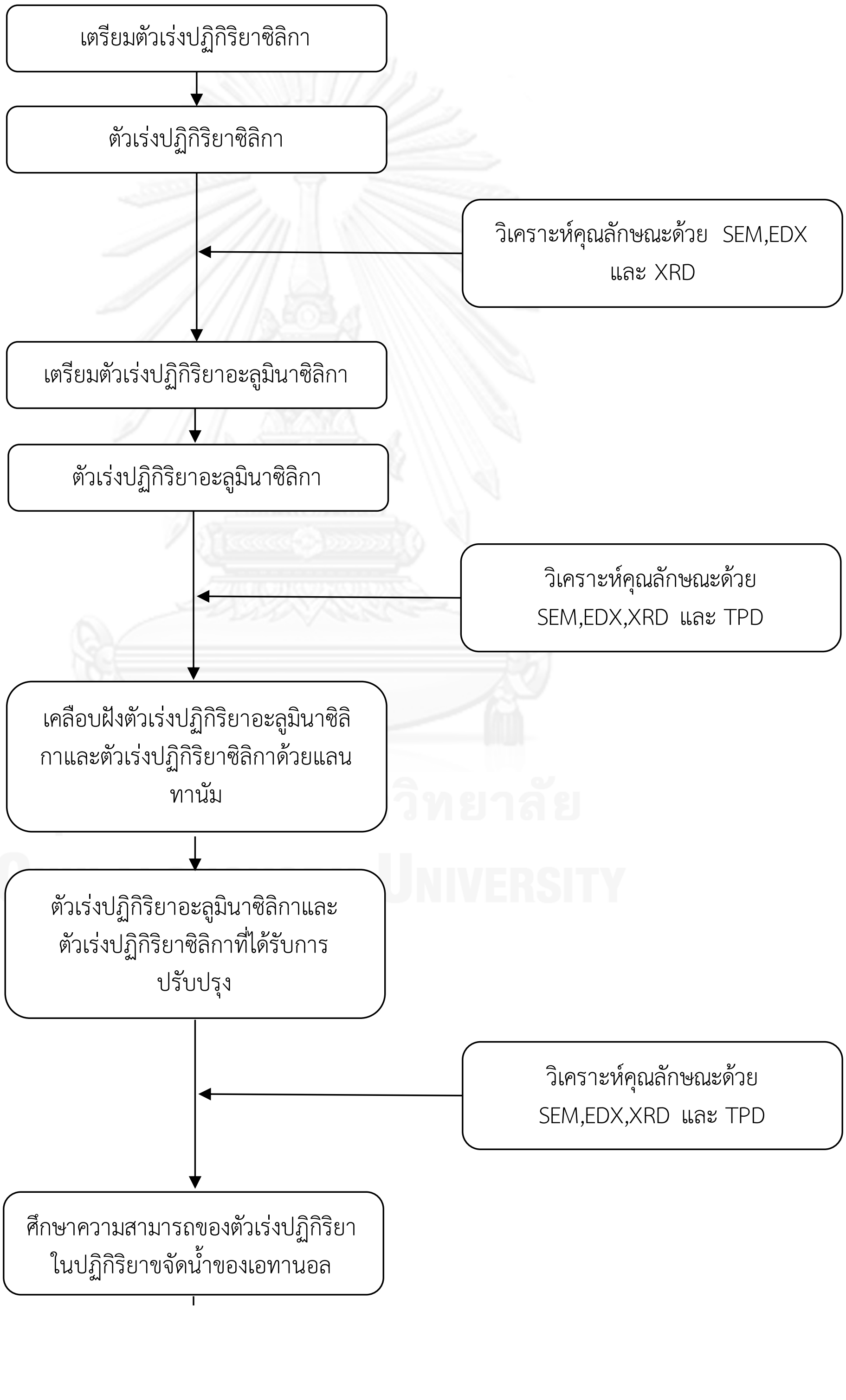
2. เพื่อศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าเลือกเกิดของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล
3. เพื่อศึกษาผลของแลนทานัมต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาในลักษณะ Spherical silica particle
2. วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy X-ray Spectroscopy; EDX) และเครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40
4. วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy X-ray Spectroscopy; EDX) เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม (Temperature Programmed Desorption; TPD) และเครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)
5. ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลที่สภาวะอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศ
6. วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาความสามารถ โดยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric; TGA)
7. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาด้วยแลนทานัม 0.5 – 3 เปอร์เซ็นต์โดยมวลด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก
8. ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลที่สภาวะอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศ
9. วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุง
10. นำตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะของปฏิกิริยาที่น่าสนใจมาทำปฏิกิริยาในรูปแบบ Time on stream

**1.4 ขั้นตอนการวิจัย**

<u>ส่วนที่ 1</u> ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัมต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส



↓

วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี (Gas chromatograph)แบบเฟลมไอออนไนเซชัน(Flame Ionization Detector)

↓

วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

<u>ส่วนที่ 2</u> ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเสถียรภาพที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงจากส่วนที่ 1 ที่น่าสนใจ

↓

ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลที่สภาวะปฏิกิริยาที่น่าสนใจจากส่วนที่ 1 ในรูปแบบ Time on stream

↓

วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี (Gas chromatograph)แบบเฟลมไอออนไนเซชัน(Flame Ionization Detector)

↓

วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

# บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

## 2.1 ทฤษฎี

### 2.1.1 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

เอทานอลมีหมู่ฟังก์ชั่นไฮดรอกซิล ($OH^-$) เมื่อทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะทำให้เอทานอล เปลี่ยนแปลงเป็นเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์เป็นส่วนมากและอะซิทัลดีไซด์เป็นส่วนน้อย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน ทั้งนี้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน ค่าความเร็วเชิงสเปซ เป็นต้น โดยสมการเคมีแสดงดังนี้ [6]

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (2.1)$$

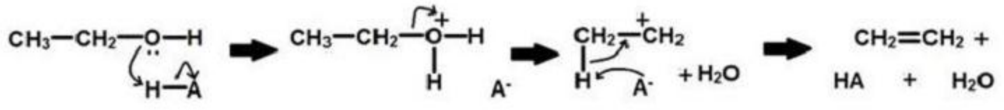
$$2C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O \qquad (2.2)$$

$$(C_2H_5)_2O \longrightarrow 2C_2H_4 + H_2O \qquad (2.3)$$

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O + H_2 \qquad (2.4)$$

เอทิลีนสามารถเกิดจาก 2 ปฏิกิริยา คือแบบขนาน จากเอทานอลทำปฏิกิริยาเป็นทั้งเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ ตามสมการที่ 2.1และสมการ 2.2 และแบบอนุกรมคือเอทานอลทำปฏิกิริยาเป็นไดเอทิลอีเทอร์ดัง สมการที่ 2.2 และไดเอทิลอีเทอร์เปลี่ยนแปลงเป็นเอทิลีนในสมการที่ 2.3 โดยสมการที่ 2.1 เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (+44.9 กิโลจูลต่อโมล)  ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดเอทิลีน ในส่วนสมการที่ 2.2 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (-25.1 กิโลจูลต่อโมล) แสดงว่าไดเอทิลอีเทอร์จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ในส่วนการเกิดอะซิทัลดีไฮด์โดยปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (+68.45 กิโลจูลต่อโมล)

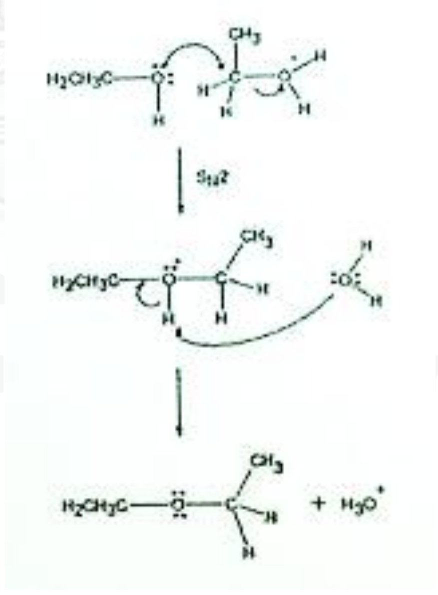
กลไกการเกิดเอทิลีน แสดงดังรูปที่ 2.1 ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน



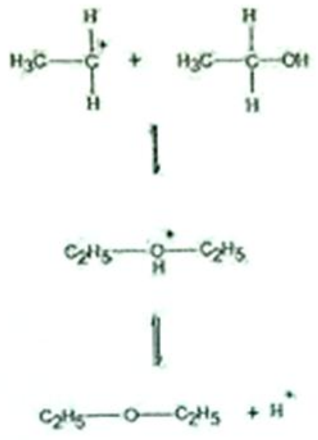

**รูปที่ 2.1** ขั้นตอนการเกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำ [8]

1. เอทานอลได้รับโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ตำแหน่งออกซิเจน
2. พันธะระหว่าง C กับ O ขาด ทำให้ได้โมเลกุลน้ำและเกิดหมู่คาร์โบแคตไอออน
3. โมเลกุลน้ำรับโปรตอนจากหมู่คาร์โบแคตไอออนส่งผลในเกิดการจัดโครงสร้างใหม่ ได้พันธะคู่ของคาร์บอนเกิดเป็นเอทิลีน [7]

ในส่วนกลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์มี 2 กลไก คือ เกิดจากคาร์โบแคตไอออนไปทำปฏิกิริยากับเอทานอลตัวอื่นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดจากการจับของเอทานอล 2 โมเลกุล [20] ดังรูปที่ 2.2 ก และ ข



**รูปที่ 2.2ก** ขั้นตอนการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากคาร์โบแคตไอออน [34]



**รูปที่ 2.2ข** ขั้นตอนการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล 2 โมเลกุล [34]

**2.1.2 สมบัติขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา**

***2.1.2.1 ซิลิกา***

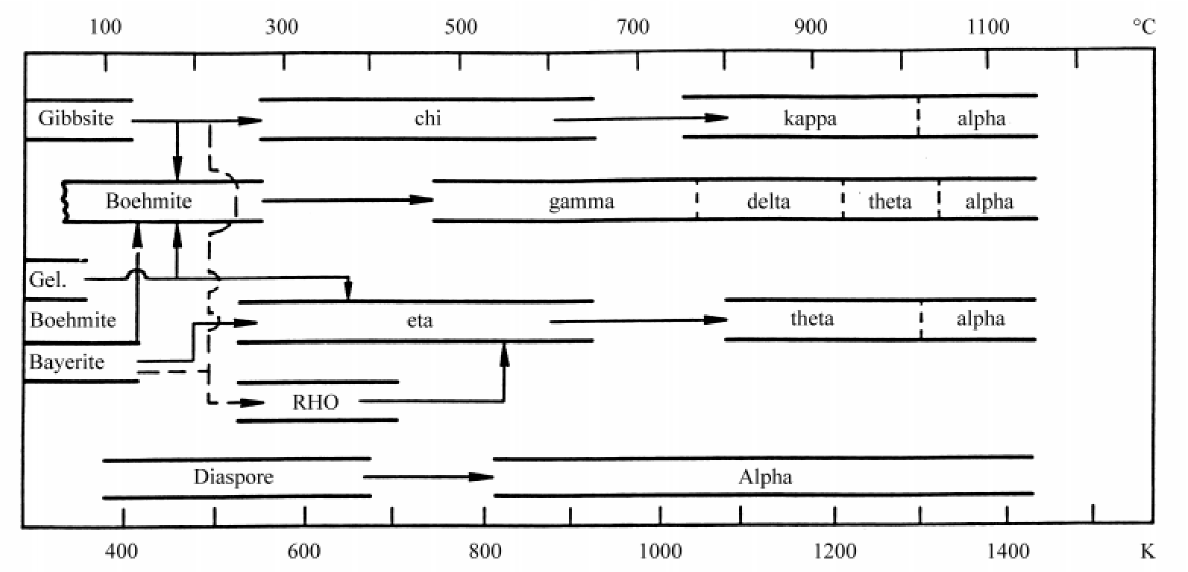
ซิลิกาหรือซิลิกาไดออกไซด์ เป็นของแข็ง ไม่มีสี สามารถพบได้ในธรรมชาติ เช่น ในหินแกรนิต ในสาหร่ายเปลือกแข็งหรือไดอะตอม และจากการสังเคราะห์ ซิลิกาจะมีทั้งแบบมีผลึกและอสัณฐาน ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ทำให้มีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน เช่น ความแข็งแรง ความไวต่อปฏิกิริยา ความหนาแน่นและพื้นที่ผิว โดยทั่วไปซิลิกาแบบมีผลึกที่จะพบอยู่ในรูปควอร์ตซ์ ไทรดิไมท์ และคริสโตบาไลท์ ซึ่งทั้งสามผลึกสามารถเปลี่ยนแปลงไปมาได้ โดยใช้ความร้อน เช่น เมื่ออุณหภูมิถึง 573 องศาเซลเซียส ควอร์ตซ์ชนิดเบต้าจะเปลี่ยนเป็นควอร์ตซ์ชนิดแอลฟาอย่างรวดเร็ว และเมื่ออุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส ควอร์ตซ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงจะเปลี่ยนเป็นคริสโตบาไลท์ เป็นต้น โดยการเปลี่ยนแปลงของผลึกสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ มีการจัดเรียงใหม่ของอะตอมและมีการเปลี่ยนแปลงที่พันธะเล็กน้อย ในส่วนซิลิกาแบบอสัณฐาน จะอยู่ใน รูปไฮเดรตและแอนไฮเดรต สามารถแบ่งได้ 3 ประเภท คือ ซิลิกาแก้ว ซิลิกาเจล และซิลิกาผง ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพแสดงดังตารางที่ 2.1 ปัจจุบันซิลิกาชนิด M41S ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวปริมาตรรูพรุนมากและการกระจายของขนาดพรุนไม่กว้างและซิลิกาถูกใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น แก้ว เซรามิก กระจก สายใยแก้ว เป็นต้น [19,24,25]

**ตารางที่ 2.1** ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของซิลิกา

| | |
|---|---|
| สูตรโมเลกุล | $SiO_2$ |
| มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล) | 60.08 |
| สถานะ | ของแข็ง |
| ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) | 2.643 |
| จุดหลอมเหลว (°C) | 1650 ± 75 |
| จุดเดือด (°C) | 2230 |

***2.1.2.2 อะลูมินา***

อะลูมินาเป็นชื่อที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก วัสดุศาสตร์และเหมือง มีชื่อทางเคมีว่าอะลูมิเนียมออกไซด์ [23] ซึ่งอะลูมินามีผลึกหลายรูปแบบและอสัณฐานและสามารถแบ่งได้เป็นคอรันดัม แอลฟาอะลูมินา และทรานซิชั่น คอรันดัมสามารถพบในธรรมชาติ มีลักษณะไม่มีสีและโปร่งใส ถ้าผลึกนี้มีแมกเนไทต์ ($Fe_3O_4$)และเฮมาไทต์ ($Fe_2O_3$) เป็นองค์ประกอบ จะเรียกว่าอิเมอรี่หรือถ้ามีธาตุอื่นๆมาแทนที่โครงสร้างของอะลูมิเนียม ผลึกนั้นจะมีชื่อเรียกเฉพาะตามสี เช่น สีแดง มีองค์ประกอบของโครเมียม เรียกว่ารูบี้ แอลฟาอะลูมินาสามารถเตรียมได้จากการให้ความร้อนอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิมากกว่า 1200 องศาเซลเซียสหรือเตรียมจากการให้ความร้อนอะลูมินาที่อยู่ในสภาวะทรานซิชั่น ซึ่งแอลฟาอะลูมินามีความเสถียรสูงสุดในบรรดาอะลูมินา ทรานซิชั่นอะลูมินาสามารถเตรียมจากการให้ความร้อนแก่อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1100 องศาเซลเซียส ซึ่งผลึกมีลักษณะอสัณฐาน เฟสของอะลูมินาแสดงดังรูปที่ 2.3 พบว่าทุกเฟสของอะลูมินาเริ่มจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์มี 5 โครงสร้าง คือ กิบบไซต์ ไดอะสปอร์ เบเยอไรต์ โบรไมต์และนอร์ทสแตรนไดท์ จากรูป 2.3 จะขอยกตัวอย่างการเปลี่ยนเฟส ดังนี้ โบรไมต์ถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 400 เป็น 600 องศาเซลเซียส เฟสทรานซิชั่นของอะลูมินาที่ได้จะเป็นแกมม่าอะลูมินา การเปลี่ยนแปลงของอะลูมินาอย่างง่ายแสดงดังรูปที่ 2.4 [35]




