

เอกสารอ้างอิง



1. Faith, W.L., Donald, B.K., Ronald, L.C. Industrial Chemicals.  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957
2. Hori, M., J. American Chem. Soc. 60(4), 1940.
3. Murai, S., Chem. Eng. Prog., 48, 1950.
4. Miller., S.H., Ind. and Eng. Chem. 39, 1953.
5. Moffat, J.B., Riggs, A.S., J. Catal. 28(1), 1973.
6. Abd El-Salaam, K.M., "Ethanol dehydrogenation on doped cadmium oxide." , Z. Phys. Chem., 95(1-3) 1975.
7. Todo, M., Tani, M., Izumi, Y., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 14,908
8. Makoto, H., Kazushi, A., Chem. Lett., 1979, (5) 477-480
9. ปกครอง ฤทธิพิชญ์พันธ์, วารสารองค์การเภสัชกรรม, ปีที่ 1 ฉบับที่ 3, 2518.
10. สุวิทย์ จิวาลักษณ์, วารสารองค์การเภสัชกรรม, ปีที่ 4 ฉบับที่ 4, 2521.
11. Satterfield, C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill  
New York, 1980.
12. Smith, J.M. Chemical Engineering Kinetics, 2nd ed. , McGraw-Hill  
New York, 1970.

13. Carbery, J.J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, New York, 1976.
14. Levenspiel, O. Chemical Engineering Kinetics. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1972
15. Yang, K.H. and Hougen, O.A., "Determination of Catalytic Mechanism" Chem. Eng. Prog., 46, (1950)' 146-156
16. Brunauer, S.B., Emmett, P.H. and Teller, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." J. American Chem. Soc. 60(2), 1938
17. Thomas, J.M. Introduction to the Principle of Heterogeneous Catalysis, Academic press, New York, 1967
18. Hougen, O.A., and Watson, K.M. Kinetics and Catalysis in Chemical Process Principles, part III, John Wiley & Sons New York, 1947
19. Szabo, Z.G. and Kalló, D. Contact Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1976 (2 vols.)
20. Emmett, P.H. Catalysis, vol. 1, Reinhold Publishing Corporation New York, 1954
21. Folkins, H.O. and Miller, E. "Preparation and Properties of Catalysts". Industrial and Engineering Chemistry, 49(2) 1957

22. Higginson, G.W. "Making Catalyst - An Overview" Chemical Engineering, 81 (September 30), 1974
23. Stillwell, W.D. "Prepared Catalysts : The techniques of Tableted Catalyst Production" Industrial and Engineering Chemistry, 49(2), 1957
24. Maatman, R.W. and Prater, C.D. "Adsorption and Exclusion in Impregnation of porous Catalytic Supports" Industrial and Engineering Chemistry, 49, 1957
25. Peterson, R.J. , Hydrogenation Catalyst, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1977
26. Trim, D.L., Design of Industrial Catalyst, Elsevier Scientific Publishing Company , Amsterdam , 1980.
27. Ipatieff, V., Ber., 37, 2986 (1904)
28. Sabatier, P., and Reid, E.E., "Catalysis in organic Chemistry." Princeton D. van Nostrand Co., Inc., 1922.
29. Tishchenko, W.E., J. Chem. Soc. Abstracts, 76 Part 1, 408 (1899)
30. Williamson, A., Ann., 77, 37 (1851).
31. Senderens, J.B., Bull. Soc chim (France), (4)1, 692 (1907).
32. Ipatieff, V.N., "Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures", New York, Macmillan Co., 1936.

33. Pease, R.N., and Yung, C.C., J. Am. Chem. Soc., 46, 390 (1924).
34. Adkins, H., and Perkins, P.P. J. Am. Chem. Soc., 53, 1420 (1931).
35. Bischoff, F., and Adkins, H, J. Am. Chem. Soc., 47, 807 (1925).
36. Whitmore, F.C., J. Am. Chem. Soc., 54, 3274 (1932).
37. Eyring, H., Hulbert, H.M., and Harman, R.A., Ind. Eng. Chem., 35, 511 (1943).
38. Topchieva, K.V., and Yun-Pin, K., Vestnik Moskov. Univ., 7, No.12, Ser. Fiz. Mat. i. Estestven. Nauk, No.8, 39 (1952).
39. Topchieva, K.V., and Yun-Pin, K., Vestnik Moskov. Univ., 8, No.2, Ser. Fiz. Mat. i. Estestven. Nauk, No.1, 89 (1953).
40. Emmett; P.H. Catalysis, V.7, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.
41. Kemball, C., Catalysis, VI, The Chemical Society, Burlington House, London, 1976.
42. Venuto, P.B. and Landis, P.S. Adv. Catalysis, 18, 259, 1968.
43. Kimura, T., Watanabe, M., Kikuchi, E., and Morita, Y., Bull. Sci. Eng. Res. Lab., Wascda Univ, 69, 35, 1975.
44. Yoshida, S., Akimoto, k., Koshimidzu, Y., and Tarama, K., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 53, 127, 1975.

45. Hertl, W., and Cunca, A.M., J. Phys. Chem., 77, 1120, 1973.
46. Padmanabham, V.R., and Eastburn, F.J., J. Catalysis, 24, 88, 1972.
47. Jain, J.R., and Pillai, C.N., J. Catalysis, 9, 322, 1967.
48. Knozinger, H., Kochloefl, K., and Meye, W., J. Catalysis, 28, 69, 1973.
49. Bennett, D.E.R., and Ross, R.A., J. Chem. Soc., 1524, 1968.
50. Chang, C.D., "A Kinetic Model for Methanol Conversion to H.C." Chem. Eng. Sci., 35, 619-622, 1980.
51. Inui, T., Philosophy and Practice to Create Superior Catalysts for Modern Petrochemical Technology, at Faculty of Engineering, Chulalongkorn Uni., 1988.
52. รงชัย เมธนาวิณ , การเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นแก๊สโซลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกต . วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2527.

ศูนย์วิจัยปิโตรเคมี  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก. ตัวอย่างการคำนวณหาความเร็วเชิงสเปซ

$$\begin{aligned}
 \text{เครื่องปฏิกรณ์เคมีมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน} &= 0.6 \text{ ซม.} \\
 \text{เบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาสูง} &= 1.0 \text{ ซม.} \\
 \text{ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์} &= \pi (0.3)^2 \cdot 1 \text{ ลบ.ซม.} \\
 &= 0.28274 \text{ "} \\
 \text{อัตราการไหลของแก๊สที่ 30 °ซ} &= 21 \text{ ลบ.ซม./นาที่}
 \end{aligned}$$

หาอัตราการไหลของแก๊สที่สภาวะมาตรฐาน

$$\begin{aligned}
 V_{std} &= V_r \times \frac{273}{T_r} \text{ ลบ.ซม.} \\
 &= 21 \times \frac{273}{(273 + 30)} \text{ ลบ.ซม.}
 \end{aligned}$$

$$\text{อัตราการไหลของแก๊สที่สภาวะมาตรฐาน} = 18.92 \text{ ลบ.ซม.}$$

เมื่อ  $V_{std}, V_r$  = ปริมาตรของแก๊สที่สภาวะมาตรฐานและที่อุณหภูมิที่วัดตามลำดับ  
 $T_{std}, T_r$  = อุณหภูมิที่สภาวะมาตรฐานและอุณหภูมิที่ทำการวัดปริมาตร  
 การไหลของแก๊สตามลำดับ.

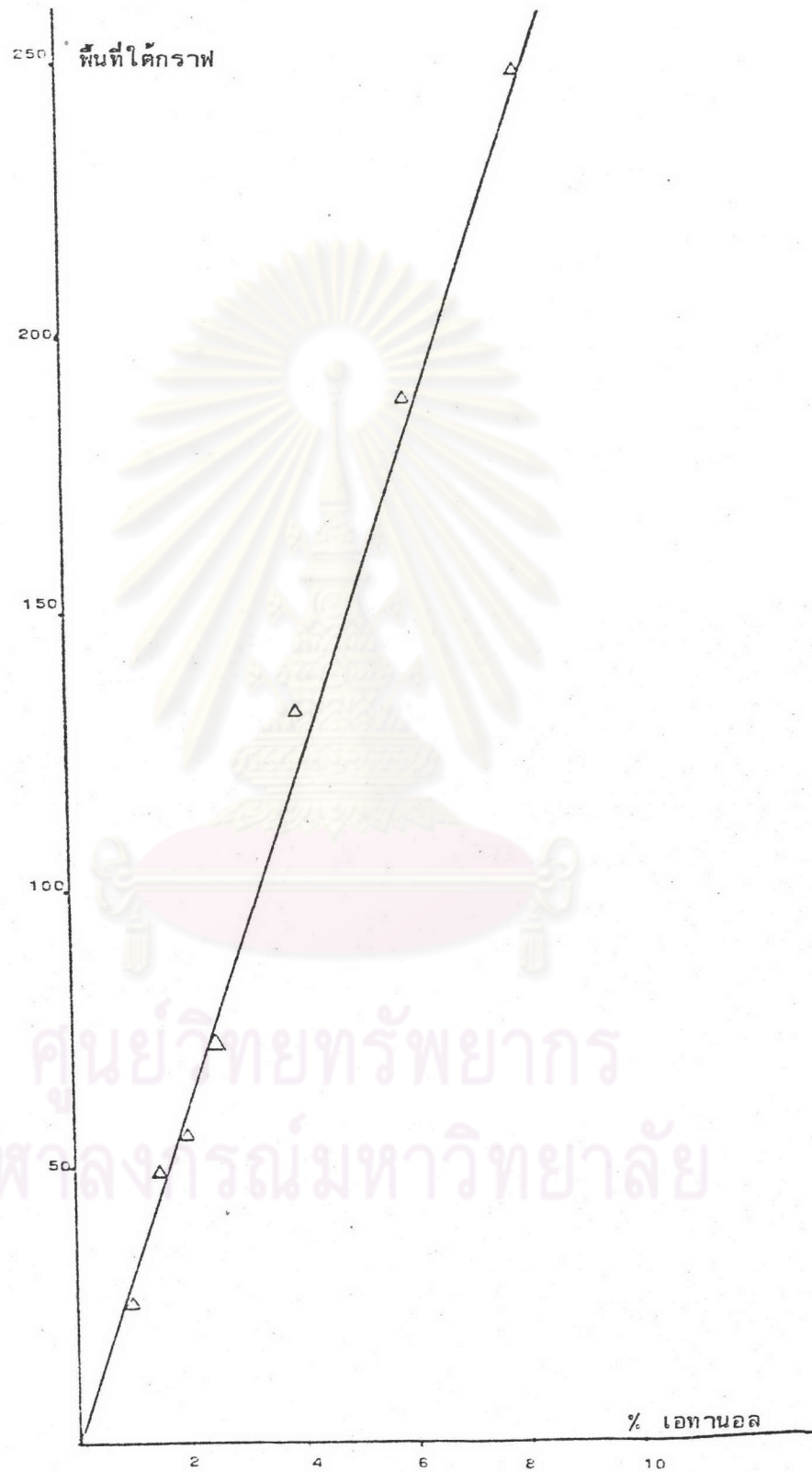
นิยาม ความเร็วเชิงสเปซ = ปริมาตรของแก๊สที่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ที่สภาวะมาตรฐาน

$$= \frac{\text{ปริมาตรของเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา}}{\text{เวลา}}$$

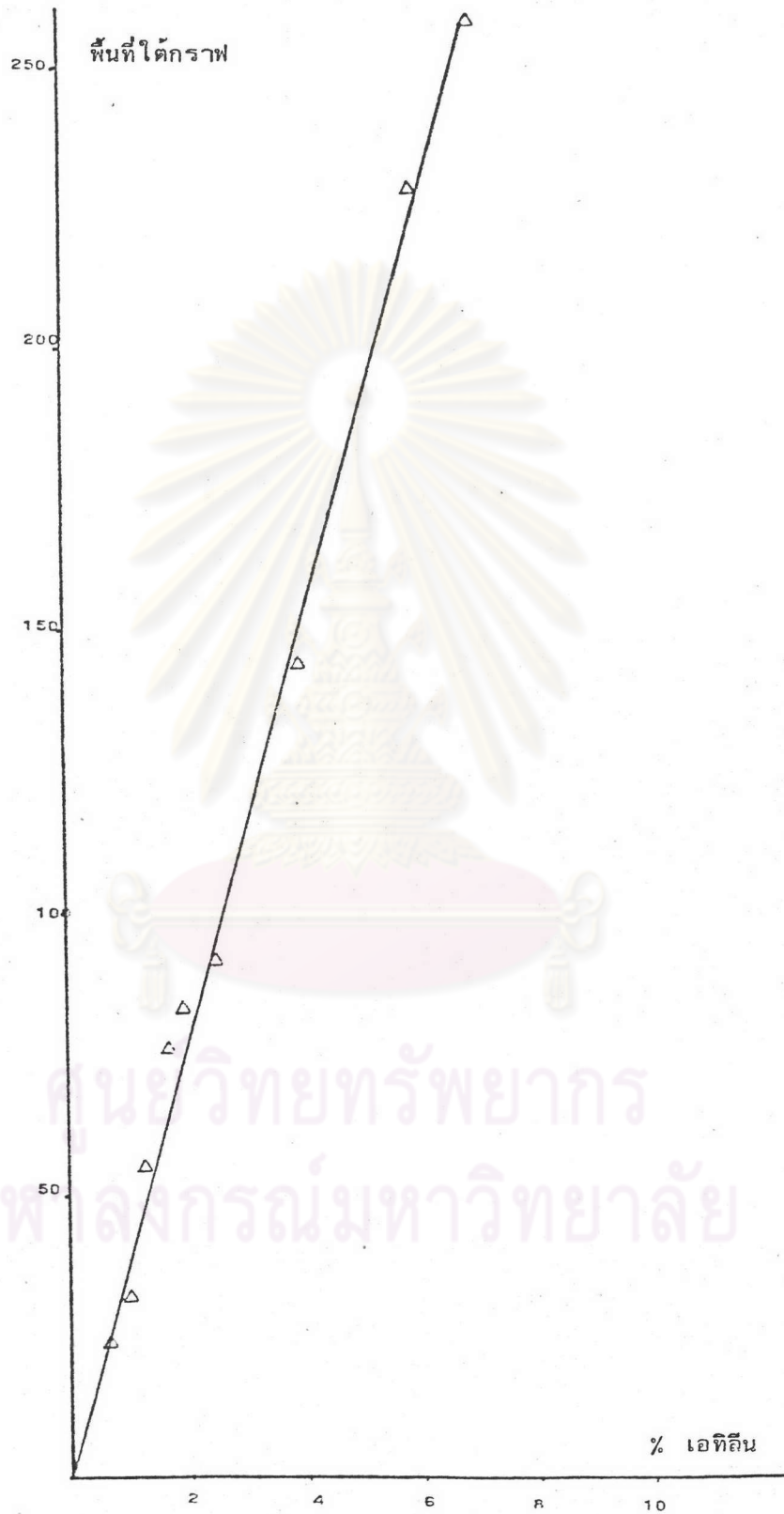
$$= \frac{0.28274}{18.92 \times 60} \text{ ซม.}^{-1}$$

$$= 4014.9 \text{ ซม.}^{-1}$$

ภาคผนวก ข. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณสาร

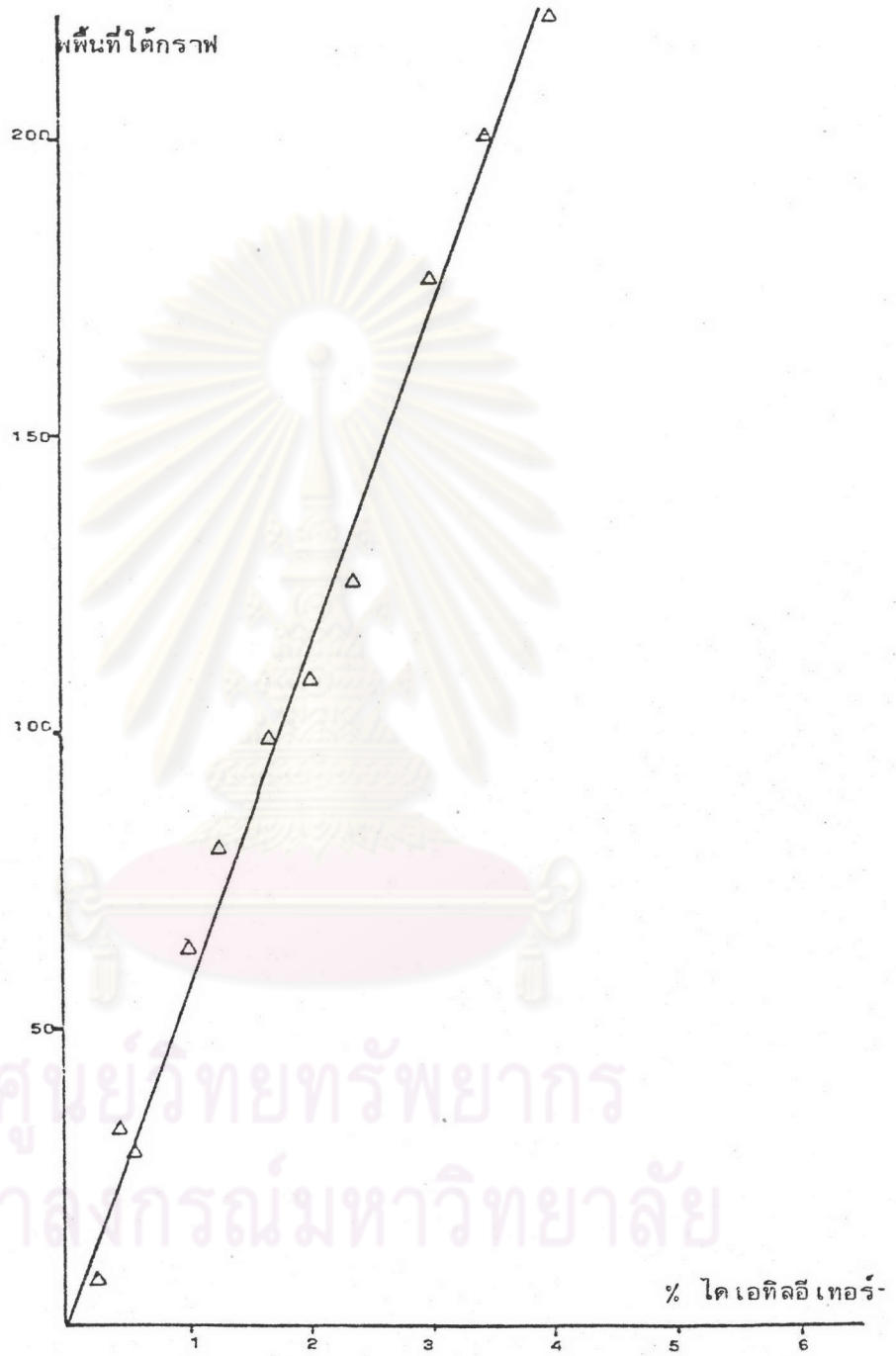


รูป ข.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณเอทานอล



รูป ๒.๒ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณเอทิลิน





รูป ข.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ได้กราฟกับปริมาณ ไดเอทิลอีเทอร์

Antoine equation :

$$\ln P = A - B / (T + C)$$

โดย P = ความดันไอ , มิลลิเมตรปรอท

A , B , C = ค่าคงที่

T = อุณหภูมิ , เคลวิน

สาร	A	B	C
เอทานอล	18.9119	3803.98	-41.68
ไดเอทิลอีเทอร์	16.0828	2511.29	-41.95

แทนค่าสำหรับเอทานอลลงใน Antoine equation

$$\begin{aligned} \ln P &= 18.9119 - 3803.98 / (273+30 - 41.68) \\ &= 4.3551 \end{aligned}$$

$$P = 77.8755 \quad \text{มิลลิเมตรปรอท}$$

$$\text{ใช้ความดันจากถัง} = 15 \text{ psig} = 775.725 \text{ มิลลิเมตรปรอท}$$

$$\text{มีปริมาณเอทานอล} = 77.8755 / 775.725$$

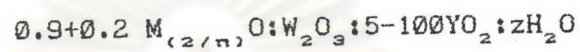
$$= 10.04 \%$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบในรูปของอัตราส่วนโมลของออกไซด์ ดังนี้



- โดย
- M เป็นไอออนบวก
  - W เป็นอะลูมิเนียม หรือ แกลเลียม
  - Y เป็นซิลิกอน หรือ เยอรมาเนียม
  - n เป็นเลขวาเลนซ์
  - z เป็นค่าจาก 0 - 40

เมื่อเตรียม ZSM-5 เป็นแบบให้มีรูพรุนเป็นลักษณะเดียวกัน (uniform pore) จะมีอัตราส่วนโมลระหว่าง  $SiO_2 / Al_2O_3 = 1.6 - 6.0$  ซึ่งจะได้อัตราส่วนโมลมีค่าเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับ การให้ความร้อนในระหว่างการสังเคราะห์

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

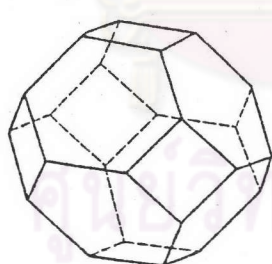


### ตัวเร่งปฏิกิริยา HY-Zeolite

จากการตรวจสอบด้วยวิธี เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) พบว่า X-zeolite , Y-zeolite , และฟุจาไซต์ (faujasite) มีโครงสร้างแบบเดียวกัน ต่างกันที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา และคุณสมบัติของไอออนบวก

HY-zeolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาได้เช่นกัน แต่ที่นำมาใช้ในการทดลองนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีมาตามธรรมชาติ มีโครงสร้างเป็นการจับกันของ  $\text{SiO}_4$  กับ  $\text{AlO}_4$  ที่เป็นเตตระฮีดรอน และมีการใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน มีสมดุขของอิเล็กโตรวาเลนซ์จากการมีไอออนบวกอยู่ในภายในโครงสร้าง ซึ่งอาจเป็นพวกไอออนของโลหะอัลคาไล เช่น โซเดียม (Na) เป็นต้น

สูตรโครงสร้างของ Y-zeolite คือ  $\text{Na}_y[(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_{52-y}] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  z มีค่าประมาณ 260 y มีค่าอยู่ระหว่าง 48 ถึง 76 โดยทั่วไปจะมีค่า 57 มีอัตราส่วนโมลของ  $\text{SiO}_2$  กับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  อยู่ในช่วง 3.0 - 6.0



- Oxygen
- Aluminum or silicon

รูปที่ ค.1 แสดงโครงสร้างของ Y-zeolite

ตัวเร่งปฏิกิริยา วาเนไดซิลิกเกต

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยซิลิกากับวาเนเดียม ถูกเตรียมครั้งแรกโดย Prof. T. Inui แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น โดยใช้สารเตตราโปรพิวแอมโมเนียมโบรไมด์ เป็นแม่แบบ

คำนวณอัตราส่วนประจุโดย

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	=	69	กรัม
M.W. of Si	=	28.0855	
M.W. of O	=	15.9994	
M.W. of $\text{SiO}_2$	=	60.0843	
M.W. of $\text{VCl}_5$	=	157.30	

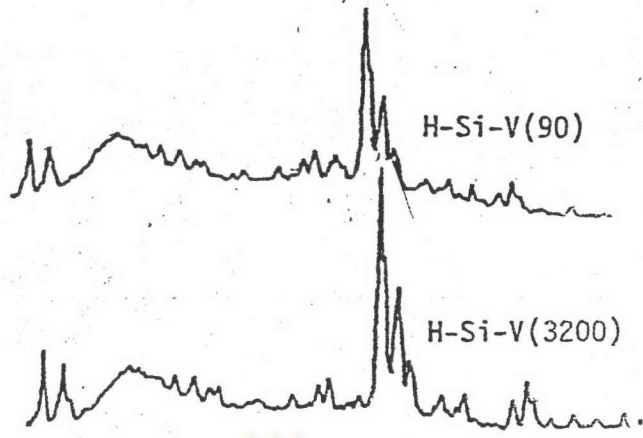
$$\begin{aligned} \text{Mole of Si used} &= \text{wt. (\% of Si)} / 100 \times \text{M.W. Si} \times 1 \text{ mole} \\ &= 69 \times (29) / 100 \times 1 / 60.0843 \\ &= 0.3330 \text{ mole} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{We must use } \text{VCl}_5 &= \text{mole of Si} \times \text{M.W. } \text{VCl}_5 \\ &\quad \text{charge ratio} \end{aligned}$$

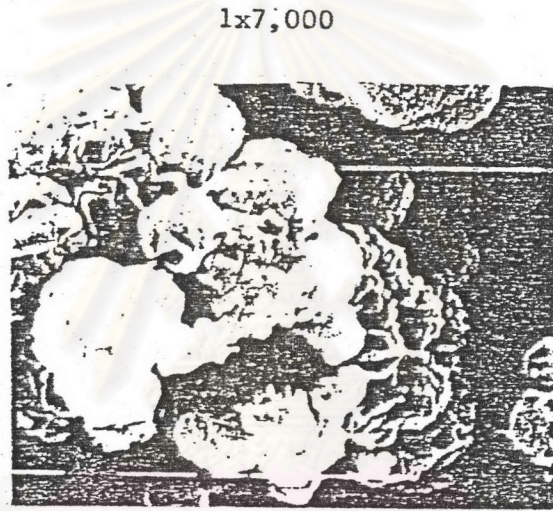
คุณสมบัติของวาเนไดซิลิกเกต 3200 และวาเนไดซิลิกเกต 90 ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ เป็นดังตารางที่ ค.1 และรูปที่ ค.2 , ค.3 และ ค.4

ตาราง ค.1 แสดงคุณสมบัติของวาเนไดซิลิกเกตที่ใช้ในการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	BET Surface Area $\text{m}^2/\text{g}$	Si/V Charge Ratio	
		Theoretical	observed
H-Si-V 3200	366.3	3200	trace
H-Si-V 90	346.3	90	177.7



รูป ค.2 รูปแบบที่ได้จากการทำเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของวาเนโคซิลิเกต



รูป ค.3 รูปจากกล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคปของ Si/V 90



รูป ค.4 รูปจากกล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคปของ Si/V 3200

### ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมไนไตรด์ 3200

ที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นโดย ร.ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม แห่งห้องปฏิบัติการแคทาลิซิส ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สังเคราะห์ขึ้นในลักษณะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมไนไตรด์ 3200 โดยเปลี่ยนสาร  $VC1_3$  เป็น  $AlCl_3$  และการคำนวณอัตราส่วนประจุก็เป็นเช่นเดียวกัน ด้วยกรรมวิธีการสังเคราะห์ขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

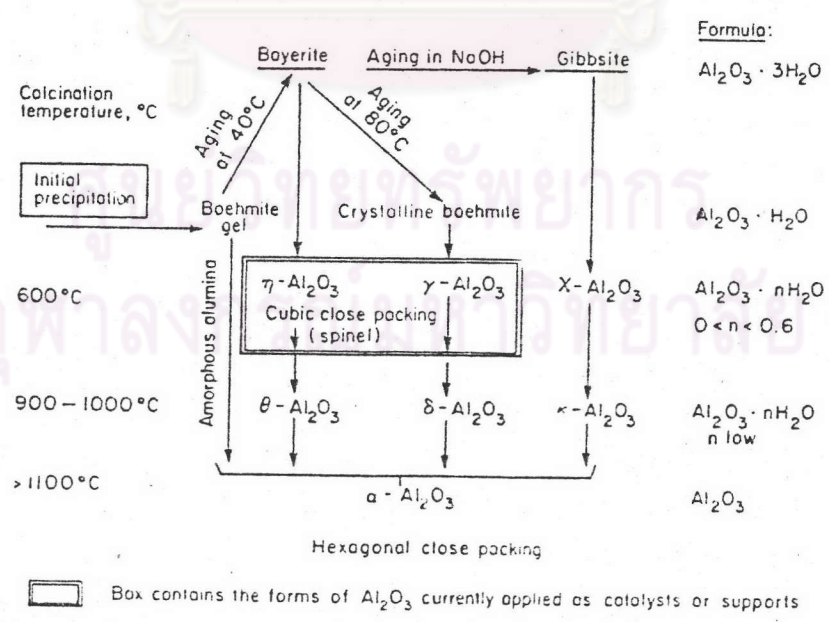
อะลูมินาเตรียมได้จากการตกตะกอนของสารละลายที่มีไอออนอะลูมิเนียม ( $Al^{3+}$ ) ตกตะกอนครั้งแรกจะได้สารละลายเป็นวุ้นเหลว (gel like) นำสารที่ได้ไปเพิ่มอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 40 ถึง 80 °ซ ซึ่งรายละเอียดของการเพิ่มอุณหภูมินี้จะมีผลถึงคุณสมบัติผลิตภัณฑ์เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการ นำสารไปกรอง, ล้างและทำให้แห้ง จากนั้นนำสารไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °ซ ซึ่งเมื่อผ่านขั้นตอนต่าง ๆ เหล่านี้ จะได้อะลูมินาชนิดต่าง ๆ ดังนี้

$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  หรือ  $Al(OH)_3$  ได้แก่ bayerite และ gibbsite

$Al_2O_3 \cdot H_2O$  หรือ  $AlO(OH)$  ได้แก่ boehmite

$Al_2O_3 \cdot nH_2O$

-  $Al_2O_3$  ได้มาจากการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 ถึง 1300 °ซ

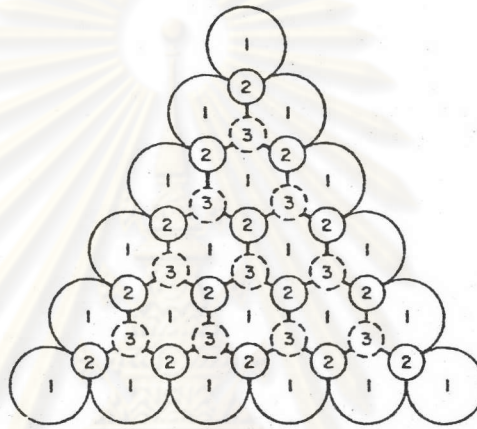


รูปที่ ๕.5 แสดงขั้นตอนการเกิดอะลูมินาชนิดต่าง ๆ



โครงสร้างของอะลูมินามีอยู่ 2 ชนิด คือ

1. เฮกซะโกนอลโคลสแพกกิ้ง (Hexagonal close packing) มีการเรียงตัวของชั้นที่สามเป็นเช่นเดียวกับชั้นแรก ลักษณะการเรียงตัวของชั้นจะเป็น 1,2,1,2,1,...
2. คิวบิกโคลสแพกกิ้ง (Cubic close packing) มีการเรียงตัวของชั้นที่สามอยู่เหนือโพรงที่ว่างของชั้นแรกและการเรียงตัวชั้นที่สี่จะเป็นเช่นเดียวกับชั้นแรก ดังนั้นการเรียงตัวจะเป็นในลักษณะ 1,2,3,1,2,3,1,...



รูปที่ ค.6 แสดงการจัดเรียงตัวแบบคิวบิกโคลสแพกกิ้ง

ในการทดลองนี้ ใช้อะลูมินาของบริษัท ฮาร์ซอ จำกัด ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

Al-i109 P, Alumina Catalyst

A white free flowing active alumina powder containing 92%  $Al_2O_3$ .

Used for chromatographic adsorption or as a catalyst support.

ABD 55 lbs./cu. ft.

Screen Size

On 80 mesh	4%
On 100 mesh	8%
On 200 mesh	50%
On 325 mesh	29%
Thru 325 mesh	9%

ภาคผนวก ง. แสดงคุณสมบัติของสารเคมีในแบบปฏิบัติการ

### ETHYL ETHER

Properties. Colorless, very volatile, highly flammable liquid with a pleasant, aromatic, ethereal odor and sweetish burning taste.

Mol. wt.	74.12	M.P.	-116.3 C
Sp. gr.	0.708 25 C/4	B.P.	34.6 C

Weight per gallon 6 lb (20 C)

Soluble in alcohol, chloroform, benzene, and petroleum ether.

Slightly soluble in water (7.5 g per 100 g at 20 C)

Flash point (closed cup)	-49 F
Ignition temperature	356 F
Vapor density (air = 1)	2.56
Explosive limits (% by volume in air)	Lower 1.85 Upper 36.5

**EXTREMELY FLAMMABLE**

**MAY FORM EXPLOSIVE PEROXIDES.**

Avoid breathing vapour. TLV 400 ppm. (1200 mg m<sup>-3</sup>).

Toxic effects Inhalation of vapour may cause drowsiness, dizziness, mental confusion, faintness and, in high concentrations, unconsciousness. Ingestion may also produce these effects. Chronic effects continued inhalation of low concentrations may cause loss of appetite, dizziness, fatigue and nausea Repeated inhalation or swallowing may lead to ether habit with symptoms resembling chronic alcoholism.

Hazardous reactions Peroxide formation and subsequent explosion extensively reviewed; powerful oxidants also produce explosive reactions readily; reacts vigorously with

sulphuryl chloride (B 505 - 506)

First aid Vapour inhaled: standard treatment (P 140).

Affected eyes: standard treatment (P 140). If swallowed:  
standard treatment (P 141).

Fire hazard Flash point -45 C; explosive limits 1.85 - 48%  
ignition temp 180 C Extinguish fire with dry powder, CO<sub>2</sub> or  
vaporising liquid.

Spillage disposal Shut off all possible sources of ignition.  
Instruct others to keep at a safe distance. Wear breathing  
apparatus and gloves. Apply non-flammable dispersing agent if  
available and work to an emulsion with brush and water-run  
this to waste, diluting greatly with running water. If  
dispersant not available, organise effective ventilation of  
area until the liquid and vapor have been dispersed.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ETHLY ALCOHOL

Properties. Colorless, fluid liquid of characteristic odor.

Mol. wt.	46.07	M.P.	-112 C
Sp. gr.	0.7905 20 C/20	B.P.	78.3 C

Weight per gallon 6.578 lb (20 C)

One wine gallon 190 - proof alcohol = 1.9 proof gallons

Miscible in all proportions with water, ether, chloroform, and a wide variety of organic compounds.

Flash point (open cup) 70 F

Ignition temperature 700 F

Vapor density (air = 1) 1.59

Explosive limits (% by volume air) Lower 3.5

Upper 19

Maximum allowable concentration

(ppm by volume) 1,000

## HIGHLY FLAMMABLE

Avoid breathing vapours in high concentrations. TLV 1000 ppm (1900 mgm<sup>-3</sup>)

Toxic effects The intoxicating qualities of ethanol are so well appreciated that a stark summary of them is superfluous.

Hazardous reactions Reacts with varying degree of violence with a wide range of oxidants, including silver nitrate with which an explosion was reported (B 392)

First aid Affected eyes: standard treatment (p 140)

Fire hazard Flash point 12 C; explosive limited 3.3 - 19%; ignition temp. 423 C Extinguish fire with water spray, dry powder, CO<sub>2</sub> or vaporising liq.

Spillage disposal      Shut off all possible sources of ignition. Wear face shield or goggles, and gloves. Mop up with plenty of water and run to waste diluting greatly with running water. Ventilate area well to evaporate remaining liquid and dispel vapour.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ประวัติผู้เขียน

นายพงษ์กฤษณะ สุชะวลี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต  
สาขาเคมี จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล เมื่อ พ.ศ. 2526



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย