

การศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดินขาวที่ต่างกันเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ
ของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2566

Comparative study of different clay supported molybdenum catalysts for
dehydration of ethanol to ethylene



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty Of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2023

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดิน ขาวที่ต่างกันเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไป เป็นเอทิลีน
โดย	น.ส.ณัฐธิดา ห่างภัย
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

----- คณะบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

----- ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชลิตา คล้ายโสม)

----- อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

----- กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

----- กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.เอกราชชัย ไชยชนะ)

ณัฐธิดา ห่างภัย : การศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดินขาวที่ต่างกัน
เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน. (Comparative study of
different clay supported molybdenum catalysts for dehydration of
ethanol to ethylene) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดินขาวที่ต่างกันเพื่อ
ใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ เคโอไลไนต์ มอนต์มอริล
โลไนต์และอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ โดยมีการใส่โมลิบดีนัมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาให้
มีความปริมาณของโมลิบดีนัมเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ต่าง คือ 2.5 และ 10 ซึ่งสามารถอภิปรายผล
จากการวิเคราะห์ได้ว่า ปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ที่อุณหภูมิประมาณ 200
ถึง 250 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และ อะซีตัลดีไฮด์ และที่อุณหภูมิ
ประมาณ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียสได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม
ตัวรองรับเคโอไลไนต์ เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมทำให้พื้นที่ผิวมีค่าลดลง แต่ความเป็นกรด
นั้นสูงขึ้น ส่งผลให้ร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนเพิ่มขึ้น
จาก 42.9 และ 10.0 เป็น 57.4 และ 44.2 ตามลำดับ ที่ปริมาณโมลิบดีนัม 10 เปอร์เซ็นต์โดย
น้ำหนัก ส่วนของกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ซึ่งมีพื้นที่ผิวที่สูง และความเป็น
กรดที่สูง เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมแล้วทำให้ค่าความเป็นกรดเพิ่ม ทำให้ร้อยละการใช้ของ
เอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนปริมาณสูงสุดอยู่ที่ปริมาณโมลิบดีนัมที่ 10
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอยู่ที่ 96.8 และ 89.1 เพิ่มขึ้นเป็น 99.4 และ 86.8 ตามลำดับ และในกลุ่ม
ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์เดิมที่ตัวเร่งปฏิกิริยารองรับอะลูมินัม
พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์มีค่าความเป็นกรดที่อยู่ระดับที่ดีอยู่แล้ว เมื่อมีการปรับปรุงด้วย
โมลิบดีนัมแล้วไม่เป็นผลดีต่อการเพิ่มค่าคอนเวอร์ชันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน
และจากการศึกษาการเปรียบเทียบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูก
ปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูก
ปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6470027021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: ETHANOL DEHYDRATION, Kaolinite, Montmorillonite, Aluminum Pillar
Montmorillonite

Nuthida Hangpai : Comparative study of different clay supported molybdenum catalysts for dehydration of ethanol to ethylene. Advisor: Prof. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D.

This research studied and compared the different clay supported molybdenum catalysts for dehydration of ethanol to ethylene. It showed that different clays supported molybdenum, namely kaolinite, montmorillonite, and aluminum pillar montmorillonite, and different percentages by weight of molybdenum of 2, 5 and 10 had different effect on ethanol dehydration. The result showed that at temperatures of approximately 200 to 250°C the main products were diethyl ether and acetaldehyde, and at temperatures of approximately 300 to 400 °C, the main product was ethylene. In addition, the catalyst group in the kaolinite support had the low surface area and low acidity when modified with molybdenum; the surface area was reduced, but the acidity was higher resulting in increased the % conversion and % yield from 42.9 to 57.4 of kaolinite and 10Mo/kaolinite, respectively. Similar to the montmorillonite catalyst group, which has a high surface area and high acidity when modified with molybdenum, it also promotes higher acidity in the catalysts, making the % conversion increase from 96.8 to 99.4 % yield 89.1 and 86.8 of montmorillonite and 10Mo/montmorillonite, respectively. For aluminum pillar montmorillonite it has good acidity. Modification with molybdenum did not affect in the dehydration of ethanol. It showed that catalysts modified with molybdenum deactivation faster.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2023

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ลุล่วงไปด้วยดี เนื่องด้วยความกรุณาอย่างยิ่งและความสนับสนุนจากหลายภาคส่วน ต้องขอขอบพระคุณ เป็นอย่างยิ่ง ดังนี้

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ดร.บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้สละเวลาอันมีค่าแก่ให้แก่ผู้วิจัย และยังให้ความรู้ ความเมตตา อบรมสั่งสอน ให้คำปรึกษาและแนะนำ ตลอดระยะเวลาการศึกษาปริญญาโทมาบัดนี้ ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างยิ่ง จนงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ ลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้จากใจจริง

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์สำหรับคำแนะนำในวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงในที่สุด ซึ่งประกอบด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชลิตา คล้ายโสม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์และสุดท้าย รองศาสตราจารย์ดร. เอกราชนัยไชยชนะ กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านและบุคลากรของภาควิชาทุกท่าน ที่ให้ความรู้ ความเมตตา ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกในทุกๆด้าน

ขอขอบคุณพี่ เพื่อน และน้องทุกคนในห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

สุดท้ายนี้ขออุทิศความดีที่มีในการศึกษาวิทยานิพนธ์แต่ บิดา มารดา ผู้ให้กำเนิด และครอบครัวของผู้วิจัย ผู้ซึ่งสนับสนุนในทุกด้านและกำลังใจสำคัญเสมอมา

หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

ณัฐธิดา ท่างภัย

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 บทนำ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ระเบียบวิธีการวิจัย.....	4
บทที่ 2 แหล่งที่มาและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 โมลิบดีนัม (molybdenum).....	6
2.2 แร่ดิน (clay mineral).....	7
2.3 เคโอลิไนต์ (kaolinite).....	8
2.4 มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT).....	9
2.5 แร่ดินฟิลลาร์ (pillared clay mineral).....	11
2.6 เอทานอล (ethanol).....	12
2.7 เอทิลีน (ethylene).....	12

2.8 การแยกน้ำออกจากเอทานอล (ethanol dehydration).....	13
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	13
บทนี้ได้รับการศึกษาวิจัยค้นคว้าทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องเพื่อศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับบนแร่ดินที่ต่างกัน โดยมีการศึกษาเปรียบเทียบการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลิตินัม ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน.....	13
2.9.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ	13
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินการศึกษาวิจัย.....	18
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
3.2 การศึกษาทางคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
3.3 การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล.....	21
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	23
4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
4.2 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
4.3 สรุปจากผลการทดลอง.....	53
บทที่ 5	55
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	55
5.1 สรุปผลการทดลอง	55
5.2 ข้อเสนอแนะ	57
ภาคผนวก	58
ภาคผนวก ก การคำนวณหาขนาดของผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึก.....	59
ภาคผนวก ข กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด.....	60
ภาคผนวก ค การคำนวณค่าความเป็นกรด.....	61
ภาคผนวก ง การคำนวณหาค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	62

บรรณานุกรม	63
ประวัติผู้เขียน	68



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของโมลิบดีนัม.....	6
ตารางที่ 2 การจำแนกกลุ่มแร่ดินที่สำคัญ.....	7
ตารางที่ 3 คุณสมบัติของเคโอลิไนต์.....	9
ตารางที่ 4 คุณสมบัติของมอนต์มอริลโลไนต์.....	11
ตารางที่ 5 คุณสมบัติของเอทานอล.....	12
ตารางที่ 6 ขนาดของผลึก MoO_3	26
ตารางที่ 7 องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
ตารางที่ 8 ค่าพลังงานจากการวิเคราะห์โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์...30	
ตารางที่ 9 องค์ประกอบของพื้นผิวโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์.....	30
ตารางที่ 10 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน.....	33
ตารางที่ 11 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
ตารางที่ 12 ค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	42
ตารางที่ 13 แสดงค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ในช่วงเวลา.....	47
ตารางที่ 14 การสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
ตารางที่ 15 การเปรียบเทียบกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในการขจัดน้ำเอทา นอลกับเอทิลีน.....	57

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 ระเบียบวิธีการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน	4
รูปที่ 2 ระเบียบวิธีการวิจัยความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ.....	5
รูปที่ 3 โครงสร้างของโมลิบดีนัมโมลิบดีนัมออกไซด์ [11]	7
รูปที่ 4 โครงสร้างของเคโอลิไนต์ [14]	9
รูปที่ 5 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ [16, 17]	10
รูปที่ 6 ลักษณะโครงสร้างฟิลลาร์ [19].....	11
รูปที่ 7 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อให้ได้เอทีน [24].....	13
รูปที่ 8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนเคโอลิไนต์.....	19
รูปที่ 9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนมอนต์มอริลโลไนต์.....	19
รูปที่ 10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนอะลูมินัม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์.....	19
รูปที่ 11 ระบบปฏิกิริยาเอทานอล [7].....	22
รูปที่ 12 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาเคโอลิไนต์ (b) กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ (c) กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัม ฟิลลาร์ มอนต์ มอริลโลไนต์.....	25
รูปที่ 13 แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราดและการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุโมลิบดีนัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเอกซเรย์ สเปคโตรสโคปีแบบกระจาย	28
รูปที่ 14 การดูดซับทางภาพของก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด	32
รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างการคายซับของแอมโมเนียและอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
รูปที่ 16 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส.....	37
รูปที่ 17 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง อุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส	39

รูปที่ 18 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส.....40

รูปที่ 19 ปฏิกิริยาการจัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา41

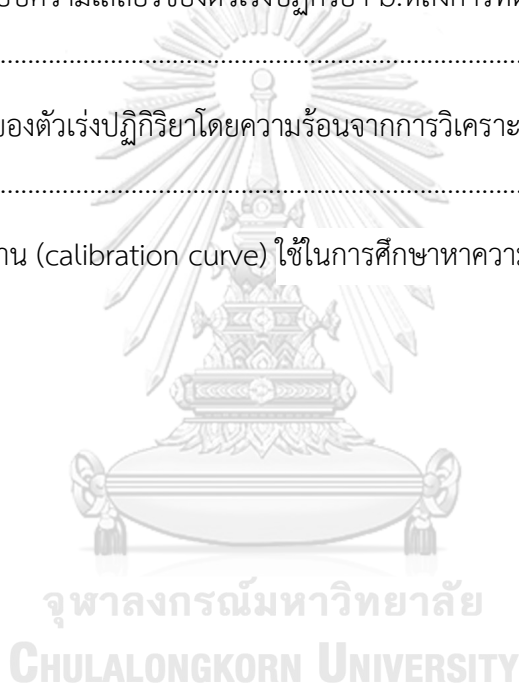
รูปที่ 20 (a) แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาและ (b) การเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ใน ช่วงเวลา 600 นาที45

รูปที่ 21 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงเวลา 600 นาที ..46

รูปที่ 22 แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด a.ก่อนการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา b.หลังการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....50

รูปที่ 23 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยความร้อนจากการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน (TGA)52

รูปที่ 24 กราฟมาตรฐาน (calibration curve) ใช้ในการศึกษาหาความเป็นกรด.....60



บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

พลังงานเป็นสิ่งที่มีความสำคัญอย่างมากในปัจจุบัน พลังงานถูกนำมาใช้ในภาคอุตสาหกรรม คมนาคม การค้า การบริการสาธารณสุข การเกษตรและการป่าไม้ ประเทศไทยใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานหลายชนิด ซึ่งพลังงานส่วนใหญ่ในปัจจุบันที่ถูกนำมาใช้คือพลังงานจากฟอสซิล อาทิ น้ำมัน ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ ซึ่งในกระบวนการผลิต การแปรรูป และใช้ประโยชน์จากพลังงาน ล้วนเปลืองหรือพลังงานใช้แล้วหมดไปในทันที ล้วนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งทางตรงและทางอ้อม ไม่ว่าจะเป็นการลดลงของแหล่งพลังงานที่เหลืออยู่บนโลก การเกิดภาวะมลพิษจากการเผาไหม้หรือปล่อยของเสียสู่สภาพแวดล้อมและชั้นบรรยากาศ ตลอดจนผลกระทบต่อสุขภาพที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น การเกิดแก๊สเรือนกระจก การเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิอากาศ ภาวะโลกร้อน มลพิษทางอากาศ ฯลฯ พลังงานทางเลือกจึงเข้ามามีบทบาทในปัจจุบันยิ่งขึ้น เช่น พลังงานหมุนเวียนหรือพลังงานสะอาด คือพลังงานที่ใช้แล้วไม่หมดไป เนื่องจากสามารถหาทดแทนหรือผลิตขึ้นได้ใหม่อย่างไม่จำกัด ตลอดจนกระบวนการ ขั้นตอนการผลิต การแปรรูป จนกระทั่งการนำไปใช้งาน รวมถึงการจัดการของเสียที่เหลือจากกระบวนการต่าง ๆ นั้น ไม่ก่อให้เกิดผลเสียหรือผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

กระบวนการในการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานรูปแบบต่างๆ นับว่าเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ อันเนื่องมาจากประเทศไทยนั้นเป็นแหล่งผลิตพืชผลทางการเกษตรอันดับต้น ๆ ของโลก ไบโอดีเซลเป็นพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกที่ได้จากการหมักชีวมวล ผลิตผลทางการเกษตร เช่น อ้อย และมันสำปะหลัง การนำผลิตผลทางการเกษตรไปใช้ ยังสามารถช่วยรักษาราคาสินค้าทางการเกษตรให้คงที่ได้ ในปัจจุบันการใช้ประโยชน์จากเอทานอลส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นไปที่การนำมาเป็นตัวทำละลาย และเป็นสารเติมในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นหลัก ในความจริงแล้วการใช้ประโยชน์จากเอทานอลนั้นมีมากกว่าที่เป็นอยู่ เนื่องด้วยเอทานอลสามารถถูกเปลี่ยนไปเป็นสารที่มีมูลค่าเพิ่มได้ อาทิเช่น เอทิลีน ไตรเอทิลอีเทอร์ และอะซิตัลดีไฮด์ เป็นต้น โดยมีกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สำหรับการแปลงเอทานอลนั้นเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง [1-3]

เอทิลีน เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่มีความสำคัญมากที่สุดในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เนื่องจากมีปริมาณความต้องการมากในภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตสารอื่นเป็นจำนวนมาก เอทิลีนยังเป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์หลายชนิด ไม่ว่าจะเป็นพอลิเอทิลีน พอลิไวนิลคลอไรด์ เอทิลีนไกลคอล และเอทิลีนออกไซด์ เอทิลีนส่วนใหญ่ผลิตโดยใช้วิธีการสลายตัวทางความร้อน หรือ กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis process) ของผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียม เช่น แนฟทา แก๊สปิโตรเลียมเหลว เป็นต้น กระบวนการวิธีการสลายตัวทางความร้อน นั้น

เป็นกระบวนการที่ต้องใช้พลังงานสูงมาก ซึ่งก่อให้เกิดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำให้เกิดสภาวะเรือนกระจก

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (dehydration) ของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติมีความเป็นกรด จึงเป็นทางเลือกที่มีแนวโน้มในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดียิ่งขึ้น หากเปรียบเทียบด้านต้นทุนการผลิตและพลังงานที่ใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำนั้นต่ำกว่า [4] ปัจจุบันมีการใช้เอทิลีนซึ่งได้มาจากไบโอเอทานอลมากขึ้น ไดเอทิลอีเทอร์ ยังสามารถเก็บได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย [5] จากความสัมพันธ์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติมีความเป็นกรด จะสามารถส่งเสริมในการเกิดเอทิลีนในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนได้ดียิ่งขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ถูกนำมาใช้ เช่น อะลูมินา ซิลิกา ซีโอไลต์ เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะโมลิบดีนัม (molybdenum) ลงไปบนตัวรองรับนั้น โมลิบดีนัมเป็นธาตุโลหะที่สามารถปรับปรุงคุณสมบัติความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเป็นกรดที่สูงขึ้นได้ ซึ่งเป็นผลดีต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน [6]

แร่ดินขาว (clay mineral) เป็นดินที่ค่อนข้างมีความบริสุทธิ์ มีสีขาตามธรรมชาติ แร่ดินขาวที่ดีจะมีธาตุอะลูมิเนียมและซิลิการวมกันมากกว่า 85 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ แร่ดินขาวเป็นวัตถุดิบที่มีมากภายในประเทศและถูกนำไปใช้มากในอุตสาหกรรมเซรามิก หากมีการนำแร่ดินขาวมาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำ จะเป็นการนำทรัพยากรที่มีนั้นมาใช้ให้เกิดประโยชน์มากขึ้นและเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แร่ดินขาวอีกด้วย [7-9]

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดินขาว 3 ชนิดที่ต่างกัน คือ มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT) อะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ (aluminum pillared montmorillonite; Al- MMT) และเคโอลิไนท์ (kaolinite) เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (fixed-bed continuous flow microreactor) วัดผลจากค่าเปลี่ยนแปลงของเอทานอล (ethanol conversion) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เอทานอลที่เกิดขึ้น (product selectivity) และค่าผลผลิต (yield)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม (molybdenum) บนแร่ดินขาว (clay mineral) ที่ต่างกัน 3 ชนิด เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติของตัวรองรับ ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT) อะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ (aluminum pillared montmorillonite; Al-MMT) และเคโอลินไนต์ (kaolinite)

1.3.2 ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม โดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (incipient wetness impregnation) โดยอาศัยใช้ แอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรต (ammonium heptamolybdate – tetrahydrate) $[(NH_4)_5Mo_7O_{34} \cdot 4H_2O]$ เป็นสารตั้งต้นลงบนแร่ดินขาวทั้งสามชนิด ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนต์ อะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ และเคโอลินไนต์ โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ต่างกัน คือ 2 เปอร์เซ็นต์ 5 เปอร์เซ็นต์ และ 10 เปอร์เซ็นต์

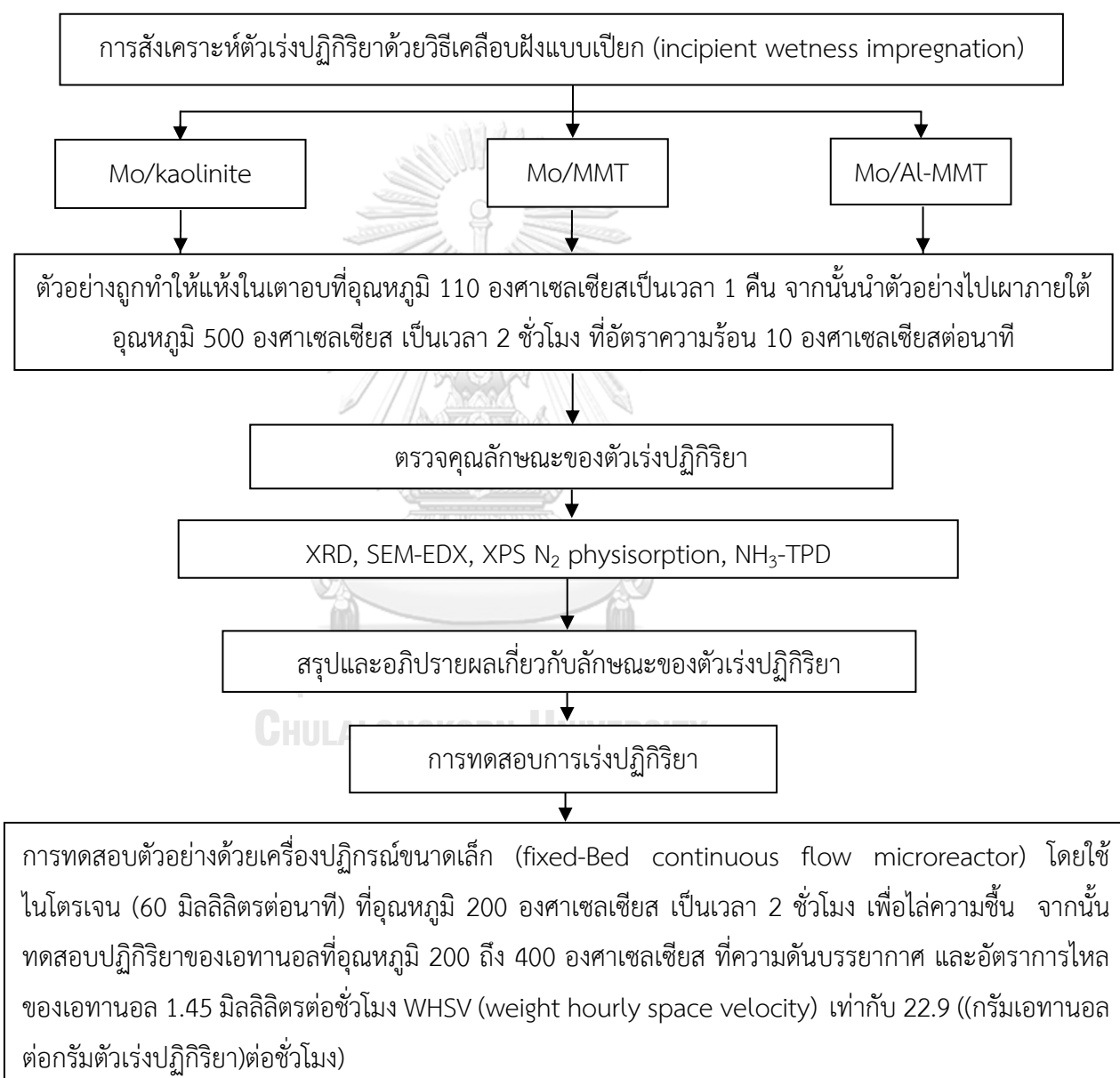
1.3.3 วิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ เช่น เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD) การทดสอบการดูดซับทางกายภาพ (N_2 physisorption; BET) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) การเอกซเรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) การหาความเป็นกรด โดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการดูดซับแอมโมเนีย (ammonia temperature programmed desorption; NH_3 -TPD) เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) เป็นต้น