**รูปที่ 2.3** การเปลี่ยนเฟสของอะลูมินา

**รูปที่ 2.4** การเปลี่ยนแปลงของอะลูมินา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

อะลูมินาจะประกอบด้วยความเป็นกรดและเบสที่พื้นผิว โดยส่วนที่เป็นกรดมาจากอะลูมิเนียมไอออนและโมเลกุลของน้ำ ในส่วนเบสมาจากหมู่ไฮดรอกซิลและออกซิเจนแอนไอออน อะลูมินามีสมบัติทนต่อสารเคมี มีความแข็งสูง มีพื้นที่ผิวในช่วงกว้างอยู่ในช่วง 100 – 600 ตารางเมตรต่อกรัม ทนต่ออุณหภูมิและมีความเป็นกรด ซึ่งสมบัติ เหล่านี้ขึ้นอยู่กับการเตรียม ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของอะลูมินา แสดงดังตารางที่ 2.2 [19,21,22]

**ตารางที่ 2.2** ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของอะลูมินา

| | |
|---|---|
| สูตรโมเลกุล | $Al_2O_3$ |
| มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล) | 101.96 |
| สถานะ | ของแข็ง |
| ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 20 ℃ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) | 3.95-4.10 |
| จุดหลอมเหลว (℃) | 2072 |
| จุดเดือด (℃) | 2977 |
| โครงสร้างผลึก | Octahedral |
| ค่าการนำความร้อน | 18 W m-1 K-1 |

### *2.1.2.3 แลนทานัม*

แลนทานัมถูกค้นพบโดย Carl Mosander ในปี ค.ศ.1839 มีลักษณะสีขาว เงิน รูปที่ 2.5 มีความยืดหยุ่นได้ สามารถตีเป็นแผ่นบางและรูปร่างต่างๆได้ เป็นหนึ่งในโลหะหายากที่ไวต่อปฏิกิริยาเคมี เมื่อสัมผัสกับอากาศ จะเกิดการออกซิไดซ์อย่างรวดเร็ว เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ จะอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์ สมบัติทางกายภาพ แสดงดังตารางที่ 2.3

ปัจจุบัน แลนทานัมถูกนำไปใช้ในเครื่องใช้ในบ้าน เช่น หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ หลอดไฟประหยัดพลังงาน เลนส์ในกล้องและกล้องส่องทางไกล เป็นต้น และเป็นสารเติมแต่งในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เพื่อเพิ่มเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง [9,10,11]

**รูปที่ 2.5** แลนทานัม

**ตารางที่ 2.3** ข้อมูลทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของแลนทานัม

| | |
|---|---|
| สัญลักษณ์ | La |
| เลขอะตอม | 57 |
| มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล) | 138.91 |
| สถานะ | ของแข็ง |
| ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 20 ℃ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) | 6.18 |
| จุดหลอมเหลว (℃) | 920 |
| จุดเดือด (℃) | 3470 |
| โครงสร้างผลึก | hexagonal |
| ค่าการนำความร้อน | 13 W m-1 K-1 |
| ปริมาตรโมลาร์ | 22.39 cm3 |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัว | 12.1 x 10-6 K-1 |
| รัศมี Vanderwaals (nm) | 0.104 |
| Electronic shell | [ Xe ] 5d1 6s2 |

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

### 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

Kagyrmanova [6] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่อุณหภูมิ 350 - 450 องศาเซลเซียส โดยสารตั้งต้นเป็นเอทานอล 41.3 - 78.8 เปอร์เซ็นต์และน้ำ 12.8 – 50.8 เปอร์เซ็นต์ พบว่าผลิตภัณฑ์หลัก คือเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และอะซิทัลดีไฮด์ ที่อุณหภูมิ 375 – 450 องศาเซลเซียส จะมีการเพิ่มของค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน เนื่องจากมีเอทิลีนบางส่วนเกิดจากไดเอทิลอีเทอร์ ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุดเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลขาเข้า ไม่น้อยกว่า 94 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิอยู่ในช่วง 370 – 400 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส จะมีการเกิดของมีเทน โพรพิลีน ไอโซบิวทานอล คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์

Sheng [12] ศึกษาการบำบัดตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 400 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส และทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล พบว่าการบำบัดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดและมีค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีขนาดรูพรุนเล็กเป็นส่วนใหญ่และมีความเป็นกรดสูง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพง่าย ทำให้เกิดคาร์บอนเกาะบริเวณผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เสถียรภาพในการใช้งานต่ำ ดังนั้น การบำบัดที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าทำให้ขนาดรูพรุนขนาดกลางเพิ่มขึ้น โดย เปลี่ยนโครงสร้างจากรูพรุนขนาดเล็กและลดความเป็นกรด ส่งผลให้เป็นการยับยั้งการเกิดคาร์บอนและเพิ่มเสถียรภาพ จำนวนการเกิดคาร์บอนจะแปรตามความแข็งแรงของกรด

Xin [30] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่ถูกบำบัดโดยการจัดการซิลิกาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และหรือการจัดการอะลูมินาโดยกรดออกซาลิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการบำบัดโดยการจัดการซิลิกาให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุดและเมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าไม่มีแนวโน้มการลดของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนและจากการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีความสัมพันธ์กับการเกิดเอทิลีน อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินามีความสัมพันธ์ต่อความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสูง จะทำให้เปอร์เซ็นต์การผลผลิตของเอทิลีนสูงขึ้น ในส่วนค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณกรดบรอนสเตสในตัวเร่งปฏิกิริยา

Phung [32] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่มีวิธีการเตรียมที่แตกต่าง 4 วิธี ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการทำปฏิกิริยาการรขจัดน้ำโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสโดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงอยู่ที่ 5 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาอื่น ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากการศึกษาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกเตรียมด้วยอะลูมิเนียมอัลคอกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีความว่องไวสูง ผลิตภัณฑ์หลักคือเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ โดยที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงต่ำและอุณหภูมิน้อยกว่า 250 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์จะสูง ในขณะที่เปอร์การเปลี่ยนแปลงเข้าใกล้ 100 และอุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนเกือบทั้งหมด ความดันไอของเอทานอลเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส แต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาจะมีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย ขึ้นกับสารปะปนระหว่างการเตรียมและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

### 2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา-ซิลิกา

Zaki [13] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบ ดังนี้ $Mn_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $Al_2O_3$ และ $SiO_2$ ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่เพิ่มอุณหภูมิ ค่าการเลือกเกิดที่ต่างกัน อาจเป็นผลจากค่าความเป็นกรดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน เมื่อทำการลดความเป็นกรด ส่งผลให้การดูดซับเอทานอลบนพื้นที่ที่เป็นกรดลดลง ทำให้เพิ่มโอกาสการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยทั้ง $Fe_2O_3$ และ $Mn_2O_3$ จะให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูง

Handzlik et al. [14] ศึกษาปฏิกิริยาเมทาทิสิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา โดยทั้งสามถูกเติมด้วยโมลิดินัม ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเรียงได้ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา-ซิลิกา > ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา > ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา และจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ถูกเติมด้วยโมลิดินัมจะไม่เกิดปฏิกิริยาที่

อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสและจะเกิดปฏิกิริยาดีที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและพบว่าที่ปริมาณโมลิดินัมต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเป็นสองเท่าของอีกสองตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการเพิ่มปริมาณโมลิดินัมพบว่า ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาลดลงอย่างรวดเร็ว ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาลดลงอย่างช้าๆ ทำให้ที่ปริมาณโมลิดินัมสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินามีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงสุด ทั้งนี้อาจเป็นผลของความต่างของความเป็นกรดและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

Phongsawat et al. [15] พบว่า $Re_2O_7/SiO_2$-$Al_2O_3$ มีความเป็นกรดโดยรวมและสัดส่วนความเป็นกรดแก่มากกว่า $Re_2O_7/\gamma$-$Al_2O_3$ ทำให้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ของโพรพิลีนในปฏิกิริยาเมทาทิสิสมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา-ซิลิกามีปริมาณกรดบรอนสเตสมาก ทำให้เกิดไอโซเมอร์ไรเซชั่น

Chanchuy et al. [5,31] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา พบว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 จะมีค่าการเลือกเกิดของเอลิทีนสูงสุดและตามด้วยอัตราส่วน 20 ต่อ 80 40 ต่อ 60 และ 20 ต่อ 80 ตามลำดับ พื้นที่ผิว ลักษณะและปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณอะลูมินาที่เติมลงไป โดยพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว แสดงดังตารางที่ 2.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกามีพื้นที่ผิวสูงสุดและพื้นที่ผิวลดลงตามปริมาณอะลูมินาที่เติมและจากการกระจายขนาดของรูพรุนพบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง 20 – 500 อังสตรอม ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแก่และกรดบรอนสเตสสำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอทิลีน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

**ตารางที่ 2.4** พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [31]

| ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา | พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม) |
|---|---|
| 100 ต่อ 0 | 1133 |
| 80 ต่อ 20 | 684 |
| 60 ต่อ 40 | 454 |
| 40 ต่อ 60 | 443 |
| 20 ต่อ 80 | 367 |

### 2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบฝังด้วยแลนทานัม

Zhang et al. [16] พบว่าการเติมแลนทานัมที่เหมาะสมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา PSnNa/ZSM-5 จะเพิ่มค่าการเลือกเกิดในปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจิเนชัน เพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง โดยจะทำให้ความเป็นกรดลดลงเล็กน้อย ปริมาณคาร์บอนสามารถถูกป้องกันได้โดยการเติมแลนทานัมในปริมาณที่เหมาะสม จากการทดลองพบว่าแลนทานัม 1.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะให้ค่าการเลือกเกิดของโพรเพนสูงสุดและในกรณีที่มีการเติมมากกว่า 1.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการเลือกเกิดมีแนวโน้มลดลง

Ouyang et al. [17] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของเอทานอล 50 เปอร์เซ็นต์ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 98.5 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิด 99.5 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงลดลงเมื่อเวลาผ่านไป 950 ชั่วโมง เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ $TiO_2/Al_2O_3$ การเติมแลนทานัมจะทำให้ความเป็นกรดลดลง เนื่องจาก Partial Dealumination

Zhan et al. [18] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัสและแลนทานัม ที่อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%La-2%PHZSM-5 แสดงความว่องไวในปฏิกิริยาสูงสุดและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูง ซึ่งอาจเป็นผลของชนิดของความเป็นกรด การเติมแลนทานัมจะช่วยลดการเกิดปริมาณคาร์บอนที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเพิ่มเสถียรภาพและลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Inoue et al. [33] ศึกษาผลของการเติมแลนทานัมและหรือแมกนีเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 150 พบว่าการเติมโลหะ การเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาจะลดปริมาณและความแข็งแรงของกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลจะเกิดที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูง ในขณะที่อัตราส่วนต่ำ จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนจำพวกพาราฟินและอะโรมาติก ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาการแตกตัวและปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชัน การเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้เกิดเอทิลีนมากขึ้นและพบว่าการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เติมแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ทำให้เกิดเอทิลีนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ปรับปรุงและปริมาณการเกิดคาร์บอนลดลงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ปรับปรุง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# บทที่ 3

# การทดลอง

## 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.1.1 สารเคมี

1. เตตระอีทรอซีไซเลน 98% (TEOS) จาก Aldrich
2. อะลูมิเนียมไอโซพรอพรอกไซด์ 98% ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) จาก Aldrich
3. ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียโบรไมด์ (CTAB) จาก Aldrich
4. แลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($La(NO_3)_3 \bullet 6H_2O$) จาก Himedia
5. สารละลายแอมโมเนีย 30% จาก Panreac
6. เอทานอล 99.99% จาก J.T. Baker
7. 1-บิวทานอล 99.99% จาก MERCK
8. น้ำดีไอออไนซ์

### 3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาในลักษณะ Spherical silica particle

โดยใช้วิธีการโซลเจล [19]

1. เตรียมสารละลาย ด้วยอัตราส่วนโดยโมล ดังนี้ 1TEOS : 0.3CTAB : 11$NH_3$ : 58 EtOH:144 H2O
2. ทำการคนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง
3. ทำการแยกตะกอนสีขาวจากตัวทำละลายด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง ที่ความรอบ 20 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที
4. อบตะกอนสีขาวที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน
5. แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

### 3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา

โดยวิธีไฮโดรไลซิส [19]

1. ละลายอะลูมิเนียมไอโซพรอพรอกไซด์ ใน 2-บิวทานอล
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาในสารละลาย 2-บิวทานอลในอัตราส่วนอะลูมินาต่อซิลิกาเท่ากับ 60 ต่อ 40 หลังจากนั้นทำการคนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง
3. เติมสารละลายแอมโมเนียสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคนให้เข้ากันเป็นเวลา 20 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแลนทานัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแลนทานัมทำโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก [17]

1. ละลายแลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในปริมาณที่มีแลนทานัม 0.5 1 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในน้ำดีไอออไนซ์
2. หยดสารละลายในตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาและอะลูมินาซิลิกา
3. อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

### 3.1.5 การเรียกชื่อของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองจะเรียกชื่อ ดังนี้

- AlSSP หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา
- SSP หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา
- YLaAlSSP หรือ YLaSSP หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาหรือตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาที่มีการปรับปรุงด้วยแลนทานัม

โดย X หมายถึง ปริมาณของอะลูมินา (เปอร์เซ็นต์โดยมวล)

Y หมายถึง ปริมาณของแลนทานัม (เปอร์เซ็นต์โดยมวล)

## 3.2 การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

### 3.2.1 อุปกรณ์ [19]

1. ขวดแก้วสำหรับรักษาสภาวะอิ่มตัวของเอทานอล
   ใช้สำหรับเปลี่ยนเอทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลวไปเป็นไอที่มีสภาวะอิ่มตัว โดยขวดแก้วนี้จะได้รับความร้อนจากถาดให้ความร้อนและมีก๊าซอาร์กอนไหลผ่านเพื่อเป็นตัวพาไอเอทานอลเข้าเครื่องปฏิกรณ์
2. เครื่องปฏิกรณ์
   ทำจากแก้ว ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.7 เซนติเมตร ความยาว 49 เซนติเมตร
3. เตาเผา ทำหน้าที่ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ โดยอุณหภูมิจะถูกควบคุมโดยตัวควบคุมอุณหภูมิและเครื่องปรับแรงดันไฟฟ้า

