

ดีไอเรซันของเอทานอลโดยใช้แกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม



นางสาวบงกช ทองประดับ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

ปีการศึกษา 2556

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตที่ส่งมาขึ้นทะเบียนที่สำนักงานวิทยานิพนธ์บัณฑิตวิทยาลัย
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

DEHYDRATION OF ETHANOL BY γ -ALUMINA MODIFIED WITH BORON AND GALLIUM

Miss Bongkoch Thongpradab



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้แกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุง
ด้วยโบรอนและแคลเซียม

โดย

นางสาวบงกช ทองประดับ

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั่นประณต)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ชุตินันท์ สิริพิพัฒน์กุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร.เอกราชชัย ไชยชนะ)

บงกช ทองประดับ : ดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้แกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย โบรอนและแกลเลียม. (DEHYDRATION OF ETHANOL BY γ -ALUMINA MODIFIED WITH BORON AND GALLIUM) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. บรรเจิด จงสมจิตร , 84 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมร้อยละ 0.5 1.0 และ 2.0 โดยน้ำหนัก เตรียมได้จากวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก และศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา แกมมาอะลูมินาที่ได้จากการแคลไซน์ในอากาศอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ของโบฮีไมต์ จากนั้นนำไปปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมร้อยละ 0.5 1.0 และ 2.0 โดย น้ำหนัก และผ่านการแคลไซน์ในอากาศ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ศึกษา คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ พบว่าโครงสร้างผลึกมีลักษณะ โครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด แสดงให้เห็นถึงลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของแกลเลียมและโบรอนที่ เพิ่มขึ้นตามปริมาณที่ปรับปรุง การดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอน และแกลเลียมแล้วจะทำให้มีพื้นที่ผิวลดลง การคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมมีความเป็นกรดเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบผลรวมความเป็น กรดต่อพื้นที่ และเมื่อศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ในวัฏภาคแก๊สช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้แก๊สโคร- มาโทกราฟี พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม ที่ให้ค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงและค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุด คือ Bm2.0B และ γ 2.0B สำหรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม เนื่องจากปริมาณโบรอนที่ ปรับปรุง จะส่งผลต่อความเป็นกรดแรงปานกลางถึงกรดที่รุนแรงสูงขึ้นตามปริมาณที่ปรับปรุง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2556

5470960721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: BOEHMITE CATALYSTS DEHYDRATION / GAMMA ALUMINA

BONGKOCH THONGPRADAB: DEHYDRATION OF ETHANOL BY γ -ALUMINA MODIFIED WITH BORON AND GALLIUM. ADVISOR: ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, 84 pp.

This research investigated the Boehmite catalysts modified with boron (B) and gallium (Ga) various amount of B and Ga at 0.5, 1.0 and 2.0 wt.%, respectively, the catalysts prepared by the wet impregnation method, And investigated the gamma alumina catalysts from the calcination at temperature 600 °C for 4 hours modified with B and Ga various amount of B and Ga at 0.5, 1.0 and 2.0 wt.%, then calcined at 500 °C for 4 hours. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) Scanning electron microscopy (SEM) Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) N₂ physisorption (BET) and Temperature programmed desorption (NH₃ -TPD). The results of all catalysts modified with B and Ga not affected the structure of crystalline and not changed the morphology but modification had influence with distribution of Ga loading, decreased surface area and increased surface acidity . The performance on dehydration of ethanol to ethylene at temperature ranging between 200 - 400 °C at atmospheric pressure for these catalysts was analyzed by gas chromatography. The result showed that the Boehmite catalysts with the highest both ethanol conversion and ethylene selectivity was Bm2.0B and γ 2.0B for the gamma alumina catalysts was observed due to its high dehydration ability because the medium-strong acid site was increased following B loading.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2013

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะไม่สำเร็จลุล่วงและผ่านพ้นไปได้ด้วยดี ถ้าหากขาดท่าน รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณท่านเป็นอย่างสูง ที่ท่านได้ให้ความรู้ โอกาส คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และที่ปรึกษา ในทุกๆ ด้านเป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณท่านรองศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั่นประณต ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ท่านอาจารย์ ดร.ชุตินิพนธ์ สิริพิพัฒนกุล กรรมการสอบ และท่านลำดับสุดท้ายคือ อาจารย์ ดร.เอกราชชัย ไชยชนะ กรรมการสอบภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำและเสียสละเวลาในการปรับแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์เพื่อให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้นไป

ขอขอบคุณ พี่ เพื่อน และน้องทุกคน ในห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือต่างๆ ในห้องปฏิบัติการที่ดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณท่านทั้งสอง คือ บิดา-มารดา ผู้ให้กำเนิด และครอบครัว ที่ให้กำลังใจ และการอุปการคุณ ตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2. แรงบันดาลใจ.....	2
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม.....	5
2.1 อะลูมินา.....	5
2.2 โบรอนและแกเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....	8
บทที่ 3 ทฤษฎี.....	12
3.1 อะลูมินา (Alumina).....	12
3.2 โบรอน (Boron).....	14
3.3 แกเลียม (Gallium).....	15
3.4 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล [33].....	17
บทที่ 4 การทดลอง.....	19
4.1 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	19
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
4.2.1 สารเคมีที่ใช้.....	20
4.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์และแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกเลียม.....	20

4.2.3 ระบบการเรียกชื่อ.....	20
4.3 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
4.3.1 เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD).....	21
4.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX).....	21
4.3.3 วิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET).....	21
4.3.4 วิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH ₃ -TPD)	22
4.4 การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล	22
4.4.1 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล	22
4.4.2 ระบบการทดลอง.....	22
4.4.3 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
บทที่ 5 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	26
5.1 ศึกษาคุณลักษณะและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก	26
5.1.1 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	26
5.1.1.1 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	26
5.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	28
5.1.1.3 เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX).....	31
5.1.1.4 วิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET).....	34
5.1.1.5 วิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH ₃ -TPD)	34
5.1.2 ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	36
5.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม	36
5.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน	40
5.2 ศึกษาคุณลักษณะและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก.....	44
5.2.1 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	44
5.2.1.1 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	44
5.2.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	46

5.2.1.3 เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX).....	49
5.2.1.4 วิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET).....	52
5.2.1.5 วิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH ₃ -TPD)	52
5.2.2 ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	55
5.2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม.....	55
5.2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน.....	58
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	63
รายการอ้างอิง.....	65
ภาคผนวก.....	70
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
ภาคผนวก ข กราฟมาตรฐาน	72
ภาคผนวก ค ตัวอย่างโครมาโทแกรม	75
ภาคผนวก ง การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและการเลือกเกิด.....	76
ภาคผนวก จ การคำนวณความเป็นกรด	77
ภาคผนวก ฉ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	78
ภาคผนวก ช ผลงานวิจัยเผยแพร่.....	83
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	84

สารบัญตาราง

ตารางที่	3.1	แสดงสมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์	13
ตารางที่	3.2	แสดงสมบัติทางเคมีของโบรอน.....	15
ตารางที่	3.3	แสดงสมบัติทางเคมีของแกลเลียม	16
ตารางที่	4.1	แสดงสัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
ตารางที่	4.2	แสดงสถานะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	24
ตารางที่	5.1	แสดงองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงาน.....	31
ตารางที่	5.2	แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วย โบรอนและแกลเลียม.....	34
ตารางที่	5.3	แสดงปริมาณความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	35
ตารางที่	5.4	แสดงองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงาน	51
ตารางที่	5.5	แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย โบรอนและแกลเลียม	52
ตารางที่	5.6	แสดงปริมาณความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วย โบรอนและแกลเลียม	53
ตารางที่	ข.1	แสดงสถานะที่ใช้ในเครื่อง GC 14B.....	72

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 แสดงกลไกของปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลฟาฟีนิลเอทานอลเป็นสไตรีน	9
ภาพที่ 2.2 แสดงกลไกของปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์เป็นอีเทอร์	9
ภาพที่ 2.3 แสดงกลไกการจัดน้ำออกจากเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์	10
ภาพที่ 2.4 แสดงสปีชีส์ A ของการดูดซับแอลกอฮอล์ด้วยอะลูมินา	10
ภาพที่ 3.1 แสดงลำดับอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสอะลูมินาออกไซด์	12
ภาพที่ 3.2 แสดงกลไกการจัดน้ำออกจากเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์	18
ภาพที่ 3.2 แสดงกลไกการจัดน้ำออกจากเอทานอลบนอะลูมินา	18
ภาพที่ 4.1 แสดงแผนผังขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย	19
ภาพที่ 4.2 แสดงระบบการทดลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล	25
ภาพที่ 5.1 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม (b) โบฮีไมต์	27
ภาพที่ 5.2 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม โดยเทคนิค SEM (a) Bm (b) Bm0.5Ga (c) Bm1.0Ga (d) Bm2.0Ga	29
ภาพที่ 5.3 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน โดยเทคนิค SEM (a) Bm0.5Ga (b) Bm1.0Ga (c) Bm2.0Ga	30
ภาพที่ 5.4 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของโบฮีไมต์	32
ภาพที่ 5.5 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วย 0.5 แคลเซียมร้อยละ โดยน้ำหนัก	32
ภาพที่ 5.6 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วย 1.0 แคลเซียม ร้อยละโดยน้ำหนัก	33
ภาพที่ 5.7 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วย 2.0 แคลเซียม ร้อยละโดยน้ำหนัก	33
ภาพที่ 5.8 แสดงสเปกตรัมความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ด้วยเทคนิค การคายซับ แอมโมเนีย	36
ภาพที่ 5.9 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วย แคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	37
ภาพที่ 5.10 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วย แคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	38
ภาพที่ 5.11 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เมื่อปรับปรุงด้วย แคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	39

ภาพที่ 5.12 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ เมื่อปรับปรุงด้วย กลเกลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์	39
ภาพที่ 5.13 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วย โบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์.....	41
ภาพที่ 5.14 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วย โบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์.....	41
ภาพที่ 5.15 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เมื่อปรับปรุงด้วย โบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์.....	42
ภาพที่ 5.16 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ เมื่อปรับปรุงด้วย โบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์.....	43
ภาพที่ 5.17 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุง ด้วยโบรอนและ กลเกลียม (b) โบฮีไมต์ (g) แกมมาอะลูมินา	45
ภาพที่ 5.18 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยกลเกลียม โดยเทคนิค SEM (a) γ (b) γ 0.5Ga (c) γ 1.0Ga (d) γ 2.0Ga.....	47
ภาพที่ 5.19 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน โดยเทคนิค SEM (a) γ 0.5Ga (b) γ 1.0Ga (c) γ 2.0Ga.....	48
ภาพที่ 5.20 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินา	49
ภาพที่ 5.21 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุง ด้วย 0.5 กลเกลียมร้อยละโดยน้ำหนัก	50
ภาพที่ 5.22 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุง ด้วย 1.0 กลเกลียมร้อยละโดยน้ำหนัก	50
ภาพที่ 5.23 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุง ด้วย 2.0 กลเกลียมร้อยละโดยน้ำหนัก	51
ภาพที่ 5.24 แสดงสเปกตรัมความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ด้วยเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย.....	54
ภาพที่ 5.25 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วย กลเกลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	55
ภาพที่ 5.26 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วย กลเกลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	56
ภาพที่ 5.27 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เมื่อปรับปรุงด้วย กลเกลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา.....	57

บทที่ 1

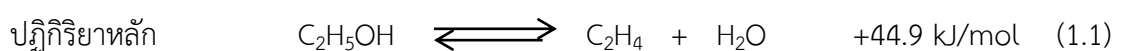
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

เอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในภาคอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งสามารถผลิตได้จากกระบวนการแตกสลายทางความร้อนโดยใช้ไอน้ำ (steam thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ เช่น แนฟทา (naphtha) ก๊าซปิโตรเลียมเหลว (liquefied petroleum gas) และก๊าซออยล์ (gas oil) [1] โดยในปัจจุบันพบว่าความต้องการใช้เอทิลีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติกจำพวกโพลิเอทิลีน ไวนิลคลอไรด์ เอทิลีนไกลคอล และสไตรีน เนื่องจากปริมาณปิโตรเลียมที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งราคาน้ำมันในตลาดโลกที่มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงส่งผลให้สารตั้งต้นที่ใช้ผลิตเอทิลีนมีราคาสูงขึ้นด้วย

เนื่องจากในปัจจุบันประเทศไทยนับเป็นผู้ผลิตและส่งออกสินค้าการเกษตรรายใหญ่ของโลก เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ซึ่งมีเหลือมากพอที่จะนำมาแปรรูปเพื่อเพิ่มมูลค่าสินค้าเกษตรให้แก่เกษตรกร โดยนำมาแปรรูปเป็นเอทานอลด้วยการหมัก และสามารถกลั่นจนได้ความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการใช้ประโยชน์จากเอทานอลนั้นจำกัด เช่น ใช้ในการเป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมต่างๆ และการผลิตแก๊สโซฮอลล์

ดังนั้นเพื่อลดการสิ้นเปลืองพลังงาน ต้นทุนและปัญหาปรากฏการณ์เรือนกระจก ในงานวิจัยนี้ จึงหาแนวทางการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ด้วยปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอล ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้ [2]



โดยปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลนั้นอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจำพวกอะลูมินา พบว่ามีความพรุน ความเป็นกรด พื้นที่ผิวสูง และเสถียรทางความร้อน การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงแรกโดยใช้แกมมาอะลูมินาเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อขจัดน้ำออกจากเอทานอล พบว่าต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงถึง 450 องศาเซลเซียส ได้ผลผลิตร้อยละ 80 [3] ซึ่งเป็นปริมาณที่ต่ำ ต่อมาจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการปรับปรุงแกมมาอะลูมินาด้วย ไททาเนียมออกไซด์ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) [4] เหล็กออกไซด์ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [5] ซิลิกาออกไซด์ ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) [6] เป็นต้น แต่ยังไม่มีการวิจัยใดที่ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโบรมิเดตและแกมมาอะลูมินาด้วยโบรอนและแคลเซียมในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

จากงานวิจัยก่อนหน้าได้ศึกษาการปรับปรุงตัวรองรับอะลูมินา ด้วยแคลเซียมต่อลักษณะและสมบัติการเป็นตัวเร่งของปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่า ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และส่งผลต่อความสามารถในการรีดิวซ์ของโคบอลต์เพิ่มขึ้น [7] และจากการศึกษาของงานวิจัยที่นำอะลูมินามาปรับปรุงด้วยบอเรทพบว่า ทำให้มีความเป็นกรดสูงและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว [8]

วัตถุประสงค์หลักของการศึกษาในครั้งนี้คือ ศึกษาการขจัดน้ำของเอทานอลในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยใช้อะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมขึ้นมาเพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะโดยใช้ การดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET) การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบแพร่ผ่านพลังงาน (SEM/EDX) และเทคนิคการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) จากนั้นทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

1.2. แรงบันดาลใจ

ในงานวิจัยนี้มีความตั้งใจที่จะปรับปรุงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา เนื่องจากตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมนั้น ยังไม่มีการวิจัยใดได้ศึกษาและน่าจะช่วยเพิ่มความเป็นกรดในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ซึ่งน่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งของปฏิกิริยาได้

1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

-เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม ที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก

-เพื่อศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

ส่วนที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ไปขจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ออกโดยเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์มาปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละ โดยน้ำหนักของโบรอนและแคลเซียม ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก และเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง

-ศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนักของโบรอนและแคลเซียม ด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX) และการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH₃-TPD)

-ศึกษาความสามารถการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่อุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บรรยากาศ

ส่วนที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม

- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์จากในส่วนของ 1 มาเผา ในอากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา มาปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนักของโบรอนและแคลเซียม ด้วยวิธีการเคลือบฝูแบบเปียก และเผาในอากาศที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง

- ศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนักของโบรอนและแคลเซียม ด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การดูดซับทาง กายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET) เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM) เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX) และการคายซับแอมโมเนีย แบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH_3 -TPD)

- ศึกษาความสามารถการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและ แคลเซียม ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่อุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บรรยากาศ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เพื่อนำไปใช้ในการเพิ่มทางเลือกสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย โบรอนและแคลเซียมในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล และทำให้ทราบถึงคุณสมบัติต่างของตัวเร่ง ปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม

บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

ในบทนี้นำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม ซึ่งเป็นงานที่น่าสนใจและเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยในส่วนแรกแสดงข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่จะนำมาใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยมีส่วนสุดท้ายนั้นแสดงถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

2.1 อะลูมินา

Wu และคณะ (2013) [9] ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วย Cu สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลไปเป็น 1,2 โพรเพนไดออล โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ Cu/ γ -Al₂O₃ Cu/ γ -SiO₂ Ru/C Cu/boehmite พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/boehmite ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าร้อยละการเลือกเกิดสูงสุด เหตุผลเนื่องจากการรวมตัวของก้อนโลหะทองแดงขนาดเล็กและตำแหน่งความเป็นกรดลิวอิสของโบฮีไมต์ จึงทำให้เกิดพื้นผิวที่มีความว่องไวของตำแหน่งโลหะโดยที่ไม่มีการแตกพันธะของ C-C ออก และได้อะซีทอลที่เป็นสารมัธยันตร์

Krokidis และคณะ (2001) [10] ศึกษาการดีไฮเดรชันของโบฮีไมต์ไปเป็นแกมมาอะลูมินา โดยมีขั้นตอนการเกิดดีไฮเดรชันดังนี้ ขั้นตอนแรก เกิดการทรานเฟอร์ของหมู่ไฮโดรเจน ขั้นถัดมาเกิดการกำจัดน้ำออก และขั้นสุดท้ายเกิดการไมเกรชันของอะลูมินัมจากตำแหน่งออกเตตราฮีดรอลไปเป็นตำแหน่งเตตราฮีดรอล โดยเกิดการพังทลายของชั้นโครงสร้างเกิดตำแหน่งว่างซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งของเตตราฮีดรอลที่ไม่ถูกรอบครอง โดยเกิดโครงสร้างสมดุลของ γ -Al₂O₃ ที่มีองค์ประกอบของอะลูมินัมอยู่ร้อยละ 25-31 ในตำแหน่งเตตราฮีดรอล

Yunfeng และคณะ (2012) [11] ศึกษาปฏิกิริยารีดักทีฟแอมมิเนชันของเอทานอลไปเป็นอะซีโตนไนด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ γ -Al₂O₃ พบว่า γ -Al₂O₃ ไม่มีบทบาทที่สำคัญในการทำให้เกิดดีไฮเดรชัน แต่ ตำแหน่งของ Cu นั้นช่วยให้ได้ผลผลิตของอะซีโตนไนด์สูง เนื่องจากมีพื้นที่และสถานะคงตัวที่ดีของโลหะ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง ตกตะกอนร่วม และการผสมทางกายภาพ

ยังทำให้ทราบว่าวิธีการเคลือบฝังนั้นมีความเหมาะสมมากที่สุดในการฟอร์มตัวของ Cu โดยที่เฟสของสปีชีส์ Cu และความคงตัวของ Cu/ γ -Al₂O₃ มีความสัมพันธ์ใกล้เคียงกับปริมาณที่ใส่ลงไป และที่ 15%Cu/ γ -Al₂O₃ ทำให้เกิดสภาวะคงตัวที่ดีที่สุดซึ่งดีและมีความสำคัญสำหรับปฏิกิริยาที่ใช้เวลานานในการศึกษา ในช่วงอุณหภูมิ 270 – 290 องศาเซลเซียส

2.2 โบรอนและแกเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

El-Hakam และ El-Sharkawy (1998) [12] ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมบอเรท-อะลูมินา (Aluminium borates-alumina, ABA) ของ 2Al₂O₃ - B₂O₃ และ 9Al₂O₃ - 2B₂O₃ ในช่วงอุณหภูมิ 840 - 900 องศาเซลเซียส ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) จากนั้นเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูงในช่วง 600 800 และ 1100 องศาเซลเซียสใน ปฏิกิริยาการแตกสลายของเอทิลเบนซินและปฏิกิริยาการขจัดน้ำของไอโซโพรพานอลโดยใช้เทคนิค (pulse microcatalytic) พบว่า เมื่อปริมาณโบรอนเพิ่มขึ้นมีพื้นที่ผิวที่มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิในการเผาในอากาศลดลง จึงมีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น

Brik และคณะ (2002) [13] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และโคบอลต์-โบรอน ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ชนิดอนาเทส ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรจีเนชัน (ODH) ของอีเทน พบว่า 7.6wt%Co/TiO₂ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 22.2 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน 60 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ชั่วโมงแรกที่ผ่านไอน้ำนั้น เกิดการเสื่อมสภาพของความว่องไวร้อยละ 30 ทำให้สูญเสียความจำเพาะของพื้นที่ผิว และการฟอร์มตัวของเฟส CoTiO₃ และ Co₂TiO₄ ดังนั้นจึงปรับปรุงผลค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าร้อยละการเลือกเกิดโดยเติมโบรอน 0.25wt% ใน 7.6wt%Co/TiO₂ ได้ 28.4 และ 67 ตามลำดับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโบรอนมากกว่า 0.25wt% ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไปปรับปรุงสมบัติความเป็นกรด เบสบนพื้นผิวมากเกินไป ทำให้ความเป็นผลึกของตำแหน่ง Co₃O₄ ลดลง จึงได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโบรอนมีปริมาณต่างกัน ใน 7.6wt%Co/TiO₂ เช่นเดิม กับ บิวแทน-2-ออล ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและปฏิกิริยาการขจัดน้ำ พบว่า เมื่อเติมปริมาณโบรอนมากกว่า 0.25 wt% ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ผลทั้งสองสอดคล้องกัน ดังนั้นที่โบรอนเท่ากับ 0.25 wt% จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา

Xiu และคณะ (2011) [14] อัดดับไบโมดอลของวัสดุประกอบมีโซพอร์บอเรีย-ซิลิกา (order bimodal mesoporous boron alumina composite (OBMBAC)) ที่มีความจำเพาะของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูง สังเคราะห์โดยอาศัยวิธีการระเหยเพื่อให้โมเลกุลจัดเรียงตัวเอง (evaporation induced self-assembly) จากการศึกษาด้วยเทคนิค NMR และ FTIR พบว่า มีโครงสร้างของพันธะ B-O-Al ในสารประกอบ จากผลของการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (TPD) มีความเข้มของตำแหน่งกรดบรอนสเตด และกรดแบบลิวอิส เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงมาก และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลเป็น 85 และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ 100

Erkfeldt และคณะ (2012) [15] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา In_2O_3 , Ga_2O_3 และ B_2O_3 โดยมีแกมมาอะลูมินาเป็นตัวรองรับเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของ NO_x ด้วยไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ พบว่า $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ NO_x สูงสุดที่อุณหภูมิต่ำ $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ NO_x สูงสุด ที่อุณหภูมิสูง

Petre และ คณะ (2002) [16] ศึกษาสมบัติความเป็นกรด เบสของแกมมาอะลูมินา และ B_2O_3 , Ga_2O_3 และ In_2O_3 บนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง จากการดูดซับแอมโมเนียและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยไมโครแคลอริมิเตอร์ ผลการดูดซับแอมโมเนีย พบว่า เมื่อเติม B_2O_3 บน Al_2O_3 ทำให้จำนวนของตำแหน่งความเป็นกรดเพิ่มสูงขึ้น และในขณะเดียวกันเมื่อเติม Ga_2O_3 และ In_2O_3 เป็นสาเหตุให้ความเป็นกรดของอะลูมินาลดลง เมื่อศึกษาความเป็นเบสโดยใช้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ พบว่า จำนวนของตำแหน่งพื้นผิวเบสของอะลูมินาลดลงมากเมื่อเติมโบรอนออกไซด์ เมื่อเติมแกลเลียมออกไซด์ส่งผลเล็กน้อย และลดลงเมื่อเติมอินเดียมออกไซด์

Mathew และคณะ (2005) [17] ศึกษาการทำปฏิกิริยาาริฟอร์มมิงของไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ออกไซด์ผสมของ Ga_2O_3 - Al_2O_3 ด้วยวิธีโซลเจล พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแกลเลียมในออกไซด์ผสมของ Ga_2O_3 - Al_2O_3 มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี (Good activity) และเป็นจุดที่น่าสนใจมากเมื่อไม่มีการเติมโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ ซึ่งแสดงถึงความสามารถของ Ga_2O_3 ในการเกิดผลิตภัณฑ์เป็น H_2 จาก DME ได้ดี

Domínguez และคณะ (2005) [18] ศึกษาผลของแกลเลียม (แกลเลียมออกไซด์ Ga_2O_3) ซึ่งเป็นตัวรองรับผสมกับแกมมาอะลูมินา โดยมีอัตราส่วนของแกลเลียมเป็น 0 1 10 100 ร้อยละโดย

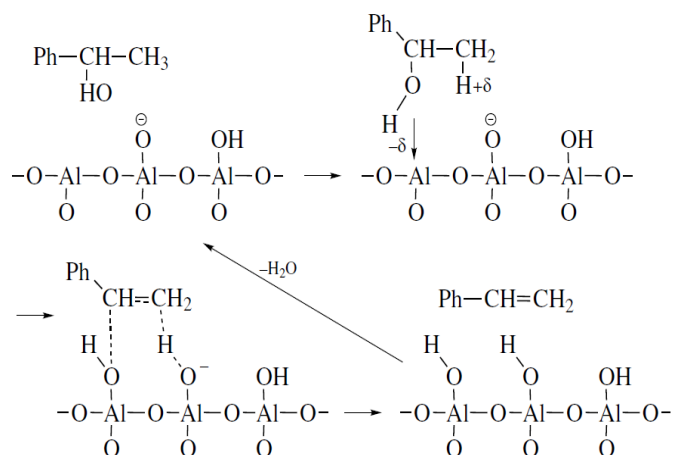
น้ำหนัก และมี 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนักของแพลตทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของเบนซิน พบว่า $0.5\%Pt/Al_2O_3$ มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา มากสุด $0.5\%Pt/1\%Ga_2O_3/Al_2O_3$ $0.5\%Pt/10\%Ga_2O_3/Al_2O_3$ และ $0.5\%Pt/Ga_2O_3$ ตามลำดับ เมื่อปริมาณของแกเลียมเพิ่มขึ้นให้ผลของพื้นที่ผิว (Surface area) การกระจายตัว (Dispersion) และความว่องไว (Activity) ลดลง เนื่องจากการเติมแกเลียมนั้นไม่มีความเป็นกรดที่พอเพียงในการเกิดไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์