1.3.4 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส

1.3.5 แก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย และกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่กึ่งระเหย ซึ่งในงานวิจัยนี้จะถูกใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้

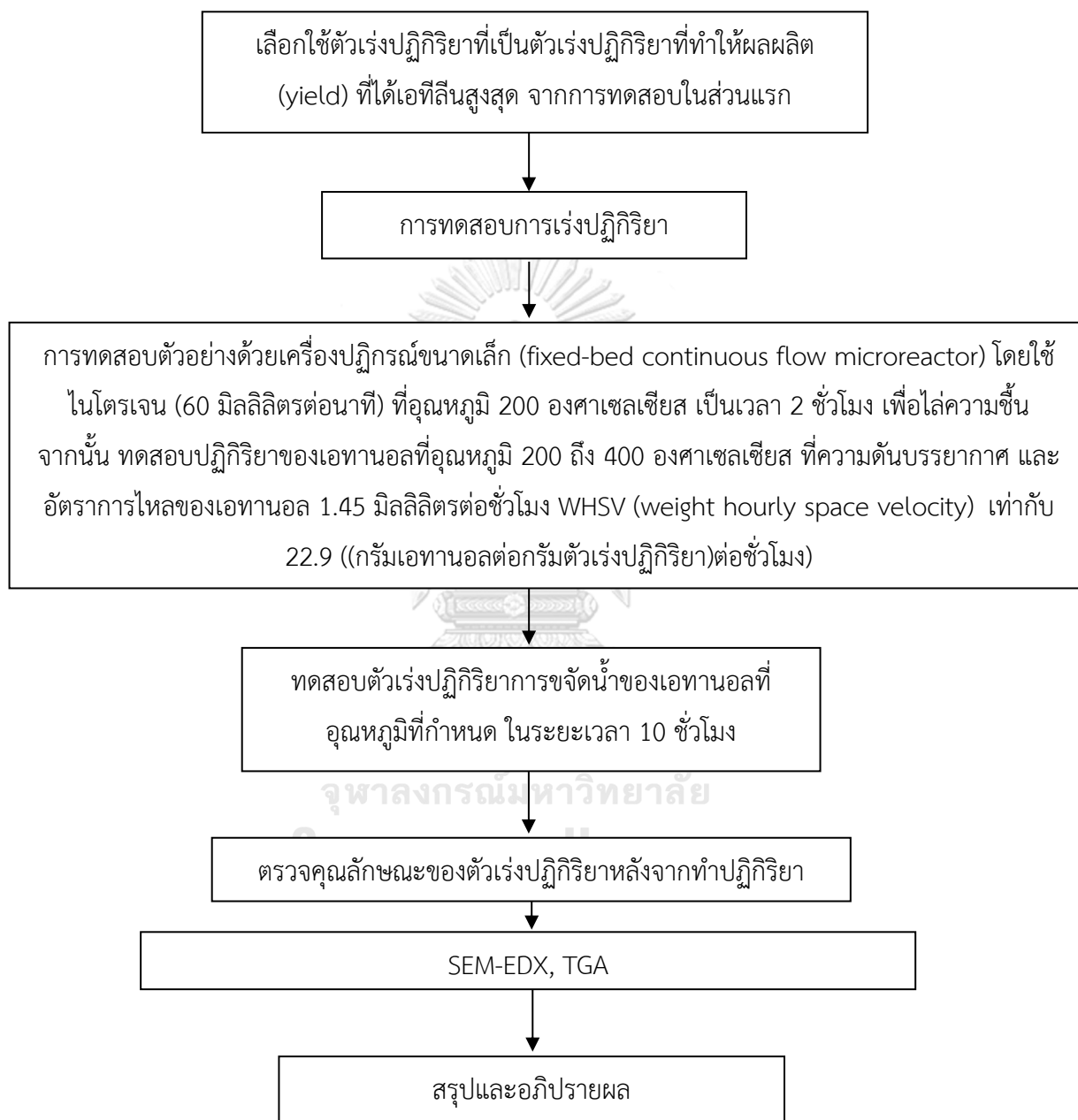
1.4 ระเบียบวิธีการวิจัย

ส่วนแรก: เพื่อศึกษาลักษณะและคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ต่างกัน คือ 2 เปอร์เซ็นต์ 5 เปอร์เซ็นต์ และ 10 เปอร์เซ็นต์ บนตัวรองรับแร่ดินขาวทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT) อะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ (aluminum pillared montmorillonite; Al-MMT) และเคโอลิไนต์ (kaolinite) ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (incipient wetness impregnation)



รูปที่ 1 ระเบียบวิธีการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน

ส่วนที่สอง: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในส่วนแรก มาเป็นตัวตั้งต้น โดยพิจารณาจากผลผลิต (yield) ที่ได้เอทิลีนสูงสุด จากนั้นนำมาทดสอบในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ เพื่อวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา และสาเหตุของการหยุดเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2 ระเบียบวิธีการวิจัยความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน

บทที่ 2

แหล่งที่มาและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โมลิบดีนัม (molybdenum)

โมลิบดีนัม เป็นแร่ธาตุที่ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1778 โดย Carl Waldheim Scheele นอกจากนี้ ต่อมาในปี ค.ศ. 1781 Peter Jacob Helen สามารถแยกโลหะโมลิบดีนัมบริสุทธิ์ออกจากแร่โมลิบดีนัมได้สำเร็จ

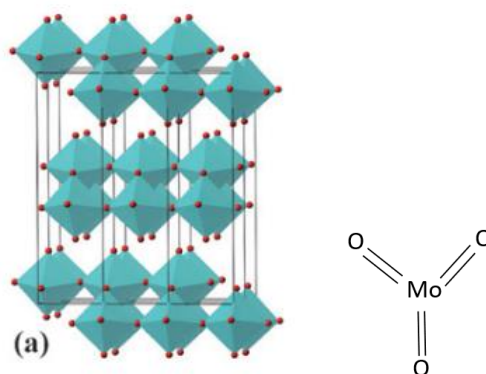
โมลิบดีนัม คือ ธาตุที่มีสัญลักษณ์คือ Mo หมายเลขอะตอม 42 ซึ่งอยู่ในคาบที่ 5 และกลุ่มที่ 6 โมลิบดีนัม ซึ่งเป็นโลหะทรานซิชัน โมลิบดีนัมมีลักษณะ มันวาว เนื้อแข็ง มีสีเทา อยู่กลุ่มของธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงที่สุดเป็นอันดับหก นอกจากนี้ ยังมีคุณสมบัติที่สามารถสร้างคาร์ไบด์ที่มีความแข็งสูง และยังมีคุณสมบัติเมื่อผสมในโลหะผสมได้อีกด้วย ด้วยเหตุนี้ โมลิบดีนัม จึงนิยมถูกนำไปใช้ในโลหะผสม หรือโลหะอัลลอยด์ [10]

2.1.1 คุณสมบัติของโมลิบดีนัม

โมลิบดีนัมเป็นโลหะทรานซิชันที่มีความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนในพันธะเข้ามาหาตนเอง (electronegativity) เท่ากับ 2.16 ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือน้ำที่อุณหภูมิห้อง การเกิดออกซิเดชันของโมลิบดีนัมเริ่มต้นที่ 300 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ โมลิบดีนัมจะมีความโน้มเอียงเพียงเล็กน้อย ที่จะก่อตัวเป็นไอออนบวกในสารละลาย และแม้ว่าไอออนบวก Mo^{3+} จะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่มีการควบคุม คุณสมบัติของเคโอลิไนต์ที่สำคัญของโมลิบดีนัมไว้ในตารางที่ 1 และโครงสร้างของโมลิบดีนัมแสดงในรูปที่ 3 [10]

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของโมลิบดีนัม

คุณสมบัติ	ข้อมูลจำเพาะ
โมลาร์แมส	95.95 กรัมต่อโมล
ลักษณะปรากฏ	สีเงิน ไปถึง เทา เป็นโลหะ
ความหนาแน่น	10.28 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	2,623 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	4,639 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3 โครงสร้างของโมลิบดินัมโมลิบดินัมออกไซด์ [11]

2.2 แร่ดิน (clay mineral)

แร่ดินเป็นแร่ทุติยภูมิ เนื่องจากแร่ดินเกิดจากฝุ่น สลายตัวของหิน แร่ดินมีขนาดอนุภาคที่ขนาดเล็กมากในระดับไมครอน โดยโครงสร้างของแร่ดินมีแร่ธาตุดิน แอนไฮดรัสอะลูมิเนียมซิลิเกต (anhydrous aluminosilicates) ซึ่งแร่ธาตุในดินส่วนใหญ่เป็นองค์ประกอบของการเรียงตัวซ้อนกันของชั้นอะลูมินา (alumina) และ ชั้นซิลิกา (silica) สามารถจำแนกแร่ดินแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ กลุ่มเคโอลิไนต์ (kaolinite) กลุ่มสเมคไทต์ (smectite) กลุ่มอิลไลต์ (Illite) และกลุ่มคลอไรต์ (chlorite) ดังแสดงในตารางที่ 2 สมาชิกในกลุ่มจะแตกต่างกันไปตามโครงสร้างชั้นหลักรวมถึง [12] ตารางที่ 2 การจำแนกกลุ่มแร่ดินที่สำคัญ

ชื่อ	กลุ่มของแร่ดิน	สูตรเคมีทั่วไป	หมายเหตุ
เคโอลิไนต์ (kaolinite)	เคโอลิไนต์ (kaolinite) ดิกไคต์ (dickite) เนโครต์ (nacrite) เป็นต้น	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	องค์ประกอบของแร่ดินกลุ่มนี้เป็น polymorphs (มีสูตรเคมีทั่วไปเหมือนกัน แต่ลักษณะโครงสร้างต่างกัน
สเม็กไทต์ (smectite)	มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) ไพโรฟิลไลต์ (pyrophyllite) ทัลก์ (talc) เป็นต้น	$(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	“X” หมายถึง ปริมาณโมเลกุลของน้ำที่ต่างกันตามแร่แต่ละชนิด

ชื่อ	กลุ่มของแร่ดิน	สูตรเคมีทั่วไป	หมายเหตุ
อิลไลต์ (illite)	อิลไลต์ (illite)	$(K, H)Al_2 (Si, U)_4 O_{10}(OH)_2 \cdot n XH_2O$	“X” หมายถึง ปริมาณโมเลกุลของน้ำที่ต่างกันตามแร่แต่ละชนิด
คลอไรต์ (chlorite)	อมีไซต์ (amesite) ชาโมไซต์ (chamosite) คูไกต์ (cookeite) นิไมต์ (nimite)	$(Mg, Fe)_4 Al_4 Si_2 O_{10} (OH)_8$ $(Fe, Mg)_3 Fe_3 Al Si_3 O_{10} (OH)_8$ $LiAl_5 Si_3 O_{10} (OH)_8$ $(Ni, Mg, Fe, Al)_6 Al Si_3 O_{10} (OH)_8$	แร่ดินกลุ่ม มี หลากหลายชนิด และมีความแตกต่างของสูตรเคมีทั่วไป

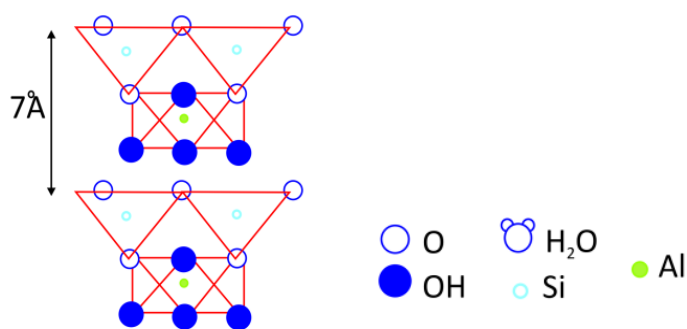
2.3 เคโอลิไนต์ (kaolinite)

เคโอลิไนต์จัดอยู่ในกลุ่มกลุ่มเคโอลิไนต์ (kaolinite) มีสูตรเคมีทั่วไป $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ โดยโครงสร้างเป็น 1:1 และมีประจุสุทธิประมาณ 0 สปีชีส์ของกลุ่มย่อยนี้ ได้แก่ เคโอลิไนต์ (kaolinite) เนโคริต (nacrinite) ดิกไคต์ (dickit) และ แฮลลอยไซต์ (halloysite) ก่อนหน้านี้ชื่อกลุ่มคือ “เซอร์เพนทีน เคโอลิไนต์” (serpentine-kaolinite) และชื่อกลุ่มย่อยคือ เคโอลิไนต์ ซึ่งแร่ในกลุ่มนี้ เรียกว่า แร่ดินขาว [13]

2.3.1 คุณสมบัติของเคโอลิไนต์

โครงสร้างของเคโอลิไนต์ ประกอบด้วยแผ่นซิลิกาที่มีรูปร่างโมเลกุลเป็นทรงสี่หน้าจำนวน 1 แผ่น (tetrahedral sheet) ประทับกับแผ่นของอะลูมินาที่มีรูปร่างโมเลกุลเป็นทรงแปดหน้า (octahedral sheet) ในสัดส่วน 1:1 เชื่อมพันระอย่างต่อเนื่องในแนวนอน

ผลึกของเคโอลิไนต์ เรียกว่า ไตรคลิลิก (triclinic) คุณสมบัติของเคโอลิไนต์ที่สำคัญของแสดงไว้ในตารางที่ 3 และรูปที่ 4 แสดงถึงโครงสร้างของเคโอลิไนต์ [14]



รูปที่ 4 โครงสร้างของเคโอลิไนต์ [14]

ตารางที่ 3 คุณสมบัติของเคโอลิไนต์

คุณสมบัติ	ข้อมูลจำเพาะ
ความหนาแน่น	2.63 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ระบบผลึก	ไตรคลินิก
ความแข็ง	2 - 2½
ความแตกหัก	ไม่สม่ำเสมอ
ความมันวาว	ไม่วาว
ความเหนียว	มีความยืดหยุ่น
ตัวกลางแสง	โปร่งแสง หรือ ทึบแสง
สี	สีขาว ไปถึง สีครีม

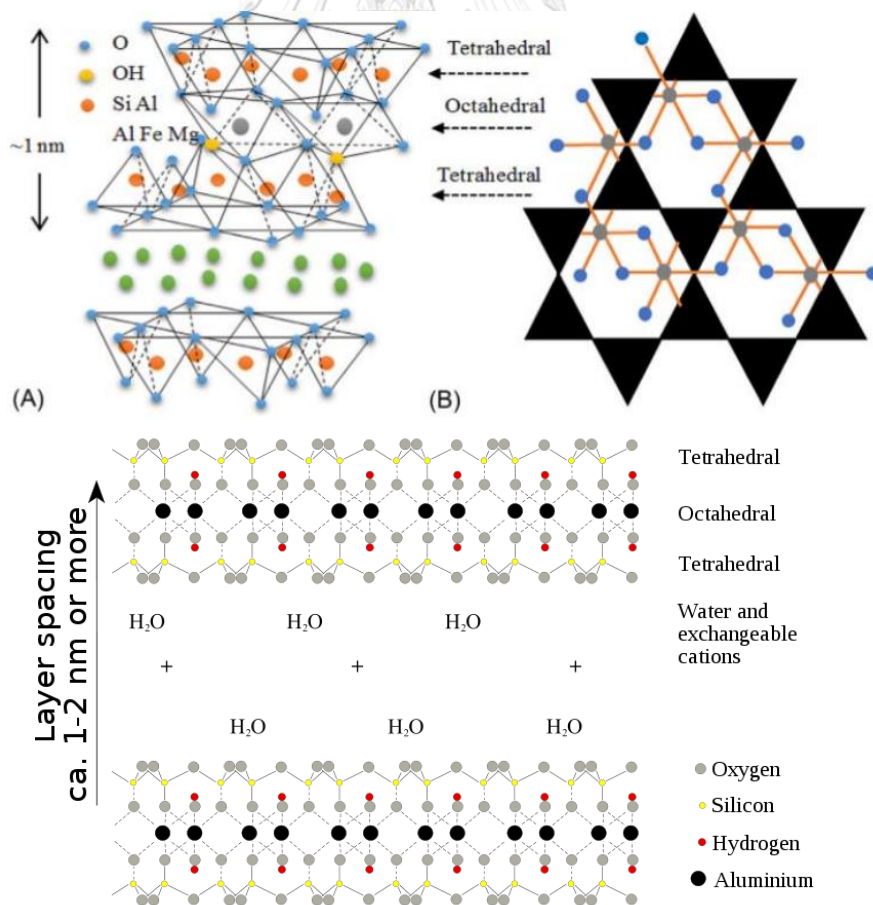
2.4 มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT)

มอนต์มอริลโลไนต์ เกิดจากการตกตะกอนของสารละลายน้ำในรูปของผลึกขนาดเล็กที่มองเห็นด้วยตาเปล่า มอนต์มอริลโลไนต์เป็นธาตุในกลุ่มสเมกไทต์ (smectite) โดยมีสูตรเคมีทั่วไป $\text{Mx}(\text{Al}_4 \times \text{Mg}_x) \text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ มอนต์มอริลโลไนต์มีลักษณะโครงสร้างที่เป็นชั้น ๆ หรือแผ่นซ้อนกัน ในสัดส่วน 2:1 ซึ่งหมายความว่าประกอบด้วยซิลิการูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยมจำนวน 2 แผ่น ประกบกับตรงกลางของแผ่นอะลูมินารูปร่างทรงแปดด้าน และมีความยาวมากกว่าความหนา 1,000 เท่า ซึ่งมอนต์มอริลโลไนต์มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 1 ไมโครเมตร และความหนา 0.96 นาโนเมตร จำเป็นต้องใช้กำลังขยายประมาณ 25,000 เท่าโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเพื่อดูอนุภาคของมอนต์มอริลโลไนต์ [15]

2.4.1 คุณสมบัติของมอนต์มอริลโลไนต์

โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ มีลักษณะเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยแผ่นโครงสร้างสองประเภท ได้แก่ แผ่นซิลิกาที่มีรูปร่างโมกุลเป็นทรงสี่หน้าจำนวน 2 แผ่น (tetrahedral sheet) ประกบกับตรงกลางแผ่นของอะลูมินาที่มีรูปร่างโมเลกุลเป็นทรงแปดหน้า (octahedral sheet) ซึ่งทำให้เกินพันธะที่เกิดขึ้นนั้นไม่แข็งแรง เมื่อแร่ดินขยายตัวทำให้แผ่นของซิลิกา (tetrahedral sheet) ถูกแทนที่ด้วยอะลูมินา หรือ ฟอสฟอรัส และในแผ่นอะลูมินา (octahedral sheet) ถูกแทนที่ด้วยแมกนีเซียม หรือ ซิงค์ ซึ่งส่งผลให้ชั้นดินที่ได้เป็นประจุลบ และเกิดแรงผลักรหว่างแผ่น จึงก่อให้เกิดช่องว่างระหว่างแผ่น หรือช่องว่างระหว่างชั้นดินได้ ดังนั้นในแร่ดินจึงมีธาตุประจุบวกเพื่อรักษาสมดุลของประจุในแร่ดิน เช่น โซเดียม แคลเซียม และน้ำ แทรกตัวอยู่ระหว่างช่องว่างของแผ่นหรือชั้นดินด้วย

มอนต์มอริลโลไนต์มีสมบัติที่มีขั้ว จึงมีคุณสมบัติที่สามารถที่จะละลายน้ำได้ และดูดซับน้ำได้ดี คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของมอนต์มอริลโลไนต์แสดงไว้ในตารางที่ 4 และโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ แสดงที่รูปที่ 5 [15, 16]



รูปที่ 5 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ [16, 17]

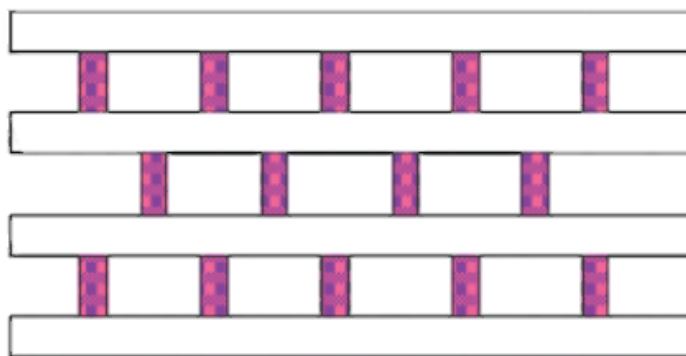
ตารางที่ 4 คุณสมบัติของมอนต์มอริลโลไนต์

คุณสมบัติ	ข้อมูลจำเพาะ
ความหนาแน่น	2-3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ระบบผลึกโครงสร้าง	โมนอกlinik
ความแข็ง	1-2 โมส์สเกล
ความแตกหัก	ไม่สม่ำเสมอ
ความมันวาว	ไม่มันวาว มีความหมอง
ตัวกลางแสง	โปร่งแสง
สี	ขาว สีน้ำตาลอมเหลือง เหลือง เขียวและชมพู ไปถึงแดง

2.5 แร่ดินฟิลลาร์ (pillared clay mineral)

ฟิลลาร์ริง (pillaring) เป็นกระบวนการของอินเทอร์คาเลชัน (intercalation) ของสารประกอบ กล่าวคือกระบวนการที่แทรกอนุภาคเข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นดินเหนียว โดยที่โครงสร้างหลักไม่มีการเปลี่ยนแปลงและส่งผลให้โครงสร้างที่ได้มาใหม่นั้นเกิดช่องว่าง รูพรุนขนาดเล็กใน 2 มิติ เรียกว่า โครงสร้างฟิลลาร์ (pillared) ซึ่งทำให้แร่ดินที่ได้มีช่องว่างระหว่างระนาบหรือชั้นดิน และพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น [18]

ฟิลลาร์ อินเทอร์เลเยอร์ เคลย์ (pillared interlayer clay) (PILCs) ซึ่งเป็นตระกูลของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ถูกเตรียมโดยการแลกเปลี่ยนไอออนบวกและพอลิออกซิเคชันจำนวนมากในสารอินทรีย์เข้าไปในชั้น ระหว่างชั้นของดิน ซึ่งนำไปสู่ดินที่ถูกแทรกซ้อน อนุภาคที่นิยมนำไปแทรก อาทิเช่น Al^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Cr^{+3} , Fe^{+3} และ Ca^{+2} สารที่สามารถเกิดเป็นฟิลลาร์ภายในโครงสร้าง อาทิเช่น อะลูมิเนียม คลอโรไฮเดรต อะลูมิเนียมพอลิไฮดรอกซีแคตไอออน เป็นต้น และโครงสร้างของฟิลลาร์ แสดงที่รูปที่ 6 [19]



รูปที่ 6 ลักษณะโครงสร้างฟิลลาร์ [19]

2.6 เอทานอล (ethanol)

เอทานอล เกิดขึ้นจากกระบวนการหมักตามธรรมชาติ จากแหล่งพลังงานชีวมวล เช่น ข้าวโพด อ้อย หรือขยะชีวมวลอื่น ๆ

เอทานอล มีสูตรทางเคมีทั่วไป คือ C_2H_5OH ดังนั้น เอทานอลส่วนใหญ่จึงถูกใช้เป็นการประกอบในการผลิตสารที่มีมูลค่าเพิ่ม เช่น เอทิลีน อะซีตัลดีไฮด์ ไดเอทิลอีเทอร์ และกรดอะซิติก คุณสมบัติของเอทานอลแสดงในตารางที่ 5 [20]

ตารางที่ 5 คุณสมบัติของเอทานอล

คุณสมบัติ	ข้อมูลจำเพาะ
โมลาร์แมส	46.07 กรัมต่อโมล
ลักษณะ	ของเหลว ไม่มีสี
ความหนาแน่น	0.7893 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	432 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	624.4 องศาเซลเซียส

2.7 เอทิลีน (ethylene)

เอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ตั้งต้นที่สำคัญที่สุดของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตเอทิลีนออกไซด์ และพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีน พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต และพอลิไวนิลคลอไรด์

เอทิลีนส่วนใหญ่ ผลิตได้จากกระบวนการแตกตัวโมเลกุลด้วยความร้อนและไอน้ำ (steam thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ แนฟทา แก๊สปิโตรเลียมเหลว เป็นต้น ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานสูง ทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก หรือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจที่มีแนวโน้มว่าจะช่วยลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [13], [21]

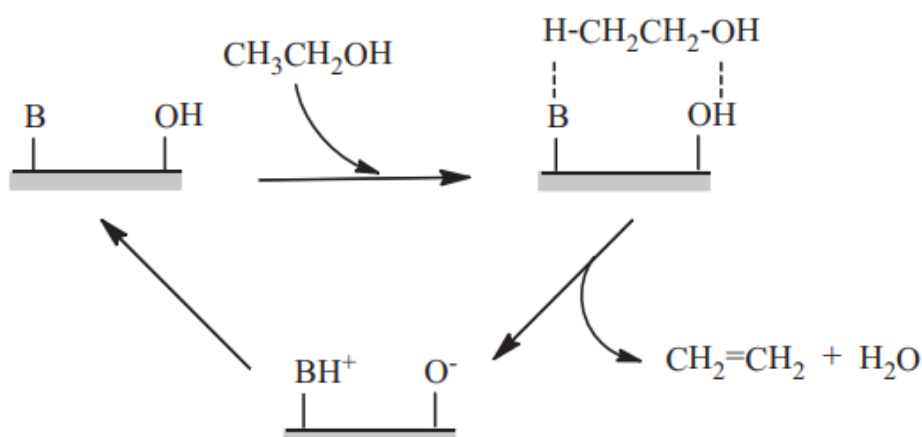
เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนเป็นเทคโนโลยีที่สะอาดกว่ากระบวนการทั่วไป ที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติมีความเป็นกรดที่ใช้สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเป็นเอทิลีนได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งด้วยส่งเสริมทำให้การเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติมีความเป็นกรดเหล่านี้ อาทิ กรดฟอสฟอริก อะลูมินา ซิลิกา-อะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรโพลีแอซิดและซีโอไลต์ ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน[22]

2.8 การแยกน้ำออกจากเอทานอล (ethanol dehydration)

การผลิตเอทิลีน จากเอทานอล เกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาทางตรงและทางอ้อม เอทิลีนที่ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (สมการ 1) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติมีความเป็นกรด และใช้อุณหภูมิสูง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและไอน้ำ [23]



สมการปฏิกิริยาการขจัดของเอทานอลเพื่อให้ได้เอทิลีนแสดงในสมการ (1) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายพันธะ คาร์บอนกับออกซิเจน และ คาร์บอนกับไฮโดรเจนในแอลกอฮอล์โดยใช้คู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติความเป็นกรด ลักษณะปฏิกิริยาการขจัดน้ำแสดงในรูปที่ 7 [24]



รูปที่ 7 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อให้ได้เอทิลีน [24]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้ได้รับการศึกษาวิจัยค้นคว้าทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องเพื่อศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับบนแร่ดินที่ต่างกัน โดยมีการศึกษาเปรียบเทียบการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลบดีนัม ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน

2.9.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

(Isao และ คณะ, 2005) [5] ได้ศึกษาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ความเป็นกรดหลายชนิด เช่น ซีโอไลต์และซิลิกา-อะลูมินาที่อุณหภูมิระหว่าง 453–573 เคลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ความเป็นกรด จะมีฤทธิ์ทำปฏิกิริยาได้อย่างดีในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ การทำปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กันกับความเป็นกรดของตำแหน่งเบรินสเตดในตัวเร่งปฏิกิริยา

(Kamsuwan และ Jongsomjit, 2016) [7] ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติความเป็นกรดของแข็งที่มี อะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบพื้นฐานต่างกันสามชนิด ได้แก่ เบต้าซีโอไลต์ (HBZ) เบต้าซีโอไลต์ที่ดัดแปลงด้วยอะลูมินาในเฟสแกมมา (AL-HBZ) และ เฟสผสมแกมมาและโคของอะลูมินา (M-AL) จากการวิจัย พบว่า ปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยเอทานอล โดยที่อุณหภูมิประมาณ 200 ถึง 250 องศาเซลเซียส ได้ผลิตผลิตภัณฑ์หลักเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และที่อุณหภูมิประมาณ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส จึงได้ผลิตผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน นอกจากนี้ ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด เบต้าซีโอไลต์ แสดงประสิทธิภาพการเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีนได้ผลผลิตดีที่สุด ถึง 99.4 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ เบต้าซีโอไลต์มีปริมาณค่าของความเป็นกรดที่มีความแรงของกรดต่ำ (weak acid) สูงที่สุด

(Janlamool และ Jongsomjit, 2017) [25] ได้ศึกษาการรวมกันของโครงสร้างผลึกขนาดเล็กของอะลูมินาเฟส ที่แสดงคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพ เพื่อการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยสังเกตความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกรดและการเปลี่ยนเอทานอล จากการศึกษาพบว่า ความเป็นกรดซึ่งส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถ้ามีความหนาแน่นสูงส่งผลให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาสูง ซึ่งงานวิจัยนี้ อะลูมินาเฟสแกมมาและโคอย่างละ 50 เปอร์เซ็นต์ (G50C50) มีความหนาแน่นของความเป็นกรดสูงที่สุด และได้ผลผลิตของเอทิลีนสูงที่สุด ที่ 99.71 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

(Krutpijit และ Jongsomjit, 2016) [24] ได้ศึกษาการปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Montmorillonite ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดชนิดต่าง ๆ ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (SA-MMT) กรดไฮโดรคลอริก (HA-MMT) และ กรดไนตริก (NA-MMT) พบว่า HA-MMT ว่ามีความสามารถในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลสูงที่สุด ด้วยเหตุนี้จึงได้ผลผลิตของเอทิลีนสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิ 200 ถึง 300 องศาเซลเซียสได้ผลิตผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์เป็นส่วนใหญ่

2.9.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เคลย์เป็นตัวรองรับที่น่าสนใจในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

(I. Fernandes และ คณะ, 2012) [26] กล่าวว่า แร่ดินเหนียว (clay) เป็นวัสดุที่มีชั้นพิเศษ ซึ่งมีโครงสร้างประกอบด้วยชั้นโลหะออกไซด์อนินทรีย์ที่ซ้อนกัน ซึ่งสร้างโดยแผ่นต่อกันเป็นชั้น ชั้นเหล่านี้มักจะมีประจุอยู่ระหว่างชั้นที่มีช่องว่าง ซึ่งมีความสมดุลโดยการมีอยู่ของแคตไอออน (ดินเหนียวประจุบวก) หรือแอนไอออน (ดินเหนียวประจุลบ) ที่ระยะห่างระหว่างชั้นแร่ดินนั้น ด้วยการใช้ประโยชน์จากคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องนี้ งานจำนวนมาก แร่ดินเหนียวสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี

ประสิทธิภาพได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีความยืดหยุ่นในการสังเคราะห์สูง คุณสมบัติกรด-เบสที่ปรับได้ คุณสมบัติเหล่านี้นำไปสู่การพัฒนากระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากขึ้นพร้อมทั้งผลผลิตและการเลือกสรรที่ดี และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

(Weihua และ คณะ, 2017) [27] ได้ศึกษา การใช้มอนต์มอริลโลไนต์ที่กระตุ้นด้วย กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) และ กรดแอสติค CH_3COOH บนมอนต์มอริลโลไนต์ ละ การปรับปรุงกรดฟอสฟอริก และโลหะทั้งสแตน WO_x/H_3PO_4 ลงบนมอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการปฏิกิริยาการขจัดน้ำในสถานะก๊าซของกลีเซอรอล พบว่าการกระตุ้นด้วยกรดของมอนต์มอริลโลไนต์ และ WO_x/H_3PO_4 ลงบนมอนต์มอริลโลไนต์ ส่งผลต่อความแข็งแรงและจำนวนของตำแหน่งกรดที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน H^+ ระหว่าง octahedral ของมอนต์มอริลโลไนต์และที่ความเข้มข้น 12 โดยน้ำหนักทั้งสแตน แสดงความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงสุดให้การแปลงกลีเซอรอล 89.6% และการเลือกอะโครลีน 81.8% และการสะสมโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปิดกั้นความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

(Krutpijit และ Jongsomji, 2017) [9] ได้ศึกษาดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) และกล่าวว่ามอนต์มอริลโลไนต์ เป็นหนึ่งในวัสดุที่สามารถเป็น "วัสดุสีเขียว" (green material) เนื่องจากมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และในงานวิจัยนี้ กล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ถูกกระตุ้นด้วยกรดมาใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล จากการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของกรดที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยที่การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลต่อลิตร แสดงถึงประสิทธิภาพสูงสุด ด้วยอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 7.4 สามารถเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีนได้ถึง 95 เปอร์เซ็นต์ และ 98เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

(Jirayu และ Jongsomjit, 2019) [28] ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าของเอทานอล โดยการผลิตไดเอทิลอีเทอร์หรือเอทิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์ที่มีปริมาณต่างกันบนถ่านกัมมันต์และเคลย์โดยการโหลดปริมาณทั้งสแตน ที่แตกต่างกันระหว่าง 2-13.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกทดสอบเร่งปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยา 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณทั้งสแตน นั้นช่วยเพิ่มความป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังส่งเสริมปฏิกิริยาการคายน้ำของเอทานอล และในกลุ่มของเคลย์ที่ความเข้มข้น 13.5W/MMT ที่ของผลผลิตเอทิลีนที่ได้สูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 92.88

2.9.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

(Yuwang และคณะ, 2011)[17] การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ที่ความเข้มข้น 5 % โดยน้ำหนักของโมลิบดีนัม บน ซีโอไลต์ (HZSM-5) ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาต่อโครงสร้าง ความเป็นกรด และประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปลงด้วยโมลิบดีนัมพบว่าเกิดแหล่งกรดชนิดใหม่ขึ้นที่อุณหภูมิกลางซึ่งอาจสร้างขึ้นได้จากปฏิสัมพันธ์ระหว่างสายพันธะโมลิบดีนัมกับกรดเบรินสเตด และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ดัดแปลงด้วยโมลิบดีนัม 5 wt% เเผาที่ 500 °C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการคายน้ำเอทานอลในน้ำเป็นเอทิลีนที่ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ดีกว่า HZSM-5 ที่ยังไม่ได้ปรับปรุง

(S. Said และ คณะ , 2020) [29] สารประกอบอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4-5$) ที่มีกรอบโครงสร้าง AFI เป็นสมาชิกที่สำคัญของกลุ่มซีโอไลต์ที่ โดยมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมและสังกะสี ไบเมทัล กับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ($MoZn/AlPO_4-5$) ถูกเตรียมโดยใช้วิธีการเคลือบแบบร่วมกันโดยศึกษาความต่างของอัตราส่วนโมลที่แตกต่างกันของโมลิบดีนัมและสังกะสี ไบเมทัล ตัวอย่างที่ได้รับ ได้แก่ $AlPO_4-5$ และ $Mo:Zn$ (2-6) ซึ่งการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยอุณหภูมิของปฏิกิริยาและความหนาแน่นของความแข็งแรงของความเป็นกรดทั้งหมด และโดยอัตราส่วนโมลของโมลิบดีนัมและสังกะสี ไบเมทัลที่ 4 ($Mo:Zn$ (4)/ $AlPO_4-5$) มีค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุดอยู่ที่ 93% ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มความหนาแน่นความเป็นกรด ซึ่งเอื้อต่อการเกิดเอทิลีน

(Titinan, Autthanit, และ Jongsomjit, 2016) [30] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ Al-SSP (SSP: spherical silica particle) ที่มีลักษณะรูพรุน mesoporous และศึกษาโดยการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม ที่ความเข้มข้นปริมาณของโมลิบดีนัมที่ 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีอิทธิพลต่อกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยา คือความเป็นกรด คุณสมบัติของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณของโพลด โมลิบดีนัม เมื่อเพิ่มการโหลดโมลิบดีนัมให้มีบริเวณที่เป็นกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น นอกจากความเป็นกรดแล้ว ยังมีความเข้มข้นของ Al ที่พื้นผิวสูงอีกด้วย ตัวปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษานี้คือ 1% $Mo/Al-SSP$ ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถผลิตเอทิลีนได้ประมาณร้อยละ 90 ที่ 300 องศาเซลเซียส โดยมีไดเอทิลอีเทอร์ (DEE) และอะซีตัลดีไฮด์ในปริมาณเล็กน้อย

(Inmanee และ Jongsomjit, 2017) [6] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแกมมาและโคคริสตัลไลน์เฟสอะลูมินา (M-Al) เติมโดยวิธีการละลายทางความร้อน (solvothermal) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล จากการศึกษา พบว่า อุณหภูมิของการเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง (calcination) มีผลต่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาส่งผลให้ความเป็นกรดลดลง ซึ่งอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง (calcination) คือ 600 องศาเซลเซียส ในขณะที่เดียวกันมีการปรับโดยใส่ โมลิบดีนัม บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ซึ่งส่งผลทำให้มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรดปานกลางถึงกรดแก่ นอกจากนี้ ยังพบว่า การเร่งปฏิกิริยาของการขจัดน้ำของเอทานอลเป็นเอทิลีนนั้นขึ้นอยู่กับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติความเป็นกรดปานกลางถึงกรดแก่ และจากการศึกษานี้ การตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด

2.9.4 สรุปจากทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการทบทวนวรรณกรรมทั้งหมดข้างต้น ในการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ทราบว่าในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (heterogeneous catalysis) ที่มีคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด มีฤทธิ์ทำปฏิกิริยาได้ดีในปฏิกิริยาการขจัดน้ำ และเคลย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ เนื่องจากเคลย์มีความเป็นกรดสูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และจากการศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลิบดีนัม เพื่อหวังว่าจะสามารถเพิ่มคุณสมบัติความเป็นกรดแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และยังไม่มียานวิจัยใดศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/Clay และศึกษาปริมาณของโมลิบดีนัมบนตัวรองรับที่ต่างกัน ซึ่งอาจจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนได้

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินการศึกษาวิจัย

ในบทนี้ จะอธิบายรายละเอียดเกี่ยวกับการสังเคราะห์โมลิบดีนัมบนแร่ดินชนิดต่าง ๆ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดดำเนินการโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (incipient wetness impregnation method) และอธิบายขั้นตอนการทดสอบปฏิกิริยาของเอทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ประกอบด้วย เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD) การทดสอบการดูดซับทางกายภาพ (N_2 physisorption; BET) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) การเอกซเรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) การหาความเป็นกรด โดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการดูดซับแอมโมเนีย (ammonia temperature programmed desorption; NH_3 -TPD) เครื่องวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) และ เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิจึงความร้อน (thermal gravimetric analysis; TGA)

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

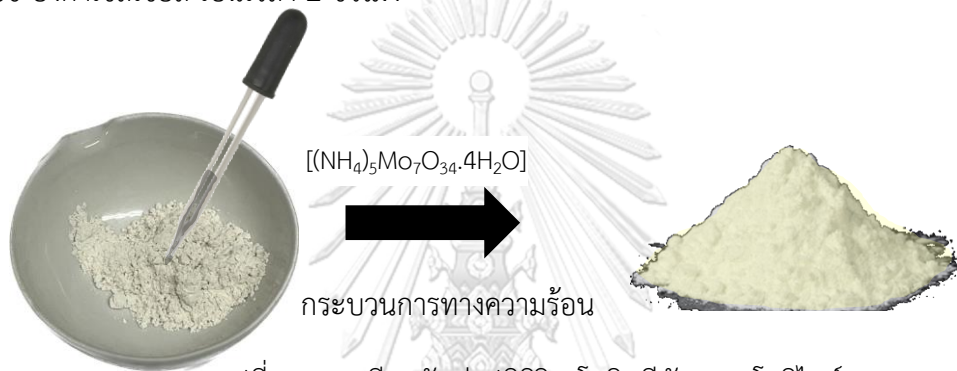
- 1) สารแอมโมเนียม เฮปทาโมลิบเตต-เตตระไฮเดรต (ammonium heptamolybdate-tetrahydrate) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก MERCK
- 2) เคโอไลน์ต์ (kaolinite) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก Sigma-Aldrich
- 3) มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก Themo Scientific.
- 4) อะลูมิเนียมออกไซด์ฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (aluminum pillared montmorillonite; Al-MMT) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก Aldrich Chemistry

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดินทั้ง 3 ชนิด

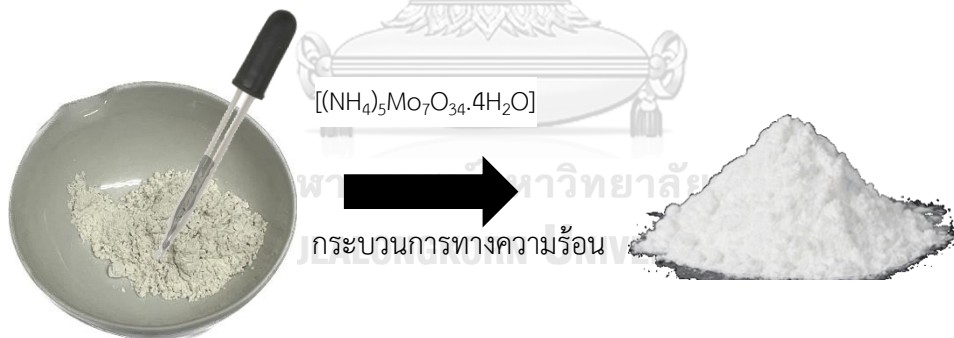
ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนแร่ดินขาว ถูกเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (incipient wetness impregnation method) โดยใช้แร่ดินขาว 3 ชนิด ได้แก่ มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT) อะลูมิเนียมฟิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์ (aluminum pillared montmorillonite; Al-MMT) และเคโอไลน์ต์ (kaolinite) สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบน

แร่ดินขาว คือ สารแอมโมเนียม เฮปทาโมลิบเดต-เตตระไฮเดรต $[(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_7\text{O}_{34}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ โดยมีการเติมโมลิบดินิมลงไปบนตัวรองรับเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ต่างกัน ได้แก่ 2 เปอร์เซ็นต์ 5 เปอร์เซ็นต์ และ 10 เปอร์เซ็นต์

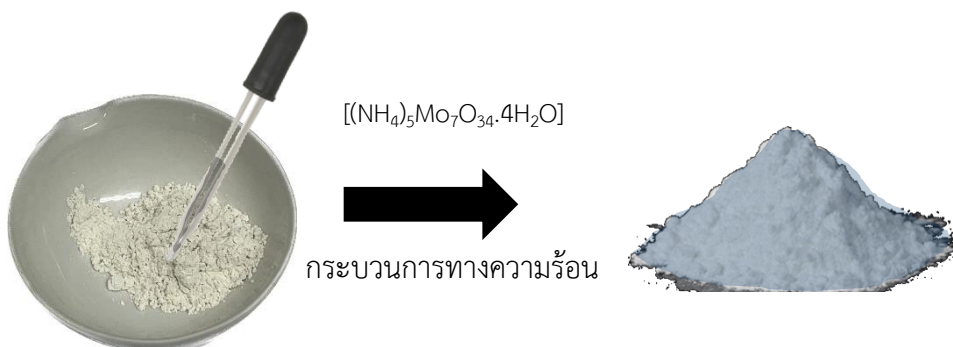
ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น คำนวณจาก 1 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยเริ่มจากการผสมสารละลายแอมโมเนียม เฮปทาโมลิบเดต-เตตระไฮเดรต ในน้ำปราศจากไอออน 0.6 มิลลิลิตร จากนั้น เติมสารละลายที่ได้ที่ละลายลงบนตัวรองรับที่เตรียมไว้ จากนั้นทำการผสมให้เข้ากัน นำตัวอย่างที่ได้ไปอบในเตาอบเพื่อไล่ความชื้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วนำเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิสูง 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินิมบนเคโอลิไนต์



รูปที่ 9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินิมบนมอนต์มอริลโลไนต์



รูปที่ 10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินิมบนอะลูมินัม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์

3.2 การศึกษาทางคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction; XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกไปทดสอบ โดยเทคนิค Bruker D8 Advance X-ray diffractometer กับ Cu K α (ความยาวคลื่น = 1.54439 Å) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้รูปแบบของ XRD ที่อัตรา 2.4 องศาต่อนาที ที่มุม 2θ ในระยะ 20 ถึง 80 องศา ที่ความละเอียด 0.02 องศา

3.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) และ การเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเครื่อง Hitashi mode S-3400N; Japan โดยการอาศัยอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (back-scattering electron) ที่ 15 กิโลโวลต์ เพื่อหาขนาด ลักษณะพื้นผิว รูปร่างของผลึกและเพื่อหาการกระจายตัวของธาตุ และปริมาณของธาตุนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้โปรแกรม Link Isis series 300

3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

ใช้ในการศึกษา วิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สเปกโตรมิเตอร์ AMICUS ที่ติดตั้งรังสีของ Mg K α X-ray ที่แรงดัน 15 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้า 12 มิลลิแอมแปร์ ความดันในห้องวิเคราะห์น้อยกว่า 10⁻⁵ พาสคัล

3.2.4 การทดสอบการดูดซับทางกายภาพ (N₂ physisorption; BET)

พื้นที่ผิว ปริมาตร และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกทดสอบโดยกำหนด การดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (-196 องศาเซลเซียส) ด้วย Micromeritics ChemiSorb 2750 Pulse chemisorption system

3.2.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการดูดซับแอมโมเนีย (ammonia temperature programmed desorption; NH₃-TPD)

ใช้ในการศึกษาหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการดูดซับแอมโมเนีย Micromeritics ChemiSorb 2750 Pulse Chemisorption System.

3.2.6 เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิจากความร้อน (thermal gravimetric analysis; TGA)

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน เพื่อตรวจสอบการสะสมโค้ก (coke) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้ว วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที และให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง

1,000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยเครื่องวิเคราะห์เมตริก SDT (thermal gravimetric SDT) รุ่น Q600

3.3 การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

3.3.1 องค์ประกอบในระบบ

- 1) เอทานอลบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก Merck
- 2) แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก Linde
- 3) แก๊สไฮโดรเจนความบริสุทธิ์สูง 99.99 เปอร์เซ็นต์ จาก Linde
- 4) แก๊สไนโตรเจนแรงดันสูง จาก Linde

3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

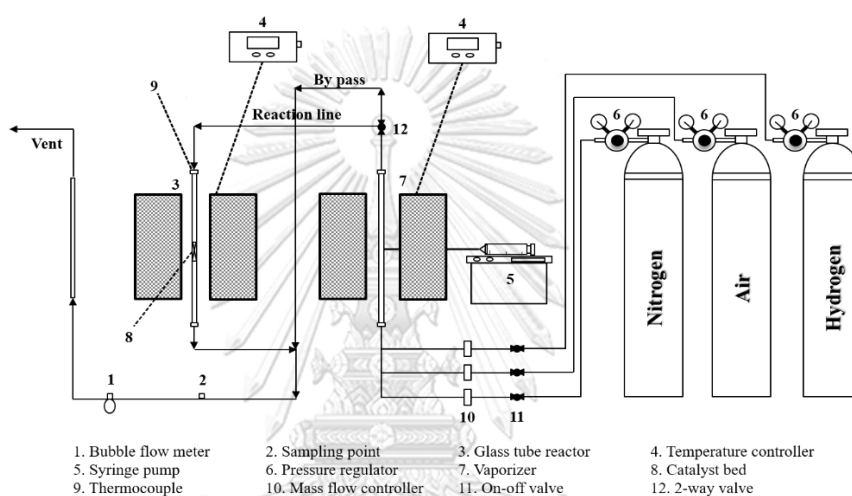
3.3.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 12 ชนิด ที่ได้จากระดับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่อง (fixed-bed continuous flow microreactor) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร ในการทดลอง เริ่มด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 0.1 กรัม และปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไนโตรเจน 50 มิลลิตอร์ต่อนาที ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ ปฏิกิริยาเริ่มต้นด้วยไนโตรเจนจะเป็นตัวนำปฏิกิริยาของเอทานอล ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่ WHSV (weight hourly space velocity) ที่ 8.4 (กรัมเอทานอลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา)ต่อชั่วโมง หลังจากปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของปฏิกิริยา (temperature-programmed reaction) อุณหภูมิระหว่าง 200 องศาเซลเซียส ไปถึง 400 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทีละ 50 องศาเซลเซียส จาก 200 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นจนถึง 400 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC8A ที่มีเครื่องตรวจวัดชนิดเฟรมไอออไนเซชัน โดยใช้คาพิลลารีคอลัมน์ (DB-5) ที่ 150 องศาเซลเซียส แผนผังระบบปฏิกิริยาเอทานอล แสดงในรูปที่ 11 [7]

3.3.2.2 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด ที่ได้จากการทดลองในส่วนที่ 1 สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลของแต่ละชนิดของแร่ดินมาทำปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่อง (fixed-bed continuous flow microreactor) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร ในการทดลอง จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม ลงไปภายใน

เครื่องปฏิกรณ์และปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไนโตรเจน 50 มิลลิตรต่อนาทีที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้ความดันอากาศบรรยากาศ ไนโตรเจนจะเป็นตัวนำปฏิกิริยาของเอทานอล เริ่มที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เพื่อควบคุมความดันไอของเอทานอล WHSV (weight hourly space velocity) ที่ 8.4 (กรัมเอทานอลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา)ต่อชั่วโมง ปฏิกิริยาจะเลือกทำในอุณหภูมิที่ทำให้เกิดที่มีประสิทธิภาพสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้เวลา 10 ชั่วโมง และผลิตภัณฑ์ที่ได้ จะถูกนำมาวิเคราะห์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC8A ที่มีเครื่องตรวจวัดชนิดเฟรมไอออนเซชัน โดยใช้คาพิลลารีคอลัมน์ (DB-5) ที่ 150 องศาเซลเซียส แผนผังระบบปฏิกิริยาเอทานอล แสดงในรูปที่ 11 [7]



รูปที่ 11 ระบบปฏิกิริยาเอทานอล [7]

3.3.2.3 การวิเคราะห์และการคำนวณ

การคำนวณหาค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ซึ่งหาได้จากสมการดังต่อไปนี้

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

ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์นั้น

$$= \frac{(\text{โมลของสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์นั้น} - \text{โมลของสารผลิตภัณฑ์นั้นที่ได้})}{\text{โมลของสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์นั้น}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละผลที่ได้ของสารผลิตภัณฑ์นั้น} = \frac{\text{ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์นั้น}}{\text{ร้อยละการใช้เอทานอล}}$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

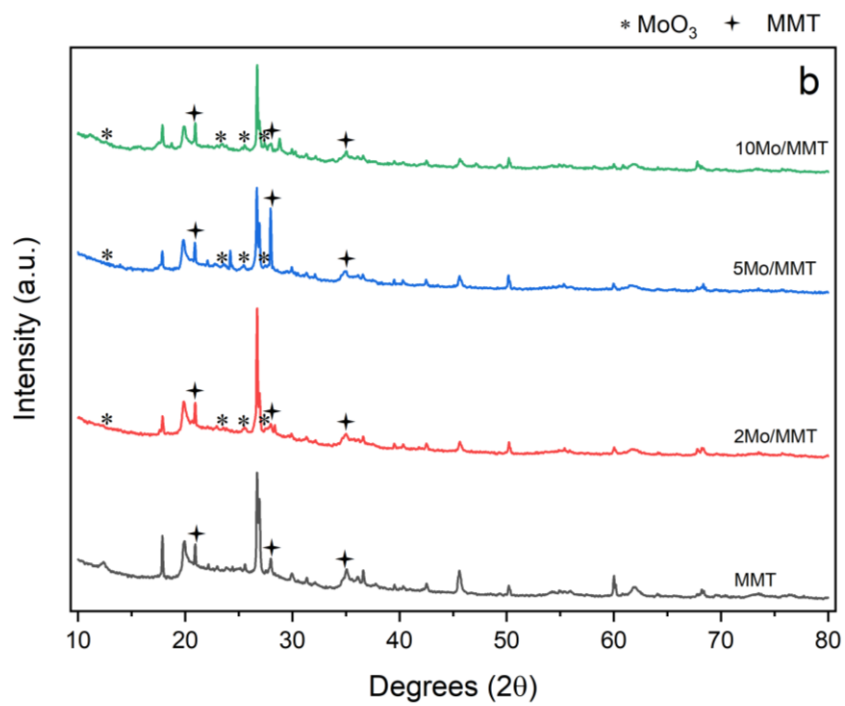
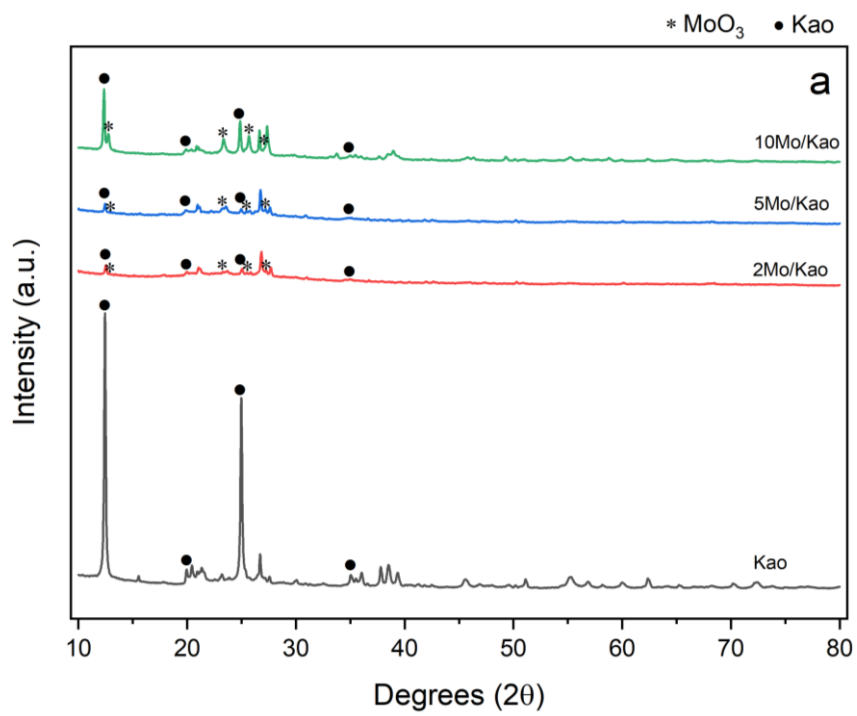
บทที่ 4 นี้เป็นแบ่งสองส่วน ซึ่งในส่วนแรกนั้นเป็นที่อธิบาย วิเคราะห์ผลการทดลอง รวมทั้งอภิปรายถึงการศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้สังเคราะห์ในงานวิจัยครั้งนี้ ทั้งคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับเคลือบทั้ง 3 ชนิด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมที่มีปริมาณของการโหลดโมลิบดีนัมที่ต่างกัน 2 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจาย การทดสอบการดูดซับทางกายภาพ การหาความเป็นกรด โดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการดูดซับ เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ และศึกษาการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ในส่วนที่สองนั้นจะศึกษาต่อโดยการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ผลิตเอทิลีนที่ดีที่สุด ศึกษาความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีน และอภิปรายผลจากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันว่ามีความเหมาะสมในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีน

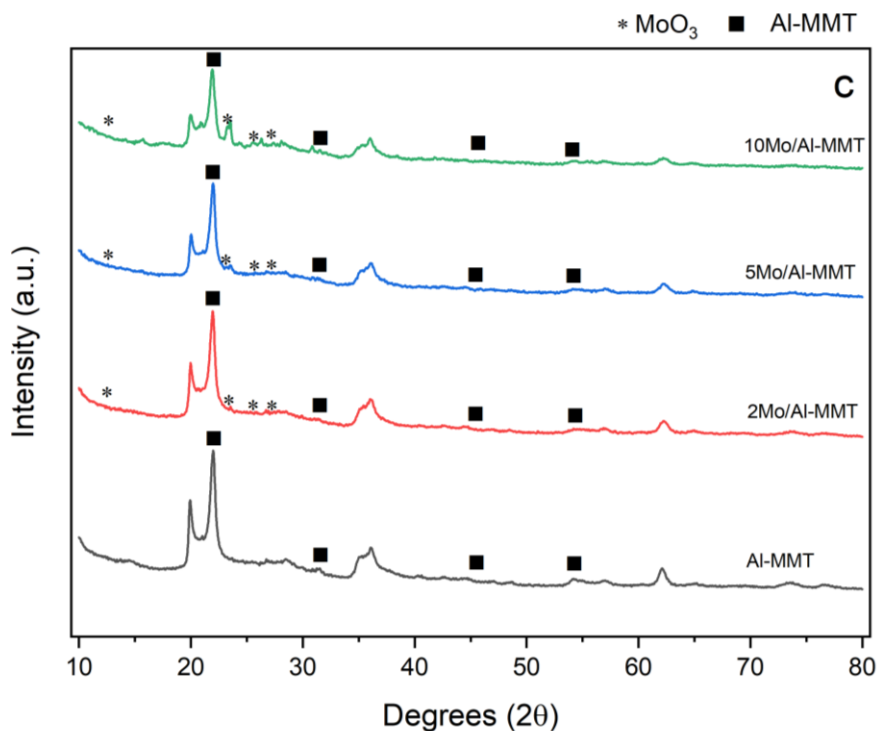
4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการวิเคราะห์เฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอกซ์ที่มุมการเบี่ยงเบน (2θ) ระหว่างมุม 10° ถึง 80° ของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับเคลือบทั้ง 3 ชนิด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมที่มีปริมาณของการโหลดโมลิบดีนัมที่ต่างกัน 2 เปอร์เซ็นต์ 5 เปอร์เซ็นต์ และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ซึ่งจากรูปที่ 12 (a) พบว่ากลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาเคโอลิไนต์ปรากฏพีคที่ 12.40° 20.4° 25.0° และ 35° [31] รูปที่ 12 (b) พบว่ากลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ปรากฏพีคที่ 21.0° 28.0° และ 35° [16] และจากรูปที่ 12 (c) พบว่ากลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ปรากฏพีคที่ 22.5° 31.8° 45.7° และ 54.1° [32] นอกจากนี้ยังพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมปรากฏพีคของผลึกโมลิบดีนัมออกไซด์ที่ 12.8° 23.3° 25.7° และ 27.3° [6] (JCPDS # 05-0508)





รูปที่ 12 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาเคโอลิไนต์ (b) กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ (c) กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์

จากตารางที่ 7 แสดงถึงขนาดของผลึก MoO_3 ซึ่งคำนวณจากสมการ Sherrer พบว่าขนาดของผลึก MoO_3 ของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มของตัวรองรับเคโอลิไนต์มีค่าความเป็นผลึกที่มีอยู่สูงที่สุดที่ 74 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์

จากผลการวิเคราะห์ทำให้ทราบว่ากลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอลิไนต์และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์นั้นมีขนาดของผลึก MoO_3 ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะของโมลิบดีนัมที่ไหลลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทางกลับกันในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์พบว่าขนาดของผลึก MoO_3 มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะโมลิบดีนัมที่ไหลลงไปบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์

ตารางที่ 6 ขนาดของผลึก MoO_3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดของผลึก MoO_3 ^a (นาโนเมตร)	ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ^b (นาโนเมตร)
2Mo/Kao	74	35
5Mo/Kao	45	35
10 Mo/Kao	40	44
2 Mo/MMT	25	35
5Mo/MMT	42	35
10Mo/MMT	46	44
2Mo/Al-MMT	47	33
5Mo/Al-MMT	43	35
10Mo/Al-MMT	24	35

a Sherrer equation b Bragg's law

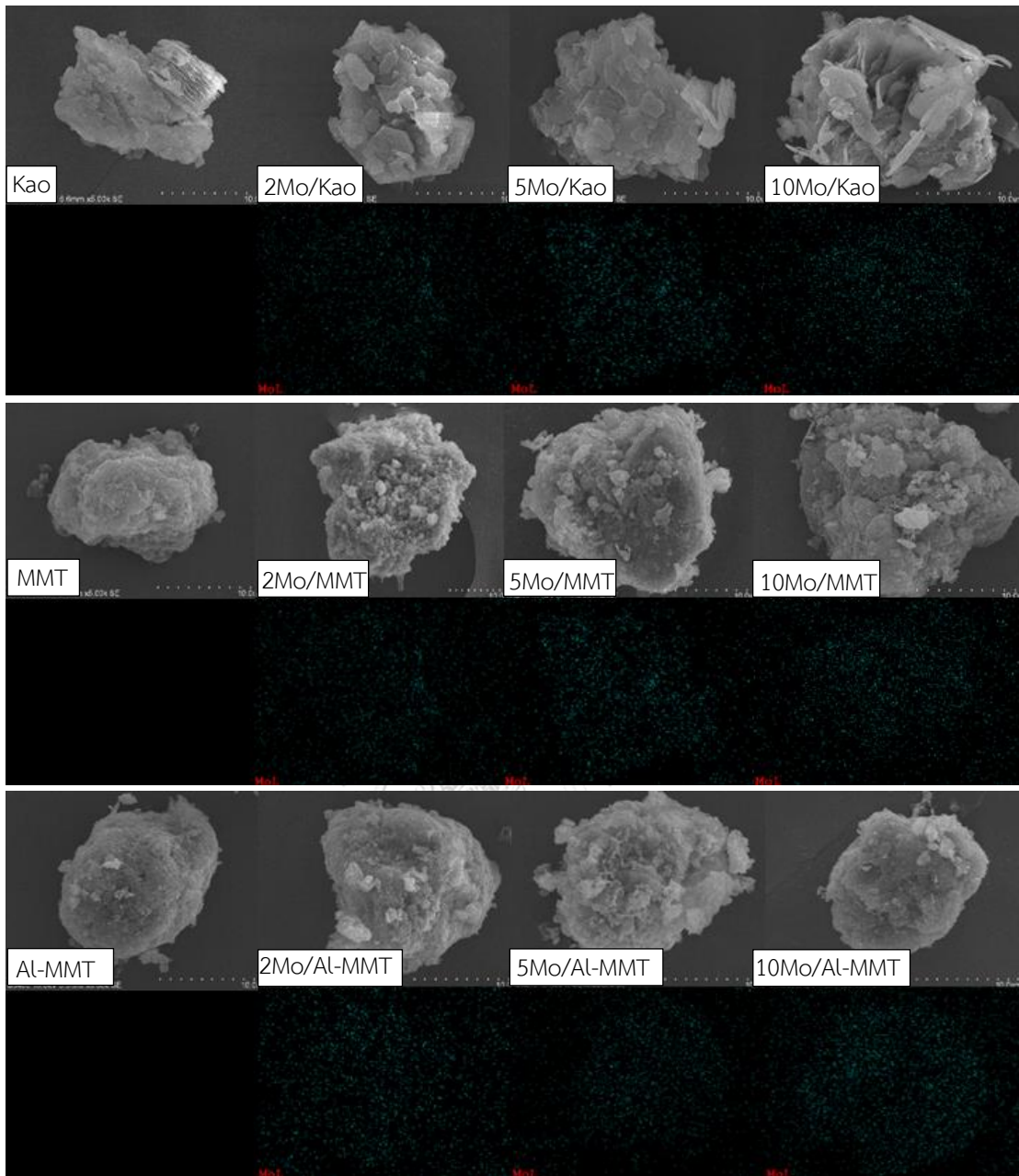
จากค่าการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก จากกฎของ Bragg พบว่าเมื่อปรับปรุงด้วยโมลิตินัมระยะห่างระหว่างระนาบผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น และในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอลิไนต์ และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 35 ไปเป็น 44 ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโมลิตินัมที่ 10 เปอร์เซ็นต์ และในตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือ การปรับปรุงด้วยโมลิตินัมในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่ส่งผลต่อ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.2 วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐาน (SEM) และองค์ประกอบของธาตุที่ผิว (EDX)

จากรูปที่ 13 แสดงถึงว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกลองจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDX) พบว่า กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอไลน์ตัวนี้มีลักษณะเป็นแผ่นผลึก รูปร่างเป็นเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ เป็นแผ่นเรียงซ้อนทับกันอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อเทียบกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโพลีเมอโรลีนบนเคโอไลน์ตัวนั้น ไม่พบเปลี่ยนแปลงของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด

กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ และ กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับอะลูมินัม ฟิลาตาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ จะเห็นว่ามีลักษณะพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระ ไม่สม่ำเสมอ และเป็นอนุภาคที่มีรูพรุน และเมื่อเทียบกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโพลีเมอโรลีนบนมอนต์มอริลโลไนต์ และอะลูมินัม ฟิลาตาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ นั้นไม่พบเปลี่ยนแปลงของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเช่นเดียวกัน จากการวิเคราะห์ทำให้ทราบว่า การปรับปรุงด้วยโพลีเมอโรลีนนั้นไม่ส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือรูปร่างลักษณะพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุโพลีเมอโรลีนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากการปรับปรุงด้วยโพลีเมอโรลีนนั้นมีการกระจายตัวของโพลีเมอโรลีนที่สม่ำเสมอ ยืนยันจากเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน และจากการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายยังสามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุได้ดังตารางที่ 8 ซึ่งแสดงถึงองค์ประกอบธาตุหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นธาตุออกซิเจน ธาตุอะลูมิเนียม ธาตุซิลิคอน และธาตุโพลีเมอโรลีน ตามลำดับ และมีอัตราส่วน Si/Al สูงสุดอยู่ที่ 4.2 ของ 10Mo/MMT



รูปที่ 13 แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุโมลิบดีนัมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเอกซเรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจาย

ตารางที่ 7 องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	โดยน้ำหนัก				
	O	Al	Si	Si/Al	Mo
Kao	48.1	23.7	28.2	1.2	0.0
2Mo/Kao	43.8	24.9	28.4	1.1	3.0
5Mo/Kao	43.9	23.3	26.9	1.2	5.9
10 Mo/Kao	46.2	20.6	22.1	1.1	11.1
MMT	47.1	12.6	40.4	3.2	0.0
2Mo/MMT	41.0	12.7	42.6	3.4	3.7
5Mo/MMT	46.9	11.1	35.7	3.2	6.4
10Mo/MMT	44.9	8.4	35.8	4.2	10.9
Al-MMT	44.9	15.5	39.7	2.6	0.0
2Mo/Al-MMT	45.0	17.2	34.8	2.0	2.9
5Mo/Al-MMT	44.0	14.2	35.7	2.5	6.0
10Mo/Al-MMT	42.3	15.2	31.8	2.1	10.6

4.1.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (XPS)

จากการผลวิเคราะห์โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาตามตารางที่ 9 พบว่าการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมที่น้ำมันค่าพลังงานอยู่ 2 บริเวณ คือ ประมาณที่ค่าพลังงาน 234 และ 237 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีความสอดคล้องกับค่าพลังงานของประจุของธาตุโมลิบดีนัมที่ 3d 3/2 และ 3d 5/2 ตามลำดับ ซึ่งเข้ากันได้กับสถานะออกซิเดชันของ Mo⁶⁺ [33] และตารางที่10 แสดงค่าองค์ประกอบที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันที่พบผลึกของ MoO₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 8 ค่าพลังงานจากการวิเคราะห์โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Binding Energy (eV)					
	O	O	Mo	Mo	Si	Al
	1s1	1s2	3d1	3d2	2p1	2p
2Mo/Kao	533.5		234.2		103.8	75.8
5Mo/Kao	533.3		234.3	237.1	103.9	76.5
10 Mo/Kao	533.4		234.0	237.3	104.0	76.0
2Mo/MMT	534.8	532.1	235.9		105.5	77.8
5Mo/MMT	534.1		234.2	238.0	104.7	76.4
10Mo/MMT	534.2	532.0	234.5	237.8	104.9	76.7
2Mo/Al-MMT	533.8	531.7		237.2	104.4	76.1
5Mo/Al-MMT	533.6		234.1	237.3	104.2	76.3
10Mo/Al-MMT	534.2	532.1	235.0	237.8	104.9	76.7

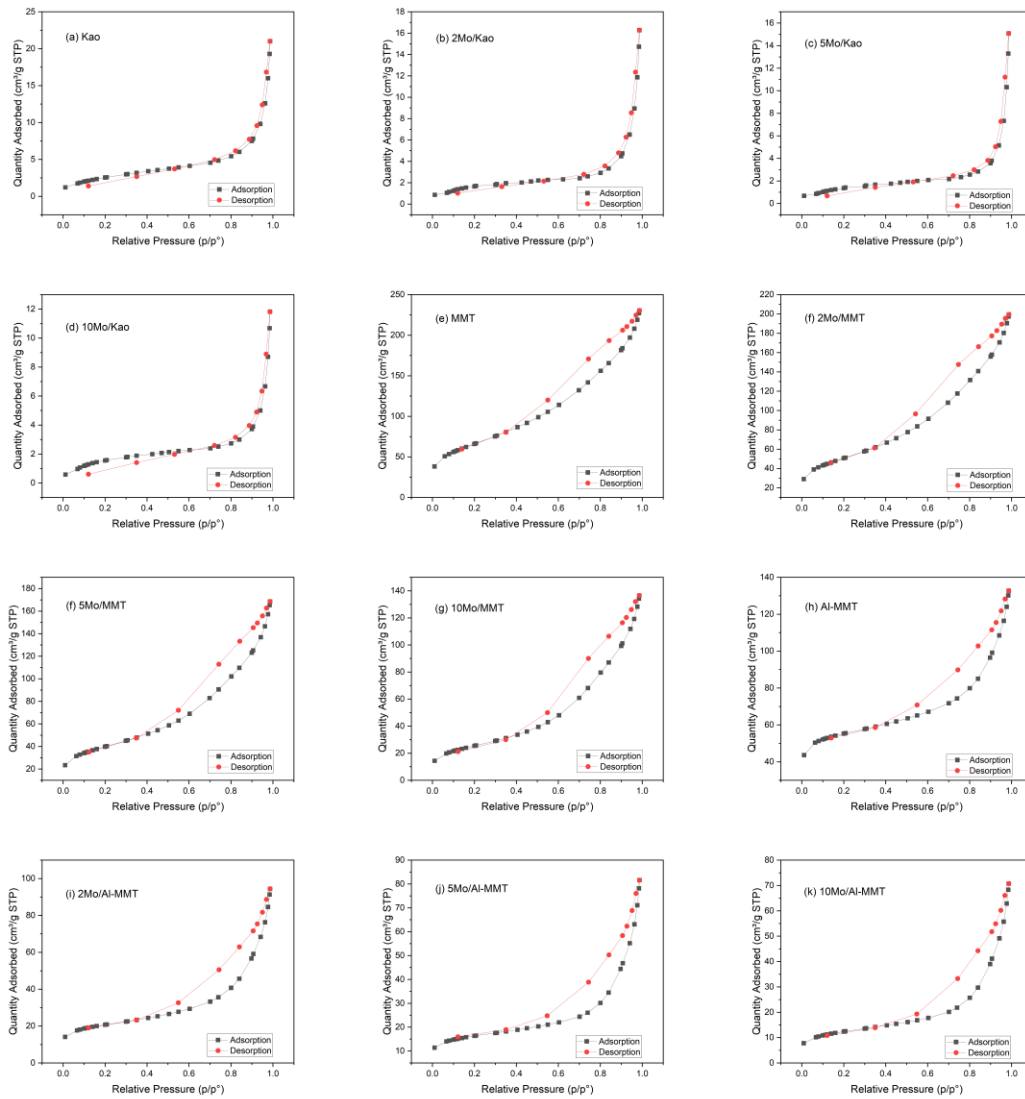
ตารางที่ 9 องค์ประกอบของพื้นผิวโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Mass Concentration (%)					
	O	O	Mo	Mo	Si	Al
	1s1	1s2	3d1	3d2	2p1	2p
2Mo/Kao	71.9	0.0	2.6	0.0	14.3	11.1
5Mo/Kao	64.3	0.0	3.1	0.9	19.5	10.6
10 Mo/Kao	64.4	0.0	3.0	1.8	16.4	14.6
2Mo/MMT	59.6	9.5	1.2	0.0	27.1	7.1
5Mo/MMT	70.7	0.0	1.7	0.5	26.7	6.5
10Mo/MMT	59.6	8.8	2.4	1.4	24.0	5.8
2Mo/Al-MMT	56.5	5.6	2.7	0.0	21.8	9.4
5Mo/Al-MMT	68.9	0.0	1.4	1.2	18.8	9.0
10Mo/Al-MMT	58.7	8.5	5.5	2.3	20.0	7.8

4.1.1.3 วิเคราะห์การดูดซับทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจนเพื่อศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจัดเรียงลำดับจากน้อยไปมาก ได้แก่ เคโอไลไนต์ อะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ และมอนต์มอริลโลไนต์ ตามลำดับ และปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้รับการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม ดังแสดงตามตารางที่ 11 อันเนื่องมาจากโพลด์โมลิบดีนัมลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเข้าไปบดบังหรือทำให้เกิดการอุดตันภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสูญเสียพื้นที่ผิวไป

จากขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดอยู่ระหว่าง 5 ถึง 22 นาโนเมตรซึ่งบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีโครงสร้างรูพรุนอยู่ขนาดกลาง (mesoporous) เนื่องจากขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอยู่ระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งจัดอยู่ในโครงสร้างรูพรุนขนาดกลางนั่นเอง และสอดคล้องกับรูปที่ 14 ที่แสดงถึงไอโซเทอร์มที่ถูกจำแนกตาม IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ซึ่งไอโซเทอร์มของการดูดซับนั้นจะอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวดูดซับกับความดัน (P/P_0) เห็นว่าค่าความสัมพันธ์ความดันในช่วงแรกนั้นต่ำจากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ที่ปรากฏฮิสเทอรีซิสลูป (hysteresis loop) เกิดขึ้นที่ $P/P_0 > 0.4$ ซึ่งลักษณะของไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนี้บ่งชี้จัดอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดรูพรุนอยู่ในขนาดกลาง [9]



รูปที่ 14 การดูดซับทางภาพของก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

ตารางที่ 10 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว BET ^a (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน ^b (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน ^b (นาโนเมตร)
Kao	10	8	15
2Mo/Kao	7	5	20
5Mo/Kao	6	4	22
10 Mo/Kao	6	4	16
MMT	239	307	5
2 MO/MMT	183	251	5
5Mo/MMT	143	187	6
10Mo/MMT	92	148	6
Al-MMT	189	97	7
2Mo/Al-MMT	73	79	8
5Mo/Al-MMT	57	58	9
10Mo/Al-MMT	44	53	8

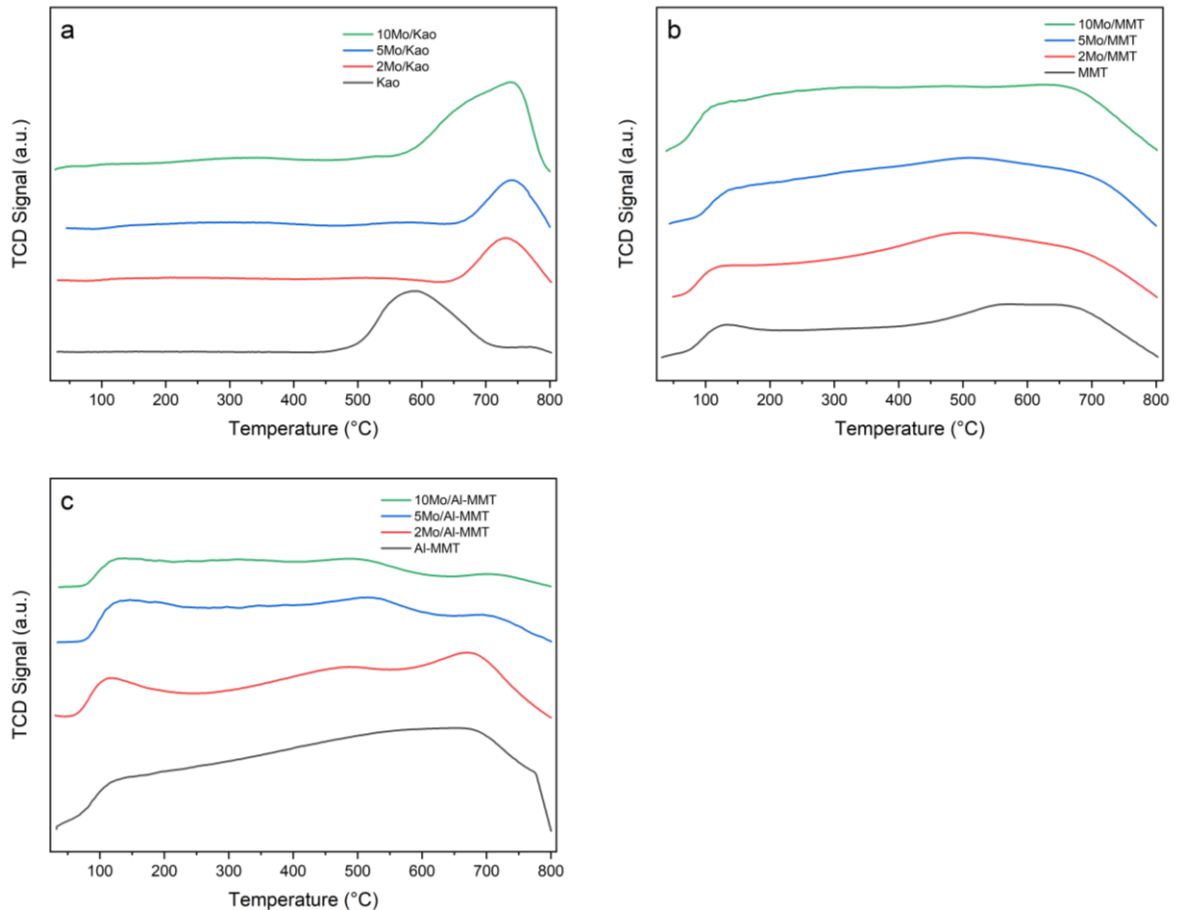
^a Determined from BET method ^b Determined from BJH desorption method

4.1.1.4 วิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการดูดซับแอมโมเนียเพื่อศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งความเป็นกรดนั้นถูกจำแนกออกเป็น 3 ระดับ ได้แก่ กรดอ่อน กรดกลางและกรดรุนแรง จากตารางที่ 12 แสดงถึงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการคำนวณจากการคายแอมโมเนียภายใต้อุณหภูมิ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นรวมกรดสูงที่สุด คือ 10Mo/MMT อยู่ที่ 601.0 ไมโครโมลแอมโมเนียต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา หากพิจารณาความเป็นกรดทั้งหมดโดยพิจารณาจากกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาตามชนิดของตัวรองรับ ทำให้ทราบว่ากลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอไลไนต์มีค่าความเป็นกรดค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม โดยเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัมทำให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพิ่มขึ้นตาม ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับลักษณะความเป็นกรดของกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์เช่นเดียวกัน การปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมบนตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์เป็นการส่งเสริมความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมแล้วไม่สามารถช่วยเพิ่มความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นได้ ตารางที่ 11 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การคายแอมโมเนีย ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)		ความเป็นกรดทั้งหมด ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	ความหนาแน่น ความเป็นกรด (g/m^2)
	อ่อน	กลางถึงแรง		
Kao	0.0	24.8	24.8	2.5
2Mo/Kao	6.2	20.4	26.6	3.8
5Mo/Kao	10.7	17.3	28.0	4.7
10 Mo/Kao	19.6	46.2	65.9	11.0
MMT	180.8	269.1	377.9	1.6
2 Mo/MMT	56.4	411.2	467.6	2.6
5Mo/MMT	69.7	432.2	501.9	3.5
10Mo/MMT	93.5	507.5	601.0	6.5
Al-MMT	84.2	425.9	510.1	2.7
2Mo/Al-MMT	32.4	205.8	238.1	3.3
5Mo/Al-MMT	30.6	128.4	159.0	2.8
10Mo/Al-MMT	21.9	87.0	108.9	2.5

จากรูปที่ 15 การปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับของกลุ่มแคโอไลไนต์ และกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ เป็นการช่วยส่งเสริมเพิ่มความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีการสร้างพันธะใหม่ที่ผิวทำให้มีการให้โปรตอน H^+ ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น [9]



รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างการคายซิบของแอมโมเนียและอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา

ซึ่งจากค่าความหนาแน่นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณหาจากอัตราส่วนของความเป็นกรดทั้งหมดต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ทราบว่ากลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับแคโอไลไนต์ และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ มีค่าความหนาแน่นความเป็นกรดนั้นเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของโมลิบดีนัมที่ปรับปรุงลงไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับอะลูมิเนียม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ความหนาแน่นความเป็นกรดนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่ส่งผลต่อค่าความหนาแน่นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