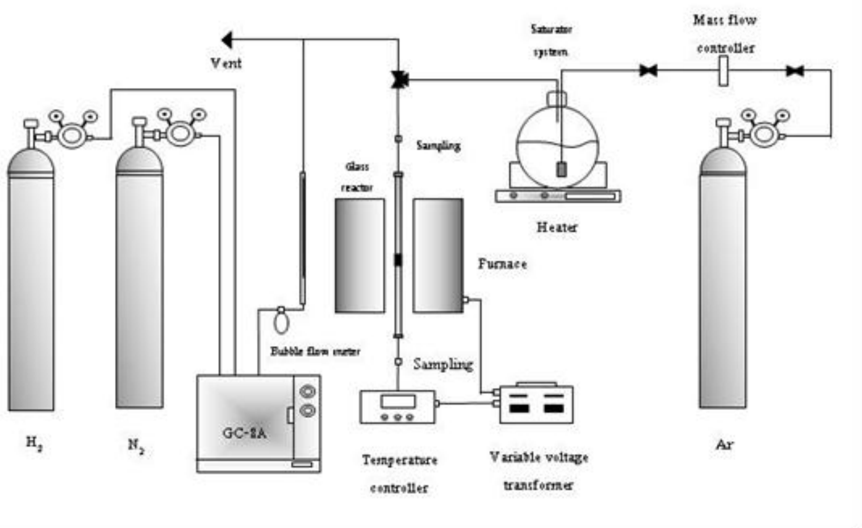
4 ตัวควบคุมอุณหภูมิ

5. ตัวควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ
   จะทำการควบคุมก๊าซอาร์กอน ซึ่งเป็นตัวพาไอเอทานอลเข้าเครื่องปฏิกรณ์ โดยจะควบคุมอัตราการไหลโดยวาล์วนิดเดิ้ล และอุปกรณ์ปรับลดความดัน (Pressure regulator)
6. เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี (Gas chromatograph)
   องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง Shimadzu GC-14A) ระบบตรวจวัดเฟลมไอออไนเซชั่นด้วยคอลัมน์ DB-5 capillary สภาวะการดำเนินการ แสดงดังตารางที่ 3.1

**ตารางที่ 3.1** สภาวะการดำเนินการของเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี

| | |
|---|---|
| เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี | Shimadzu GC-14A |
| ระบบตรวจวัด | FID |
| ชนิดคอลัมน์ | DB-5 |
| แก๊สตัวพา | $N_2$ (99.99%)<br>$H_2$ (99.99%) |
| อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น | 40 °C |
| อุณหภูมิคอลัมน์สุดท้าย | 40 °C |
| อุณหภูมิตรวจวัด | 150 °C |
| อุณหภูมิหัวฉีด | 150 °C |
| เวลาในการวิเคราะห์ | 12 นาที |
| สารที่วิเคราะห์ | $C_1$-$C_4$ |

แผนภาพของอุปกรณ์ แสดงดังรูปที่ 3.1




**รูปที่ 3.1** แผนภาพของอุปกรณ์สำหรับศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

### 3.2.2 ขั้นตอนการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัมใส่ในส่วนกลางของเครื่องปฏิกรณ์ที่ถูกวางไว้ในเตาเผา
2. เตรียมเอทานอล 100 และ 30 มิลลิลิตรในขวดแก้วสำหรับรักษาสภาวะอิ่มตัวของเอทานอล
3. เปิดก๊าซอาร์กอนให้ผ่านเข้าไปที่เครื่องปฏิกรณ์ ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที
4. ตั้งค่าอุณหภูมิที่ตัวควบคุมอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสและตั้งค่าเครื่องปรับแรงดันไฟฟ้า 190 โวลด์
5. ควบคุมอยู่ที่ 200 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. สร้างสภาวะอิ่มตัวของไอเอทานอล โดยเปิดก๊าซอาร์กอนให้ผ่านเข้าขวดแก้วด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. ป้อนไอเอทานอลเข้าเครื่องปฏิกรณ์
8. ทำการเก็บผลิตภัณฑ์และนำไปวิเคราะห์ที่เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี (Gas chromatograph) แบบเฟลมไอออนไนเซชัน (Flame Ionization Detector)
9. ตั้งค่าอุณหภูมิใหม่ 200 – 400 องศาเซลเซียสขึ้นอยู่กับรูปแบบการศึกษา

## 3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.3.1 เครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

ใช้สำหรับศึกษารายละเอียดของโครงร่างผลึก (Bulk crystal structure) และองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยใช้เครื่อง SIEMENS D5000 X-ray diffractometer โดยใช้การแผ่รังสีของ $CuK_{\alpha}$ ช่วงการศึกษา $10^{\circ}$ – $90^{\circ}$ ซึ่งมีค่าความละเอียดของการวัดมุมเท่ากับ $0.02^{\circ}$

### 3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning Electron Microscope SEM and Energy X-ray Spectroscopy; EDX)

ใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิว ขนาด และรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแสดงลักษณะการกระจายตัวในโครงสร้างจุลภาค ใช้ในการศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้ JEOL mode JSM-5800LV และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานใช้ Link Isis Series 300

### 3.3.3 เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม (Temperature Programmed Desorption; TPD)

ใช้ศึกษาสมบัติความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องมือ Micromeritics chemisorp 2750 Pulse Chemisorption System ในการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1กรัมใส่ในหลอดแก้วรูปตัวยูซึ่งทำจาก Quartz ทำการไล่ความชื้นในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซฮีเลียม 25 มิลลิลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำให้อยู่ในสภาวะอิ่มตัวด้วยแอมโมเนีย 15% ในก๊าซฮีเลียมที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำให้ไล่แอมโมเนียด้วยก๊าซฮีเลียม จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกให้ความร้อนจาก 40 ไปเป็น 800 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ปริมาณแอมโมเนียที่ออกมาถูกตรวจวัดด้วยสัญญาณค่าการนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector)

### 3.3.4 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA)

ใช้ศึกษาปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากใช้งาน โดยใช้เครื่องมือ Diamond Thermogravimetric และ Differential Analyzer (SDT Q600, TA instruments) ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 มิลลิกรัมถูกเตรียมและถูกให้ความร้อนจาก 30 องศาเซลเซียสไปเป็น 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# บทที่ 4

# ผลการทดลองและการอภิปราย

ในบทนี้จะรวบรวมคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัมและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยจะแบ่งเป็น 2 หัวข้อย่อย หัวข้อแรกจะ กล่าวถึงคุณลักษณะและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส ในส่วนหัวข้อที่สองจะกล่าวถึงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเสถียรภาพที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

## 4.1 คุณลักษณะและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัมในการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส

### 4.1.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม

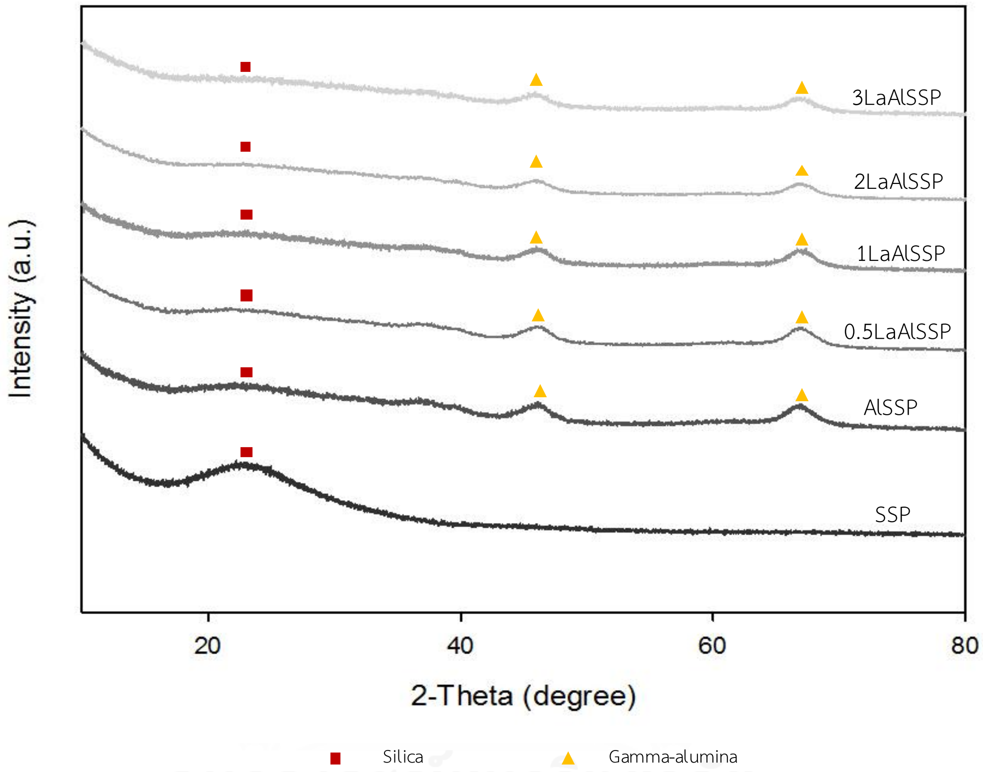
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy X-ray Spectroscopy; EDX) เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม (Temperature Programmed Desorption; TPD) และเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric; TGA)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

#### *4.1.1.1 เครื่องวิเคราะห์การกระเจิงรังสีเอ็กซ์*

เทคนิคนี้สามารถใช้ในการศึกษารายละเอียดของโครงร่างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถวิเคราะห์โครงร่างผลึกที่มีขนาดมากกว่า 3 - 5 นาโนเมตร รูปที่ 4.1 แสดงผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ในตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา อะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 และตังเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุง พบว่าที่ตำแหน่ง 21°- 24°

เป็นตำแหน่งของซิลิกาแบบอสัณฐานและที่ตำแหน่ง 46° และ 67° เป็นตำแหน่งของแกมมาอะลูมินา สำหรับแลนทานัมที่เป็นสารเติมแต่ง ไม่ปรากฏโดยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากปริมาณแลนทานัมที่ปรับปรุงมีปริมาณน้อยส่งผลให้มีกระจายตัวดีและสม่ำเสมอ ทำให้แลนทานัมที่ปรับปรุงไม่ส่งผลกระทบต่อโครงร่างผลึก ในกรณีที่แลนทานัมที่เติมมีปริมาณมาก ตำแหน่งของแลนทานัมจะปรากฏที่ตำแหน่ง 30.8° [26]

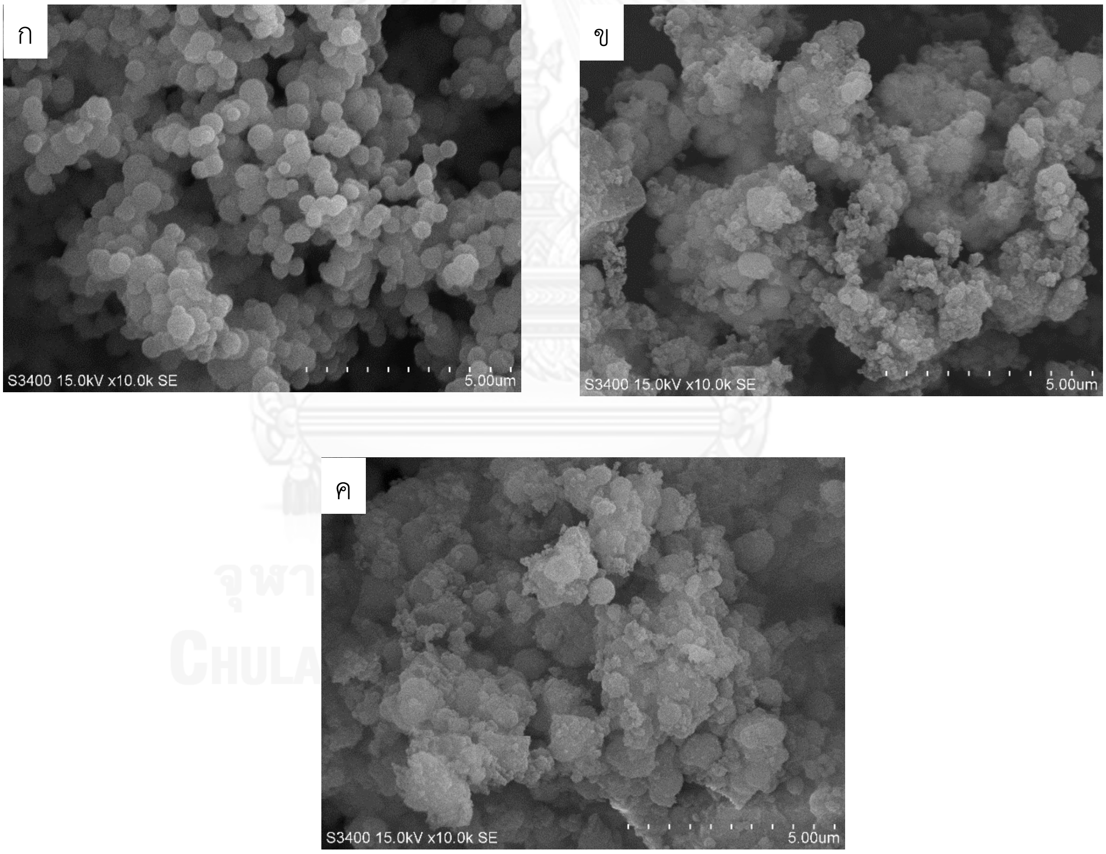



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

**รูปที่ 4.1** ผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์

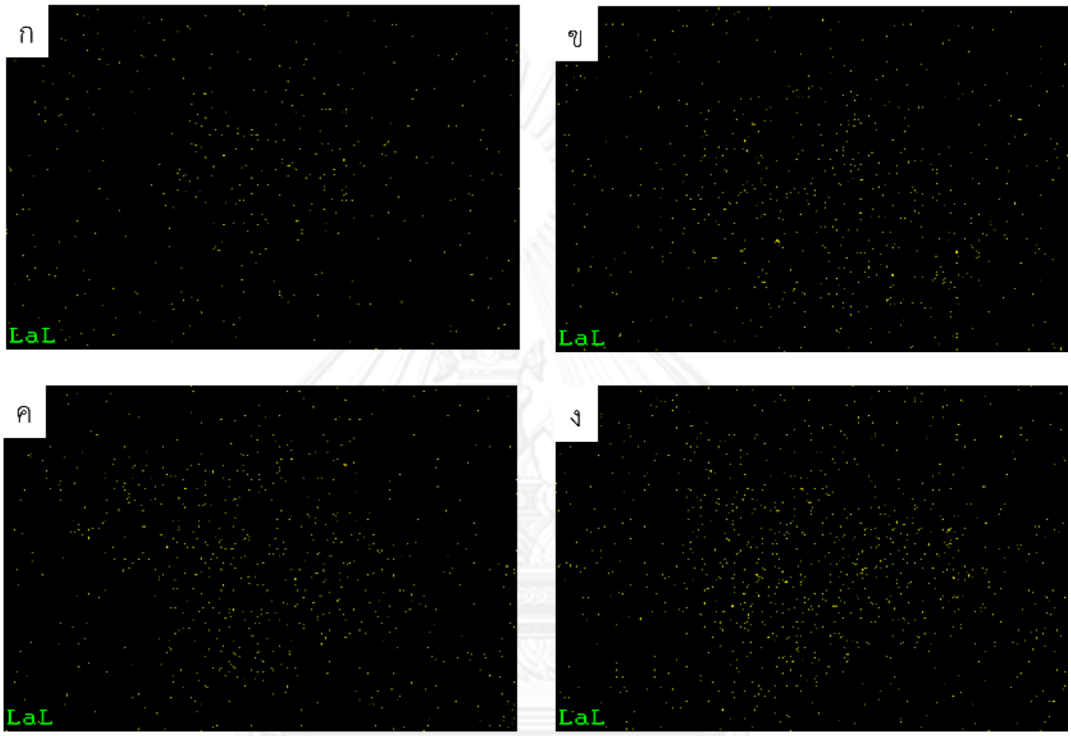
### *4.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน*

เทคนิคนี้ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างบริเวณชั้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4.2 แสดงภาพ โครงสร้างผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา และตัวเร่งอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกามีลักษณะภายนอกเป็นอนุภาควงกลมและมีพื้นผิวเรียบ ดังรูป 4.2ก เมื่อเติมอะลูมินาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 ทำให้ลักษณะภายนอกมีการเปลี่ยนแปลงจากอนุภาควงกลมเป็นกลุ่มก้อนที่มีพื้นผิวขรุขระ ดังรูป 4.2ข และเมื่อปรับปรุงด้วยแลนทานัม พบว่ามีลักษณะเหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูป 4.2ค

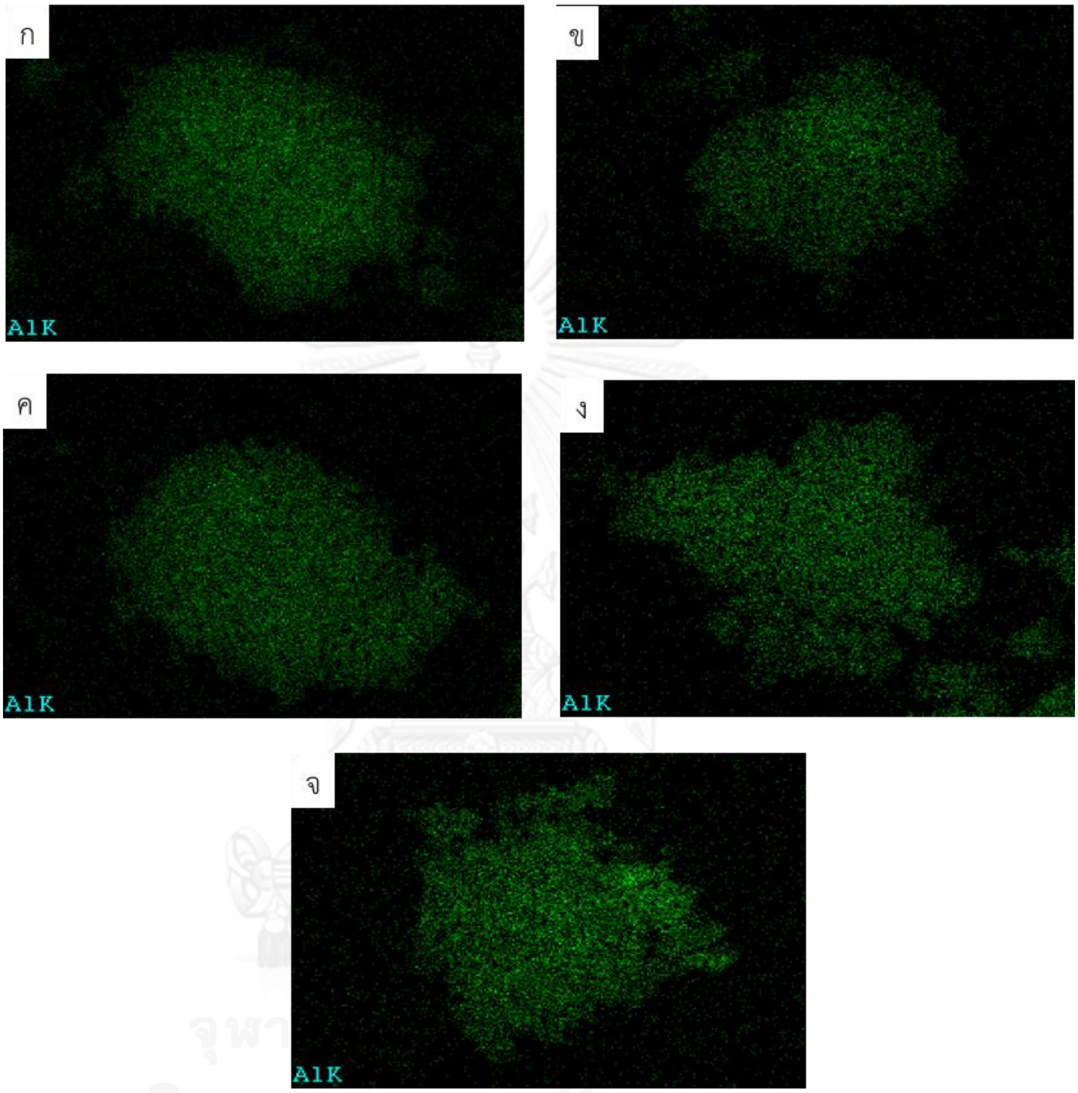



**รูปที่ 4.2** ภาพโครงสร้างผิวภายนอกของ ก) ตัวปฏิกิริยาซิลิกา ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา และ ค) ตัว เร่งอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

สำหรับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน เทคนิคนี้ใช้สำหรับศึกษาการกระจายตัวของสารและปริมาณของสารที่พื้นผิวถึงพื้นผิวความลึกไม่เกิน 5 ไมครอน การกระจายตัวของของสารในตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.3 – 4.6 ซึ่งพบว่าแลนทานัมที่พบจากการวิเคราะห์มีปริมาณมากขึ้นตามปริมาณแลนทานัมที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและแลนทานัมมีการกระจายตัวดี องค์ประกอบของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงดังตารางที่ 4.1

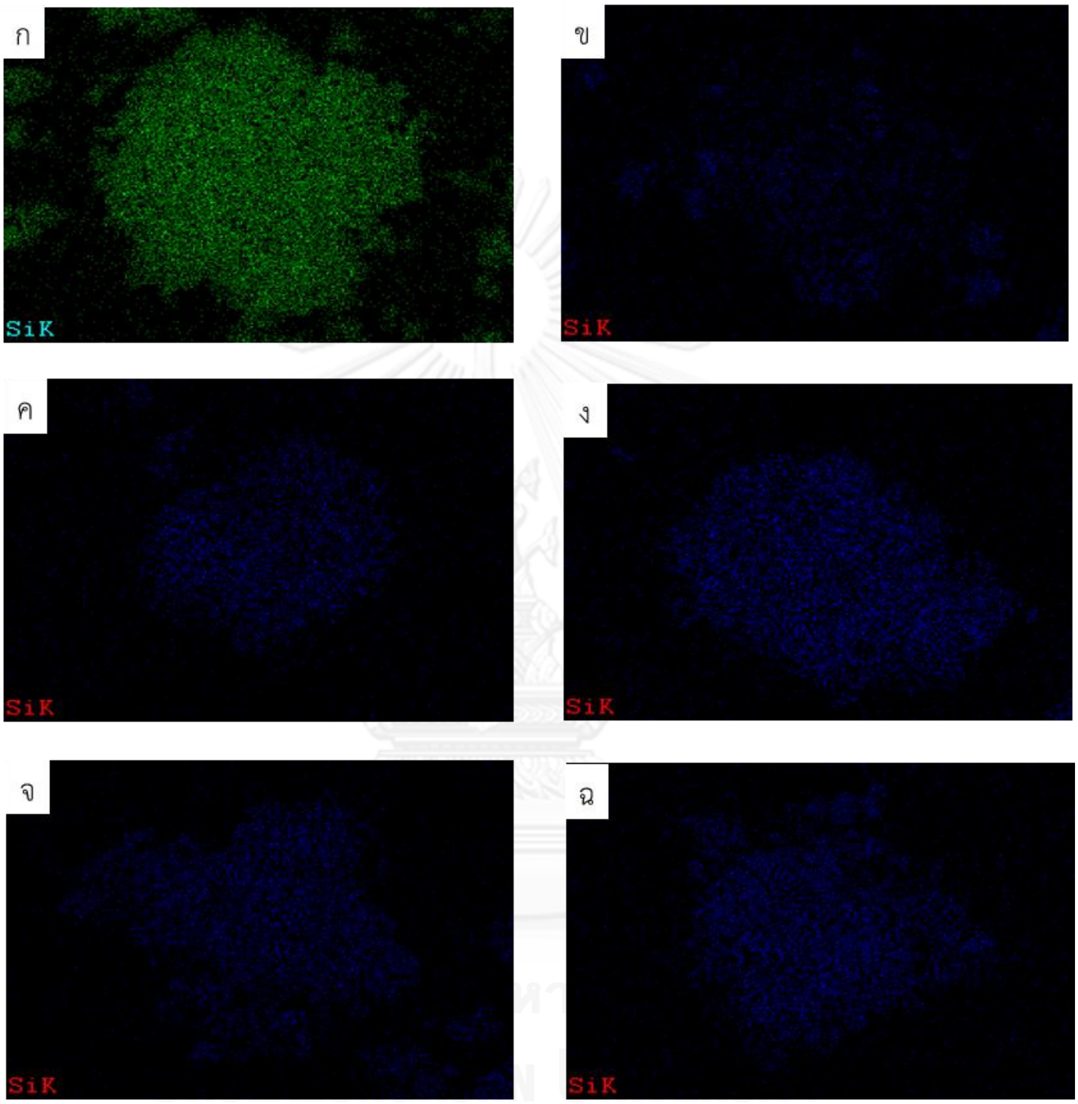



**รูปที่ 4.3** การกระจายตัวของแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มี ก) แลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก ข) แลนทานัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค) แลนทานัม 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ง แลนทานัม 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

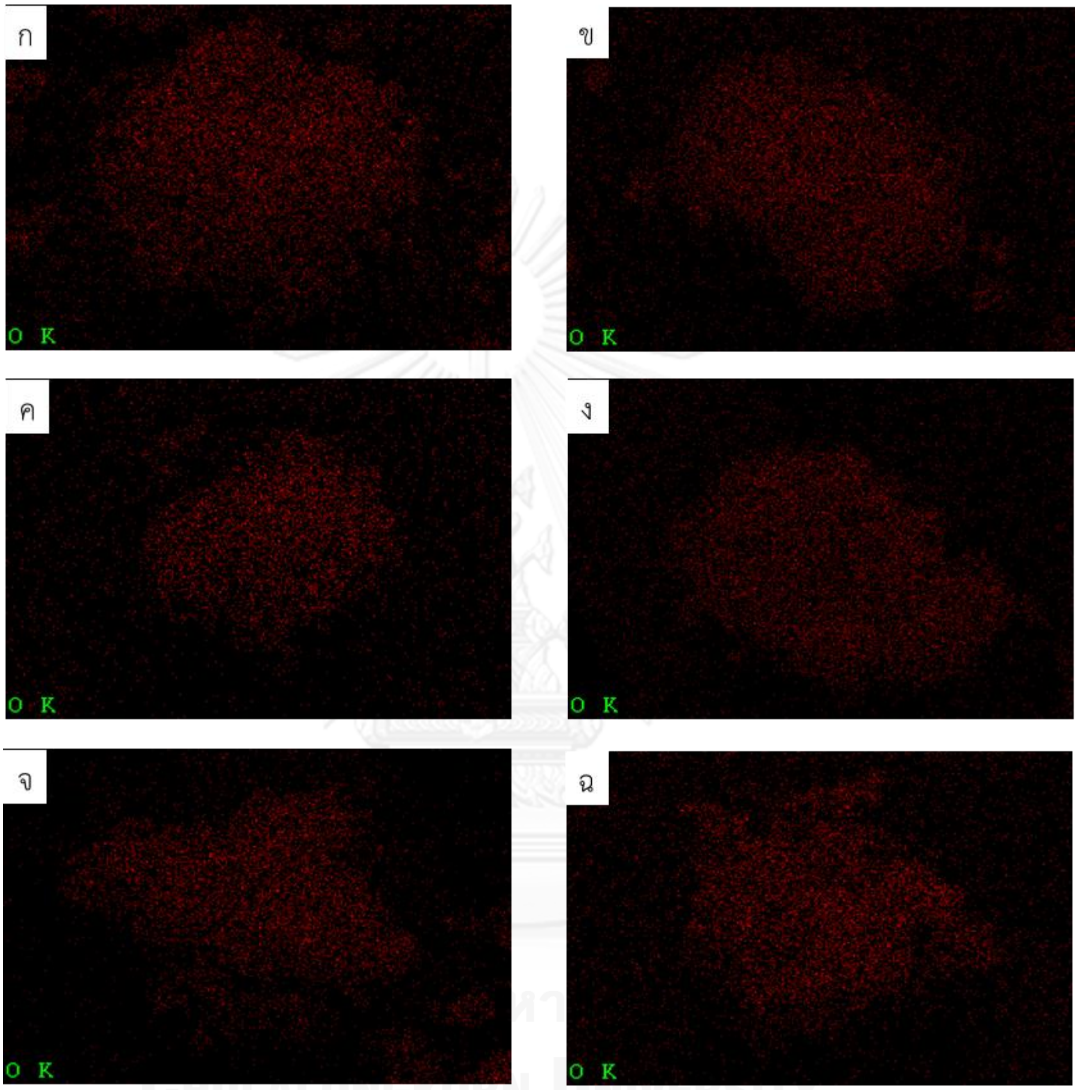



CHULALONGKORN UNIVERSITY

**รูปที่ 4.4** การกระจายตัวของอะลูมินาในก) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จ) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก




**รูปที่ 4.5** การกระจายตัวของซิลิกาใน ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จ) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก




**รูปที่ 4.6** การกระจายตัวของออกซิเจนใน ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จ) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฉ) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

**ตารางที่ 4.1** องค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Si | Al | O | La |
| SSP | 44.0 | 0.0 | 56.0 | 0.0 |
| AlSSP | 12.1 | 33.9 | 53.9 | 0.0 |
| 0.5LaAlSSP | 17.5 | 30.4 | 51.2 | 0.9 |
| 1LaAlSSP | 16.8 | 30.8 | 50.4 | 2.0 |
| 2LaAlSSP | 16.6 | 30.9 | 49.9 | 2.6 |
| 3LaAlSSP | 18.1 | 27.1 | 51.1 | 3.7 |

