

การสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ETHYLENE SYNTHESIS FROM ETHANOL OVER METAL
PHOSPHATE CATALYSTS

วัชรินทร์ ปราณี่

WATCHARAKORN PRANEI

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของงานศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2550

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ETHYLENE SYNTHESIS FROM ETHANOL OVER METAL
PHOSPHATE CATALYSTS



วัชรกรณ ปรานี

WATCHARAKORN PRANEE

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2550

**ETHYLENE SYNTHESIS FROM ETHANOL OVER METAL
PHOSPHATE CATALYSTS**

WATCHARAKORN PRANEE

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2007

COPYRIGHT 2007

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ฟอสเฟต
นักศึกษา	นายวัชรกรณ์ ปรามณี
รหัสนักศึกษา	48060115
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2550
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์เอทิลีนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ศึกษาได้แก่ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต นิกเกิล (II) ฟอสเฟต สังกะสี (II) ฟอสเฟต อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โครเมียม (III) ฟอสเฟต และ เหล็ก (III) ฟอสเฟต ผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยา คือ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ และ อะซีทัลดีไฮด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุด เท่ากับร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และ ที่ค่าการแปลงผันของเอทานอลประมาณร้อยละ 87 และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเพียงชนิดเดียว คือ ไดเอทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าการเลือกเกิดต่ำกว่าร้อยละ 40 ตลอดช่วงอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา ขณะที่การเร่งปฏิกิริยาด้วยสังกะสี (II) ฟอสเฟต จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนและไดอะซีทัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ตัวแปรที่สำคัญในการอธิบายค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดเอทิลีน คือ ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าการดูดซับแอมโมเนีย นอกจากนั้นทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต พบว่าค่าการแปลงผันมีแนวโน้มเพิ่มตามเวลาสัมผัสและมีความเสถียรมากกว่า 1,500 นาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

Thesis Title	Ethylene Synthesis from Ethanol over Metal Phosphate Catalysts
Student	Mr. Watcharakorn Pranee
Student ID.	48060115
Degree	Master of Engineering
Programme	Chemical Engineering
Year	2007
Thesis Advisor	Dr. Sutasinee Neramittagapong

ABSTRACT

This research investigated the ethylene synthesis via ethanol dehydration over metal phosphate catalysts. The reaction was performed in a packed-bed reactor at atmospheric pressure and temperatures of 300, 350, 400 and 450 °C. Cobalt (II) phosphate, iron (II) phosphate, nickel (II) phosphate, zinc (II) phosphate, aluminium (III) phosphate, chromium (III) phosphate and iron (III) phosphate catalysts were used in this study. Ethylene, diethyl ether and acetaldehyde were obtained. Nickel (II) phosphate catalyst showed the highest ethylene selectivity of 98% at 450 °C and ethanol conversion about 87%. Diethyl ether was by-product with low selectivity not more than 40% at 300 – 450 °C. Zinc (II) phosphate catalyzed the dehydrogenation of ethanol producing acetaldehyde as a main product. The surface area and ammonia adsorption of the catalysts were found to be good parameters to describe ethanol conversion and ethylene selectivity. In additional, the efficiency of nickel (II) phosphate catalyst has been proved by the contact time and stability test. It has been found that the ethanol conversion over nickel (II) phosphate depends on the increase of contact time. Nickel (II) phosphate catalyst was stable more than 1,500 minutes at 350 °C.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร. สุชาตินี้ เนรมิตตคพงษ์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ไขปัญหา ตลอดจนให้ความรู้ ให้แง่คิดที่ดี ต่อการทำงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาสและประสบการณ์ที่ดียิ่งแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ ดร. พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ และ ดร. อภินันท์ นัมคณิศรณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำให้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. นุรักษ์ กฤษดาบุรุษย์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ คำปรึกษาและแนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ยิ่งต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ Prof. Yutaka Morikawa จาก Tokyo Institute of Technology ที่ให้ความ อนุเคราะห์เครื่องมือและสารเคมี อีกทั้งให้แนวคิดอันเป็นประโยชน์ต่อการริเริ่มงานวิจัยนี้ Asst. Prof. Tohru Mori จาก Tokyo Institute of Technology ที่ให้คำปรึกษาและฝึกอบรมผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Micrometric 2001 รวมทั้งให้คำปรึกษาอันเป็นประโยชน์ยิ่งและ ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพิมพ์ใจ ภูชนะกิจ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และคุณสุวรรณา ยิ้มย่อง เจ้าหน้าที่ ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง ที่ให้ความสะดวกในการเบิกและติดต่อสั่งซื้ออุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ ที่ต้องใช้ใน การทำวิทยานิพนธ์นี้รวมถึงช่วยประสานงานให้ความสะดวกในด้านต่างๆ

ขอขอบคุณ คุณกัญจมาศ ถาวร คุณวิชุดา ไชยเขตต์ คุณจุฑารัตน์ อินทร์นา คุณรัตนากร ยวงสวัสดิ์ และ คุณณัฐนนท์ ไพบุลย์ศิลป์ รวมทั้งเพื่อนๆ นักศึกษาในห้องปฏิบัติการ ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ ความช่วยเหลือตลอดงานวิจัยนี้

คุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอขอบให้บิดามารดาครอบครัว ปรานีและจันทะวงษ์ทุกท่านซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ให้ วิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

นายวัชรกรณ์ ปรานี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	3
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากวิทยานิพนธ์.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 การเตรียมอัลคีน.....	5
2.1.1 ปฏิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคีนเฮไลด์.....	5
2.1.2 ปฏิริยาการขจัดเฮไลด์จากพวกโคเฮไลด์.....	6
2.1.3 ปฏิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก่อัลคีน.....	6
2.1.4 ปฏิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน.....	6
2.1.5 ปฏิริยาการขจัดน้ำออกจากแอลกอฮอล์.....	7
2.2 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	8
2.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	9
2.2.2 สารว่องไว.....	9
2.2.3 ตัวรองรับหรือตัวพา.....	11
2.2.4 ขั้นตอนปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	12
2.2.5 การดูดซับ (Adsorption) และคายซับ (Desorption).....	12
2.2.6 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี.....	13
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 สารเคมี เครื่องมือ และการดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 สารเคมี.....	22
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	22
3.3 วิธีการทดลอง.....	23
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
3.3.2 การติดตั้งระบบเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำ.....	23
3.3.3 การหาภาวะของสารละลายมาตรฐาน.....	24
3.3.4 การทดลองเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำและการสลายตัวของสารในระบบที่มี และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.3.6 การวิเคราะห์หาเวลาสัมผัสของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
3.3.7 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	32
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีบีอีที.....	32
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	33
4.1.3 การทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับ ก๊าซแอมโมเนีย.....	41
4.2 การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล.....	42
4.3 การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์.....	61
4.4 การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์และอะซีโตน.....	67
4.5 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่อปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล.....	72
4.6 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.....	74
4.7 การวิเคราะห์หาเวลาสัมผัสของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	80
4.8 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	84
เอกสารอ้างอิง	86
ภาคผนวก.....	91
ภาคผนวก ก กราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน.....	92
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลในระบบที่มี และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต	106
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ ในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.....	114
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์ ในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.....	120
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตน ในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.....	126
ภาคผนวก ฉ ขั้นตอนการใช้งานเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ รุ่น GC-8A ของบริษัท SHIMADZU	132
ประวัติผู้เขียน.....	133

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตัวอย่างของสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง	10
2.2 ความเป็นกรด-เบส ของธาตุในตารางธาตุ.....	14
3.1 ภาวะที่ใช้ในเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟรุ่น GC 8 A ของบริษัท SHIMADZU	24
4.1 ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตวิเคราะห์ด้วยวิธีบีอีที	32
4.2 ความสามารถในการดูดซับก๊าซแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต	41
4.3 ค่าพอลลิ่งอเล็กโตรเนกาติวิตีของไอออนโลหะ +2 และ +3.....	72
ก.1 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานเอทานอล.....	93
ก.2 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานเมทานอล	94
ก.3 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานเอทิลีน	95
ก.4 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานไดเอทิลอีเทอร์	96
ก.5 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานอะซีทัลดีไฮด์.....	97
ก.6 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานอะซีโตน.....	98
ก.7 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์.....	99
ก.8 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานน้ำ.....	100
ก.9 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานเอทิลอะซีเตต	101
ก.10 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานมีเทน	102
ก.11 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์	103
ก.12 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานไนโตรเจน.....	104
ก.13 พื้นที่ได้กราฟและจำนวน โมลของสารมาตรฐานแอมโมเนีย	105
ข.1 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	107
ข.2 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	110

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.3 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลในระบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส	113
ค.1 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	115
ค.2 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	117
ค.3 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยา การสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ในระบบ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส	119
ง.1 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	121
ง.2 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	123
ง.3 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์ในระบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส	125
จ.1 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	127

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
จ.2	ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)..... 129
จ.3	ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่ง ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตนในระบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส131

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	แผนภาพอย่างง่ายของการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอล2
2.1	ปริมาณส่วนแบ่งในตลาดโลกของการใช้ผลิตภัณฑ์ขั้นต้นในอุตสาหกรรม ปิโตรเคมีขั้นต้นพ.ศ. 25454
2.2	กลไกการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมินา.....16
2.3	กลไกการสลายตัวของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล..... 17
2.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล 19
2.5	กลไกการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของ 2-โพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา ALPO-5 เพื่อเกิดผลิตภัณฑ์อีเทอร์20
2.6	กลไกการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของ 2-โพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา ALPO-5 เพื่อเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีน21
3.1	แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำในระบบที่มีและ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....27
3.2	แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำในระบบที่มีและ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....28
3.3	แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการดูดซับแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา31
4.1	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟตด้วย วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์34
4.2	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของโคบอลต์ (II) ฟอสเฟตด้วย วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์35
4.3	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของนิกเกิล (II) ฟอสเฟตด้วย วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์36
4.4	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของสังกะสี (II) ฟอสเฟตด้วย วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์37
4.5	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของโครเมียม (III) ฟอสเฟตด้วย วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์38
4.6	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของเหล็ก (II) ฟอสเฟตด้วย วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์39

สารบัญญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสมฐานของเหล็ก (III) ฟอสเฟตด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	40
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	43
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	43
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต และ เหล็ก (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 100-450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	45
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	47
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	47
4.13 กลไกการเกิดเอทิลีนเมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	48
4.14 กลไกการเกิดเอทิลีนเมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนน้อยบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05กรัม).....	50
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	51
4.17 กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ...	52
4.18 กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนน้อยบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา...	53
4.19 กลไกการเกิดอะซีทัลดีไฮด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	54

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	55
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	55
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีโตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	59
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีโตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	60
4.24 สมมติฐานแนวทางการเกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต	60
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม) ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส.....	61
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	63
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	63
4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	64

สารบัญญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดฟอร์มัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยา การสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	70
4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดฟอร์มัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยา การสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	71
4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการการเลือกเกิดเอทิลีนกับค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี ของโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม).....	73
4.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการการเลือกเกิดเอทิลีนกับค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี ของโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0 กรัม).....	73
4.42 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) ฟอสเฟต.....	74
4.43 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต.....	75
4.44 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต.....	76
4.45 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาสังกะสี (II) ฟอสเฟต.....	77
4.46 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต.....	78
4.47 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต.....	79
4.48 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ฟอสเฟต.....	80
4.49 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลกับ ค่าการแปลงผันของเอทานอลจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส.....	81
4.50 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลกับ ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส.....	82
4.51 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งของการป้อนเอทานอลกับค่าการแปลงผัน ของเอทานอลจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05กรัม).....	83

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.52 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งของการป้อนเอทานอลกับค่าการเลือกเกิด เอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05กรัม).....	83
ก.1 กราฟมาตรฐานของเอทานอลที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	93
ก.2 กราฟมาตรฐานของเมทานอลที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	94
ก.3 กราฟมาตรฐานของเอทิลีนที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	95
ก.4 กราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์ที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ.....	96
ก.5 กราฟมาตรฐานของอะซีทัลดีไฮด์ที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	97
ก.6 กราฟมาตรฐานของอะซีโตนที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	98
ก.7 กราฟมาตรฐานของฟอร์มัลดีไฮด์ที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	99
ก.8 กราฟมาตรฐานของน้ำที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	100
ก.9 กราฟมาตรฐานของเอทิลอะซีเตตที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	101
ก.10 กราฟมาตรฐานของมีเทนที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	102
ก.11 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตร ต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ.....	103
ก.12 กราฟมาตรฐานของไนโตรเจนที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ	104

บทที่ 1

บทนำ

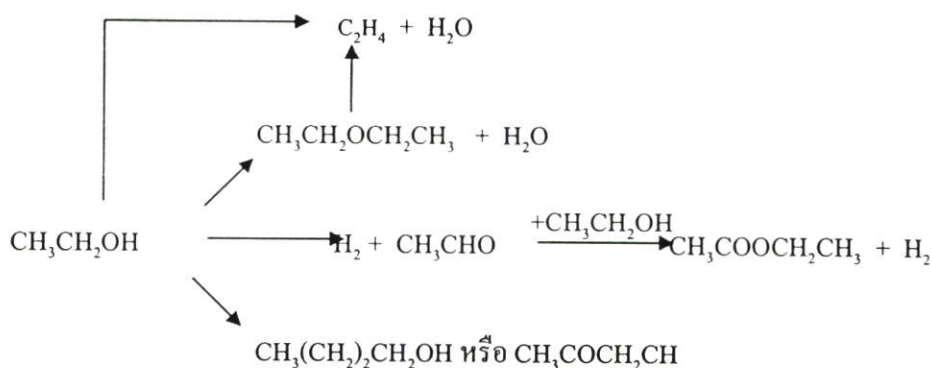
1.1 ความเป็นมา

ปัจจุบันทั่วโลกกำลังประสบปัญหาปริมาณสำรองของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมลดลงเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณการใช้ อันเป็นผลจากการที่คุณภาพชีวิตของประชากรโลกได้รับการพัฒนาขึ้นอย่างมากและรวดเร็ว การนำน้ำมันดิบและเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมาใช้ยังก่อให้เกิดปัญหาโลกร้อนขึ้นจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาการเผาไหม้หรือปฏิกิริยาเคมีอื่น เมื่อพิจารณาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขนาดใหญ่ที่มีการใช้น้ำมันดิบและเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เช่น อุตสาหกรรมการผลิตเอทิลีนซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่สำคัญที่สุดของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น หากสามารถหาสารตั้งต้นอื่นที่มีปริมาณมาก ราคาถูก หาง่ายตามท้องถิ่น ขณะเดียวกันการหาแนวทางในการทำปฏิกิริยาเพื่อได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีนสูงสุดและเกิดปฏิกิริยาเร็ว อีกทั้งเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อยที่สุดจึงเป็นสิ่งที่น่าพิจารณา

การผลิตเอทิลีนในปัจจุบัน ใช้น้ำมันดิบเป็นสารตั้งต้นหลัก โดยผ่านการทำให้โมเลกุลของน้ำมันแตกออกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง (Cracking) แต่เนื่องจากสำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน ได้รายงานวิกฤตการณ์ของสถานการณ์การนำเข้าน้ำมันดิบตั้งแต่ปี พ.ศ.2548-2549 พบว่าประเทศไทยต้องนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศมากถึงร้อยละ 88 ส่วนการผลิตน้ำมันดิบภายในประเทศมีเพียงร้อยละ 12 โดยมูลค่าการนำเข้าน้ำมันดิบขยายตัวเพิ่มขึ้นจากช่วงก่อนปี พ.ศ.2548 ถึงร้อยละ 29.3 คิดเป็นมูลค่ารวม 142,528 ล้านบาท [1] ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงวิกฤตการณ์การขาดแคลนน้ำมันโลก นักวิจัยได้พยายามหาสารตั้งต้นเพื่อทดแทนน้ำมันดิบและอาจจะลดต้นทุนการผลิตเอทิลีน พบว่าเอทานอล เป็นสารตั้งต้นหนึ่งที่ได้รับการสนใจในการผลิตเอทิลีน เพราะเอทานอลเป็นวัตถุดิบทางชีวภาพ (Bio-resource) ที่ได้จากผลผลิตทางการเกษตร ได้แก่ อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น [2] และยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของเอทานอลและวัตถุดิบที่ใช้ผลิตเอทานอล โดยเฉพาะประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สามารถผลิตเอทานอลจากพืชดังกล่าว

ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลสามารถให้ผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด ได้แก่ เอทิลีน ไคเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ ไฮโดรเจน เอทิลอะซิเตต บิวทานอล และบิวทานอน เป็นต้น ซึ่งขึ้นกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 1.1 การเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีภาวะเป็นกรดจะได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมเนื่องจากให้ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) เอทิลีนสูง แต่อาจเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ คือ ไคเอทิล

อีเทอร์ [3-6] ขณะเดียวกันเอทานอลอาจเกิดปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) เกิดผลิตภัณฑ์เป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตน



รูปที่ 1.1 แผนภาพอย่างง่ายของการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอล [7]

ในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์อย่างรวดเร็วและได้ผลิตภัณฑ์หลักสูงสุดจึงได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีน

โดยทั่วไปการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของแอลกอฮอล์มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์ เช่น เหล็ก (III) ออกไซด์ สามารถให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลร้อยละ 96 และให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนร้อยละ 65 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพจากการเกิดโค้ก [5]

โลหะซัลเฟต เช่น แคลเซียม (II) ซัลเฟต ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีน ประมาณร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แต่ค่าการแปลงผันน้อยประมาณร้อยละ 20 [8]

สารประกอบซีโอไลต์ เช่น ซีโอไลต์ H-beta ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลร้อยละ 40 ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนร้อยละ 38 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และเกิดการกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์มากกว่ารวมทั้งเกิดเมทิลเบนซีนซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง [9]

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้โลหะฟอสเฟตเนื่องจากลิแกนด์ฟอสเฟตมีความแรงใกล้เคียงกับลิแกนด์ซัลเฟต จึงน่าจะให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงใกล้เคียงกันหรือสูงกว่า สำหรับโลหะหลักที่ใช้เป็นโลหะในกลุ่มทรานสิชันที่มีภาวะเป็นกรดที่แตกต่างกันได้แก่ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต นิกเกิล (II) ฟอสเฟต สังกะสี (II) ฟอสเฟต อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โครเมียม (III) ฟอสเฟต และ เหล็ก (III) ฟอสเฟต โดยเปรียบเทียบกับโลหะฟอสเฟตตามธาตุกลุ่ม A คือ อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต จากงานวิจัยที่ผ่านมาของหลายกลุ่มวิจัยโลหะฟอสเฟตที่ใช้เร่งปฏิกิริยามักเป็นโลหะในกลุ่มตามตารางธาตุกลุ่ม A ได้แก่ อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โบรอน (III) ฟอสเฟต เป็นต้น [10]

เมื่อพิจารณาโลหะทรานซิชันจากคุณสมบัติที่แตกต่างกันในส่วนของคุณสมบัติความเป็นกรด [11] พบว่าเมื่อจัดกลุ่มโลหะตามความเป็นกรดแบ่งเป็น 3 ประเภท คือ โลหะที่มีความเป็นกรดแก่ (Hard acid) โลหะที่มีความเป็นกรดปานกลาง (Borderline acid) และโลหะที่มีความเป็นกรดอ่อน (Soft acid) ในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลมักเกิดได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดอ่อนข้างสูง หากเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดอ่อน อาจมีความเป็นกรดไม่มากพอที่จะเร่งปฏิกิริยาและอาจได้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนต่ำ จึงควรพิจารณาจากโลหะที่มีความเป็นกรดแก่และกรดปานกลาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของโลหะฟอสเฟตต่อการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

ศึกษาการสังเคราะห์เอทิลีนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

- 1.3.1 ศึกษาผลของชนิดของโลหะฟอสเฟตและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล
- 1.3.2 ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ และอะซีโตน ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่คาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาต่อเพื่อได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน
- 1.3.3 ศึกษาผลของเวลาในการสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเอทานอล (Weight of catalyst per flow rate of reactant, W/F)
- 1.3.4 ทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้น

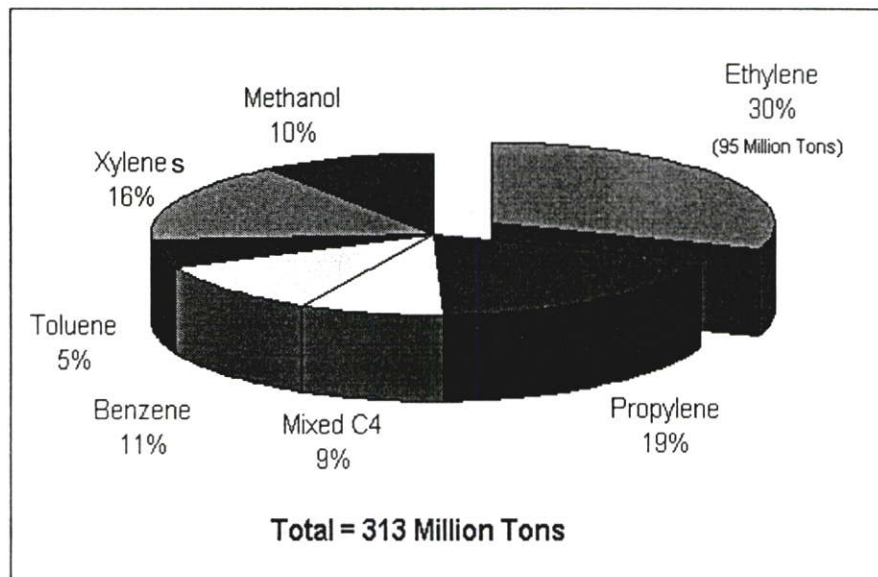
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากวิทยานิพนธ์

- 1.4.1 ข้อมูลสำหรับศึกษาการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อการสังเคราะห์เอทิลีน
- 1.4.2 การเพิ่มทางเลือกใหม่ในการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อให้ได้เอทิลีน

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เอทิลีนเป็นสารผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่สำคัญที่สุดของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น (Upstream petrochemical industry) มีปริมาณการใช้มากกว่าผลิตภัณฑ์ขั้นต้นอื่นๆ โดยมีส่วนแบ่งในตลาดโลกมากที่สุดถึงร้อยละ 30 ดังรูปที่ 2.1 เพราะเอทิลีนมีจำนวนอนุพันธ์มากจึงสามารถนำไปผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อเกิดผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย



รูปที่ 2.1 ปริมาณส่วนแบ่งในตลาดโลกของการใช้ผลิตภัณฑ์ขั้นต้น
ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น พ. ศ. 2545 [12]

ปริมาณการใช้เอทิลีนสำหรับผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังนี้ ใช้ผลิตโพลีเอทิลีน (Polyethylene, PE) คิดเป็นร้อยละ 55 ส่วนอีกร้อยละ 15 นั้นใช้ผลิตเอทิลีนไดคลอไรด์ (Ethylenedichloride, EDC) ซึ่งเป็นสารขั้นกลางสำหรับผลิตไวนิลคลอไรด์มอโนเมอร์ (Vinyl chloride monomer, VCM) ซึ่งเป็นมอโนเมอร์ของโพลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC) ส่วนอีกร้อยละ 8 ใช้ผลิตเอทิลเบนซีน (Ethylbenzene, EB) โดยสามารถเปลี่ยนเป็นสไตรีนเพื่อผลิตพอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) สำหรับสัดส่วนที่ใช้ผลิตเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) คิดเป็นร้อยละ 12 และที่เหลืออีกประมาณร้อยละ 10 จะผลิตเป็นสารเคมีอื่นๆ เช่น เอทานอล (Ethanol) ไวนิลอะซิเตต (Vinyl acetate) อะซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) เอทิลคลอไรด์ (Ethyl chloride) เอทิลโบรไมด์ (Ethyl bromide) เอทิลีนไดเอมีน (Ethylene diamine) ไวนิลิดีนคลอไรด์ (Vinylidene chloride) และ

ไตรคลอโรเอทิลีน(Trichloroethylene) เป็นต้น [13] นอกจากนั้นเอทิลีนสามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางการแพทย์คือ ใช้เป็นส่วนผสมยาชา และทางการเกษตร โดยใช้กระตุ้นเร่งการสุกของผักและผลไม้ [11] จากประโยชน์และการประยุกต์ใช้เอทิลีนในการผลิตผลิตภัณฑ์เคมีได้หลากหลาย ทำให้นักวิจัยให้ความสนใจอย่างมากในการศึกษาการผลิตเอทิลีน

2.1 การเตรียมอัลคีน

การเตรียมอัลคีนจากปฏิกิริยาต่าง ๆ [14-15]

2.1.1 ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคิลเฮไลด์ (Dehydrohalogenation of alkyl halide) เป็นวิธีเตรียมอัลคีนโดยการกำจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) ออกจากอัลคิลเฮไลด์โดยเบสที่เหมาะสม เบสที่นิยมใช้ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ละลายในแอลกอฮอล์ เช่น เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาขจัดออก (Elimination reaction)

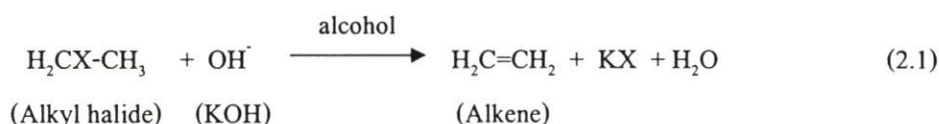
อัลคิลเฮไลด์มีสูตรทั่วไป R-X แบ่งเป็น 3 ชนิด

1° อัลคิลเฮไลด์ (Primary alkyl halide) มีสูตรทั่วไป $\text{R-CH}_2\text{-X}$ ซึ่งมีไฮโดรเจนเกาะอยู่ที่ 1° คาร์บอน

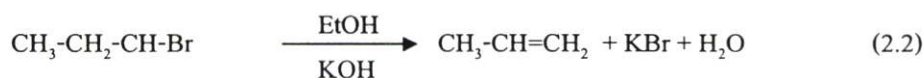
2° อัลคิลเฮไลด์ (Secondary alkyl halide) มีสูตรทั่วไป R-CRH-X ซึ่งมีไฮโดรเจนเกาะอยู่ที่ 2° คาร์บอน

3° อัลคิลเฮไลด์ (Tertiary alkyl halide) มีสูตรทั่วไป $\text{R-CR}_2\text{-X}$ ซึ่งมีไฮโดรเจนเกาะอยู่ที่ 3° คาร์บอน

ปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคิลเฮไลด์มีสมการทั่วไปดังนี้



ตัวอย่าง

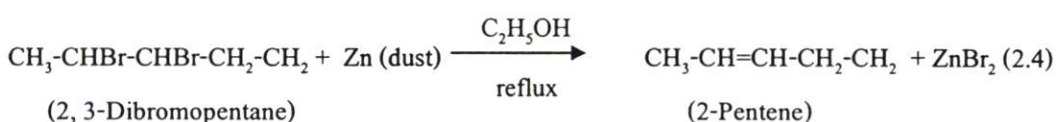


ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนเฮไลด์นี้ เป็นปฏิกิริยาขจัดอะตอมของไฮโดรเจนและไฮโดรเจนจากคาร์บอนที่อยู่ติดกันจะได้พันธะคู่ระหว่างสองคาร์บอนนั้น ปฏิกิริยานี้บางครั้งเรียกว่า β -elimination ทั้งนี้เพราะไฮโดรเจนที่บีตา-คาร์บอน หรือที่เรียกว่าบีตา-ไฮโดรเจนถูกดึงออก

2.1.2 ปฏิกริยาการขจัดเฮโลเจนจากพวกไดไฮไลด์ (Dehalogenation of dihalide) ไดไฮไลด์ที่ใช้เป็นไดไฮไลด์ชนิดที่เฮโลเจนสองอะตอมอยู่ที่คาร์บอนที่อยู่ติดกันที่เรียกว่า vicinal dihalide โดยให้อัลคิลไดไฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะสังกะสีในตัวทำละลาย เช่น แอลกอฮอล์ จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



ตัวอย่าง



วิธีนี้ไม่ค่อยใช้ในการเตรียมอัลคีนมากนัก เพราะไดไฮไลด์มักจะเตรียมจากอัลคีน โดยปฏิกิริยาเพิ่มเฮโลเจนแก่อัลคีน โดยกลไกของปฏิกิริยาเกิดแบบ E2 (Elimination-bimolecular) และเป็น anti-elimination คล้ายกับปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคิลเฮไลด์

2.1.3 ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแก่อัลไคน์ (Hydrogenation of alkynes) การเตรียมอัลคีนจากอัลไคน์โดยวิธีนี้เป็นปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนบางส่วนแก่อัลไคน์ โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะและควบคุมภาวะที่ใช้ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีนและให้ได้เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ที่ต้องการ เพราะถ้าไม่เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและไม่ควบคุมภาวะที่ใช้ให้ดีแล้ว อัลไคน์จะถูกเพิ่มไฮโดรเจนได้เป็นอัลเคน

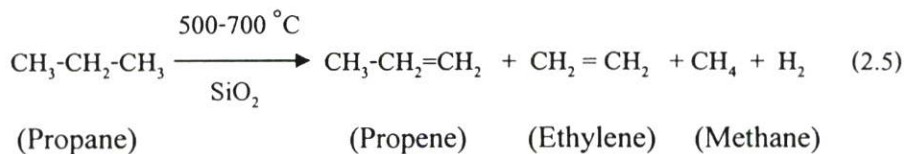
ซิส-อัลคีน เตรียมจากปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนแก่อัลไคน์โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

- (1) Lindlar's catalyst คือ โลหะแพลเลเดียมที่เคลือบด้วยคาร์บอน (Pd/C)
- (2) โลหะแพลเลเดียมเคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (Pd/CaCO₃)
- (3) P-2 catalyst คือ นิกเกิล-โบรอน (Ni/B)

ทรานส์-อัลคีน เตรียมจากปฏิกิริยารีดักชัน โดยใช้โลหะโซเดียมหรือลิเทียมในแอมโมเนียเหลวที่บริสุทธิ์

2.1.4 ปฏิกริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Pyrolysis) เป็นปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) ออกจากอัลเคนโดยวิธีการแตกโมเลกุลที่อุณหภูมิสูงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ซิลิกา (SiO₂) หรือ อลูมินา (Al₂O₃) หรือไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดการขจัดไฮโดรเจนออกและ/หรือการแตกหักของพันธะ C-C แม้ว่าวิธีนี้จะได้รับความนิยมแต่ถ้าหากต้องการผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียวอาจทำให้ต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายในการติดตั้งหน่วยแยกผลิตภัณฑ์

ตัวอย่าง



2.1.5 ปฏิกิริยาขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ (Dehydration of alcohols) การขจัดน้ำจากแอลกอฮอล์โดยมีกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หรือ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจจะใช้ภาวะแตกต่างกันจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน บางที่อาจเรียกปฏิกิริยานี้ว่า acid catalyzed dehydration และจะเกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบการขจัด

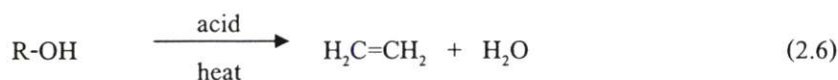
แอลกอฮอล์มีสูตรทั่วไปคือ R-OH แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ

1^o แอลกอฮอล์ (Primary alcohol) มีสูตรทั่วไป R-CH₂-OH ซึ่งมีหมู่ -OH เกาะอยู่ที่ 1^o คาร์บอน

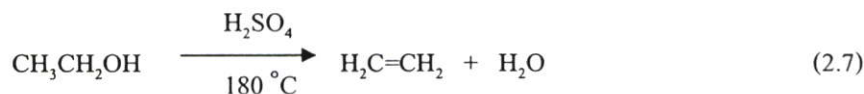
2^o แอลกอฮอล์ (Secondary alcohol) มีสูตรทั่วไป R-CRH-OH ซึ่งมีหมู่ -OH เกาะอยู่ที่ 2^o คาร์บอน

3^o แอลกอฮอล์ (Tertiary alcohol) มีสูตรทั่วไป R-CR₂-OH ซึ่งมีหมู่ -OH เกาะอยู่ที่ 3^o คาร์บอน

สมการโดยทั่วไป

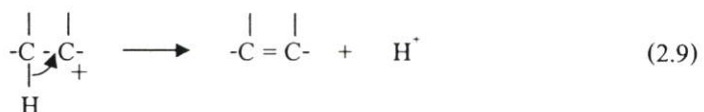
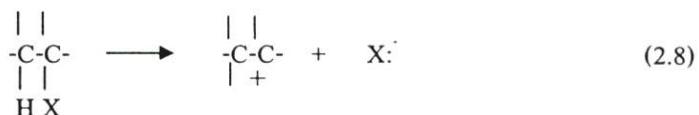


ตัวอย่าง

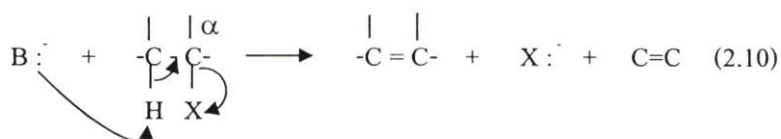


กลไกของปฏิกิริยาการขจัดมี 2 กลไก ดังนี้ [16]

กลไกปฏิกิริยา E1 (Elimination-unimolecular) มี 2 ขั้นตอนต่อเนื่อง ขั้นแรกเกี่ยวกับการแตกตัวเป็นไอออนให้คาร์บอนเนียมไอออน (The rate-determining step) แล้วตามด้วยขั้นตอนสอง โดยการขจัดเอาโมเลกุลขนาดเล็กหรือ โปรตอนออกไปจาก โมเลกุลอย่างรวดเร็วและได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน ดังนี้



กลไกปฏิกิริยา E2 (Elimination-bimolecular) มีเพียงขั้นตอนเดียว นิวคลีโอไฟล์หรือเบสจะกระทำตัวเป็นเบสไปดึงอะตอมไฮโดรเจนออกจากอะตอมคาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกับคาร์บอนที่มีหมู่อะตอมเกาะอยู่ การหลุดออกไปของบีตา-ไฮโดรเจนในลักษณะโปรตอนกับหมู่อะตอมจะหลุดออกไปพร้อมกัน ให้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน ดังนี้



สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของแอลกอฮอล์เป็นแบบ E1 ซึ่งเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาอันดับโมเลกุลของไฮโดรเจนเฮไลด์ออกจากอัลคิลเฮไลด์จะเกิดทั้งแบบ E1 และ E2 ทั้งนี้เพราะการเกิดแบบ E2 ได้นั้นต้องใช้เบสค่อนข้างแรงไปดึงโปรตอนออกจากอัลคิลเฮไลด์โดยตรง แต่ในปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของแอลกอฮอล์นั้นมีการใช้กรดเป็นตัวให้โปรตอนแก่แอลกอฮอล์เพื่อให้ได้หมู่หลุด (Leaving group) ที่ออกมา จึงเป็นไปได้ที่จะใช้เบสแก่ไปดึงโปรตอนในขณะที่ใช้ตัวกลางที่เป็นกรดเช่นนี้ เพราะกรดข่มจะให้โปรตอนแก่เบสแก่นั้นมากกว่า แอลกอฮอล์จึงไม่อาจเกิดปฏิกิริยาแบบ E2 ได้

2.2 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalytic reaction)

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยเฉพาะปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของแอลกอฮอล์ หากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาข่มทำให้ลดเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) ซึ่งโดยทั่วไปมีลักษณะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือก๊าซ เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักจะผสมอยู่กับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในภาวะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์อาจทำได้โดยการกลั่น สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นก๊าซนั้นสารตั้งต้นจะผ่านเข้าไปทางปลายด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่บนเบด (Bed) เกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวซึ่งอาจเป็นการจับตัวกันของสารตั้งต้นบนพื้นผิว หรือมีการเปลี่ยนโครงสร้างแล้วได้ผลิตภัณฑ์หลุดออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านออกมาทางปลายอีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์

2.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิหพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิหพันธ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว (Active component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว รวมถึงโลหะฟอสเฟตที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ ตัวอย่างสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่งแสดงในตารางที่ 2.1

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า ตัวสนับสนุนหรือโปรโมเตอร์ (Promotor) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ไปในปริมาณน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (Activity) สักส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.2 สารว่องไว

สารว่องไวแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะและกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.2.2.1 โลหะ

มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้เป็นเพราะ โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับก๊าซออกซิเจน แต่โดยทั่วไปไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่ทรานสิชันเท่านั้น ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เอริเดียม แพลทินัม ทอง และ เงิน ที่มีความต้านทาน

การเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุดแต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาที่เร่ง [17]

สารกัมมันต์	ธาตุ/สารประกอบ	ปฏิกิริยา
โลหะ	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrogenation - Steam reforming - Hydrocarbon reforming - Dehydrogenation - Ammonia synthesis - Fischer-Tropsch - Oxidation
ออกไซด์	ออกไซด์ของ V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, rare earth, Al, Si, Sn, Pb, Bi	<ul style="list-style-type: none"> - Complete and partial oxidation of hydrocarbons and CO - Acid-catalyzed reactions (e.g. Cracking, Isomerization, Alkylation) - Methanol synthesis
ซัลไฟด์	ซัลไฟด์ของ Co, Mo, W, Ni	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrotreating (e.g. Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation, Hydrodeoxygenation) - Hydrogenation
คาร์ไบด์	คาร์ไบด์ของ Fe, Mo, W	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrogenation - Fischer-Tropsch

2.2.2.2 โลหะออกไซด์

โลหะออกไซด์แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อน โมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , และ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

2.2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดมักประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อลูมินา สารประเภทซีโอไลต์ชนิดต่างๆ รวมถึงสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้คือสารประกอบโลหะฟอสเฟต เพื่อเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการภาวะกรดอย่างเช่นปฏิกิริยาจัดน้ำของแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรดมักเตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุเฮโลเจน ไว้ในโครงสร้างของอลูมินาชนิดของกรดอาจเป็นแบบลิวอิสหรือแบบบรอนสเตดหรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับแลกเปลี่ยนไอออน (Cation exchange resin) เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต methyl tert-butyl ether (MTBE) ในอดีตหรือ H_3PO_4 บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ และซีโอไลต์ในรูปของกรดเพื่อเร่งปฏิกิริยาแตกโมเลกุล

2.2.2.4 โลหะและกรด

โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ 2 อย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแต่อาจเร่งในขั้นตอนที่แตกต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zelite) ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

2.2.3 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการที่พบ

บ่อจะเป็นแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหลายวัฏภาค (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา อลูมินา ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และไทเทเนียม เป็นต้น

2.2.4 ขั้นตอนของปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [18]

