

การเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่มีความเข้มข้นที่ต่างกันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15, Zr-La/SBA-15



นางสาวคนธรัตน์ แยมศิริ

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.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OVER Zr/SB

A-15, Zr-La/SBA-15 CATALYSTS



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

5870909121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: SBA-15 / ETHANOL DEHYDRATION / ETHYLENE / BIOETHANOL

KONTARAT YAMSIRI: CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OVER Zr/SBA-15, Zr-La/SBA-15 CATALYSTS. ADVISOR: PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., pp.

These days, ethylene demand continuously increases significantly. Currently, for ethylene production industry, ethylene is produced by thermal cracking method, which is frequently used naphtha as a non-renewable raw material. This process releases pollutants into the environment, and uses a high operating temperature. Conversely, dehydration method is being considered for a wide study according to being benign to the environment. This is because dehydration method uses a lower temperature than thermal cracking, and uses ethanol as a substance, which is a renewable raw material. In this present study, we investigate catalysts used in the ethanol dehydration process to produce ethylene. The type of catalysts is mesoporous SBA-15 silica with or without transition metal oxide modification including, zirconium(Zr), lanthanum(La) and bimetal(zirconium-lanthanum). These catalysts are synthesized by the one-step hydrothermal method. Physical and chemical properties were determined by low and high-angle XRD, nitrogen physisorption, FTIR, Raman, UV-Visible spectroscopy, SEM/EDX and NH₃-TPD. In the first part, the catalysts were tested in ethanol dehydration reaction in a fixed-bed reactor at the atmospheric pressure with temperatures ranging from 200-400 degree Celsius. It was found that when the temperature increased, the ethanol conversion and ethylene selectivity increased in all catalysts. The Zr-La/SBA-15 catalyst exhibited the highest ethanol conversion and ethylene yield of 23.2% at temperature of 400 °C. In the second part, the Zr-La/SBA-15 catalysts were tested in ethanol dehydration reaction with different ethanol concentrations (50 %v/v and 99.98 %v/v). It was found that both of ethanol concentrations gave the similar trend that, ethanol conversion and yield of ethanol increase when high temperature. At 50% of ethanol, the ethanol conversion and yield of ethylene are lower than used 99.98% of ethanol for ethanol dehydration to ethylene.

Department: Chemical Engineering

Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ได้เนื่องจาก ได้รับคำแนะนำ ความอนุเคราะห์และความช่วยเหลืออย่างเต็มกำลังจาก ศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ทำให้ได้รับความรู้และกำลังใจในการทำงานวิทยานิพนธ์นี้ ความรู้ที่ได้รับสามารถนำไปประยุกต์ใช้ต่อยอดทั้งในปัจจุบันและอนาคตได้ วิทยานิพนธ์เล่มนี้จะสมบูรณ์ไม่ได้เลย หากไม่ได้รับการสนับสนุนจากอาจารย์ที่ปรึกษา

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ผู้เป็นประธานสอบวิทยานิพนธ์, ดร. พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์ ผู้เป็นกรรมการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ ผู้เป็นกรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษา เพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณสมาคมวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย (The 7th International Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference 2017) ที่ให้ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ได้มีโอกาสนำเสนอผลงานวิจัยสู่สาธารณะ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณครอบครัว, เพื่อนร่วมคณะและที่ร่วมทำแลปวิจัย Catalyst ที่คอยให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจกันตลอดมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 บทนำทั่วไป.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและความสำคัญ.....	6
2.1 เอทานอล.....	6
2.1.1 ข้อมูลทั่วไปของเอทานอล.....	6
2.1.2 การผลิตเอทานอล.....	7
2.2 เอทิลีน.....	10
2.3 ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน.....	12
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาเมโซพอร์รัสซานตาบารา 15 (Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15; SBA-15).....	15
2.4.1 วัสดุการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เอสบีเอ 15.....	16
2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เอสบีเอ 15 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method).....	17
2.5 โลหะออกไซด์.....	18

2.5.1 แลนทานัมออกไซด์ (Lanthanum oxide)	18
2.5.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide)	19
2.6 ผลกระทบของน้ำต่อปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันและตัวเร่งปฏิกิริยา	21
2.7 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	23
บทที่ 3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
บทที่ 4 วิธีการดำเนินงาน	28
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
4.1.1 สารเคมี.....	28
4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	28
4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	29
4.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD)	29
4.2.2 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (N ₂ physisorption; BET).....	30
4.2.3 เทคนิคการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์สาร (Fourier tranform infrared spectroscopy; FTIR).....	30
4.2.4 เทคนิคการกระเจิงด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectroscopy).....	30
4.2.5 เครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-Visible spectrophotometer; UV-VIS).....	31
4.2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM and Energy X-ray spectroscopy; EDX).....	31
4.2.7 เทคนิคทดสอบการคายซับด้วยแก๊สแอมโมเนีย (Temperature programmed desorption; NH ₃ -TPD).....	31
4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดีไฮเดรชันของเอทานอล	32

4.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	32
4.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	32
4.3.3 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล	34
4.4 แผนการทำงานวิจัย	35
บทที่ 5 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย	36
5.1 วิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
5.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD)	36
5.1.2 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยแก๊สไนโตรเจน (N ₂ physisorption).....	38
5.1.3 เทคนิคการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันกับเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier tranform infrared spectroscopy; FTIR).....	39
5.1.4 เทคนิคการรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectroscopy).....	40
5.1.5 เครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-Visible spectrophotometer; UV-VIS).....	42
5.1.6 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุ (Energy X-ray spectroscopy; EDX).....	43
5.1.7 เทคนิคทดสอบการคายซับด้วยแก๊สแอมโมเนีย (Temperature programmed desorption; NH ₃ -TPD).....	46
5.2 ผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน	47
5.3 ผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 เปรียบเทียบความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน.....	50
บทที่ 6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	54
6.1 สรุปผลการวิจัย	54
6.2 ข้อเสนอแนะ	54

.....	55
รายการอ้างอิง.....	55
ภาคผนวก	63
ภาคผนวก ก กราฟมาตรฐาน	64
ภาคผนวก ข คำนวณร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิต และ ร้อยละค่าการเกิดผลผลิต.....	67
ภาคผนวก ค การคำนวณปริมาณกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	68
ภาคผนวก ง แสดงข้อมูลร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิต และร้อยละค่าการเกิดผลผลิตในทุกช่วงอุณหภูมิ.....	71
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ภายหลังจากการทำปฏิกิริยา ตรวจสอบด้วยเทคนิครังสีเอกซ์.....	74
ภาคผนวก ฉ การเผยแพร่ผลงานวิจัย.....	76
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	77

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของเอทานอล	6
ตารางที่ 2.2 ปริมาตรเอทานอลที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรชนิดต่างๆ.....	7
ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของเอทิลีน	11
ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของแลนทานัมออกไซด์	19
ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติของเซอร์โคเนียมออกไซด์	20
ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย	28
ตารางที่ 4.2 รายงานแผนการทำวิจัย	35
ตารางที่ 5.1 ตารางแสดงค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
ตารางที่ 5.2 แสดงองค์ประกอบของธาตุบริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	46
ตารางที่ 5.3 แสดงปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
ตารางที่ 5.4 แสดงองค์ประกอบของธาตุบริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15	53
ตารางที่ ก.1 ระยะเวลาของสารแต่ละตัวที่ออกมาจากเครื่องวิเคราะห์โครมาโทแกรม	64
ตารางที่ ค.1 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ได้กราฟเป็นค่าความเป็นกรด	70
ตารางที่ ง.1 ข้อมูลผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจากการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันในทุก อุณหภูมิทั้งสี่ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
ตารางที่ ง.2 ข้อมูลผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจากการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันในทุก อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ที่ใช้เอทานอลความเข้มข้นต่างกันในการทำปฏิกิริยา	72

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1 แนวโน้มของการเลือกซื้อรถยนต์ที่ใช้เทคโนโลยีเครื่องยนต์ที่แตกต่างกัน	2
รูปที่ 2.1 แผนผังกระบวนการผลิตไบโอเอทานอล.....	8
รูปที่ 2.2 สัดส่วนการผลิตผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลขั้นต้นที่ประเทศไทย.....	10
รูปที่ 2.3 การแตกตัวของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
รูปที่ 2.4 โครงสร้างการจัดเรียงตัวหกเหลี่ยมสองมิติ.....	15
รูปที่ 2.5 แสดงส่วนประกอบของหม้อนึ่งสแตนเลสทนความดันเคลือบด้วยเทฟลอน	18
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนเฟสของเซอร์โคเนีย ณ อุณหภูมิต่างๆ	20
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิด Dimer Inhibition ในปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน	21
รูปที่ 2.8 กลไกของน้ำต่อตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกาอะลูมินา.....	22
รูปที่ 2.9 ลักษณะการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
รูปที่ 4.1 เครื่องมือสำหรับการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา	32
รูปที่ 5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มุมต่ำ.....	37
รูปที่ 5.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มุมสูง.....	37
รูปที่ 5.3 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
รูปที่ 5.4.a แสดงผลรามานของตัวเร่งปฏิกิริยา	40
รูปที่ 5.4.b แสดงผลรามานของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
รูปที่ 5.5 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
รูปที่ 5.6 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด.....	43
รูปที่ 5.7 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15	43
รูปที่ 5.8 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15	44
รูปที่ 5.9 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15.....	44
รูปที่ 5.10 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15.....	45

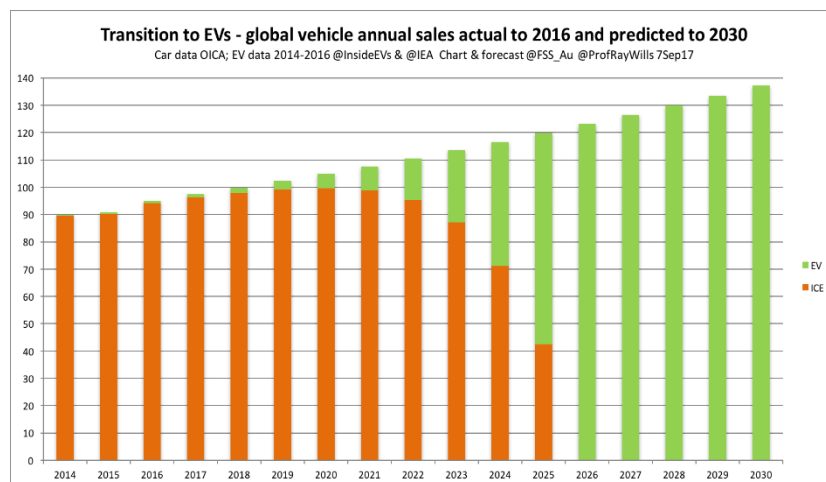
รูปที่ 5.11 แสดงผลร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิ	47
รูปที่ 5.12 แสดงผลร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิตเทียบกับอุณหภูมิ	48
รูปที่ 5.13 แสดงผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิ	49
รูปที่ 5.14 แสดงผลร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้น ต่างกัน	50
รูปที่ 5.15 แสดงผลร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิตเทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นต่างกัน.....	52
รูปที่ 5.16 แสดงผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นต่างกัน.....	52
รูปที่ ก.1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล	65
รูปที่ ก.2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน.....	65
รูปที่ ก.3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์	66
รูปที่ ก.4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะซีทัลดีไฮด์	66
รูปที่ ค.1 กราฟการตรวจวัดค่าความปั่นกรตของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15	68
รูปที่ ค.2 กราฟการตรวจวัดค่าความปั่นกรตของตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15.....	69
รูปที่ ค.3 กราฟการตรวจวัดค่าความปั่นกรตของตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15.....	69
รูปที่ ค.4 กราฟการตรวจวัดค่าความปั่นกรตของตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15.....	70
รูปที่ จ.1 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุจากการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้เอทานอลร้อยละ 50 โดย ปริมาตร	74
รูปที่ จ.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุจากการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้เอทานอลร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร	75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำทั่วไป

เนื่องจากในปัจจุบันที่มีจำนวนประชากรโลกเพิ่มขึ้น จำนวนความต้องการการใช้พลังงานจึงเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย พลังงานส่วนมากในปัจจุบันมาจาก ถ่านหิน ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ และพลังงานชีวมวล ตามลำดับ หากแต่พลังงานถ่านหิน ปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติ เป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป มีสิทธิที่จะสูญสิ้นไปเนื่องจากความต้องการพลังงานมีอยู่อย่างไม่สิ้นสุด อีกทั้งกระบวนการของอุตสาหกรรมเหล่านี้ยังปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของสภาวะโลกร้อน จึงมีการศึกษาพลังงานทางเลือกมากขึ้นจัดเป็นสัดส่วนพลังงานที่มาจากความร้อน 2 % แสงอาทิตย์ 4% ลม 18% น้ำ 26% และชีวมวล 50% พลังงานชีวมวลถือเป็นพลังงานทางเลือกที่สำคัญ โดยวัตถุดิบตั้งต้นมาจากผลผลิตที่เหลือทิ้งจากการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด กากน้ำตาล เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญอย่างหนึ่งของชีวมวลนั้น คือ เอทานอล(ethanol) โดยในกระบวนการกลั่นเพื่อผลิตเอทานอลนั้นใช้หอกั่นสองหอเพื่อให้ได้ความเข้มข้นของเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ โดยหอกั่นแรกจะให้ความเข้มข้นเอทานอลประมาณร้อยละ 50 โดยปริมาตร และหอกั่นที่สองให้ความเข้มข้นเอทานอลประมาณร้อยละ 95.6 โดยปริมาตร จากนั้นจะผ่านเทคโนโลยีการกลั่นเพื่อแยกน้ำให้ได้เอทานอลที่บริสุทธิ์ความเข้มข้นไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร [1-3] เอทานอลที่ผลิตได้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมยา ส่วนใหญ่นิยมนำไปใช้เพื่อเป็นเชื้อเพลิงในการผสมน้ำมันเบนซินเพื่อเป็นน้ำมันแก๊สโซฮอล์ ถว่าแนวโน้มในอนาคตนั้นอัตราการใช้รถยนต์ชนิดที่มีการสันดาปและการผสมระหว่างเทคโนโลยีเครื่องยนต์สันดาปภายใน(internal combustion engine, ICE) จะลดน้อยลงและแทนที่ด้วยรถยนต์ไฟฟ้า(electric vehicle, EV) แสดงข้อมูลดังรูปที่ 1 [4] การเปลี่ยนเอทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นจึงเริ่มเป็นที่สนใจมากขึ้น เอทานอลเป็นสารตั้งต้นที่สามารถผลิตเป็นสารอื่นได้ เช่น เอทิลีน(ethylene), ไดเอทิลอีเทอร์(diethyether), อะซีตัลดีไฮด์(acetaldehyde) ฯลฯ ซึ่งล้วนแต่เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในอุตสาหกรรมสามารถนำไปทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตสารอื่นๆ อีกมากมาย [5]



รูปที่ 1.1 แนวโน้มของการเลือกซื้อรถยนต์ที่ใช้เทคโนโลยีเครื่องยนต์ที่แตกต่างกัน [4]

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีน เนื่องจากเอทิลีนเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและมีความต้องการสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง พบว่าข้อมูลอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้นในไทย(upstream petrochemical) สามารถผลิตเอทิลีนได้มากที่สุด [6] โดยการผลิตเอทิลีนในปัจจุบันนิยมใช้กระบวนการแตกสลายทางความร้อนที่ใช้ไอน้ำ(steam thermal cracking) สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นิยมคือ แนฟทา(naphtha) ซึ่งวัตถุดิบตั้งต้นนั้นมาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นทรัพยากรที่มีจำกัด ราคาน้ำมันที่สูงขึ้นส่งผลให้สารตั้งต้นในการผลิตเอทิลีนมีราคาสูงขึ้นตามไปด้วย อีกทั้งใช้สภาวะในการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง การผลิตเอทิลีนจากเอทานอลด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน(dehydration method) ด้วยวิธีการจัดน้ำออกจากเอทานอลจึงเป็นทางเลือกใหม่ที่ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากสารตั้งต้นเป็นชีวมวล ใช้สภาวะในการดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าการแตกสลายทางความร้อนที่ใช้ไอน้ำ กระบวนการดังกล่าวนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูง เช่น อะลูมินา(alumina), ซีโอไลท์(zeolite), ซิลิกา(silica), ซิลิกาอะลูมินา(silica-alumina), แมกนีเซียมออกไซด์(magnesium Oxides), โคบอลต์ออกไซด์(cobalt Oxides), โครเมียมออกไซด์(chromium Oxides) เป็นต้น[7-11] โดยทั่วไปแล้วจะมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาตัวการเติมโลหะทรานซิชัน(transition metal oxide) เช่น Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 ฯลฯ [12] เพื่อเพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

การศึกษาครั้งนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) ชนิด SBA-15 ซึ่งมีรูพรุนขนาดแคบและโครงสร้างเป็นระเบียบสูงอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร พื้นที่ผิวสูงอยู่ช่วงระหว่าง 400-900 ตารางเมตรต่อกรัม พลังรูพรุนมีความหนา ประมาณ 3.1-6.4 นาโนเมตร จึงมี

ความทนทานต่อความร้อนและความดัน เหมาะในการใช้ในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง [13, 14] ปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยโลหะทรานซิชันเซอร์โคเนียม(Zr), แลนทานัม(La), และโลหะผสม (เซอร์โคเนียมและแลนทานัม) ร่วมกับเมโซพอร์ซซิลิกา ชนิด SBA-15 โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งให้การเกาะกลุ่มของอนุภาคมีความเป็นระเบียบมากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลจะมีการสังเคราะห์ที่ง่ายกว่า อีกทั้งการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลยังเพิ่มบริเวณการเร่งปฏิกิริยาใหม่(active sites) และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากหลีกเลี่ยงการเติมกรดไฮโดรคลอริก(hydrochloric acid) ซึ่งเป็นสารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [15]

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

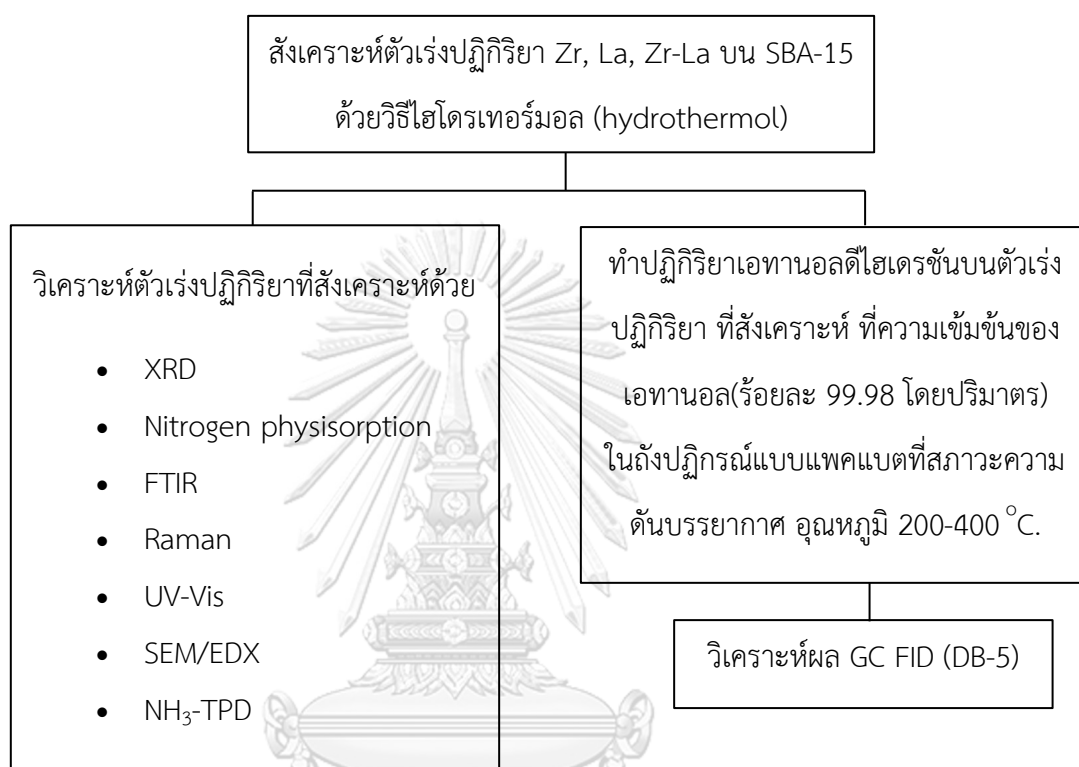
เพื่อศึกษาคุณสมบัติและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15, Zr/SBA-15, La/SBA-15, Zr-La/SBA-15 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ทดสอบการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่มีความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน (ร้อยละ 50 และ 99.98 โดยปริมาตร)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

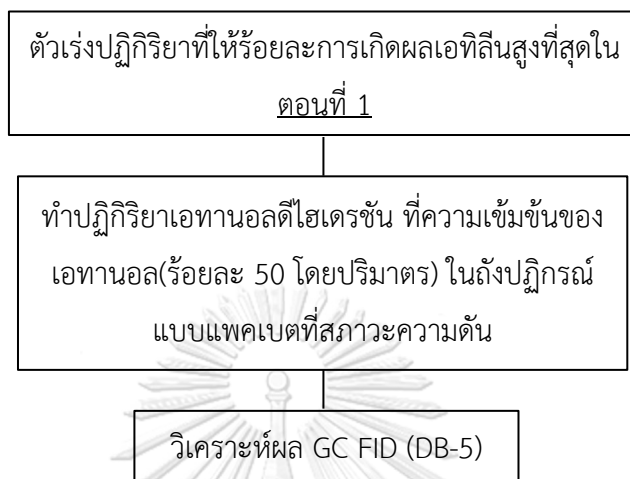
1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15, Zr/SBA-15, La/SBA-15, Zr-La/SBA-15 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, Nitrogen physisorption, FTIR, Raman, UV-Vis, SEM/EDX และ NH_3 -TPD
3. ศึกษาการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเอทานอลที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน (ร้อยละ 50 และ 99.98 โดยปริมาตร) ภายใต้ความดันบรรยากาศ ช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 °C

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

ตอนที่ 1 : วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15, Zr/SBA-15, Zr-La/SBA-15, La/SBA-15



ตอนที่ 2 : ศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของเอทานอล (ร้อยละ 50 โดยปริมาตร) เปรียบเทียบการผลิตเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา



บทที่ 2

ทฤษฎีและความสำคัญ

2.1 เอทานอล

2.1.1 ข้อมูลทั่วไปของเอทานอล

เอทานอล(ethanol) หรือ เอทิลแอลกอฮอล์(ethyl alcohol) เป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ เป็นสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มแอลกอฮอล์ ที่ประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยโมเลกุลของเอทานอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล(-OH) คุณสมบัติของเอทานอลแสดงตามตารางที่ 2.1 [16] เอทานอลใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมยา เป็นเอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 95 โดยปริมาตร เรียกว่าไฮดรัสเอทานอล(hydrous ethanol) ในประเทศไทยส่วนใหญ่นิยมนำไปใช้เพื่อเป็นเชื้อเพลิงในการผสมน้ำมันเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทนจะเป็นเอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร เรียกว่าแอนไฮดรัสเอทานอล(anhydrous ethanol) เช่น น้ำมันแก๊สโซฮอล์, E10, E20 เป็นต้น โดยข้อมูลล่าสุดของปี พ.ศ. 2561 มีโรงงานผลิตเอทานอลที่เดินเครื่องผลิตแล้ว 26 ราย การผลิตเอทานอลในประเทศไทยจะใช้กากน้ำตาล น้ำอ้อย และมันสำปะหลังเป็นวัตถุดิบใน สัดส่วน 47 : 12 : 41 โดยมีกำลังการผลิตเอทานอลในประเทศไทยรวม 5.79 ล้านลิตรต่อวัน [17]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของเอทานอล [16]

คุณสมบัติ	ค่า
สถานะ	ของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยง่าย และมีกลิ่นเฉพาะตัว
สูตร	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	46.07
จุดเยือกแข็ง (องศาเซลเซียส)	-114.1
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	78.32
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	14
อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)	243.1
ความดันวิกฤต (กิโลปาสกาล)	6383.48

ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
การละลายน้ำ

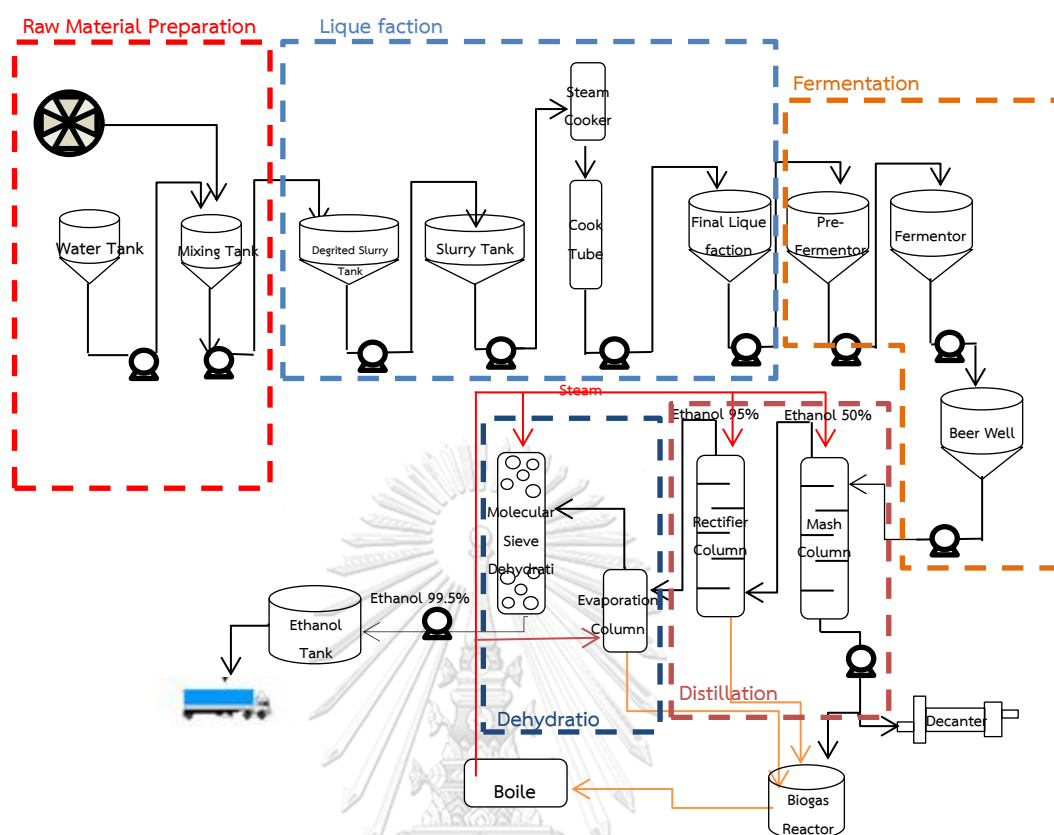
0.7893
ละลายได้ดีมาก

2.1.2 การผลิตเอทานอล

การผลิตเอทานอลแบ่งเป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีที่ 1 การใช้กระบวนการทางเคมีเป็นการสังเคราะห์เอทานอล เอทานอลที่ได้เรียกว่า เอทานอลสังเคราะห์(synthetic ethanol) โดยทำปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทิลีน และ วิธีที่ 2 การใช้วิธีทางชีวเคมีเพื่อผลิตเอทานอลเอทานอลที่ได้เรียกว่า ไบโอเอทานอล(bio-ethanol) โดยใช้วัสดุการเกษตรแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ วัตถุดิบประเภทแป้ง วัตถุดิบประเภทน้ำตาล และวัตถุดิบประเภทเซลลูโลส ปริมาณผลผลิตเอทานอลที่ได้จะมีความแตกต่างกันไปตามประเภทของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแสดงตามตารางที่ 2.2 โดยขั้นตอนกระบวนการผลิตไบโอเอทานอลหลักมีทั้งสิ้น 5 ขั้นตอน [18] (แสดงดังรูปที่ 2.1)

ตารางที่ 2.2 ปริมาณเอทานอลที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรชนิดต่างๆ [19]

วัตถุดิบที่มีน้ำหนัก 1 ตัน	ปริมาณของเอทานอลที่ผลิตได้ (ลิตร)
กากน้ำตาล	260
อ้อย	70
หัวมันสำปะหลังสด	155
ข้าวฟ่าง	70
ธัญพืช เช่น ข้าว, ข้าวโพด	375
น้ำมะพร้าว	83



รูปที่ 2.1 แผนผังกระบวนการผลิตไบโอเอทานอล [3]

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมวัตถุดิบ ; นำวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอลล้างให้สะอาดบดให้ละเอียดเป็นผง

ขั้นตอนที่ 2 การย่อยแป้งหรือเซลลูโลส ; เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนให้เป็นน้ำตาลกลูโคส เพื่อให้มีสภาพเหมาะกับการหมักเอทานอลด้วยยีสต์ในขั้นตอนต่อไป โดยวิธีการย่อยอาจใช้กรดเพื่อย่อยแป้ง (acid Hydrolysis) หรือใช้เอนไซม์ (enzymatic hydrolysis) ซึ่งเป็นที่นิยมมากกว่าเนื่องจากสะดวกและประหยัดต้นทุนโดยทำการย่อยด้วยกันสองครั้ง ครั้งแรก ย่อยให้แป้งเป็นโมเลกุลเล็กเหลว (liquefaction) ครั้งที่สอง ย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาล (saccharification) เตรียมเข้าสู่กระบวนการหมัก

ขั้นตอนที่ 3 การเตรียมหัวเชื้อและการหมัก (fermentation) ; การเตรียมหัวเชื้อ (inoculum) เพื่อให้ได้เชื้อจุลินทรีย์ที่แข็งแรงและมีปริมาณมากเพียงพอสำหรับการหมัก จากนั้นหมักด้วยเชื้อยีสต์ *Saccaromyces cerevisiae* ควบคุมอัตราการให้อากาศ อัตราการกวน ค่าพีเอช 4-5 ระยะเวลาการหมักประมาณ 48 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักนี้จะให้เอทานอลที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยปริมาตร และได้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้

ขั้นตอนที่ 4 การกลั่นเอทานอล(distillation) ; นำน้ำหมักที่ได้มาแยกด้วยการกลั่นลำดับส่วน โดยผ่านสองหอกลั่น หอกลั่นแรก ; Mash Column จะให้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 50 โดยปริมาตร นำไปแยกน้ำกากสาด้วยเครื่องแยกกาก จากนั้นเข้าสู่หอกลั่นที่สอง ; Rectifier Column ผลผลิตที่ได้ให้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95.6 โดยปริมาตร แต่การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง แก๊สโซฮอล์นั้น ต้องทำให้เอทานอลมีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร จึงต้องเข้าสู่ขั้นตอนที่ 5

ขั้นตอนที่ 5 ใช้เทคโนโลยีในการกลั่นเพื่อแยกน้ำ; ให้ได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร นิยมใช้ 3 วิธี

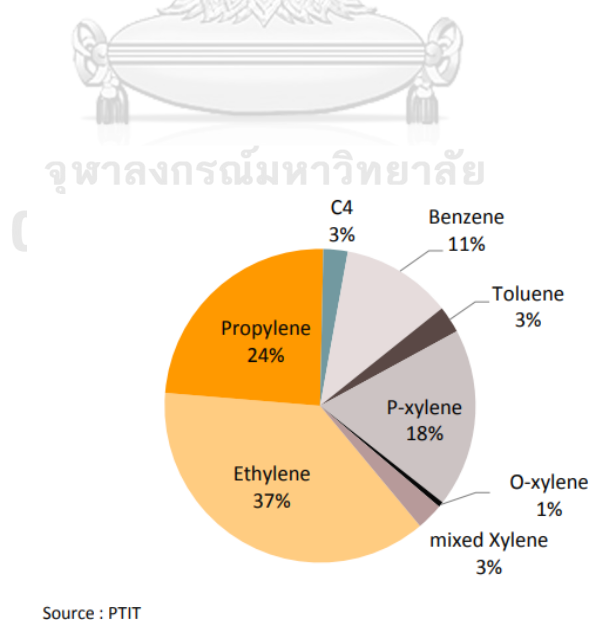
1. การดูดซับด้วยโมเลกุลซีฟ(molecular sieve)
2. การกลั่นอะซีโอโทรป(azeotropic distillation)
3. เทคโนโลยีแผ่นเยื่อบาง(membrane technology)



2.2 เอทิลีน

เอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นต้นที่สำคัญที่สุดของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและมีความต้องการสูงเนื่องจากสามารถเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตสารชนิดอื่น เช่น เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide), เอทิลีนเบนซีน(ethylene benzene), อะซีทัลดีไฮด์(acetaldehyde), โพลีเทน (polythene), เอทิลีนไกลคอล(ethylene glycol), สไตรีน(styrene), บิวทานอล(butanol), อะซิติกเอซิด(acetic acid) เป็นต้น [7] นอกจากนี้ยังใช้ในอุตสาหกรรมอื่น เช่น เป็นเชื้อเพลิงในงานเชื่อมงานตัดโลหะ และเป็นสารเร่งผลไม้มั้ให้สุกเร็วขึ้นได้อีกด้วย คุณสมบัติของเอทิลีนแสดงดังตารางที่ 2.3 [20]

จากข้อมูลปี พ.ศ. 2560 ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นต้นที่ประเทศไทยสามารถผลิตเอทิลีนได้มากที่สุดสูงถึงร้อยละ 37 แสดงดังรูปที่ 2.2 [6] โดยเอทิลีนส่วนใหญ่ผลิตได้มาจากกระบวนการแตกสลายทางความร้อนโดยใช้ไอน้ำ(steam thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ แนฟทา(naptha) ก๊าซปิโตรเลียมเหลว(liquefied petroleum gas) และก๊าซออยล์(gas oil) เป็นต้น ซึ่งสารเหล่านี้มาจากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ เนื่องจากวิธีนี้สารตั้งต้นมีราคาสูงใช้อุณหภูมิดำเนินงานสูงถึง 800-850 องศาเซลเซียส [21] อีกวิธีในการผลิตเอทิลีนที่กำลังมีการศึกษาเพิ่มขึ้น คือกระบวนการเอทานอลดีไฮเดรชันที่ใช้อุณหภูมิดำเนินงานที่ต่ำกว่าและใช้สารตั้งต้นที่สามารถผลิตได้จากของเหลือทิ้งทางการเกษตร



รูปที่ 2.2 สัดส่วนการผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นต้นที่ประเทศไทย [6]

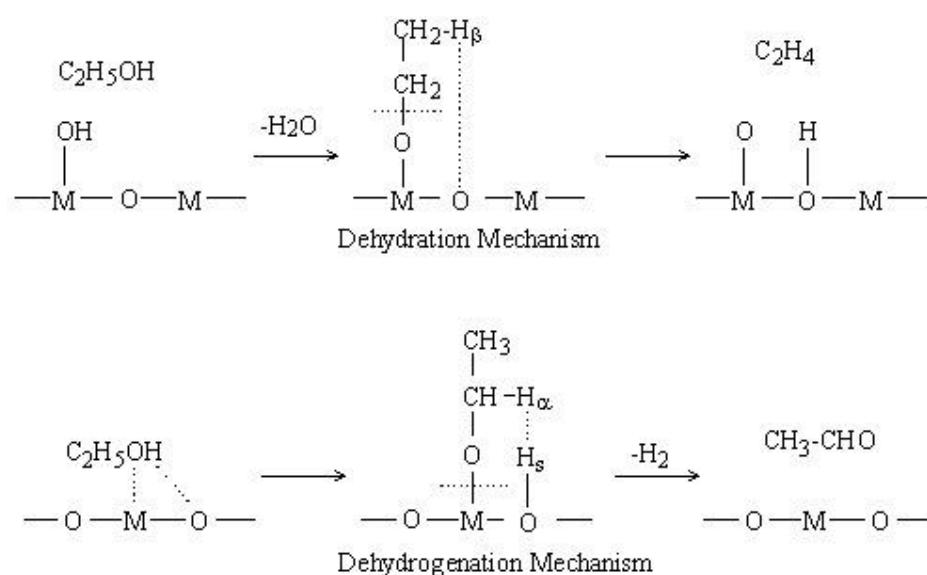
ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของเอทิลีน [20]

คุณสมบัติ	ค่า
สถานะ	ก๊าซ ไม่มีสี ระเหยง่าย และมีกลิ่นเฉพาะตัว
สูตร	C_2H_4
น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	28.05
จุดเยือกแข็ง (องศาเซลเซียส)	-169
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	-104
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	-100
ความหนาแน่นของไอ (กรัม/ลิตร)	0.97



2.3 ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน

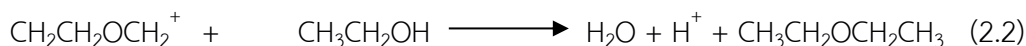
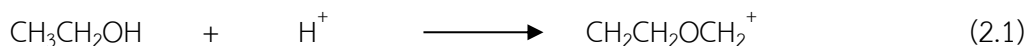
กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลดีไฮเดรชัน (reaction mechanism) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่การจัดน้ำออกไปจากโมเลกุล (elimination Reaction) โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดบรอนสเตด (brønsted acid) สูง เช่น อะลูมินา, ฟอสเฟต, แมกนีเซียมออกไซด์ เป็นต้น [8] กรดบรอนสเตดทำหน้าที่ให้โปรตรอนกับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group; -OH) [22] ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะซีทัลดีไฮด์



รูปที่ 2.3 การแตกตัวของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา [22]

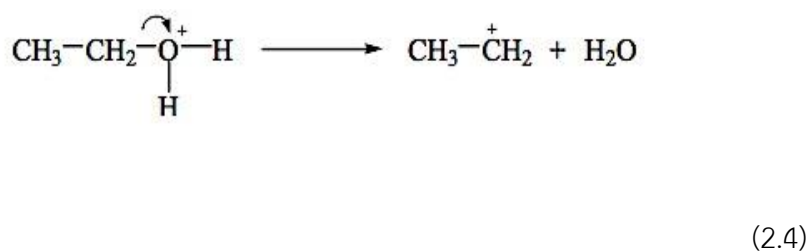
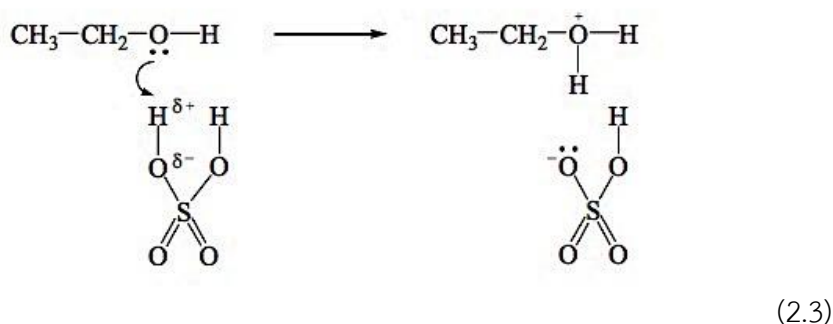
ปฏิกิริยาแรก : ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันสำหรับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์

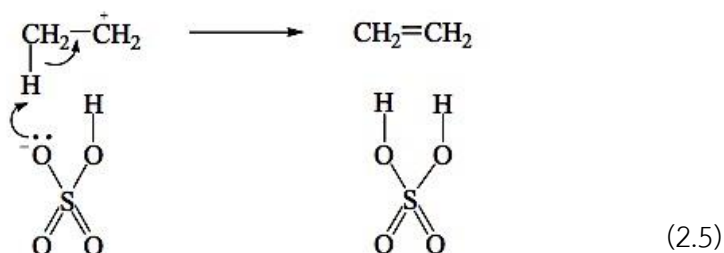
โดยทั่วไปในขั้นตอนนี้จะมีการนำเอทานอลมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง ตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะให้ไอออนไฮโดรเจนแก่เอทานอล ทำให้เอทานอลรวมตัวกับไฮโดรเจนเป็นประจวบ (2.1) จากนั้นจะเกิดการรวมตัวกันของเอทานอล และเอทานอลประจวบเอทานอลที่มีประจวบแตกตัวให้น้ำ และเอทานอลแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน จากนั้นโมเลกุลที่หลีกเลี่ยงจากการแตกของเอทานอลรวมตัวกันเป็นไดเอทิลอีเทอร์ (2.2) โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันสำหรับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จะเกิดได้ดีในสภาวะอุณหภูมิที่ต่ำเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta H_{298} = -25.1 \text{ kJ/mol}$) [23]



ปฏิกิริยาสอง : ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันสำหรับการผลิตเอทิลีน

ในการผลิตเอทิลีนจะใช้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ($\Delta H_{298} = + 44.9 \text{ kJ/mol}$) [23] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด เช่นเดียวกับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ กลไกการเกิดเอทิลีนขั้นแรก เกิดจากอิเล็คตรอนคู่ที่โดดเดี่ยวอยู่บนออกซิเจนของเอทานอลนั้น รับไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยากรด (2.3) เมื่อเอทานอลได้รับไฮโดรเจนแล้ว ทำให้เอทานอลที่ได้รับไฮโดรเจนเปลี่ยนรูปเป็นคาร์โบเนียม (2.4) คาร์โบเนียมเกิดการแยกตัวของน้ำเรียกว่า สารคาร์โบแคตไอออน(carbocation) และกลไกสุดท้ายที่เกิดขึ้นคือ ไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ให้ไฮโดรเจนในตอนแรกนั้นจะไปดึงไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลของสารคาร์โบแคตไอออน ทำให้โมเลกุลคาร์โบแคตไอออนที่ถูกดึงไฮโดรเจนไปนั้นจะกลายเป็นเอทิลีน (2.5)

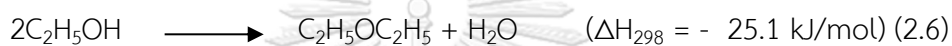




ปฏิกิริยาสาม : ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันสำหรับการผลิตอะซีทัลดีไฮด์

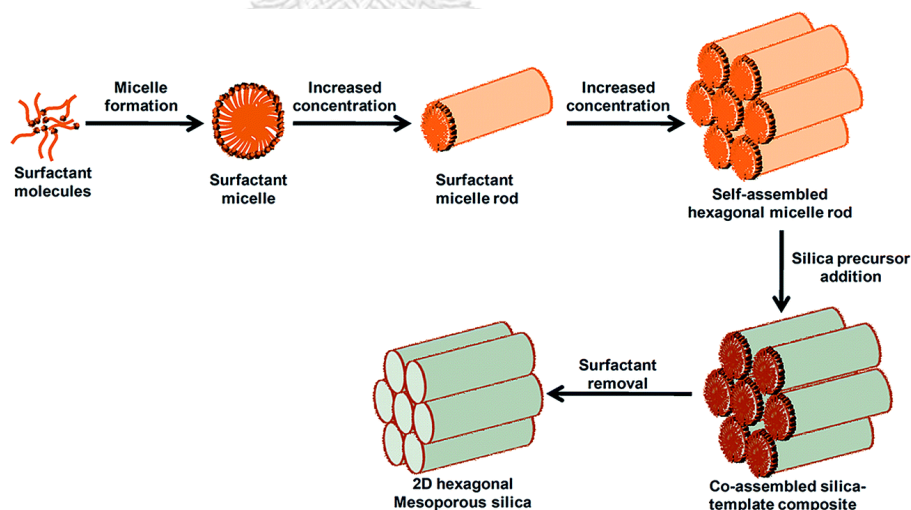
เกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสโดยเกิดจากการดึงไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลของเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะซีทัลดีไฮด์ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ($\Delta H_{298} = + 82.5 \text{ kJ/mol}$) [24]

โดยภาพรวมของทั้งสามปฏิกิริยาเป็นดังนี้



2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาเมโซพอร์รัสซานตาบารา 15 (Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15; SBA-15)

ซิลิกามีองค์ประกอบของ ซิลิกอนที่จับอยู่กับอะตอมออกซิเจน 2 อะตอม สูตรทั่วไปของซิลิกาคือ SiO_2 ซิลิกามีความเป็นผลึกสูง ไม่มีพิษและเป็นสารเฉื่อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ต่างสถานะกับสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ใช้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลางเรียกว่าเมโซพอร์รัส โดยซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลางมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร พื้นที่ผิวสัมผัสสูง 300-1,500 ตารางเมตรต่อกรัม มีหลากหลายชนิด เช่น MCM-41, MSU, FDU, HMS, KIT [25-30] และ SBA-15 ในการศึกษาครั้งนี้เลือกใช้ santa barbara amorphous type material 15; SBA-15 เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูงจัดเรียงตัวแบบหกเหลี่ยมสองมิติ (2D hexagonal) ดังรูปที่ 2.4 [31] การกระจายตัวของรูพรุนมีความเป็นระเบียบ ขนาดรูพรุนแคบอยู่ในช่วง 2 – 50 นาโนเมตร มีขนาดใหญ่กว่าซีโอไลต์ ปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.8 – 12 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ผนังหนา ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง จึงนิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคมีเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์รัสชนิดอื่น [32-34]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างการจัดเรียงตัวหกเหลี่ยมสองมิติ [31]

2.4.1 วัสดุการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เอสบีเอ 15

การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ใช้สารกำหนดโครงสร้าง(structure directing agents) ได้หลากหลายชนิด เช่น ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์(cetyltrimethyl ammonium bromine; CTAB), โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต(sodium dodecyl sulfonate; SDS) แต่สารที่นิยมใช้เป็นตัวกำหนดโครงสร้างมากที่สุดคือไตรบล็อกโคโพลีเมอร์(triblock copolymer) โดยทั่วไปมักจะใช้แบบ non-ionic triblockcopolymer พลูโรนิค พี123(PEG-PPG-PEG; Pluronic P123) เนื่องจากให้โครงสร้างที่ร่วมกับสารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นแหล่งซิลิกา เช่น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต(tetraethyl orthosilicate; TEOS), เตตระเมทิลออร์โทซิลิเกต(tetramethyl orthosilicate; TMOS), เตตระโพรพิลออร์โทซิลิเกต(tetrapropyl orthosilicate; TPOS) ทั้งสององค์ประกอบรวมกับตัวทำละลาย(solvent) เช่น เอทานอลและน้ำ [35]

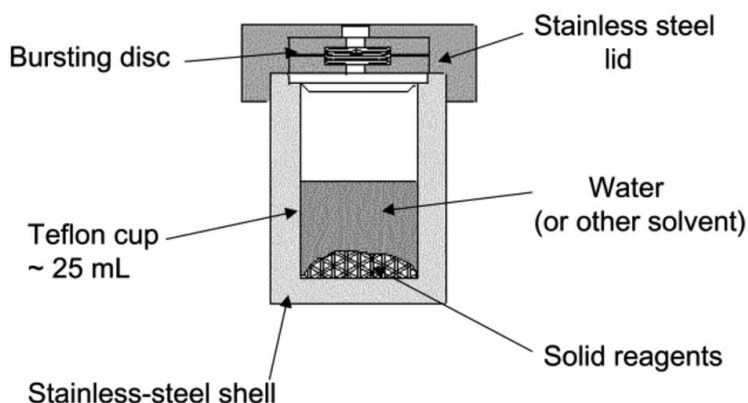
จากงานวิจัย Zhao และคณะ(1998) [36] ที่ใช้สารกำหนดโครงสร้างเป็นแอมฟิฟิลิก ไตรบล็อกโคโพลีเมอร์ (amphiphilic triblock copolymer) ของโครงสร้างซิลิกาเมโซพอร์รัส SBA-15 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง ได้โครงสร้างเป็นทกเหลี่ยมขนาดรูพรุนมากกว่า 30 นาโนเมตร คุณสมบัติขึ้นกับความเป็นกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์ ที่ pH ประมาณ 1 จากการใช้(HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) ซิลิกาจะมีความเป็นกรดสูงมาก ที่ pH 2-6 ซิลิกาจะมีประจุมเป็นศูนย์(isotropic point) และที่สภาวะกลาง pH 7 จะไม่เกิดการก่อตัวของซิลิกาเกิดขึ้น ในงานวิจัยของ Cui และคณะ (2005) [37] แนะนำให้ปรับสภาพสารกำหนดโครงสร้างเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตก่อนทำปฏิกิริยา ที่ pH น้อยกว่า 3 จะได้โครงสร้างเมโซพอร์รัสและซิลิกาที่สังเคราะห์ได้สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีแม้ในสภาวะที่มีความเป็นกรดอ่อน อุณหภูมิการแคลไซต์มีผลต่อโครงสร้างของผลึกซิลิกา [36] ทำการแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง ได้โครงสร้างที่มีค่าระยะระหว่างระนาบของผลึก (d spacing) 7.45 – 32 นาโนเมตรระหว่างระนาบ (100) ขนาดรูพรุนเริ่มตั้งแต่ 4.6 – 30 นาโนเมตร สัดส่วนเมื่อเทียบกับรูพรุนเป็น 0.85 และความหนาของผนังรูพรุนมีค่า 3.1 – 6.4 นาโนเมตร การศึกษาในปัจจุบันสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของซิลิกาที่มาจากกากของเสียในโรงงานโดยการเติมโลหะออกไซด์ 42 เปอร์เซนต์ เพื่อลดค่าใช้จ่ายในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [38]

2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เอสบีเอ 15 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

การสังเคราะห์ซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในปัจจุบันมีแนวโน้มที่สูงเพิ่มขึ้นเนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงขึ้น และหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนภายในอนุภาค สภาวะการทำงานทั้งอุณหภูมิและความดันมีผลต่อโครงสร้างรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่จะเกิดขึ้น การสลายตัวของโลหะออกไซด์มีค่าต่ำเกิดการตกผลึกในนิวเคลียสได้รวดเร็วและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ

ในงานวิจัยของ Meskin และคณะ [39] ใช้วิธีการสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มอล วิธีนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของน้ำและของเหลวที่ใช้เจือจาง สภาวะการทำงานใช้อุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 10-80 เมกะปาสคาร์ ในบางครั้งสูงถึง 300 เมกะปาสคาร์ เนื่องจากมีสารที่ไม่ละลายน้ำในสภาวะปกติอยู่ในกระบวนการสังเคราะห์นี้ เช่น ซิลิเกต, ซัลไฟด์ เป็นต้น ตัวแปรที่สำคัญในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนอกจากอุณหภูมิและความดันแล้วคือค่า pH ที่เป็นตัวกำหนดกระบวนการจลศาสตร์และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์สุดท้าย การสังเคราะห์ดำเนินการในหม้อนิ่งทนความดัน (autoclaves) ถูกปิดด้วยเหล็กที่ทนต่อความดันและอุณหภูมิสูงได้เป็นระยะเวลานาน ข้อดีของวิธีนี้คือสามารถสังเคราะห์สารที่ไม่เสถียรที่อยู่ใกล้กับจุดหลอมเหลว และสามารถสังเคราะห์ผลึกที่มีขนาดใหญ่ ข้อเสียคืออุปกรณ์ และเครื่องมือในการตรวจสอบความถูกต้องมีราคาสูงและไม่สามารถควบคุมการเจริญเติบโตของผลึกได้ นอกจากนี้ยังมีกลุ่มของวิธีการสังเคราะห์โซลโวเทอร์มอล (solvothermal) ที่สัมพันธ์กับวิธีไฮโดรเทอร์มอล วิธีนี้จะขึ้นอยู่กับตัวทำละลายอินทรีย์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ภายใต้สภาวะวิกฤติยิ่งยวด (supercritical CO₂)

ในปัจจุบันมีการเพิ่มประสิทธิภาพของไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้น ในการนำปัจจัยภายนอกมาอำนวยความสะดวกและควบคุมระหว่างการสังเคราะห์ปฏิกิริยา เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล-ไมโครเวฟ, ไฮโดรเทอร์มอล-อัลตราโซนิก, ไฮโดรเทอร์มอล-อิเล็กโตรเคมีคอล และไฮโดรเทอร์มอล-เมคาโนเคมีคอล เป็นต้น ในการทดลองนี้ใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มอลในหม้อนิ่งทนความดันวัสดุทำจากสแตนเลสที่เคลือบด้วยเทฟลอน (teflon lined stainless steel autoclave) แสดงในรูปที่ 2.5 [40]



รูปที่ 2.5 แสดงส่วนประกอบของหม้อนึ่งสแตนเลสทนความดันเคลือบด้วยเทฟลอน (teflon lined stainless steel autoclave) [40]

2.5 โลหะออกไซด์

2.5.1 แลนทานัมออกไซด์ (Lanthanum oxide)

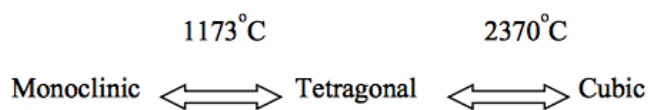
แลนทานัมถูกค้นพบโดย C.G. Mosander ในปี ค.ศ. 1839 สกัดจากการสลายซีเรียมไนเตรดด้วยความร้อนและกรดไนตริก มีลักษณะเป็นโลหะอ่อนสีขาวนวล จัดเป็นโลหะที่หายากตัวหนึ่งสามารถติดไฟได้เองเมื่ออยู่ในอากาศ ต้องเก็บในแก๊สเฉื่อย การใช้งานของแลนทานัม (III) ออกไซด์สามารถใช้ในการผลิตแว่นตาช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางแสง และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม โดยมีคุณสมบัติดังตารางที่ 2.4 [41] แลนทานัมเป็นธาตุหนึ่งที่อยู่ในอนุกรมเคมีแลนทาไนด์ (lanthanide) ที่ได้รับการรายงานว่าเป็นธาตุที่ช่วยรักษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มการทนทานต่อความร้อน มีรูปร่างรูพรุนที่ดีช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยา [42]

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของแลนทานัมออกไซด์ [41]

คุณสมบัติ	ค่า
น้ำหนักอะตอม (กรัม/โมล)	138.905
ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	6.166
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	920
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	3454
สถานะ	ของแข็ง;สีขาว
โครงสร้างผลึก	ทรงหกเหลี่ยม (hexagonal)

2.5.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide)

เซอร์โคเนียมถูกค้นพบโดย N.H. Klaporth ในปี ค.ศ. 1789 จากการศึกษาแร่พลอยเซอร์คอน (zircon) ซึ่งเป็นซิลิเกตของเซอร์โคเนียม ในปี ค.ศ. 1824 J.J. Berzelius สามารถสกัดธาตุในรูปธาตุอิสระจากการนำโพแทสเซียมเฮกซะฟลูออโรเซอร์โคเนต (K_2ZrF_6) รีดิซ์ด้วยโพแทสเซียม (K) เซอร์โคเนียมเป็นสารที่มีความแข็งแรงทนต่ออุณหภูมิสูง มีสมบัติการถ่ายเทความร้อนได้ดี และป้องกันการกัดกร่อนได้เป็นอย่างดีจึงมีการใช้เซอร์โคเนียมในอุตสาหกรรมเคมีอย่างแพร่หลาย เซอร์โคเนียม (IV) ออกไซด์ พบได้ในแร่แบดเดเลย์ไต์ (baddeleyite) ในกรณีที่มีซิลิกาผสมอยู่มีโครงสร้างโมนอคลินิก (monoclinic) แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) ที่อุณหภูมิ 1,173 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิลดลงโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนเป็นโมนอคลินิก และเกิดการขยายตัวทางปริมาตรร้อยละ 3 – 5 อีกครั้ง แก้ปัญหาความไม่เสถียรโดยการเติมโลหะออกไซด์เพื่อให้โครงสร้างเสถียร เช่น ยัทธิเรียมออกไซด์ (yttrium oxide) แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide) เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 2,370 องศาเซลเซียส จะได้เซอร์โคเนียมที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (cubic) [43] และคงสภาพคิวบิกแบบถาวรตั้งรูปที่ 2.6 [44] และเซอร์โคเนียมออกไซด์มีคุณสมบัติแสดงดังตารางที่ 2.5 [45]



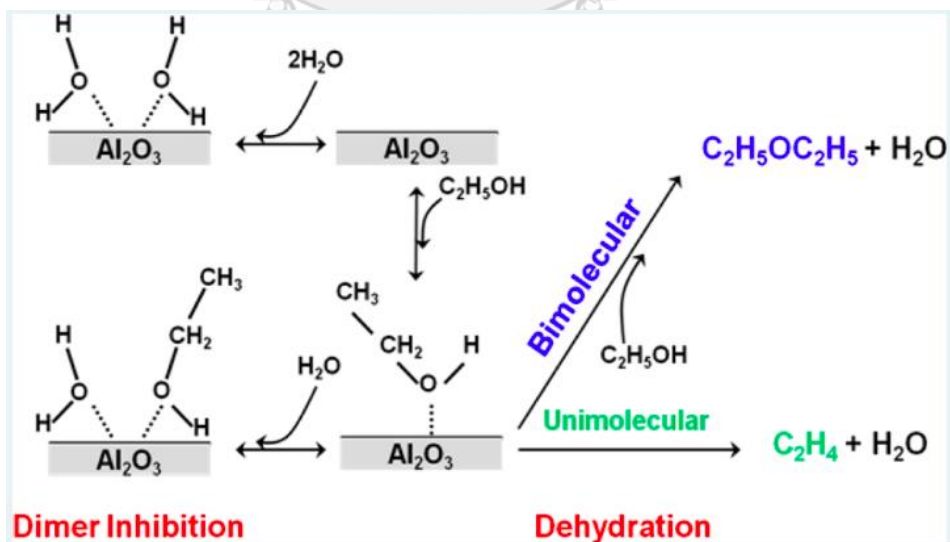
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนเฟสของเซอร์โคเนีย ณ อุณหภูมิต่างๆ [44]

ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติของเซอร์โคเนียออกไซด์ [45]

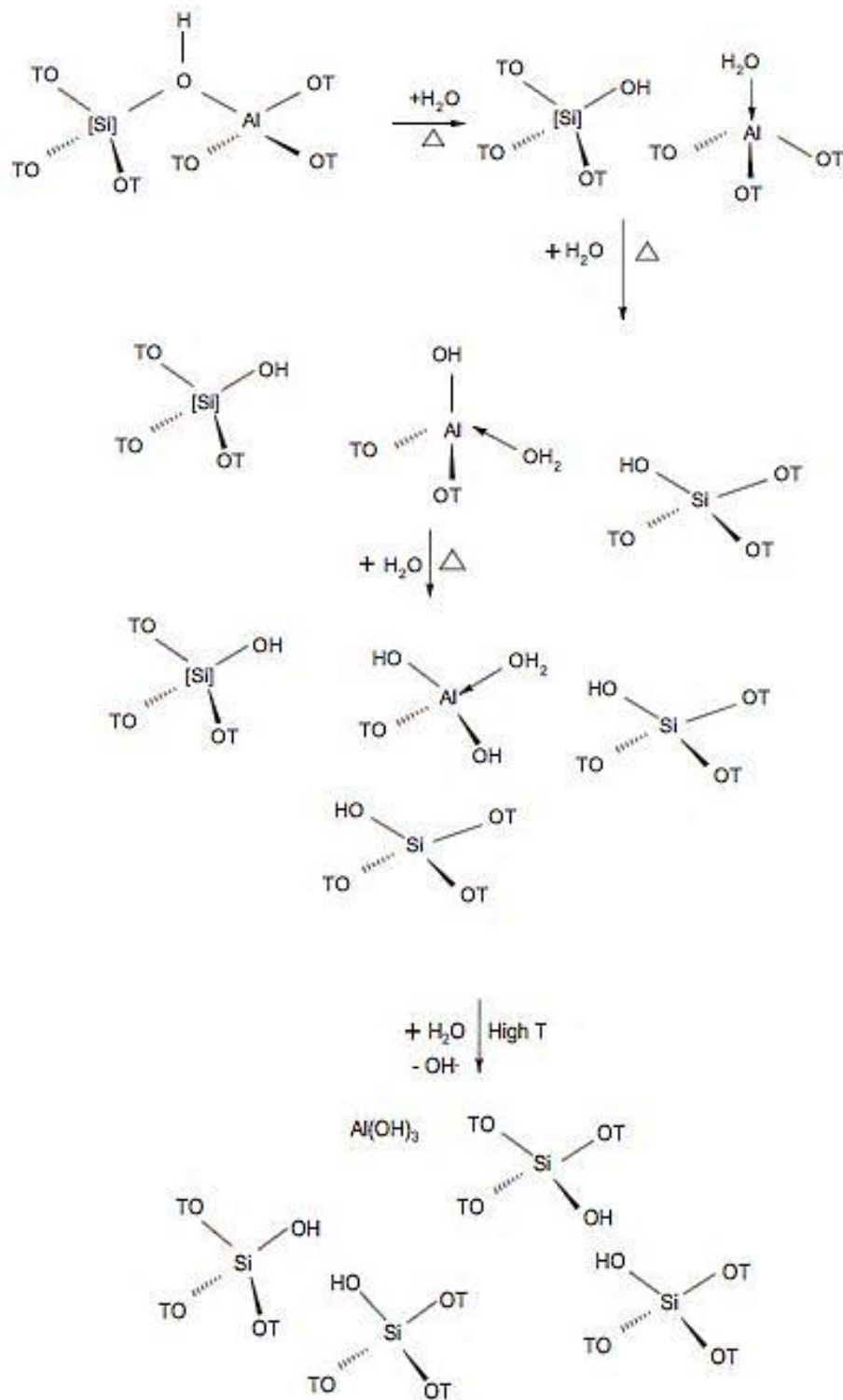
คุณสมบัติ	ค่า
น้ำหนักอะตอม (กรัม/โมล)	123.218
ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	5.680
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	2,715
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	4,300
สถานะ	ผลึกผง; สีขาว
โครงสร้างผลึก	มอนอคลินิก และเตตระโกนอล ขึ้นกับอุณหภูมิ

2.6 ผลกระทบของน้ำต่อปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันและตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากเราทำการศึกษาเอทานอลที่มีความเข้มข้นต่างกันทั้งเอทานอลบริสุทธิ์และเอทานอลที่มาจากพลังงานชีวมวล เอทานอลที่มาจากพลังงานชีวมวลนี้จะมีอัตราส่วนของเอทานอลที่แตกต่างกันขึ้นกับวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอล ตารางที่ 2.2 วัตถุดิบที่สามารถผลิตเอทานอลในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น อ้อย กากน้ำตาล มันสำปะหลัง มันเทศ มันฝรั่ง ข้าวโพด ข้าวสาลี เป็นต้น โดยปริมาณของเอทานอลจากกระบวนการหมักชีวมวลมีค่าร้อยละ 8-12 โดยประมาณ [19] จากนั้นเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลโดยเข้าสู่กระบวนการกลั่นโดยการกลั่นหอแรกได้เอทานอลที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 50 โดยปริมาตร [3, 46] ดังนั้นองค์ประกอบอื่นนอกเหนือจากเอทานอลที่ยังไม่บริสุทธิ์จะมีน้ำเป็นองค์ประกอบส่งผลต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากน้ำจะเป็นตัวแข่งขันกับเอทานอลในการดูดซับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดภายใต้ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน เรียกว่า Dimer Inhibition ส่งผลให้เสียพื้นที่ผิวสำหรับเอทานอลในการดูดซับดังรูปที่ 2.7 กลไกการเกิด Dimer Inhibition ในปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน [47] อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคยเป็นกรดบรอนสเตด (brønsted acid) ที่ทำหน้าที่ให้โปรตรอนกับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group; -OH) จะกลายเป็นกรดลิวอิส (lewis acid) ที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนคู่เพื่อสร้างพันธะโคเวเลนต์ ดังรูปที่ 2.8 กลไกของน้ำต่อตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกาอลูมินา Si-O-Al [48] ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ครั้งนี้โดยงานวิจัยนี้ใช้เป็น Si-O-M โดย M คือโลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสม



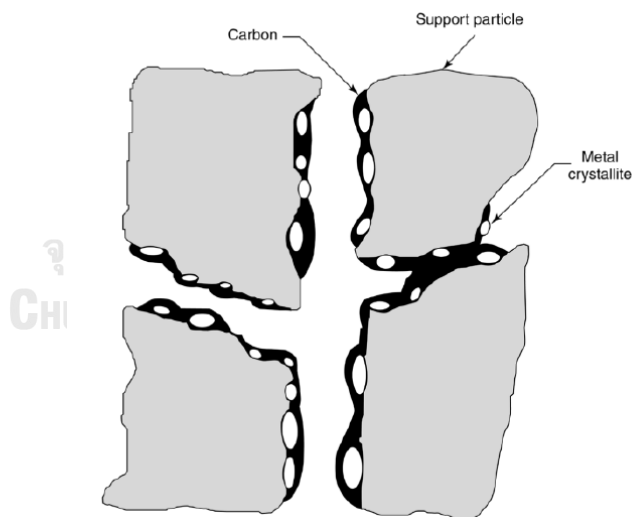
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิด Dimer Inhibition ในปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน [47]



รูปที่ 2.8 กลไกของน้ำต่อตัวเร่งปฏิกิริยาของซิลิกาอลูมินา [48]

2.7 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การลดลงของความว่องไวต่อปฏิกิริยา(activity) และค่าการเลือกเกิด(selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยามาจากหลายสาเหตุ เช่น การเกิดโค้ก(coke) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นพิษกับตำแหน่งที่เป็นกรดและขัดขวางรูพรุน หรือมาจากการสูญเสียความเป็นผลึก โดยสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดจากการมีโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ การเกิดขึ้นของชั้นคาร์บอนหนักโพลีอะโรแมติก [49] โค้กจะเกิดขึ้นในลักษณะดังนี้ 1. เกิดการดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) หรือการดูดซับทางกายภาพเป็นการเกาะอยู่รอบๆผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลายชั้น (multilayer) ทั้งสองกรณีที่เกิดขึ้นจะทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับพื้นผิวโลหะได้ 2. โค้กห่อหุ้มอนุภาคของโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ 3. เกิดภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนเหล่านั้นได้ สุดท้ายในกรณีที่รุนแรงที่สุดคาร์บอนที่เกิดภายในรูพรุนจะก่อตัวเพิ่มขึ้นทำให้สูญเสียโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทำให้เกิดการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้เสียช่องว่างภายในเครื่องปฏิกรณ์ ลักษณะการเกิดโค้กแสดงดังรูปภาพที่ 2.9 [50]



รูปที่ 2.9 ลักษณะการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา [50]

บทที่ 3

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zaki และคณะ(2005) [12] ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาธรรมชาติที่ไม่มีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะออกไซด์ กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์จะได้ความเป็นกรดที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ดีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งเดิมที่ไม่ได้รับการปรับปรุง เช่นเดียวกับ Zhang และคณะ (2008) [8] ที่ศึกษาความแตกต่างการเกิดปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันเพื่อผลิตเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน จำนวน 4 ชนิดคือ γ -Al₂O₃, HZSM-5 (Si/Al = 25), Silicoaluminophosphate; SAPO-34 และ Ni-substituted SAPO-34; NiAPSO-34 เมื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาพบว่า HZSM-5 > NiAPSO-34 > SAPO-34 > γ -Al₂O₃ เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ NiAPSO-34 และ SAPO-34 ศึกษาความเป็นกรดที่พื้นผิวพบว่า SAPO-34 มีความเป็นกรดที่แข็งแรง ถือว่าความเป็นกรดเป็นปัจจัยที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดมากกว่าจะให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่มีประสิทธิภาพดีกว่า ดังนั้นการที่งานวิจัยของ Zaki จัดทำขึ้นในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะออกไซด์เป็นการยืนยันได้ว่าการเพิ่มความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ อีกรงานวิจัยที่ยืนยันคืองานวิจัยของ Liu และคณะ (2014) [51] ที่เพิ่มความเป็นกรดที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์รัสซิริกา เอสบีเอ 15 เพิ่มความเป็นกรดโดยการเติมโลหะออกไซด์ผสมสองชนิด คือ เซอร์โคเนียมและแลนทานัม ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล นอกจากโลหะออกไซด์จะเพิ่มความเป็นกรดและเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแล้ว พบว่าได้โครงสร้างผลึกที่ได้จัดเรียงตัวแบบหกเหลี่ยมสองมิติ อนุภาคเซอร์โคเนียมและแลนทานัมกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะออกไซด์นั้นไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแต่อย่างใด แต่ว่าการปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์นั้นควรมีอัตราส่วนในการใส่โลหะออกไซด์ที่พอเหมาะเพราะหากใส่มากเกินไปจนเกินจำเป็นจะทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำลาย ดังเช่นในงานวิจัยของ Newalker และคณะ (2001) [52] ที่ทำการตรวจคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เอสบีเอ 15 ที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยเซอร์โคเนียมโดยใช้อัตราส่วนของ Si/Zr = 10, 20, 40 และ 80 สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟ ไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอัตราส่วนที่ให้โครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง การกระจายตัวของรูพรุนเป็นระเบียบมากที่สุดคืออัตราส่วน Si/Zr = 20 แต่เมื่อเพิ่มเซอร์โคเนียมจนถึงอัตราส่วน

Si/Zr = 10 พบว่าศูนย์เสียพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มได้จากการสังเคราะห์ โดยการใช้สารละลายที่มีความเป็นกรดในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นงานวิจัยของ Li และคณะ (2005) [35] งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์รัส เอสบีเอ 15 ที่ปรับปรุงด้วยเหล็กสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้สภาวะกรดอ่อน พบว่า Fe-SBA-15 ให้โครงสร้างแบบเมโซพอร์ที่มีความเป็นระเบียบสูงเนื่องจากมีเกลืออยู่ในอนุภาคของเหล็ก หากต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงควรทำการสังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มีค่า pH น้อยกว่า 2 ความแตกต่างของเหล็กที่สังเคราะห์ได้นั้นเกิดจากการปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ ผลที่ดีที่สุดในการทดลองนี้ใช้อัตราส่วน Fe/Si ต่ำกว่า 0.0022 ที่ pH 1.5 จะได้โครงสร้างผลึกเป็นแบบหกเหลี่ยม

การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถปรับปรุงได้หลายวิธีอย่างที่กล่าวไว้ข้างต้น ซึ่งการปรับปรุงด้วยการเติมโลหะออกไซด์ถือได้ว่าเป็นวิธีที่นิยม แต่ว่าโลหะออกไซด์ชนิดเดียวกันแต่ใช้สารตั้งต้น(precursor) ที่ต่างกัน ก็ให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันออกไป ดังเช่นในงานวิจัยของ Sheng และคณะ (2011) [53] งานวิจัยนี้ศึกษาโลหะออกไซด์ที่ใช้สารตั้งต้น ต่างกัน 2 แหล่ง คือ แลนทานัมคลอไรด์ และ แลนทานัมไนเตรท ปรับปรุงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์รัสเอสบีเอ 15 ด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยตรง พบว่าแลนทานัมที่ได้จากแลนทานัมไนเตรทนั้นเหมาะสมในการใช้งานให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่มีขนาดใหญ่โครงสร้างเป็นขนาดเมโซพอร์รัสที่มีการกระจายตัวของรูพรุนที่ขนาดสม่ำเสมอ ซึ่งสรุปได้ว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์นั้นขึ้นกับแลนทานัมที่มาจากสารตั้งต้นที่ต่างกัน

ความเป็นกรดเองนั้นก็แบ่งได้ออกเป็นกรดแบบบรอนสเตดและลิวอิส Nash และคณะ(2016) [54] ได้ศึกษาปฏิกิริยามิกซ์แอลกอฮอล์ดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดและลิวอิส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดบรอนสเตด HZSM-5 และ SAPO-34 มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันมากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ ในทุกการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดลิวอิสนั้นเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้น้อยกว่าและก่อให้เกิดไดเอทิลอีเทอร์นอกจากนี้จากการตรวจด้วยเครื่อง C^{13} NMR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SAPO-34 มีแนวโน้มที่จะเกิดการสะสมคาร์บอนสูงกว่าซีโอไลต์ HZSM-5 ซึ่งสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันสามารถก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของชนิดกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นในงานวิจัยของ Ong และคณะ(2012) [48] ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปรับปรุงด้วย Al ได้ยืนยันว่า การใช้ไบโอเอทานอลที่มีองค์ประกอบของน้ำเป็นส่วนผสมมีผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจากกรดบรอนสเตดเป็นลิวอิสได้ เนื่องจากพันธะ Al-O มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะ Si-O เกิดการแตกตัวแทนที่ด้วยหมู่ไฮดร

อกซิล เกิดการดึงอะลูมินาออกจากพื้นผิวทำให้พื้นผิวที่เคยเป็นกรดบรอนสเตดเปลี่ยนแปลงเป็นกรด ลิวอิส

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีหลากหลายวิธี โดยมีการเปรียบเทียบกันระหว่าง การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีวิธีโซโวเทอร์มอล และวิธีโซลเจล ดังเช่นงานวิจัยของ Wanaborworn และ Autthanit งานวิจัยของ Wanaborworn และคณะ (2015) [55] ศึกษาความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาผลึกขนาดนาโนที่สังเคราะห์จากวิธีการที่ แตกต่างกัน คือวิธีโซโวเทอร์มอล และวิธีโซลเจล พบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซโวเทอร์ มอลนั้นให้ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าวิธีโซลเจล เนื่องจากโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโวเทอร์มอลมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าวิธีโซลเจล ให้พื้นที่ผิวสูง อัตราส่วนของกรดอ่อนต่อกรดแก่มีค่าสูง อีกทั้งมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมเหล็กนั้นช่วย ให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในเอทานอลดีไฮโดรจีเนชันทำให้การเลือกเกิดอะซีทัลดีไฮด์เพิ่ม และ งานวิจัยของ Autthanit และคณะ (2017) [15] ศึกษาความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเมโซพอร์รัส เอสบีเอ 15 ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะออกไซด์เซอร์โคเนียม Zr และ โลหะออกไซด์ผสมระหว่างเซอร์โคเนียมร่วมกับแลนทานัม (Zr-La) ที่สังเคราะห์จากวิธีการที่แตกต่าง กัน คือวิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซลเจล พบว่าการสังเคราะห์ทั้งสองวิธีให้โครงสร้างที่เหมือนกันคือ หกเหลี่ยมสองมิติ การปรับปรุงด้วย Zr และ Zr-La มีผลต่อการสังเคราะห์ทั้งสองวิธี โดยตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลนั้นพบว่าการกระจายตัวของโลหะออกไซด์ที่ผิวด้านบนนั้นมี ลักษณะเกาะกลุ่ม ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นให้การกระจายตัว ของโลหะออกไซด์ที่ดีกว่า มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูงกว่า อีกทั้งการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ไม่ใช้กรด ไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นสารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าวิธีการสังเคราะห์ด้วย ไฮโดรเทอร์มอล ให้การกระจายตัวของโลหะออกไซด์ที่พื้นผิว และโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยามีความ เป็นระเบียบมากกว่า วิธีโซลเจล เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากวิธีที่ต่างกัน ไปทำปฏิกิริยาดีไฮ เดรชันพบว่าความเป็นกรดที่พื้นผิวจะลดลงเนื่องจากโลหะออกไซด์ลดลงเพราะถูกใช้ในการทำ ปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาช่วงแรกลดลงเช่นเดียวกัน เหมือนกับงานวิจัยของ Han และคณะ (2011) [56] งานวิจัยนี้ศึกษาอุณหภูมิของการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/HZSM-5 ที่ใช้ในปฏิกิริยาเอทา นอลดีไฮเดรชันโดยศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 450 -700 องศา เคลือบฝังด้วย 5%wt Mo/HZSM-5 แคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าความเป็นกรดอยู่ในระดับปานกลางถึงต่ำ ประสิทธิภาพการ ทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการปรับปรุง HZSM-5 ในการเกิดปฏิกิริยาเอทา นอลดีไฮเดรชันตอนเริ่มต้นนั้น Mo ที่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายอย่างรวดเร็วเมื่อ

ตรวจสอบพบว่า เมื่อ M_0 ลดลงส่งผลให้ค่าความเป็นกรดลดลงตามไปด้วยส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาช่วงแรกลดลง



บทที่ 4

วิธีการดำเนินงาน

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย

สารเคมี	สูตรทางเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Aldrich
Ziconyl chloride octahydrate	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Merck
Lanthanum (III) nitrate hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Pluronic P-123	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	Aldrich
Hydrochloric acid (37.7%)	HCl	Aldrich
Ethanol (99.98%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
Ultra high purity nitrogen gas (99.99%)	N_2	TIG
Deionized water		-

4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล ดำเนินการตามขั้นตอนของ Liu และคณะ [51] การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 โดยการทำงานร่วมกับเซอร์โคเนียมออกไซด์ เริ่มจากการเตรียม structure-directing agent P-123 จำนวน 2 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) จำนวน 100 กรัม ภายใต้สภาวะปั่นกวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติม TEOS, zirconyl chloride octahydrate ลงไปในสารละลาย สัดส่วนโดยสัดส่วนโดยโมลของ P-123/TEOS/H₂O/ZrOCl₂·8H₂O เป็น 0.01/1/170/1 การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 โดยการทำงานร่วมกับแลนทานัมออกไซด์เติมสารละลาย lanthanum (III) nitrate hexahydrate ภายใต้ขั้นตอนเดียวกับด้านบนโดยสัดส่วนโดยโมลของ P-123/TEOS/H₂O/La(NO₃)₃·6H₂O เป็น 0.01/1/170/1 และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมของ โลหะออกไซด์ (bimetallic) ถูกเติมด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ภายในขั้นตอน

เดียวกันโดยสัดส่วนโดยโมลของ P-123/TEOS/H₂O/ZrOCl₂•8H₂O/ La(NO₃)₃•6H₂O เป็น 0.01/1/170/1/1 สารละลายทั้งหมดผสมในสภาวะปั่นกววนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง นำสารละลายเจลที่ได้เข้าสู่กระบอบกทนแรงดันที่เคลือบด้วยเทฟลอน (teflon lined autoclave) และนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) มีสภาวะเป็นกลางค่าประมาณ 7 จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง structure-directing agent P-123 ถูกกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยผ่านขั้นตอนการสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย HCl/EtOH (ตัวอย่าง 1 กรัม; 5 มิลลิลิตร/150 มิลลิลิตร) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 จากวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD)

เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันใช้ในการวิเคราะห์หาขนาดโครงสร้างผลึก ความเป็นเอกลักษณ์ของผลึก อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีตกกระทบบนวัตถุ หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ วิเคราะห์โดยใช้การเลี้ยวเบนมุมต่ำ (low-angle) ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน ยี่ห้อ Bruker AXS D8 discover ใช้ความถี่เดี่ยวของ Cu K_α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์และใช้ฟิสิกส์เป็นฉากกั้น(nickel-filtered) ตรวจวัดด้วย VANTEC-1 เก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนระหว่างช่วง 0.01671 วิเคราะห์ที่ช่วงมุม 2θ ระหว่าง 0.5° - 10° องศา ระยะห่างระหว่างระนาบ (d₁₀₀) ที่ได้จากกฎของแบรกก์ (bragg's law) ดังสมการที่ 3.1 โดยใช้ตำแหน่งของเส้นรังสีเอกซ์ครั้งแรก วิเคราะห์การเลี้ยวเบนมุมสูง (high-angle) ด้วยเครื่องรุ่น Bruker D8 Advance X-ray diffractometer ใช้ความถี่เดี่ยวของ Cu K_α ความยาวคลื่น 1.54056 Å เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ วิเคราะห์ที่ช่วงมุม 2θ ระหว่าง 10° - 80° องศาโดยค่าการเคลื่อนที่ของตัวตรวจวัด (resolution) 0.02° ต่อ 0.2 วินาที

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

เมื่อ d คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก

θ คือ มุมระหว่างรังสีเกิดตกกระทบกับระนาบของผลึก

n คือ เลขใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 \AA)

4.2.2 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption; BET)

เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ปริมาณรูพรุนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้โหมด Single point แสดงผลในรูปแบบ ค่าเฉลี่ยปริมาณรูพรุน ตรวจสอบด้วยด้วยแก๊สไนโตรเจนโดยเริ่มวัดที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

4.2.3 เทคนิคการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

เทคนิคการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยอาศัยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดทำให้สารเกิดการสั่น (vibration) ของพันธะภายในโมเลกุล วิเคราะห์ที่อินฟราเดียนกลาง (middle infrared region wavenumber; MIR) $4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ด้วยเครื่องรุ่น Nicolet 6700 FTIR spectrometer

4.2.4 เทคนิคการกระเจิงด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectroscopy)

การกระเจิงในรามานเกิดขึ้นโดยการใช้ลำแสงเลเซอร์ ที่ความยาวคลื่น 244 นาโนเมตร ตรวจสอบด้วยกำลังไฟ 3 วัตต์ ณ ความยาวคลื่น 4 cm^{-1} ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 200 cm^{-1} และ 1400 cm^{-1} ด้วยเครื่องรุ่น PE IR SPECTRUM ASCIIPED 1.60 spectrometer

4.2.5 เครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-Visible spectrophotometer; UV-VIS)

เป็นเทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแสงตรวจวัดปริมาณการดูดกลืนและค่าความเข้มของแสง (intensity) บรรจุสารละลายตัวอย่างในเซลล์ควอร์ตซ์ (quartz cell) ตรวจวัดที่ช่วงความยาวคลื่น 200 -600 นาโนเมตร ด้วยตัวอ้างอิง BaSO₄ ขนาด 1 นาโนเมตร

4.2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM and Energy X-ray spectroscopy; EDX)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐาน ปริมาณเปอร์เซ็นต์ของธาตุตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของอนุภาค ด้วยเครื่องรุ่น Hitachi mode S-3400N ที่กำลังไฟ 30 กิโลวัตต์ โดย scanning electron microscope; SEM ใช้โหมด secondary scattering electron (SE) และ energy x-ray spectroscopy; EDX ใช้เครื่องตรวจวัดของ Apollo X Silicon Drift Detector Series โดย EDAX ตามลำดับ

4.2.7 เทคนิคทดสอบการคายซับด้วยแก๊สแอมโมเนีย (Temperature programmed desorption; NH₃-TPD)

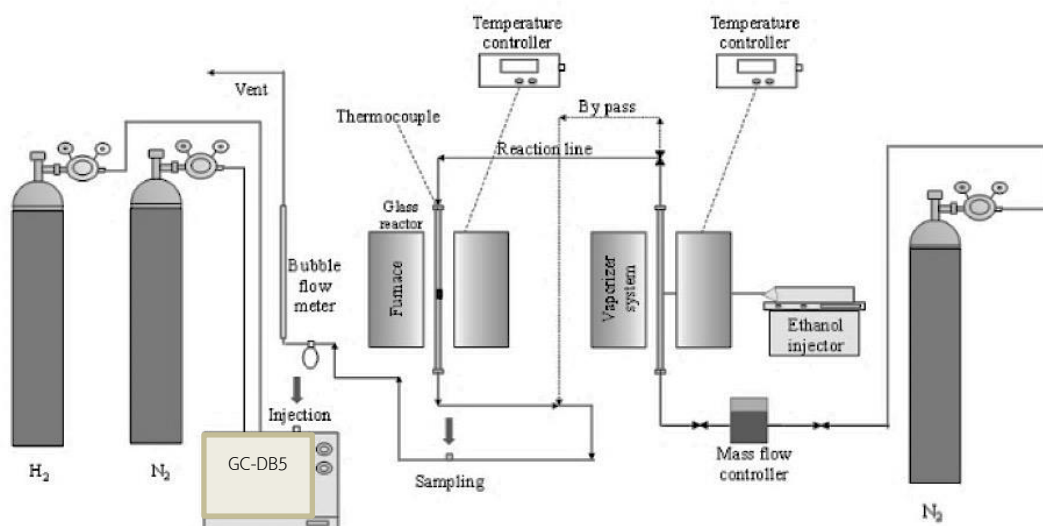
เทคนิคนี้เรียกว่า temperature programmed desorption; TPD การวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของความเป็นกรดบนพื้นผิวของแข็งโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย NH₃ ด้วยเครื่อง Electron Corporation TPDRO 1100 Series ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม บรรจุในถังปฏิกรณ์ไหลผ่านด้วยแก๊สฮีเลียมที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 ไปถึง 800 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของฮีเลียมที่ 40 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แก๊สแอมโมเนียที่ขาออกจะถูกตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงและอัตราการไหลของสารโดยให้ข้อมูลเป็นสัญญาณในหน่วย (mV)

4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮเดรชันของเอทานอล

4.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เอทานอล	(99.98%)	แหล่งที่มา Merck
แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์	(99.999%)	แหล่งที่มา TIG
แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์	(99.999%)	แหล่งที่มา TIG

4.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ



รูปที่ 4.1 เครื่องมือสำหรับการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา

1) เครื่องปฏิกรณ์ (reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาทำจากแก้วชนิดบอโรซิลิเกต เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร ยาว 0.33 เมตร

2) เตาเผาและสายให้ความร้อน (furnace and heating cable)

เตาเผาเป็นแหล่งให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ ควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ สายให้ความร้อนห่อหุ้มสายขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์เพื่อป้องกันการควบแน่นของน้ำ

3) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)

ควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาโดยใช้เทอร์โมคัปเปิลเป็นตัววัดอุณหภูมิเชื่อมต่อกับหม้อแปลงแรงดันไฟฟ้าปรับค่าได้ (variable voltage transformer) ใช้ตรวจสอบและปรับค่าอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 200 -400 องศาเซลเซียส

4) ระบบควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (gas controlling system)

เลือกใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวนำไอเอทานอลเข้าสู่ระบบควบคุมการไหลด้วยวาล์วเปิดปิดและควบคุมอัตราการไหลของแก๊สด้วยวาล์วชนิดวัดปริมาณ

5) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography; GC)

ใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีในการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ วิเคราะห์ด้วย flame ionization detector (FID) ด้วย DB-5 คาปิลารีคอลัมน์ ใช้เครื่องมือรุ่น Shimadzu GC-14B

สภาวะที่การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี SHIMADZU GC-14B

อุปกรณ์วัดสัญญาณ (detector)	FID
คาปิลารีคอลัมน์ (capillary column)	DB-5
อุณหภูมิสูงสุด (maximum temperature)	350 °C
แก๊สตัวนำพา (carrier gas)	N ₂ (99.999%)
อัตราการไหลแก๊สตัวพา (carrier gas flow)	40 cc/min
อุณหภูมิคอลัมน์ (column temperature)	
- เริ่มต้น	40 °C
- สิ้นท้าย	40 °C
อุณหภูมิ Injector	150 °C
อุณหภูมิ Detector	150 °C
องค์ประกอบของแก๊สที่ถูกวิเคราะห์	เอทานอล, เอทิลีน, ไดเอทิลอีเทอร์, อะซีทัลดีไฮด์

4.3.3 ปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

ความสามารถในการเกิดปฏิกริยาและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ จากปฏิกริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน วัฏภาคแก๊ส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดเบตนิ่ง(fixed-bed reactor) ทำจากแก้วชนิดบอโรซิลิเกต เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร และความยาว 0.33 เมตร เครื่องปฏิกรณ์ถูกวางในเตาเผาเพื่อให้ความร้อนแก่ระบบ การทดลองใช้ควอตซ์วูล์(quartz wool) 0.01 กรัม และตัวเร่งปฏิกริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ 0.05 กรัม บรรจุที่กลางท่อในเครื่องปฏิกรณ์ ไล่ความชื้นตัวเร่งปฏิกริยาก่อนทำปฏิกริยาด้วยการเติมแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 3,000 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเริ่มทำปฏิกริยาโดยให้สารตั้งต้นเอทานอลมีอัตราการไหล 1.45 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (ความหนาแน่นของเอทานอล 789 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร) ภายใต้ความดันบรรยากาศ มีความเร็วปริภูมิ อัตราการไหลของแก๊สเชิงปริมาตรต่อเวลาหารด้วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์(weight hourly space velocity; WHSV) เป็น 22.9 ต่อชั่วโมง เริ่มทำปฏิกริยาโดยใช้อุณหภูมิในช่วง 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยให้เอทานอลระเหยเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี GC รุ่น Shimadzu GC8A ร่วมกับ flame ionization detector; FID ใช้คัปิลลารีคอลัมน์ DB-5 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

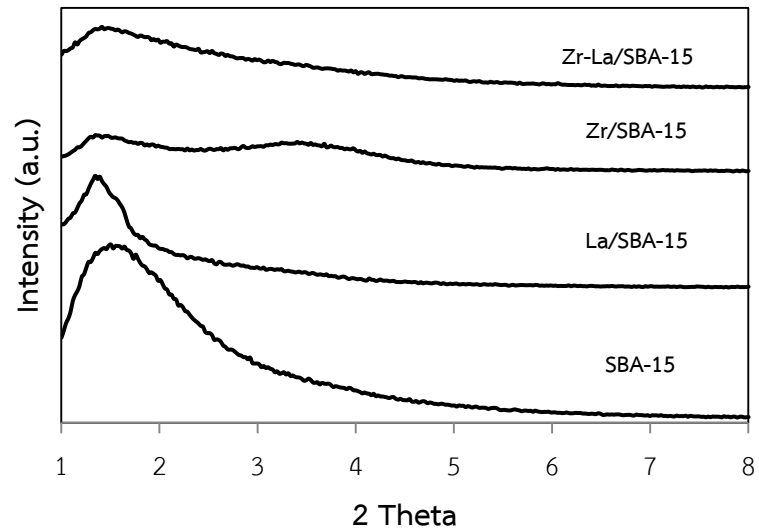
ในบทที่ 5 นี้ อธิบายเกี่ยวกับการวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน, เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยแก๊สไนโตรเจน, เครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์, เครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์, เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกป, การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด และเทคนิคทดสอบการคายซับด้วยแก๊สแอมโมเนียซึ่งแสดงในส่วนแรก ในส่วนที่สอง อธิบายผลการศึกษาร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ร้อยละค่าการเกิดเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และร้อยละค่าการเกิดผลผลิต จากการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน (ร้อยละ 99.98 และ 50 โดยปริมาตร) ในการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตเอทิลีนได้ดีที่สุดในส่วนสุดท้าย

5.1 วิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

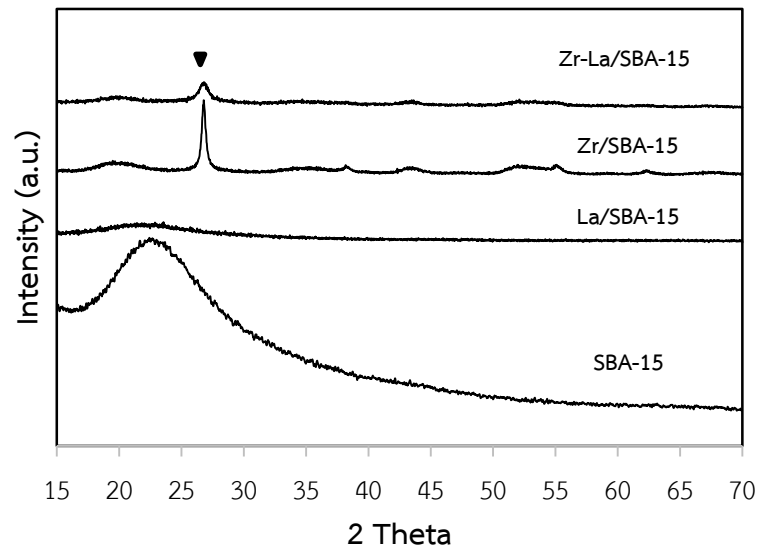
5.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction; XRD)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึก เนื่องจากซิลิกาเมโซพอร์ SBA-15 เป็นอสัณฐานจึงต้องวิเคราะห์ที่มุมต่ำ (low-angle) ดังแสดงในรูปที่ 5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มุมต่ำพบว่าปรากฏค่าการเลี้ยวเบนที่ (100) ชัดเจน แต่ไม่ปรากฏค่าการเลี้ยวเบน (110) และ (200) อาจเนื่องมาจากการสกัดในขั้นตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง ทำให้การจัดเรียงรูพรุนลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ระบุเช่นเดียวกันว่าปรากฏค่าการเลี้ยวเบน (100) ชัดเจน แต่ไม่ปรากฏค่าการเลี้ยวเบน (110) และ (200) จากการกำจัดสารกำหนดโครงสร้างด้วยน้ำและเอทานอล อธิบายได้ว่าสารกำหนดโครงสร้างสามารถละลายได้ดีในเอทานอลมากกว่าน้ำ เอทานอลจึงสามารถกำจัดสารกำหนดโครงสร้างได้อย่างมีประสิทธิภาพ Bea [57] ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะทรานซิชัน Zr, La และโลหะผสม Zr-La ส่งผลให้ค่าการเบี่ยงเบนของรังสีเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเนื่องจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่มีตำแหน่งที่ไม่แน่นอนและไม่เป็นระเบียบ สอดคล้องกับการสังเคราะห์ SBA-15 ด้วยกรดฟอสฟอริก [58] แสดงค่าการเลี้ยวเบนมุมสูง(high-angle) ในรูปที่ 5.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มุมสูงตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-

15 พบว่า SiO_2 มีรูปร่างแบบอสัณฐานเนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม La [59] แต่เมื่อปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียม Zr ปรากฏค่าการเลี้ยวเบนชัดเจนที่ตำแหน่ง 26 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของเซอร์โคเนียมชนิดโมโนคลินิก [60]



รูปที่ 5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มุมต่ำ



รูปที่ 5.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มุมสูง

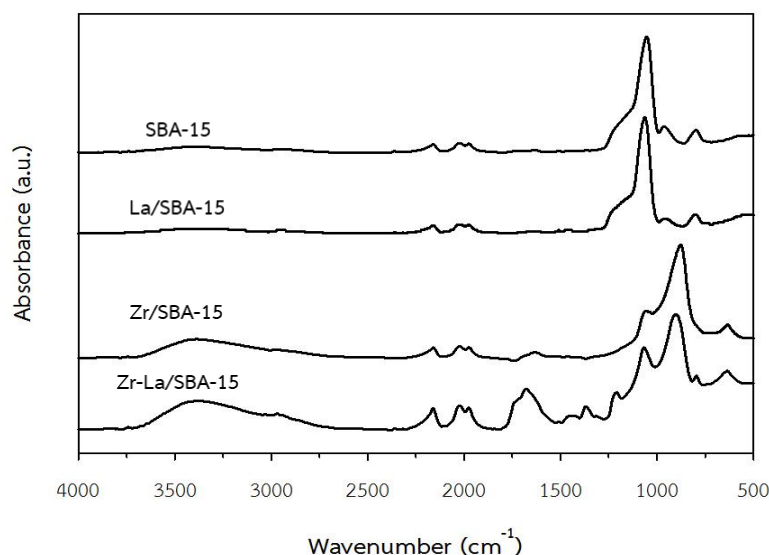
5.1.2 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption)

ตารางที่ 5.1 ตารางแสดงค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
SBA-15	285
La/SBA-15	182
Zr/SBA-15	138
Zr-La/SBA-15	89

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน แสดงข้อมูลตามตารางที่ 5.1 แสดงให้เห็นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยโลหะทรานซิชัน เซอร์โคเนียม, แลนทานัม และโลหะผสมระหว่างเซอร์โคเนียม-แลนทานัม พบว่าพื้นที่ผิวที่มากที่สุดคือ SBA-15 มีพื้นที่ผิวสูงสุด 285 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยโลหะผสม Zr-La/SBA-15 มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด 89 ตารางเมตรต่อกรัม โดยหากเรียงลำดับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจากมากไปน้อยเป็นดังนี้ SBA-15 > La/SBA-15 > Zr/SBA-15 > Zr-La/SBA-15 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้พบว่าการปรับปรุง SBA-15 ด้วยโลหะทรานซิชันทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากการแทรกตัวของโลหะเข้าไปในรูพรุนของ SBA-15 [55]

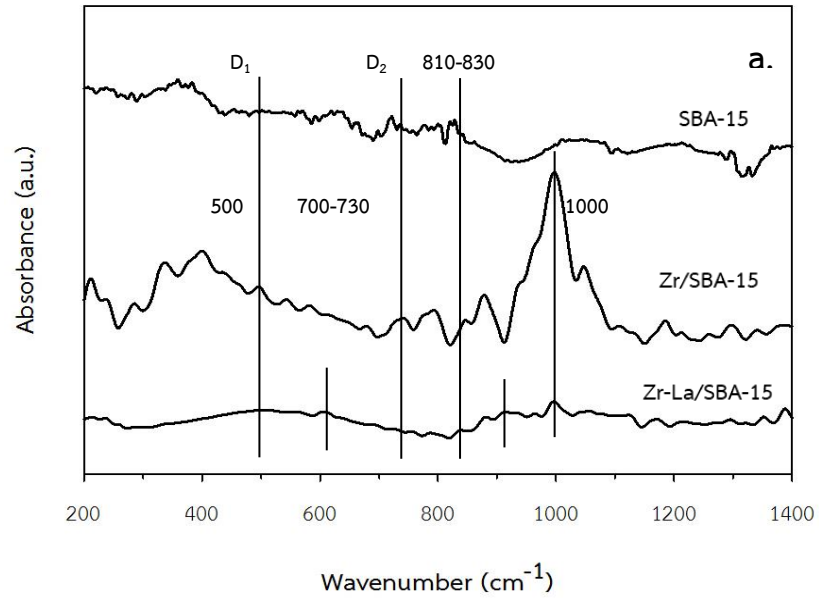
5.1.3 เทคนิคการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)



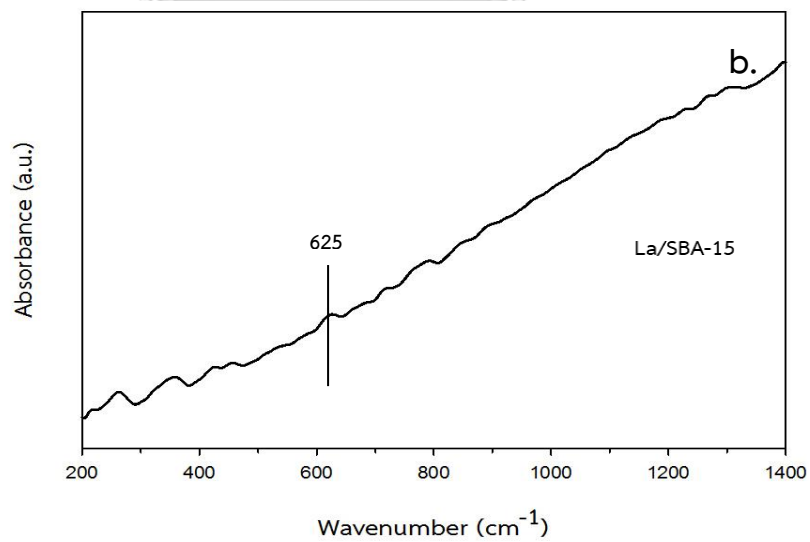
รูปที่ 5.3 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 5.3 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะหหมู่ฟังก์ชันเพื่อยืนยันการเติมโลหะทรานซิชัน ด้วยเทคนิค FTIR ตรวจสอบการสั่นพื้นฐานของพันธะ Zr-O-Si, La-O-Si, Zr-La-O-Si และ Si-O-Si จากกราฟตรวจสอบค่าการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันจากบริเวณหมู่ฟังก์ชันในช่วง 4000-1300 cm^{-1} ช่วงแถบ 814 และ 1054 cm^{-1} เป็นการเกิดพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจนและซิลิกา การสั่นของพันธะ OH แบบยืด-หด จะแสดงในช่วงการดูดกลืนที่ 3398-3412 cm^{-1} เนื่องจากมีโมเลกุลของน้ำละลายอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [61] ไม่พบการสั่นของพันธะ CH ที่จะแสดงในช่วงการดูดกลืนที่ 2850-3000 cm^{-1} เป็นข้อบ่งชี้ถึงการกำจัดสาร P-123 ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา [62] การเติม Zr ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15 และ Zr-La/SBA-15 มีพีคการดูดกลืนเลื่อนลงมาปรากฏที่ 868 cm^{-1} เป็นข้อบ่งชี้ของโลหะ Zr ที่มีอนุภาคขนาดเล็กรวมเข้ากับโครงสร้างซิลิกา [63, 64] ยืนยันการเติมโลหะผสมด้วยการสั่นของพันธะโดยสามารถเห็นพีคการดูดกลืนช่วง 1634 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ CH และการสั่นยืด-หดแบบอสมมาตรของโครงร่าง NCOO^- ที่ร่วมกับ La แสดงให้เห็นว่าโลหะผสม Zr, La อยู่บนผนังของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 เรียบร้อยแล้ว [65] โดยสรุปเทคนิค FTIR สามารถใช้ยืนยันเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันได้

5.1.4 เทคนิคการรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectroscopy)



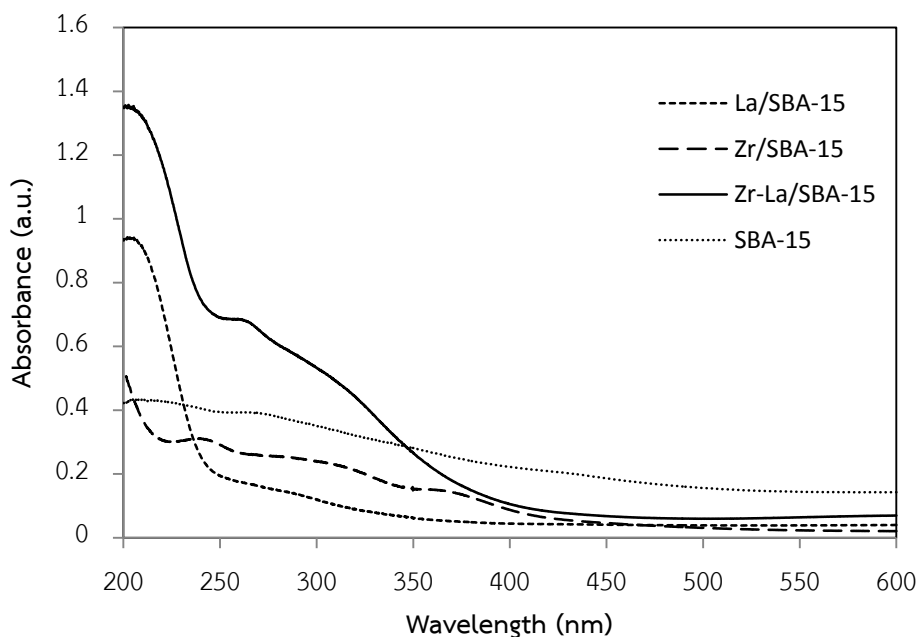
รูปที่ 5.4.a แสดงผลรามานของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5.4.b แสดงผลรามานของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 5.4 a. แสดงผลรามานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโลหะเซอร์โคเนียมตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15 มีพิกในตำแหน่ง 335, 381, 476, 559 cm^{-1} ซึ่งตรงกับตำแหน่งของเซอร์โคเนียมชนิดโมโนคลินิก [60] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบพิกในตำแหน่ง 1000 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดหดของซิลานอล Si-OH ไม่พบตำแหน่งของ D1 และ D2 ที่ 500 cm^{-1} และ 700-730 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบสมมาตรของ O-Si-O วงแหวนเตตระไฮดรอกเซน (four-membered ring) และวงแหวนไตรไฮดรอกเซน (three-membered ring) [66] เมื่อปรับปรุงด้วยโลหะควรรแสดงพิก 810-830 cm^{-1} แสดงถึงไฮดรอกเซนบริดจ์ [67] เมื่อมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแลนทานัม ตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15 แสดงในรูปที่ 5.4 b. ควรพบแถบการกระเจิงช่วง 625 cm^{-1} ของแลนทานัมออกไซด์ และเมื่อปรับปรุงด้วยโลหะผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ควรแสดงพิกตำแหน่ง 910 cm^{-1} เกิดจากการเชื่อมกันของพันธะเป็น Si-O-M (M = La) โลหะออกไซด์โปรโมเตอร์ M-OH สามารถสร้างพันธะร่วมกับกลุ่ม Si-OH เพื่อสร้างเป็นพันธะ Si-O-M [67] จากเทคนิคการวิเคราะห์ด้วย Raman พบตำแหน่งรบกวนเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับเทคนิค FTIR จึงยืนยันข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

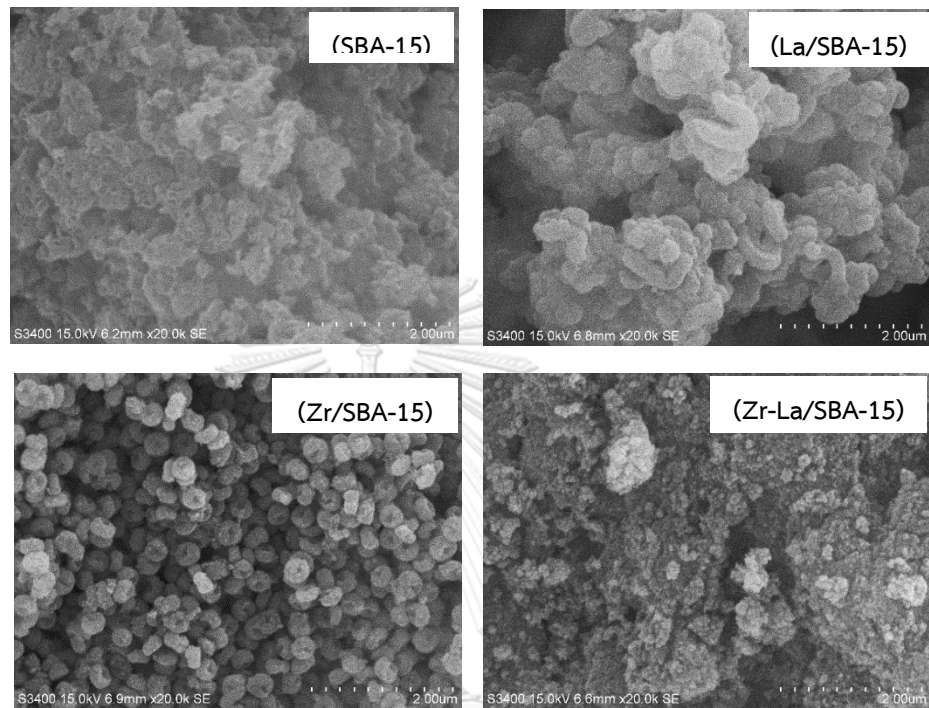
5.1.5 เครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกป (Ultraviolet-Visible spectrophotometer; UV-VIS)



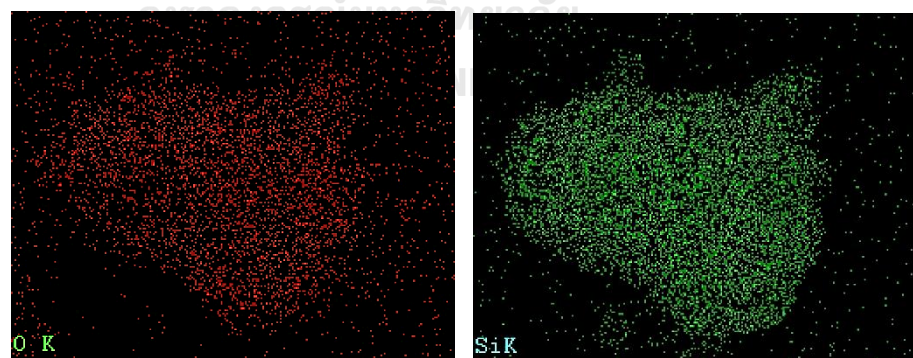
รูปที่ 5.5 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิคการดูดกลืนแสงสามารถตรวจหาโครงสร้างและโลหะทรานซิชัน สเปกตรัมการสะท้อนรังสีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดถูกนำมาเปรียบเทียบแสดงในรูปที่ 5.5 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ไม่มีการดูดกลืนแสงเนื่องจาก SiO₂ มีความโปร่งใสไม่ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร [53, 68] ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมทุกตัว พบว่าปรากฏแถบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 248 นาโนเมตร โดยเกิดกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากจากลิแกนด์ไปยังโลหะ O²⁻ ทรานซิชันไปยัง Zr⁴⁺ (ligand to metal charge transfer, LMCT) ด้วยโครงสร้างปริสมิตแปดเหลี่ยม (octahedral) [69] ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยแลนทานัม และตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยโลหะผสมเซอร์โคเนียมแลนทานัม ปรากฏแถบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 215 นาโนเมตร โดยมีการเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากวงโคจร 5d ไปที่ 4f ของ La³⁺ ช่วงแถบการดูดกลืน 240-260 นาโนเมตร แสดงถึง La³⁺ ในโครงสร้างปริสมิตสี่เหลี่ยม ของ SBA-15 [53]

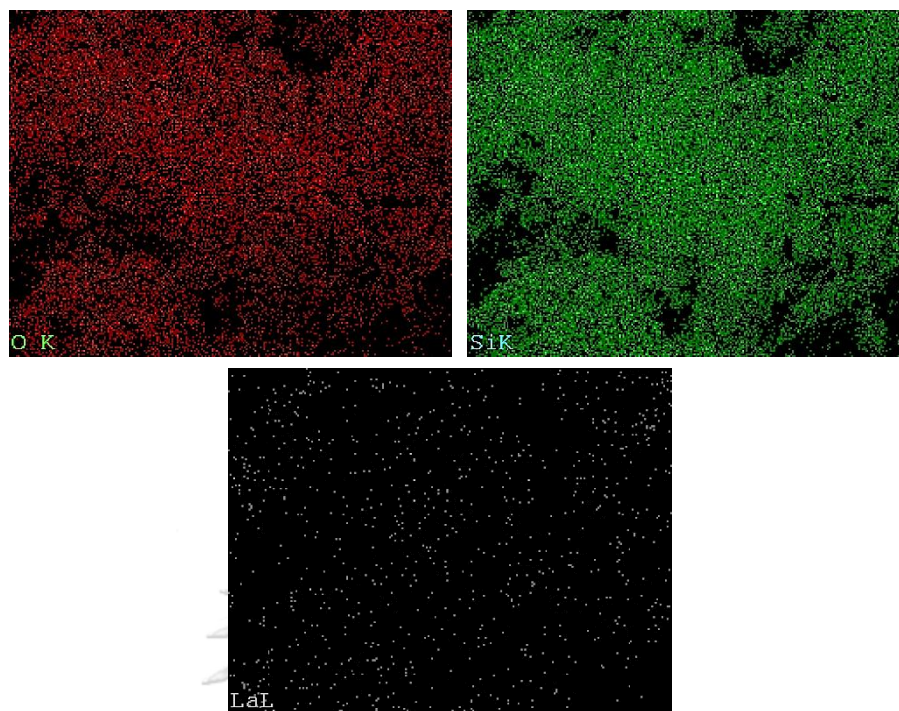
5.1.6 การวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของวัสดุ (Energy X-ray spectroscopy; EDX)



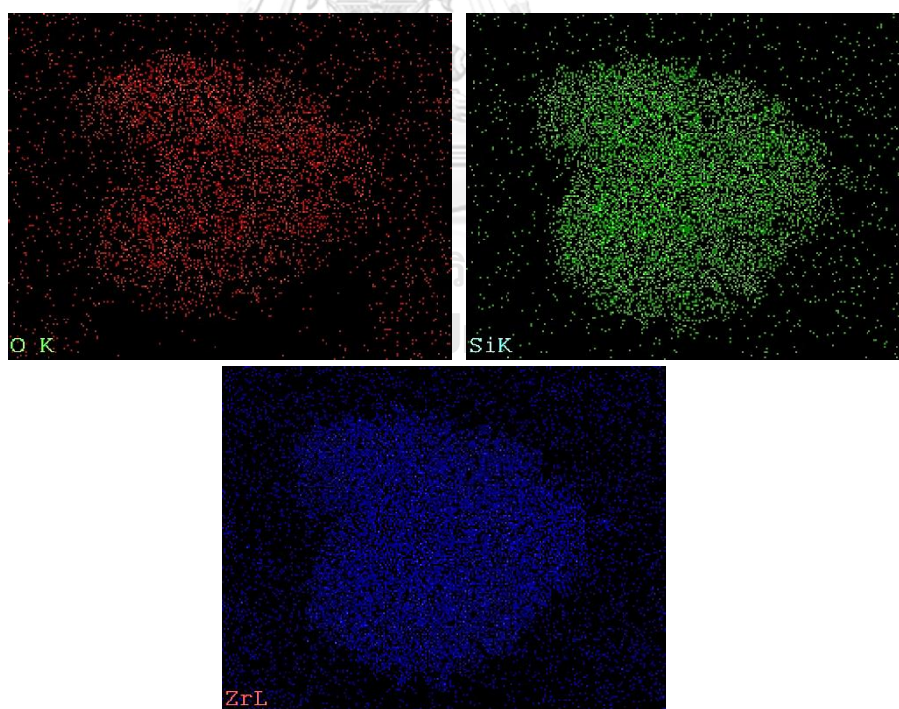
รูปที่ 5.6 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด



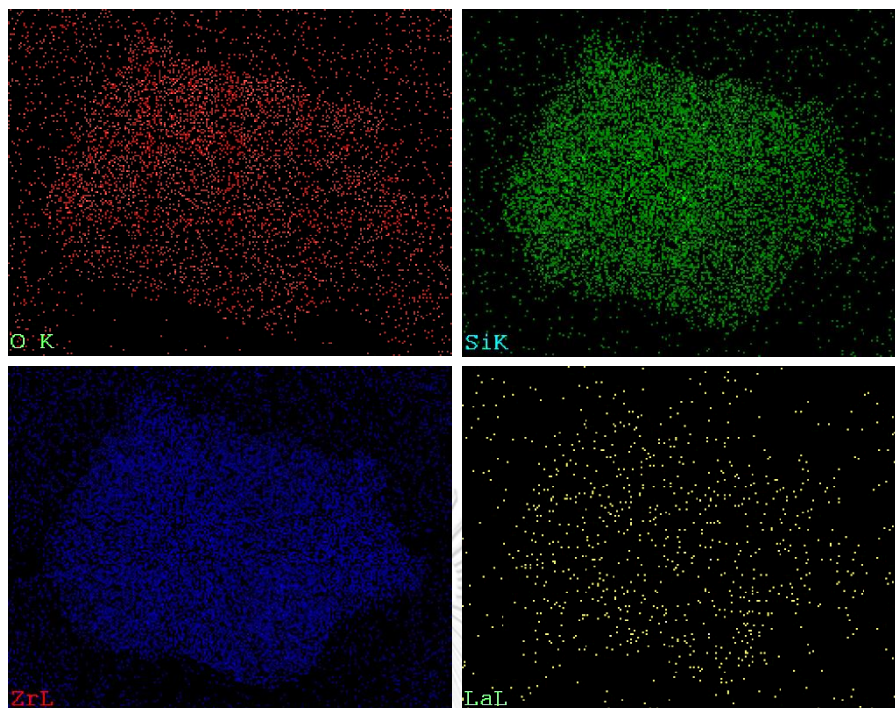
รูปที่ 5.7 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุนบนตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15



รูปที่ 5.8 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุนบนตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15



รูปที่ 5.9 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15



รูปที่ 5.10 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15

การตรวจสอบด้วยกล้องส่องกราด SEM จากรูปที่ 5.6 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงถึงโครงสร้างและสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ไม่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะทรานซิชันมีลักษณะอนุภาคที่ผิวคล้ายหนอน (worm-like) อนุภาครวมตัวเข้ากัน [59] หลังจากเติมด้วยแลนทานัมพบว่าลักษณะอนุภาคคล้ายเส้นใยยาว (fiber-like) เกาะกลุ่มกัน และหลังจากเติมเติมเซอร์โคเนียมพบว่าลักษณะอนุภาคเริ่มเกาะกลุ่มกันเป็นทรงกลม อนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอในทุกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างมีการจัดเรียงโมเลกุลในตำแหน่งที่แน่นอนสม่ำเสมอเป็นระเบียบได้ไม่เต็มที่เท่าที่ควร [70]

นอกจากนี้วิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย EDX จากรูปที่ 5.7- 5.10 พบว่ากระจายตัวของ Si ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเห็นได้ชัดเจนที่สุดเนื่องจาก Si เป็นส่วนประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 เมื่อปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียมและโลหะผสมเซอร์โคเนียมแลนทานัม พบอนุภาคเซอร์โคเนียมที่พื้นผิวด้านนอก เป็นไปตามผลจากการตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD องค์ประกอบของธาตุต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยน้ำหนักแสดงในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 แสดงองค์ประกอบของธาตุบริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา			
	Si	O	Zr	La
SBA-15	48.1	51.9	-	-
La/SBA-15	51.7	44.5	-	3.8
Zr/SBA-15	10.1	29.7	60.2	-
Zr-La/SBA-15	8.9	27.2	59.1	4.9

5.1.7 เทคนิคทดสอบการคายซับด้วยแก๊สแอมโมเนีย (Temperature programmed desorption; NH₃-TPD)

ตารางที่ 5.3 แสดงปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

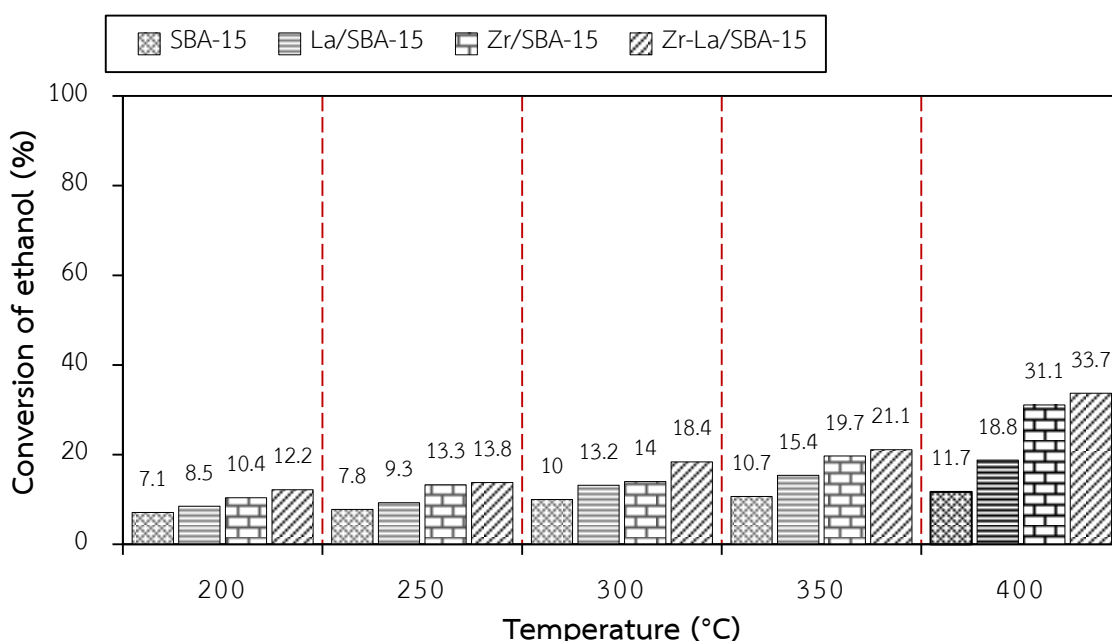
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรดบนพื้นผิว (μmole/g.cat)		
	Weak acid sites	Medium-strong acid sites	Total acid site
SBA-15	132.9	379.0	511.8
La/SBA-15	161.8	577.4	739.2
Zr/SBA-15	303.6	643.5	947.1
Zr-La/SBA-15	155.1	720.8	875.9

เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ปริมาณของความเป็นกรดบนพื้นผิวของแข็งโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย NH₃ โดยความเป็นกรดจะแบ่งเป็น 2 ช่วง คือ กรดอ่อน และ กรดกลาง-กรดแก่ โดยการคายซับแก๊สแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิ 175-300 องศาเซลเซียส ถือเป็นช่วงกรดอ่อน และการคายซับแก๊สแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป [71] ถือเป็นช่วงกรดกลาง-กรดแก่ โดยกรดอ่อนนั้นสัมพันธ์กับกรดบรอนสเตด และกรดกลาง-กรดแก่สัมพันธ์กับค่ากรดลิวอิส [72] จากข้อมูลตารางที่ 5.3 แสดงปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ให้ค่ากรดอ่อนน้อยที่สุด เมื่อปรับปรุงด้วยโลหะแลนทานัม La/SBA-15 และเซอร์โคเนียม Zr/SBA-15 จะช่วยเพิ่มความเป็นกรดอ่อนตามลำดับ แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ปรับปรุงด้วยโลหะผสม

เซอร์โคเนียมแลนทานัม Zr-La/SBA-15 พบว่าค่าความเป็นกรดอ่อนมีค่า 155.1 $\mu\text{mole/g.cat}$ น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15 และ Zr/SBA-15 และ Zr-La/SBA-15 มีค่าความเป็นกรดรวมมีค่า 875.9 $\mu\text{mole/g.cat}$ น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15 ที่มีค่าความเป็นกรดรวม 947.7 $\mu\text{mole/g.cat}$ อธิบายได้ว่าเนื่องจากพื้นที่ผิวที่ลดลงอย่างมากของตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ไปปิดกั้นทางเดินของก๊าซแอมโมเนีย

5.2 ผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน

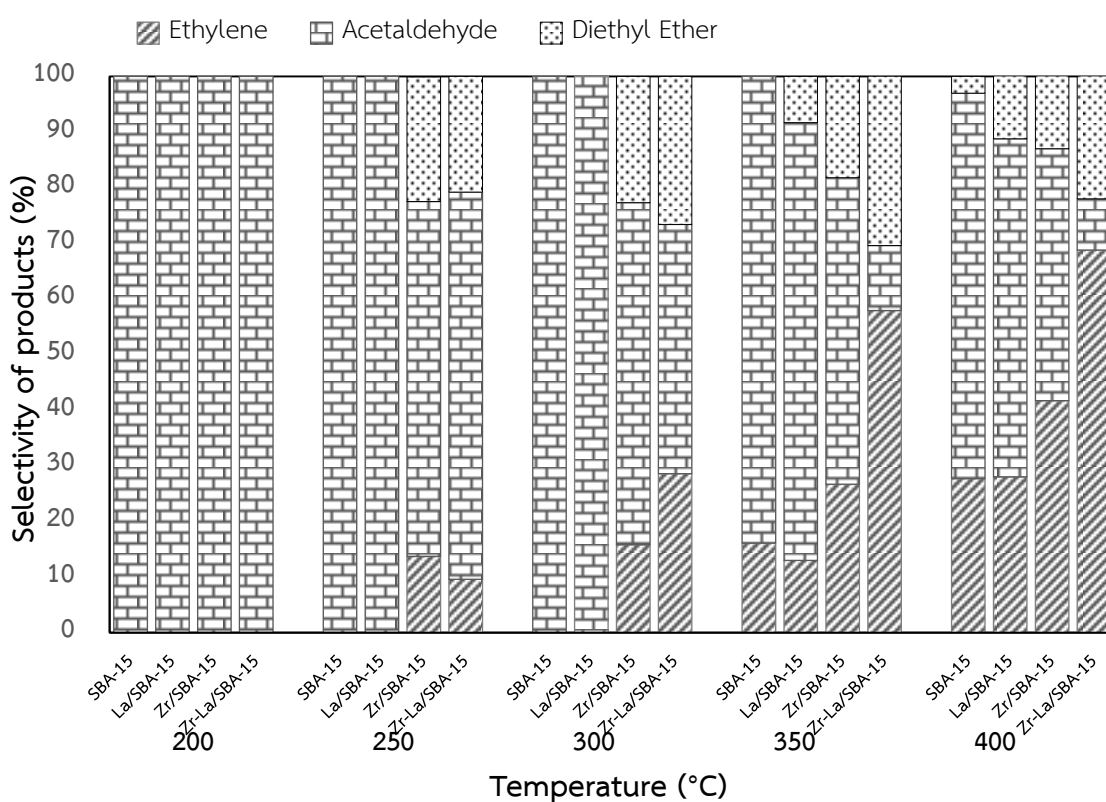
จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์ เซอร์โคเนียม, แลนทานัม, และโลหะผสม (เซอร์โคเนียม-แลนทานัม) ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ตรวจวัดผลิตภัณฑ์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงผลการศึกษาเป็นร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ร้อยละค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และร้อยละค่าการเกิดผลิตภัณฑ์ ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.11 แสดงผลร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิ

รูปที่ 5.11 แสดงผลร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ตัวให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยอุณหภูมิที่ 400

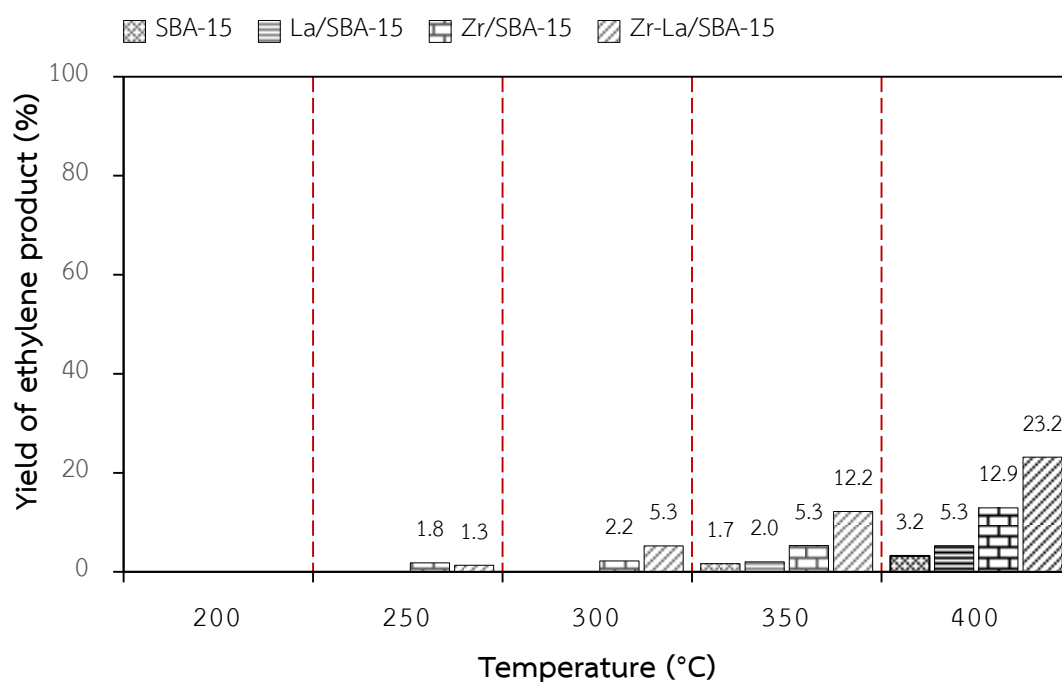
องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุดในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ชนิดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่ไม่มีการปรับปรุงด้วยโลหะทรานซิชันให้อัตราการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นน้อยที่สุดเพียงร้อยละ 11.7 เนื่องมาจากความเป็นกรดอ่อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุด แสดงข้อมูลในตารางที่ 5.3 เมื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะแลนทานัม, เซอร์โคเนียมและโลหะผสมเซอร์โคเนียมแลนทานัม ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นตามลำดับ ซึ่ง Zr-La/SBA-15 ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุดร้อยละ 33.7 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5.12 แสดงผลร้อยละการเลือกเกิดผลผลิตเทียบกับอุณหภูมิ

เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จาก รูปที่ 5.12 แสดงผลร้อยละการเลือกเกิดผลผลิตเทียบกับอุณหภูมิ ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงดีไฮโดรจิเนชันทำให้เกิดผลผลิตเป็นอะซีทัลดีไฮด์ เมื่อช่วงอุณหภูมิเพิ่มขึ้นพบว่าร้อยละการเลือกเกิดผลผลิตเอทิลีนมีค่าเพิ่มมากขึ้นสอดคล้องกับหลายรายงานก่อนหน้านี้ [8, 73] โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และ La/SBA-15 ให้ผลลัพธ์ที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเติมแลนทานัมเพียงเข้าไปช่วยเพิ่มความเป็น

กรดกลาง-กรดแก่ ตามตารางที่ 5.3 ของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เพิ่มกรดอ่อนที่ช่วยในการเกิดเอทิลีนแต่อย่างใด และเมื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ด้วยโลหะเซอร์โคเนียม Zr/SBA-15 จะให้ร้อยละค่าการเลือกเกิดเททลีนที่สูงเพิ่มขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละค่าการเลือกเกิดเอทิลีนที่สูงที่สุดคือ Zr-La/SBA-15 ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนร้อยละ 68.8 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากแลนทานัมที่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพการทนต่อความร้อน [42, 74] จึงช่วยส่งเสริมการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุดร้อยละ 68.8 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แม้ว่าค่าความเป็นกรดอ่อนจะน้อยกว่า Zr/SBA-15 เป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของ Zr-La/SBA-15 ที่มีค่าน้อยกว่า Zr/SBA-15 มาก ตามตารางที่ 5.1 ทำให้ไปปิดกั้นทางเดินของก๊าซแอมโมเนียในการตรวจวัดค่าความเป็นกรด โดยในรายงานของ Salas และคณะ [75] ระบุถึงการเติมเซอร์โคเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเพิ่มกรดอ่อนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งความเป็นกรดอ่อนนั้นแสดงถึงความสัมพันธ์กับกรดชนิดบรอนสเตด และความเป็นกรดแก่แสดงถึงความสัมพันธ์กับกรดชนิดลิวอิส [74]

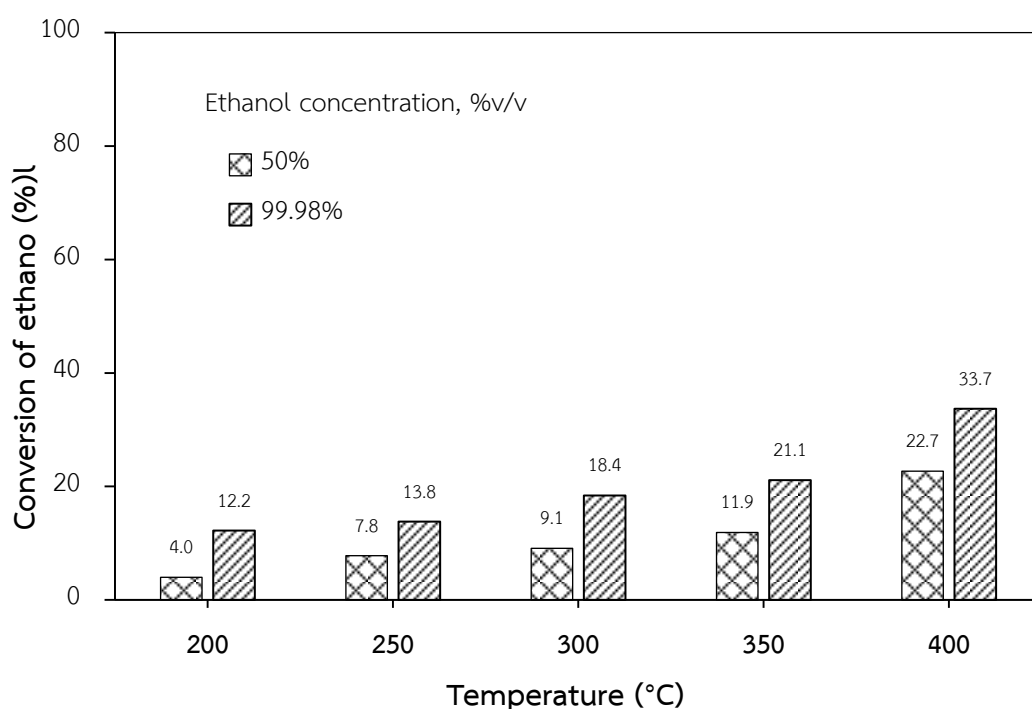


รูปที่ 5.13 แสดงผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิ

รูปที่ 5.13 แสดงผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด มีแนวโน้มเหมือนกันกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น สรุปได้ว่าการทดสอบปฏิกิริยา

เอทานอลดีไฮเดรชันในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตเอทิลีนสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ให้ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตเอทิลีนสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ให้ค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนร้อยละ 23.2

5.3 ผลการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 เปรียบเทียบความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน

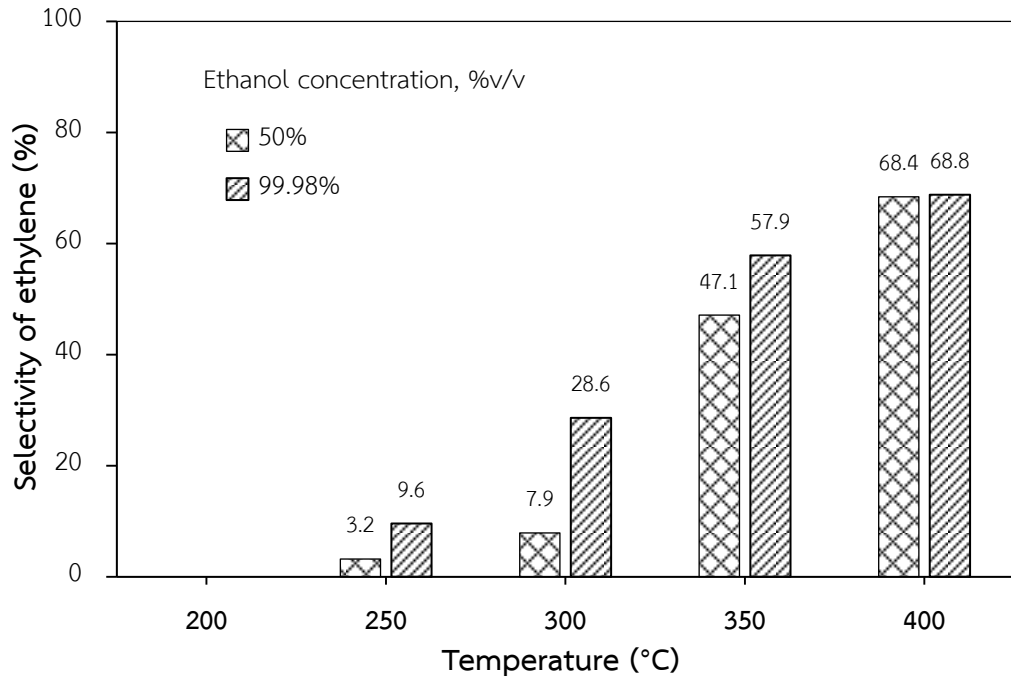


รูปที่ 5.14 แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นต่างกัน

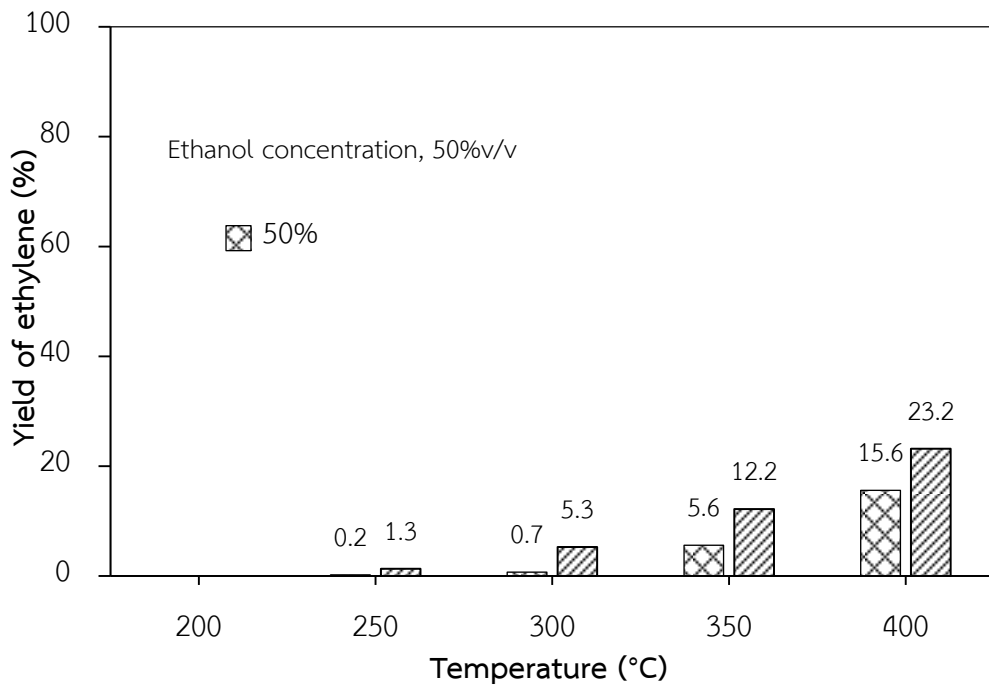
ผลการศึกษาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิ ของค่าความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน (ร้อยละ 50 และ 99.98 โดยปริมาตร) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 จากรูปที่ 5.14 แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเทียบกับอุณหภูมิพบว่าแนวโน้มของเอทานอลทั้งสองความเข้มข้นมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยอุณหภูมิที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงสุดของทั้งสองความเข้มข้นคืออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่สูงกว่าเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร เนื่องจากขนาดโมเลกุลของน้ำมีขนาดเชิงจลนศาสตร์ (0.265 nm) ที่มีขนาดเล็กกว่า

โมเลกุลของเอทานอลที่มีขนาดเชิงจลนศาสตร์ (0.46 nm) ทำให้เกิดการแข่งขันกันในการดูดซับ โมเลกุลของน้ำสามารถเข้าไปภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าโมเลกุลของเอทานอล ดังนั้น เอทานอลที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจึงให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่สูงกว่า [76]

เมื่อพิจารณาถึงร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิตเอทิลีน รูปที่ 5.15 แสดงผลร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิตเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าเอทานอลทั้งสองความเข้มข้นจะให้ร้อยละค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงขึ้นไปอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร จะให้ร้อยละค่าการเลือกเกิดเอทิลีนต่ำในช่วงอุณหภูมิต่ำแต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการเลือกเกิดเอทิลีนจะเพิ่มมากขึ้นจนใกล้เคียงกับเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้น้ำมีผลลดลง สอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ [10] และจากรูปที่ 5.16 แสดงผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน พบว่าในการทำปฏิกิริยาที่ไฮดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เอทานอลทั้งสองความเข้มข้นให้ผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนสูงที่สุด โดยเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร ให้ร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนร้อยละ 23.2 สูงกว่าเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร ที่ให้ร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนร้อยละ 15.6 ให้ผลแตกต่างกันร้อยละ 7.6 ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นในรูปที่ 5.14



รูปที่ 5.15 แสดงผลร้อยละค่าการเลือกเกิดผลผลิตเทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นต่างกัน



รูปที่ 5.16 แสดงผลร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนเทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นต่างกัน

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้ความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกันไปตรวจหาปริมาณคาร์บอนด้วยเครื่อง SEM/EDX แสดงค่าดังตารางที่ 5.4 พบว่าภายหลังจากการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร ก่อให้เกิดปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวมากกว่าการใช้เอทานอลร้อยละ 50 โดยปริมาตร สอดคล้องกับปริมาณเอทิลีนที่เกิดเนื่องจากเอทิลีนสามารถพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) เป็นโค้กได้ [77]

ตารางที่ 5.4 แสดงองค์ประกอบของธาตุบริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15

ความเข้มข้นของ เอทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนักของสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา				
	Si	O	C	Zr	La
ร้อยละ 50 โดยปริมาตร	13.6	13.5	4.16	63.8	5
ร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร	16.7	19.3	5.17	54.9	4

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15, Zr/SBA-15, La/SBA-15, Zr-La/SBA-15 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ทดสอบการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่มีความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน (ร้อยละ 50 และ 99.98 โดยปริมาตร) แสดงผลเป็นร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ร้อยละค่าการเกิดเลือกเกิดเอทิลีนและร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีน

1) การทดสอบปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน ; ในการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันที่ใช้ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ให้ร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ร้อยละค่าการเกิดเลือกเกิดเอทิลีนและร้อยละค่าการเกิดผลผลิตเอทิลีนดีที่สุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากการเติมโลหะผสมเซอร์โคเนียมแลนทานัมที่สามารถเพิ่มความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาและมีเสถียรภาพที่ทนต่ออุณหภูมิสูง

2) การทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ความเข้มข้นเอทานอลต่างกัน; ผลกระทบเมื่อใช้ความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกันการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้เอทานอลที่มีความเข้มข้นร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร สามารถให้ร้อยละค่าการเกิดผลเอทิลีนสูงที่สุดร้อยละ 23.2 ซึ่งมากกว่าปฏิกิริยาที่ใช้เอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 จึงยังไม่เหมาะสมกับการใช้สารตั้งต้นแบบไปโอเอทานอล

6.2 ข้อเสนอแนะ

1) ในการศึกษาเพิ่มเติมเสนอการตรวจวัดชนิดของกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสด้วยเครื่องมือไพริตีน FTIR

2) ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (TOS) เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ความเข้มข้นของเอทานอลที่แตกต่างกัน

3) ควรศึกษาเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร เนื่องจากกระบวนการกลั่นที่พัฒนาขึ้น

รายการอ้างอิง

1. Saxena, R., D. Adhikari, and H. Goyal, *Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(1): p. 167-178.
2. Bilgili, F., Koçak, E., Bulut, Ü., and Kuşkaya, S, *Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **71**: p. 830-845.
3. Saphip Co., L. *Ethanol Process*. Available from: <http://www.saphip.com/product.php>.
4. Will, R. *Transition to EVs-global vehicle annual sales actual to 2016 and predicted to 2030*. 2016.
5. Sun, J. and Y. Wang, *Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals*. ACS Catalysis, 2014. **4**(4): p. 1078-1090.
6. รชฎ เสียงจันทร์. แนวโน้มธุรกิจ/อุตสาหกรรม ปี 2561-63 อุตสาหกรรมปิโตรเคมี. Available from: https://www.krungsri.com/bank/getmedia/012041ff-5c39-42cd-adf8-b20514dc2bd6/IO_Petrochemicals_2018_TH.aspx.
7. Zhang, M. and Y. Yu, *Dehydration of ethanol to ethylene*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(28): p. 9505-9514.
8. Zhang, X., Wang, R., Yang, X., and Zhang, F, *Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **116**(1-3): p. 210-215.
9. Phung, T.K., *Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities*. Catalysis Communications, 2015. **68**: p. 110-115.
10. Chen, G., Li, S., Jiao, F., and Yuan, Q, *Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/Y-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors*. Catalysis Today, 2007. **125**(1-2): p. 111-119.

11. Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., and Murata, K, *Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts*. *Catalysis Letters*, 2005. **105**(3-4): p. 249-252.
12. Zaki, T., *Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts*. *Journal of colloid and Interface Science*, 2005. **284**(2): p. 606-613.
13. Rahmat, N., A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, *A review: mesoporous Santa Barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production*. *American Journal of Applied Sciences*, 2010. **7**(12): p. 1579-1586.
14. Thielemann, J.P., Girgsdies, F., Schlögl, R., and Hess, C, *Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up*. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2011. **2**: p. 110.
15. Autthanit, C. and B. Jongsomjit, *Differences in characteristics of Zr/SBA-15 and bimetallic Zr-La/SBA-15 prepared by sol-gel and hydrothermal methods*. *Journal of Porous Materials*, 2017. **24**(5): p. 1383-1394.
16. *Ethanol*. Available from: <http://www.siamchemi.com/>.
17. *Ethanol*. Krungsri Research 2016; Available from: https://www.krungsri.com/bank/getmedia/2f57ff9b-122e-48e7-99b1-43def81e8caa/Snapshot_Ethanol.pdf.aspx.
18. chalertphet, C. *Study on Diethy Ether Produced from Dehydration Reaction by Using Acid Residue from Biodiesel Plant as Catalyst*. 2010; Available from: <https://core.ac.uk/download/pdf/14977612.pdf>.
19. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, บ.จ.แ.จ., โครงการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตเอทานอลจากเซลลูโลสเชิงพาณิชย์. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานกระทรวงพลังงาน, 2555. ฉบับสุดท้าย.
20. *Ethylene*. Available from: <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%80%E0%B8%AD%E0%B8%97%E0%B8%B4%E0%B8%A5%E0%B8%B5%E0%B8%99>.
21. สิริกาญจน์ ติเรเศรษฐ์, อ.อ. การผลิตเอทิลีนจากอีเทน. Available from: www.tpa.or.th/publisher/images/abstract/abstech295.pdf.

22. SHINOHARA, Y., NAKAJIMA, T., SUZUKI, S., MISHIMA, S., and ISHIKAWA, H, A *computational chemical investigation of the dehydration and dehydrogenation of ethanol on oxide catalysts*. Journal of Chemical Software, 1998. **4**(3): p. 89-100.
23. Krutpijit, C. and B. Jongsomjit, *Catalytic ethanol dehydration over different acid-activated montmorillonite clays*. Journal of oleo science, 2016. **65**(4): p. 347-355.
24. Cornejo-Romero, J., Solis-Garcia, A., Vega-Diaz, S. M., and Fierro-Gonzalez, J. C, *Reverse hydrogen spillover during ethanol dehydrogenation on TiO₂-supported gold catalysts*. Molecular Catalysis, 2017. **433**: p. 391-402.
25. Chen, C.-Y., Burkett, S. L., Li, H.-X., and Davis, M. E, *Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41*. Microporous Materials, 1993. **2**(1): p. 27-34.
26. Chareonpanich, M., A. Nanta-Ngern, and J. Limtrakul, *Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique*. Materials Letters, 2007. **61**(29): p. 5153-5156.
27. Bagshaw, S.A., E. Prouzet, and T.J. Pinnavaia, *Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants*. Science, 1995. **269**(5228): p. 1242-1244.
28. Fan, J., Yu, C., Gao, F., Lei, J., Tian, B., Wang, L., and Zhao, D, *Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced adsorption properties*. Angewandte Chemie, 2003. **115**(27): p. 3254-3258.
29. Tanev, P.T., M. Chibwe, and T.J. Pinnavaia, *Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds*. Nature, 1994. **368**(6469): p. 321.
30. Kleitz, F., S.H. Choi, and R. Ryoo, *Cubic Ia 3 d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes*. Chemical Communications, 2003(17): p. 2136-2137.
31. Pal, N. and A. Bhaumik, *Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations*. RSC Advances, 2015. **5**(31): p. 24363-24391.

32. Guari, Y., Thieuleux, C., Mehdi, A., Reyé, C., Corriu, R. J., Gomez-Gallardo, S., and Dutartre, R, *In situ formation of gold nanoparticles within functionalised ordered mesoporous silica via an organometallic 'chimie douce' approach*. Chemical Communications, 2001(15): p. 1374-1375.
33. Kónya, Z., Puentes, V. F., Kiricsi, I., Zhu, J., Alivisatos, P., and Somorjai, G, A *Novel two-step synthesis of controlled size and shape platinum nanoparticles encapsulated in mesoporous silica*. Catalysis letters, 2002. **81**(3-4): p. 137-140.
34. Mirji, S., Halligudi, S., Mathew, N., Jacob, N. E., Patil, K., and Gaikwad, A, *Adsorption of methanol on mesoporous SBA-15*. Materials Letters, 2007. **61**(1): p. 88-92.
35. Li, Y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., and Li, C. *Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **84**(1-3): p. 41-49.
36. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D. *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. science, 1998. **279**(5350): p. 548-552.
37. Cui, X., Zin, W.-C., Cho, W.-J., and Ha, C.-S. *Nonionic triblock copolymer synthesis of SBA-15 above the isoelectric point of silica (pH= 2-5)*. Materials Letters, 2005. **59**(18): p. 2257-2261.
38. Puputti, J., Jin, H., Rosenholm, J., Jiang, H., and Lindén, M. *The use of an impure inorganic precursor for the synthesis of highly siliceous mesoporous materials under acidic conditions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **126**(3): p. 272-275.
39. Meskin, P.E., Ivanov, V. K., Barantchikov, A. E., Churagulov, B. R., and Tretyakov, Y. D. *Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and NiO. 5ZnO. 5Fe₂O₄ powders*. Ultrasonics sonochemistry, 2006. **13**(1): p. 47-53.
40. Einarsrud, M.-A. and T. Grande, *1D oxide nanostructures from chemical solutions*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(7): p. 2187-2199.
41. Haynes, W.M., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2014.

42. Luz, G.E., Lima, S. H., Melo, A. C., Araujo, A. S., and Fernandes, V. J. *Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves*. Journal of materials science, 2010. **45**(4): p. 1117-1122.
43. Stevens, R., *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Electron Publication No. 113. Magnesium Elektron Ltd, Manchester, UK, 1986.
44. Chawla, K., Xu, Z., Hlinak, A., and Chung, Y. *Advances in Ceramic Matrix Composites*. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993: p. 725.
45. Coursey, J.S., Schwab, D.J., Tsai, J.J., and Dragoset, R.A.,. *Atomic Weights and Isotopic Compositions (version 4.1)*. National Institute of Standards and Technology 2015; Available from: <http://physics.nist.gov/Comp>.
46. Choonut, A.a.S., K. *The Production of Ethanol and the Utilization of Wastes from Eanol Industry*. Thaksin Journal 2016. **19**(2): p. 1-8.
47. DeWilde, J.F., Chiang, H., Hickman, D. A., Ho, C. R., and Bhan, A. *Kinetics and mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: the critical role of dimer inhibition*. Acs Catalysis, 2013. **3**(4): p. 798-807.
48. Ong, L.H., Dömök, M., Olindo, R., van Veen, A. C., and Lercher, J. A. *Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **164**: p. 9-20.
49. Qian, K., Tomczak, D. C., Rakiewicz, E. F., Harding, R. H., Yaluris, G., Cheng, W.-C., and Peters, A. W. *Coke formation in the fluid catalytic cracking process by combined analytical techniques*. Energy & fuels, 1997. **11**(3): p. 596-601.
50. Argyle, M.D. and C.H. Bartholomew, *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review*. Catalysts, 2015. **5**(1): p. 145-269.
51. Liu, J., Liu, Y., Yang, W., Guo, H., Zhang, H., Tang, Z., and Fang, F. *A novel and simple strategy for the direct synthesis bimetallic mesoporous materials Zr-La-SBA-15*. Materials Letters, 2014. **128**: p. 15-18.
52. Newalkar, B.L., J. Olanrewaju, and S. Komarneni, *Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of zirconium substituted SBA-15 mesoporous silica*. The journal of physical chemistry B, 2001. **105**(35): p. 8356-8360.
53. Sheng, X., Zhou, Y., Duan, Y., Zhang, Y., and Xue, M. *Effect of different lanthanum source and preparation method on the lanthanum-doped*

- mesoporous SBA-15 synthesis*. Journal of Porous Materials, 2011. **18**(6): p. 677-683.
54. Nash, C.P., Ramanathan, A., Ruddy, D. A., Behl, M., Gjersing, E., Griffin, M., and Hensley, J. E. *Mixed alcohol dehydration over Brønsted and Lewis acidic catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2016. **510**: p. 110-124.
55. 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.
56. Han, Y., Lu, C., Xu, D., Zhang, Y., Hu, Y., and Huang, H. *Molybdenum oxide modified HZSM-5 catalyst: Surface acidity and catalytic performance for the dehydration of aqueous ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2011. **396**(1-2): p. 8-13.
57. Bae, Y.K. and O.H. Han, *Removal of copolymer template from SBA-15 studied by ¹H MAS NMR*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **106**(1-3): p. 304-307.
58. Wu, B., Z. Tong, and X. Yuan, *Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous molecular sieves SBA-15 functionalized with phosphoric acid*. Journal of Porous Materials, 2012. **19**(5): p. 641-647.
59. Pang, X. and F. Tang, *Morphological control of mesoporous materials using inexpensive silica sources*. Microporous and mesoporous materials, 2005. **85**(1-2): p. 1-6.
60. Basahel, S.N., Ali, T. T., Mokhtar, M., and Narasimharao, K. *Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange*. Nanoscale research letters, 2015. **10**(1): p. 73.
61. Bendou, S. and M. Amrani, *Effect of hydrochloric acid on the structural of sodic-bentonite clay*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014. **2**(05): p. 404.
62. Sanjini, N. and S. Velmathi, *Iron impregnated SBA-15, a mild and efficient catalyst for the catalytic hydride transfer reduction of aromatic nitro compounds*. Rsc Advances, 2014. **4**(30): p. 15381-15388.

63. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
64. Laha, S., Mukherjee, P., Sainkar, S., and Kumar, R. *Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties*. Journal of Catalysis, 2002. **207**(2): p. 213-223.
65. Kishor, R. and A.K. Ghoshal, *N 1-(3-Trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine grafted KIT-6 for CO 2/N 2 selective separation*. RSC Advances, 2016. **6**(2): p. 898-909.
66. Rahmani, A., M. Benoit, and C. Benoit, *Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study*. Physical Review B, 2003. **68**(18): p. 184202.
67. Li, H., Ren, J., Qin, X., Qin, Z., Lin, J., and Li, Z. *Ni/SBA-15 catalysts for CO methanation: effects of V, Ce, and Zr promoters*. RSC Advances, 2015. **5**(117): p. 96504-96517.
68. Klimova, T., Gutiérrez, O., Lizama, L., and Amezcuca, J. *Advantages of ZrO₂- and TiO₂-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **133**(1-3): p. 91-99.
69. Chen, S.-Y., Tsai, H.-D., Chuang, W.-T., Lee, J.-J., Tang, C.-Y., Lin, C.-Y., and Cheng, S. *Direct preparation of thermally stable Sn-incorporated SBA-15 mesoporous materials in the self-generated acidic environment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(34): p. 15226-15238.
70. Wang, J., Fang, L., Cheng, F., Duan, X., and Chen, R. *Hydrothermal synthesis of SBA-15 using sodium silicate derived from coal gangue*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 6.
71. Handzlik, J., Ogonowski, J., Stoch, J., Mikołajczyk, M., and Michorczyk, P. *Properties and metathesis activity of molybdena-alumina, molybdena-silica-alumina and molybdena-silica catalysts—a comparative study*. Applied Catalysis A: General, 2006. **312**: p. 213-219.

72. Lónyi, F. and J. Valyon, *On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **47**(2-3): p. 293-301.
73. Zhan, N., Hu, Y., Li, H., Yu, D., Han, Y., and Huang, H. *Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis*. *Catalysis Communications*, 2010. **11**(7): p. 633-637.
74. Nguyen, T., Ruaux, V., Massin, L., Lorentz, C., Afanasiev, P., Maugé, F., and Millet, J. *Synthesis, characterization and study of lanthanum phosphates as light alcohols dehydration catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. **166**: p. 432-444.
75. Salas, P., Wang, J., Armendariz, H., Angeles-Chavez, C., and Chen, L. *Effect of the Si/Zr molar ratio on the synthesis of Zr-based mesoporous molecular sieves*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **114**(1): p. 139-144.
76. Wu, L., Zhou, T., Cui, Q., Wang, H., Hu, Y., and Huang, H. *The catalytic dehydration of bio-ethanol to ethylene on SAPO-34 catalysts*. *Petroleum Science and Technology*, 2013. **31**(22): p. 2414-2421.
77. Mattos, L.V., Jacobs, G., Davis, B. H., and Noronha, F. b. B. *Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation*. *Chemical reviews*, 2012. **112**(7): p. 4094-4123.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

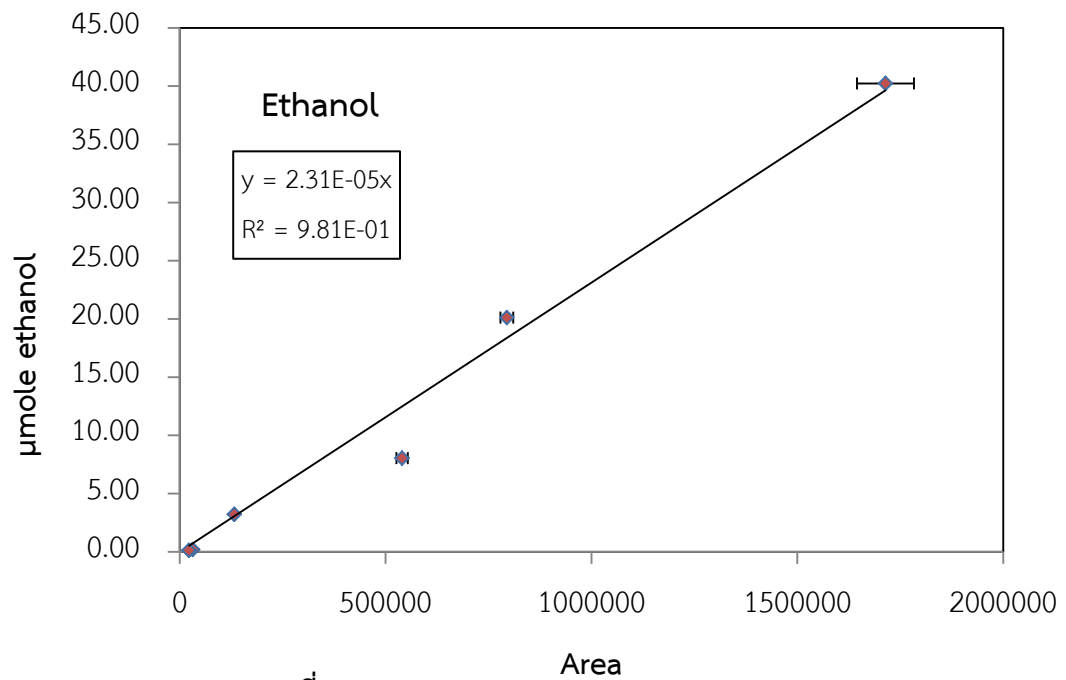
ภาคผนวก ก

กราฟมาตรฐาน

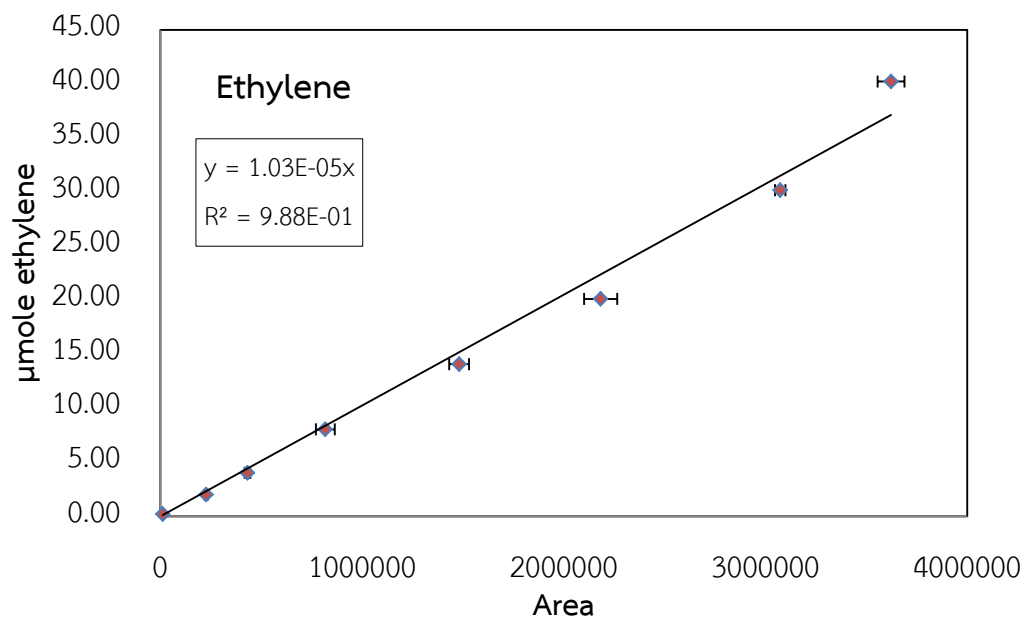
กราฟมาตรฐานเพื่อใช้ในการหาปริมาณของสารเอทานอล, เอทิลีน, อะซิทัลดีไฮด์ และไดเอทิลอีเทอร์ ในหน่วยโมล โดยกราฟมาตรฐานวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC-FID) รุ่น Shimadzu model 14A, ชนิดคอลัมน์ Capillary column DB-5 ระยะเวลาของสารแต่ละตัวที่ออกมาจากเครื่องวิเคราะห์แสดงในตารางที่ ก.1 และกราฟมาตรฐานเพื่อใช้ในการหาปริมาณของสารทั้งหมด แสดงในรูปที่ ก.1-ก.4

ตารางที่ ก.1 ระยะเวลาของสารแต่ละตัวที่ออกมาจากเครื่องวิเคราะห์โครมาโทแกรม

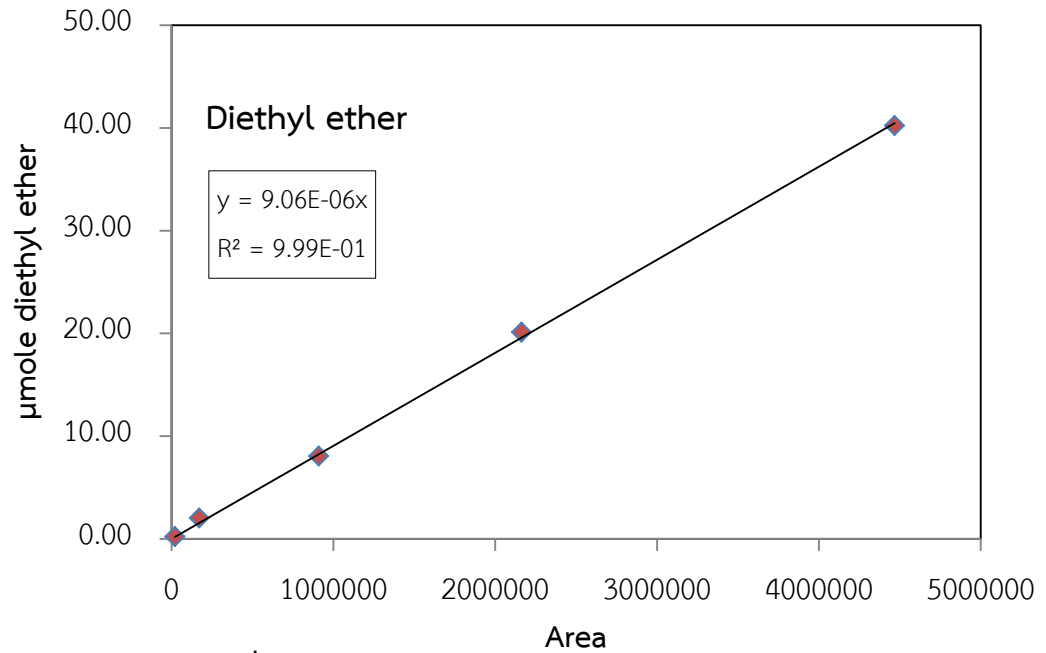
สารตั้งต้น/ผลิตภัณฑ์	เวลาที่สารแต่ละชนิดเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ (นาที)
เอทานอล	4.6
เอทิลีน	4.1
ไดเอทิลอีเทอร์	4.9
อะซิทัลดีไฮด์	4.4



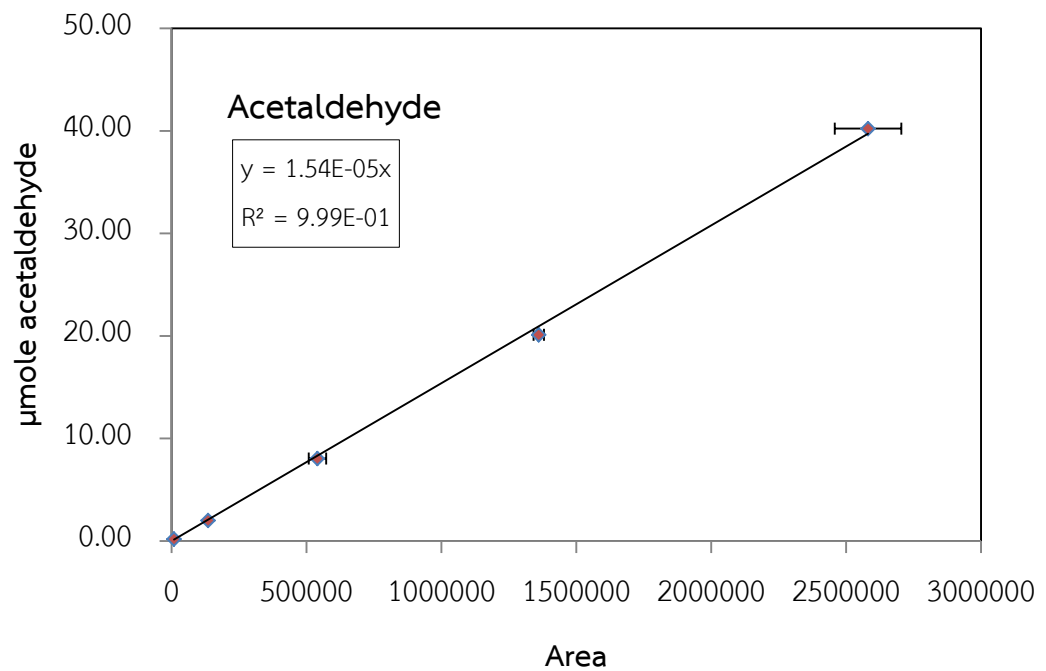
รูปที่ ก.1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล



รูปที่ ก.2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน



รูปที่ ก.3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์



รูปที่ ก.4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะซีทัลดีไฮด์

ภาคผนวก ข

คำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ร้อยละการเลือกเกิดผลผลิต และร้อยละการเกิดผลผลิต

การทดสอบปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นจะนำมาวิเคราะห์ผลโดยคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ร้อยละการเลือกเกิดผลผลิตเอทิลีนและร้อยละการเกิดผลผลิตเอทิลีน ใช้สูตรในการคำนวณดังนี้

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น} = \frac{(\text{โมลเอทานอลตั้งต้น} - \text{โมลเอทานอลที่เหลือ})}{\text{โมลเอทานอลตั้งต้น}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิดผลผลิตเอทิลีน} = \frac{\text{โมลเอทิลีน}}{\text{ผลรวมโมลผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการเกิดผลผลิตเอทิลีน} = (\text{ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น} \times \text{ค่าการเลือกเกิดเอทิลีน}) / 100$$

โดยโมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ประกอบด้วย โมลของเอทิลีน, โมลของไดเอทิลอีเทอร์และโมลของอะซีทัลดีไฮด์ สำหรับการคำนวณร้อยละการเลือกเกิดผลผลิต, ร้อยละการเกิดผลผลิตของไดเอทิลอีเทอร์และอะซีทัลดีไฮด์ใช้สูตรเดียวกับด้านบน

ทั้งนี้การคำนวณโมลสารแต่ละตัวมาจากพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC สามารถคำนวณได้จากการใช้กราฟมาตรฐานตั้งข้อมูลที่แสดงในภาคผนวก ก ดังนี้

$$\text{จำนวนโมลของเอทานอล} = (2.31 \times 10^{-5}) \times \text{พื้นที่ใต้กราฟ}$$

$$\text{จำนวนโมลของเอทิลีน} = (1.03 \times 10^{-5}) \times \text{พื้นที่ใต้กราฟ}$$

$$\text{จำนวนโมลของไดเอทิลอีเทอร์} = (9.06 \times 10^{-6}) \times \text{พื้นที่ใต้กราฟ}$$

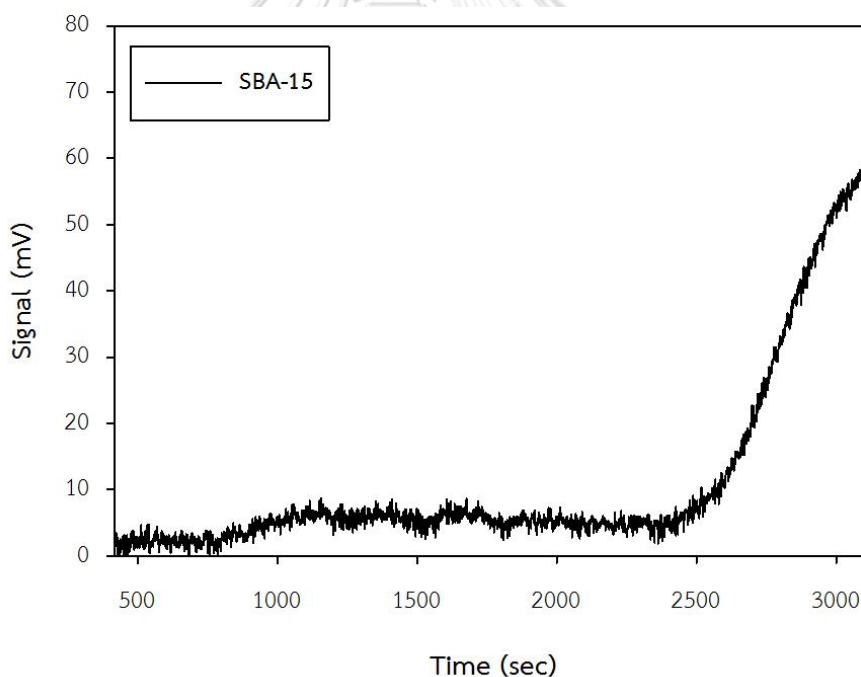
$$\text{จำนวนโมลของอะซีทัลดีไฮด์} = (1.54 \times 10^{-5}) \times \text{พื้นที่ใต้กราฟ}$$

ภาคผนวก ค

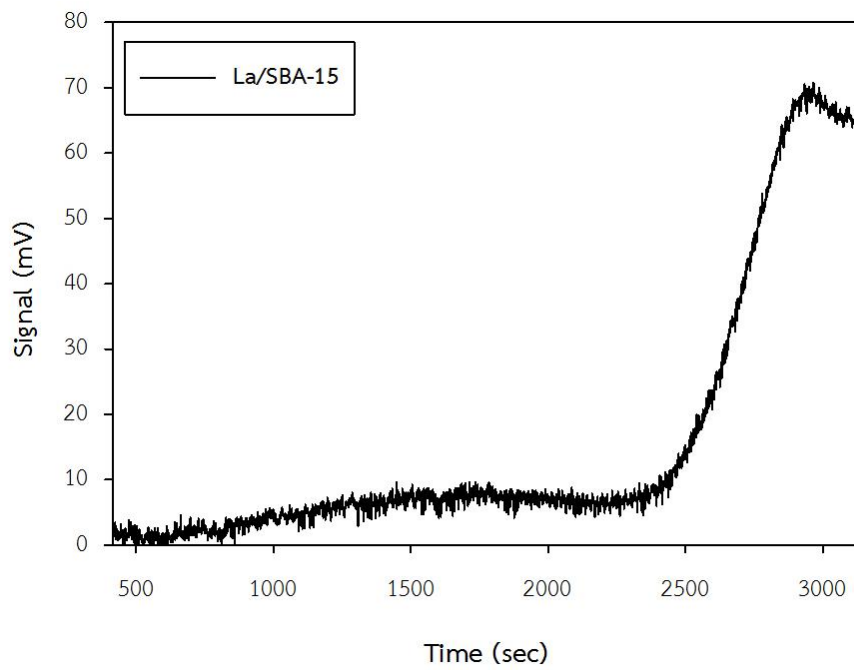
การคำนวณปริมาณกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลทั้ง 4 ตัว นำไปวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซแอมโมเนียเครื่อง NH_3 -TPD สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างสัญญาณ(mV) และเวลาที่อุณหภูมิเปลี่ยนไป โดยเครื่องมือมีค่า Calibration Factor = 1.6726×10^{-5} (mmol/mVs) โดยกราฟแสดงในรูปภาพที่ ค.1-ค.4 และแสดงการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ใต้กราฟเป็นค่าความเป็นกรดตามตารางที่ ค.1 โดยการคำนวณค่าความเป็นกรดสามารถคำนวณได้ดังนี้

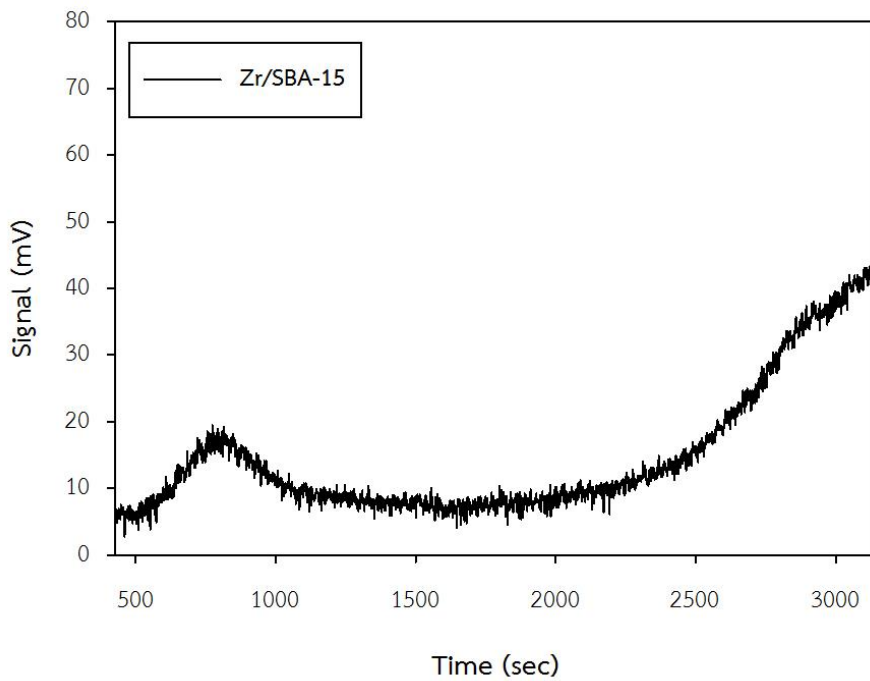
$$\text{ค่าความเป็นกรด}(\mu\text{mole/g.cat}) = \text{Calibration factor} \times \text{พื้นที่ใต้กราฟ}$$



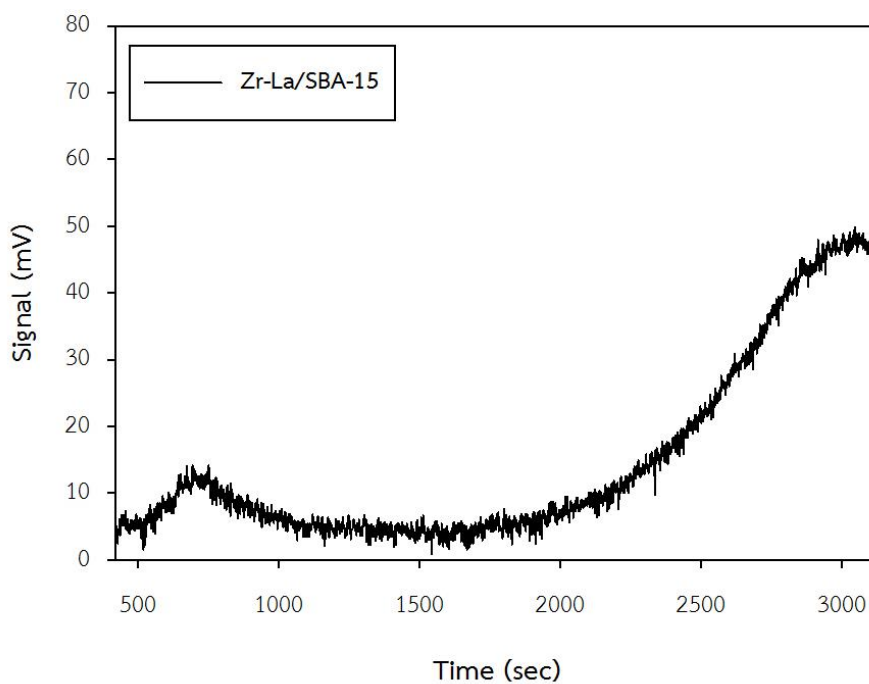
รูปที่ ค.1 กราฟการตรวจวัดค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15



รูปที่ ค.2 กราฟการตรวจวัดค่าความปั่นกรตของตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15



รูปที่ ค.3 กราฟการตรวจวัดค่าความปั่นกรตของตัวเร่งปฏิกิริยา Zr/SBA-15



รูปที่ ค.4 กราฟการตรวจวัดค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา La/SBA-15

ตารางที่ ค.1 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ใต้กราฟเป็นค่าความเป็นกรด

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	พื้นที่ช่วง กรดอ่อน	ค่าความเป็น กรดอ่อน ($\mu\text{mole/g.cat}$)	พื้นที่ช่วง กรดกลาง- กรดแก่	ค่าความเป็น กรดกลาง- กรดแก่ ($\mu\text{mole/g.cat}$)	ค่าความเป็น กรดรวม ($\mu\text{mole/g.cat}$)
SBA-15	7943.18	132.9	22656.5	379.0	511.8
La/SBA-15	9674.23	161.8	34520.5	577.4	739.2
Zr/SBA-15	18152.95	303.6	38472.1	643.5	947.1
Zr-La/SBA-15	9271.74	155.1	43094.6	720.8	875.9

ภาคผนวก ง

แสดงข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ร้อยละการเลือกเกิดผลผลิต และ ร้อยละการเกิดผลผลิตในทุกช่วงอุณหภูมิ

ตารางที่ ง.1 ข้อมูลผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจากการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันในทุกอุณหภูมิทั้ง สี่ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการ เปลี่ยนแปลง ของสารตั้งต้น	ร้อยละการเลือกเกิด (Product Selectivity %)			ร้อยละการเกิดผลผลิต (Product Yield %)		
			ETH	ACD	DEE	ETH	ACD	DEE
SBA-15	200	7.1	0.0	100.0	0.0	0.0	7.1	0.0
	250	7.8	0.0	100.0	0.0	0.0	7.8	0.0
	300	10.0	0.0	100.0	0.0	0.0	10.0	0.0
	350	10.7	16.1	83.9	0.0	1.7	8.9	0.0
	400	11.7	27.7	69.3	3.0	3.2	8.1	0.4
La/SBA-15	200	8.5	0.0	100.0	0.0	0.0	8.5	0.0
	250	9.3	0.0	100.0	0.0	0.0	9.3	0.0
	300	13.2	0.0	100.0	0.0	0.0	13.2	0.0
	350	15.4	13.0	78.7	8.3	2.0	12.1	1.3
	400	18.8	28.0	60.8	11.3	5.3	11.4	2.1

Zr/SBA-15	200	10.4	0.0	100.0	0.0	0.0	10.4	0.0
	250	13.3	13.7	63.8	22.4	1.8	8.5	3.0
	300	14.0	15.8	61.5	22.7	2.2	8.6	3.2
	350	19.7	26.7	55.1	18.2	5.3	10.9	3.6
	400	31.1	41.7	45.3	13.1	12.9	14.1	4.1
Zr-La/SBA-15	200	12.2	0.0	100.0	0.0	0.0	12.2	0.0
	250	13.8	9.6	69.6	20.8	1.3	9.6	2.9
	300	18.4	28.6	44.8	26.6	5.3	8.2	4.9
	350	21.1	57.9	11.7	30.4	12.2	2.5	6.4
	400	33.7	68.8	9.2	22.1	23.2	3.1	7.4

ตารางที่ ง.2 ข้อมูลผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจากการทำปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันในทุกอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ที่ใช้เอทานอลความเข้มข้นต่างกันในการทำปฏิกิริยา

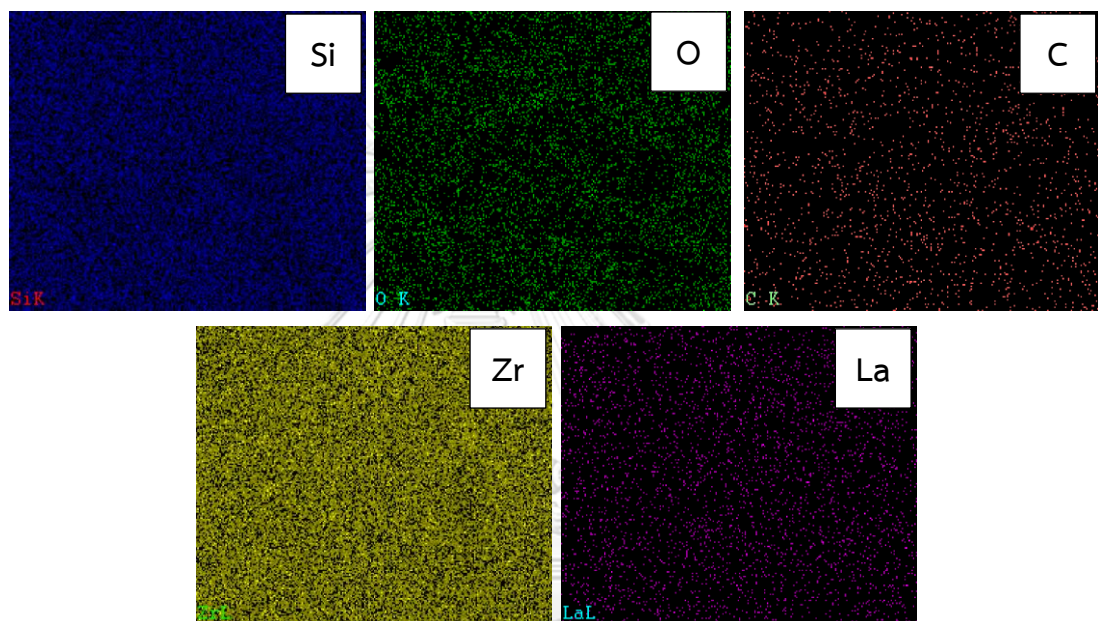
ความเข้มข้นของเอทานอล	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น	ร้อยละค่าการเลือกเกิด (Product Selectivity %)			ร้อยละการเกิดผลผลิต (Product Yield %)		
			ETH	ACD	DEE	ETH	ACD	DEE
ร้อยละ 50 โดยปริมาตร	200	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	7.8	3.2	90.8	6.0	0.2	7.1	0.5
	300	9.1	7.9	84.3	7.8	0.7	7.7	0.7
	350	11.9	47.1	29.2	23.7	5.6	3.5	2.8

	400	22.7	68.4	15.5	16.1	15.6	3.5	3.7
ร้อยละ 99.98 โดย ปริมาตร	200	12.2	0.0	100.0	0.0	0.0	12.2	0.0
	250	13.8	9.6	69.6	20.8	1.3	9.6	2.9
	300	18.4	28.6	44.8	26.6	5.3	8.2	4.9
	350	21.1	57.6	11.7	30.4	12.2	2.5	6.4
	400	33.7	68.8	9.2	22.1	23.2	3.1	7.4

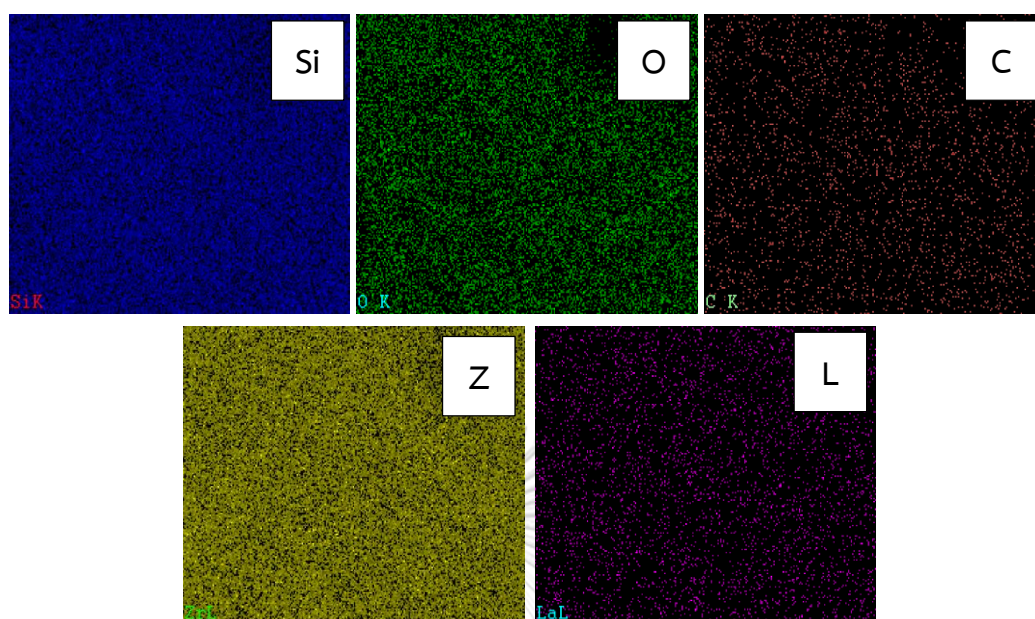


ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-La/SBA-15 ภายหลังจากทำ
ปฏิกิริยา ตรวจสอบด้วยเทคนิครังสีเอกซ์



รูปที่ จ.1 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุจากการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้เอทานอลร้อยละ 50 โดย
ปริมาตร



รูปที่ จ.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุจากการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ใช้เอทานอลร้อยละ 99.98 โดยปริมาตร

ภาคผนวก ฉ

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

Kontarat Yamsiri and Bunjerd Jongsomjit, “THE EFFECT OF Zr AND La MODIFICATION ON SBA-15 CATALYST FOR CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL” Proceeding of The 7th International TiChE Conference (ITiChE 2017) “Innovation Chemical Engineering and Technology toward a Sustainable Future”, Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand, October 18-20, 2017.



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวคนธรัตน์ แยมศิริ เกิดวันที่ 21 มิถุนายน 2536 จังหวัดกรุงเทพฯ ประเทศไทย จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจาก โรงเรียนราชินีบน จังหวัดกรุงเทพฯ และในปี 2557 จบการศึกษาระดับปริญญาตรีจากคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์เคมี สาขาเคมีสิ่งแวดล้อม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากนั้นปี 2558 ได้มีโอกาสเข้ามาศึกษาต่อระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY