

การเร่งปฏิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลไปเป็นไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิริยาไฮดรอกซีอะพาไทท์
และอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม



นายณัฐดนัย ลิขิตพิริยะ

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.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

CATALYTIC ETHANOL DEHYDRATION TO DIETHYL ETHER OVER
HYDROXYAPATITE/ALUMINA CATALYSTS WITH PALLADIUM MODIFICATION



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 2017

Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

5871004321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: DIETHYL ETHER, HYDROXYAPATITE, ALUMINA, ETHANOL, CATALYTIC DEHYDRATION, PALLADIUM, DIETHYL ETHER YIELD, SELECTIVITY OF DIETHYL ETHER

NUTDANAI LIKITPIRIYA: CATALYTIC ETHANOL DEHYDRATION TO DIETHYL ETHER OVER HYDROXYAPATITE/ALUMINA CATALYSTS WITH PALLADIUM MODIFICATION. ADVISOR: PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., pp.

At present, the population growth rate higher, resulting in an increase in energy consumption every day. As a result, the energy resource is likely to decline, so we have to consider alternative energy that can reduce pollution emissions. Biomass energy is an alternative energy that can reduce energy use from petrochemical resources, but currently biomass energy has been used as an additive to petrochemical fuels Diethyl ether is a new type of energy substance. Its has the feature value that beneficial effect on petroleum petrochemical oil. Therefore, it is suitable to be used as an additive to upgrade oil quality. This research was conducted to investigate the diethyl ether synthesis condition from catalytic dehydration reaction of ethanol through the catalysts composed of hydroxyapatite (HAP) and alumina (Al_2O_3) by studying the suitable mass ratios of hydroxyapatite to alumina catalyst to produce the high yield of diethyl ether. The various ratios of hydroxyapatite to alumina catalysts were characterized using the following tools; scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) and N_2 -physisorption. The catalysts were tested under atmospheric pressure and temperature range from 200°C to 400°C. From the result, It was found that optimal ratio of hydroxyapatite to alumina catalyst was 2 to 8 by weight%. The catalyst exhibited the highest selectivity of diethyl ether as 85.9% at 350°C. However, the low value of diethyl ether yield as 10.8% was obtained. Therefore, it was improved by using palladium (Pd). It revealed that the value of diethyl ether yield increased to 22.5% at 350°C with Pd promotion.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ได้เนื่องจาก ได้รับการอนุเคราะห์และการช่วยเหลืออย่างเต็มที่ของ ศาสตราจารย์ ดร. บรรณเจติ จงสมจิตร โดยอาจารย์เป็นทั้งที่ปรึกษา และผู้ช่วยในการแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่พบเจอระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ ล้วนแต่ได้รับความรู้ เพื่อนำไปต่อยอดในอนาคต ซึ่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะไม่สมบูรณ์ ถ้าไม่ได้อาจารย์ที่ปรึกษาคอยสนับสนุน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สิริรุ่ง ปรีชานนท์ ผู้เป็นประธาน, ดร.ชลิตา คล้ายโสม ผู้เป็นกรรมการ และรวมถึง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ ผู้เป็นกรรมการ ภายนอกของมหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำ และคำปรึกษา เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เกิดความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณงานจัดแสดงของสมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย (The 7th International Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference 2017) ที่ได้มอบโอกาสให้ไปแสดงผลงานวิจัย เพื่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้อื่นที่สนใจ

และสุดท้าย ขอขอบพระคุณครอบครัว, เพื่อน และรุ่นพี่ในแลปวิจัย Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering laboratory ที่คอยให้กำลังใจ และคอยให้ความช่วยเหลือในทุกๆด้าน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

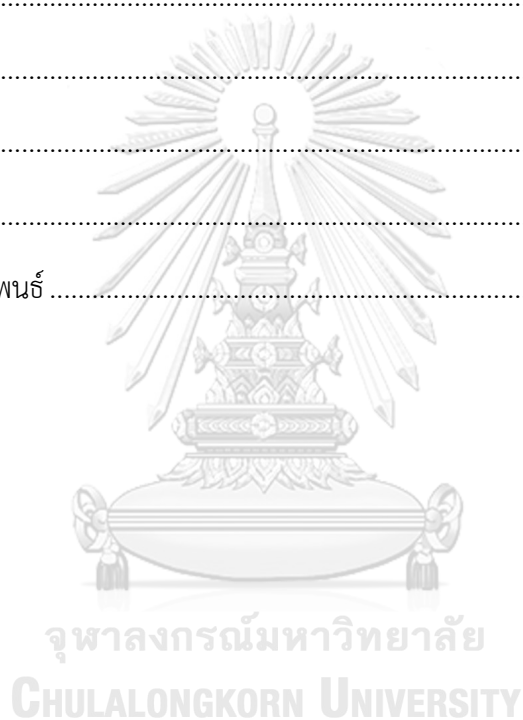
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1	1
บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
1.4 วิธีการศึกษา.....	4
บทที่ 2	5
ทฤษฎีและความสำคัญ	5
2.1 ปฏิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอล	5
2.2 ตัวเร่งปฏิริยาไฮดรอกซีแอปาไทต์.....	6
2.3 ตัวเร่งปฏิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์	7
2.4 แพลลาเดียม	7
2.5 ไตเอทิลอีเทอร์	8
2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	9
2.7 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption).....	9
2.8 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	10

2.9 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซัสโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD).....	10
2.10 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX).....	10
2.11 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์ และ ไฮดรอกซีอะปาไทต์ โดยผสมกันทางกายภาพ.....	10
2.12 การแคลไซต์ (calcination)	11
2.13 การปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นโดยการใส่แพลลาเดียม (impregnation method).....	11
บทที่ 3	12
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลกลายเป็นไดเอทิลอีเทอร์.....	12
3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา	15
3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งไฮดรอกซีอะปาไทต์	18
3.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งอะลูมินากับไฮดรอกซีอะปาไทต์	18
3.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงโดยแพลลาเดียม	19
บทที่ 4	21
วิธีการดำเนินงาน	21
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.1.1 สารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	21
4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมออกไซด์ กับ ไฮดรอกซีอะปาไทต์ โดยวิธีการผสมทางกายภาพ (physical mixing).....	21
4.1.3 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ กับ ไฮดรอกซีอะปาไทต์ โดยใช้แพลลาเดียม.....	21
4.2 การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22

4.2.1 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX).....	22
4.2.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	22
4.2.3 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD)..	22
4.2.4 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption)....	23
4.3 วิธีการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....	23
บทที่ 5	24
การวิจัยผลและการอภิปรายผลการวิจัย	24
5.1 การวิจัยผลการศึกษาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
5.1.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	24
5.1.2 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption)....	25
5.1.3 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX).....	26
5.1.4 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD)..	29
5.2 การวิจัยผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอพาไทต์กับอะลูมินาที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชัน	30
5.3 สรุปผลการศึกษาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม	33
5.3.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	33
5.3.2 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption)....	34
5.3.3 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX).....	35
5.3.4 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH ₃ -TPD)..	37
5.4 การสรุปผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอพาไทต์กับอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียมที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชัน	38

5.5 สรุปผลการวิจัย.....	42
5.6 ข้อเสนอแนะ	43
รายการอ้างอิง	44
ภาคผนวก ก.....	48
ภาคผนวก ข.....	49
ภาคผนวก ค.....	52
ภาคผนวก ง.....	54
ภาคผนวก จ.....	59
ภาคผนวก ฉ.....	60
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	61



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของไฮดรอกซีแอมพาไทต์	6
ตารางที่ 2.2 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไฮดรอกซีแอมพาไทต์ $[M_{10}(ZO_4)_6X_2]$	6
ตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติของอะลูมิเนียมออกไซด์	7
ตารางที่ 2.4 แสดงคุณสมบัติของแพลลาเดียม	8
ตารางที่ 2.5 แสดงคุณสมบัติของไดเอทิลอีเทอร์	8
ตารางที่ 2.6 แสดงคุณสมบัติของแพลลาเดียมที่มีต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	11
ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	21
ตารางที่ 5.1 ตารางแสดงค่าพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	25
ตารางที่ 5.2 ตารางแสดงผลร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	28
ตารางที่ 5.3 ตารางแสดงค่าความเป็นกรดบรอนสเตดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	30
ตารางที่ 5.4 ตารางแสดงค่าร้อยละของค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป	33
ตารางที่ 5.5 ตารางแสดงค่าพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	34
ตารางที่ 5.6 ตารางแสดงผลร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	36
ตารางที่ 5.7 ตารางแสดงค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม	37
ตารางที่ 5.8 ตารางแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม	39
ตารางที่ 5.9 ตารางแสดงค่าร้อยละของค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป	41
ตารางที่ 5.10 ตารางแสดงข้อมูลเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น	42

สารบัญภาพ

รูปที่ 4.1 ภาพจำลองรูปแบบการทดลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	23
รูปที่ 5.1 กราฟการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	25
รูปที่ 5.2 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	27
รูปที่ 5.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ /HAP80	28
รูปที่ 5.4 แสดงผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ /HAP80	29
รูปที่ 5.5 แสดงถึงผลการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป	31
รูปที่ 5.6 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป	31
รูปที่ 5.7 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป	32
รูปที่ 5.8 กราฟการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
รูปที่ 5.9 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม	35
รูปที่ 5.10 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ /HAP80Pd.....	36
รูปที่ 5.11 แสดงถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ และ Al ₂ O ₃ /Pd	38
รูปที่ 5.12 แสดงถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ /HAP80 และ Al ₂ O ₃ /HAP80Pd	38
รูปที่ 5.13 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ และ Al ₂ O ₃ /Pd	39
รูปที่ 5.14 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ /HAP80 และ Al ₂ O ₃ /HAP80Pd	40
รูปที่ 5.15 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ และ Al ₂ O ₃ /Pd	40
รูปที่ 5.16 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al ₂ O ₃ /HAP80 และ Al ₂ O ₃ /HAP80Pd	41

รูปที่ ข.1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล.....	50
รูปที่ ข.2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน	50
รูปที่ ข.3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์	51
รูปที่ ข.4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะซิโตนไฮไดรด์	51
รูปที่ ค.1 แสดงผลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	53
รูปที่ ง.1 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100.....	54
รูปที่ ง.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al80HAP20	55
รูปที่ ง.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al60HAP40	56
รูปที่ ง.4 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al50HAP50	56
รูปที่ ง.5 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al40HAP60	57
รูปที่ ง.6 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al20HAP80	58
รูปที่ ง.7 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HAP100.....	58

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ประเทศไทย มีอัตราการเจริญเติบโตของประชากรที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลให้มีการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นในทุกวัน จากการใช้พลังงานที่มากขึ้น เป็นผลให้ทรัพยากรที่ใช้ในการผลิตพลังงานนั้น มีแนวโน้มที่ลดลง แล้วยังส่งผลกระทบต่อก่อให้เกิดมลภาวะต่างๆจากกระบวนการผลิตตามมา อาทิเช่น โลกร้อนขึ้น เกิดมลภาวะมากขึ้น ดังนั้นจึงต้องมีการใช้พลังงานทางเลือกเพื่อลดปัญหาทรัพยากรที่มีแนวโน้มที่ลดลง และลดผลกระทบจากมลภาวะโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย พลังงานชีวมวลเป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถช่วยลดใช้พลังงานจากแหล่งปิโตรเคมีได้ แต่ในปัจจุบันยังไม่ค่อยมีการใช้พลังงานชีวมวลโดยตรง แต่ได้มีการนำพลังงานชีวมวลมาใช้เป็นสารเติมแต่งให้กับน้ำมันเชื้อเพลิงจากปิโตรเคมี ซึ่งมีชื่อว่า แก๊สโซฮอล์

ในปัจจุบัน การผลิตแก๊สโซฮอล์ เป็นการผสมระหว่างน้ำมันและเอทานอลในอัตราส่วนร้อยละที่ต่างกัน โดยเอทานอลสามารถผลิตได้จาก 2 กรณี คือ จากสารจำพวกปิโตรเคมี หรือ จากสารชีวมวลก็ได้ ซึ่งในประเทศไทย เอทานอลส่วนใหญ่สามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร ซึ่งเราเรียกว่า ไบโอเอทานอล เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศแห่งเกษตรกรรม ทำให้มีพืชผลทางการเกษตรจำนวนมาก ทำให้การผลิตไบโอเอทานอลนั้นเป็นไปได้ไปอย่างแพร่หลาย โดยกระบวนการคร่าวของการผลิตไบโอเอทานอล เกิดจากการหมักพืชผลทางการเกษตรเพื่อเปลี่ยนจากแป้งให้กลายเป็นน้ำตาล และกลายเป็นแอลกอฮอล์ในที่สุด จากกระบวนการผลิตดังกล่าว เป็นปฏิกิริยาที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และใช้ต้นทุนต่ำในการผลิต ทำให้สามารถควบคุมต้นทุนในการผลิตได้เป็นอย่างดี

การปรับแต่งโครงสร้างภายในของน้ำมัน เป็นการช่วยให้ น้ำมันเกิดการเผาไหม้แบบเต็มประสิทธิภาพ เนื่องจากการช่วยเพิ่มค่าซีเทนของน้ำมันให้มีความสูงขึ้น ซึ่งไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารที่สามารถใช้ผสมในน้ำมันเพื่อช่วยเพิ่มค่าซีเทนได้ การผลิตไดเอทิลอีเทอร์ในปัจจุบันเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับกรดซัลฟิวริก ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลเสียโดยตรงต่อสถานะแวดล้อม เนื่องจากมีการใช้กรดในปฏิกิริยา ดังนั้นจึงเป็นปฏิกิริยาที่ไม่น่าสนใจที่จะศึกษาต่อ แต่ยังมีอีกปฏิกิริยาที่ไม่ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งก็คือปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอลไปเป็นไดเอทิล

อีเทอร์ จากที่กล่าวไว้ข้างต้น กระบวนการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยใช้เอทานอล เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้ [1]



โดยปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยใช้เอทานอล ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมา 2 ตัว คือ เอทิลีน กับ ไดเอทิลอีเทอร์ โดยการเกิดเอทิลีนจะเกิดได้ที่อุณหภูมิสูง (ปฏิกิริยาคูดความร้อน) และ ไดเอทิลอีเทอร์ จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (ปฏิกิริยาคายความร้อน) ดังนั้นการควบคุมค่าของการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจึงควรใช้อุณหภูมิต่ำ [2] และต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ให้มากขึ้น ซึ่งจากทฤษฎี กล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง บรอนสเตดที่มีความแรงต่ำ จะสามารถเพิ่มค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ให้มากยิ่งขึ้น [3]

การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน จะคำนึงถึงการเลือกใช้สารประกอบจำพวกอะลูมินา เนื่องจากอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้ดีในปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เนื่องจากความเป็นรูพรุนภายในโมเลกุล และอะลูมินายังมีพื้นผิวที่มีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง บรอนสเตดที่สูงอีกด้วย แต่ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์นั้น อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ต่ำ ดังนั้นควรต้องนำสารประกอบที่มีลักษณะเป็นเบส มาช่วยลดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งสารประกอบไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ สามารถช่วยลดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี เนื่องจากความเป็นเบสของไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ สารประกอบไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ ถูกใช้กันมากอย่างแพร่หลายในการเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับที่ดี และความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุไอออนได้ดีอีกด้วย [4]

ในการทดลองนี้ จะทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินากับไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ เพื่อผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยผ่านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากสัดส่วนของน้ำหนักของอะลูมินากับไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ ในร้อยละที่ต่างกัน โดยการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ เนื่องจากคุณสมบัติของอะลูมินากับไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม

1.2 วัตถุประสงค์

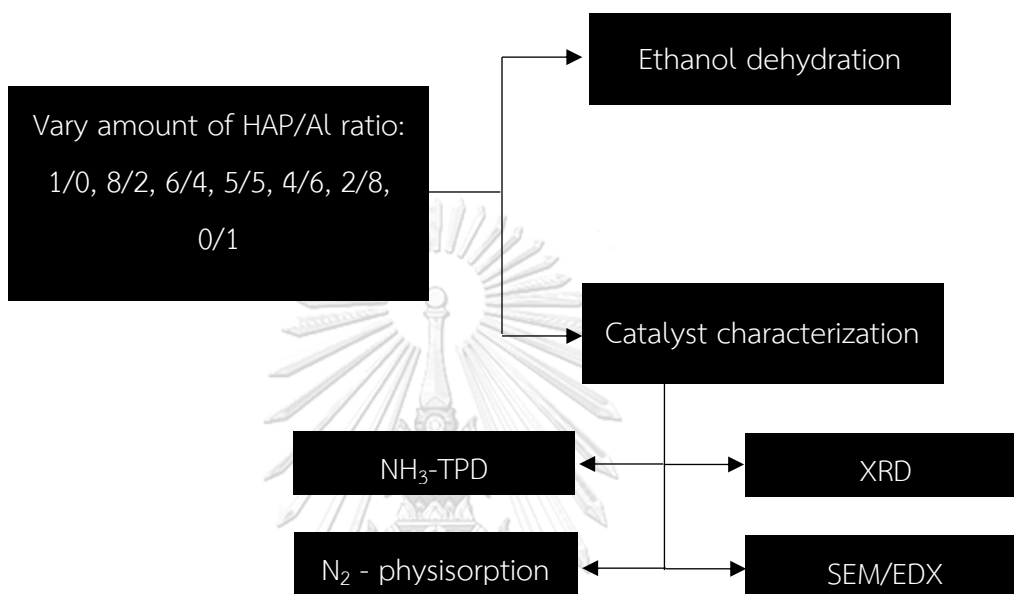
1. เพื่อศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบเชิงมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซีอะพาไทต์และอะลูมินาต่อผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซีอะพาไทต์และอะลูมินาด้วยแพลลาเดียมต่อผลได้ของไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

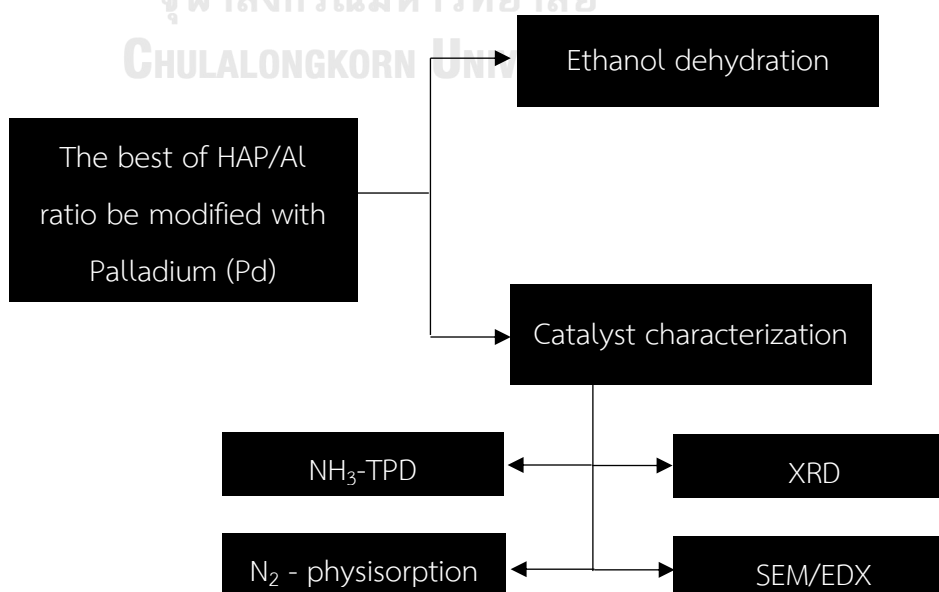
1. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา จากอะลูมินากับไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยกำหนดมวลของสารทั้ง 2 ชนิดที่ร้อยละ 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 และ 100/0
2. ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละของมวลสาร 2 ชนิดที่ดีที่สุด โดยการปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการผสมแพลลาเดียม ที่ช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น
3. ทำการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างอะลูมินากับไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยศึกษาตามวิธีการดังนี้
 - a. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)
 - b. การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption)
 - c. การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
 - d. เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)
 - e. การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX)

1.4 วิธีการศึกษา

Part I: ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา จาก γ - Al_2O_3 กับไฮดรอกไซด์อะพาไทท์ โดยกำหนดมวลของสารทั้ง 2 ชนิดที่ร้อยละ 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 และ 100/0



Part II: ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละของมวลสาร 2 ชนิดที่ดีที่สุด โดยการปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นโดยการใส่แพลลาเดียม

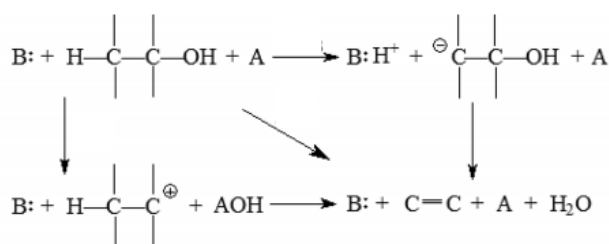


บทที่ 2

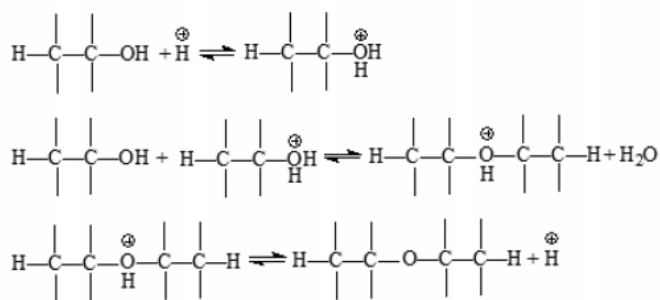
ทฤษฎีและความสำคัญ

2.1 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอล

กระบวนการดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันออก โดยการทดลองนี้เป็นการดีไฮเดรชันออกจากเอทานอล ซึ่งจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอล จะทำให้ได้เอทิลีน และไดเอทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานั้น จะเป็นไปตามรูปภาพที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ [5]



รูปที่ 2.1 อธิบายกระบวนการการเกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาการดีไฮเดรชัน



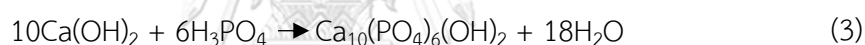
รูปที่ 2.2 อธิบายกระบวนการการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการดีไฮเดรชัน

แต่การผลิตไดเอทิลอีเทอร์ ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ เนื่องจากการเกิดไดเอทิลอีเทอร์นั้น จะเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการเกิดเอทิลีน จึงต้องมีการควบคุมให้ปฏิกิริยาสามารถผลิต ไดเอทิลอีเทอร์ได้ แต่การเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา นอกจากควบคุมอุณหภูมิแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยายัง

มีความสำคัญเป็นอย่างมาก โดยที่ปฏิกิริยาไฮดรอกซีไอออนนั้น สามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดบรอนสเตดจะช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดให้ดีขึ้นอีกด้วย [6, 7]

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซีแอมพาไทต์

ไฮดรอกซีแอมพาไทต์ เป็นองค์ประกอบหลักที่สามารถพบได้ในกระดูกถึงร้อยละ 69 ของน้ำหนักกระดูกซึ่งองค์ประกอบเชิงปริมาณของไฮดรอกซีแอมพาไทต์นั้น จะแสดงในรูปของอัตราส่วนระหว่าง แคลเซียมต่อฟอสฟอรัสซึ่งจะมีค่าประมาณ 1.50 – 1.67 โดยลักษณะของตัวไฮดรอกซีแอมพาไทต์นั้นจะขึ้นกับอัตราส่วนดังกล่าว นั้นจะหมายถึงความถี่ที่ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาของไฮดรอกซีแอมพาไทต์ที่พร้อมทำปฏิกิริยา [8] โดยไฮดรอกซีแอมพาไทต์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น ใช้วิธีการ กระบวนการทางเคมีแบบเปียก และกระบวนการผลิตแบบโซล-เจล เป็นต้น โดยปฏิกิริยาการเกิดของไฮดรอกซีอะพาไทท์ สามารถเกิดได้ตามสมการที่ 3 ดังต่อไปนี้ และตารางที่ 2.1, 2.2 แสดงคุณสมบัติของสารไฮดรอกซีแอมพาไทต์และสูตรโครงสร้างของโมเลกุลตามลำดับ



ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของไฮดรอกซีแอมพาไทต์ [8]

คุณสมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล	502.31 g/mol
โครงสร้างผลึก	เฮกซาโกนอล
ความยืดหยุ่น	เปราะ
สี	ขาว
ความถ่วงจำเพาะ	3.14 -3.21

ตารางที่ 2.2 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไฮดรอกซีแอมพาไทต์ $[\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2]$ [8]

M	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{K}^+$
ZO_4	$\text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{SiO}_4^{4-}$
X_2	$\text{F}_2^-, \text{Cr}_2^-, \text{Br}_2^-, \text{O}^-, (\text{OH})_2, \text{CO}_3^{2-}$

ประโยชน์ของไฮดรอกซีแอลูมินแอปาทิตในปัจจุบัน อาทิเช่น ตัวเติมช่องว่างกระดูกสำหรับ ศัลยกรรมกระดูก, กระดูกสันหลัง, ศัลยกรรมกระดูกและข้อและทันตกรรม ศัลยกรรมกระดูกและข้อ เป็นต้น

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นสารประกอบระหว่าง อะลูมิเนียม และ ออกซิเจน โดยมีสูตรทางเคมีว่า Al_2O_3 โดยคุณสมบัติที่ได้นั้นได้แสดงในตารางที่ 2.3 ตารางแสดงคุณสมบัติของอะลูมิเนียมออกไซด์ การสังเคราะห์อะลูมิเนียมออกไซด์ โดยส่วนใหญ่ประมาณร้อยละ 98 ถูกสังเคราะห์มาจาก bauxite ซึ่งเป็นหินที่มีอะลูมินาอยู่ร้อยละ 30-60 [9] การใช้ประโยชน์ของอะลูมิเนียมออกไซด์ในทางอุตสาหกรรมนั้น ได้ถูกนำมาใช้ในหลายอุตสาหกรรม อาทิเช่น อุตสาหกรรมยานยนต์ เนื่องจาก อะลูมิเนียมออกไซด์ มีคุณสมบัติในการต่อต้านรอยขีดข่วนได้เป็นอย่างดี จึงนำมาใช้เป็นสารเคลือบผิวในระบบเครื่องยนต์บางประเภท เป็นต้น อะลูมิเนียมออกไซด์ มีหลายโครงสร้าง อาทิเช่น $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ เป็นต้น โดยเฉพาะ อะลูมิเนียมออกไซด์ แกมมาเฟสนั้นเป็นตัวที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด เนื่องจากคุณสมบัติความเป็นผลึกที่สูง มีความเสถียร และรวมถึงความเป็นกรดบรอนสเตดที่สูง เป็นต้น [10]

ตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติของอะลูมิเนียมออกไซด์ [11]

คุณสมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล	101.96 g/mol
โครงสร้างผลึก	ออกตะฮีดรัล
การละลาย	ไม่ละลายในน้ำ
ความหนาแน่น	3.97 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	2072 °C
ความเป็นกรด	

2.4 แพลลาเดียม

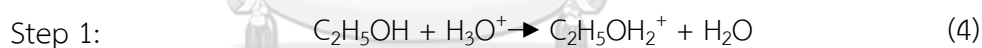
แพลลาเดียมเป็นโลหะทรานซิชัน สีขาวเงิน มีสมบัติทางเคมีคล้ายกับแพลทินัม สามารถสกัดได้จากแร่ทองแดงและนิกเกิล โดยส่วนใหญ่จะนำไปใช้ประโยชน์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันออก โดยคุณสมบัติที่ได้นั้นได้แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงคุณสมบัติของแอลลาเดียม [12]

คุณสมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล	106.42 g/mol
สถานะ	ของแข็ง
จุดเดือด	2963 °C
จุดหลอมเหลว	1,554.9 °C
ความหนาแน่น	12.023 g/cm ³

2.5 ไตเอทิลอีเทอร์

ไตเอทิลอีเทอร์ เป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทหนึ่ง มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีจุดเดือดต่ำ มีความไวไฟมาก จากที่กล่าวตอนแรก คือไตเอทิลอีเทอร์เป็นสารที่ให้พลังงานรูปแบบใหม่ที่ น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าซีเทนที่สูงกว่า 125 และค่าความหนาแน่นพลังงานสูงถึง 33.9 MJ/kg ซึ่งสูงกว่าสารไดเมทิลอีเทอร์ (ค่าความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 28.6 MJ/kg) และยังรวมถึงลดการเกิดมลพิษสู่ชั้นบรรยากาศโลกได้ดีกว่าไดเมทิลอีเทอร์อีกด้วย โดยประโยชน์ของไตเอทิลอีเทอร์ ที่เกี่ยวข้องกับทางแพทย์ จะไว้ใช้ทำยาสลบ [13]



ตารางที่ 2.5 แสดงคุณสมบัติของไตเอทิลอีเทอร์ [13]

คุณสมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล	74.123 g/mol
ความหนืด	0.23 mPa.s
ความหนาแน่น	7.13 g/cm ³
จุดวาบไฟ	-40 °C
เลขออกเทน	>125
จุดเดือด	34.6 °C

นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นตัวทำละลายสารจำพวกไขมัน เป็นต้น ปัจจุบันการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม จะใช้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดอีเทอร์ โดยกระบวนการดังกล่าวเป็นการนำเอทานอลผสมกับกรดในน้ำ และนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับเอทานอล เพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 4 และ 5 ตามลำดับ และคุณสมบัติของไดเอทิลอีเทอร์ถูกแสดงที่ตารางที่ 2.5

2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน เป็นเทคนิคพื้นฐานที่นำรังสี X มาใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบวัสดุ สามารถนำมาใช้ในการศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับวัสดุ เพื่อประโยชน์ในการควบคุมคุณภาพ การพัฒนาวัสดุใหม่ และการแก้ไขปัญหาในกระบวนการผลิตและการใช้งานโดยให้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดและปริมาณของธาตุหรือสารประกอบในสารตัวอย่าง ความเค้น ปริมาณความเป็นผลึก โดยเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว [14]

2.7 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption)

เป็นชุดเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์พื้นที่ผิวและสมบัติของรูพรุน รวมถึงความจำเพาะทางเคมีของของแข็ง ได้แก่ การกระจายของโลหะ (metal dispersion) และโลหะกัมมันต์ (active metal) บนพื้นผิวของของแข็ง โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และเทคนิคการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ด้วยหลักการวัดปริมาตรของแก๊สในสถานะสูญญากาศ ณ ความดันคงที่ ซึ่งสามารถวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area), วิเคราะห์การกระจายของขนาดรูพรุน (pore size distribution) และ วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีรูพรุนขนาดเล็ก

2.8 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ โดยหลักการคือ ینگอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากนั้นอิเล็กตรอนปฐมภูมิถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้น อิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ [15]

2.9 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)

เป็นการวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของความเป็นกรดบนพื้นผิวของของแข็ง ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุไว้ในหลอดแก้ว จากนั้นให้แก๊สไหลผ่านตัวอย่าง ตามด้วยการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวอย่างตามอัตราที่กำหนด และตรวจวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออก [16] เทคนิคนี้แบ่งแยกไปตามประเภทการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ที่เกิดขึ้นระหว่างตำแหน่งของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาและแอมโมเนีย

2.10 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX)

เป็นอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบและการมีอยู่ของธาตุนบนพื้นผิวชิ้นงานตัวอย่าง การใช้กล้องจุลทรรศน์ SEM ร่วมกับเทคนิค EDX ทำให้การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานมีความละเอียดและได้ข้อมูลที่สมบูรณ์มากขึ้น

2.11 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมออกไซด์ และ ไฮดรอกซีแอปาทิต โดยผสมกันทางกายภาพ

เป็นการเตรียมตัวอย่าง โดยการผสมกันตามอัตราส่วนที่กำหนดไว้ในร้อยละที่ต่าง ๆ กัน ซึ่งได้แก่ 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 และ 0/100 ตามลำดับ ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อไป

2.12 การแคลไซต์ (calcination)

กระบวนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาภายใต้อุณหภูมิสูง ในระดับ ที่ยังไม่ถึงอุณหภูมิจุดหลอมเหลวของสารนั้น กระบวนการนี้ถูกใช้ในหลายวัตถุประสงค์ อาทิเช่น ใช้ในการกำจัดความชื้น และรวมถึงสารอินทรีย์และแก๊สต่างๆ หรืออาจใช้เพื่อการเติมออกซิเจน (การออกซิไดซ์) ลงไปในสาร นอกจากนี้ยังอาจถูกใช้ในเรื่องของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของสารนั้นๆ

2.13 การปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นโดยการใส่แพลลาเดียม (impregnation method)

เป็นกระบวนการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้แพลลาเดียมเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากหาซื้อได้ง่าย และมีราคาถูกกว่าธาตุโรเดียม (Rh), แพลทินัม (Pt) โดยแพลลาเดียม นั้น มีคุณสมบัติดังนี้

ตารางที่ 2.6 แสดงคุณสมบัติของแพลลาเดียมที่มีต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [12]

ข้อดี	ข้อเสีย
การออกซิเดชันสารตะกั่วไฮโดรคาร์บอนได้ดี ความทนทานที่อุณหภูมิสูง ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี	ไวต่อความเป็นพิษ

แพลลาเดียม ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพได้ดี สำหรับปฏิกิริยาที่เป็นสารตะกั่วไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นถ้าแพลลาเดียมสามารถปรับปรุงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะมีส่วนช่วยเพิ่มค่าการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของสารที่เราสนใจให้มากขึ้นอีกด้วย

บทที่ 3

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลกลายเป็นไดเอทิลอีเทอร์

Kamsuwan T., et al. (2016) [17] ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ H-beta zeolite (HBZ), modified H-beta zeolite with γ - Al_2O_3 (Al-HBZ) and mixed γ - χ phase of Al_2O_3 (M-Al) catalysts โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C โดยเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิระหว่าง 200°C ถึง 250°C จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดที่ใช้ในการทดลองนี้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา H-beta zeolite (HBZ) สามารถแสดงประสิทธิภาพได้ดีที่ร้อยละ 97 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 400°C เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา H-beta zeolite (HBZ) นั้นมีคุณสมบัติที่เป็นกรดของพื้นผิวดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น จึงได้ค่าร้อยละสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

Kamsuwan T., et al. (2016) [12] ทำการศึกษาตัวเร่งของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็น H-beta zeolite (HBZ) กับ ruthenium (Ru-HBZ) และ platinum (Pt-HBZ) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C ผลปรากฏว่าประสิทธิภาพในการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ได้แก่ ruthenium (Ru-HBZ) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการผลิตเท่ากับร้อยละ 47 ที่อุณหภูมิ 250°C

Dusitsathitkaiwan P., et al. (2014) [18] ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซิลิกาในอัตราส่วน 60:40 ที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัมถูกเตรียมสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณแลนทานัมตั้งแต่ 0 ถึง 3 เปอร์เซ็นต์โดยมวล นำไปผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C ภายใต้อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ซึ่งจากการเติมแลนทานัมพบว่าค่าเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์มีแนวโน้มสูงขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับเอทิลีนที่มีแนวโน้มต่ำลง จากการวิเคราะห์พบว่าหลักการผสมแลนทานัมนั้น สามารถกระจายตัวได้ดีและไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึก และส่งผลให้มีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง และความว่องไวดี

Alamolhoda S. et al. (2012) [10] ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ γ - Al_2O_3 ผ่านกระบวนการตกตะกอนของสาร และนำไปใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล เพื่อสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 300°C ซึ่งจากการทดลอง พบว่าการถ่ายโอนของมวลสารก็เป็นปัจจัยสำคัญในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีการคิดสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ที่เทียบกับค่าที่ได้ผลจากการทดลอง ซึ่งผลสุดท้ายสามารถหาแบบจำลองพื้นฐานของความสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาได้

Chen G., et al. (2007) [19] เอทิลีนเป็นวัสดุที่จำเป็นสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นจาก $\text{TiO}_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ XRD และ FT-IR จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของ TiO_2 สูงนั้นสามารถเกิดเอทิลีนได้ดีกว่าถึง 99.96% และกับค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของเอทิลีนจะอยู่ที่ 99.4% โดยคิดเป็นต่อมวลจะอยู่ที่ 26 กรัม/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

Lee J., et al. (2017) [20] ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์มาจากอะลูมินา และทำการสังเคราะห์ที่ช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกันได้แก่ 180°C ถึง 300°C และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ XRD และ TPD โดยผลสรุปของการใช้อะลูมินาที่ต่างกันระหว่างเกรด $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และเกรดทางการค้า ค่าที่วัดได้แสดงอยู่ในรูปของค่า Turn over frequency (TOF) ซึ่งก็คือเป็นหน่วยวัดความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา นิยามของหน่วยนี้ก็คือ จำนวนสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ต่อ จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา ใน 1 หน่วยเวลา โดย TOF ของตัวอะลูมินาที่นำมาศึกษา มีค่าเท่ากับ 1.2×10^{-2} เอทานอล/พื้นที่ แต่สำหรับเกรดทางการค้าจะเท่ากับ 1.3×10^{-2} เอทานอล/พื้นที่

Christiansen M.A., et al. (2015) [21] ศึกษาการผลิตเอทิลีน และไดเอทิลอีเทอร์ จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอล โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาจากการสังเคราะห์ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density function theory (DFT)) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โดยการคำนวณผ่านโมเดลของสมการที่เราสนใจ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ด้านพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จาก $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แสดงให้เห็นถึงเส้นทางการเกิดของเอทิลีน โดยผ่านกลไกการเกิด E2 (ค่า $E_a = 28$ กิโลแคลอรี / โมล) และ กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ จะผ่านกลไกการเกิด

SN2 (ค่า $E_a = 32$ กิโลแคลอรี / โมล) ผลสรุปจากงานวิจัยนี้คือ เป็นการสร้างโมเดลที่ใช้ในการอธิบาย เกิดของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ดี

Phung T.K. et al. (2015) [4] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันจากเอทานอล ให้กลายเป็นไดเอทิลอีเทอร์นั้น นั้นสังเคราะห์มาจากอะลูมินา, ซีโอไลต์ (ชนิด MFI, FER และ USY) และรวมถึง ซิลิกา-อะลูมินา จากการทดลองนั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากซิลิกา-อะลูมินานั้น สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 453-573 องศาเซลเซียส แต่จากผลการทดลองนั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์นั้นมีสภาวะพร้อมทำปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากซิลิกา-อะลูมินา

DeWilde J.F., et al. (2013) [22] ศึกษากระบวนการดีไฮเดรชันที่สภาวะคงที่ต่างๆ ของระบบ บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา จากงานวิจัยพบว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน สามารถเกิดการผันกลับได้ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปถึง 488 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทิลีนนั้น พบว่า การสังเคราะห์เอทิลีนนั้นทำให้ค่าความดันของเอทานอลนั้นลดลง เมื่อเทียบกับสัดส่วนของน้ำที่มากขึ้น โดยค่าความดันของสารแต่ละชนิดจะอยู่ในช่วงดังนี้ เอทานอล (1.9 – 7.0 กิโลปาสคาล) และ น้ำ (0.4 – 2.2 กิโลปาสคาล) และในส่วนของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์ ค่าความดันของสารแต่ละชนิดจะอยู่ในช่วงดังนี้ เอทานอล (0.9 – 4.7 กิโลปาสคาล) และ น้ำ (0.6 – 2.2 กิโลปาสคาล) เนื่องจาก หลังการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเมื่อผ่านไปช่วงเวลาหนึ่ง พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเริ่มมีน้อยลง เมื่อเทียบกับน้ำที่มากขึ้น ซึ่งน้ำจะมีความสามารถยับยั้งอัตราการเกิดเอทิลีน และได้เอทิลอีเทอร์ได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Jeness G.R., et al. (2014) [23] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหลากหลายของความเป็นกรดลิวอิสใน γ - Al_2O_3 ที่มีสัณฐานที่แตกต่างกัน (100) และ (110) โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองไปผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ เอทานอล โดยจากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ถึง พลังงานที่พื้นที่ของกรดลิวอิสถ่ายเทประจุจากเอทานอลไปที่พื้นที่ของกรดลิวอิส นั้นหมายความว่า การเพิ่มขึ้นของความเป็นกรดลิวอิสในพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะส่งผลให้เกิดอุปสรรคกับปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เนื่องจากน้ำที่มีมากขึ้นในระบบ จะไปยับยั้งพื้นที่ของกรดที่ลิวอิสให้มีสภาพที่แย่ง

3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

Janlamool J., et al (2015) [24] ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AgLi-Al}_2\text{O}_3$ โดยชนิดของ Al_2O_3 (The pure gamma (CHI00), pure chi (CHI100) and equally mixed phases (CHI50)) ถูกเตรียมโดยวิธีโซลโอเทอร์มอล (solvothormal) โดยขึ้นกับสารละลายที่ใช้สังเคราะห์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AgLi-Al}_2\text{O}_3$ ถูกเตรียมโดยการเคลือบผิวแบบเปียกสุดท้ายทำแคลไซด์ที่ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลสรุปว่า $\text{AgLi-Al}_2\text{O}_3$ ที่ชนิดของ CHI50 สามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลได้ดีที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มประสิทธิภาพเบสอ่อน, Ag_n^{6+} กับ Al_2O_3 สามารถเกิดอะซิลอัลดีไฮด์ได้ถึง 80%

Wannaborworn M., et al (2015) [25] ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น alumina ซึ่งผ่านการเตรียมโดยวิธีโซลโอเทอร์มอล (solvothormal) และโซล-เจล โดยผลแสดงว่าอะลูมินาที่ผ่านการเตรียมโดยวิธีโซลโอเทอร์มอลนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าวิธีโซล-เจล เนื่องจากมี พื้นที่ผิว และมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแข็งแรง ที่พื้นผิวมาก จึงสามารถสรุปได้ว่า คุณสมบัติที่เป็นกรดของพื้นผิวนั้น มีผลต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

Krutpijit C., et al. (2016) [1] ทำการศึกษาตัวเร่งของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อให้ได้เอทิลีน โดยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างมอนโทมริลโลไนท์เคลย์ (montmorilloniteclays (MMT)) กับกรด โดยกรดประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก (SA-MMT), กรดคลอริก (HA-MMT) และ กรดไนตริก (NA-MMT) ที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C ผลปรากฏว่า ที่ 400°C ตัวเร่งปฏิกิริยา HA-MMT สามารถทำประสิทธิภาพได้ถึงร้อยละ 82 ของเอทานอล และร้อยละ 78 ของเอทิลีน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา HA-MMT นั้นมีคุณสมบัติที่เป็นกรดของพื้นผิวดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น

Chanchuey T., et al. (2016) [26] การทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง Al-SSP และ Mo-doped โดย Al-SSP ถูกสังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล และใส่ Mo-doped โดยแบ่งเป็นสัดส่วนตามนี้ 1%Mo/Al-SSP และ 5%Mo/Al-SSP หลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปตรวจเช็คค่าตามนี้ XRD, N_2 physisorption, SEM/EDX, TEM, and NH_3 -TPD. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C โดยคุณสมบัติความเป็นกรดขึ้นกับ Mo ที่ใส่ไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการบอกถึงการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ที่พร้อมทำ

ปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าที่ 1%Mo/Al-SSP สามารถผลิตเอทิลีนได้สูงถึงร้อยละ 90 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C

Inmanee T., et al. (2017) [27] ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างแกมมาและโคเฟสของอะลูมินา ที่ผ่านการเตรียมโดยวิธี solvothermal และนำไปผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C เนื่องจากการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันนั้นขึ้นกับคุณสมบัติความเป็นกรดของพื้นที่ที่พร้อมทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ผลออกมาว่า ประสิทธิภาพในการผลิตเอทิลีนเท่ากับร้อยละ 98.8 ที่อุณหภูมิ 350°C

Hosseini S.Y. and M.R.K. Nikou (2014) [28] งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาชนิด γ -Al₂O₃ เพื่อทำปฏิกิริยา dehydration โดยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากการตกตะกอนร่วมกับสาร 4 ชนิดได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต, โซเดียมไบคาร์บอเนต, แอมโมเนียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต และทำการตรวจสอบคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกรรมวิธี XRD, FTIR, NH₃-TPD, SEM, TEM and N₂adsorption-desorption ซึ่งผลปรากฏว่าคุณสมบัติความเป็นกรดของ γ -Al₂O₃ มีพื้นที่ผิวและค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง สูงที่สุดที่สภาวะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

Yaripour F., et al. (2015) [29] การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลูมินาชนิด γ -Al₂O₃ ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน และทำการปรับสัดส่วนของซิลิกาที่ต่างกัน ที่ร้อยละ 0 – 15 และทำการตรวจสอบคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกรรมวิธี TGA, ICP, BET, XRD, FE-SEM และ -NH₃-TPD โดยทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกา ร้อยละ 2 สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดที่ร้อยละ 78.2

Chiang C.L. and K.S. Lin (2017) [30] การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา CuO - Al₂O₃ โดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาจะสนใจในช่วงที่ต่าง 150 °C, 250 °C, และ 350 °C ที่ความดัน 50 บาร์ การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ยกตัวอย่างคือ อาศัยหลักการ XPS ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ทองแดงและอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ซึ่งผลปรากฏว่า เจอองค์ประกอบ CuAl₂O₄ ถึงร้อยละ 50 ของสารทั้งหมด เมื่อทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเสร็จสามารถได้ผลผลิตไดเมทิลอีเทอร์สูงถึง 40.6% ที่ 250 °C

Keshavarz A.R. et al. (2011) [11] การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์จากอะลูมินา ซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ thermal decomposition method (ตัวอย่าง A), precipitation method (ตัวอย่าง B) และวิธีโซล-เจล ที่ใช้ sucrose and hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (ตัวอย่าง C and D, ตามลำดับ) โดยมีการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ XRD, N_2 adsorption-desorption และ NH_3 -TPD เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเข้าปฏิกิริยาการดีไฮเดรชัน พบว่า ตัวอย่าง C สามารถทำปฏิกิริยาได้มากที่สุด เนื่องจาก ตัวอย่าง C มีความเป็นผลึก และค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ที่พื้นผิวการทำปฏิกิริยาที่สูงที่สุด แต่เมื่อเทียบกับ ตัวอย่าง A ที่มีการทำ thermal decomposition method นั้น ความร้อนในกระบวนการทำให้ค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ที่พื้นผิวลดต่ำลง เมื่อเทียบกับตัวอย่าง C

Masiran N., et al. (2016) [31] การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ที่สังเคราะห์จาก $CaO-Ni / Al_2O_3$ นอกจากเป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังช่วยให้ลดการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับหลักการดังนี้ TEM, FTIR, FESEM และ CHNS Elemental Analyzer โดย CHNS จะใช้เพื่อสังเกตการก่อตัวของโค้กก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทั้งหมดขึ้นกับผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลสามารถสรุปได้ว่าร้อยละ 6 ของน้ำหนัก CaO และร้อยละ 10 ของน้ำหนัก Ni / Al_2O_3 แสดงให้เห็นถึงการแปลงเอทิลีนที่ดีที่สุดคือร้อยละ 87.89 ที่ $450^\circ C$ และสามารถลดการจับตัวของคาร์บอนได้ถึงร้อยละ 13.28

Phung T.K., et al. (2015) [32] การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างซีโอไลต์ เกรดทางการค้า กับ ซิลิกาอะลูมินา โดยผ่านการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นกับหลักการดังนี้ FT-IR, UV-vis, Raman และ TG-DTA โดยขึ้นกับชนิดของซีโอไลต์ที่เราสนใจ ซึ่งมีดังนี้ H-FER, H-MFI, H-MOR, H-BEA, H-Y และ H-USY ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง H-MOR กับ ซิลิกาอะลูมินา นั้นมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง H-FER กับ ซิลิกาอะลูมินา นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้สูงที่สุดถึงร้อยละ 99.9 ที่อุณหภูมิ $300^\circ C$

Feng R., et al. (2017) [33] การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาระดับเมโซพอร์ ซึ่งสังเคราะห์จากการกระบวนการตกตะกอนร่วมกับกลูโคส และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma-Al_2O_3$ ดังนี้ XRD, N_2 adsorption-desorption, TEM, Al MAS NMR และ FTIR. จากการทดลองพบว่าตัวเร่งมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดถึง 429 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถ้ามีพื้นที่ผิวมากจะสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอลได้ง่าย ซึ่งจากงานวิจัยพบว่ากลูโคสเป็นสารที่มีประสิทธิภาพเพื่อ

ปรับแต่งรูขุมชนโครงสร้างและความเป็นกรดของวัสดุ γ - Al_2O_3 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้นแล้ว พื้นที่ผิวที่ถูกทำให้ดีขึ้นจากกลุโคสนั้นยังสามารถทนความร้อนได้ดีอีกด้วย

Feng R., et al. (2013) [22] การศึกษากระบวนการดีไฮเดรชันที่สภาวะคงที่ต่างๆของระบบบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา จากการทำงานวิจัยพบว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน สามารถเกิดการผันกลับได้เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปถึง 215 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทิลีนนั้น พบว่า การสังเคราะห์เอทิลีนนั้นทำให้ค่าความดันของเอทานอลนั้นลดลง เมื่อเทียบกับสัดส่วนของน้ำที่มากขึ้น โดยค่าความดันของสารแต่ละชนิดจะอยู่ในช่วงดังนี้ เอทานอล (1.9 – 7.0 กิโลปาสกาล) และ น้ำ (0.4 – 2.2 กิโลปาสกาล) และในส่วนของผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์ ค่าความดันของสารแต่ละชนิดจะอยู่ในช่วงดังนี้ เอทานอล (0.9 – 4.7 กิโลปาสกาล) และ น้ำ (0.6 – 2.2 กิโลปาสกาล) เนื่องจาก หลังการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเมื่อผ่านไปช่วงเวลาหนึ่ง พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเริ่มมีน้อยลง เมื่อเทียบกับน้ำที่มากขึ้น ซึ่งน้ำจะมีความสามารถยับยั้งอัตราการเกิดเอทิลีน และไดเอทิลอีเทอร์ได้

3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งไฮดรอกซีแอมพาไทต์

Rahmanian A. and H. Ghaziaskar (2013) [6] การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของอะลูมินาพอสเฟตกับไฮดรอกซีแอมพาไทต์ สำหรับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ซึ่งมีการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ XRD, FT-IR, BET, TGA, EDX, ตัวชี้วัด Hammett และการไตเตรท ในขณะที่ทำปฏิกิริยา กำหนดอัตราการไหลของเอทานอลที่ 0.17 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งผลสรุปจากการทำปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถคำนวณหาร้อยละของการผลิตไดเอทิลอีเทอร์, ค่าการเลือกเกิดและการใช้เอทานอล ซึ่งได้ผลเท่ากับ 75%, 96% และ 78% ตามลำดับ

3.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งอะลูมินากับไฮดรอกซีแอมพาไทต์

Mongkolserm A. (2017) [8] ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซีอะพาไทต์และอะลูมินา-ซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีทางกายภาพและเคมี ถูกทดสอบผ่านปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเอทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมด้วยวิธีทางกายภาพโดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่ออะลูมินา-ซิลิกา (ร้อยละ 0-100 โดยน้ำหนัก) ในส่วนของการเตรียมด้วยวิธีทางเคมี ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาไฮดรอกซีอะพาไทต์และอลูมินา-ซิลิกาถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจลและการตกตะกอนร่วมจากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่ออลูมินา-ซิลิกาเป็น 4 ต่อ 6 โดยน้ำหนัก สำหรับวิธีผสมทางกายภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตไดเอทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดร้อยละ 32 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมด้วยวิธี การตกตะกอนร่วมแสดงผลผลิตไดเอทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเท่ากับร้อยละ 24

3.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องระหว่างเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงโดยแพลลาเดียม

Kamsuwan T. (2017) [34] ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ช่วงอุณหภูมิ 200°C ถึง 400°C ที่ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันระหว่าง H-beta zeolite (HBZ), γ - Al_2O_3 (M-Al), γ - Al_2O_3 (G-Al) และ อนุภาคซิลิกาที่ถูกปรับปรุงโดยอาศัยแพลลาเดียม (SSP) ซึ่งการปรับปรุงโดยอาศัยแพลลาเดียม นั้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของเอทานอล จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา H-beta zeolite (HBZ) โดยอาศัยแพลลาเดียม นั้นแสดงให้เห็นถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์นั้นสูงถึงร้อยละ 48 ที่ 250 °C และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 (G-Al) โดยอาศัยแพลลาเดียม นั้นแสดงให้เห็นถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์นั้นสูงถึงร้อยละ 80 ที่ 400°C ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแพลลาเดียม นั้นจะช่วยให้ค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ที่สูงขึ้นอีกด้วย

Limlarntong M. (2016) [35] ตัวรองรับอะลูมินาซึ่งประกอบด้วยเฟสแกมมาและไคน์ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 1:1 ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล โดยใช้สารผสมระหว่างโทลูอินและ 1-บิวทานอลเป็นตัวทำละลาย ตัวรองรับดังกล่าวถูกนำไปปรับปรุงด้วยกรดฟอสฟอริกและสารตัวแทนโลหะมีตระกูล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ถูกตรวจสอบผลของปริมาณฟอสฟอรัสและชนิดของโลหะมีตระกูลซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าการเติมฟอสฟอรัสส่งผลต่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณกรดอ่อนที่มากขึ้นส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นไดเอทิลอีเทอร์ได้มากขึ้น ตัวรองรับอะลูมินาในวัฏภาคผสมซึ่งปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัสปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาซึ่งผ่านการปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัสอื่นๆ โดยให้

ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 34.41 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ การปรับปรุงโลหะมีตระกูลต่างชนิดกันพบว่าส่งผลอย่างมีนัยยะสำคัญต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา 5P/Al₂O₃ ซึ่งปรับปรุงด้วยแพลลาเดียมแสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาทั้งหมด โดยให้ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์สูงถึง 57.68 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุดเท่ากับ 42.50 เปอร์เซ็นต์



บทที่ 4

วิธีการดำเนินงาน

4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 สารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

รายชื่อ	สูตรทางเคมี	ผู้ผลิต
อะลูมิเนียมออกไซด์ (เกรดทางการค้า)	Al_2O_3	Aldrich
ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (เกรดทางการค้า)	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3\text{x}$	Aldrich
โทลูอีน	C_7H_8	
เอทานอล (ความเข้มข้นร้อยละ 99.9)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	VWR

4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมออกไซด์ กับ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยวิธีการผสมทางกายภาพ (physical mixing)

นำอะลูมิเนียมออกไซด์มาผสมกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยชั่งน้ำหนักสารตามสัดส่วน 1:0, 2:8, 4:6, 5:5, 6:4, 8:2 และ 0:1. นำสารที่ชั่งได้ตามอัตราส่วนดังกล่าว ไปผสมในโทลูอีนที่อุณหภูมิห้อง และนำไปกวนเป็นเวลา 40 นาที และนำไปกรอง เพื่อแยกสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ก่อนนำไปทำแคลไซด์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้ความดันบรรยากาศ

4.1.3 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ กับ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยใช้แพลลาเดียม

สารเคมีที่ใช้คือ Tetraamminepalladium (II) nitrate ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) 10%
 มวลโมเลกุล เท่ากับ 298.5 กรัม/โมล
 แพลลาเดียม เลขอะตอม เท่ากับ 106.5 กรัม/โมล
 กำหนด เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ,ผสมแพลลาเดียม 0.5% โดยน้ำหนัก

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Al/HAP} &= 1.000 - 0.005 \text{ กรัม} \\ &= 0.995 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ในสารละลาย $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$ 100 กรัม ,จะมี $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2) = 10$ กรัม และจะมีแพลลาเดียม (Pd) = 3.57 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น คิดที่ 0.005 กรัม ของ Pd} &= \frac{100 \times 0.005}{3.57} \text{ กรัม ของสารละลาย } (\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2) \\ \text{จะได้} &= 0.141 \text{ กรัม ของสารละลาย } (\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2) \end{aligned}$$

ที่ความหนาแน่นของสารละลาย $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2] = 1.038$ กรัมต่อมิลลิลิตร

สรุปว่า 0.141 กรัม ของสารละลาย $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ เท่ากับสารละลายที่ 0.136 มิลลิลิตร

4.2 การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ (EDX)

ใช้เพื่อวิเคราะห์รูปร่าง และสัณฐาน โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขณะทำการวัด จะใช้โหมด JEOL mode JSM-6400

4.2.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

ใช้เพื่อวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยโหมด A SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer กับ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$) โดยความเร็วในการวัดเท่ากับ 24° วินาที⁻¹ และย่านการวัดของมุม 2 theta เท่ากับ 10° - 90°

4.2.3 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)

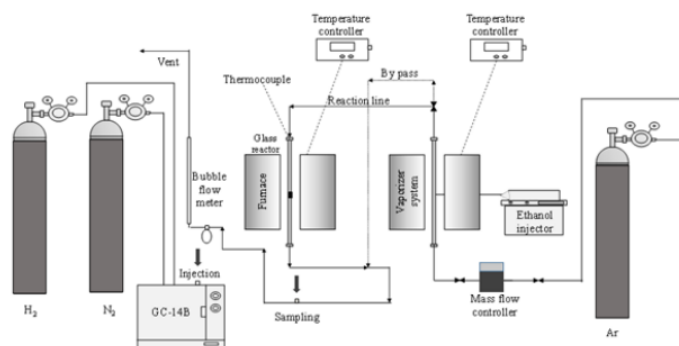
วิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวโดยใช้ระบบ Micromeritics Chemisorp 2750 Pulse Chemisorption โดยการเตรียมสารตัวอย่าง 0.05 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ใส่ลงในท่อแก้ว และนำสารตัวอย่างไปเพิ่มอุณหภูมิถึง 650°C ภายใต้สภาวะแก๊สฮีเลียมเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์กราฟ TPD โดยแบ่งสัดส่วนค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแข็งแรง บนพื้นผิวที่น้อย ปานกลาง และ มาก ดังค่าที่จะแสดงต่อไปนี้ ช่วงน้อยกว่า 250 หน่วย, 250-550 หน่วยและ มากกว่า 550 หน่วยตามลำดับ

4.2.4 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption)

วิเคราะห์ปริมาณรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้โหมด Single point และแสดงผลในรูปแบบ ค่าเฉลี่ยของปริมาตรของรูพรุน และรวมไปถึงขนาดของรูพรุนอีกด้วย โดยนำตัวอย่างไปทำการไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 200° ก่อนที่จะใช้แก๊สไนโตรเจนไหลผ่านพื้นผิวของสารตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

4.3 วิธีการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

กระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอล ถูกทำปฏิกิริยาในแพ็คเบดนิ่ง (packed bed) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเข้าเท่ากับ 0.7 เซนติเมตร และในการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยามา 0.05 กรัม และอาศัยแก๊สไนโตรเจนไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $200^\circ C$ และ $400^\circ C$ ก่อนนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์เข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งจำลองรูปแบบการทดลองเป็นไปตามรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพจำลองรูปแบบการทดลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไหลตเข้าในถังปฏิกรณ์ 0.01 กรัม ในขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแก๊สไนโตรเจนสัมผัสที่อัตราการไหล 1.45 มิลลิลิตรต่อชั่วโมงหรือปรับที่ 2.5 บาร์ที่เรกกูเลเตอร์ ต่อมาเริ่มทำทดลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันภายใต้ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิ $200^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นใส่แก๊สเอทานอล เข้าในถังปฏิกรณ์และกำหนดอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ $200^\circ C$ ถึง $400^\circ C$ ภายใต้ความดันบรรยากาศ เมื่อได้ผลิตภัณฑ์มานั้น นำผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ไปตรวจสอบองค์ประกอบ โดยวิธี Shimadzu GC8A โดยใช้แคปิลลารีคอลัมน์ (DB-5) ที่ $150^\circ C$

บทที่ 5

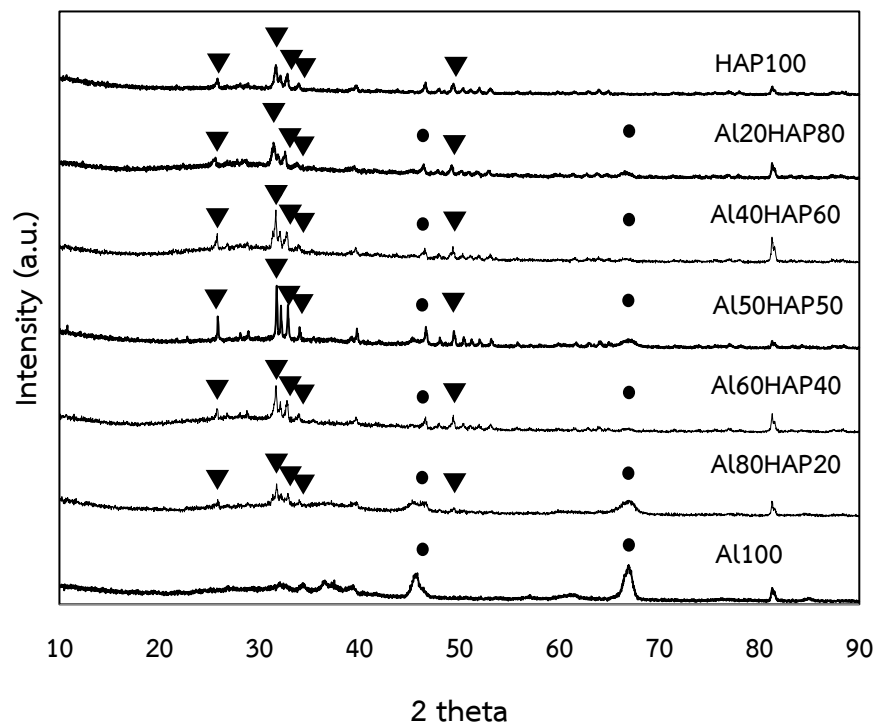
การวิจัยผลและการอภิปรายผลการศึกษา

ในบทที่ 5 เป็นการวิจัยผลและการอภิปรายผลการศึกษาทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอพาไทต์กับอะลูมินาที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชันของเอทานอลที่อุณหภูมิที่ใช้เร่งปฏิกิริยาที่ 200° – 400° โดยทำการเปรียบเทียบเป็นร้อยละของค่ายังผลของการผลิตไดเอทิลอีเทอร์เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด เพื่อจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปปรับปรุงด้วยโลหะแพลลาเดียมและอภิปรายผลการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละแตกต่างกัน ด้วยวิธีดังนี้ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption), การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX) และ เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) โดยจะขอแบ่งผลสรุปเป็น 2 ส่วนหลักตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัย ดังนี้

5.1 การวิจัยผลการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสี X-ray ซึ่งจากกราฟที่แสดงของตัวเร่งปฏิกิริยา HAP100 สามารถอธิบายได้ที่จุดพีคของกราฟที่ตำแหน่ง 26, 30, 32, 33 และ 49 ซึ่งอธิบายที่รูปที่ 5.1 และในส่วนจุดพีคของกราฟที่แสดงถึงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 สามารถอธิบายได้ที่ 45 และ 67 องศาในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมในร้อยละที่ต่างกัน จะแสดงจุดพีคที่ตำแหน่งเดียวกันกับจุดพีคที่อ้างอิงจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความบริสุทธิ์สูง ในที่นี้ได้แก่ Al100 และ HAP100 โดยแสดงจุดพีค บนกราฟที่ตำแหน่ง 26, 30, 32, 33, 45, 49 และ 67 องศา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการผสมสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละต่างกันในเชิงกายภาพนั้น ไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5.1 กราฟการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด (●) Al และ (▼) HAP

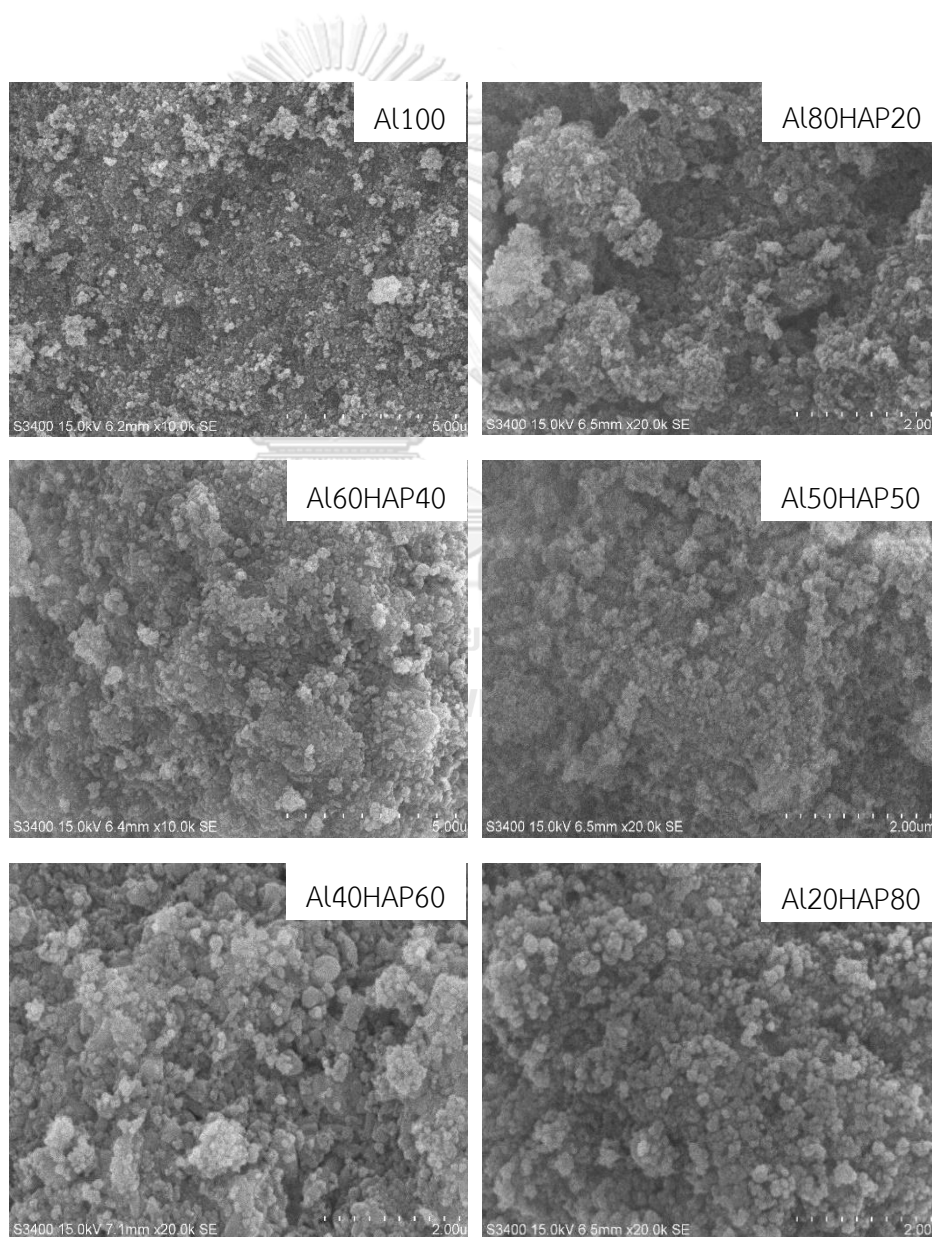
5.1.2 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption)

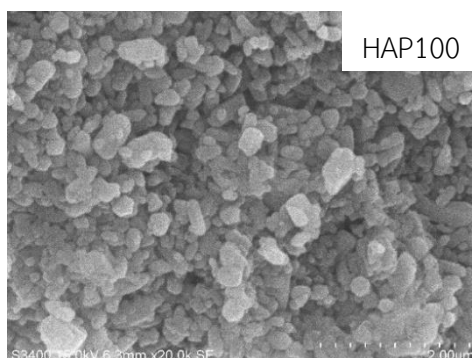
ตารางที่ 5.1 ตารางแสดงค่าพื้นที่ผิวดัเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
Al100	13.5
Al80HAP20	10.9
Al60HAP40	7.5
Al50HAP50	5.1
Al40HAP60	3.8
Al20HAP80	2.2
HAP100	1.0

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงผลในตารางที่ 5.1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al100 มีพื้นที่ผิวสูงสุดเนื่องจากลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างของอะลูมินามีความเป็นรูพรุนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมไฮดรอกซีแอสพาไทต์ที่สัดส่วนต่างๆ จะทำให้ค่าพื้นที่ผิวมีแนวโน้มที่ลดลงตามไปด้วย

5.1.3 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (EDX)

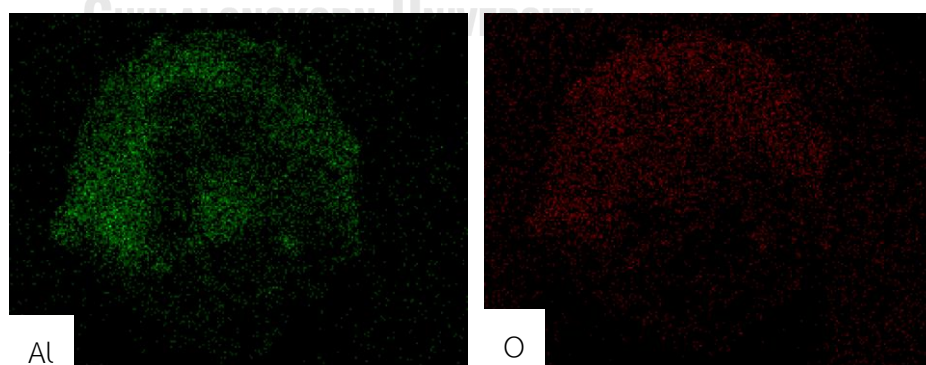


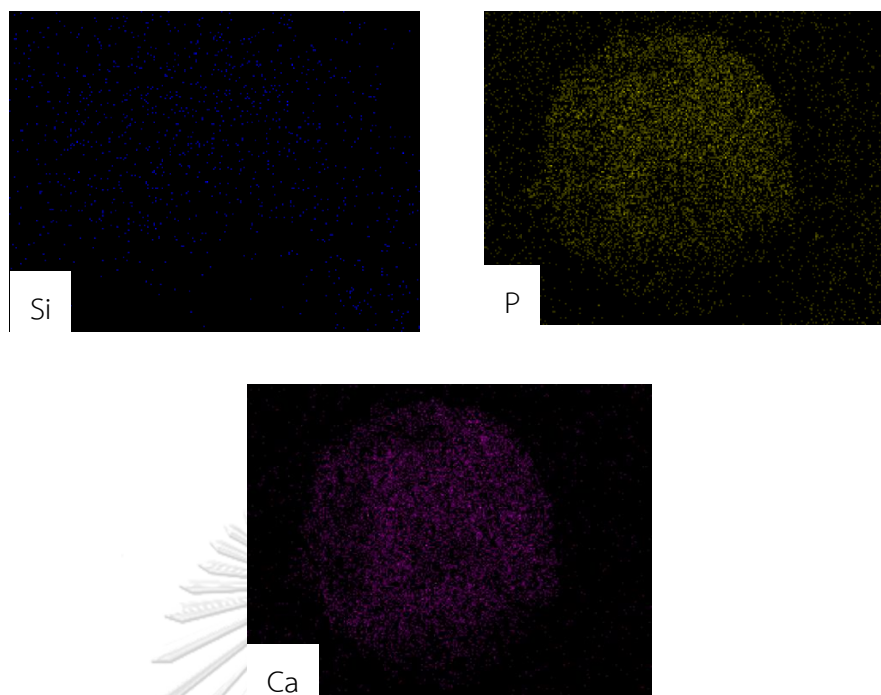


รูปที่ 5.2 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

โครงสร้างและสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกแสดงในภาพที่ 5.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 นั้นพื้นผิวมีอนุภาคคล้ายทรงกลม ซึ่งเฉลี่ยตัวอนุภาคทรงกลมดังกล่าวจะมีค่าประมาณ 0.4 – 0.5 ไมครอน แต่ในขณะที่ HAP100 นั้นอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 และที่สัดส่วนอื่นอนุภาคจะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอตามร้อยละที่ใช้ในการผสม

การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด โดยทำการศึกษาจากการกระจายตัวของธาตุดังต่อไปนี้คือ Al, Si, O, P และ Ca. โดยจะแสดงดังรูปที่ 5.3 ซึ่งเป็นตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา Al20HAP80 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณจะแสดงภาพออกมาเป็นจุดเรืองแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังต่อไปนี้





รูปที่ 5.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂₀HAP₈₀

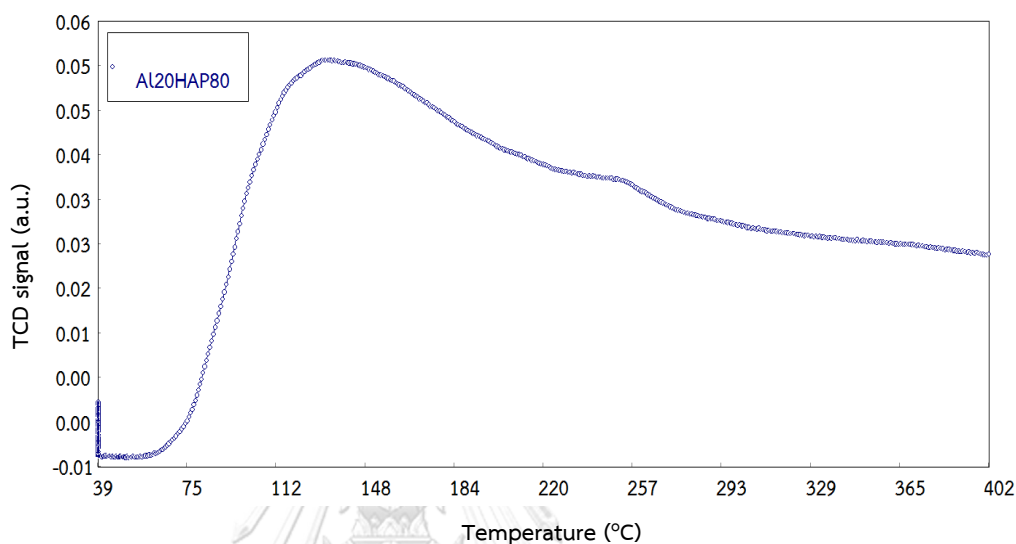
ตารางที่ 5.2 ตารางแสดงผลร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

ชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา					อัตราส่วน Al/P
	Ca	P	Al	Si	O	
Al100	-	-	64.3	0.9	34.7	-
Al80HAP20	0.7	10.7	49.9	0.5	38.1	4.6
Al60HAP40	29.9	18.5	10.1	0.1	41.3	0.5
Al50HAP50	16.5	16.1	21.9	0.3	45.2	1.4
Al40HAP60	34.1	20.7	3.9	0.2	41.0	0.2
Al20HAP80	25.4	17.0	13.7	0.2	43.7	0.8
HAP100	37.6	22.9	-	0.3	39.2	-

จากตารางที่ 5.2 แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนการผสมของสารระหว่าง ไฮดรอกซี
แอปพาไทต์ กับ อะลูมินาที่ร้อยละต่างกัน โดยค่าจากตารางสรุปได้ว่า การผสมเชิง

ภาพถ่ายสามารถเกิดการกระจายตัวของสารได้ดี เมื่อเทียบกับร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al100 และ HAP100

5.1.4 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)



รูปที่ 5.4 แสดงผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา AL20HAP80

เป็นการวัดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อาศัยหลักการของโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย โดยแสดงดังรูปที่ 5.4 ที่อธิบายถึงผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องวิเคราะห์ ดังนั้น เราสามารถนำกราฟดังกล่าวมาแปลงเป็นค่าต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 5.3 ที่อธิบายถึงผลการทดลองวัดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด ซึ่งจากทฤษฎีกล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรงต่ำ จึงสามารถเพิ่มค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ให้มากยิ่งขึ้นได้ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ที่มีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรงต่ำอยู่มาก ซึ่งได้แก่ Al100, Al80HAP20 และ Al20HAP80 (219.6, 200.2 และ 189.2 ตามลำดับ) แต่การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิตไดเอทิลอีเทอร์นั้น ไม่ควรมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรงสูงมากเกินไป เนื่องจากจะลดค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ให้น้อยลง ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา AL20HAP80 เป็นตัวเร่งที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์

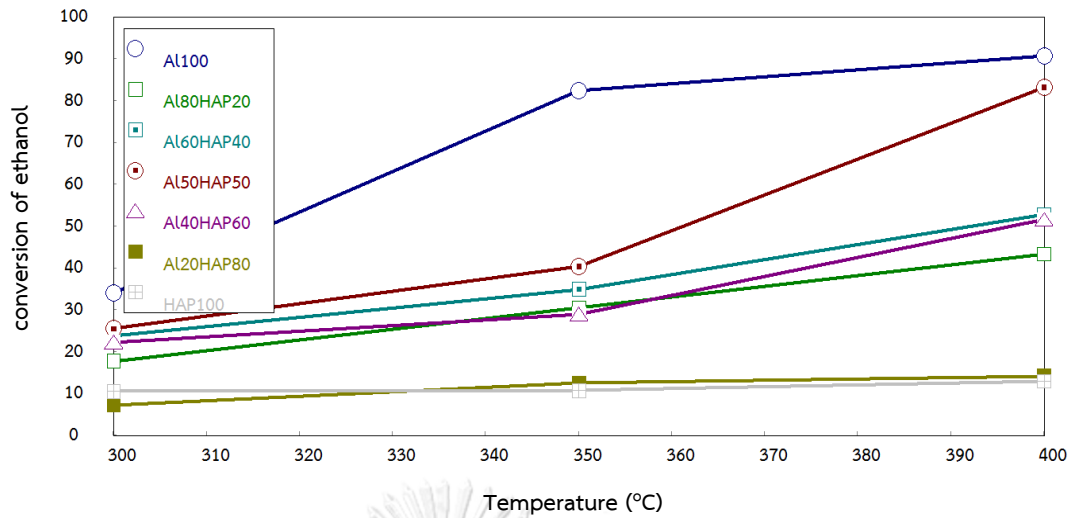
ตารางที่ 5.3 ตารางแสดงค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

ชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรดบนพื้นผิว ($\mu\text{mole/g.cat}$)			
	Weak acid sites	Moderate acid sites	Strong acid sites	Total acid sites
Al100	219.6	556.7	871.3	1647.6
Al80HAP20	200.2	382.3	300.0	882.5
Al60HAP40	182.7	296.3	153.1	632.1
Al50HAP50	176.6	137.3	297.9	611.9
Al40HAP60	149.6	171.0	174.6	495.2
Al20HAP80	189.2	129.9	156.8	475.9
HAP100	40.7	37.9	18.6	97.3

5.2 การวิจัยผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอลกอฮอล์กับอะลูมินาที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชัน

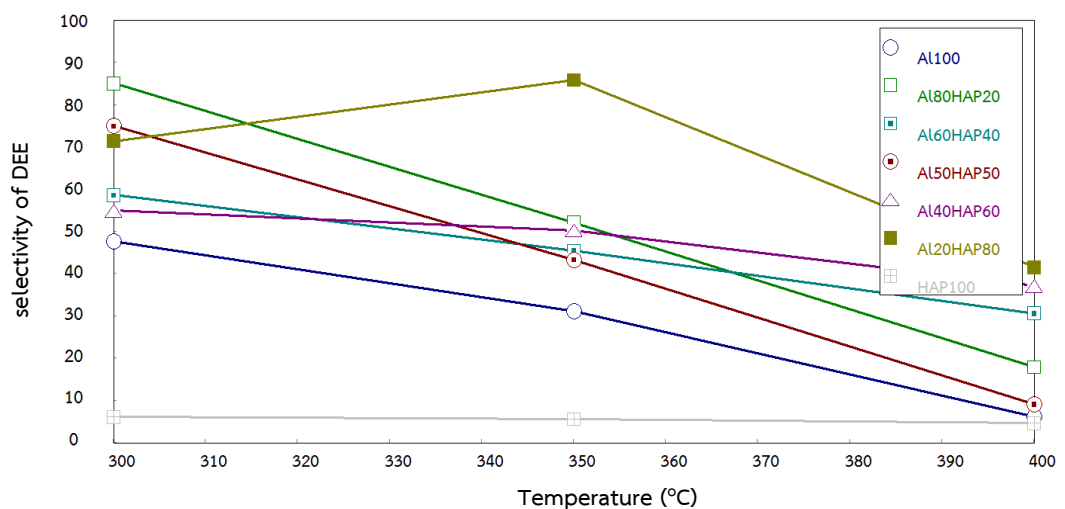
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง ไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ กับ อะลูมินา ที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชันของเอทานอลที่สภาวะ ความดันบรรยากาศ และช่วงอุณหภูมิที่ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยในขั้นตอนแรกนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม มาบรรจุภายในแท่งแก้ว ก่อนนำไปติดตั้งที่เครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นเริ่มทำการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตรวจสอบผลิตภัณฑ์ทั้งหมด โดยใช้การวิเคราะห์จากแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้



รูปที่ 5.5 แสดงถึงผลการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

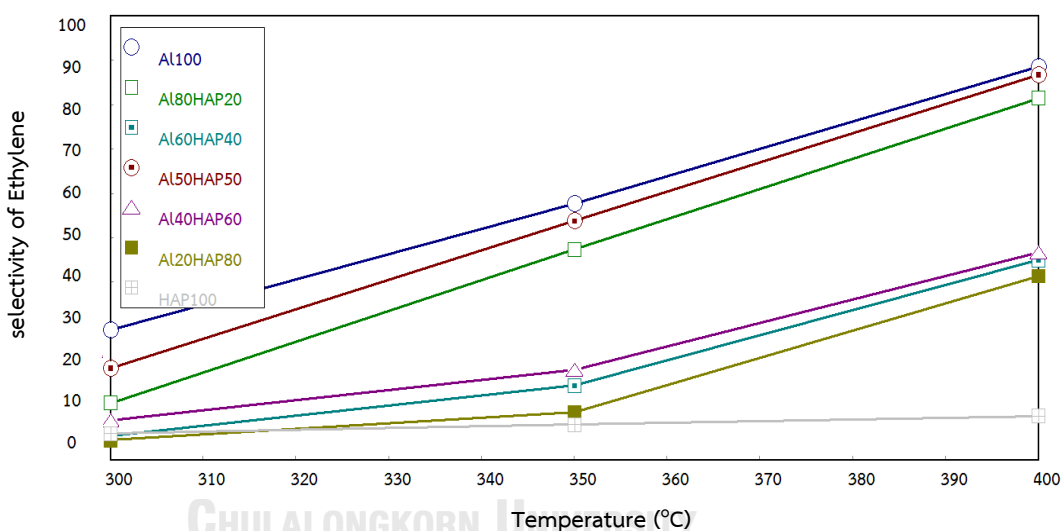
จากรูปที่ 5.5 แสดงถึงการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนระหว่าง ไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ กับ อะลูมินา ที่แตกต่างกัน โดยจากกราฟอธิบายการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของไฮดรอกซีแอลฟาไทด์นั้นมีการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 เนื่องจากไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ ช่วยลดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรงสูงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 ควรมีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงที่สุดคือร้อยละ 90.7 ที่อุณหภูมิ 400°C



รูปที่ 5.6 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

จากรูปที่ 5.6 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด สามารถอธิบายได้ว่าไดเอทิลอีเทอร์สามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400°C เนื่องจากปฏิกิริยาการผลิตของไดเอทิลอีเทอร์นั้นเป็นปฏิกิริยาประเภทคายความร้อน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ที่พื้นผิวน้อย จึงทำให้ผลถูกแสดงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP₈₀ ที่มีค่าการเลือกเกิดสูงที่สุดถึงร้อยละ 85.9 ที่อุณหภูมิ 350°C

จากรูปที่ 5.7 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด สามารถอธิบายได้ว่าเอทิลีนสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากปฏิกิริยาการผลิตของเอทิลีนนั้นเป็นปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อน และจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความกรดเป็นมาก จึงทำให้ผลถูกแสดงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Al₁₀₀ ที่มีค่าการเลือกเกิดสูงที่สุดถึงร้อยละ 88.6 ที่อุณหภูมิ 400 °C



รูปที่ 5.7 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

จากทฤษฎีที่ใช้อาศัยในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อใช้ผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยคำนึงถึงค่าความกรดบนพื้นผิวที่ต่ำ ทำให้ต้องใช้สารประกอบไฮดรอกซีแอมพาไทต์มาช่วยลดความกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ซึ่งจากการทดสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al₂O₃HAP₈₀ ที่มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์สูง ที่ร้อยละ 85.9 เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ต่ำบนพื้นผิวเท่ากับ 189.2 μ mole/g.cat ทำให้สามารถเพิ่มค่าเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูงที่สุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่จากตารางที่ 5.4 ที่แสดงถึงการที่ศึกษาร้อยละของค่ายังผลที่อุณหภูมิ 300°C ถึง 400°C นั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al₂O₃HAP₈₀ มีค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ที่ต่ำ เป็นผลมาจากค่าการเปลี่ยนแปลงของ

เอทานอลที่ต่ำ ดังนั้นการพัฒนาหรือปรับปรุงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจึงเป็นที่น่าสนใจ ยิ่งถ้าสามารถปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂₀HAP₈₀ มีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่เพิ่มขึ้นได้ จะช่วยส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์นั้นสูงขึ้นตามไปด้วย จึงเป็นส่วนที่ทำให้นำไปศึกษา ต่อในงานส่วนที่ 2 ที่มีการปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

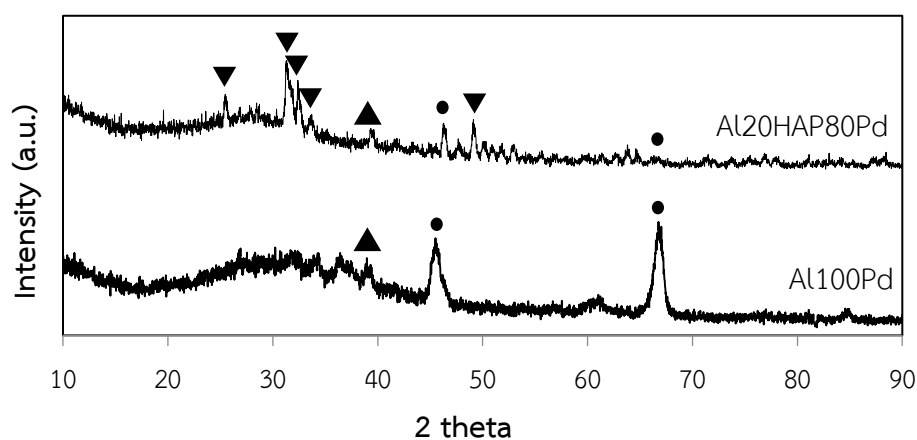
ตารางที่ 5.4 ตารางแสดงค่าร้อยละของค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละของค่ายังผล DEE		
	300 °C	350 °C	400 °C
Al ₁₀₀	16.3 (47.8)	25.7 (31.2)	5.7 (6.3)
Al ₈₀ HAP ₂₀	15.1 (85.1)	15.9 (52.2)	7.8 (18.1)
Al ₆₀ HAP ₄₀	13.9 (58.7)	15.9 (45.5)	16.2 (30.7)
Al ₅₀ HAP ₅₀	19.2 (75.1)	17.6 (43.4)	7.7 (9.2)
Al ₄₀ HAP ₆₀	12.3 (54.9)	14.6 (50.3)	19.2 (37.2)
Al ₂₀ HAP ₈₀	5.3 (71.5)	10.8 (85.9)	5.9 (41.6)
HAP ₁₀₀	0.7 (6.3)	0.6 (5.7)	0.6 (4.8)

หมายเหตุ ค่าในวงเล็บแสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์

5.3 สรุปผลการศึกษาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

5.3.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)



รูปที่ 5.8 กราฟการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (●) Al, (▼) HAP และ (▲) Pd

จากรูปที่ 5.8 แสดงผลการวิเคราะห์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด พบว่า ในส่วนของกราฟที่จุดพีค 45 และ 67 แสดงถึงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100Pd และ 26, 30, 32, 33, 45, 49 และ 67 แสดงถึงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Al20HAP80Pd ส่วนที่จุดพีคของกราฟ ณ ตำแหน่ง 39 องศาซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงสารแพลลาเดียมที่ผสมลงไปตามสัดส่วน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม (0.5 wt%) ซึ่งเป็นการผสมในเชิงกายภาพนั้น ไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.3.2 การคำนวณพื้นที่ผิวโดยวิธีดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N₂ physisorption)

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม แสดงผลในตารางที่ 5.5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al100Pd มีพื้นที่ผิวสูงกว่าเมื่อเทียบกับ Al20HAP80Pd เนื่องจากที่ได้กล่าวไปข้างต้น คือลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างของอะลูมินามีความเป็นรูพรุนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมด้วยไฮดรอกซีแอปาทิต และผลจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลลาเดียมนั้น ถือว่าไม่ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด เนื่องจากค่าก่อนปรับปรุงและหลังการปรับปรุงด้วยแพลลาเดียมนี้มีค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลลาเดียมจึงไม่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตารางที่ 5.5 ตารางแสดงค่าพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

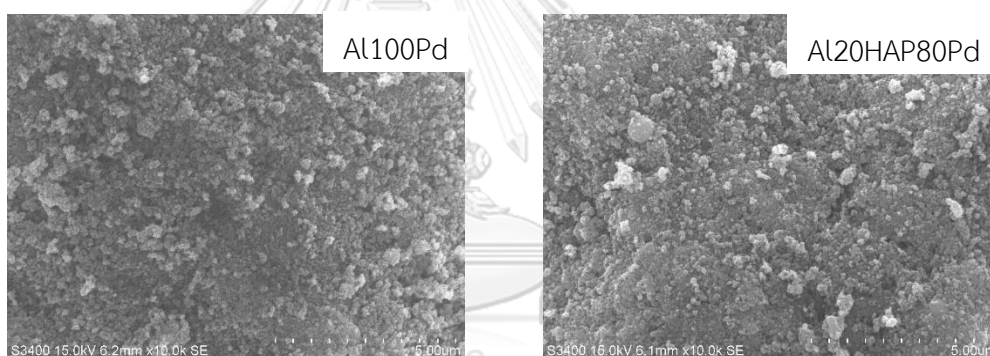
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)
Al100Pd	12.7 (13.5)
Al20HAP80Pd	3.1 (2.2)

หมายเหตุ ค่าในวงเล็บแสดงถึงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

5.3.3 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุด้วยเทคนิคจลวิเคราะห์ (EDX)

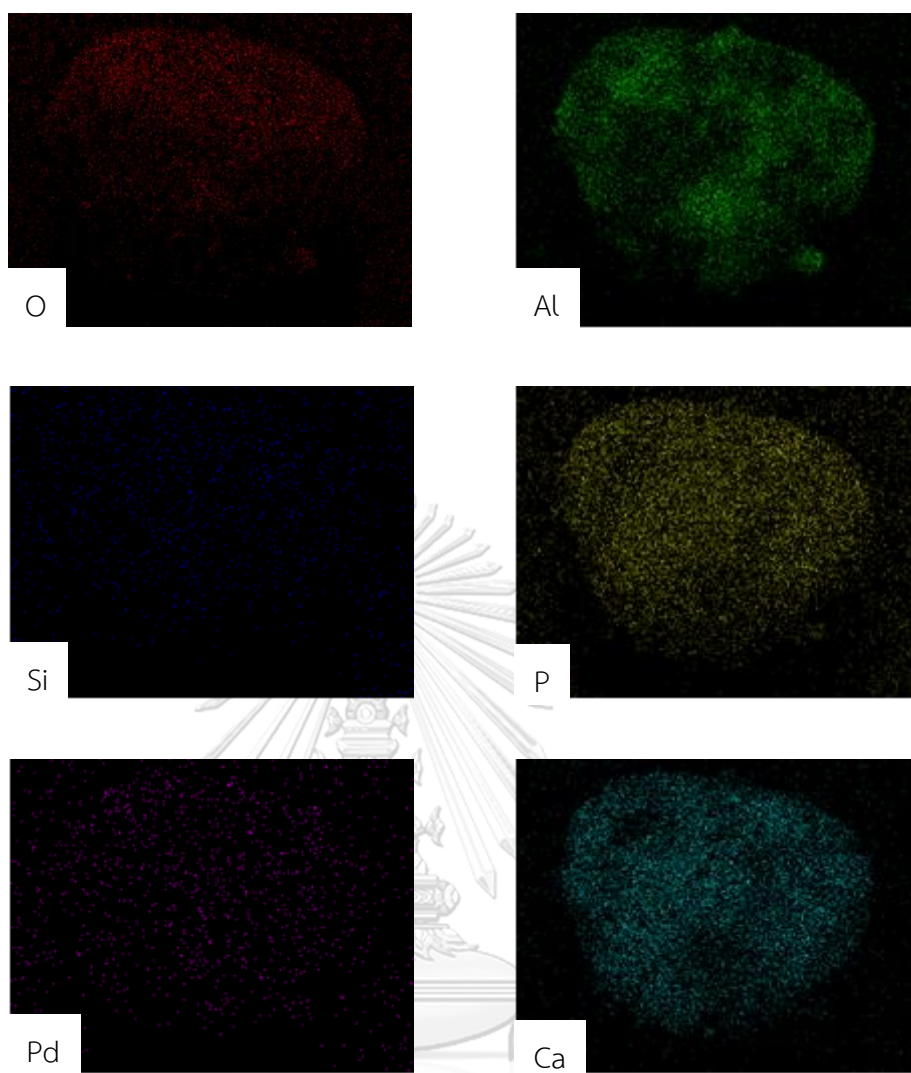
โครงสร้างและสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกแสดงในรูปที่ 5.9 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Al100Pd นั้นพื้นผิวมีอนุภาคคล้ายทรงกลม ซึ่งเฉลี่ยตัวอนุภาคทรงกลมดังกล่าวจะมีค่าประมาณ 0.4 – 0.5 ไมครอน แต่ในขณะที่ Al20HAP80Pd นั้น จากภาพสังเกตเห็นได้ว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่า

โครงสร้างและสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกแสดงในภาพที่ 5.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Al100Pd นั้นพื้นผิวมีอนุภาคคล้ายทรงกลม ซึ่งเฉลี่ยตัวอนุภาคทรงกลมดังกล่าวจะมีค่าประมาณ 0.4 – 0.5 ไมครอน แต่ในขณะที่ Al20HAP80Pd นั้น จากภาพสังเกตเห็นได้ว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่า



รูปที่ 5.9 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด โดยทำการศึกษาจากการกระจายตัวของธาตุดังต่อไปนี้คือ Al, Si, O, P, Ca และ Pd โดยจะแสดงดังรูปที่ 5.9 ซึ่งเป็นตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา Al20HAP80Pd ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ จะแสดงภาพออกมาเป็นจุดเรียงแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



รูปที่ 5.10 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃/HAP80/Pd

ตารางที่ 5.6 ตารางแสดงร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

ชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา						อัตราส่วน Pd/Al
	Ca	P	Al	Si	O	Pd	
Al100Pd	-	-	66.8	0.3	29.6	3.3	0.1
Al ₂ O ₃ /HAP80	24.3	18.4	16.7	0.1	38.5	2.0	0.1
Pd							

จากตารางที่ 5.6 แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม โดยค่าจากตารางสรุปได้ว่า การผสมเชิงกายภาพสามารถเกิดการกระจายตัวของสารได้ดี เมื่อเทียบกับร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al100Pd

5.3.4 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH₃-TPD)

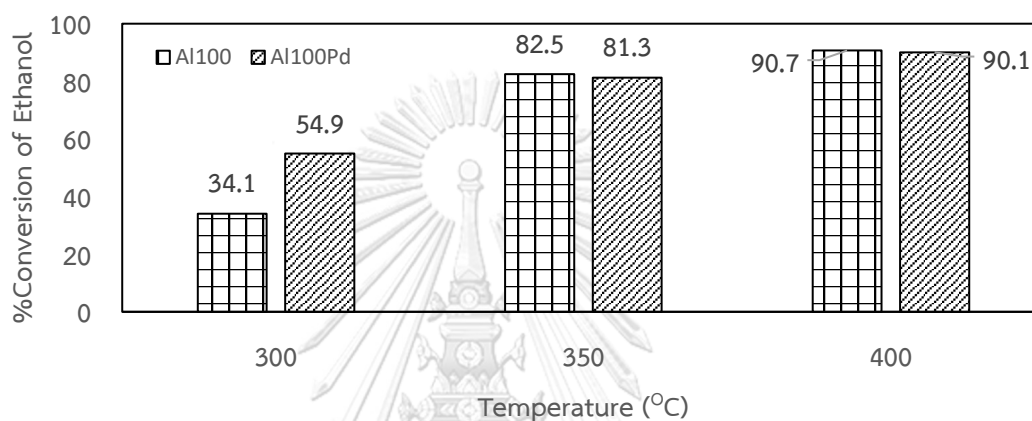
ตารางที่ 5.7 ตารางแสดงค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรดที่มีความแรงบนพื้นผิว (μ mole/g.cat)			
	Weak acid sites	Moderate acid sites	Strong acid sites	Total acid sites
Al100	219.6	556.7	871.3	1647.6
Al100Pd	280.5	644.1	1087.4	2011.9
Al20HAP80	189.2	129.9	156.8	475.9
Al20HAP80Pd	312.7	151.4	405.5	869.6

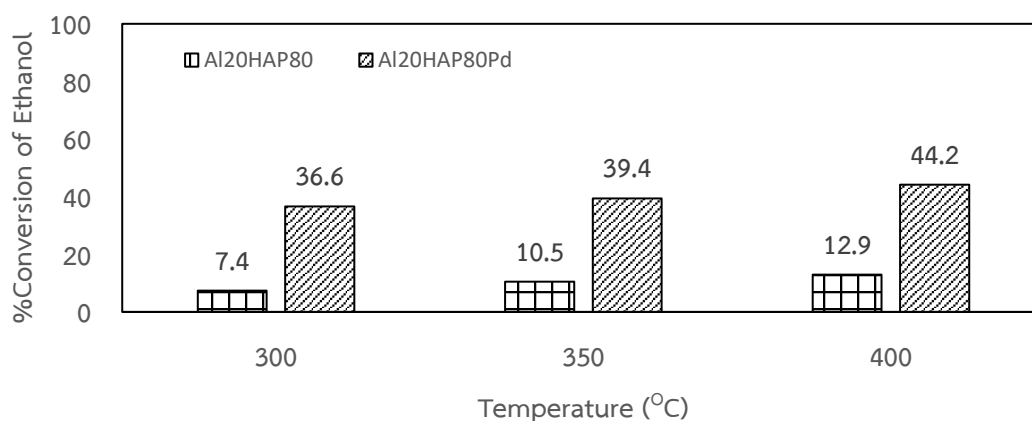
เป็นการวัดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม ซึ่งจากทฤษฎีกล่าวว่า แพลลาเดียมสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยตารางที่ 5.7 ได้อธิบายถึงผลการทดลองวัดค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลลาเดียมนั้นมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง สูงขึ้นทั้งหมด ไม่ว่าจะเป็นในส่วนของค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ที่สูง ปานกลาง และต่ำ จึงสามารถสรุปได้ว่าแพลลาเดียมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง รวมสูงขึ้น จึงมีส่วนช่วยในการเพิ่มค่ายังผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Al20HAP80Pd ให้สูงขึ้นอีกด้วย

5.4 การสรุปผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอพาไทด์กับอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียมที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชัน

จากการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอพาไทด์กับอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียมที่ผ่านกระบวนการการดีไฮเดรชันของเอทานอลที่สภาวะความดันบรรยากาศ และช่วงอุณหภูมิที่ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้



รูปที่ 5.11 แสดงถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 และ Al100Pd



รูปที่ 5.12 แสดงถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al20HAP80 และ Al20HAP80Pd

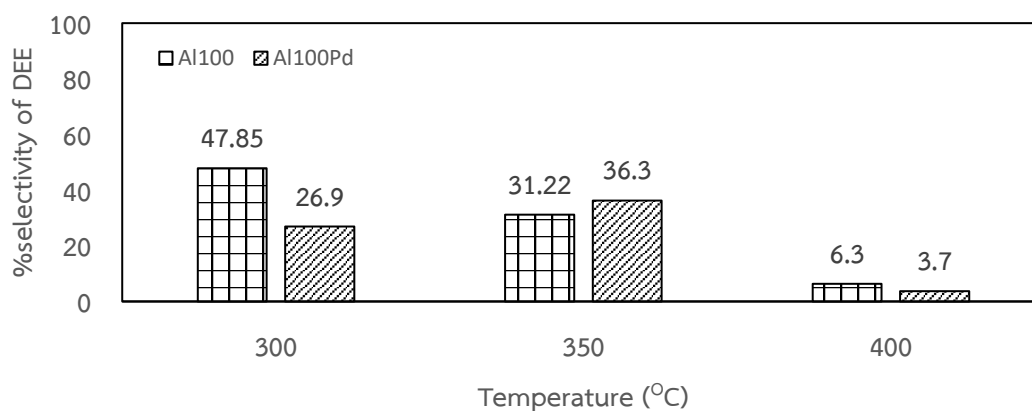
จากรูปที่ 5.11-12 แสดงถึงการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม โดยจากกราฟอธิบายการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีแนวโน้มที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลนั้นสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องตารางที่ 5.8 เนื่องจากแพลลาเดียมมีลักษณะเป็นสารประเภทโปรโมเตอร์ ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ทำให้จากผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP80Pd มีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่สูงขึ้น

ตารางที่ 5.8 ตารางแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

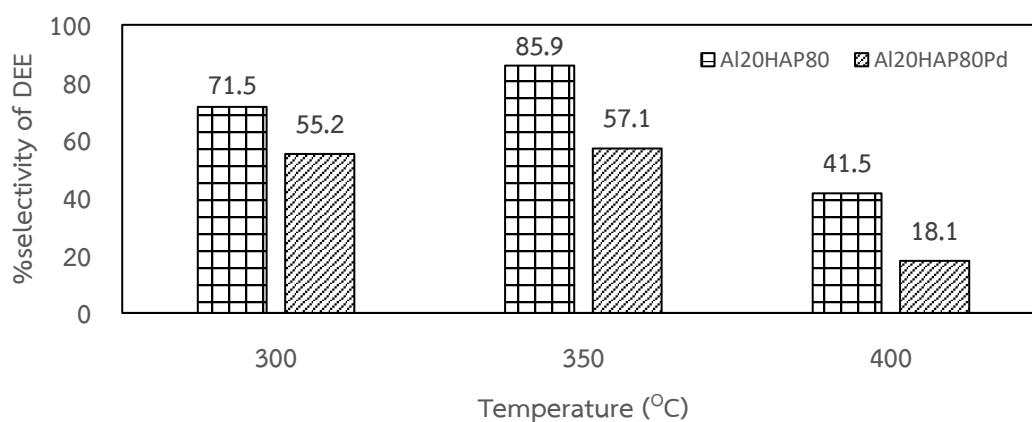
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล		
	300 °C	350 °C	400 °C
Al100Pd	54.9 (34.1)	81.3 (82.5)	90.1 (90.7)
Al ₂ O ₃ HAP80Pd	36.6 (7.4)	39.4 (10.5)	44.2 (12.9)

หมายเหตุ ค่าในวงเล็บแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

จากรูปที่ 5.13-14 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม ซึ่งแพลลาเดียมเป็นสารประเภทโปรโมเตอร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP80Pd มีค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 350°C มีค่าเท่ากับร้อยละ 57.1

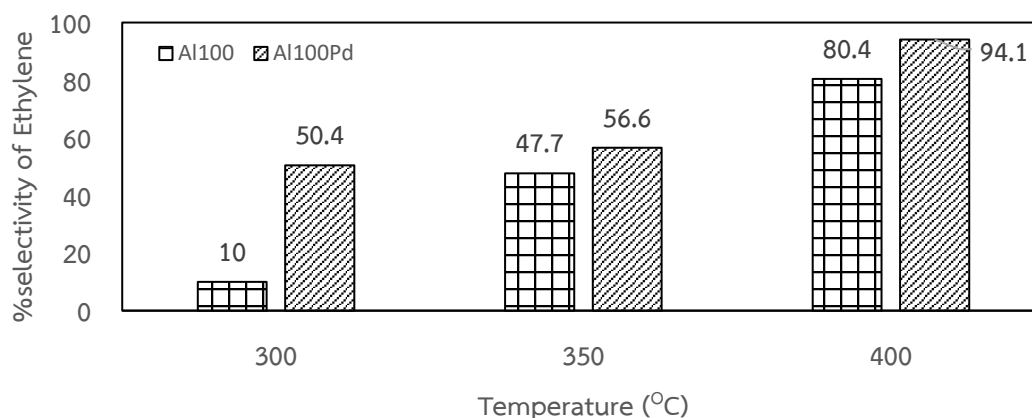


รูปที่ 5.13 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 และ Al100Pd

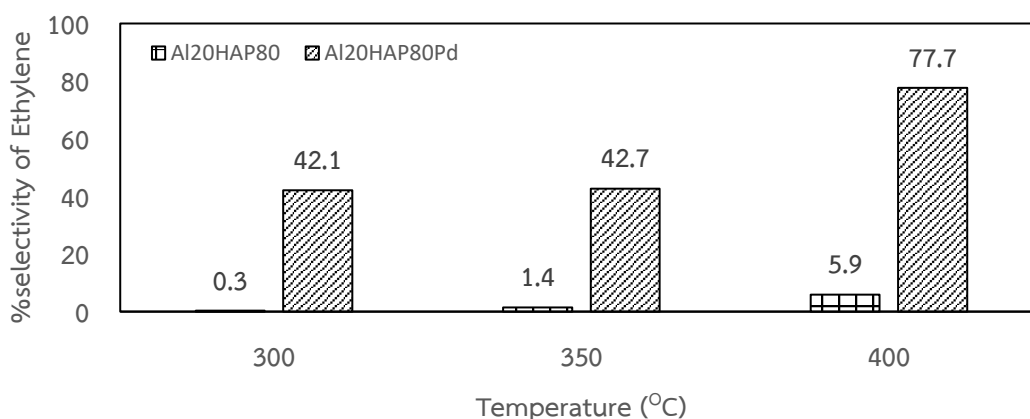


รูปที่ 5.14 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP80 และ Al₂O₃HAP80Pd

จากรูปที่ 5.15-16 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม ซึ่งคล้ายกับรูปที่ 5.13-14 ที่แพลลาเดียมเป็นสารประกอบโปรโมเตอร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Al100Pd ที่มีค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงที่สุดร้อยละ 94.1 ที่อุณหภูมิ 400°C



รูปที่ 5.15 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100 และ Al100Pd



รูปที่ 5.16 แสดงถึงค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP80 และ Al₂O₃HAP80Pd

ตารางที่ 5.9 ตารางแสดงค่าร้อยละของค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละของค่ายังผล DEE		
	300 °C	350 °C	400 °C
Al100Pd	14.8 (16.3)	29.6 (25.7)	3.4 (5.7)
Al ₂ O ₃ HAP80Pd	20.2 (5.3)	22.5 (10.8)	8.0 (5.9)

หมายเหตุ ค่าในวงเล็บแสดงค่าร้อยละของค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม

CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากทฤษฎีที่ใช้อาศัยในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อใช้ผลิตไดเอทิลอีเทอร์ โดยจากงานในส่วนแรกคำนึงถึงค่าความกรดบนพื้นผิวที่ต่ำ จึงมีการใช้สารประกอบไฮดรอกซีแอมพาไรต์มาช่วยลดความกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา และงานในส่วนที่สองคำนึงถึงการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยแพลลาเดียม ซึ่งจากตารางที่ 5.9 แสดงถึงค่าการทดสอบของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ถูกปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al₂O₃HAP80Pd ที่อุณหภูมิ 300 °C ถึง 350 °C ร้อยละของค่ายังผลในการผลิตไดเอทิลอีเทอร์นั้นมีค่าสูงขึ้น ซึ่งสืบเนื่องมาจากค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์สูงขึ้นในทุกช่วงของอุณหภูมิ จึงขอสรุปว่า การปรับปรุงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP80 ด้วยแพลลาเดียมมีส่วนช่วยในการเพิ่มผลผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากเอทานอล

ตารางที่ 5.10 ตารางแสดงข้อมูลเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	ร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์	ร้อยละของค่ายังผลของการเกิดไดเอทิลอีเทอร์
Al ₂ O ₃ HAP80Pd (งานวิจัยนี้)	350	44.2	57.1	22.5
Ru-HBZ [12]	250	73	86.7	46.7
Pd5P/Al ₂ O ₃ [35]	350	68.1	14.2	57.7
40HAP60AS-P [8]	350	84.2	56.4	32.1

จากข้อมูลในตารางที่ 5.10 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้น่าสนใจ และสามารถนำไปพัฒนาต่อได้ โดยค่ายังผลของการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ถึงจะมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น ซึ่งเป็นผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดทางการค้าเป็นหลัก ดังนั้นควรนำแนวทางในงานวิจัยนี้ ไปปรับปรุงต่อโดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแทนการใช้เกรดทางการค้า เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาใหม่เหมาะสมกับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ให้ดีที่สุด

5.5 สรุปผลการวิจัย

1. จากงานวิจัยในส่วนแรก เป็นการศึกษาปัจจัยที่ช่วยส่งผลในการเพิ่มค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งจากทฤษฎีกล่าวไว้ว่า การเกิดของไดเอทิลอีเทอร์นั้น นิยมเกิดที่สภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรงต่ำ โดยในงานวิจัยส่วนแรก ได้นำไฮดรอกซีแอพาไทต์มาเติมในสัดส่วนที่ต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา โดยอาศัยค่าการเลือกเกิด และค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งผลการทดลองอธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Al₂O₃HAP80 มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุด โดยค่าเท่ากับร้อยละ 85.92 ที่อุณหภูมิ 350 °C เนื่องจากมีค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ต่ำที่สูง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 189.2 $\mu\text{mole/g.cat}$

2. จากงานวิจัยในส่วนที่สอง เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด โดยพิจารณาจากค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุด และนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาปรับปรุงด้วยแพลลาเดียม แต่เนื่องด้วยค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ ทำให้งานวิจัยในส่วนที่สองเน้นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยใช้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดสูงที่สุด คือ Al₂O₃HAP80 ที่มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุด โดยค่าเท่ากับร้อยละ 85.92 แต่มีร้อยละของค่ายังผลเท่ากับ 10.8 ที่อุณหภูมิ 350 °C แต่หลังการปรับปรุง

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลลาเดียมแล้ว ทำให้ค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์สูงขึ้นเท่ากับ 22.5 ที่อุณหภูมิ 350 °C

5.6 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการประยุกต์นำเอทานอลชนิดเจือจางมาใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ เนื่องจากสามารถช่วยลดต้นทุนจากการใช้เอทานอลบริสุทธิ์ได้

2. การนำสารประกอบไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ที่ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาชนิดอื่น อาทิเช่น ซีโอไลต์ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพและค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ โดยคาดหวังว่าจะมีแนวโน้มสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแอลกอฮอล์กับอะลูมินาเกรดทางการค้า

3. ควรมีการตรวจสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



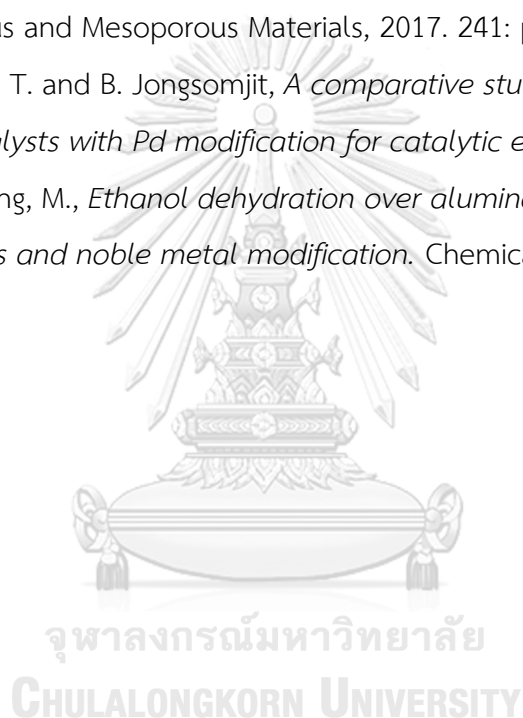
รายการอ้างอิง

1. Krutpijit, C. and B. Jongsomjit, *Catalytic Ethanol Dehydration over Different Acid-activated Montmorillonite Clays*. Journal of oleo science, 2016. 65(4): p. 347-355.
2. Zotov, R.A., et al., *Characterization of the active sites on the surface of Al₂O₃ ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes*. Journal of Catalysis, 2011. 278: p. 71-77.
3. Fan, D., D.J. Dai, and H.S. Wu, *Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations* Material 2013, 2012. 6(ISSN 1996-1073): p. 101-115.
4. Phung, T.K. and G. Busca, *Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths*. Chemical Engineering Journal, 2015. 272: p. 92-101.
5. Janlamool, J., *Dehydration and oxidative dehydrogenation of ethanol over alumina catalyst modified with silver lithium*, in *Chemical Engineering*. 2014, Chulalongkorn.
6. Rahmanian, A. and H. Ghaziaskar, *Continuous dehydration of ethanol to diethyl ether over aluminum phosphate-hydroxyapatite catalyst under sub and supercritical condition*. The Journal of Supercritical Fluids, 2013. 78: p. 34-41.
7. Xin, H., et al., *Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites*. Journal of Catalysis, 2014. 312: p. 204-215.
8. Mongkolserm, A., *Production of diethyl ether by catalyst dehydration of ethanol over hydroxyapatite/alumina-silica catalysts*, in *Chemical engineering*. Chulalongkorn University.
9. Chatchawanrat, S., *Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over activated carbon catalysts*, in *Chemical engineering*. Chulalongkorn University.

10. Alamolhoda, S., et al., *Reaction kinetics determination and neural networks modeling of methanol dehydration over nano γ -Al₂O₃ catalyst*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012. 18(6): p. 2059-2068.
11. Keshavarz, A.R., M. Rezaei, and F. Yaripour, *Preparation of nanocrystalline γ -Al₂O₃ catalyst using different procedures for methanol dehydration to dimethyl ether*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011. 20(3): p. 334-338.
12. Kamsuwan, T., P. Praserttham, and B. Jongsomjit, *Diethyl Ether Production during Catalytic Dehydration of Ethanol over Ru-and Pt-modified H-beta Zeolite Catalysts*. Journal of Oleo Science, 2017. 66(2): p. 199-207.
13. Bailey, B., *Diethyl Ether (DEE) as a Renewable Diesel Fuel*. Southwest Research Institute.
14. Inmanee, T., *Ethanol dehydration reaction over mixed phase alumina catalysts*, in *Chemical engineering*. 2013, Chulalongkorn University.
15. Rakpan, R., *Dehydration of ethanol over Mn modified alumina catalyst*, in *Chemical engineering*. 2015, Chulalongkorn University.
16. Wetwatan, U., *Production of ethylene from ethanol on modified ZSM-5 zeolites*, in *Chemical engineering*. 2013, Chulalongkorn University.
17. Kamsuwan, T. and B. Jongsomjit, *A Comparative Study of Different Al-based Solid Acid Catalysts for Catalytic Dehydration of Ethanol*. Engineering Journal, 2016. 20(3).
18. Dusitsathitkaiwan, P. and B. Jongsomjit, *Ethanol Dehydration over La-modified Alumina-silica Catalysts*. National Research Conference, 2014: p. 313-319.
19. Chen, G., et al., *Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors*. 2007.
20. Lee, J., J. Szanyi, and J.H. Kwak, *Ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of partial pressure and temperature*. 2017. 434: p. 39-48.
21. Christiansen, M.A., G. Mpourmpakis, and D.G. Vlachos, *DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on γ -Al₂O₃ (111)*. Journal of Catalysis, 2015. 323: p. 121-131.

22. DeWilde, J.F., et al., *Kinetics and mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: the critical role of dimer inhibition*. ACS Catalysis, 2013. 3(4): p. 798-807.
23. Jenness, G.R., et al., *Site-dependent Lewis acidity of γ -Al₂O₃ and its impact on ethanol dehydration and etherification*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. 118(24): p. 12899-12907.
24. Janlamool, J. and B. Jongsomjit, *Oxidative dehydrogenation of ethanol over AgLi-Al₂O₃ catalysts containing different phases of alumina*. Catalysis Communications, 2015. 70: p. 49-52.
25. Wannaborworn, M., P. Praserttham, and B. Jongsomjit, *A comparative study of solvothermal and sol-gel-derived nanocrystalline alumina catalysts for ethanol dehydration*. Journal of Nanomaterials, 2015. 16(1): p. 429.
26. Chanchuey, T., C. Autthanit, and B. Jongsomjit, *Effect of Mo-doped mesoporous Al-SSP catalysts for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene*. Journal of Chemistry, 2016. 2016.
27. Inmanee, T., P. Pinthong, and B. Jongsomjit, *Effect of Calcination Temperatures and Mo Modification on Nanocrystalline (γ -X)-Al₂O₃ Catalysts for Catalytic Ethanol Dehydration*. Journal of Nanomaterials, 2017. 2017.
28. Hosseini, S.Y. and M.R.K. Nikou, *Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ -Al₂O₃ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. 20(6): p. 4421-4428.
29. Yaripour, F., et al., *The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ -alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design*. Fuel, 2015. 139: p. 40-50.
30. Chiang, C.L. and K.S. Lin, *Preparation and characterization of CuOeAl₂O₃ catalyst for dimethyl ether production via methanol dehydration*. international journal of hydrogen energy xxx 2017: p. 1-13.

31. Masiran, N., et al., *Improvement on Coke Formation of CaO-Ni/Al₂O₃ Catalysts in Ethylene Production via Dehydration of Ethanol*. *Procedia Engineering*, 2016. 148: p. 1289-1294.
32. Phung, T.K., et al., *Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects*. *Applied Catalysis A: General*, 2015. 493: p. 77-89.
33. Feng, R., et al., *A high surface area mesoporous γ -Al₂O₃ with tailoring texture by glucose template for ethanol dehydration to ethylene*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017. 241: p. 89-97.
34. Kamsuwan, T. and B. Jongsomjit, *A comparative study of different Si- and Al-based catalysts with Pd modification for catalytic ethanol dehydration*.
35. Limlamthong, M., *Ethanol dehydration over alumina catalysts with phosphorus and noble metal modification*. *Chemical engineering*, 2016. 16(1): p. 167.



ภาคผนวก ก.

การคำนวณค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวที่อาศัยหลักการ NH_3 -TPD จะคำนวณได้จากกราฟระหว่างอุณหภูมิและ TCD ดังสมการต่อไปนี้

ค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่มีความแรง = (โมลของ NH_3 ที่ปลดปล่อย)/(น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา)

โดยการคำนวณโมลของ NH_3 ที่ปลดปล่อย สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

โมลของ NH_3 ที่ปลดปล่อย (mole) = $0.0003 \times A$

โดยที่ A คือ พื้นที่ใต้กราฟระหว่างอุณหภูมิและ TCD จากการวิเคราะห์ NH_3 -TPD

ภาคผนวก ข.

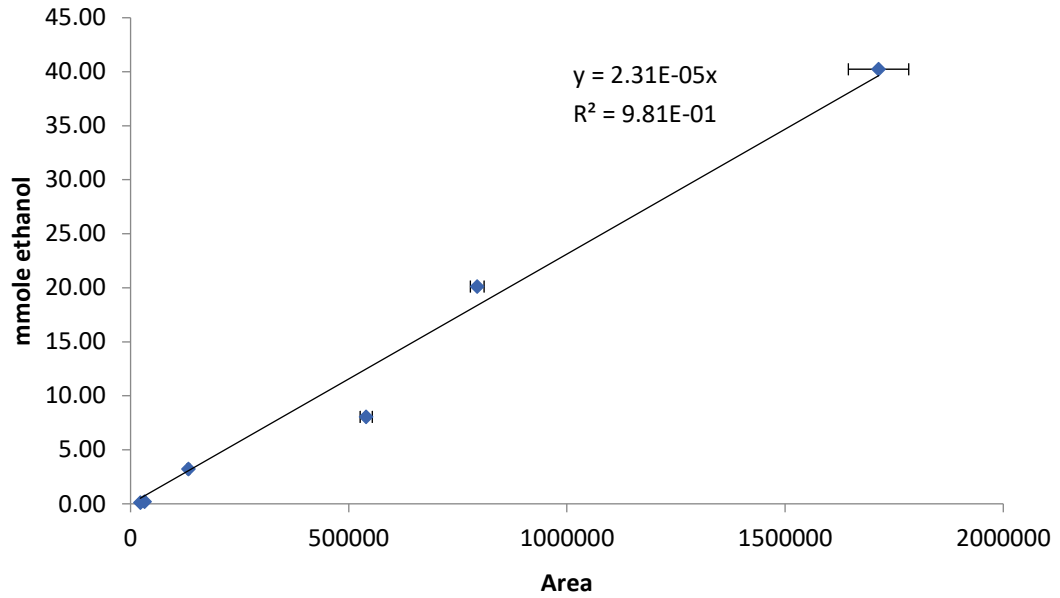
กราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการคำนวณปริมาณโมลของเอทานอล, เอทิลีน, ไดเอทิลอีเทอร์ และอะซีทัลดีไฮด์ แสดงในรูปที่ ข.1-ข.4 ซึ่งกราฟมาตรฐานถูกวิเคราะห์ขึ้นโดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu model 14A, ชนิดของคอลัมน์เป็น capillary column DB-5. โดยค่าควบคุมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีสรุปดังตารางที่ ข.1 ดังนี้

ตาราง ข.1 แสดงค่าควบคุมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี GC-14A.

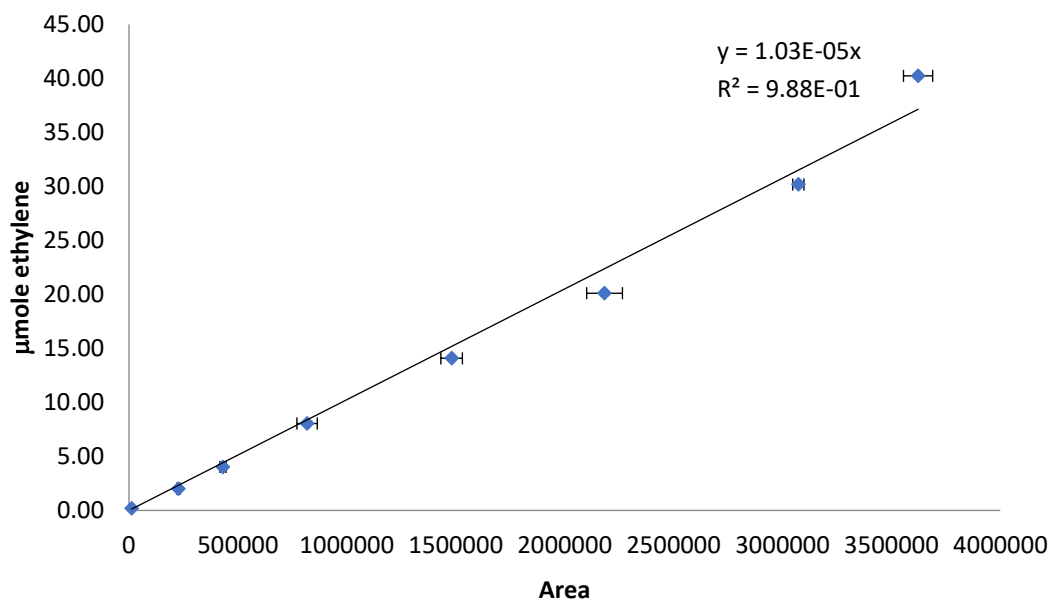
รายการ	ค่าควบคุม
WIDTH	5
SLOPE	100
DRIFT	0
MIN.AREA	300
T.DBL	1000
STOP TIME	8 min
ATTEN	2
SPEED	3
METHOD	Normalization
SPL.WT	100
IS.WT	1

Ethanol

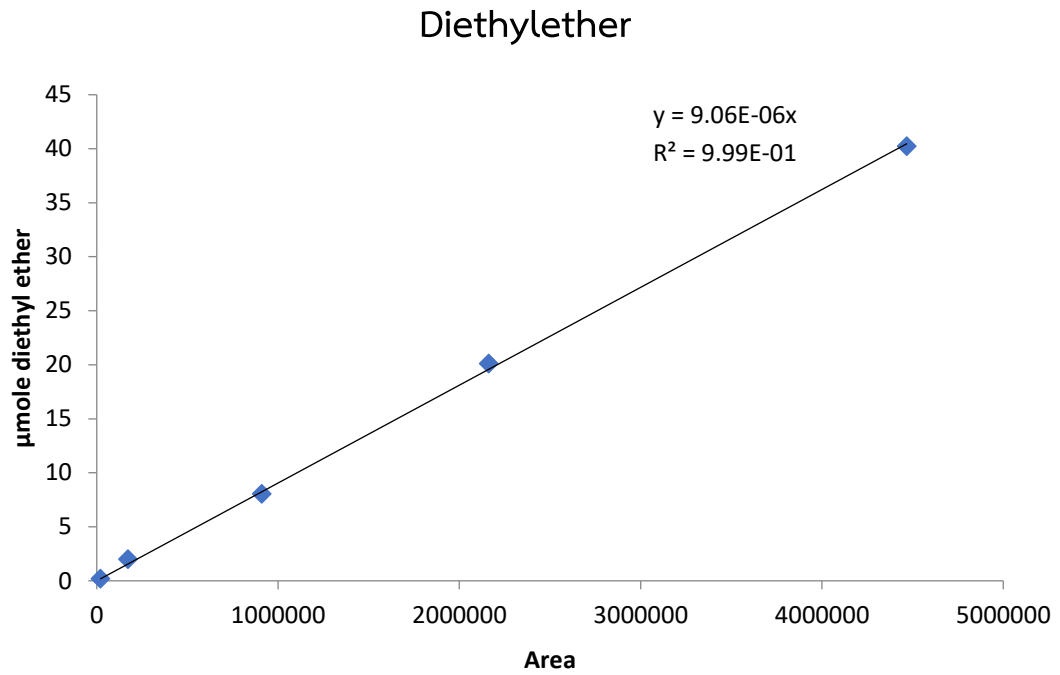


รูปที่ ข.1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล

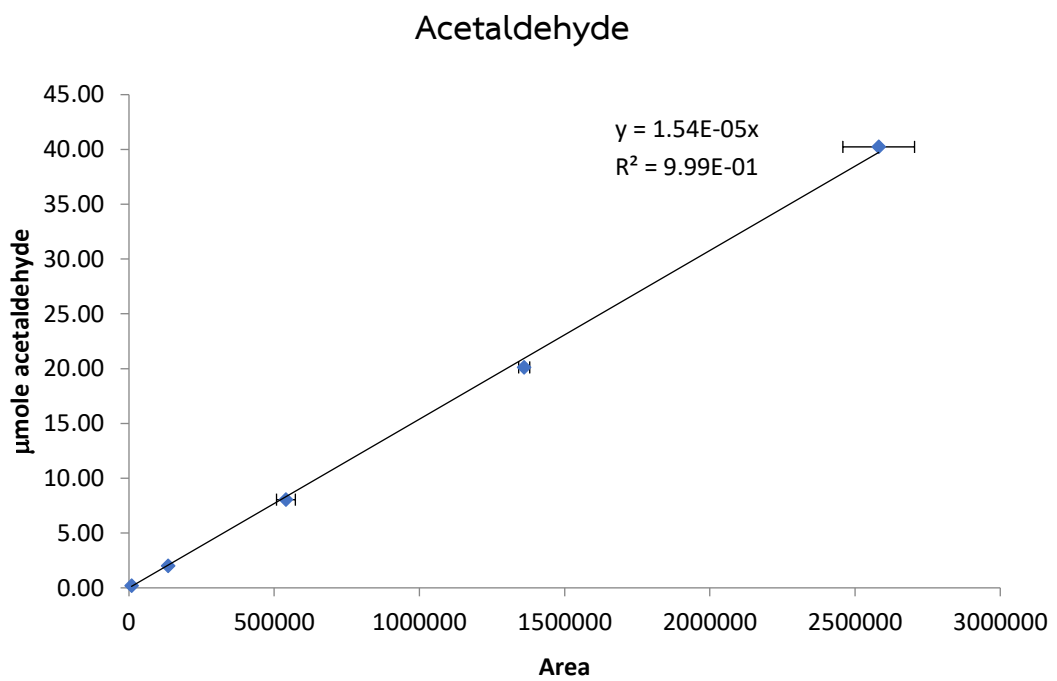
Ethylene



รูปที่ ข.2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน



รูปที่ ข.3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์



รูปที่ ข.4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะซีทัลดีไฮด์

ภาคผนวก ค.

ค่าการเปลี่ยนแปลง, ค่าการเลือกเกิด และค่ายังผล

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้จากค่าดังต่อไปนี้

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล หาได้จาก

$$\frac{(\text{โมลของเอทานอลตั้งต้น} - \text{โมลของเอทานอลที่ได้}) \times 100}{\text{โมลของเอทานอลตั้งต้น}}$$

ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน หาได้จาก

$$\frac{(\text{โมลของเอทิลีนที่ได้}) \times 100}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}}$$

ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ หาได้จาก

$$\frac{(\text{โมลของไดเอทิลอีเทอร์ที่ได้}) \times 100}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}}$$

ค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ หาได้จากมหาวิทยาลัย

$$\frac{(\text{โมลของอะซีทัลดีไฮด์ที่ได้}) \times 100}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}}$$

โดย โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด = โมลของเอทิลีน, ไดเอทิลอีเทอร์และอะซีทัลดีไฮด์รวมกัน

ค่ายังผลของเอทิลีน หาได้จาก

$$(\text{ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน} \times \text{การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล})/100$$

ค่ายังผลของไดเอทิลอีเทอร์ หาได้จาก

$$(\text{ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์} \times \text{การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล})/100$$

ค่างผลของอะซีทัลดีไฮด์ หาได้จาก

$$(\text{ค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์} \times \text{การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล})/100$$

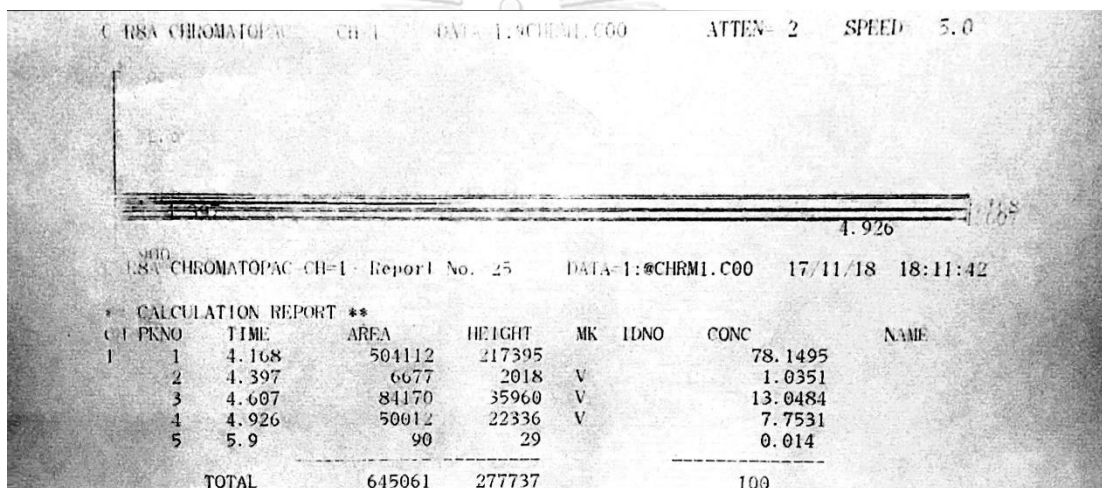
สมการหาโมลจากกราฟมาตรฐาน

$$\text{โมลของเอทานอล} = (2.31 \times 10^{-5}) \times \text{พื้นที่}$$

$$\text{โมลของเอทิลีน} = (1.03 \times 10^{-5}) \times \text{พื้นที่}$$

$$\text{โมลของไดเอทิลอีเทอร์} = (9.06 \times 10^{-6}) \times \text{พื้นที่}$$

$$\text{โมลของอะซีทัลดีไฮด์} = (1.54 \times 10^{-5}) \times \text{พื้นที่}$$



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ ค.1 แสดงผลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

จากรูปที่ ค.1 พื้นที่กราฟที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีวิเคราะห์ได้ มีค่าตามเวลาดังนี้ 4.168, 4.397, 4.607 และ 4.926 โดยแต่ละช่วงเวลาจะแสดงพื้นที่ใต้กราฟของ เอทิลีน, อะซีทัลดีไฮด์, เอทานอล และไดเอทิลอีเทอร์ ตามลำดับ

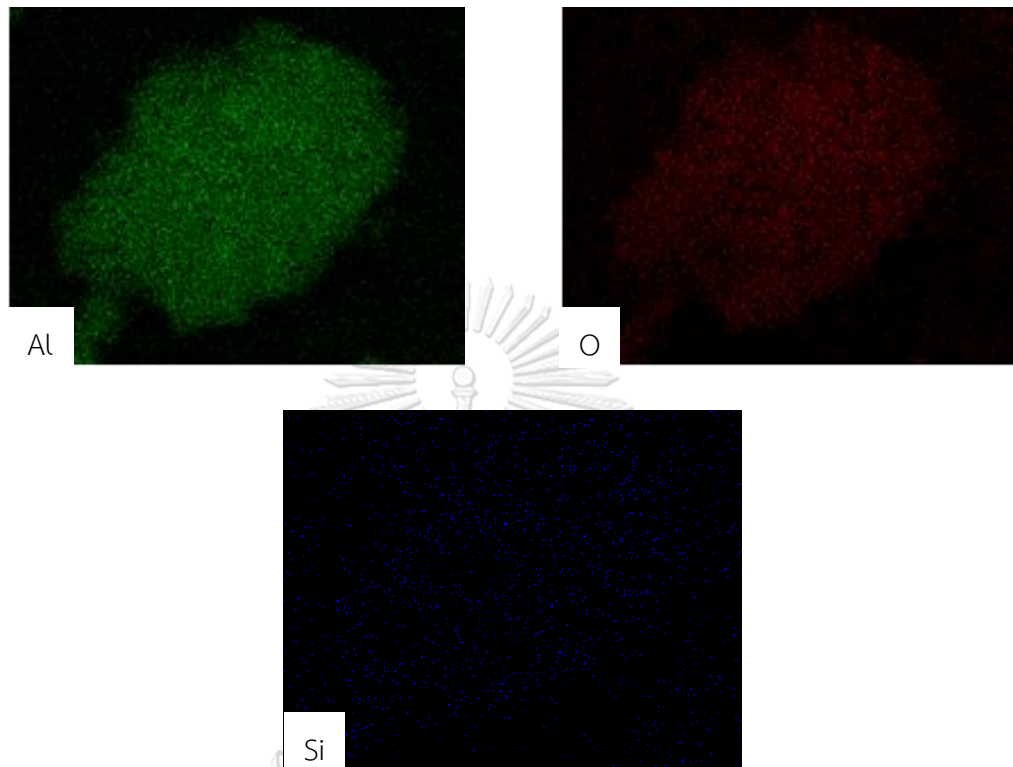
$$\text{ดังนั้น โมลของไดเอทิลอีเทอร์} = (9.06 \times 10^{-6}) \times \text{พื้นที่}$$

$$= (9.06 \times 10^{-6}) \times 50012$$

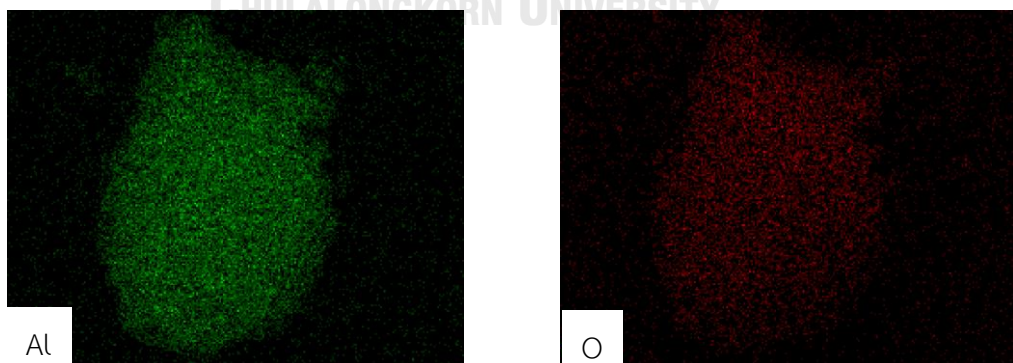
$$= 0.45 \text{ โมล}$$

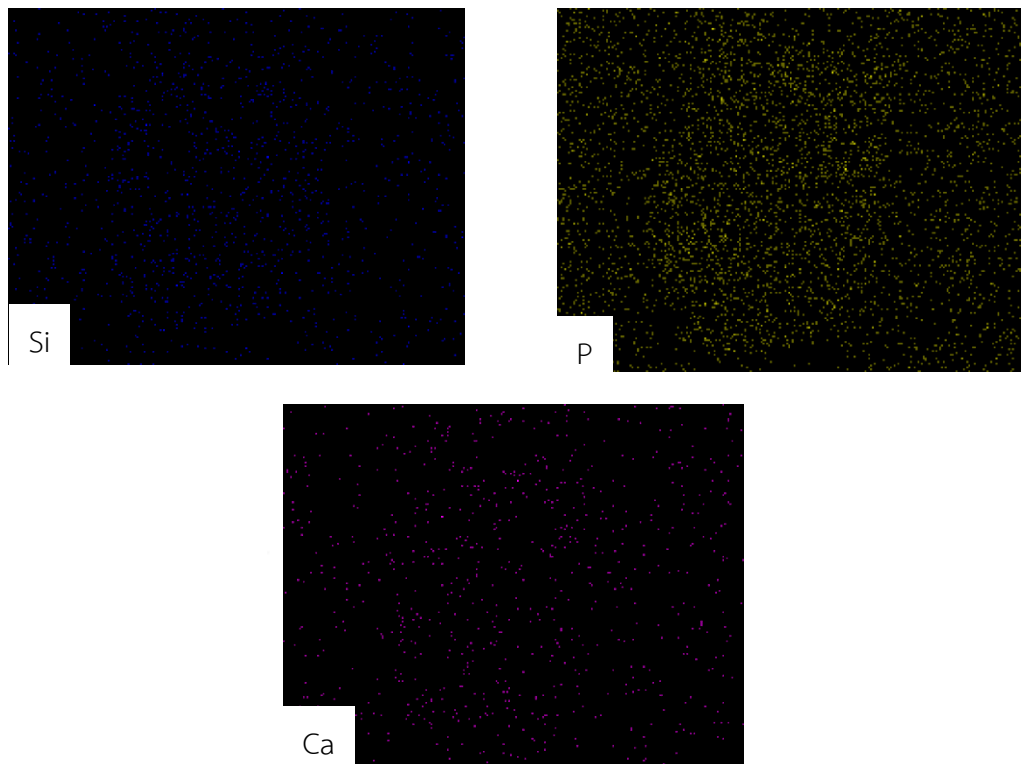
ภาคผนวก ง.

ผลการทดลอง

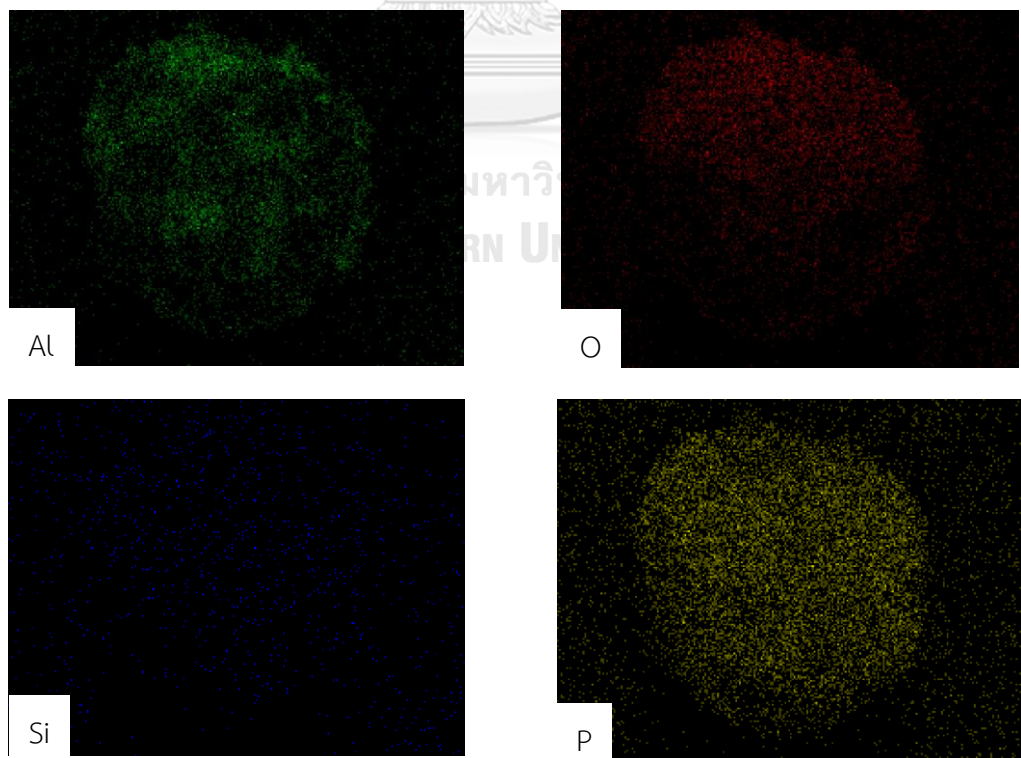


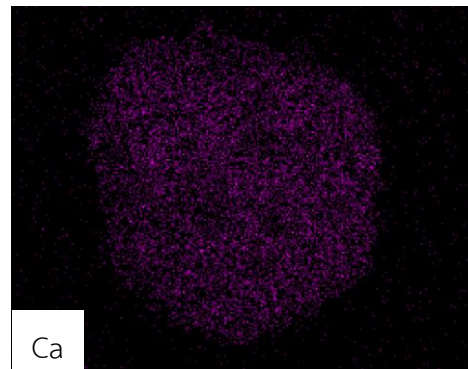
รูปที่ ง.1 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al100



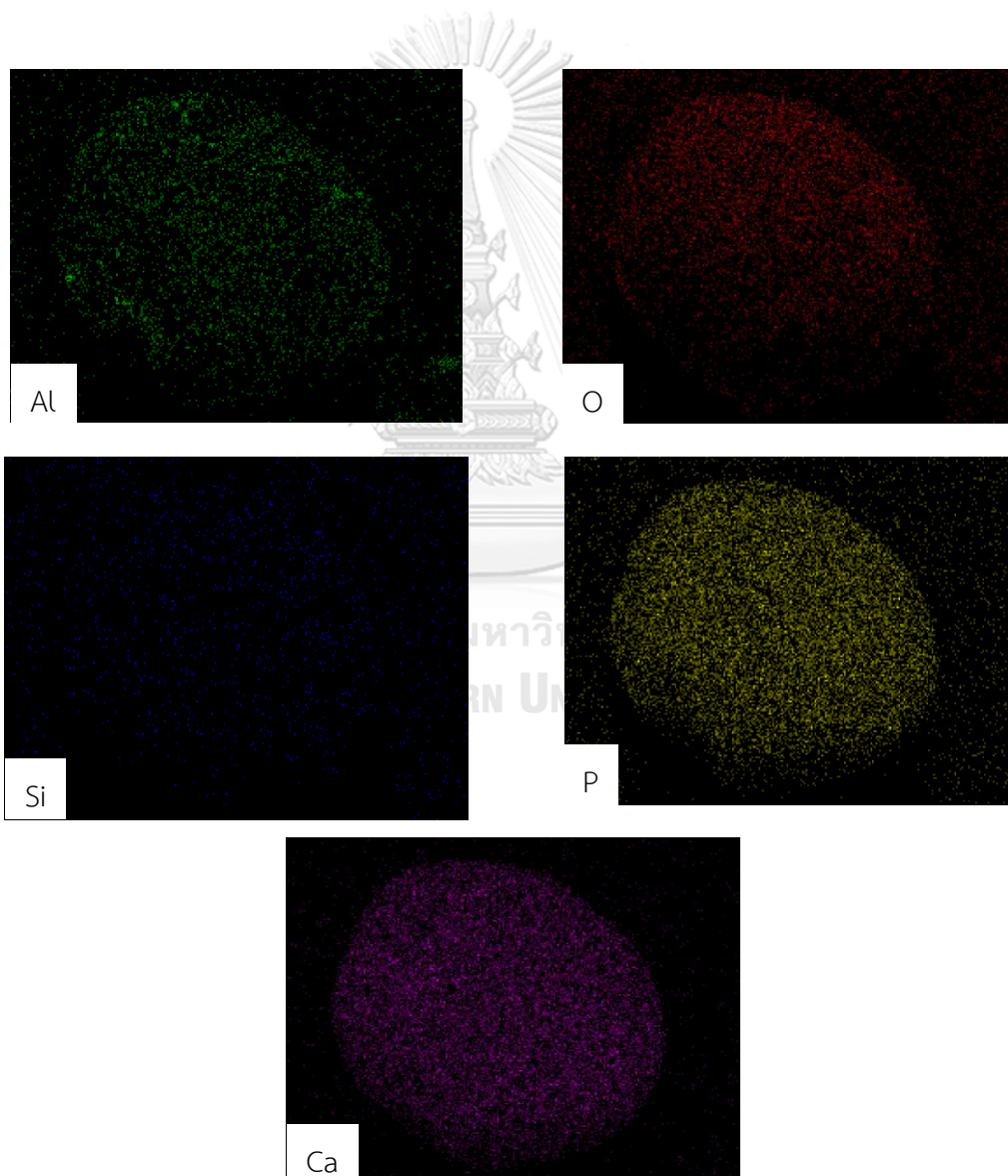


รูปที่ ง.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Al80HAP20

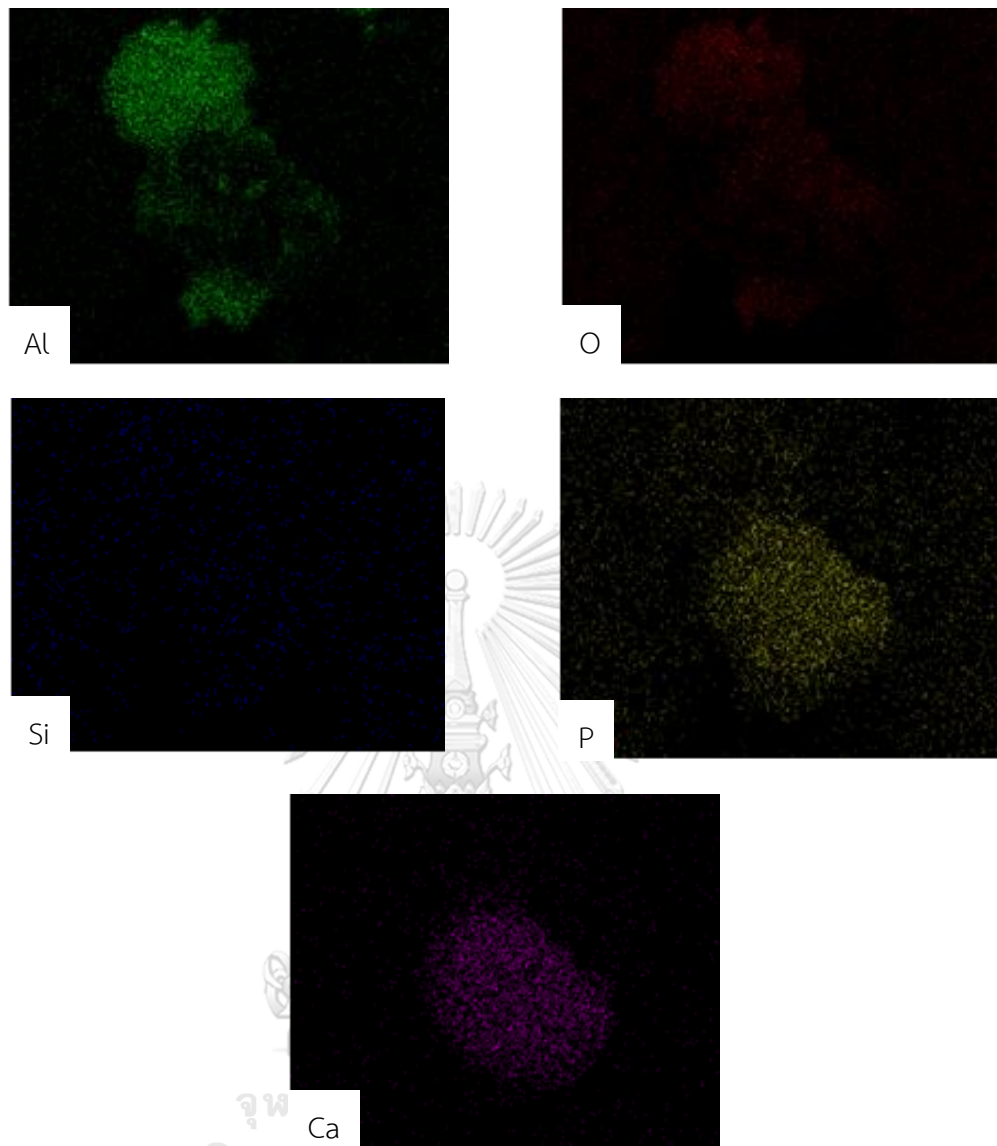




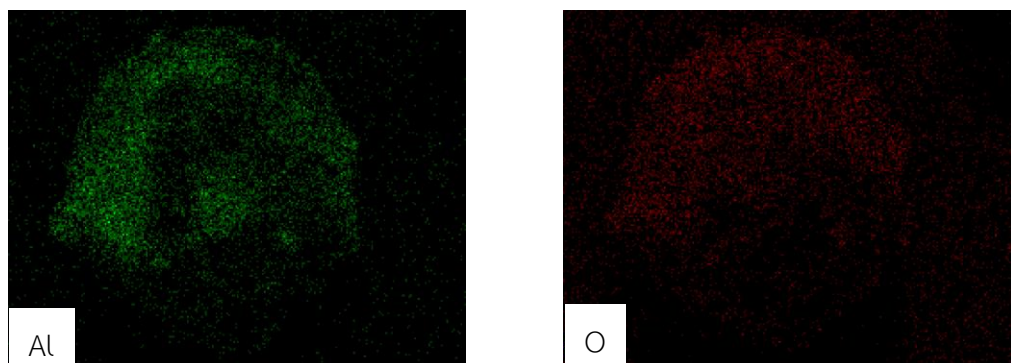
รูปที่ ง.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา AL60HAP40

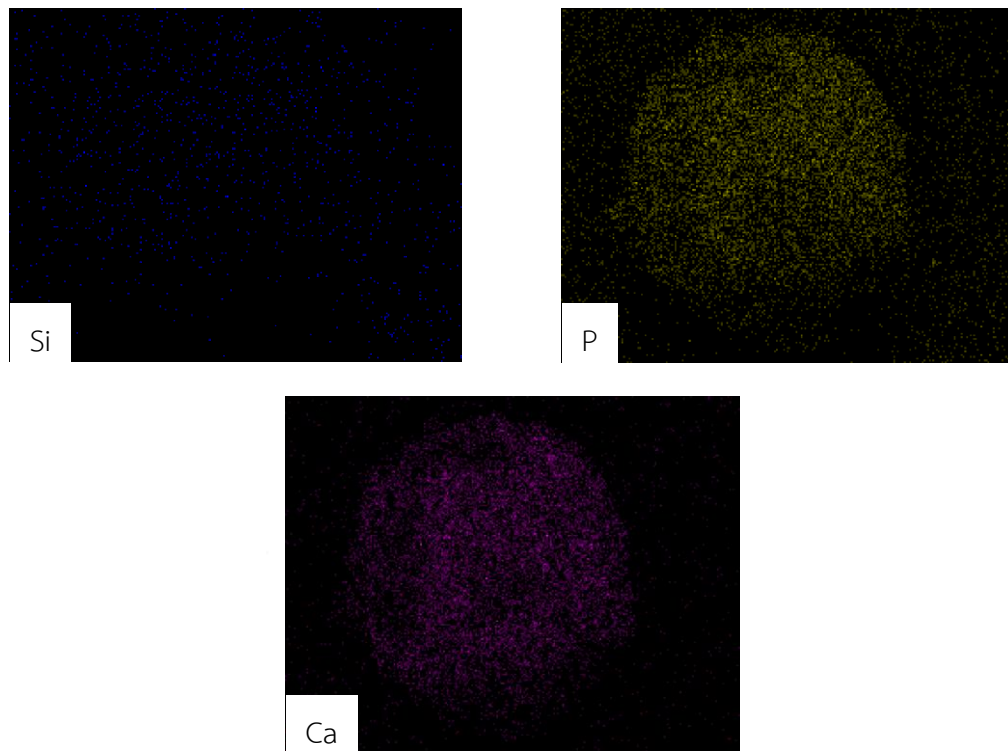


รูปที่ ง.4 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา AL50HAP50

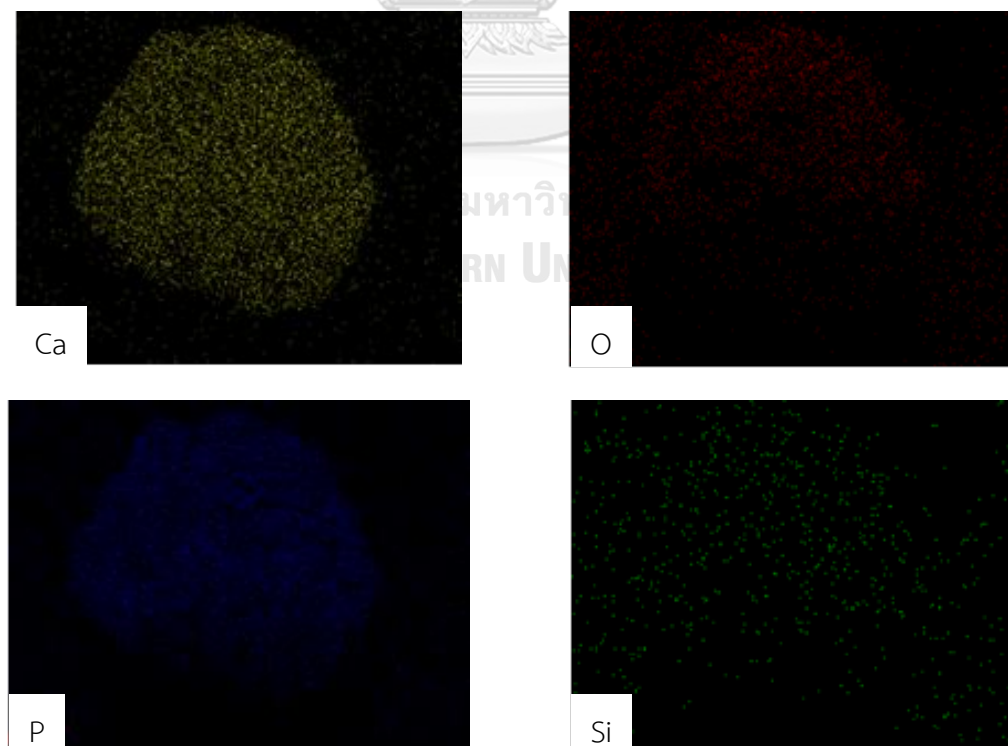


รูปที่ ๓.5 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา AL40HAP60





รูปที่ ง.6 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา AL20HAP80



รูปที่ ง.7 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HAP100

ภาคผนวก จ.

วิธีการคำนวณค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH₃-TPD)

โดยค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย โดยอาศัยพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง TCD signal กับ อุณหภูมิ ซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้

$$\text{ค่าความเป็นกรด} = \frac{\text{โมลของแก๊สแอมโมเนียที่หลุดจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา}} \times 100$$

โดยที่

โมลของแก๊สแอมโมเนียที่หลุดจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา = พื้นที่ใต้กราฟระหว่าง TCD signal กับ อุณหภูมิ (°C) ซึ่งมาจากเครื่องวัดชนิด Micromeritics Pulse Chemisorp 2750

หน่วยของค่าความเป็นกรด = (μ mole/g.cat)

ภาคผนวก ฉ.

ผลงานการเผยแพร่ทางวิจัย

Nutdanai Likitpiriya and Bunjerd Jongsomjit, “CATALYTIC ETHANOL DEHYDRATION TO DIETHYL ETHER OVER HYDROXYAPATIDE/ALUMINA CATALYSTS” Proceeding of The 7th International TIChE Conference (ITIChE 2017) "Innovative Chemical Engineering and Technology toward a Sustainable Future", Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand, October 18-20, 2017.



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายณัฏฐ์ดนัย ลิขิตพิริยะ เกิดวันที่ 13 มิถุนายน 2534 จังหวัด กรุงเทพฯ ที่ประเทศไทย จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจาก โรงเรียนโพธิสารพิทยากร จังหวัดกรุงเทพฯ และในปี 2557 จบการศึกษาระดับปริญญาตรีจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในปี 2558 ได้มีโอกาสเข้ามาศึกษาระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