#### *4.1.1.3 เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม*

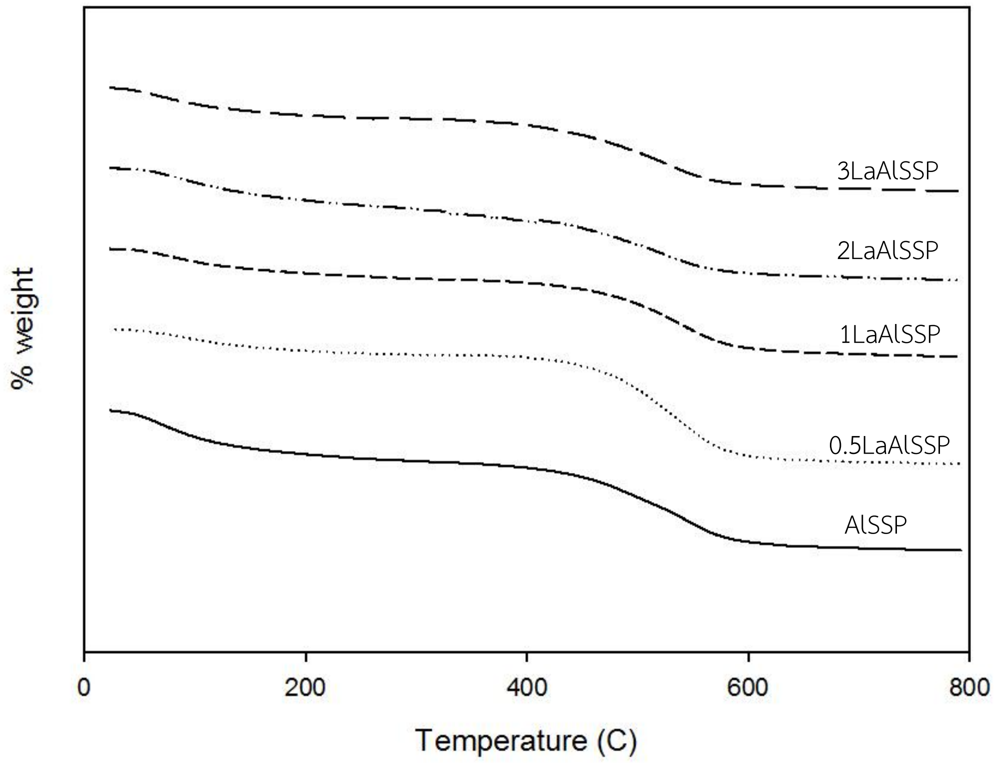
เทคนิคนี้ใช้สำหรับศึกษาปริมาณความเป็นกรดและความแรงของกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยหาจากปริมาณแอมโมเนียที่ปล่อยออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.2 โดยจะทำการแบ่งกรดที่มีความแรงอ่อนที่ช่วงอุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียสและความแรงปานกลางถึงมากที่อุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส จะพบว่าเมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแลนทานัม การเพิ่มปริมาณแลนทานัมจะทำให้ปริมาณกรดอ่อนในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกามีความเพิ่มขึ้นจาก 0.003 เป็น 0.008 โมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณกรดปานกลางถึงมากมีแนวโน้มลดลงจาก 0.055 เป็น 0.031 โมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา แลนทานัมที่เติมลงไปส่งผลต่อปริมาณกรดอ่อนและปานกลางถึงมากของตัวเร่งปฏิกิริยา

**ตารางที่ 4.2** ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ปริมาณกรดในหน่วยโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา | | | อัตราส่วนกรดอ่อน |
|---|---|---|---|---|
| | ปานกลางถึงมาก | อ่อน | ทั้งหมด | ต่อปานกลางถึงมาก |
| AlSSP | 0.055 | 0.003 | 0.058 | 0.056 |
| 0.5LaAlSSP | 0.055 | 0.009 | 0.064 | 0.154 |
| 1LaAlSSP | 0.045 | 0.004 | 0.049 | 0.082 |
| 2LaAlSSP | 0.045 | 0.009 | 0.054 | 0.200 |
| 3LaAlSSP | 0.031 | 0.008 | 0.039 | 0.248 |

### *4.1.1.4 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน*

เทคนิคนี้ใช้ศึกษาปริมาณคาร์บอนหลังจากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ซึ่งน้ำหนักที่หายไประหว่างอุณหภูมิ 200 – 800 องศาเซลเซียส จะถือว่าเป็นคาร์บอนที่เกิดขึ้นในพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่เพิ่มขึ้นจะลดคาร์บอนที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยาจาก 12.63 เป็น 9.74 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งอาจเป็นผลจากปริมาณกรดปานกลางถึงมากมีปริมาณลดลงหลังจากเติมแลนทานัม



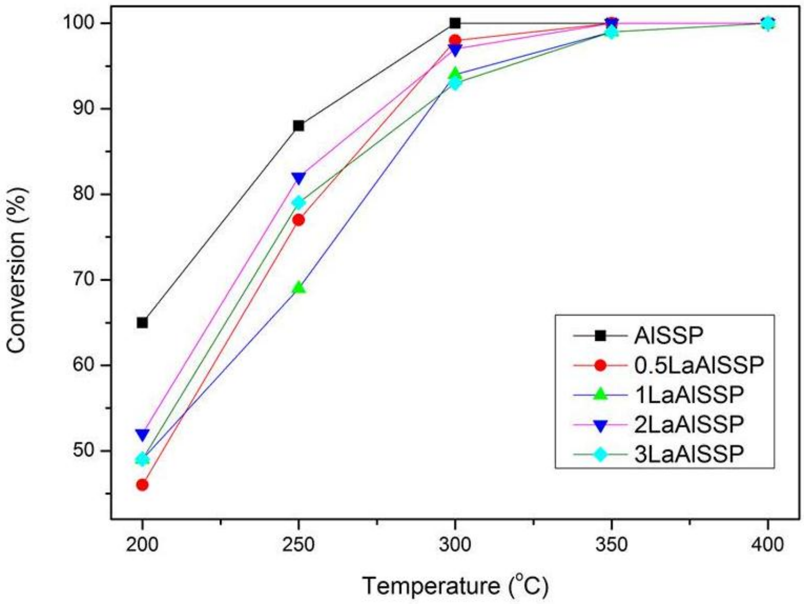

**รูปที่ 4.7** ลักษณะน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับอุณหภูมิ

**ตารางที่ 4.3** เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปและคาร์บอนที่เกิดขึ้น

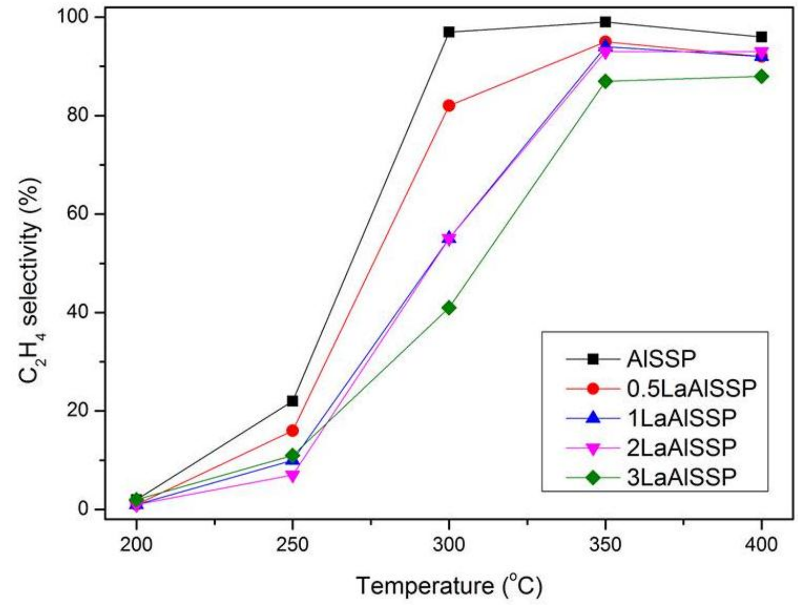
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไป | เปอร์เซ็นต์คาร์บอนที่เกิดขึ้น |
|---|---|---|
| AlSSP | 11.93 | 12.63 |
| 0.5LaAlSSP | 14.04 | 14.43 |
| 1LaAlSSP | 10.35 | 10.68 |
| 2LaAlSSP | 9.95 | 10.37 |
| 3LaAlSSP | 9.40 | 9.74 |

### 4.1.2 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัมในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส

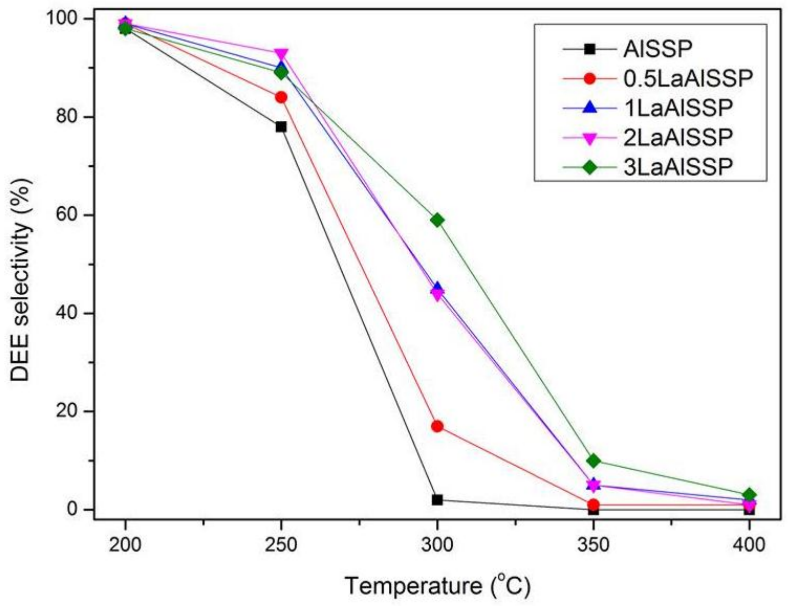
ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วย แลนทานัม 0.5 , 1 , 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถูกศึกษาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาถูกนำเสนอในตัวแปร ดังนี้ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์และค่าการเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัมถูกไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสถูกนำมาศึกษา ผลการศึกษาในรูปเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลแสดงดังรูปที่ 4.8 จากรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 200 เป็น 300 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นตามอุณหภูมิสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่อุณหภูมิ 350 - 400 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน การเติมแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลลดลงเมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ถูกปรับปรุง เนื่องจากปริมาณความเป็นกรดโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.2 หลังจากเติมแลนทานัม ผลการศึกษาในรูปค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และอะเซทัลดีไฮด์ ถูกแสดงดังรูปที่ 4.9 , 4.10 และ 4.11



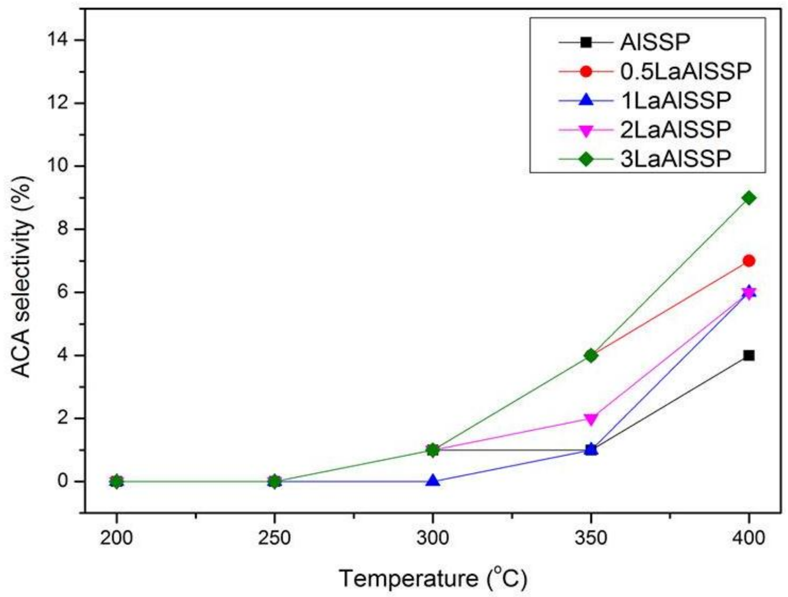

**รูปที่ 4.8** เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส




**รูปที่ 4.9** ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส




**รูปที่ 4.10** ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส




**รูปที่ 4.11** ค่าการเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้นสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดเอทิลีนจากเอทานอลเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (+44.9 กิโลจูลต่อโมล) ดังสมการที่ 2.1 ซึ่งต้องการอุณหภูมิสูงในการเกิดเอทิลีนและพบว่าเมื่อเติมแลนทานัม 0.5 , 1.0 , 2.0 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณแลนทานัมที่ปรับปรุงมากขึ้น เนื่องจากการ เกิดเอทิลีนจากเอทานอลจะใช้กรดที่มีความแรงปานกลางถึงมาก ซึ่งการเติมแลนทานัมส่งผลให้ความแรงปาน กลางถึงมากของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.2

จากรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ลดลงสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ต้องการอุณหภูมิต่ำในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และหลังจากปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาด้วยแลนทานัม เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ถูกปรับปรุงพบว่าการเติมแลนทานัมจะเพิ่มไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งผลการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เห็นชัดเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 58.7 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาเท่ากับ 2.2 ทั้งนี้ เนื่องจาก การเติมแลนทานัม ทำให้ความแรงของกรดอ่อนเพิ่มขึ้นตามตารางที่ 4.2 ซึ่งสอดคล้องกับไดเอทิลอีเทอร์ ต้องการกรดที่มีความแรงอ่อนในการเกิดปฏิกิริยา [27]

จากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่ออุณหภูมิ 300 -400 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์สูงขึ้นสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องด้วยจากปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนของเอทานอลเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ในขณะที่การเติมแลนทานัมทำให้ปริมาณอะเซทัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ในส่วนผลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาแสดงดังภาคผนวก จ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

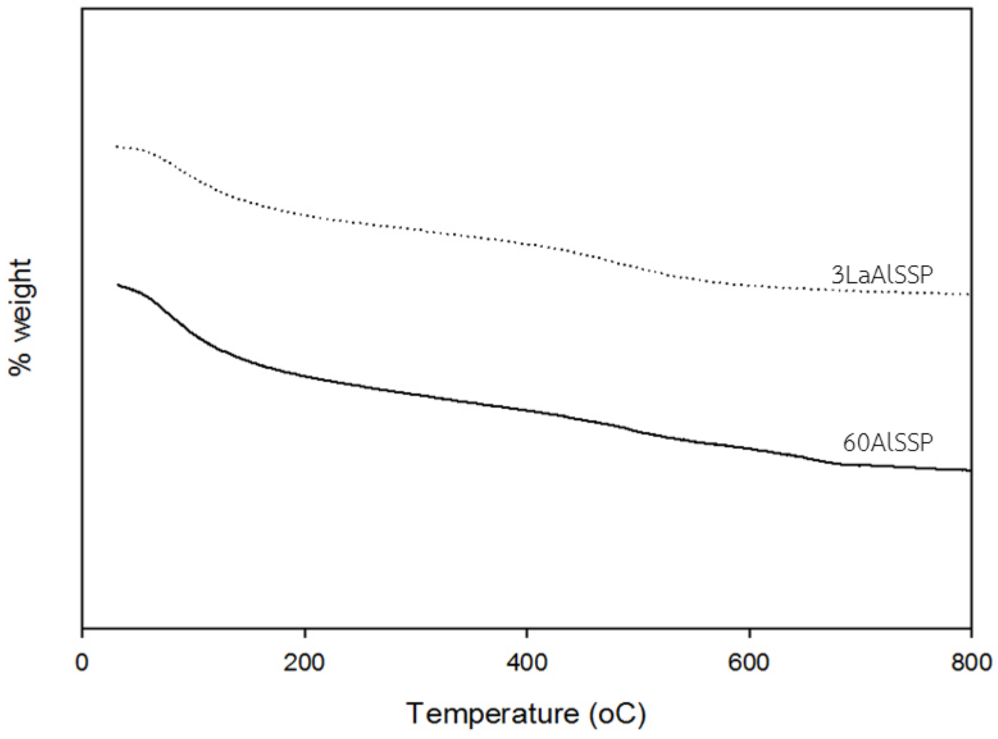
### 4.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถของแลนทานัมต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิหนึ่งๆ

จากหัวข้อ 4.1.2 พบว่าผลของการเติมแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาสามารถแสดงได้ อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงนำสภาวะนี้นำมาศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูก ปรับปรุง โดยจะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่เติมแลนทานัม 3 โดยเปอร์เซ็นต์น้ำหนักเทียบกับตัวเร่ง ปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา

**4.2.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา**

***4.2.1.1 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน***

หลังจากทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินาซิลิกาที่ถูกเติมด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นเวลา 19 ชั่วโมงพบว่ามีปริมาณคาร์บอน เกิดขึ้น โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไประหว่างอุณหภูมิ 200 – 800 องศาเซลเซียส จะถือว่าเป็น คาร์บอนที่เกิด ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.4 พบว่าแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาจะลดปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยาจาก 7.35 เป็น 6.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมี ความเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัมจะมีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา



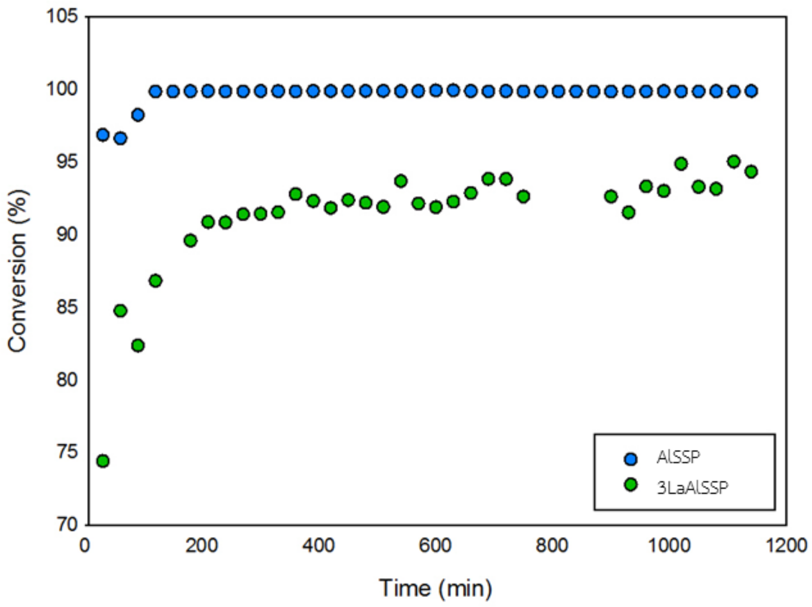

**รูปที่ 4.12** ลักษณะน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับอุณหภูมิ

**ตารางที่ 4.4** เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปและคาร์บอนที่เกิดขึ้น

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไป | เปอร์เซ็นต์คาร์บอนที่เกิดขึ้น |
|---|---|---|
| AlSSP | 6.86 | 7.35 |
| 3LaAlSSP | 5.75 | 6.05 |

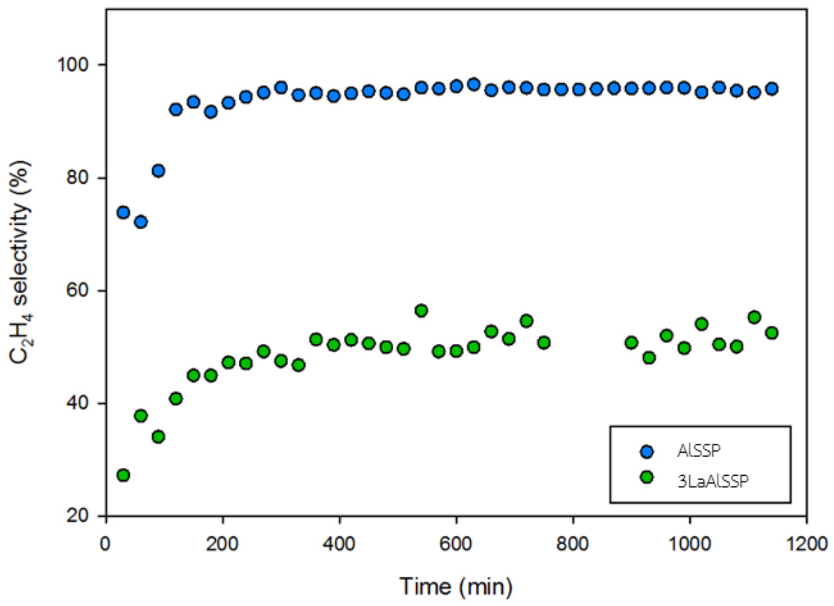
### 4.2.2 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเสถียรภาพที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วย แลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักปริมาณ 0.05 กรัม ถูกนำมาศึกษาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาในรูปเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล แสดงดังรูปที่ 4.13

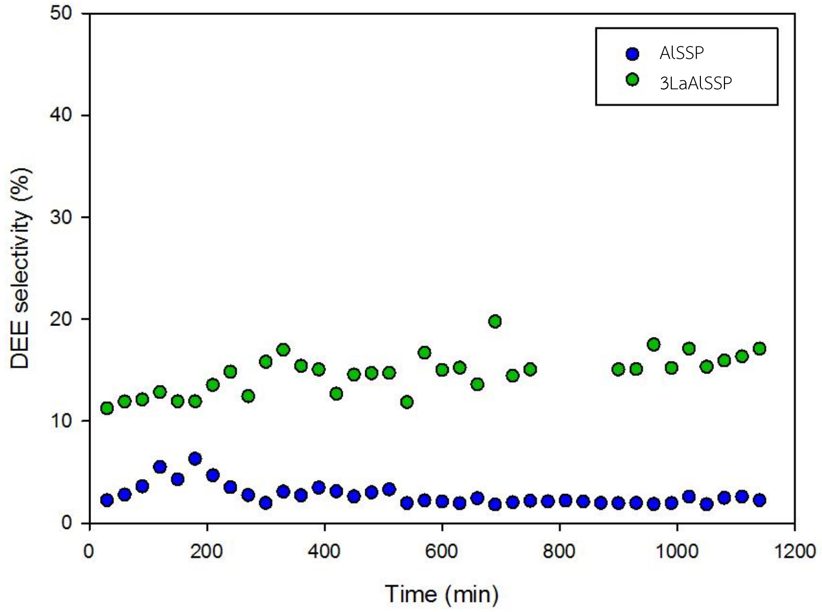



**รูปที่ 4.13** เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาคงที่ที่ 99.8 ตั้งแต่ เวลา 120 ถึง 1140 นาที ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ถูกเติมด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำ  หนักมีแนวโน้มคงที่เฉลี่ยที่ 92.4 ตั้งแต่เวลา 150 ถึง 1140 นาที ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์และค่าการเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์ แสดงดังรูปที่ 4.14 - 4.16

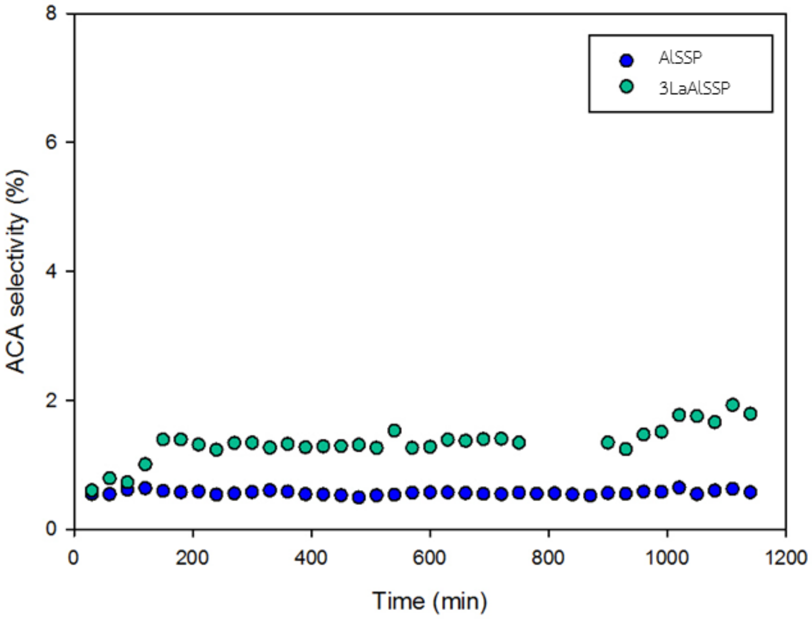



**รูปที่ 4.14** ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส




**รูปที่ 4.15** ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.14 พบว่าค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนตั้งแต่เวลา 120 ถึง 1140 นาทีของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกามีแนวโน้มคงที่เฉลี่ยอยู่ที่ 95.2 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเติมด้วยแลนทานัมตั้งแต่เวลา 150 ถึง 1140 นาที ค่าการเลือกเกิดเฉลี่ยเท่ากับ 50.3 จากรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกามีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เกือบคงที่เท่ากับ 2.4 ที่เวลา 270 ถึง 1140 นาที ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเติมด้วยแลนทานัมเฉลี่ยที่ 14.7 จากรูปที่ 4.16 พบว่าค่าการเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเติมด้วยแลนทานัมเท่ากับ 0.6 และ 1.4 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของทั้ง 3 ผลิตภัณฑ์เมื่อเวลาผ่านไป 1140 นาที ไม่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน




**รูปที่ 4.16** ค่าการเลือกเกิดของของอะเซทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# บทที่ 5

# สรุปผลและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะรวบรวมข้อสรุปจากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ถูกเติมด้วยแลนทานัมใน ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลและข้อเสนอแนะเพิ่มเติมสำหรับการนำไปศึกษาในหัวข้อ 5.1 และ 5.2 ตามลำดับ

## 5.1 สรุปผลการวิจัย

1. จากการกระเจิงแสงของรังสีเอ็กซ์พบว่าเฉพาะอะลูมินาและซิลิกาถูกแสดง ในส่วนแลนทานัมมีการกระจายตัวดีและสม่ำเสมอทำให้ไม่สามารถถูกตรวจพบ

2. การเติมแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาไม่ส่งผลกระทบต่อลักษณะโครงสร้างภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การเพิ่มปริมาณแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณกรดอ่อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในขณะที่ปริมาณกรดปานกลางถึงมากมีแนวโน้มลดลง

4. การเติมแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

5. เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดขึ้นกับอุณหภูมิและชนิดความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา

6. ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนขึ้นกับปริมาณกรดปานกลางถึงมากที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ขึ้นกับปริมาณกรดอ่อนในตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนอะเซทัลดีไฮด์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา

7. ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่เติมด้วยแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสให้ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์มากสุดและให้ปริมาณเอทิลีนน้อยสุด ในส่วนผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์ การเติมแลนทานัมปริมาณต่างกันส่งผลเพียงเล็กน้อย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

8. เมื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่เติมด้วยแลนทานัมมีความเป็นไปได้ที่จะมีเสถียรภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา เนื่องจากปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เอทานอลชีวภาพหรือเอทานอลความบริสุทธิ์น้อยกว่า 99.99 เปอร์เซ็นต์ควรจะถูกนำมาศึกษาเพื่อให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

2. โลหะอื่นและปริมาณโลหะที่มากขึ้นควรถูกนำมาศึกษาเพิ่มเติม เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. เทคนิค FTIR Pyridine ควรถูกนำมาศึกษา เพื่อแยกชนิดของกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

## รายการอ้างอิง


[1] Ciftci, A.; Varisli, D.; Cem Tokay, K.; Aslı Sezgi, N. and Dogu, T. "Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts", Chemical Engineering Journal 2012, 207–208, 85–93.

[2] Matachowski, L.; Zimowska, M.; Mucha, D. and Machej ,T." Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over $Ag_3PW_{12}O_{40}$ salt in nitrogen and air atmospheres", Applied Catalysis B 2012, 123– 124, 448– 456.

[3] Varisli, D. ; Dogu, T. and Dogu, G." Novel Mesoporous Nanocomposite $WO_x$-Silicate Acidic Catalysts : Ethylene and Diethyl ether from Ethanol", Ind. Eng. Chem. Res.48, 2009, 9394–9401.

[4] Kiss, A. and M. Ignat, R. "Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column", Separation and Purification Technology 98 , 2012, 290–297.

[5] Titinan Chanchuey., Bunjerd jongsomjit, "The ethanol dehydration over Al-Si composite catalyst", The 3rd TIChE International Conference, 2013.

[6] Kagyrmanova, A.P.; Chumachenko, V.A.; Korotkikh, V.N.; Kashkin, V.N. and Noskov, A.S. "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation", Chemical Engineering Journal 2011, 176–177, 188 – 194.

[7] Chapter 15: Alcohols, Diols and Thiols on the Internet. Available: http://www. mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/ch15synthesisethers.html [15 January 2014].

[8] Fan, D.; Der-Jong Dai, and Ho-Shing Wu, "Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations", Materials 2013, 6, 101-115.

[9] Mark Winter. Lanthanum: physical properties on the Internet. Available: https :// www.webelements.com/lanthanum/physics.html [15 January 2014].

[10] Lenntech B.Von. Lanthanum – La on the Internet. Available: http://www.lenn tech.com/periodic/elements/la.htm [15 January 2014].

[11] Lanthanum on the internet. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum [15 January 2014].

[12] Sheng, Q. ; Ling, K.; Li, Z. and Zhao, L.," Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene, Fuel Processing Technology 110, 2013, 73–78.

[13] Zaki, T.,“Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts”, Journal of Colloid and Interface Science 284, 2005, 606–613.

[14] Handzlik, J.; Ogonowski, J.; Stoch, J.; Mikołajczyk ,M. and Michorczyk, P.“ Properties and metathesis activity of molybdena - alumina, molybdena-silica-alumina and molybdena-silica catalysts—a comparative study”, Applied Catalysis A: General 312, 2006, 213–219.

[15] Weena Phongsawat., Benjamas Netiworaruksa., et al.“Role of support nature ($\gamma$-$Al_2O_3$ and $SiO_2$-$Al_2O_3$) on the performances of rhenium oxide catalysts in the metathesis of ethylene and 2-pentene”, Journal of Natural Gas Chemistry 21 , 2012, 158–164.

[16] Zhang, Y.; Zhou, Y.; Liu, H.; Wang, Y.; Xu, Y. and Wu, P. “Effect of La addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation”, Applied Catalysis A: General 333, 2007, 202–210.

[17] Ouyang, J.; Kong, F.; Su, G.; Hu, Y. and Song, Q. “Catalytic conversion of Bio-ethanol to Ethylene over La- Modified HZSM-5 Catalysts in a Bioreactor”, Catal Lett 132, 2009, 64–74.

[18] Zhan, N.; Hu, Y.; Li, H.; Yu, D.; Han, Y. and Huang, H. “Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis”, Catalysis Communications 11, 2010, 633–637.

[19] Thamonwan Jetsadanurak., Bunjerd Jongsomjit. “Carbon dioxide Hydrogenation over Alumina-silica composite-supported cobalt catalyst”. Master Degree of Engineering Program in Chemical Engineering. Chulalongkorn University,2010.

[20] Jim Clark. The dehydration of ethanol on the Internet. Available: http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/elim/dhethanol.html[15 January 2014].

[21] บทที่ 2 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2557 จาก http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0952as_ch2.pdf

[22] Alumina on the internet Available: http://www.: mne.eng.psu.ac.th/staff/ lek_files/ceramic/u61-3.htm [15 January 2014].

[23] อะลูมิเนียมออกไซด์ สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2557 จาก http://th.wikipedia.org/wiki/ อะลูมิเนียมออกไซด์

[24] บทที่ 2 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2557 จาก http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2550/ichem1250nw_ch2.pdf

[25] Jessadaporn Ruangmarerng.” Development of Scrub Cream with Silica from Rice Husk” Master Degree of science Program in Agro-Industrial Product Development. Kasetsart University, 2006.

[26] Lili, Z.; Guangrong, L. and Jinlin, L. “Effect of $La_2O_3$ on a Precipitated Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis”, CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS Volume 30, Issue 7, 2009, 637-642.

[27] Madeira, Gnep, et al. “Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Bronsted acidity”. Applied Catalysis A: General 367, 2006, 39–46

[28] Arthit Neramittagapong., Wiphada Attaphaiboon., Sutasinee Neramittagapong. “Acetaldehyde Production from Ethanol over Ni-Based Catalysts”, Chiang Mai J. Sci. 35(1), 2008, 171-177.

[29] Karabektas, M.; Ergen, G. and Hosoz, M. “The effects of using diethylether as additive on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with CNG, Fuel 115 , 2014, 855–860.

[30] Xin, et al. “Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites”, Journal of Catalysis 312, 2014, 204–215

[31] Titinan Chanchuey., Bunjerd Jongsomjit. The ethanol dehydration over Al-Si composite catalysts. Master Degree of Engineering Program in Chemical Engineering. Chulalongkorn University, 2013.

[32] Khoa Phung, T.; Lagazzo, A.; Ángel Rivero Crespo, M.; Sánchez Escribano, V. and Busca, G.“A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol”, Journal of Catalysis 311 , 2014, 102–113.

[33] Inoue, K.; Okabe, K.; Inaba , M.; Takahara, I. and Murata, K.“Metal modification effects on ethanol conversion to propylene by H-ZSM-5 with Si/$Al_2$ratio of 150”, Reac Kinet Mech Cat101, 2010, 477–489.

[34] Tharmmanoon Inmanee., Bunjerd Jongsomjit. “Ethanol dehydration reaction over mixed phase alumina catalysts”. Master Degree of Engineering Program in Chemical Engineering. Chulalongkorn University, 2013.

[35] Souza Santos, P.; Souza Santos, H. and Toledo, S.P. “Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies”, Materials Research, Vol. 3, No. 4,2000 , 104-114

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการฝังโลหะ

### ก.1 การคำนวณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกา

ตัวปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วนอะลูมินาต่อซิลิกาเป็น 60 ต่อ 40 ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรไลซิส โดยมี สารเคมี ดังนี้

- เตตระอีทรอซีไซเลน 98% (TEOS)
- อะลูมิเนียมไอโซพรอพรอกไซด์ 98% ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$)
- ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียโบรไมด์ (CTAB)
- สารละลายแอมโมเนีย 30%
- 2-บิวทานอล 99.99%
- น้ำดีไอออไนซ์

<u>สมมติฐานการคำนวณ</u>

เตรียมตัวปฏิกิริยา 100 กรัม

มวลโมเลกุลของ อะลูมิเนียมไอโซพรอพรอกไซด์ ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) เท่ากับ 204.25 กรัมต่อโมล

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วนอะลูมินาต่อซิลิกาเท่ากับ 60 กรัมต่อ 40 กรัม

การเตรียมอะลูมินาถูกคำนวณ ดังนี้

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 101.9614 | กรัม ต้องการ ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) | 408.5 | กรัม |
| $Al_2O_3$ | 60 | กรัม ต้องการ ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) | $\frac{408.5 \times 60}{101.9614}$ | กรัม |
| | | | = 240.39 | กรัม |

จากสารละลายอะลูมินาไอโซโพรพรอกไซด์ 98 %

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

มี $([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ 98 กรัม ในสารละลาย $([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ 100 กรัม

มี $([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ 240.39 กรัม ในสารละลาย $([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ $\underline{240.39 \times 100}$ กรัม

= 245.30 กรัม

การเติม 2-บิวทานอลอยู่ในอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและ2-บิวทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เติม 2-บิวทานอล 3 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม เติม 2-บิวทานอล $\frac{3 \times 100}{1}$ กรัม

= 300 กรัม

การเติมน้ำดีไอออไนซ์ในอัตราส่วนน้ำต่อ $([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยโมล

$([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ 204.25 กรัม เท่ากับ 1 โมล

$([(CH_3)_2CHO]_3Al)$ 240.39 กรัม เท่ากับ $\frac{240.39 \times 1}{204.25}$ โมล

= 1.18 โมล

น้ำดีไอออไนซ์ที่เติม 4 x 1.18 = 4.72 โมล

= 4.72 x 18 = 84.96 กรัม

สารละลายแอมโมเนีย 30 % จะมีน้ำเป็นส่วนผสม 70 %

น้ำ 70 กรัม ในสารละลายแอมโมเนีย 100 กรัม

น้ำ 84.96 กรัม ในสารละลายแอมโมเนีย $\frac{84.96 \times 100}{70}$ กรัม

= 121.37 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

**ก.2 การคำนวณสำหรับการฝังโลหะ**

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 ถูกเติมด้วยแลนทานัมถูกเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกโดยมีสารเคมีที่ใช้ ดังนี้

แลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($La(NO_3)_3{\bullet}6H_2O$)

<u>สมมติฐานการคำนวณ</u>

เตรียมตัวปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่เติมแลนทานัม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 1กรัม

มวลโมเลกุลของแลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต เท่ากับ 432.9 กรัมต่อโมล

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม จะมีแลนทานัม 0.03 กรัมและมีอะลูมินาซิลิกา 0.97 กรัม

มีแลนทานัม 138.9 กรัม ในแลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 432.9 กรัม

มีแลนทานัม 0.03 กรัม ในแลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต $\frac{432.9 \times 0.03}{138.9}$ กรัม

= 0.09 กรัม

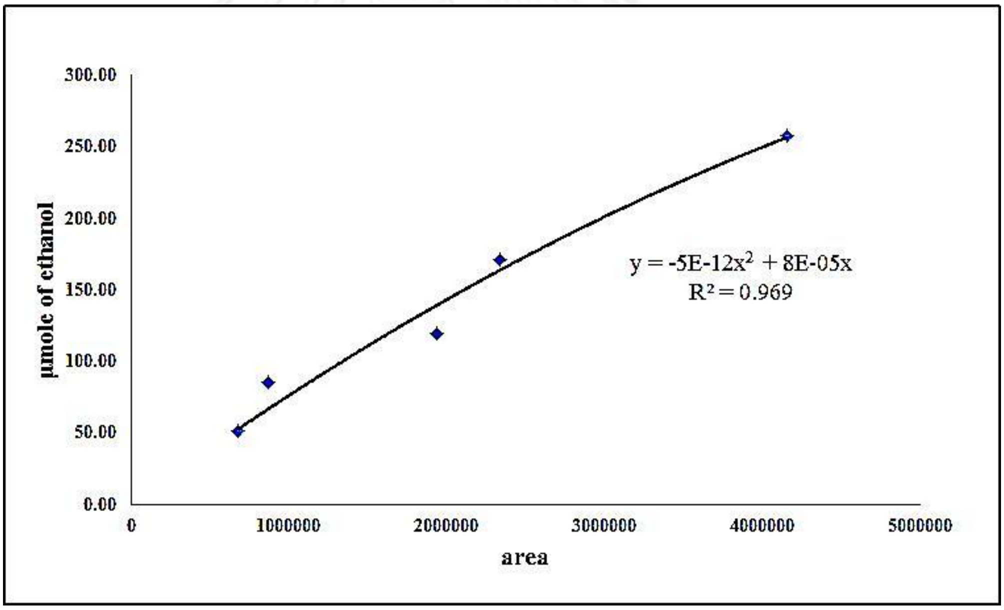
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

# ภาคผนวก ข

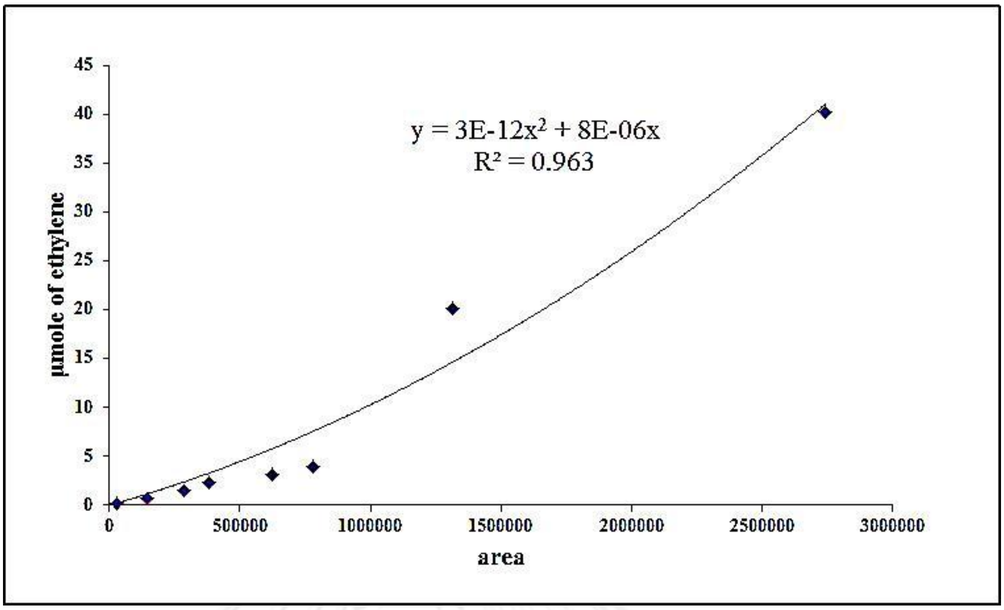
# เส้นเทียบมาตรฐาน

## ข.1 เส้นเปรียบเทียบมาตรฐาน

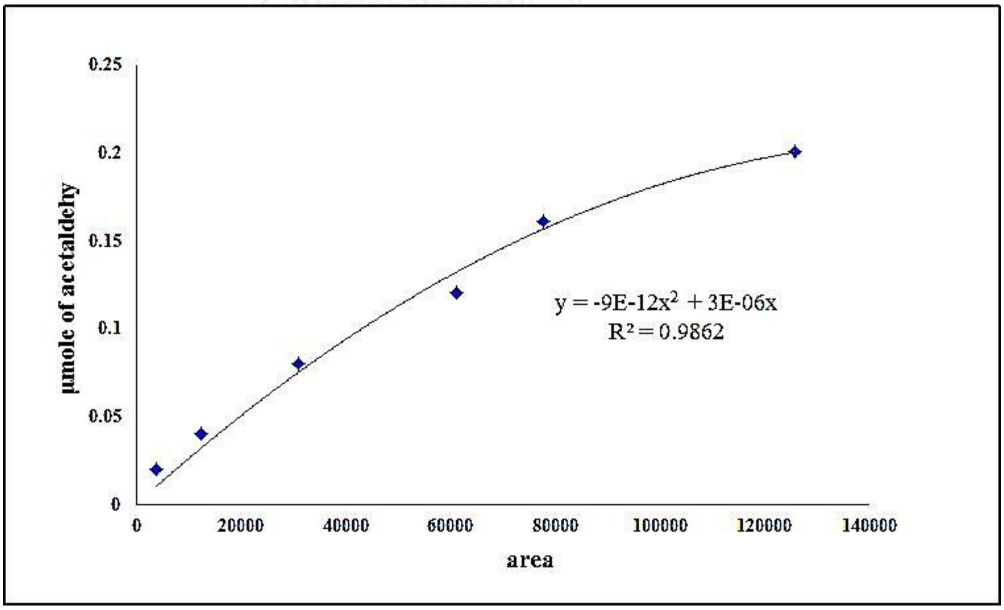
เส้นเปรียบเทียบมาตรฐานถูกใช้ในการคำนวณปริมาณโมลของเอทานอล เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์และอะเซทัลดีไฮด์จากความเข้มข้นที่ได้จากเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี Shimadzu GC-14A เส้นเปรียบเทียบมาตรฐานถูกแสดงในรูป ข.1-ข.4 ตัวอย่างผลที่ได้จากเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี Shimadzu GC-14A แสดงในรูป ข.5



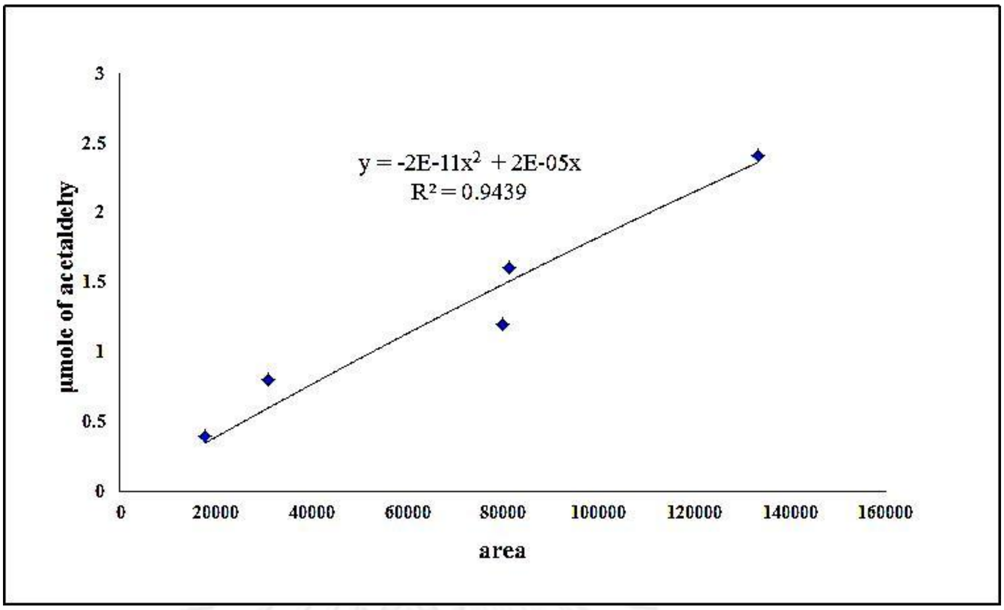

**รูปที่ ข.1** เส้นสอบเทียบของเอทานอล



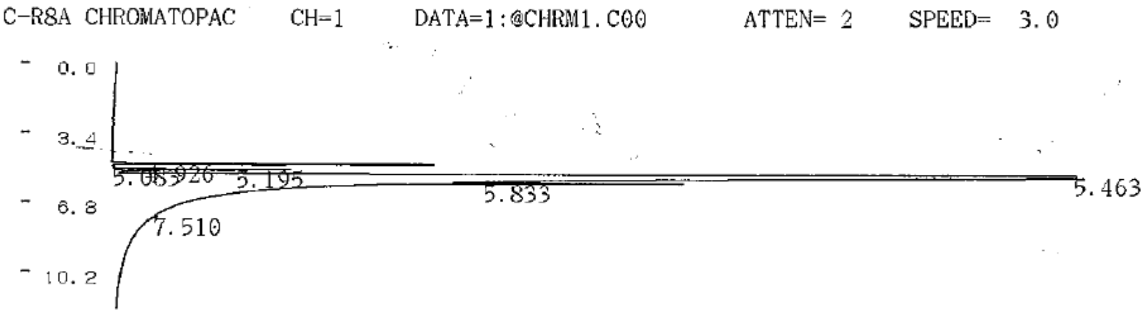

**รูปที่ ข.2** เส้นสอบเทียบของเอทิลีน




**รูปที่ ข.3** เส้นสอบเทียบของไดเอทิลอีเทอร์




**รูปที่ ข.4** เส้นสอบเทียบของอะเซทัลดีไฮด์




C-R8A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=47 DATA=1:@CHRM1.C00 14/02/15 23:53:58

** CALCULATION REPORT **

| CH | PKNO | TIME | AREA | HEIGHT | MK | IDNO | CONC | NAME |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 4.926 | 3612 | 1345 | | | 0.6186 | |
| | 3 | 5.195 | 2550 | 743 | V | | 0.4367 | |
| | 4 | 5.463 | 575036 | 171534 | SV | | 98.4734 | |
| | 5 | 5.833 | 2752 | 1079 | T | | 0.4713 | |
| | TOTAL | | 583951 | 174700 | | | 100 | |

**รูปที่ ข.5** ตัวอย่างผลจากเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี Shimadzu GC-14A

## ภาคผนวก ค

## เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิด

### ค.1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง} = \frac{\text{ปริมาณโมลเอทานอลขาเข้า} - \text{ปริมาณโมลเอทานอลขาออก}}{\text{ปริมาณโมลเอทานอลขาเข้า}} \times 100$$

โดยปริมาณโมลของเอทานอลสามารถหาได้โดยใช้เส้นสอบเทียบของเอทานอลในรูป ข.1

### ค.2 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

$$\text{ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{ปริมาณโมลของผลิตภัณฑ์ ก}}{\text{ปริมาณโมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

โดยปริมาณโมลของผลิตภัณฑ์ ก ได้แก่ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์และอะเซทัลดีไฮด์สามารถหาได้โดยใช้เส้นสอบเทียบของเอทานอลในรูป ข.2 ข.3 และ ข.4

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# ภาคผนวก ง

# ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา

## ง.1 การคำนวณปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาในที่นี้ใช้เทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรมในการคำนวณ

$$\text{ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{\text{ปริมาณโมลแอมโมเนียที่คายออก}}{\text{ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

โดย ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยามีหน่วยเป็น โมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในการศึกษา 0.1 กรัม

ปริมาณแอมโมเนียที่คายออกสำหรับเครื่องมือ Micromeritics chemisorp 2750 Pulse Chemisorption System สามารถคำนวณจาก

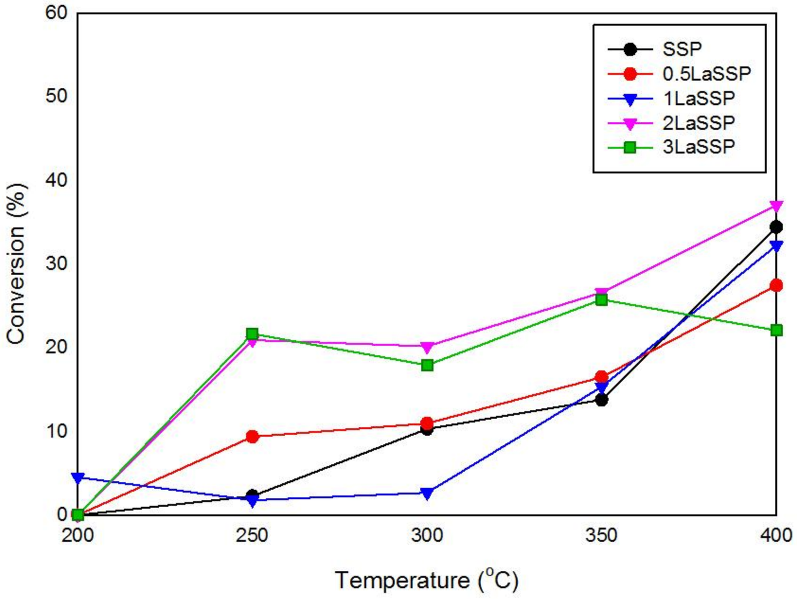
ปริมาณแอมโมเนียที่คายออก = 0.0003 x พื้นที่ใต้กราฟของเทคนิคการคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# ภาคผนวก จ

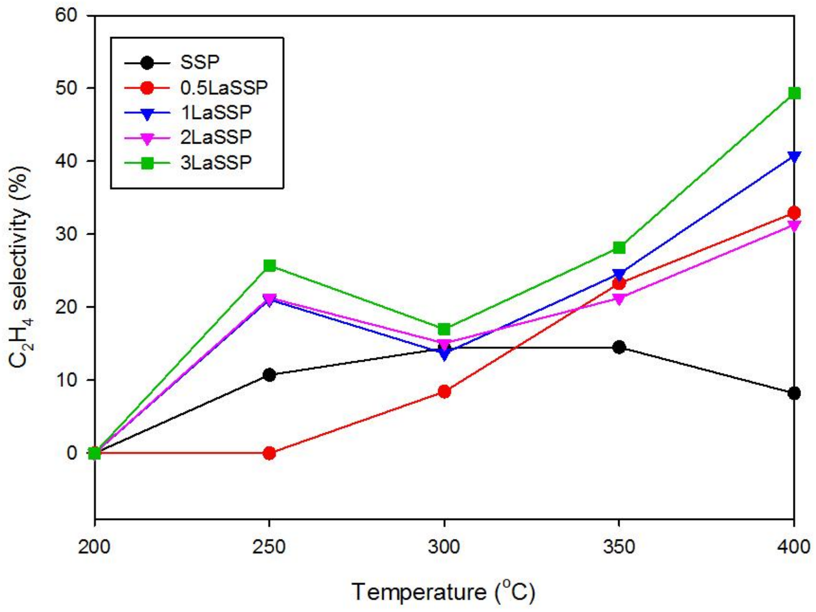
# ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาที่เติมด้วยแลนทานัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาก่อนทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาถูกเติมด้วยแลนทานัม 0.5 , 1 , 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและนำมาศึกษาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ผลของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์และอะเซทัลดีไฮด์ แสดงในรูป จ.1-จ.4

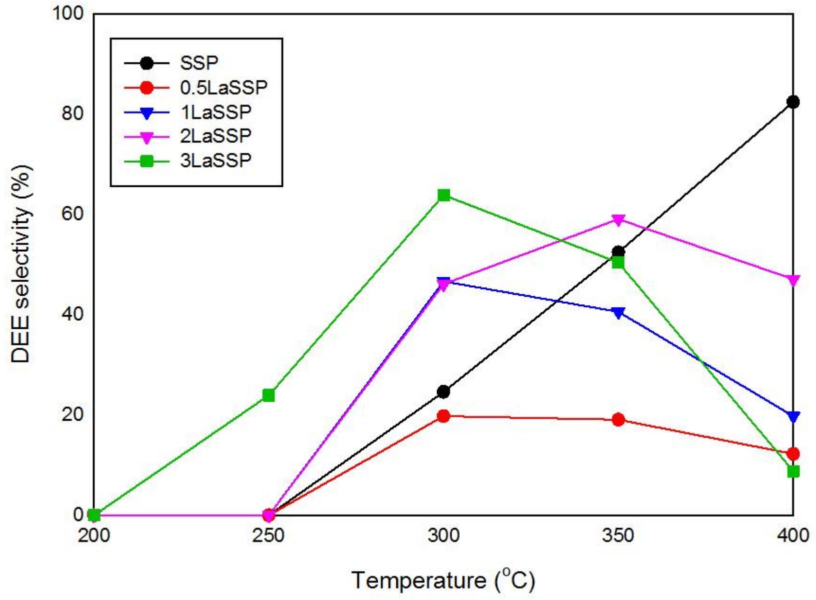



**รูปที่ จ.1** เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล

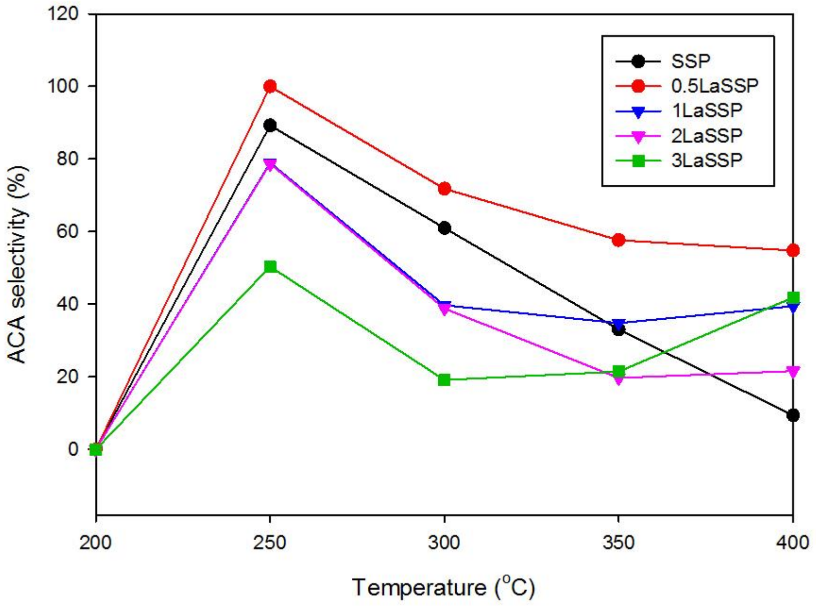
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University




**รูปที่ จ.2** ค่าเลือกเกิดของเอทิลีน




**รูปที่ จ.3** ค่าเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์




**รูปที่ จ.4** ค่าเลือกเกิดของอะเซทัลดีไฮด์

พบว่าการเติมแลนทานัมทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงมีแนวโน้มสูงขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมที่อุณหภูมิ 250 – 400 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกามีความเป็นกรดน้อย [5,30] ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลค่อนข้างต่ำและทำให้ส่วนที่เป็นโลหะที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชั่น ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นอะเซทัลดีไฮด์

Chulalongkorn University

# ภาคผนวก ฉ

## การเผยแพร่วรรณกรรม

- **เอกสารรวบรวมบทความ**

  ภัทรพร ดุสิตสถิตไกวัล และ บรรเจิด จงสมจิตร, “ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม” เอกสารรวบรวมบทความการประชุมวิชาการระดับชาติ ประจำปี 2557 , มหาวิทยาลัยรังสิต, ประเทศไทย, 3 เมษายน 2557.

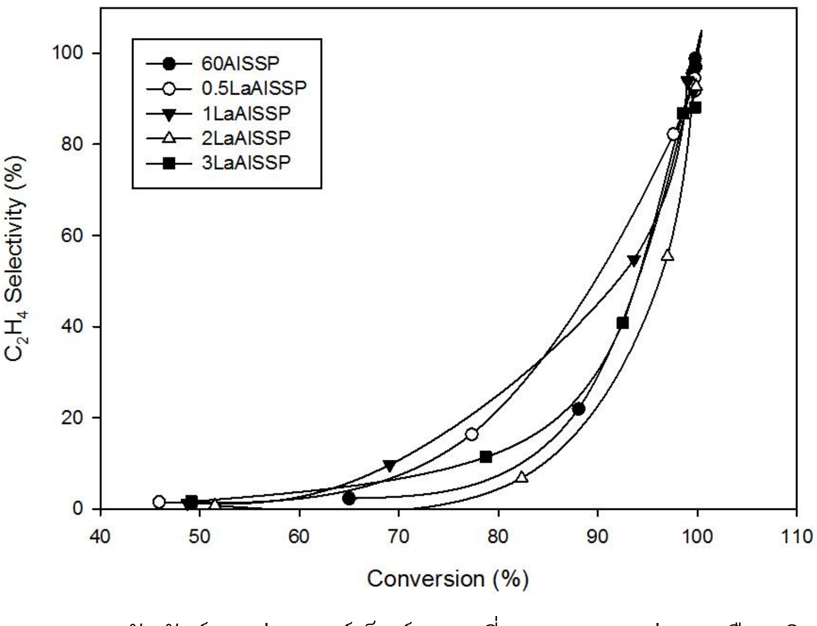
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

# ภาคผนวก ช

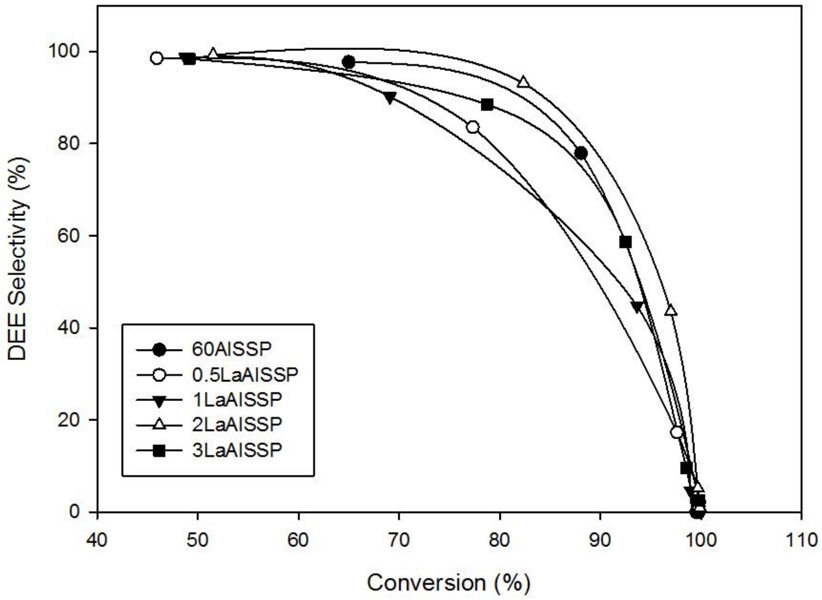
## การประเมินสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การประเมินสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงโดยความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน แปลงและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนแสดงดังรูปที่ ช.1 พบว่าค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนมีค่าสูงขณะที่ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเข้าใกล้ 100 สำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน แปลงของเอทานอลสูง ค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมแลนทานัมและตัวเร่งปฏิกิริยาดั้งเดิมไม่มีความ แตกต่างอย่างชัดเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่ไม่ได้ถูกปรับปรุงให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุด

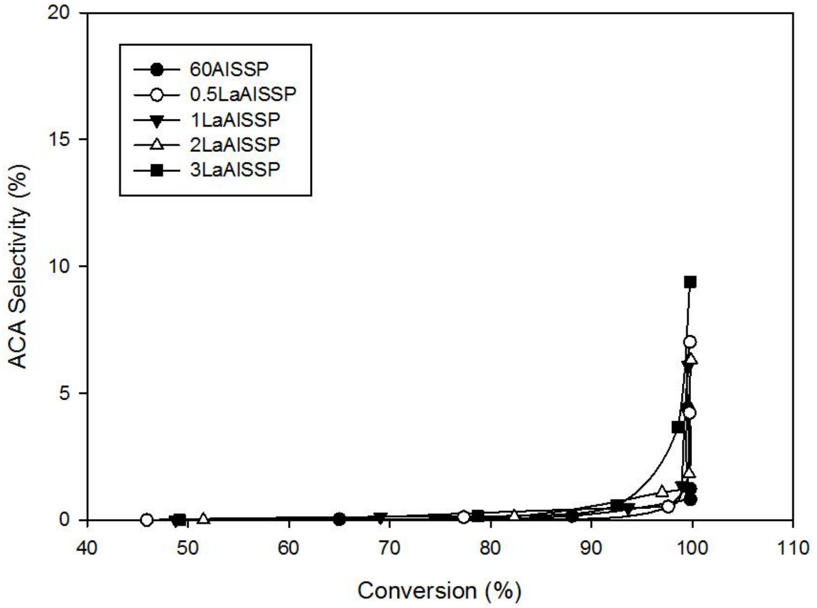
ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์แสดงดังรูปที่ ช.2 พบว่าค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์มีค่าเข้าใกล้ 100 ที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 45 – 70 และพบว่าเมื่อเปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาที่มีแลนทานัม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงสุด




**รูปที่ ช.1** ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน




**รูปที่ ข.2** ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์




**รูปที่ ข.3** ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของอะซิทัลดีไฮด์

จากรูปที่ ข.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของอะซิทัลดีไฮด์ พบว่าการเกิดอะซิทัลดีไฮด์เกิดขึ้นที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเข้าใกล้ 100 สำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีความแตกต่างอย่างชัดเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

**ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์**

นางสาวภัทรพร ดุสิตสถิตไกวัล เกิดเมื่อ 25 มกราคม 2531 จบการศึกษาจากโรงเรียนวัฒนาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2549 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมีในปี พ.ศ. 2553 และได้ศึกษาต่อปริญญาโทที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ในปี พ.ศ. 2555

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University