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่

- 1) การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion of reactant)
- 2) การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal pore diffusion of reactant)
- 3) การดูดซับ (Adsorption of reactant)
- 4) การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction)
- 5) การคายซับ (Desorption of product)
- 6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal pore diffusion of product)
- 7) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion of product)

2.2.5 การดูดซับ (Adsorption) และคายซับ (Desorption)

สำหรับขั้นตอนของการดูดซับและคายซับ เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไป เช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ การแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมา ซึ่งจะเหมือนกับปฏิกิริยาการแตกตัว (Dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

การก่อกัมมันต์ (Activation) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีความหมายหลายอย่าง อาจหมายถึงการทำให้โมเลกุลต่างๆ ที่จับอยู่บนผิวหน้าหลุดออกไป เช่น การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากผิวหน้าของอลูมินา หรืออาจหมายถึงการเตรียมตำแหน่งกัมมันต์โดยปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยารีดักชันเพื่อเปลี่ยนอนุภาคของโลหะออกไซด์เป็นโลหะก่อนการทำปฏิกิริยา

การดูดซับของก๊าซเฉื่อยหรือก๊าซที่ไวต่อปฏิกิริยาขึ้นกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุ การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) หรือฟิสิกซอพชัน (Physisorption) และ การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) หรือ เคมิซอพชัน (Chemisorption)

2.2.5.1 การดูดซับทางกายภาพ หรือฟิสิกซอพชัน

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้าของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับคือแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals) มีค่าความร้อนของการดูดซับน้อยกว่า 25 กิโลจูลต่อ โมล เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) และไม่มี การแตกของพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางผ่านมาผิวหน้าของตัวดูดซับ แต่ในกรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลง เนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ ปริมาณของการดูดซับแบบนี้เป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือขึ้นอยู่กับจุดเดือดของก๊าซแต่ไม่ขึ้นกับชนิดของพื้นผิวและชนิดของก๊าซ หลังการดูดซับก๊าซบนผิวหน้าไม่เป็นชั้นเดียว (Multi-layer)

2.2.5.2 การดูดซับทางเคมี หรือ เคมิซอพชัน

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่าง ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการดูดซับมีค่าประมาณ 60-85 กิโลจูลต่อ โมล การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจง กล่าวคือขึ้นกับชนิดของก๊าซและพื้นผิวหน้าของตัวดูดซับ หลังการดูดซับก๊าซที่ผิวหน้าจะเป็นชั้นเดียว (Mono-layer) การที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องใช้เวลานาน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นกับชนิดของระบบ ปริมาณไอของสารที่ถูกดูดซับจะมีค่ามากกว่าอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของสารนั้นมาก ปริมาณการดูดซับจะคงที่ในช่วงอุณหภูมิต่ำซึ่งผิวหน้าของตัวดูดซับเกิดการอิ่มตัว

2.2.6 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Pauling's electronegativity)

ไลนัส พอลลิง (Linus Pauling) เป็นผู้นิยามอิเล็กโตรเนกาติวิตีว่าเป็น “อำนาจของอะตอมในโมเลกุลในการดึงดูดอิเล็กตรอนเข้าหาตัวเอง” [11, 19] โดยผลที่เกิดจากความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมสองอะตอมที่ต่อกันด้วยพันธะเดี่ยวหรือพันธะซิกมาจะเกิดในหมู่อะตอมหรือสารประกอบชนิดอิมตัวมีการให้หรือดึงอิเล็กตรอนผ่านทางพันธะซิกมานั้น ซึ่งมีทิศเข้าหาอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า ทำให้เกิดผลกระทบจากการเหนี่ยวนำ (Inductive effect) ซึ่งผลกระทบนี้มีประโยชน์ในการนำไปใช้อธิบายเสถียรภาพของสารมัธยันต์ ได้แก่ แรดิคัลคาร์โบแคทไอออน และคาร์เบนไอออน ต่อไป อาจเป็นประโยชน์ต่อการอธิบายกลไกการเกิดสารมัธยันต์ต่างๆ ระหว่างการเร่งปฏิกิริยาในระบบวิวิธพันธุ์ สำหรับค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีได้รับการยอมรับในการใช้อ้างอิงในงานวิจัยทั่วโลกเนื่องจากความละเอียด ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี มีวิธีการหาค่าอย่างชัดเจนและน่าเชื่อถือ ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความเป็นกรด-เบส ของธาตุในตารางธาตุ [11]

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b	I b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
II 2.20															
Li 0.98	Bc 1.57									B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	
Na 0.93	Mg 1.31									Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.60	Mn 1.55	Fe 1.83	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	
Cs 0.79	Ba 0.89	Lu 1.27	Hf 1.30	Ta 1.50	W 2.36	Rc 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Hg 2.00	Tl 2.02	Pb 2.02				
Fr 0.70	Ra 0.90														

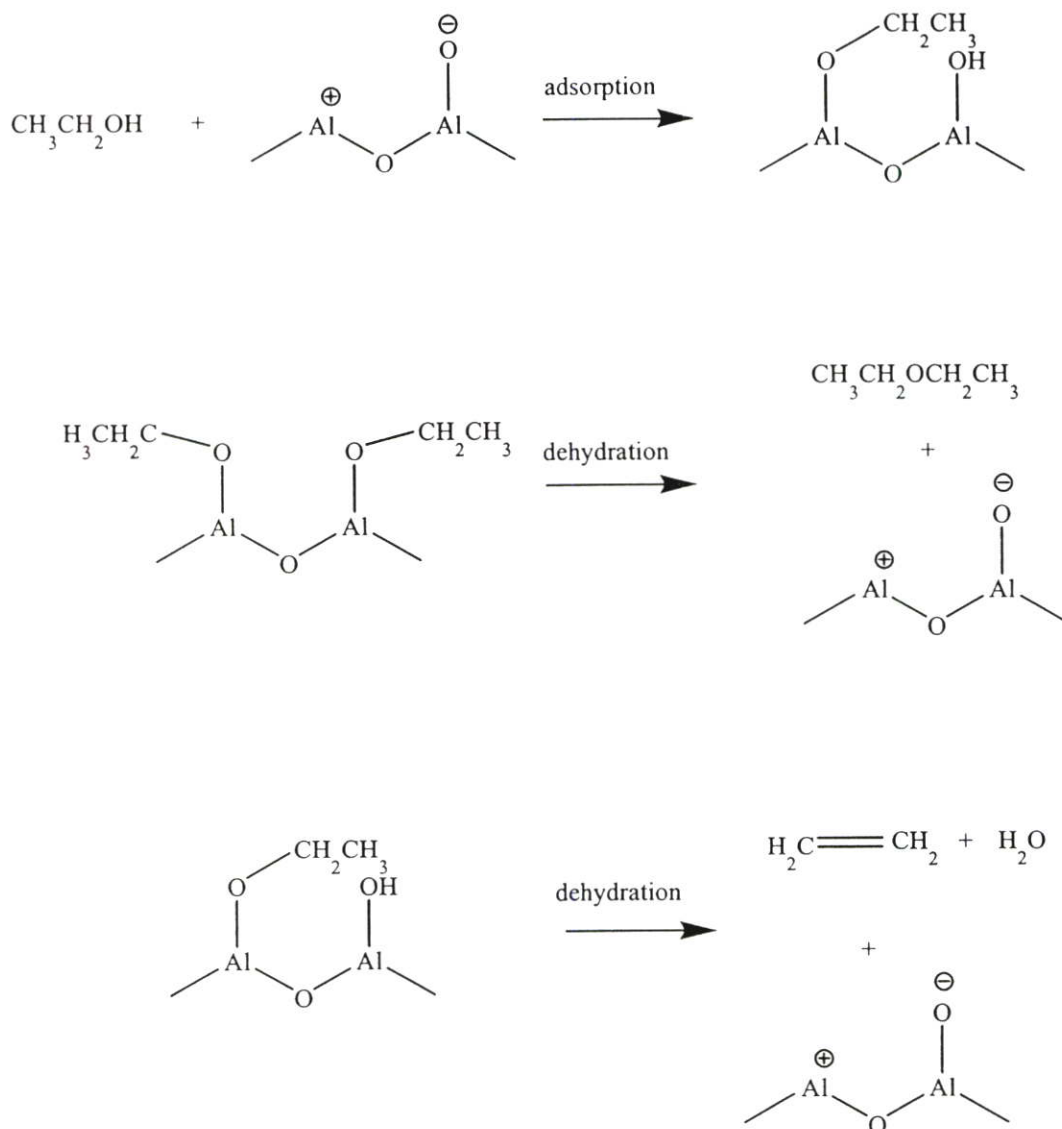
i

หมายเหตุ จำนวนเลขที่อยู่ใต้ธาตุแต่ละตัวคือค่าพอลลิ่งอิเล็คโตรเนกาติวิตี

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์เอทิลีนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลมักใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยานี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมากเนื่องจากให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูง และใช้เอทานอลซึ่งเป็นวัตถุดิบทดแทนได้เป็นสารตั้งต้น [3] แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงและควบคุมการผลิตได้ยาก นักวิจัยหลายกลุ่มจึงได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยานี้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่มีความเป็นกรดเพื่อให้ง่ายต่อการประยุกต์ใช้งาน สำหรับการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีการศึกษามากโดยมีการศึกษาถึงผลกระทบของสายโซ่ในโมเลกุลแอลกอฮอล์ลักษณะทางกายภาพของซีโอไลต์ อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะเพื่อได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน [20-21] จากนั้น Frillette และคณะ [22] ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของ 2-โพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ คือ โซเดียมฟูจิไซต์ จากนั้นมีงานวิจัยของรัสเซีย [23] ได้เผยแพร่งานวิจัยเกี่ยวกับการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของ 1- และ 2-โพรพานอล ที่อุณหภูมิต่ำ คือ 250 และ 230 องศาเซลเซียส ตามลำดับ บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Y จากนั้นเริ่มมีงานวิจัยที่ใช้แกมมาอลูมินา โดย Soma และคณะ [24] ได้ศึกษาการใช้แกมมาอลูมินาเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิ 120-180 องศาเซลเซียส โดยเอทานอลจะเกิดการแตกพันธะในรูปของหมู่เอทอกซี (Ethoxy group) และ ไฮโดรเจน ต่างก็เกาะบนพื้นผิว ณ ตำแหน่งกัมมันต์ จากนั้นเขาได้ตั้งสมมติฐานว่าหมู่เอทอกซีที่เกาะบนพื้นผิวจะเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไก 2 แนวทางดังรูปที่ 2.2 กลไกที่ 1 ซึ่งเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 220 องศาเซลเซียส ซึ่งให้เห็นว่าการเกิดผลิตภัณฑ์คือไดเอทิลอีเทอร์และน้ำจากหมู่เอทอกซี 2 หมู่จะเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกที่ 2 เกิดในช่วงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือเอทิลีนและน้ำจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอทอกซีบนพื้นผิวกับหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ที่เกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นปี ค.ศ.1969 [25] เริ่มมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โมเลกุลาซีฟ 13X แม้ว่าจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่ความดันที่ใช้ค่อนข้างสูง ในปี ค.ศ.1971 Mochida และคณะ [8] พบว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนโลหะซัลเฟตนั้นขึ้นกับค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังพบว่าค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะที่ในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ในปีถัดมา Moffat และคณะ [10] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลในภาวะก๊าซบนตัวเร่งปฏิกิริยาโบรอนฟอสเฟต พบว่าตัวเร่งนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์หลักคือเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ ค่าการแปลงผันเพื่อเปลี่ยนเป็นเอทิลีนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามอุณหภูมิ ขณะที่อีเทอร์จะเกิดมากที่สุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อีกทั้งพบว่าอุณหภูมิต่ำกว่า 310 องศาเซลเซียส มักเกิดผลิตภัณฑ์คืออีเทอร์ ขณะที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ผลิตภัณฑ์ส่วนมากคือเอทิลีน อย่างไรก็ตามมักเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน

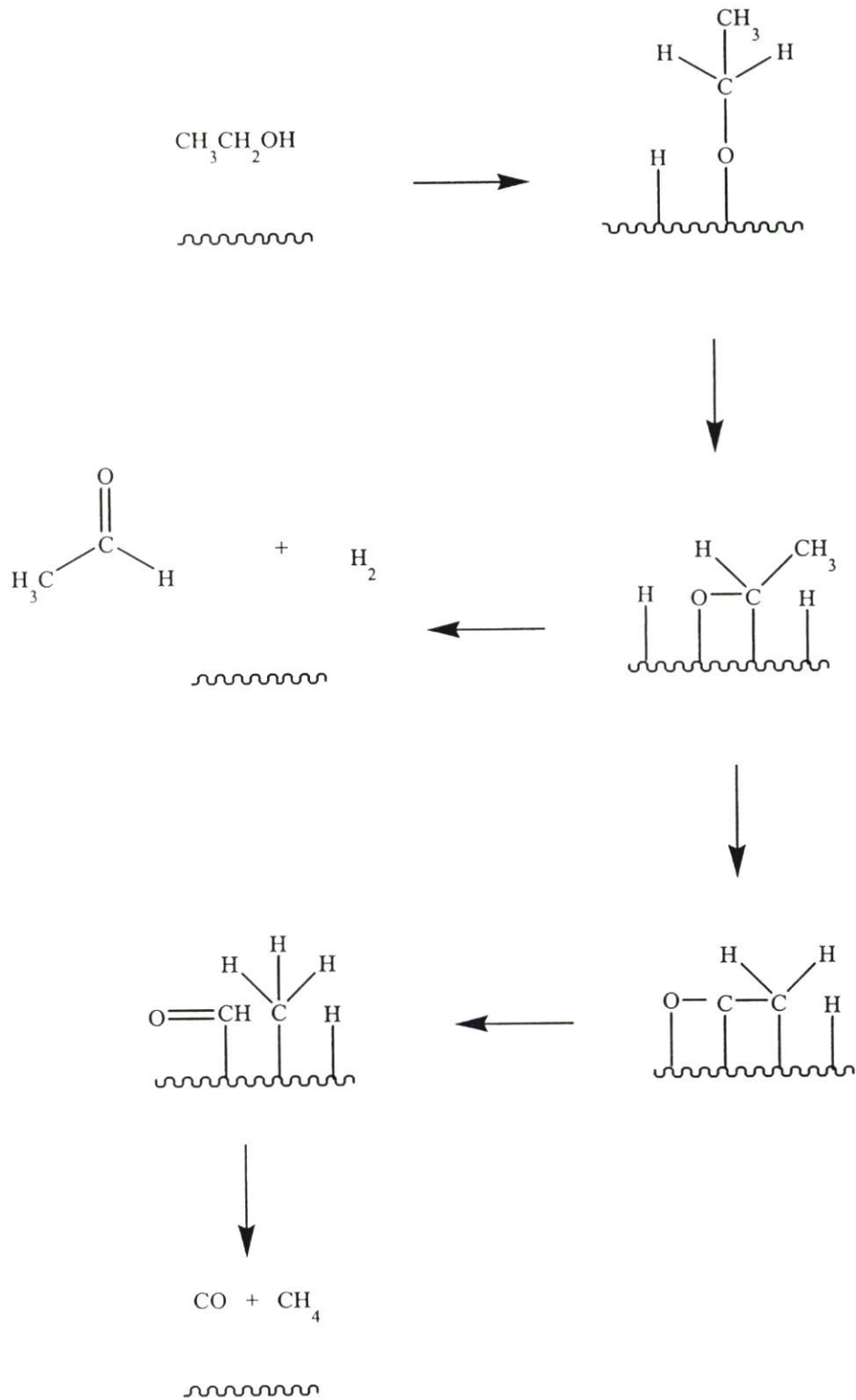
เพื่อให้อะซิทลดีไฮด์แต่เกิดขึ้นน้อยมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งเหล่านี้จะเกิดการเสื่อมสภาพ และเกิดการหน่วงปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมินา [22]

ในปี ค.ศ. 1987 Gates และคณะ [26] ได้ศึกษาการสลายตัวของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล โดยได้ศึกษากลไกแนวทางการเกิดปฏิกิริยาพบว่าเกิดการแตกพันธะระหว่าง O-H ก่อนเพื่อจะเกิดเป็นเอทอกซีและไฮโดรเจนเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นจะเกิดการขจัดไฮโดรเจนของหมู่เมทิลีน (Methylene group) $-\text{CH}_2-$ ด้วยการแตกพันธะของคาร์บอนและเกิดการขจัดไฮโดรเจนของหมู่เมทิล (Methyl group) $-\text{CH}_3-$ กลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.3

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

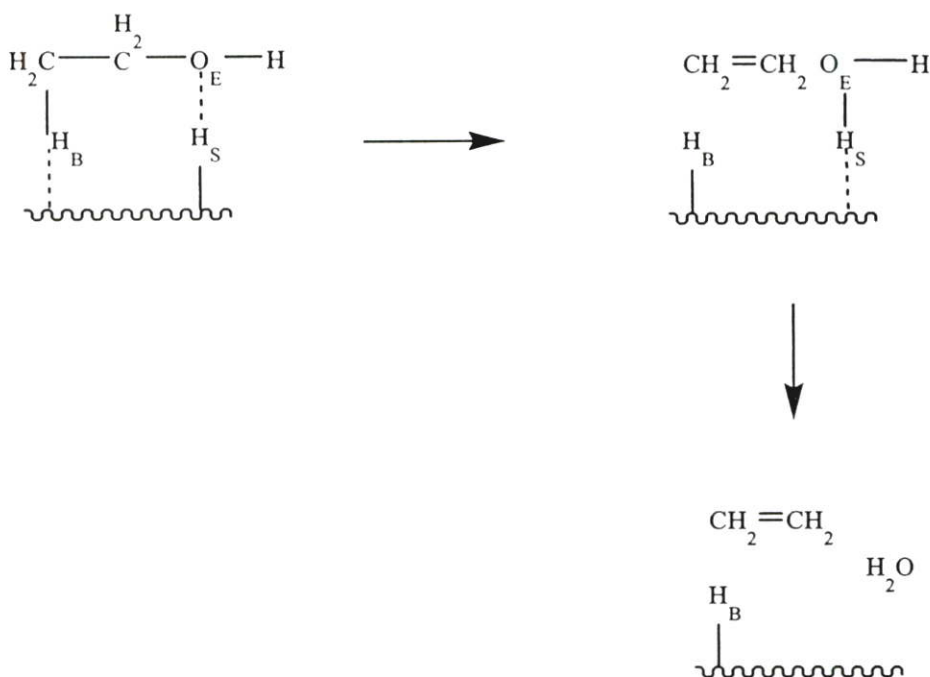


รูปที่ 2.3 กลไกการสลายตัวของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล [26]

ต่อมาปี ค.ศ. 1997 Shinohara และคณะ [27] ได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตำแหน่งกัมมันต์โดยกำหนด พื้นผิวที่มีไฮโดรเจนมาเกาะคือ H_u และ ตำแหน่งกัมมันต์คือ (*) ซึ่งถูกทำให้เกิดอันตรกิริยาด้วยออกซิเจน O_E และ H_B ของเอทานอลซึ่งจะเกิดผลิตภัณฑ์ คือ เอทิลีนและน้ำ ดังรูปที่ 2.4

ปี ค.ศ. 1999 Ek-Sharkawy และคณะ [28] ได้ศึกษากลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของ 2-โพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา ALPO-5 พบว่ากลไกที่อาจเกิดจากการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ การเกิดผลิตภัณฑ์อีเทอร์ผ่านการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล (Intermolecular reaction) จะเกี่ยวข้องกับนิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic) และอิเล็กโตรฟิลิก (Electrophilic) เช่น (1) ตำแหน่งกรดลิวอิส (Lewis acid site) (2) ตำแหน่งเบสลิวอิส (Lewis base site) และ (3) ตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Bronsted acid site) ดังรูปที่ 2.5 ในทางกลับกันการเกิดอัลคีนจะเกิดจากอัลคานอล (Alkanol) ผ่านปฏิกิริยาการขจัดบีตา-ไฮโดรเจน และหมู่ไฮดรอกซิล ดังรูปที่ 2.6

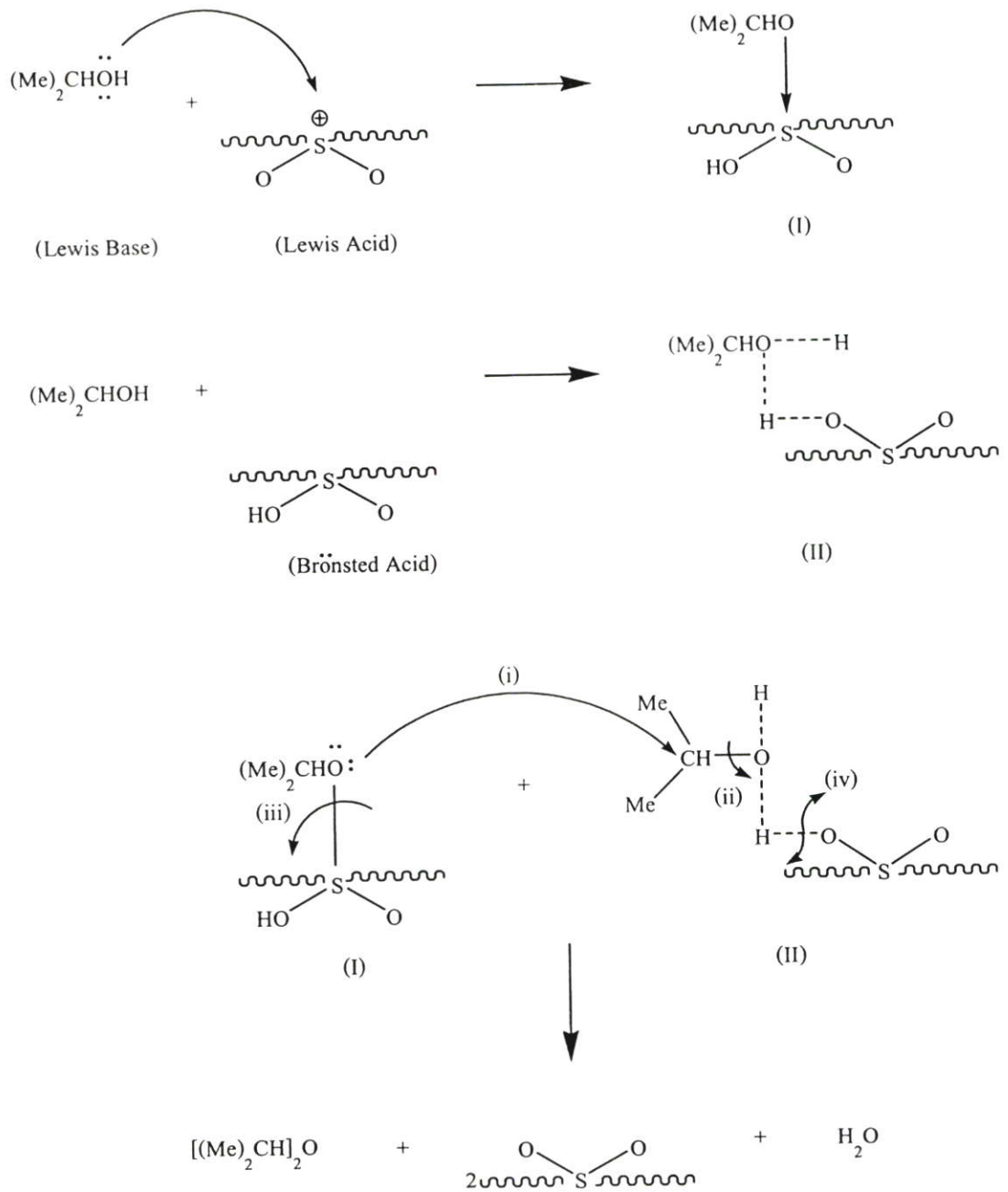
ปี ค.ศ. 2002 Haber และคณะ [29] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปสารประกอบฟอสเฟต 2 ชนิด คือ สารประกอบโพแทสเซียมทั้งสโตฟอสฟอริก และ สารประกอบเงินทั้งสโตฟอสฟอริก โดยใช้อลูมินาเป็นตัวรองรับ แม้ว่าสารประกอบทั้ง 2 จะให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงแต่ภาวะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาต้องทำที่ความดันสูง อีกทั้งมักเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนเพื่อได้อะซีทัลดีไฮด์ ซึ่งต่อมาปี ค.ศ. 2003 Mohamed และคณะ [30] ได้ศึกษาการใช้ซีโอไลต์ประเภทมอร์ดีไนต์ ซึ่งมีความเป็นกรดสูง พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ผลดีเช่นกัน แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงมากจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์อื่นและยังเกิดปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดโค้ก และในปีเดียวกัน Delsarte และคณะ [31] ได้ศึกษาปฏิกิริยาขจัดน้ำของบิวเทน-2-ออล และบิวเทน-1-ออล ภายใต้ความดันบรรยากาศ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ อลูมิเนียมฟอสเฟต และไนไตรด์ฟอสเฟต (AIPON) พบว่าการขจัดน้ำเกิดจากผลของค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาไนไตรด์ฟอสเฟตในการขจัดน้ำออกจากบิวเทน-2-ออล สามารถเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ E1 แม้ว่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งสภาพกรดน้อย



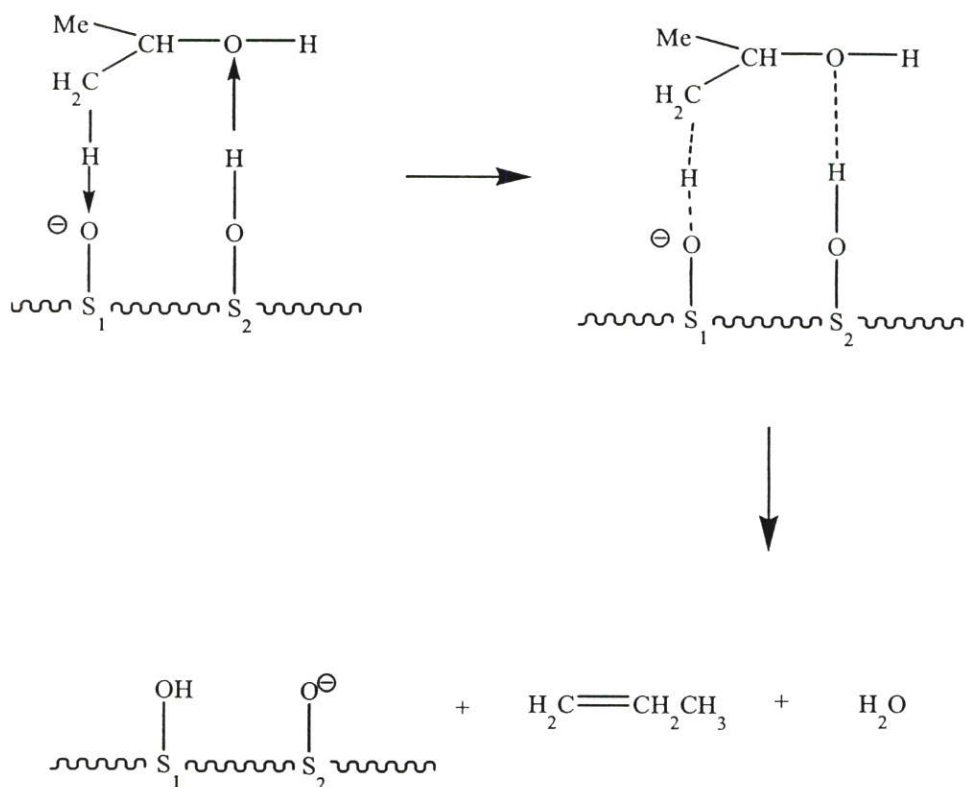
รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล [27]

ในปี ค.ศ. 2005 ได้มีกลุ่มนักวิจัย [32] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ได้แก่ มอร์ดีไนต์ ซีโอไลต์ และ ซิลิกา-อลูมินา พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีเช่นเดียวกัน และยังพบความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับความเป็นกรดชนิดบรอนสเตดอีกด้วย ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด [33] โดยศึกษาอลูมิเนียมฟอสเฟต และนิกเกิลฟอสเฟต พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเกิดเอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก มีค่าการเลือกเกิดสูง โดยเฉพาะนิกเกิลฟอสเฟตให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนมากกว่าร้อยละ 90 แต่ไม่ได้รายงานตัวแปรที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา

เมื่อปี ค.ศ. 2006 มีรายงานทางอุตสาหกรรม [34] ว่ามีการใช้เอทานอลแทนการใช้น้ำมันดิบในการผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ได้ค่าการแปลงผันร้อยละ 60 แต่ให้ค่าการเลือกเกิดสูงถึงร้อยละ 100 ซึ่งต่างจากกระบวนการแตกสลายที่มักให้ค่าการเลือกเกิดไม่สูงมากนักจึงเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นตามมา ได้แก่ โพรพิลีน บิวทีน เพนทีน เป็นต้น ส่งผลให้ต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายในการเพิ่มหน่วยแยกผลิตภัณฑ์ และยังมีปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เนื่องจากมีความเป็นกรดสูงจึงเกิดการสะสมของโค้ก



รูปที่ 2.5 กลไกการเร่งปฏิกิริยาจัดน้ำของ 2-โพรพานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ALPO-5 เพื่อเกิดผลิตภัณฑ์อีเทอร์ [28]



รูปที่ 2.6 กลไกการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของ 2-โพรพานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ALPO-5 เพื่อเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีน [28]

จากหลักการทางทฤษฎีที่กล่าวมาข้างต้น ผลจากงานวิจัย ข้อมูลทางอุตสาหกรรม การนำเสนอถึงปัญหาที่กำลังศึกษา ความน่าสนใจของปัญหา การนำเสนอหลักการใหม่และการเปรียบเทียบกับหลักการที่มีอยู่เดิม จึงเป็นข้อมูลเบื้องต้นที่ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต 7 ชนิด คือ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต นิกเกิล (II) ฟอสเฟต สังกะสี (II) ฟอสเฟต อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โครเมียม (III) ฟอสเฟต และ เหล็ก (III) ฟอสเฟต เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

บทที่ 3

สารเคมี เครื่องมือ และการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. ตัวเร่งปฏิกิริยากรดการต้า 7 ชนิด ได้แก่
 - โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต (Wako Pure Chemical Industries)
 - เหล็ก (II) ฟอสเฟต (Soekawa Chemicals)
 - นิกเกิล (II) ฟอสเฟต (Soekawa Chemicals)
 - สังกะสี (II) ฟอสเฟต (Soekawa Chemicals)
 - อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต (Soekawa Chemicals)
 - โครเมียม (III) ฟอสเฟต (Soekawa Chemicals)
 - เหล็ก (III) ฟอสเฟต (Soekawa Chemicals)
2. เอทานอล ร้อยละ 99.9 (Analytical Grade, J.T. Baker Analyzed)
3. เมทานอล ร้อยละ 99.99 (Analytical Grade, Fisher Scientific)
4. ก๊าซเอทิลีน ร้อยละ 99.5 (TIG)
5. ไดมัลดีน ร้อยละ 99.5 (Analytical Grade, Lab Scan Analytical Sciences)
6. อะซีทัลดีไฮด์ ร้อยละ 99.5 (Analytical Grade, CARLO ERBA)
7. อะซีโตน ร้อยละ 99.5 (Analytical Grade, Lab Scan Analytical Sciences)
8. ฟอร์มัลดีไฮด์ ร้อยละ 40 (Analytical Grade, Lab Scan Analytical Sciences)
9. น้ำกลั่น (Bio Lab)
10. เอทิลอะซิเตต ร้อยละ 99.97 (Analytical Grade, Fisher Scientific)
11. ก๊าซมีเทน ร้อยละ 43 (TIG)
12. ก๊าซไนโตรเจน ร้อยละ 99.99 (PRAXAIR)
13. ก๊าซแอมโมเนีย ร้อยละ 25 (Analytical Grade, BDH)
14. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละ 99.5 (PRAXAIR)
15. ก๊าซฮีเลียม ร้อยละ 99.995 (PRAXAIR)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC) รุ่น GC 8 A ของบริษัท SHIMADZU
2. ตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity detector, TCD)

3. เครื่องประมวลผลโครมาโตแกรม แบบ C-R6A (Chromatopac C-R6A)
4. คอลัมน์แยกสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาว 2 เมตร บรรจุ Porapak R
5. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
6. เครื่อง Micrometric 2001 วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. ท่อแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา
8. ใยแก้วควอตซ์ (Quartz wool)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 ชนิด คือ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต นิกเกิล (II) ฟอสเฟต สังกะสี (II) ฟอสเฟต อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โครเมียม (III) ฟอสเฟต และ เหล็ก (III) ฟอสเฟต โดยนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ไปบรรจุในท่อแก้วของเครื่องปฏิกรณ์

3.3.2 การติดตั้งระบบเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำ

ติดตั้งระบบเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำดังแผนภาพของการติดตั้งระบบทั้งหมด ดังรูปที่ 3.1 แต่ละส่วนหลักของระบบการเร่งปฏิกิริยานี้ อธิบายได้ดังนี้

3.3.2.1 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบคนิ่ง ซึ่งประกอบด้วย ท่อปฏิกรณ์เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3/8 นิ้ว ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยานี้ถูกบรรจุไว้ในท่อแก้วปิดหัวท้ายด้วยใยแก้วควอตซ์ แล้วติดตั้งในเครื่องปฏิกรณ์ ควบคุมอุณหภูมิด้วยเทอร์มอคัปเปิลชนิด K ที่ตำแหน่งตรงกลางท่อแก้ว ควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ

3.3.2.2 เครื่องให้ความร้อนไฟฟ้า (Electrical furnace)

ความร้อนที่ให้กับเครื่องปฏิกรณ์ได้จากกระแสไฟฟ้าที่ถูกแปลงสัญญาณเป็นความร้อน การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำโดยเครื่องนี้สามารถทำได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 500 องศาเซลเซียส

3.3.2.3 เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ

เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ รุ่น GC-8A ของบริษัท SHIMADZU ถูกติดตั้งพร้อมตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน ซึ่งจะถูกใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซที่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์จากสัญญาณของค่าความต้านทานไฟฟ้า ภาวะที่ใช้ในเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟรุ่น GC 8 A ของบริษัท SHIMADZU

ระบบ	ภาวะในระบบที่กำหนด
เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ	รุ่น GC 8 A ของบริษัท SHIMADZU
ตัววัดสัญญาณ	วัดค่าการนำความร้อน
คอลัมน์	Porapak R (300 x 0.3 ซม.)
ก๊าซตัวพา	ก๊าซฮีเลียม ร้อยละ 99.995
อัตราการไหลก๊าซตัวพา	33 มิลลิลิตรต่อนาที
อุณหภูมิคอลัมน์	130 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิตัววัดสัญญาณ	130 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิตัวรองรับสารฉีด	130 องศาเซลเซียส
กระแสไฟฟ้าของตัววัดสัญญาณ	80 มิลลิแอมป์แปร

3.3.3 การหาภาวะของสารละลายมาตรฐาน

หาภาวะมาตรฐานของสารละลายมาตรฐาน ได้แก่ เอทานอล เมทานอล เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ อะซีโตน ฟอร์มัลดีไฮด์ น้ำกลั่น เอทิลอะซีเทรต ก๊าซมีเทน ก๊าซไนโตรเจน ก๊าซแอมโมเนีย และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เริ่มจากติดตั้งท่อแก้วเปล่าในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงป้อนสารตั้งต้น คือ สารละลายมาตรฐานเอทานอล ด้วยปริมาณต่างๆ ผ่านทางตัวรองรับสารฉีดที่ 1 ด้วยอัตราการไหลของก๊าซตัวพา คือ ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ ร้อยละ 99.995 เท่ากับ 33 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทดลอง คือ 300 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ซึ่งใช้คอลัมน์แยกสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาว 2 เมตร บรรจุ Porapak R มีตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน จากนั้นสร้างความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลของสารละลายมาตรฐานเอทานอลกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีก๊าซโครมาโตกราฟี ส่วนสารละลายมาตรฐานอื่นนำมาทดลองซ้ำด้วยวิธีเดิมแล้วบันทึกผล สร้างกราฟเพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ร่วมกับผลการทดลองอื่นต่อไป

3.3.4 การทดลองเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำและการสลายตัวของสารในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.4.1 การทดลองปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล เริ่มจากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ใส่ในท่อแก้วปิดหัวท้ายด้วยไขแก้ววอดซ์ แล้วติดตั้งในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงป้อนสารตั้งต้น คือ เอทานอล ประมาณ 0.5 ไมโครลิตร ผ่านทางตัวรองรับสารฉีดที่ 1 ด้วยอัตราการไหลของก๊าซตัวพา คือ ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ ร้อยละ 99.995 เท่ากับ 33 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน

1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทดลอง คือ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ซึ่งใช้คอลัมน์แยกสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาว 2 เมตร บรรจุ Porapak R มีตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.2

หลังจากนั้นวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคการแยกทางโครมาโตกราฟี แบบใช้ก๊าซ เพื่อหาปริมาณเอทานอล เอทิลีนและผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้นำมาคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันและค่าร้อยละการเลือกเกิด [35] ดังสมการ

$$\text{ร้อยละการแปลงผันของสารตั้งต้น} = \frac{\text{จำนวนโมลอะตอมคาร์บอนของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป}}{\text{จำนวนโมลอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น} + \text{จำนวนโมลอะตอมคาร์บอนของสารตั้งต้นที่เหลืออยู่}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวนโมลอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น}}{\text{จำนวนโมลอะตอมคาร์บอนของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป}} \times 100 \quad (3.2)$$

สำหรับการทดลองปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา นำท่อแก้วที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดตั้งในเครื่องปฏิกรณ์แล้วทดลองตามการทดลองปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังกล่าวมาข้างต้น

3.3.4.2 การทดลองปฏิกิริยาการสลายตัวของสารในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

สารตั้งต้น คือ ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทิลไฮไดรด์ และ อะซีโตน ทดสอบปฏิกิริยาการสลายตัวของสารตั้งต้นตามการทดลองที่ 3.3.4.1

3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.5.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-

Teller Method, BET)

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการวัดความสามารถในการดูดซับทางกายภาพด้วยวิธีบีอีที [36-37] โดยการดูดซับไนโตรเจนเหลวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ -203 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง Micrometric 2001

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกให้ความร้อนภายใต้สุญญากาศ เพื่อกำจัดความชื้นและสารปนเปื้อนต่างๆ ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการวิเคราะห์ต่อไป หลังจากนั้นชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.3-0.5 กรัม บรรจุลงในเครื่องมือวิเคราะห์ แล้วทำการวิเคราะห์แบบอัดโนมัติ ก๊าซไนโตรเจนจะถูกใช้เพื่อสร้างชั้นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Mono-layer) และ

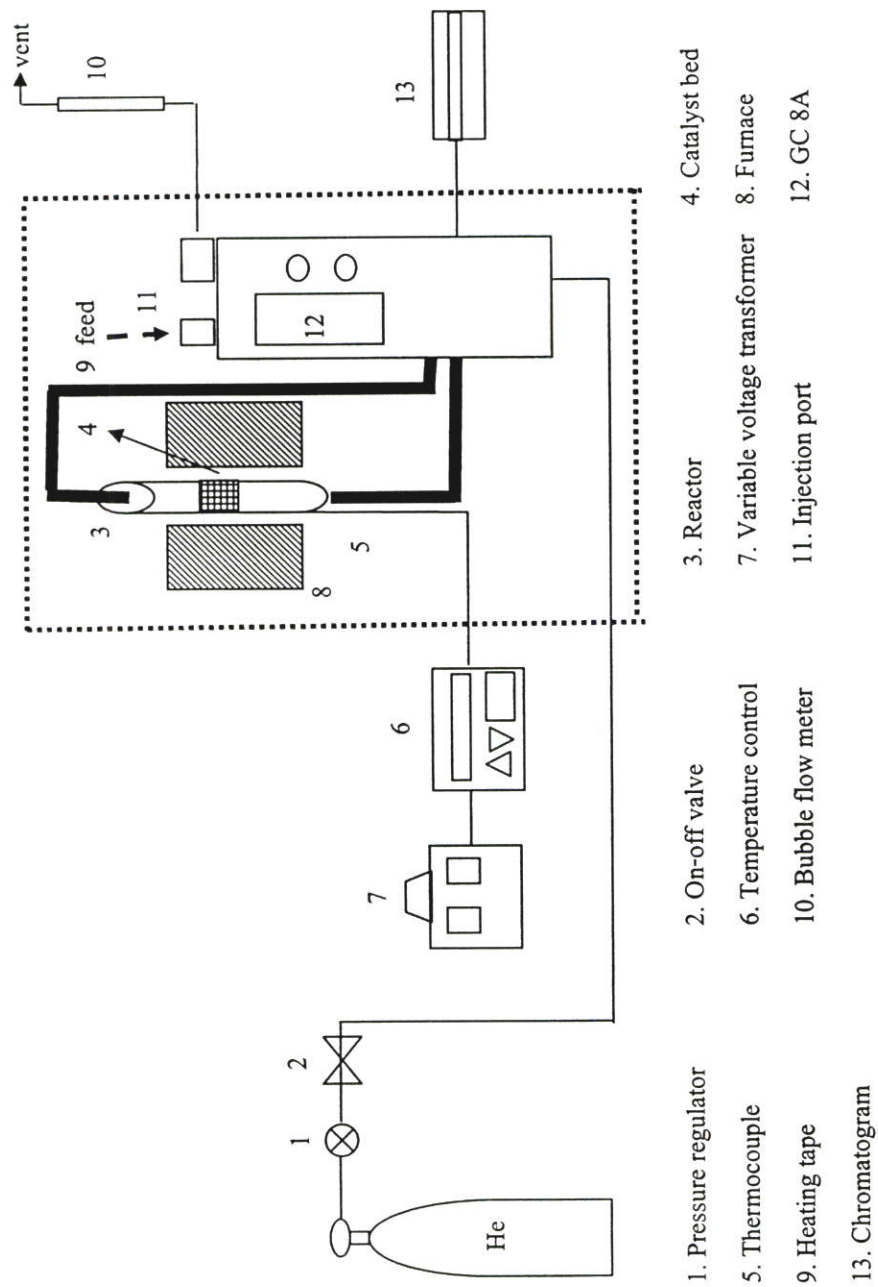
คำนวณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากปริมาตรก๊าซที่ถูกดูดซับโดยใช้สมการบีอีทีวิเคราะห์ร่วมกับเครื่อง Micrometric 2001

3.3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสถุณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

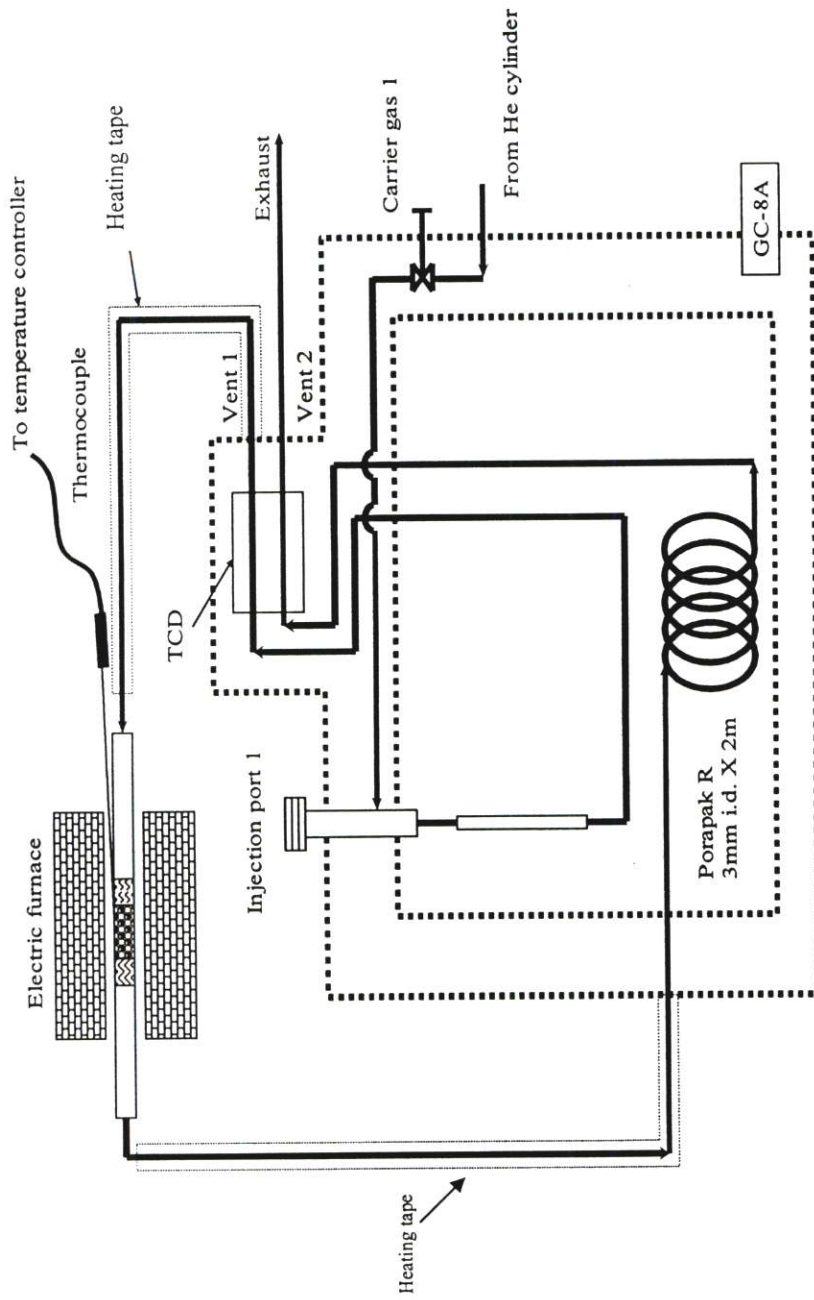
การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสถุณของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยใช้ความละเอียดสแกนที่ 2 θ และลำดับชั้นการสแกนอยู่ระหว่าง 10-70 องศา และบันทึกใน Rigaku RAD-1VB [38]

3.3.5.3 การวิเคราะห์หาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับก๊าซแอมโมเนีย (Ammonia adsorption analysis)

ติดตั้งระบบดังรูปที่ 3.3 ป้อนก๊าซไนโตรเจนเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับลดความดันด้วยวาล์วปรับลดความดัน จนได้อัตราการไหลดังกล่าว วัดอัตราการไหลของก๊าซด้วยเครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซบรรจูละลายแอมโมเนีย ในหลอดดักก๊าซชนิด 2 ทาง ควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 0 องศาเซลเซียส ด้วยน้ำแข็งผสมเกลือ วัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมมิเตอร์แบบสเกล -10 ถึง 100 องศาเซลเซียส ทั้งที่ทางเข้าและทางออกของหลอดดักก๊าซชนิด 2 ทาง จะมีตัวรองรับสารชนิด โดยตัวรองรับสารชนิดก่อนทางเข้าจะเป็นตำแหน่งดูดก๊าซไนโตรเจน และตัวรองรับสารชนิดหลังทางออกจะเป็นตำแหน่งดูดก๊าซผสมระหว่างก๊าซไนโตรเจนกับก๊าซแอมโมเนีย ก๊าซผสมดังกล่าวจะนำไปป้อนเข้าระบบการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ระบบการดูดซับก๊าซแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มจากบรรจุกตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ลงในท่อแก้วปิดหัวท้ายด้วยใยแก้วควอตซ์ แล้วติดตั้งในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงป้อนสารตั้งต้น คือ ก๊าซผสมระหว่างก๊าซไนโตรเจนกับก๊าซแอมโมเนีย ประมาณ 0.5 ไมโครลิตร ผ่านทางตัวรองรับสารชนิดที่ 1 ด้วยอัตราการไหลของก๊าซตัวพา คือ ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ ร้อยละ 99.995 เท่ากับ 33 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทดลองคือ 150 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ซึ่งใช้คอลัมน์แยกสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาว 2 เมตร บรรจุก Porapak R มีตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน บันทึกผล [37, 39- 41]



รูปที่ 3.1 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในปฏิบัติการการขนานน้ำในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



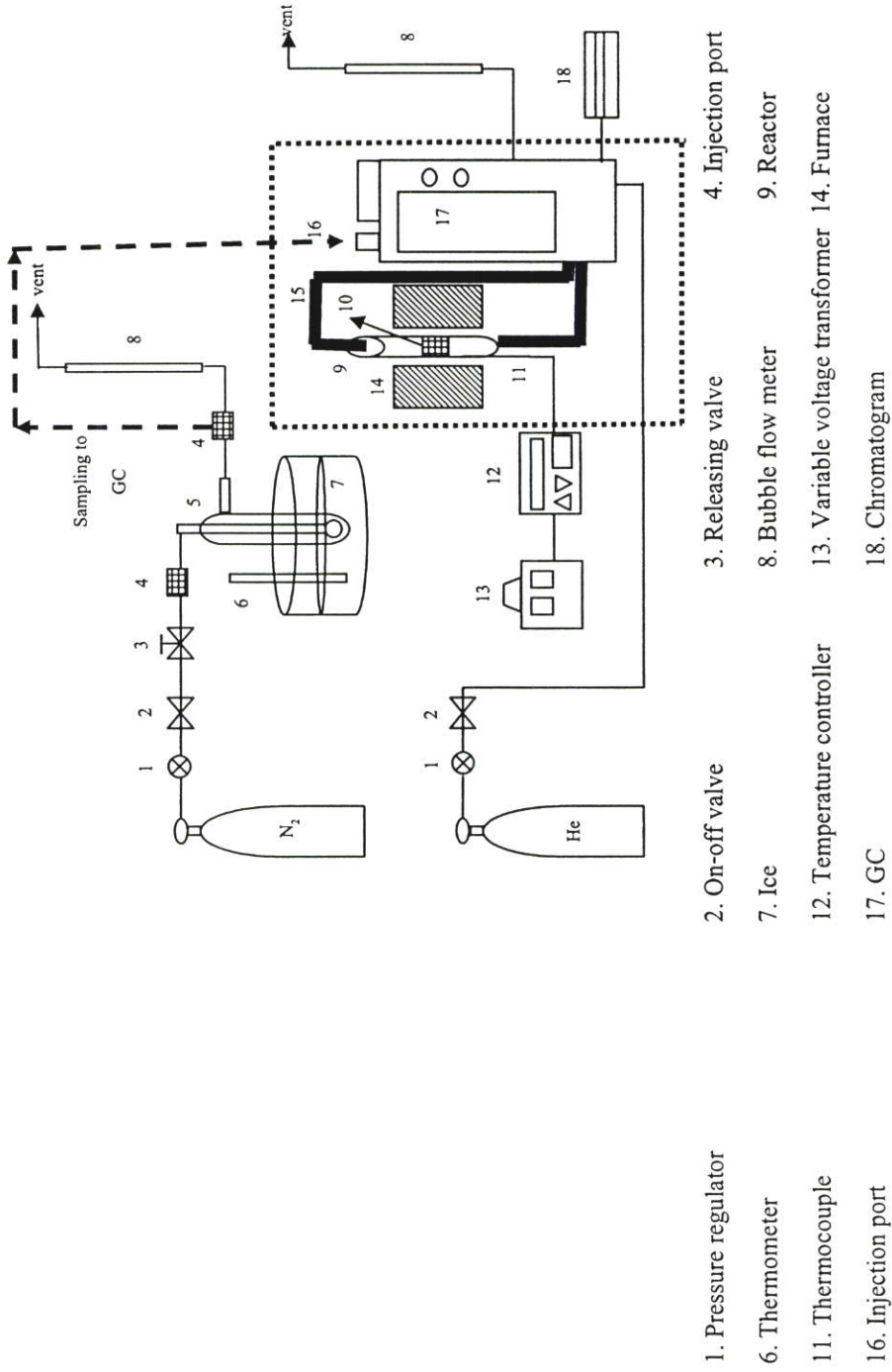
รูปที่ 3.2 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการเรียงปฏิบัติการจัดการน้ำในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.6 การวิเคราะห์หาเวลาสัมผัสของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Contract time test)

ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่คาดว่าเหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล 0.01 กรัม บรรจุลงในท่อแก้วปิดหัวท้ายด้วยใยแก้วควอตซ์ แล้วติดตั้งในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงป้อนสารตั้งต้น คือ เอทานอล ประมาณ 0.5 ไมโครลิตร ผ่านทางตัวรองรับสารชนิดที่ 1 ด้วยอัตราการไหลของก๊าซตัวพา คือ ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ ร้อยละ 99.995 เท่ากับ 33 มิลลิลิตรต่ออนาที ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทดลอง คือ 350 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ซึ่งใช้คอลัมน์แยกสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาว 2 เมตร บรรจุ Porapak R มีตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน และประมวลผลด้วยเครื่องประมวลผลโครมาโตแกรม ทำการทดลองซ้ำโดยป้อนสารตั้งต้นด้วยปริมาณเดิมและใช้ภาวะการทดลองเดิม แต่เปลี่ยนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 และ 0.10 กรัม บันทึกผลหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนสารตั้งต้น (Weight of catalyst per flow rate of reactant, W/F) กับค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ [39, 42]

3.3.7 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา (Stability test)

ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่คาดว่าเหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล 0.05 กรัม บรรจุลงในท่อแก้วปิดหัวท้ายด้วยใยแก้วควอตซ์ แล้วติดตั้งในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงป้อนสารตั้งต้น คือ เอทานอล ประมาณ 0.5 ไมโครลิตร ผ่านทางตัวรองรับสารชนิดที่ 1 ด้วยอัตราการไหลของก๊าซตัวพา คือ ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ ร้อยละ 99.995 เท่ากับ 33 มิลลิลิตรต่ออนาที ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทดลอง คือ 350 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟซึ่งใช้คอลัมน์แยกสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาว 2 เมตร บรรจุ Porapak R มีตัววัดสัญญาณชนิดวัดค่าการนำความร้อน และประมวลผลด้วยเครื่องประมวลผลโครมาโตแกรม ทำการทดลองซ้ำโดยป้อนสารตั้งต้นด้วยปริมาณเดิมและใช้ภาวะการทดลองเดิม จนกระทั่งค่าร้อยละการแปลงผันของเอทานอลเริ่มมีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนแล้วจึงหยุดการทดลอง นับจำนวนครั้งของการป้อนเอทานอลที่มีร้อยละการแปลงผันคงที่ที่ชัดเจนที่สุด [43] บันทึกผลหาความสัมพันธ์ของจำนวนครั้งของการฉีดกับค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์



รูปที่ 3.3 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการดูดซับแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีบีอีที

ตารางที่ 4.1 ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตวิเคราะห์ด้วยวิธีบีอีที

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	4.6
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	5.1
AlPO_4	5.3
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	5.7
CrPO_4	26.7
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	32.4
FePO_4	75.4

จากตารางที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 ชนิด แบ่งตามพื้นที่ผิวได้เป็น 3 กลุ่ม ได้แก่
กลุ่มที่ 1 กลุ่มที่มีพื้นที่ผิวน้อย ได้แก่ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต
อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต และสังกะสี (II) ฟอสเฟต
กลุ่มที่ 2 กลุ่มที่มีพื้นที่ผิวปานกลาง ได้แก่ โครเมียม (III) ฟอสเฟต และ นิกเกิล (II)
ฟอสเฟต
กลุ่มที่ 3 กลุ่มที่มีพื้นที่ผิวมาก ได้แก่ เหล็ก (III) ฟอสเฟต

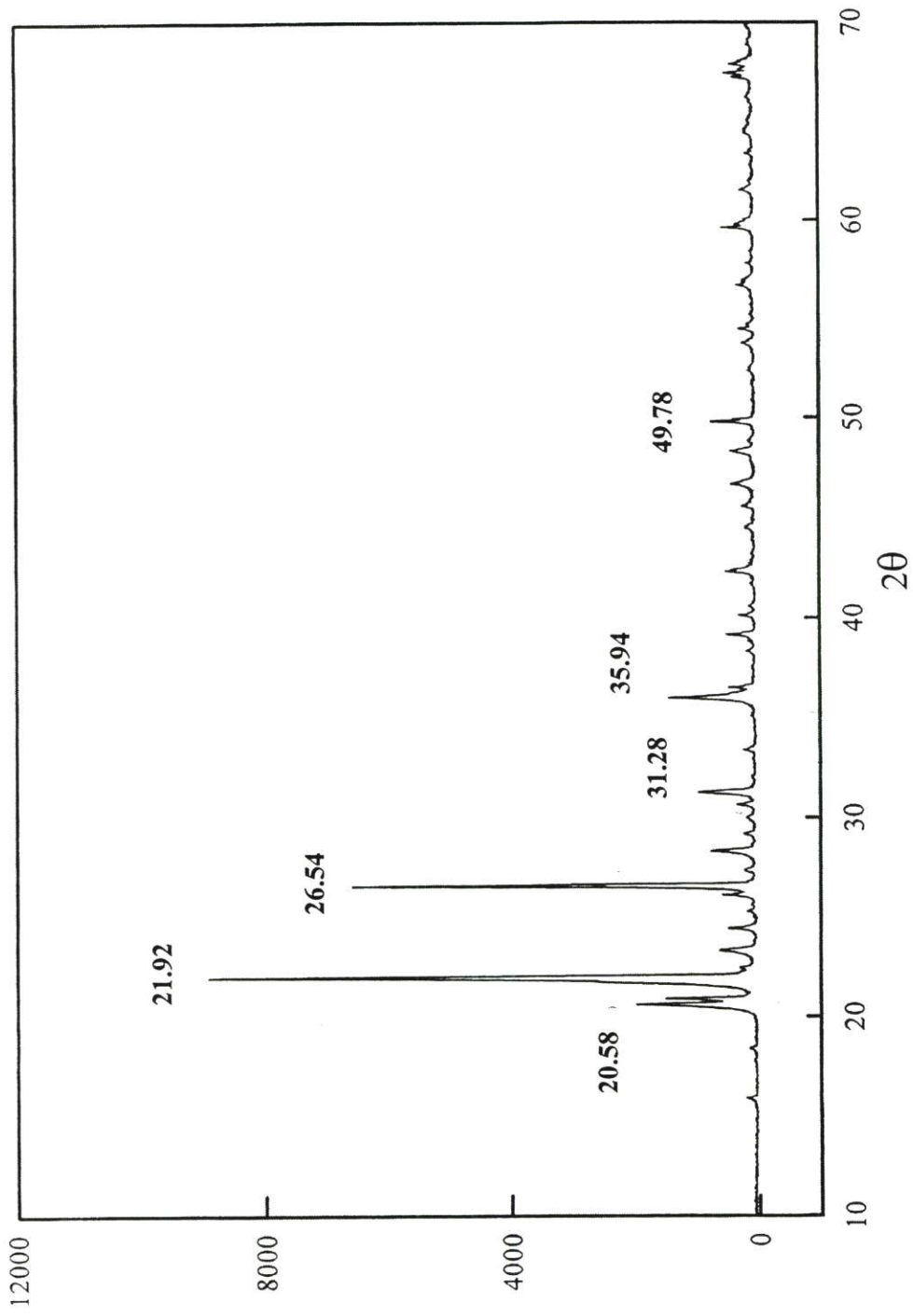
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลิตภัณฑ์และอสังหาริมทรัพย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะผลิตภัณฑ์และอสังหาริมทรัพย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ดังรูปที่ 4.1-4.7 สามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 กลุ่ม ตามลักษณะผลิตภัณฑ์และอสังหาริมทรัพย์จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ได้แก่

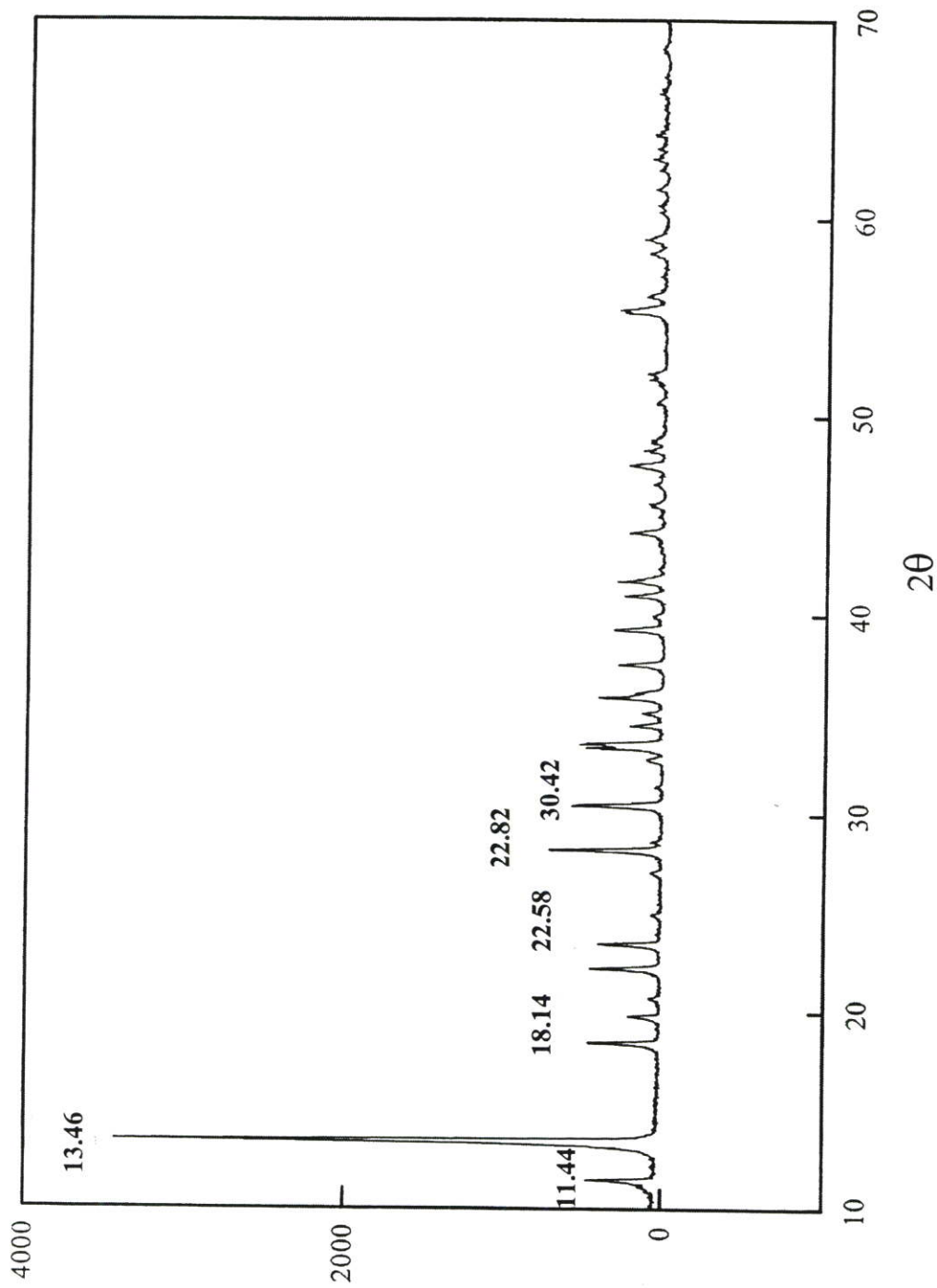
กลุ่มที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่มีลักษณะโครงสร้างแบบผลึก คือ อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต นิกเกิล (II) ฟอสเฟต และสังกะสี (II) ฟอสเฟต

กลุ่มที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่มีลักษณะ โครงสร้างแบบอสัณฐาน คือ โครเมียม (III) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต และเหล็ก (III) ฟอสเฟต

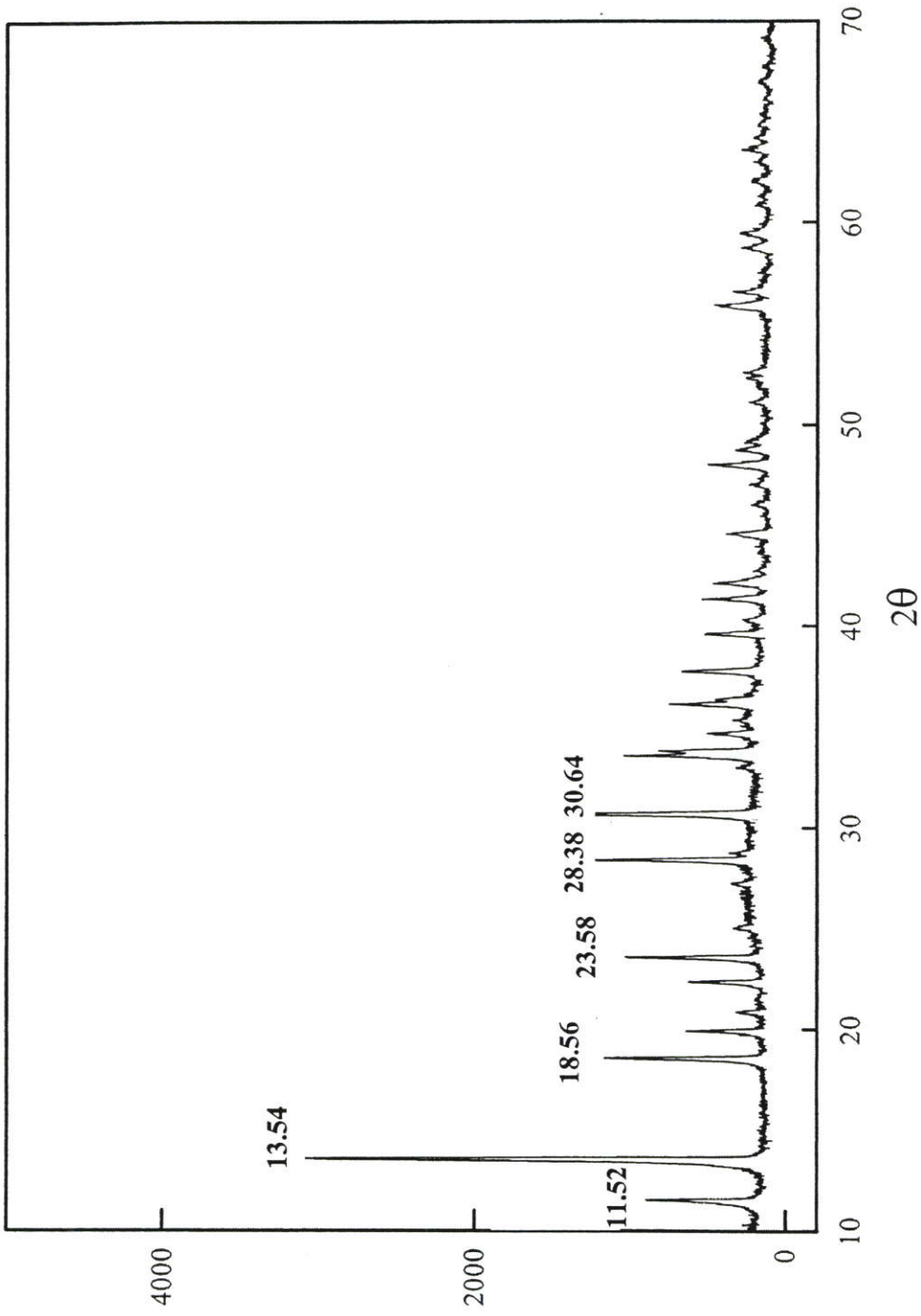
ข้อมูลข้างต้นเป็นข้อมูลพื้นฐานของผลการวิเคราะห์ลักษณะผลิตภัณฑ์และอสังหาริมทรัพย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำไปใช้ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ เช่น เป็นข้อมูลเปรียบเทียบลักษณะผลิตภัณฑ์และอสังหาริมทรัพย์กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีต่างๆ



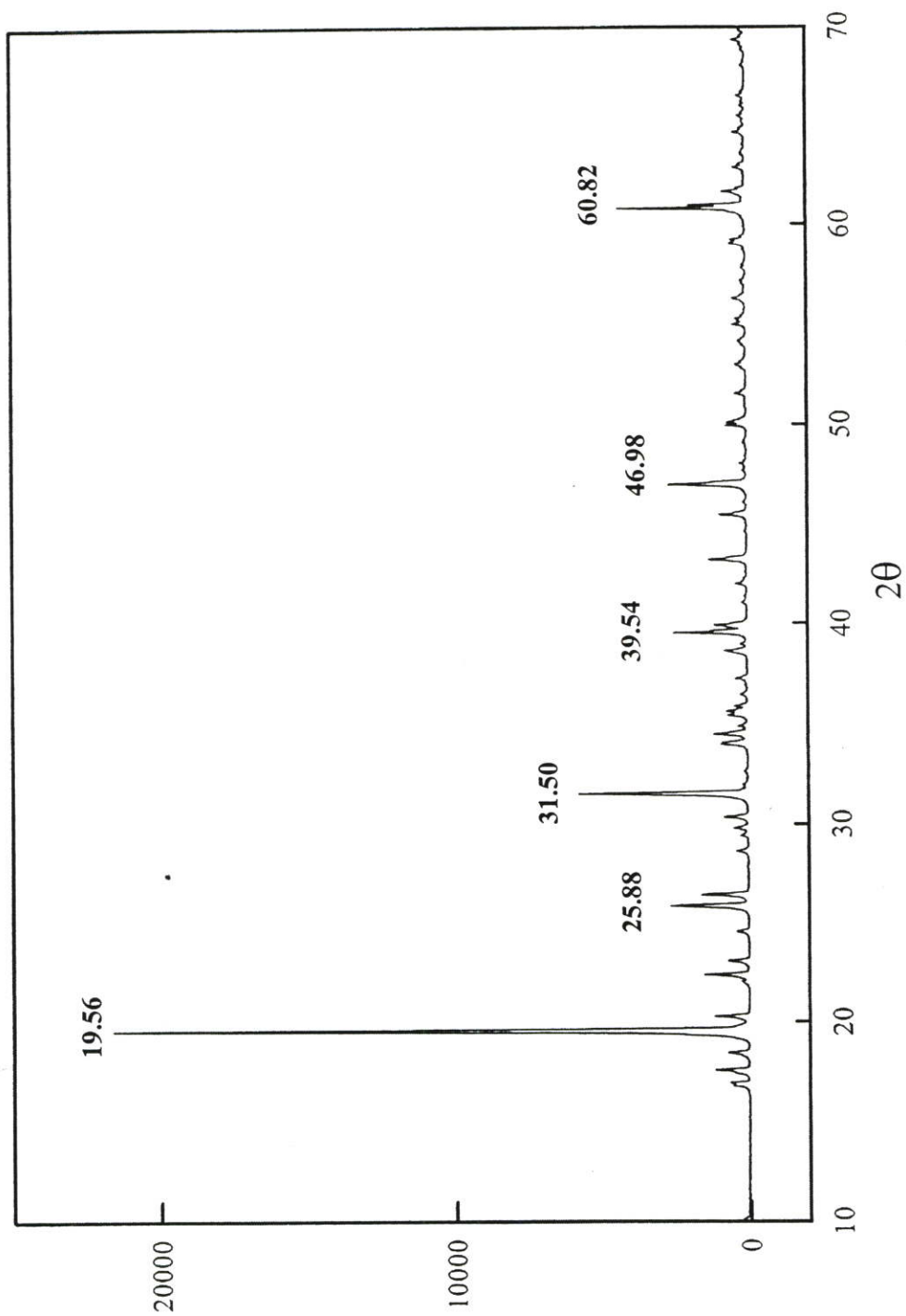
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอันดับฐานของอินเดียม (III) ฟอสเฟตด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



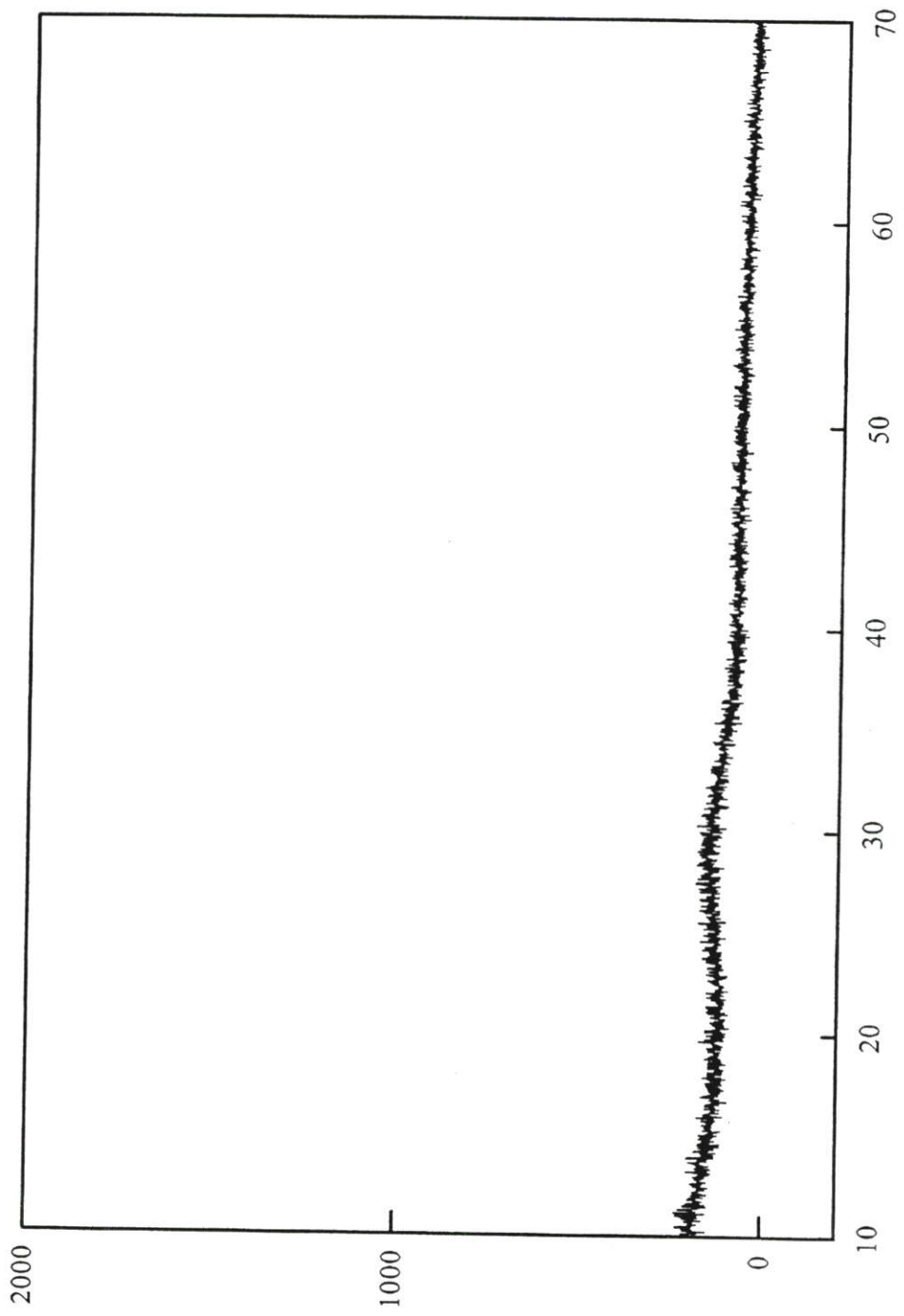
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัตราก่อตัวของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



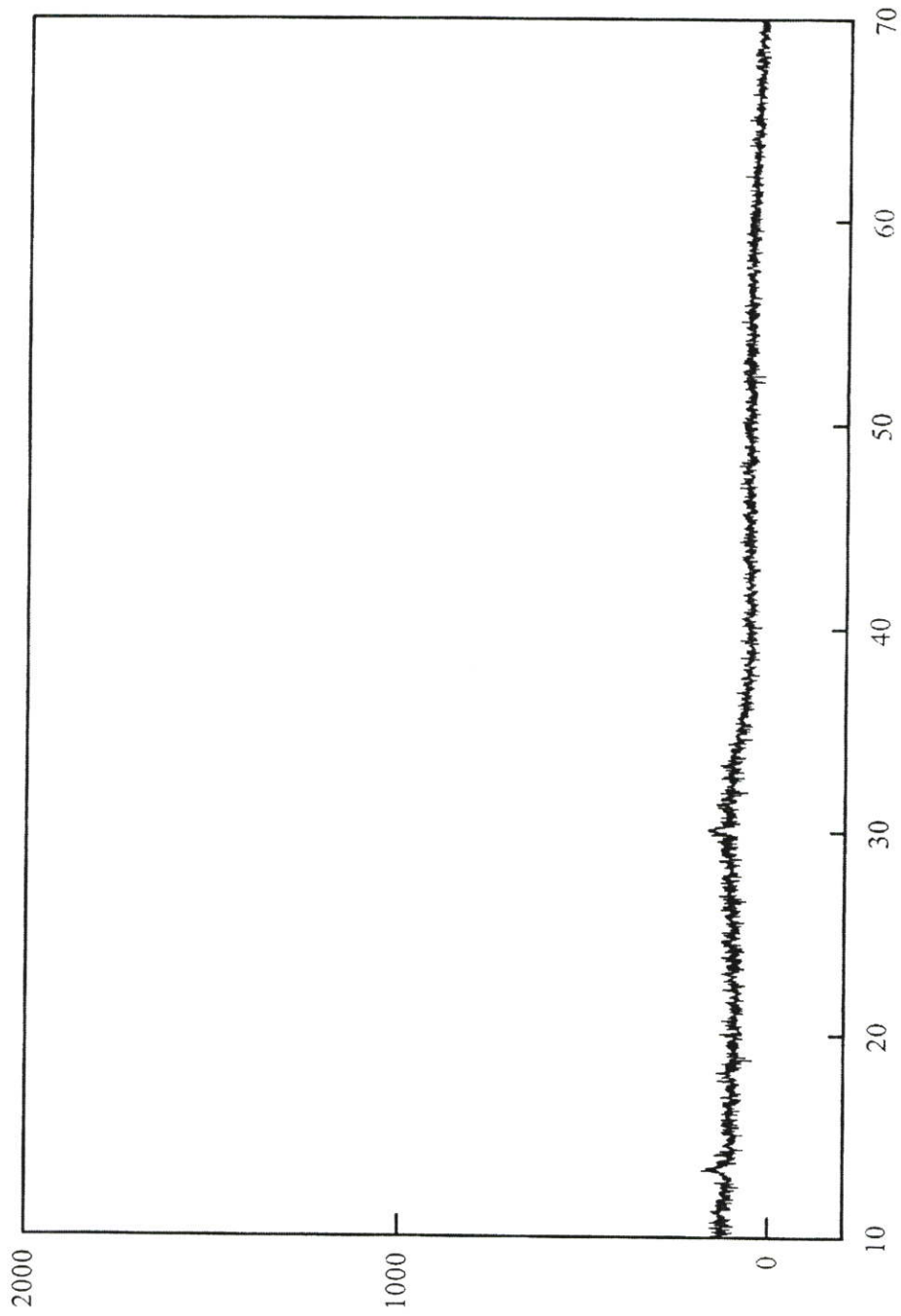
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัญฐานของนิเกิล (III) โพลีฟลูออไรด์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



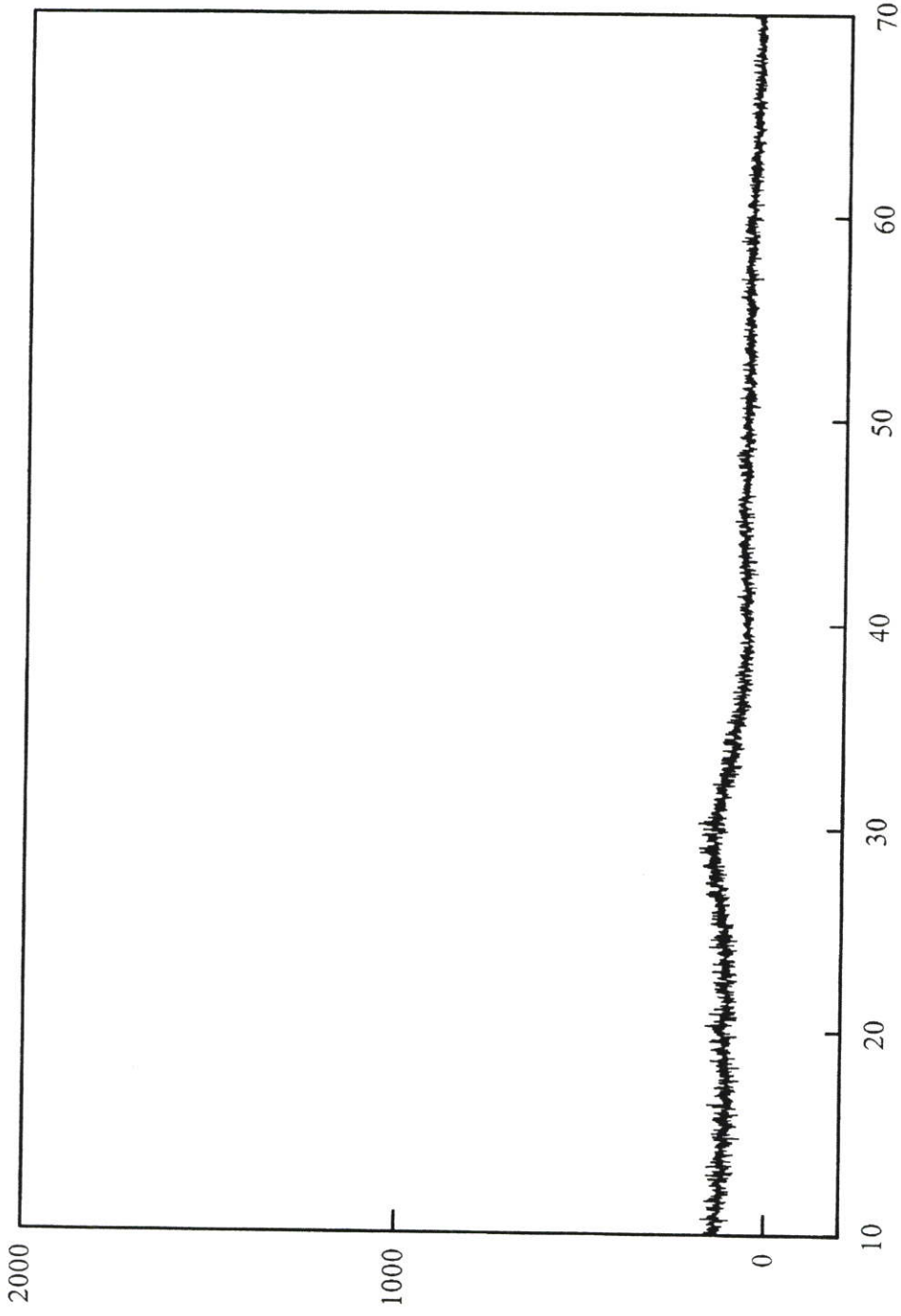
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสันฐานของสังกะสี (II) ฟอสเฟตด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัญฐานของโครเมียม (III) ฟอสเฟตด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์ลักษณะสีกและอัฐฐานของเหล็ก (II) ฟอสเฟตด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของเหล็ก (III) ฟอสเฟตด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

4.1.3 การทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับก๊าซแอมโมเนีย

ตารางที่ 4.2 ความสามารถในการดูดซับก๊าซแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการดูดซับก๊าซแอมโมเนีย (ไมโคร โมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา)
FePO_4	2.28
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	11.76
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	13.23
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	13.48
CrPO_4	16.03
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	22.06
AlPO_4	29.22

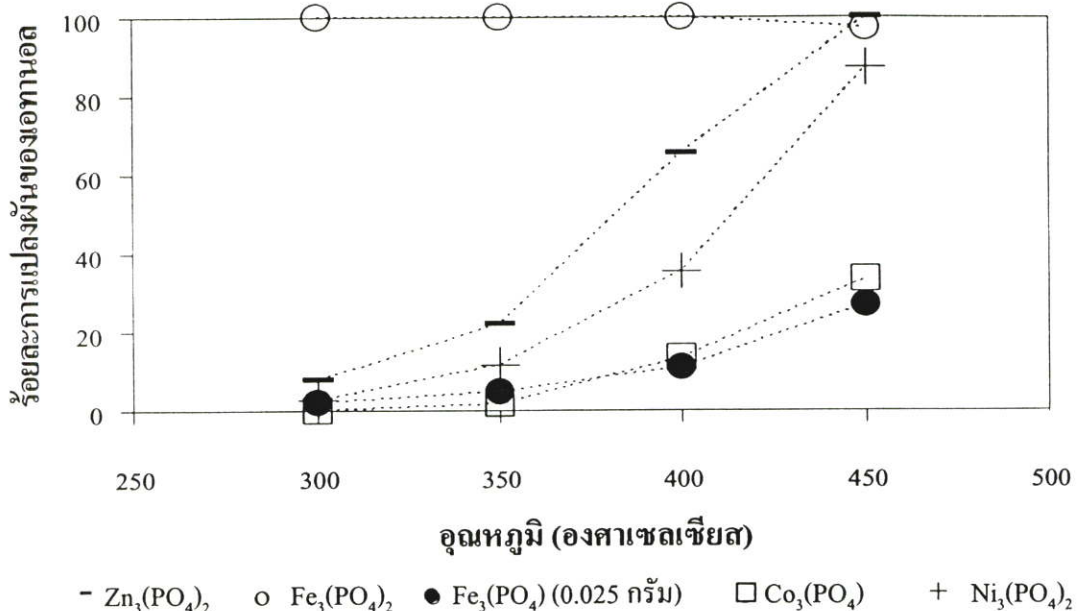
ตารางที่ 4.2 แสดงความสามารถในการดูดซับก๊าซแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ซึ่งจะแสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้ามีค่าการดูดซับก๊าซแอมโมเนียมาก แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเป็นกรดสูง จากผลการทดลองข้างต้นสามารถเรียงลำดับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดจากมากไปน้อยได้ดังนี้ อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต มีค่าความเป็นกรดสูงที่สุด คือ 29.22 ไมโคร โมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนนิกเกิล (II) ฟอสเฟตมีค่าความเป็นกรดรองลงมา คือ 22.06 ไมโคร โมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วน เหล็ก (III) ฟอสเฟตมีค่าความเป็นกรดน้อยที่สุดเพียง 2.28 ไมโคร โมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต สังกะสี (II) ฟอสเฟต และ โครเมียม (III) ฟอสเฟต มีความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน

4.2 การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

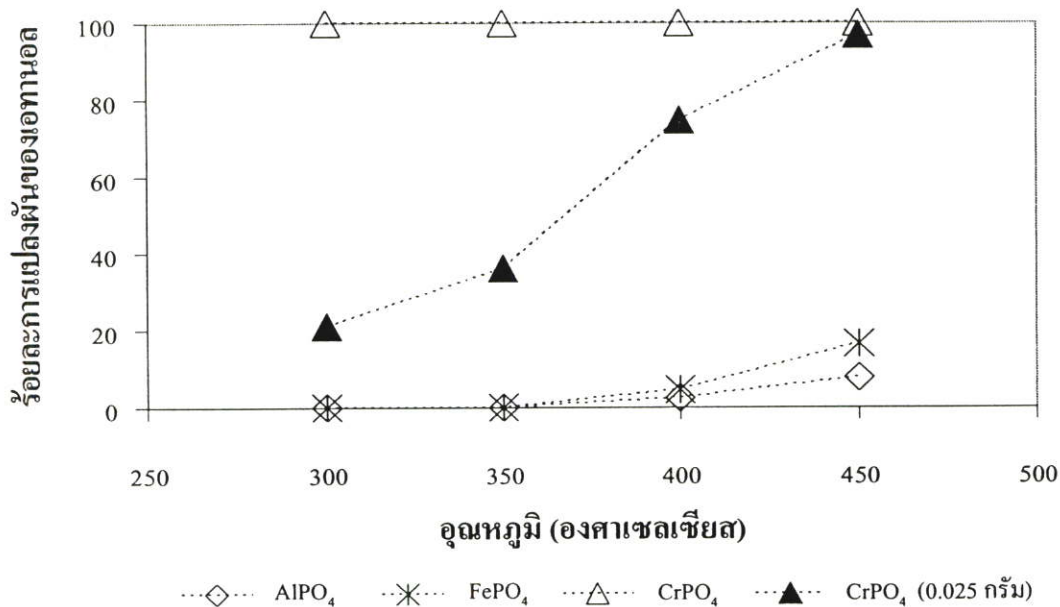
จากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งประกอบด้วย เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ อะซีโตน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และฟอร์มาลดีไฮด์ ผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยา คือ เอทิลีน เมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้ง 7 ชนิด ส่วนผลิตภัณฑ์อื่น ได้แก่ ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ อะซีโตน ฯลฯ ซึ่งมีค่าการเลือกเกิดน้อย จึงกล่าวได้ว่าผลิตภัณฑ์เหล่านี้คือผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำจะพิจารณาการเร่งบนโลหะฟอสเฟตด้วยน้ำหนัก 0.05 กรัม โดยแบ่งโลหะฟอสเฟตออกเป็น 2 กลุ่ม ตามไอออนและความเป็นกรดของไอออนโลหะดังตารางที่ 2.2 ในกลุ่มที่ 1 คือ กลุ่มของโลหะฟอสเฟตไอออน +2 โลหะฟอสเฟตที่นำมาเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เหล็ก (II) ฟอสเฟต นิกเกิล (II) ฟอสเฟต และสังกะสี (II) ฟอสเฟต ส่วนในกลุ่มที่ 2 คือ กลุ่มของโลหะฟอสเฟตไอออน +3 โลหะฟอสเฟตที่นำมาเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต โครเมียม (III) ฟอสเฟต และเหล็ก (III) ฟอสเฟต

ค่าการแปลงผันของเอทานอลแสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 จากรูปที่ 4.8 พบว่าแนวโน้มของการแปลงผันของเอทานอลจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +2 เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต และ สังกะสี (II) ฟอสเฟตสามารถให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลมากถึงร้อยละ 87.3 และ 100 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) ฟอสเฟตจะมีแนวโน้มของการแปลงผันของเอทานอลเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา แต่มีค่าการแปลงผันสูงสุดเพียงร้อยละ 33.3 ค่าการแปลงผันของเอทานอลมีแนวโน้มคงที่ร้อยละ 100 บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส และลดลงมาที่ร้อยละ 97.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แต่ค่าการแปลงผันที่จุดนี้ยังคงถือว่ามีความสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตชนิดอื่น จากการที่ค่าการแปลงผันของเอทานอลมีค่าคงที่และมีค่ามากถึงร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาทำให้ไม่สามารถเห็นผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อแนวโน้มค่าการแปลงผันซึ่งคล้ายกับผลจากตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต ในรูปที่ 4.9 ดังนั้นจึงได้ลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลงครึ่งหนึ่งจาก 0.05 กรัม เป็น 0.025 กรัม ผลที่ได้พบว่าค่าการแปลงผันของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต 0.025 กรัม มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าจะลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลงมาครึ่งหนึ่งแต่ค่าการแปลงผันของเอทานอลไม่ได้ลดลงเป็นครึ่งหนึ่งสาเหตุเกิดจากข้อจำกัดการถ่ายเทมวลสารระหว่างวัฏภาคในขั้นตอนการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น หรือขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [17]



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

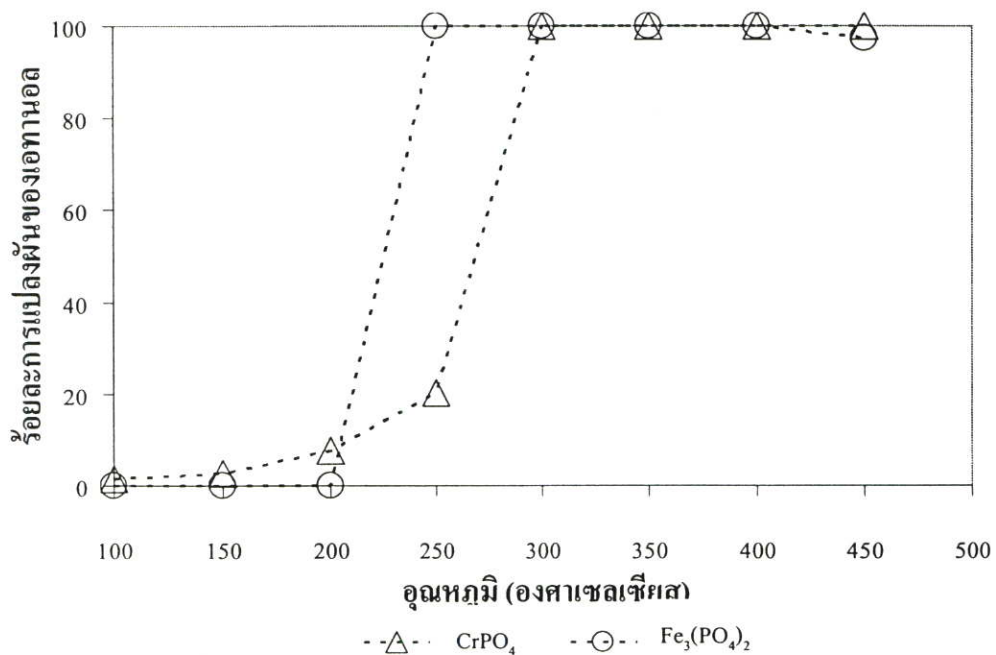


รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

เช่นเดียวกันจากรูปที่ 4.9 พบว่าแนวโน้มของค่าการแปลงผันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต มีค่าการแปลงผันต่ำเพียงร้อยละ 7.8 และเหล็ก (III) ฟอสเฟตให้ค่าการแปลงผันของเอทานอล 16.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ส่วนโครเมียม (III) ฟอสเฟต มีค่าการแปลงผันของเอทานอลคงที่ที่ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส เมื่อลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลงครึ่งหนึ่งจาก 0.05 กรัม เป็น 0.025 กรัม พบว่าค่าการแปลงผันของเอทานอลเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน

รูปที่ 4.10 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต และโครเมียม (III) ฟอสเฟต 0.05 กรัม พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ค่าการแปลงผันของเอทานอลคงที่ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 250 องศาเซลเซียส สำหรับโครเมียม (III) ฟอสเฟตค่าการแปลงผันของเอทานอลคงที่ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองพบว่าลำดับของค่าการแปลงผันของเอทานอลจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ในช่วงอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส คือ $Cr^{+3}, Fe^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Fe^{+3} > Al^{+3}$



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของเอทานอลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต และ เหล็ก (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 100-450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

เนื่องจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะเกิดผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน เมื่อพิจารณารูปที่ 4.11 พบว่าแนวโน้มการเลือกเกิดเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟตให้ค่าการเลือกเกิดมากกว่าร้อยละ 79.4 และมากที่สุดถึงร้อยละ 98.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความเป็นกรดสูงซึ่งเหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีน ขณะที่ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต และ เหล็ก (II) ฟอสเฟต ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนใกล้เคียงกันสูงสุดที่ร้อยละ 70.9 และ 71.9 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ส่วนสังกะสี (II) ฟอสเฟตมีค่าการเลือกเกิดเอทิลีนมากที่สุดเพียงร้อยละ 8.5 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 พบว่าค่าการเลือกเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิที่เร่งปฏิกิริยา เมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วยอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ส่วนโครเมียม (III) ฟอสเฟตมีค่าการเลือกเกิดสูงสุดร้อยละ 92.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โครเมียม (III) ฟอสเฟต 0.025 กรัม มีค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุดถึงร้อยละ 86.1 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ขณะที่เหล็ก (III) ฟอสเฟต แม้จะมีแนวโน้มค่าการเลือกเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแต่ค่าการเลือกเกิดไม่สูงมากประมาณร้อยละ 34.8 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

สำหรับ สังกะสี (II) ฟอสเฟต มีความเป็นกรดมากกว่าเหล็ก (III) ฟอสเฟตแต่ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนน้อยกว่า อาจเพราะสังกะสี (II) ฟอสเฟตมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า และสำหรับ เหล็ก (II) ฟอสเฟต มีความเป็นกรดมากกว่าเหล็ก (III) ฟอสเฟต ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนใกล้เคียงกันในช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เหล็ก (II) ฟอสเฟต จะเกิดเอทิลีนมาก อาจเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนี้มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกันทำให้เกิดเอทิลีนใกล้เคียงกัน

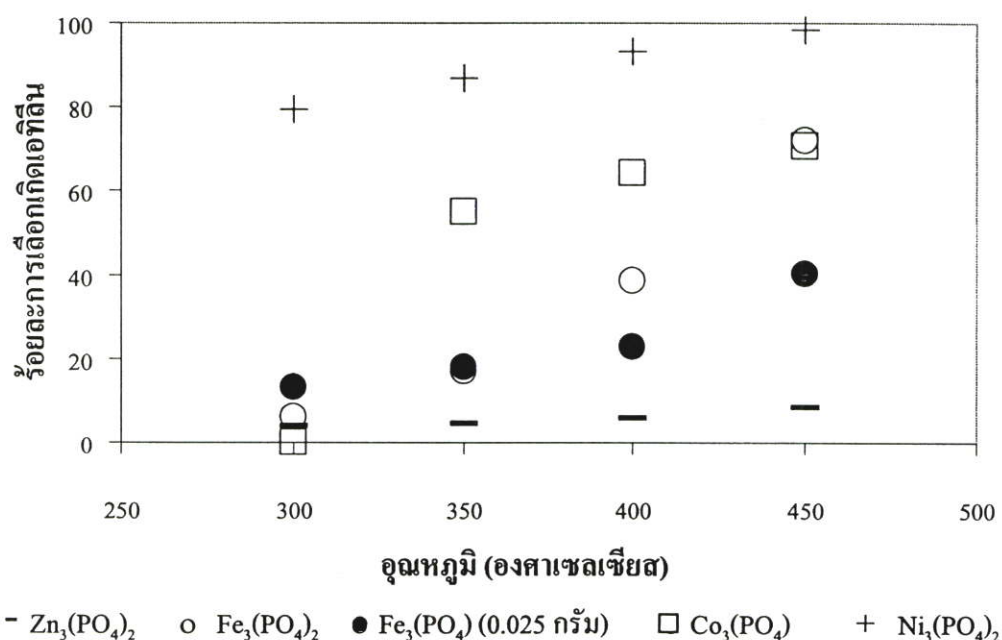
จากข้อมูลข้างต้นพบว่าจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนในช่วงอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส ดังนี้ $Al^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Fe^{+2} > Fe^{+3} > Zn^{+3}$

สำหรับกลไกที่คาดว่าจะเกิดเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตในงานวิจัยนี้ สามารถอธิบายได้ตามสมมติฐานกลไกการเกิดเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยากรดจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอลูมินาโดย Topchieva และคณะ [44] คือในการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอลูมินาจะเกิดตำแหน่งกรดบรอนสเตดของ Al-OH ผ่านการเกิดสารมัธยันต์ที่เรียกว่าเอทอกไซด์ ($C_2H_5O^-$) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และสมมติฐานของ Hussein และคณะ [45] ที่อธิบายกลไกการเกิดเอทิลีนจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบน

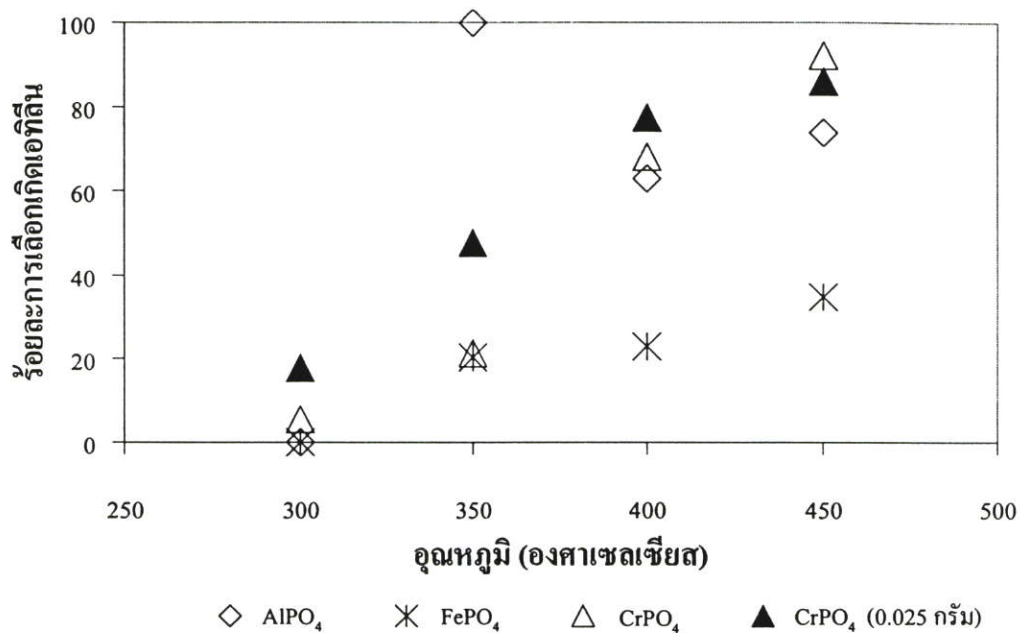
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ตามการเกิดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ดังนั้นกลไกการเกิดเอทีลีนจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตในสภาวะกรดอาจเกี่ยวข้องกับการเกิดหรือการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิล ดังนี้

(1) กลไกการเกิดเอทีลีนเมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (OH-rich metal surfaces) ดังรูปที่ 4.13

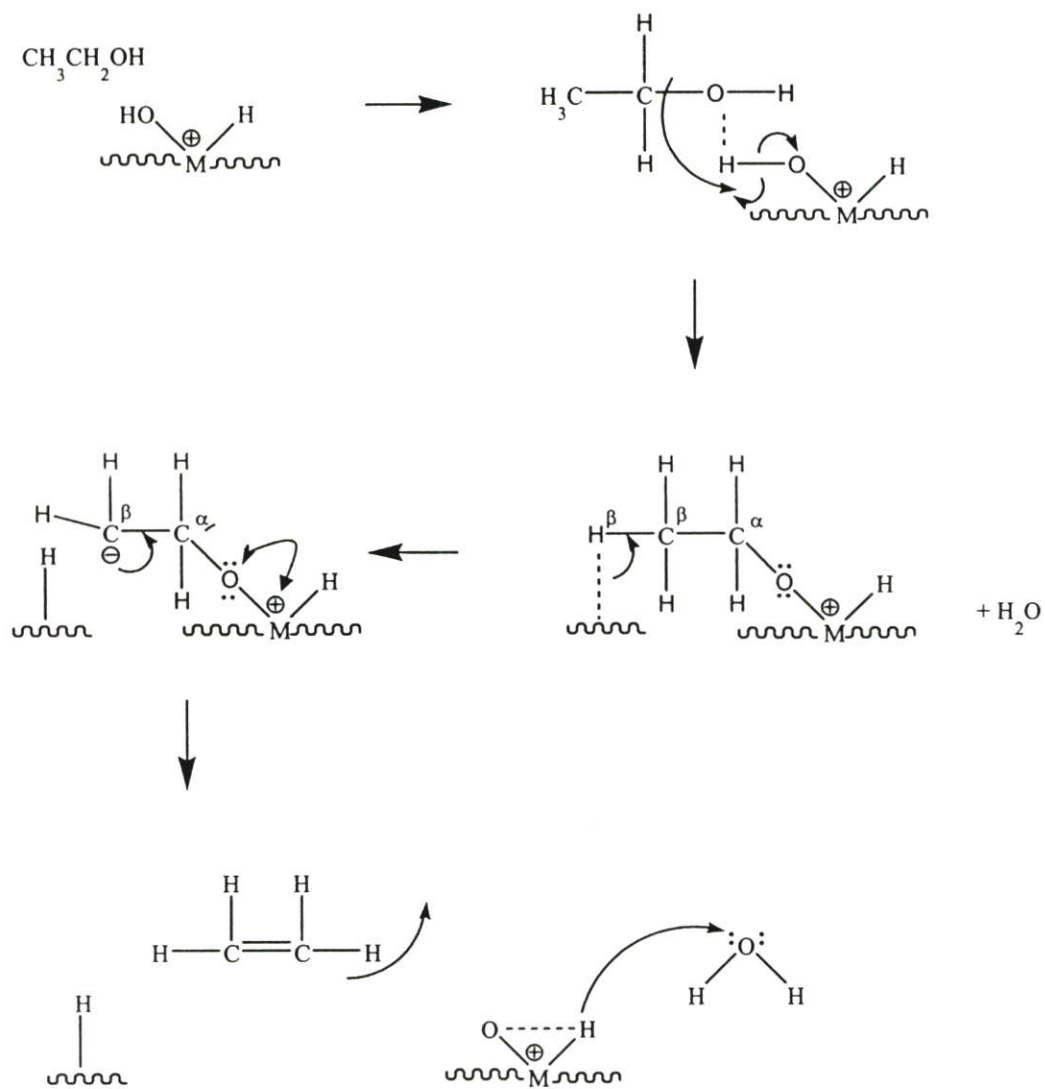
(2) กลไกการเกิดเอทีลีนเมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนน้อยบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (OH-poor metal surfaces) ดังรูปที่ 4.14



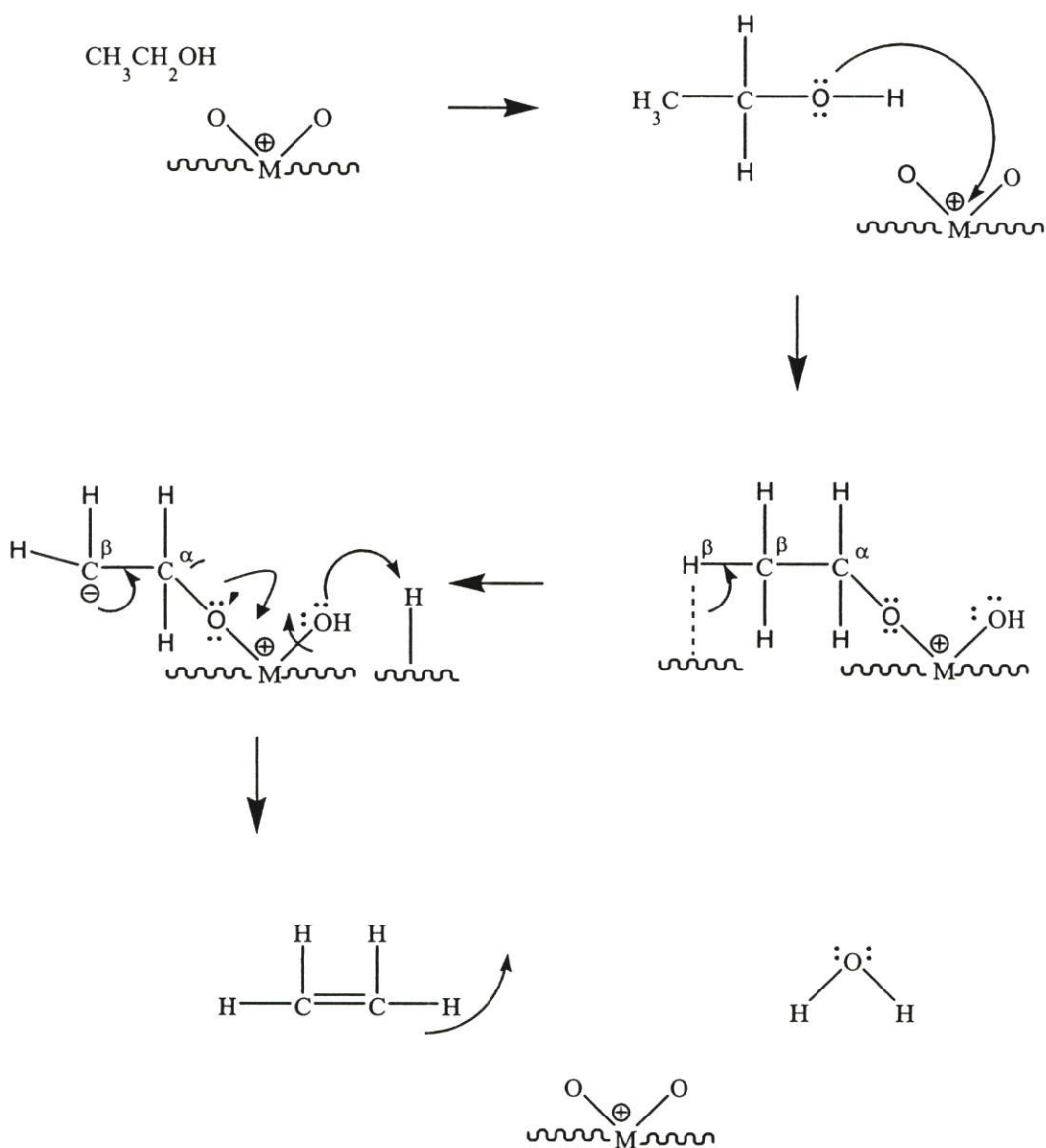
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทีลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.13 กลไกการเกิดเอทีลีนเมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [45]



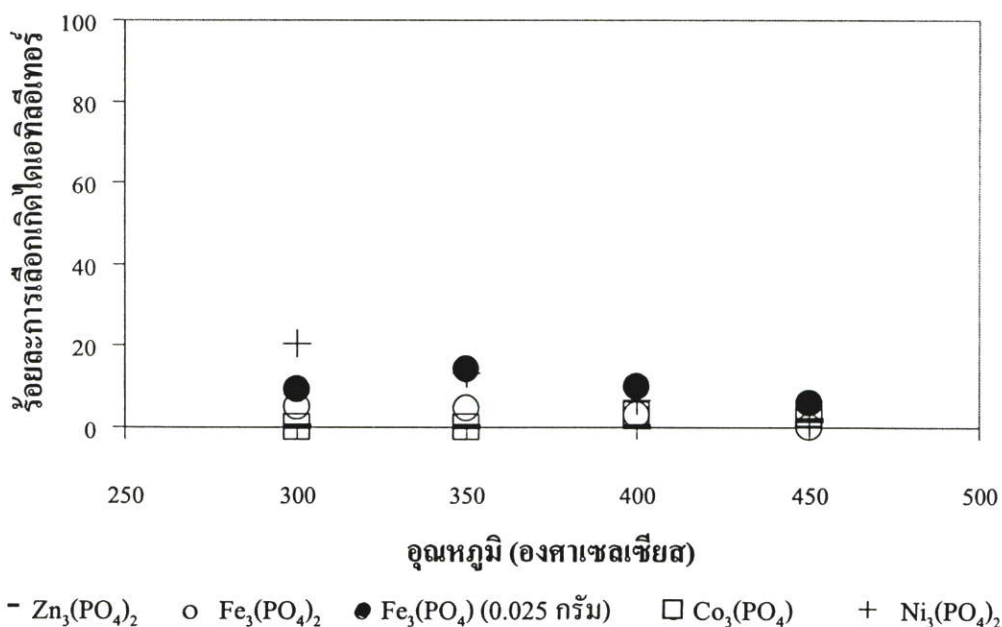
รูปที่ 4.14 กลไกการเกิดเอทิลีนเมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนน้อยบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [45]

สำหรับกลไกข้างต้นไม่เพียงแต่จะกล่าวในแง่ของตำแหน่งกรดบรอนสเตด ของ Al-OH หรือ M-OH แต่ยังรวมถึงตำแหน่งกรดลิวอิสของ โลหะไอออน M^{n+} ที่ทำให้เกิดสารมัธยันท์เอทอกไซด์ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-(\text{s}) \longrightarrow \text{M}^{n+}$)

การเร่งปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเพื่อเกิดผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นคือ ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ อะซีโตน

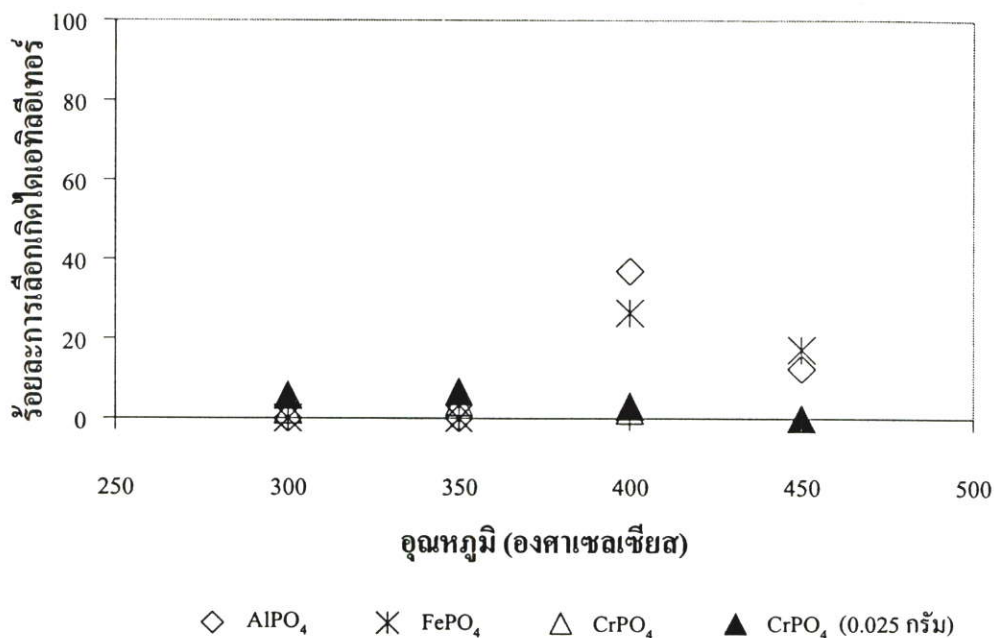
คาร์บอนไดออกไซด์ และ ฟอสฟอรัสไดไฮด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการให้เกิดหรือเกิดในปริมาณน้อยที่สุด

จากรูปที่ 4.15 เมื่อเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +2 พบว่าค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +2 ทุกตัว ต่ำกว่าร้อยละ 20 โดยเฉพาะเมื่อเร่งด้วยนิกเกิล (II) ฟอสเฟต มีแนวโน้มลดลงต่อเนื่องอย่างชัดเจนตามการเพิ่มของอุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาคือค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์ลดลงจาก ร้อยละ 20.6 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นร้อยละ 1.6 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส สาเหตุที่ไดเอทิลอีเทอร์เกิดขึ้นน้อยอาจเป็นเพราะสารมัธยันต์เอทอกไซด์ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลเอทานอลน้อยลงหรืออาจเกิดการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิลได้ดีกว่าจึงเกิดเอทิลีนแทน



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน+2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

รูปที่ 4.16 แสดงการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +3 พบว่าค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +3 ทุกตัว ต่ำกว่าร้อยละ 37 อลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต และเหล็ก (III) ฟอสเฟต มีแนวโน้มการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์คล้ายคลึงกัน ที่อุณหภูมิ 400 มีค่าการเลือกเกิดร้อยละ 37 และ 26.4 ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส มีค่าการเลือกเกิดลดลงเป็นร้อยละ 12.7 และ 17.4 ตามลำดับ สำหรับกลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จะพิจารณาจากสมมติฐานของ Hussein และคณะ [45] เช่นเดียวกับกลไกการเกิดเอทิลีน คือ

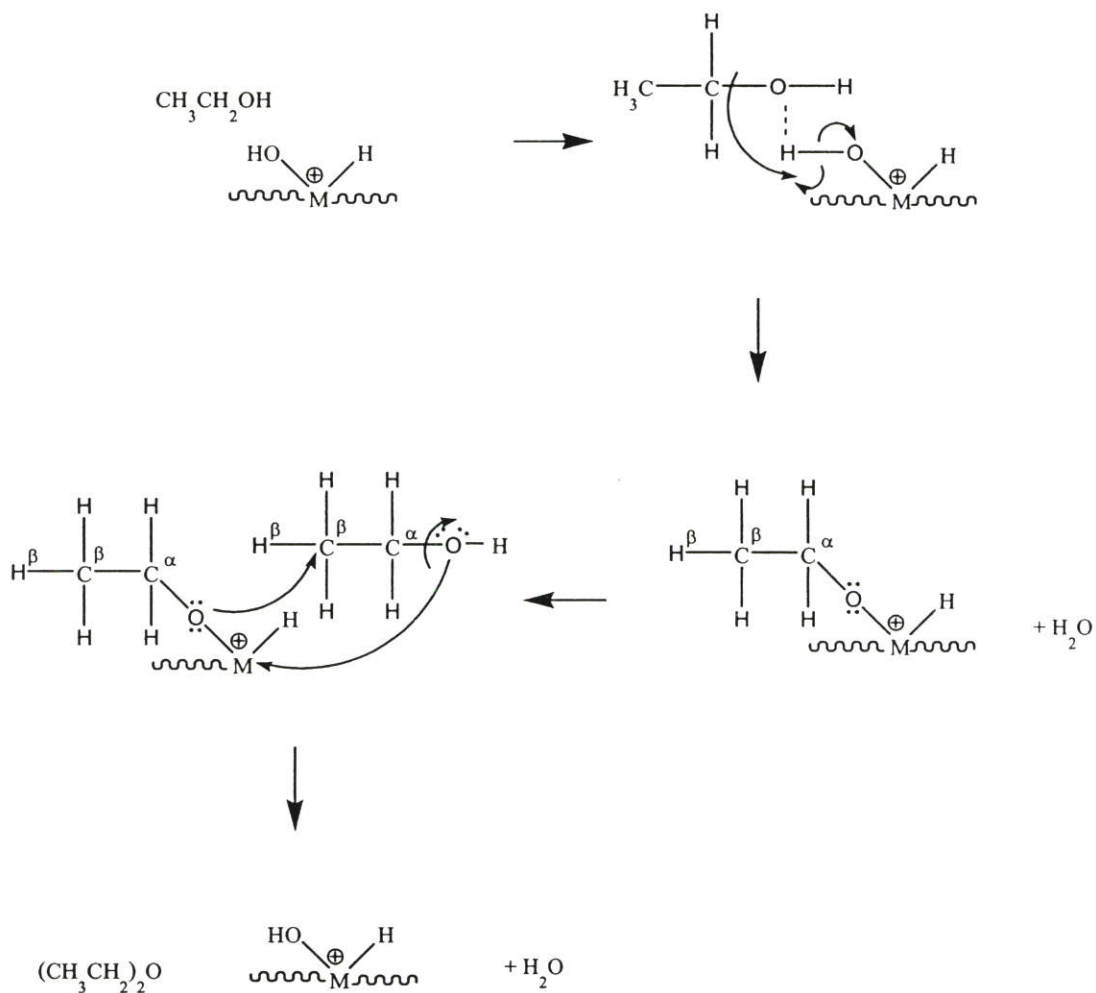


รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

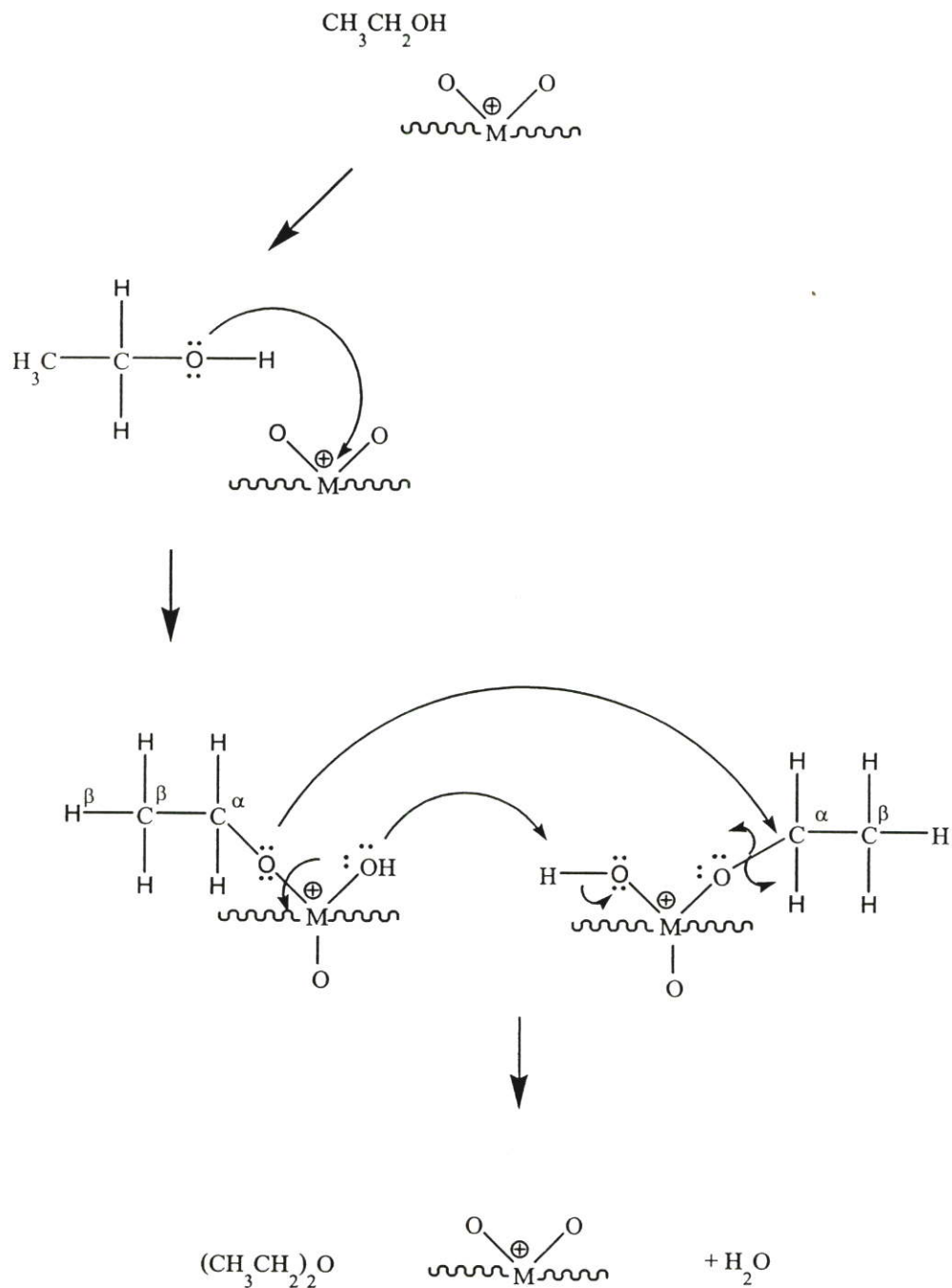
- (1) กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (OH-rich metal surfaces) ดังรูปที่ 4.17
- (2) กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนน้อยบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (OH-poor metal surfaces) ดังรูปที่ 4.18

โดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาจัดน้ำเพื่อไดเอทิลีนมักเกิดควบคู่กับการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ ทั้งสองปฏิกิริยามักเกิดแข่งขันกัน ทั้งนี้หากต้องการผลิตภัณฑ์ใดเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ต้องหาภาวะการเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยปฏิกิริยาการเกิดเอทอกไซด์ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ในการกำหนดโครงสร้างของผลิตภัณฑ์เพื่อเกิดเอทิลีน [46] ทำให้มีกลุ่มเอทอกไซด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปริมาณมากที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่ำ และเมื่อมีโมเลกุลของเอทานอลแพร่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เอทานอลจะทำปฏิกิริยากับกลุ่มเอทอกไซด์ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์ได้ง่าย แต่เมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้กลุ่มเอทอกไซด์มีพลังงานมากพอจึงเกิดการสลายตัวไปเป็นเอทิลีนแทน อีกทั้งในกลไกปฏิกิริยา E1 มี 2 ขั้นตอนต่อเนื่อง ขั้นแรกคือการแตกตัวเป็นไอออนให้คาร์บอเนียมไอออน โดยหมู่ไฮดรอกซิลจะถูกจับด้วยตำแหน่งกรดแล้วจะเกิดโครงสร้างมัธยันต์แบบคาร์บอเนียมไอออน และตามด้วยขั้นตอนที่สองโดยการขจัดโมเลกุลขนาดเล็กหรือโปรตอนออกจากโมเลกุลอย่างรวดเร็วและได้อัลคีนซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง

จากงานวิจัยนี้ ตามรูปที่ 4.11 และ 4.12 ที่ได้กล่าวมา ซึ่งพบว่ามีค่าการเลือกเกิดเอทีลินมากตามการเพิ่มของอุณหภูมิบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดและเกิดไดเอทิลอีเทอร์น้อย



รูปที่ 4.17 กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [45]

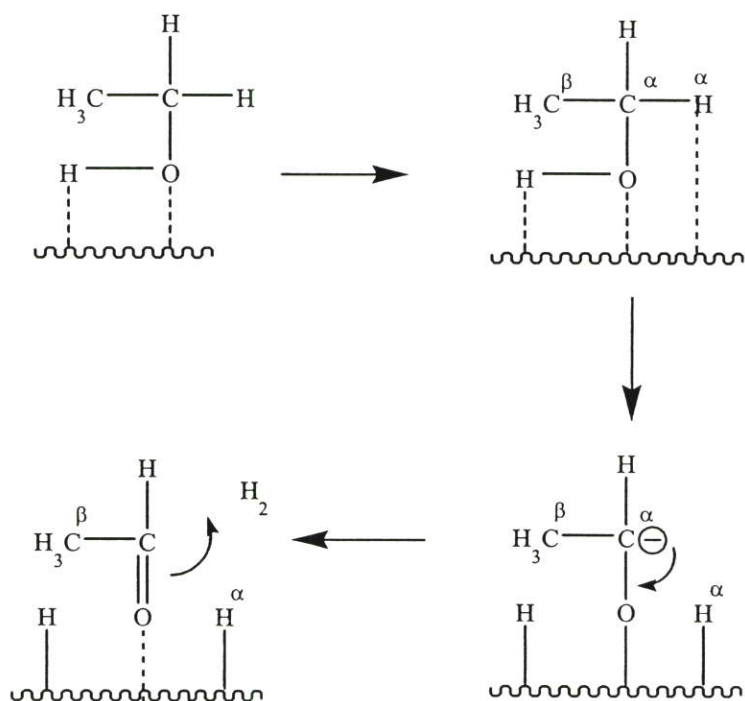


รูปที่ 4.18 กลไกการเกิดไดเอทิลอีเทอร์เมื่อเกิดหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนน้อยบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [45]

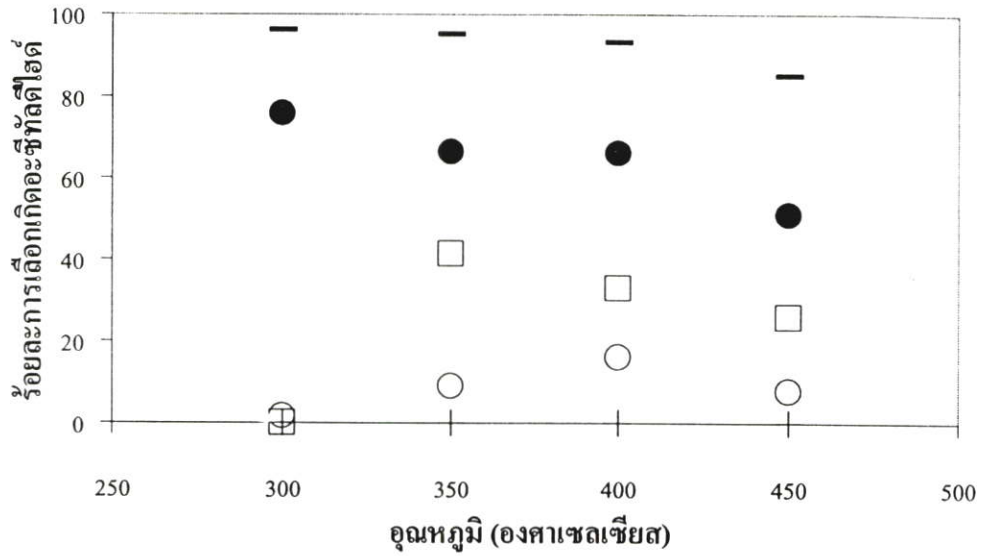
นอกจากไดเอทิลอีเทอร์ที่เกิดแข่งขันกับการเกิดเอทิลีนในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต อะซีทัลดีไฮด์เป็นอีกผลิตภัณฑ์หนึ่งที่มีเกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นแข่งขันกับปฏิกิริยาขจัดน้ำของ

เอทานอลจากการสลายตัวแบบขจัดไฮโดรเจนของกลุ่มเอทอกไซด์ ดังรูปที่ 4.19, 4.20 และ 4.21 แสดงกลไกการเกิดอะซีทัลดีไฮด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ไอออน +2 และ +3 ตามลำดับ พบว่าแนวโน้มการเลือกเกิดอะซีทัลดีไฮด์จะลดลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิตั้งแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทุกตัว ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อะซีทัลดีไฮด์ได้ดี คือ สังกะสี (III) ฟอสเฟต คือ ร้อยละ 96.2 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และร้อยละ 85.1 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา สังกะสี (III) ฟอสเฟต มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลต่ำ และมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลสูงคล้ายกับโลหะทองแดงหรือซิงค์ออกไซด์ [47] และผลงานวิจัยของ Nishiguchi และคณะ [48] ที่เร่งปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลและได้อะซีทัลดีไฮด์สูงในช่วงอุณหภูมิต่ำ ประมาณ 200-400 องศาเซลเซียส

การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต จะไม่พบการเกิดอะซีทัลดีไฮด์ อาจกล่าวได้ว่าไม่เกิดปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลแข่งขันกับปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

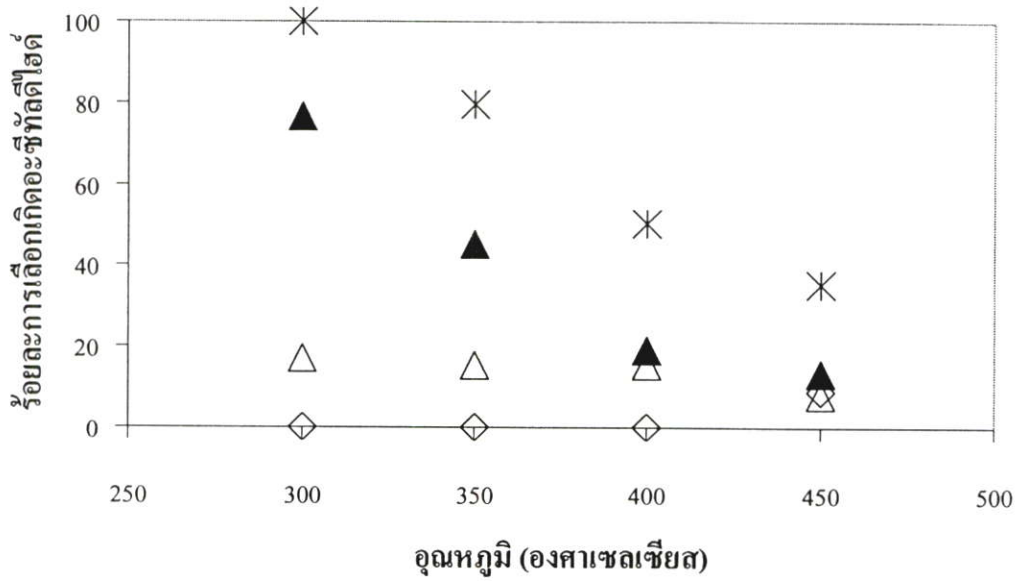


รูปที่ 4.19 กลไกการเกิดอะซีทัลดีไฮด์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [48]



- Zn₃(PO₄)₂ o Fe₃(PO₄)₂ ● Fe₃(PO₄) (0.025 กรัม) □ Co₃(PO₄) + Ni₃(PO₄)₂

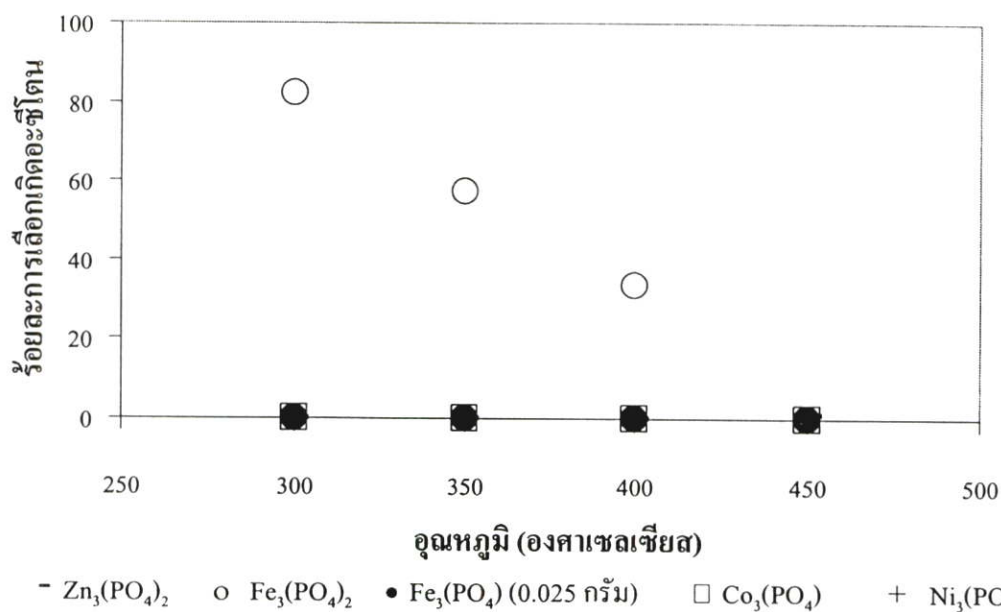
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



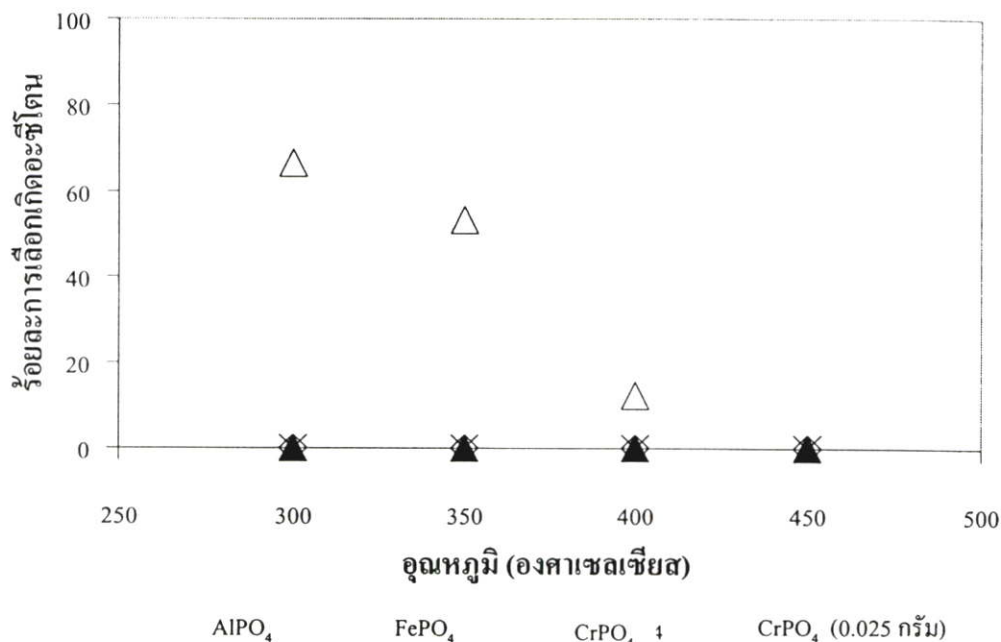
◇ AlPO₄ ✕ FePO₄ △ CrPO₄ ▲ CrPO₄ (0.025 กรัม)

รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นที่ไม่ต้องการให้เกิดหรือต้องการให้เกิดน้อยที่สุดจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตนอกจากไดเอทิลอีเทอร์และอะซีทัลดีไฮด์แล้ว ยังมีอะซีโตนที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาคับโลหะฟอสเฟตบางชนิด รูปที่ 4.22 และ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีโตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 และ +3 ตามลำดับ จากรูปที่ 4.22 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +2 ส่วนใหญ่จะไม่เกิดอะซีโตนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล ยกเว้นเมื่อเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต ค่าการเลือกเกิดของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต จะลดลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องจากร้อยละ 82.3 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จนกระทั่งไม่เกิดอะซีโตน ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และจากรูปที่ 4.23 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต +3 ส่วนใหญ่ไม่เกิดอะซีโตนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ยกเว้นเมื่อเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต ค่าการเลือกเกิดของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต จะลดลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง จากร้อยละ 66.7 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นร้อยละ 12.3 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีโตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีโตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

Bussi และคณะ [35] ได้รวบรวมสมมติฐานจากงานวิจัยต่างๆ ที่ทำนายกลไกการเกิดอะซีโตนจากปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ภาพรวมการเกิดอะซีโตนมักเริ่มต้นจากสารมัธยันต์เอซิล (Acyl species, $\text{CH}_3\text{CHO(a)}$) หรืออะซีทิลไฮไดรด์ ซึ่งเกิดจากการเร่งปฏิกิริยาจัดไฮโดรเจนของเอทานอลและอาจเกิดปฏิกิริยาต่อได้สารมัธยันต์อะซีเทต (Acetate species, $\text{CH}_3\text{COO(a)}$) และเกิดปฏิกิริยาต่อได้อะซีโตน จึงกล่าวได้ว่ากลไกการเกิดอะซีโตนเป็นอีกหนึ่งปฏิกิริยาที่เกิดแข่งขันกับปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

สมมติฐานการเกิดสารมัธยันต์อะซีเทตของ Barteau [49]



จากกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีออกซิเจนบนพื้นผิวซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (PO_4^{3-}) จะส่งผลให้เกิดสารมัธยันต์คาร์บอกซิเลต (Carboxylate) ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ที่มักเกิดขึ้นหลังจากที่ปฏิกิริยาเกิดการเกิดอะซีทิลไฮไดรด์เกิดขึ้น

สมมติฐานการเกิดสารมัธยันต์อะซิเตดของ Nakajima [50]



จากกลไกนี้ Nakajima ได้แสดงให้เห็นว่าจะเกิดปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลจากโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากการขจัดน้ำของเอทานอล และเกิดการแตกพันธะระหว่างการเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

สารมัธยันต์อะซิเตดจากสมมติฐานของ Barteau และ Nakajima จะเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน (Ketonisation) Barteau มีสมมติฐานเพิ่มเติมว่าสารมัธยันต์อะซิเตดจะเกิดการรวมเข้าและจัดตัวใหม่ (Coupling of acetate species) ของสารมัธยันต์ตัวเดียวกันนี้และเกิดการขจัดหมู่คาร์บอกซิเลต (Decarboxylate) ซึ่งสอดคล้องกับสมมติฐานของ Barteau และ Rajadurai

สมมติฐานการเกิดอะซีโตนหลังเกิดสารมัธยันต์อะซิเตดของ Barteau และ Rajadurai [51]



ข้อสังเกตโอกาสที่จะพบกลไกการเกิดอะซีโตนนี้ค่อนข้างสูงเมื่อเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนโลหะฟอสเฟต เพราะหลังจากเกิดสารมัธยันต์อะซิเตด อาจมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นด้วย

สมมติฐานการเกิดอะซีโตนของ Elliot [52]



กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ชี้ให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาอะซีทัลดีไฮด์อัลดอลไลเซชัน (Acetaldehyde aldolization) ได้สารมัธยันต์ 3-hydroxybutanal ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CHO}$) แล้วเปลี่ยนเป็นสารมัธยันต์ 3-hydroxycarboxylate ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CHOOH}$) กลไกนี้มักเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตำแหน่งที่มีความเป็นกรดต่ำหรือเป็นตำแหน่งเบส ดังนั้นสำหรับผลการทดลองจากงานวิจัยนี้จึงอาจกล่าวได้ว่าในโอกาสที่จะเกิดอะซีโตนผ่านกลไกเช่นนี้มีโอกาสเกิดน้อยมาก เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลในงานวิจัยนี้เป็นโลหะที่มีความเป็นกรด

สมมติฐานการเกิดอะซีโตนของ Takeshita [53]



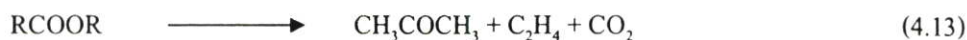
กลไกการเกิดอะซีโตนในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับกลไกของ Takeshita เช่นกัน เพราะมีโอกาสที่อะซีทัลดีไฮด์ที่เกิดจากการขจัดไฮโดรเจนออกจากเอทานอลจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของเอทานอลในระบบแล้วเกิดผลิตภัณฑ์คืออะซีโตนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

สมมติฐานการเกิดอะซีโตนของ Iwasa และ Tischtchenko [54]



Iwasa ได้ตั้งสมมติฐานว่าเอทานอลและอะซีทัลดีไฮด์จะทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดสารมัธยันต์เฮมิอะซีทัล (Hemiacetal) จากนั้นสารมัธยันต์นี้จะเกิดปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนเกิดเป็นเอทิลอะซีเตต Tischtchenko ได้ตั้งสมมติฐานต่อ คือ เอทิลอะซีเตตจะเกิดการสลายตัวเป็นสารมัธยันต์กรดแอซิดิกและเอทานอล จากนั้นกรดแอซิดิกจะเกิดปฏิกิริยาต่อได้อะซีโตน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากงานวิจัยนี้ แต่ในงานวิจัยนี้ไม่พบการเกิดกรดแอซิดิกอาจเนื่องจากการสลายตัวได้ง่ายและเปลี่ยนแปลงเป็นอะซีโตนและคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมด นอกจากนั้นเอทิลอะซีเตตจะเกิดการสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์ คือ อะซีโตน เอทิลีน และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามข้อสมมติฐานของ Kagan

สมมติฐานการเกิดอะซีโตนของ Kagan [55]

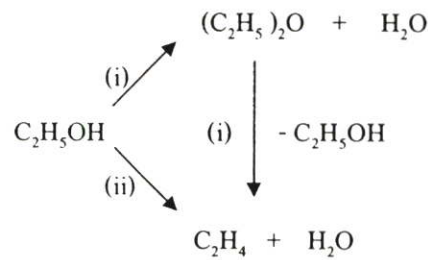


สมมติฐานการเกิดอะซีโตนของ Nishiguchi [48]

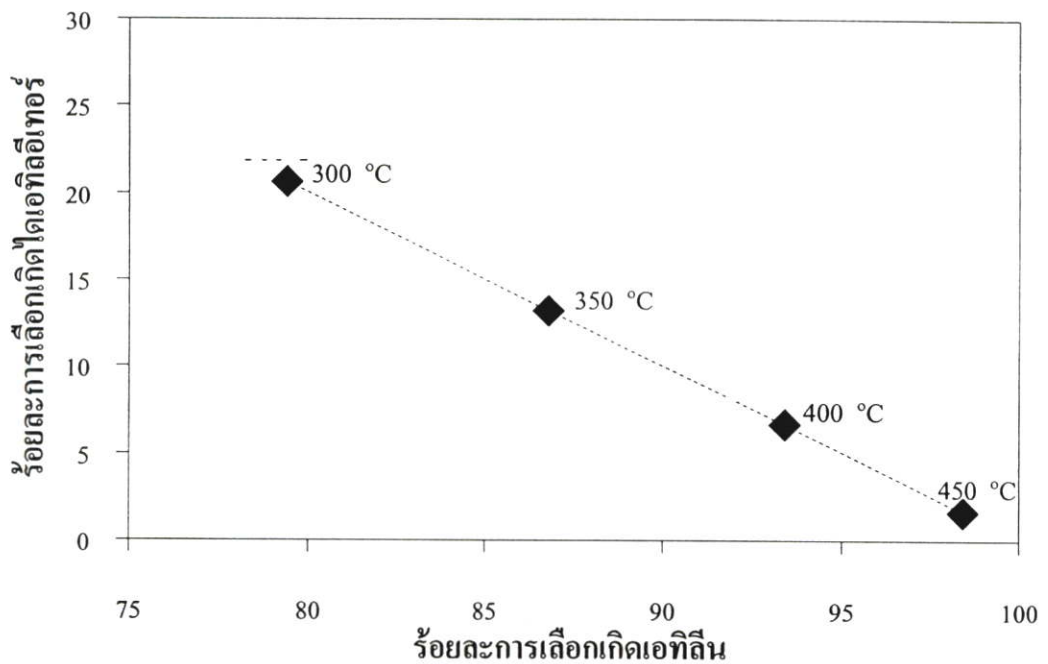


ถึงแม้ว่าการเกิดอะซีโตนมักเกิดผ่านการเกิดปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์คือ อะซีทัลดีไฮด์ และจะเกิดปฏิกิริยาต่อได้อะซีโตน แต่การเกิดอะซีโตนอาจเริ่มต้นด้วยสารตั้งต้นชนิดอื่นได้ เช่น อาจเกิดจากเอทานอลทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตามสมมติฐานของ Nishiguchi ภายใต้การเร่งปฏิกิริยาในภาวะกรด ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ซึ่งสมมติฐานนี้อาจมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตในงานวิจัยนี้

ในส่วนของค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์ต่ำอาจอธิบายได้ด้วยสมมติฐานจากงานวิจัย [7, 48-56] คือ (1) ไดเอทิลอีเทอร์เกิดเป็นสารมัธยันต์ดังรูปที่ 4.17 หรือ 4.18 แล้วอาจเกิดการขจัดน้ำของไดเอทิลอีเทอร์ต่อไปได้ เอทิลีนและน้ำ (2) เอทิลีนอาจเกิดได้โดยตรงจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลซึ่งมีความสามารถสูงในการแข่งขันกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อได้ไดเอทิลอีเทอร์ ดังรูปที่ 4.13, 4.14 และ 4.24 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตภายใต้ภาวะเดียวกับการศึกษาปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต จากรูปที่ 4.25 พบว่าเมื่อเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิต่างๆ ร้อยละการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์ลดลงในขณะที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นในลักษณะกราฟเส้นตรง อธิบายได้ว่าไดเอทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ของปฏิกิริยานี้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเอทิลีน



รูปที่ 4.24 สมมติฐานการเกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต



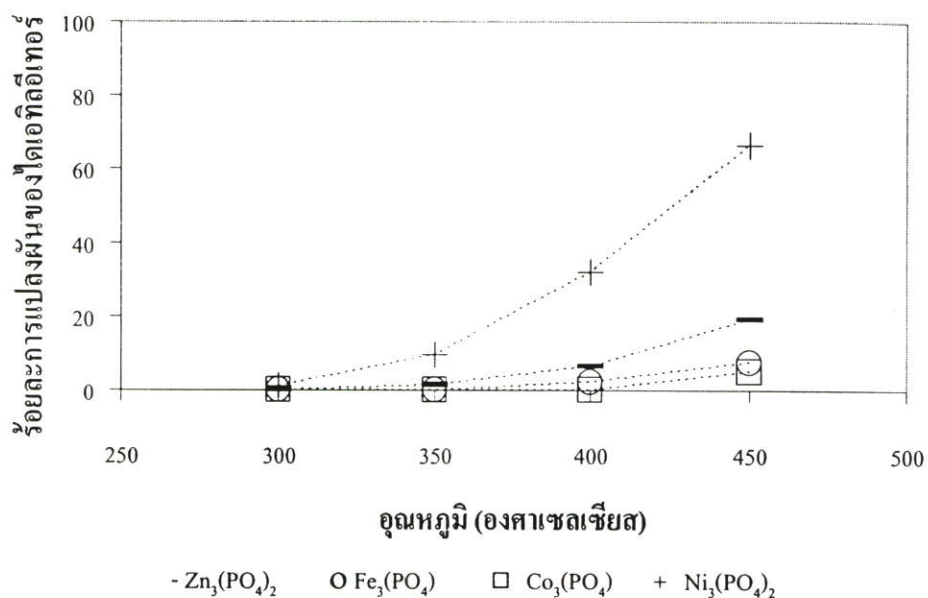
รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์จากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม) ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส

4.3 การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์

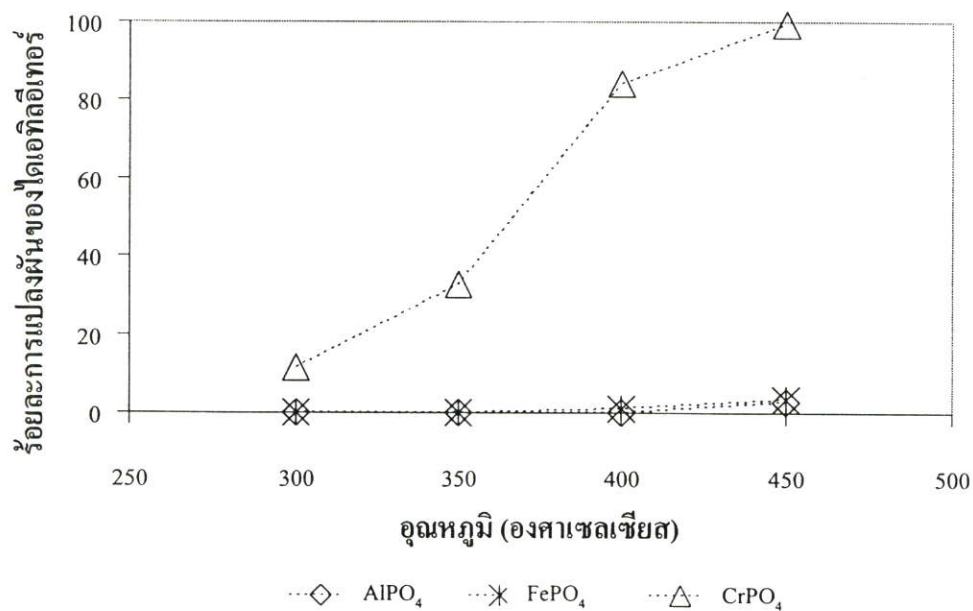
การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 และ +3 จะเกิดการกระจายผลิตภัณฑ์ ได้แก่ เอทิลีน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ อะซีทัลดีไฮด์ เมทานอล ฟอร์มัลดีไฮด์ และอะซีโตน

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.26 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มอุณหภูมิ จาก 300 ถึง 450 องศาเซลเซียส โลหะฟอสเฟตส่วนใหญ่ให้ค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์น้อยกว่าร้อยละ 20 แม้ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสก็ตาม ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล (II) ฟอสเฟตให้ค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์มากถึงร้อยละ 66.6 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส สำหรับรูปที่ 4.27 ให้ผลลักษณะเดียวกันคือค่าร้อยละการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มอุณหภูมิ จาก 300 ถึง 450 องศาเซลเซียส โลหะฟอสเฟตส่วนใหญ่ให้ค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์น้อยกว่าร้อยละ 5 แม้ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสก็ตาม ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟตให้ค่าการแปลงผันของไดเอทิลอีเทอร์มากถึงร้อยละ 99.2 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส การสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์จะให้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน พิจารณาจากรูปที่ 4.28 และ 4.29 พบว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 และ +3 ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนมากกว่าร้อยละ 40 ในทุกช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา อาจกล่าวได้ว่าผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับสมมติฐาน คือ ไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารมัธยันต์ที่เกิดการสลายตัวได้เอทิลีนและน้ำ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลการทดลองจากรูปที่ 4.30 และ 4.31 พบว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 และ +3 ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคืออะซีทัลดีไฮด์ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าในขณะที่เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาออกซิเดชันโครเจนเพื่อได้อะซีทัลดีไฮด์ ยกเว้นเมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วยนิกเกิล (II) ฟอสเฟตจะไม่เกิดอะซีทัลดีไฮด์

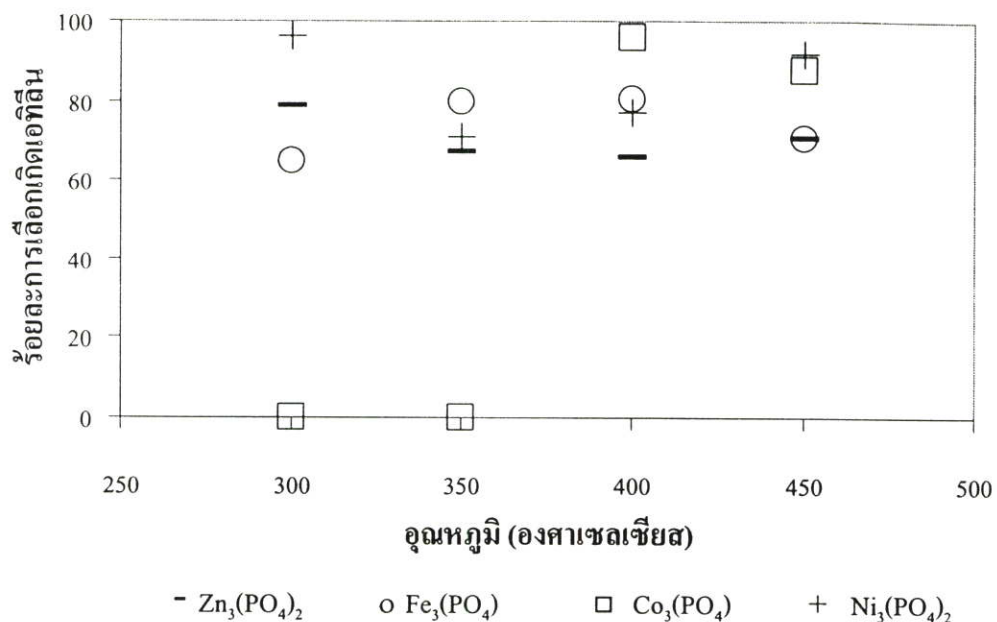
รูปที่ 4.32 และ 4.33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีโตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 และ +3 ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 เท่านั้นที่ได้อะซีโตน เหล็ก (III) ฟอสเฟตมีค่าการเลือกเกิดอะซีโตนร้อยละ 15.7 และ 14.1 ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ตามลำดับอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต และโครเมียม (III) ฟอสเฟต ได้อะซีโตนบ้างในปริมาณร้อยละ 6



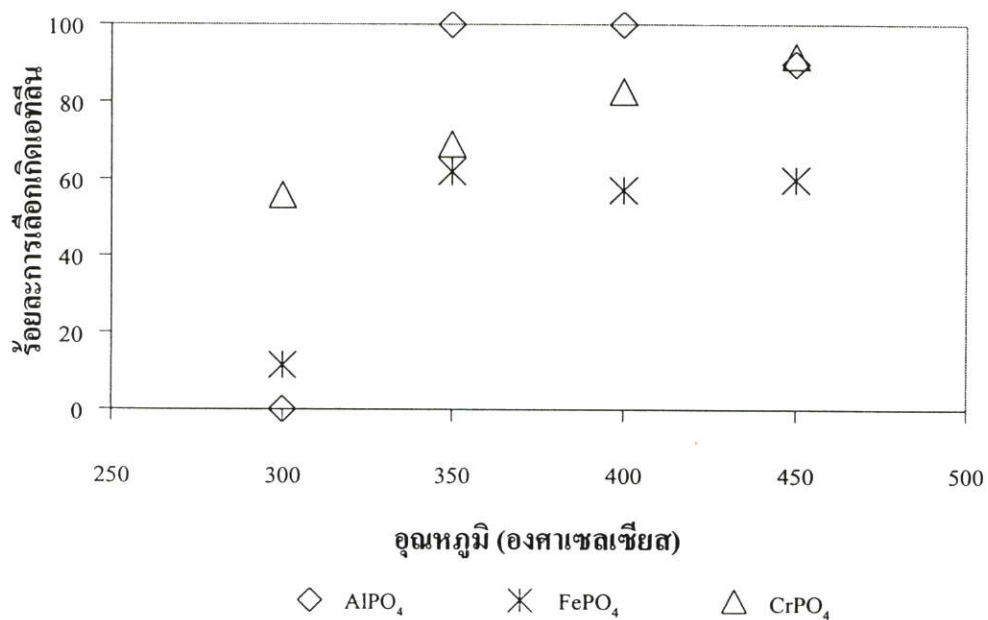
รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงของไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



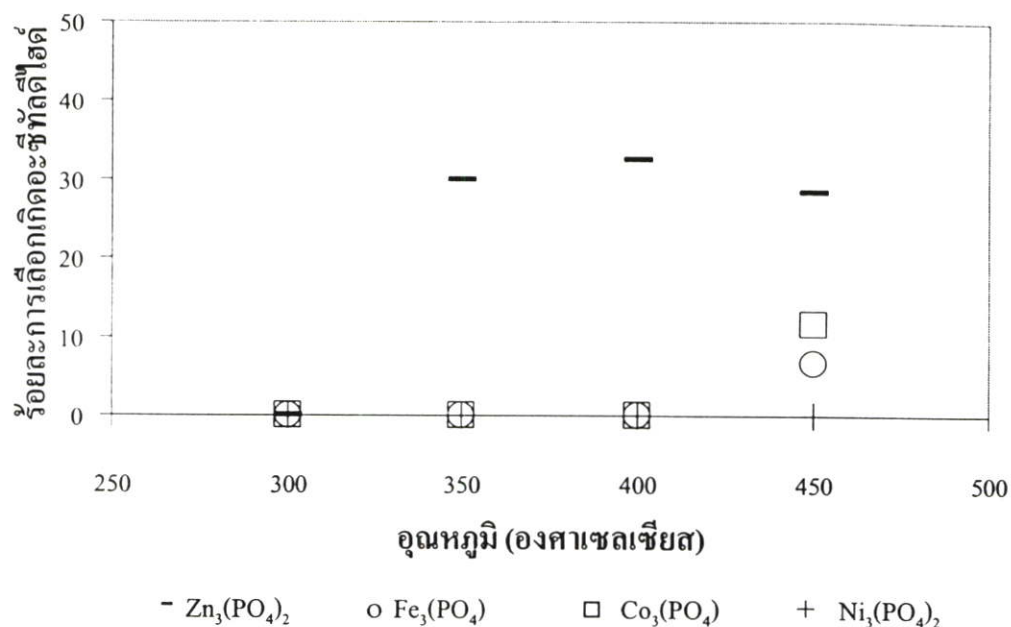
รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงของไดเอทิลอีเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



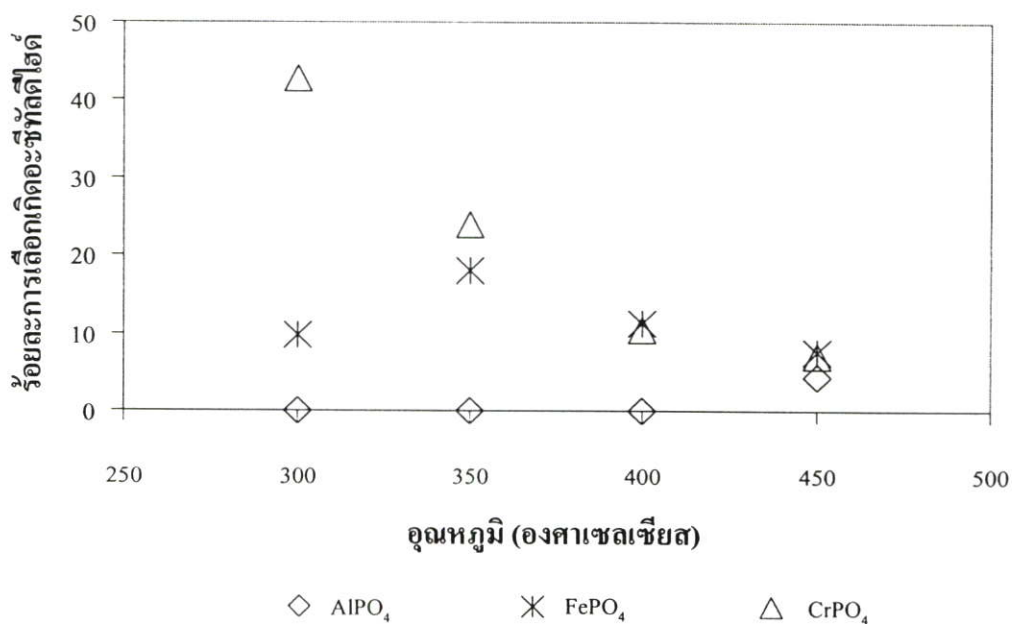
รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



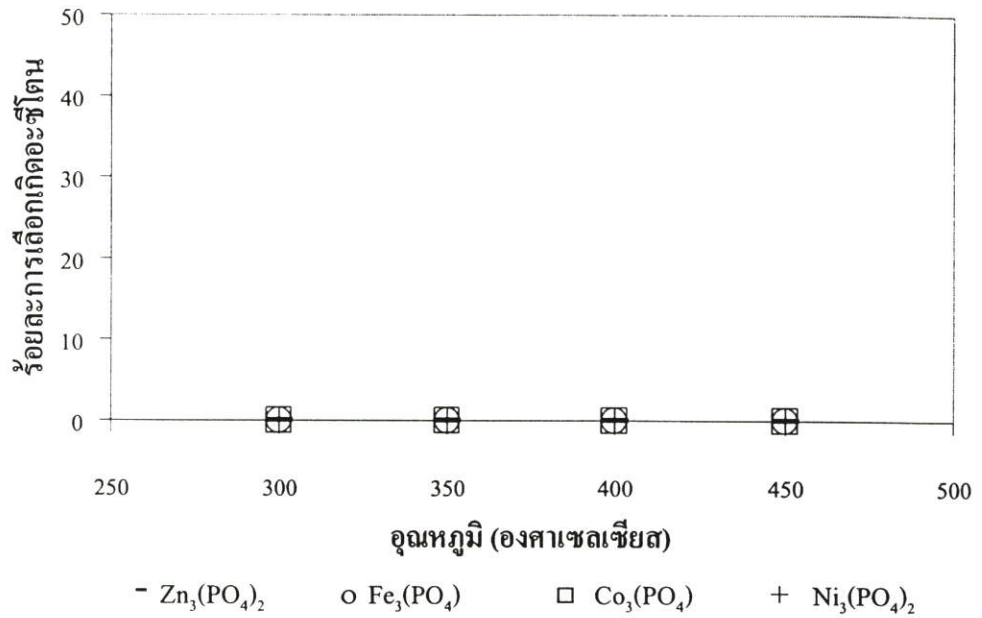
รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



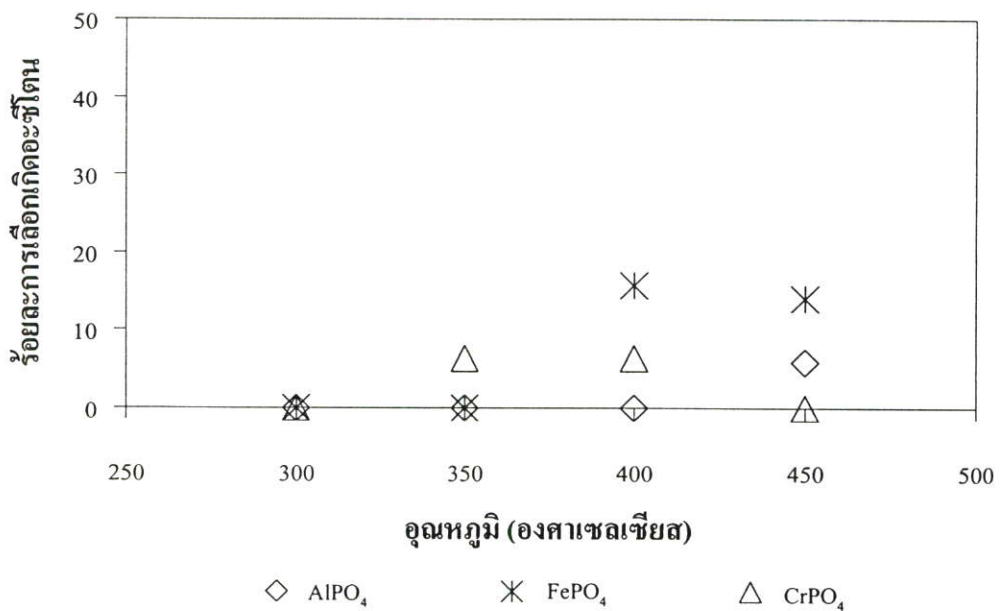
รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีทลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีไตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

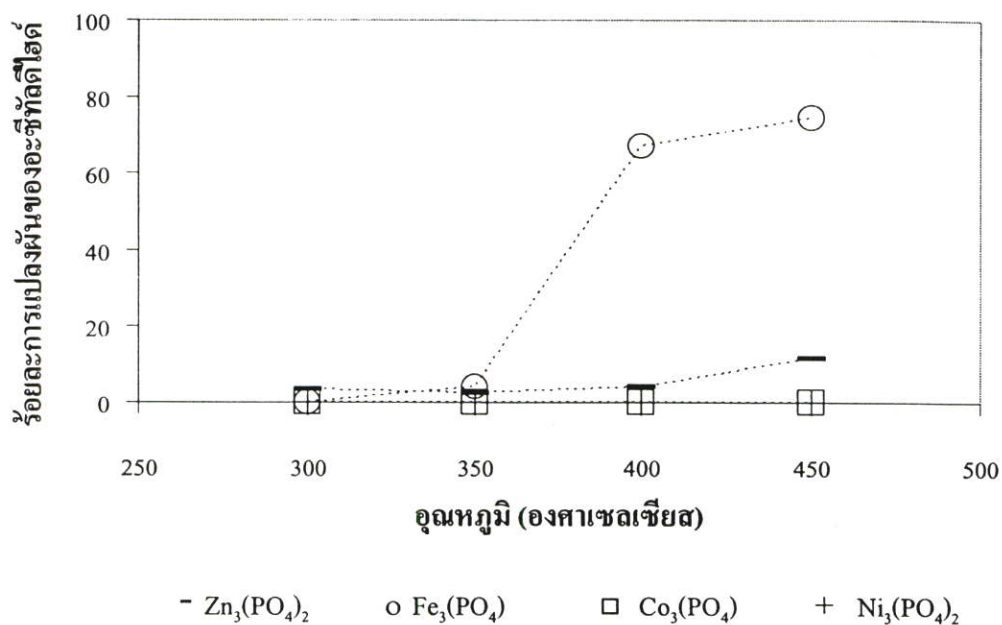


รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดอะซีไตนกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

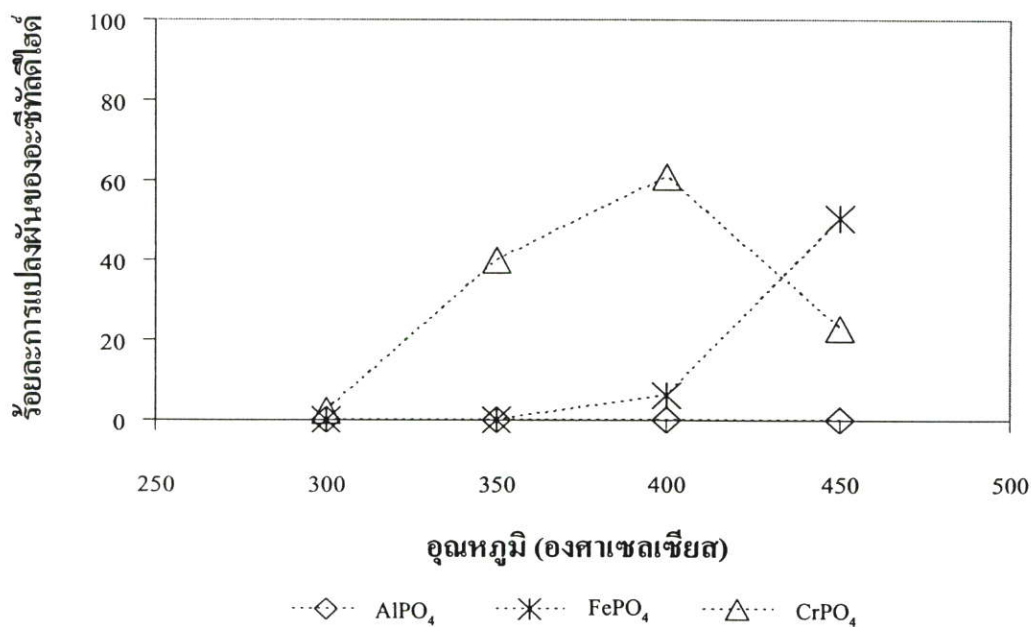
4.4 การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์และอะซีโตน

นอกจากไดเอทิลอีเทอร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตแล้ว ยังเกิด อะซีทัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการให้เกิดหรือให้เกิดขึ้นน้อยที่สุดคือปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอล มีรายงานวิจัยจำนวนมากรายงานว่า อะซีทัลดีไฮด์เป็นสารมัธยันต์ที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ หลายชนิด ซึ่งทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการคือปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเกิดเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีความซับซ้อนมากขึ้น อีกทั้งต้องลงทุนสร้างหน่วยแยกผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการที่เกิดขึ้นจากอะซีทัลดีไฮด์ ได้แก่ อะซีโตน เอทิลอะซีเตต คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของอะซีทัลดีไฮด์นี้ นอกจากจะลดความซับซ้อนของแนวทางการเกิดปฏิกิริยาแล้วยังเป็นการตรวจสอบด้วยว่าเอทิลีนที่เกิดจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตมีกลไกการเกิดที่เกี่ยวข้องกับอะซีทัลดีไฮด์หรือไม่ ซึ่งจะศึกษาได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตและในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะเช่นเดียวกับที่ใช้ในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์เกิดเพียงคาร์บอนไดออกไซด์ ฟอร์มาลดีไฮด์ และอะซีโตนเพียงเล็กน้อย

รูปที่ 4.34 และ 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของอะซีทัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ไอออน +2 และ +3 ตามลำดับ เมื่อใช้โลหะฟอสเฟตไอออน +2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต และสังกะสี (II) ฟอสเฟตเท่านั้นมีแนวโน้มการเพิ่มของค่าการแปลงผันของอะซีทัลดีไฮด์ตามการเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา เหล็ก (II) ฟอสเฟต มีค่าการแปลงผันของอะซีทัลดีไฮด์ร้อยละ 3.9 และ 74.6 ที่อุณหภูมิ 350 - 450 องศาเซลเซียส ส่วนสังกะสี (II) ฟอสเฟตมีค่าการแปลงผันเพิ่มจากร้อยละ 3.3 - 11.5 ในกรณีที่เมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะฟอสเฟต +3 พบว่าเหล็ก (III) ฟอสเฟต มีค่าการแปลงผันของอะซีทัลดีไฮด์ร้อยละ 50.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



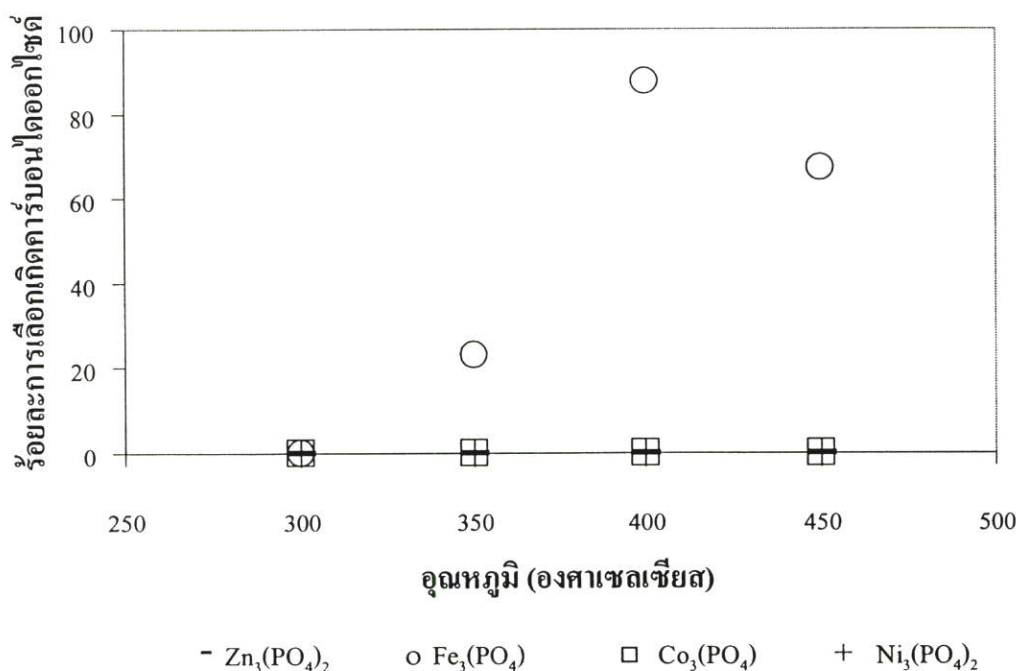
รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงผันของอะซีทิลไฮดรอกซีฟอสเฟตกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทิลไฮดรอกซีฟอสเฟตบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



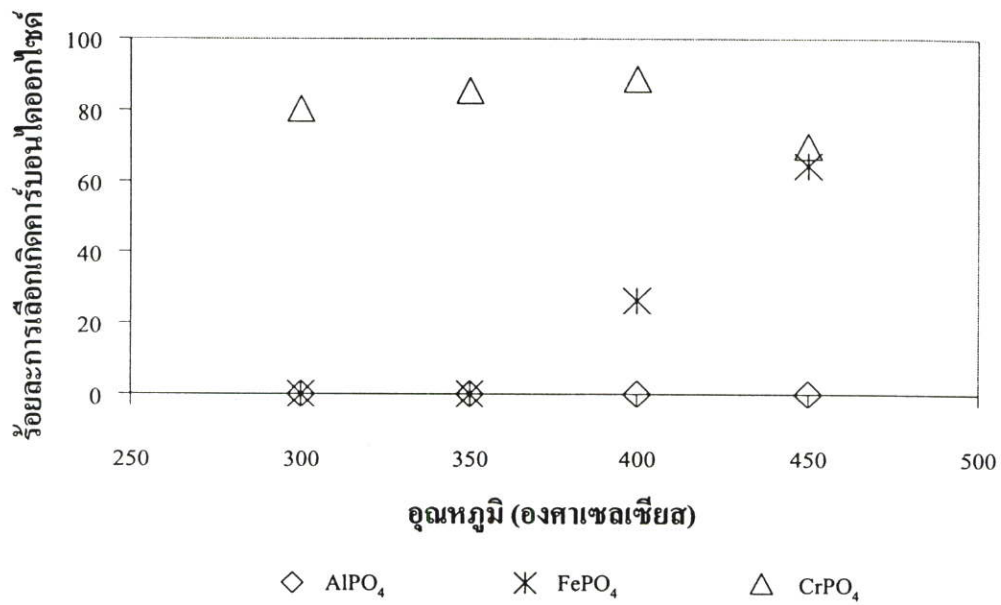
รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงผันของอะซีทิลไฮดรอกซีฟอสเฟตกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทิลไฮดรอกซีฟอสเฟตบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

รูปที่ 4.36 แสดงความสัมพันธ์ของค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่เร่งการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ ยกเว้นเหล็ก (II) ฟอสเฟต จะมีค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจากร้อยละ 23.1 ถึง 67.3 ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 450 องศาเซลเซียส ส่วนการเลือกเกิดอะซีโตนน้อยกว่าร้อยละ 1 ดังภาคผนวก ง ตารางที่ ง.1 ซึ่งสอดคล้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.1 – 4.14 นอกจากนั้นยังเกิดฟอร์มัลดีไฮด์และมีการเลือกเกิดสูงถึงร้อยละ 76.4 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และค่าการเลือกเกิดฟอร์มัลดีไฮด์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนสังกะสี (II) ฟอสเฟตให้ค่าการเลือกเกิดฟอร์มัลดีไฮด์ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.38

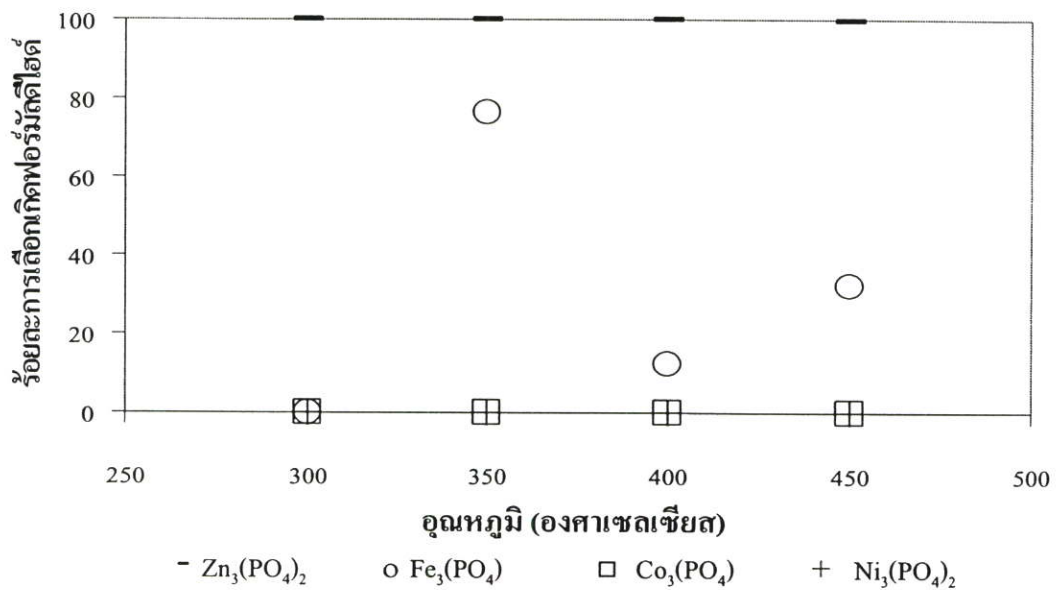
รูปที่ 4.37 แสดงความสัมพันธ์ของค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 พบว่าโครเมียม (III) ฟอสเฟตมีค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 70-90 ที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส ขณะเดียวกันมีการเกิดอะซีโตนแต่มีค่าการเลือกเกิดน้อยกว่าร้อยละ 1 ดังภาคผนวก ง ตารางที่ ง.2 และมีค่าการเลือกเกิดฟอร์มัลดีไฮด์สูงสุดที่ร้อยละ 29.3 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.39



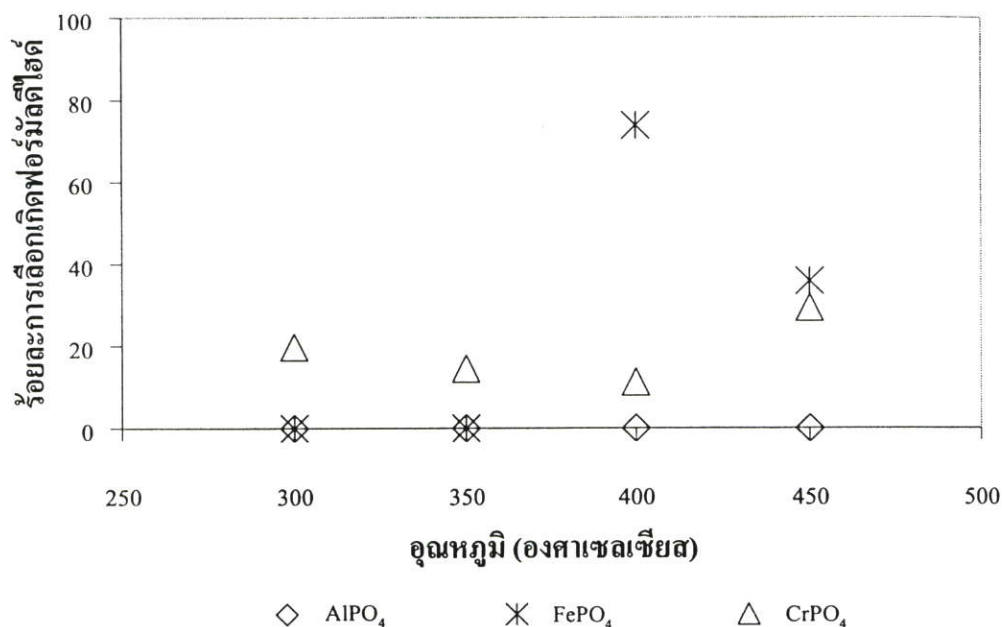
รูปที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทิลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดฟอร์มัลดีไฮด์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทิลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดฟอสเฟตชนิดต่างๆกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทิลไฮดรอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

หากพิจารณาปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของอะซีทิลไฮดรอกไซด์ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส อาจกล่าวได้ว่า อะซีทิลไฮดรอกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น แม้ว่าจะเพิ่มอุณหภูมิสลายตัวของอะซีทิลไฮดรอกไซด์สูงถึง 450 องศาเซลเซียส แต่เอทานอลแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงดังภาคผนวก ง.3

สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของอะซีโตนในระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของอะซีโตน ดังภาคผนวก ง.3

4.5 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่อปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

จากการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกันหลากหลายแนวทางในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต โดยภาพรวมแล้วกล่าวได้ว่าเกิดจากความแตกต่างของความแรงพันธะระหว่างกลุ่มเอทอกไซด์ที่กระทำกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ

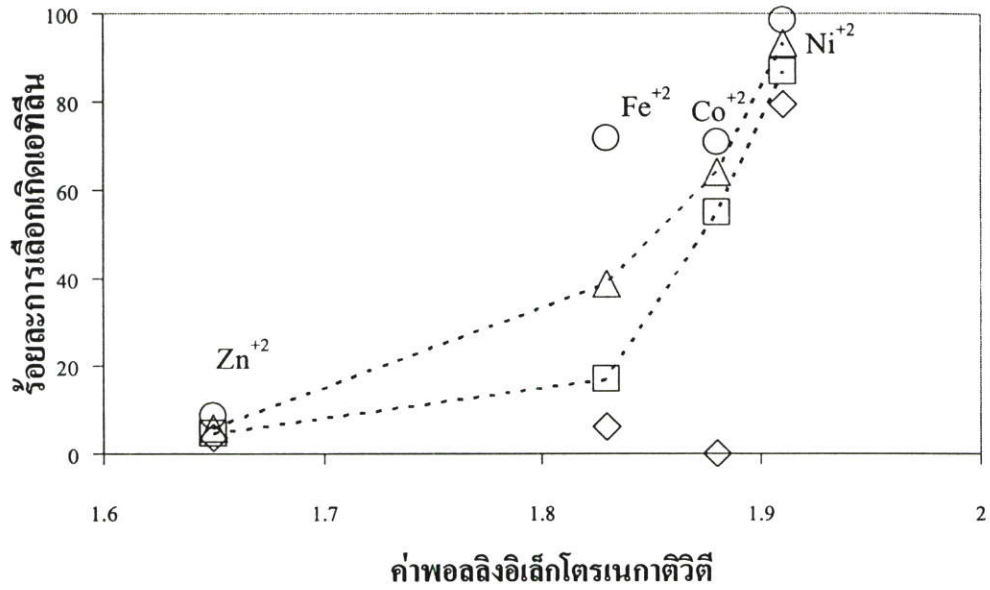
ความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนของไอออนโลหะต่างๆ ในโครงสร้างของโลหะฟอสเฟต แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีของไอออนโลหะ +2 และ +3 [11]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไอออน	พอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี
$Zn_3(PO_4)_2$	Zn^{+2}	1.65
$Fe_3(PO_4)_2$	Fe^{+2}	1.83
$Co_3(PO_4)_2$	Co^{+2}	1.88
$Ni_3(PO_4)_2$	Ni^{+2}	1.91
$AlPO_4$	Al^{+3}	1.61
$CrPO_4$	Cr^{+3}	1.66
$FePO_4$	Fe^{+3}	1.83

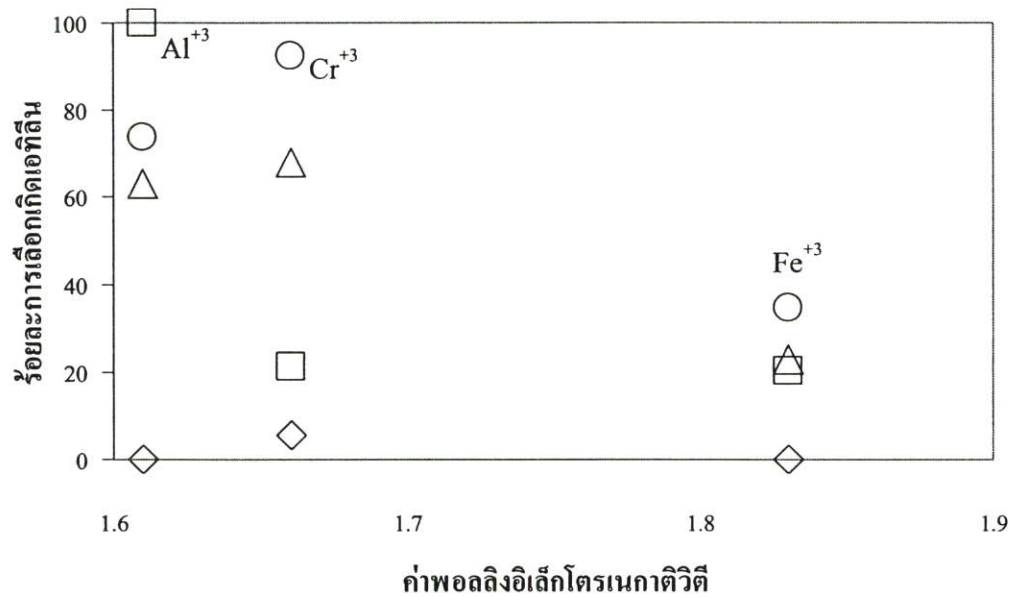
รูปที่ 4.40 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะฟอสเฟตไอออน +2 พบว่า Ni^{+2} กับ Co^{+2} ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส และ Fe^{+2} ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนมากกว่าร้อยละ 40 และพบว่าค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะไอออนทั้งสามมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 1.91, 1.88 และ 1.83 ค่านี้นี้มีความสำคัญต่อค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูง โดยสันนิษฐานว่าเอทานอลอาจแตกตัวให้คาร์บอนเนียมไอออน หมู่ไฮดรอกซิลจะถูกจับด้วยตำแหน่งกรดซึ่งคือตำแหน่งของไอออนโลหะเหล่านี้แล้วจะเกิดโครงสร้างมีรขันธ์แบบคาร์บอนเนียมไอออน หากไอออนโลหะเหล่านี้มีค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีเหมาะสมก็จะจับไอออนลบหรือหมู่ไฮดรอกซิลเข้ามาได้ดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 หากพิจารณาที่อุณหภูมิ 350 และ 400 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มให้การเลือกเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นตามค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีอย่างชัดเจน สำหรับ Zn^{+2} มีค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ คือ 1.65 และให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนต่ำกว่าร้อยละ 10 ในทุกช่วงอุณหภูมิ อาจเป็นไปได้ที่ค่านี้นี้เหมาะสมในการทำอันตรกิริยากับสารมีรขันธ์เอทอกไซด์บนพื้นผิวและเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวแบบขจัดไฮโดรเจนได้อะซีทัลดีไฮด์ ดังรูปที่ 4.19

รูปที่ 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทิลีนกับค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะฟอสเฟตไอออน +3 พบว่าโลหะไอออนทั้งสามชนิด คือ Al^{+3} Cr^{+3} และ Fe^{+3} มีค่า 1.61, 1.66 และ 1.83 ตามลำดับ ค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ Al^{+3} และ Cr^{+3} มีผลต่อการเพิ่มค่าการเลือกเกิดเอทิลีนคล้ายกับกรณีของ Ni^{+2} , Co^{+2} และ Fe^{+2} แต่ Fe^{+3} แม้มีค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงแต่กลับไม่สามารถเพิ่มการเกิดเอทิลีน



◇ 300 องศาเซลเซียส - □ 350 องศาเซลเซียส - △ 400 องศาเซลเซียส ○ 450 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทีลินกับค่าพอลดิ้งอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะฟอสเฟตไอออน +2 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



◇ 300 องศาเซลเซียส □ 350 องศาเซลเซียส △ 400 องศาเซลเซียส ○ 450 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกเกิดเอทีลินกับค่าพอลดิ้งอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะฟอสเฟตไอออน +3 (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

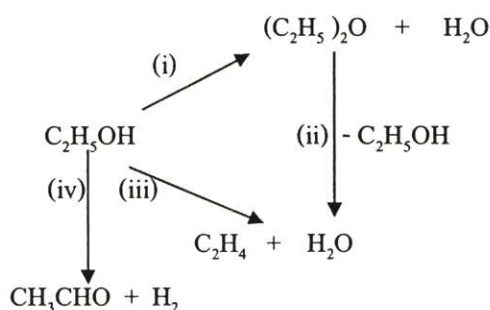
จากการเปรียบเทียบข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเพื่อให้ผลิตภัณฑ์หลักคือเอทิลีน ควรเลือกค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตี คือ 1.83 ของ Fe^{+2} และ 1.91 ของ Ni^{+2} อย่างไรก็ตามการอธิบายความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีอาจไม่ค่อยชัดเจนมากนัก แต่เนื่องจากค่านี้สัมพันธ์กับค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นค่าพอลลิงอิเล็กโตรเนกาติวิตีจะเป็นส่วนหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสเฟตร่วมกับข้อมูลจากตัวแปรอื่น

4.6 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

แนวทางการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะพิจารณาจากค่าการแปลงผันของเอทานอล การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ผลจากการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ และอะซีโตน รวมถึงสมมติฐานจากงานวิจัยต่างๆ เพื่ออธิบายแนวทางการเร่งปฏิกิริยาของโลหะฟอสเฟตแต่ละชนิด ดังนี้

4.6.1 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) ฟอสเฟต

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) ฟอสเฟต เอทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย กลไกส่วนใหญ่คาดว่าจะเกิดเป็นเอทิลีนโดยตรง พิจารณาจากค่าการเลือกเกิดเอทิลีนที่สูง และพบว่าแทบจะไม่เกิดไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาซึ่งไดเอทิลอีเทอร์ที่เกิดขึ้นนั้นจะสลายตัวเป็นเอทิลีน



รูปที่ 4.42 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (II) ฟอสเฟต

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิด

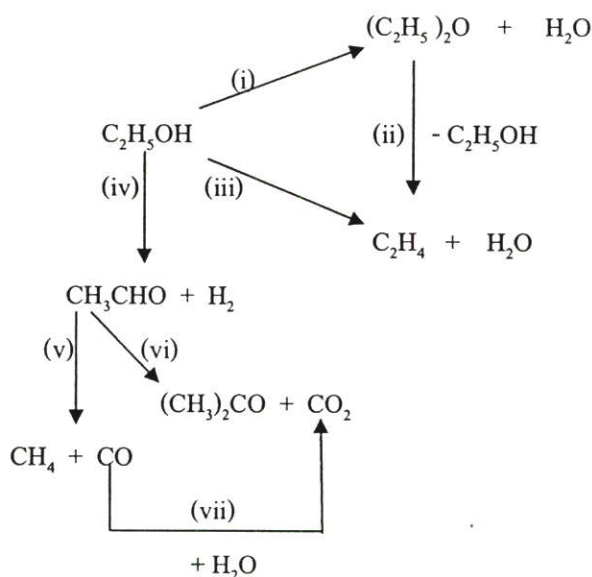
- (i) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อให้ไดไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส
- (ii) ปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์เพื่อให้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส
- (iii) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อให้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส

- (iv) ปฏิกริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อได้อะซีทัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส

ปฏิกริยาการขจัดไฮโดรเจนเป็นปฏิกริยาที่เกิดแข่งขันกับปฏิกริยาขจัดน้ำของเอทานอล ปฏิกริยาบนโคบอลต์ (II) ฟอสเฟต ค่อนข้างซับซ้อน อาจไม่เหมาะสมสำหรับเร่งปฏิกริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเกิดเอทิลีน แนวทางการเกิดปฏิกริยา ดังรูปที่ 4.42

4.6.2 แนวทางการเกิดปฏิกริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต

การใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต เอทานอลมีการเปลี่ยนแปลงสูงมากและคงที่ที่ร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิการเร่งปฏิกริยา และมีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์มาก ได้แก่ ไดเอทิลอีเทอร์ เอทิลีน น้ำ อะซีทัลดีไฮด์ ไฮโดรเจน อะซีโตน คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน แสดงว่ากลไกการเร่งปฏิกริยาบนเหล็ก (II) ฟอสเฟต มีความซับซ้อนมากซึ่งทำให้จะต้องเพิ่มการลงทุนเพื่อสร้างหน่วยแยกผลิตภัณฑ์และเสี่ยงต่อความเป็นพิษของผลิตภัณฑ์ที่เกิดมากขึ้น นอกจากนี้ระหว่างการเร่งปฏิกริยามีไค้กเกิดบนผิวของตัวเร่งปฏิกริยาซึ่งมีผลต่อค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ดังนั้นกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต ไม่เหมาะสมสำหรับเร่งปฏิกริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเกิดเอทิลีน แนวทางการเกิดปฏิกริยา ดังรูปที่ 4.43



รูปที่ 4.43 แนวทางการเกิดปฏิกริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต

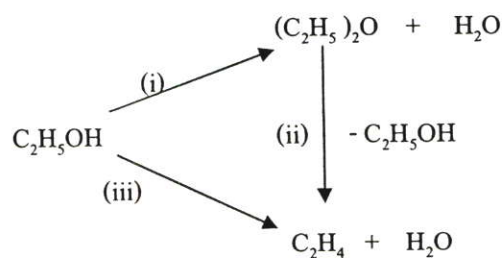
ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิด

- (i) ปฏิกริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้น้ำและเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส

- (ii) ปฏิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์เพื่อไ้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส
- (iii) ปฏิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อไ้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส
- (iv) ปฏิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อไ้อะซีทัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส
- (v) ปฏิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์เพื่อไ้มีเทนและ คาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส
- (vi) ปฏิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์เพื่อไ้อะซีโตนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส
- (vii) ปฏิริยาเพื่อไ้อะซีโตนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส

4.6.3 แนวทางการเกิดปฏิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต

การใช้ตัวเร่งปฏิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต เอทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมากตาม การเพิ่มของอุณหภูมิ การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้อยมากและเกิดผลิตภัณฑ์เพียง 2 ชนิด คือ เอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ เมื่อพิจารณาจากค่าการเลือกเกิดพบว่าเกิดเอทิลีนสูงมากและเกิด ไดเอทิลอีเทอร์เพียงเล็กน้อย อาจกล่าวได้ว่ากลไกการเกิดปฏิริยาไม่มีความซับซ้อนและผลิตภัณฑ์ ข้างเคียงที่เกิดคือไดเอทิลอีเทอร์ยังสามารถสลายตัวเป็นเอทิลีน จึงถือว่าเป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิริยา นิกเกิล (II) ฟอสเฟต นอกจากนี้ทั้งยังไม่พบการเกิด โก้กบนผิวของตัวเร่งปฏิริยา แนวทาง การเกิดปฏิริยา ดังรูปที่ 4.44



รูปที่ 4.44 แนวทางการเกิดปฏิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต

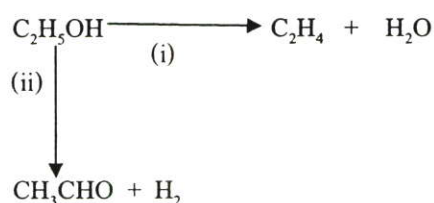
ปฏิริยาที่คาดว่าจะเกิด

- (i) ปฏิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อไ้ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส

- (ii) ปฏิบัติการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์เพื่อไดเอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส
- (iii) ปฏิบัติการจัดน้ำของเอทานอลเพื่อไดเอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส

4.6.4 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาสังกะสี (II) ฟอสเฟต

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสังกะสี (II) ฟอสเฟต เอทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมากตามการเพิ่มของอุณหภูมิและไดอะซีทัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก เกิดเอทิลีนน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนน้อยกว่าร้อยละ 10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไม่มีความซับซ้อน แต่ดังได้แสดงก่อนนี้แล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้เหมาะสำหรับเร่งปฏิกิริยาจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อเกิดอะซีทัลดีไฮด์ จึงไม่เหมาะในการเร่งปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเกิดเอทิลีน แนวทางการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.45



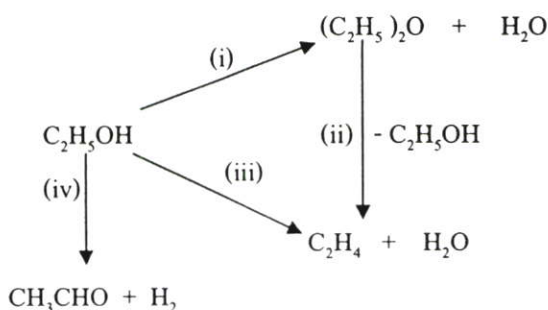
รูปที่ 4.45 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาสังกะสี (II) ฟอสเฟต

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิด

- (i) ปฏิบัติการจัดน้ำของเอทานอลเพื่อไดไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส
- (ii) ปฏิบัติการจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อไดอะซีทัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส

4.6.5 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต

แม้ว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต จะเกิดเอทิลีนค่อนข้างมากแต่การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ก็มากด้วยโดยเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ น้ำ อะซีทัลดีไฮด์ และไฮโดรเจน และพบว่าเอทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยตลอดช่วงอุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา ค่าการแปลงผันของเอทานอลต่ำกว่าร้อยละ 5 กล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟตไม่เหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเกิดเอทิลีน แนวทางการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.46



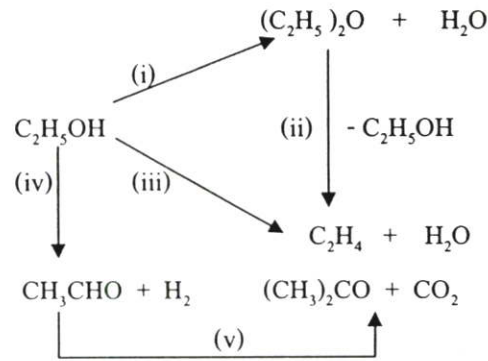
รูปที่ 4.46 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิด

- (i) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส
- (ii) ปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์เพื่อได้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส
- (iii) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส
- (iv) ปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อได้อะซีทัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

4.6.6 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต เอทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด และคงที่ที่ค่าการแปลงผันร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส และเกิดการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์มาก ได้แก่ เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ น้ำ อะซีทัลดีไฮด์ ไฮโดรเจน อะซีโตน และคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับเอทิลีนเกิดมากถึงร้อยละ 90 ที่ 450 องศาเซลเซียส ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของอะซีทัลดีไฮด์และอะซีโตนลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น กลไกการเกิดปฏิกิริยามีความซับซ้อน อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานี้ก็อาจมีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลแม้ว่าจะไม่ดีเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ซึ่งหากทำการพัฒนาและปรับปรุงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ แนวทางการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.47



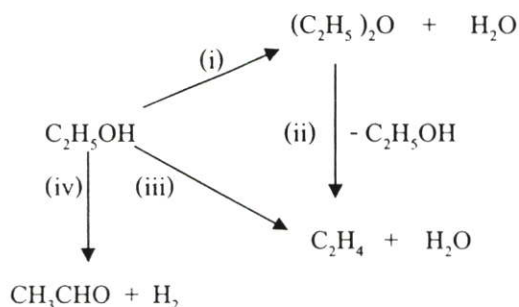
รูปที่ 4.47 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม (III) ฟอสเฟต

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิด

- (i) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส
- (ii) ปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์เพื่อได้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส
- (iii) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 200-450 องศาเซลเซียส
- (iv) ปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อได้อะซีทัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 100-450 องศาเซลเซียส
- (v) ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์เพื่อได้อะซีโตนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส

4.6.7 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ฟอสเฟต

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ฟอสเฟต เอทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยมากโดยพิจารณาจากค่าการแปลงผันมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 5 ตลอดช่วงอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน แต่ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นที่เกิดขึ้นมีหลายชนิด ได้แก่ ไดเอทิลอีเทอร์ น้ำ อะซีทัลดีไฮด์ และไฮโดรเจน กลไกการเกิดปฏิกิริยามีความซับซ้อนจึงอาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ฟอสเฟต ไม่เหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเกิดเอทิลีน แนวทางการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.48



รูปที่ 4.48 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ฟอสเฟต

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิด

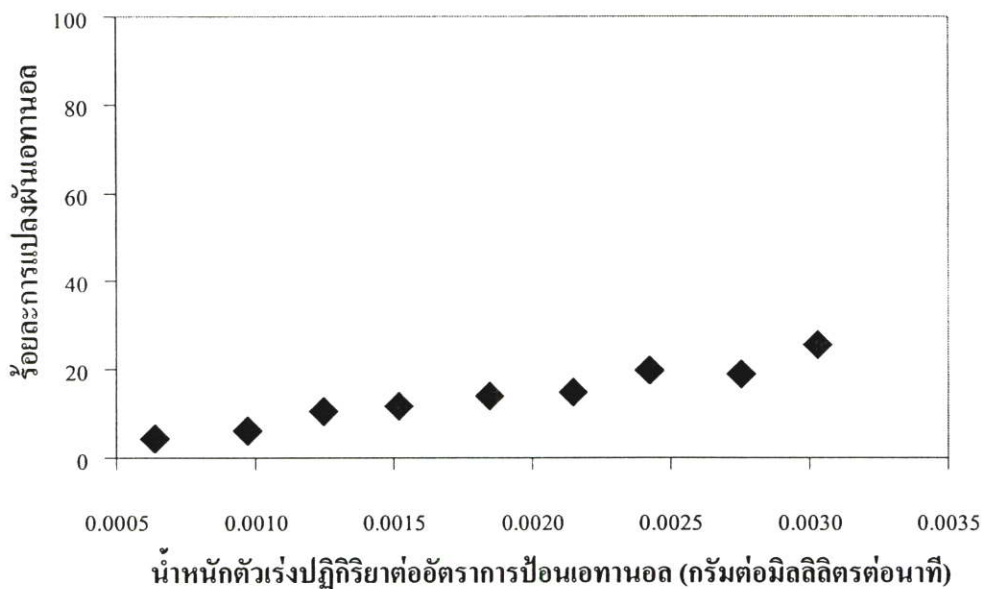
- (i) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส
- (ii) ปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์เพื่อได้เอทิลีนและน้ำ ที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส
- (iii) ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนและน้ำที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส
- (iv) ปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนของเอทานอลเพื่อได้อะซีทัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส

จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลและผลการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล รวมทั้งการพิจารณาแนวทางการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์เอทิลีน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต เพราะให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลสูง มีการเลือกเกิดเอทิลีนสูง และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเพียงชนิดเดียวคือไดเอทิลอีเทอร์ซึ่งมีค่าการเลือกเกิดน้อย อีกทั้งไดเอทิลอีเทอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและได้เอทิลีน

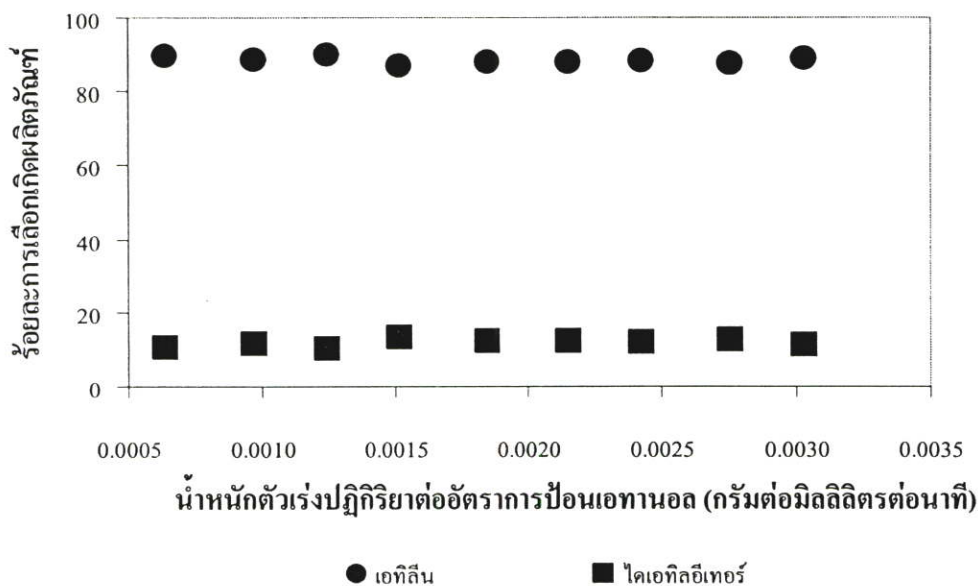
4.7 การวิเคราะห์หาเวลาสัมผัสของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.49 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลกับค่าการแปลงผันของเอทานอลจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการแปลงผันของเอทานอลเปลี่ยนแปลงจากร้อยละ 0 ถึง ร้อยละ 25 เมื่อเพิ่มเวลาสัมผัส (Weight of catalyst per flow rate of reactant, W/F) แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลสารและ/หรือการถ่ายเทความร้อน

ภายใต้ภาวะการศึกษา [42] ซึ่งพิจารณาได้จากเมื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ลงมาครั้งหนึ่งพบว่าค่าการแปลงผันไม่ได้ลดลงเป็นครั้งหนึ่งตามการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้น แต่ค่าการแปลงผันคงที่ แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยผลของจลนพลศาสตร์ รูปที่ 4.50 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลกับค่าการเลือกเกิดเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงเวลาสัมผัส (W/F) และไม่ขึ้นกับค่าการแปลงผันของเอทานอล ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายในงานวิจัยของ T. Mori [57]



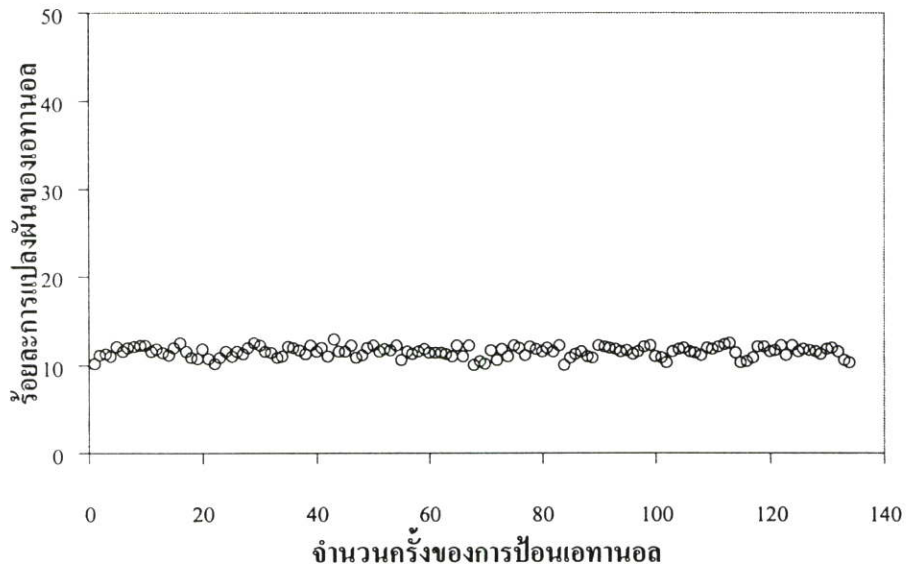
รูปที่ 4.49 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลกับค่าการแปลงผันของเอทานอลจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



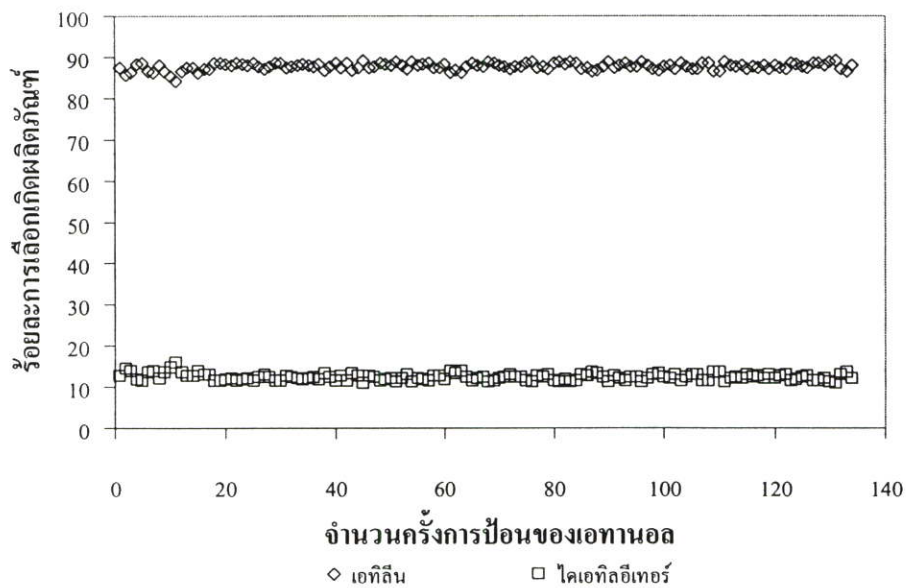
รูปที่ 4.50 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนเอทานอลกับค่าการเลือกเกิดเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

4.8 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากจะทดสอบหาเวลาสัมผัสแล้ว ในการนำนิกเกิล (II) ฟอสเฟตไปประยุกต์ใช้ควรมีข้อมูลความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรต่ำจะเสียเวลาและสิ้นเปลืองพลังงานในการเปิด-ปิดระบบเพื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.51 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟตมีความเสถียรนานกว่า 1,500 นาที หรือมากกว่า 100 ครั้งของการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล และเกิดเอทิลีนมาก ไดเอทิลอีเทอร์น้อย ดังรูปที่ 4.52 ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ค่อนข้างคงที่ ไม่มีผลิตภัณฑ์อื่น นอกจากนั้นอาจติดตั้งระบบการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำใหม่จากระบบพัลส์เป็นระบบแบบต่อเนื่องซึ่งป้อนเอทานอลตลอดเวลาและทดลองจนค่าการแปลงผันของเอทานอลลดลงอย่างชัดเจนจนถึงประมาณร้อยละ 5 จึงหยุดการทดลอง ในงานวิจัยนี้ศึกษาระบบพัลส์เพราะเป็นการศึกษาแนวทางการเกิดปฏิกิริยาและหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาย้อนกลับ เช่น ปฏิกิริยาการเติมน้ำ (Hydration) หรือปฏิกิริยาย้อนกลับของผลิตภัณฑ์อื่น



รูปที่ 4.51 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งที่การป้อนเอทานอลกับค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลจากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)



รูปที่ 4.52 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งที่การป้อนเอทานอลกับค่าการเลือกเกิดเอทิลีน และไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตในช่วงอุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส พบว่ามีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ คือ เอทิลีน ไคเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ อะซีโตน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และ ฟอร์มัลดีไฮด์ ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้ง 7 ชนิด คือ เอทิลีน ส่วนผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งไม่ต้องการที่เกิดขึ้นคือ ไคเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ หรืออะซีโตน

จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลและผลการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล รวมทั้งการพิจารณาแนวทางการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์เอทิลีน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต เพราะให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลร้อยละ 87.3 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส การเลือกเกิดเอทิลีนสูงเมื่ออุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นและให้ค่ามากที่สุดร้อยละ 98.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อาจเพราะตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความเป็นกรดสูง และมีพื้นที่ผิว 32.4 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งต่างจากผลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมิเนียม (III) ฟอสเฟต ซึ่งแม้ว่าจะมีค่าความเป็นกรดมากที่สุดแต่มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลน้อย อีกทั้งนิกเกิล (II) ฟอสเฟต สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเพียงชนิดเดียวคือ ไคเอทิลอีเทอร์และมีค่าการเลือกเกิดน้อย และไคเอทิลอีเทอร์ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาสลายตัวได้เอทิลีน นอกจากนั้นแนวทางการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟตก็ไม่ซับซ้อน และสอดคล้องกับข้อสมมติฐาน คือ (1) ไคเอทิลอีเทอร์เป็นสารมัธยันต์ซึ่งเกิดจากการขจัดน้ำของเอทานอลและเกิดการขจัดน้ำของไคเอทิลอีเทอร์ต่อไปเพื่อเกิดเอทิลีน (2) เอทิลีนเกิดได้โดยตรงจากปฏิกิริยาขจัดน้ำซึ่งมีความสามารถสูงในการแข่งขันกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อได้ไคเอทิลอีเทอร์และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่น เช่น ปฏิกิริยาขจัดไฮโดรเจนซึ่งเกิดได้คิบนตัวเร่งปฏิกิริยาสังกะสี (II) ฟอสเฟต และ โคบอลต์ (II) ฟอสเฟต และปฏิกิริยาสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์เพื่อได้ อะซีโตน มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเกิดได้คิบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (II) ฟอสเฟต และ โครเมียม (III) ฟอสเฟต

จากการหาเวลาสัมผัสของเอทานอลซึ่งให้เห็นว่ามีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงตลอดช่วงเวลาสัมผัส (W/F) บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต และการกระจายตัวนี้ไม่ขึ้นกับค่าการแปลงผันของเอทานอล

ผลของการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (II) ฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่านานกว่า 1,500 นาที หรือมากกว่า 100 ครั้งของการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำ

ของเอทานอล ผลิตภัณฑ์ที่เกิด คือ เอทิลีนมีค่าการเลือกเกิดร้อยละ 88 และไดเอทิลอีเทอร์เพียงร้อยละ 12

ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต อาจศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ผลจากการเติมตัวรองรับ (Support) ตัวส่งเสริม (Promoter) หรือศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบกับผลการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำในงานวิจัยนี้ นอกจากนี้ อาจศึกษาผลของอันดับปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยา หรือผลทางอุณหพลศาสตร์เพิ่มเติม

เอกสารอ้างอิง

- [1] การนำเข้าน้ำมันดิบ, รายงานสรุปผลการใช้พลังงานประจำเดือนกรกฎาคม 2548 เสนอ คณะรัฐมนตรี, สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน, กระทรวงพลังงาน, 2548.
- [2] “อุตสาหกรรมน้ำตาล”, [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก www.asiaplus.co.th
- [3] J. M. Campelo, A. Garcia, J. F. Herencia, D. Luna, J. M. Marinas and A. A. Romero, “Conversion of Alcohols (α -Methylated Series) on $AlPO_4$ Catalysts”, *J. Catal.*, 151, 307-317, 1995.
- [4] X. Gao and I. E. Wachs, “Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties”, *Catal. Today*, 51, 233-254, 1999.
- [5] T. Zaki “Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts”, *Colloids. Sci.*, 284, 606-613, 2005.
- [6] M. M. Doheim and H. G. El-Shobaky, “Catalytic conversion of ethanol and *iso*-propanol Over ZnO-treated Co_3O_4/Al_2O_3 solids”, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Aspects.*, 204, 169-174, 2002.
- [7] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia and C. R. Apesteguia, “Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides”, *J. Catal.*, 178, 499-510, 1998.
- [8] I. Mochida, A. Kato and T. Seiyama, “Elimination Reactions on Solid Acid Catalysts”, *J. Catal.*, 22, 23-29, 1971.
- [9] O. Mikkelsen and S. Kolboe, “The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta”, *M. Meso. Mater.*, 29, 173-184, 1999.
- [10] J. B. Moffat and A. S. Riggs, “Catalytic Activity and Selectivity of Boron Phosphate in the Decomposition of Ethyl Alcohol Vapor.”, *J.Catal.*, 28, 157, 1973
- [11] G. Wulfsberg, “Inorganic Chemistry”, University Science Books, California, 2000.
- [12] “ภาพรวมโครงสร้างอุตสาหกรรมปิโตรเคมีไทย” [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก <http://www.oie.go.th/Benchmarking/2546/Petrol/PetrolOverallArch.htm>
- [13] ศุภวรรณ ดันตยานนท์ “เอทิลีนและอนุพันธ์ของเอทิลีน” เอกสารประกอบการบรรยาย ปิโตรเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [14] L.G. Wade, JR., *Organic Chemistry*, Prentice-Hall, NJ, 2003.
- [15] รำไพ สิริมนกุล “เคมีอินทรีย์เบื้องต้น” สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, กรุงเทพฯ, 225-239, 2543.

- [16] สมพงษ์ จันทรโพธิ์ศรี “เคมีอินทรีย์ เล่ม 1” สำนักพิมพ์ศูนย์ส่งเสริมวิชาการ, กรุงเทพฯ, 49-60 และ 95-129.
- [17] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ “การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์” โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ, หน้า 40 และ 63-141, 2547.
- [18] T. R. James, “Principles of Catalyst Development”, A Division of Plenum Publishing Corporation, New York, 11-22, 1982.
- [19] จารุมาลย์ ฝาสุกวนิช “เคมีอินทรีย์ 1” สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, กรุงเทพฯ, 61-66, 2540.
- [20] D. E. Bryant and W. L. Kranich., “Ethanol Conversion to Hydrocarbons over ZSM5”, J. Catal., 8, 8, 1967.
- [21] P. D Weisz..., V. J Frillete, R. W Maatman and E. B.Mower, “Ethanol reactions over the surface of mordenite”, J. Catal., 1, 307, 1962.
- [22] V. J. Frillete and G. W. Munns, “Dehydration of 2-Propanol over Na/Fujizite”, J. Catal., 4, 504, 1965.
- [23] K. M. Minachev, V. I. Garanin and Y. I. Isakov, “Decomposition of 1-Proanol and 2-Propanol over Y-Zeolite”, Bull. Acad. Sci., USSR, 1635, 1964.
- [24] Y. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, “Ethanol Decomposition Over γ Al_2O_3 ”, J. Chem Soc. Faraday Trans., 8, 74, 1978.
- [25] J. D. Butler, T. C. Poles and B. T. Wood., “Ethanol Decomposition to Olefins over Molecular Sieve 13X”, J. Catal., 16, 239-244, 1970.
- [26] S. M. Gates, J. N. Russell and J. T. Yates, “Synthesis of lower olefins from methanol and subsequent conversion of ethylene to higher olefins via oligomerisation”, Surf Sci., 187, 387, 1987.
- [27] Y. Shinohara, T. Nakajima, S. Suzuki, S. Mishima and H. Ishikawa, “Dehydration mechanism of gaseous ethanol over salt catalysts”, J. Chem. Software, 4, 89, 1997.
- [28] E. A. Ek-Sharkawy, M. R. Mostafa and A. M. Youssef “Changes in surface and catalytic dehydration activities of 2-propanol on AlPO-5 induced by silver impregnation”, Colloids Surf., 157, 211-218, 1999.
- [29] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska and J. Poltowicz., “Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts supported on alumina and silica-alumina”, J. Catal., 207, 296-306, 2002.
- [30] M. M. Mohamed, “Catalytic properties of Fe ion-exchanged mordenite toward the ethanol

- transformation: influence of the methods of preparation”, *J. Mol. Cat. A.*, 200, 301-313, 2003.
- [31] S. Delsarte and P. Grange, “Butan-1-ol and butan-2-ol dehydration on nitrated aluminophosphates: influence of nitridation on reaction pathways”, *Appl. Catal.*, 259, 269-279, 2003.
- [32] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba and K. Murata, “Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts”, *Catal. Lett.*, 105, 3-4, 249-252, 2005.
- [33] วัชรกรณัฏ์ ปราณี่ สุธาสิณี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์, “การเร่งปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนด้วยสารประกอบโลหะฟอสเฟต” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15, โรงแรมจอมเทียนปาล์มบีช รีสอร์ท, ชลบุรี, 27-28 ตุลาคม 2548. หน้า 1-7
- [34] “Borealis plans ethylene production from bioethanol”, *Chemical Business, India*, 20(2), 84, 2006.
- [35] J. Bussi, S. Parodi, B. Irigaray and R. Kieffer “Catalytic transformation of ethanol into acetone using copper-pyrochlore catalysts”, *Appl. Catal.*, 172, 117-129, 1998.
- [36] Y. Kamiya, S. Sakata, Y. Yoshinaga, R. Ohnishi and T. Okuhara, “Zirconium phosphate with a high surface area as a water-tolerant solid acid”, *Catal. Lett.*, 94, 45-47, 2004.
- [37] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt and J. Perregaard, “Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts”, *Catal. Commun.*, 6, 147-152, 2005.
- [38] M. M. Doheim, S. A. Hanafy and G. A. El-Shobaky, “Catalytic conversion of ethanol and isopropanol over the Mn_2O_3/Al_2O_3 system doped with Na_2O ”, *Mater. Lett.*, 55, 304-311, 2002.
- [39] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba and K. Murata, “Dehydration of ethanol into ethylene over solid-acid catalysts”, *Catal. Lett.*, 105, 249-252, 2005.
- [40] C. M. Fougret and W. F. Holderich, “Ethylene hydration over metal phosphates impregnated with phosphoric acid”, *Appl. Catal.*, 207, 295-301, 2001.
- [41] V. Siva Kumar, A. H. Padmasri, C. V. V. Satyanarayana, I. Ajit Kumar Reddy, B. David Raju and K. S. Rama Rao, “Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether”, *Catal. Commun.*, 7, 745-751, 2006.

- [42] K. Omata, Y. Watanabe, T. Umegaki, G. Ishiguro and M. Yamada, "Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor", *Fuel*, 81, 1605-1609, 2002.
- [43] D. R. Kennedy, G. Webb, S. D. Jackson and D. Lennon, "Propyne hydrogenation over alumina-supported palladium and platinum catalysts", *Appl. Catal.*, 259, 109-120, 2004.
- [44] K. V. Topchieva, K. Yun-Pin and I. V. Smimrnova, "Surface composition and chemical activity of γ -Al₂O₃", *Adv. Catal.*, 9, 799, 1957.
- [45] G. A. M. Hussein, N. Sheppard, M. I. Zaki and R. B. Fahim, "Catalytic reaction of ethanol on γ -Al₂O₃ and TiO₂", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87, 2661, 1991.
- [46] E. A. El-Katatny, S. A. Halawy, M. A. Mohamed and M. I. Zaki, "Recovery of ethane-selective FeO_x/Al₂O₃ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical waste" *Appl. Catal. A*, 199, 83-92, 1999.
- [47] G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp, "Dehydrogenation of alcohol", *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Vol. 5, 2159-2165, 1995.
- [48] T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, W. J. Shen and S. Imamura "Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone" *Appl. Catal.*, 279, 273-277, 2005.
- [49] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann and M. A. Barteau "Reactions of acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-supported catalysts", *J. Catal.*, 155, 2, 219-237, 1995.
- [50] T. Nakajima, H. Nameta, S. Mishima, I. Matsuzaki and K. Tanabe, "A highly active and highly selective oxide catalyst for the conversion of ethanol to acetone in the presence of water vapour" *J. Mater. Chem*, 4, 853-858, 1994.
- [51] K. S. Kim and M. A. Barteau, "Partways for carboxylic acid decomposition on titania", *Langmuir*, 4, 945, 1988.
- [52] D. J. Elliot and F. Pennela, "Conversion of propanal to pentan-3-one using lanthanide oxide" *J. Catal.* 119, 359, 1989.
- [53] K. Takeshita, S. Nakamura and K. Kawamoto, "Reduced copper catalyzed conversion of primary alcohols into esters and ketones", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2622-2627, 1978.
- [54] H. Hatori, "Heterogeneous basic catalysis" *Chem. Rev.*, 95, 537, 1995.
- [55] M. J. Kagan, I. A. Sobolwv and G. D. Lubarsky, "Folgereaktionen bei heterogener katalyse, iii: der mechanismus der bildung von acetone aus acetaldehyd und wasser" *Chem. Ber.*, 68, 1140, 1935.

- [56] B.M. Abu-Zied and A.M. El-Awad, "The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd-Cr-O system II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and insitu electrical conductivity measurements", *J. Mol. Catal. A.*, 176, 227-246, 2001.
- [57] T. Mori "Hydrodechlorination of Chlorinated Organic Compounds over Supported Noble Metal Catalysts", TIT, Tokyo, 2004.

ภาคผนวก

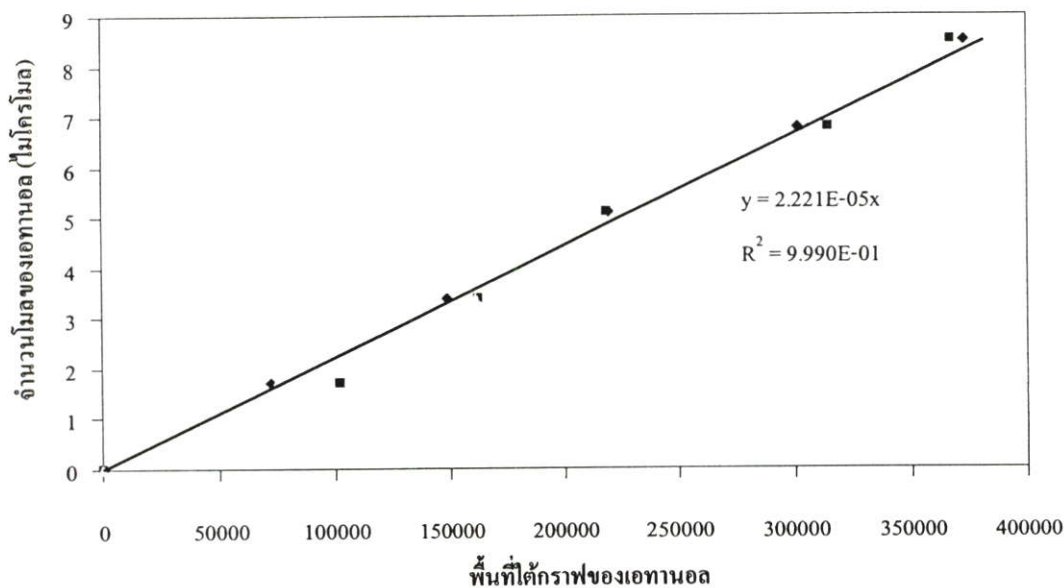
ภาคผนวก ก

การสร้างกราฟมาตรฐานของสารมาตรฐาน

หากภาวะมาตรฐานของสารมาตรฐาน ได้แก่ เอทานอล เมทานอล เอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีทัลดีไฮด์ อะซีโตน ฟอร์มัลดีไฮด์ น้ำกลั่น เอทิลอะซีเตต มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และแอมโมเนีย ข้อมูลสำหรับสร้างกราฟมาตรฐานและกราฟมาตรฐาน แสดงดัง ตารางที่ ก.1 – ก.13 และ รูปที่ ก.1 – ก.13

ตารางที่ ก.1 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานเอทานอล

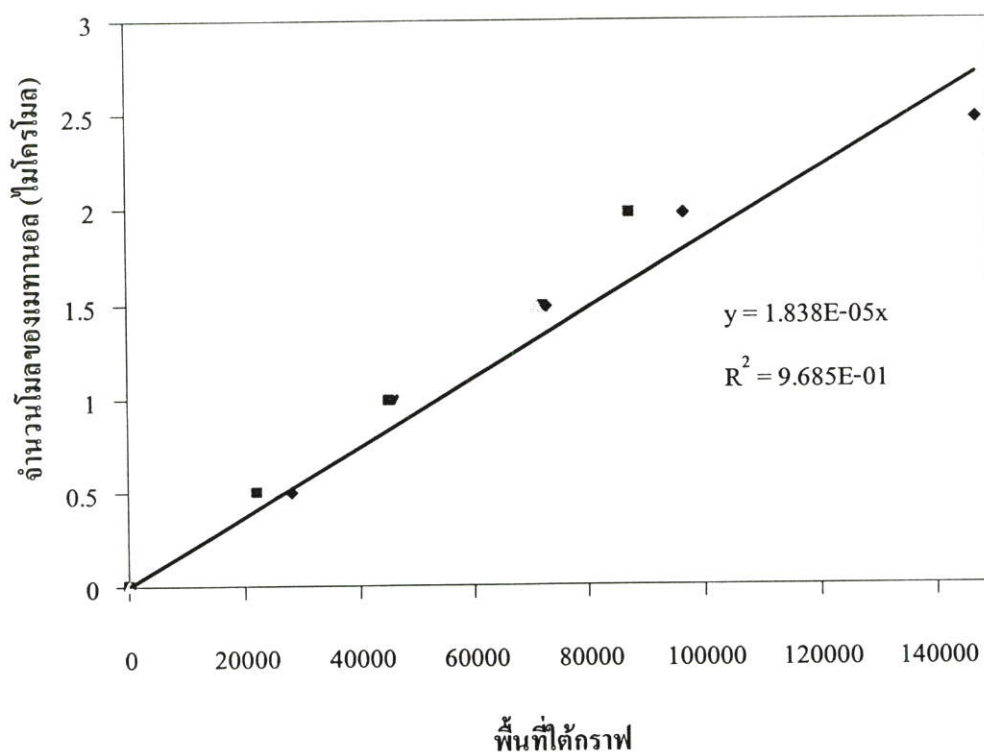
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.099	72498	102470	75132	1.69587
0.198	148645	162543	161468	3.39174
0.297	220031	218989	224374	5.08761
0.396	301242	314508	305342	6.78348
0.495	373035	367482	381161	8.47935



รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานของเอทานอลที่อัตราการใช้แก๊สตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิตรต่อ นาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.2 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานเมทานอล

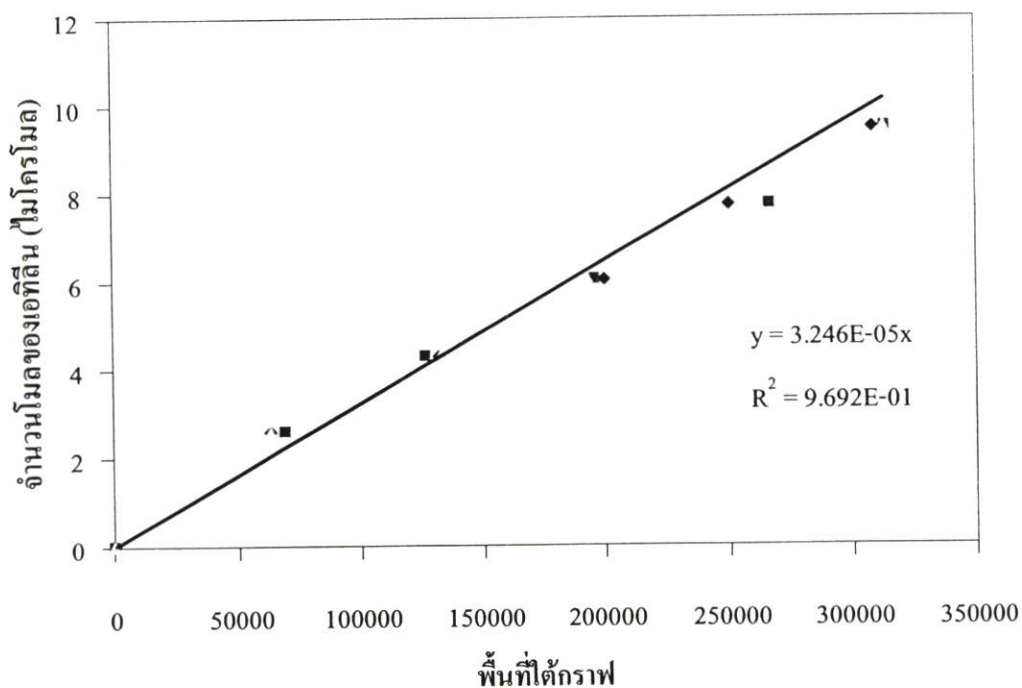
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.02	28237	22482	25947	0.4942
0.04	46690	45154	47106	0.9884
0.06	72829	72110	71218	1.4826
0.08	96748	87730	101687	1.9768
0.1	147423	154749	128227	2.471



รูปที่ ก.2 กราฟมาตรฐานของเมทานอลที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาที่เดิม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.3 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานเอทิลีน

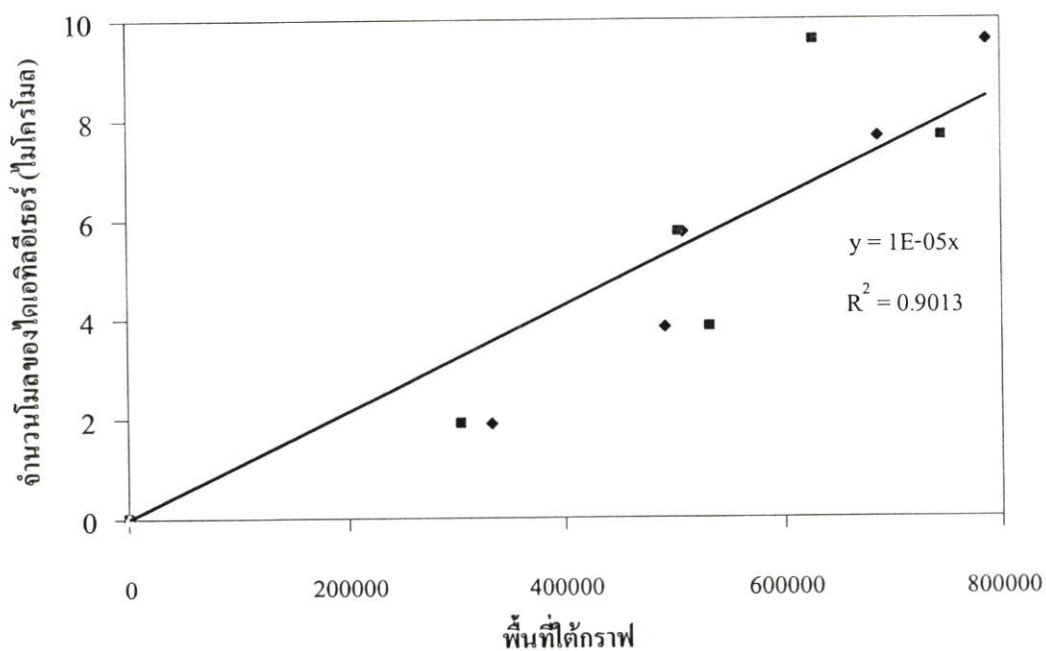
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.0746	63244	69722	63384	2.58575625
0.1244	131545	126272	132559	4.30959375
0.1741	199910	195613	192707	6.03343125
0.2239	249972	266623	206924	7.75726875
0.2736	308108	313447	312435	9.48110625



รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของเอทิลีนที่อัตราการใช้แก๊สตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิิตร ต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.4 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานโคเอทิลอีเทอร์

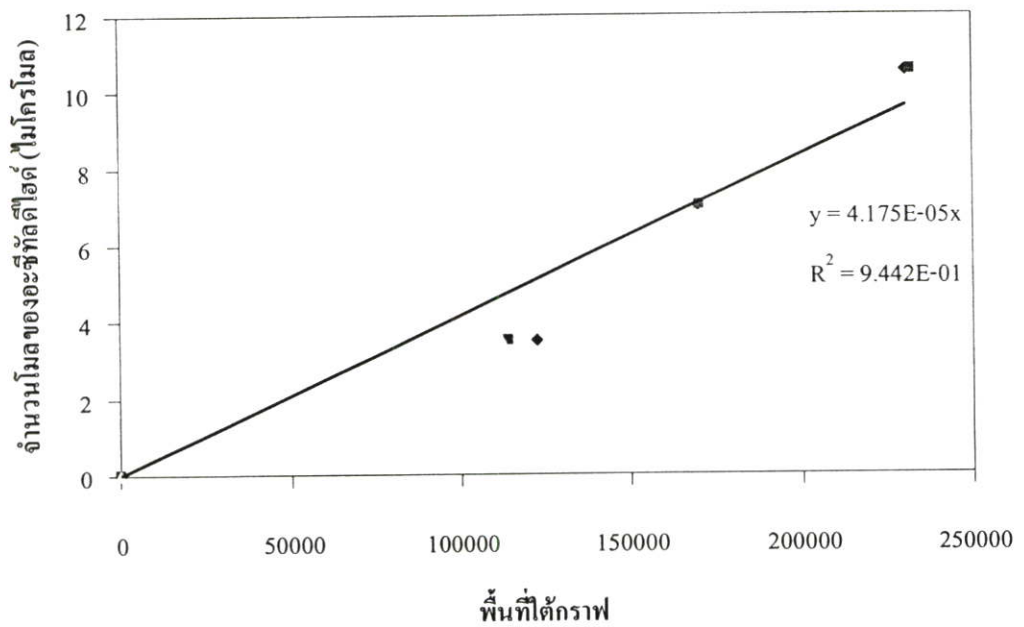
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.199	332544	303760	357310	1.9104
0.398	492882	533288	413838	3.8208
0.597	508261	505959	551484	5.7312
0.796	685706	745903	601287	7.6416
0.995	786282	629162	759335	9.552



รูปที่ ก.4 กราฟมาตรฐานของโคเอทิลอีเทอร์ที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตร ต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.5 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานอะซีทัลดีไฮด์

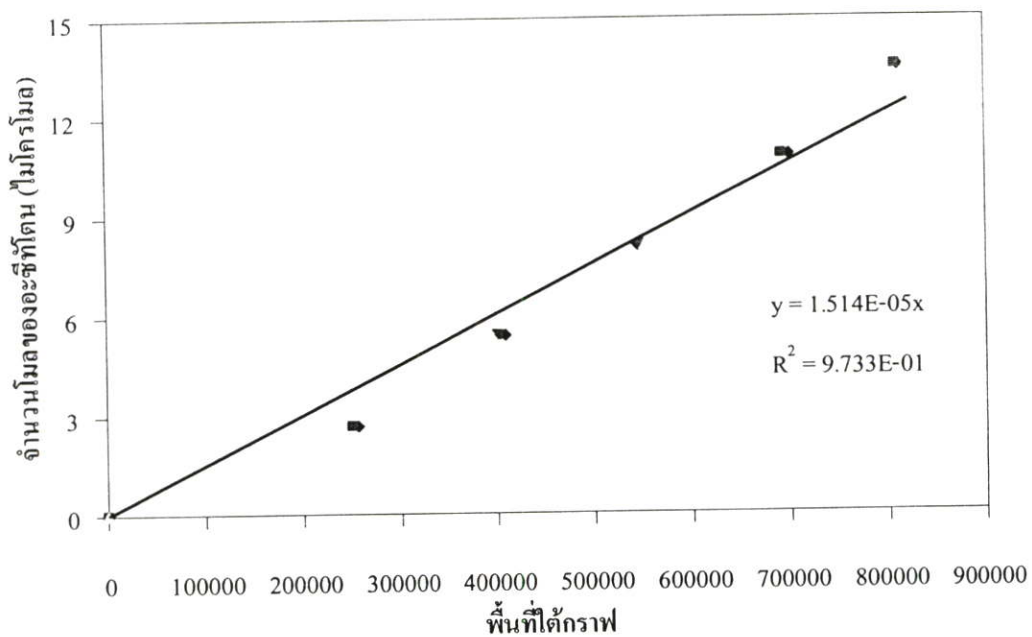
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.199	122606	113870	111805	3.50638
0.398	169607	170088	174828	7.01276
0.597	230202	231892	213843	10.51914



รูปที่ ก.5 กราฟมาตรฐานของอะซีทัลดีไฮด์ที่อัตราการใช้แก๊สตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตร ต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.6 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานอะซีโตน

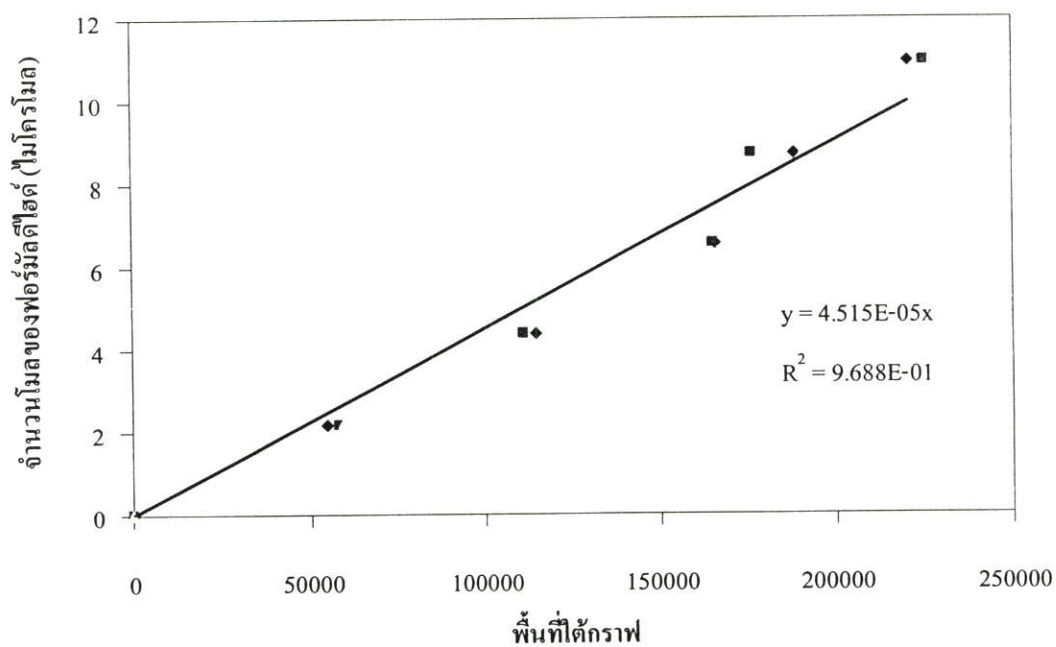
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.199	256919	250746	266723	2.70441
0.398	408610	402677	393700	5.40882
0.597	545527	549255	552047	8.11323
0.796	699165	691851	731368	10.81764
0.995	810054	808745	820643	13.52205



รูปที่ ก.6 กราฟมาตรฐานของอะซีโตนที่อัตราการใช้แก๊สตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อ นาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.7 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์

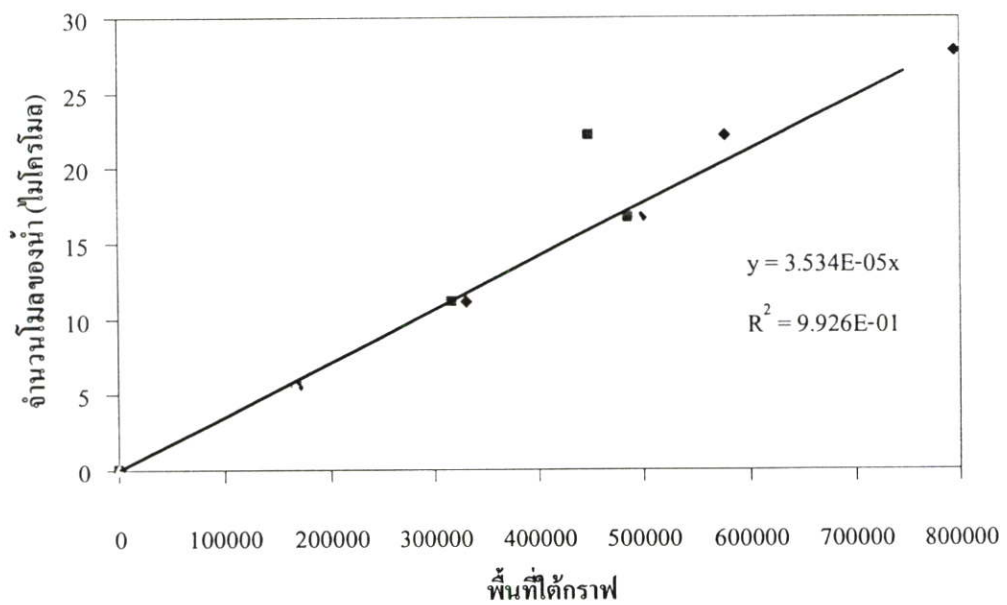
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.08	54473	58246	59030	2.1848
0.16	114701	110925	121809	4.3696
0.24	165756	165121	159335	6.5544
0.32	188062	176212	190921	8.7392
0.40	220322	224738	209201	10.924



รูปที่ ก.7 กราฟมาตรฐานของฟอร์มัลดีไฮด์ที่อัตราการใช้แก๊สตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตร ต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.8 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานน้ำ

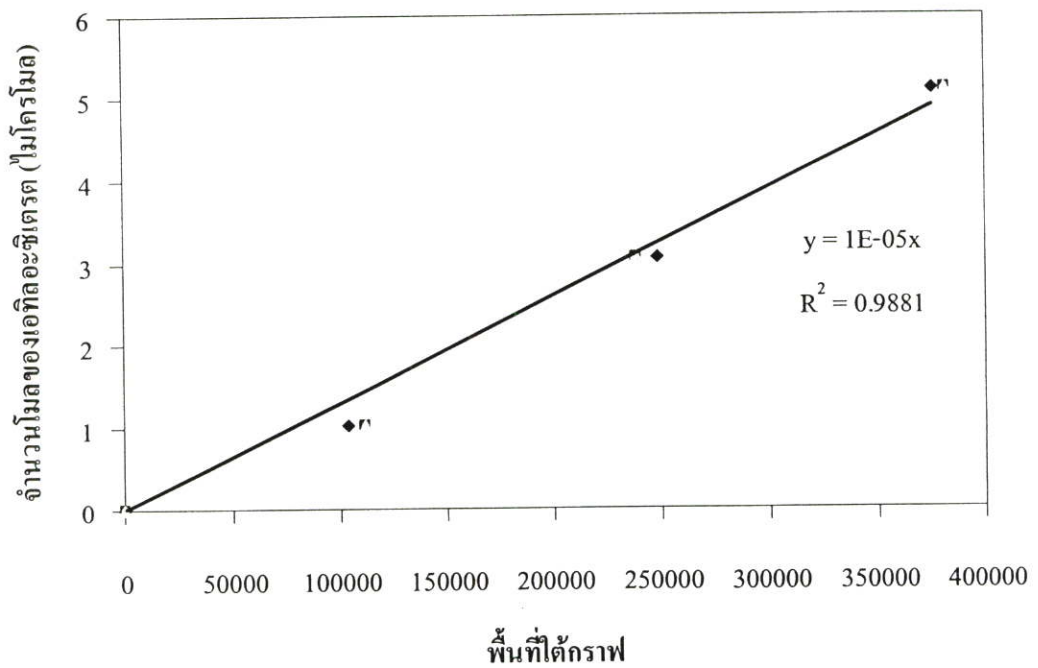
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.1	169111	169439	166601	5.544
0.2	331032	317676	345860	11.088
0.3	497673	485733	493925	16.632
0.4	577036	449426	634504	22.176
0.5	795507	818136	746093	27.72



รูปที่ ก.8 กราฟมาตรฐานของน้ำที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.9 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานเอทิลอะซิเตต

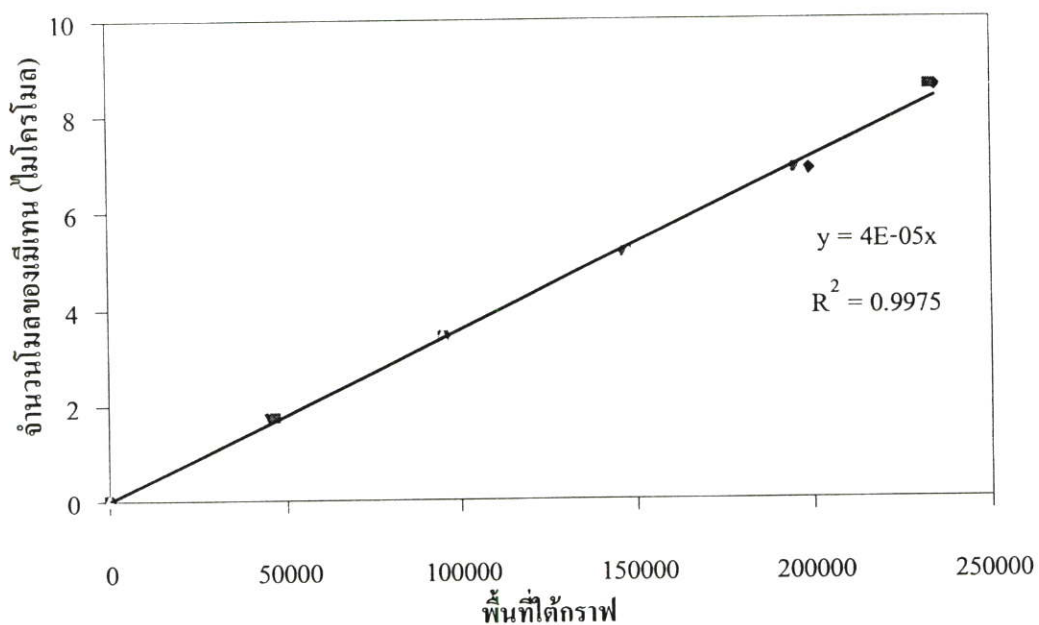
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.1	103300	123158	111212	1.019
0.3	248439	247726	238972	3.058
0.5	375257	375819	381608	5.097



รูปที่ ก.9 กราฟมาตรฐานของเอทิลอะซิเตตที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตร ต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.10 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานมีเทน

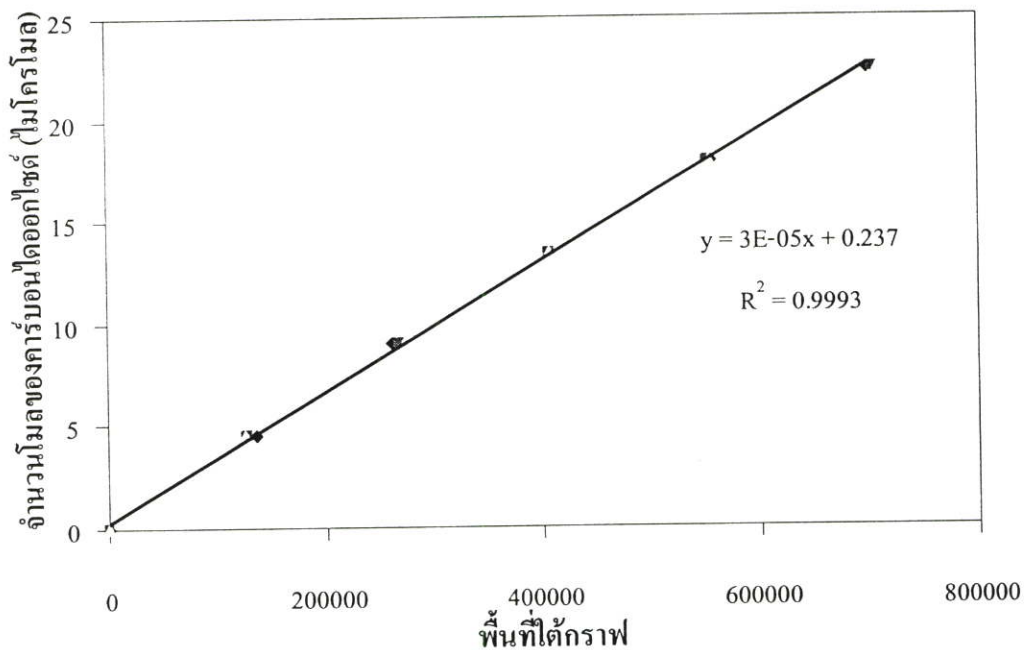
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.043	44517	46924	43306	1.713
0.086	95440	95023	94631	3.426
0.129	146762	147262	148251	5.139
0.172	198877	195648	196878	6.851
0.215	234055	232569	237109	8.564



รูปที่ ก.10 กราฟมาตรฐานของมีเทนที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาซีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.11 พื้นที่ได้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์

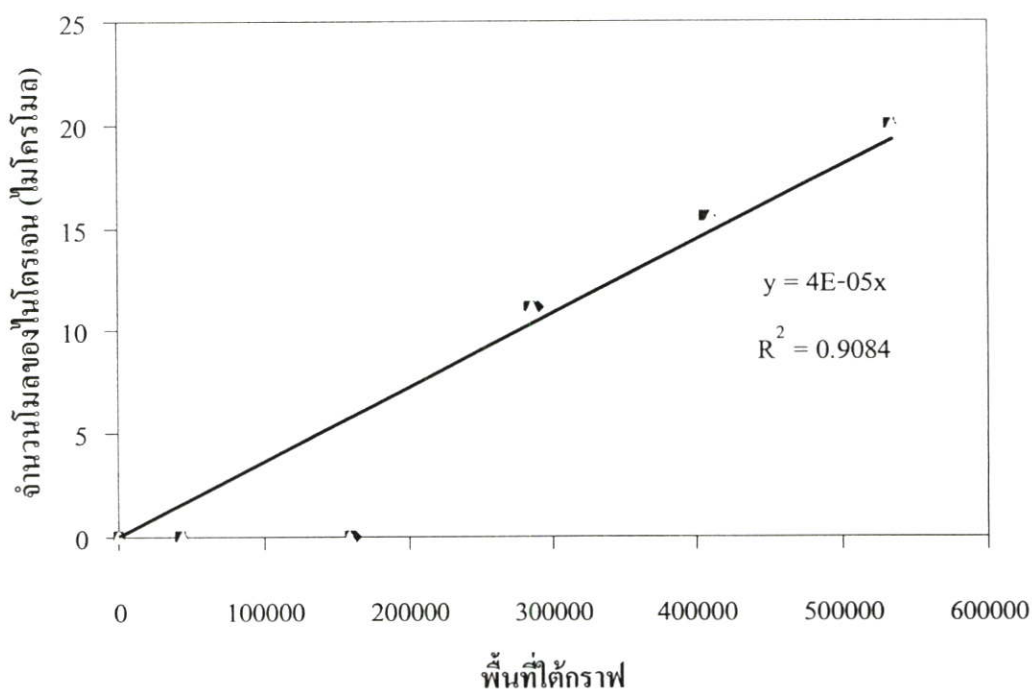
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ได้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0.0995	134517	126651	124596	4.478
0.199	261273	267598	271653	8.955
0.2985	407606	407338	407877	13.433
0.398	556816	553025	554335	17.910
0.4975	697789	704382	708337	22.388



รูปที่ ก.11 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราการใช้ก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิเมตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.12 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานไนโตรเจน

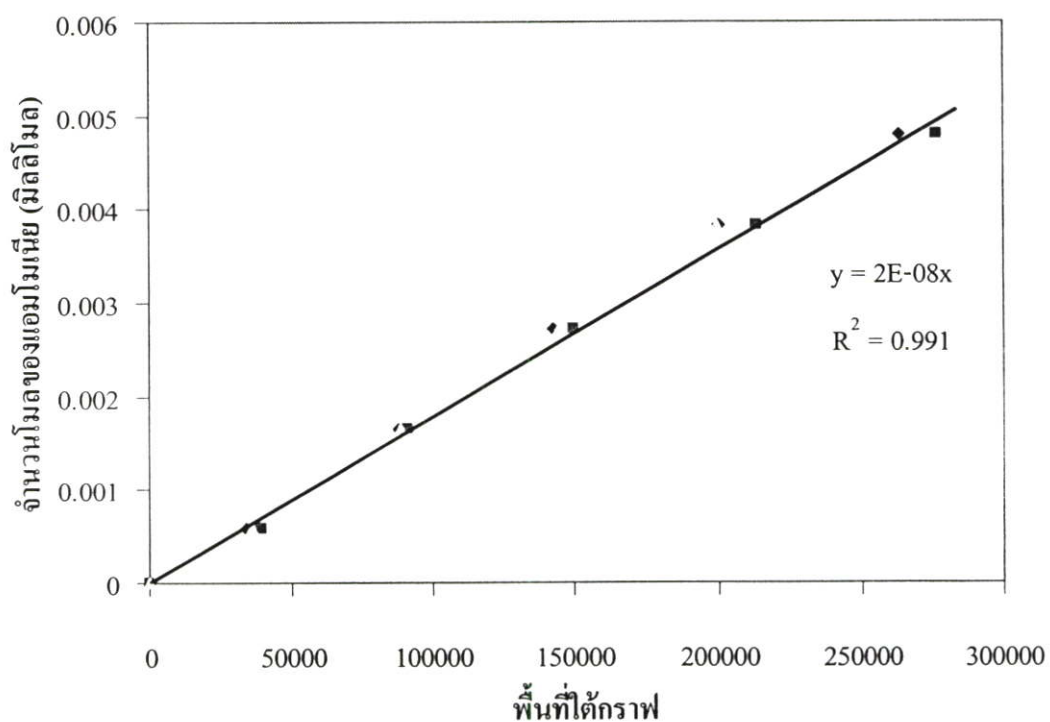
ปริมาณ (ไมโครลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (ไมโครโมล)
	1	2	3	
0	0	0	0	0
0.05	42363	43560	43935	2.22
0.15	162255	160640	158350	6.67
0.25	289612	284721	286460	11.11
0.35	409252	405856	409552	15.56



รูปที่ ก.12 กราฟมาตรฐานของไนโตรเจนที่อัตราการใช้แก๊สตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อ นาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ตารางที่ ก.13 พื้นที่ใต้กราฟและจำนวนโมลของสารมาตรฐานแอมโมเนีย

ปริมาณ (มิลลิลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ			จำนวนโมล (มิลลิโมล)
	1	2	3	
0	0	0	0	0
0.013	34203	39568	35691	0.000578
0.037	87650	91023	88541	0.001644
0.061	142135	149851	144320	0.002711
0.086	200153	213504	199883	0.003822
0.108	263497	276530	283251	0.004800



รูปที่ ก.13 กราฟมาตรฐานของแอมโมเนียที่อัตราการไหลก๊าซตัวพาฮีเลียม 33 มิลลิลิตรต่อ นาที อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลในระบบที่มี
และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ตารางที่ ข.1 ความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (ซ°)	ค่าการเปลี่ยนแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)								
		CH ₄	(ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(CH ₃) ₂ O	
Fe ₃ (PO ₄) ₂	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	100.0	100.0	-	-	-	-	0.1	-	-	99.9	-
	300	100.0	100.0	0.6	0.7	6.2	0.1	1.7	3.0	82.3	4.9	4.9
	350	100.0	100.0	2.0	1.4	16.9	0.5	8.9	8.4	57.4	4.6	4.6
	400	99.9	99.9	-	2.6	38.6	4.0	16.0	2.2	33.5	3.0	3.0
	450	97.4	97.4	9.1	-	71.9	9.0	7.6	1.6	-	0.8	0.8

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ข.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลบน
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน (ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O
Fe ₃ (PO ₄) ₂ (0.025 กรัม)	300	2.2	1.8	-	13.1	-	75.7	-	-	9.4
	350	5.0	0.9	0.4	18.1	-	66.3	-	-	14.3
	400	11.2	-	1.4	22.7	-	66.1	-	-	9.8
	450	26.8	-	1.8	40.2	1.00	50.9	-	-	6.1
Co ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	1.8	-	-	55.0	-	41.3	2.6	-	-
	400	13.5	-	-	64.2	-	32.8	-	-	2.9
	450	33.3	-	-	70.9	-	25.8	-	-	3.2

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ข.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากค่าการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (ซ°)	ค่าการแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)						
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O	
Ni ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	79.4	-	-	-	-	-	20.6
	350	-	-	86.8	-	-	-	-	-	13.2
	400	-	-	93.4	-	-	-	-	-	6.7
	450	-	-	98.4	-	-	-	-	-	1.6
Zn ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	3.8	-	-	96.2	-	-	-
	350	-	-	4.6	0.2	95.3	-	-	-	-
	400	-	-	5.9	0.8	93.3	-	-	-	-
	450	-	1.0	8.5	2.4	85.1	-	1.1	1.8	-

ตัวยกยณั

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ข.2 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงสปีนและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเปลี่ยนแปลงสปีน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)								
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O			
AlPO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	0.2	-	100.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	2.6	-	63.0	-	-	-	-	-	-	37.0	-
	450	7.8	0.3	74.0	-	9.0	-	-	-	-	12.7	-
FePO ₄	300	0.1	-	-	-	100.0	-	-	-	-	-	-
	350	1.0	-	20.4	-	79.6	-	-	-	-	-	-
	400	4.4	-	22.9	-	50.2	-	-	-	-	26.4	-
	450	16.4	1.5	34.8	3.7	35.4	-	-	-	-	17.4	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(C₂H₅)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ข.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการเจดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน (ร้อยละ)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)										
			CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O			
CtPO ₄	100	1.5	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	150	2.7	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	200	7.7	-	0.3	0.4	-	99.6	-	-	-	-	-	-
	250	20.1	-	0.3	6.1	-	88.1	-	-	-	-	-	5.4
	300	100.0	0.1	0.1	5.6	-	17.0	-	-	-	75.0	-	2.1
	350	100.0	0.1	-	21.4	-	15.2	-	-	-	59.4	-	3.9
	400	100.0	0.4	0.2	68.2	-	15.3	-	-	-	13.7	-	2.1
	450	100.0	0.5	-	90.8	-	7.8	-	-	-	-	-	0.8

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ข.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)								
		CH ₄	(ร้อยละ)	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	
(0.025 กรัม)	300	0.2	21.7	-	76.9	-	-	-	-	-	-	5.1
	350	0.3	35.9	-	45.5	-	-	-	-	-	-	6.3
	400	0.4	74.9	-	19.0	-	-	-	-	-	-	2.6
	450	0.4	96.2	-	13.3	-	-	-	-	-	-	0.2

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(C₂H₅)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ข.3 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงผืนและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของเอทานอล ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (ซ°)	ค่าการแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)							
		CH ₄	(ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O
CH ₃ CH ₂ OH	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ใน
ระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ตารางที่ ก.1 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงผืนและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)									
		ค่าการแปลงผืน (ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CH ₂ OH	
Fe ₃ (PO ₄) ₂	300	0.1	35.3	-	64.7	-	-	-	-	-	-
	350	0.7	13.4	7.0	79.7	-	-	-	-	-	
	400	2.0	11.8	7.8	80.4	-	-	-	-	-	
	450	7.3	10.0	6.3	70.8	6.5	6.6	-	-	-	
Co ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	400	0.8	4.0	-	96.0	-	-	-	-	-	
	450	4.9	0.6	-	87.8	-	11.6	-	-	-	

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

CH₃CH₂OH = เอทานอล

ตารางที่ ค.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน (ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CH ₂ OH
Ni ₃ (PO ₄) ₂	300	1.0	3.9	-	96.1	-	-	-	-	-
	350	9.7	0.4	-	70.9	-	-	28.8	-	-
	400	32.1	0.1	-	77.1	-	-	22.8	-	-
	450	66.6	-	-	91.8	-	-	8.2	-	-
Zn ₃ (PO ₄) ₂	300	0.3	21.0	-	79.0	-	-	-	-	-
	350	1.4	2.7	-	67.4	-	29.9	-	-	-
	400	6.3	1.2	-	65.8	0.4	32.6	-	-	-
	450	19.3	-	-	70.6	1.0	28.4	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

CH₃CH₂OH = เอทานอล

ตารางที่ ก.2 ความสัมพันธ์ของการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟต ไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน				ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)					
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CH ₂ OH		
AlPO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	350	0.2	-	100	-	-	-	-	-	-	
	400	0.8	-	100	-	-	-	-	-	-	
	450	2.8	1.0	89.7	-	4.4	-	5.9	-	-	
FePO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	350	0.3	-	61.8	-	18.0	-	-	-	-	
	400	1.0	5.7	57.3	1.6	11.2	-	15.7	-	-	
	450	3.5	5.5	60.0	6.3	7.6	-	14.1	-	-	

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

CH₃CH₂OH = เอทานอล

ตารางที่ ค.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน					ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)				
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CH ₂ OH		
CrPO ₄	300	11.5	-	55.7	-	42.70	-	0.9	-		
	350	32.6	-	69.0	-	23.9	-	6.3	-		
	400	84.2	-	82.7	-	10.5	-	6.3	-		
	450	99.2	-	91.9	-	7.1	-	0.6	-		

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มลดีไซด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไซด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

CH₃CH₂OH = เอทานอล

ตารางที่ ค.3 ความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์ ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเปลี่ยนแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)								
		(ร้อยละ)		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CH ₂ OH	
(C ₂ H ₅) ₂ O	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

CH₃CH₂OH = เอทานอล

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์ในระบบที่มี
และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ตารางที่ ง.1 ความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีตัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (ซ°)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)									
		ค่าการเปลี่ยนแปลง (ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CO	(CH ₃) ₂ O	
Fe ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	3.9	23.1	-	76.4	-	-	0.5	-	-	
	400	67.1	87.7	-	12.1	-	-	0.2	-	-	
	450	74.6	67.3	-	32.1	-	-	0.6	-	-	
Co ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ง.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเปลี่ยนแปลง		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)								
		(ร้อยละ)		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O	
Ni ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn ₃ (PO ₄) ₂	300	3.3	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	350	2.4	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	400	4.1	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	450	11.5	-	-	-	-	99.8	-	-	0.2	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ง.2 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงผืนและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซิโตนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)						
	ค่าการเปลี่ยนแปลงผืน (ร้อยละ)	ค่าการเลือกเกิด	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CO (C ₂ H ₅) ₂ O
AlPO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-
FePO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	6.0	-	26.2	-	73.8	-	-	-
450	50.4	-	64.2	-	35.8	-	-	-	

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂CO = อะซิโตน

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ง.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงพื้นที่และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (ซ°)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)									
		ค่าการแปลงพื้นที่ (ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O	
CrPO ₄	300	2.2	-	80.2	-	19.6	-	-	0.2	-	
	350	40.2	-	85.5	-	14.3	-	-	0.2	-	
	400	60.9	-	88.9	-	11.0	-	-	0.1	-	
	450	23.0	-	70.0	-	29.3	-	-	0.7	-	

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(C₂H₅)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ๓.3 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผัน และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์ ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)					
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O
CH ₃ CHO	300	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂CO = อะซีโตน

(C₂H₅)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาสลายตัวของอะซีโตนในระบบที่มีและ
ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

ตารางที่ ๑.1 ความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงพื้นที่และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (ซ°)	ค่าการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ (ร้อยละ)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)							
			CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ O
Fe ₃ (PO ₄) ₂	300	0.2	-	100	-	-	-	-	-	-
	350	1.3	-	100	-	-	-	-	-	-
	400	0.9	-	100	-	-	-	-	-	-
	450	0.4	-	100	-	-	-	-	-	-
Co ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ จ.1 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +2 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่ง	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเปลี่ยนแปลง		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)							
		CH ₄	(ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O
Ni ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn ₃ (PO ₄) ₂	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	0.3	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	450	1.2	-	-	7.7	-	-	-	92.3	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ๑.2 ความสัมพันธ์ของการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน (ร้อยละ)	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O
AlPO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FePO ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	0.2	-	100	-	-	-	-	-	-
	400	0.6	-	100	-	-	-	-	-	-
	450	0.3	-	100	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอร์มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ จ.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ของค่าการเปลี่ยนแปลงพื้นที่และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไอออน +3 ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม)

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเปลี่ยนแปลงพื้นที่		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)								
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O			
CrPO ₄	300	0.7	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	0.6	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	0.1	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	0.2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มัลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ตารางที่ ๑.3 ความสัมพันธ์ของค่าการแปลงผันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีโตน ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส

สาร ตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการแปลงผัน		ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)							
		(ร้อยละ)		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O
(CH ₃) ₂ CO	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

สัญลักษณ์

(-) ไม่สามารถตรวจวัด

CH₄ = มีเทน

CO₂ = คาร์บอนไดออกไซด์

C₂H₄ = เอทิลีน

HCHO = ฟอรั่มลดีไฮด์

CH₃CHO = อะซีทัลดีไฮด์

CH₃OH = เมทานอล

CH₃CH₂OH = เอทานอล

(CH₃)₂O = ไดเอทิลอีเทอร์

ภาคผนวก ฉ

ขั้นตอนการใช้งานเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ รุ่น GC-8A ของบริษัท SHIMADZU

ฉ.1 ขั้นตอนการเปิดเครื่อง GC-8A

1. ต่อกอลัมน์เข้ากับตัวรองรับสารฉีด (Injection port) และตัวรองรับตัววัดสัญญาณ (Detector port) ที่ต้องการ ในการทดลองนี้กำหนดอัตราเร็วของก๊าซเท่ากับ 33 มิลลิลิตรต่อนาที
2. เปิดถังก๊าซตัวพาฮีเลียม
3. กำหนดอัตราการไหลของก๊าซตัวพาฮีเลียมตามที่ต้องการ (ถ้าเป็นการต่อกอลัมน์ใหม่ให้ตรวจสอบรอยรั่วของก๊าซตัวพาที่ข้อต่อของคอลัมน์กับตัวรองรับสารฉีดโดยใช้ สารตรวจรอยรั่ว (Liquid Leak Detector Snoop, Swagelok) ตั้งค่าสำหรับปรับ Flow control สำหรับแพคคอลัมน์ให้ปรับ PRIMARY ของ Flow control ไว้ที่ 500 กิโลปาสกาล ก่อนเปิดอัตราการไหลของก๊าซตัวพาฮีเลียมของตัวรองรับสารฉีดที่ต้องการ โดยการปรับที่ CARRIER GAS 1 หรือ CARRIER GAS 2
4. เปิดปุ่ม POWER ของเครื่องโดยกดปุ่ม POWER ON ที่ด้านหน้าเครื่อง
5. กำหนดอุณหภูมิของ ตัวรองรับสารฉีด และตัววัดสัญญาณ ที่ตำแหน่ง INJ/DET โดยการเปลี่ยนตัวเลขอุณหภูมิที่ต้องการ ในการทดลองนี้กำหนด 130/130 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
6. กำหนดอุณหภูมิของคอลัมน์ โดยการเปลี่ยนตัวเลขที่ COL เป็นอุณหภูมิที่ต้องการ ในการทดลองนี้กำหนด 130 องศาเซลเซียส
7. รอจนได้อุณหภูมิของ INJ/DET และ INITIAL COL ตามที่กำหนด ตรวจสอบอุณหภูมิจากปุ่มสีน้ำเงินที่อยู่ใต้ TEMP READOUT ของจุดต่างๆ
8. เมื่อกำหนดตัวแปรของเครื่องประมวลผลโครมาโตแกรม แบบ C-R6A (Chromatopac C-R6A) พร้อมแล้วให้ทำการฉีดสารพร้อมกับกด START
9. เมื่อสิ้นสุดการวิเคราะห์กดปุ่ม RESET เพื่อให้เครื่องค่อยๆ เย็นตัวและอุณหภูมิกลับมาที่ INITIAL COL ก่อนทำการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อไป

ฉ.2 ขั้นตอนการปิดเครื่อง GC-8A

1. ปิดตัววัดสัญญาณ โดยลดอุณหภูมิของ COL และ INJ/DET โดยตั้งอุณหภูมิของทั้งหมดกำหนดเป็น 25 องศาเซลเซียส
2. รอจนอุณหภูมิของคอลัมน์เหลือประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส
3. ปิด POWER เครื่อง และปิดถังก๊าซตัวพาฮีเลียม

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายวัชรกรรณ์ ปราณี
วัน เดือน ปีเกิด	16 มกราคม 2525 ที่ จังหวัดร้อยเอ็ด
ที่อยู่	7 หมู่ที่ 16 ต. เกษตรวิสัย อ. เกษตรวิสัย จ. ร้อยเอ็ด 45150 โทร. (043) 530155
ประวัติการศึกษา	2547 วิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1) วัชรกรรณ์ ปราณี สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์, “ผลของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนตัวรองรับอลูมินา ไทเทเนียม ออกไซด์ และเซอร์โคเนียต่อการบำบัดแอมโมเนียในน้ำด้วยวิธี โอโซนชัน” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่ง ประเทศไทย ครั้งที่ 14, โรงแรมเดอะแกรนด์, กรุงเทพฯ, 3 ธันวาคม 2547. หน้า ข 5-1 2) วัชรกรรณ์ ปราณี สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์, “การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนด้วยสารประกอบ โลหะฟอสเฟต” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15, โรงแรมจอมเทียนปาล์มบีชรีสอร์ท, ชลบุรี, 27-28 ตุลาคม 2548. CA01 หน้า 1-7 3) อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ วัชรกรรณ์ ปราณี และ สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์ “การสังเคราะห์เอทิลีนจากเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต” วิศวกรรมลาดกระบัง, 24, 2, 2550.