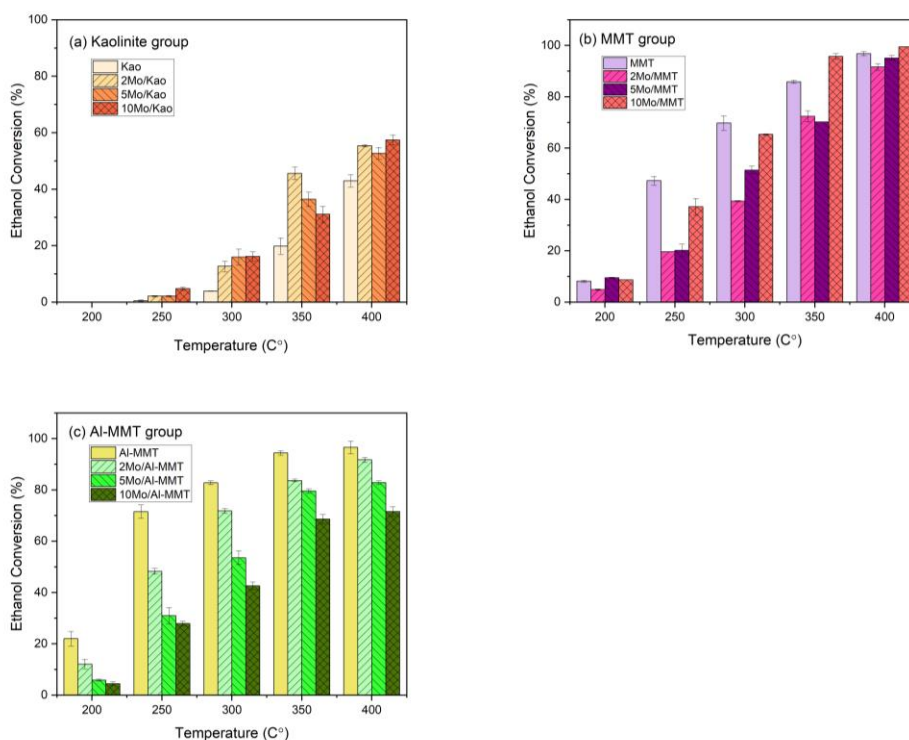
จาก (Inmanee และ Jongsomjit, 2017) [6] การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลิบดีนัม เป็นการเพิ่มความเป็นกรดปานกลางถึงแรงให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากตารางที่ 12 ทำให้ทราบว่า กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอไลไนต์ และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ นั้น เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมทำให้ค่าความเป็นกรดปานกลางถึงแรงของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าความเป็นกรดนั้นสูงขึ้น และการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมนั้นทำให้เกิดการสร้างพันธะใหม่ของโมลิบดีนัมเป็นประเภทกรดเบรินสเตรต และในกรดของลิวอิสแสดงอยู่ที่อะลูมินาในตัวรองรับ[6, 17]

4.1.2 การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอไลไนต์นั้น พิจารณาเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/Kao มีร้อยละการใช้เอทานอลอยู่สูงสุดที่ 57.4 ซึ่งจากการปรับปรุงโมลิบดีนัมบนตัวรองรับเคโอไลไนต์ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถเพิ่มร้อยละการใช้เอทานอลจาก 42.9 เป็น 57.4 เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลในรูปที่ 16 (a)

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์นั้น พิจารณาเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีร้อยละการใช้เอทานอลอยู่ที่ 96.8 91.6 95.1 และ 99.4 ของตัวเร่งปฏิกิริยา MMT, 2Mo/MMT, 5Mo/MMT และ 10Mo/MMT ตามลำดับ แสดงการเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลในรูปที่ 16 (b) และความว่องไวในการทำปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากค่าเลือกเกิดของเอทิลีนมีค่าสูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 92.1 ที่ อุณหภูมิสูงสุด 400 องศาเซลเซียสและยังพบว่าที่อุณหภูมิสูงสุด 400 องศาเซลเซียสร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์มีค่าลดลงตามปริมาณของการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์นั้น พิจารณาเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีร้อยละการใช้เอทานอลอยู่สูงสุดที่ 96.6 และ 71.6 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MMT และ 10Mo/Al-MMT ตามลำดับ แสดงการเปรียบเทียบร้อยละในการใช้เอทานอลแสดงในรูปที่ 16 (c) และความว่องไวในการทำปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากค่าเลือกเกิดของเอทิลีนมีค่าสูงสุดอยู่ที่ ร้อยละ 93.8 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MMT



รูปที่ 16 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส

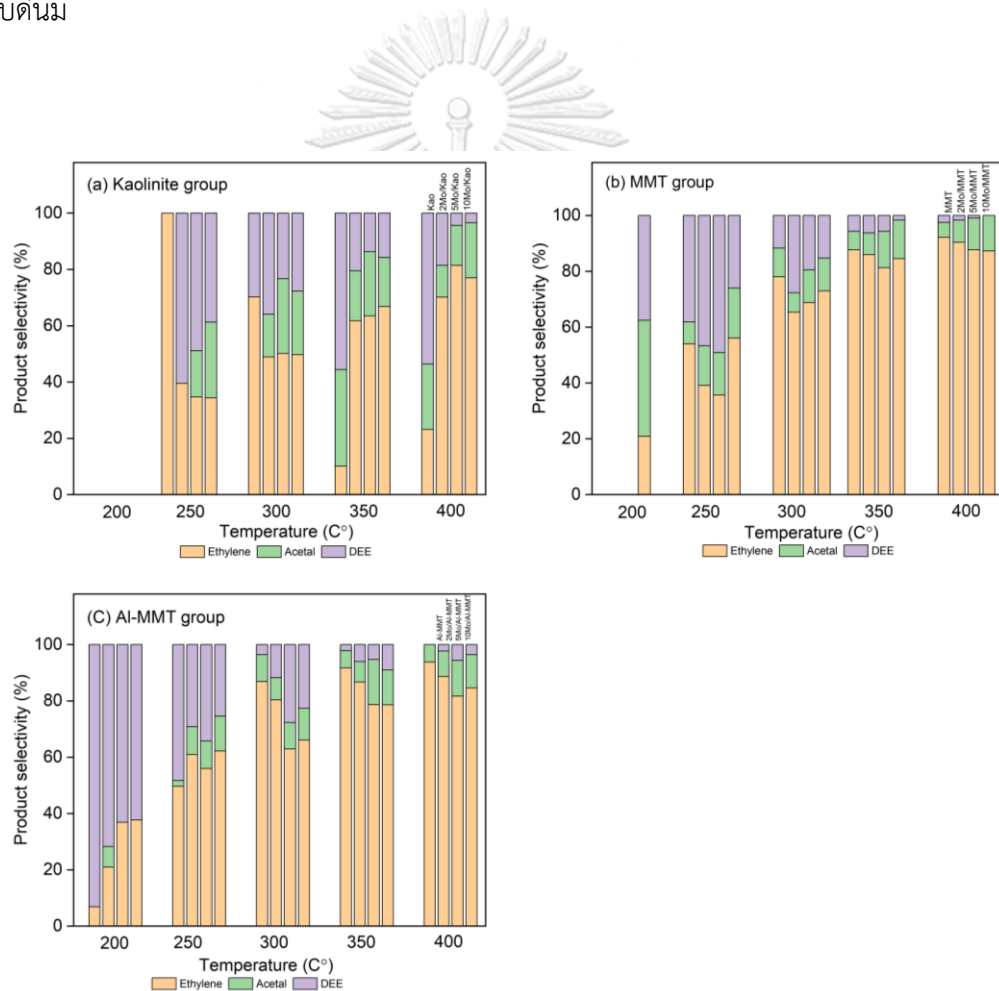
ความว่องไวในการทำปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนมีค่าสูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 81.4 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยา 5Mo/Kao แสดงผลการเปรียบเทียบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอลิไนต์ในรูปที่ 17 (a) ในการผลิตการเกิดของเอทิลีนถูกแสดงการเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดในรูปที่ 18 (a) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/Kao มีร้อยละการเกิดเอทิลีนอยู่สูงสุดที่ 44.2 ซึ่งการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมบนตัวรองรับเคโอลิไนต์ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถเพิ่มร้อยละการเกิดเอทิลีนจาก 10 เป็น 44.2 โดยพิจารณาจากที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสที่มีการใช้เอทานอลสูงที่สุด จากผลวิจัยทำให้ทราบว่าค่าร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอลิไนต์ไม่ค่อยสูงมาก อันเนื่องมาจากคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอลิไนต์นั้นมีพื้นที่ผิวค่อนข้างต่ำอยู่ประมาณ 6 ถึง 10 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมแล้วก็ส่งผลให้พื้นที่ผิวนั้นเล็กลงไปอีกอันเนื่องมาจากที่โมลิบดีนัมนั้นไปบดบังหรืออุดตันรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นอย่างมากและค่าความเป็นกรดของปฏิกิริยาเคโอลิไนต์ค่อนข้างต่ำอยู่ที่ 24.8 ไมโครโมลแอมโมเนียต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อมีการปรับปรุงด้วยการใส่

โพลีดีนัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคโอไลไนต์ เป็นการช่วยส่งเสริมการเพิ่มคุณสมบัติความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเป็น 65.9 ไมโครโมลแอมโมเนียต่อกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/Kao เป็นการส่งเสริมในการเกิดเอทิลีนในปฏิกิริยาขจัดน้ำได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งความเป็นกรดสูงสุดในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับเคโอไลไนต์ ส่งผลทำให้การใช้เอทานอลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 42.9 เป็นร้อยละ 57.4 และร้อยละผลได้ของการผลิตเอทิลีนเพิ่มขึ้น จากร้อยละ 10.0 เป็น ร้อยละ 44.2 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับเคโอไลไนต์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/Kao

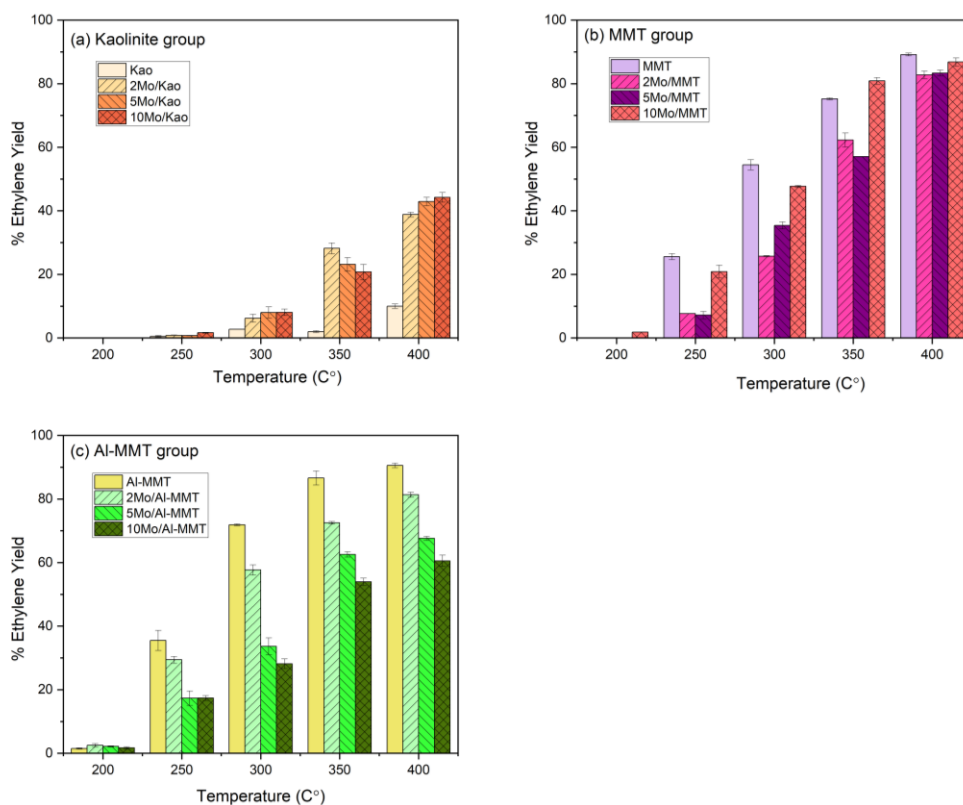
ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์แสดงผลการเปรียบเทียบในรูปที่ 17 (b) โดยพิจารณาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์จากร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และแสดงผลการเปรียบเทียบร้อยละการเกิดของเอทิลีนในรูปที่ 18 (b) โดยเรียงลำดับร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 89.1 ของตัวเร่งปฏิกิริยา MMT มากกว่า ร้อยละ 82.8 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2Mo/MMT มากกว่า ร้อยละ 83.3 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5Mo/MMT และยิ่งมากกว่า ร้อยละ 86.8 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/MMT ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จากค่าร้อยละการเกิดเอทิลีนแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโพลีดีนัมมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนที่ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้รับการปรับปรุงด้วยโพลีดีนัม เนื่องจากคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์มีพื้นที่ผิว 239 ตารางเมตรต่อกรัม หลังจากถูกปรับปรุงด้วยโพลีดีนัมแล้ว โพลีดีนัมทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวที่ตารางที่ 11 ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำเป็นอย่างมาก ถึงแม้ความเป็นกรดจะมีค่าสูงขึ้นจากการปรับปรุงด้วยโพลีดีนัม แต่พื้นที่ผิวลดลงจากการปรับปรุงด้วยโพลีดีนัมที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทำให้พื้นที่พื้นผิวลดลงจาก 239 เป็น 92 ตารางเมตรต่อกรัมลดลงมากกว่าครึ่งหนึ่ง และเมื่อมีการปรับปรุงโพลีดีนัม โดยการเพิ่มปริมาณโพลีดีนัมเป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแล้วทำให้ร้อยละการเกิดเอทิลีนสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโพลีดีนัม เนื่องด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/MMT มีค่าขนาดของผลึก MoO_3 สูงที่สุดที่ 46 นาโนเมตรเทียบกับกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงด้วยโพลีดีนัม จากการวิเคราะห์ผลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละการเกิดเอทิลีนที่ดีที่สุดในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์คือ MMT และ 10Mo/MMT ในตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ร้อยละการเกิดของเอทิลีนอยู่ที่ร้อยละ 89.1 และ 86.8 ตามลำดับ

ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ถูกแสดงผลการเปรียบเทียบในรูปที่ 17 (c) และยังได้แสดงผลการเปรียบเทียบร้อยละการเกิดของเอทิลีนในรูปที่ 18 (c) โดยเรียงลำดับร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MMT ที่

ร้อยละ 90.6 และต่ำสุดที่ร้อยละ 60.5 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/ Al-MMT ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งร้อยละการเกิดเอทิลีนลดลง อันเนื่องมาจากคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับอะลูมิเนียม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์หลังจากถูกการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมแล้วทำให้พื้นที่ผิวลดลงจาก 189 ถึง 73 ตารางเมตรต่อกรัม และยังไม่สามารถเพิ่มคุณสมบัติค่าความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้ ค่าความเป็นกรดนั้นลดลง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัมตามที่แสดงในตารางที่ 12 ซึ่งไม่เป็นผลดีในการเกิดเอทิลีนในปฏิกิริยาขจัดน้ำ จากผลงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละการเกิดเอทิลีนที่ดีที่สุดในกลุ่มตัวรองรับอะลูมิเนียม ฟิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ คือ Al-MMT และ 2Mo/Al-MMT ในตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม



รูปที่ 17 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส



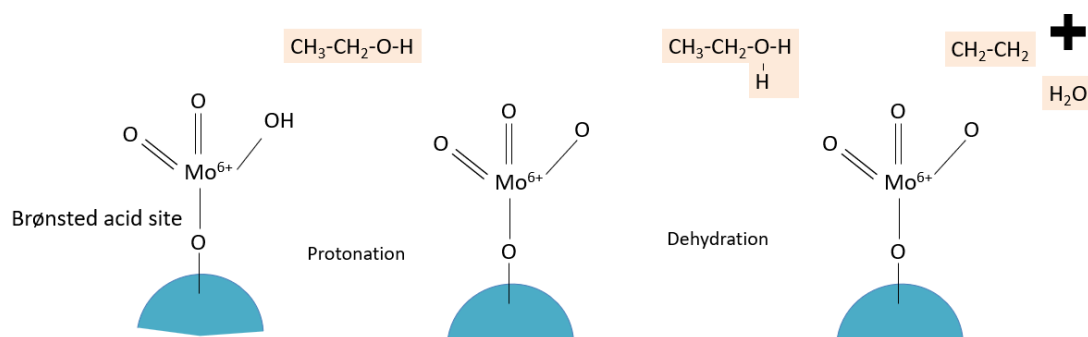
รูปที่ 18 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส

ในการทำปฏิกิริยาใดๆ ขนาดพื้นที่ผิวของความสามารถปฏิกิริยาถือว่ามีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากพื้นที่ผิวจะสัมผัสกับสารตั้งต้นแล้วทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ หากตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีพื้นที่ผิวที่สามารถสัมผัสกับสารตั้งต้นได้มาก ย่อมจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาก็เร็วขึ้น และดีขึ้นได้

และในปฏิกิริยาการขจัดน้ำนั้น ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดที่ดีก็จะเป็นการส่งเสริมในการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำนั้นได้เป็นอย่างมากซึ่งการปรับปรุงด้วยโมลิตินั้นนั้น หวังเพื่อเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการปรับปรุงด้วยโมลิตินั้นลงไปบนตัวรองรับแล้ว โมลิตินั้นจะเกิดการสร้างพันธะใหม่กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดกรดประเภทของเบรินสเตดซึ่งจะให้โปรตอน H^+ [6, 17] และเมื่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนนั้น เอทานอลจะรวมกับ H^+ และเกิดเป็นเอทิลีนและน้ำ [24] ซึ่งรูปที่ 19 ได้แสดงถึงแผนภาพการเกิดกรดทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นยังส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย โดยใน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นของกรดสูงก็ทำให้ปฏิกิริยาการขจัดน้ำนั้นเกิดได้ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นของความเป็นกรดนั้นต่ำ[25]

กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับเคโอลิโนต์และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ การปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม สามารถปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติความเป็นกรดทั้งหมดและความหนาแน่นของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นผลที่ดีต่อการปฏิกิริยาการขจัดน้ำเป็นอย่างมาก จึงทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มตัวรองรับเคโอลิโนต์นั้นเดิมมีพื้นที่ผิวที่น้อยมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอื่น และเมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมทำให้พื้นที่ผิวลดลง เนื่องมาจากการบดบังหรือการอุดตันของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายเพราะมีขนาดของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อย โดยรวมแล้วการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมนั้น ถือว่าเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มตัวรองรับเคโอลิโนต์และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์ตามร้อยละผลได้ของการผลิตเอทีสีนเพิ่มขึ้น จากร้อยละ 10.0 เป็น ร้อยละ 44.2 ของ Kao, 10Mo/Kao ตามลำดับ และจากร้อยละ 82.8 เป็น 86.8 ของ 2Mo/MMT, 10Mo/MMT ตามลำดับ แต่ในกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ ซึ่งโครงสร้างของอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ [19] คาดหวังว่าอะลูมินาจะช่วยเพิ่มช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เพื่อให้พื้นที่ผิวนั้นมีค่าที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีลักษณะโครงสร้างที่มีอะลูมินาอยู่ระหว่างของชั้นแร่ดิน แต่ในผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว จากตารางที่ 10 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยามอนต์มอริลโลไนต์นั้นมีพื้นที่ผิวมีค่ามากกว่า และเมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมลงไปอีกเป็นโลหะอีกตัวในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ยิ่งทำให้พื้นที่ผิวลดลง เนื่องจากการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมไปบล็อกรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งส่งผลในขนาดของผลึกลดลงได้ ประกอบกับค่าความเป็นกรดที่ลดลงและความหนาแน่นของกรดที่ไม่เพิ่มขึ้น กล่าวคือ การปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมนั้นไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการขจัดน้ำนี้ได้



รูปที่ 19 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 12 ค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละของการ ใช้เอทานอล (Conversion)	ร้อยละของการเลือกเกิด (Selectivity)			ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์ (Yield)		
			ET	ACT	DEE	ET	ACT	DEE
Kao	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	0.5	100.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0
	300	3.9	70.2	0.0	29.8	2.8	0.0	1.2
	350	19.8	10.1	34.3	55.6	2.0	6.8	11.0
	400	42.9	23.2	23.2	53.6	10.0	10.0	23.0
2Mo/Kao	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	2.1	39.5	0.0	60.5	0.8	0.0	1.3
	300	12.7	48.9	15.1	36.0	6.2	1.9	4.6
	350	45.6	61.8	17.7	20.5	28.2	8.1	9.3
	400	55.4	70.1	11.3	18.6	38.8	6.3	10.3
5Mo/Kao	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	2.1	34.7	16.4	48.9	0.7	0.3	1.0
	300	16.0	50.1	26.6	23.3	8.0	4.3	3.7
	350	36.4	63.5	22.8	13.7	23.1	8.3	5.0
	400	52.7	81.4	14.2	4.4	42.9	7.5	2.3
10Mo/Kao	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	4.8	34.4	26.9	38.7	1.6	1.3	1.9
	300	16.2	49.7	22.6	27.7	8.1	3.7	4.5
	350	31.1	66.8	17.5	15.7	20.8	5.4	4.9
	400	57.4	77.0	19.7	3.4	44.2	11.3	1.9
MMT	200	8.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	47.3	54.0	7.8	38.2	25.6	3.7	18.1
	300	69.8	78.1	10.2	11.7	54.5	7.2	8.2
	350	85.8	87.7	6.7	5.7	75.2	5.8	4.9
	400	96.8	92.1	5.4	2.5	89.1	5.2	2.4

ต่อตารางที่ 12 ค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละของการ ใช้เอทานอล (Conversion)	ร้อยละของการเลือกเกิด (Selectivity)			ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์ (Yield)		
			ET	ACT	DEE	ET	ACT	DEE
2Mo/MMT	200	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	19.6	39.1	14.2	46.6	7.7	2.8	9.1
	300	39.3	65.4	6.9	27.7	25.7	2.7	10.9
	350	72.4	86.0	7.7	6.3	62.3	5.6	4.6
	400	91.6	90.4	8.0	1.7	82.8	7.3	1.5
5Mo/MMT	200	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	20.2	35.6	15.3	49.1	7.2	3.1	9.9
	300	51.4	68.8	11.8	19.4	35.4	6.0	10.0
	350	70.2	81.3	13.1	5.6	57.0	9.2	4.0
	400	95.1	87.7	11.5	0.9	83.3	10.9	0.8
10Mo/MMT	200	8.7	20.9	41.5	37.6	1.8	3.6	3.3
	250	37.2	56.1	17.9	26.0	20.9	6.7	9.7
	300	65.3	73.0	11.7	15.3	47.7	7.6	10.0
	350	95.7	84.5	13.8	1.7	80.9	13.2	1.6
	400	99.4	87.3	12.7	0.0	86.8	12.6	0.0
Al-MMT	200	22.0	6.8	0.0	93.2	1.5	0.0	20.5
	250	71.5	49.7	2.1	48.2	35.5	1.5	34.5
	300	82.8	86.9	9.5	3.6	71.9	7.9	3.0
	350	94.4	91.8	6.1	2.1	86.6	5.8	2.0
	400	96.6	93.8	6.2	0.0	90.6	6.0	0.0
2Mo/Al-MMT	200	12.1	20.9	7.3	71.8	2.5	0.9	8.7
	250	48.2	61.0	9.8	29.2	29.4	4.7	14.1
	300	71.8	80.3	7.9	11.8	57.7	5.7	8.4
	350	83.7	86.7	7.3	6.0	72.5	6.1	5.1
	400	91.8	88.7	9.0	2.3	81.3	8.3	2.1

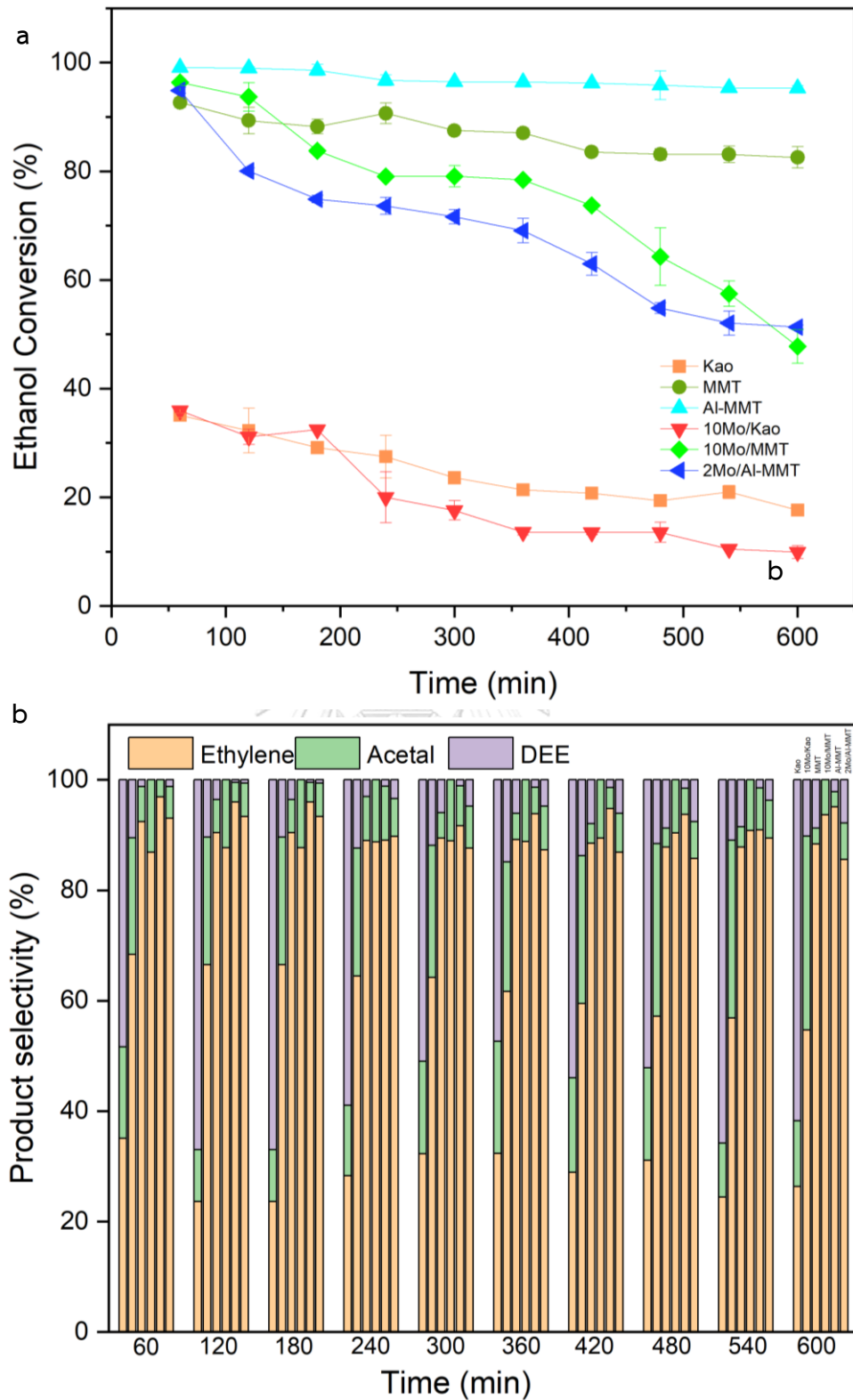
ต่อตารางที่ 12 ค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละของการ ใช้เอทานอล (Conversion)	ร้อยละของการเลือกเกิด (Selectivity)			ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์ (Yield)		
			ET	ACT	DEE	ET	ACT	DEE
5Mo/Al-MMT	200	5.8	36.9	0.0	63.1	2.1	0.0	3.7
	250	31.0	56.0	9.8	34.2	17.3	3.0	10.6
	300	53.5	62.9	9.4	27.7	33.6	5.0	14.8
	350	79.6	78.6	12.4	9.0	62.6	9.9	7.1
	400	82.8	81.7	12.7	5.6	67.6	10.5	4.7
10Mo/Al-MMT	200	4.5	37.8	0.0	62.2	1.7	0.0	2.8
	250	27.9	62.2	12.4	25.4	17.4	3.5	7.1
	300	42.6	66.1	11.2	22.6	28.2	4.8	9.6
	350	68.6	78.6	16.0	5.3	54.0	11.0	3.7
	400	71.6	84.6	11.9	3.5	60.5	8.5	2.5

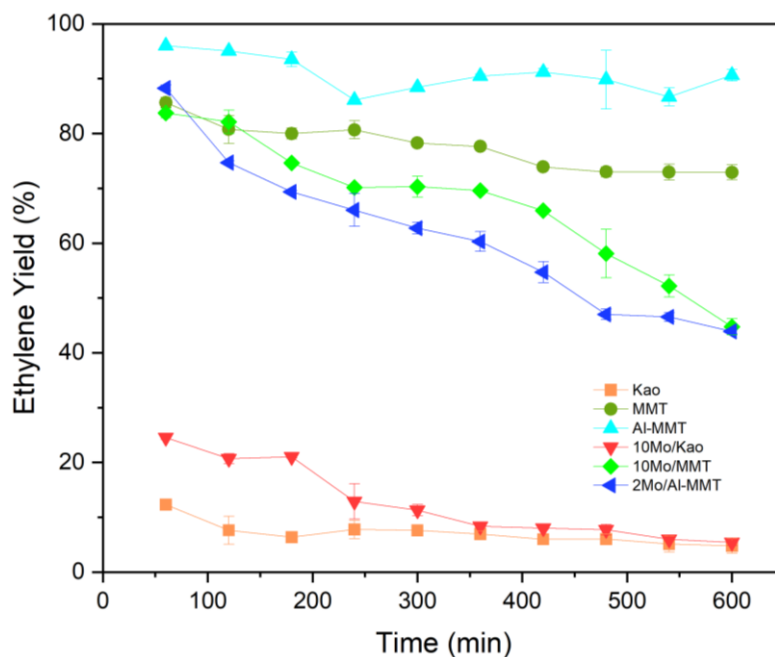
4.2 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลไป เป็นเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 ชั่วโมง หรือ 600 นาที

โดยเป็นการศึกษาการเปรียบเทียบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วย
โมลิบดีนัมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในแต่ละกลุ่มตัวรองรับเคลย์ทั้ง 3 ชนิด
ซึ่งเลือกจากค่าร้อยละการเกิดเอทิลีนที่สูงที่สุด ซึ่งจากค่าร้อยละการเกิดของเอทิลีนจากตัวเร่ง
ปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอลิไนต์ได้ค่าสูงสุดอยู่ที่
44.2 จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/Kao ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ได้ค่าร้อยละ
การเกิดเอทิลีนสูงสุดที่ 86.8 จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10Mo/MMT และในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัว
รองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์อยู่ที่ 81.3



รูปที่ 20 (a) แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการใช้เอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาและ (b) การเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ใน ช่วงเวลา 600 นาที



รูปที่ 21 แสดงถึงการเปรียบเทียบร้อยละการเกิดเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงเวลา 600 นาที

จากตารางที่ 14 และรูปที่ 19 ถึง 20 อภิปรายผลได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับอะลูมิเนียม ฟिलลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมมีความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่สุดซึ่งมีการเริ่มเสื่อมสภาพที่ 120 นาทีแรก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ฟिलลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์มีการรักษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาจากทั้งหมด รองลงมาเป็นกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์และตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอไลไนต์ ตามลำดับ ซึ่งอันเนื่องมาจากการสะสมของโค้กในความเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 13 แสดงค่าร้อยละของการใช้ไอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์
ในช่วงเวลา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลา (นาที)	ร้อยละของการ ใช้ไอทานอล Conversion	ร้อยละของการเลือกเกิด (Selectivity)			ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์ (Yield)		
			ET	ACT	DEE	ET	ACT	DEE
Kao	60	35.1	35.1	16.6	48.3	12.3	5.82	16.96
	120	32.3	23.6	9.4	67.0	7.6	3.02	21.62
	180	29.1	21.9	7.8	70.3	6.4	2.27	20.48
	240	27.5	28.3	12.7	59.0	7.8	3.50	16.20
	300	23.6	32.3	16.7	51.0	7.6	3.95	12.04
	360	21.4	32.3	20.3	47.4	6.9	4.34	10.13
	420	20.8	28.9	17.1	54.0	6.0	3.55	11.21
	480	19.4	31.1	16.8	52.1	6.0	3.25	10.11
	540	21.0	24.4	9.8	65.8	5.1	2.05	13.81
	600	18.2	26.3	11.9	61.7	4.8	2.17	11.23
10Mo/Kao	60	35.9	68.4	21.2	10.5	24.6	7.61	3.76
	120	31.1	66.5	23.1	10.4	20.7	7.20	3.23
	180	32.4	64.9	27.1	8.0	21.1	8.78	2.59
	240	20.0	64.5	23.1	12.4	12.9	4.62	2.48
	300	17.6	64.2	23.9	11.9	11.3	4.20	2.09
	360	13.6	61.7	23.5	14.9	8.4	3.19	2.02
	420	13.5	59.5	26.8	13.7	8.0	3.62	1.86
	480	13.5	57.2	31.3	11.5	7.7	4.24	1.56
	540	10.5	56.9	32.2	10.9	6.0	3.37	1.15
	600	9.9	54.7	35.2	10.2	5.4	3.49	1.01

ต่อตารางที่ 13 แสดงค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของ
ผลิตภัณฑ์ ในช่วงเวลา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลา (นาที)	ร้อยละของการ ใช้เอทานอล Conversion	ร้อยละของการเลือกเกิด (Selectivity)			ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์ (Yield)		
			ET	ACT	DEE	ET	ACT	DEE
MMT	60	92.7	92.4	6.3	1.2	85.7	5.87	1.13
	120	89.3	90.4	6.0	3.6	80.8	5.37	3.20
	180	88.2	90.7	5.3	4.0	80.0	4.66	3.57
	240	90.7	89.0	8.0	3.0	80.7	7.24	2.75
	300	87.5	89.4	4.6	5.9	78.3	4.03	5.20
	360	87.1	89.2	4.8	6.1	77.7	4.14	5.27
	420	83.5	88.5	3.6	7.9	73.9	3.01	6.62
	480	83.1	87.8	3.4	8.8	73.0	2.83	7.30
	540	83.1	87.8	3.7	8.5	73.0	3.05	7.08
	600	82.5	88.4	2.9	8.8	72.9	2.38	7.23
10Mo/MMT	60	96.4	86.9	13.1	0.0	83.8	12.62	0.0
	120	93.7	87.7	12.3	0.0	82.1	11.54	0.0
	180	83.8	89.1	10.9	0.0	74.6	9.16	0.0
	240	79.1	88.8	11.2	0.0	70.2	8.88	0.0
	300	79.1	88.9	11.1	0.0	70.3	8.77	0.0
	360	78.4	88.8	11.2	0.0	69.6	8.79	0.0
	420	73.7	89.5	10.5	0.0	65.9	7.76	0.0
	480	64.3	90.4	9.6	0.0	58.1	6.17	0.0
	540	57.5	90.8	9.2	0.0	52.2	5.27	0.0
	600	47.8	93.7	6.3	0.0	44.7	3.02	0.0

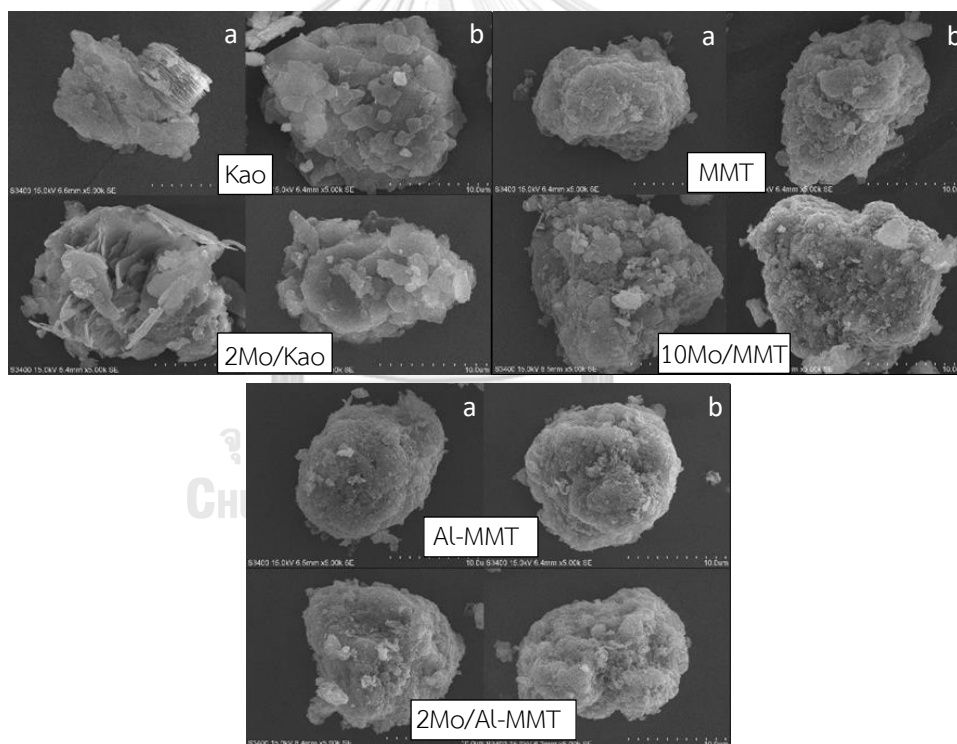
ต่อตารางที่ 13 แสดงค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของ
ผลิตภัณฑ์ ในช่วงเวลา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลา (นาที)	ร้อยละของการ ใช้เอทานอล Conversion	ร้อยละของการเลือกเกิด (Selectivity)			ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์ (Yield)		
			ET	ACT	DEE	ET	ACT	DEE
Al-MMT	60	99.1	96.9	3.1	0.0	96.0	3.0	0.0
	120	99.0	96.0	3.5	0.5	95.0	3.5	0.5
	180	98.6	94.8	4.5	0.6	93.5	4.5	0.6
	240	96.7	89.0	9.8	1.2	86.1	9.5	1.1
	300	96.5	91.7	7.2	1.1	88.4	7.0	1.1
	360	96.4	93.9	4.8	1.3	90.5	4.6	1.3
	420	96.2	94.8	3.8	1.4	91.2	3.6	1.4
	480	95.8	93.7	4.7	1.5	89.8	4.5	1.5
	540	95.3	90.9	7.6	1.5	86.7	7.3	1.4
	600	95.3	95.1	2.7	2.2	90.7	2.6	2.1
2Mo/Al-MMT	60	94.9	93.1	5.7	1.2	88.3	5.4	1.2
	120	80.0	93.3	6.1	0.6	74.7	4.9	0.5
	180	74.9	92.7	6.4	0.9	69.4	4.8	0.7
	240	73.6	89.7	6.9	3.4	66.0	5.1	2.5
	300	71.6	87.6	7.6	4.8	62.7	5.4	3.4
	360	69.1	87.3	7.9	4.8	60.3	5.5	3.3
	420	62.9	86.9	7.0	6.1	54.7	4.4	3.9
	480	54.8	85.8	6.7	7.6	47	3.7	4.2
	540	52.0	89.4	6.8	3.7	46.5	3.6	2.0
	600	51.3	85.6	6.6	7.8	43.9	3.4	4.0

4.2.1 การศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการเอกซเรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDX)

การศึกษาการเปรียบเทียบลักษณะรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในแต่ละกลุ่มตัวรองรับเคลย์ทั้ง 3 ชนิดหลังจากผ่านการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 ชั่วโมง หรือ 600 นาทีแล้วเห็นว่าลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีลักษณะที่แตกต่างไปจากเดิมจากก่อนการทดสอบความเสถียรดังรูปที่ 21



รูปที่ 22 แสดงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด a.ก่อนการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา b.หลังการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

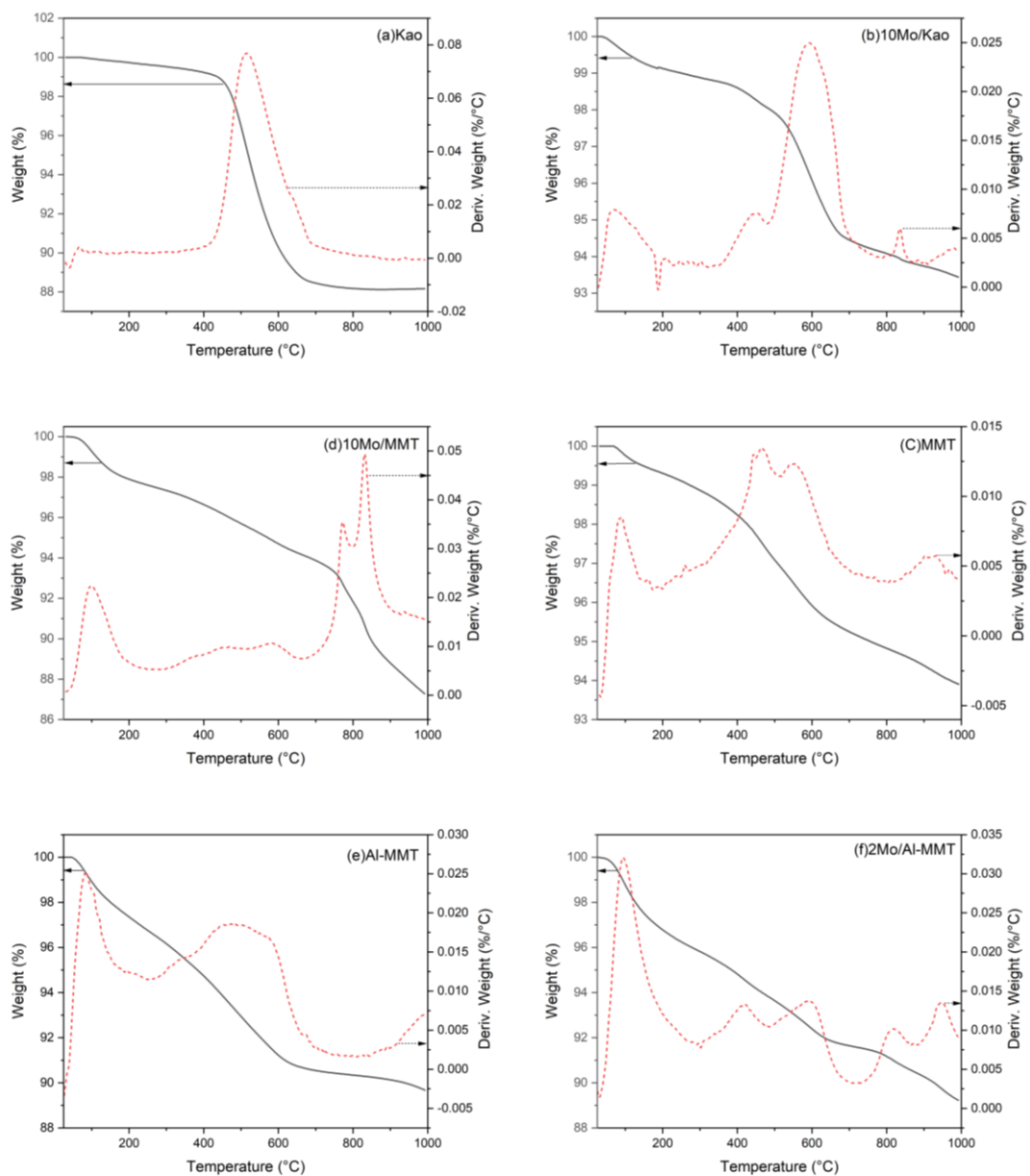
4.2.1.2 วิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน (TGA)

เป็นศึกษา วิเคราะห์ เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (coke) หลังเกิดการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาจากตารางที่ 15 และ รูปที่ 22 ปริมาณของสารตั้งต้นของโค้กที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกคำนวณเป็นความแตกต่างระหว่างมวลเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยากับหลังจากการทำความร้อน ซึ่งพบว่ากลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์มอนต์มอริลโลไนต์มีการสะสมโค้กมากที่สุดอยู่ที่ 9.6 เปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2Mo/Al-MMT

ตารางที่ 14 การสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนัก (%)	ปริมาณโค้กที่สะสม (%)
Kao	300	98.3	5.3
	700	94.7	
10Mo/Kao	300	95.6	5.8
	700	94.2	
MMT	300	99.3	4.8
	700	95.2	
10Mo/MMT	300	97.0	6.3
	700	93.4	
Al-MMT	300	97.3	9.5
	700	90.5	
2Mo/Al-MMT	300	95.8	9.6
	700	90.1	

ทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการการระเหยของน้ำที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วงความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ขึ้นไปจนถึง 700 องศาเซลเซียส โค้กอ่อน (soft coke) จะถูกกำจัดออกไป และในช่วงความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ฮาร์ดโค้ก (hard coke) จะระเหยออกไป[34]



รูปที่ 23 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยความร้อนจากการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน (TGA)

4.3 สรุปจากผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเคลือบที่ต่างกันทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ เคโอลิโนต์ มอนต์มอริลโลไนต์และอะลูมินัม ฟिलลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ ซึ่งมีการปรับปรุงด้วยโลหะโมลิบดีนัมที่มีปริมาณที่ต่าง คือ 2.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมากับการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ซึ่งสามารถอธิบายผลจากการวิเคราะห์ได้ว่า ปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยเอทานอลไปเป็นเอทิลีน ที่อุณหภูมิประมาณ 200 ถึง 250 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และ อะซีตัลดีไฮด์ และที่อุณหภูมิประมาณ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส จึงได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ร้อยละของการใช้เอทานอลเพิ่มขึ้น

กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับเคโอลิโนต์มีพื้นที่ผิว ความเป็นกรดค่อยข้างขึ้นต่ำที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับกลุ่มอื่น เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมทำให้พื้นที่ผิวนั้นมีค่าลดลง แต่ความเป็นกรดนั้นสูงขึ้น ตามปริมาณโมลิบดีนัมที่ไหลลดลงไปยังบนตัวรองรับซึ่งเป็นผลดีต่อปฏิกิริยาขจัดน้ำ และในกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์มีพื้นที่ผิวที่สูง และความเป็นกรดที่สูง เมื่อเทียบกับกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น และเมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมแล้ว ยังสามารถช่วยส่งเสริมความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และสูงขึ้นตามปริมาณโมลิบดีนัมที่ไหลลดลงไปบนตัวรองรับ ส่งผลให้ค่าร้อยละผลที่ได้เอทิลีนมีค่าเพิ่มขึ้นตามด้วย ซึ่งการที่โมลิบดีนัมสามารถปรับปรุงความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้เนื่องจากโมลิบดีนัมนั้นจะเกิดการสร้างพันธะใหม่กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดกรดประเภทของเบรินสเตด และในกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม ฟिलลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์เดิมที่ตัวเร่งปฏิกิริยารองรับอะลูมินัม ฟिलลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์มีค่าความเป็นกรดที่อยู่ระดับที่ดีอยู่แล้ว เมื่อมีการปรับปรุงด้วยการใส่โมลิบดีนัมติลงไปยังบนตัวรองรับ เป็นการอุดตัน เกิดการบล็อกของขนาดลงพอรุน ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง และยังไม่สามารถเพิ่มความกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และความหนาแน่นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าไม่เพิ่มขึ้น เมื่อมีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม ซึ่งไม่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เลย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยารองรับอะลูมินัม ฟिलลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์สามารถทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า ที่อุณหภูมิต่ำได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาการเปรียบเทียบเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมในแต่ละกลุ่มตัวรองรับเคลย์ทั้ง 3 ชนิด โดยเลือกจากค่าร้อยละการเกิดของเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมที่ได้มากที่สุด อภิปรายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมนั้นมีการสะสมของฮาร์ดโค้กสูงกว่า



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้วิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ และการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทีลิน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเคลย์ที่ต่างกันทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ เคโอลิไนต์ มอนต์มอริลโลไนต์และรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ ซึ่งมีการปรับปรุงด้วยโลหะโมลิบดีนัมที่มีปริมาณต่างกัน คือ 2.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตลอดจนถึงการศึกษาค่าเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในบทนี้เป็นการสรุปผลจากงานวิจัย และข้อเสนอแนะต่างๆ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์

พบว่าโลหะโมลิบดีนัมที่ไหลตกลงไปยังตัวรองรับมีเลขออกซิเดชัน +6 จากการวิเคราะห์จากเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ ดังนั้นผลึกของโมลิบดีนัมของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปแบบของโมลิบดีนัมออกไซด์นั่นคือ MoO_3 ซึ่งยืนยันจากผลการวิเคราะห์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ซึ่งขนาดของผลึก MoO_3 ตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอลิไนต์และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์นั้นมีขนาดของผลึก MoO_3 ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะของโมลิบดีนัมที่ไหลตกลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา และกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์พบว่าขนาดของผลึก MoO_3 มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะโมลิบดีนัมที่ไหลตกลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.2 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทีลิน

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่คุณสมบัติความเป็นกรดทั้งความเป็นกรดรวมทั้งหมดและความหนาแน่นของกรด มีผลปฏิกิริยาการขจัดน้ำนี้เป็นอย่างมากโมลิบดีนัมนั้นจะเกิดการสร้างพันธะใหม่กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดกรดประเภทของเบรินสเตดสามารถให้โปรตอนได้ จึงสามารถเพิ่มความเป็นกรดแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมนั้นทำให้ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงตามปริมาณของโมลิบดีนัม ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

ด้วยเอทานอลนี้ ที่อุณหภูมิประมาณ 200 ถึง 250 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และอะซีตัลดีไฮด์ และที่อุณหภูมิประมาณ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส จึงได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน ทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พิจารณาที่ 400 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละของการใช้เอทานอลเพิ่มขึ้นซึ่งในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับเคโอลิไนต์ก่อนมีการปรับปรุงด้วยโมลิตินัมร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนอยู่ที่ 42.9 และ 10.0 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิตินัมให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนปริมาณสูงสุดอยู่ที่ปริมาณโมลิตินัมที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเป็น 57.4 และ 44.2 ตามลำดับ ในส่วนค่าร้อยละของการใช้เอทานอลเพิ่มขึ้นซึ่งในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์ก่อนมีการปรับปรุงด้วยโมลิตินัมร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีน อยู่ที่ 96.8 และ 89.1 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิตินัมที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนปริมาณสูงสุดอยู่ที่ปริมาณโมลิตินัมที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเป็น 99.4 และ 86.8 ตามลำดับ และค่าร้อยละของการใช้เอทานอลเพิ่มขึ้นซึ่งในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ก่อนมีการปรับปรุงด้วยโมลิตินัมร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีน อยู่ที่ 96.6 และ 89.1 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิตินัมที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนปริมาณสูงสุดอยู่ที่ปริมาณโมลิตินัมที่ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร้อยละการใช้ของเอทานอลและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนเพิ่มขึ้นเป็น 91.8 และ 81.3 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องตามการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.3 การการศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการจัดน้ำจากเอทานอลไปเป็นเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 ชั่วโมง หรือ 600 นาที

การศึกษากการเปรียบเทียบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิตินัม เลือจากค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนมากที่สุดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิตินัมในแต่ละกลุ่มตัวรองรับเคลย์ทั้ง 3 ชนิด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยโมลิตินัมมีความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่สุด แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินัม พิลลาร์ มอนต์มอริลโลไนต์มีการรักษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา

อื่น รองลงมาเป็นกลุ่มตัวรองรับมอนต์มอริลโลไนต์และตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวรองรับ เคโอไลไนต์ ตามลำดับ และตารางที่15 แสดงถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ที่พิจารณาในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกการปรับปรุงด้วยโมลิบดีนัมที่ให้ค่าร้อยละเอทิลีนสูงสุดอยู่ที่ 86.8 คือ 10Mo/MMT

ตารางที่ 15 การเปรียบเทียบกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในการขจัดน้ำเอทานอลกับเอทิลีน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการใช้เอทานอล	ร้อยละเอทิลีน	อ้างอิง
Al-HBZ	92	90.2	[7]
M-Al	92	88.9	[7]
Silica-alumina	N/A	76.7	[5]
Zeolites	N/A	95.9	[5]
M-Al-600	99.98	98.75	[6]
0.3M(HCl) MMT	95	93	[9]
13.5W/MMT	96.0	92.88	[28]
1Mo/Al-SSP	100	90.11	[30]
5Mo/M-Al-600	97.64	86.75	[6]
10Mo/MMT	99.4	86.8	งานวิจัยนี้
Al-MMT	96.6	90.6	งานวิจัยนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างสภาวะก๊าซและของเหลว
- ศึกษาตัวรองรับชนิดอื่นที่อาจจะมีความเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยากับโลหะโมลิบดีนัม
- ศึกษาเพิ่มเติมโดยการเลือกใช้โลหะที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา อาทิเช่น Ti, Ni, W เป็นต้น

ภาคผนวก



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก การคำนวณหาขนาดของผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

1. การคำนวณหา ขนาดผลึก (crystal size) หาสมการของ Scherrer สามารถวัดและวิเคราะห์จากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ L คือ ขนาดผลึก

k คือ ค่าคงที่ของเซอร์เรอร์ เท่ากับ 0.9

λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์เท่ากับ

β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด (FWHM)

และ θ คือมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ลักษณะพื้นผิว

2. การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก หาจากกฎของแบรกก์

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

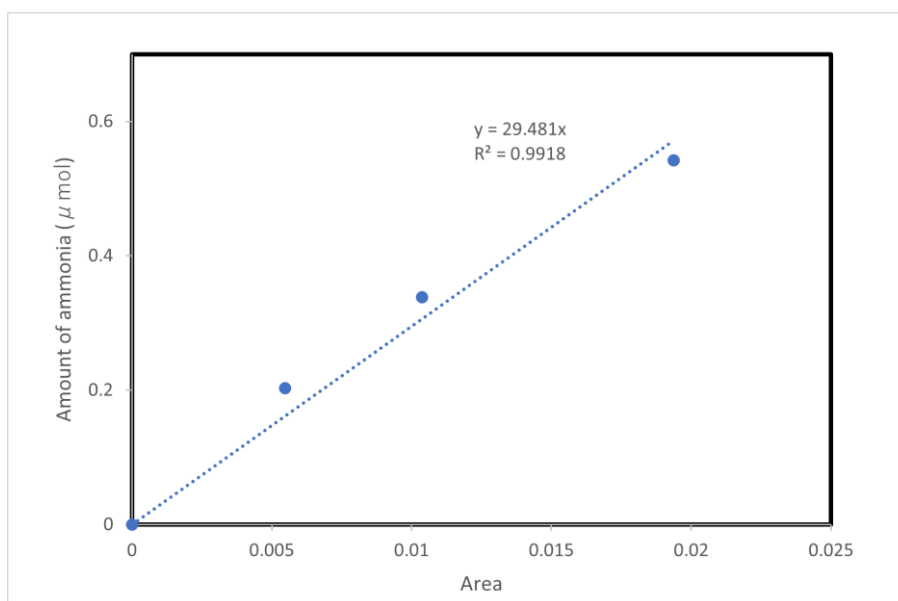
n คือ เลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์เท่ากับ

และ θ คือมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ลักษณะพื้นผิว

ภาคผนวก ข กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด

กราฟมาตรฐาน (calibration curve) ใช้ในการศึกษาหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการดูดซับแอมโมเนีย Micromeritics ChemiSorb 2750 Pulse Chemisorption System.



รูปที่ 24 กราฟมาตรฐาน (calibration curve) ใช้ในการศึกษาหาความเป็นกรด

ภาคผนวก ค การคำนวณค่าความเป็นกรด

การคำนวณปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวัดและวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการดูดซับแอมโมเนีย ซึ่งปริมาณความเป็นกรดสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ จากความสัมพันธ์ฟังก์ชันของสัญญาณ TCD กับอุณหภูมิ ดังนี้

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$= \frac{\text{โมลของการคายซับแอมโมเนียที่หลุดจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

โดยที่

- ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วย ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา
- A คือ พื้นที่ใต้กราฟ x 29 (ไมโครโมล) จากกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

$$\text{ความหนาแน่นของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{\text{ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา}}{\text{พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

โดยที่

- ความหนาแน่นเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วย กรัมต่อตารางเมตร

ภาคผนวก ง การคำนวณหาค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและผลได้ของ
ผลิตภัณฑ์

การคำนวณหาค่าร้อยละของการใช้เอทานอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของ
ผลิตภัณฑ์ซึ่งหาได้จากสมการดังต่อไปนี้

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

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์นั้น} \\ = \frac{(\text{โมลของสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์นั้น} - \text{โมลของสารผลิตภัณฑ์นั้นที่ได้})}{\text{โมลของสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์นั้น}} \times 100 \end{aligned}$$

$$\text{ร้อยละผลที่ได้ของสารผลิตภัณฑ์นั้น} = \frac{\text{ร้อยละการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์นั้น}}{\text{ร้อยละการใช้เอทานอล}}$$

บรรณานุกรม

1. Corma, A., S. Iborra, and A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 2007. **107**: p. 2411-2502.
2. Autthanit, C. and B. Jongsomjit, *Production of Ethylene through Ethanol Dehydration on SBA-15 Catalysts Synthesized by Sol-gel and One-step Hydrothermal Methods*. J Oleo Sci, 2018. **67**(2): p. 235-243.
3. Pestana, C.F.M., et al., *Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta*. Chem. Soc., 2013. **24**: p. 100-105.
4. Martins, L., et al., *Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2011. **398**(1-2): p. 59-65.
5. Takahara, I., et al., *Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts*. Catalysis Letters, 2005. **105**(3-4): p. 249-252.
6. Inmanee, T., P. Pinthong, and B. Jongsomjit, *Effect of Calcination Temperatures and Mo Modification on Nanocrystalline (γ - χ)-Al₂O₃ Catalysts for Catalytic Ethanol Dehydration*. Journal of Nanomaterials, 2017. **2017**: p. 1-9.
7. Kamsuwan, T. and B. Jongsomjit, *A Comparative Study of Different Al-based Solid Acid Catalysts for Catalytic Dehydration of Ethanol*. Engineering Journal, 2016. **20**(3): p. 63-75.
8. Ramesh, K., et al., *Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration*. Catalysis Communications, 2009. **10**(5): p. 567-571.
9. Krutpijit, C. and B. Jongsomjit, *Effect of HCl Loading and Ethanol Concentration over HCl-Activated Clay Catalysts for Ethanol Dehydration to Ethylene*. J Oleo Sci, 2017. **66**(12): p. 1355-1364.
10. Cornell, E.A., *A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition*. 2014.

11. Chernova, N.A., et al., *Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(17).
12. Uddin, F., *Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008. **39**(12): p. 2804-2814.
13. Bergaya, F. and G. Lagaly, *General Introduction*, in *Handbook of Clay Science*. 2013. p. 1-19.
14. L´azaro, B.B., *HALLOYSITE AND KAOLINITE TWO CLAY MINERALS*. *Real Academia de Ciencias*. Zaragoza, 2015. **70**: p. 1-33.
15. Uddin, F., *Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization*, in *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*. 2018.
16. Mukjinda, S., *Esterification of ethanol and lactic acid with WO₃ on montmorillo (EX XPS)*, in *Chulalongkorn University Theses and Dissertations 2020*, Chulalongkorn University T.
17. Han, Y., et al., *Molybdenum oxide modified HZSM-5 catalyst: Surface acidity and catalytic performance for the dehydration of aqueous ethanol*. *Applied Catalysis A: General*, 2011. **396**(1-2): p. 8-13.
18. Trikitiwong, P., *Epoxide ring opening catalyzed by iron oxide-pillared clay*, in *Science Program in Petrochemistry and Polymer Science*. 2005, Chulalongkorn
19. Bergaya, F., A. Aouad, and T. Mandalia, *Chapter 7.5 Pillared Clays and Clay Minerals*, in *Handbook of Clay Science*. 2006. p. 393-421.
20. SINCHAI, K.J., *BUNJERD Catalytic Reactions of Ethanol over Palladium Supported on Spherical Silica Particle (Pd/SSP) with Ceria Modification (Pd-CeO₂/SSP)*. *Academicsera 40th International Conference*, 2019: p. 41-44.
21. Roca Jalil, M.E., et al., *Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays*. *Applied Clay Science*, 2013. **71**: p. 55-63.
22. Murray, H.H., *clay mineral applications* *Applied Clay Science*, 1991. **5**: p. 379-395.
23. Bedia, J., et al., *Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **103**(3-4): p. 302-310.

24. Krutpijit, C. and B. Jongsomjit, *Catalytic Ethanol Dehydration over Different Acid-activated Montmorillonite Clays*. J Oleo Sci, 2016. **65**(4): p. 347-55.
25. Janlamool, J. and B. Jongsomjit, *Catalytic Ethanol Dehydration to Ethylene over Nanocrystalline χ - and γ -Al₂O₃ Catalysts*. J Oleo Sci, 2017. **66**(9): p. 1029-1039.
26. I. Fernandes, C., C. D. Nunes, and P. D. Vaz, *Clays in Organic Synthesis – Preparation and Catalytic Applications*. Current Organic Synthesis, 2012. **9**(5): p. 670-694.
27. Yu, W., et al., *Acid-activated and WO₃-loaded montmorillonite catalysts and their catalytic behaviors in glycerol dehydration*. Chinese Journal of Catalysis, 2017. **38**(6): p. 1087-1100.
28. Liewchalermwong, J., *Catalytic dehydration of ethanol with different loading of WO₃ supported on activated carbon and clay catalysts*, in *Chemical Engineering*. 2019, Chulalongkorn University. p. 115
29. Said, S., et al., *MoZn /AlPO₄-5 zeolite: Preparation, structural characterization and catalytic dehydration of ethanol*. Journal of Solid State Chemistry, 2020. **287**.
30. 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**: p. 1-8.
31. Daou, I., et al., *Probing the Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite by In Situ High Temperature X-ray Diffraction*. Minerals, 2020. **10**(5).
32. Romero-Pérez, A., et al., *Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions*. Catalysis Today, 2012. **187**(1): p. 88-96.
33. Xie, S., et al., *Atomic layer deposition of TiO₂ shells on MoO₃ nanobelts allowing enhanced lithium storage performance*. Chem Commun (Camb), 2018. **54**(56): p. 7782-7785.
34. Verdeş, O., et al., *Thermogravimetry Applied for Investigation of Coke Formation in Ethanol Conversion over Heteropoly Tungstate Catalysts*. Catalysts, 2022. **12**(9).



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ณัฐธิดา ห่างภัย
วัน เดือน ปี เกิด	25 กุมภาพันธ์ 2541
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	จบมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัย รังสิต ในปี พ.ศ. 2554 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขา วิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า พระนครเหนือ ในปี พ.ศ. 2558
ที่อยู่ปัจจุบัน	



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY