

ผลของบรรยากาศในการเคลือบผิวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำ  
ของเอทานอล



นางสาวฉัตรพร ทับสาร

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.

EFFECT OF CALCINATION ATMOSPHERE ON  $\gamma$ -ALUMINA CATALYST FOR ETHANOL  
DEHYDRATION

Miss Chatraporn Tabsarn



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

ผลของบรรยากาศในการเคลื่อนไหวต่อตัวเร่งปฏิกิริยา  
แกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอล

โดย

นางสาวฉัตรพร ทัพสาร

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั่นประณต)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ชุตินันท์ สิริพิพัฒน์กุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.เอกราชชัย ไชยชนะ)

ฉัตรพร ทับสาร : ผลของบรรยากาศในการแคลไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล. (EFFECT OF CALCINATION ATMOSPHERE ON  $\gamma$ -ALUMINA CATALYST FOR ETHANOL DEHYDRATION) อ.ที่ ปรีกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.บรรเจิด จงสมจิตร, 58 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์อะลูมินาและเคลือบฝังเหล็กบนอะลูมินาในปริมาณ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก( $\text{Fe} = 10\%$ ) จากโบไมต์ โดยการแคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  และอากาศ) ที่อุณหภูมิ 600 oC เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อทดสอบในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 200 ถึง 400 oC ที่ความดันบรรยากาศ พบว่าการแคลไซน์ ภายใต้บรรยากาศต่าง ๆ ส่งผลถึงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา โดยการทดสอบ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, BET, FTIR,  $\text{NH}_3$ -TPD และ SEM พบว่าโครงสร้าง ผลึกของอะลูมินาที่ แคลไซน์ภายใต้ อากาศ และ ไนโตรเจนให้ลักษณะผลึกที่เหมือนกัน แต่ ภายใต้ ออกซิเจน และ ไฮโดรเจนจะแตกต่างกันออกไป ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา อะลูมินาที่ได้จากการแคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ ทำการศึกษาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล โดยใช้ก๊าซโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเรียงตามลำดับดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Air}(100\%) > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2(100\%) > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{N}_2(94.9\%) > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{O}_2(89.5\%)$  และร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนเรียงตามลำดับดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{O}_2(88.8\%) > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Air}(75.9\%) > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2(74.9\%) > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{N}_2(65.73\%)$  ส่วนการเคลือบฝังเหล็กบนอะลูมินาส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำ 200 – 250 oC แต่ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนลดลงเนื่องจากค่าความเป็นกรดที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลต่อปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้เกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์มากขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรีกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ปีการศึกษา 2556

# # 5470919021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: ALUMINA / ETHANOL / DEHYDRATION

CHATRAPORN TABSARN: EFFECT OF CALCINATION ATMOSPHERE ON  $\gamma$ -ALUMINA CATALYST FOR ETHANOL DEHYDRATION. ADVISOR: ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, 58 pp.

In this study, alumina and iron-modified alumina catalysts having 10 wt% of Fe were synthesized by varying the calcination atmosphere condition (using  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  and air) at 600 oC for 6 h and tested in ethanol dehydration reaction using the reaction temperature between 200 – 400 oC at atmospheric pressure. The characteristics of catalysts were investigated by XRD, BET, FTIR,  $NH_3$ -TPD and SEM. It was found that the alumina calcined in air and  $N_2$  showed similar XRD patterns, but those for the alumina calcined in  $O_2$  and  $H_2$  were different. The results of ethanol dehydration reaction using GC analysis to detect reactant and products were analyzed. It revealed that the ethanol conversion of  $Al_2O_3, Air(100\%) = Al_2O_3, H_2(100\%) > Al_2O_3, N_2(94.9\%) > Al_2O_3, O_2(89.5\%)$  and the ethylene selectivity of  $Al_2O_3, O_2(88.8\%) > Al_2O_3, Air(75.9\%) > Al_2O_3, H_2(74.9\%) > Al_2O_3, N_2(65.73\%)$ . The modification of Fe onto alumina catalysts apparently affected on the ethanol conversion that was found to increase at low reaction temperature in the range between 200 – 250 oC. However, the ethylene selectivity decreased with Fe modification probably because strong acid and/or metal sites introduced side reaction to form acetaldehyde via dehydrogenation.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Department: Chemical Engineering Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature .....

Academic Year: 2013

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาของ รศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ผู้ซึ่งให้ความรู้ ชี้แนะแนวทางในการทำงานเป็นแรงบันดาลใจให้ผู้ศึกษาเกิดความมุ่งมั่นที่จะทำการศึกษาให้สำเร็จในเวลาที่กำหนด ตลอดจนให้ความเมตตา เอาใจใส่ และให้กำลังใจแก่ผู้ศึกษา ผู้ศึกษาราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์เคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์เคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณครอบครัว ที่คอยห่วงใย เป็นกำลังใจและช่วยสนับสนุนให้ผู้ศึกษามีกำลังใจ มีความมุ่งมั่นและมีความอดทนต่อสู้กับอุปสรรคต่าง ๆ จนทำให้การศึกษาโครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จ ลุล่วงด้วยดี

ท้ายที่สุดคุณค่าและประโยชน์ที่มีอยู่ในโครงการวิจัยนี้ ผู้ศึกษาขอบอบแต่ผู้ที่ต้องการศึกษาค้นคว้า เพื่อความเจริญก้าวหน้าของตัวท่านและประเทศชาติต่อไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 .....	1
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย .....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	4
บทที่ 2.....	5
ทบทวนวรรณกรรม .....	5
2.1 ปฏิบัติการขจัดน้ำจากเอทานอลในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
2.2 ผลของแคลไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
บทที่ 3 .....	10
ทฤษฎี.....	10
3.1 ปฏิบัติการขจัดน้ำจากเอทานอลในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	10
3.2. อะลูมินา [23,24].....	12
บทที่ 4.....	15
การทดลอง.....	15
4.1 การทดลอง .....	15
4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	15
4.1.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	15
4.1.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	15

4.1.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนแกมมาอะลูมินา .....	15
4.1.2. ปฏิิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล.....	16
4.1.2.1 สารเคมีที่ใช้ในปฏิิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล.....	16
4.1.2.2 อุปกรณ์และระบบ .....	16
4.1.2.3 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	18
4.2.1 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD).....	18
4.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	18
4.2.3 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตร (BET).....	18
4.2.4 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) .....	18
4.2.5 Temperature program desorption of ammonia (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	18
4.2.6 หาปริมาณกรดบรอนสเตทด้วยวิธี ion exchange titration.....	18
บทที่ 5 .....	19
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	19
5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ .....	20
5.1.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the catalyst).....	20
5.1.1.1 วิเคราะห์ผลึก (XRD) .....	20
5.1.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตรโดยวิธี N <sub>2</sub> Physisorption (BET) .....	21
5.1.1.3 การหาค่าความเป็นกรดโดย NH <sub>3</sub> -TPD และ ความเป็นกรด .....	21
บรอนสเตทโดย ion exchange titration.....	21
5.1.1.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) .....	23
5.1.2 ผลของปฏิิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	24
5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ .....	26
5.2.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the catalyst).....	26
5.2.1.1 วิเคราะห์ผลึก (XRD) .....	26
5.2.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตรโดยวิธี N <sub>2</sub> Physisorption (BET) .....	27
5.2.1.3 การหาค่าความเป็นกรดโดย NH <sub>3</sub> -TPD และ ความเป็นกรด .....	28



บรอนสเตทโดย ion exchange titration.....	28
5.2.1.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	30
5.2.2 ผลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	34
5.3 การประเมินสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	38
5.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ .....	38
5.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ.....	39
บทที่ 6 .....	41
สรุปผลงานวิจัย และข้อเสนอแนะ .....	41
6.1 สรุปผลงานวิจัย.....	41
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	42
รายการอ้างอิง .....	43
ภาคผนวก .....	46
ภาคผนวก ก.....	47
ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี .....	47
ภาคผนวก ข.....	51
ตัวอย่างการคำนวณ .....	51
ภาคผนวก ค.....	55
ผลการทดลอง .....	55
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	58

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอลใน ระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
ตารางที่ 2.2 แสดงการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอล ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะต่าง ๆ.....	7
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของอะลูมินา.....	13
ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
ตารางที่ 4.2 สารเคมีที่ใช้ในการปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอล.....	16
ตารางที่ 4.3 แสดงภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ.....	17
ตารางที่ 5.1 แสดงชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาใน ส่วนที่ 1.....	19
ตารางที่ 5.2 แสดงชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาใน ส่วนที่ 2.....	19
ตารางที่ 5.3 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ.....	21
ตารางที่ 5.4 แสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ โดยวิธี $\text{NH}_3$ -TPD และ ไตเตรชัน.....	22
ตารางที่ 5.5 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบบนอะลูมินาเคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ.....	27
ตารางที่ 5.6 แสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบบนอะลูมินาที่เคลือบใน บรรยากาศต่าง ๆ โดยวิธี $\text{NH}_3$ -TPD และ ไตเตรชัน.....	28
ตาราง ก1 แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส.....	47
ตาราง ค1 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากปฏิบัติการการจัดน้ำของเอทานอล.....	55

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 3.1 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีน.....	10
รูปที่ 3.2 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์.....	11
รูปที่ 3.3 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา.....	11
รูปที่ 3.4 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์.....	12
รูปที่ 3.5 การแสดงเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาในเฟสต่าง ๆ.....	14
รูปที่ 4.1 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการขจัดน้ำจากเอทานอล.....	16
รูปที่ 5.1 แสดงรูปแบบ XRD ของโบไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซต์ในบรรยากาศต่าง ๆ.....	20
รูปที่ 5.2 แสดงรูปแบบ NH <sub>3</sub> -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซต์ในบรรยากาศต่าง ๆ.....	22
รูปที่ 5.3 แสดงผลการทดสอบ FT-IR.....	23
รูปที่ 5.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเปลี่ยน ของเอทานอลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	24
รูปที่ 5.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเลือกเกิดของ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์และอะซีตัลดีไฮด์ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	25
รูปที่ 5.6 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซต์ในบรรยากาศต่าง ๆ..	26
รูปที่ 5.7 แสดงรูปแบบ NH <sub>3</sub> -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซต์ ในบรรยากาศต่าง ๆ.....	28
รูปที่ 5.8 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่ แคลไซต์ในบรรยากาศอากาศ ด้วยเทคนิค SEM.....	30
รูปที่ 5.9 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่ แคลไซต์ในบรรยากาศไนโตรเจน ด้วยเทคนิค SEM.....	31
รูปที่ 5.10 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่ แคลไซต์ในบรรยากาศออกซิเจน ด้วยเทคนิค SEM.....	32
รูปที่ 5.11 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่ แคลไซต์ในบรรยากาศไฮโดรเจน ด้วยเทคนิค SEM.....	33
รูปที่ 5.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินา กับร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	34
รูปที่ 5.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินา กับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	36
รูปที่ 5.14 สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่แคลไซต์ในบรรยากาศต่าง.....	38
รูปที่ 5.15 สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซต์ในบรรยากาศต่าง.....	40
รูปที่ ก.1 ตัวอย่าง Chromatogram ของแก๊สทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์.....	48
รูปที่ ก.2 ตัวอย่าง Chromatogram ของแก๊สทางออกเครื่องปฏิกรณ์.....	48

รูปที่ ก.3 Calibration curve ของเอทานอล.....	49
รูปที่ ก.4 Calibration curve ของ เอทิลีน.....	49
รูปที่ ก.5 Calibration curve ของ ไดเอทิลอีเทอร์.....	50
รูปที่ ก.6 Calibration curve ของอะซีตัลดีไฮด์.....	50



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นต้นกำเนิดของการผลิตวัตถุดิบพื้นฐานที่ใช้ในการอุปโภคบริโภคของมนุษย์ รวมทั้งสิ่งอำนวยความสะดวกต่าง ๆ เช่น เม็ดพลาสติก ไยสังเคราะห์ กาวต่าง ๆ โดยทั่วไปสารประเภท Light olefin เป็นสารเริ่มต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น เอทิลีน โพรพิลีน และ บิวทิลีน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง

[1,2] เอทิลีน เป็นสารตั้งต้นที่นิยมใช้และมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการผลิตเม็ดพลาสติก พอลิเอทิลีน เอทิลีนออกไซด์ และ สไตรีน โดยทั่วไป เอทิลีนได้จากกระบวนการแตกสลายโมเลกุลด้วยไอน้ำ (Stream cracking) ของ อีเทน โพรเพน แอลพีจี แนพทา แก๊สออยล์ เป็นวัตถุดิบ แต่เนื่องจาก ในปัจจุบันความต้องการการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ทำให้แหล่งพลังงาน เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหินลดลงอย่างรวดเร็ว ประกอบกับราคาน้ำมันที่เพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่ถูกปลดปล่อยออกมาในระหว่างกระบวนการผลิตที่เป็นสาเหตุหลักของการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Green house effect) ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงคิดค้นการผลิตสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีในรูปแบบอื่นเพื่อนำมาเป็นทางเลือกในอนาคต เช่น การผลิตเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมทานอลที่ได้จากวัตถุดิบธรรมชาติ เช่น มันสำปะหลัง อ้อย กากน้ำตาล ข้าวโพด โดยผ่านกระบวนการย่อยสลายจากแป้งเป็นน้ำตาลหมักเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งวัตถุดิบดังกล่าวหาได้ง่ายและมีมากในประเทศไทย ซึ่งโดยทั่วไปเอทานอลที่ได้จะถูกนำไปใช้เป็นเพียงตัวทำละลายหรือผสมกับน้ำมันเป็นแก๊สโซฮอล์ แต่ในปฏิกิริยาดังกล่าวจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล คือ อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เนื่องจากสภาวะความเป็นกรดที่เหมาะสมกับปฏิกิริยา เนื่องจากความเป็นรูพรุนและมีความเสถียรสูง

O. winter และคณะ [1987] พบว่าการใช้แกมมาอะลูมินา กับปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลต้องใช้อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ได้ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น 80% ซึ่งต่อมามีงานวิจัยที่พยายามปรับปรุง ตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการเติมโลหะ เช่น ไททาเนีย เซอร์โคเนีย เป็นต้น แต่ยังไม่มียานวิจัยใดที่ศึกษาผลของบรรยากาศในการเคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจในการศึกษาผลของการเคลือบบรรยากาศต่าง ๆ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  และอากาศ) บนตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล และศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาด้วยโลหะเหล็กที่มีต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล

## 1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลของบรรยากาศการแคลไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

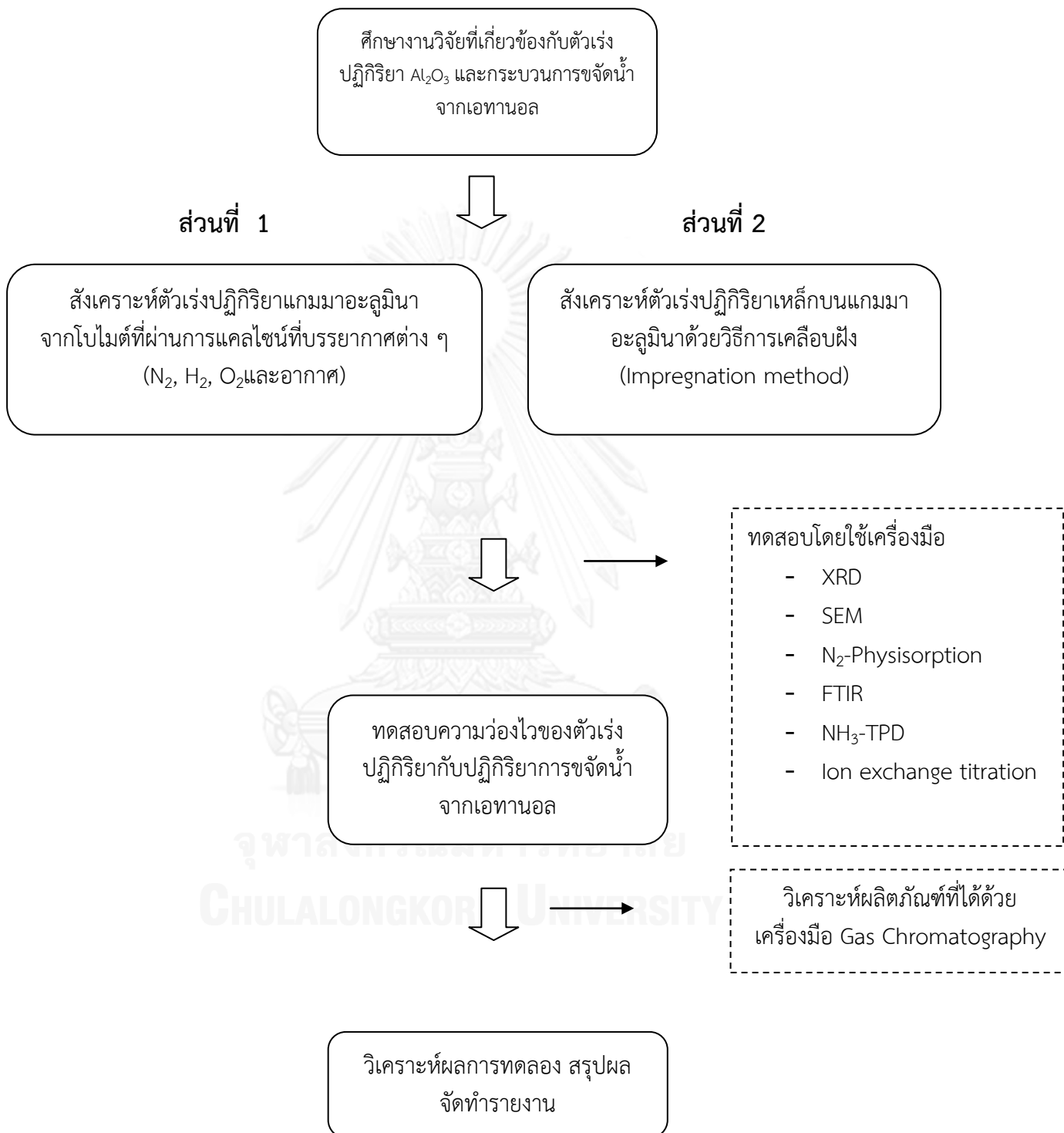
**ส่วนที่ 1** ศึกษาผลของบรรยากาศการแคลไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

- สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาจากโบไมต์แคลไซน์ที่บรรยากาศต่างๆ (ไนโตรเจน, ไฮโดรเจน, ออกซิเจนและอากาศ) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- ทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องมือ XRD, SEM , N<sub>2</sub>-Physisorption, NH<sub>3</sub>-TPD, ion exchange titration และ FTIR
- ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล ที่อุณหภูมิ 200 - 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 1 บรรยากาศ

**ส่วนที่ 2** ศึกษาผลของบรรยากาศการแคลไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินา

- สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก(10 % โดยน้ำหนัก)บนแกมมาอะลูมินาจากเติมเหล็กบนโบไมต์โดยวิธีการเคลือบฝัง และแคลไซน์ที่บรรยากาศต่างๆ (ไนโตรเจน, ไฮโดรเจน, ออกซิเจนและอากาศ) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- ทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องมือ XRD, SEM , N<sub>2</sub>-Physisorption, NH<sub>3</sub>-TPD, ion exchange titration และ FTIR
- ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล ที่อุณหภูมิ 200 - 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 1 บรรยากาศ

## 1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย



### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- มีความรู้ความเข้าใจในตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา และ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอล
- ใช้ข้อมูลจากผลการวิจัยในการอ้างอิงในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี





## บทที่ 2

### ทบทวนวรรณกรรม

#### 2.1 ปฏิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยา

ปฏิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลเป็นปฏิริยาที่จำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิริยาที่มีสภาวะความเป็นกรดร่วมด้วย ตัวเร่งปฏิริยาที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย สำหรับปฏิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล เช่น ซีโอไลต์, อะลูมินาและโลหะออกไซด์ มีงานวิจัยมากมายที่ทำการศึกษาปฏิริยาการขจัดน้ำจากไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละการเลือกเกิด

ตารางที่ 2.1 แสดงการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับปฏิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลใน ระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยา

กลุ่ม	ตัวเร่งปฏิริยา	สารตั้งต้น	ผลิตภัณฑ์หลัก	สภาวะ	ร้อยละการเปลี่ยน (con.) ร้อยละการเลือกเกิด (sel.)	เลขที่อ้างอิง
อะลูมินา	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ethanol	ethylene	450 °C	80 % yield	[3]
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ethanol	ethylene	475 °C	91.0 % con.	[4]
ซีโอไลต์	HZSM-5	ethanol	ethylene	475 °C	97.3% con	[4]
	HZSM-5	ethanol	hydrocacon	350 °C 3 bar	100 % con	[5]
อื่น ๆ	$\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	ethanol	ethylene	220 °C	100% con. 99.2% sel.	[6]
	TPA-MCM-41	ethanol	Ethylene	300	98 % con 99.9 % sel	[7]
	$\text{MnO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	ethanol		500 °C	90.10% con. 96.96 %con.	[8]

จากตารางที่ 2.1 งานวิจัยของ X. Zhang และคณะ[2008]เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , HZSM-5 (Si/Al = 25), SAPO-34 และ Ni-substituted SAPO-34 (NiAPSO-34) ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลเป็นเอทิลีน โดยศึกษาช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในช่วง 200 – 500 °C พบว่า  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 90.1 ที่อุณหภูมิ 475 °C ในขณะที่ซีโอไลต์ด้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 97.4 ที่อุณหภูมิเดียวกัน

งานวิจัยของ Madeira และคณะ[2009]ได้ศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ HFAU, HBEA และซีโอไลต์ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล พบว่าที่อุณหภูมิ 350 °C ด้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์มีความเป็นกรดและความพรุนตัวสูงซึ่งเหมาะแก่ปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล แต่ด้วยความเป็นกรดของซีโอไลต์นี้เองเป็นข้อเสียที่ทำให้เกิดโค้ก ซึ่งส่งผลทำความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อใช้ในระยะเวลาานาน

Heteropoly acids เป็นกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติความเป็นกรด และมีความเป็นกรดบรอนสเตท ซึ่งเหมาะสมกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล อีกทั้งยังเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินา ให้ความเฉพาะเจาะจงในการเลือกเกิดที่สูง และยังมีคุณสมบัติความเป็น multifunctional ดังในงานวิจัยของ Gurgul และคณะ[2011] ทำการศึกษาผลขององค์ประกอบบนพื้นผิวของ  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ที่ส่งผลต่อความสามารถและความเสถียร โดยเฉพาะความชื้นในบรรยากาศ พบว่า  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ที่มีความชื้นร้อยละ 2 ที่อุณหภูมิ 220 °C ด้ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงถึง 99.8 แต่ด้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเพียง 70 แต่ที่ ความชื้นร้อยละ 9 ซึ่งเป็นความชื้นในบรรยากาศทั่วไปพบว่า ที่อุณหภูมิ 220 °C ด้ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนลดลงเป็น 99.2 แต่ด้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 100 แต่ข้อเสียของ Heteropoly acids คือความสามารถในการละลายได้ในสารที่มีขั้วสูง จากข้อเสียดังกล่าวจึงมีการพัฒนาโดยการเคลือบฝังตัว Heteropoly acids ลงในตัวรองรับที่เหมาะสม ดังในงานวิจัยของ Ciftci และคณะ[2012] ศึกษาการปรับปรุง กรดทังสโตฟอสฟอริก (TPA) โดยการเคลือบฝังใน MCM-41 พบว่า ด้ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน 99.9 และ ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 98 ที่ 300 °C ซึ่งเมื่อเทียบกับ TPA โดยไม่มีการเคลือบฝังลงบนตัวรองรับพบว่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนเพียง 77 ที่ 300 °C[9].

Zaki และคณะ[2005]ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ ได้แก่ เหล็กออกไซด์, แมงกานีสออกไซด์ ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ 96.96 และ แมงกานีสออกไซด์ 90.10 ร้อยละการเลือกเกิดของเหล็กออกไซด์ 65.6 ที่อุณหภูมิ 500 °C ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นกรดของเหล็กออกไซด์ที่มากกว่าแมงกานีสออกไซด์ซึ่งส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนมากกว่าของแมงกานีสออกไซด์

จากงานวิจัยที่ทำการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่ง อะลูมินา และ ซีโอไลต์ เปรียบเทียบกันพบว่าปฏิกิริยาที่ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่อุณหภูมิเท่ากันและใช้อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ แต่ข้อเสียที่ตามมาของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์คือการเกิดโค้กซึ่งจะทำให้อายุการใช้งานของซีโอไลต์ลดลง อันเนื่องมาจากความเป็นกรดที่สูง จากข้อเสียทั้งของซีโอไลต์และอะลูมินานี้เองจึงมีงานวิจัยที่ทำการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล  
ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะต่าง ๆ

กลุ่ม	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ผลิตภัณฑ์หลัก	สภาวะ	ร้อยละการเปลี่ยน (con.) ร้อยละการเลือก เกิด(sel.)	เลขที่ อ้างอิง
TiO <sub>2</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ethanol	Ethylene	500 °C	99.4 % sel.	[10]
Cu/ Copper cromite	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ethanol	Ethyl acetate	240 °C	99 % sel.	[11]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ethanol	ethylene	380 °C	98.5 % yield	[12]
0.5 % La- 2%P	ZSM-5	ethanol	ethylene	250 °C	100% con. 99.9% sel.	[13]
AlF <sub>3</sub>	ZSM-5	methanol	Dimethy ether	230 °C	90% con	[14]
Fe	ZSM-5	ethanol	Ethylene Diethyl ether	600 °C	95% con.	[15]

ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้เพื่อปรับปรุงร้อยละการเลือกเกิดของแกมมาอะลูมินาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลซึ่งจากผลงานวิจัยของ Chen และ คณะ(2007) พบว่าได้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 99.96 ที่ 440 °C ซึ่งมากกว่างานวิจัยของ Zhang และคณะ(2008) แกมมาอะลูมินา  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ได้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 90.1 ที่อุณหภูมิ 475 °C และยังมีงานวิจัยอีกมากที่นำเอาโลหะชนิดต่าง ๆ เช่น คอปเปอร์ เหล็กออกไซด์ นำมาปรับปรุงคุณสมบัติของแกมมาอะลูมินาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลเพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละการเลือกเกิดที่สูงโดยใช้อุณหภูมิต่ำ

ในส่วนของซีโอไลต์เองอาศัยการเติมโลหะเข้าไปปรับปรุงในส่วนของการเพิ่มอายุการใช้งานและลดการเกิดโค้กคั่งในงานวิจัยของ Zhan และ คณะ[2010] ศึกษาการปรับปรุง ซีโอไลต์โดยการ

เติม แลนทาแลนัมและฟอสฟอรัสในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าที่อัตราส่วน แลนทาแลนัมร้อยละ 0.5 กับ ฟอสฟอรัสร้อยละ 2 บนซีโอไลต์ ได้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล 100 และร้อยละการเลือกเกิด 99.9 ที่อุณหภูมิ 240 °C อีกทั้งยังรักษาร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนร้อยละ 97 ได้นานถึง 72 ชั่วโมงและมีอายุการใช้งานที่นานถึง 830 ชั่วโมงก่อนสูญเสียการเร่งปฏิกิริยา

## 2.2 ผลของแคลไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

Zhao และคณะ [2004] ศึกษาคุณสมบัติพื้นผิว  $ZrO_2$  ภายใต้การแคลไซน์ใน  $He$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , อากาศและอากาศเปียก อุณหภูมิจาก 25 – 600 องศาเซลเซียส พบว่า  $Zr^{3+}$  ถูกตรวจสอบโดยวิธีการของ ESR โดยปริมาณของ  $Zr^{3+}$  เพิ่มมากขึ้นเมื่อเผาภายใต้  $He$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส เกิดจากการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิล ( $OH^-$ ) ในส่วนของ  $Zr^{4+}$  ใน  $ZrO_2$  ไม่สามารถถูกรีดิวส์ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ภายใต้  $H_2$  ในขณะที่บางพื้นผิวหมู่ไฮดรอกซิล ( $OH^-$ ) สามารถถูกรีดิวส์โดย  $H_2$  ไปเป็น

F-center ที่อุณหภูมิมากกว่า 250 องศาเซลเซียส ส่วน  $O^{2-}$  เกิดจากการเปลี่ยนของ  $Zr^{3+}$  และ F-center ที่อุณหภูมิ มากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเป็นผลจาก  $H_2$  และ  $O_2$  ที่ติดมากับ  $H_2$

ณิชาภัทร เซ็นโซ [2550] ศึกษาผลของบรรยากาศในการแคลไซน์ต่อความบกพร่องที่พื้นผิวของ เซอร์โคเนียและการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยทำการศึกษาผลของ บรรยากาศ (อากาศ ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน) ในการเผาเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าผลของการเผาเซอร์โคเนียที่บรรยากาศ  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , และอากาศ มีความเข้มข้น F-Center ( $g=2.003$ ) สูงที่สุดและรองลงมาเรียงตามลำดับ และผลทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ผ่านการเผาด้วยบรรยากาศอากาศมีสัญญาณ  $Zr^{3+}$  ( $g=1.975$ ,  $g=1.957$ ) ปรากฏขึ้นแทนสัญญาณ F-Center และความบกพร่องทางผลึกส่งผลถึงความเป็นกรดที่มากขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสแตนเซอร์โคเนียมีความว่องไวเพิ่มมากขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับไบโอดีเซล การเพิ่มขึ้นของความเป็นกรดเกิดจากการเพิ่มขึ้นของการกระจายตัวของ  $WO_x$  บนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ค่าการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาเรียงตามลำดับดังนี้

WZ cal.  $H_2$  > WZ cal.  $N_2$  > WZ cal.  $O_2$  > WZ cal. Air

ศุภฤทธิ ภูภัทรกุล [2548] ศึกษาผลของสภาวะในการเผาต่อสมบัติความชอบน้ำของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยตัวอย่างจะถูกนำมาเผาในสภาวะที่แตกต่าง ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิและบรรยากาศที่ใช้ในการเผา เพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำของแผ่นฟิล์มไทเทเนียม ผลการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาลดลง ทำให้ค่ามุมสัมผัสที่คงตัวสูงขึ้น อุณหภูมิในการเผาที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณของไทเทเนียมไอออนสามบวกและรูโหว่เพิ่มขึ้น ผลของบรรยากาศในการเผา การเผาในที่อากาศหนึ่งให้ค่ามุมสัมผัสที่คงตัวต่ำที่สุด อาจเป็นผลมาจากปริมาณของไทเทเนียมไอออนสามบวกบนพื้นผิวที่สูง การปรับปรุงสภาพพื้นผิวของตัวอย่างทำได้โดยกระบวนการเผาในสองขั้นตอน ขั้นแรกเป็นการเผาภายใต้อากาศเพื่อเปลี่ยนไทเทเนียมที่อยู่ในรูปออกไซด์เป็นผลึก จากนั้นการเผาซ้ำใน

บรรยากาศของไฮโดรเจนเพื่อเพิ่มไทเทเนียมไอออนสามบวก พบว่าการเผาในสองขั้นตอนจะให้ค่ามุมสัมผัสที่ลดลง แม้ว่าจะเผาที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับการเผาเพียงขั้นตอนเดียว

Nae-Lih W. และคณะ [2004] ทำการศึกษาผลของบรรยากาศในการเคลือบชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแสง  $\text{TiO}_2$  ต่อปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนจากสารละลายน้ำกับเมทานอล โดยศึกษาผลของบรรยากาศ Ar,  $\text{N}_2$ , อากาศ,  $\text{H}_2$  (3% ใน  $\text{N}_2$ ) ที่อุณหภูมิคงที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันสูญญากาศ พบว่า ผลของบรรยากาศในการเคลือบชั้นมีผลกระทบต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสง  $\text{TiO}_2$  สำหรับปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนจากสารละลายน้ำกับเมทานอล พบว่าการเคลือบชั้นใน  $\text{H}_2$  ภายใต้ความดันสูญญากาศ ทำให้เกิดความบกพร่องอย่างมากในแง่ของการลดลงของหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในการเคลือบชั้นใน Ar พบว่าสามารถคุ้มครองหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น



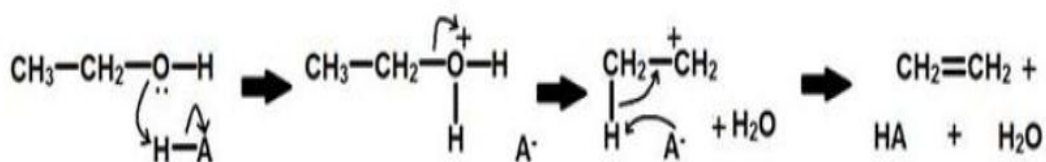
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

### บทที่ 3

### ทฤษฎี

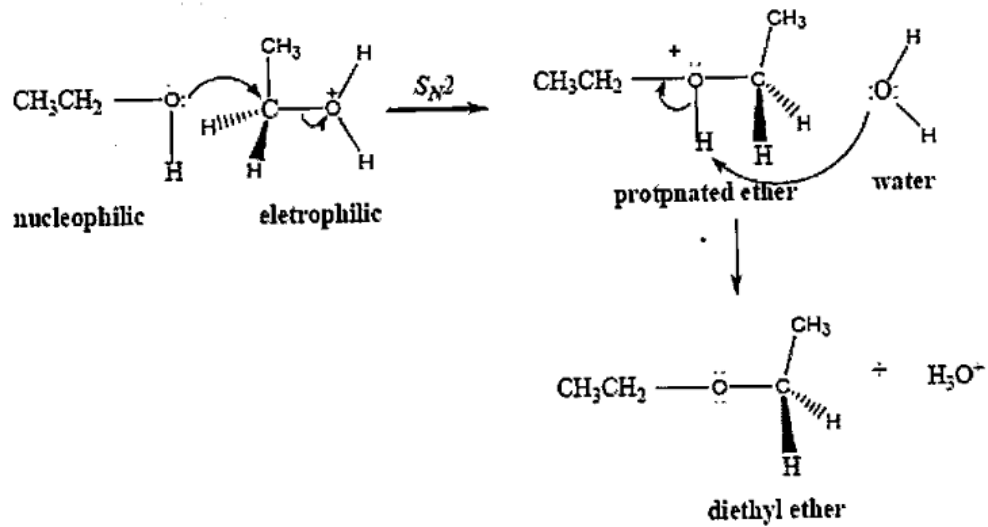
#### 3.1 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเอทานอลมักทำในสภาวะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดบรอนสเตด (Bronsted Acid) เพื่อเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ซึ่งเป็น leaving group ที่ไม่ดีโดยการเติมโปรตอน (Proton) ให้เป็นน้ำ ซึ่งถือว่าเป็น leaving group ที่ดี ซึ่งโดยปกติปฏิกิริยาการขจัดน้ำในเอทานอลจะเกิดผ่านกลไกการ ขจัดออกแบบที่ 1 ซึ่งเสนอโดย L.G. Wade (2003) ดังรูปภาพที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีน

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า มีการเกิดสารประกอบคาร์โบแคตไอออนซึ่งมีความเสถียร โดยพบว่าความเสถียรของคาร์โบแคตไอออนมีลำดับดังนี้  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  หากคาร์โบแคตไอออนที่เกิดขึ้นไม่มีความเสถียรอาจเกิดการจับตัวใหม่ในการเปลี่ยนระดับทรานสิชัน (Transition state) เพื่อให้เกิดคาร์โบแคตไอออนที่เสถียรก่อนที่จะมีการสูญเสียโปรตรอน เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์แอลคีนหลายชนิด นอกจากนี้ปฏิกิริยาการขจัดน้ำสามารถเกิดสารประกอบอีเทอร์โดยเอทานอลที่ถูกเติมโปรตรอนอาจทำพันธะรับอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (Electron lone pair) ของออกซิเจนโมเลกุลในเอทานอลโมเลกุลอื่นและเกิดปฏิกิริยาแทนที่แบบ (Substitution II,  $\text{SN}_2$ ) ทำให้ได้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ ดังรูปภาพที่ 3.2

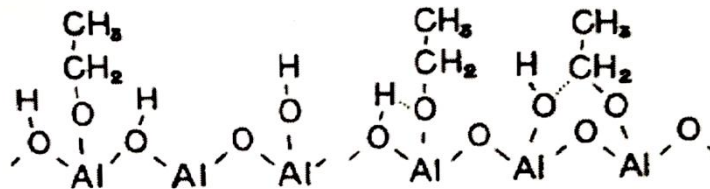


รูปที่ 3.2 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์

H. Arai และคณะ [1967] ได้เสนอปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (อะลูมินา)

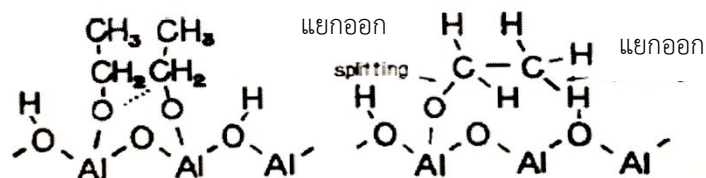
การดูดซับที่เกิดการแตกตัว

การก่อเกิดเอทานอล



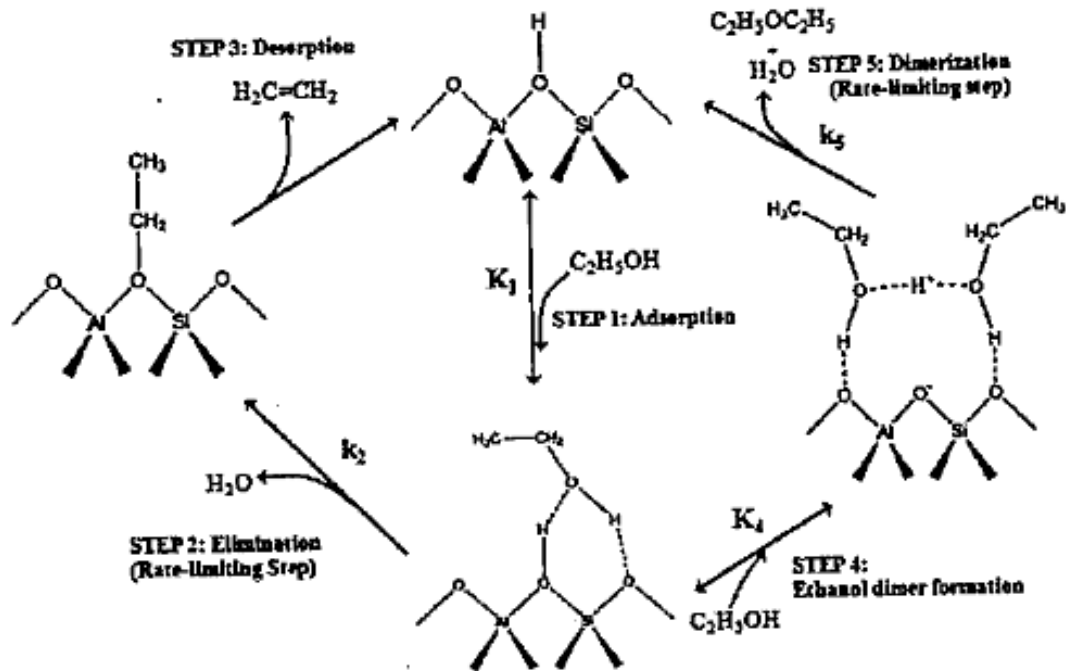
การก่อเกิดไดเอทิลอีเทอร์

การก่อเกิดเอทิลีน



รูปที่ 3.3 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

H. Chiang และ A. Bhan (2010) พบว่าไฮดรอกซิล (OH) พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite) มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเอทานอลดังแสดงรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์

### 3.2. อะลูมินา [23,24]

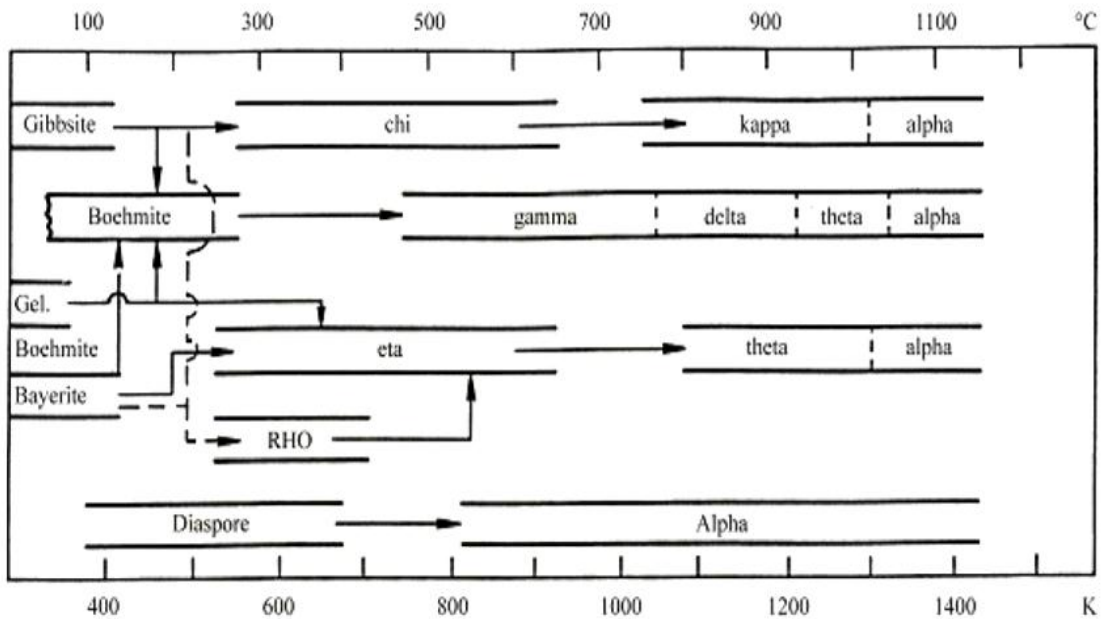
อะลูมินาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติของความมีพื้นที่ผิวมาก และมีรูพรุนเปิด อะลูมินามีทั้งโครงสร้างแบบบอซันฐานและโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ  $Al_2O_3$  พื้นที่ผิวมีค่าตั้งแต่ 0.5-600 ตร.ม.ต่อกรัม สมบัติเหล่านี้และความเป็นกรดของอะลูมินาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ การคายน้ำ และการบำบัดด้วยความร้อน เป็นต้น โครงสร้างทรานซิชันของอะลูมินาประกอบไปด้วยอะลูมินาเฟสต่างๆ ได้แก่ เฟสเบต้า ( $\beta$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสแกมมา ( $\gamma$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสเอต้า ( $\eta$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสไคน์ ( $\chi$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสแคปปา ( $\kappa$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสเดลต้า ( $\delta$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสเทตา ( $\theta$ -  $Al_2O_3$ ), เฟสแอลฟา ( $\alpha$ -  $Al_2O_3$ ) คุณสมบัติของอะลูมินาดังแสดงในตารางที่ 3.1



ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของอะลูมินา

คุณสมบัติ	ค่า
ชื่อ	อะลูมินา, อะลูมิเนียมออกไซด์
สูตรโมเลกุล	$Al_2O_3$
โมลาร์แมส (g/mol)	101.96
ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	3.95-4.1
จุดหลอมเหลว (°C)	2072
จุดเดือด (°C)	2977
การละลายในน้ำ	ไม่ละลาย
การนำความร้อน	30
โครงสร้างผลึก	Trigonal
จุดวาบไฟ	ไม่ติดไฟ

อะลูมินาส่วนใหญ่เตรียมได้จากการตกตะกอนซึ่งสามารถตกตะกอนได้ทั้งกรดและเบส อะลูมินาเป็นแอมโฟเทอริก (Amphoteric Oxide) ซึ่งละลายได้ในช่วง pH ต่ำกว่า 6 และ pH สูงกว่า 12 เมื่อตกตะกอนที่ pH 11 ได้อะลูมินาที่มีโมเลกุลของน้ำสามโมเลกุล ซึ่งเรียกว่า Bayerite ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) เมื่อตกตะกอนที่ pH 9 ได้อะลูมินาที่มีโมเลกุลของน้ำหนึ่งโมเลกุล ซึ่งเรียกว่า Boehmite ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) เมื่อตกตะกอนที่ pH 6 ได้อะลูมินาที่ไม่มีอัญรูป (Amorphous) อะลูมินาฟอร์มแกมมาหรือที่เรียกว่าแกมมาอะลูมินาหรืออาจเรียกว่า Activated Alumina ซึ่งฟอร์มที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงมาก โดยมีพื้นที่ผิวประมาณ 100-400 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเหมาะสมสำหรับมาใช้เป็นตัวพองหรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในบางปฏิกิริยา โดยแกมมาอะลูมินาเตรียมได้จากการเผา Boehmite ที่ 500-800 °C ที่โครงสร้างนี้ออกไซด์ไอออนเรียงตัวเป็นแบบลูกบาศก์แบบกลางหน้า (Face Center Cubic) โดยมีอะลูมินาไอออนกระจายอยู่ในช่องทรงสี่หน้า (Tetrahedral Hole) และในช่องทรงแปดหน้า (Octahedral Hole) เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกจะทำให้อะลูมินาสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลหรือตำแหน่งของกรดบรอนสเตด และเปลี่ยนเฟสเป็น เดลตาและเตตา อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-120 ตร.ม.ต่อกรัมและความเป็นกรดที่ลดลง ที่อุณหภูมิ 900-1050 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเฟสเป็นแอลฟาอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวเพียง 1-5 ตร.ม.ต่อกรัมและความเป็นกรดที่น้อยที่สุด



รูปที่ 3.5 การแสดงเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาในเฟสต่าง ๆ [25]

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้แกมมาอะลูมินาเป็นตัวรองรับได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอัลคีน , ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง, ไฮโดรทรีตติง , การสังเคราะห์เมทานอล, ปฏิกิริยาซิฟของน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์ , ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน เป็นต้น เนื่องจากความเป็นกรดที่มีความรุนแรงปานกลาง อะลูมินายังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายปฏิกิริยาที่ต้องการตำแหน่งที่เป็นกรดในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาอัลคิเลชันของฟินอล ,ปฏิกิริยาการคายน้ำของกรดฟอร์มิก, ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง, ปฏิกิริยาคาตาลิติกแครกกิง, ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน, ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาคลอส (Clause reaction) ในการผลิตกำมะถันจากไฮโดรเจนซัลไฟด์

## บทที่ 4

### การทดลอง

#### 4.1 การทดลอง

##### 4.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

###### 4.1.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

###### ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี
1. อะลูมินาออกไซด์ไฮดรอกไซด์ หรือ โบไมต์ ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ )
2. เหล็กไนเตรท ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
3. แก๊สไฮโดรเจน
4. แก๊สออกซิเจน
5. แก๊สไนโตรเจน
6. อากาศ

###### 4.1.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาในงานวิจัยนี้เตรียมโดย วิธีแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้ Alumina oxide hydroxide หรือ โบไมต์ปริมาณ 15 กรัม แคลไซน์ที่บรรยากาศต่าง ๆ ดังนี้ แก๊สไนโตรเจน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน และอากาศ ตามลำดับ

###### 4.1.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนแกมมาอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนแกมมาอะลูมินาเตรียมโดยวิธี Incipient wetness impregnation โดยใช้โบไมต์ มาละลายในสารละลายเหล็กไนเตรด ที่มีความเข้มข้นของเหล็กอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสในบรรยากาศ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่บรรยากาศ ๆ ดังนี้ แก๊สไนโตรเจน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน และอากาศ ตามลำดับ

#### 4.1.2. ปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอล

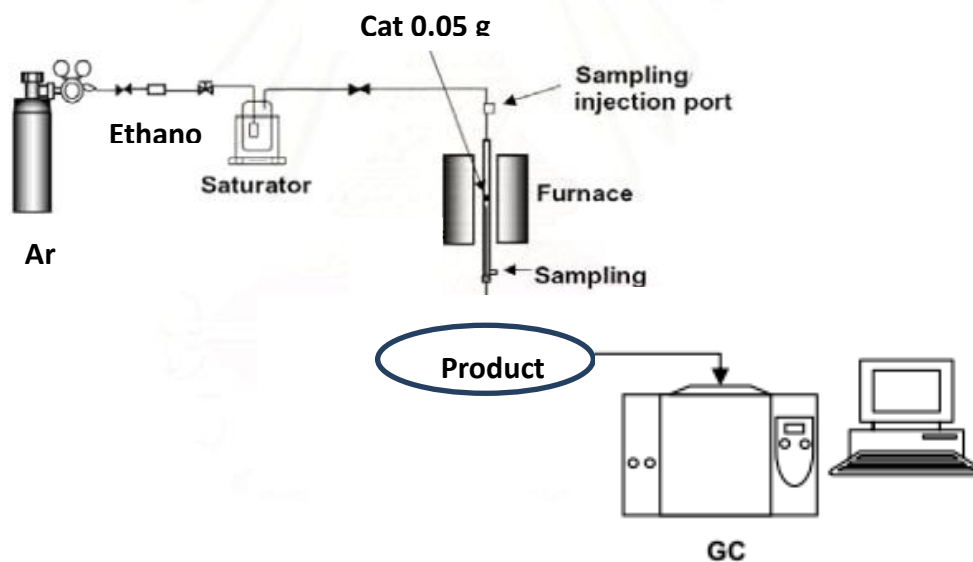
##### 4.1.2.1 สารเคมีที่ใช้ในปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอล

ตารางที่ 4.2 สารเคมีที่ใช้ในการปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอล

สารเคมี
1. เอทานอล (CH <sub>3</sub> OH)
2. แก๊สอาร์กอน

##### 4.1.2.2 อุปกรณ์และระบบ

อุปกรณ์และระบบในกระบวนการเกิดปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอลประกอบด้วย เครื่องปฏิกรณ์ ตัวควบคุมอุณหภูมิ เครื่องทำความร้อนและระบบควบคุมแก๊ส แผนภาพอุปกรณ์กระบวนการเกิดปฏิบัติการการจัดน้ำจากเอทานอลแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการจัดน้ำจากเอทานอล

1. เครื่องปฏิกรณ์: เครื่องปฏิกรณ์ทำจากแก้ว โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน 6 มิลลิเมตร
2. ตัวควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ: ตัวควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติถูกต่อเข้ากับ เทอร์

โมคัลเปอร์ซึ่งติดกับเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการและควบคุมให้คงที่

3. เครื่องทำความร้อน: เพื่อให้ความร้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ตามที่กำหนดสำหรับการเกิดปฏิกิริยา
4. ระบบควบคุมแก๊ส: แก๊สอาร์กอนควบคุมที่ 50 ซีซี/นาที่ อัตราการไหลของแก๊สถูกควบคุมด้วย on-off valve และ Needle valve
5. แก๊สโครมาโตกราฟ: Shimadzu GC-14B (Flam ionization detector) ใช้การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาซึ่งภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ดังแสดงในตารางที่ 4.3

**ตารางที่ 4.3** แสดงภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

แก๊สโครมาโตกราฟ	Shimadzu GC-14A
ระบบตรวจวัด	FID
ชนิดคอลัมน์	VZ-10
แก๊สตัวพา	N <sub>2</sub> (99.99%)
อัตราการไหลของแก๊สตัวพา	25 มิลลิลิตร/นาที่
อุณหภูมิคอลัมน์	
- เริ่มต้น	40 °C
- สิ้นสุด	40 °C
อุณหภูมิตรวจวัด	150 °C
อุณหภูมิหัวฉีด	150 °C
วิเคราะห์	ไฮโดรคาร์บอน C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> , เอทานอล

#### 4.1.2.3 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบ fix-bed reactor โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแก้วที่บรรจุควอซ์ไว้ 0.01 กรัม โดยกำหนด ความดันที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ 1 บรรยากาศ และ เอทานอลถูกพาเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 200 - 400 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

## 4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.1 เครื่องวิเคราะห์ผลึก (XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกศึกษาโดยเครื่อง X-ray diffractometer SIEMENS D5000 เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึกทั้งก้อน (Bulk crystal structure) และองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกสังเกตลักษณะพื้นผิว, ผลึกและสัณฐานวิทยา (morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จะถูกสังเกตโดยเครื่อง Hitachi S3400 scanning electron microscopy

### 4.2.3 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตร (BET)

พื้นที่ผิว (Specific surface area) และปริมาตรภายใน (Pore volume) สามารถวัดได้ด้วยเครื่อง BET surface analyzer model ASAP2000 โดยอาศัยวิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจนบนพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.4 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกศึกษาด้วยวิธี FTIR ซึ่งผลของการศึกษาจะสามารถบอกหมู่ฟังก์ชัน ที่อยู่ในตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.5 Temperature program desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD)

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดได้ด้วย (NH<sub>3</sub>-TPD)

### 4.2.6 หาปริมาณกรดบรอนสเตทด้วยวิธี ion exchange titration[26]

## บทที่ 5

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

1. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ  
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากนำโบไมต์ผ่านการเคลือบในบรรยากาศ อากาศ ไนโตรเจน ออกซิเจน และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยชื่อเรียกของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ชื่อสาร
อะลูมินาเคลือบในบรรยากาศอากาศ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air
อะลูมินาเคลือบในบรรยากาศไนโตรเจน	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>
อะลูมินาเคลือบในบรรยากาศออกซิเจน	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - O <sub>2</sub>
อะลูมินาเคลือบในบรรยากาศไฮโดรเจน	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - H <sub>2</sub>

2. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ  
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากนำโบไมต์มาเคลือบผงเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนักและผ่านการเคลือบในบรรยากาศ อากาศ ไนโตรเจน ออกซิเจน และอากาศ ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยชื่อเรียกของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 5.2

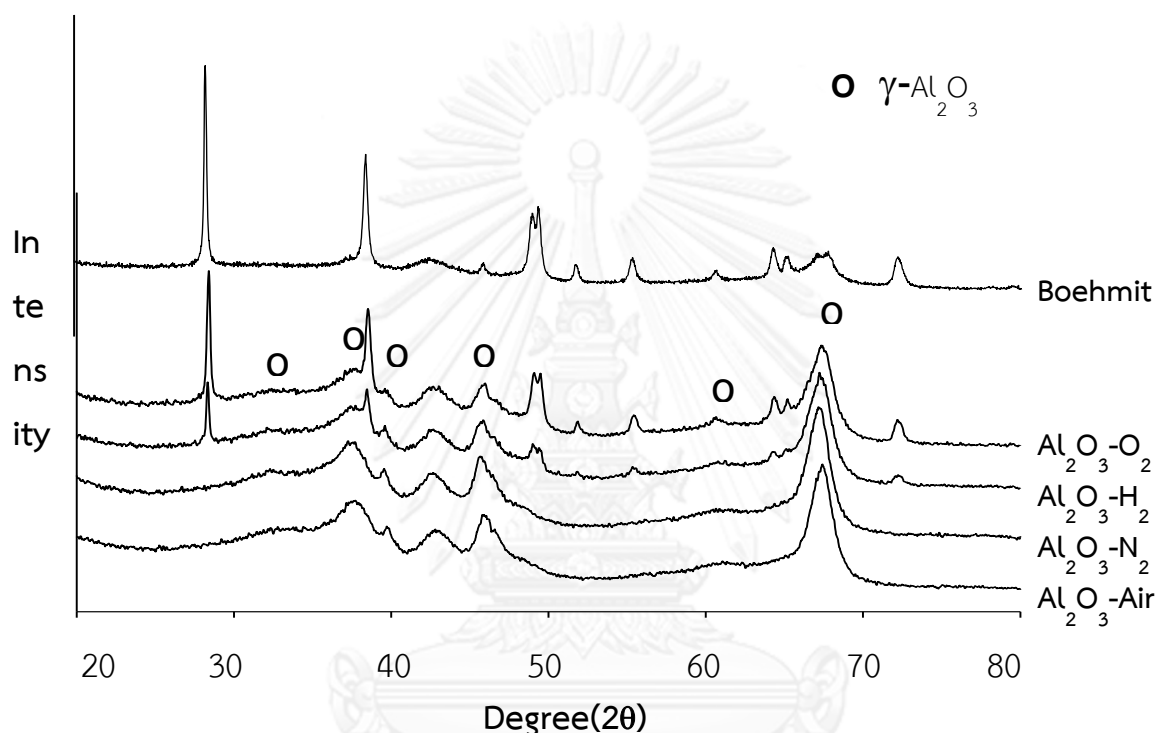
ตารางที่ 5.2 แสดงชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ชื่อสาร
เหล็กบนอะลูมินาเคลือบในบรรยากาศอากาศ	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air
เหล็กบนอะลูมินาเคลือบในบรรยากาศไนโตรเจน	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>
เหล็กบนอะลูมินาเคลือบในบรรยากาศออกซิเจน	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - O <sub>2</sub>
เหล็กบนอะลูมินาเคลือบในบรรยากาศไฮโดรเจน	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - H <sub>2</sub>

## 5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ

### 5.1.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the catalyst)

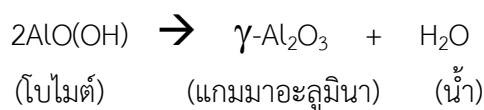
#### 5.1.1.1 วิเคราะห์ผลึก (XRD)



รูปที่ 5.1 แสดงรูปแบบ XRD ของโบไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ

จากรูปที่ 5.1 แสดงถึงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี XRD โดยสารทั้งหมดประกอบไปด้วย โบไมต์ อะลูมินาเคลือบในบรรยากาศอากาศ ไนโตรเจน ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน จากกราฟพบว่าโบไมต์จะปรากฏจุดยอดของกราฟที่  $2\theta = 28, 38.5, 42, 46, 49, 52, 55.8, 60.6, 65, 68$  และ  $72$  ซึ่งแสดงถึงสารโบไมต์ [27] ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> ให้จุดยอดของกราฟที่เหมือนกันคือ  $2\theta = 32, 37, 39, 45, 61, 66$  ซึ่งแสดงถึงรูปแบบของแกมมาอะลูมินา [28] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> ให้จุดยอดของกราฟที่เหมือนกันโดยมีจุดยอดของกราฟที่เหมือนรูปแบบของแกมมาอะลูมินาและบางส่วนของโบไมต์แสดงให้เห็นว่าใน 2 บรรยากาศนี้การเปลี่ยนเฟสยังไม่สมบูรณ์ยังคงหลงเหลือผลึกของโบไมต์อยู่ กลไกการเกิดปฏิกิริยาจากโบไมต์เป็นอะลูมินาเกิดจากการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลของโบไมต์ได้เป็นอะลูมินาและน้ำแสดงดังสมการ





### 5.1.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตรโดยวิธี $\text{N}_2$ Physisorption (BET)

พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุน ของ โบไมต์ และอะลูมินาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ

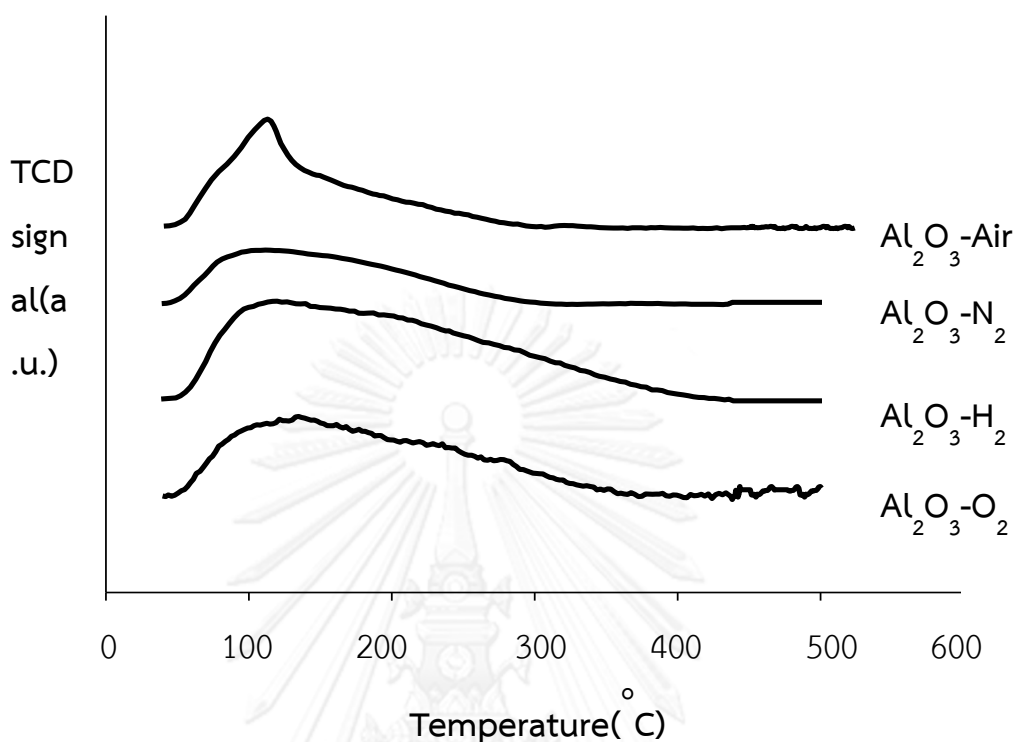
	พื้นที่ผิว BET	ปริมาตรรูพรุน	ขนาดรูพรุน
	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	(nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2$	176	0.565	4.120
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$	163	0.249	3.860
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$	159	0.245	3.990
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air}$	126	0.241	4.845

จากตารางที่ 5.3 ผลการทดสอบหาพื้นที่ผิวพบว่าผลของบรรยากาศในการแคลไซน์ที่บรรยากาศแตกต่างกันมีผลต่อพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศออกซิเจนจะมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด  $176 \text{ m}^2/\text{g}$  และลดลงเมื่อแคลไซน์ในบรรยากาศ  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  และ อากาศตามลำดับ

### 5.1.1.3 การหาค่าความเป็นกรดโดย $\text{NH}_3\text{-TPD}$ และ ความเป็นกรด

#### บรอนสเตทโดย ion exchange titration

ผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดโดยวิธี  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปริมาณแอมโมเนียที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่  $40^\circ\text{C}$  –  $500^\circ\text{C}$  การปลดปล่อยของแอมโมเนียที่ช่วงอุณหภูมิต่ำแสดงถึงความเป็นกรดอ่อน การปลดปล่อยของแอมโมเนียที่ช่วงอุณหภูมิสูงแสดงความเป็นกรดแก่ โดยผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศไนโตรเจนและอากาศแสดงการปลดปล่อยแอมโมเนียที่ช่วงอุณหภูมิ  $50 - 300^\circ\text{C}$  ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศไฮโดรเจนแสดงการปลดปล่อยแอมโมเนียที่ช่วงอุณหภูมิ  $50 - 450^\circ\text{C}$  และ ปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศออกซิเจนแสดงการปลดปล่อยแอมโมเนียที่ช่วงอุณหภูมิ  $50 - 350^\circ\text{C}$  ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัวแสดงการปลดปล่อยของแอมโมเนียที่ช่วงอุณหภูมิเดียว ซึ่งแสดงความเป็นกรดที่อ่อน



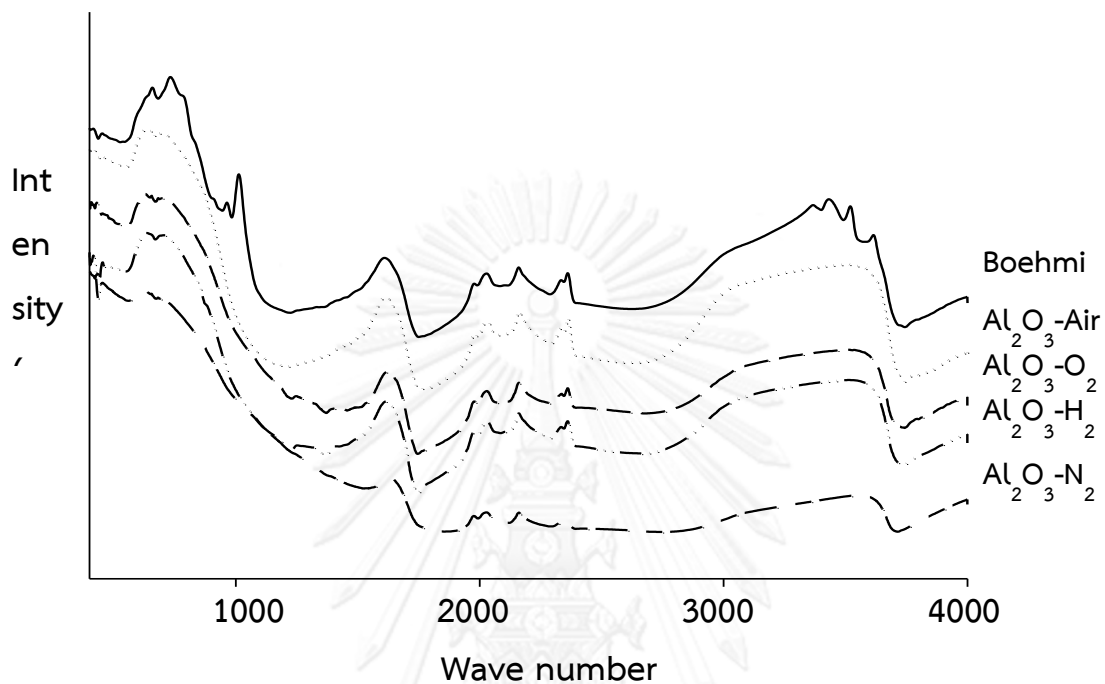
รูปที่ 5.2 แสดงรูปแบบ  $\text{NH}_3$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ

ส่วนค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 5.4 ซึ่งสรุปได้ดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$  ส่วนการหาความเป็นกรดด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ไทเตรชัน) ค่าที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 5.4 ซึ่งวิธีนี้เป็นการบอกปริมาณกรดชนิดบรอนสเตทที่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน ผลการทดลองความเป็นกรดชนิดบรอนสเตทเรียงตามลำดับดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2 \geq \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$

ตารางที่ 5.4 แสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ โดยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD และ ไตเตรชัน

	$\text{NH}_3$ -TPD	ไทเตรชัน
	mol $\text{H}^+$ /g cat.	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2$	2.399	0.200
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$	3.402	0.125
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$	0.987	0.025
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air}$	3.235	0.100

#### 5.1.1.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

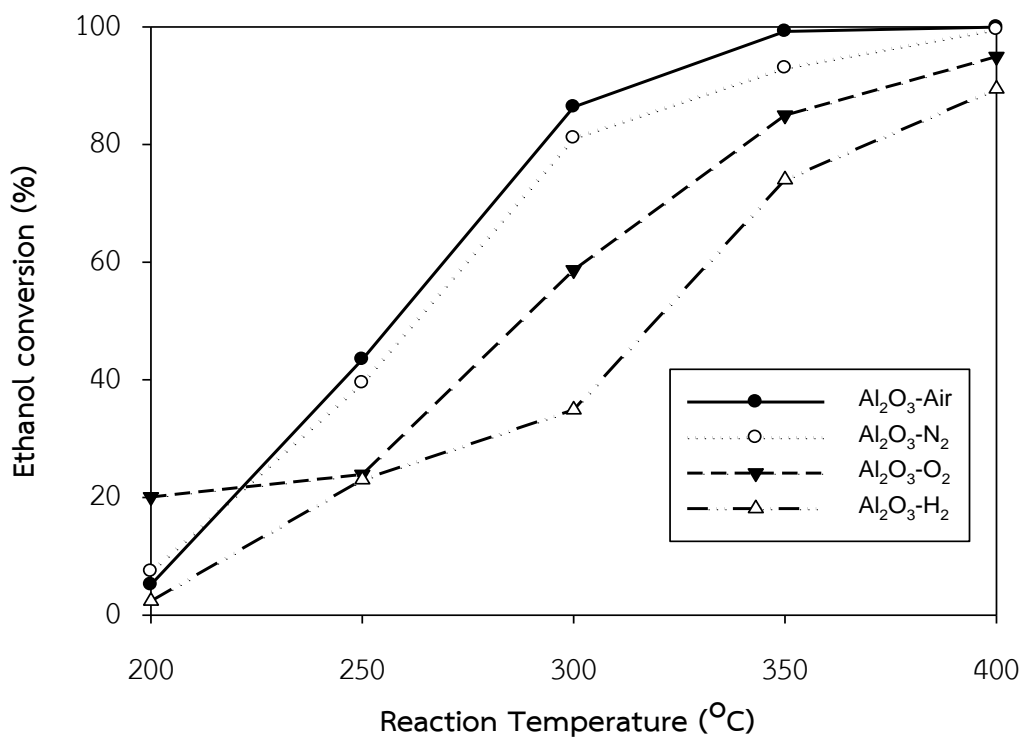


รูปที่ 5.3 แสดงผลการทดสอบ FT-IR

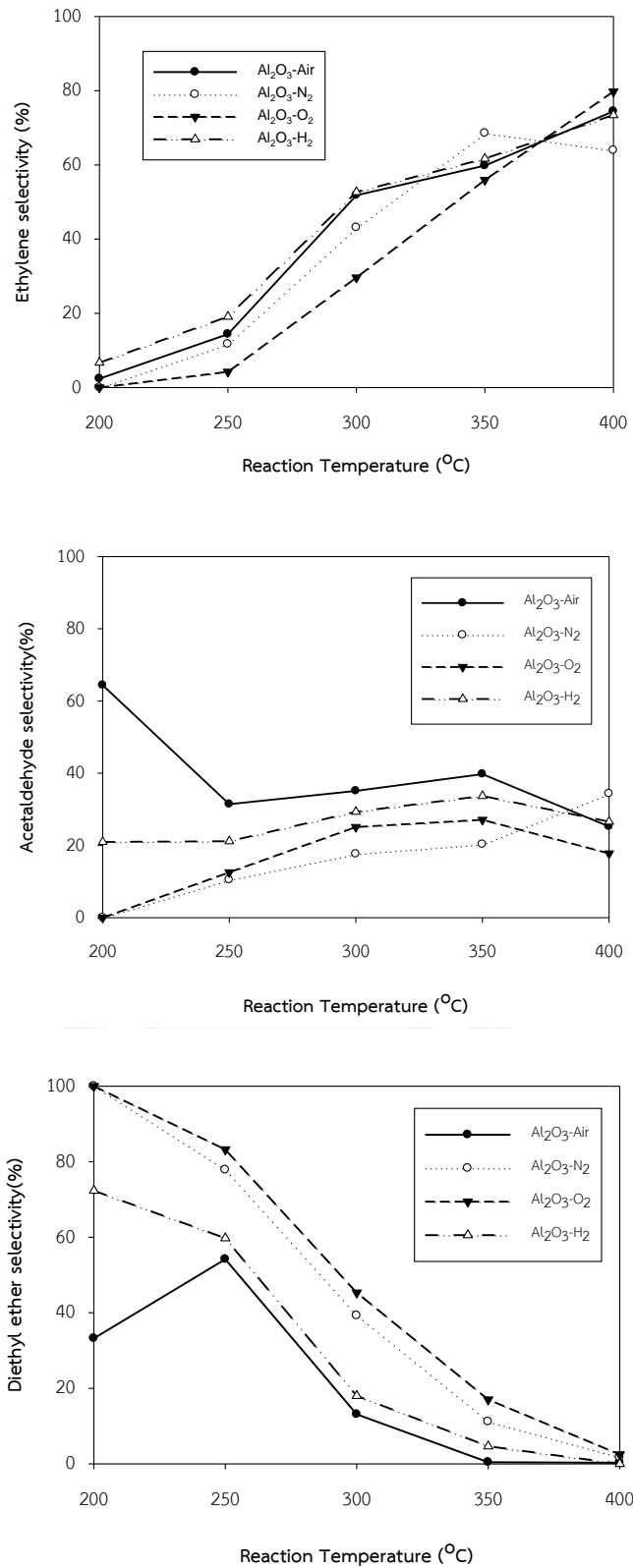
รูปที่ 5.3 แสดงผลการทดสอบ FT-IR ของโบไมต์และอะลูมินาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ พบว่า กลุ่มไฮดรอกซิล (OH) แสดงความถี่ในช่วง  $2500 - 3840 \text{ cm}^{-1}$  [29] ปริมาณกลุ่มไฮดรอกซิล ลดลงเมื่อ ผ่านการแคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ และน้อยที่สุดเมื่อแคลไซน์ในไนโตรเจน ส่วนของ หมู่ฟังก์ชันเมื่อผ่านการแคลไซน์แล้วให้ลักษณะที่เหมือนกันไม่ว่าจะแคลไซน์ในบรรยากาศใด

### 5.1.2 ผลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

ผลการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ มาทดลองในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาที่ 200 – 400 °C ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 5.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล



รูปที่ 5.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์และอะซีตัลดีไฮด์ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

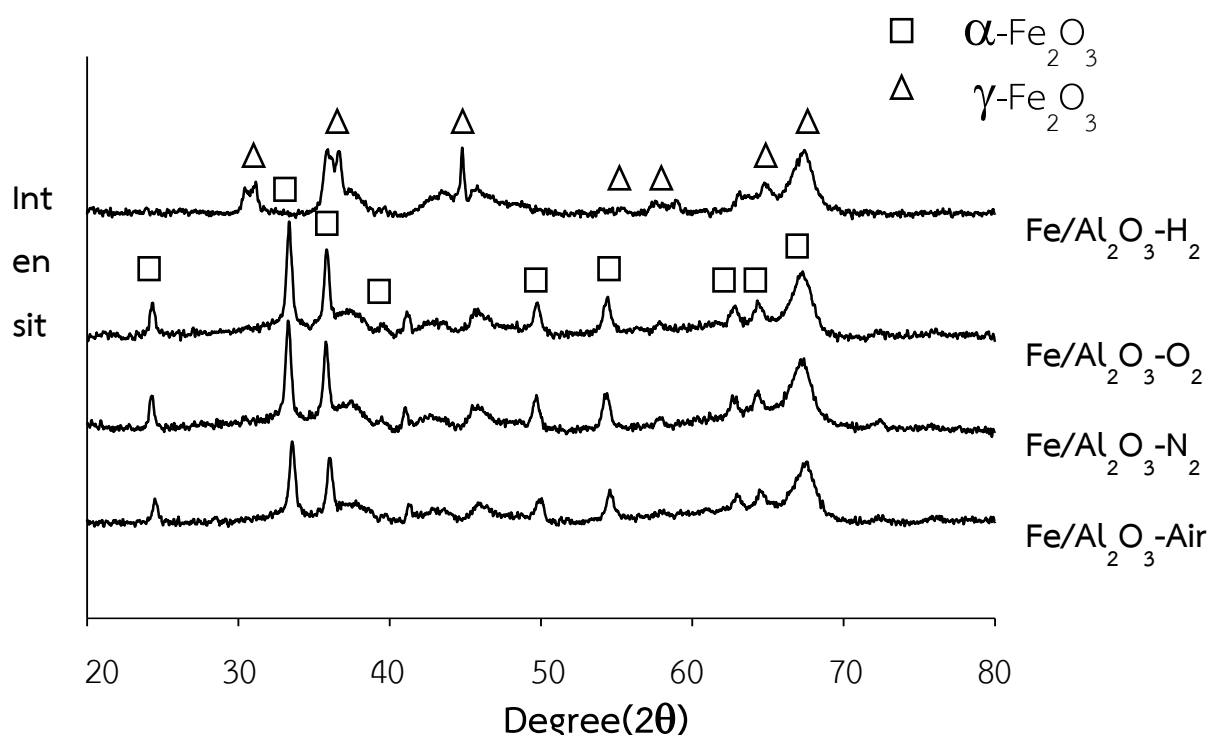
จากรูปที่ 5.4 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ในทุกบรรยากาศจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นซึ่งเป็นไปตามกฎของจลนพลศาสตร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 °C และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซน์ในบรรยากาศอากาศและไฮโดรเจนให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลมากที่สุดถึง 100 % รองลงมาคือ ไนโตรเจน (94.9%) และ ออกซิเจน (89.5%) ตามลำดับซึ่งสอดคล้องกับค่าความเป็นกรดที่ทดสอบด้วยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD

จากรูปที่ 5.5 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ในบรรยากาศออกซิเจนให้ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงที่สุด ที่ 400 °C ถึง 88.8 % ซึ่งสอดคล้องกับความเป็นกรดบรอนสเตทซึ่งทดลองด้วยวิธี ion exchange titration ที่มีค่ามากที่สุด แต่ในช่วงอุณหภูมิ 200 – 350 °C ให้ร้อยละการเลือกเกิดต่ำกว่าเมื่อเทียบกับบรรยากาศอื่น ๆ

## 5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ

### 5.2.1 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Characterization of the catalyst)

#### 5.2.1.1 วิเคราะห์ผลึก (XRD)



รูปที่ 5.6 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ

จากรูปที่ 5.6 แสดงรูปแบบ XRD ของเหล็ก 10 % โดยน้ำหนักบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่างๆ ได้แก่ อากาศ ไนโตรเจน ออกซิเจนและไฮโดรเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศ อากาศ ไนโตรเจน และ ออกซิเจน ให้รูปแบบ XRD ที่เหมือนกันคือปรากฏจุดยอดของกราฟที่  $2\theta = 24, 33.4, 35.7, 40.8, 49.6, 54.4, 62.2$  และ  $64.2$  ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวแสดงถึง  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [30] ส่วนจุดยอดของอะลูมินาอาจถูกบดบังด้วยจุดยอดของ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศไฮโดรเจนนั้น ให้รูปแบบ XRD ที่ต่างออกไปคือปรากฏจุดยอดของกราฟที่  $2\theta = 30.7, 36, 44.7, 55, 58, 64.8$  และ  $67$  ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวแสดงถึง  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [31] แสดงให้เห็นถึงบรรยากาศไฮโดรเจนมีผลต่อเฟสของเหล็ก

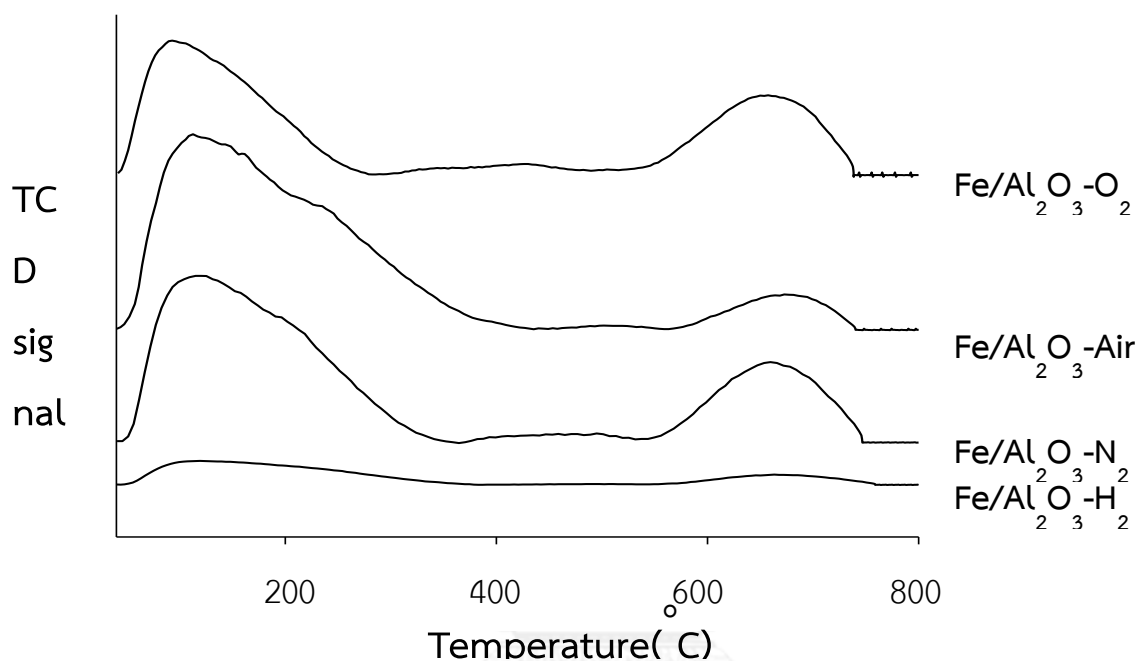
### 5.2.1.2 การหาพื้นที่ผิวและปริมาตรโดยวิธี $N_2$ Physisorption (BET)

จากตารางที่ 5 ผลการทดสอบหาพื้นที่ผิวพบว่าผลของบรรยากาศในการเคลือบที่บรรยากาศแตกต่างกันมีผลต่อพื้นที่ผิว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบในบรรยากาศไนโตรเจนจะมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด  $141 \text{ m}^2/\text{g}$  และลดลงเมื่อเคลือบในบรรยากาศ ออกซิเจน, ไฮโดรเจน และ อากาศ ตามลำดับ

ตารางที่ 5.5 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหล็กบนอะลูมินาเคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ

	พื้นที่ผิว BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	126
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	121
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	141
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	90

5.2.1.3 การหาค่าความเป็นกรดโดย  $\text{NH}_3$ -TPD และ ความเป็นกรด  
บรอนสเตทโดย ion exchange titration



รูปที่ 5.7 แสดงรูปแบบ  $\text{NH}_3$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง

ตารางที่ 5.6 แสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ โดยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD และ ไทเตรชัน

	$\text{NH}_3$ -TPD	ไทเตรชัน
	mol $\text{H}^+$ /g cat.	
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2$	14.805	0.20
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$	3.295	0.18
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air}$	21.757	0.25
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$	22.209	0.20

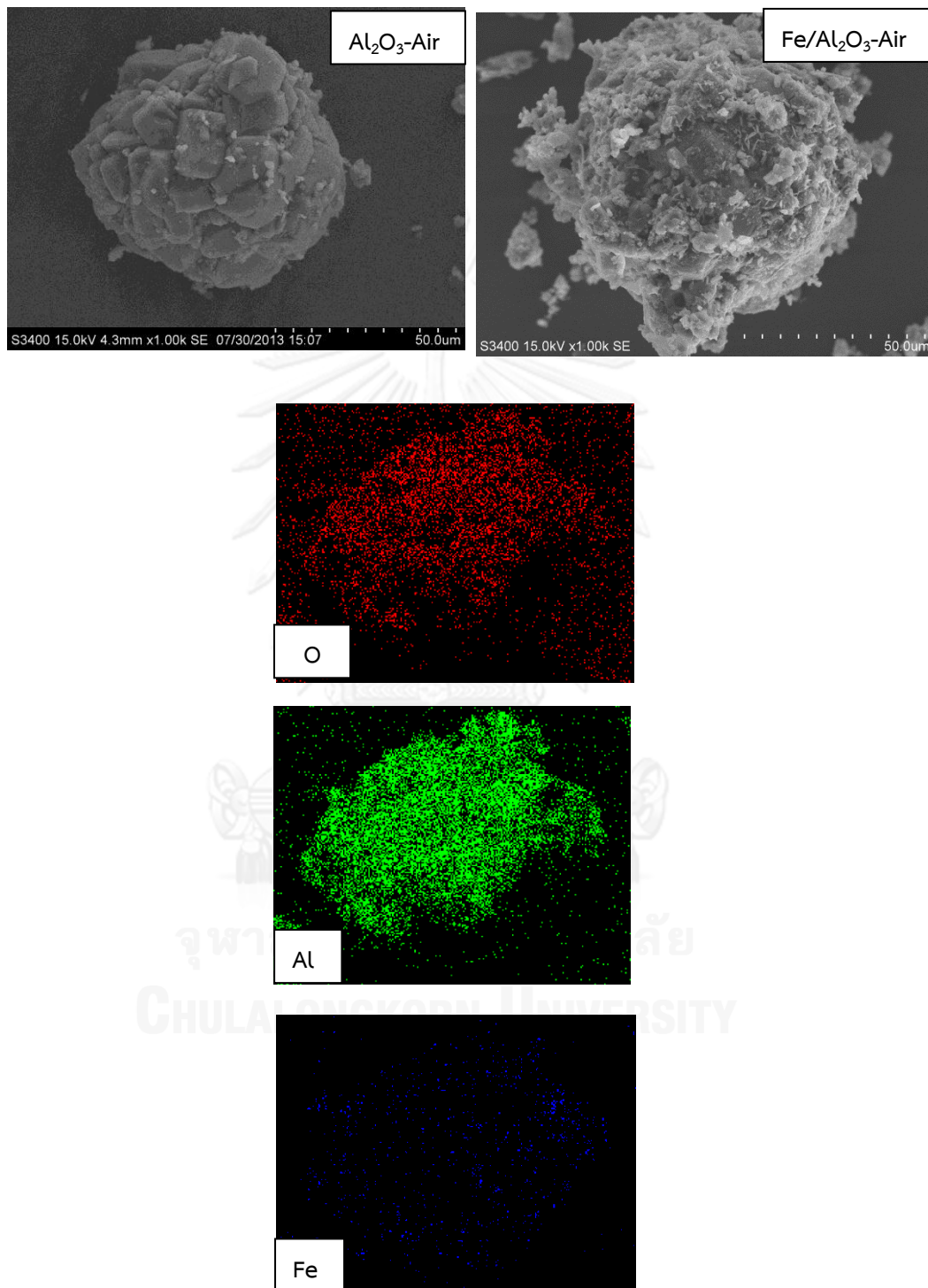


ผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดโดยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD ซึ่งแสดงให้เห็นถึง ปริมาณแอมโมเนียที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่  $40\text{ }^\circ\text{C}$  –  $800\text{ }^\circ\text{C}$  การปลดปล่อยของแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิต่ำแสดงถึงความเป็นกรดอ่อน การปลดปล่อยของแอมโมเนีย ที่ช่วงอุณหภูมิสูงแสดงความเป็นกรดแก่ โดยผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 5.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เคลือบในทุกระยะอากาศแสดงการปลดปล่อยแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิต่ำ  $50 - 350\text{ }^\circ\text{C}$  และที่ช่วง อุณหภูมิสูง  $550 - 750\text{ }^\circ\text{C}$  แสดงให้เห็นว่าการเคลือบฝังเหล็กส่งผลในการเพิ่มค่าความเป็นกรดแก่

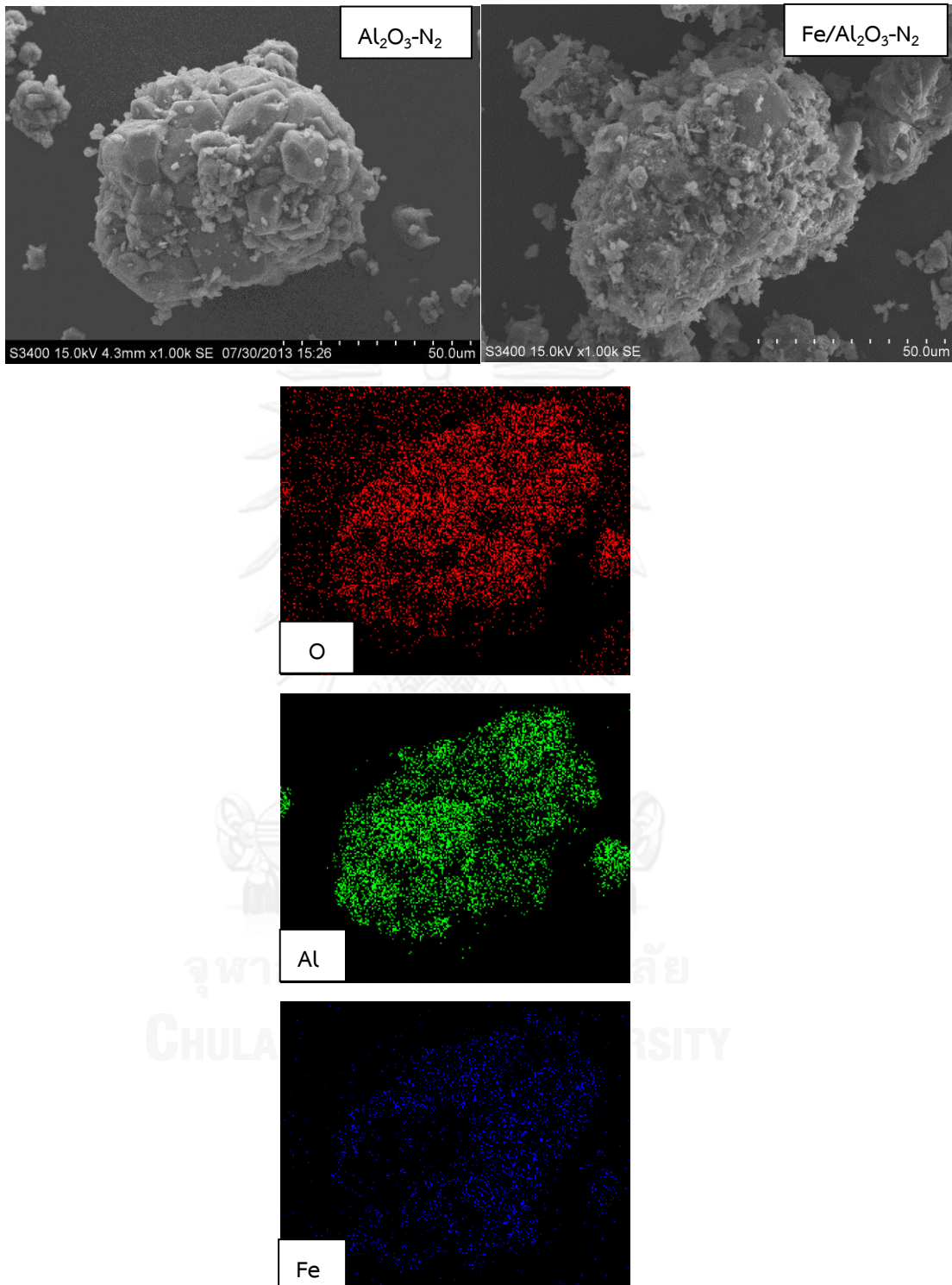
ส่วนปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 6 ซึ่งสรุปได้ดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$  ส่วนการหาความเป็นกรดด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน(ไตเตรชัน) ค่าที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 5.6 ซึ่งวิธีนี้เป็นกรบอกปริมาณกรดชนิดบรอนสเตทที่มีผลต่อค่าการเลือก เกิดของเอทิลีน ผลการทดลองความเป็นกรดชนิดบรอนสเตทเรียงตามลำดับดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$



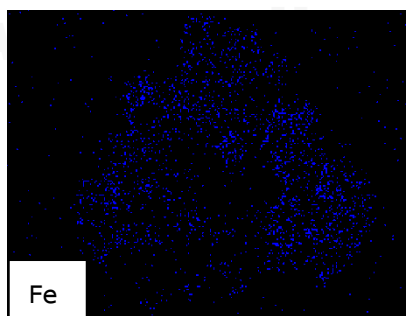
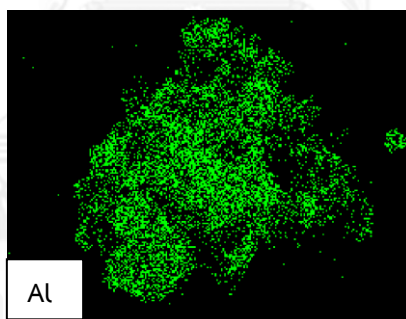
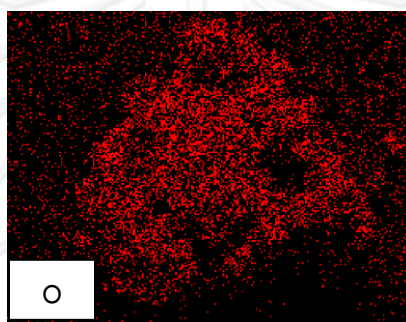
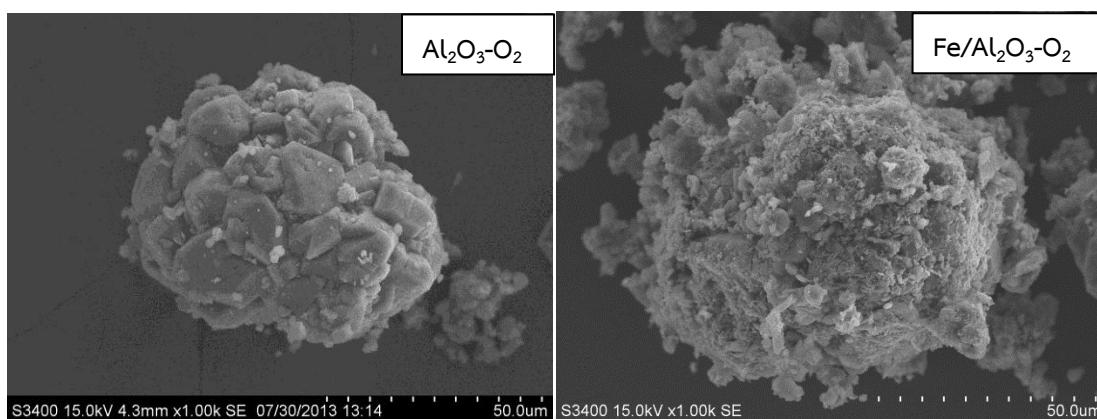
#### 5.2.1.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



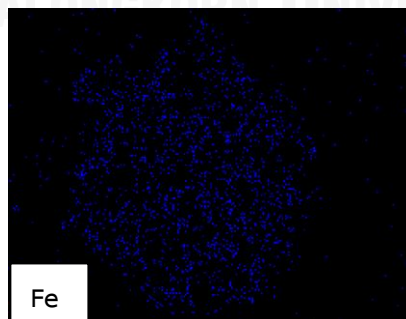
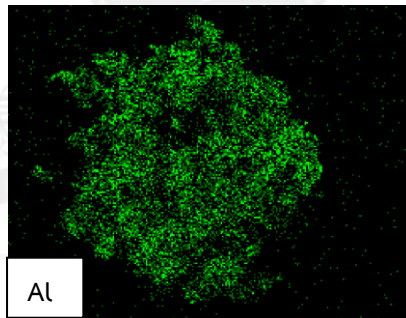
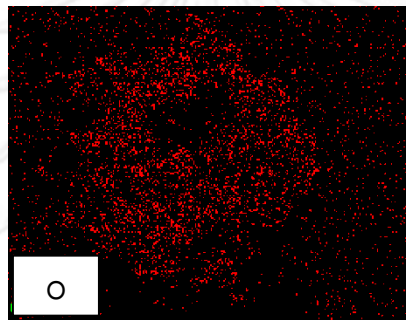
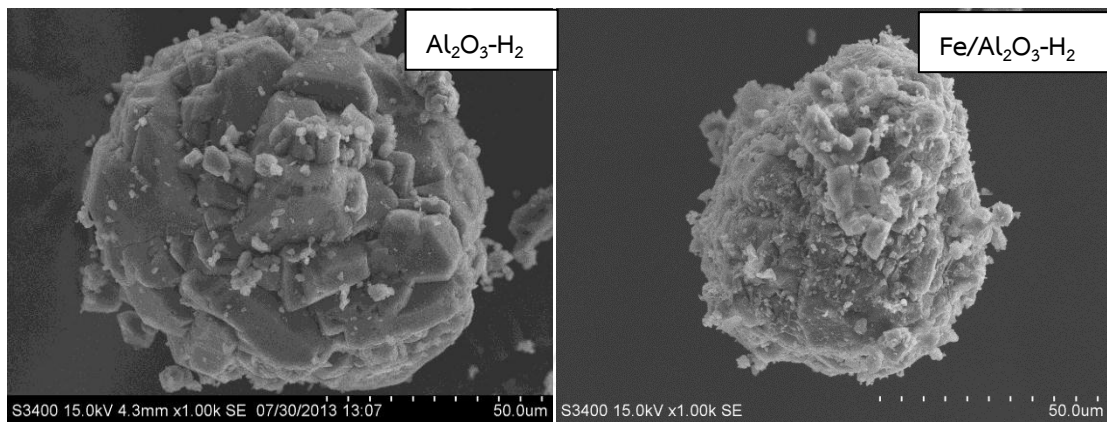
รูปที่ 5.8 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซน์ในบรรยากาศอากาศ ด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 5.9 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบไนโตรเจนในบรรยากาศไนโตรเจน ด้วยเทคนิค SEM



รูปที่ 5.10 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศออกซิเจน ด้วยเทคนิค SEM

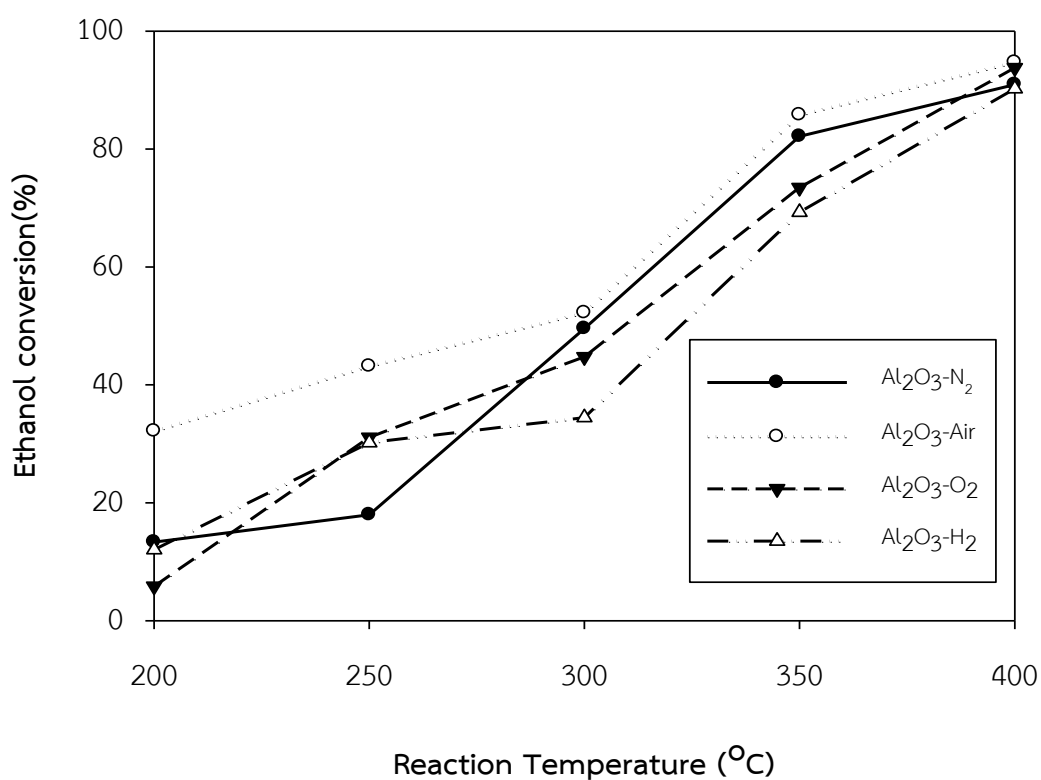


รูปที่ 5.11 แสดงภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศไฮโดรเจน ด้วยเทคนิค SEM

รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถตรวจสอบด้วยเครื่อง SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ ให้รูปร่างของผลึกคล้ายกันและเมื่อนำมาเคลือบฝังเหล็ก พบลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระมากขึ้นเนื่องจากการใส่เหล็กเข้าไปเพิ่มเป็นองค์ประกอบ ในส่วนของการกระจายตัวของเหล็กพบว่าเหล็กสามารถกระจายตัวได้ดีและคล้ายกันในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพ

### 5.2.2 ผลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

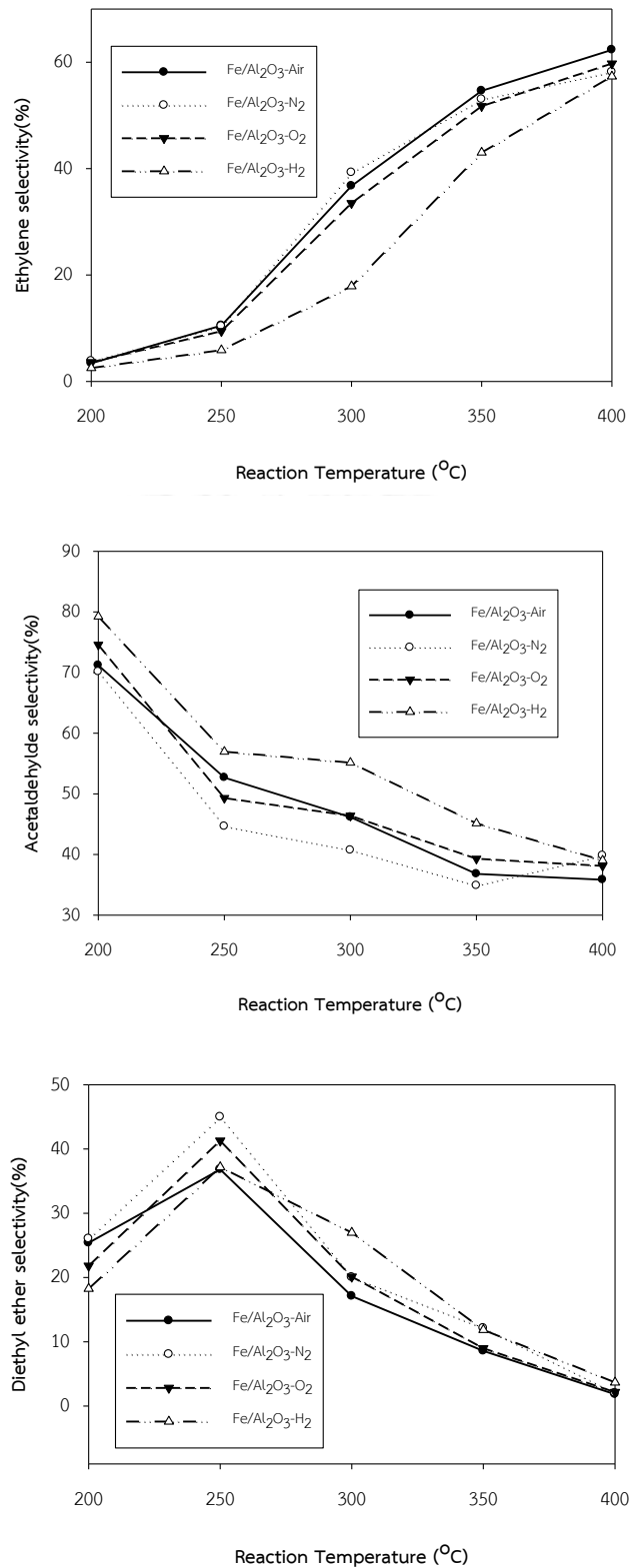
ผลการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ มาทดลองในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาที่ 200 – 400 °C ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลดังแสดงในรูปที่ 5.12



รูปที่ 5.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินากับร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

จากรูปที่ 5.12 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่ผ่านการแคลไซน์ในทุกบรรยากาศจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นซึ่งเป็นไปตามกฎของจลนพลศาสตร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 °C และแนวโน้มร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่แคลไซน์ในบรรยากาศอากาศจะมากที่สุด รองลงมาคือ ไนโตรเจน, ออกซิเจน และไฮโดรเจนตามลำดับซึ่งสอดคล้องกับค่าความเป็นกรดที่ทดสอบด้วยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD หากเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเหล็กกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมนั้น พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิต่ำ 200 – 250 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเหล็กจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติม





รูปที่ 5.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินากับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล



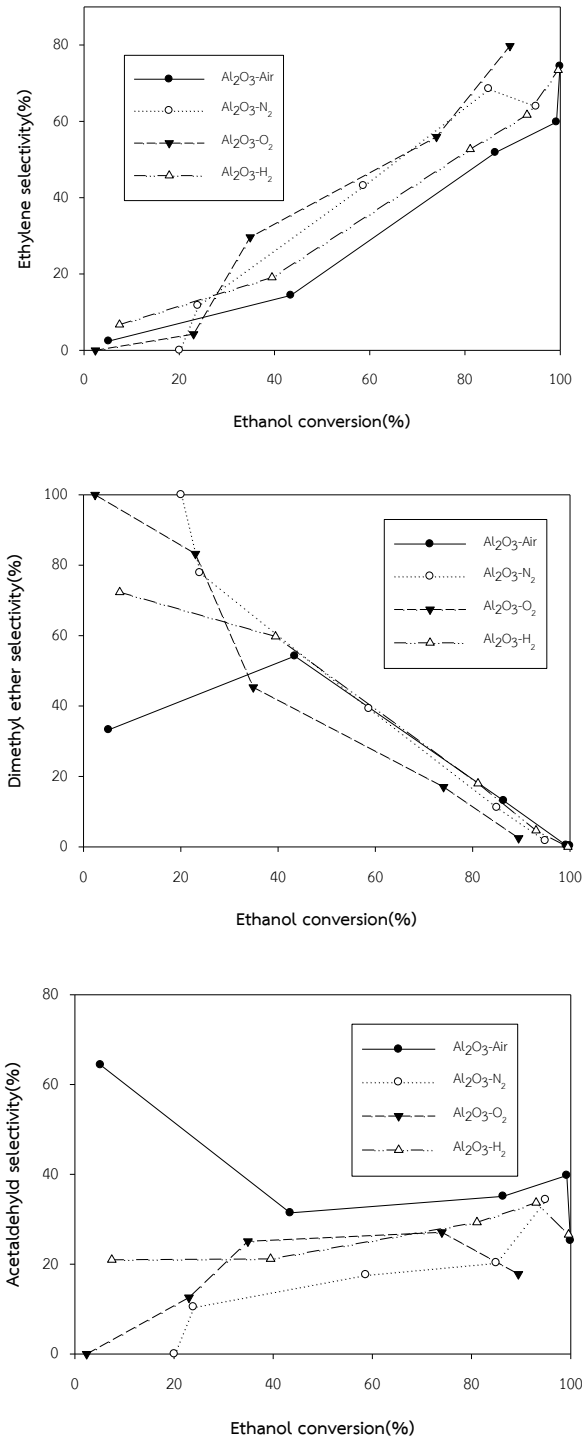
จากรูปที่ 5.13 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ในบรรยากาศอากาศ ออกซิเจนและไนโตรเจนให้ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนที่ใกล้เคียงกัน ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 °C และน้อยที่สุดในบรรยากาศไฮโดรเจน ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุด ที่ 400 °C ที่ บรรยากาศอากาศ( 62.32 %)ซึ่งสอดคล้องกับความเป็นกรดบรอนสเตทซึ่งทดลองด้วยวิธี ion exchange titration หากเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเหล็กกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมนั้น พบว่า ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนจะลดลงทั้งนี้เนื่องจาก ความเป็นกรดที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงดีไฮโดรจิเนชัน ส่งผลให้สารผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้เป็นอะซีตัลดีไฮด์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

### 5.3 การประเมินสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 5.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ

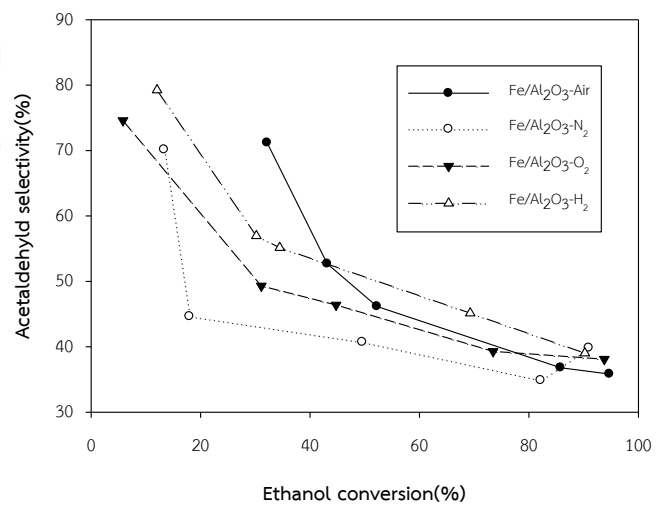
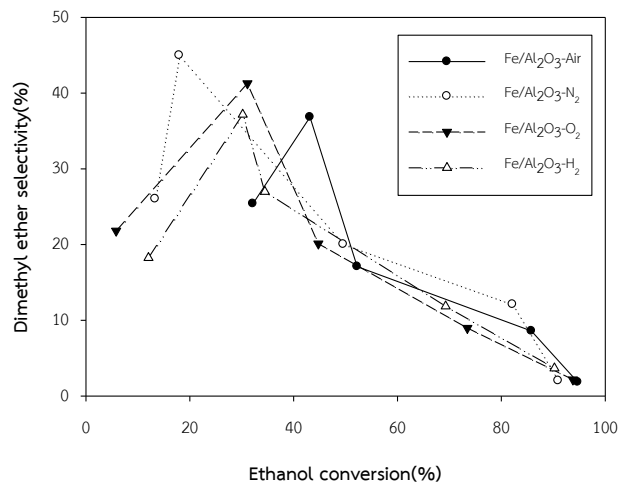
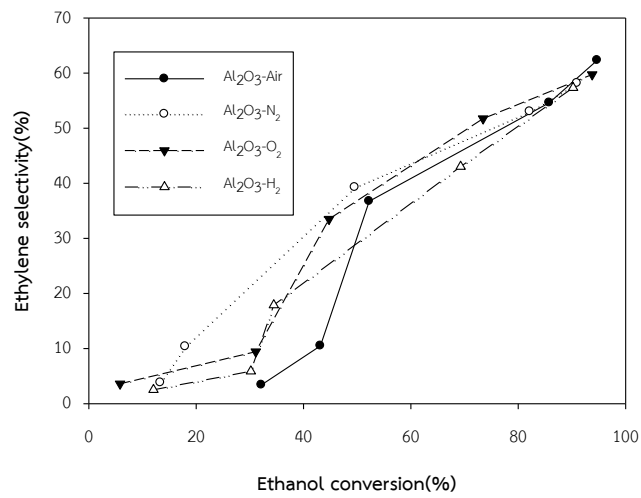


รูปที่ 5.14 สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง

จากกราฟ รูปที่ 5.14 แสดงสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง พบว่าความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลมากขึ้น ส่วนไดเอทิลอีเทอร์มีแนวโน้มลดลงเมื่อร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้น ในส่วนของอะซีตัลดีไฮด์นั้นพบว่าแนวโน้มการเกิดคงที่ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศออกซิเจนมีแนวโน้มการเกิดของเอทิลีนที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ ที่ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลที่เท่ากัน ส่วนของไดเอทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศออกซิเจนมีความสามารถในการเปลี่ยนเป็นไดเอทิลอีเทอร์ได้มากและดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบในบรรยากาศอื่น ๆ ในช่วงร้อยละการเปลี่ยนต่ำกว่า 40 ได้

### 5.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง ๆ

จากกราฟ รูปที่ 5.15 แสดงสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง พบว่าความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลมากขึ้น ส่วนไดเอทิลอีเทอร์และอะซีตัลดีไฮด์มีแนวโน้มลดลงเมื่อร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้น เมื่อพิจารณาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวต่อการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนมีความสามารถใกล้เคียงกันในทุกบรรยากาศในการเคลือบ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบผงเหล็กพบว่าความสามารถในการเปลี่ยนเป็นเอทิลีนลดลง แต่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์อะซีตัลดีไฮด์มากขึ้น



รูปที่ 5.15 สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนอะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศต่าง

## บทที่ 6

### สรุปผลงานวิจัย และข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยเรื่องผลของบรรยากาศในการแคลไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยทำการศึกษาลักษณะเฟสของอะลูมินา หมู่ฟังก์ชัน ความเป็นกรด ที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล สามารถสรุปผลงานวิจัยได้ดังนี้

#### 6.1 สรุปผลงานวิจัย

- 6.1.1 บรรยากาศในการแคลไซน์ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของอะลูมินาโดยการแคลไซน์ภายใต้อากาศ และ ไนโตรเจนให้ลักษณะผลึกที่เหมือนกันซึ่งเปลี่ยนเป็นแกมมาอะลูมินา แต่ ภายใต้ ออกซิเจน และ ไฮโดรเจนจะให้โครงสร้างผลึกที่แตกต่างออกไปโดยมีแกมมาอะลูมินาผสมกับโบไมต์
- 6.1.2 บรรยากาศในการแคลไซน์ที่ต่างกันไม่ส่งผลต่อหมู่ฟังก์ชันของอะลูมินา
- 6.1.3 ค่าความเป็นกรดที่ทดสอบด้วยวิธี  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$
- 6.1.4 ค่าความเป็นกรดบรอนสเตททดสอบด้วย เทคนิค ion exchange titration เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2 \geq \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$
- 6.1.5 ผลตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล
  - 6.1.5.1 ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเรียงที่  $400\text{ }^\circ\text{C}$  เรียงตามลำดับดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air}(100\%) = \text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2(100\%) > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2(94.9\%) > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2(89.5\%)$  ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเป็นกรด
  - 6.1.5.2 ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนที่  $400\text{ }^\circ\text{C}$  เรียงตามลำดับดังนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2(88.8\%) > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Air}(75.9\%) > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2(74.9\%) > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2(65.73\%)$  ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเป็นกรดบรอนสเตท
- 6.1.6 บรรยากาศในการแคลไซน์ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกหลักบนอะลูมินาที่ผ่านการแคลไซน์ในบรรยากาศต่าง ๆ ในบรรยากาศ อากาศ ไนโตรเจน และ ออกซิเจน มีลักษณะผลึกเหมือน  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  แต่ในบรรยากาศไฮโดรเจนมีลักษณะผลึกเหมือน  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- 6.1.7 ค่าความเป็นกรดที่ทดสอบด้วยวิธี  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2 > \text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 > \text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$

- 6.1.8 ค่าความเป็นกรดบรอนสเตททดสอบด้วย เทคนิค ion exchange titration  
เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-Air} > \text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2 = \text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2 > \text{Fe/Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2$
- 6.1.9 ผลการเคลือบฝังเหล็กบนอะลูมินาสามารถเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล  
ในช่วงอุณหภูมิต่ำ 200 – 250 °C ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเมื่อ  
เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เคลือบฝังเหล็ก อย่างไรก็ตามพบว่าการเลือกเกิด  
ของเอทิลีนจะมีค่าลดลง

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

- 6.2.1 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างเชิงลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบในบรรยากาศ  
ต่าง ๆ เช่น การดูออกซิเดชันสเตทด้วยเทคนิค XPS
- 6.2.2 ลดปริมาณเหล็กที่เคลือบฝังบนอะลูมินาเพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง  
ดีไฮโดรจิเนชัน
- 6.2.3 ใช้เอทานอลที่ได้จากธรรมชาติ(Bio ethanol) เป็นการตั้งต้นในปฏิกิริยาเพื่อการใช้  
เป็นการเพิ่มมูลค่าให้เอทานอลที่ได้จากธรรมชาติและเป็นแบบจำลองการใช้งานจริง

## รายการอ้างอิง

1. Zotov, R.A., et al.. Characterization of the active site on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes. *Journal of Catalysis* 278(2011) : 71-77.
2. Nina, Z., et al.. Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Journal of Catalysis Communication* 11(2010) : 633 - 637.
3. Winter, O., et al.. Make ethylene from ethanol. *Journal of Hydrocarbon Process* Nov(1987) : 133-135.
4. Zhang, X., et al.. Comparison of catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 115(2008) : 210-215.
5. Madeira, F.F., Gnep, N.S., Magnoux, P., Maury, S., Cadran, N., Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity. *Appl. Catal. A* 367(2009) : 39-46.
6. Gurgul, J., Zimowska, M., Mucha, D., Socha, R.P., Matachowski, L.. The influence of surface composition of  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  salts on their catalytic activity in dehydration of ethanol. *J. Mol. Catal.* 351(2011) : 1-10.
7. Ciftci, A., Varisli, D., Tokay, K.C., Sezgi, N.A., Dogu, T.. Diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chem. Eng. J.* (2012) : in press.
8. Zaki, T.. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science.* 284 (2005) : 606-613.
9. Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G.. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 62(2007) : 5349-5352.
10. Chen, G., Li, S., Jiao, F., Yuan, Q.. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts in microchannel reactors. *Catal. Today* 125(2007) : 111-119.
11. Hu, Y., et al.. Synthesis of acetonitrile from ethanol via reductive amination over  $\text{Cu}/\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *React Kinet Mech cat.* 106(2010) : 127-139.
12. Liu, M., et al.. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . School of Chemical Engineering, Sichuan University.(2010)

13. Zhan, N., Hu, Y., Li, H., Yu, D., Han, Y., Huang, H.. Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catal. Commun.* 11(2010) : 633–637.
14. Q. Yang., et al.. Aluminum Fluoride Modified HZSM-5 Zeolite with Superior Performance in Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol. *Energy & fuel* 26(2012) : 4475 – 4480
15. อุณาโลม เวทย์วัฒน์. การผลิตเอทิลีนจากเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซีโอไลต์ ZSM-5 ชนิดดัดแปลง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
16. Zhao, Q., Wang, X., Cai, T.. The study of surface properties of  $ZrO_2$ . *Journal of applied surface science.* 225(2004) : 7-13.
17. ณิชากัทร เซ็นโซ. ผลของบรรยากาศในการเคลือบชั้นผิวของเซอร์โคเนียขนาดนาโนและการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซล. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
18. ศุภวดี ภูภัทรกุล. ผลของสภาวะในการเผาต่อสมบัติความชอบน้ำของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
19. Nae, L. W., Min, S. L., et al.. Effect of calcination atmosphere on  $TiO_2$  photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163(2004): 277-180.
20. Wade L. G., Jr., *Organic Chemistry, Fifth Edition*, prentice-Hall, saddle River. NJ, 2003
21. Arai H., Take J.I., Saito Y., Yoneda Y.. Ethanol dehydration on alumina catalysts: I. The thermal desorption of surface compound. *Journal of Catalyst*, 9(1967): 146-153
22. Chiang H., Bhan A.. Catalytic consequence of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites. *Journal of Catalyst.* 271(2010): 251-261
23. อภิสสิทธิ์ สายสาทร่าย. ผลของตัวแปรที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาโดยวิธีอิมเพร็กเนชัน. ภาควิชาวิศวกรรมเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
24. Alumina. Retrived December 10, 2012. from <http://www.wikipedia.com>.
25. วสุ ไชยตรี. ผลของการบดต่อการเกิดโคอะลูมินาจากกิบไซต์และการประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
26. Khom-in, J., Prasertdam, P., Panpranot, J., Mekasuwandumrong, O..



- Dehydration of methanol to dimethylether over nanocrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with mixed  $\gamma$ - and  $\chi$ - crystalline phase. *Catalysis Communications*. 9(2008) : 1955 - 1958.
27. Boumaza, A., et al.. Transition alumina phase induced by heat treatment of boehmite : An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid state Chemistry* 182(2009) : 1171-1176
  28. Cava, S., et al.. structural characterization of phase transition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*. 103(2007) : 394 - 399
  29. Hossein, A. D., Taban, K., Zamani, M.. Effect of vacuum and calcination temperature on the structure, texture, reactivity, and selectivity of alumina : Experimental and DFT studies. *Journal of Molecular Catalysis A : chemical* 326(2010) : 55 - 68
  30. Karakassides, A. M., Gournis, D., Bourlinos, B. A., Trikalitis, N. P., Bakas, T.. Magnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites prepared by a modified wet impregnation method. *Journal of materials chemistry* 13(2003) : 871-876.
  31. Legodi, A. M., and Waal de D.. Department of chemistry, university of Pretoria, 2007.
  32. Fan, D., Dai, D., and Wu, H.. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials* 6(2013) : 101 - 115.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

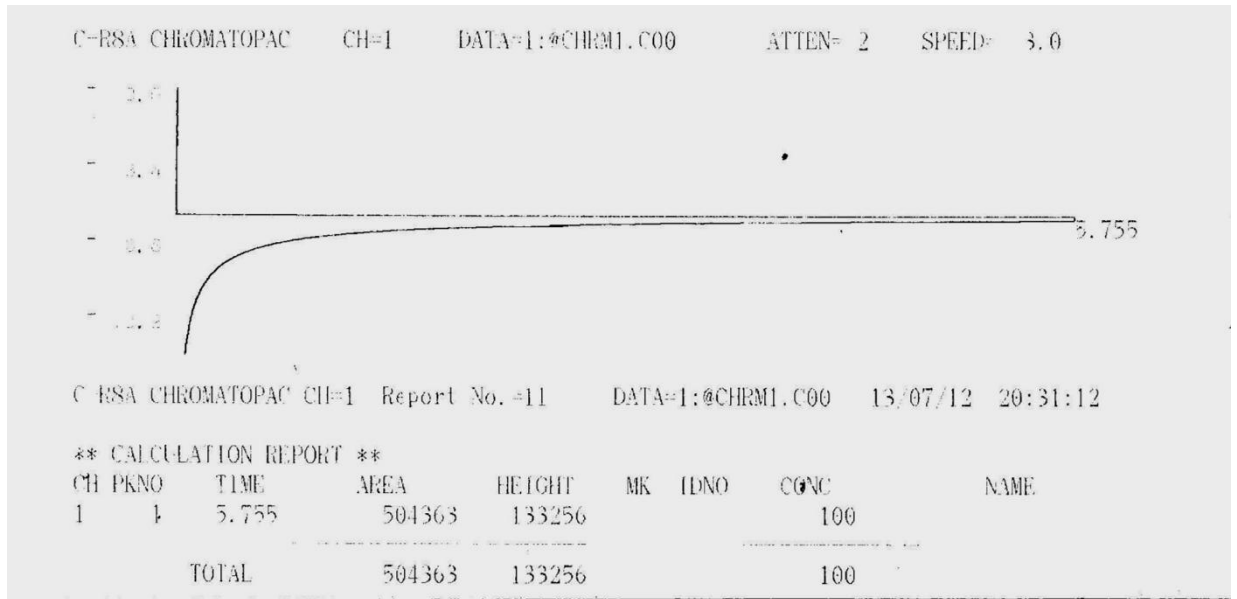
## ภาคผนวก ก

## ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

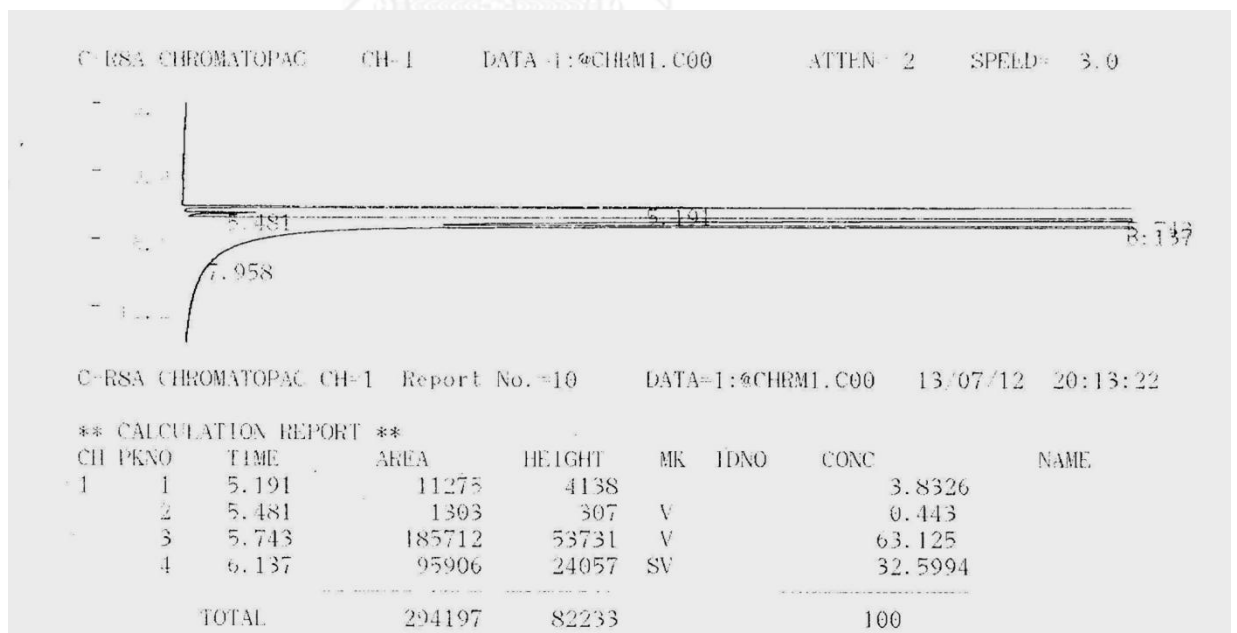
ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงได้ดังตารางที่ ก1

ตาราง ก1 : แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส

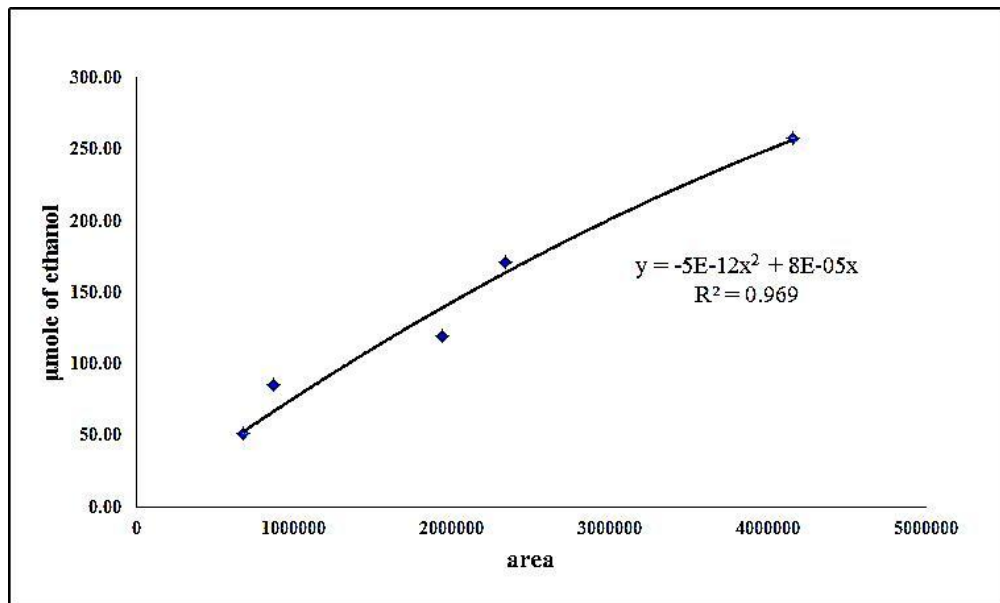
แก๊สโครมาโตกราฟ	Shimadzu GC-14A
ระบบตรวจวัด	FID
ชนิดคอลัมน์	VZ-10
แก๊สตัวพา	N <sub>2</sub> (99.99%)
อัตราการไหลของแก๊สตัวพา	25 มิลลิลิตร/นาที
อุณหภูมิคอลัมน์	
- เริ่มต้น	40 °C
- สุดท้าย	40 °C
อุณหภูมิตรวจวัด	150 °C
อุณหภูมิหัวฉีด	150 °C
วิเคราะห์	ไฮโดรคาร์บอน C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> , เอทานอล



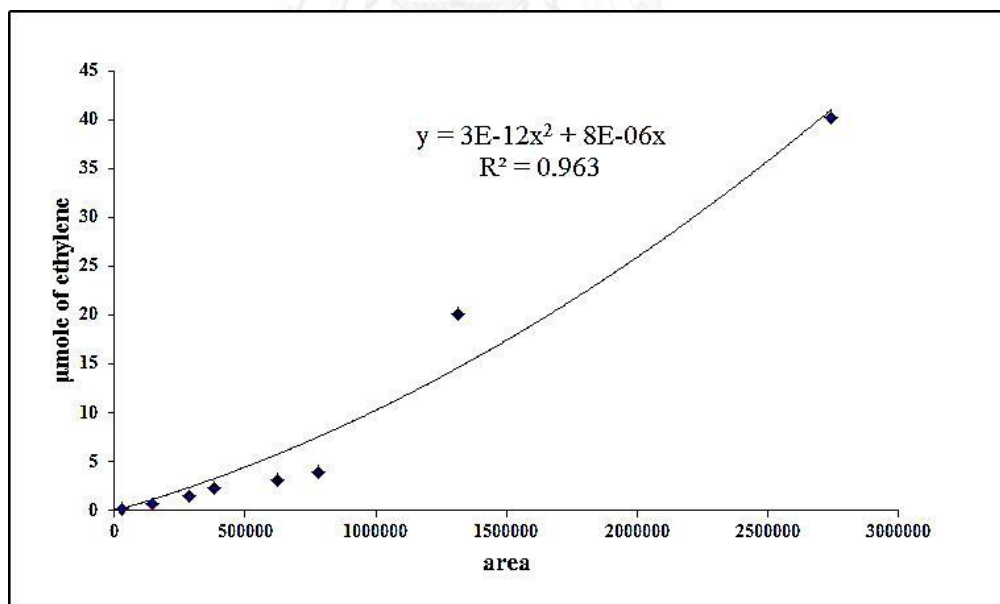
รูปที่ ก.1 ตัวอย่าง Chromatogram ของแก๊สทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์



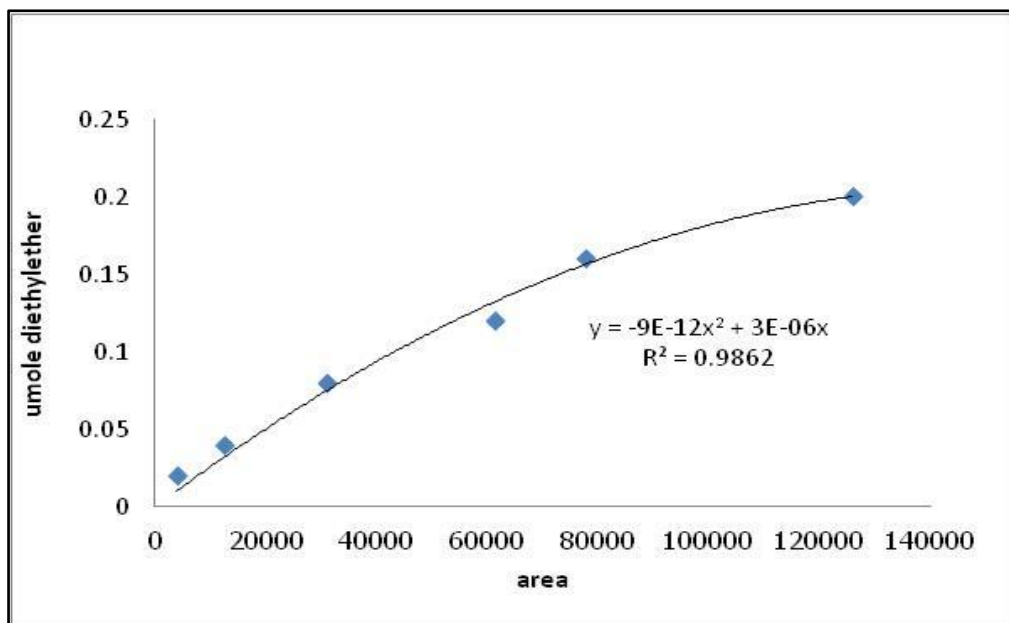
รูปที่ ก.2 ตัวอย่าง Chromatogram ของแก๊สทางออกเครื่องปฏิกรณ์



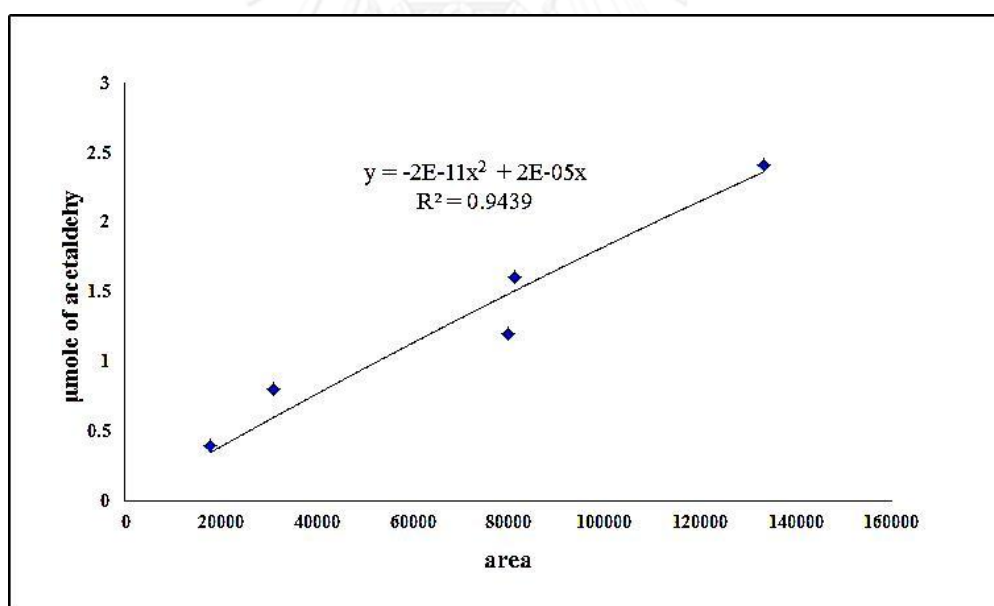
รูปที่ ก.3 Calibration curve ของเอทานอล



รูปที่ ก.4 Calibration curve ของ เอทีลีน



รูปที่ ก.5 Calibration curve ของ ไดเอทิลอีเทอร์



รูปที่ ก.6 Calibration curve ของอะซีตัลดีไฮด์

**ภาคผนวก ข**  
**ตัวอย่างการคำนวณ**

**1. การคำนวณค่าการเปลี่ยนของเอทานอล**

ร้อยละการเปลี่ยนเอทานอล(%)

$$(1) \quad = \frac{\text{จำนวนโมลของเอทานอลในสารตั้งต้น} - \text{จำนวนโมลของเอทานอลในสารผลิตภัณฑ์} \times 100}{\text{จำนวนโมลของเอทานอลในสารตั้งต้น}}$$

ซึ่งจำนวนโมลของเอทานอลคำนวณจากกราฟ Calibration curve

$$(2) \quad \text{จำนวนโมลของเอทานอล} = (-5 \times 10^{-12}) \times \text{area}^2 + (8 \times 10^{-5}) \times \text{area}$$

ตัวอย่างปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 250 °C

กรณี area โคโรมาโตแกรมของเอทานอลในสารตั้งต้น = 504363

กรณี area โคโรมาโตแกรมของเอทานอลในผลิตภัณฑ์ = 185712

คำนวณตามสมการ (2) ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของเอทานอลในสารตั้งต้น} &= (-5 \times 10^{-12}) \times 504363^2 + (8 \times 10^{-5}) \times 504363 \\ &= 39.08 \mu\text{mold} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของเอทานอลในผลิตภัณฑ์} &= (-5 \times 10^{-12}) \times 185712^2 + (8 \times 10^{-5}) \times 185712 \\ &= 14.68 \mu\text{mold} \end{aligned}$$

ดังนั้นร้อยละการเปลี่ยนเอทานอลคำนวณตามสมการ (1)

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเลือกเกิดของ A} &= \frac{39.08 - 14.68}{39.08} \times 100 \\ &= 62.44 \% \end{aligned}$$

## 2. ร้อยละการเลือกเกิด(%)

การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์(A)

ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์(A) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิดของ A} = \frac{\text{จำนวนโมลของ A ในผลิตภัณฑ์} \times 100}{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \quad (3)$$

ซึ่งจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และ อะซีตัลดีไฮด์ คำนวณจากกราฟ Calibration curve

$$\text{จำนวนโมลของเอทิลีน} = (-2 \times 10^{-12}) \times \text{area}^2 + (7 \times 10^{-6}) \times \text{area} \quad (4)$$

$$\text{จำนวนโมลของไดเอทิลอีเทอร์} = (-9 \times 10^{-12}) \times \text{area}^2 + (3 \times 10^{-6}) \times \text{area} \quad (5)$$

$$\text{จำนวนโมลของอะซีตัลดีไฮด์} = (-2 \times 10^{-11}) \times \text{area}^2 + (2 \times 10^{-5}) \times \text{area} \quad (6)$$

ตัวอย่างปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 250 °C

กรณี area โคโรมาโตแกรมของเอทิลีน =	1303
กรณี area โคโรมาโตแกรมของไดเอทิลอีเทอร์ =	95906
กรณี area โคโรมาโตแกรมของอะซีตัลดีไฮด์ =	11275

คำนวณตามสมการ (4) (5) และ (6) ดังนี้

$$\text{จำนวนโมลของเอทิลีน} = (-2 \times 10^{-12}) \times 1303^2 + (7 \times 10^{-6}) \times 1303 = 0.007 \mu\text{mold}$$

$$\text{จำนวนโมลของไดเอทิลอีเทอร์} = (-9 \times 10^{-12}) \times 95906^2 + (3 \times 10^{-6}) \times 95906 = 0.205 \mu\text{mold}$$

$$\text{จำนวนโมลของอะซีตัลดีไฮด์} = (-2 \times 10^{-11}) \times 11275^2 + (2 \times 10^{-5}) \times 11275 = 0.223 \mu\text{mold}$$

ดังนั้นร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนคำนวณตามสมการ (3)

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเลือกเกิดของ A} &= \frac{0.007}{0.007 + 0.205 + 0.223} \times 100 \\ &= 1.61 \% \end{aligned}$$



### 3. การคำนวณค่าความเป็นกรด

ความเป็นกรดที่ทดสอบด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (7)

$$\text{ปริมาณกรด} = \frac{\text{จำนวนโมลของแอมโมเนียที่ถูกปลดปล่อย}}{\text{ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา}} \quad (7)$$

จำนวนโมลของแอมโมเนียที่ถูกปลดปล่อยคำนวณได้จาก สมการ Calibration curve ดังสมการ (8)

$$\text{จำนวนโมลของแอมโมเนียที่ถูกปลดปล่อย} = 0.0003 \times \text{Area} \quad (8)$$

Area ได้จากพื้นที่ใต้กราฟ  $\text{NH}_3$ -TPD

ตัวอย่างทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินาที่เคลือบในบรรยากาศอากาศ คำนวณพื้นที่ใต้กราฟ ได้ 5.35 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบ 1.02 กรัม

จากสมการที่ (8) จะได้

$$\text{จำนวนโมลของแอมโมเนียที่ถูกปลดปล่อย} = 0.0003 \times 5.35 = 0.0016 \text{ โมล}$$

จากสมการที่ (7) จะได้

$$\text{ปริมาณกรด} = \frac{0.0016 \text{ โมล}}{1.02 \text{ กรัม}} = 0.0016 \text{ โมล/กรัม}$$

#### 4. การเคลือบฝังเหล็ก

วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนักที่เคลือบฝังบนอะลูมินา เหล็กที่นำมาเคลือบฝังเตรียมจาก เหล็กไนเตรท ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )

$$\text{มวลโมเลกุล } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404 \text{ g/mol}$$

$$\text{มวลโมเลกุล Fe} = 56 \text{ g/mol}$$

ตัวรองรับ: อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ประกอบไปด้วย

$$\text{เหล็ก} = 0.10 \text{ กรัม}$$

$$\text{อะลูมินา} = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ กรัม}$$

เหล็กไนเตรท  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  มี Fe = 56 กรัม

ดังนั้นเหล็ก 56 กรัม ได้จากเหล็กไนเตรท 404 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ต้องการเหล็ก 0.1 กรัม จะต้องใช้เหล็กไนเตรท} &= \frac{0.1 \times 404}{56} \\ &= 0.72 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ค

## ผลการทดลอง

ตาราง ค1: แสดงร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเลือกเกิด				ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเลือกเกิด									
	200 °C								250 °C							
	เอทานอล	เอทิลีน	อะซีตัลดีไฮด์	ไดเมทิลอีเทอร์	เอทานอล	เอทิลีน	อะซีตัลดีไฮด์	ไดเมทิลอีเทอร์								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	5.18	2.39	64.36	33.25	43.44	14.38	31.43	54.19								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	20.08	0.00	0.00	100.00	23.90	11.71	10.47	77.82								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	2.39	0.00	0.00	100.00	23.01	4.22	12.56	83.22								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	7.44	6.71	20.96	72.33	39.46	19.10	21.16	59.74								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	13.34	3.41	71.20	25.39	17.98	10.49	52.69	36.82								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	32.16	3.82	70.14	26.04	43.16	10.38	44.64	44.98								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	5.82	3.61	74.58	21.81	31.10	9.43	49.29	41.28								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	12.05	2.53	79.23	18.24	30.19	5.88	56.95	37.17								

ตาราง ค1: แสดงร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล(ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเลือกเกิด				ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเลือกเกิด									
	300 °C								350 °C							
	เอทานอล	เอทิลีน	อะซีตัลดีไฮด์	ไดเมทิลอีเทอร์	เอทานอล	เอทิลีน	อะซีตัลดีไฮด์	ไดเมทิลอีเทอร์								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	86.38	51.80	35.10	13.11	99.23	59.82	39.74	0.44								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	58.68	43.12	17.63	39.24	84.97	68.53	20.31	11.16								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	34.90	29.62	25.07	45.31	74.01	55.92	27.09	17.00								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	81.09	52.69	29.31	18.00	93.02	61.69	33.67	4.63								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	49.56	36.74	46.17	17.10	82.15	54.61	36.81	8.58								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	52.23	39.27	40.70	20.03	85.79	53.02	34.88	12.11								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	44.76	33.50	46.38	20.11	73.45	51.74	39.29	8.98								
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	34.45	17.89	55.13	26.98	69.27	43.03	45.13	11.85								

ตาราง ค1: แสดงร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล(ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเลือกเกิด		
	400 °C			
	เอทานอล	เอทิลีน	อะซีตัลดีไฮด์	ไดเมทิลอีเทอร์
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	99.95	74.45	25.26	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	94.92	63.92	34.34	1.73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	89.45	79.74	17.78	2.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	99.57	73.43	26.57	0.00
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	90.94	62.32	35.84	1.84
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	94.71	58.16	39.83	2.02
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	93.78	59.74	38.10	2.16
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	90.22	57.32	39.02	3.66

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวฉัตรพร ทับสาร เกิดเมื่อวันที่ 16 ธันวาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดสระบุรี จบการศึกษาระดับมัธยมปลายที่ โรงเรียนนครนายกวิทยาคม สำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2547 และได้รับประกาศนียบัตรบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปี 2551

ฉัตรพร ทับสาร และ บรรเจิดจงสมจิตร บทความวิจัยเรื่อง “ผลของบรรยากาศในการแคลไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล” หรือ “Effect of calcination atmosphere on  $\gamma$ -alumina catalyst for ethanol dehydration” ได้เผยแพร่ใน งานประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 23 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 17-18 ตุลาคม 2556



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**