Rodriguez และคณะ (2010) [19] ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของนอร์มอลบิวเทนโดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ มีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ มีแพลเลเดียม ($0.66\%Pd$) และแกเลียมที่มีอัตราส่วน (Ga/Pd 0 - α) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก เเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง (Calcined catalyst) และไม่เผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง (Uncalcined catalyst) พบว่า $0.66\%Pd/Al_2O_3$ มีความว่องไวมากที่สุดและมีอัตราการเสื่อมสภาพสะสมเกิดเป็นถ่านโค้กเร็ว การเติมแกเลียมปริมาณต่ำนั้นจึงไปลดความว่องไวในช่วงเริ่มต้น (Initial activity) การเสื่อมสภาพ และให้ความว่องไวที่เผาในอากาศที่อุณหภูมิสูงมากกว่าไม่เผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง การเติมแกเลียมช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา (Dehydrogenation selectivity) และยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis) อีกด้วย

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

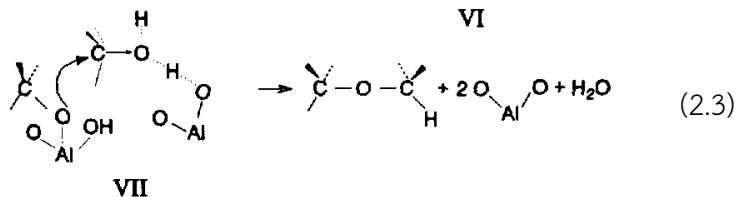
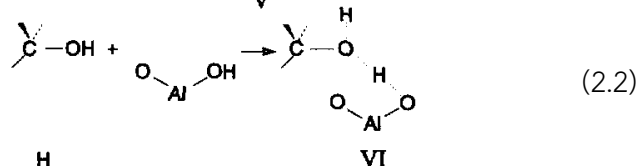
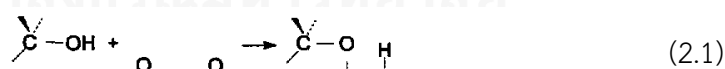
Roy และคณะ 2012 [20] ศึกษากลไกการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ด้วยแกมมาอะลูมินา พบว่า กลไกแบบ E1 เกิดผ่านการพรอมต์ตัวเป็นอัลคอกซี (Alkoxy) ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ และอะลูมิเนียมทำหน้าที่เป็นกรดดึงหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของแอลกอฮอล์ ส่วนออกซิเจนของอะลูมินาดึงหมู่เบต้าไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์ โดยกลไกที่เกิดขึ้นในขั้นแรก คือ การดูดซับแอลกอฮอล์เกิดตรงตำแหน่งอะลูมิเนียมลิวิส (Al-Lewis) แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยาอย่างแข็งแรงกับตำแหน่งของอะลูมิเนียมผ่านออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิล ขั้นต่อมา ไฮโดรเจนจากคาร์บอนตำแหน่งที่สองของแอลกอฮอล์ย้ายไปที่ออกซิเจนอะตอมของอะลูมินาได้เป็นหมู่อัลคีนแล้วเกิดการคายซับบนผิวอะลูมินาอยู่ในสถานะแก๊ส และน้ำที่ได้จากปฏิกิริยา จะพรอมต์ตัวบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหมู่ของ H และ OH เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานต่อได้ เพื่อให้เกิดความเข้าใจและเห็นภาพมากยิ่งขึ้นสามารถศึกษา กลไกที่เกิดขึ้นได้จาก Romanova และคณะ 2004 [21] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ

แอลฟาฟีนิลเอทานอล (α -Phenylethanol) บนพื้นผิวของอะลูมิเนียมออกไซด์ แสดงกลไกที่เกิดขึ้นดังภาพที่ 2.1



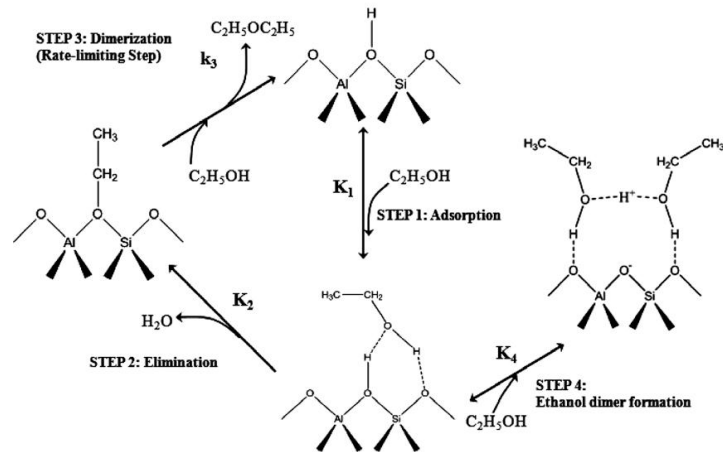
ภาพที่ 2.1 แสดงกลไกของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลฟาฟีนิลเอทานอลเป็นสไตรีน

Shi และ Davis (1995) [22] พบว่ากลไกที่สามารถเกิดเป็นอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาของการเกิดอีเทอร์ใช้พันธะโคออดิเนทที่ไม่อิ่มตัวของตำแหน่งกรด เบส และบรอนสเตด ในการเกิดปฏิกิริยา มีโมเลกุลของแอลกอฮอล์หนึ่งโมเลกุลเปลี่ยนเป็นอิเล็กโตรไฟล์ที่ดี ในขณะที่อีกโมเลกุลพัฒนาเป็น leaving group ที่ดี โครงสร้าง VII เกิดการแทนที่ด้วยสารที่ชอบนิวเคลียส (Nucleophilic substitution) เกิดเป็นวงแหวนหกอะตอมและเกิดการหลุดออกของน้ำ แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังภาพที่ 2.2



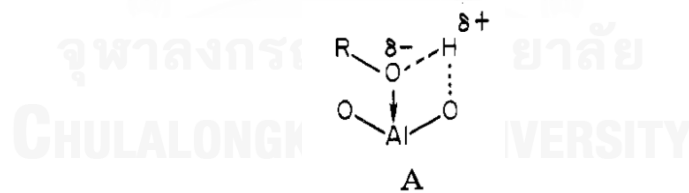
ภาพที่ 2.2 แสดงกลไกของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์เป็นอีเทอร์

Chiang และ Bhan (2010) [23] พบว่าไฮดรอกซิล (OH) พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลท์ (Zeolite) หรือ อะลูมิโนซิลิเกต มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อขจัดน้ำออกจากโมเลกุลของเอทานอล ดังแสดงภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์

KnÖzinger และ StÜbner 1978 [24] ศึกษาการดูดซับของแอลกอฮอล์ด้วยอะลูมินาด้วยเทคนิคอินฟราเรด (Infrared) และกราวิเมตริก (Gravimetric) พบว่า ผลของสปีชีส์หนึ่งในสามชนิดจากการดูดซับของสายโซ่สั้นๆของแอลกอฮอล์ที่ถูกผลิตโดยการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) บนพันธะโคออดิเนทของอะลูมิเนียมไอออนที่ไม่อิ่มตัว (Lewis acid site) ให้เป็นสปีชีส์ A แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงสปีชีส์ A ของการดูดซับแอลกอฮอล์ด้วยอะลูมินา

Takahara และคณะ 2005 [25] ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซีโอไลท์ ในช่วงอุณหภูมิ 453-573 เคลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศพบว่า เอทิลีนเกิดผ่านไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเอช-มอร์ดินต์ที่ให้ความว่องไวมากที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งพบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สัมพันธ์กับจำนวนของตำแหน่งความเป็น

กรดบรอนสเตด และพบว่า เอช-มอร์ดีไนต์ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็น 90 มีความเสถียรมากกว่า อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็น 20

Chen และคณะ 2007 [26] ศึกษาการเกิดเอทิลีนในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลมี $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไมโครแชนแนล (Microchannel reactor) จากการศึกษาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยการดูดซับของไพรีดีนและแอมโมเนีย พบว่า $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีตำแหน่งความเป็นกรดแบบปานกลางซึ่งเหมาะกับการเกิดไอโซเมโรเซชันของพาราฟินเนื่องจากมีความว่องไวมาก เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้น แต่ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ลดลง โดยที่ 10 wt% $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนมากกว่า 20wt% $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ โดยอุณหภูมิเผาในอากาศที่เหมาะสม 400-500 องศาเซลเซียส

Zaki 2005 [27] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบแตกต่างกัน เช่น $\text{Fe}_2\text{O}_3(1)$ $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3(4)$ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2(5)$ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2(6)$ ที่อัตราส่วนต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 มีความเป็นกรดที่พื้นผิวมากที่สุด และรองลงมาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 4 เนื่องจากการดูดซับของไพเพอริดีน เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำที่ช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงทั้งหมด (Total conversion) สูงขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 5 ให้ผลสูงสุดคือร้อยละ 99.65 และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์

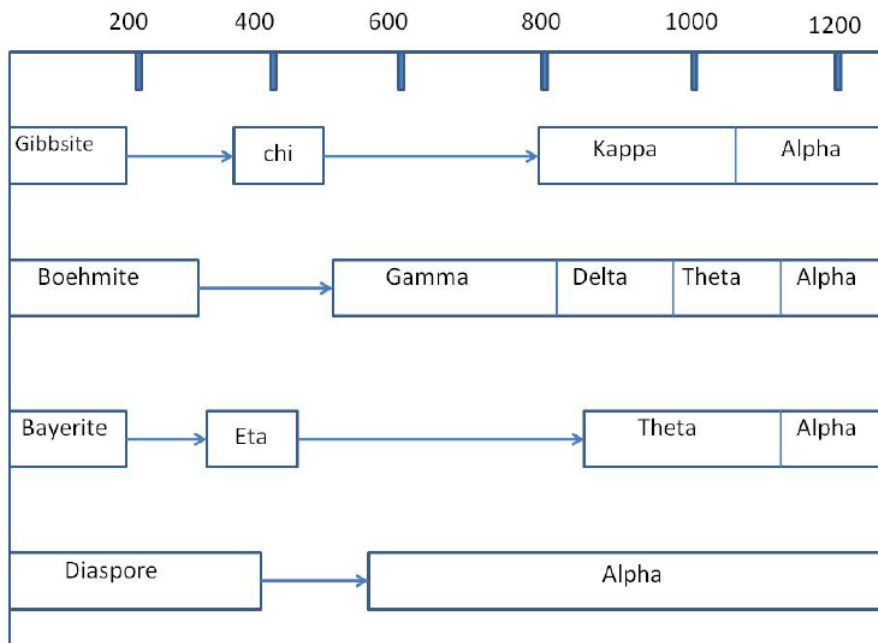
Zhang และคณะ 2008 [28] ศึกษาความว่องไวและเสถียรภาพ (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ HZSM-5 (Si/Al=25) silicoaluminophosphate (SAOP-34) และ SAOP-34 ที่ปรับปรุงด้วยนิกเกิล (NiSAOP-34) สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง มี $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา SAOP-34 และ NiSAOP-34 สังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ HZSM-5 > NiSAOP-34 > SAOP-34 > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ผลการศึกษาความเสถียรภาพของ NiSAOP-34 และ SAOP-34 ได้ผลที่ดีกว่า HZSM-5 และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตเอทิลีนจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลที่ระยะเวลาสั้น คือ NiSAOP-34

บทที่ 3

ทฤษฎี

3.1 อะลูมินา (Alumina)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่มีการใช้งานมากเนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย มีทั้งโครงสร้างแบบบอซันฐานและโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ Al_2O_3 พื้นที่ผิวมีค่าตั้งแต่ 0.5 – 600 ตารางเมตรต่อกรัม สมบัติเหล่านี้และความเป็นกรดของอะลูมินาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ การคายน้ำ และการบำบัดด้วยความร้อน เป็นต้น โครงสร้างทรานซิชันของอะลูมินาประกอบไปด้วยอะลูมินาเฟสต่างๆ ได้แก่ เฟสเบต้า ($\beta-Al_2O_3$) เฟสแกมมา ($\gamma-Al_2O_3$) เฟสเอต้า ($\eta-Al_2O_3$) เฟสไคน์ ($\chi-Al_2O_3$) เฟสแคปปา ($\kappa-Al_2O_3$) เฟสเดลต้า ($\delta-Al_2O_3$) เฟสเซตา ($\theta-Al_2O_3$) และเฟสแอลฟา ($\alpha-Al_2O_3$) โดยที่แกมมาอะลูมินามีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง การเปลี่ยนเฟสของอะลูมินาแสดงได้ดังภาพที่ 3.1 [29]



ภาพที่ 3.1 แสดงลำดับอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสอะลูมินาออกไซด์

อะลูมินาส่วนใหญ่เตรียมได้จากการตกตะกอนโดยสามารถตกตะกอนได้ทั้งที่เป็นกรดและเบส อะลูมินาเป็นแอมโฟเทอริก (Amphoteric Oxide) ซึ่งละลายได้ในช่วง pH ต่ำกว่า 6 และ pH สูงกว่า 12 เมื่อตกตะกอนที่ pH 11 ได้อะลูมินาที่มีโมเลกุลของน้ำสามโมเลกุล ซึ่งเรียกว่า Bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เมื่อตกตะกอนที่ pH 9 ได้อะลูมินาที่มีโมเลกุลของน้ำหนึ่งโมเลกุล ซึ่งเรียกว่า Boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และเมื่อตกตะกอนที่ pH 6 ได้อะลูมินาที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) แกมมาอะลูมินา หรืออาจเรียกว่า Activated Alumina ซึ่งเป็นฟอร์มที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงมากโดยมีพื้นที่ผิวประมาณ 100 - 400 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเหมาะสมสำหรับมาใช้เป็นตัวรองรับหรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในบางปฏิกิริยา โดยแกมมาอะลูมินาเตรียมได้จากการเผา Boehmite ที่ 500 - 800 องศาเซลเซียส ที่โครงสร้างนี้ออกไซด์ไอออนเรียงตัวเป็นแบบลูกบาศก์แบบกลางหน้า (Face Center Cubic) โดยมีอะลูมินาไอออนกระจายอยู่ในช่องทรงสี่หน้า (Tetrahedral Hole) และในช่องทรงแปดหน้า (Octahedral Hole) เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกจะทำให้อะลูมินามีความสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลหรือตำแหน่งของกรดบรอนสเตด และเปลี่ยนเฟสเป็นเดลตาและเตตา อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-120 ตารางเมตรต่อกรัมและความเป็นกรดที่ลดลง ที่อุณหภูมิ 900 - 1050 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเฟสเป็น แอลฟาอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวเพียง 1-5 ตารางเมตรต่อกรัมและความเป็นกรดที่น้อยที่สุด สมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของอะลูมิเนียมออกไซด์

สมบัติ	ค่า
สูตรโมเลกุล (Molecular formula)	Al_2O_3
มวลโมลาร์ (Molar mass)	$101.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
ลักษณะภายนอก (Appearance)	ผลึกสีขาวไม่มีกลิ่น (very hygroscopic)
ความหนาแน่น (Density)	$3.95 - 4.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
จุดหลอมเหลว (Melting point)	$2072 \text{ }^\circ\text{C}$
จุดเดือด (Boiling point)	$2977 \text{ }^\circ\text{C}$
ค่าการละลายน้ำ (Solubility in water)	ไม่ละลาย
ค่าการละลาย (Solubility)	ไม่ละลายในไดอีเทอร์ ละลายในเอทานอล
ระบบผลึก (Crystal structure)	สามเหลี่ยม (Trigonal)

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้แกมมาอะลูมินาเป็นตัวรองรับ ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอัลคีน และเบนซีน ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ไฮโดรทรีตติ้ง การสังเคราะห์เมทานอล ปฏิกิริยาซิฟของน้ำ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยาออกซิคลอรีเนชัน เป็นต้น เนื่องจากความเป็นกรดที่มีความรุนแรงปานกลาง อะลูมินายังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายปฏิกิริยาที่ต้องการตำแหน่งที่เป็นกรดในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของฟินอล ปฏิกิริยาการคายน้ำของกรดฟอร์มิก ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ปฏิกิริยาคาตาลิติกแครกกิง ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และปฏิกิริยาคลอส (Clause reaction) ในการผลิตกำมะถันจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ [30]

3.2 โบรอน (Boron)

คือธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม เท่ากับ 5 และมีสัญลักษณ์คือ B แกลเลียมอยู่ในตารางธาตุหมู่ 3A เป็นกึ่งโลหะ โบรอนปรากฏในแร่บอแรกซ์ โบรอนมี 2 ไอโซโทปโดยที่ไอโซโทปโบรอน (amorphous boron) เป็นผงสีน้ำตาลและโลหะโบรอน (metallic boron) มีสีดำ รูปแบบที่เป็นโลหะมีความแข็งมาก (9.3 บนมาตราของมอส์) แต่นำไฟฟ้าไม่ดีที่อุณหภูมิห้อง ไม่ปรากฏแบบอิสระในธรรมชาติ เป็นสารประกอบออกไซด์และเฮไลด์ เป็นพันธะโควาเลนต์ เช่น BF_3

การนำไปใช้ประโยชน์ของโบรอน ใช้ทำโลหะเจือสำหรับการใช้งานพิเศษ เป็นตัวควบคุมนิวตรอนในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์เพื่อควบคุมปฏิกิริยานิวเคลียร์ เส้นใยของโบรอนใช้ผสมกับโลหะทำให้โลหะมีความเหนียวขึ้น ใช้เป็นกึ่งตัวนำ (semiconductors) ใช้ผสมในเชื้อเพลิงขี้นจรวด ผสมในโลหะเจือที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากๆ ตัวอย่างเช่น ไดโบรอนไตรออกไซด์ (B_2O_3) นำไปใช้เป็นส่วนผสมของ Borocilicate glass เป็นแก้วที่ใช้ในการทำเครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ ปีกเกอร์ หลอดทดลอง ขวดกั้นกลม เป็นต้น

ตารางที่ 3.2 แสดงสมบัติทางเคมีของโบรอน

สมบัติ	ค่า
เลขอะตอม (Atomic number)	5
น้ำหนักอะตอม (Atomic weight)	10.81 g·mol ⁻¹
อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity)	2.04 (Pauling scale)
ความหนาแน่น (Density)	2.34 g·cm ⁻³ at 20°C
จุดหลอมเหลว (Melting point)	2076 °C
จุดเดือด (Boiling point)	3927°C
รัศมีอะตอม (Atomic radius)	85 pm
รัศมีโควาเลนต์ (Covalent radius)	82 pm
ไอโซโทป (Isotopes)	6
การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electronic configuration)	1s ² 2s ² 2p ¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 1 (Energy of first ionisation)	800.6 kJ·mol ⁻¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 2 (Energy of second ionisation)	2427.1 kJ·mol ⁻¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 3 (Energy of third ionisation)	3659.7 kJ·mol ⁻¹
ระบบผลึก (Crystal structure)	rombbohedral

3.3 แกลเลียม (Gallium)

คือธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม เท่ากับ 31 และมีสัญลักษณ์คือ Ga แกลเลียมอยู่ในตารางธาตุหมู่ 3A ลักษณะที่มีสีเงินอ่อนนุ่ม เป็นของเหลวเหมือนปรอท และที่สำคัญมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 30 องศาเซลเซียส แกลเลียมเป็นวัสดุหนึ่งในวัสดุจำพวกหนึ่ง ที่สามารถขยายตัวได้เมื่อแข็งตัวเหมือนกับน้ำ เมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นของเหลวมีความหนาแน่นมากกว่าสถานะที่เป็นของแข็ง ซึ่งในธรรมชาติเราจะพบในแร่บอไซด์ (bauxite) และสังกะสี (zinc ores)

ตารางที่ 3.3 แสดงสมบัติทางเคมีของแกเลียม

สมบัติ	ค่า
เลขอะตอม (Atomic number)	31
น้ำหนักอะตอม (Atomic weight)	69.72 g·mol ⁻¹
อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity)	1.81 (Pauling scale)
ความหนาแน่น (Density)	5.1 g·cm ⁻³ at 20°C
จุดหลอมเหลว (Melting point)	29.8 °C
จุดเดือด (Boiling point)	2204°C
รัศมีแวนเดอร์วาลส์ (Vanderwaals radius)	0.161 nm
รัศมีไอออนิก (Ionic radius)	0.083 nm (+3)
ไอโซโทป (Isotopes)	6
การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electronic configuration)	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 1 (Energy of first ionisation)	578.6 kJ·mol ⁻¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 2 (Energy of second ionisation)	1978.8 kJ·mol ⁻¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 3 (Energy of third ionisation)	2389 kJ·mol ⁻¹
พลังงานไอออไนเซชัน ลำดับที่ 4 (Energy of fourth ionisation)	2962.3 kJ·mol ⁻¹
Standard potential	-0.52 V
ระบบผลึก (Crystal structure)	ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)

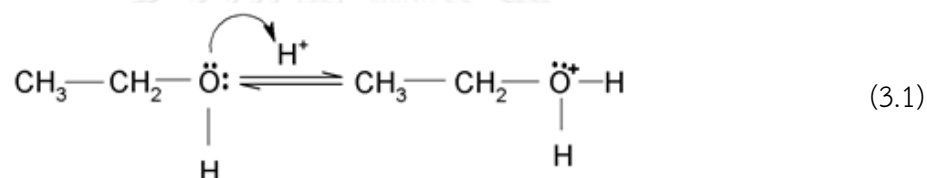
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดยปกตินิยมใช้ในรูปแบบสารประกอบแกเลียมอาร์ซีไนด์ (Gallium (III)arsenide) ใช้ทำสารกึ่งตัวนำในหลอดไดโอดส์ หรือที่เรามักเรียกกันว่า หลอดแอล อี ดี (LEDs) และเลเซอร์ไดโอด ไนไตรต์ และฟอสไฟต์ของแกเลียมเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ และใช้ผสมเป็นสารเจือปนกึ่งตัวนำด้วยตัวมันเอง องค์ประกอบของโลหะผสมนี้หลอมเหลวได้ที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อผสมกับอินเดียมและสังกะสีใช้เป็นเทอร์โมมิเตอร์ทางการแพทย์แทนปรอท เมื่อนำแกเลียมเคลือบแก้วทำให้กระจกมีความมันวาว

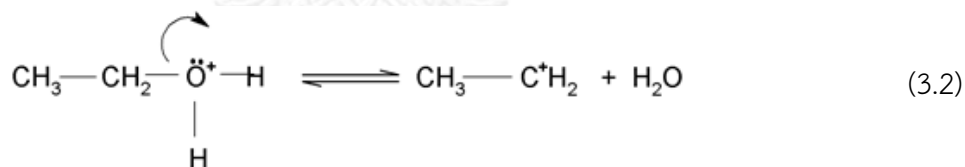
3.4 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล [33]

KnÖziger และ Scheglila 1970 [31] ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ บนตัวรองรับของอะลูมินา พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำเกิดปฏิกิริยาการขจัดแบบ E2 (Elimination, bimolecular) และที่อุณหภูมิสูงเกิดปฏิกิริยาการขจัดแบบ E1 (Elimination, unimolecular) ซึ่งสอดคล้องกับ ทฤษฎีปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจาก Wade [32] สำหรับกลไกการเกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบ E1 พบว่าหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของเอทานอลนั้นเป็น leaving group ที่ไม่ดี จึงต้องเติมโปรตรอน เพื่อให้เป็น leaving group ที่ดี (H_2O) ตามขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่อยู่บนออกซิเจนของเอทานอลได้รับไฮโดรเจนไอออน (ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็ว)

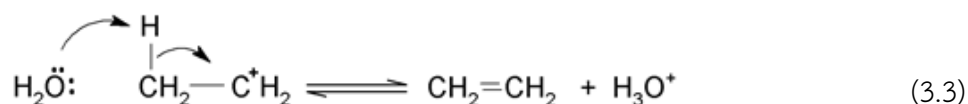


ขั้นตอนที่ 2 ไฮโดรเจนไอออนเกิดการแยกตัวโมเลกุลของน้ำ เกิดเป็นสารประกอบคาร์โบแคทไอออน (ปฏิกิริยาเกิดช้า เป็นขั้นกำหนดอัตรา)

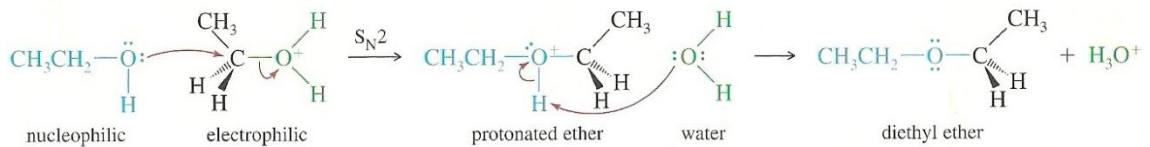


(ความเสถียรของคาร์โบแคทไอออน $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$)

ขั้นตอนที่ 3 น้ำไปดึงไฮโดรเจนไอออนจากสารประกอบคาร์โบแคทไอออนเกิดเป็นเอทิลีน (ปฏิกิริยาเกิดเร็ว)

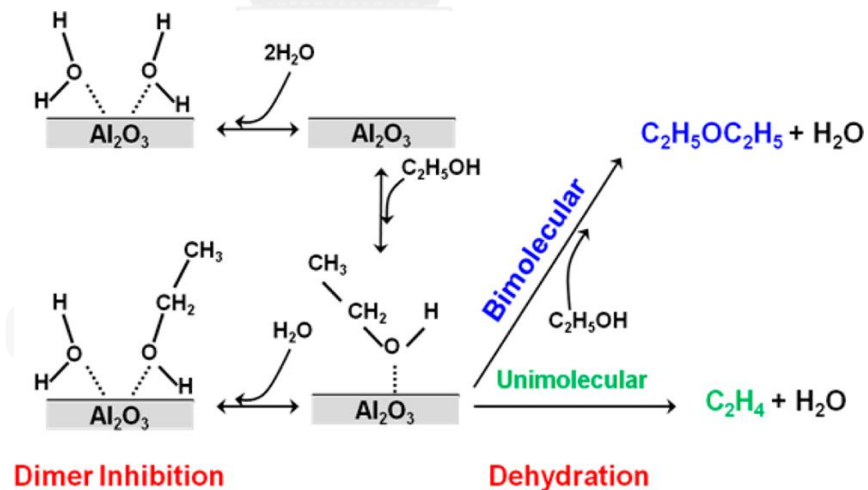


ในบางกรณีพบว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลสามารถเกิดเป็นสารประกอบอีเทอร์โดยเอทานอลถูกเติมโปรตรอนทำพันธะรั่วอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (Electron lone pair) ของออกซิเจนโมเลกุลจากเอทานอลโมเลกุลอื่นภายใต้ปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N2 (Substitution II, S_N2) ภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์

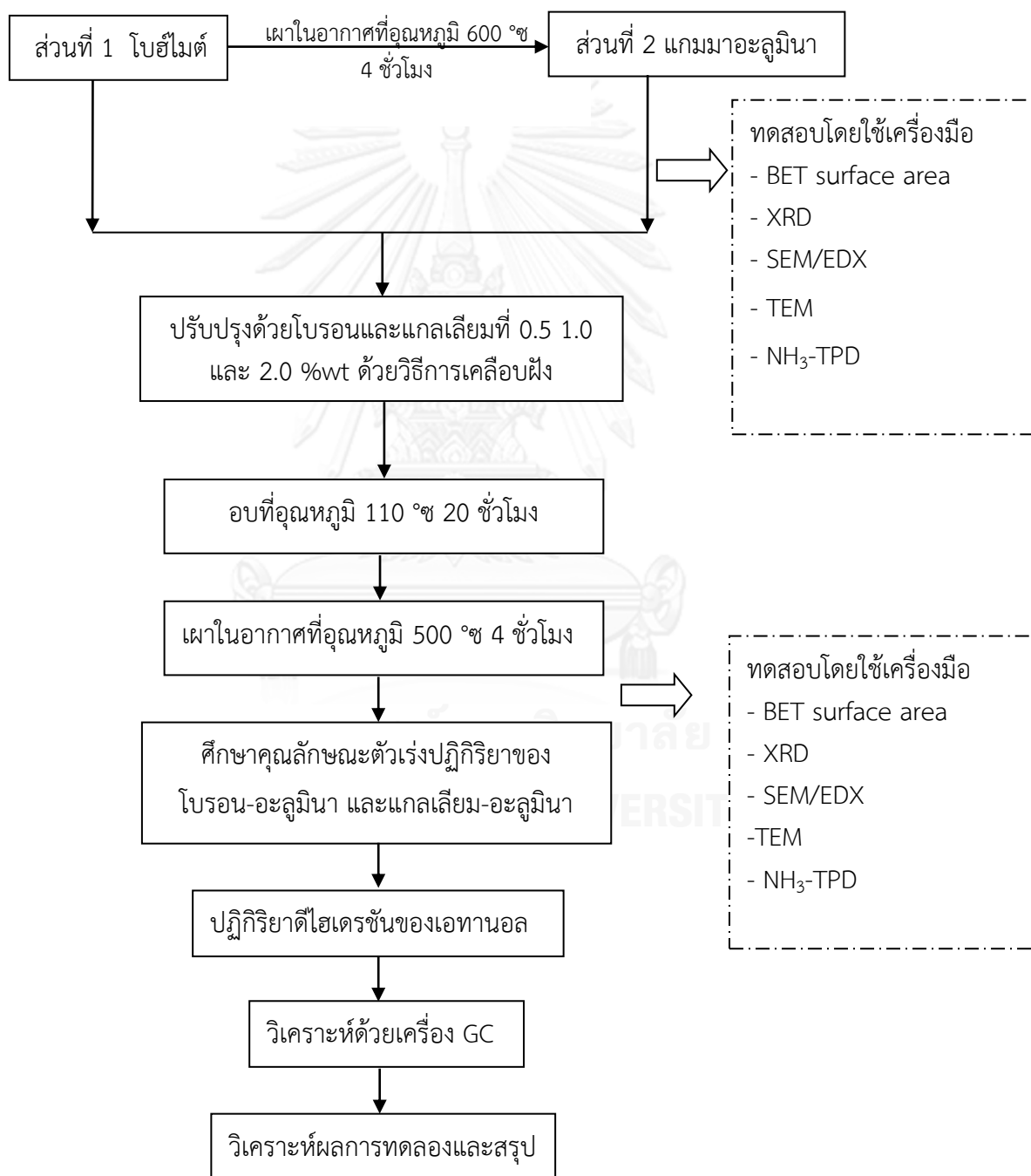
Dewilde และคณะ 2013 [34] เมื่อศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา แสดงปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลโดยใช้สารตั้งต้นเป็นกระบวนการแบบหนึ่งโมเลกุล (Unimolecule) และกระบวนการแบบสองโมเลกุล (Bimolecule) ที่อุณหภูมิ 488 เคลวิน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ ดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 แสดงกลไกการขจัดน้ำออกจากเอทานอลบนอะลูมินา

บทที่ 4 การทดลอง

4.1 วิธีดำเนินงานวิจัย



ภาพที่ 4.1 แสดงแผนผังขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 สารเคมีที่ใช้

1. โบฮีไมต์ (Boehmite, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
2. กรดบอริก (H_3BO_3) นำเข้ามาจากบริษัท Merck
3. แกลเลียมสามไฮดรอกไซด์ไตรไฮเดรต ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, >99.99\%$) นำเข้ามาจากบริษัท Fluka

4.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์และแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกเลียม

4.2.2.1 โบฮีไมต์ (Boehmite, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) นำไปจัดสิ่งเจือปนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.2.2 แกมมาอะลูมินาได้จากนำโบฮีไมต์ (Boehmite, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) มาเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

นำโบฮีไมต์ (4.2.2.1) และแกมมาอะลูมินา (4.2.2.2) มาปรับปรุงด้วยโบรอนและแกเลียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง โดยใช้สารละลายแกเลียมสามไฮดรอกไซด์ไตรไฮเดรต ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และกรดบอริก (H_3BO_3) ให้เป็น 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนักของโบรอนและแกเลียม จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 20 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.3 ระบบการเรียกชื่อ

ตารางที่ 4.1 แสดงสัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Bm : โบฮีไมต์	γ : แกมมาอะลูมินา
BmXB	γ XB
BmXGa	γ XGa

โดยที่ X คือ ปริมาณที่ปรับปรุง ด้วย 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนักของโบรอนหรือแคลเซียม ตัวอย่างเช่น 1. Bm0.5Ga คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของแคลเซียม

2. γ 2.0B คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนักของโบรอน

4.3 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)

ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการกระจายรังสีเอ็กซ์ โดยเครื่อง X-ray diffractometer SIEMENS D5000 เชื่อมกับคอมพิวเตอร์และ Diffract ZT รุ่น 3.3 เพื่อควบคุมการวิเคราะห์โดย XRD analyzer โดยทำการวัดในมุม 2θ ในช่วง $20^\circ - 80^\circ$ โดยใช้แหล่งพลังงานรังสี $\text{CuK}\alpha$ ด้วยตัวกรอง Ni และมีความละเอียดเป็น 002°

4.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX)

ใช้เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX) โดยที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้เครื่อง SEM: JEOL วิถี JSM-5800LV EDX และ สเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX) ใช้เชื่อมกับโปรแกรมสำหรับ Link Isis Series 300

4.3.3 วิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET)

ใช้ศึกษาการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง BET surface analyzer รุ่น Micrometer Chemisorb 2750 Pluse โดยอาศัยการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจนเหลว (-196 องศาเซลเซียส) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยก่อนการวิเคราะห์ต้องนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.3.4 วิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH_3 -TPD)

ใช้เพื่อศึกษาสมบัติความเป็นกรด โดยอาศัยการคายซับของแอมโมเนีย โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 pulse โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ นำควอตซ์รูล บรรจุลงในหลอดควอตซ์ จากนั้นใส่ 0.1 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยานำไปให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของฮีเลียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นทำให้อิ่มตัวด้วย $15\% \text{NH}_3/\text{He}$ เมื่ออิ่มตัวแล้วทำการคายซับแอมโมเนียเป็นเวลา 30 นาที และให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา จาก 40 ถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที วัดการปล่อยออกเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและสัญญาณ TCD

4.4 การศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

4.4.1 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

1. เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
2. แก๊สอาร์กอน (Argon)
3. แก๊สไนโตรเจน ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
4. แก๊สไฮโดรเจน ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

4.4.2 ระบบการทดลอง

ไดอะแกรมของระบบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลแสดงภาพที่ 4.2 ซึ่งประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ ระบบอิ่มตัวด้วยเอทานอล ระบบเตาไฟฟ้าและสายควบคุมความร้อน และระบบการควบคุมด้วยแก๊ส

- **ถังปฏิกรณ์**

ถังปฏิกรณ์ทำจากแก้วบอโรซิลิเกตโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน 0.7 มิลลิเมตร จุดเก็บตัวอย่างมีทั้งหมด 2 จุด คือ ด้านบนและด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทนความร้อนได้สูง

- **ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ**

ระบบนี้ประกอบด้วยสวิตช์แม่เหล็กที่ต่อกับหม้อแปลงไฟฟ้าและตัวควบคุมอุณหภูมิรุ่น SS2425DZ ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมคัปเปิล อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์จะถูกวัดที่ด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ โดยอุณหภูมิจะถูกควบคุมให้อยู่ในช่วง 200-400 องศาเซลเซียสที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 190 โวลต์

- **ระบบอิมัตว์ด้วยเอทานอล**

ระบบนี้ประกอบด้วยอุปกรณ์ที่ทำให้เอทานอลเหลวกลายเป็นไอของเอทานอลที่อิมัตว์ ด้วยอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน และมีการควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่องทำความร้อนซึ่งตั้งค่าไว้ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส

- **ระบบเตาไฟฟ้าและสายควบคุมความร้อน**

เตาให้ความร้อนแก่ถังปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อให้ความร้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ตามที่กำหนดสำหรับการเกิดปฏิกิริยา และมีสายควบคุมความร้อนเพื่อป้องกันการเกิดการควบแน่นของน้ำจากปฏิกิริยา

- **ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส**

อาร์กอนใช้เป็นตัวพาไอของเอทานอลเข้าสู่ระบบ มีตัวควบคุมความดันโดยจะถูกติดตั้งอุปกรณ์ควบคุมความดันและวาล์วชนิดเปิด-ปิด เพื่อปรับอัตราการไหลของแก๊สซึ่งจะถูกควบคุมโดยวาล์ว

- **แก๊สโครมาโทกราฟี**

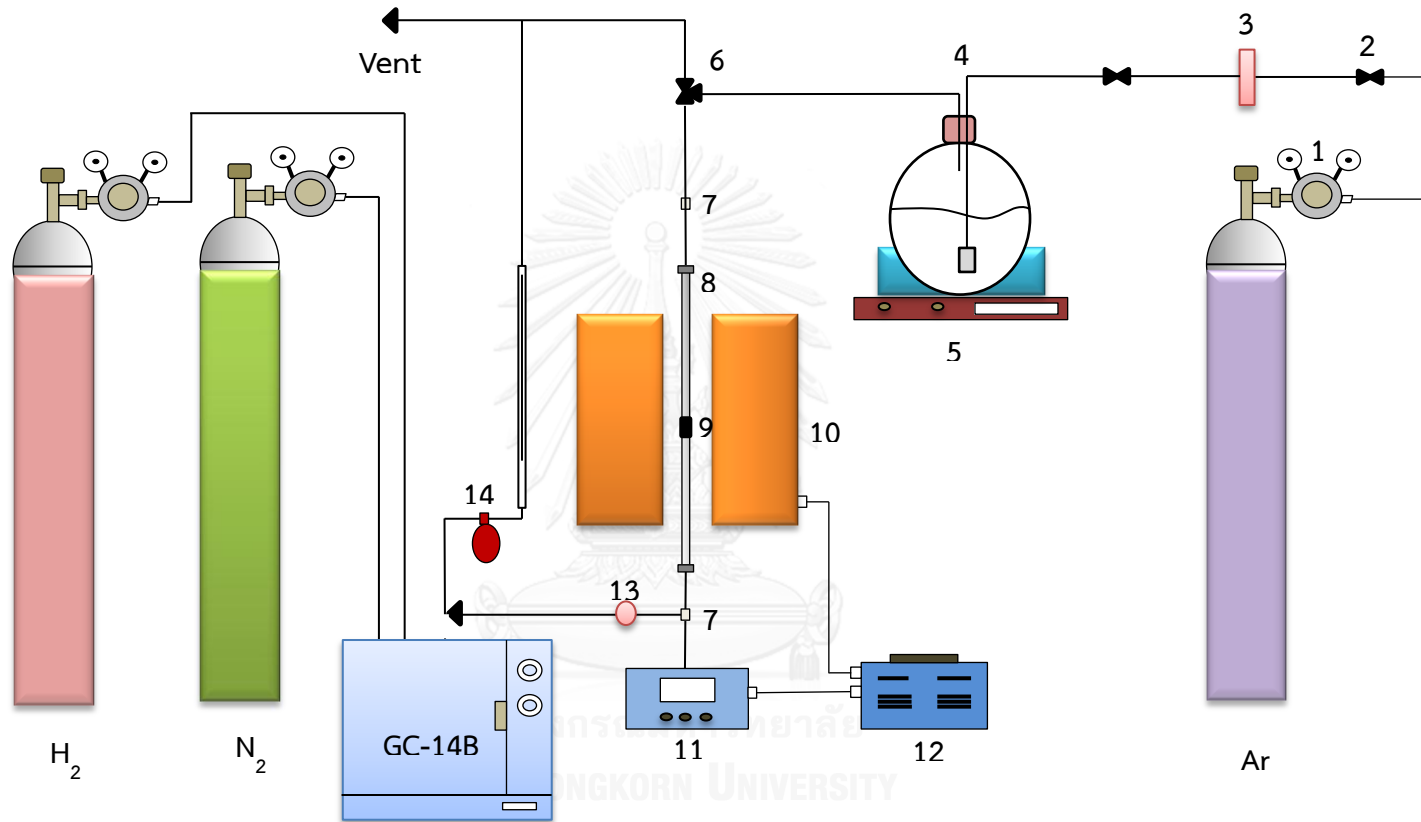
องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ขาออกได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-14B (VZ10) ซึ่งมาพร้อมกับอุปกรณ์ที่ตรวจจับไออินเซชันของเฟรม ใช้สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา เงื่อนไขการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงสถานะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สโครมาโทกราฟี	Shimadzu GC-14B
ระบบตรวจวัด	FID
ชนิดคอลัมน์	DB-5
แก๊สตัวพา	แก๊สไนโตรเจน (99.99 vol.%) แก๊สไฮโดรเจน (99.99 vol.%)
อุณหภูมิคอลัมน์	
-เริ่มต้น	40 °C
-สุดท้าย	40 °C
อุณหภูมิตรวจวัด	150 °C
อุณหภูมิหัวฉีด	150 °C
เวลาในการวิเคราะห์	12 นาที
วิเคราะห์	เอทานอล เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทิลดีไฮด์

4.4.3 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบเบดนิ่งคงที่ (fix-bed reactor) ที่มีขนาดท่อเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.7 มิลลิเมตร โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดบอโรซิลิเกต ที่มีควอตซ์รูลง รองอยู่ปริมาณ 0.01 กรัม จากนั้นทำให้ร้อนที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่มีอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน 50 มิลลิลิตรต่อนาที โดยกำหนดความดันที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ 1 บรรยากาศ และเอทานอลถูกพาเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เมื่อสัมผัสกับแก๊สอาร์กอน เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 200 - 400 องศาเซลเซียส วัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยา ซึ่งวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC14B ด้วยคอลัมน์คาพิลารี (D8-5) มีระบบตรวจวัด เป็น FID ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส



- | | | | |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 1. Pressure Regulator | 2. On-off Valve | 3. Mass Flow controller | 4. Saturator system |
| 5. Heater | 6. 3-Way Valve | 7. Sampling Point | 8. Glass reactor |
| 9. Catalyst Bed | 10. Furnace | 11. Temperature controller | 12. Variable voltage transformer |
| 13. Heating line | 14. Bubble flow meter | | |

ภาพที่ 4.2 แสดงระบบการทดลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

บทที่ 5

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นการกล่าวถึงเกี่ยวกับการศึกษาคุณลักษณะและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาโดยใช้โบฮีไมต์เป็นตัวรองรับ ในส่วนสุดท้ายศึกษาโดยใช้แกมมาอะลูมินาเป็นตัวรองรับ ซึ่งเป็นสถานะของเฟสที่ต่างกัน

5.1 ศึกษาคุณลักษณะและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก

ในส่วนนี้อธิบายถึงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET) เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX) และวิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH_3 -TPD) จากนั้นนำไปศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

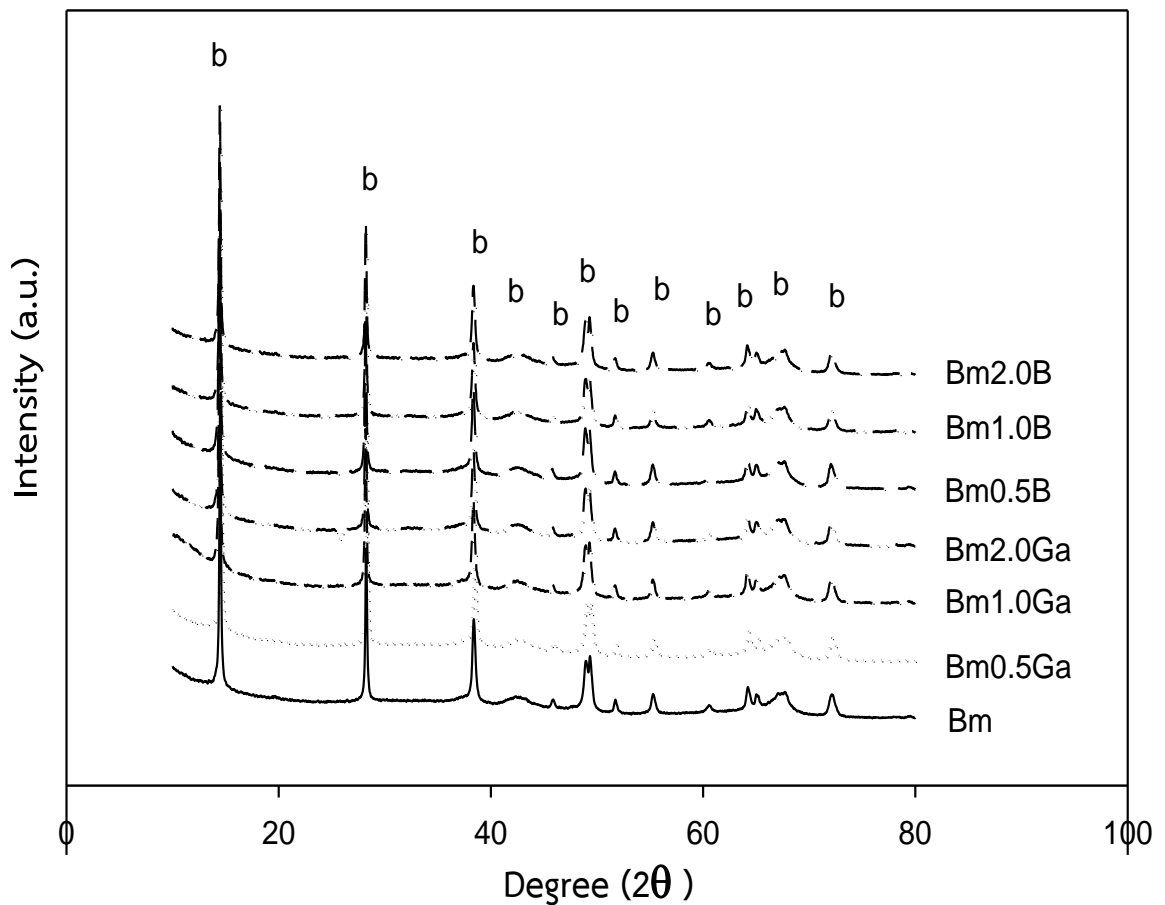
5.1.1 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

5.1.1.1 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ที่มีขนาดผลึกมากกว่า 3-5 นาโนเมตร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ ซึ่งวัดที่มุม 2θ โดยศึกษาในช่วง $10^\circ - 80^\circ$

การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกมีอุณหภูมิในการแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า ที่

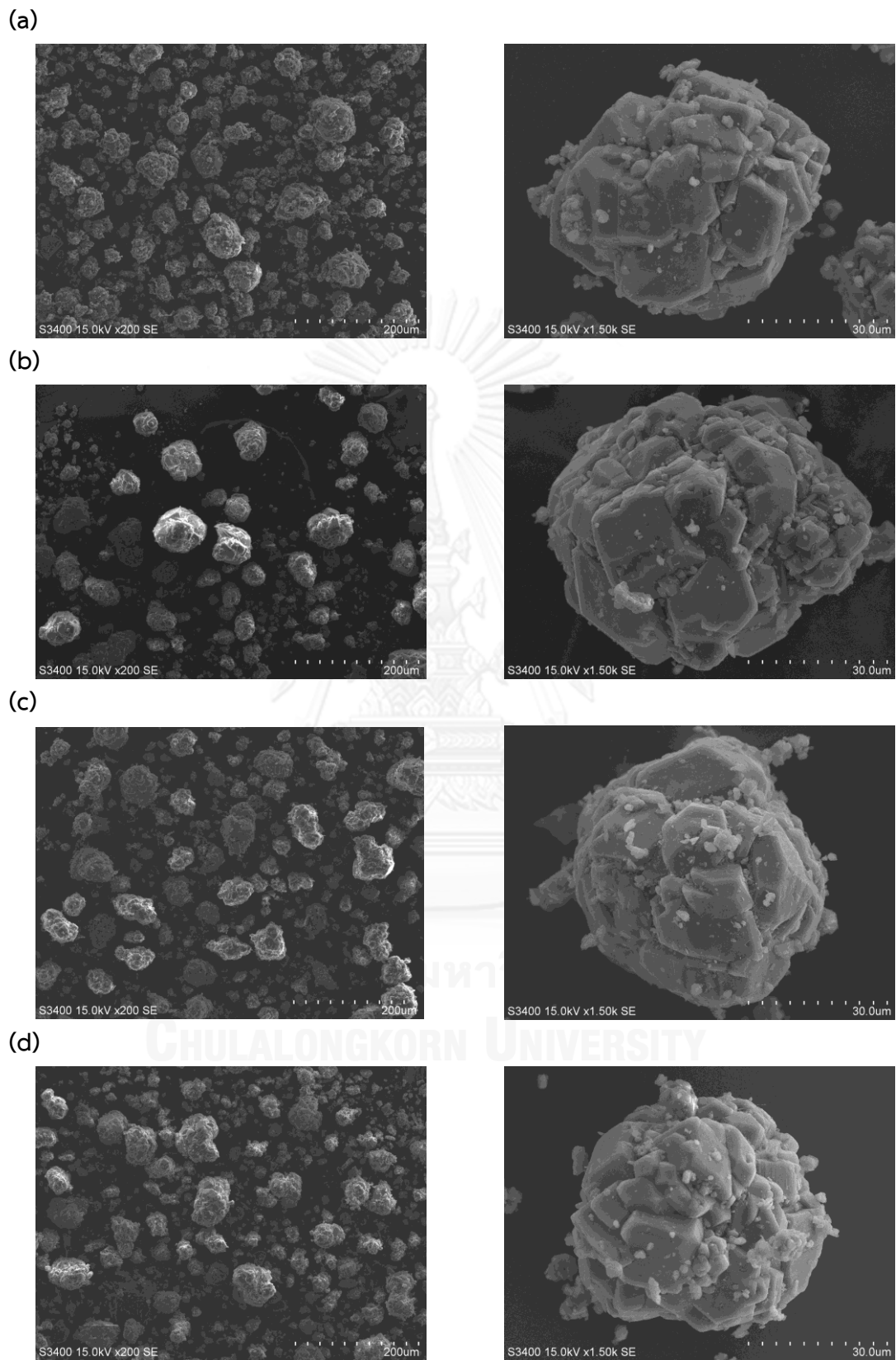
ตำแหน่ง 2θ มีมุมพิกเท่ากับ 14° 28° 38.5° 42° 46° 49° 52° 55.8° 60.6° 65° 68° และ 72° ซึ่งแสดงถึงความเป็นโบฮีไมต์ [35] จากนั้นเมื่อปรับปรุงโบฮีไมต์ด้วยโบรอนและแกลเลียมที่ปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ผลที่ได้คือให้มุมพิกเช่นเดียวกับโบฮีไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุง ซึ่งสอดคล้องกับ [36] เนื่องจาก ปริมาณที่ปรับปรุงนั้นเป็นปริมาณเพียงเล็กน้อย จึงไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 5.1



ภาพที่ 5.1 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน และแกลเลียม (b) โบฮีไมต์

5.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

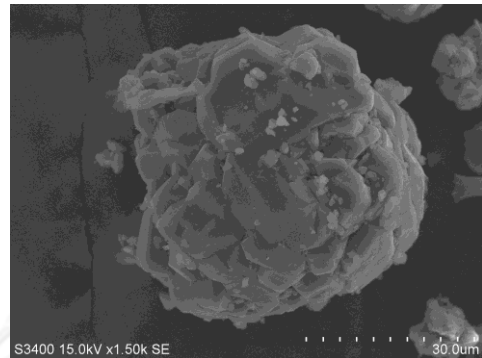
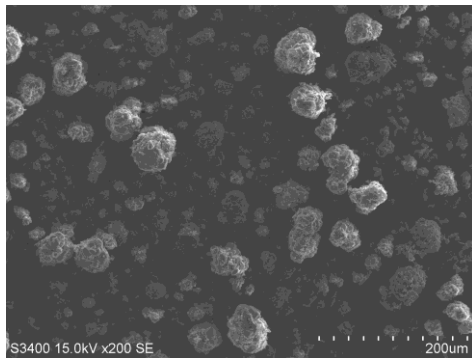
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้ในการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและรายละเอียดของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีกำลังขยาย 200 เท่า ขนาดสเกล 200 ไมโครเมตร และกำลังขยาย 1,500 เท่า ขนาดสเกล 30 ไมโครเมตร ที่ 15.0 กิโลโวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 5.2 และภาพที่ 5.3 พบว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปร่างลักษณะฟอร์มตัวเป็นแผ่นบางๆ เกาะกลุ่มเป็นก้อนที่มีหลายเหลี่ยมเป็นชั้นๆ และเกาะตัวกันอย่างหนาแน่น [37] ส่วนแกเลียมและโบรอนที่ใส่ลงไปปรับปรุงโบฮีไมต์นั้น ไม่ได้ทำให้รูปร่างโดยรวม และลักษณะของผลึกเปลี่ยนไป แต่มีการปกคลุมของโบรอนและแกเลียมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณที่ปรับปรุง



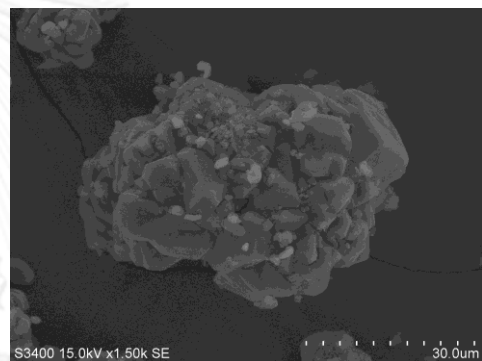
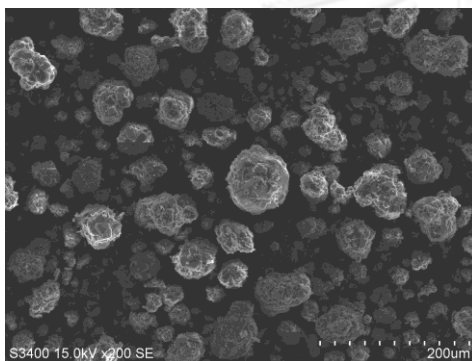
ภาพที่ 5.2 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม โดยเทคนิค SEM

(a) Bm (b) Bm0.5Ga (c) Bm1.0Ga (d) Bm2.0Ga

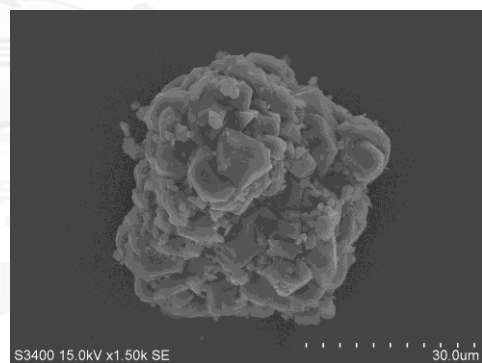
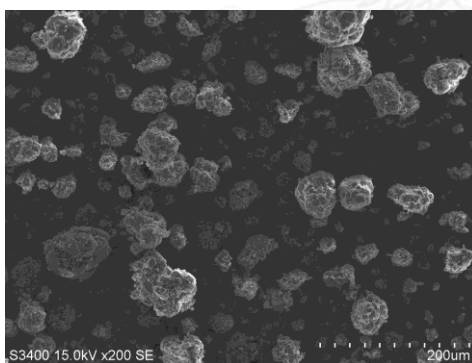
(a)



(b)



(c)



ภาพที่ 5.3 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน โดยเทคนิค SEM

(a) Bm0.5Ga (b) Bm1.0Ga (c) Bm2.0Ga

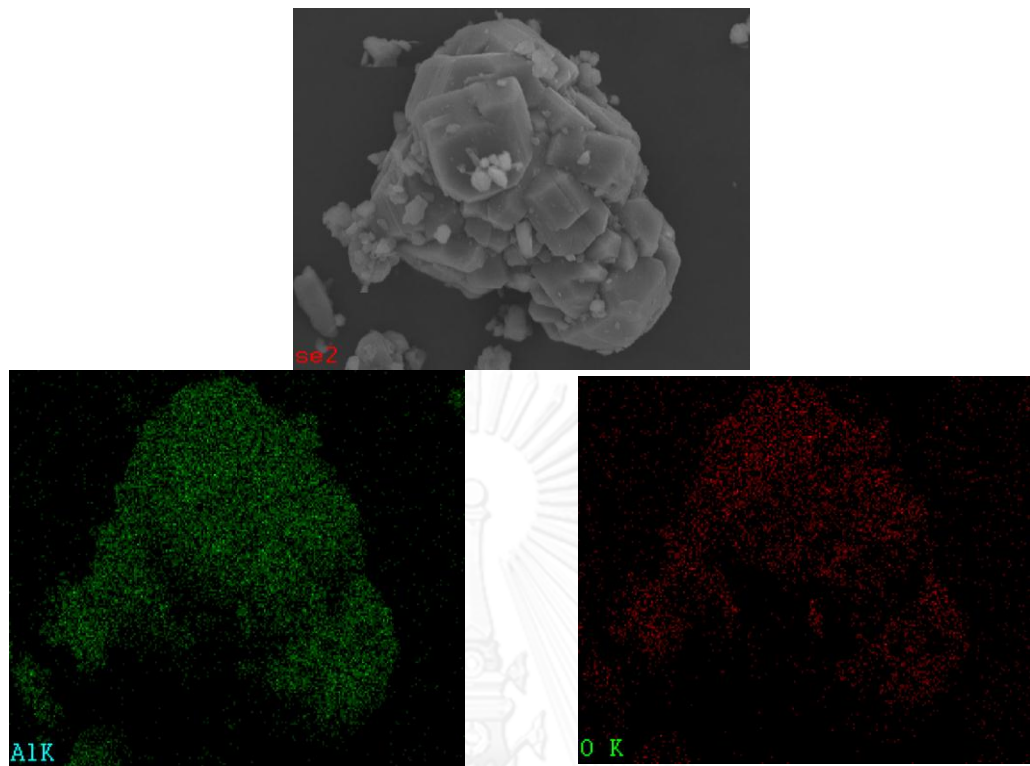
5.1.1.3 เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX)

ศึกษาการกระจายตัวของธาตุบนตัวรองรับ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงาน (EDX) พบว่า จุดสีเขียวแสดงถึงปริมาณและการกระจายตัวของแกลเลียม ซึ่งมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามปริมาณแกลเลียมที่ปรับปรุง และกระจายตัวได้ดีขึ้นบนพื้นผิวด้านนอกของโบฮีไมต์ ดังแสดงในภาพที่ 5.4 ถึง ภาพที่ 5.7

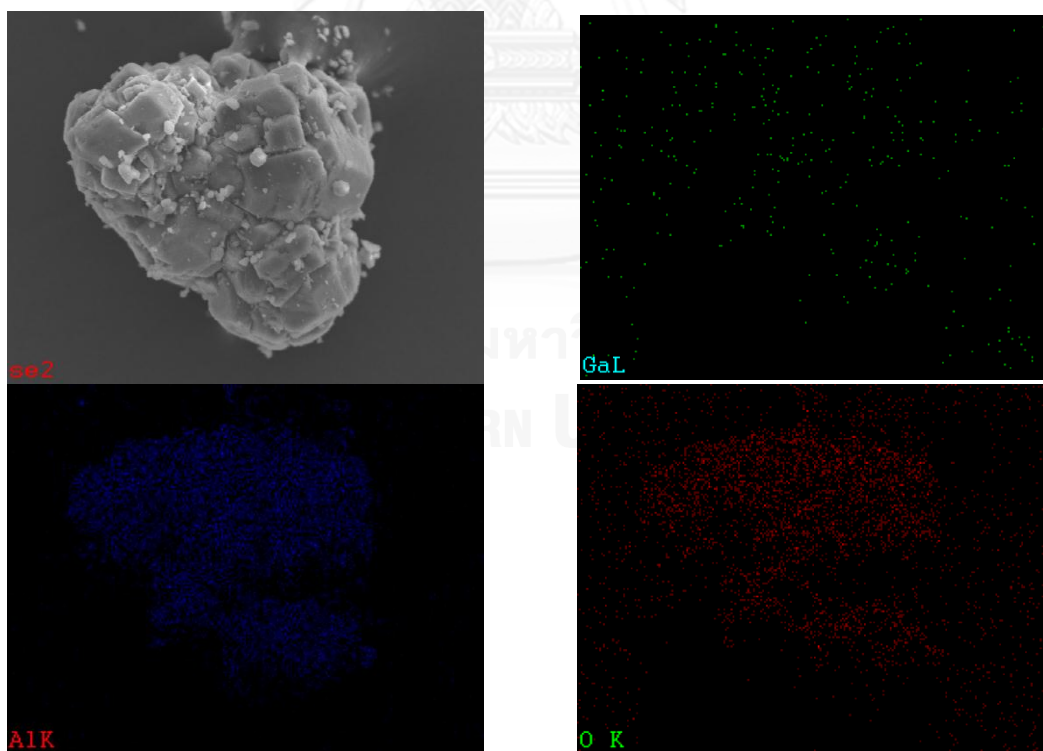
เมื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม ดังแสดงในตารางที่ 5.1 พบว่า ธาตุแกลเลียมมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณแกลเลียมที่ปรับปรุงสูงขึ้น ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณที่ปรับปรุง จึงบ่งบอกได้ว่า แกลเลียมนั้นกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 5.1 แสดงองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงาน

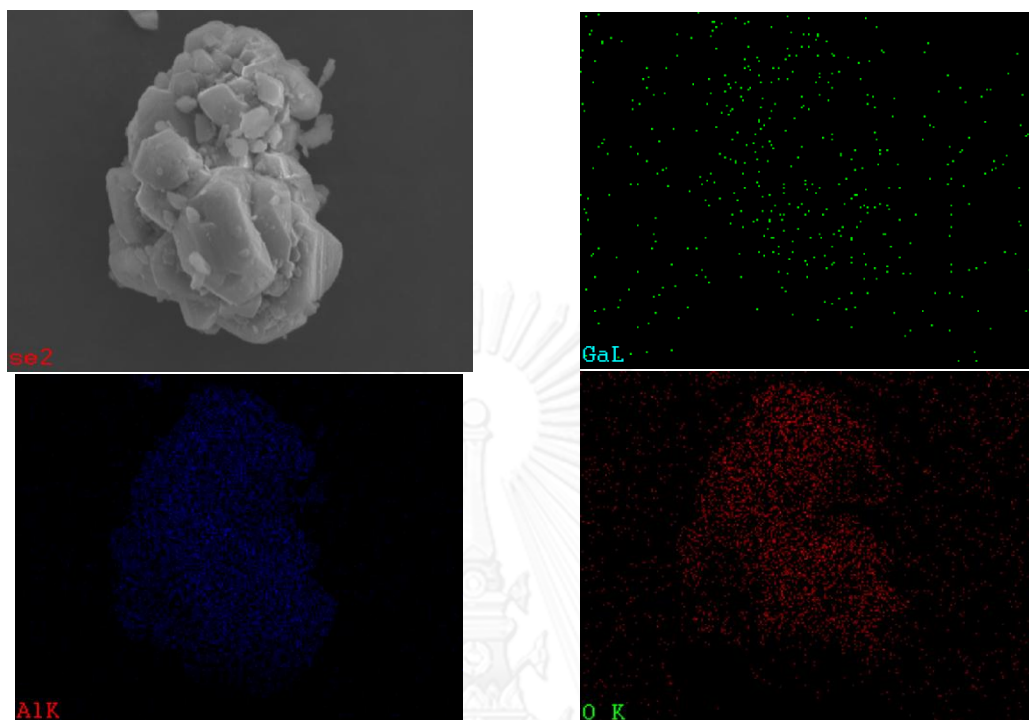
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนัก			ร้อยละโดยอะตอม		
	Al	O	Ga	Al	O	Ga
Bm	52.07	47.93	-	39.18	60.82	-
Bm0.5Ga	59.25	40.34	0.41	46.49	53.38	0.12
Bm1.0Ga	54.74	44.56	0.70	42.06	57.73	0.21
Bm2.0Ga	56.11	42.00	1.89	43.94	55.48	0.57



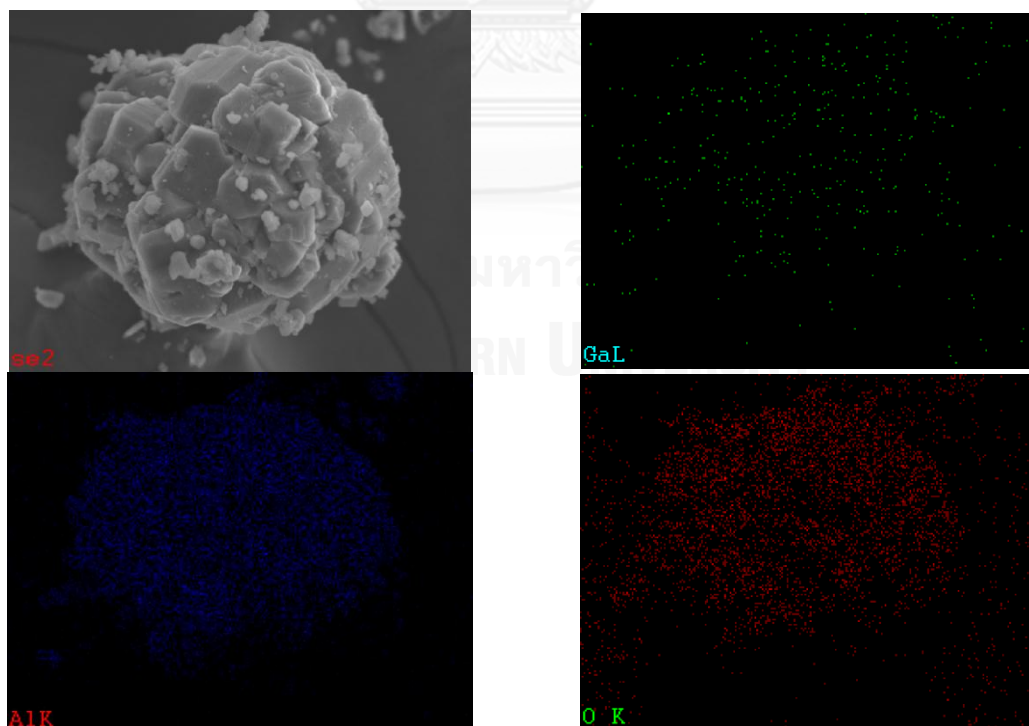
ภาพที่ 5.4 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของไบโอชาร์



ภาพที่ 5.5 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของไบโอชาร์ที่ปรับปรุงด้วย 0.5 แกลเลียมร้อยละโดยน้ำหนัก



ภาพที่ 5.6 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของโพลิไมด์ที่ปรับปรุงด้วย
1.0 แกลเลียมร้อยละโดยน้ำหนัก



ภาพที่ 5.7 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของโพลิไมด์ที่ปรับปรุงด้วย
2.0 แกลเลียมร้อยละโดยน้ำหนัก

5.1.1.4 วิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET)

เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่า มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ทั้งโบรอนและแกลเลียมลดลงเมื่อเทียบกับโบฮีไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุง เนื่องจากโบรอนและแกลเลียมไปอุดตันรูพรุนจึงทำให้มีพื้นที่ผิวลดลง

ตารางที่ 5.2 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)
Bm	250
Bm0.5Ga	208
Bm1.0Ga	215
Bm2.0Ga	217
Bm0.5B	221
Bm1.0B	228
Bm2.0B	186

5.1.1.5 วิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH₃-TPD)

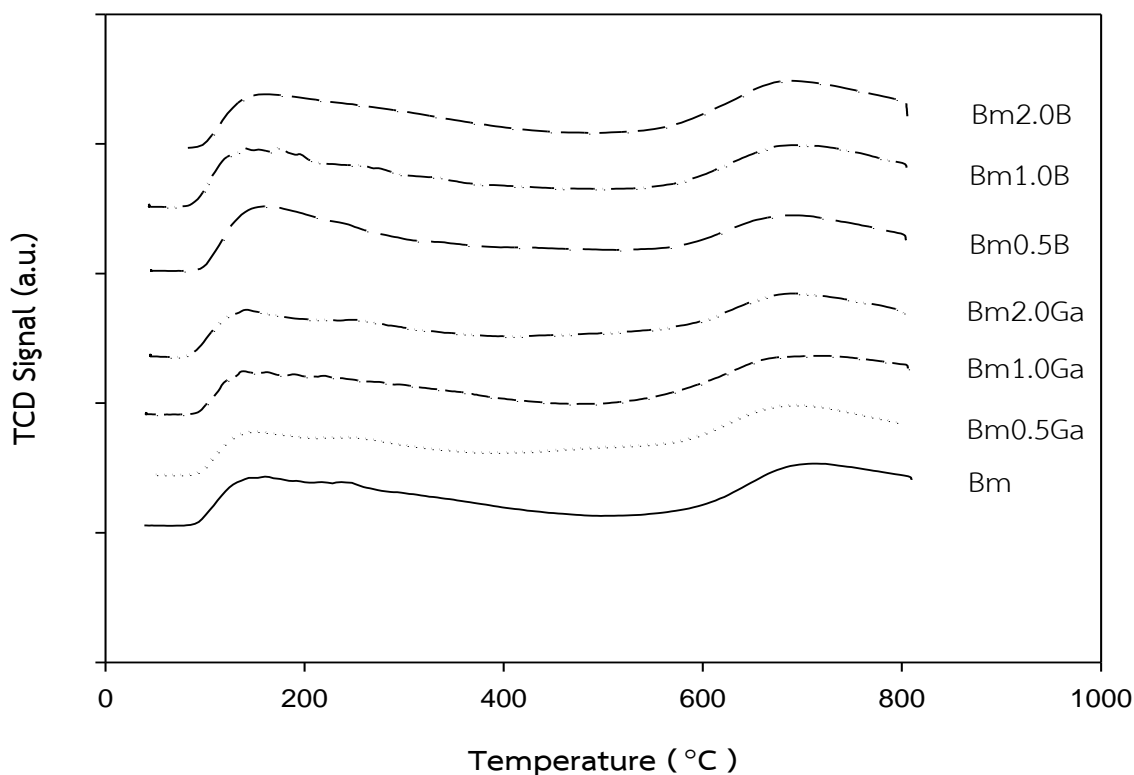
เพื่อศึกษาปริมาณตำแหน่งความเป็นกรด เช่น กรดอ่อน กรดแรงปานกลางถึงกรดที่รุนแรง ด้วยเทคนิคการคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ซึ่งบ่งบอกถึงความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 800 องศาเซลเซียส และมีอัตราการให้ความร้อนเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

จากภาพที่ 5.8 พบมีลักษณะของพีคเป็นช่วงกว้าง (Broad peak) [38] กล่าวว่า โดยทั่วไปการคายซับแอมโมเนียมีรูปแบบพีคแสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่สูงสุดของพีค มีสองถึงสามพีค ได้แบ่งพีคออกเป็นดังนี้ ในช่วงอุณหภูมิ 100 – 300 องศาเซลเซียส แสดงตำแหน่ง

ความเป็นกรดอ่อน และในช่วง 300-700 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งความเป็นกรดปานกลางถึงกรดรุนแรง จากภาพที่ 5.8 โบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเลียม มีความเป็นกรดอ่อนเพิ่มขึ้นตามปริมาณแคลเลียมที่ปรับปรุงมากขึ้น และมีความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงลดลงเมื่อมีปริมาณแคลเลียมสูงขึ้น อีกทั้งยังมีผลรวมความเป็นกรดทั้งหมดลดลงน้อยกว่าโบฮีไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุงเมื่อคิดเป็นมิลลิโมลต่อกรัม แต่จะมากกว่าโบฮีไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุงเมื่อคิดเทียบเป็นต่อพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา สอดคล้องกับผลการทดลองของ [39] ส่วนโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน พบว่า ความเป็นกรดอ่อนลดลงเมื่อมีปริมาณโบรอนที่ปรับปรุงมากขึ้น และมีความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงเพิ่มขึ้นตามปริมาณโบรอนที่สูงขึ้น จากตารางที่ 5.3 พบว่ามีความเป็นกรดผลรวมทั้งหมดอยู่ในช่วง 5.943 – 7.272 มิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น โบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน พบว่า Bm2.0B มีความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงมากที่สุดเท่ากับ 3.518 มิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังมีผลรวมความเป็นกรดทั้งหมดที่สูงสุดเท่ากับ 7.272 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด จึงน่าจะส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้มากที่สุดเช่นกัน

ตารางที่ 5.3 แสดงปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรด			
	กรดอ่อน	กรดแรงปานกลางถึงกรดรุนแรง	ผลรวม (mmol/g _{cat})	ผลรวม (μmol/m ²)
Bm	3.681	3.353	7.034	28.14
Bm0.5Ga	3.267	2.676	5.943	28.57
Bm1.0Ga	3.506	2.608	6.114	28.44
Bm2.0Ga	3.694	2.438	6.132	28.26
Bm0.5B	4.002	2.891	6.893	31.19
Bm1.0B	3.897	3.278	7.175	31.46
Bm2.0B	3.754	3.518	7.272	39.10



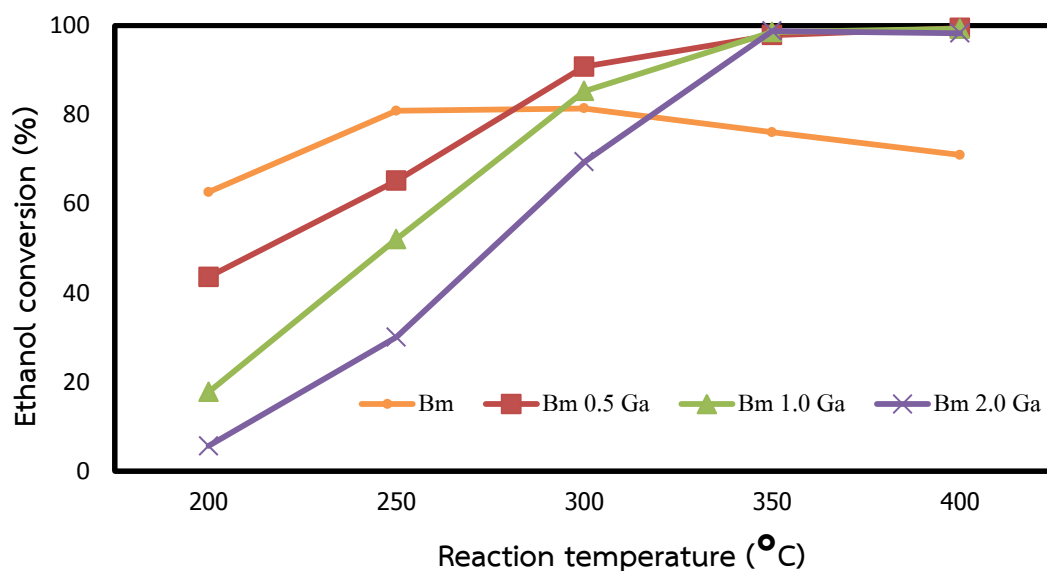
ภาพที่ 5.8 แสดงสเปกตรัมความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ด้วยเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย

5.1.2 ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

5.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม

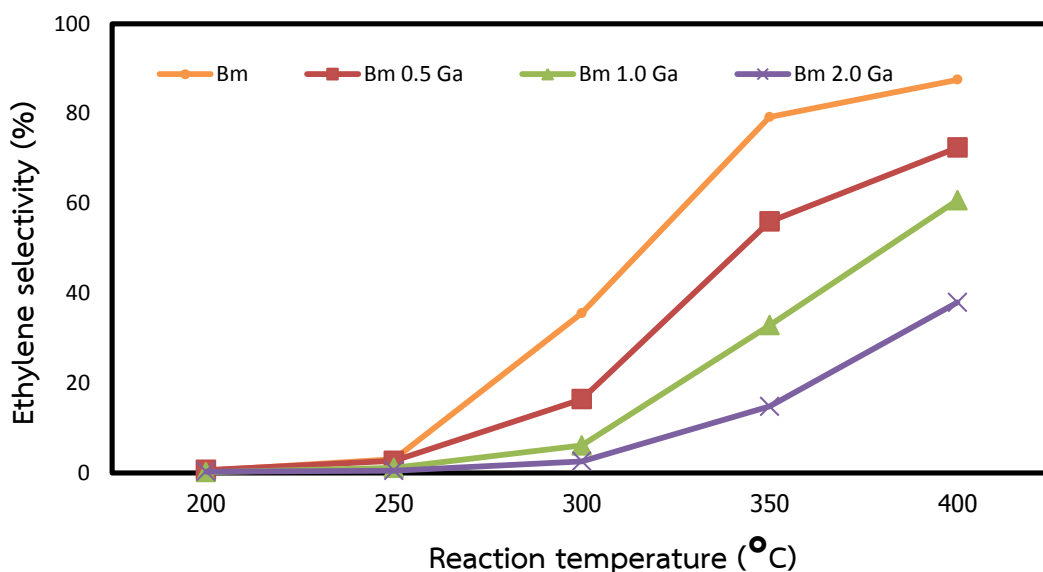
ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ในช่วงอุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม บรรจุในถังปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (*Fixed bed reactor*) โดยในขั้นตอนแรกกำจัดความชื้น ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำให้ในระบบอิ่มตัวด้วยเอทานอลเป็น

เวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการใช้แอลกอฮอล์เท่าเดิม และให้ผ่านระบบในถังปฏิกรณ์ พบว่า ผลการทดลองที่ได้เป็นดังภาพที่ 5.9 - ภาพที่ 5.16



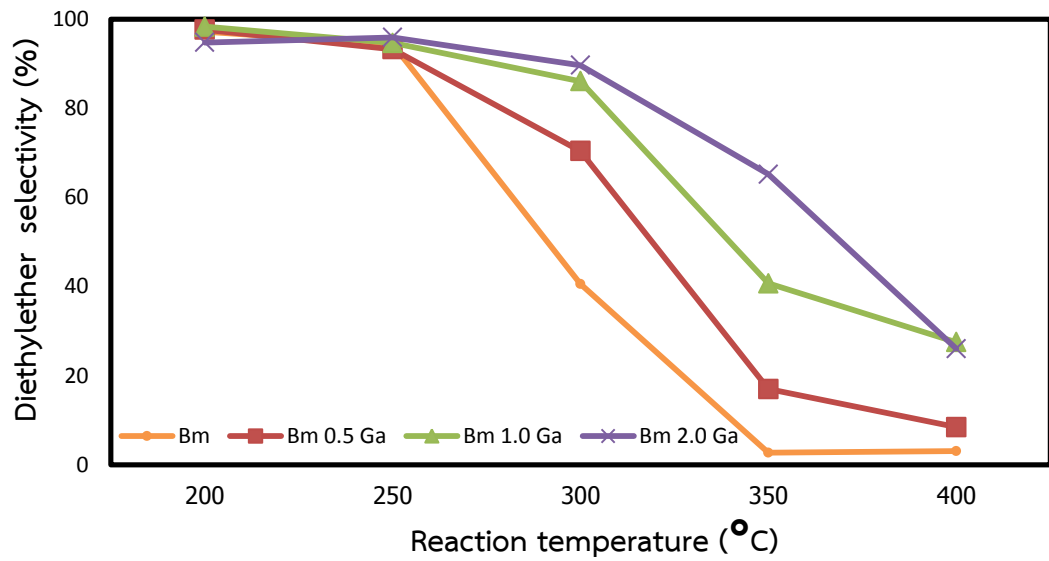
ภาพที่ 5.9 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเมื่อปรับปรุงด้วยเกลือมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

จากภาพที่ 5.9 พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเร่งที่ปรับปรุงด้วยเกลือมบนโบฮีไมต์ ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลภายใต้สภาวะเดียวกัน ในขณะที่โบฮีไมต์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นในช่วงแรกและลดลงเล็กน้อยที่ 300 – 400 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการมีไค้กไปสะสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสังเกตได้จากสีของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดสีดำขึ้นหลังจากเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงสุดเป็นดังนี้ Bm0.5Ga (99.4%) > Bm1.0Ga (99.3%) > Bm2.0Ga (98.3%) > Bm (70.9%) แสดงว่าโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยเกลือมช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลได้สูงกว่าโบฮีไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุง เนื่องจากเกลือมนั้นไปเพิ่มความเข้มข้นให้กับโบฮีไมต์ เมื่อเทียบผลรวมความเป็นกรดต่อหน่วยพื้นที่ (ไมโครโมลต่อตารางเมตร)

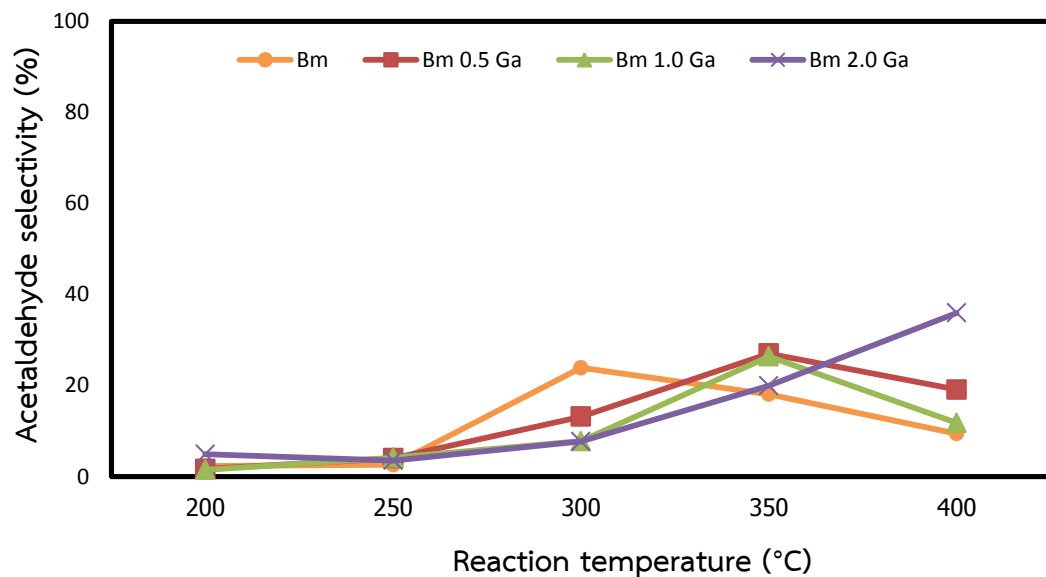


ภาพที่ 5.10 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน
เมื่อปรับปรุงด้วยแคลเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเลียม แสดงดังภาพที่ 5.10 พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนซึ่งเป็นไปตามสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ และได้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 °C ให้ผลค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ Bm (87.5%) > Bm0.5Ga (72.43%) > Bm1.0Ga (60.69%) > Bm2.0Ga (37.99%) ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรง คือ ถ้าค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้น ซึ่งวัดได้จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย และจะให้ผลในทางตรงข้ามกับผลค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเลียม แสดงดังภาพที่ 5.11 พบว่าค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ซึ่งจะให้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง และที่อุณหภูมิต่ำ ได้ค่าสูงสุดดังนี้ Bm1.0Ga (98.34%) > Bm0.5Ga (97.64%) > Bm (97.20%) > Bm2.0Ga (94.77%) ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกรดอ่อน คือค่าความเป็นกรดอ่อนมากขึ้นส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนียเช่นกัน



ภาพที่ 5.11 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เมื่อปรับปรุงด้วยแคลเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์



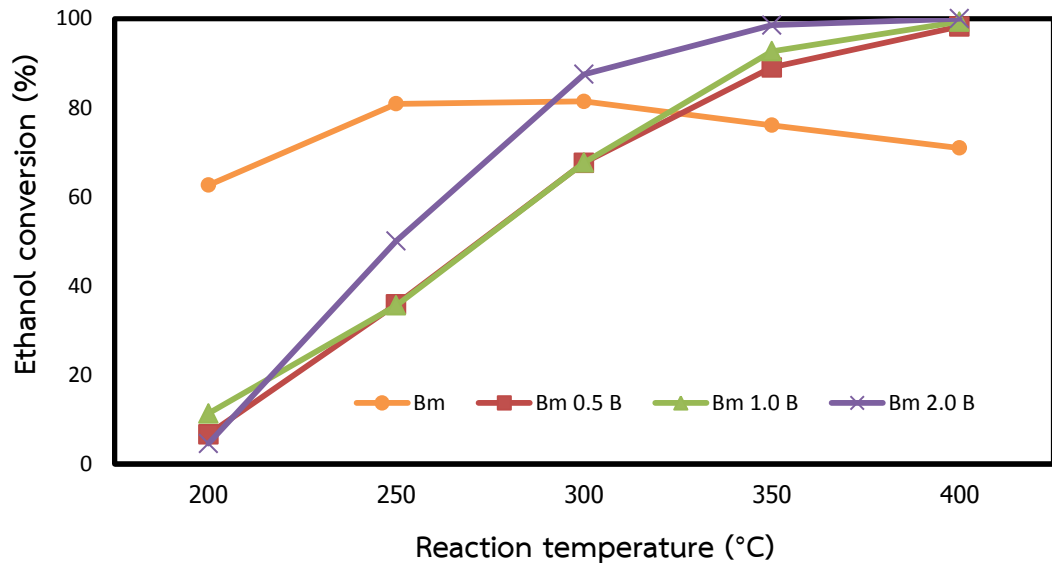
ภาพที่ 5.12 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ เมื่อปรับปรุงด้วยแคลเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

เนื่องจากค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์เป็นปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทานอล ซึ่งต้องการความเป็นเบสในการเกิดปฏิกิริยา และจากผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 5.12 พบว่าค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ที่ได้ค่อนข้างต่ำ อยู่ในช่วง 23.90% – 35.95% เมื่อเทียบกับค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าค่อนข้างสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเลียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเมื่อคิดเทียบเป็นไมโครโมลต่อพื้นที่จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย จึงเลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างต่ำ

5.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน

จากภาพที่ 5.13 สำหรับโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เมื่อศึกษาผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ผลที่ได้ในช่วงในอุณหภูมิ 200 -400 °C พบว่าเมื่อปรับปรุงด้วยปริมาณของโบรอนสูงขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงสุดเป็นดังนี้ Bm2.0B (100%) > Bm1.0B (99.3%) > Bm0.5B (98.3%) > Bm (70.9%) จากผลของการคายซับแอมโมเนียของผลรวมความเป็นกรดต่อพื้นที่(ไมโครโมลต่อตารางเมตร) จะทำให้ทราบว่าเมื่อผลรวมความเป็นกรดต่อพื้นที่มากขึ้น จะส่งผลให้เกิดค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้น และเนื่องมาจากโบรอนที่ปรับปรุงนั้นมีความเป็นกรดที่มากกว่าแคลเลียมจึงส่งผลให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่สูงกว่าการปรับปรุงด้วยแคลเลียม ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลจากเทคนิค NH₃-TPD

ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน แสดงดังภาพที่ 5.14 พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น และได้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 °C ให้ผลค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ Bm2.0B (92.0%) > Bm (87.5%) > Bm1.0B (73.8%) > Bm0.5B (64.4%) ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรง ถ้าค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นเช่นเดียวกันกับผลของแคลเลียม ซึ่งสามารถวัดได้จากเทคนิค NH₃-TPD

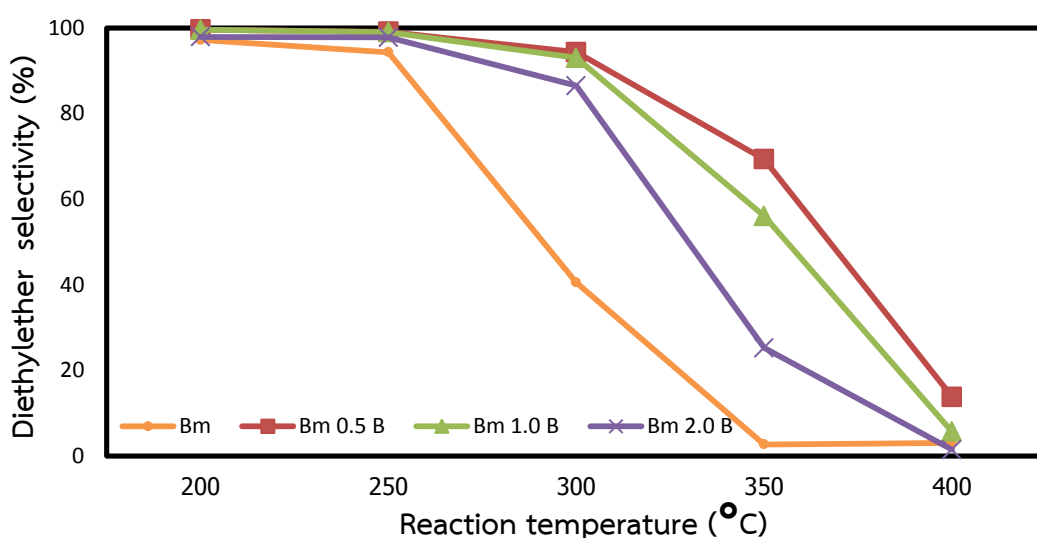


ภาพที่ 5.13 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์



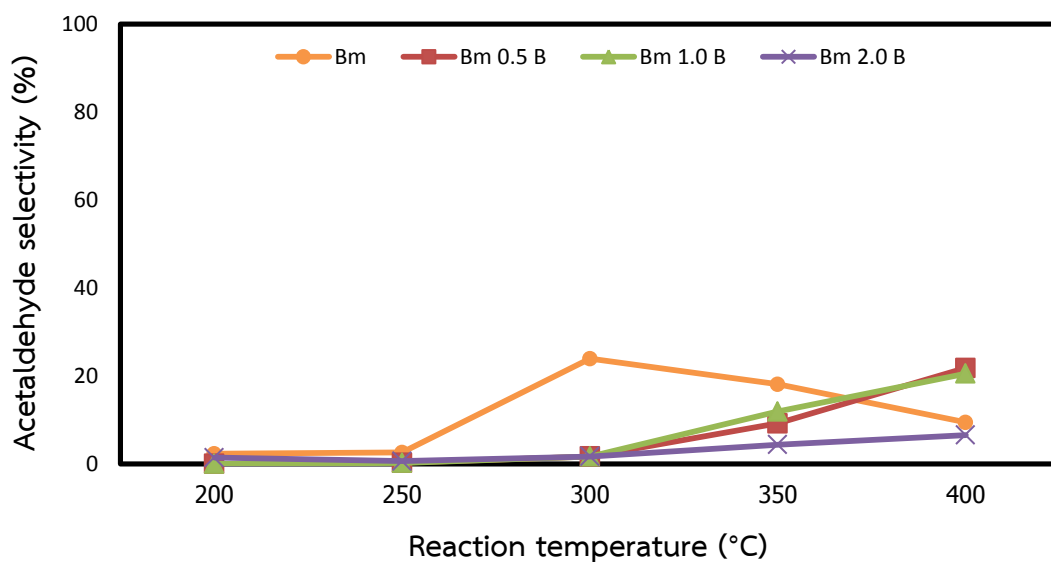
ภาพที่ 5.14 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

ในการทำงานเดียวกันกับผลของแคลเซียม พบว่า ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน แสดงดังภาพที่ 5.15 พบว่าค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งจะให้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง ที่อุณหภูมิต่ำ ได้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ดังนี้ Bm0.5B (99.62%) > Bm1.0B (99.58%) > Bm2.0B (97.91%) > Bm (97.20%) ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกรดอ่อน คือค่าความเป็นกรดอ่อนมากขึ้นส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนียเช่นกัน



ภาพที่ 5.15 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

การเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน ให้ผลในการทำงานเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม คือค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าค่อนข้างสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรด จึงเลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างต่ำ การแสดงดังภาพที่ 5.16 พบว่ามีค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ ดังนี้ อยู่ในช่วง 6.53% – 23.90% เมื่อเทียบกับค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าค่อนข้างสูงกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดเพิ่มขึ้นสอดคล้องผลรวมความเป็นกรดต่อพื้นที่ (ไมโครโมลต่อตารางเมตร) ที่เพิ่มขึ้นจากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย จึงส่งผลให้เลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างต่ำ



ภาพที่ 5.16 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์
เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์

5.2 ศึกษาคุณลักษณะและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก

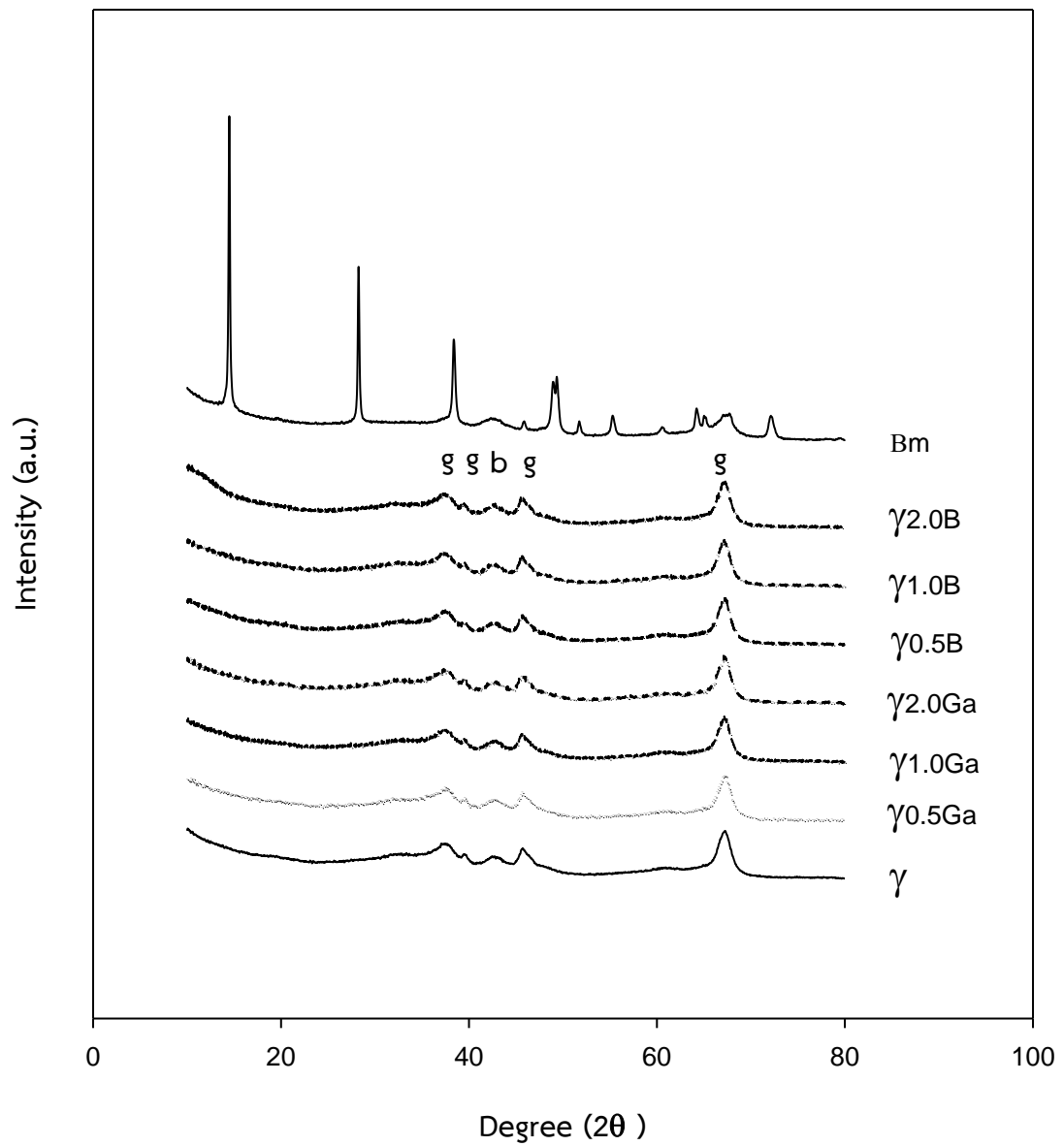
ในส่วนนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ได้จากการเปลี่ยนเฟสของโบฮีไมต์จากนั้นนำไปปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX) และวิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH_3 -TPD) จากนั้นนำไปศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

5.2.1 ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

5.2.1.1 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ได้จากการเปลี่ยนเฟสของโบฮีไมต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม ด้วยวิธีการเคลือบผงแบบเปียก อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง และนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดสอบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม พบว่า โบฮีไมต์เกิดการไฟโลไลซิสเป็นแกมมาอะลูมินาได้ฟีกเป็นช่วงกว้าง แสดงให้เห็นถึงความไม่เป็นผลึกต่ำ และมีขนาดเล็กจึงส่งผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ตำแหน่ง 2θ มีมุมฟีกเท่ากับ 37.45° 39.36° 45.70° และ 67.08° ซึ่งแสดงถึงความเป็นแกมมาอะลูมินา [11] และยังคงมีมุมฟีกเท่ากับ 42.75° ซึ่งเป็นฟีกของโบฮีไมต์ที่ยังหลงเหลืออยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [40] จากนั้นเมื่อปรับปรุงโบฮีไมต์ด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ผลที่ได้คือให้มุมฟีกเช่นเดียวกับโบฮีไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุง เนื่องจาก ปริมาณที่ปรับปรุงนั้นเป็นปริมาณเพียงเล็กน้อย จึงไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 5.17

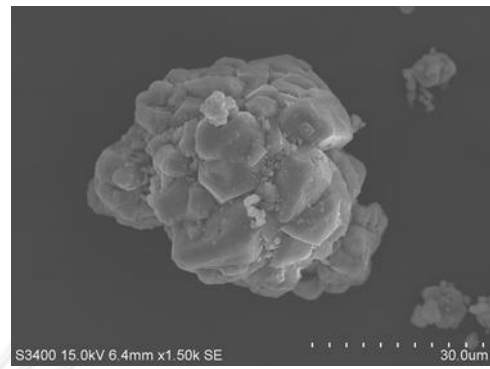
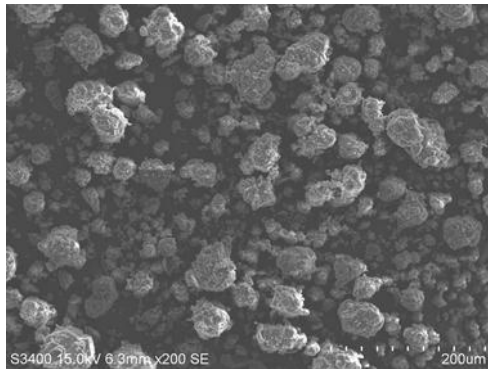


ภาพที่ 5.17 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม (b) โบฮีไมต์ (g) แกมมาอะลูมินา

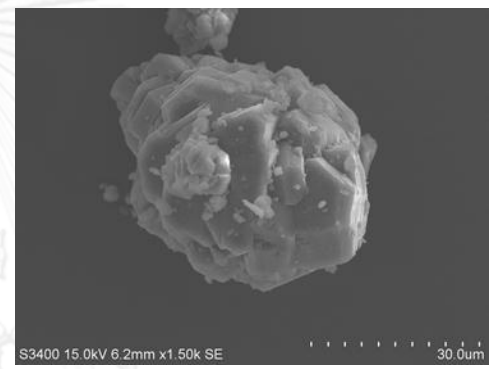
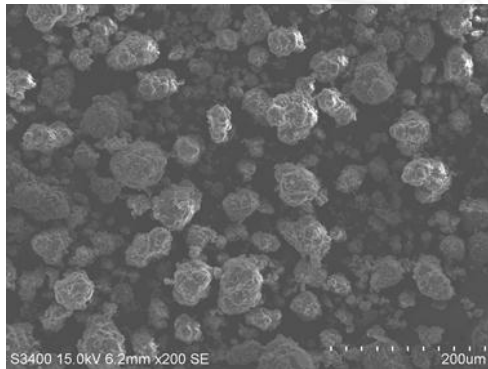
5.2.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้ในการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและรายละเอียดของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีกำลังขยาย 200 เท่า ขนาดสเกล 200 ไมโครเมตร และกำลังขยาย 1,500 เท่า ขนาดสเกล 30 ไมโครเมตร ที่ 15.0 กิโลโวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 5.18 และภาพที่ 5.19 พบว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินามีรูปร่างลักษณะเป็นแผ่นบางๆ เกาะกลุ่มเป็นก้อนที่มีหลายเหลี่ยมเป็นชั้นๆ และเกาะตัวกันอย่างหนาแน่น ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับผลึกของโบฮีไมต์ที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสัณฐาน ดังนั้นการเปลี่ยนเฟสของโบฮีไมต์ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ส่วนแกเลียมและโบรอนที่ใส่ลงไปปรับปรุงแกมมาอะลูมินานั้น ไม่ได้ทำให้สัณฐานโดยรวม และลักษณะของผลึกเปลี่ยนไป แต่มีการปกคลุมของโบรอนและแกเลียมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณที่ปรับปรุง

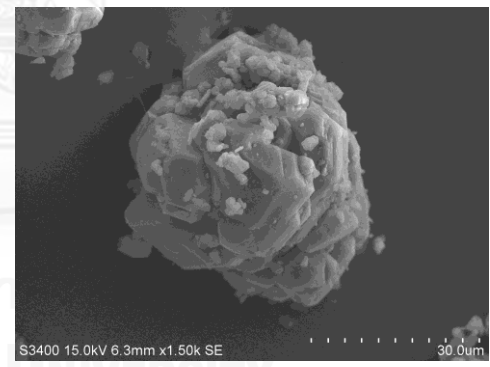
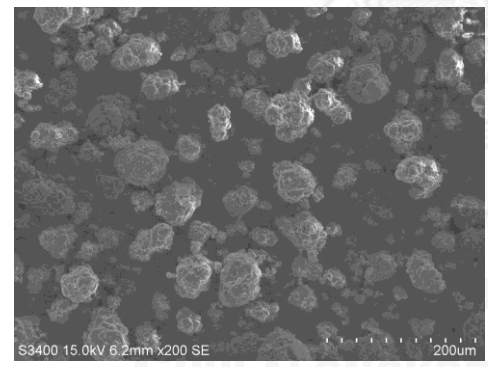
(a)



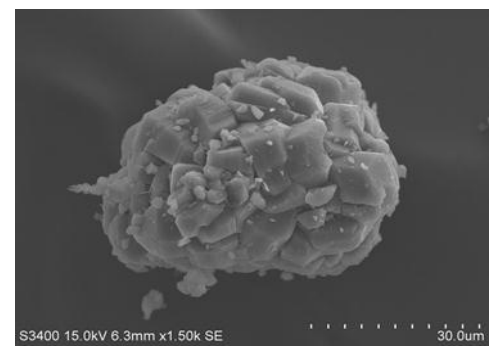
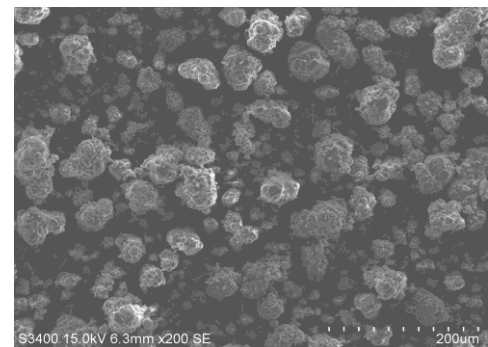
(b)



(c)



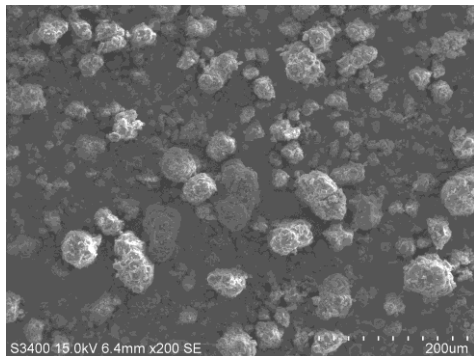
(a)



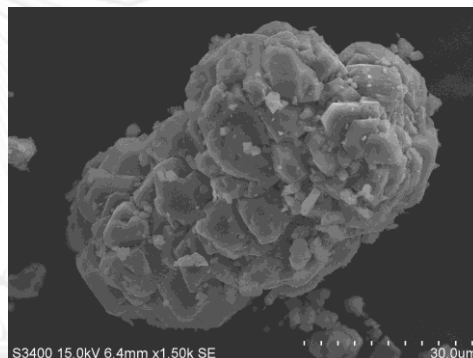
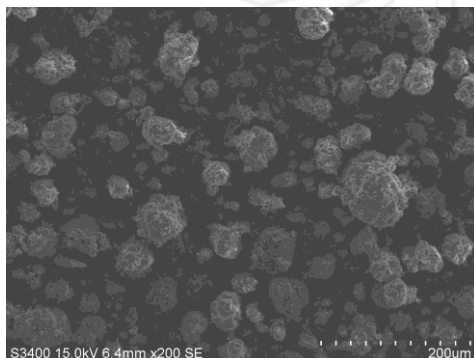
ภาพที่ 5.18 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม

โดยเทคนิค SEM (a) γ (b) $\gamma 0.5\text{Ga}$ (c) $\gamma 1.0\text{Ga}$ (d) $\gamma 2.0\text{Ga}$

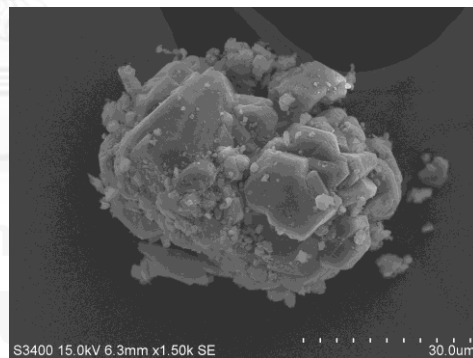
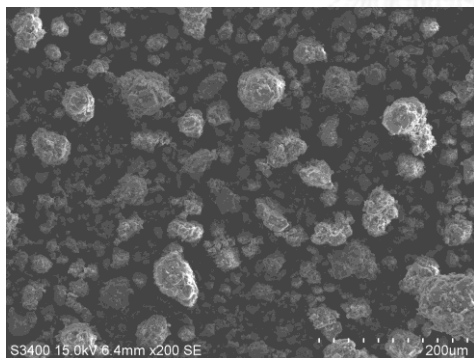
(a)



(b)



(c)

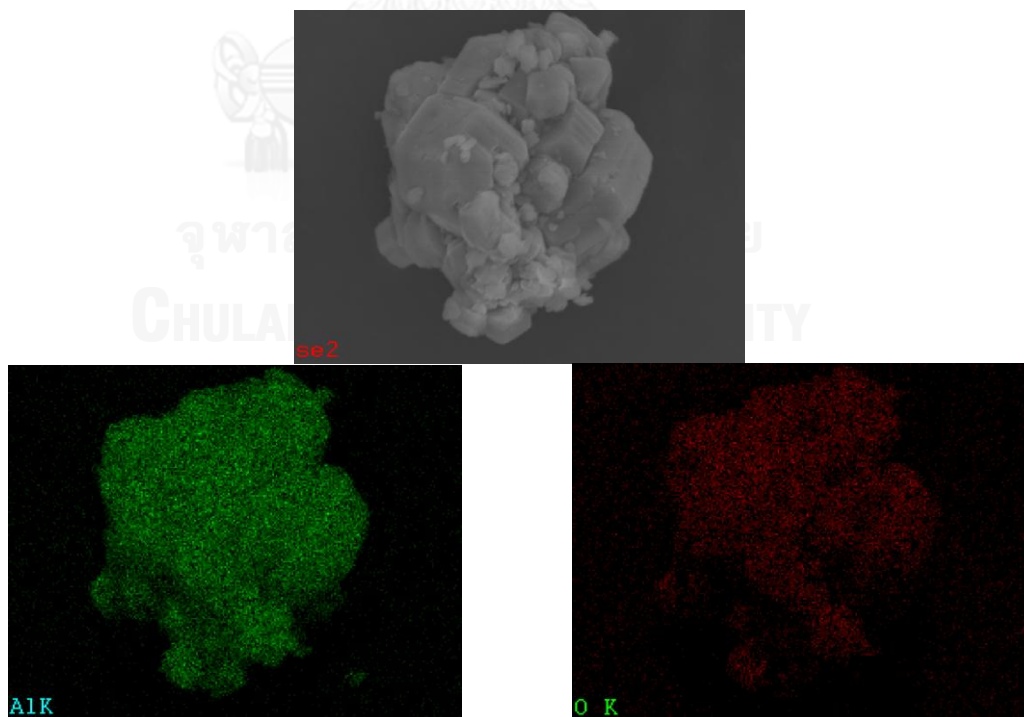


ภาพที่ 5.19 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน
โดยเทคนิค SEM (a) γ 0.5Ga (b) γ 1.0Ga (c) γ 2.0Ga

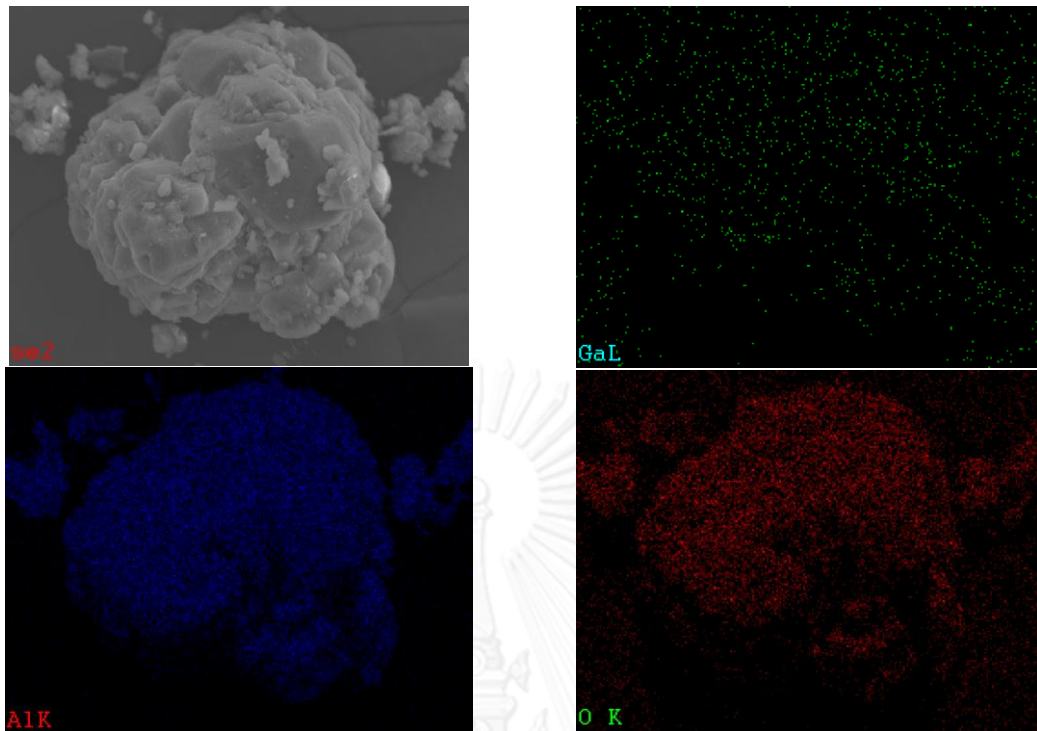
5.2.1.3 เครื่องสเปกโทรสโกปีแบบการแพร่พลังงาน (EDX)

ศึกษาการกระจายตัวของธาตุบนตัวรองรับ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงาน (EDX) พบว่า จุดสีเขียวแสดงถึงปริมาณและการกระจายตัวของแกลเลียม ซึ่งมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามปริมาณแกลเลียมที่ปรับปรุง และกระจายตัวได้ดีขึ้นบนพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา ดังแสดงในภาพที่ 5.20 ถึง ภาพที่ 5.23

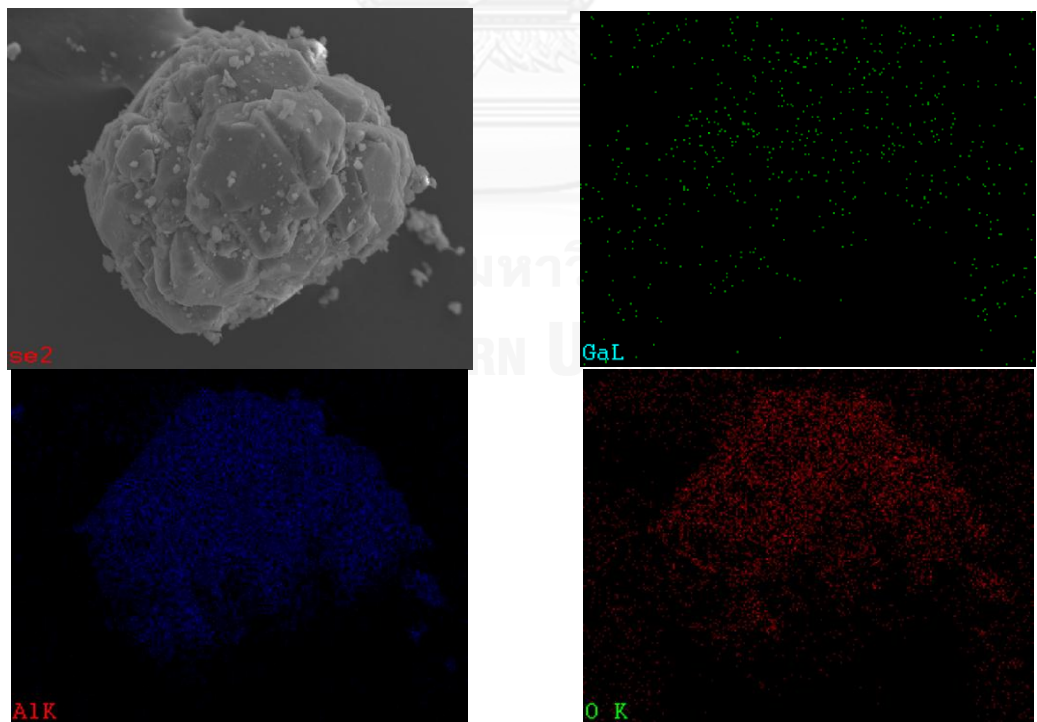
เมื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม ดังแสดงในตารางที่ 5.4 พบว่า ธาตุแกลเลียมมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณแกลเลียมที่ปรับปรุงสูงขึ้น ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณที่ปรับปรุง จึงบ่งบอกได้ว่า แกลเลียมนั้นกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่ง และพบว่าปริมาณที่ได้จากเทคนิค EDX ซึ่งจะมีค่าใกล้กับที่คำนวณแต่มีปริมาณที่น้อยกว่านั้น เนื่องจากอาจจะเกิดการไปอุดตันในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงได้ค่าที่น้อยกว่าจากการคำนวณ และด้วยความจำกัดของเครื่องมือที่วัดได้ลึกเพียง 5 ไมครอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่สามารถตรวจวัดในความลึกของรูพรุนได้



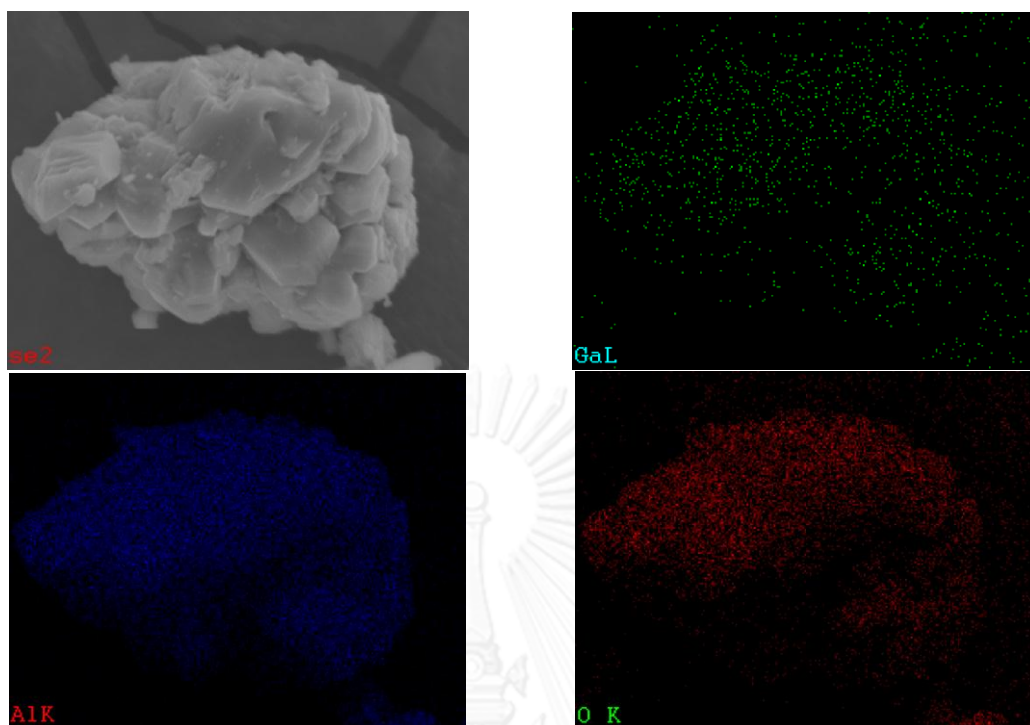
ภาพที่ 5.20 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินา



ภาพที่ 5.21 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย 0.5 แกลเลียมร้อยละโดยน้ำหนัก



ภาพที่ 5.22 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย 1.0 แกลเลียมร้อยละโดยน้ำหนัก



ภาพที่ 5.23 แสดงการวิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงานของแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วย 2.0 แกลเลียมร้อยละโดยน้ำหนัก

ตารางที่ 5.4 แสดงองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุแบบแพร่พลังงาน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนัก			ร้อยละโดยอะตอม		
	Al	O	Ga	Al	O	Ga
γ	53.44	46.56	-	40.50	59.50	-
γ 0.5Ga	61.15	38.46	0.38	48.47	51.41	0.12
γ 1.0Ga	53.20	45.90	0.90	40.62	59.11	0.27
γ 2.0Ga	57.32	40.68	2.00	45.24	54.15	0.61

5.2.1.4 วิธีการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (BET)

เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ 0.5 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก แสดงดังตารางที่ 5.5 พบว่า มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาทั้งโบรอนและแคลเซียมลดลงเมื่อเทียบกับแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ปรับปรุงเนื่องจากโบรอนและแคลเซียมไปอุดตันรูพรุนจึงทำให้มีพื้นที่ผิวลดลง

ตารางที่ 5.5 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)
γ	126
γ0.5Ga	123
γ1.0Ga	119
γ2.0Ga	114
γ0.5B	115
γ1.0B	114
γ2.0B	96

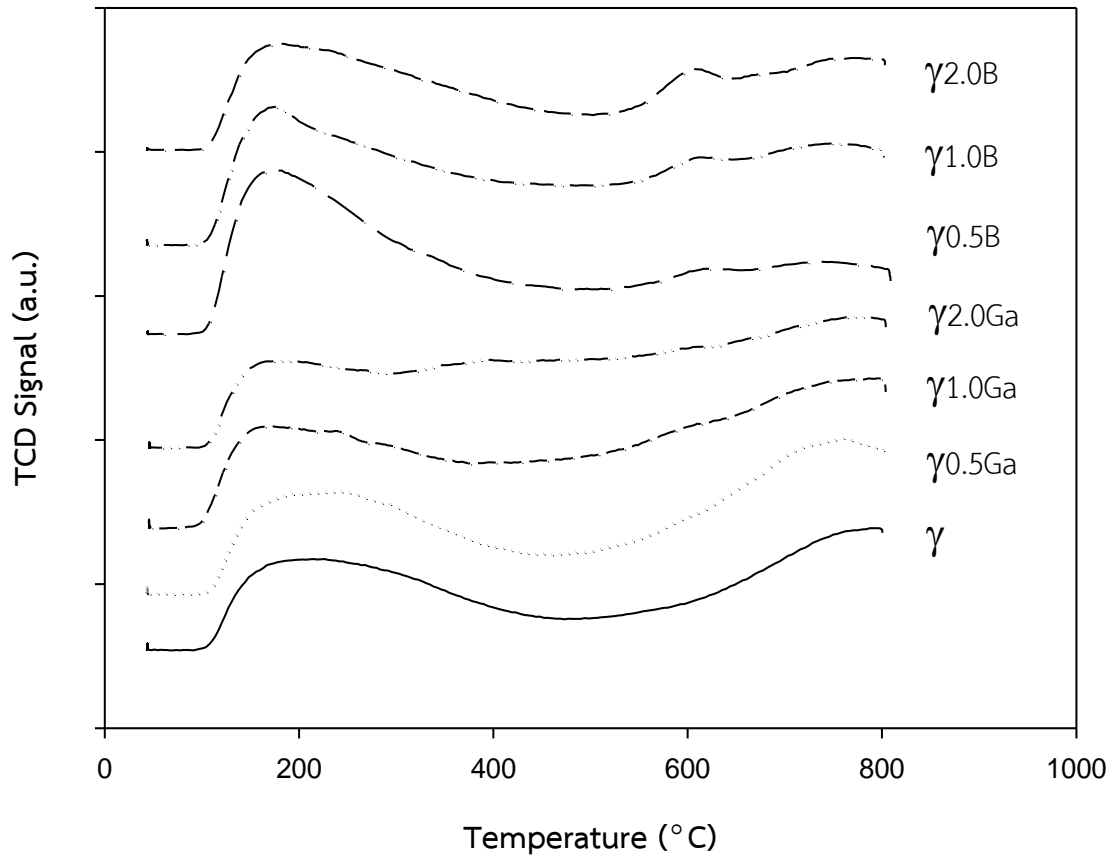
5.2.1.5 วิธีการคายซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (NH₃-TPD)

จากภาพที่ 5.24 พบมีลักษณะของพีคเป็นช่วงกว้าง (Broad peak) [41] ได้แบ่งพีคออกเป็นดังนี้ ในช่วงอุณหภูมิ 100 – 300 องศาเซลเซียส แสดงตำแหน่งความเป็นกรดอ่อน และในช่วง 300-700 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งความเป็นกรดปานกลางถึงกรดรุนแรง จากภาพที่ 5.24 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม มีความเป็นกรดอ่อนลดลงเมื่อมีปริมาณแคลเซียมที่ปรับปรุงมากขึ้น และมีความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงลดลงเช่นกันเมื่อมีปริมาณแคลเซียมสูงขึ้น อีกทั้งยังมีผลรวมความเป็นกรดทั้งหมดลดลงน้อยกว่าแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ปรับปรุงเมื่อเทียบเป็นมิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะมากกว่าแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ปรับปรุงเมื่อเทียบ

เป็นต่อพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา สอดคล้องกับผลการทดลองของ [41] ส่วนแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน พบว่า ความเป็นกรดอ่อนลดลงเมื่อมีปริมาณโบรอนที่ปรับปรุงมากขึ้น และมีความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงเพิ่มขึ้นตามปริมาณโบรอนที่สูงขึ้น จากตารางที่ 5.6 พบว่ามีความเป็นกรดผลรวมทั้งหมดอยู่ในช่วง 1.873 – 2.974 มิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น แกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน พบว่า Bm2.0B มีความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงมากที่สุดเท่ากับ 0.795 มิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลรวมปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดมากที่สุดเท่ากับ 2.974 มิลลิโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด

ตารางที่ 5.6 แสดงปริมาณความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรด			
	กรดอ่อน	กรดแรงปานกลางถึงกรดรุนแรง	ผลรวม (mmol/g _{cat})	ผลรวม (μmol/m ²)
γ	1.673	0.363	2.036	16.159
γ0.5Ga	1.649	0.339	1.988	16.163
γ1.0Ga	1.599	0.330	1.929	16.210
γ2.0Ga	1.591	0.282	1.873	16.430
γ0.5B	2.406	0.463	2.869	24.948
γ1.0B	2.294	0.505	2.799	24.553
γ2.0B	2.179	0.795	2.974	30.979

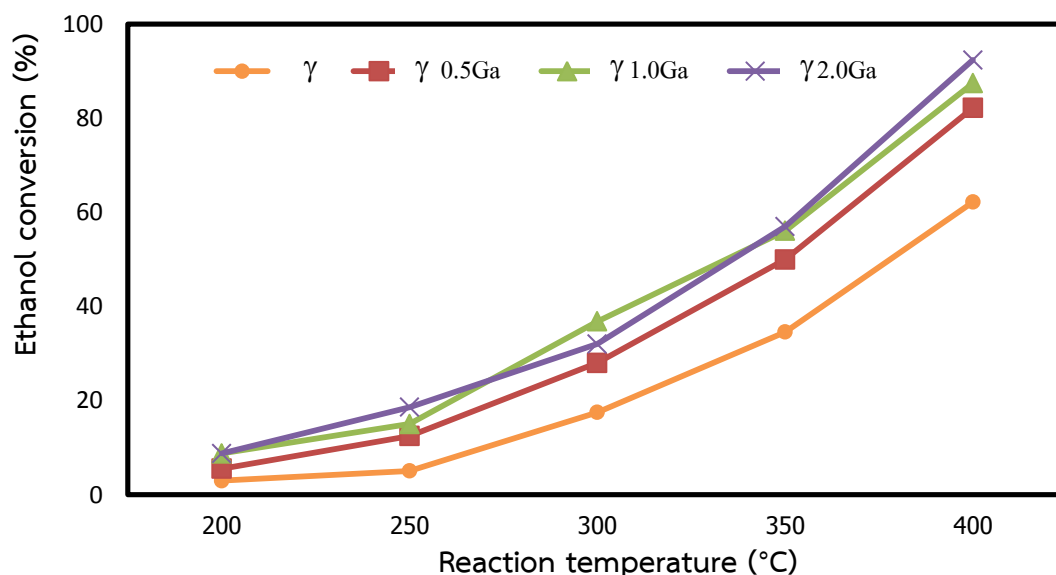


ภาพที่ 5.24 แสดงสเปกตรัมความเป็นกรดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา
ด้วยเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย

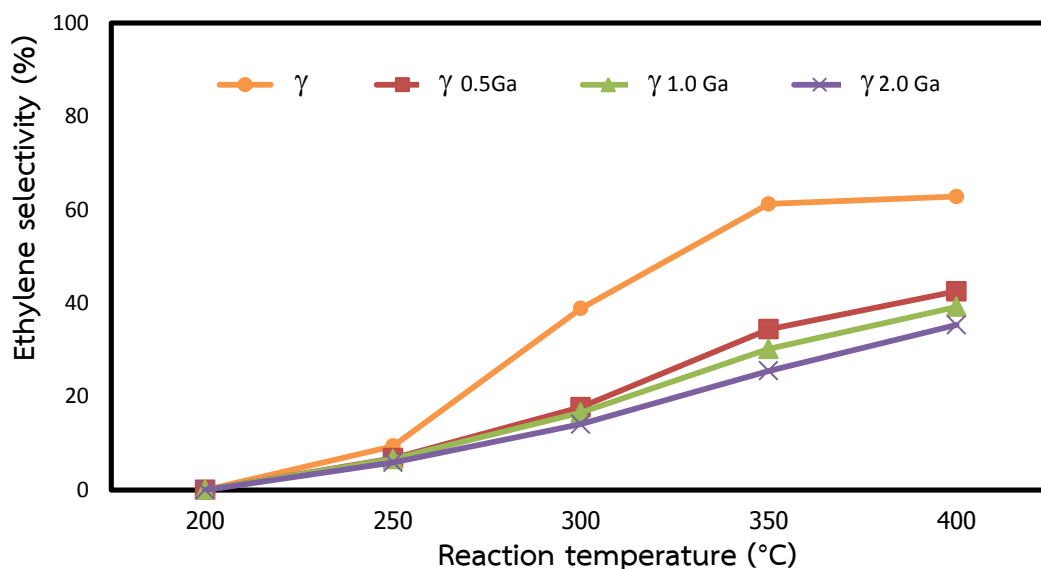
5.2.2 ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

5.2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม

จากภาพที่ 5.25 พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเร่งที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมบนแกมมาอะลูมินา ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลภายใต้สภาวะเดียวกัน พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงสุดเป็นดังนี้ $\gamma 2.0\text{Ga}$ (92.33%) > $\gamma 1.0\text{Ga}$ (87.42%) > $\gamma 0.5\text{Ga}$ (82.17%) > γ (62.19%) แสดงว่าแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลได้สูงกว่าแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ปรับปรุง เนื่องจากแคลเซียมนั้นไปเพิ่มความเป็นกรดให้กับแกมมาอะลูมินาเมื่อเทียบเป็นโมลต่อพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยไมโครโมลต่อตารางเมตร ซึ่งวัดได้จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย

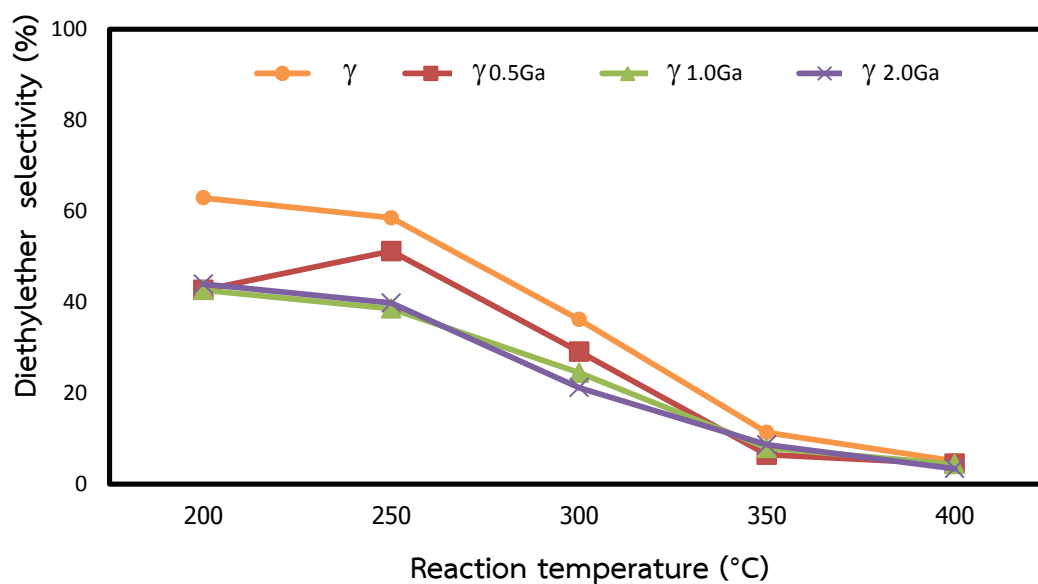


ภาพที่ 5.25 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเมื่อปรับปรุงด้วยแคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา



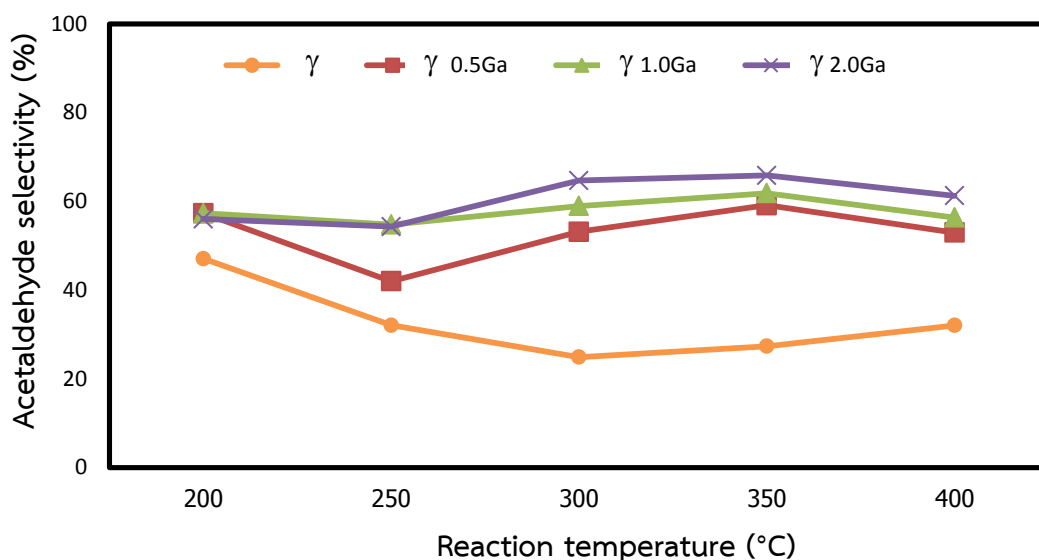
ภาพที่ 5.26 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน
เมื่อปรับปรุงด้วยแกเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกเลียมแสดงดังภาพที่ 5.26 พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนซึ่งเป็นไปตามสมบัติทางจลนศาสตร์ และได้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 °C ให้ผลค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ $\gamma > \gamma 0.5Ga > \gamma 1.0Ga > \gamma 2.0Ga$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรง คือ ถ้าค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้น ซึ่งวัดได้จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย และจะให้ผลในทางตรงข้ามกับผลค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกเลียม แสดงดังภาพที่ 5.27 พบว่าค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ซึ่งจะให้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง ที่อุณหภูมิต่ำ ได้ค่าสูงสุดดังนี้ $\gamma > \gamma 0.5Ga > \gamma 1.0Ga > \gamma 2.0Ga$ ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกรดอน คือค่าความเป็นกรดอนมากขึ้นส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูงจากเทคนิคการคายซับแอมโมเนียเช่นกัน



ภาพที่ 5.27 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เมื่อปรับปรุงด้วยแคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

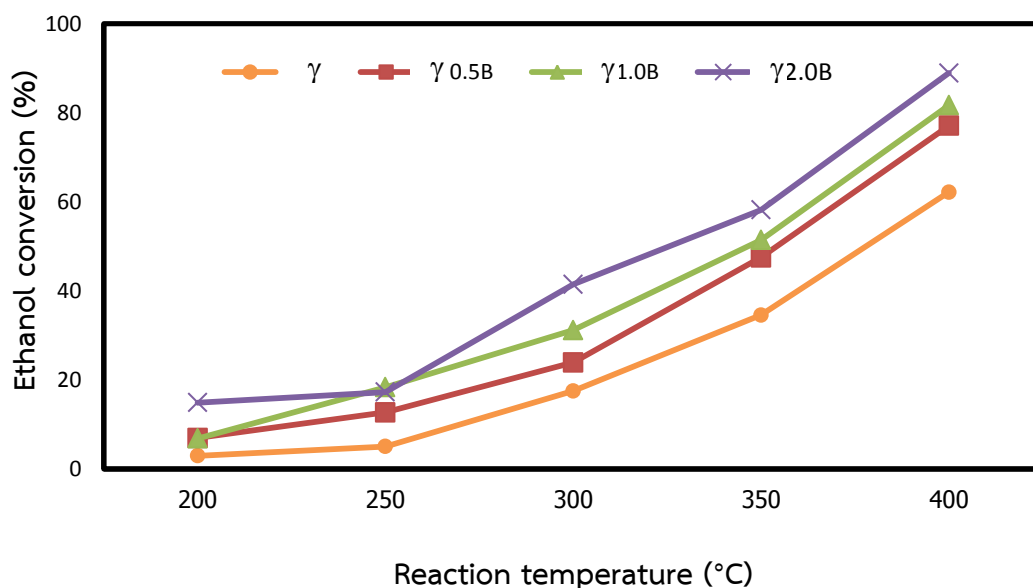
เนื่องจากค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์เป็นปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของเอทานอล ต้องการความเป็นกรดต่ำ และจากผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 5.28 พบว่าค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ที่ได้ค่อนข้างสูงกว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่ค่อนข้างต่ำ และได้ผลร้อยละการเลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ อยู่ในช่วง 59.12 – 65.84 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม จึงเลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างดีกว่า เนื่องจากมีความเป็นกรดที่ค่อนข้างต่ำ และเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากโบฮีไมต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินามีความเป็นกรดที่ต่ำกว่าจึงเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างดีกว่า



ภาพที่ 5.28 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์เมื่อปรับปรุงด้วยแกเลียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

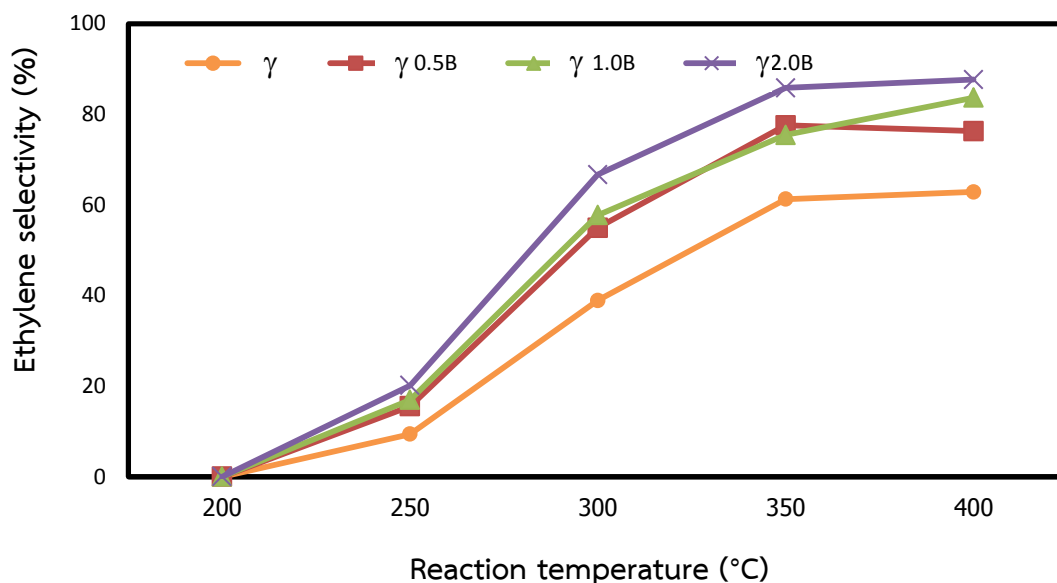
5.2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน

จากภาพที่ 5.29 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาปรับปรุงด้วยโบรอน เมื่อศึกษาผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ผลที่ได้ในช่วงในอุณหภูมิ 200 - 400 °C พบว่าเมื่อปรับปรุงด้วยปริมาณของโบรอนสูงขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงสุดเป็นดังนี้ γ 2.0B (88.92%) > γ 1.0B (81.70%) > γ 0.5B (77.09%) > γ (62.19%) จากผลของการคายซับแอมโมเนียเมื่อผลรวมปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดมากขึ้น จะส่งผลให้เกิดค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้น และเนื่องจากโบรอนที่ปรับปรุงนั้นมีความเป็นกรดที่มากกว่าแกเลียมจึงส่งผลให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่สูงกว่าการปรับปรุงด้วยแกเลียม ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค NH_3 -TPD



ภาพที่ 5.29 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน แสดงดังภาพที่ 5.30 พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น และได้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ผลค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ γ 2.0B (87.64%) > γ 1.0B (83.66%) > γ 0.5B (76.28%) > γ (62.85%) ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรง คือค่าความเป็นกรดปานกลางถึงกรดที่รุนแรงเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนสูงขึ้นเช่นเดียวกันกับผลของแกลเลียม ซึ่งสามารถวัดได้จากเทคนิค NH_3 -TPD

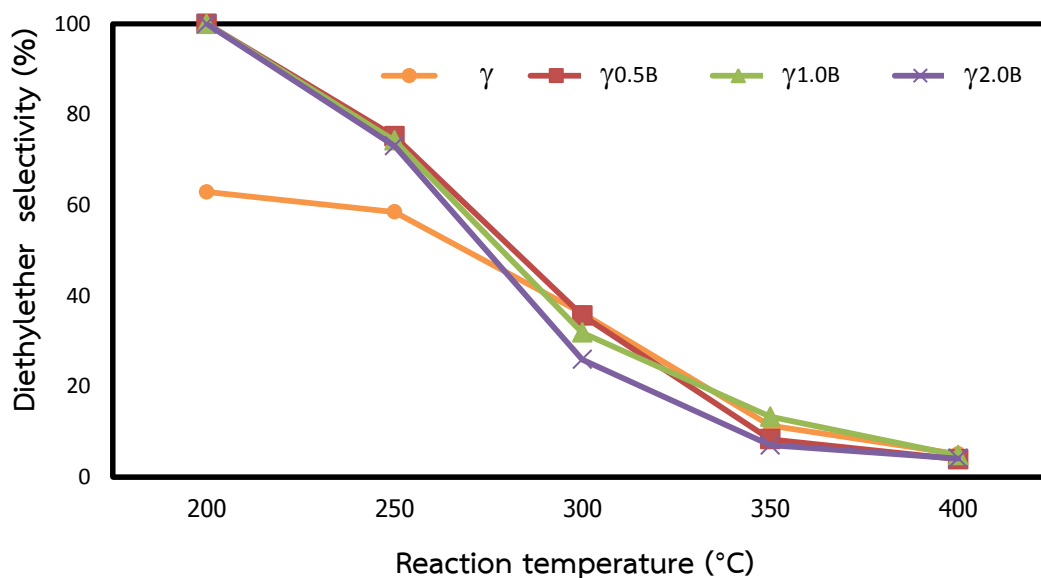


ภาพที่ 5.30 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

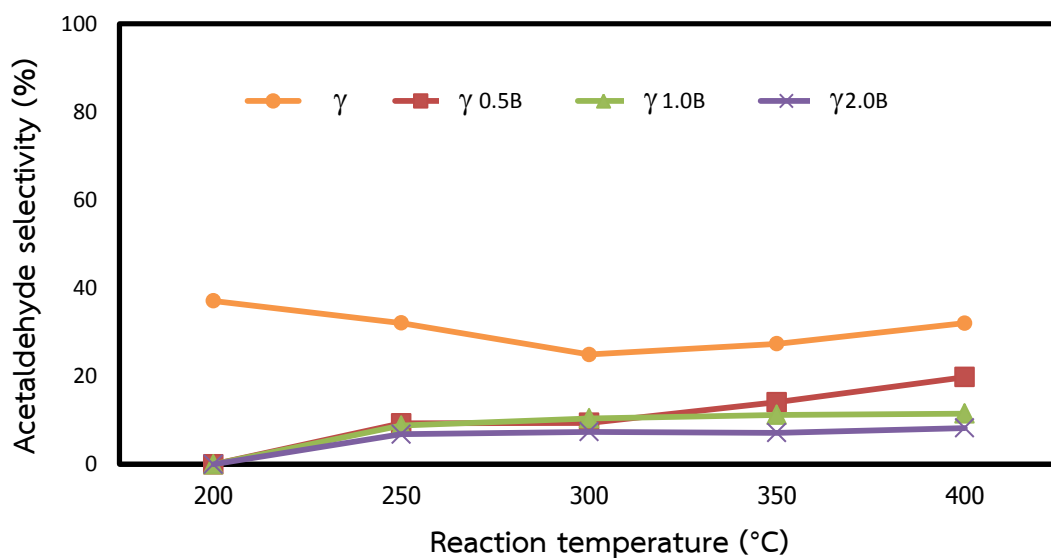
ในทำนองเดียวกันกับผลของแคลเซียม พบว่า ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน แสดงดังภาพที่ 5.31 พบว่าค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งจะให้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง ที่อุณหภูมิต่ำ และได้ค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนี้ $\gamma 0.5B > \gamma 1.0B > \gamma 2.0B > \gamma$ ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกรดอ่อน คือค่าความเป็นกรดอ่อนมากขึ้นส่งผลให้มีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ได้สูง จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย

การเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน ให้ผลในทำนองเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม คือค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าค่อนข้างสูง จะให้เลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดที่ค่อนข้างสูง จึงเลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างต่ำ แสดงดังภาพที่ 5.32 และพบว่ามีค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ อยู่ในช่วง 8.23% – 19.78% เมื่อเทียบกับค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าค่อนข้างสูงกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงความเป็นกรดเพิ่มขึ้นจากผลรวมปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดโดยเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย ดังนั้นจึงเลือกเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ได้ค่อนข้างต่ำ ซึ่งยกเว้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ไม่ได้ปรับปรุงซึ่งจะให้ผลในทางตรงกันข้ามคือได้ค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์ ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เนื่องจากมีค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่า



ภาพที่ 5.31 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา



ภาพที่ 5.32 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์
เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

บทที่ 6

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้เป็นการสรุปผลการทดลองทั้งหมด จากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์และแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียมที่ร้อยละ 0.5 1.0 และ 2.0 โดยน้ำหนัก และมีข้อเสนอแนะต่างๆ เพิ่มเติมจากผลการทดลองที่ได้ศึกษามา

6.1 สรุปผลการทดลอง

- ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม และตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม พบว่า ปริมาณโบรอนและแคลเซียมที่ปรับปรุงนั้นไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทดสอบด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์
- ตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม และตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเซียม พบว่า ปริมาณโบรอนและแคลเซียมที่ปรับปรุงนั้น ไม่ได้ทำให้สัดส่วนโดยรวม และลักษณะของผลึกเปลี่ยนไป แต่พบว่าการกระจายตัวที่ดีของแคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์และแกมมาอะลูมินา
- ที่อุณหภูมิสูง ได้แนวโน้มค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้น และ ที่อุณหภูมิต่ำ ให้แนวโน้มค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์สูงขึ้น
- ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้น เมื่อมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดแรงปานกลางถึงกรดที่รุนแรงสูงขึ้น และมีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์สูงขึ้น เมื่อมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดอ่อนสูงขึ้น
- การเติมโบรอนและแคลเซียมลงไปนั้นจะช่วยให้การปรับปรุงผลของความเป็นกรดให้สูงขึ้นเมื่อเทียบกับหน่วยพื้นที่ และช่วยในการปรับปรุงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลให้สูงขึ้นเช่นกัน ตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย

6.2 ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาปริมาณของกรดลิวอิสหรือกรดบรอนสเตดในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการคายซับของไพรีดีนร่วมกับการดูดกลืนคลื่นรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่างกัน (Pyridine desorption and FTIR)
- ศึกษาสถานะคงตัว (Stability) และช่วงอายุการใช้งาน (Life span) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Bm2.0B และ γ 2.0B ที่อุณหภูมิคงที่
- ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เกิดโค้กและลดการเกิดโค้กที่จะไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โลหะที่มีความว่องไวตัวอื่น เช่น นิกเกิล เหล็ก ทองแดง โคบอลต์ มาศึกษาเพิ่มเติม เพื่อศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยา

รายการอ้างอิง



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

- [1] Okagami, A. and Matsuoka, S. US Patent 3541179. 1970.
- [2] Chen, Y., et al. Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16(5) (2010): 717-722.
- [3] Winter, O. and Ming-Teck, E. Hydrocarbon Process (November 1976): 125-133.
- [4] Mostafa, M.R., Youssef, A.M., and Hassan, S.M. Conversion of ethanol and isopropanol on alumina, titania and alumina-titania catalysts. Materials Letters 12(3) (October 1991): 207 -213.
- [5] Liu, M., Chu, X., Li, H., and Hu, Y. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Petrochemical Technology 39(8) (August 2010): 861-865.
- [6] Xu, J. Development of high selectivity catalysts for preparing ethylene from ethanol dehydration. 化学反应工程与工艺 27(1) (2011): 64 -67.
- [7] Chokpaisan, O. Effect of gallium-modified Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 supports on characteristics and catalytic properties of supported cobalt catalysts. Master of Engineering, Chemical Engineering Chulalongkorn University, 2008.
- [8] Peil, K.P., Galya, L.G., and Marcelin, G. Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum borates. Journal of Catalysis 115(2) (February 1989): 441-451.
- [9] Wu, Z., Mao, Y., Song, M., Yin, X., and Zhang, M. Cu/boehmite: A highly active catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. Catalysis Communications 32 (2013): 52-57.
- [10] Krokidis, X.n., Raybaud, P., Gobichon, A.-E., Rebours, B., Euzen, P., and Toulhoat, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. physical chemistry 105(22) (2001): 5121-5130.
- [11] Hu, Y., et al. Synthesis of acetonitrile from ethanol via reductive amination over $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 106(1) (2012): 127-139.
- [12] El-Hakam, S.A. and El-Sharkawy, E.A. Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates–alumina catalysts. Materials Letters 36 (1998): 167–173.
- [13] Brik, Y., Kacimi, M., Bozon-Verduraz, F., and Ziyad, M. Characterization and Comparison of the Activity of Boron-Modified Co/TiO_2 Catalysts in Butan-2-ol

- Conversion and Oxidative Dehydrogenation of Ethane. Journal of Catalysis 211(2) (2002): 470-481.
- [14] Xiu, T., Wang, J., and Liu, Q. Ordered bimodal mesoporous boron–alumina composite: One-step synthesis, structural characterization, active catalysis for methanol dehydration. Microporous and Mesoporous Materials 143(2-3) (2011): 362-367.
- [15] Erkkfeldt, S., Petersson, M., and Palmqvist, A. Alumina-supported In_2O_3 , Ga_2O_3 and B_2O_3 catalysts for lean NO_x reduction with dimethyl ether. Applied Catalysis B: Environmental 117-118 (2012): 369-383.
- [16] Petre, A.L., Perdigo'n-Melo'n, J.A., Gervasini, A., and Auroux, A. Acid-base properties of alumina-supported M_2O_3 (M=B, Ga, In) catalysts. Topics in catalysis 19(3-4) (May 2002): 271 -281.
- [17] Mathew, T., Yamada, Y., Ueda, A., Shioyama, H., and Kobayashi, T. Metal oxide catalysts for DME steam reforming: Ga_2O_3 and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Catalysis Letters 100(3-4) (2005): 247-253.
- [18] Domínguez, F., Sánchez, J., Arteaga, G., and Choren, E. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 228(1-2) (2005): 319-324.
- [19] Rodríguez, L., Romero, D., Rodríguez, D., Sánchez, J., Domínguez, F., and Arteaga, G. Dehydrogenation of n-butane over Pd–Ga/ Al_2O_3 catalysts. Applied Catalysis A: General 373(1-2) (2010): 66-70.
- [20] Roy, S., Mpourmpakis, G., Hong, D.-Y., Vlachos, D.G., Bhan, A., and Gorte, R.J. Mechanistic Study of Alcohol Dehydration on γ - Al_2O_3 . ACS Catalysis 2(9) (2012): 1846-1853.
- [21] Romanova, R.G., Lamberov, A.A., and Shmelev, I.G. Catalytic dehydration of α -phenylethanol on the surface of aluminum oxides. Kinetics and Catalysis 45(3) (2004): 422-428.
- [22] Shi, B. and Davis, B.H. Alcohol Dehydration: Mechanism of Ether Formation Using an Alumina Catalyst. Journal of Catalysis (157) (1995): 359-367.
- [23] Chiang, H. and Bhan, A. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites. Journal of Catalysis 271(2) (2010): 251-261.
- [24] Knozinger, H. and Stubner, B. Adsorption of Alcohols on Alumina. 1. Gravimetric and Infrared Spectroscopic Investigation. The Journal of Physical Chemistry 82(13) (1978).

- [25] Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., and Murata, K. Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts. Catalysis Letters 105(3-4) (2005): 249-252.
- [26] Chen, G., Li, S., Jiao, F., and Yuan, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors. Catalysis Today 125(1-2) (2007): 111-119.
- [27] Zaki, T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. J Colloid Interface Sci 284(2) (2005): 606-13.
- [28] Zhang, X., Wang, R., Yang, X., and Zhang, F. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. Microporous and Mesoporous Materials 116(1-3) (2008): 210-215.
- [29] Oberlander, R.K. Alumina for catalysts. Applied Industrial Catalysis (3) (1984).
- [30] Bartholomew, C., H. and Farrauto, R., J. . Foundamentals of industrial catalytic processes ed. 2. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [31] Knozinger, H., Scheghila, A., and Watson, A.M. The dehydration of alcohols over alumina. VIII. The ether formation from the deuterated methanols CH₃OH CD₃OH CH₃OH and CD₃OD. The Faraday Society (December 5,1967).
- [32] Wade, L.G., Jr. Organic Chemistry, ed. 7. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2010.
- [33] Zhang, M. and Yu, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene. Industrial & Engineering Chemistry Research 52(28) (2013): 9505-9514.
- [34] DeWilde, J.F., Chiang, H., Hickman, D.A., Ho, C.R., and Bhan, A. Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition. ACS Catalysis 3(4) (2013): 798-807.
- [35] Xu, B. and Smith, P. Dehydration kinetics of boehmite in the temperature range 723–873K. Thermochimica Acta 531 (2012): 46-53.
- [36] Yang, J., Zhao, Y., and Frost, R.L. Surface analysis, TEM, dynamic and controlled rate thermal analysis, and infrared emission spectroscopy of gallium doped boehmite nanofibres and nanosheets. Applied Surface Science 255(18) (2009): 7925-7936.
- [37] KUANG, X., CAROTENUTO, G., and NICOLAIS, L. Preparation of γ -Alumina Precursors for Metal Reinforcement. Applied Composite Materials 2 (1995): 245-255.
- [38] Hosseini, Z., Taghizadeh, M., and Yaripour, F. Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether. Journal of Natural Gas Chemistry 20(2) (2011): 128-134.

- [39] Chen, M., et al. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia–alumina solid solution catalysts. Journal of Catalysis 256(2) (2008): 293-300.
- [40] Clayborne, P. Temperature programmed desorption-FTIR investigation of C1–C5 primary alcohols adsorbed on γ -alumina. Applied Catalysis A: General 257(2) (2004): 225-233.
- [41] Hosseini, S.Y. and Khosravi Nikou, M.R. Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ -Al₂O₃ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2014).





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณโบรอนและแกเลียมที่ปรับปรุงบนอะลูมินา

สารเคมี

- แกเลียมสามไนเตรตไฮเดรท ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) น้ำหนักโมเลกุล (Mw) 131.72 กรัมต่อโมล
- แกเลียม(Ga) น้ำหนักโมเลกุล (Mw) 69.72 กรัมต่อโมล
- กรดบอริก (H_3BO_3) น้ำหนักโมเลกุล 61.83 กรัมต่อโมล
- กรดบอริก (H_3BO_3) น้ำหนักโมเลกุล 10.82 กรัมต่อโมล

ตัวอย่าง การเตรียม 1% แกเลียม โดยใช้อะลูมินา 5 กรัม

สำหรับอะลูมินา 5 กรัม

$$\text{ปริมาณแกเลียมที่ต้องการ} \quad (x) = 5 \times \frac{1}{(100-1)}$$

$$(x) = 0.05 \text{ กรัม}$$

$$\text{ปริมาณแกเลียมไนเตรตที่ต้องการ} \quad \text{GaNO}_3 = \frac{\text{MW Of GaNO}_3 \times \text{ปริมาณ Ga ที่ต้องการ}}{\text{Mw of Ga}}$$

$$= 131.72 \times \frac{0.05}{69.72}$$

$$= 0.0935 \text{ กรัม}$$

การเตรียมโบรอนคำนวณเช่นเดียวกับแกเลียม

ภาคผนวก ข

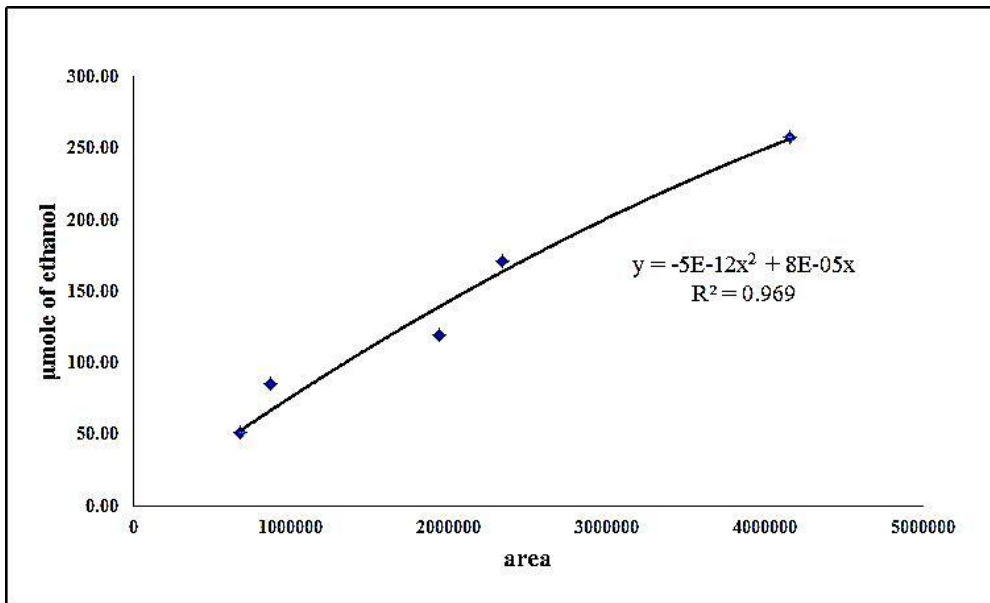
กราฟมาตรฐาน

แสดงกราฟมาตรฐานของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทานอล ซึ่งใช้กราฟนี้ในการคำนวณหาค่าประกอบของสารต่างๆ โดยมีสารตั้งต้นเป็นเอทานอล และมีผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน นอกจากนี้ยังมีไดเอทิลอีเทอร์และอะซีทัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น

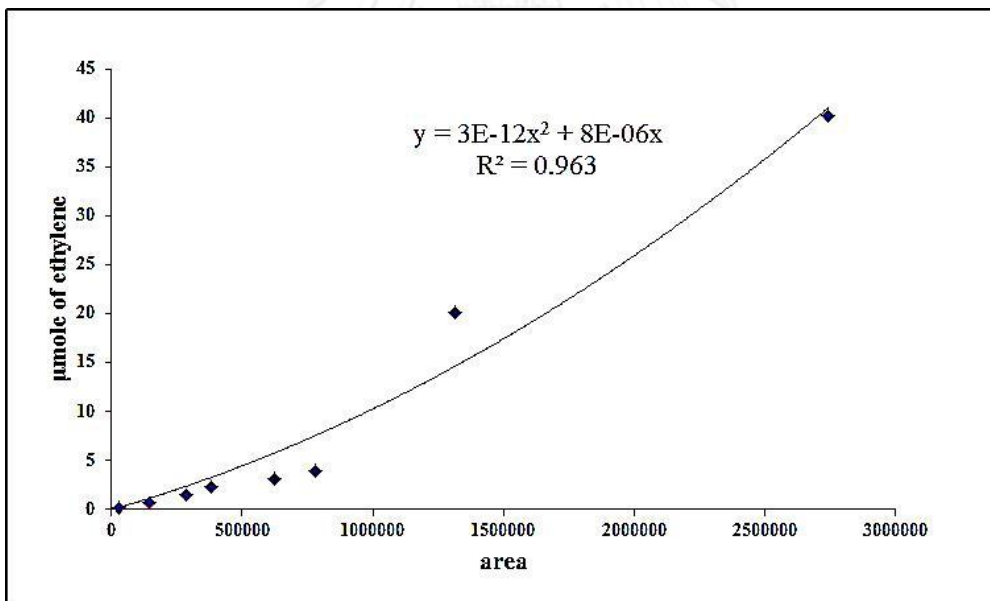
โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC14B ด้วยคอลัมน์คาพิลารี (D8-5) มีระบบตรวจวัดซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเอทานอล เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และอะซีทัลดีไฮด์ โดยมีสภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้งานดังตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข. 1 แสดงสภาวะที่ใช้ในเครื่อง GC-14B

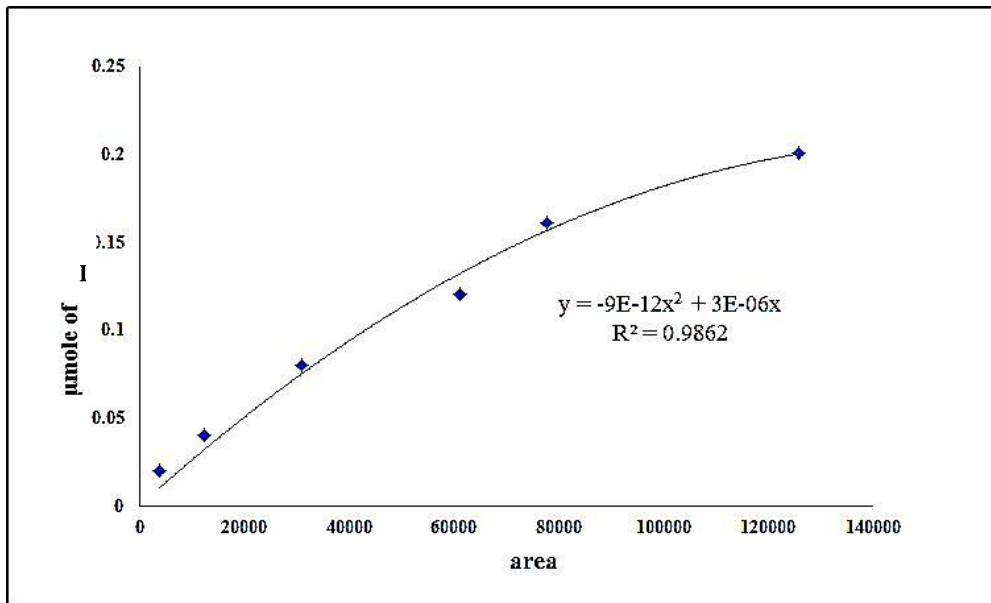
พารามิเตอร์	สภาวะ
Width	5
Slope	100
Drift	0
Min.area	300
T.DBL	1000
Stop time	12 min
Atten	2
Speed	3
Method	Normalization
SPL.WT	100
IS.WT	1



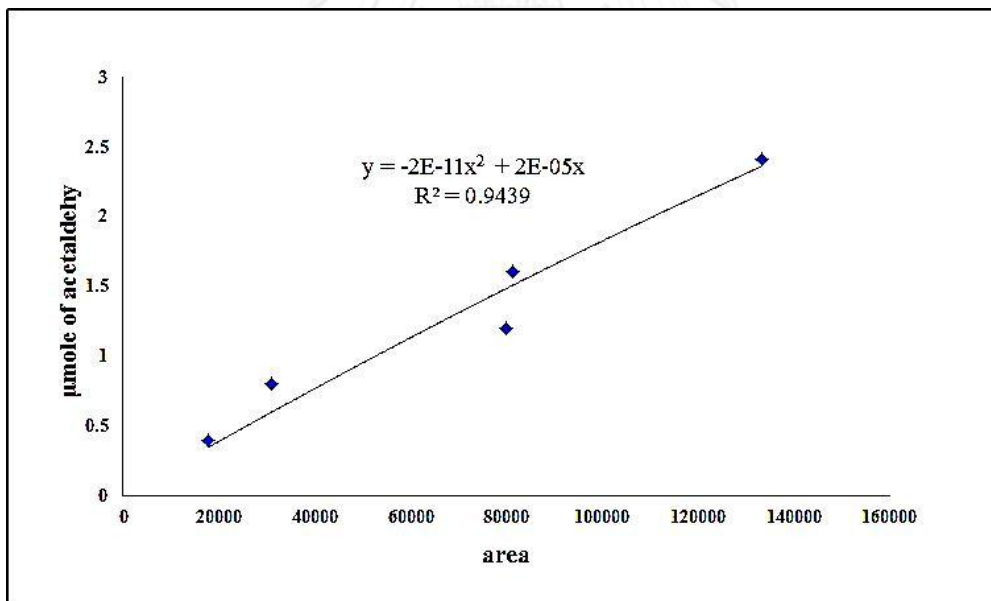
ภาพที่ ข. 1 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทานอล



ภาพที่ ข. 2 แสดงกราฟมาตรฐานของเอทิลีน



ภาพที่ ข. 3 แสดงกราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์



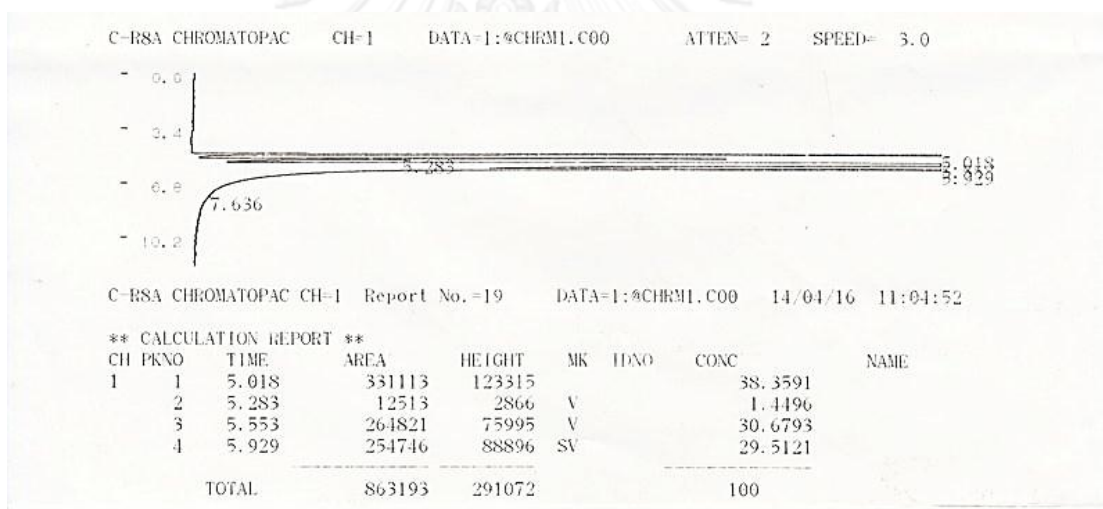
ภาพที่ ข. 4 แสดงกราฟมาตรฐานของอะซีทัลดีไฮด์

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างโครมาโทแกรม

จากโครมาโทแกรม ดังภาพที่ ค.1

- ที่เวลา 5.0 นาที แสดงตำแหน่งของพีค เอทิลีน
- ที่เวลา 5.3 นาที แสดงตำแหน่งของพีค อะซีทัลดีไฮด์
- ที่เวลา 5.5 นาที แสดงตำแหน่งของพีค เอทานอล
- ที่เวลา 5.9 นาที แสดงตำแหน่งของพีค ไดเอทิลอีเทอร์



ภาพที่ ค. 1 แสดงผลตัวอย่างโครมาโทแกรมจาก GC

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและการเลือกเกิด

ง.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล

$$\text{ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล} = \frac{EtOH \text{ ขาเข้า (โมล)} - EtOH \text{ ขาออก (โมล)}}{EtOH \text{ ขาเข้า (โมล)}} \times 100$$

ง.2 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ } A = \frac{A \text{ (โมล)}}{\text{ผลิตภัณฑ์ผลรวม (โมล)}} \times 100$$

โดยที่

A คือ ผลิตภัณฑ์ที่สนใจ เช่น เอทิลีน หรือ ไดเอทิลอีเทอร์ หรือ อะซีทัลดีไฮด์ (โมล)

ผลิตภัณฑ์ผลรวม คือ เอทิลีน + ไดเอทิลอีเทอร์ + อะซีทัลดีไฮด์ (โมล)

ภาคผนวก จ

การคำนวณความเป็นกรด

ปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวัดได้จากเทคนิคการคายซับแอมโมเนีย (NH₃-TPD) ปริมาณของตำแหน่งความเป็นกรดได้จากพื้นที่ใต้กราฟของสัญญาณ TCD ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังนี้

$$\text{ปริมาณของตำแหน่งความเป็นกรด} = \frac{A}{\text{กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

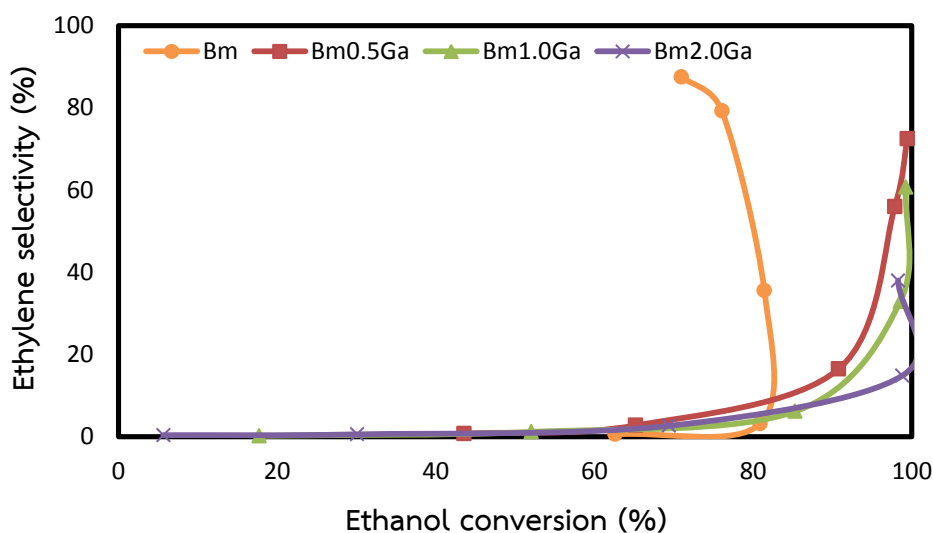
โดยที่

- ปริมาณของตำแหน่งความเป็นกรด ในหน่วย ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา
- กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม
- A คือ พื้นที่ใต้กราฟ x 300 (μmole) ที่ได้จากรูปมาตรฐานของระบบ micromeritics chemisorp 2750 Pulse Chemisorption

ภาคผนวก ฉ

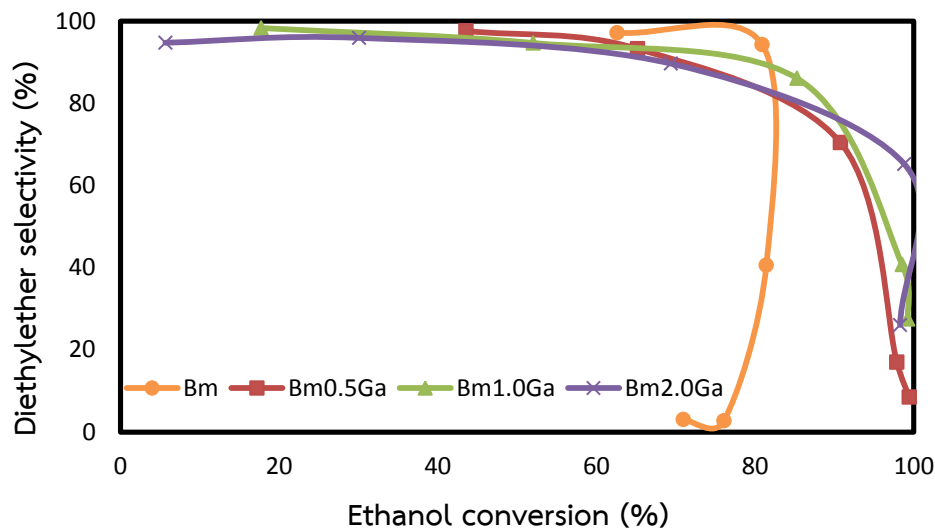
ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ศึกษาได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนที่สูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม จากภาพที่ ฉ.1 พบว่า Bm0.5Ga เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เท่ากับ 99.43 และมีค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน เท่ากับ 72.43



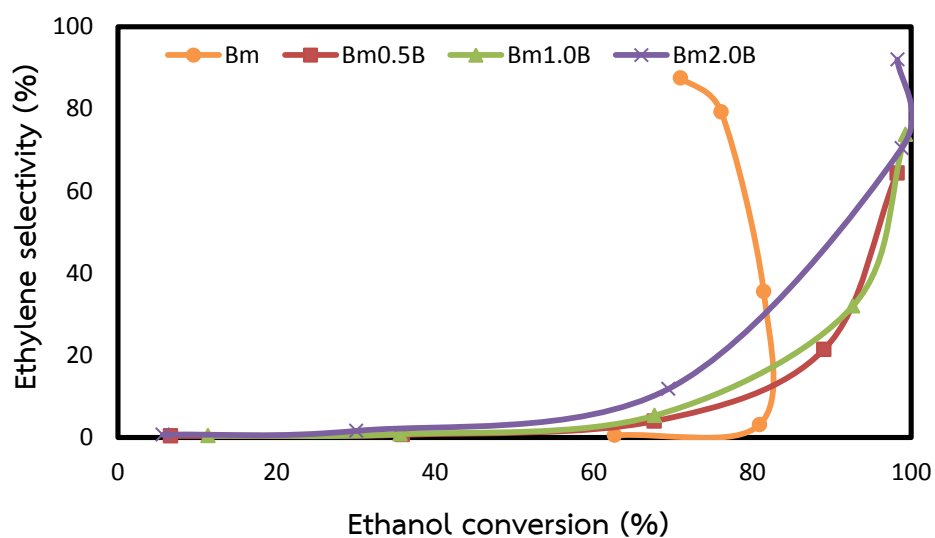
ภาพที่ ฉ. 1 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

นอกจากนี้ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ศึกษาได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่มีค่าสูงและค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ที่มีค่าต่ำ จากภาพที่ ฉ.2 พบว่า Bm0.5Ga เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เท่ากับ 99.43 และมีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เท่ากับ 8.46 ซึ่งเป็นค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ต่ำมาก

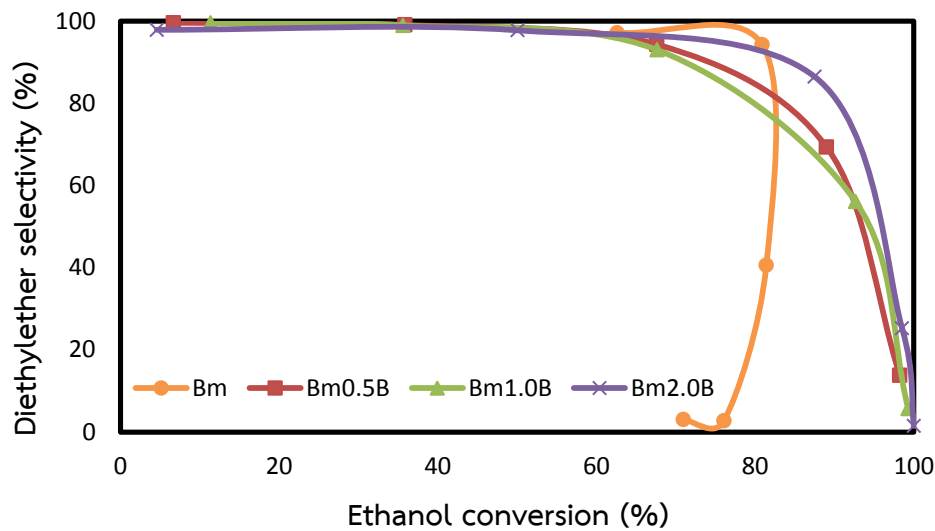


ภาพที่ ๒ แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกเลียม ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน พบว่า Bm2.0B เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของทานอล เท่ากับ 98.27 และมีค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน เท่ากับ 92.00 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ดังภาพที่ ๓ และมีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เท่ากับ 1.48 ซึ่งถือว่าต่ำมาก และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ ดังภาพที่ ๔

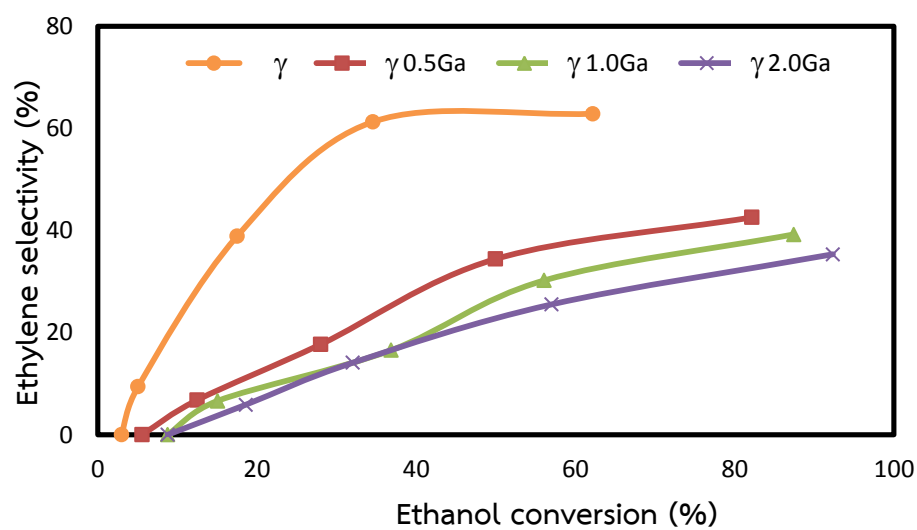


ภาพที่ ๓ แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

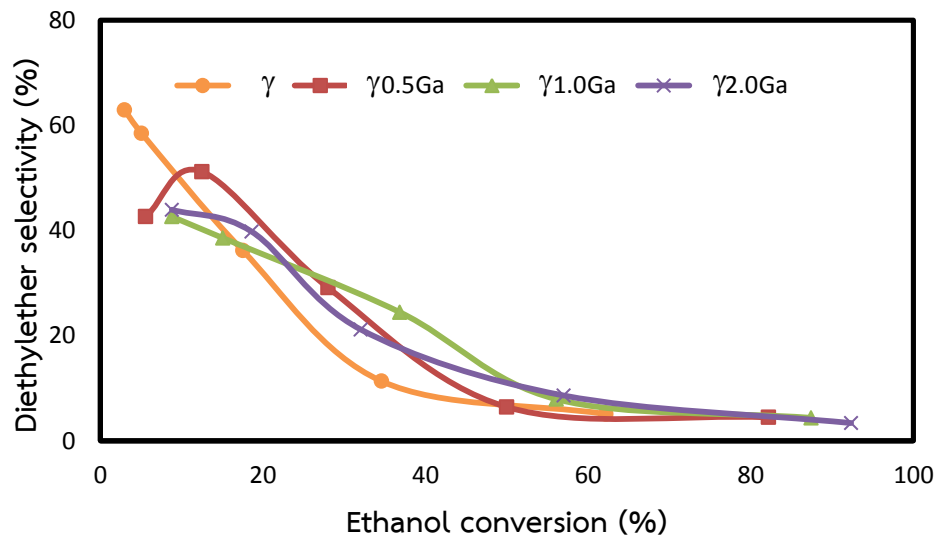


ภาพที่ ๔. แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮีไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม พบว่า $\gamma 0.5\text{Ga}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของทานอล เท่ากับ 82.17 และมีค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน เท่ากับ 42.56 แสดงดังภาพที่ ๕.๕ และมีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เท่ากับ 4.49 ดังภาพที่ ๕.๖ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียมด้วยกัน

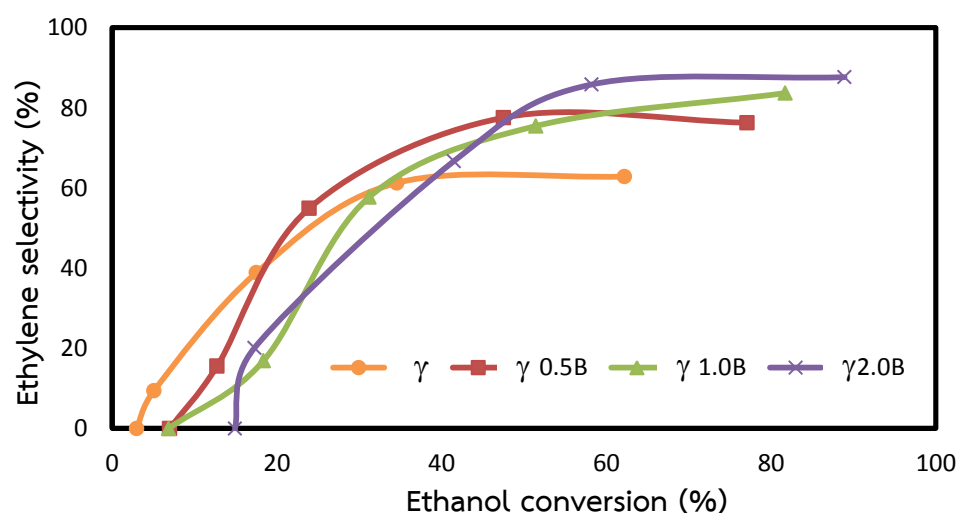


ภาพที่ ๕. ๕ แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

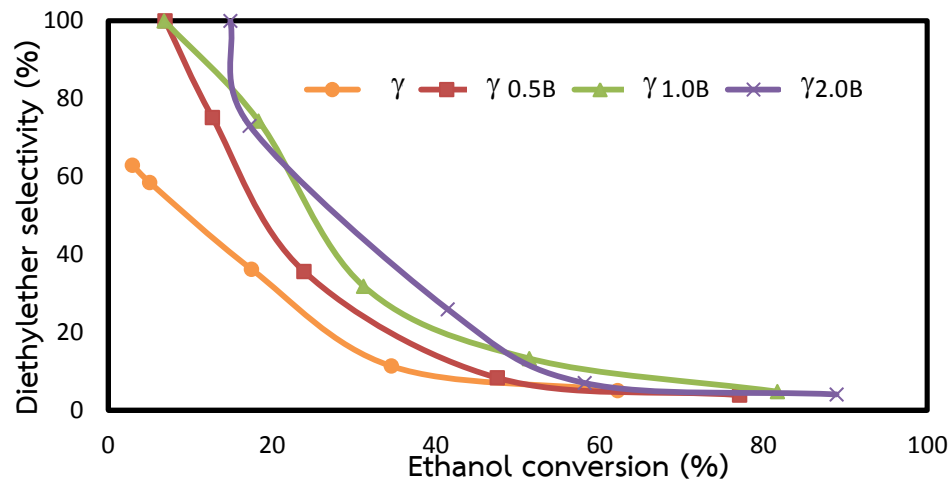


ภาพที่ ๖ แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียม ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน พบว่า $\gamma_{2.0B}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เท่ากับ 82.92 และมีค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน เท่ากับ 87.64 แสดงดังภาพที่ ๖.7 และมีค่าการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ เท่ากับ 4.13 ดังภาพที่ ๖.8 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนด้วยกัน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา



ภาพที่ ๖.7 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง



ภาพที่ ฉ. 8 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอน ระหว่างค่าการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยเผยแพร่

บงกช ทองประดับ* และบรรเจิด จงสมจิตร, “ ดิไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้แกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแคลเลียม”, งานประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยรังสิต, ปทุมธานี ประเทศไทย, เมษายน 2557.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวบงกช ทองประดับ เกิดเมื่อ วันที่ 13 มิถุนายน พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดจันทบุรี สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเบญจมราชูทิศจังหวัดจันทบุรี ปีการศึกษา 2547 สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาบัณฑิตหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีปีการศึกษา 2551 เข้าศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY