

ออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>



นายวารุพงศ์ ฉัตรแก้ว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

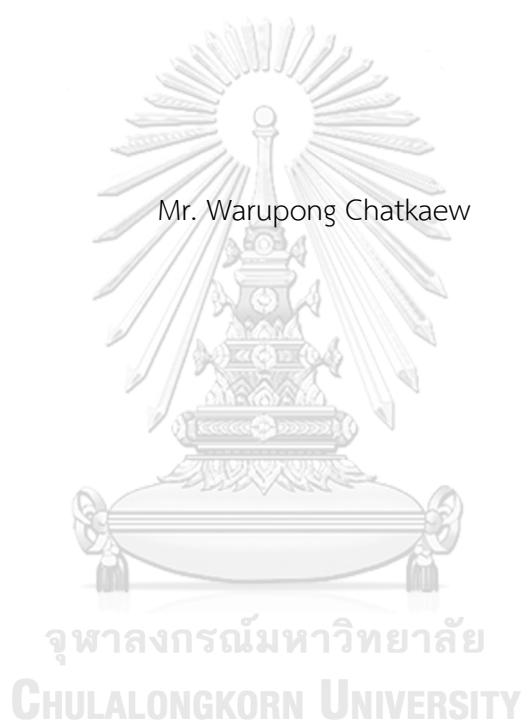
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANOL TO ACETALDEHYDE OVER  
AgLi/TiO<sub>2</sub> CATALYST

Mr. Warupong Chatkaew



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

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดี

ไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>

โดย

นายวารุพงศ์ ฉัตรแก้ว

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

.....กรรมการ

(ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ)

วารุพงศ์ ฉัตรแก้ว : ออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  (OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANOL TO ACETALDEHYDE OVER  $\text{AgLi/TiO}_2$  CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
 หลัก: ศ. ดร.บรรเจิด จงสมจิตร, 77 หน้า.

ปัจจุบันทั่วโลกให้ความสนใจและพัฒนาเชื้อเพลิงหมุนเวียนมากขึ้น ชีวมวลหรือมวลชีวภาพ (Biomass) เป็นสารอินทรีย์ต่างๆไปที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ชีวมวลถือว่าเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) อีกชนิดหนึ่งที่เป็นทางเลือกในการผลิตสารตั้งต้นชนิดคาร์บอน (Carbon feedstock) โดยเฉพาะไบโอเอทานอล ปริมาณการใช้เอทานอลเพิ่มขึ้นเช่นการนำไปผสมกับน้ำมันเบนซิน และเอทานอลยังมีบทบาทสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูงขึ้น งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตอะเซทัลดีไฮด์จากเอทานอลผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยการเคลือบฝังแบบเปียกของซิลเวอร์ลิเทียมบนตัวรองรับไทเทเนียเฟสต่างกัน (อะนาเทส รูไทล์และเฟสผสม) หลังจากกระบวนการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD,  $\text{N}_2$  physisorption, UV-Visible spectroscopy,  $\text{CO}_2$ -TPD, TPR and SEM-EDX สุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-400°C ผลการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันพบว่า  $\text{AgLi/TiO}_2$ -A มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ 40% ที่อุณหภูมิ 300°C และปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน  $\text{AgLi/TiO}_2$ -AR มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์สูงสุด 66% ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นสภาวะที่ดีที่สุด ผลการทดลองถูกอธิบายโดยคุณสมบัติทางเคมีกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2560

# # 5870959521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: ETHANOL / DEHYDROGENATION / OXIDATIVE DEHYDROGENATION /  
ACETALDEHYDE / TITANIA / SILVER-LITHIUM

WARUPONG CHATKAEW: OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANOL TO  
ACETALDEHYDE OVER  $\text{AgLi/TiO}_2$  CATALYST. ADVISOR: PROF.  
PH.D.BUNJERD JONGSOMJIT, 77 pp.

Nowadays, worldwide tend to use and develop renewable energy. Biomass is the organic compound sourcing natural energy storage, which is usable in energy production. Furthermore, biomass is one of the renewable energies used to produce carbon feedstock particularly bio-ethanol. Ethanol consumption has increased significantly such as for gasoline blend. Moreover, it plays important role as a substrate of value chemical that is acetaldehyde from dehydrogenation of ethanol. This research aims to investigate the production of acetaldehyde from ethanol by dehydrogenation and oxidative dehydrogenation reaction over  $\text{AgLi/TiO}_2$  catalysts containing different phases of  $\text{TiO}_2$  supports. The catalysts were prepared by impregnation of Ag and Li onto  $\text{TiO}_2$  having different phases (anatase, rutile and mixed phases). After calcination, the catalysts were characterized using various techniques including XRD,  $\text{N}_2$  physisorption, UV-Visible spectroscopy,  $\text{CO}_2$ -TPD, TPR and SEM-EDX. Finally, the catalysts were tested in a fixed-bed microreactor to determine the ethanol conversion and acetaldehyde yield at temperatures ranging from 150-400°C. The results from dehydrogenation reaction indicated that  $\text{AgLi/TiO}_2$ -A has the highest acetaldehyde yield of 40% at temperature of 300°C. For oxidative dehydrogenation reaction,  $\text{AgLi/TiO}_2$ -AR showed the highest acetaldehyde yield of 66% at temperature of 300°C. The results were further explained by the physico-chemical properties of catalysts.

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

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

Academic Year: 2017

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์เล่มนี้ สำเร็จได้จากการได้รับการให้คำแนะนำ คำปรึกษาและความช่วยเหลือจากศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ความรู้ที่ได้รับจากการทำงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ สามารถนำไปประยุกต์และต่อยอดในงานที่ทำในปัจจุบันและอนาคต โดยวิทยานิพนธ์เล่มนี้จะเสร็จสมบูรณ์ไม่ได้หากไม่มีการสนับสนุนจากอาจารย์ที่ปรึกษา

ขอขอบพระคุณประธานสอบวิทยานิพนธ์คือศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ และกรรมการ คือ อาจารย์ ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์ รวมถึงกรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย คือ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกราชชัย ไชยชนะ ที่ให้คำปรึกษา และคำแนะนำในการวิทยานิพนธ์เล่มนี้

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

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวและเพื่อน พี่ น้อง ทั้งที่เรียนด้วยกันและทำแลปวิจัย Catalyst ที่คอยให้ความช่วยเหลือ สนับสนุนกันมาตลอด จนวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นฉบับที่สมบูรณ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 บทนำทั่วไป.....	1
1.2 เป้าหมายงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 วิธีการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	6
2.1 อะเซทัลดีไฮด์.....	6
2.2 เอทานอล.....	12
2.3 การเกิดปฏิกิริยาของเอทานอล.....	13
2.4 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	14
2.5 การเกิดปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์.....	15
บทที่ 3 การทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
3.1 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์และผลิตภัณฑ์อื่นๆ.....	16
3.2 ตัวรองรับไทเทเนียม.....	19
บทที่ 4 การทดลอง.....	20
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20

4.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
4.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> .....	20
4.1.3 การเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.2.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD).....	21
4.2.2 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน (N <sub>2</sub> physisorption).....	21
4.2.3 กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดและการวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิค รังสีเอ็กซ์ (Scanning Electron Microscope: SEM/ Energy dispersive X-ray : EDX).....	21
4.2.4 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Temperature-Programmed Desorption: CO <sub>2</sub> -TPD).....	22
4.2.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (Temperature programmed reduction: TPR).....	22
4.2.6 เทคนิควัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร (UV-Visible Spectroscopy: UV-VIS ).....	22
4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของ เอทานอล.....	23
4.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	23
4.3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor).....	23
4.3.1.2 เตาเผาไฟฟ้า (Electrical Furnace).....	23
4.3.1.3 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller).....	23
4.3.1.4 ระบบควบคุมอัตราการป้อนก๊าซ (Gas controlling system).....	23
4.3.1.5 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas chromatography analyzer).....	23
4.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.3.2.1 ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน.....	24



4.3.2.1 ปฏิกริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน.....	24
4.3.3 ขั้นตอนการทดลองปฏิกริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล .....	25
4.3.4 ขั้นตอนการทดลองปฏิกริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล.....	27
4.4 ระยะเวลาการทำงานวิจัย .....	28
บทที่ 5 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย.....	29
5.1 วิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกริยา.....	29
5.1.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกริยาทางด้านกายภาพ.....	29
5.1.1.1 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน .....	29
5.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราด.....	30
5.1.1.3 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	33
5.1.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกริยาทางด้านเคมี .....	35
5.1.2.1 เทคนิควัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร .....	35
5.1.2.2 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์.....	36
5.1.2.3 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน .....	38
5.2 ทดสอบตัวเร่งปฏิกริยาผ่านปฏิกริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	39
5.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกริยาผ่านปฏิกริยาดีไฮโดรจิเนชัน.....	39
5.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกริยาผ่านปฏิกริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	43
5.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกริยา (Time on stream).....	48
บทที่ 6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	53
6.1 สรุปผลการวิจัย .....	53
6.2 ข้อเสนอแนะ .....	54
รายการอ้างอิง.....	55

ภาคผนวก .....	62
ภาคผนวก ก. การคำนวณปริมาณสารสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	63
ภาคผนวก ข. กราฟมาตรฐาน .....	65
ภาคผนวก ค. การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์ .....	69
ภาคผนวก ง. การคำนวณปริมาณตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	70
ภาคผนวก จ. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่า ร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลไฮโดรเจน .....	71
ภาคผนวก ฉ. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิต .....	72
ภาคผนวก ช. ข้อมูลการทดสอบเสถียรภาพ $AgLi/TiO_2-A$ ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจิ เนชัน .....	73
ภาคผนวก ซ. กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจิเนชัน .....	75
ภาคผนวก ฌ. การเผยแพร่ผลงานวิจัย .....	76
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	77

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2. 1	เปรียบเทียบกระบวนการผลิตอะเซทัลดีไฮด์	8
ตารางที่ 4. 1	แสดงสภาวะการทำงานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	25
ตารางที่ 4. 2	แสดงระยะเวลาการทำงานวิจัย	28
ตารางที่ 5. 1	แสดงข้อมูลพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	29
ตารางที่ 5. 2	แสดงค่าร้อยละโดยน้ำหนักธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	33
ตารางที่ 5. 3	แสดงปริมาณตำแหน่งความเป็นเบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> เฟสต่างกัน	38
ตารางที่ 5. 4	แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน	40
ตารางที่ 5. 5	แสดงค่าแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน	45
ตารางที่ 5. 6	แสดงข้อมูลเปรียบเทียบค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน	47
ตารางที่ 5. 7	แสดงข้อมูลร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอนหลังทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน	49
ตารางที่ 5. 8	แสดงข้อมูลเปรียบเทียบผลหลังทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมงแรกและชั่วโมงสุดท้ายผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน	52
ตาราง ข. 1	แสดงค่า Retention time ของแต่ละสาร	65
ตาราง ฉ. 1	แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียเฟสต่างกันทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน	72
ตาราง ช. 1	แสดงข้อมูลเปรียบเทียบผลหลังทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A ชั่วโมงแรกและชั่วโมงสุดท้ายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน	74

สารบัญภาพ

รูปที่ 1. 1 การผลิตอะเซทัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล .....	2
รูปที่ 2. 1 แสดงถึงปริมาณการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลกในปี 1990 ถึงปี 2003 .....	7
รูปที่ 2. 2 แสดงถึงกลไกการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน.....	9
รูปที่ 2. 3 แสดงถึงกลไกการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชัน .....	10
รูปที่ 2. 4 แสดงถึงแสดงปริมาณการใช้อะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลกในปี 2016 .....	11
รูปที่ 2. 5 การผลิตกรดอะซิติกจากอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน .....	11
รูปที่ 2. 6 แสดงโรงงานผลิตเอทานอลในประเทศไทย.....	12
รูปที่ 2. 7 ความต้องการเอทานอลในประเทศไทย .....	13
รูปที่ 2. 8 แสดงโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละชนิด .....	14
รูปที่ 3. 1 แสดงลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-HZSM-5 และโครงสร้างเอทานอลกับเอทิลีน .....	16
รูปที่ 3. 2 แสดงการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์.....	17
รูปที่ 3. 3 แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5/TiO_2$ ....	18
รูปที่ 3. 4 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอล .....	19
รูปที่ 4. 1 แสดงเครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอล.....	26
รูปที่ 4. 2 แสดงเครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของ เอทานอล.....	28
รูปที่ 5. 1 การวิเคราะห์พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	30
รูปที่ 5. 2 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา $AgLi/TiO_2-A$ .....	31
รูปที่ 5. 3 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา $AgLi/TiO_2-AR$ .....	31
รูปที่ 5. 4 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา $AgLi/TiO_2-R$ .....	32
รูปที่ 5. 5 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับ.....	34
รูปที่ 5. 6 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $AgLi/TiO_2$ เฟสต่างกัน .....	34
รูปที่ 5. 7 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวรองรับไทเทเนียมเฟสต่างกัน.....	35

รูปที่ 5. 8 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> เฟสต่างกัน .....	36
รูปที่ 5. 9 แสดงค่าการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> เฟสต่างกัน .....	37
รูปที่ 5. 10 แสดงอุณหภูมิการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> เฟสต่างกัน .....	39
รูปที่ 5. 11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน .....	42
รูปที่ 5. 12 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน .....	42
รูปที่ 5. 13 แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน .....	43
รูปที่ 5. 14 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	46
รูปที่ 5. 15 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	46
รูปที่ 5. 16 แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน ...	47
รูปที่ 5. 17 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ ทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน .....	48
รูปที่ 5. 18 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ ทดสอบผ่านปฏิกิริยา ออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	48
รูปที่ 5. 19 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน .....	50
รูปที่ 5. 20 แสดงค่าผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	50
รูปที่ 5. 21 แสดงรูปตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A ก่อน-หลังการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยา อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน .....	51
รูปที่ 5. 22 แสดงรูปตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR ก่อน-หลังการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยา อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน .....	51
รูปที่ ข. 1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล .....	66
รูปที่ ข. 2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน .....	66
รูปที่ ข. 3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์ .....	67
รูปที่ ข. 4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะเซทัลดีไฮด์ .....	67
รูปที่ ข. 5 แสดงกราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์ .....	68

รูปที่ ข. 6 แสดงกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์.....	68
รูปที่ ง. 1 แสดงกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้คำนวณหาโมลของ CO <sub>2</sub> (μmole)...	70
รูปที่ ช. 1 แสดงรูปตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A ก่อน-หลังการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยา อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน.....	73
รูปที่ ช. 2 แสดงค่าผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน .....	73
รูปที่ ซ. 1 แสดงกลไกการปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน.....	75
รูปที่ ซ. 2 แสดงกลไกการปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน.....	75



# บทที่ 1

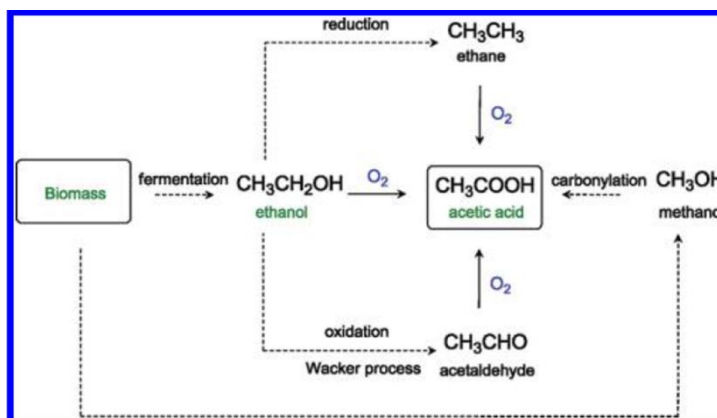
## บทนำ

### 1.1 บทนำทั่วไป

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ เช่น น้ำมันดีเซลและน้ำมันเบนซิน เมื่อใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซล ใช้ระบบการจุดระเบิดด้วยการอัด และเครื่องยนต์เบนซินใช้ระบบการจุดระเบิดด้วยประกายไฟ การเผาไหม้เชื้อเพลิงทั้งสองชนิด จะปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์, ออกไซด์ของไนโตรเจน, สารประกอบไฮโดรคาร์บอน, ฝุ่นละออง และสารก่อมะเร็ง ซึ่งเป็นอันตรายทั้งทางตรงและทางอ้อมกับมนุษย์ ปัจจุบันทั่วโลกให้ความสนใจและพัฒนาเชื้อเพลิงหมุนเวียนมากขึ้นเพื่อลดปริมาณสารมลพิษในอากาศและทดแทนการใช้น้ำมันดิบ เชื้อเพลิงหมุนเวียนเช่น เอทานอล หากใช้งานสัดส่วนการผสม 5-95% ในการผสมร่วมกับน้ำมันเบนซินสำหรับรถยนต์ใช้งานขนาดเล็ก (Light duty vehicles) ช่วยลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากเครื่องยนต์ได้ [1, 2]

ชีวมวลหรือมวลชีวภาพ (Biomass) เป็นสารอินทรีย์ต่างๆไปที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ ชีวมวลถือว่าเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) อีกชนิดหนึ่งที่เป็นทางเลือกในการผลิตสารตั้งต้นชนิดคาร์บอน (Carbon feedstock) ชีวมวลถูกนำมาใช้ก่อนทรัพยากรชนิดฟอสซิล (Fossil resources) และถูกใช้เป็นสารตั้งต้นขั้นแรก (Primary feedstock) ของการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) [3]

จากข้อมูลปี 2551 การผลิตเอทานอลของทั่วโลกขยายตัวอยู่ที่ 7-25% ต่อปี คิดเป็น 89.65 ล้านตันต่อปี โดยเอทานอลผลิตได้จากสารตั้งต้นหลายชนิด อาทิเช่น ประเทศอเมริกาผลิตเอทานอลจากแป้งข้าวโพด ประเทศบราซิลใช้อ้อยเป็นสารตั้งต้นหรือในประเทศแถบยุโรปเองใช้วัตถุดิบชนิดแป้งจากข้าวสาลี ข้าวบาร์เลย์ ข้าวไรน์ในการผลิตเอทานอลเช่นกัน โดยไบโอเอทานอล (Bioethanol) ถูกนำไปผสมกับน้ำมันเบนซินใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงหรือถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีที่มีมูลค่าสูงขึ้น เช่น อะเซทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde), กรดอะซิติก (Acetic acid), เอทิลอะซิเตท (Ethyl acetate), ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether) และเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) [4] **รูปที่ 1.1** แสดงวิธีการผลิตอะเซทัลดีไฮด์และกรดอะซิติกจากสารตั้งต้นเอทานอลที่ได้มาจากการหมักสารชีวมวล [5] และข้อมูลกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานของประเทศไทย เดือนธันวาคม 2559 สรุปจำนวนโรงงานผลิตเอทานอลในประเทศไทยทั้งหมด 21 โรงงาน กำลังการผลิตทั้งหมด 4.44 ล้านลิตรต่อวัน [6]



รูปที่ 1. 1 การผลิตอะเซทัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [5]

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในงานวิจัยต่างๆ โดยการใช้งานเป็นตัวรองรับ (Support) โลหะอาทิ เช่น Au, Rh, Pd, Pt, Ni และ Ru ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางเคมีที่ดี คือ ราคาไม่แพง ไม่มีพิษ และทนต่อสารเคมี (Chemically resistant) [2, 7, 8] ตัวเร่งปฏิกิริยาอะนเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) ถูกนำมาศึกษาในปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันแบบเลือกเกิด (Selective oxidation) ของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ในช่วงอุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส ซึ่งงานวิจัยพบว่าที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 150 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ (Selectivity) มีค่า 100% ด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) แต่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อะเซทัลดีไฮด์เปลี่ยนเป็นกรดอะซิติก และที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส อะเซทัลดีไฮด์เปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ [9]

ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทส (Anatase) รูพรุนขนาด 20-500 อังสตรอม หรือระดับเมโซพอร์รัส (Mesoporous) ถูกใช้ในการศึกษาคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบสมบูรณ์ (Complete oxidation) ของเอทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมอะลูมิเนียมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{Pd-Al/TiO}_2$ ) โดยงานวิจัยนี้พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทสหากมีขนาดรูพรุนเหมาะสม จะส่งผลต่อการกระจายตัวได้ดีของอะลูมิเนียมบนตัวรองรับ (Support) ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใส่โลหะแพลเลเดียมบนตัวรองรับดีขึ้น [10]

ซิลเวอร์ (Ag) ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวโปรโมเตอร์ (Promotor) เนื่องจากมีคุณสมบัติการนำความร้อนที่ต่ำ มีการกระจายตัวสูง หนึ่งในนั้นคือปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรเจเนชัน (Oxidative dehydrogenation) ของแอลกอฮอล์เพื่อผลิตอะเซทัลดีไฮด์ในระบบก๊าซเฟส ผลที่ได้คือค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ 80% และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (Conversion) 74-82% นอกจากนี้ยังพบงานวิจัยที่ศึกษาคุณสมบัติด้านค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์



ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าความว่องไวของปฏิกิริยา (Catalytic activity) โดยการผสมโลหะชนิดอื่นคู่กับซิลเวอร์ [11, 12] อาทิเช่น คอปเปอร์ซิลเวอร์ ( $\text{Cu}(x)\text{Ag}(y)\text{Li}/\text{M}-\text{Al}$ ) [10] ซิลเวอร์ซีเลีย ( $\text{Ag}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ) [13] ซิลเวอร์เซอร์โคเนีย ( $\text{Ag}-\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ) [14] และอื่นๆ เช่น ซิลเวอร์ลิเทียม ( $\text{AgLi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเคลือบฝังแบบเปียกบนตัวรองรับชนิดอะลูมินา ซึ่งข้อดีของซิลเวอร์ลิเทียมคือ เมื่อทดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินาที่มีเฟสผสมระหว่างเฟสโค (Chi) และเฟสแกมมา (Gamma) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเฟสโคและเฟสแกมมาที่แบบเฟสเดียวที่อุณหภูมิ 194, 215 และ 238 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส พบค่าการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์สูงสุด ค่าความว่องไวของและค่าการเลือกเกิดมีความเกี่ยวข้องกับค่าความเป็นเบสอ่อน (Weak basic site) และ  $\text{Ag}_n^{6+}$  cluster ในแนวโน้มแบบแปรผันตรง [15]

จากข้อมูลการศึกษาไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลเวอร์ลิเทียม งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาคคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตเกิดอะเซทัลดีไฮด์ (Yield) ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) และออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล โดยให้ความสนใจกับตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสต่างชนิดกันคือ เฟสรูไทล์ เฟสอะนาเทสและเฟสผสมของรูไทล์และอะนาเทส ซึ่งใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wetness Impregnation) ซิลเวอร์ลิเทียมบนตัวรองรับ

## 1.2 เป้าหมายงานวิจัย

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซิลเวอร์ลิเทียมบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสต่างชนิดกันคือ เฟสรูไทล์ เฟสอะนาเทสและเฟสผสมของรูไทล์และอะนาเทส ทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ โดยงานวิจัยนี้ศึกษา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ และค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์

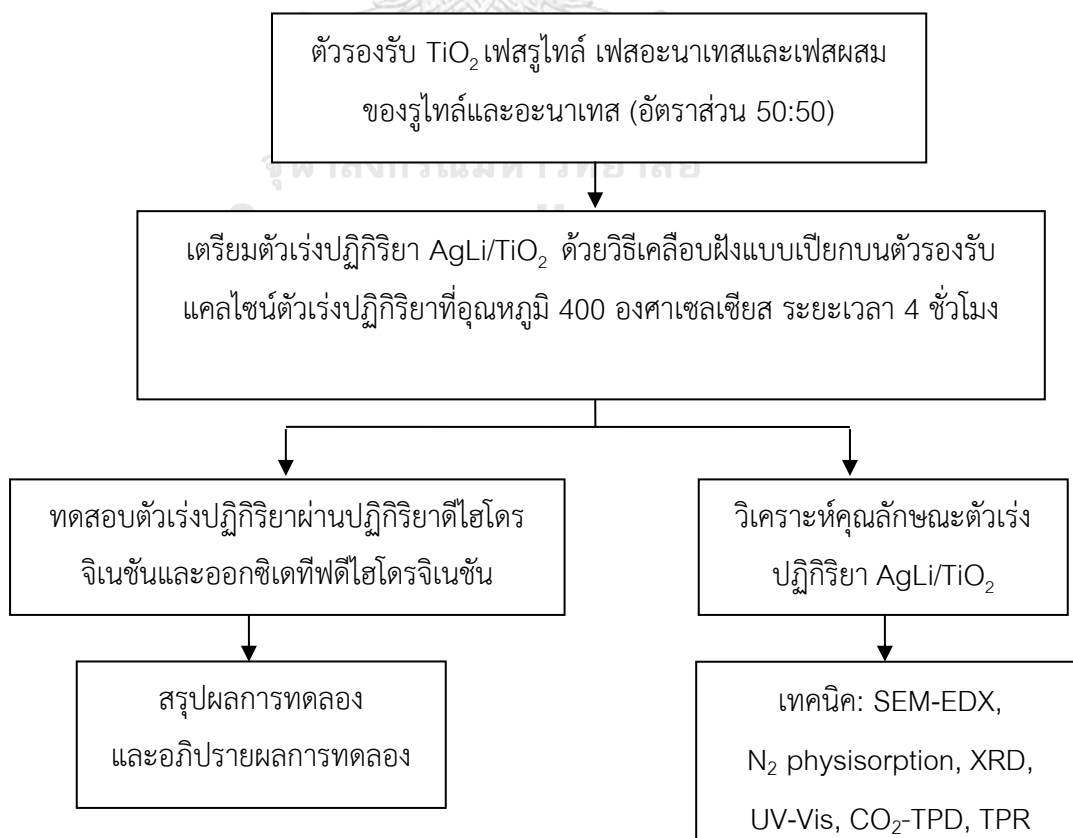
## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- เตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ เฟสอะนาเทสและเฟสผสมของรูไทล์และอะนาเทส (อัตราส่วน 50:50)

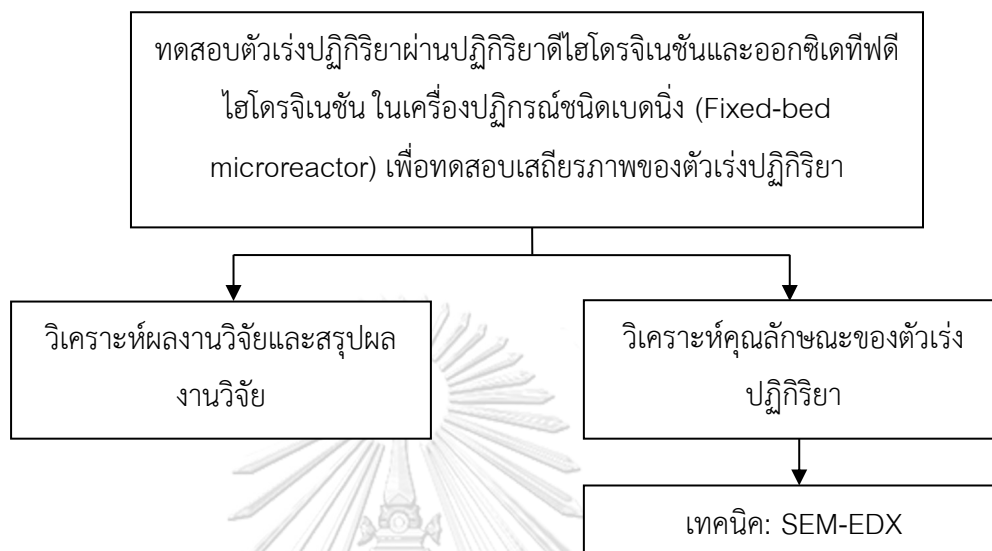
- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยซิลเวอร์อัตราส่วน 4.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและลิเทียมอัตราส่วน 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียกซิลเวอร์ลิเทียมบนตัวรองรับ จากนั้น แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcined) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 4 ชั่วโมง
- ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ ที่อุณหภูมิ 150, 200, 250, 300, 350, 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
- วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค: SEM-EDX, N<sub>2</sub> physisorption, XRD, UV-Visible spectrometer, CO<sub>2</sub>-TPD และ TPR

#### 1.4 วิธีการวิจัย

ส่วนที่ 1: ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์และค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างชนิดกัน



ส่วนที่ 2: ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (time on stream) โดยการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิช่วงที่ใช้งานในสภาวะที่ดีที่สุดจากการทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน



จากรายละเอียดที่กล่าวมานั้น ได้นำเสนอข้อมูลเกี่ยวกับความน่าสนใจ เป้าหมาย ขอบเขต และวิธีการวิจัยของการทำงานวิทยานิพนธ์ ซึ่งเป็นแรงกระตุ้นให้ดำเนินการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ โดยรายละเอียดและเนื้อหาของงานวิจัยได้เรียงลำดับความสำคัญดังนี้

**บทที่ 2** ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง รวบรวมข้อมูลต่างๆ อาทิเช่น ข้อมูลอะเซทัลดีไฮด์, เอทานอล, ตัวรองรับชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์, ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

**บทที่ 3** การทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ผู้จัดทำศึกษาและรวบรวมงานวิจัยที่ได้ทำการทดลองศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์

**บทที่ 4** การทดลอง รวบรวมข้อมูลขั้นตอนการทดลอง สารเคมี การตั้งชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เทคนิคเพื่อใช้วิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

**บทที่ 5** ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย สรุปผลของการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิด ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์และผลทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (time on stream)

**บทที่ 6** สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะการต่อยอดงานวิจัยอื่นๆ

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสต่างกัน ซึ่งในบทนี้กล่าวถึงข้อมูลอะเซทัลดีไฮด์ เอทานอล กลไกการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์และสมบัติของตัวรองรับไทเทเนีย

#### 2.1 อะเซทัลดีไฮด์

อะเซทัลดีไฮด์ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1774 โดย Scheele ระหว่างการทำปฏิกิริยาระหว่างแมงกานีสไดออกไซด์ กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid) กับแอลกอฮอล์ ในปี 1835 อะเซทัลดีไฮด์ถูกเตรียมขึ้นครั้งแรกและนิยามชื่อโดย Liebig ซึ่งเป็นผู้เตรียมอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลกับกรดโครมิก (Chromic acid) ได้สารอะเซทัลดีไฮด์ที่มีสูตรโครงสร้างคือ  $\text{CH}_3\text{COH}$  เป็นของเหลวใสไม่มีสี มีกลิ่นฉุน ละลายได้ในแอลกอฮอล์และน้ำสามารถระเหยเป็นไอได้สูง นอกจากนั้นยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารอื่นๆ อาทิเช่น กรดอะซิติก อะซิติกแอนไฮไดรด์ เอทิลอะซิเตท ไพรดีน กรดเปอร์อะซิติก แอลควเอมีน บิวทานอล เอทิลเฮกซานอล และอื่นๆ

#### ข้อมูลแสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของอะเซทัลดีไฮด์

มวลโมเลกุล : 44.054 จุดหลอมเหลวที่ 101.3kPa :  $-123.5^\circ\text{C}$   
 จุดเดือดที่ 101.3 kPa :  $20.16^\circ\text{C}$  ความดันไอที่  $20^\circ\text{C}$  : 98kPa  
 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ : 1.52 (ความหนาแน่นสัมพัทธ์อากาศ = 1)

ความร้อนแฝงของการระเหยที่  $20.2^\circ\text{C}$  :  $25.73\text{kJ/mol}$

ค่าความจุความร้อน สถานะก๊าซที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$ , 101.3kPa :  $1.24\text{ Jg}^{-1}\text{ K}^{-1}$

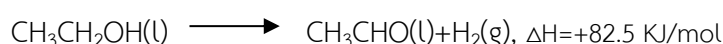
สมบัติด้านการละลาย : ละลายได้ดีในน้ำ เบนซิน ไดเอทิลอีเทอร์ เอทานอลและสารอินทรีย์อื่นๆ

การเกิดปฏิกิริยา : อะเซทัลดีไฮด์เป็นสารเคมีที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารเคมีหลายชนิด เช่น อะซิติกแอนไฮไดรด์ แอลกอฮอล์ เอมีน คีโตน แอมโมเนีย ไฮโดรไซยานิคแอซิด ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ฟีนอล ฮาโลเจน ไอโซไซยานเนต อัลคาลีน ฟอสฟอรัส

การค้าอะเซทัลดีไฮด์เชิงอุตสาหกรรม ได้จากการผลิตอะซิโตนจากกรดอะซิติกระหว่างปี 1914 และ 1918 ที่ประเทศเยอรมัน (Wacker-Chemie and Hoechst) และประเทศแคนาดา (Shawinigan) การผลิตอะเซทัลดีไฮด์เพื่อการค้านั้นผลิตได้จากปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันหรือออกซิเดชันของแอลกอฮอล์, การเติมน้ำเข้าไปในอะเซทิลีน, การเกิดออกซิเดชันแบบบางส่วนในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบคาร์บอนและปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของเอทิลีน

ก่อนปี 1939 ประเทศญี่ปุ่นและเยอรมันคำนึงถึงราคาวัตถุดิบที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ แต่ทวีปยุโรปตะวันออกยังคงใช้อะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตอะเซทัลดีไฮด์ เนื่องจากราคาถูก และยังมีบางประเทศเท่านั้นที่ใช้เอทานอลจากการหมักเป็นสารตั้งต้นในการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ประมาณปี 1950 กลุ่มโลกตะวันตกรวมถึงญี่ปุ่นใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของเอทิลีนในการผลิตอะเซทัลดีไฮด์เป็นวิธีที่ถูกพัฒนาโดย Wacker-Chemie และ Hoechst เนื่องจากเอทิลีนราคาถูกกว่าอะเซทิลีน ตัวอย่างปฏิกิริยาการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ แสดงดังข้อมูลด้านล่าง

#### ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของแอลกอฮอล์



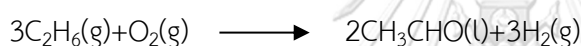
#### ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์



#### ปฏิกิริยาไฮเดชันของอะเซทิลีน



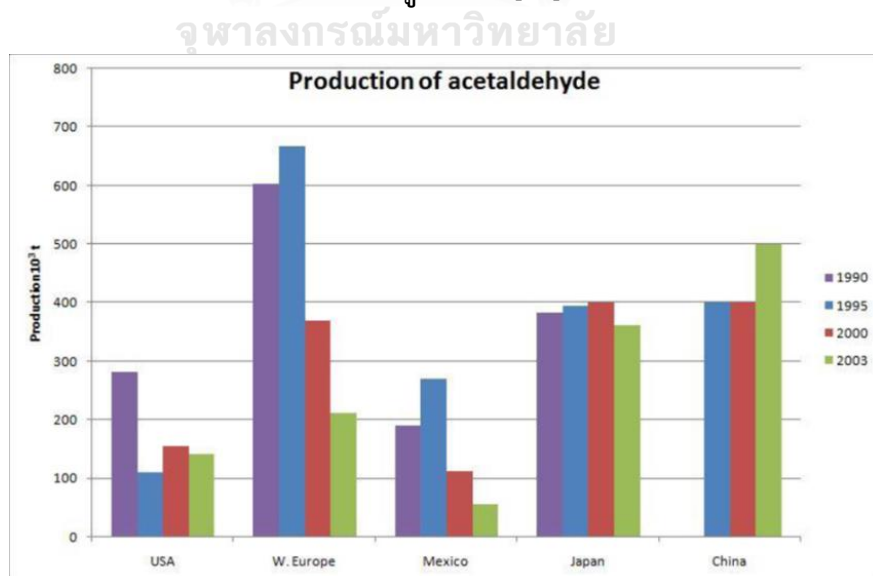
#### ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของอีเทน



#### Wacker-Chemie and Hoechst process



ปี 1962 เอทานอลและอะเซทิลีนถูกใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ต่อจากนั้นเอทิลีนมีบทบาทมากขึ้นเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบ เนื่องจากมีราคาไม่สูงมาก ปี 2003 ปริมาณการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลกประมาณ 1 ล้านตันแสดงดัง **รูปที่ 2.1** [17]



**รูปที่ 2.1** แสดงถึงปริมาณการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลกในปี 1990 ถึงปี 2003 [17]

กระบวนการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ที่ได้รับความนิยมมาก คือ Wacker-Chemie and Hoechst process หากทำการเปรียบเทียบกับวิธีออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีเนชันจากงานวิจัยที่ได้ศึกษานี้ สรุปข้อมูล แสดงใน ตาราง 2.1

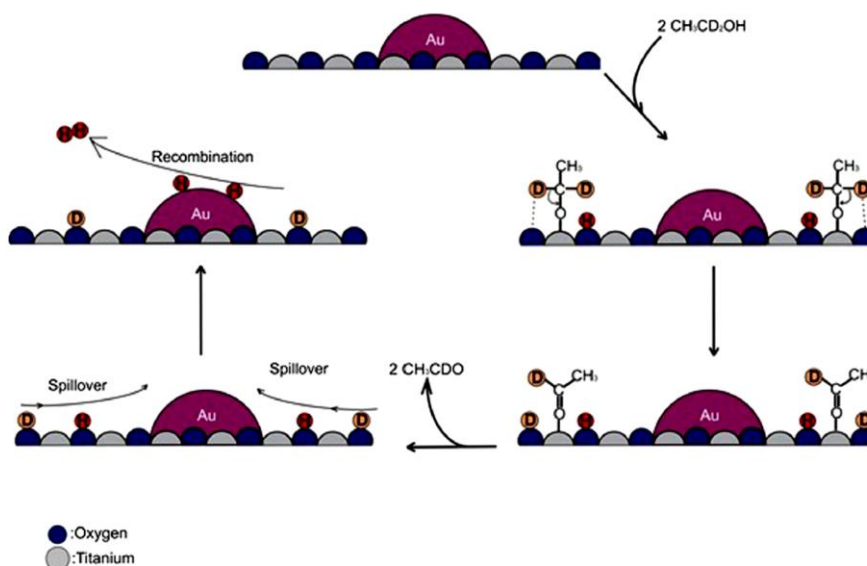
ตารางที่ 2. 1 เปรียบเทียบกระบวนการผลิตอะเซทัลดีไฮด์

หัวข้อ	เปรียบเทียบกระบวนการผลิตอะเซทัลดีไฮด์	
	วิธี Wacker-Chemie and Hoechst	วิธีออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีเนชัน
สารตั้งต้น	เอทิลีน (ก๊าซธรรมชาติ)	เอทานอล (พืชทางการเกษตร)
ตัวเร่งปฏิกิริยา	PdCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> (aq.)	AgLi/TiO <sub>2</sub> (s)
ปฏิกิริยา	ออกซิเดชันตรง (Direct Oxidation)	ออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีเนชัน
ระบบการเร่งปฏิกิริยา	Homogeneous	Heterogeneous
ชนิดปฏิกิริยา	คายความร้อน (Exothermic reaction)	คายความร้อน
ถังปฏิกรณ์	ใช้ถังปฏิกรณ์ 2 ชุด	ใช้ถังปฏิกรณ์ 1 ชุด
อุณหภูมิที่ใช้	105-110°C และ 900-1,000 KPa	150-400°C และ 101.325 KPa
ผลิตภัณฑ์หลัก	อะเซทัลดีไฮด์	อะเซทัลดีไฮด์
ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง	คลอรีเนเตดแอลดีไฮด์, กรดอะซิติก, คลอโรมีเทน, เอทิลคลอไรด์, คาร์บอนไดออกไซด์, น้ำ, โครโทนาลดีไฮด์, มีเทน, อีเทน	ไดเอทิลอีเทอร์, เอทิลีน, คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์, ไฮโดรเจน

จากข้อมูลในตาราง 2.1 แสดงถึงความแตกต่างของวิธีการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนั้นการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ด้วยระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบ Heterogeneous ในปัจจุบันมีงานศึกษาเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาอย่างแพร่หลาย คือ ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีเนชัน ซึ่งทั้ง 2 ปฏิกิริยามีข้อดีต่างกัน ดังแสดงตัวอย่างรูปที่ 2.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากเอทานอล 2 โมล (Mole) เมื่อหมู่ -OH กรู๊ป ได้แก่ ออกซิเจนและไฮโดรเจนเกิดการกระทำระหว่างกัน (Interaction) กับไทเทเนียมที่อุณหภูมิ 220°C จากนั้นไฮโดรเจนของหมู่ -CH<sub>2</sub> เกิดการกระทำระหว่างกันกับไทเทเนียมต่อ จากขั้นตอนนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์ เมื่อไฮโดรเจนเกาะบนผิวไทเทเนียมมากขึ้นเกิดการรวมตัวกันหลุดออกมาจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> (Spillover) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจน [18]

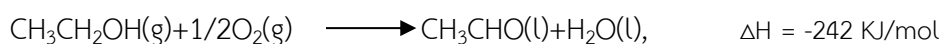


ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ทำให้การผลิตอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยานี้ใช้ความร้อนสูง ส่งผลต่อการสิ้นเปลืองพลังงานในการทำปฏิกิริยาและหากใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงจะเกิดโค้ก (Coke) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ผลิตภัณฑ์หลักของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน คือ อะเซทัลดีไฮด์ ไฮโดรเจน และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์

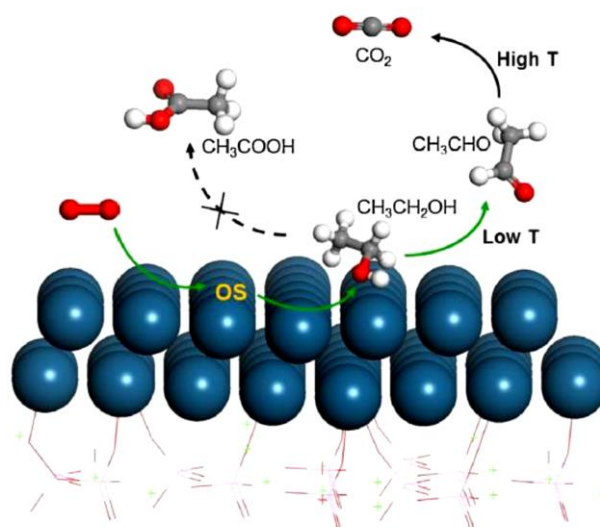


รูปที่ 2. 2 แสดงถึงกลไกการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน [18]

ระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบ Heterogeneous ที่ได้รับความนิยมในการศึกษาคือ ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นการใช้ออกซิเจนเข้าไปดึงไฮโดรเจนออกได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นอะเซทัลดีไฮด์และน้ำ โดยข้อดีของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน คือ เป็นชนิดปฏิกิริยาคายความร้อน ลดปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยต่ำกว่าปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน ส่งผลให้ความสิ้นเปลืองน้อยกว่า แต่ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นมากกว่าปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน คือ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ [11] โดยคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีโอกาสเกิดขึ้นได้จากการสลายตัวของอะเซทัลดีไฮด์ เมื่อใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยา [15]



กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น ตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.3 แสดงถึงโมเลกุลของออกซิเจน ถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/HAp อะตอมออกซิเจนหลังการเกิด interaction สามารถออกซิไดซ์ เอทานอลที่ป้อนเข้ามายังถึงปฏิกิริยา ทำให้เปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิต่ำเพียง 423-523K แต่ ณ อุณหภูมิสูงกว่า 523K ขณะทำปฏิกิริยาพบว่าอะเซทัลดีไฮด์ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ได้



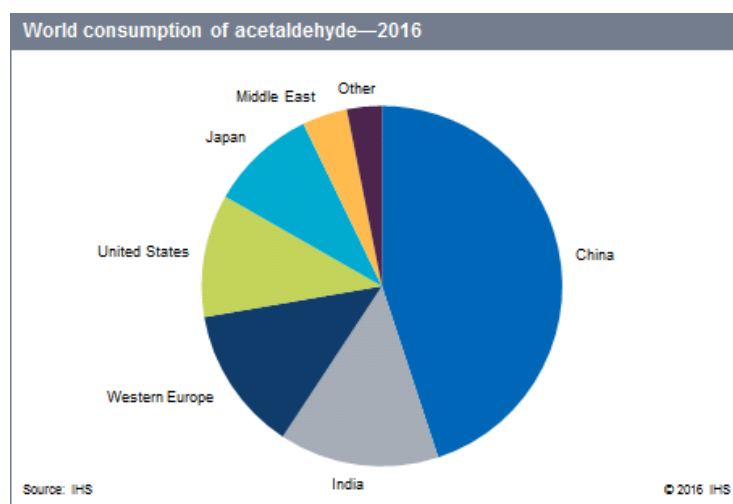
รูปที่ 2. 3 แสดงถึงกลไกการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น [11]

อะเซทัลดีไฮด์เป็นสารเคมีที่สำคัญที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีอื่น ในปี 2016 อะเซทัลดีไฮด์ถูกใช้ในการผลิตไพริดีน (Pyridines) ประมาณ 36%, เพนตะอริทไรตอล (Pentaerythritol) 23%, กรดอะซิติก 18% และเอทิลอะซิเตต 10% ตามลำดับ โดยสารไพริดีนถูกใช้เพื่อผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรมเกษตร ส่วนเพนตะอริทไรตอลและกรดอะซิติกถูกนำไปใช้ในการผลิตสารเคลือบผิววัสดุ ซึ่งปัจจุบันการผลิตกรดอะซิติกมีค่าใช้จ่ายต่ำได้จากกระบวนการ Methanol carbonylation กรดอะซิติกที่ผลิตจากอะเซทัลดีไฮด์ปัจจุบันยังคงผลิตในโรงงานแถบยุโรปตะวันตก อเมริกาใต้และตะวันออกกลางถึงแม้ว่าส่วนมากเปลี่ยนไปใช้กระบวนการ Methanol carbonylation ในระยะเวลา 2 ปีที่ผ่านมาความต้องการอะเซทัลดีไฮด์ลดลงจากภาวะเศรษฐกิจต่ำลง โดย รูปที่ 2.4 แสดงปริมาณการใช้อะเซทัลดีไฮด์ในประเทศต่างๆ

ประเทศจีนยังถือเป็นผู้ใช้อะเซทัลดีไฮด์รายใหญ่ ซึ่งในปี 2016 ถือว่ามีสัดส่วนการใช้อะเซทัลดีไฮด์ 45% ของปริมาณการใช้อะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลก นอกจากนั้นใช้ไพริดีน, เพนตะอริทไรตอล, กรดอะซิติกทั้งหมดถูกใช้ทั้งหมด 27-28% ของความต้องการใช้สารเคมีทั้งหมดของจีน เนื่องจากมี



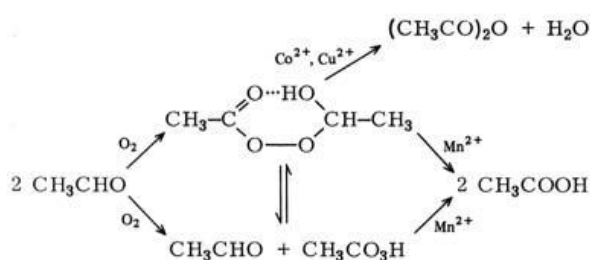
การพัฒนาเรื่องยาฆ่าแมลง ยารักษาโรค สีและสารเคลือบ ซึ่งเป็นที่คาดการณ์การใช้อะเซทัลดีไฮด์เติบโต 4% ต่อปี จนถึงปี 2021



รูปที่ 2. 4 แสดงถึงแสดงปริมาณการใช้อะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลกในปี 2016 [19]

อินเดียถือเป็นประเทศอันดับสองของผู้ใช้อะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลกสัดส่วนประมาณ 14% ในปี 2016 ซึ่งอินเดียมีการใช้งานเพิ่มสูงขึ้นในไม่กี่ปีที่ผ่านมา สาเหตุที่มีปริมาณการใช้อะเซทัลดีไฮด์เนื่องจากการใช้งานไพรดีน ซึ่งข้อมูลพบว่า 90% ของอะเซทัลดีไฮด์ถูกใช้ในอินเดียเพื่อผลิตไพรดีน ยุโรปตะวันตกเป็นประเทศอันดับสามของผู้ใช้อะเซทัลดีไฮด์ทั่วโลก สัดส่วนประมาณ 13% เป็นที่คาดการณ์กันว่าในตลาดการซื้อขายอะเซทัลดีไฮด์จะเติบโตเล็กน้อยเพียง 1.5% ต่อปีในช่วงปี 2016-2021 ซึ่งส่วนใหญ่อะเซทัลดีไฮด์ถูกใช้เพื่อผลิต เพนตะอริโทรลเพื่อใช้ เพนตะอริโทรลเพื่อผลิต Neopolyol ester (NPEs) ใช้เป็นสารหล่อลื่น ในประเทศญี่ปุ่นมีการใช้เอทิลอะซิเตตมากขึ้นจึงมีสัดส่วนการใช้อะเซทัลดีไฮด์ โดยคิดว่าการใช้งานจะเพิ่มขึ้น 2.5% ต่อปีจนถึงปี 2021 [19]

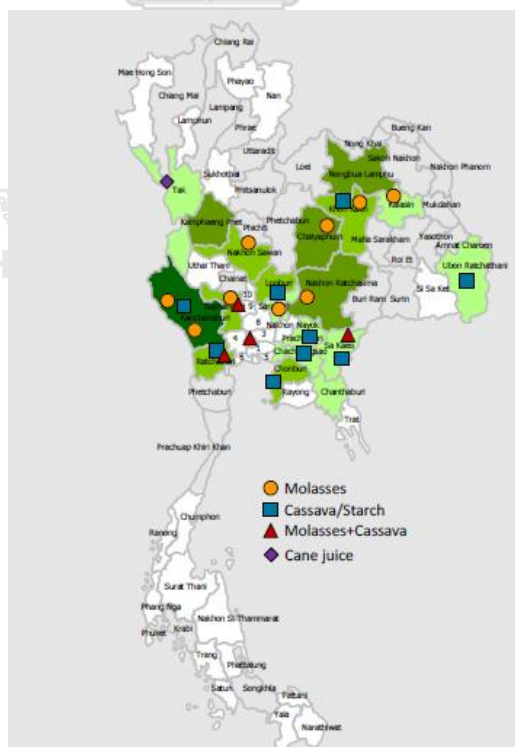
อะเซทัลดีไฮด์ส่วนใหญ่เคยถูกใช้เพื่อผลิตกรดอะซิติกเพื่อการบำบัดด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศและ  $Mn^{2+}$  salt ดังรูปที่ 2.5



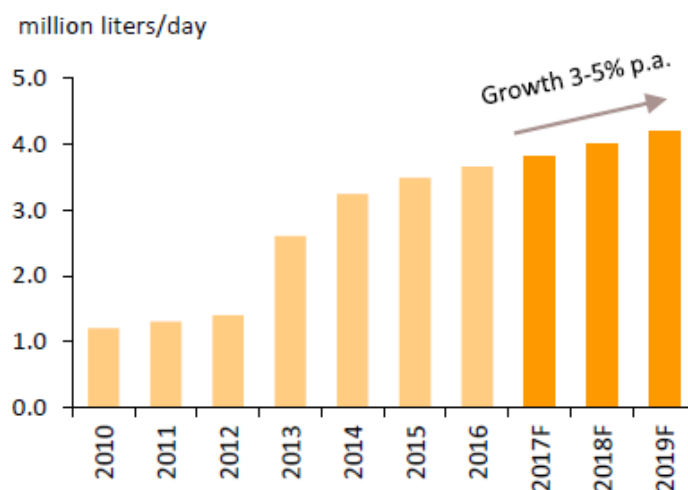
รูปที่ 2. 5 การผลิตกรดอะซิติกจากอะเซทัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน [16]

## 2.2 เอทานอล

เอทานอลเป็นสารอินทรีย์ที่ได้จากการหมักพลังงานหมุนเวียนจากธรรมชาติ สูตรเคมี คือ  $C_2H_5OH$  ผลิตได้ด้วยวิธีการหมักและการกลั่นจากวัตถุดิบทางการเกษตรหลายประเภท อาทิเช่น น้ำอ้อย กากน้ำตาล มันสำปะหลัง ฟางข้าว ชังข้าวโพด ฯลฯ พืชที่เหมาะสมในการผลิตเอทานอลในประเทศไทยคือ อ้อย และมันสำปะหลัง เอทานอลถูกนำมาใช้เป็นสารอินทรีย์ตั้งต้นจากธรรมชาติในการผลิตสารอื่นที่มีมูลค่าสูง นอกจากนั้นด้วยคุณสมบัติด้านความไวไฟและเลขออกเทนสูงจึงมีการนำเอทานอลมาผสมกับน้ำมันเบนซิน เรียกว่าแก๊ซโซฮอล์ ใช้กันอย่างแพร่หลาย การเปลี่ยนสารเอทานอลเป็นสารอื่นได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [4, 6, 18, 20] ปัจจุบันมีโรงงานผลิตเอทานอลในประเทศไทยแล้ว 21 แห่ง กระจายอยู่ตามภาคกลางและภาคตะวันออกเฉียงเหนือเนื่องจากใกล้แหล่งวัตถุดิบ แบ่งเป็นโรงงานที่ใช้วัตถุดิบจากน้ำอ้อยกำลังการผลิต 0.23 ล้านลิตรต่อวัน จากมันสำปะหลังและกากน้ำตาล 0.85 ล้านลิตรต่อวัน จากมันสำปะหลัง 1.43 ล้านลิตรต่อวันและจากกากน้ำตาล 19.3 ล้านลิตรต่อวัน ดังรูปที่ 2.6 [6] ราคาเอทานอลโดยเฉลี่ยของสหรัฐอเมริกา 4/2559 อยู่ที่ 0.49 ดอลลาร์ต่อลิตร โดยแนวโน้มราคาไตรมาส 1/60 เคลื่อนไหวอยู่ที่ 0.48-0.58 ดอลลาร์ต่อลิตร (ใช้ข้าวโพดเป็นวัตถุดิบหลัก) สำหรับประเทศไทยไตรมาส 1/60 ราคาอยู่ระหว่าง 22.80-23.80 บาทต่อลิตร ความต้องการเอทานอลในประเทศไทยประมาณ 3.6 ล้านลิตรต่อวัน รูปที่ 2.7 [21]



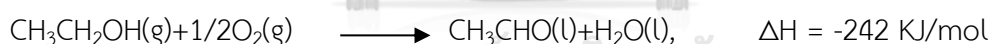
รูปที่ 2.6 แสดงโรงงานผลิตเอทานอลในประเทศไทย [6]



รูปที่ 2. 7 ความต้องการเอทานอลในประเทศไทย [6]

### 2.3 การเกิดปฏิกิริยาของเอทานอล

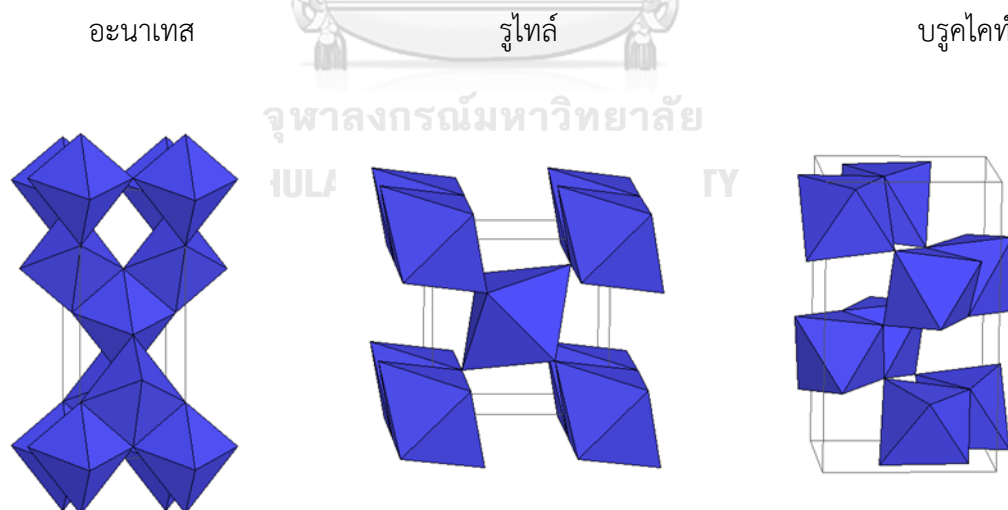
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอลเป็นปฏิกิริยาที่เก่าแก่และเป็นวิธีค่อนข้างดีสำหรับการผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ในการผลิตสำหรับการค้าเอทานอลถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนหรืออากาศในระบบก๊าซเฟส (Gas phase) ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ส่วนใหญ่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดคอปเปอร์, ซิลเวอร์หรือออกไซด์หรืออัลลอยด์ของคอปเปอร์และซิลเวอร์



Veba-Chemie Process เป็นปฏิกิริยาที่นำเอทานอลผสมกับอากาศผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซิลเวอร์ที่อุณหภูมิ 500-650°C โดยอุณหภูมิขึ้นกับอัตราส่วนของเอทานอลต่ออากาศและอัตราการไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา จากปฏิกิริยานี้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น 50%-70% และร้อยละการเกิดผลผลิต 97%-99% โดยผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์และเอทานอลที่ไม่เกิดปฏิกิริยาถูกแยกออกจากก๊าซทางออก โดยวิธีการล้างด้วยเอทานอลเย็นและเข้าสู่หอกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกเอทานอลและอะเซทัลดีไฮด์ นอกจากนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล ถูกใช้เพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาอีกหลากหลายชนิด อาทิเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Au [2] วาเนเดียม [9] แพลเลเดียม [10] ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ลิเทียมบนตัวรองรับอะลูมินา [15]

## 2.4 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมหรือไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมอาหาร เครื่องสำอาง ยาสีฟัน พอลิเมอร์ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี, ไม่มีความเป็นพิษสูง, ราคาไม่แพงมาก นอกจากนั้นยังสามารถใช้เป็นตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาและตัวรองรับ คุณสมบัติของตัวรองรับชนิดนี้ขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ เช่น ขนาดของรูพรุน, พื้นที่ผิว, การกระจายตัวของรูพรุนและที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไททาเนีย โครงสร้างผลึกแบ่งออกเป็น 3 แบบ ดังรูปที่ 2.8 ได้แก่ อะนาเทสและรูไทล์ มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) บรูคไคท์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) โครงสร้างผลึกอะนาเทส, รูไทล์, และบรูคไคท์ สามารถแสดงได้ในรูปของไทเทเนียมแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral) ที่เป็นพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือ จากความต่างของการจัดเรียงตัวที่มีการบิดของออกตะฮีดรอลทำให้ไทเทเนียมมีหลายเฟส โดยเฟสอะนาเทสเกิดจากส่วนยอดเรียงตัวต่อกัน ส่วนรูไทล์เรียงตัวต่อกันโดยการใช้ขอบของออกตะฮีดรอล และโครงสร้างผลึกบรูคไคท์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล โครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิ 600-1,100°C [7, 22]



รูปที่ 2. 8 แสดงโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละชนิด [23]

## 2.5 การเกิดปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

การเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับ แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีมวลโมเลกุลมากกว่าเอทานอล อาทิเช่น บิวทีน และ โครโทนาลดีไฮด์ กลุ่มที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่าเอทานอล อาทิเช่น เอทิลีน น้ำ อะเซทัลดีไฮด์ คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน แต่อะเซทัลดีไฮด์จะเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทานอล [2] นอกจากนี้มีงานวิจัยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย และ  $\text{Au-TiO}_2$  ซึ่งพบว่าโลหะที่กระจายบนผิวไทเทเนีย ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ [8, 24, 25]



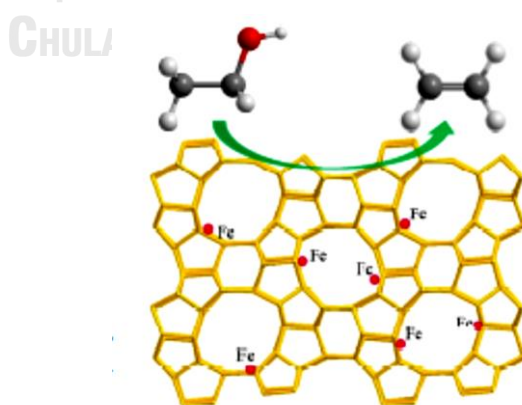
### บทที่ 3

#### การทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาบทนี้ผู้จัดทำได้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยที่ผู้จัดทำได้ทำการศึกษา ซึ่งเป็นข้อมูลเกี่ยวกับปฏิกิริยาที่เปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์และผลิตภัณฑ์อื่นๆที่น่าสนใจ และแสดงถึงปัจจัยที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่อาจส่งผลกับการทดลอง พร้อมทั้งข้อมูลที่เป็นข้อดี ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผู้เคยศึกษา รวมถึงเหตุผลของการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา  $AgLi/TiO_2$  ที่ใช้ในการศึกษา

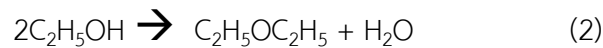
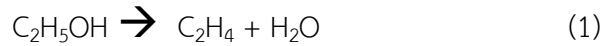
#### 3.1 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์และผลิตภัณฑ์อื่นๆ

การเปลี่ยนเอทานอลเป็นสารที่มีมูลค่าสูงขึ้นในปัจจุบัน มีงานวิจัยที่ศึกษาอย่างแพร่หลาย ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนทำได้หลายวิธี อาทิเช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชัน การเปลี่ยนเอทานอลด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ได้รับความนิยม โดยงานวิจัยที่เคยมีการศึกษาไว้ เช่น การเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mesoporous Al-SSP และ Mo-doped AL-SSP [26] งานวิจัยที่ศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo- $Al_2O_3$  เพื่อเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีน [27] งานวิจัยที่ศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยา H-beta zeolite(HBZ), H-beta zeolite ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-HBZ กับ M-HBZ เปลี่ยนเอทานอลเป็นไดเอทิล อีเทอร์และเอทิลีน [28] งานวิจัยที่ศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยา H-beta zeolite ที่ถูกปรับปรุงด้วย Ru- และ Pt- สำหรับการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ [29] งานวิจัยที่ศึกษาการเกิดเอทิลีนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-HZSM-5 แสดง ดังรูปที่ 3.1 [30]

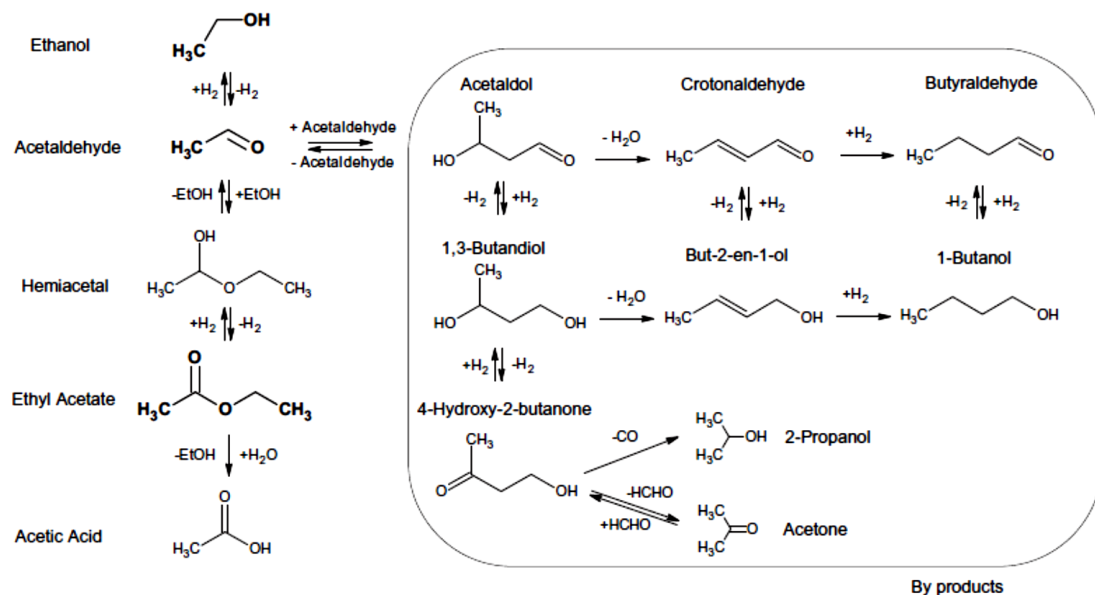


รูปที่ 3. 1 แสดงลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-HZSM-5 และโครงสร้างเอทานอลกับเอทิลีน [30]

การศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริสโลไนต์เคลย์ (MMT) ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไฮโดรคลอริก, กรดไนตริก, กรดซัลฟูริกในการผลิตเอทิลีน [31] ทั้ง 6 ตัวอย่างที่กล่าวมาทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในถังปฏิกรณ์แบบ Fixed-bed microreactor ที่อุณหภูมิ 200-400°C กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเอทานอลดังสมการด้านล่าง



ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน เป็นการดึงก๊าซไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลของเอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์และก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ทำให้การทำปฏิกิริยาต้องใช้ อุณหภูมิสูง และมีโอกาสเกิดโค้กที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง งานวิจัยส่วนมากเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน โดยทดสอบที่อุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการศึกษาและทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน อาทิเช่น Au [2], Ag [15], Pt [32], Cu [33-37], Pd [38, 39], Ru [40], Mo [41], Rh [42] การเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์และ byproduct แสดงดังรูปที่ 3.2

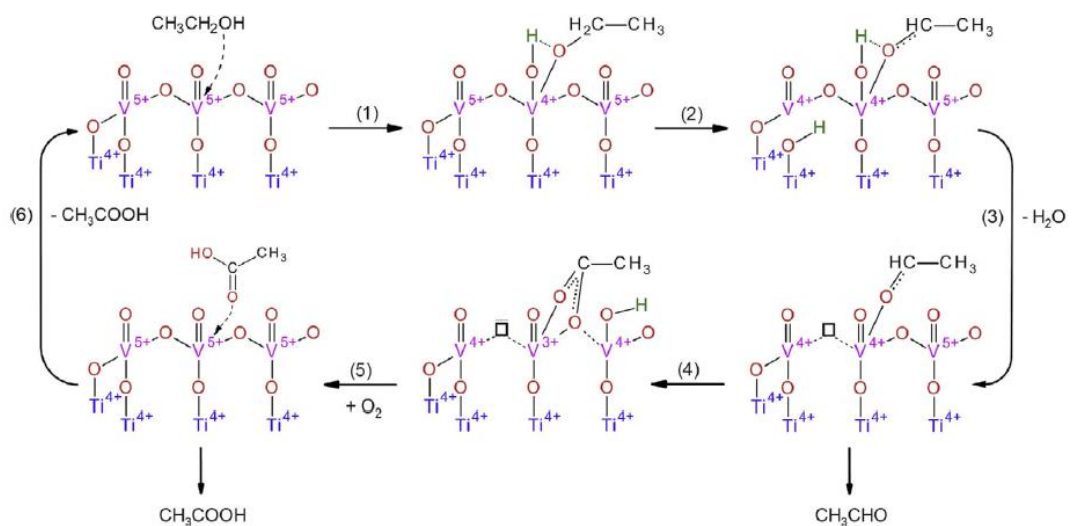


รูปที่ 3. 2 แสดงการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ [33]



จากข้อมูลงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน นั้นพบปัจจัยที่ส่งผลกับค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิต มีหลายปัจจัยเช่น ชนิดโลหะที่เลือกใช้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณร้อยละของโลหะ ตัวรองรับ เฟสของตัวรองรับ อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยาและวิธีสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา [15, 23, 43]

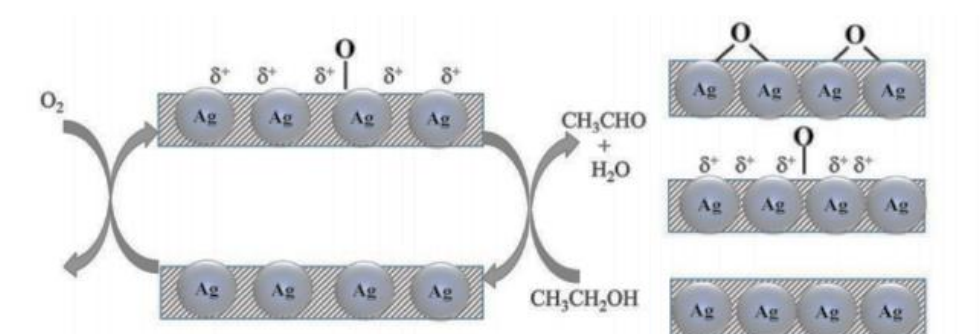
ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจปฏิกิริยาหนึ่ง เนื่องจากมีผู้ศึกษาอย่างแพร่หลายและผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น และค่าร้อยละการเกิดผลผลิต ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ มีแนวโน้มสูงกว่าปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน ส่วนหนึ่งมาจากการป้อนออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยา อะตอมของออกซิเจนจะเกิดการ adsorption กับโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ออกซิเจนสามารถดึงอะตอมไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลเอทานอลกลายเป็นผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์และน้ำ ซึ่งข้อดีอีกอย่างของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน คือปฏิกิริยาเป็นแบบคายความร้อน ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิต ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มสูงที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่ำ ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน ดังรูปที่ 3.3 [9, 13, 20]



รูปที่ 3. 3 แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5/TiO_2$  [9]



แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้นของเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ แสดงดังรูปที่ 3.4 ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินาโดยอาศัยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) ตัวรองรับชนิดอะลูมินา 3 เฟส คือ เฟสแกมมา (CHI00), เฟสไค (CHI100) เฟสผสมของแกมมาและไคอัตราส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (CHI50) เมื่อทดสอบด้วยปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์มีความสัมพันธ์กับค่าความเป็นเบสอ่อน และ Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> ในแนวโน้มแบบแปรผันตรง งานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะศึกษาโลหะซิลเวอร์ลิเทียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [15]



รูปที่ 3. 4 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้นของเอทานอล [15]

### 3.2 ตัวรองรับไทเทเนียม

ตัวรองรับที่ผู้ทำวิจัยเลือกใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไทเทเนียมเฟสอะนาเทสและรูไทล์ เนื่องจากมีผู้ทำการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไทเทเนียมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น อาทิเช่น ตัวรองรับชนิดไฮโดรทัลไซต์ (Hydrotalcite), อะลูมินา และ SBA-15 โดยทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับชนิดไทเทเนียม ถูกวิธีได้ง่ายส่งผลให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำเพียง 150°C และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียง 200 ชั่วโมง [25] นอกจากนี้ยังมีผลการศึกษาพบว่าของไทเทเนียมเฟสอะนาเทสที่มีรูพรุนระดับกลางและโลหะที่ใส่บนตัวรองรับเป็นปัจจัยที่ส่งผลกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกไทเทเนียมเป็นตัวรองรับเพื่อทำการศึกษาคูณสมบัติ [10, 24, 44]

## บทที่ 4

### การทดลอง

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงข้อมูลสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ลิเทียม การนียามชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด หัวข้อต่อมาเป็นการอธิบายเครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางกายภาพ วิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี และหัวข้อสุดท้ายเป็นการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะประกอบไปด้วยอุปกรณ์ เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง สภาวะในการทดสอบ ขั้นตอนการทดสอบและแผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.1 Silver (I) nitrate 99%wt ( $\text{AgNO}_3$ ) ยี่ห้อ Aldrich

4.1.1.2 Lithium (I) nitrate 98%wt ( $\text{LiNO}_3$ ) ยี่ห้อ Aldrich

4.1.1.3 Titanium(IV) oxide เฟสอะนาเทส, เฟสรูไทล์ ยี่ห้อ Aldrich

4.1.1.4 น้ำกลั่น

##### 4.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AgLi/TiO}_2$

ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ เฟสอะนาเทสและเฟสผสมของรูไทล์และอะนาเทส ที่จัดเตรียมในขั้นตอนแรกถูกใช้เพื่อเป็นตัวรองรับ งานวิจัยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียกสารละลายที่มีโลหะซิลเวอร์ อัตราส่วน 4.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและลิเทียม อัตราส่วน 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงบนตัวรองรับ ขณะทำการเตรียมให้หยดสารละลายต่างๆพร้อมบดให้เข้ากัน จากนั้นอบตัวเร่งปฏิกิริยาในตู้อบที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  ระยะเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcined) ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ระยะเวลา 4 ชั่วโมง

##### 4.1.3 การเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้นิยมชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้สำหรับการเรียกชื่อให้ง่ายขึ้น ดังรายละเอียดที่แสดงด้านล่าง

$\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสอะนาเทส

$\text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสรูไทล์

$\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$  คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ (50:50)

## 4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึก สารประกอบและธาตุ โดยสารตัวอย่างต้องมีความเป็นผลึก (ผลึกมีขนาดมากกว่า 3-5 นาโนเมตร) ใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการทำงานของการเล่นเบนของรังสีเอกซ์เรย์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุ หรืออนุภาค เกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ การวิเคราะห์เฟสของผลึกตัวอย่างใช้เครื่องมือ X-ray diffractometer (Bruker AXS Model D8 Discover) เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ Diffract ZT version 3.3 programs ซึ่งข้อมูลที่ได้มาจากการแผ่รังสี  $\text{CuK}\alpha$  (ความยาวคลื่น 1.5449 อังสตรอม) กับตัวกรองทำจากนิกเกิล (Ni filter) โดยเส้นสเปกตรัมถูกจับภาพในเวลา 2.4 ต่อนาที ใน  $2\theta$  ช่วง  $20^\circ$  ถึง  $8^\circ$  กับค่าความละเอียดในการแสดงผล (Resolution)  $0.04^\circ$

### 4.2.2 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ physisorption)

ในการวิเคราะห์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม เทคนิคนี้ถูกใช้เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) โดยใช้การดูดซับและการคายก๊าซไนโตรเจน ใช้ไนโตรเจนเหลวที่มีจุดเดือดลบ  $196^\circ\text{C}$  ด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2000 automated system instrument ก่อนทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดก๊าซจากรูพรุนที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  ด้วยก๊าซไนโตรเจนไหลผ่านเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นและตัวดูดซับอื่นๆออก จากนั้นทำการดูดซับด้วยก๊าซ  $30\%\text{N}_2$  ใน He จนอิ่มตัวและคายก๊าซที่อุณหภูมิห้อง โดยผลการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นการวิเคราะห์แบบ single point

### 4.2.3 กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดและการวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์ (Scanning Electron Microscope: SEM/ Energy dispersive X-ray : EDX)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนรุ่น JEOL mode JSM-6400 และ EDX แสดงผลการวิเคราะห์โดยเชื่อมต่อกับ Isis Series 300 program ใช้ศึกษาโครงสร้างภายนอกด้านการกระจายตัวขององค์ประกอบบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดจะเป็นภาพ 3 มิติ และ EDX Mapping ผลวิเคราะห์แสดงถึงปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงออกเป็นกลุ่มสีของธาตุแต่ละชนิด

#### 4.2.4 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Temperature-Programmed Desorption: CO<sub>2</sub>-TPD)

คุณสมบัติพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกพิจารณาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่องมือ Micromeritics Chemisorp 2750 เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ ในการวิเคราะห์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม และ 0.03 กรัมของ quartz wool บรรจุในถังปฏิกรณ์ที่มีก๊าซฮีเลียมไหลผ่าน อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นตัวอย่างจะถูกทำให้อิ่มตัวด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดซับทางกายภาพในตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกชะล้างด้วยก๊าซฮีเลียมระยะเวลา 2 ชั่วโมงจนค่าได้ถึงระดับอ้างอิง โดยช่วงนี้จะให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10°C/นาที โดยปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ทางออกจะถูกตรวจวัดแสดงค่าเป็นสัญญาณที่สัมพันธ์กับเวลา

#### 4.2.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (Temperature programmed reduction: TPR)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิตดสอบการรีดักชัน ด้วยเครื่องมือ BEL JAPAN, Inc./รุ่น Belcat B ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัมและ quartz wool 0.03 กรัม ก่อนการทดสอบตัวอย่าง น้ำในตัวอย่างจะถูกไล่ออกจากตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการศึกษาพฤติกรรมการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 30°C ถึง 800°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/นาที โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 5 ในก๊าซอาร์กอน ใช้ตัวตรวจวัดวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงถึงอุณหภูมิที่เกิดการรีดักชัน

#### 4.2.6 เทคนิควัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร (UV-Visible Spectroscopy: UV-VIS )

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารอยู่ที่ช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และวิสิเบิล (Visible) Perkin Elmer ที่ความยาวคลื่นประมาณ 650 นาโนเมตร การวิเคราะห์จะอาศัยช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ความละเอียดการวัด 1 นาโนเมตร โดยค่าของการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันตามจำนวนโมเลกุลที่ดูดกลืนแสง ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารได้

#### 4.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล

##### 4.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

###### 4.3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

ถังปฏิกรณ์เป็นเครื่องมือใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยด้านในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ตรงกลางระหว่าง Quartz wool โดยเครื่องปฏิกรณ์ทำจากแก้วบอโรซิลิเกต ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านในท่อ 0.7 เซนติเมตร

###### 4.3.1.2 เตาเผาไฟฟ้า (Electrical Furnace)

แหล่งกำเนิดพลังงานความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล มาจากเตาเผาไฟฟ้า โดยงานวิจัยนี้ควบคุมอุณหภูมิสำหรับการทดลองสูงสุด 400°C (เพื่อป้องกันเครื่องปฏิกรณ์เสียหาย) แรงดันไฟฟ้าสูงสุด 220 โวลต์

###### 4.3.1.3 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)

ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา อาศัยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ประกอบด้วย สวิตช์แม่เหล็ก (Magnetic switch) เชื่อมต่อกับหม้อแปลงแรงดันไฟฟ้าแบบปรับค่าได้ (Variable voltage transformer) และโซลิดสเตทรีเลย์ (solid-state relay) ที่เป็นสวิตช์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ควบคุมเปิดปิดไฟฟ้าเชื่อมต่อกับเทอร์โมคัปเปิล เพื่อควบคุมอุณหภูมิ ใช้ในการตรวจสอบและปรับค่าอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งวัดค่าบริเวณด้านล่างเครื่องปฏิกรณ์ โดยอุณหภูมิสามารถปรับค่าได้ตั้งแต่ 0 ถึง 400°C

###### 4.3.1.4 ระบบควบคุมอัตราการป้อนก๊าซ (Gas controlling system)

ก๊าซเฉื่อย(ไนโตรเจน) ก๊าซสำหรับการทำรีดักชัน (ไฮโดรเจน) และก๊าซสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน (ออกซิเจน) ที่ป้อนเข้าถังปฏิกรณ์ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ควบคุมด้วยวาล์วชนิดควบคุมการเปิด-ปิดและใช้วาล์วชนิดวัดปริมาณเพื่อควบคุมอัตราการป้อนก๊าซเข้าระบบ โดยการทดลองสามารถปรับอัตราการไหลได้ตามต้องการ

###### 4.3.1.5 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas chromatography analyzer)

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี ใช้อุปกรณ์วัดสัญญาณ 2 ชนิด คือ flame ionization detector (FID) ยี่ห้อ Shimadzu GC14B (DB5) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) และชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ยี่ห้อ Shimadzu GC8A (Molecular sieve 5A and Parapak Q) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารอนินทรีย์ โดย

สภาวะการทำงานเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี สำหรับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกแสดงข้อมูลไว้  
ดังตาราง 4.1

#### 4.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.3.2.1 ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

- เอทานอล (Purity 99.99%) ยี่ห้อ Merck
- ก๊าซไนโตรเจน (Ultra high purity 99.99%) บริษัท Linde
- ก๊าซไฮโดรเจน (Ultra high purity 99.99%) บริษัท Linde

##### 4.3.2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

- เอทานอล (Purity 99.99%) ยี่ห้อ Merck.
- ก๊าซไนโตรเจน (Ultra high purity 99.99%) บริษัท Linde
- ก๊าซไฮโดรเจน (Ultra high purity 99.99%) บริษัท Linde
- แอร์ซีโร (Grade balance nitrogen) บริษัท Linde

ตารางที่ 4. 1 แสดงสภาวะการทำงานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี	SHIMADZU GC-8A		SHIMADZU GC-14B
อุณหภูมิ Column			
- เริ่มต้น	80°C	80°C	40°C
- สิ้นสุด	80°C	80°C	40°C
อุณหภูมิ Injector	100°C	100°C	150°C
ก๊าซตัวพา (Carrier gas)	He (99.999%)	He (99.999%)	N <sub>2</sub> (99.999%)
อัตราการไหลก๊าซตัวพา	40 cc/min	40 cc/min	40 cc/min
อุณหภูมิสูงสุด	350°C	150°C	350°C
กระแสไฟฟ้า	80 mA	80 mA	-
อุปกรณ์วัดสัญญาณ	TCD	TCD	FID
คอลัมน์ (Column)	Molecular sieve 5A	Parapak Q	DB5
ก๊าซที่ถูกวิเคราะห์	คาร์บอนมอนอกไซด์	เอทิลีน	เอทานอล
องค์ประกอบ	ไนโตรเจน ออกซิเจน	คาร์บอนไดออกไซด์	เอทิลีน อะเซทิลดีไฮด์ ไดเอทิลอีเทอร์

#### 4.3.3 ขั้นตอนการทดลองปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล

4.3.3.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 กรัม บรรจุลงบน Quartz wool ด้านในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบด นิ่ง (Fixed bed reactor) ที่มีเตาเผาไฟฟ้าเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์

4.3.3.2 ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ป้อนเข้าถังปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหล 3,000 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ซึ่งใช้เป็นก๊าซเฉื่อยพาเอทานอลอัตราการไหล 1.45 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ป้อนผ่าน Vaporizer อุณหภูมิ 120°C เข้าไปยังถังปฏิกรณ์

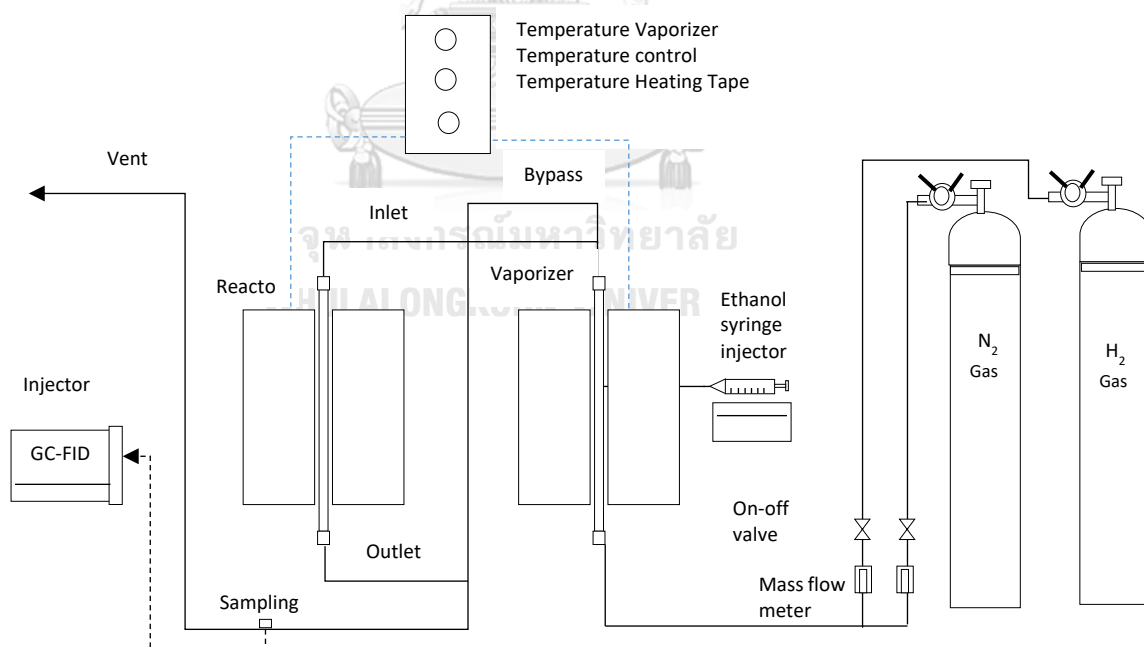
4.3.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านกระบวนการไล่น้ำโดยมีก๊าซไนโตรเจนไหลผ่าน ที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง

4.3.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านกระบวนการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะการใช้งานจริง โดยมีก๊าซไฮโดรเจนผ่าน ที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล

4.3.3.5 ควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลที่อุณหภูมิ 150, 200, 250, 300, 350,  $400^{\circ}\text{C}$

4.3.3.6 ผลิตภัณฑ์ก๊าซทางออกเตาปฏิกิริยาเก็บตัวอย่างด้วย syringe ฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟี ใช้อุปกรณ์วัดสัญญาณชนิด flame ionization detector (FID) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนเบา

4.3.3.7 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4. 1 แสดงเครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล



#### 4.3.4 ขั้นตอนการทดลองปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล

4.3.4.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 กรัม บรรจุลงบน Quartz wool ด้านในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ที่มีเตาเผาไฟฟ้าเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์

4.3.4.2 ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ป้อนเข้าถังปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหล 3,000 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ซึ่งใช้เป็นก๊าซเฉื่อยพาเอทานอลอัตราการไหล 1.45 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ป้อนผ่าน Vaporizer อุณหภูมิ 120°C เข้าไปยังถังปฏิกรณ์

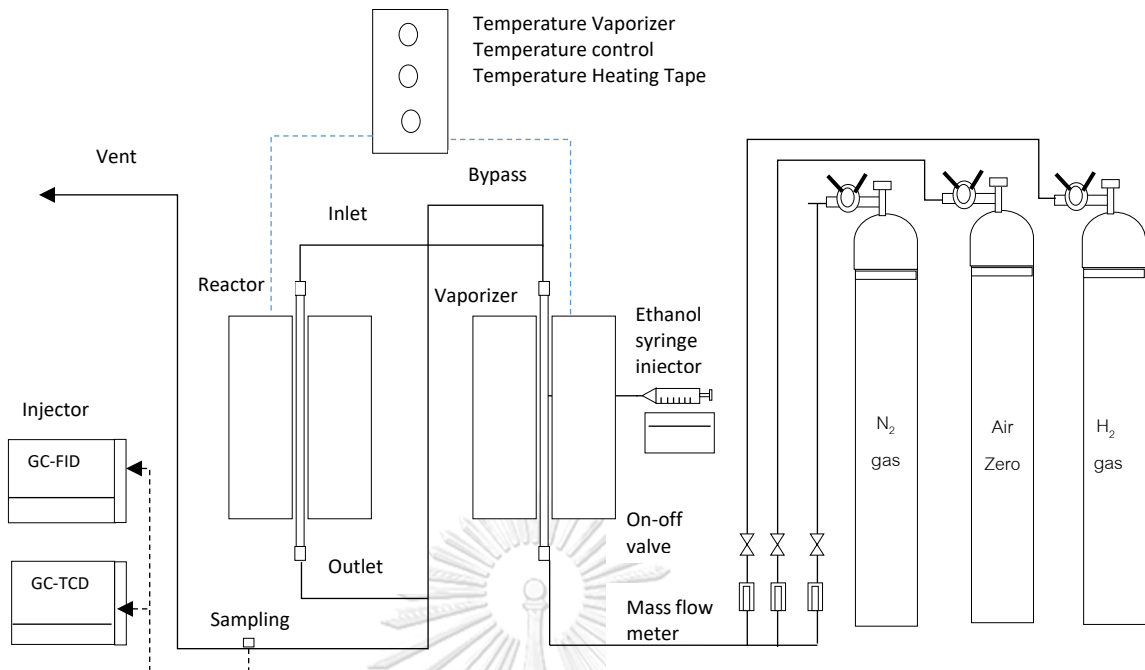
4.3.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการไล่น้ำโดยมีก๊าซไนโตรเจนไหลผ่าน ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง

4.3.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผ่านกระบวนการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะการใช้งานจริงโดยมีก๊าซไฮโดรเจนผ่าน ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล

4.3.4.5 ควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอลที่อุณหภูมิ 150-400°C ก่อนทำปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันจะต้องลดอัตราการไหลก๊าซไนโตรเจนเหลือ 1,476 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และเปิดแอร์ซีโรอัตราการไหล 1,524 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง แล้วจึงเปิดวาล์วให้เอทานอลเข้าถังปฏิกรณ์ได้

4.3.4.6 ผลิตภัณฑ์ก๊าซทางออกเตาปฏิกริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ใช้อุปกรณ์วัดสัญญาณ 2 ชนิด คือ flame ionization detector (FID) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) และชนิด Thermal conductivity detector (TCD) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารประกอบอินทรีย์

4.3.4.7 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4. 2 แสดงเครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรเจนชั้นของเอทานอล

#### 4.4 ระยะเวลาการทำงานวิจัย

#### ตารางที่ 4. 2 แสดงระยะเวลาการทำงานวิจัย

ขั้นตอน	แผนงาน	ระยะเวลา เดือน (มกราคม-ธันวาคม 2560)											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	←————→											
2	เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	←————→											
3	ทดสอบตัวตัวเร่งปฏิกิริยา			←————→									
4	วิเคราะห์คุณลักษณะ ตัวเร่งปฏิกิริยา			←————→									
5	วิเคราะห์และสรุปผลการ ทดลอง							←————→					
6	เผยแพร่งานวิจัย TiChE 2017										←————→		
7	เขียนเล่มวิทยานิพนธ์				←————→								

## บทที่ 5

### ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

บทที่ 5 เนื้อหาเกี่ยวกับการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้านกายภาพ เช่น เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน, กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดและการวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์, การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ และวิเคราะห์คุณลักษณะทางเคมี เช่น เทคนิควัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร, เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน, เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน และปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันด้วย fixed bed Microreactor ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 150 ถึง 400°C พร้อมกับการอภิปรายผลการทดลอง

#### 5.1 วิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 5.1.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาทางด้านกายภาพ

###### 5.1.1.1 เทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน

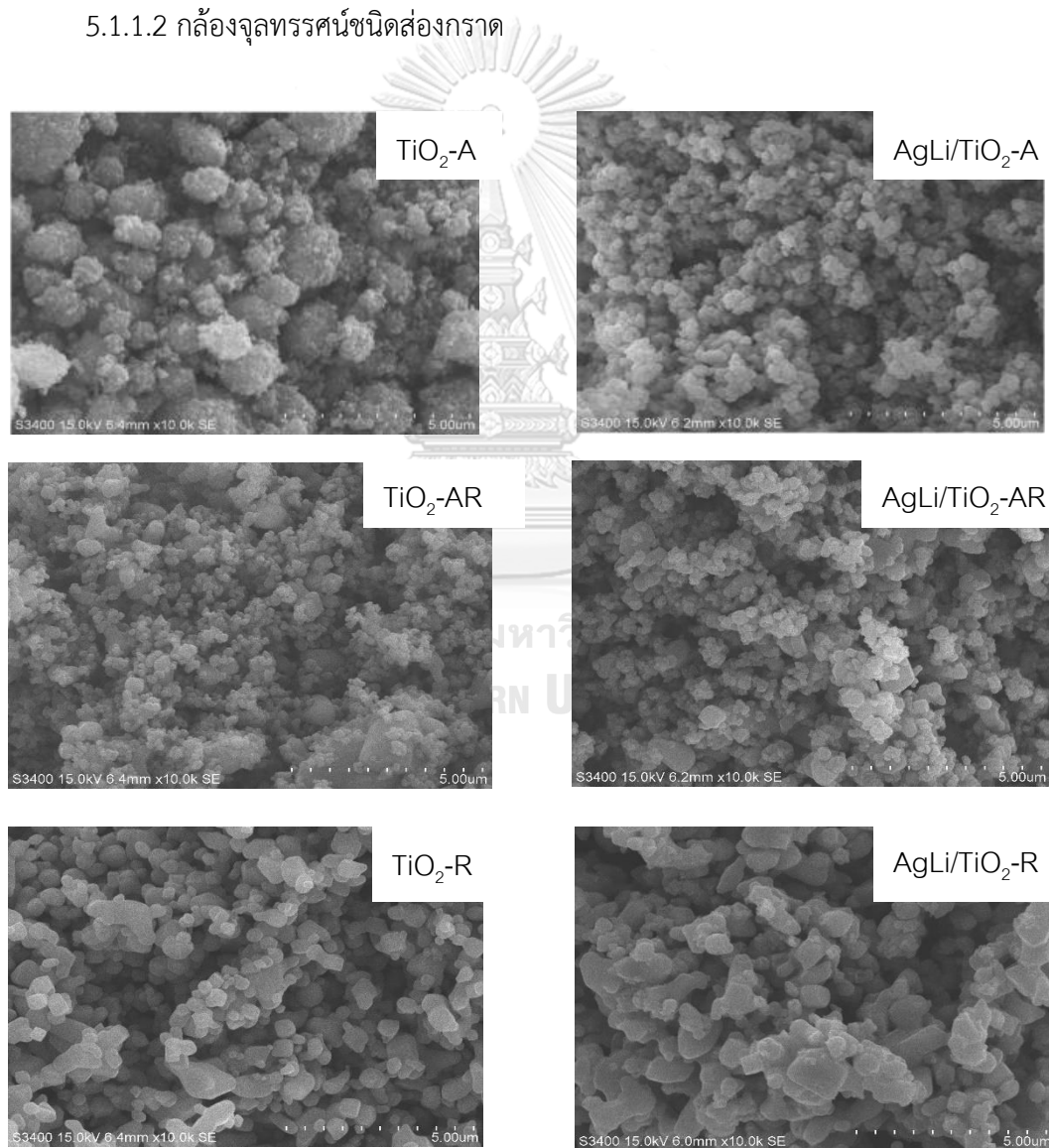
วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2$  และตัวรองรับไทเทเนียมเฟสต่างกันด้วยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน ข้อมูลพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5. 1 แสดงข้อมูลพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

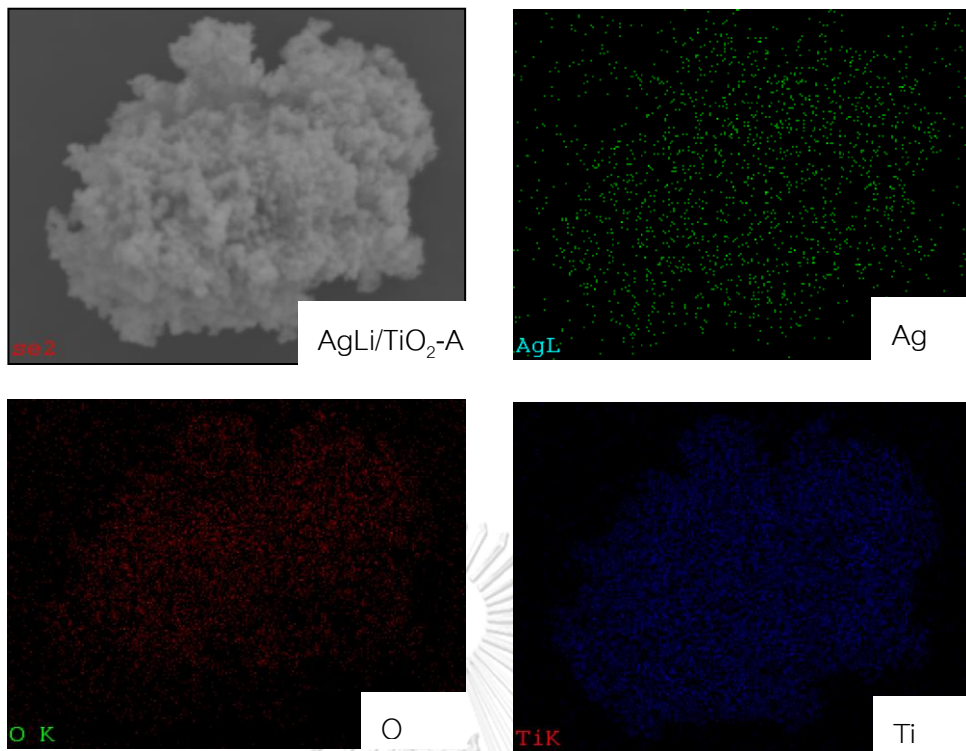
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{TiO}_2\text{-A}$	42.9
$\text{TiO}_2\text{-AR}$	4.4
$\text{TiO}_2\text{-R}$	7
$\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-A}$	6
$\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-AR}$	3.4
$\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-R}$	3

ตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงสุดคือ ตัวรองรับ  $\text{TiO}_2\text{-A}$  >  $\text{TiO}_2\text{-R}$  >  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  มีพื้นที่ผิว 42.9, 7 และ  $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ เมื่อผ่านการเคลือบฝังแบบเปียกด้วยซิลเวอร์ ลิเทียม พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ บ่งบอกถึงซิลเวอร์ลิเทียมถูกเคลือบฝังภายในรูพรุน ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับดังนี้  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-A}$  >  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-AR}$  >  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-R}$  ซึ่งมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 6, 3.4 และ  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ โดยพื้นที่ผิวของ  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-A}$  มีค่าเป็น 2 เท่าของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-A}$  มีการกระจายตัวของซิลเวอร์ ลิเทียมที่ดี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-A}$  มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์สูงสุดเมื่อทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน [45, 46]

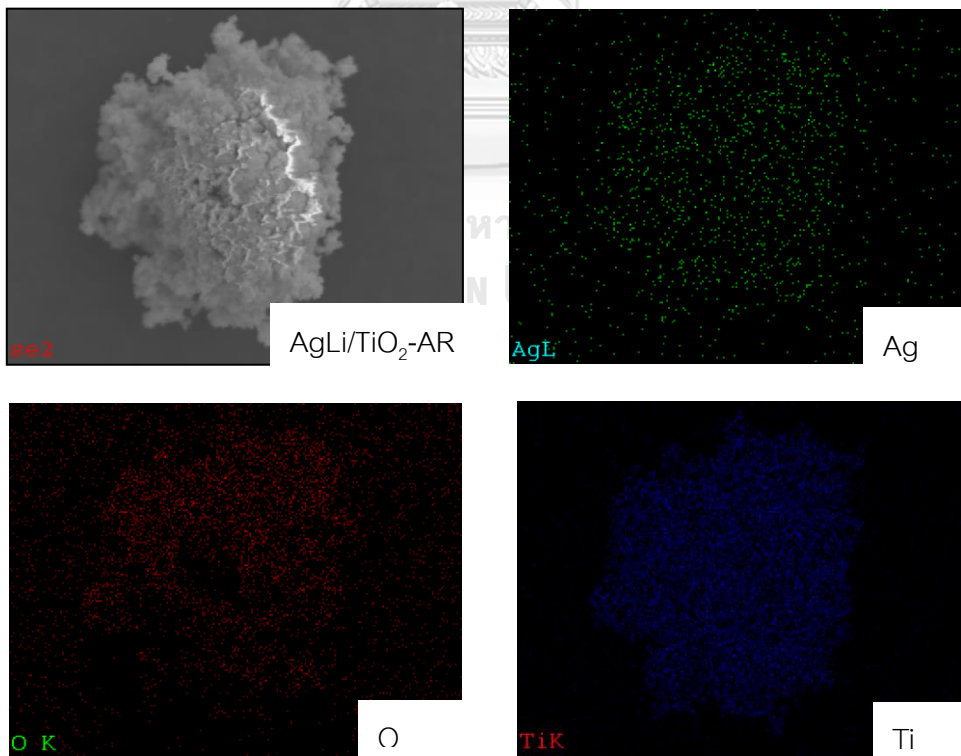
#### 5.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราด



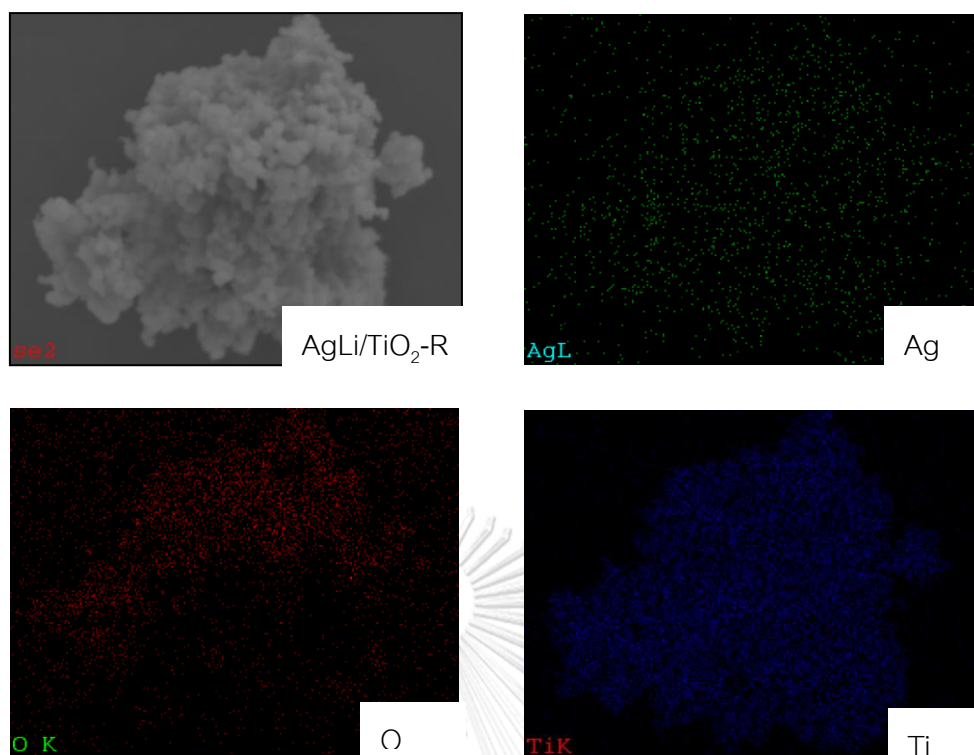
รูปที่ 5. 1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวดัเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5. 2 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A



รูปที่ 5. 3 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR



รูปที่ 5. 4 แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-R

จากรูปที่ 5.1 แสดงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ชนิด ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปแสดงให้เห็นรูปร่างและลักษณะพื้นผิวของไทเทเนียม ก่อนและหลังทำการเคลือบฝังแบบเปียกด้วยซิลเวอร์ลิเทียม โดยพบว่ารูปร่างและลักษณะพื้นผิวหลังการใส่โลหะลงบนตัวรองรับมีขนาดสม่ำเสมอไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A มีอนุภาคส่วนใหญ่ขนาดน้อยกว่า 0.5 ไมครอน ตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR อนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วง 0.2-0.8 ไมครอน ซึ่งเป็นอนุภาคขนาดกลางผสมกับอนุภาคขนาดเล็กสัดส่วน 70:30 และตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-R อนุภาคส่วนใหญ่ขนาดมากกว่า 0.5 ไมครอน เนื่องจากรูปร่างลักษณะและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน การกระจายตัวต่างกัน จะส่งผลกับความว่องไวในการทำปฏิกิริยา [2, 15, 41, 47] และค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ การวิเคราะห์ธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 5.2- 5.4 จากรูปจะเห็นการกระจายตัวที่ดีของซิลเวอร์บนตัวรองรับไทเทเนียม ทั้ง 3 ชนิด และเห็นการกระจายตัวของไทเทเนียม ออกซิเจน ที่เป็นองค์ประกอบของตัวรองรับไทเทเนียม ส่วนธาตุลิเทียมไม่พบการกระจายตัวบนพื้นผิวเนื่องจากมีปริมาณน้อยมากจึงไม่พบ ค่าร้อยละโดยน้ำหนักธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A, AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR, AgLi/TiO<sub>2</sub>-R มีค่า 4.52%, 4.36%, 3.12% ตามลำดับแสดงค่าดังตารางที่ 5.2

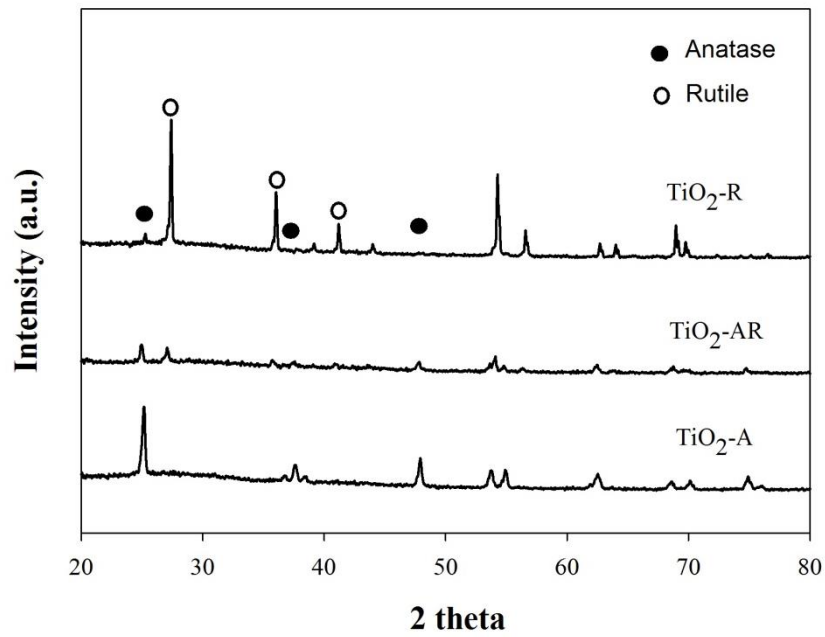
ค่าร้อยละโดยน้ำหนักธาตุที่วิเคราะห์จากเครื่อง EDX Mapping มีค่าใกล้เคียงกับร้อยละโดยน้ำหนักซิลเวอร์ที่ต้องการเตรียมในงานวิจัยนี้ (ซิลเวอร์ 4.7% และลิเทียม 0.7%) โดยการกระจายตัวบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของซิลเวอร์ แสดงถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับเอทานอล อีกทั้งยังช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้ [48, 49]

ตารางที่ 5. 2 แสดงค่าร้อยละโดยน้ำหนักธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

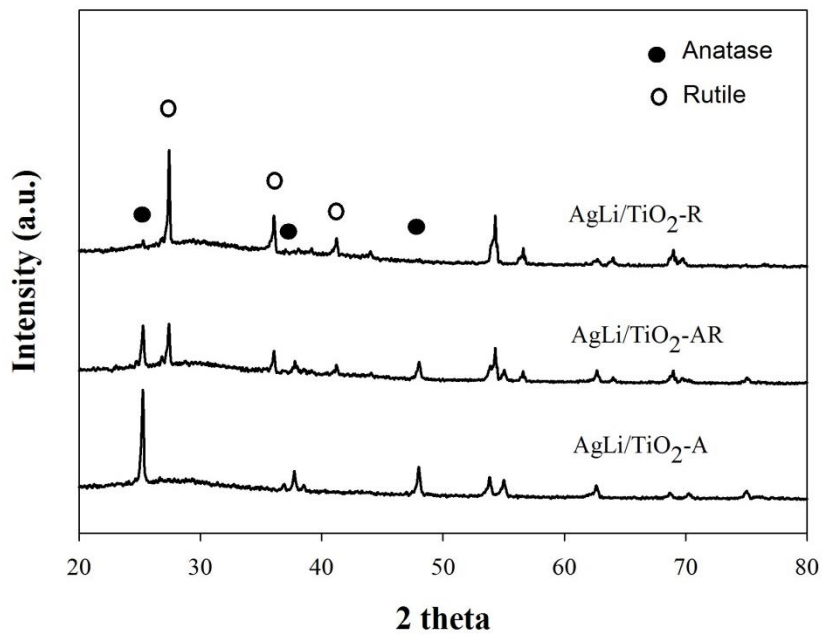
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนัก		
	ซิลเวอร์	ออกซิเจน	ไทเทเนียม
TiO <sub>2</sub> -A	-	45.93	54.07
TiO <sub>2</sub> -R	-	38.18	61.82
TiO <sub>2</sub> -AR	-	39.5	60.5
AgLi/TiO <sub>2</sub> -A	4.52	43.5	51.99
AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR	4.36	41.99	53.65
AgLi/TiO <sub>2</sub> -R	3.12	39.53	57.35

#### 5.1.1.3 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์ธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและธาตุ โดยสารตัวอย่างต้องมีความเป็นผลึก จากรูปที่ 5.5 แสดงพีคที่ตำแหน่ง 2 theta ต่างๆ ซึ่งตำแหน่งพีคแสดงถึงธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวรองรับไทเทเนียเฟสอะนาเทสมีพีคที่ตำแหน่ง 25, 48 องศา และไทเทเนียเฟสรูไทล์ตำแหน่งพีคแสดงที่ 27, 36, 42 องศา [50] กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง AgLi/TiO<sub>2</sub>-A, AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-R ที่มีการเคลือบฝังแบบเปียกด้วยซิลเวอร์ลิเทียม พบว่าไม่มีการปรากฏของพีคของซิลเวอร์ที่ตำแหน่ง 38.1 องศา ซึ่งแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของซิลเวอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดและซิลเวอร์มีขนาดน้อยกว่า 3 นาโนเมตร ทำให้ไม่พบพีคจากการวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 5.6 เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AgLi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> บนตัวรองรับเฟสโคและแกมมา [15, 51] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub>-AR เฟสผสมอัตราส่วน 50:50 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์แสดงโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสและรูไทล์ผสมกัน ส่วนลิเทียมไม่พบพีคจากการวิเคราะห์ด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์เพราะมีปริมาณน้อย โดยพีคจะแสดงที่ 2 theta ที่ตำแหน่ง 21.4, 30.6, 31.8, 37.0 องศา เมื่อใช้ลิเทียมมากกว่า 3% [52]



รูปที่ 5. 5 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับ



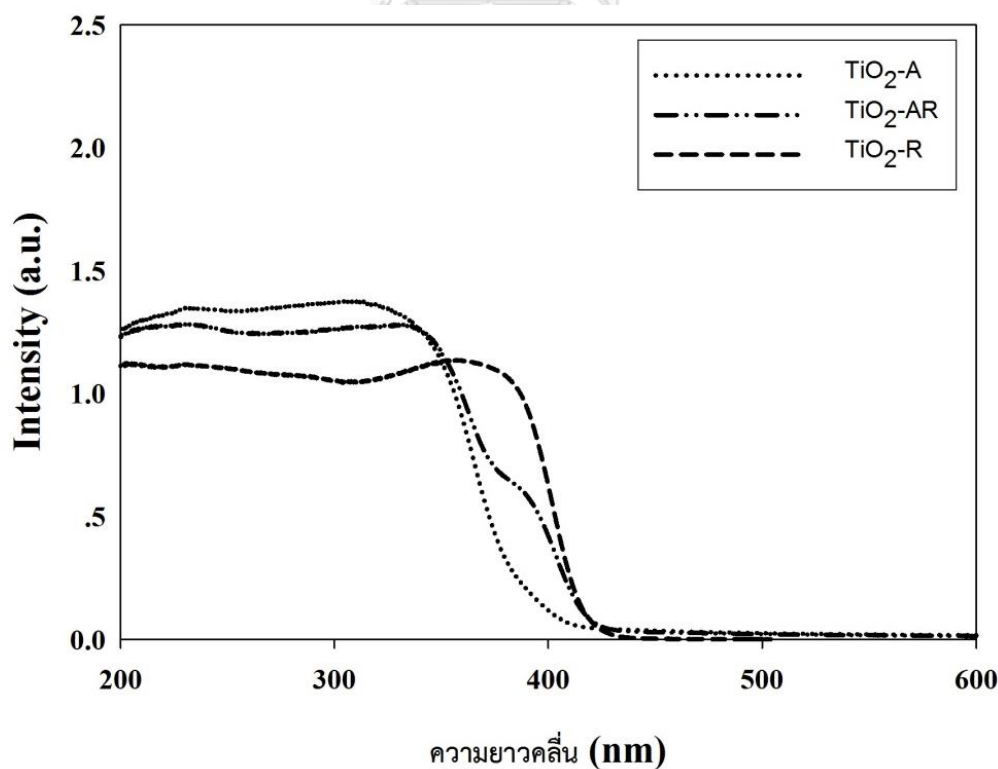
รูปที่ 5. 6 การวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างกัน



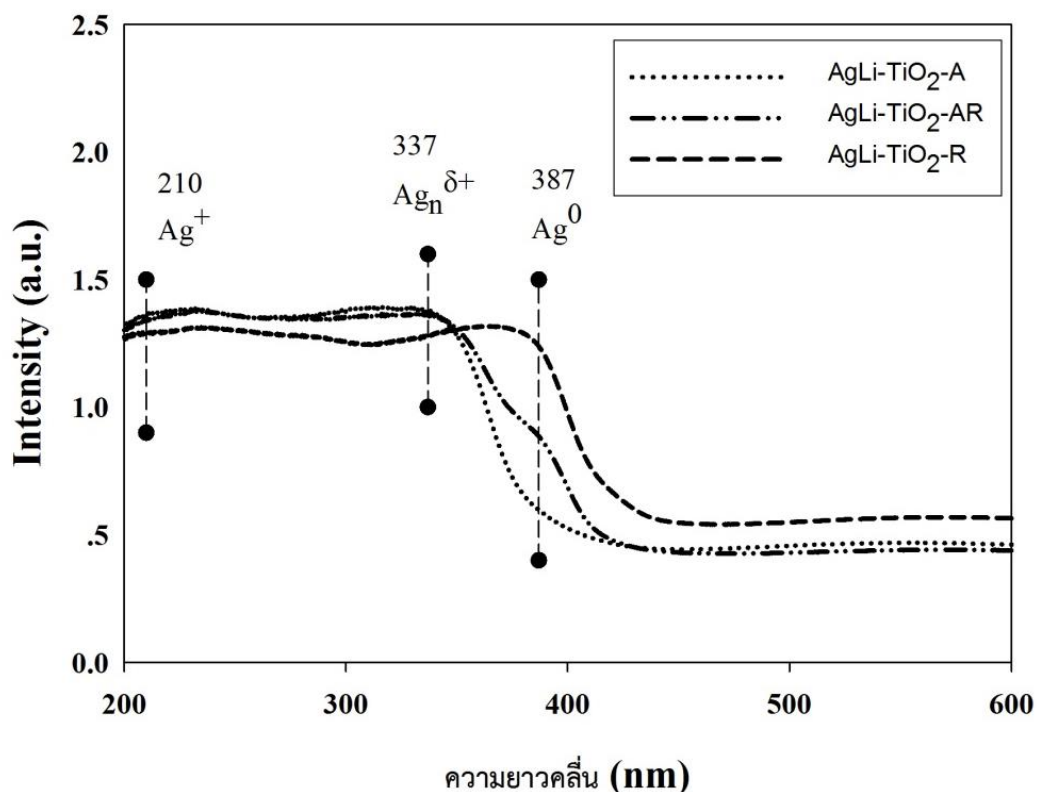
## 5.1.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาทางด้านเคมี

### 5.1.2.1 เทคนิควัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร

ไทเทเนียมไดออกไซด์ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ในการศึกษาโฟโตแคตตาลิสต์ (Photocatalyst) เนื่องจากเป็นสารที่มีคุณสมบัติด้านการดูดซับแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี ขนาดของไทเทเนียต่างกันส่งผลกับความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน (Absorption edge) เช่น Micrometric  $\text{TiO}_2$  > Nanometric  $\text{TiO}_2$  ค่าความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนเท่ากับ 391 และ 357 นาโนเมตร ตามลำดับ [53, 54] ไทเทเนียมีค่าความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนเท่ากับ 380 นาโนเมตร [20]  $\text{Ag}^+$  และ Ag clusters ค่าความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนเท่ากับ 210, 310 นาโนเมตร ตามลำดับ [15, 17]  $\text{Ag}_n^+$  clusters พิคแสดงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 266 นาโนเมตร [55] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง  $\text{AgLi/TiO}_2$  ทั้ง 3 เฟสมีการ absorb ที่ความยาวคลื่นใกล้เคียงกัน คือที่ 210 และ 337 นาโนเมตร ซึ่งที่ความยาวคลื่นดังกล่าวแสดงให้เห็นถึง  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{Ag}_n^+$  (Silver clusters) ที่เกิดขึ้นขณะทำการวิเคราะห์ เรียงลำดับความเข้มของการดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-AR} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  (ที่ความยาวคลื่น 210, 337 นาโนเมตร) โดยพิกการดูดกลืนซิลเวอร์ไม่ชัดเจนเนื่องจากไทเทเนียมีคุณสมบัติด้านการดูดซับแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี [13, 53]



รูปที่ 5. 7 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวรองรับไทเทเนียเฟสต่างกัน

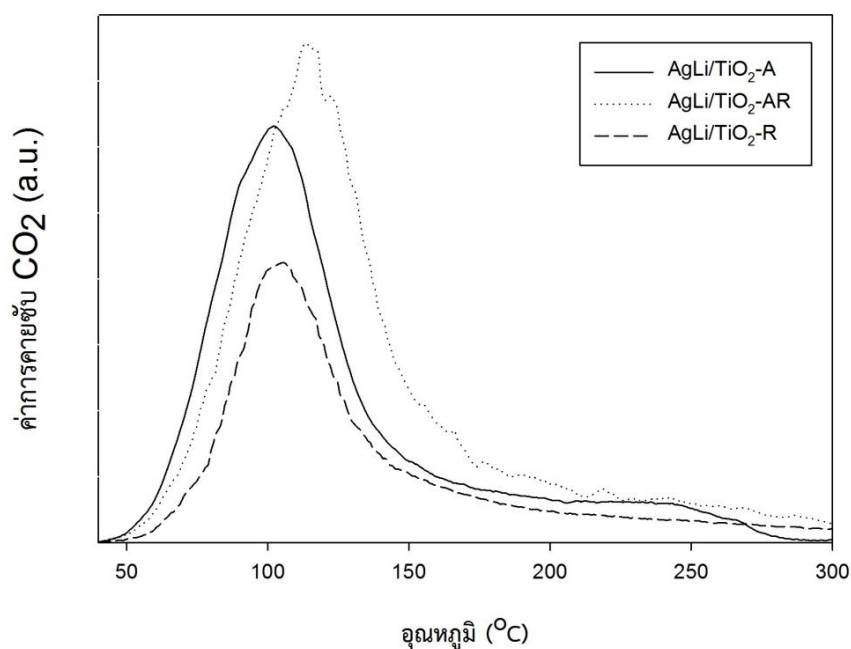


รูปที่ 5. 8 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของตัวตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างกัน

#### 5.1.2.2 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์

การหาค่าปริมาณตำแหน่งเบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซที่มีความเป็นกรด สามารถดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสได้ หากเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น มีงานวิจัยที่ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rare-Earth Metal oxide catalysts) พบว่า La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีค่าผลรวมความเป็นเบสพื้นที่ผิวสูงสุด มีผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิต C<sub>2</sub><sup>-</sup> สูงสุด [56] ข้อมูลจากการวิเคราะห์การคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 5.9 ปริมาณตำแหน่งเบสถูกใช้เป็นข้อมูลอธิบายคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน โดยปริมาณตำแหน่งเบสแบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือชนิดเบสอ่อนเป็นที่ได้จากการอ่านพื้นที่ใต้กราฟช่วงอุณหภูมิ 50-150°C และช่วงอุณหภูมิมากกว่า 150°C คือความเป็นเบสบนพื้นผิวชนิดเบสกลาง (Moderate basicity) กับชนิดเบสแก่ (Strong basicity) [15, 17, 57, 58] ไทเทเนียเป็นตัวรองรับชนิดที่มีความเป็นกรด จึงมีค่าความเป็นเบสน้อยกว่าตัวรองรับชนิดอื่นๆ ดังนี้ TiO<sub>2</sub> < SBA-15 < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < HTC [25]

จากข้อมูลตารางที่ 5.3 ปริมาณตำแหน่งเบสอ่อนของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับดังนี้  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-AR} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  มีค่าเท่ากับ 986, 848, 442  $\mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$  ตามลำดับ และปริมาณตำแหน่งเป็นเบสกลาง-เบสแก่ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับดังนี้  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-A} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  มีค่าเท่ากับ 879, 495, 360  $\mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$  ตามลำดับ สอดคล้องกับข้อมูลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของ  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  สูงถึง 40% ที่อุณหภูมิ 300°C เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งเป็นเบสอ่อนมากที่สุด



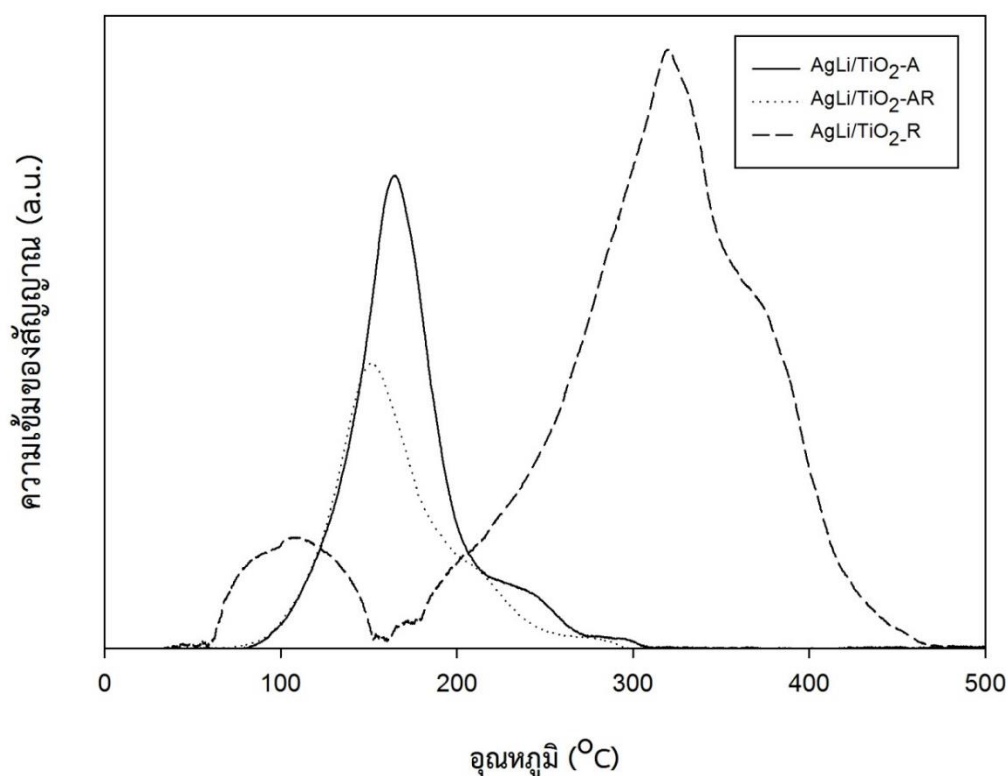
รูปที่ 5. 9 แสดงค่าการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสต่างกัน

ตารางที่ 5. 3 แสดงปริมาณตำแหน่งความเป็นเบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าปริมาณตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$ )		
	เบสอ่อน	เบสกลาง-เบสแก่	ผลรวมปริมาณตำแหน่งเบส
AgLi/TiO <sub>2</sub> -A	986	495	1,482
AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR	848	879	1,727
AgLi/TiO <sub>2</sub> -R	442	360	802

#### 5.1.2.3 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน

การศึกษาพฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างกัน ในช่วงอุณหภูมิ 50-500°C แสดงดังรูปที่ 5.10 ตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR พบพีคการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ 150-160°C ส่วน AgLi/TiO<sub>2</sub>-R พบพีค 2 พีค อุณหภูมิการรีดักชันสูงสุดที่ 110°C และ 320°C การทดสอบการรีดักชันของ AgLi/TiO<sub>2</sub>-R แสดงให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องกับคาร์บอนการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น [15, 17, 45] นอกจากนี้พบว่าความสัมพันธ์ของอุณหภูมิการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่ช่วงอุณหภูมิ 50-150°C ส่งผลต่อการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันที่สอดคล้องกับงานวิจัย Ag/SiO<sub>2</sub> จากกราฟ TPR พบ 3 พีค ที่อุณหภูมิ 50,100,130°C ซึ่งเกี่ยวข้องกับการรีดักชันบนพื้นผิวของอนุภาคซิลเวอร์ เป็น Ag<sup>+</sup> และตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> พื้นที่ได้กราฟมากขึ้นแสดงถึงการกระจายตัวของซิลเวอร์เพิ่มขึ้น [13] ซิลเวอร์ถูกใช้เพื่อศึกษาคุณสมบัติการรีดอกซ์ (Redox properties) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-Mo-P-O ซึ่งซิลเวอร์เกิดเป็นสารคู่ควบ (redox couple) คือ Ag<sup>0</sup>+Mo<sup>6+</sup> ส่งผลให้คาร์บอนการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนเป็นโพรพิน โดยกราฟ TPR ปรากฏ 3 พีคที่อุณหภูมิ 771-763K เนื่องจากการรีดักชันของ Mo<sup>6+</sup> ไปเป็น Mo<sup>5+</sup> อุณหภูมิ 897-845K เนื่องจากการรีดักชันของ Mo<sup>5+</sup> ไปเป็น Mo<sup>4+</sup> อุณหภูมิ 975-915K เนื่องจากการรีดักชันของ Mo<sup>4+</sup> ไปเป็น Mo<sup>0</sup> [57]



รูปที่ 5. 10 แสดงอุณหภูมิการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างกัน

## 5.2 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

### 5.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน โดยทดสอบที่อุณหภูมิระหว่าง 150-400°C เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการเปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทัลดีไฮด์ ตารางที่ 5.4 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi-TiO<sub>2</sub> ตัวรองรับไทเทเนียเฟสต่างกัน เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเคลือบฝังแบบเปียกซิลเวอร์ 4.7% และลิเทียม 0.7%

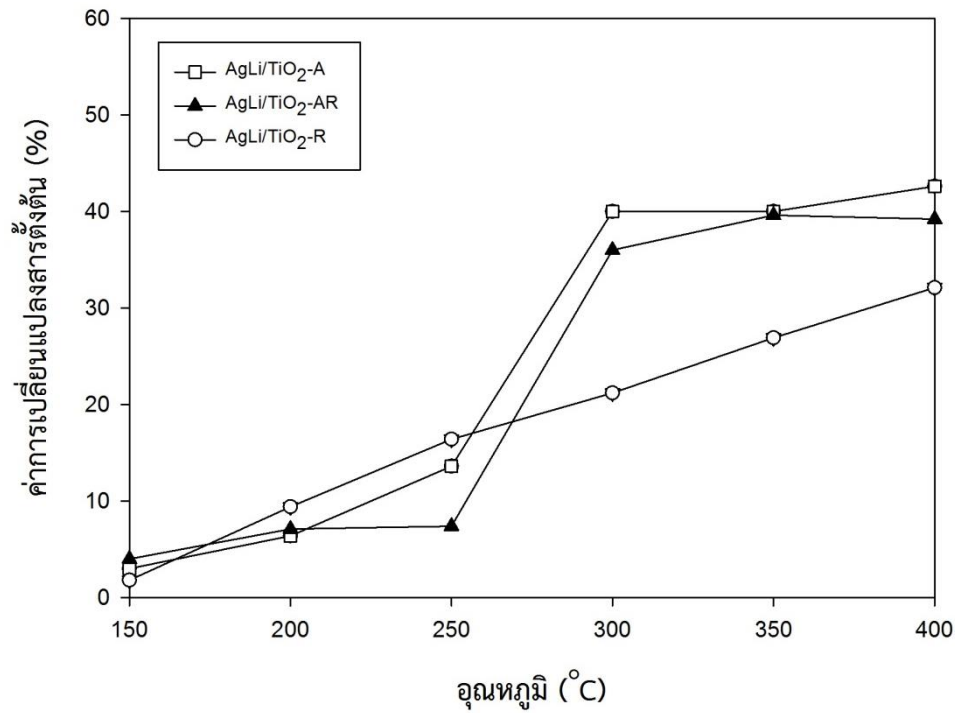
ตารางที่ 5. 4 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลไฮโดร
			อะเซทิลไฮโดร	เอทิลีน	ไดเอทิลอีเทอร์	
AgLi/TiO <sub>2</sub> -A	150	3	100	-	-	3
	200	6	100	-	-	6
	250	14	100	-	-	14
	300	40	99.8	0.1	0.2	40
	350	40	99.2	0.3	0.5	40
	400	43	97	1	1	41
AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR	150	4	100	-	-	4
	200	7	100	-	-	7
	250	7	100	-	-	7
	300	36	99.9	0.1	-	36
	350	40	99.8	0.1	0.1	40
	400	39	99.3	0.5	0.2	39
AgLi/TiO <sub>2</sub> -R	150	2	100	-	-	2
	200	9	100	-	-	9
	250	16	100	-	-	16
	300	21	96.3	3.7	-	20
	350	27	87.4	8.2	4.4	24
	400	32	85	11	4	27

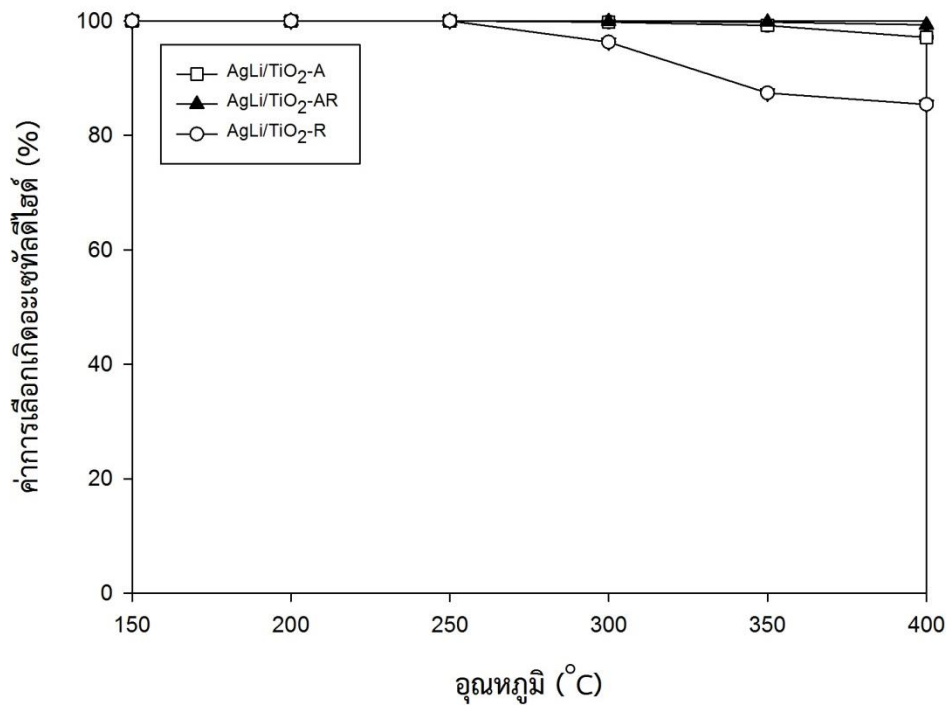
**รูปที่ 5.11** แสดงให้เห็นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของ  $\text{AgLi/TiO}_2$  ทั้ง 3 ชนิด มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นและพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก  $250^\circ\text{C}$  เป็น  $300^\circ\text{C}$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  และ  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$  โดยพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  มีค่าสูงสุดเท่ากับ 43% ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  รองลงมาเป็น  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR} > \text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  มีค่า 39% และ 32% ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งเบสอ่อน ตามลำดับดังนี้  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  ( $986 \mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$ )  $>$   $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$  ( $848 \mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$ )  $>$   $\text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  ( $442 \mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$ ) และผลการวิเคราะห์จากเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันยืนยันปริมาณซิลเวอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  และ  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$  สามารถรีดักซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  โดยกราฟของการรีดักชันมีค่าสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$

**รูปที่ 5.12** แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ พบว่าช่วงอุณหภูมิ  $150\text{-}250^\circ\text{C}$  เกิดผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์ชนิดเดียว จากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของแอลกอฮอล์ไปเป็นแอลดีไฮด์เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [17, 59] แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นพบผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นเกิดขึ้นร่วมกับอะเซทัลดีไฮด์ คือ เอทิลีน และไดเอทิลอีเทอร์ นอกจากนี้ผลของปริมาณตำแหน่งเบสอ่อน แสดงชัดเจนในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-R}$  ที่มีปริมาณตำแหน่งเบสอ่อนน้อยที่สุด มีร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีน และไดเอทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  และ  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$

**รูปที่ 5.13** แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ซึ่งค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์สอดคล้องกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปในทางเดียวกัน โดย  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ที่สูงที่สุด 41% ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  โดยมีค่าต่างกันเล็กน้อยกับการทดสอบที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ 40% จึงเลือก  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  เป็นสภาวะที่ดีที่สุดของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันเพราะสิ้นเปลืองพลังงานน้อยกว่า

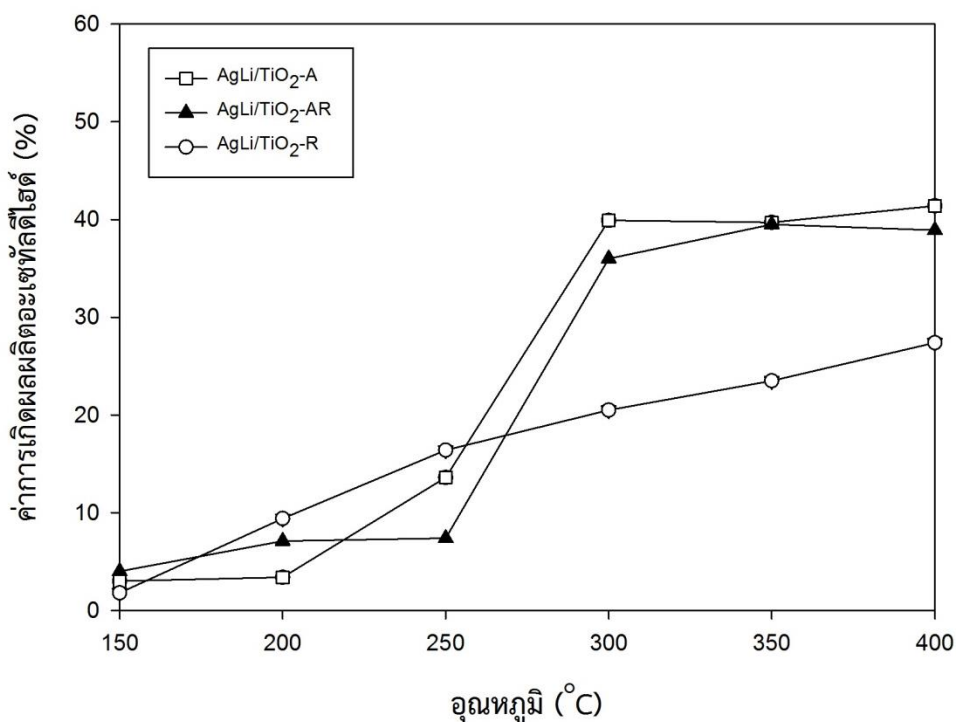


รูปที่ 5.11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างตั้งต้นของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน



รูปที่ 5.12 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน





รูปที่ 5.13 แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

### 5.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

ข้อมูลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub> เฟสต่างกันแสดงดังตาราง 5.5 ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ป้อนก๊าซออกซิเจนร่วมกับก๊าซไนโตรเจนพร้อมกับสารตั้งต้นเอทานอล มีงานวิจัยที่ศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน โดยอธิบายถึงโมเลกุลของออกซิเจนที่ป้อนเข้าถึงปฏิกิริยาถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/HAp อะตอมออกซิเจนหลังการเกิดดูดซับบนผิว สามารถออกซิไดซ์เอทานอลที่ป้อนเข้ามาถึงปฏิกิริยา ทำให้เปลี่ยนเอทานอลเป็นอะเซทิลดีไฮด์ที่อุณหภูมิต่ำเพียง 423-523K แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 523K อะเซทิลดีไฮด์ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ [11, 15, 51]

รูป 5.14 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นในช่วงอุณหภูมิ 150-250°C พบว่า AgLi/TiO<sub>2</sub>-A มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงกว่า AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-R แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ช่วง 300-400°C พบตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงกว่า AgLi/TiO<sub>2</sub>-R และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 300-400°C ค่าร้อยละ

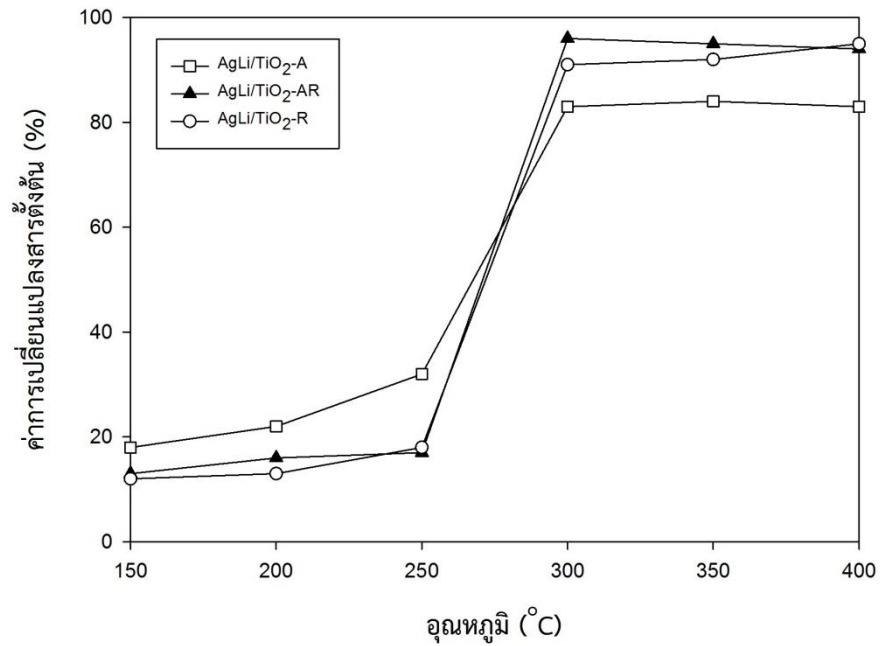
การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเปลี่ยนแปลงค่อนข้างเล็กน้อย โดย AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 300°C มีค่าเท่ากับ 96% โดยพบว่าการทดสอบในช่วงอุณหภูมิต่ำปริมาณตำแหน่งเบสอ่อนส่งผลกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น [15, 17] แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น AgLi/TiO<sub>2</sub>-A มีเสถียรภาพต่ำลง เกิดการซินเทอริง (Sintering) ที่อุณหภูมิสูง สาเหตุจากน้ำ (ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง) เป็นตัวเร่งให้เกิดการซินเทอริง ซึ่งทำให้มีความเสถียรน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-R ตามลำดับและผลของ Ag<sup>+</sup> และ Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> จากเทคนิคการดูดกลืนแสงของสารที่แสดงค่าความเข้มข้นของการดูดกลืนแสงของ AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ใกล้เคียงกับ AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR (ที่ความยาวคลื่น 210, 337 นาโนเมตร) และค่าความเป็นเบสกลาง-แก่ มีค่าสูงสุดเท่ากับ 879 μmole CO<sub>2</sub>/g cat. ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR จึงส่งผลให้มีความว่องไวที่อุณหภูมิ 300-400°C

**รูป 5.15** แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ช่วงอุณหภูมิ 150-250°C ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีค่าสูง 99-100% เช่นเดียวกับการทดสอบด้วยปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 300°C ขึ้นไป พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์กลับลดลงอย่างเห็นได้ชัดเกือบ 35% (คิดจากค่าเฉลี่ยค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ของ AgLi/TiO<sub>2</sub> ทั้ง 3 เฟส) และช่วงอุณหภูมิ 300-350°C พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ของ AgLi/TiO<sub>2</sub>-A มีค่าสูงกว่า AgLi/TiO<sub>2</sub>-R และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันกับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน มีความสอดคล้องกับงานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> และ AgLi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่แสดงผลของค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์มีค่าลดลงเหลือ 60% ที่อุณหภูมิ 250-300°C [17, 60-62] และค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ที่ต่ำลง ชี้ให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาต่อของอะเซทัลดีไฮด์ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

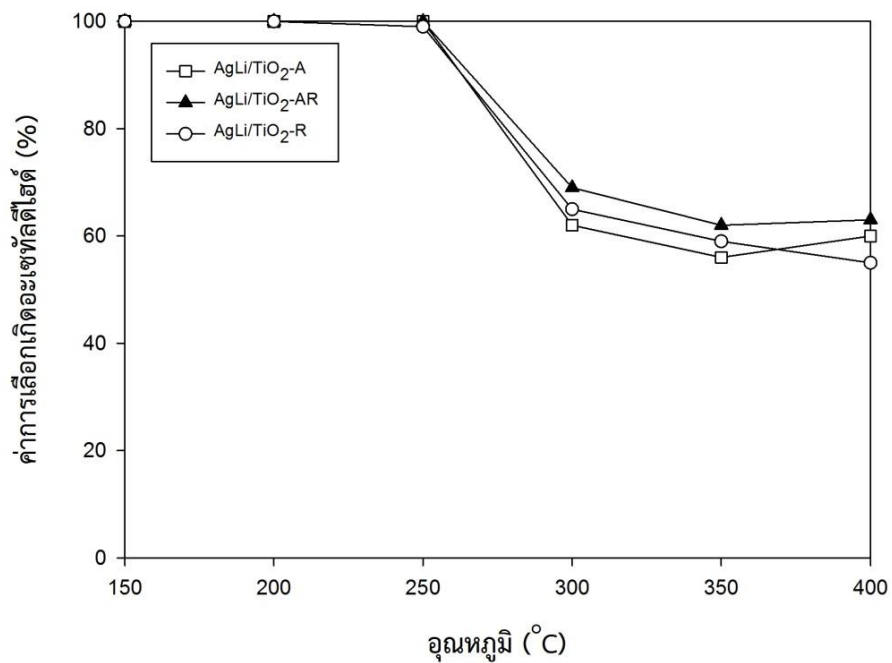
**รูป 5.16** แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ จากข้อมูลเรียงลำดับค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ที่ 300°C ดังนี้ AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR (66%) > AgLi/TiO<sub>2</sub>-R (59%) > AgLi/TiO<sub>2</sub>-A (51%) เนื่องจากผลของ Ag<sup>+</sup> และ Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> จากเทคนิค UV-VIS Spectroscopy ซึ่งมีแนวโน้มเหมือนค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น จากการทดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันจึงสรุปได้ว่า AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นสถานะที่ดีที่สุด โดยมีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ที่สูงที่สุด 66% [63-66] นอกจากนั้น Ag<sup>+</sup> และ Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> จากเทคนิค UV-VIS Spectroscopy ยังแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน ที่แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันที่สูงกว่าปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

ตารางที่ 5. 5 แสดงค่าแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจิเนชัน

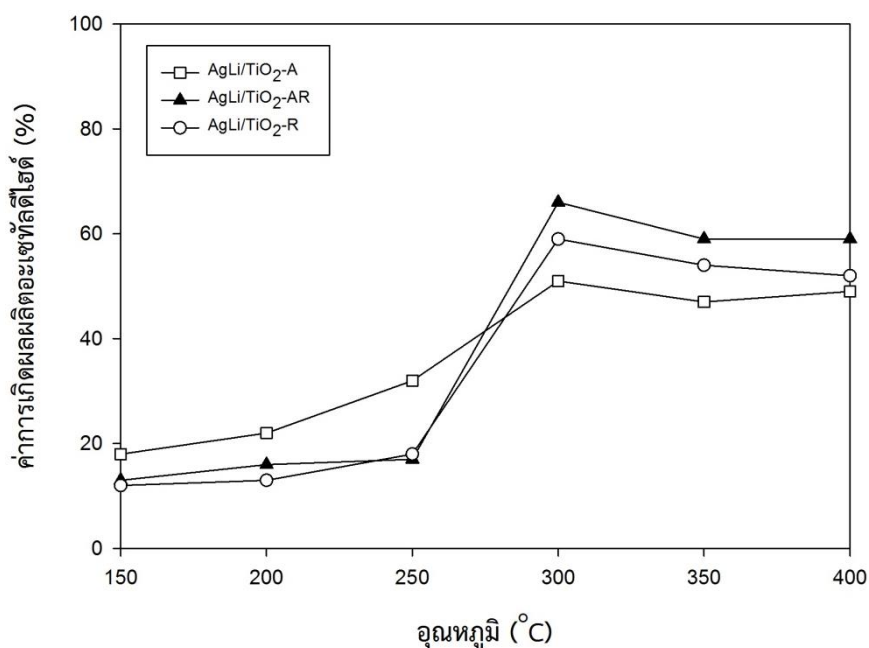
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	ร้อยละการเลือกเกิด				ร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์
			อะเซทิลดีไฮด์	เอทิลีน	ไดเอทิลอีเทอร์	คาร์บอนไดออกไซด์	
AgLi/TiO <sub>2</sub> -A	150	18	100	-	-	-	18
	200	22	100	-	-	-	22
	250	32	99.92	0.03	0.05	-	32
	300	83	61.7	0.4	1.5	36.4	51
	350	84	56	1	2	42	47
	400	83	60	2	3	35	49
AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR	150	13	100	-	-	-	13
	200	16	100	-	-	-	16
	250	17	100	-	-	-	17
	300	96	69	1	2	28	66
	350	95	62	2	2	34	59
	400	94	63	2	2	33	59
AgLi/TiO <sub>2</sub> -R	150	12	100	-	-	-	12
	200	13	100	-	-	-	13
	250	18	99	1	-	-	18
	300	91	64.9	0.4	0.8	33.9	59
	350	92	59	1	1	39	54
	400	95	55	4	1	40	52



รูปที่ 5.14 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่โฟโตโวลตาอิก



รูปที่ 5.15 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทิลไฮดรอกซีของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่โฟโตโวลตาอิก



รูปที่ 5. 16 แสดงค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์ของปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น

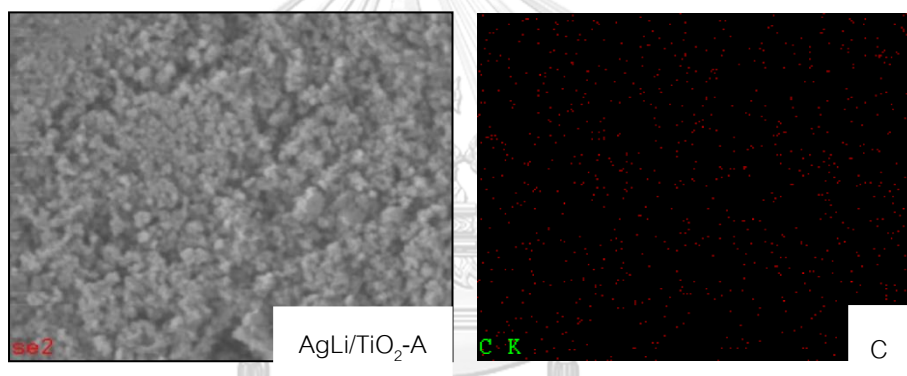
ตารางที่ 5. 6 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	ร้อยละการเลือกเกิดอะเซทิลดีไฮด์	ร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์
AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR (งานวิจัยนี้)	300	96	69	66
AgLi/CHI50 [15]	235	96	97	93
Cu(0)Ag(100)Li/M-Al [17]	300	98.7	93.2	92
Ag/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> [13]	220	98	92	90

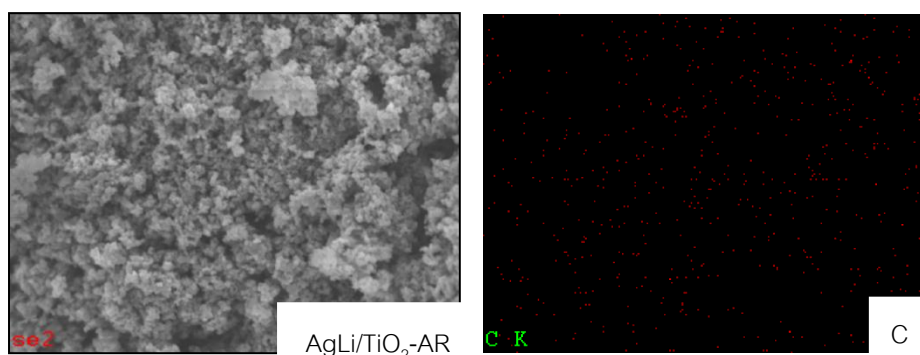
ข้อมูลค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์แสดงดัง ตารางที่ 5.6 ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR ของงานวิจัยเล่มนี้และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆที่น่าสนใจ ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่ไฮโดรจีนชั้น พบว่า AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR มีแนวโน้มค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่อุณหภูมิสูงกว่า โดยค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทิลดีไฮด์มีค่าต่ำสุด แสดงถึงผลของชนิดและเฟสของตัวรองรับที่ต่างกัน ทำให้ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลดีไฮด์มีค่าต่ำ

### 5.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Time on stream)

เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดสอบส่วนที่ 1 ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน และสภาวะที่ดีที่สุด เพื่อใช้เป็นตัวแทนสำหรับการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่ 2 โดยจะทำการทดสอบในสภาวะที่ดีที่สุดต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมงของแต่ละปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่ดีที่สุดเนื่องจากมีค่าร้อยละการเกิดผลผลิต 40% และ  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$  อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิต 66% ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน **รูปที่ 5.17** และ **รูปที่ 5.18** แสดงการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 หลังผ่านการทดสอบเสถียรภาพและร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอนที่แสดงถึงโค้กที่เกิดขึ้นจากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงข้อมูลดังตารางที่ 5.7 ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน มีค่าร้อยละโดยน้ำหนัก 1.40 และ 0.92 ตามลำดับ



**รูปที่ 5.17** แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ คัดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน



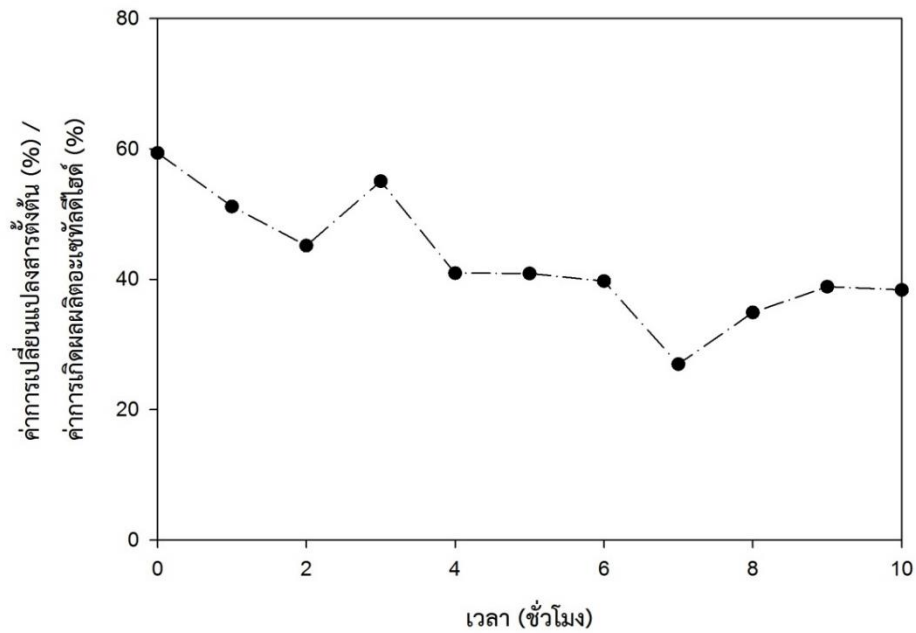
**รูปที่ 5.18** แสดงผลวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ คัดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

**ตารางที่ 5. 7** แสดงข้อมูลร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอนหลังทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

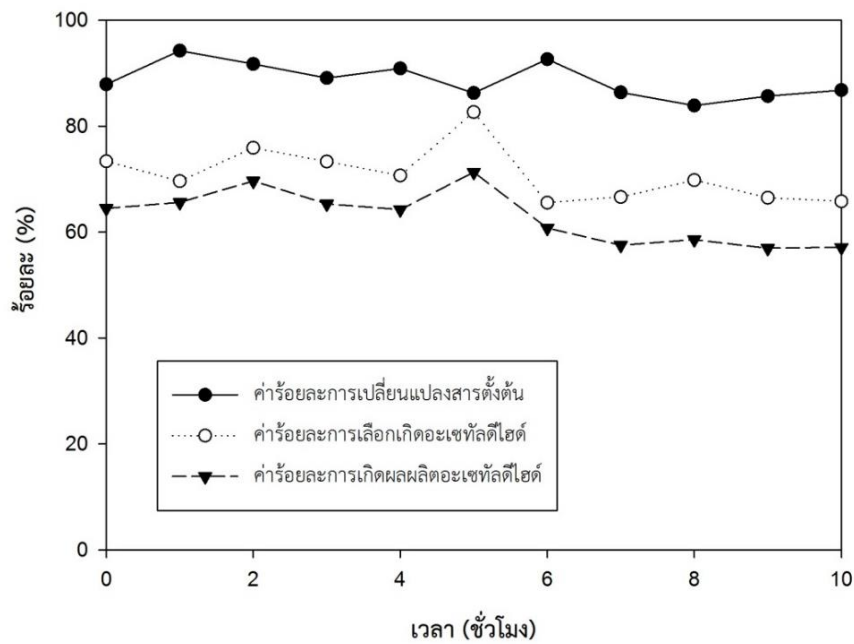
ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนักคาร์บอนที่ยึดเกาะผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
ตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน	1.40
ตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน	0.92

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันแสดงข้อมูลดังรูปที่ 5.19 แสดงผลของค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ 100% ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์มีค่าเท่ากัน จากการทดสอบที่เวลาเริ่มต้นค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าสูงถึง 60% แต่มีค่าลดลงเหลือ 40% เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ใกล้เคียงกับช่วงที่ทดสอบของส่วนที่ 1 ส่วนหนึ่งเป็นผลของการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลง จากรูปที่ 5.20 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชันแสดงข้อมูลให้เห็นถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าลดลงเหลือ 86% (ค่าเฉลี่ย) การทดสอบเสถียรภาพเริ่มการทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300°C เมื่อเทียบกับการทดสอบส่วน 1 พบว่าค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สูงขึ้น เช่นเดียวกับการทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน แต่ด้วยผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่ต่ำ ทำให้ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ต่ำอยู่ในช่วง 57-69% (ผลจากการทดสอบส่วนที่ 1 ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ มีค่า 66% ที่อุณหภูมิ 300°C) นอกจากนั้นเมื่อเวลาการทดสอบเพิ่มขึ้นตั้งแต่ชั่วโมงที่ 7 ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ต่ำลงเหลือ 57-60% รูปที่ 5.21 ถึง รูปที่ 5.22 แสดงสีของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดสอบเสถียรภาพ การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ และค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ข้อมูลดังตารางที่ 5.8 แสดงให้เห็นถึงตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน จะมี

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นชั่วโมงแรกและชั่วโมงสุดท้ายสูงถึง 35.35% ส่วน  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-AR}$  มีค่าเท่ากับ 1.25% เมื่อทดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ 5. 19 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-A}$  อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ 5. 20 แสดงค่าผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi}/\text{TiO}_2\text{-AR}$  อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน



AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ก่อนทดสอบAgLi/TiO<sub>2</sub>-A หลังทดสอบ

รูปที่ 5. 21 แสดงรูปตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ก่อน-หลังการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR ก่อนทดสอบAgLi/TiO<sub>2</sub>-AR หลังทดสอบ

รูปที่ 5. 22 แสดงรูปตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR ก่อน-หลังการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

ตารางที่ 5. 8 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบผลหลังทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมงแรกและ ชั่วโมงสุดท้ายผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่าน การทดสอบเสถียรภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยา	หัวข้อที่ศึกษา	ชั่วโมงการทดสอบ		เปอร์เซ็นต์การ เปลี่ยนแปลง
		ชั่วโมง เริ่มต้น	ชั่วโมงที่ 10	
AgLi/TiO <sub>2</sub> -A ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่าน ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน	ค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	59.4	38.4	35.35
AgLi/TiO <sub>2</sub> -AR ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่าน ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดร จิเนชัน	ค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	87.9	86.8	1.25
	ค่าร้อยละการเลือก เกิดอะเซทัลดีไฮด์	73.3	65.8	10.23
	ค่าร้อยละการเกิดผล ผลิตอะเซทัลดีไฮด์	64.5	57.1	11.47

## บทที่ 6

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 6.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของผลของเฟสตัวรองรับไทเทเนียม เฟสอะนาเทส, รูไทล์และเฟสมผสม ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  แสดงเป็นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น, ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์และค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

##### 1) การทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

$\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์มีค่า 40% ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ 100% ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  โดยมีปริมาณตำแหน่งเบสอ่อนสูงสุดเท่ากับ  $986 \mu\text{mole CO}_2/\text{g cat.}$

##### 2) การทดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

$\text{AgLi/TiO}_2\text{-AR}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น 96% ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ 69% และค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์มีค่า 66% ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นผลจาก  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  ที่เกิดขึ้นขณะทดสอบคุณสมบัติด้านการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว ถูกรีดิวซ์ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ โดยที่อุณหภูมิตั้งแต่  $300^\circ\text{C}$  ขึ้นไปอะเซทัลดีไฮด์บางส่วนจะเกิดปฏิกิริยาต่อกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

3) การใช้ตัวรองรับเฟสต่างชนิดกัน จะส่งผลต่อคุณสมบัติทางเคมีกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4)  $\text{AgLi/TiO}_2\text{-A}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรภาพต่ำ เมื่อทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

1) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของ  $\text{AgLi/TiO}_2$  หลังทดสอบเสถียรภาพเป็นเวลา 10 ชั่วโมง เทียบกับคุณสมบัติ  $\text{AgLi/TiO}_2$  ก่อนการทดสอบ (Fresh catalyst)

2) ศึกษาผลของสัดส่วนน้ำในเอทานอลที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสต่างกัน โดยศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-400°C

3) เสนอการใช้เทคนิคเป็นวิธีวิเคราะห์ธาตุโดยหลักการของอะตอมมิกสเปกโทรสโกปี (ICP) สำหรับการวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักของซิลเวอร์ลิเทียม ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AgLi/TiO}_2$  เฟสต่างกัน เนื่องจากเทคนิคการวิเคราะห์เฟสด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ไม่พบพีคซิลเวอร์ลิเทียม เพราะการกระจายตัวที่ดี

4) ศึกษาอัตราส่วนของตัวรองรับเฟสอะนาเทสต่อรูไทล์ เนื่องจากการทดสอบผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน พบว่าเฟสผสมอัตราส่วน 50:50 มีค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์สูงสุด

## รายการอ้างอิง

1. Singh B, G.A., Rawat I, Bux F, *Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae*. Renewable and Sustainable Energy Reviews., 2014. **29**.
2. M.A. Nadeem, G.I.N.W., H. Idriss., *A study of ethanol reactions on O<sub>2</sub>-treated Au/TiO<sub>2</sub>. Effect of support and metal loading on reaction selectivity*. Surface Science 2016. **650**
3. Betina Jørgensen, S.B.K., Andreas Jonas Kunov-Kruse, Rasmus Fehrmann, Claus Hviid Christensen, Anders Riisager, *Gas-Phase Oxidation of Aqueous Ethanol by Nanoparticle Vanadia/Anatase Catalysts*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(3).
4. Takei T, I.N., Haruta M. , *Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol*. . Catalysis Surveys from Asia., 2011. **15**(2).
5. Yury Y. Gorbanev, S.K., Christopher W. Hanning, Thomas W. Hansen, and Anders Riisager, *Acetic Acid Formation by Selective Aerobic Oxidation of Aqueous Ethanol over Heterogeneous Ruthenium Catalysts*. . A C S Catalysis., 2012. **2**(4).
6. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, *อุตสาหกรรมเอทานอล*.
7. Sorrell., D.A.H.H.C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(4).
8. Gonzalez-Yañez, E.O., et al., *Influence of supported gold particles on the surface reactions of ethanol on TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A: General, 2013. **464**: p. 374-383.
9. Vasily V. Kaichev, Y.A.C., Andrey A. Saraev, *Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Journal of catalysis., 2016. **338**.
10. Jing Zhu, W.M., Liqing Su, Xingying Li, Yuyu Guo, Shen Zhang, Zhe Li, *Al-doped TiO<sub>2</sub> mesoporous material supported Pd with enhanced catalytic activity for complete oxidation of ethanol*. Journal of Solid State Chemistry., 2017. **248**.

11. Xu, J., et al., *Silver/hydroxyapatite foam as a highly selective catalyst for acetaldehyde production via ethanol oxidation*. *Catalysis Today*, 2016. **276**: p. 19-27.
12. Dutov, V.V., et al., *Silica-supported silver-containing OMS-2 catalysts for ethanol oxidative dehydrogenation*. *Catalysis Today*, 2016. **278**: p. 164-173.
13. G.V. Mamontov, M.V.G., V.I. Sobolev, V.I. Zaikoskii, O.I. Vodyankina, *Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst: Role of Ag-CeO<sub>2</sub> interface*. . *Applied Catalysis A:General.*, 2016. **528**.
14. Sushkevich, V.L. and I.I. Ivanova, *Mechanistic study of ethanol conversion into butadiene over silver promoted zirconia catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **215**: p. 36-49.
15. Janlamool J, J.B., *Oxidative dehydrogenation of ethanol over AgLi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing different phases of alumina*. . *Catalysis Communication.* , 2015. **70**.
16. Eckert, M., et al., , *Acetaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. . Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2000.
17. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกตและลิเทียมบนอะลูมินา. 2559.
18. Cornejo-Romero, J., et al., *Reverse hydrogen spillover during ethanol dehydrogenation on TiO<sub>2</sub>-supported gold catalysts*. *Molecular Catalysis*, 2017. **433**: p. 391-402.
19. *Acetaldehyde*, i.C.E.H., 2013.
20. Thanh Khoa Phung, L.P.H., Guido Busca, *Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: Effect of tungsten addition on catalytic behaviour of titania and zirconia*. *Applied Catalysis A: General* 2015. **489**.
21. ธนาคารแห่งประเทศไทย, รายงานสถานการณ์เอทานอลแห่งประเทศไทย ไตรมาส 4. 2559.
22. Rao\*, S.G.K.a.K.S.R.K., *Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process*. *Nanoscale*, 2014. **6**.
23. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.

24. Shi-Jie Liao, T.C., Chang-Xi Miao, Wei-Min Yang, Zai-Ku Xie, Qing-Ling Chen, *Effect of TiO<sub>2</sub> on the structure and catalytic behavior of iron–potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. Catalysis Communications, 2008. **9**.
25. J.M. Hidalgo, Z.T., D. Kubicka, K. Raabova, R. Bulanek, *(V)/Hydrotalcite, (V)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (V)/TiO<sub>2</sub> and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2016. **420**.
26. Chanchuey, T., C. Autthanit, and B. Jongsomjit, *Effect of Mo-doped mesoporous Al-SSP catalysts for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene*. Journal of Chemistry, 2016. **2016**.
27. Inmanee, T., P. Pinthong, and B. Jongsomjit, *Effect of calcination temperatures and mo modification on nanocrystalline (γ-χ)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for catalytic ethanol dehydration*. Journal of Nanomaterials, 2017. **2017**.
28. Wannaborworn, M., P. Praserthdam, 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.
29. Kamsuwan, T., P. Praserthdam, and B. Jongsomjit, *Diethyl ether production during catalytic dehydration of ethanol over Ru-and Pt-modified H-beta zeolite catalysts*. Journal of oleo science, 2017. **66**(2): p. 199-207.
30. Chen, B., et al., *Dehydration of bio-ethanol to ethylene over iron exchanged HZSM-5*. Chinese Journal of Catalysis, 2016. **37**(11): p. 1941-1948.
31. Krutpijit, C. and B. Jongsomjit, *Catalytic ethanol dehydration over different acid-activated montmorillonite clays*. Journal of oleo science, 2016. **65**(4): p. 347-355.
32. Wu, R. and L. Wang, *Alloying effect via comparative studies of ethanol dehydrogenation on Cu (1 1 1), Cu<sub>3</sub>Pd (1 1 1), and Cu<sub>3</sub>Pt (1 1 1)*. Chemical Physics Letters, 2017. **678**: p. 196-202.
33. Santacesaria, E., et al., *Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2012. **179**: p. 209-220.

34. Morales, M., et al., *Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite*. Carbon, 2016. **102**: p. 426-436.
35. Zonetti, P.C., et al., *Chemicals from ethanol—The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **334**(1-2): p. 29-34.
36. Colley, S., et al., *The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Journal of Catalysis, 2005. **236**(1): p. 21-33.
37. Inui, K., T. Kurabayashi, and S. Sato, *Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure*. Journal of Catalysis, 2002. **212**(2): p. 207-215.
38. Sánchez, A.B., et al., *New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions*. Catalysis today, 2005. **107**: p. 431-435.
39. Gaspar, A.B., et al., *Chemicals from ethanol—The ethyl acetate one-pot synthesis*. Applied Catalysis A: General, 2009. **363**(1-2): p. 109-114.
40. Almohalla, M., et al., *Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions*. Applied Catalysis A: General, 2017. **535**: p. 61-68.
41. Ji, Z., et al., *Enhanced ethylene selectivity and stability of Mo/ZSM5 upon modification with phosphorus in ethane dehydrogenation*. Journal of Catalysis, 2018. **361**: p. 94-104.
42. Resta, A., et al., *Step enhanced dehydrogenation of ethanol on Rh*. Surface Science, 2008. **602**(18): p. 3057-3063.
43. Haribal, V.P., L.M. Neal, and F. Li, *Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme—Process simulations and analysis*. Energy, 2017. **119**: p. 1024-1035.
44. Sanchis, R., et al., *NiO diluted in high surface area TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane*. Applied Catalysis A: General, 2017. **536**: p. 18-26.



45. Martinez-Huerta, M., J. Fierro, and M. Banares, *Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile under reactive environments: H<sub>2</sub> reduction and oxidative dehydrogenation of ethane*. *Catalysis Communications*, 2009. **11**(1): p. 15-19.
46. Talati, A., M. Haghghi, and F. Rahmani, *Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide over Cr/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: Effect of active phase and support composition on catalytic properties and performance*. *Advanced Powder Technology*, 2016. **27**(4): p. 1195-1206.
47. Di Cosimo, J., et al., *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. *Journal of Catalysis*, 1998. **178**(2): p. 499-510.
48. Pang, J., et al., *Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni-MgAlO catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2016. **344**: p. 184-193.
49. Wu, P., et al., *Nitrogen-doped graphene supported highly dispersed palladium-lead nanoparticles for synergetic enhancement of ethanol electrooxidation in alkaline medium*. *Electrochimica Acta*, 2015. **152**: p. 68-74.
50. Thamaphat, K., P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, *Phase characterization of TiO<sub>2</sub> powder by XRD and TEM*. *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, 2008. **42**(5): p. 357-361.
51. Hosseini-Sarvari, M., T. Ataee-Kachouei, and F. Moeini, *A novel and active catalyst Ag/ZnO for oxidant-free dehydrogenation of alcohols*. *Materials Research Bulletin*, 2015. **72**: p. 98-105.
52. WU, Y.-m., L. Shuo, and C.-y. LI, *Influence of Li loading on the catalytic performance of Li/MgO in the oxidative dehydrogenation of propane to olefins*. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016. **44**(11): p. 1334-1340.
53. Reinoso, J.J., et al., *Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO<sub>2</sub> composites*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2016. **55**(2): p. 55-62.
54. Reinoso, J.J., et al., *Hierarchical nano ZnO-micro TiO<sub>2</sub> composites: High UV protection yield lowering photodegradation in sunscreens*. *Ceramics International*, 2018. **44**(3): p. 2827-2834.

55. Kharlamova, T., et al., *Silica-supported silver catalysts modified by cerium/manganese oxides for total oxidation of formaldehyde*. Applied Catalysis A: General, 2013. **467**: p. 519-529.
56. Choudhary, V. and V. Rane, *Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C2-hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 1991. **130**(2): p. 411-422.
57. Zhang, X., et al., *Effect of Ag promoter on redox properties and catalytic performance of Ag-Mo-PO catalysts for oxidative dehydrogenation of propane*. Applied surface science, 2003. **220**(1-4): p. 117-124.
58. Bahruji, H., et al., *The adsorption and reaction of alcohols on TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2013. **454**: p. 66-73.
59. Shi, R., et al., *MgO-supported Cu nanoparticles for efficient transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols*. Catalysis Communications, 2009. **11**(4): p. 306-309.
60. Mamontov, G., et al., *Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst: role of Ag-CeO<sub>2</sub> interface*. Applied Catalysis A: General, 2016. **528**: p. 161-167.
61. Shan, J., et al., *Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **205**: p. 541-550.
62. Urgan, F., I.-C. Marcu, and I. Sandulescu, *Oxidative dehydrogenation of n-butane over titanium pyrophosphate catalysts in the presence of carbon dioxide*. Catalysis Communications, 2008. **9**(14): p. 2403-2406.
63. Jovic, V., et al., *Effect of gold loading and TiO<sub>2</sub> support composition on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol-water mixtures*. Journal of catalysis, 2013. **305**: p. 307-317.
64. Liao, S.-J., et al., *Effect of TiO<sub>2</sub> on the structure and catalytic behavior of iron-potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. Catalysis Communications, 2008. **9**(9): p. 1817-1821.
65. Nguyen, T., M. Aouine, and J. Millet, *Optimizing the efficiency of MoVTenbO catalysts for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene*. Catalysis Communications, 2012. **21**: p. 22-26.

66. Nozawa, T., et al., *Effects of Re addition upon aqueous phase reforming of ethanol over TiO<sub>2</sub> supported Rh and Ir catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(11): p. 4129-4140.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

### ภาคผนวก ก.

#### การคำนวณปริมาณสารสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมสารเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิทยานิพนธ์นี้จะใช้วิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยการใช้สารเคมีซิลเวอร์ไนเตรทและลิเทียมไนเตรทกับตัวรองรับชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสต่างกัน ซึ่งการคำนวณปริมาณสารเคมี แสดงรายละเอียดดังนี้

สารเคมี :

1. Silver (I) nitrate ( $\text{AgNO}_3$ )

- น้ำหนักโมเลกุล = 169.87 g/mol
- น้ำหนักอะตอม = 107.87 g/mol

2. Lithium (I) nitrate ( $\text{LiNO}_3$ )

- น้ำหนักโมเลกุล = 68.95 g/mol
- น้ำหนักอะตอม = 6.941 g/mol

การคำนวณ : พื้นฐานการคำนวณ ตัวอย่าง 1 g

- โลหะ Ag 4.7% = 0.047 g
- โลหะ Li 0.7% = 0.007 g
- ตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  = 1 - (0.047+0.007) = 0.946 g

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1. AgLi/TiO<sub>2</sub>-A

- ตัวรองรับ TiO<sub>2</sub>-A = 1 - (0.047+0.007) = 0.946 g
- โลหะ Ag มวลอะตอม 107.87 g ในสารเคมี AgNO<sub>3</sub> = 169.87 g  
ต้องการโลหะ Ag 0.047 g จะต้องใช้สารเคมี AgNO<sub>3</sub> = 0.074 g
- โลหะ Li มวลอะตอม 6.941 g ในสารเคมี LiNO<sub>3</sub> = 68.95 g  
ต้องการโลหะ Li 0.007 g จะต้องใช้สารเคมี LiNO<sub>3</sub> = 0.0695 g

#### 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด AgLi/TiO<sub>2</sub>-R และ AgLi/TiO<sub>2</sub>-AR ใช้วิธีคำนวณแบบเดียวกัน



## ภาคผนวก ข.

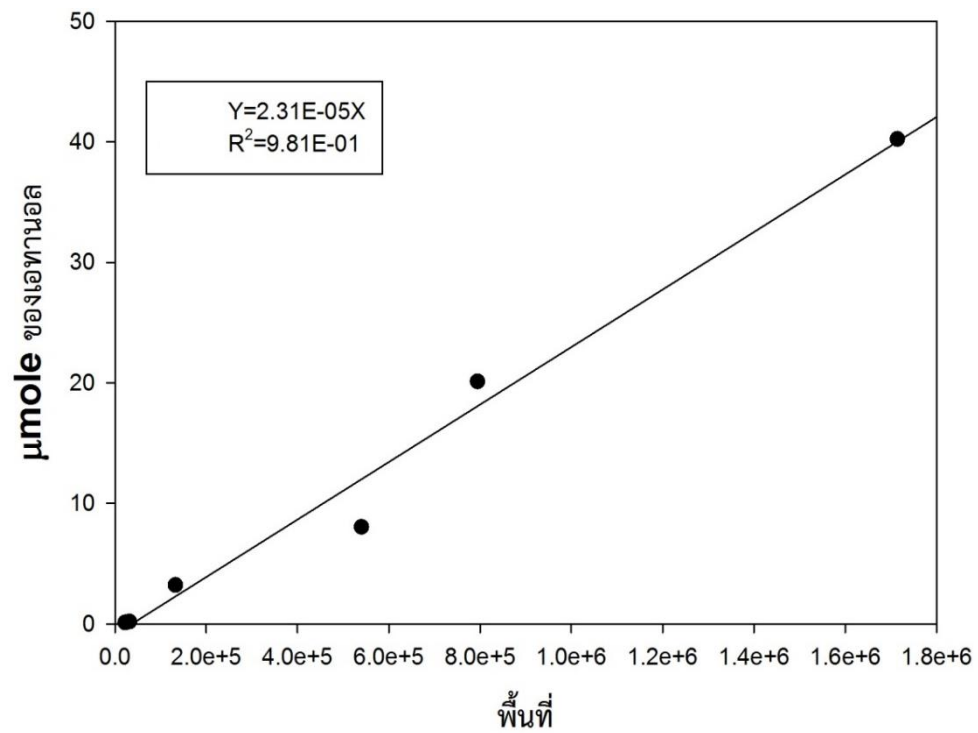
### กราฟมาตรฐาน

การหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ เช่น อะเซทิลดีไฮด์ เอทิลีน ไดเอทิล อีเทอร์ เอทานอล คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ จากการทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิซันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนซัน ทำได้โดยการใช้กราฟมาตรฐานของเครื่อง GC รุ่น Shimadzu model 14A (column DB-5) และ GC รุ่น Shimadzu model GC8A (column molecular sieve 5A and Parapak Q) แสดงค่าตาราง ข.1 ดังนี้

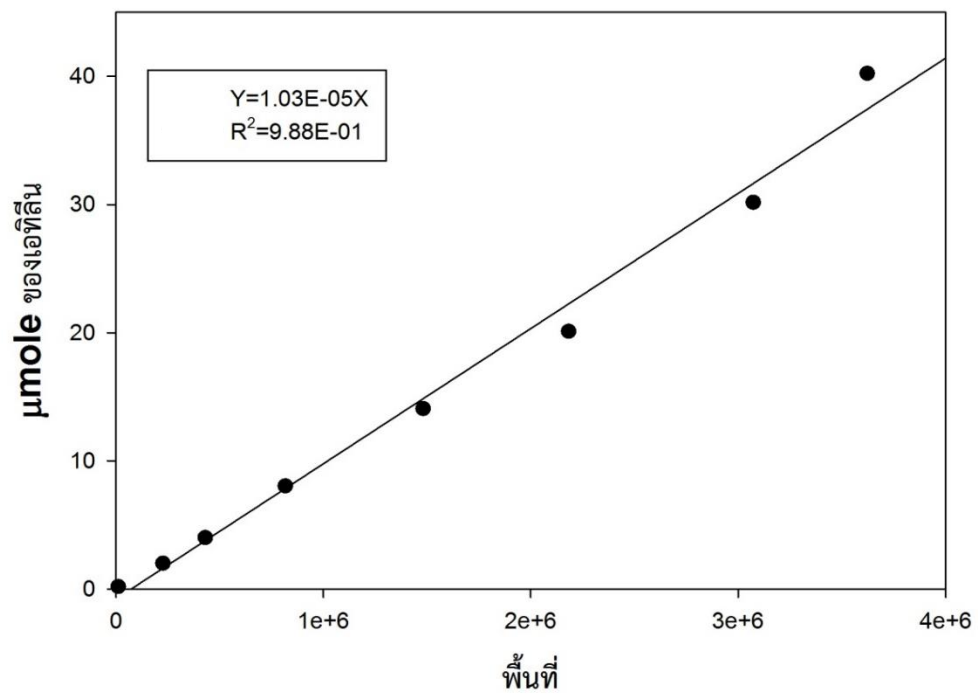
ตาราง ข. 1 แสดงค่า Retention time ของแต่ละสาร

สารเคมี	อุปกรณ์วัดสัญญาณ	เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์
เอทานอล	FID	4.6 นาที
อะเซทิลดีไฮด์	FID	4.3 นาที
เอทิลีน	FID	4.1 นาที
ไดเอทิลอีเทอร์	FID	4.9 นาที
คาร์บอนไดออกไซด์	TCD Port 2	2.5 นาที
คาร์บอนมอนอกไซด์	TCD Port 1	4.8 นาที

การหาจำนวนโมลของสารเอทานอลตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ จะใช้ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC มาใส่สูตรในกราฟมาตรฐาน ดังแสดงในกราฟมาตรฐานของแต่ละสารเคมี ดังรูปที่ ข.1 ถึงที่ ข.6

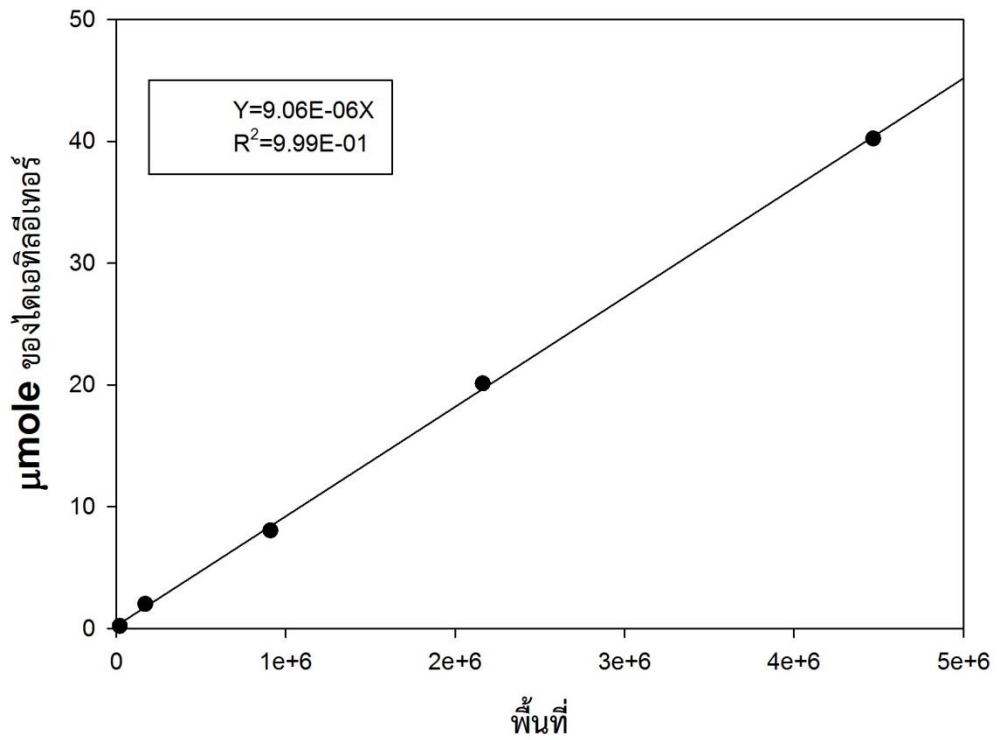


รูปที่ ข. 1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล

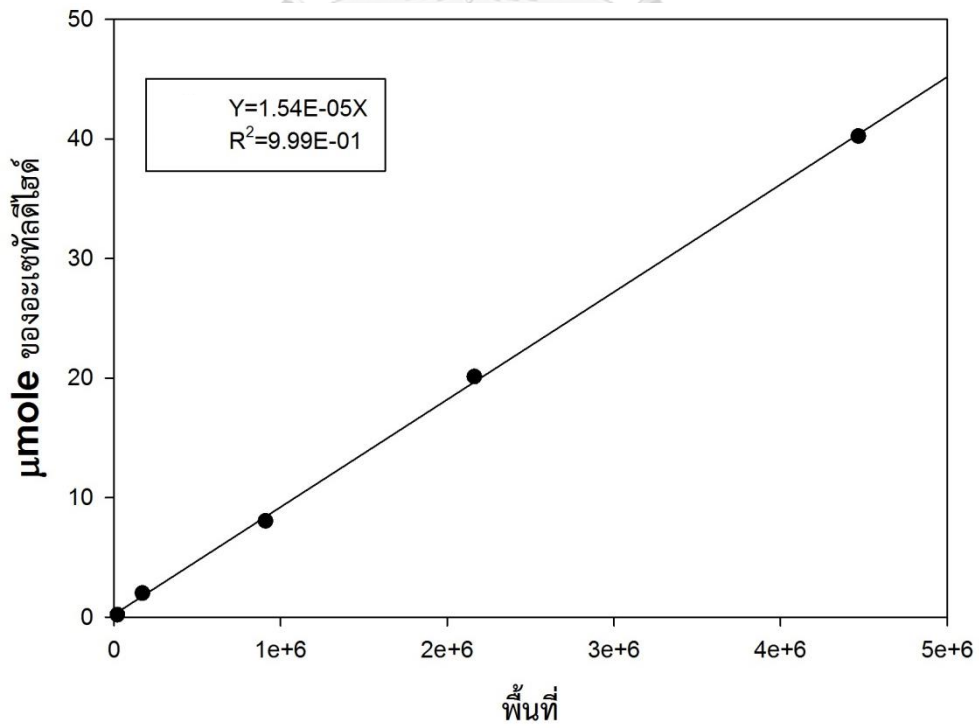


รูปที่ ข. 2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน

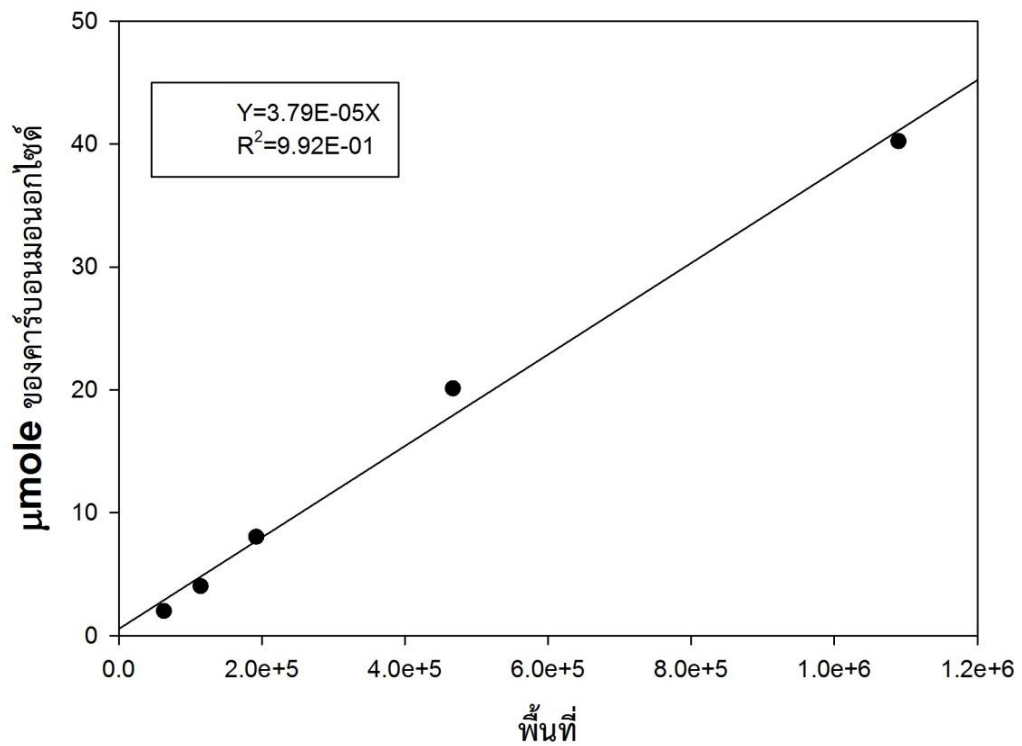




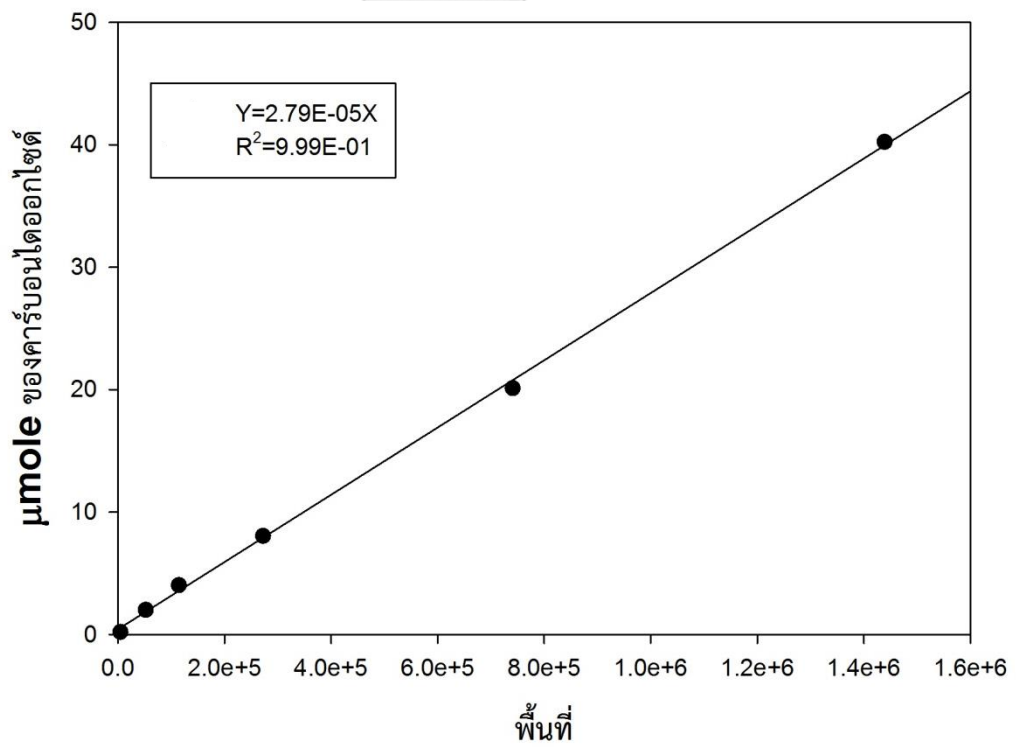
รูปที่ ข. 3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์



รูปที่ ข. 4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะเซทิลดีไฮด์



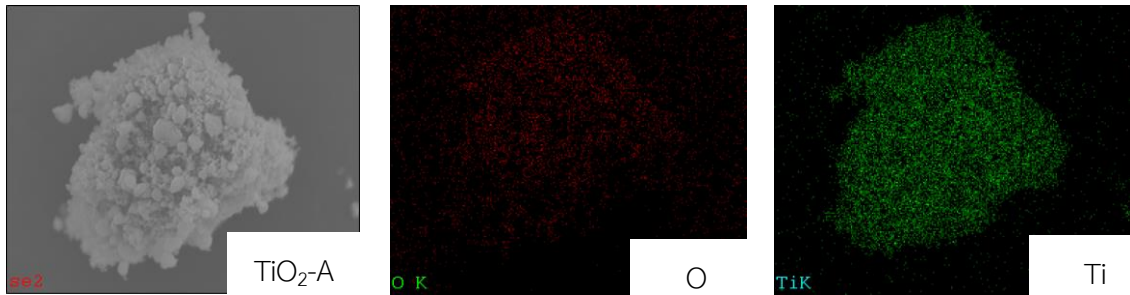
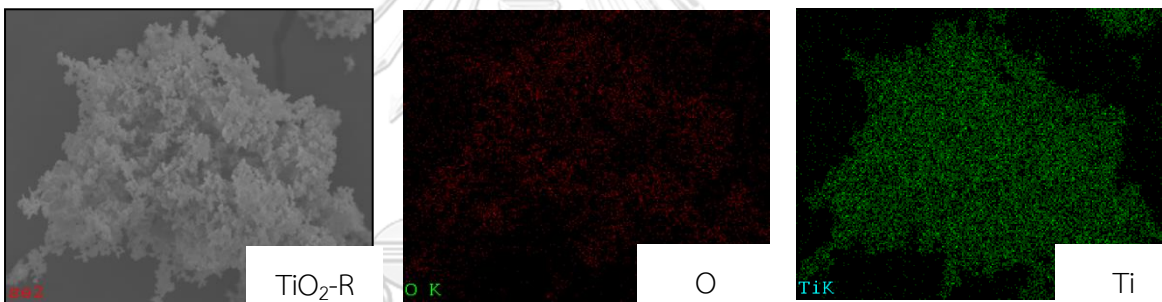
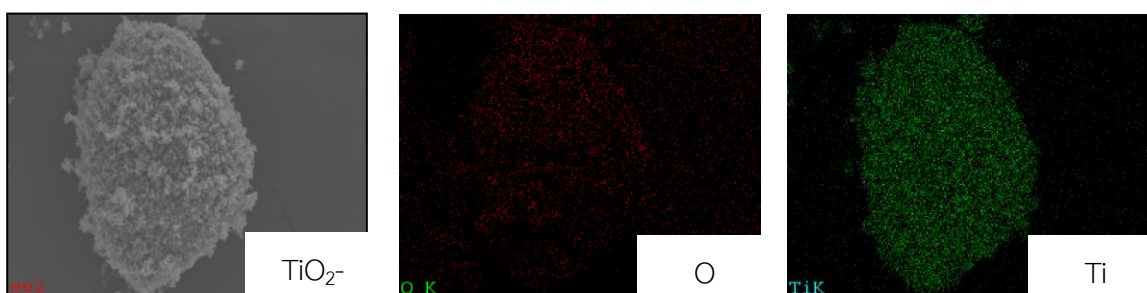
รูปที่ ข. 5 แสดงกราฟมาตรฐานของคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ ข. 6 แสดงกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์

## ภาคผนวก ค.

## การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์

รูป ค. 1 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub>-Aรูป ค. 2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub>-Rรูป ค. 3 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนผิววัสดุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub>-AR

### ภาคผนวก ง.

#### การคำนวณปริมาณตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเตรียมด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทและลิเทียมไนเตรท ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเตรียมถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิคเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์แสดงการคำนวณ ตามรายละเอียดด้านล่าง :

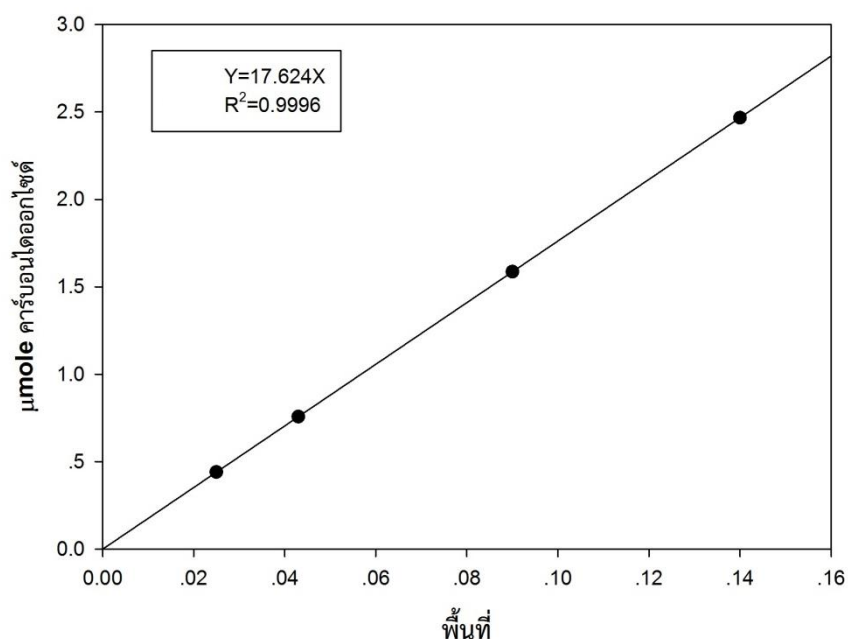
A = พื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CO<sub>2</sub>-TPD

B = น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ (g)

โมลของ CO<sub>2</sub> (μmole) = A × 17.624

ปริมาณ Basic sites ของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณได้จากสูตร :

$$\text{ปริมาณ Basic sites ของตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{\text{โมลของ CO}_2 (\mu\text{mole})}{\text{น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ (g)}}$$



รูปที่ ง. 1 แสดงกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้คำนวณหาโมลของ CO<sub>2</sub> (μmole)

### ภาคผนวก จ.

#### การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน จะนำข้อมูลจากการทดสอบมาคำนวณหา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์เพื่อเป็นค่าที่ใช้ชี้วัดคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา สูตรการคำนวณแสดงดังรายละเอียดด้านล่าง :

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

$$\text{ค่าการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์ (\%)} = \frac{\text{โมลอะเซทัลดีไฮด์}}{\text{ผลรวมโมลผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

$$\text{ค่าการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์ (\%)} = \text{ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น} \times \text{ค่าการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์}$$

สำหรับค่าร้อยละการเลือกเกิดและการเกิดผลผลิตเอทิลีน, ไดเอทิลอีเทอร์, คาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ใช้วิธีคิดคล้ายกัน ทั้งนี้การคำนวณโมลของสารแต่ละตัวที่ได้จากพื้นที่ใต้กราฟเครื่อง GC สามารถคำนวณได้จากการใช้กราฟมาตรฐานตั้งข้อมูลในภาคผนวก ข. รายละเอียดดังนี้ :

- จำนวนโมลของอะเซทัลดีไฮด์ =  $1.54 \times 10^{-5} \times$  พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC
- จำนวนโมลเอทิลีน =  $1.03 \times 10^{-5} \times$  พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC
- จำนวนโมลไดเอทิลอีเทอร์ =  $9.06 \times 10^{-6} \times$  พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC
- จำนวนโมลเอทานอล =  $2.31 \times 10^{-5} \times$  พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC
- จำนวนโมลคาร์บอนไดออกไซด์ =  $2.79 \times 10^{-5} \times$  พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC
- จำนวนโมลคาร์บอนมอนอกไซด์ =  $3.79 \times 10^{-5} \times$  พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC

## ภาคผนวก ฉ.

## ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเกิดผลผลิต

ตาราง ฉ. 1 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละการเกิดผลผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมเฟสต่างกันทดสอบผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน

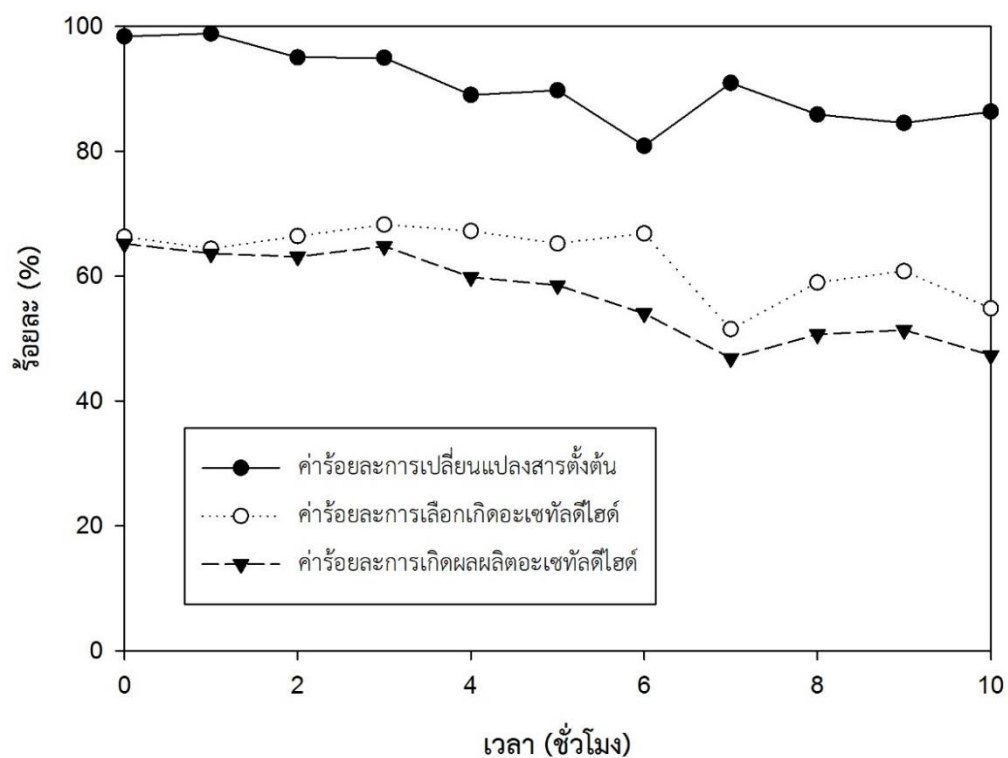
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทิลไฮโดร
			อะเซทิลไฮโดร	เอทิลีน	ไดเอทิลอีเทอร์	
TiO <sub>2</sub> -A	150	-	-	-	-	-
	200	4	100	-	-	4
	250	12	100	-	-	12
	300	17	100	-	-	17
	350	15	90	4	6	13
	400	14	79	9	12	11
TiO <sub>2</sub> -AR	150	-	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-
	300	14	100	-	-	14
	350	13	94	1	4	13
	400	15	77	10	13	12
TiO <sub>2</sub> -R	150	-	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-
	300	15	96	4	-	14
	350	15	88	8	4	13
	400	14	88	12	-	13

## ภาคผนวก ข.

ข้อมูลการทดสอบเสถียรภาพ AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน

AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ก่อนทดสอบAgLi/TiO<sub>2</sub>-A หลังทดสอบ

รูปที่ ข. 1 แสดงรูปตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ก่อน-หลังการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ ข. 2 แสดงค่าผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A อุณหภูมิ 300°C ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจิเนชัน

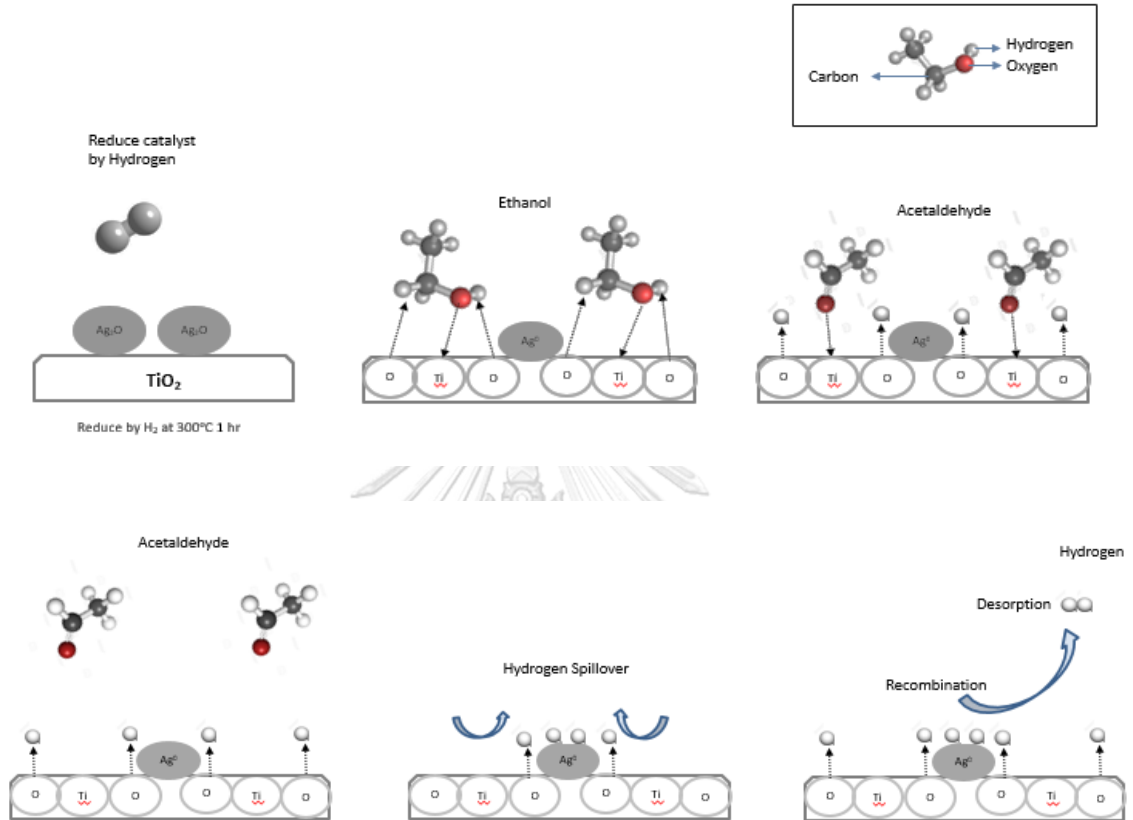
ตาราง ข. 1 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบผลหลังทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO<sub>2</sub>-A ชั่วโมงแรกและชั่วโมงสุดท้ายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	หัวข้อที่ศึกษา	ชั่วโมงการทดสอบ		เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง
		ชั่วโมงเริ่มต้น	ชั่วโมงที่ 10	
ตัวเร่งปฏิกิริยา AgLi/TiO <sub>2</sub> -A ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาผ่าน ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิ เนชัน	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น	98	86	12.24
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดอะเซทัลดีไฮด์	66	55	17.28
	ค่าร้อยละการเกิดผลผลิตอะเซทัลดีไฮด์	65	47	27.41

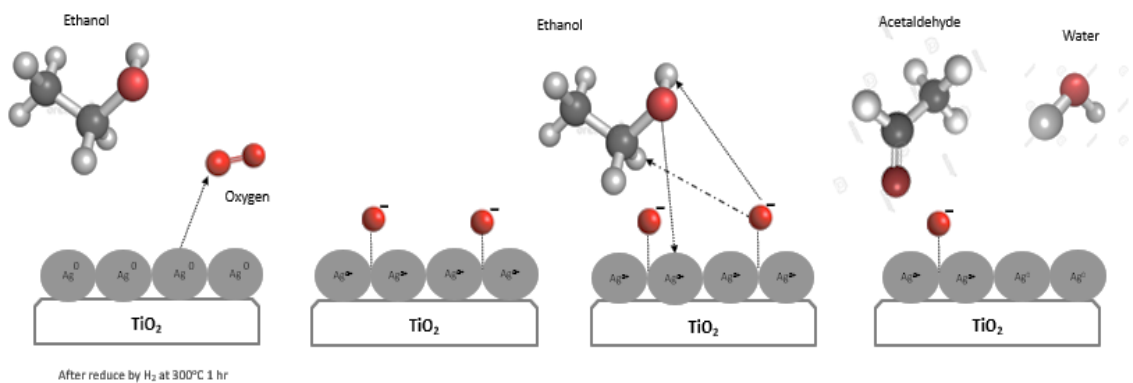


ภาคผนวก ช.

กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ ช. 1 แสดงกลไกการปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ ช. 2 แสดงกลไกการปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีไฮโดรจิเนชัน

ภาคผนวก ณ.  
การเผยแพร่ผลงานวิจัย

Warupong Chatkaew and Bunjerd Jongsomjit, "DEHYDROGENATION OF ETHANOL TO ACETALDEHYDE OVER AgLi/TiO<sub>2</sub> CATALYST" Proceeding of The 27th National Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TIChE 2017) "Innovative Chemical Engineering and Technology toward a Sustainable Future", Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand, October 18-20, 2017.



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวารุพงศ์ ฉัตรแก้ว เกิดวันที่ 24 มกราคม 2530 อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพิษณุโลกพิทยาคม จังหวัดพิษณุโลก และจบการศึกษาระดับปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปี 2552 จากนั้นปี 2558 เริ่มศึกษาต่อระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

