

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์  
SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากถ้ำเกลบ



นายธิดิภาพ ศิริสุนทรพานิช

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2559

**CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL TO  
ETHYLENE USING SUZ-4 ZEOLITE COMPOSED  
OF RICE HUSK ASH BASED SILICON DIOXIDE**



**Thitipob Sirisoontornpanit**

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

**A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering**

**Suranaree University of Technology**

**Academic Year 2016**

ปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4  
ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักศึกษานิตยภัตนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

\_\_\_\_\_

(ผศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ)

ประธานกรรมการ

\_\_\_\_\_

(อ. ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

\_\_\_\_\_

(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

กรรมการ

\_\_\_\_\_

(ศ. ดร.จตุพร วิทยาคุณ)

กรรมการ

\_\_\_\_\_

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

\_\_\_\_\_

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ชติภพ ศิริสุนทรพานิช : ปฏิกริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน  
โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ  
(CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL TO ETHYLENE USING SUZ-4  
ZEOLITE COMPOSED OF RICE HUSK ASH BASED SILICON DIOXIDE)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์, 128 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 โดยมีซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบเป็นองค์ประกอบ เพื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก เริ่มจากส่วนแรก ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยกระบวนการ โซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์แบบอสัณฐานที่เตรียมได้จากเถ้าแกลบ เป็นหนึ่งในองค์ประกอบของสารตั้งต้น ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (R:S) เท่ากับ 0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S และ 100R:0S ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1-7 วัน และอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในช่วง 120-150°C ในส่วนที่สอง เป็นการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ โดยทำการศึกษาผลของตัวแปร อุณหภูมิในการเกิดปฏิกริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้า ระยะเวลาการใช้งาน และจำนวนครั้งการคืนสภาพ ในส่วนสุดท้ายคือ การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยพิจารณาเฉพาะส่วนของชุดปฏิกริยา โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ใน โปรแกรม Microsoft Excel

ผลการศึกษาเป็นดังนี้ ในส่วนแรก พบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 สามารถสังเคราะห์ได้จากทุกอัตราส่วนโดยโมล ณ สภาวะอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150°C และ 4 วัน โดยรวมแล้ว ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นหลัก มีเคมีพื้นผิวเป็นกรดอ่อน และมีรูปร่างคล้ายเข็ม โดยอัตราส่วน 50R:50S มีความเป็นผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 และมีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงสุด และที่อัตราส่วนโดยโมลนี้ เมื่อนำมาศึกษาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล พบการเริ่มเกิดของซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ 150°C หรือเมื่อใช้ระยะเวลา 4 วัน ณ อุณหภูมิ 130°C และในส่วนที่สอง ทำการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน พบว่าซีโอไลต์จากสภาวะนี้ให้ผลดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์จากสภาวะอื่น ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกริยาเท่ากับ 300°C โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเท่ากับ 99.75 และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนเท่ากับ 81.28 จากการศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักรวามของตัวเร่งปฏิกริยาต่อ



เอทานอลที่ป้อนเข้า พบว่าค่าที่เหมาะสมคือ  $4.69 \text{ g}_{\text{Cat.}} \cdot \text{min} / \text{mmol}_{\text{Ethanol}}$  เมื่อทดสอบปฏิกิริยานาน 65 ชั่วโมง พบว่ามีแนวโน้มค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนลดลง 18.03% และเมื่อศึกษาการคืนสภาพซีโอไลต์ พบว่าค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนมีแนวโน้มลดลง อย่างไรก็ตาม จากการทดลองการคืนสภาพ 4 ครั้ง และใช้งาน 129 ชั่วโมง ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนยังอยู่ในช่วง 70-80 และในที่สุดท้าย ผลของการจำลองกระบวนการ ที่กำลังการผลิตเอทิลีนประมาณ 200,000 ตันต่อปี และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเท่ากับ 90 มีค่าดัชนีพลังงานในส่วนของคุณภาพปฏิกรณ์เท่ากับ  $1081.34 \text{ kcal} / \text{kg}_{\text{ethylene}}$



สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_

THITIPOB SIRISOONTORNPANIT : CATALYTIC DEHYDRATION OF  
ETHANOL TO ETHYLENE USING SUZ-4 ZEOLITE COMPOSED OF  
RICE HUSK ASH BASED SILICON DIOXIDE. THESIS ADVISOR :  
SUPUNNEE JUNPIROM, Ph.D., 128 PP.

RICE HUSK ASH/SUZ-4 ZEOLITE/CATALYTIC DEHYDRATION/ETHANOL/  
/ETHYLENE/ENERGY INDEX

This work studies the catalytic dehydration of ethanol to produce ethylene using a SUZ-4 zeolite catalyst composed of rice husk ash-based silicon dioxide. The study involves three main parts. Firstly, a hydrothermal technique was carried out for synthesis of SUZ-4 zeolite. The prepared amorphous rice husk ash-based silicon dioxide was used as one source of material. The effect of the molar ratio of rice husk ash (R) to silica solution (S) of 0R:100S, 25R:75S, 50R:50S, 75R:25S, and 100R:0S, the time under hydrothermal conditions within the range of 1-7 days, and the hydrothermal temperature of 120-150°C were investigated. The catalytic dehydration reaction of ethanol to produce ethylene using prepared zeolites was tested in the second part. The objective of this part is to observe the effect of the variation of the reaction temperature, ratio of catalyst weight to molar fed ethanol, time on stream, and cycle time of catalyst regeneration on catalytic activity. Then, the preliminary study of process simulation was applied to ethylene production in a commercial scale coded using the visual basic application (VBA) in Microsoft Excel.

From the experimental results, it was found that the SUZ-4 zeolite is formed from all molar ratios of rice husk ash to silica solution under the conditions of

hydrothermal processing at 150°C for 4 days. All synthesized SUZ-4 zeolites have structure in micropore, weak acidic surface chemistry, and needle like crystal structure. The condition of the molar ratio of 50R:50S gave the SUZ-4 zeolite with the highest of SUZ-4 crystallinity and micropore volume. The molar ratio of 50R:50S was tested for the effect of hydrothermal time and temperature. It was observed that the SUZ-4 zeolite initially formed either at the condition of hydrothermal time of 2 days at a temperature 150°C or hydrothermal time 4 days at a temperature 130°C. In the second part, this synthesized zeolite was observed to be the optimum catalyst for the catalytic dehydration of ethanol to produce ethylene at 300°C, with resulting of conversion of ethanol 99.75% and yield of ethylene 81.28%. The optimum of the ratio of catalyst weight to molar fed ethanol was found at 4.69 g<sub>Cat.</sub>/mmol<sub>Ethanol</sub>·min<sup>-1</sup>. For the extended reaction time, 65 hours, there is a 18.03% reduction for yield of ethylene. This used zeolite was then regenerated and further used for 4 cycles and total time of 129 hours, resulting in the yield of ethylene decreasing to the range of 70-80%. The result of process simulation for an annual production capacity of ethylene 200,000 tons with a specified conversion of ethanol 90% gave the energy index for the reactor section of 1081.34 kcal/kg<sub>ethylene</sub>.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2016

Student's Signature \_\_\_\_\_

Advisor's Signature \_\_\_\_\_

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี จากความช่วยเหลือ คำแนะนำ และความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันท์ภิรมณ์ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะ อบรมสั่งสอน และคอยช่วยเหลือ ตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งช่วยตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ และ อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด ที่กรุณาสละเวลาตรวจแก้ไขและให้คำชี้แนะเพิ่มเติมในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และ ณ โอกาสนี้ ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พนารัตน์ รัตนพานิช และ Assoc. Prof. Dr.Boris Golman ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะ ในการสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉลอมศรี พลัด ที่ช่วยตรวจทานแก้ไข และให้คำแนะนำที่ดีอย่างยิ่ง สำหรับการเขียนบทคัดย่อของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุน โครงการวิจัย เพื่อทำวิทยานิพนธ์ในระดับบัณฑิตศึกษา รวมทั้งทุนในการนำเสนอผลงานทั้งในประเทศและต่างประเทศ จากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบคุณ คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ผู้รับผิดชอบห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี ที่คอยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือปฏิบัติการ ช่วยเหลือและให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา ขอขอบคุณครอบครัว บุคคลใกล้ชิด พี่น้อง บัณฑิตศึกษาวิศวกรรมเคมี และกลุ่มวัสดุศาสตร์ สาขาวิทยาศาสตร์เคมี ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำปรึกษา และเป็นกำลังใจที่ดีโดยตลอดมา

ธิตภพ ศิริสุนทรพานิช

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
<b>2 ปรีक्षणัวรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>6</b>
2.1 แก้วเคลือบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์.....	6
2.2 ซีโอไลต์.....	7
2.2.1 นิยามของซีโอไลต์.....	8
2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	10
2.2.3 สมบัติการคัดสรรรูปร่าง และขนาดรูพรุนของซีโอไลต์.....	11
2.2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	14
2.2.5 การใช้งานของซีโอไลต์.....	17
2.3 ซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4.....	19
2.4 เอทานอล.....	21
2.4.1 สมบัติของเอทานอล.....	22

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 การผลิตเอทานอล.....	22
2.5 เอทิลีน.....	24
2.5.1 สมบัติของเอทิลีน.....	24
2.5.2 การผลิตเอทิลีนจากปิโตรเลียม.....	25
2.6 ปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน.....	27
2.6.1 กลไกของปฏิริยาเคมี.....	27
2.6.2 กระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล.....	29
2.6.3 การใช้งานเอทิลีน.....	32
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
<b>3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>37</b>
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	37
3.1.1 วัสดุและสารเคมี.....	37
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	38
3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี.....	39
3.1.4 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของ เอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน.....	39
3.2 วิธีการทดลอง.....	39
3.2.1 การเตรียมถ้ำแกลบ.....	40
3.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	41
3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้.....	42
3.2.4 การทดสอบประสิทธิภาพของปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ จากถ้ำแกลบ.....	44
3.3 การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ ตัวเร่ง.....	48

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>4 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล</b> .....	<b>50</b>
4.1 การเตรียมเต้าแกลบ.....	50
4.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	52
4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเต้าแกลบต่อซิลิกาโซล ต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	53
4.2.2 ผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	62
4.2.3 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	69
4.3 การศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดิไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทีลิน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเต้าแกลบ.....	75
4.3.1 การทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดิไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทีลิน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากสภาวะที่ต่างกัน.....	76
4.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเต้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	76
4.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	79
4.3.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	81
4.3.2 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ ต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า.....	84
4.3.3 การศึกษาระยะเวลาการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้.....	87
4.3.4 การศึกษาการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้.....	89
4.4 กลไกการเกิดขึ้นของเอทีลินบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4.....	93

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.5 การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง.....	96
<b>5 บทสรุป และข้อเสนอแนะ</b> .....	101
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	101
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	102
รายการอ้างอิง.....	104
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเต้าแกลบ.....	111
ภาคผนวก ข Calibration of standard curver of ethanol and ethylene.....	114
ภาคผนวก ค บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	116
ประวัติผู้เขียน.....	128



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำแกลบ.....7
2.2	ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ..... 14
2.3	สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีน..... 25
3.1	สถานะที่ใช้ในการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4..... 42
3.2	สถานะการทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์..... 47
4.1	องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำแกลบที่เตรียมได้..... 51
4.2	สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน โมลของถ้ำแกลบ และซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน..... 59
4.3	สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน..... 66
4.4	สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน..... 73
1ก	สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ น้ำหนักโมเลกุล และความบริสุทธิ์..... 112

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	คาดการณ์ความต้องการเอทิลีน (2015-2035)..... 2
2.1	โครงสร้างปฐภูมิทรงสี่หน้าของ (a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (b) $[\text{AlO}_4]^{5-}$ และ (c) การจัดเรียงตัวในผลึกของซีโอไลต์..... 10
2.2	โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ (SBUs)..... 10
2.3	ตำแหน่งกรดบรอนสเตดในโครงสร้างของซีโอไลต์..... 11
2.4	การคัดสรรรูปร่างของซีโอไลต์ (a) Reactant shape selectivity (b) Intermediate shape-selectivity และ (c) Product shape selectivity..... 13
2.5	ขั้นตอนการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ และการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบมีสารกำหนดโครงสร้าง..... 16
2.6	โครงสร้างหน่วยย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ ซีโอไลต์ FER ตามแนวตั้ง (c-axis)..... 19
2.7	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]..... 20
2.8	ช่องว่างภายในของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4..... 20
2.9	การใช้งานเอทานอลของแต่ละประเทศในช่วงปี ค.ศ. 2009-2019..... 22
2.10	กระบวนการผลิตเอทานอลจากมันสำปะหลัง..... 23
2.11	Process flow diagram ของกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน เพื่อผลิตเอทิลีน..... 27
2.12	Mechanisms of ethanol dehydration on zeolite..... 29
2.13	แผนภาพกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล..... 31
3.1	ถึงปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล และชุดให้ความร้อน..... 38
3.2	ภาพรวมของงานวิจัย..... 40
3.3	(a) แผนผังชุดทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน..... 46
3.3	(b) ชุดทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน..... 46

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.4	การคำนวณของแบบจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีน จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล.....	49
4.1	เก้าแกลบที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำการบดและคัดขนาด (< 63 μm).....	51
4.2	XRD pattern ของเก้าแกลบที่ได้ กับรูปแบบมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์ แบบออสติเนียน.....	51
4.3	XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน โดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซล ที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4.....	54
4.4	การนำเสนอความเป็นไปได้ของการเกิดซีโอไลต์ MER ในขั้นตอนการสังเคราะห์.....	56
4.5	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน โดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	57
4.6	ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สใน ไตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วน โดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	58
4.7	สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วน โดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ.....	60
4.8	การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วน โดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	61
4.9	NH <sub>3</sub> -TPD profile ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วน โดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน.....	62
4.10	XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์.....	64
4.11	ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สใน ไตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	65
4.12	สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ.....	67
4.13	การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน.....	68

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 NH <sub>3</sub> -TPD profile ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน	69
4.15 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4	70
4.16 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สใน โตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน	71
4.17 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ	72
4.18 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน	73
4.19 NH <sub>3</sub> -TPD profile ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน	74
4.20 ผงซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ และเกลือซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดสอบ (250-600 μm)	75
4.21 ตัวอย่างผลโครมาโตกราฟของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่อง GC-TCD	76
4.22 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเส้นแกลบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน	78
4.23 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลต่างกัน	80
4.24 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน	82
4.25 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) (ผลการทดลองกับผลที่ได้จากสมการ)	83

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.26 (a) คำร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) คำร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C เมื่ออัตรา ส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า (W/F) ที่ต่างกัน.....	86
4.27 (a) คำร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) คำร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่รอบระยะเวลาการใช้งานต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่ อุณหภูมิ 300°C.....	88
4.28 (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งาน 65 ชั่วโมง และ (c) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการคืนสภาพด้วยการเผาในเตาเผา.....	90
4.29 คำร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C ศึกษาผลการคืนสภาพ ด้วยเตาเผา (a) ขนาดความจุ 5 L และ (b) ขนาดความจุ 23 L.....	91
4.30 คำร้อยละผลได้ของเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของ เอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C ศึกษาผลการคืนสภาพ 4 ครั้ง ด้วยเตาเผาขนาดความจุ 5 L และ 23 L.....	92
4.31 การนำเสนอความเป็นไปได้ในการเกิดขึ้นของเอทิลีนใน โครงสร้างซีโอไลต์ SUZ-4.....	95
4.32 กระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล และรายละเอียดของแต่ละกระแสนไหลของสาร... 97	97
4.33 กล้องข้อความสำหรับกำหนดข้อมูลกระแสป้อนเข้า และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล .....	98
4.34 กล้องข้อความสำหรับการกำหนดอุณหภูมิของแต่ละกระแสน.....	98
4.35 ตัวอย่างการแสดงผล (กล้องข้อความแจ้งผลของการคำนวณ).....	98
4.36 หน้าต่างแสดงผลการคำนวณเมื่อเสร็จสิ้น.....	99
1๗ Calibration standard curve of ethanol.....	115

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

2๗	Calibration standard curve of ethylene.....	115
----	---	-----



# บทที่ 1

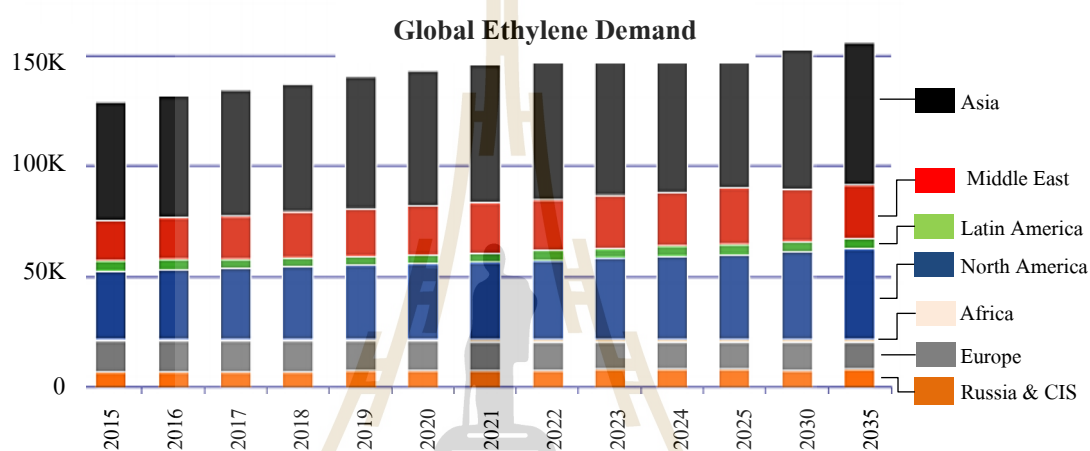
## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เอทิลีน (Ethylene) นับเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่สำคัญที่สุดและมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (Zhang และคณะ, 2013) กระบวนการผลิตเอทิลีนในปัจจุบันส่วนใหญ่ทั่วโลกนั้น ใช้กระบวนการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อน (Hydrocarbon-cracking) (Wang, 2000) ที่ใช้สารไฮโดรคาร์บอนหรือแก๊สธรรมชาติเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งมีการนำเอทิลีนไปใช้งานที่หลากหลายเช่น เอทิลีนออกไซด์ เอทิลีนไกลคอล เอทิลเบนซีน อะซีทัลดีไฮด์ เป็นต้น และสำหรับผลิตภัณฑ์ที่คุ้นเคยและถูกนำมาใช้งานเป็นอย่างมากนั้นคือพอลิเอทิลีน (Polyethylene) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) สำหรับค่าประมาณความต้องการเอทิลีนทั่วโลกในช่วง ปี ค.ศ. 2015-2035 มีแนวโน้มสูงขึ้นต่อเนื่อง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.1 จาก 129 ล้านตันต่อปี เป็น 155 ล้านตันต่อปี โดยเร็วๆ นี้ ทวีปเอเชียและอเมริกาเหนือจะเป็นผู้ใช้เอทิลีนรายใหญ่ ซึ่งคิดเป็น 42% และ 24% จากความต้องการเอทิลีนทั่วโลก ซึ่งความต้องการเอทิลีนของสองทวีปนี้จะเพิ่มขึ้น 1.4% และ 0.9% ตามลำดับ (Global Refining Outlook: 2016-2035, 2016) และจากรายงานของ Ethylene (ET): 2017 World Market Outlook and Forecase up to 2021 เสนอไว้ว่า ความต้องการของเอทิลีนนั้น ยังคงถูกนำไปใช้ในการผลิตพอลิเอทิลีนเป็นหลัก โดยมีเอทิลีนออกไซด์ เอทิลีนไดคลอไรด์ เอทิลเบนซีน และอื่นๆ ลดลงตามลำดับ เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าเอทิลีนนั้นได้จากแหล่งปิโตรเลียมเป็นหลัก และปฏิเสธไม่ได้ว่าปิโตรเลียมคือแหล่งพลังงานที่สำคัญของโลก และยังเป็นทั้งวัตถุดิบที่สำคัญอย่างมากสำหรับปิโตรเคมี ปิโตรเคมีภัณฑ์ และสารเคมีต่างๆ ซึ่งการเติบโตของอุตสาหกรรมเหล่านี้มีแนวโน้มสูงขึ้นปีต่อปี แม้จะมีการชะลอตัวบ้างตามเศรษฐกิจโลก แต่สิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้อย่างแน่นอนคือ การคาดคะเนว่าแหล่งปิโตรเลียมที่มีอยู่นั้นจะหมดไป ดังนั้น มันจึงเป็น โจทย์ที่ยิ่งใหญ่และท้าทายในการค้นหาแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียนของสารไฮโดรคาร์บอน จึงมีหลายงานวิจัยเริ่มต้นพัฒนาแนวทางหรือวิธีใหม่ในการไม่ใช้ปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตเอทิลีน พบว่ามีแนวทางที่เป็นความหวังคือการผลิตเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถที่



จะผลิตเอทิลีนความบริสุทธิ์สูงจากแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียนคือ วัสดุชีวมวล จึงสามารถเรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ว่า ไบโอบีโอเอทิลีน (Bioethylene) ซึ่งแน่นอนว่ากระบวนการนี้สามารถลดการใช้แหล่งพลังงานปิโตรเลียมลงได้ และยังมีความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการที่ผลิตจากแหล่งปิโตรเลียม ยิ่งไปกว่านั้นกระบวนการนี้ยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากแก๊สเรือนกระจกที่ปล่อยออกมานั้น มีปริมาณที่น้อยกว่ากระบวนการผลิตจากแหล่งปิโตรเลียม



รูป 1.1 คาดการณ์ความต้องการเอทิลีน (2015-2035)  
(Global Refining Outlook: 2016-2035, 2016)

บริษัท Braskem S. A. เป็นผู้ริเริ่มการผลิตเอทิลีนจากเอทานอลในระดับอุตสาหกรรม ในเขตอุตสาหกรรมปิโตรเคมี Triunfo ในเมือง Rio Grande do Sul ประเทศบราซิล มีกำลังการผลิตเอทิลีน 200,000 ตันต่อปี ซึ่งโรงงานนี้แต่เดิมได้ทำการผลิตเอทานอลจากอ้อยอยู่แล้ว และจากข้อมูลของ International Renewable Energy Agency (IEA-ETSAP และ IRENA, 2013) ได้ประเมินไว้ว่าราคาไบโอบีโอเอทิลีนจากอ้อยและแป้งมัน ในประเทศบราซิลและอินเดียจะถูกกว่าในประเทศอื่น ซึ่งประมาณราคาไว้ที่ 1,200 เหรียญสหรัฐต่อตัน โดยพิจารณาจากความสามารถในการผลิตเอทานอลในประเทศเหล่านี้ ถึงอย่างนั้นก็ยังเป็นราคาที่สูงกว่าเอทิลีนที่ได้จากปิโตรเคมี ซึ่งทั่วโลกมีราคาเฉลี่ยอยู่ที่ 1,100 เหรียญสหรัฐต่อตัน และอาจจะลดลงไปถึง 600 เหรียญสหรัฐต่อตัน ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของวัตถุดิบ (IEA-ETSAP และ IRENA, 2013) และย้อนกลับมาดูที่ประเทศไทย ซึ่งมีความหลากหลายของวัสดุชีวมวลเป็นอย่างมาก เช่น กากน้ำตาล หัวมันสำปะหลังสด หรือมันเส้น เป็นต้น จากรายงานของธนาคารแห่งประเทศไทย (2559) ระบุว่ากำลังการผลิตไบโอบีโอเอทิลีนของ



ไทยในปี พ.ศ.2557 นั้น อยู่ที่ประมาณ 3.1 ล้านลิตรต่อวัน และยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 3.5 ล้านลิตรต่อวัน ในไตรมาสที่ 3 ของปี 2559 จากทั้งหมดที่กล่าวมานั้น แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะมีโรงงานอุตสาหกรรมที่ผลิตไบโอเอทิลีนจากไบโอเอทานอลในประเทศไทย เนื่องด้วยความต้องการผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขึ้นปลายจากอุตสาหกรรมต่อเนื่อง ยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทำให้คาดการณ์ได้ว่าอุตสาหกรรมปิโตรเคมีนั้น สามารถเติบโตได้อย่างต่อเนื่องไปจนถึงปี พ.ศ.2561 (ศูนย์วิจัยเศรษฐกิจ ธุรกิจและเศรษฐกิจฐานราก ธนาคารออมสิน, 2559)

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ซึ่งจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นในสถานะไอ (Vapor phase) โดยทำการศึกษาในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) หรือปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized-bed reactor) ซึ่งเอทิลีนจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 250-450°C ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Kagyrmanova และคณะ, 2011) โดยทั่วไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลนั้น ไม่ได้มีเฉพาะเอทิลีนและน้ำ แต่ยังมีผลิตภัณฑ์อื่นที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างเคียงด้วย เช่น ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether) อะซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) เป็นต้น (Phillips และ Datta, 1997) และความสนใจเมื่อเร็วๆ นี้ เกี่ยวกับการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการปรับปรุงกระบวนการผลิตให้ดียิ่งขึ้น เช่น Kagyrmanova และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาด้านพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้ในชุดทดลองปฏิกรณ์ต้นแบบ (Pilot reactor) และศึกษาการจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยมีอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ๆ สำหรับใช้กับปฏิกิริยานี้ ยกตัวอย่าง เช่น Dwyer และคณะ (1976) ประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 molecular sieve ซึ่งมีโครงสร้างภายในแบบ 2 มิติ ที่ประกอบไปด้วย 10-membered ring ทำให้เกิดเป็นการคัดสรรรูปร่างที่ยอดเยียม ซึ่งเป็นหนึ่งในสมบัติที่สำคัญในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง Hao (1985) ได้ใช้ซีโอไลต์ชนิดนี้ ในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของสารละลายเอทานอล (20% vol.) พบว่า ที่อุณหภูมิ 400°C การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีค่าเท่ากับ 99% และค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเท่ากับ 80% Arenamart และ Trakarnpruk (2010) ทำการศึกษาปฏิกิริยาชนิดเดียวกันนี้ แต่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Mordenite (MOR) ที่ได้รับการปรับแต่ง ดังนี้ dealuminate mordenite (DM) และ DM ที่ทำการเติม Zn Zn-Ah และ Ni เมื่อทำการทดสอบพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา DM/Zn และ DM/Zn-Ag ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการจุ่มชุ่ม ให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา DM/Ni ให้ผลที่ต่างออกไป คือให้ค่าการเลือกเกิดเอเทนสูงที่สุด ทั้งนี้เป็นผลมาจากความสามารถในการเติมไฮโดรเจนของตัวเอง (Hydrogenation)

จากที่ได้กล่าวไปข้างต้น เห็นได้ว่าแนวทางในการวิจัยเหล่านี้ ได้ทำการศึกษาหลากหลายรูปแบบ ทั้งการศึกษาในชุดทดลองปฏิกรณ์ และการจำลองกระบวนการผลิต การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น หรือการปรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่แล้ว ในงานวิจัยนี้ ให้ความสนใจซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิดใหม่ ที่ชื่อว่า SUZ-4 (Barri, 1992) ซึ่งมีรายงานว่าให้สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี เพราะฉะนั้น จึงมีความน่าสนใจที่จะศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ เพื่อที่จะค้นคว้าวิจัยและพัฒนา ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมกับการใช้งานในหลายๆ ด้าน และข้อดีของการใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น คือสามารถหาแหล่งของสารตั้งต้นที่ใช้ในองค์ประกอบของการสังเคราะห์ได้ หนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของซีโอไลต์ทุกๆ ชนิดคือ ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) และงานนี้ใช้เถ้าแกลบ หรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งมีหลายงานวิจัยได้นำเถ้าแกลบมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เช่น Penpa และ Jinawath (2009) ได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 และ silicate การสังเคราะห์ซีโอไลต์เบต้า (Prasetyoko และคณะ, 2006) การสังเคราะห์เมมเบรนของซีโอไลต์ชนิด A (Bhavornthanayod และ Rungrojchaipon, 2009) เป็นต้น

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบหรือซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากแกลบ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ
- 1.2.3 ทำการจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง ในส่วนชุดปฏิกรณ์ พร้อมทั้งคำนวณค่าดัชนีพลังงาน โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบขาว โดยรีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริก
- 1.3.2 สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยวิธีการโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อซีโอไลต์ชนิด SUZ-4
- 1.3.4 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค XRD XRF SEM Surface area analysis และ  $\text{NH}_3$ -TPD

1.3.5 ทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากถ้ำกลบ ในชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในระดับปฏิบัติการ และทำการศึกษาในตัวแปรที่เกี่ยวข้อง

1.3.6 ทำการจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง ในส่วนชุดปฏิกรณ์ โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 องค์กรความรู้เกี่ยวกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 และสภาวะที่เหมาะสมที่สุด สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดนี้

1.4.2 องค์กรความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน โดยมีซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการใช้ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และแนวคิดต่อยอดการวิจัยในส่วนอื่นที่น่าสนใจ

1.4.3 แบบจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง ในส่วนชุดปฏิกรณ์ โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทของปรีทัศน์วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้เสนอเนื้อหาและข้อมูล ที่ครอบคลุมสำหรับหัวข้อวิจัยเรื่อง ปฏิกริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ โดยประกอบด้วยหัวข้อหลักดังต่อไปนี้ เถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ ซีโอไลต์ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เอทานอล กระบวนการผลิตเอทานอล เอทิลีน กระบวนการผลิตเอทิลีน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์

ข้าวเป็นหนึ่งในผลิตผลทางการเกษตรหลักสำหรับประเทศไทย เป็นพืชที่มีการปลูกสำหรับการบริโภคภายในประเทศ และส่งออกต่างประเทศมากที่สุด และในกระบวนการสีข้าวจะได้แกลบหรือเปลือกข้าวเป็นผลพลอยได้ออกมาในปริมาณที่มาก มีการนำแกลบไปใช้งานต่างๆ เช่น ใช้แกลบเป็นเชื้อเพลิงในอุปกรณ์ที่ต้องการพลังงานความร้อนซึ่งมีค่าความร้อน (Heating value) 3,800 kcal/g ใช้แกลบเพื่อเป็นอาหารสัตว์ เช่น ไก่และสุกร ใช้เป็นแหล่งอาหารของพืชโดยผสมกับปุ๋ย หรือใช้เป็นฉนวนกันความร้อนป้องกันการละลายของน้ำแข็งตัด เป็นต้น นอกเหนือจากนี้ ยังมีการใช้ประโยชน์จากแกลบได้อีกคือ สังเคราะห์เพื่อให้ได้เป็นซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ 97%wt. โดยมีค่าร้อยละผลได้อยู่ประมาณ 16.4-18.3%wt. และมีองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นไปได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ (สุภาพ และสุพจน์, 2538.)

สารองค์ประกอบ	(%wt.)
SiO <sub>2</sub>	86.9-97.3
K <sub>2</sub> O	0.58-2.50
Na <sub>2</sub> O	0.00-1.75
CaO	0.20-1.50
MgO	0.12-0.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00-0.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20-2.85
SO <sub>3</sub>	0.10-1.13
Cl <sub>2</sub> O	0.00-0.42

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบนั้น พบว่ามีซิลิกอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก โดยสมบัติและความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ในเถ้าแกลบนั้น จะขึ้นอยู่กับแกลบข้าวแต่ละชนิด เคมีที่ใช้ในการเตรียม อุณหภูมิและระยะเวลาในการเผา จากรายงานของ ราชานนท์ (2556) ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแกลบดิบ ที่เตรียมโดยการแช่กรดซัลฟิวริก และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 600 800 และ 1,000°C พบว่า การเผาที่อุณหภูมิ 400°C เถ้าแกลบที่ได้นั้น มีการเจือปนสารอินทรีย์ที่ยังกำจัดออกไม่หมดอยู่มาก สำหรับการเผาในช่วงอุณหภูมิ 600-800°C พบว่าเถ้าแกลบที่ได้นั้น มีความบริสุทธิ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ค่อนข้างสูง โดยมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous phase) แต่เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผา 1,000°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้น มีความบริสุทธิ์สูงสุด และซิลิกอนไดออกไซด์ที่พบมีโครงสร้างแบบควอตซ์ (Quartz)

## 2.2 ซีโอไลต์

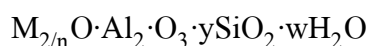
ซีโอไลต์ มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก Zeo แปลว่าเดือด และ Lithos แปลว่าหิน รวมความหมายแล้วคือ “หินเดือด” หรือ Boiling stone ซึ่งซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) โดยถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 200 กว่าปีมาแล้ว หรืออยู่ในช่วง ค.ศ. 1798 โดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A.F. Cronstedt และให้ชื่อซีโอไลต์ และต่อมาพบว่า ดินบางชนิดที่มีแร่ซีโอไลต์เป็นส่วนประกอบนั้น มีความสามารถในการดูดซับเกลือแอมโมเนีย จากศึกษาของ Way ในปี 1854 เป็นจุดเริ่มต้นครั้งแรกของการทดสอบสมบัติการแลกเปลี่ยนประจุของ

ซีโอไลต์ และในปี 1925 Weigel และ Steinhoff ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการเลือกจับโมเลกุล สารอินทรีย์ของซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์เริ่มได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ในช่วงปลายทศวรรษที่ผ่านมา และปัจจุบันนี้ได้กลายเป็นวัสดุทางการค้าที่จำเป็น (Schüth, 2001; Kresge 1992) ทั้งนี้เป็นเพราะความสามารถพิเศษของมันในการดูดซับน้ำในปริมาณที่มาก รวมถึงโมเลกุลอื่นๆ ไว้ในโครงสร้างรูพรุนของมัน

ซีโอไลต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มหลัก คือ ซีโอไลต์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ (Natural zeolite) ซึ่งคือแร่ธาตุที่เกิดขึ้นจากสภาพแวดล้อมในบริเวณที่เหมาะสม และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น (Synthetic zeolite) โดยกระบวนการทางเคมีที่เลียนแบบสถานะในธรรมชาติ เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ชนิดนั้น หรือซีโอไลต์ชนิดใหม่ ที่มีคุณสมบัติเฉพาะเจาะจงในการนำไปใช้งาน โดย Barrer เป็นผู้ริเริ่มทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ในปี ค.ศ.1940 ในปัจจุบันมีซีโอไลต์มากมายหลายชนิดจากสองกลุ่มที่ได้กล่าวมา ซึ่งแยกประเภทได้ตามโครงสร้างประมาณ 45 ชนิด ในปี 1950 ซีโอไลต์สังเคราะห์ได้เข้ามาเป็นวัสดุดูดซับชนิดใหม่ ตั้งแต่นั้นมาการใช้ประโยชน์ของซีโอไลต์นั้นหลากหลายมากขึ้น เช่น ใช้เป็นตัวกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสีย เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมเคมี และที่สำคัญไปกว่านั้น ซีโอไลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและสารเคมีหลากหลายชนิด จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์นั้นมีบทบาทและความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรม ดังนั้น ความต้องการซีโอไลต์ในการใช้งานเหล่านี้ จึงมีแนวโน้มเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่อง (Bhatia, 1990)

### 2.2.1 นิยามของซีโอไลต์

จากที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่า ซีโอไลต์คือ สารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต เป็นหลัก แต่ยังมีกับธาตุมุมุ่ 1 และ 2 เป็นส่วนประกอบด้วยเช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม เป็นต้น (Breck, 1974) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเคมีดังต่อไปนี้



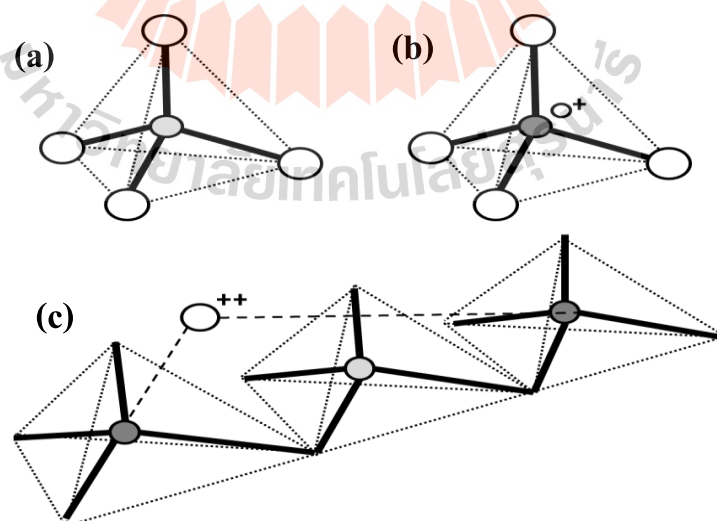
- เมื่อ M คือ ประจุลบ  
 y คือ ค่าตัวเลขในช่วง 2-200  
 n คือ The cation valence  
 w คือ ปริมาณที่บอกถึงน้ำในโครงสร้าง

ซีโอไลต์เป็นวัสดุรูพรุน ที่มีการกระจายตัวของรูพรุนภายในสม่ำเสมอ โดยมีค่าประมาณ 0.3-2.0 นาโนเมตร แต่ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซีโอไลต์นั้นว่าเป็นแบบใด ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำมันไปใช้งาน เพราะจากสมบัติเหล่านี้ ช่วยทำให้ซีโอไลต์นั้น มี

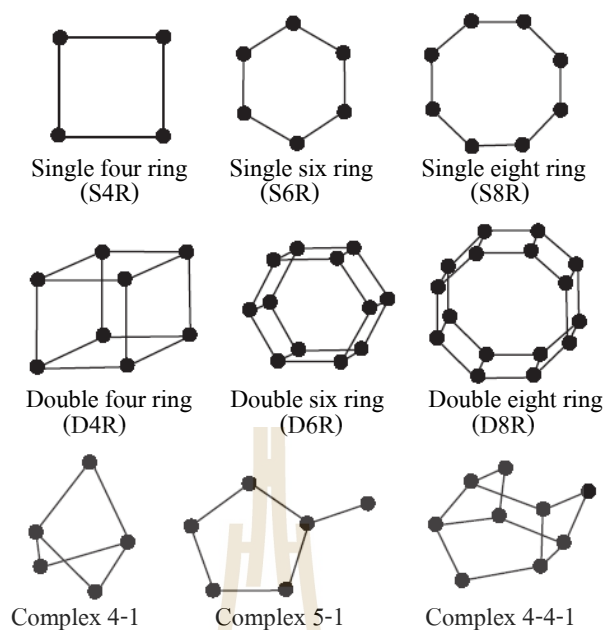


พฤติกรรมเสมือนเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) คือ มีความสามารถในการคัดสรรโมเลกุลที่เหมาะสมกับรูพรุน ผ่านเข้าไปในโครงสร้างได้ ในขณะที่โมเลกุลอื่นที่มีขนาดใหญ่กว่าหรือรูปร่างไม่เหมาะสมนั้น จะไม่สามารถผ่านเข้าไปได้ (Pfenninger, 1999) สำหรับเหตุผลที่ซีโอไลต์แสดงสมบัติดังกล่าวนี้ มาจากโครงสร้าง 3 มิติ ที่เกิดขึ้นจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building units, PBUs) ของซิลิเกต (Silicate,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) และอะลูมิเนต (Aluminate,  $[\text{AlO}_4]^{-}$ ) ซึ่งเป็นอะตอมซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) อยู่ตรงกลาง โดยมีอะตอมออกซิเจน (O) อยู่ล้อมรอบ 4 อะตอม ในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ดังรูปที่ 2.1 (a) และ (b) โดยการเชื่อมต่อกันนั้น เกิดจากการใช้อะตอมของออกซิเจนที่มีในโครงสร้างร่วมกัน (Breck, 1974) ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบทุติยภูมิ (Secondary building unit, SBUs) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (c) โดยโครงสร้างแบบทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจะมีรูปแบบที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับการจับตัวกันระหว่างของโครงสร้างปฐมภูมิ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ซึ่งจะทำให้ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างและสมบัติทางเคมีที่ต่างกัน

โดยทั่วไป โครงสร้างของซีโอไลต์จะมีรูพรุนภายใน ซึ่งประกอบไปด้วยช่องว่าง (Channels) และโพรง (Cages) ที่มีความสม่ำเสมอ โดยขนาดของโครงสร้างเหล่านี้ จะขึ้นอยู่กับชนิดของวงแหวน (Membered ring) ที่เกิดจากการเชื่อมกันของโครงสร้างปฐมภูมิ ซึ่งพิจารณาได้จากจำนวนของออกซิเจนอะตอม ที่มีอยู่ในโครงสร้างวงแหวนนั้น โดยจะพบได้ตั้งแต่ 4 5 6 8 10 หรือ 12 อะตอม เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้าของ (a)  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (b)  $[\text{AlO}_4]^{-}$  และ (c) การจัดเรียงตัวในผลึกของซีโอไลต์ (Szostak, 1989)



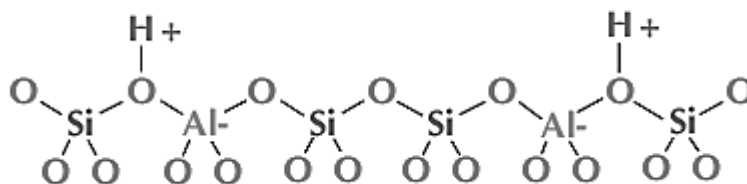
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ (SBUs) (Meier, 1968)

### 2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเคมีได้หลายชนิด ซึ่งเป็นผลมาจากปัจจัยร่วมกันของโครงสร้างรูพรุน และตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) อีกทั้ง องค์ประกอบทางเคมี บางส่วนของซีโอไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ โดยจะขึ้นอยู่กับส่วนของการสังเคราะห์ และกรรมวิธีบำบัดหลังการสังเคราะห์ (Treatment) เพื่อให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงสมบัติเป็นได้ทั้ง กรด เบส กรด-เบส รีดอกซ์ หรือไบฟังก์ชัน (สิรินุช, 2013) โดยส่วนใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยา จะอยู่ในรูปกรด หรือไบฟังก์ชัน ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญอย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขนาดใหญ่ (Svelle และคณะ, 2004) สำหรับตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ จะอยู่ในตำแหน่งเดียวกับอะตอมออกซิเจน ที่เชื่อมต่อหน่วยเตตระฮีดรอลปฐมภูมิ ในโครงสร้างซีโอไลต์ของ ซิลิกอนและอะลูมิเนียม ซึ่งการแทนที่จากลักษณะที่คล้ายกันของทั้ง 2 หน่วยนี้ (Isomorphous substitution) มีผลให้เกิดประจุลบขึ้นในโครงสร้าง เนื่องจากเลขออกซิเดชันที่ต่างกันของธาตุ ทั้ง 2 ตัว โดยจำเป็นต้องทำให้ค่าประจุสมดุล โดยการเติมประจุที่ไม่เกี่ยวข้องกับโครงสร้าง ซึ่งประจุบวกนี้อาจจะเป็นไอออนโลหะ หรือโปรตอน ถ้าเป็นโปรตอนที่เข้ามาดุลประจุในโครงสร้าง จะเรียกได้ว่าเป็น ตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Bronsted acid sites) หรือเขียนแทนด้วย  $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$  ในทางทฤษฎี ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.3 นอกเหนือจากนี้ ชนิดและปริมาณของตำแหน่งกัมมันต์ในโครงสร้างซีโอไลต์ สามารถปรับเปลี่ยนได้หลายชนิด ขึ้นกับความเหมาะสมของการใช้งาน



### *Bronsted acid site*



รูปที่ 2.3 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดในโครงสร้างของซีโอไลต์  
(Reactivity in Zeolite Systems, ออนไลน์)

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ มีดังต่อไปนี้

#### 1. มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

ซีโอไลต์เป็นหนึ่งในตัวเลือกที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นผลึกจากอะลูมิโนซิลิเกต ซึ่งจำเป็นอย่างมากสำหรับปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาริฟอร์มมิง หรือปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชัน เป็นต้น

#### 2. มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง

ซีโอไลต์มีโครงสร้างภายใน ที่ประกอบไปด้วยรูพรุนหลายชนิด ซึ่งเมื่อคำนวณออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะแล้ว ซีโอไลต์จึงให้ค่าที่ค่อนข้างสูง อีกทั้งพื้นที่ผิวนั้นยังช่วยดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นไว้ เพื่อรอเกิดปฏิกิริยาในลำดับต่อไป

#### 3. มีความเป็นปฏิกรณ์ระดับโมเลกุล

ซีโอไลต์ประกอบด้วยรูพรุนที่สม่ำเสมอภายในโครงสร้าง และหากมีตำแหน่งกัมมันต์ในบริเวณดังกล่าวนี้ จะเปรียบเสมือนเป็นปฏิกรณ์ขนาดไมโครภายในโครงสร้าง โดยทำการเลือกโมเลกุลที่เหมาะสมเข้าไปเพื่อเกิดปฏิกิริยาภายในนั้น ทีละ 1 โมเลกุล จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่ออกมา ดังนั้นพฤติกรรมเช่นนี้ ถ้าขนาดรูพรุนของซีโอไลต์แต่ละชนิดแตกต่างกัน ก็จะให้ผลที่แตกต่างกัน

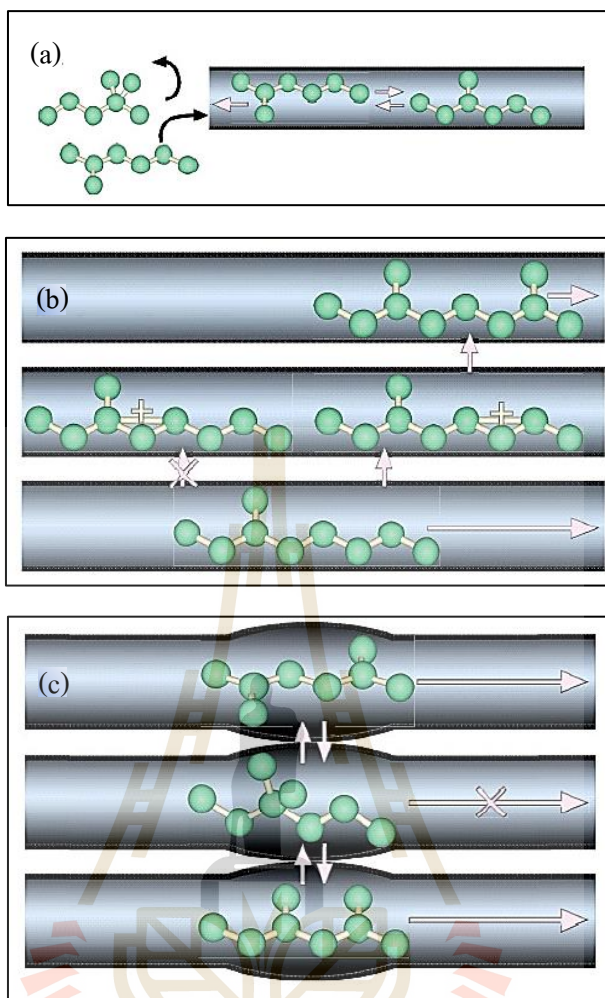
### 2.2.3 สมบัติการคัดสรรรูปร่างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ (Shape selectivity and pore size of zeolite)

การคัดสรรหรือการคัดเลือกโมเลกุลภายในโครงสร้างซีโอไลต์ เพื่อให้ซีโอไลต์นั้น มีความเหมาะสมกับการใช้งานที่เฉพาะเจาะจงมากขึ้น ซึ่งพิจารณาได้เป็นสามแบบหลัก แบบแรก คือ การคัดสรรรูปร่างสารตั้งต้น (Reactant shape selectivity) เนื่องจากซีโอไลต์มีขนาดของรูพรุนที่ต่างกัน ตามชนิดของซีโอไลต์นั้นๆ ทำให้สารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่ารูพรุน ไม่สามารถ

ผ่านเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ จึงมีเพียงสารที่มีขนาดโมเลกุลเหมาะสมกับรูพรุนเท่านั้น ที่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ และปฏิกิริยาเคมีนั้น สามารถเกิดได้มากขึ้น เนื่องจากในช่องว่างที่มีขนาดเหมาะสม จะมีความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นสูง

แบบที่สอง จะเป็นส่วนของสารตั้งต้นที่เข้าไปในโครงสร้าง และเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายในจะมีการคัดสรรรูปร่างของสารมัธยันต์ (Intermediate shape selectivity) เนื่องจากในปฏิกิริยาเคมีนั้น สามารถเกิดสารมัธยันต์ได้หลากหลาย ที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ต่างกัน หากสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินปฏิกิริยามีขนาดใหญ่เกินกว่าขนาดของโพรงซีโอไลต์ ผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นจากสารมัธยันต์ตัวนั้น ก็จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ดังนั้นเพื่อให้ได้มาซึ่งผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สามารถเลือกสรรสารมัธยันต์ที่มีกลไกเหมาะสมตามขนาดของรูพรุน

ในส่วนของแบบที่สามนั้น ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดออกมา เกิดเป็นการคัดสรรรูปร่างของสารผลิตภัณฑ์ (Product shape selectivity) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กจะไม่มีปัญหาในการแพร่ออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ แต่สำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่และรูปร่างไม่เหมาะสมจะไม่สามารถแพร่ออกไปได้ สารนั้นอาจจะเกิดปฏิกิริยาต่อไป หรืออาจจะกีดขวางอยู่ในโครงสร้าง เป็นผลทำให้สารตั้งต้นตัวอื่น ไม่สามารถเข้ามาในโครงสร้างได้จากที่ได้กล่าวไปข้างต้นนั้น สามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึงสมบัติการคัดสรรรูปร่างของซีโอไลต์ทั้งสามแบบ ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 การคัดสรรรูปร่างของซีโอไลต์ (a) Reactant shape selectivity (b) Intermediate shape selectivity และ (c) Product shape selectivity (Smit และ Maesen, 2008)

สมบัติการคัดสรรรูปร่างทั้ง 3 แบบภายในโครงสร้างซีโอไลต์ จะเกี่ยวข้องกับขนาดช่องว่าง หรือขนาดโพรงภายใน ที่เกิดจากโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งมีผลมาจาก จำนวนของ ออกซิเจนอะตอม การเชื่อมต่อกันของออกซิเจนอะตอมเป็นวงแหวน และชนิดของประจุบวก เป็นต้น ดังตารางที่ 2.2 ซึ่งแสดงขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

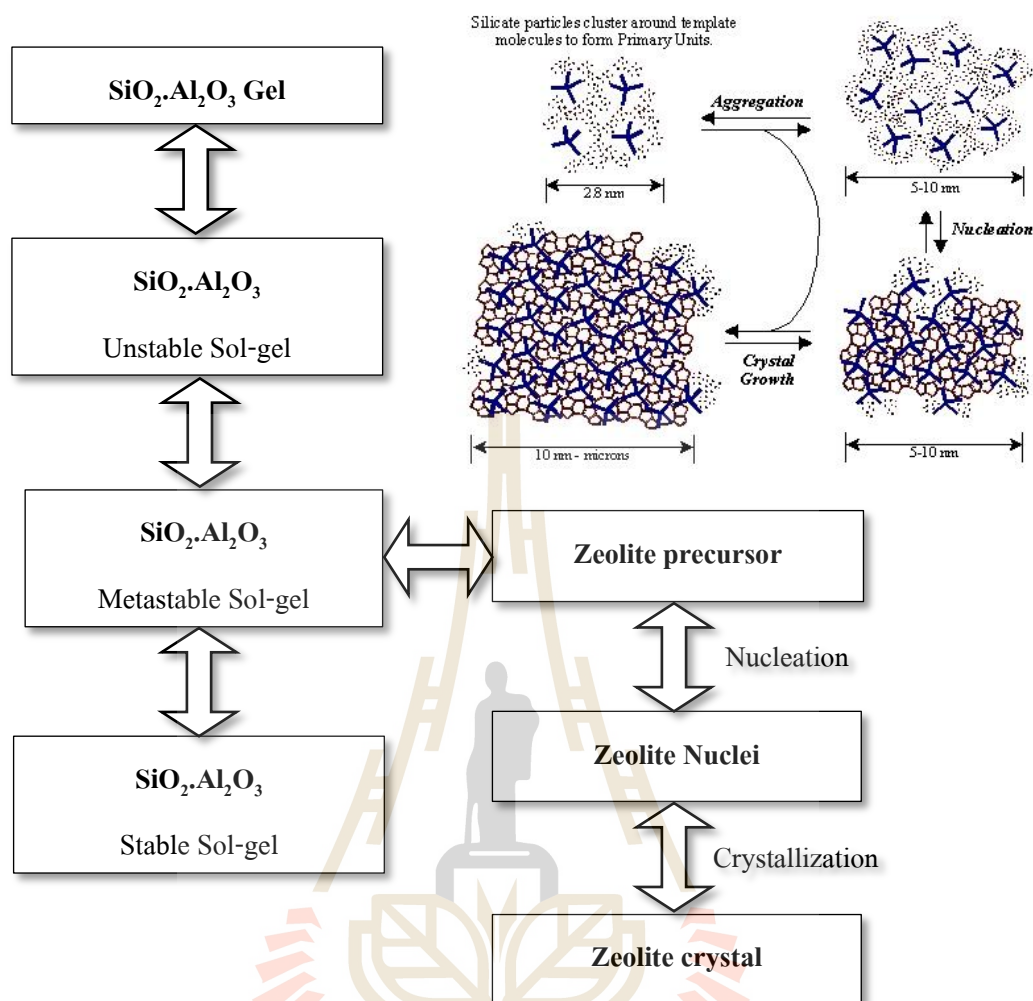
ตารางที่ 2.2 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ (Gates, 1992)

Zeolites type	Number of oxygen in the ring	Aperture dimensions, Å
SUZ-4	8	4.8×3.2; 3.8×3.0
	10	5.2×4.1
Chabazite	8	3.6×3.7
Erionite	8	3.6×5.2
Zeolite A	8	4.1
ZSM-5	10	5.1×5.5; 5.4×5.6
ZSM-11	10	5.1×5.5
Heulandite	10	4.4×7.2
Faujasite	12	7.4
Zeolite L	12	7.1
	12	7.0
Mordenite	12	6.7×7.0
Offretite	12	6.4

#### 2.2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

Barrer ในปี 1948 เป็นคนแรกที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ให้มีความคล้ายกับซีโอไลต์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ ซึ่งนำไปสู่การเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างตามต้องการได้ การสังเคราะห์ซีโอไลต์จะเริ่มต้นจากอะลูมิโนซิลิเกตเจล โดยเตรียมขึ้นจากกระบวนการโซล-เจล ซึ่งมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้ ซิลิกอนไดออกไซด์ อะลูมินาออกไซด์ และสารละลายเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งอาจจะมีการเติมสารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) ที่แตกตัวให้ออนบวก หรือเรียกว่า สารกำหนดโครงสร้าง (Template) หลังจากนั้น เจลที่เตรียมได้จะเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล หรือการปรับปรุงคุณภาพ ด้วยความร้อนที่ความดันไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal process) โดยเริ่มต้นที่ความดันบรรยากาศ ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะขึ้นกับตามระยะเวลา และอุณหภูมิที่กำหนด ภายใต้สภาวะที่มีปริมาณน้ำมากเกินไป ซึ่งนั่นจะทำให้เจลดกผลึกออกมาเป็นซีโอไลต์ได้ การสังเคราะห์ซีโอไลต์นั้น สามารถทำได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่น้ำเดือด (Breck, 1974)

กลไกที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการทำโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลสามารถอธิบายได้ดังนี้ เริ่มจากอะลูมิเนียมซิลิเกตเจลจากกระบวนการโซล-เจล ถูกให้ความร้อนและมีความดันเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และกระบวนการควบแน่น (Condensation) ในช่วงแรก เกิดการไฮโดรไลซิสของเจลผสม โดยอยู่ในรูปของโมโนเมอร์ (Monomer) และโอลิโกเมอร์ (Oligomer) ซึ่งเป็นเจลที่ไม่เสถียร (Unstable gel) เนื่องจากยังมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา หรือเรียกว่าเป็นเจลอสัณฐาน จากนั้นเริ่มมีการจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้องค์ประกอบในเจลนั้น มีความเป็นระเบียบมากขึ้น หรือเรียกว่าเจลกึ่งเสถียร (Metastable gel) ซึ่งเป็นส่วนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อผลึก แต่ในสภาวะนี้ ยังสามารถเกิดการ Condensation กลับไปเป็นเจลที่ไม่เสถียรได้อยู่ โดยที่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสนั้น จะทำให้ได้โครงสร้างที่เรียกว่าโครงสร้างปฐมภูมิ (PBUs) จะส่งผลให้เกิดเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated Solution) และในปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดการจับตัวของโครงสร้างปฐมภูมิให้เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (SBUs) ซึ่งจะกลายเป็นตัวตั้งต้น (Precursor) ในการเกิดผลึกของซีโอไลต์ ของขั้นตอนการริเริ่มเกิดผลึก (Nucleation) และขั้นตอนการเลี้ยงผลึก (Crystal growth) ในลำดับต่อไป และหากเป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ที่ต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง (Structural directing agent) กลไกที่เกิดขึ้น จะเกิดการเหนี่ยวนำให้โครงสร้างปฐมภูมิมาจับตัวกันอยู่รอบๆ โมเลกุลที่เป็นสารกำหนดโครงสร้าง เมื่อเข้าสู่ปฏิกิริยาการควบแน่นจึงมีการเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิล้อมรอบสารกำหนดโครงสร้างนั้น จากที่กล่าวมา ได้แสดงไว้เป็นแผนผังดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดขึ้นของซีโอไลต์และการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบมีสารกำหนดโครงสร้าง (บุญเดช เบิกฟ้า, 2554; Zeolite synthesis, ออนไลน์)

อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์นั้น ยังอยู่ในเฟสกึ่งเสถียร (Metastable phase) จึงยังสามารถเกิดการเปลี่ยนเฟสได้ โดยผลของเวลาและอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงไปยังเฟสที่มีความเสถียรกว่า (Breck, 1974) นอกเหนือจากนี้ ยังมีปัจจัยอื่นอีกมากมาย ที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอะลูมิเนียม ค่า pH อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของสารกำหนดโครงสร้าง เป็นต้น (Bhatia, 1990; Yang, 1997)



องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. แหล่งของอะลูมิเนียม โดยทั่วไปจะใช้สารตั้งต้นจำพวก โซเดียมอะลูมิเนต อะลูมินาออกไซด์ หรือใช้ผงอะลูมิเนียมโดยตรง เป็นต้น
2. แหล่งของซิลิกอน โดยทั่วไปจะนิยมใช้ซิลิกาที่อยู่ในรูปของสารละลาย เช่น โซเดียมเมตาซิลิเกต เพนตาไฮดรอกไซด์ หรือซิลิกาโซลลูชัน ช่วงหลังมานี้เริ่มมีการใช้ซิลิกาในรูปแบบของแข็งมากขึ้น
3. แหล่งของไอออนบวกในโครงสร้าง เช่น ไอออนบวกของโลหะหมู่ 1 และหมู่ 2 ที่อยู่ในรูปของประกอบไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้จากสารประกอบออกไซด์ หรือเกลือของโลหะหมู่ 1 และ 2 ได้
4. สารเคมีอื่นๆ เช่น สารประกอบอินทรีย์ ที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนบวกให้กับเจลได้ ซึ่งมีหน้าที่เปรียบเสมือนสารกำหนดโครงสร้าง (Template) เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

### 2.2.5 การใช้งานซีโอไลต์

ซีโอไลต์ถูกใช้งานอย่างกว้างขวางกับหลายอุตสาหกรรม เนื่องจากสมบัติเด่นในด้านต่างๆ เช่น สมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion-exchange property) ความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic property) จากสมบัติที่กล่าวมานั้นสามารถแบ่งการใช้งานได้ดังนี้

#### 1. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ

โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถพิจารณาให้เป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากมีประจุบวกของโลหะเกาะอยู่ในช่องโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งเป็นการเกาะกันอย่างหลวมๆ เพราะตัวมันนั้น ไม่ได้เป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างหลัก (Pfenninger, 1999) มันจึงพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนประจุ กับไอออนชนิดอื่นเมื่ออยู่ในสารละลาย ดังนั้นการประยุกต์หลักการนี้ ส่วนใหญ่จะนำไปใช้กับการลดความกระด้างของน้ำ (Water softening) โดยโลหะอัลคาไลที่มีอยู่ในโครงสร้าง เช่น โซเดียม หรือ โพแทสเซียม แลกเปลี่ยนประจุกับโลหะที่ทำให้น้ำมีความกระด้าง เช่น แคลเซียม หรือ แมกนีเซียม

#### 2. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับ

จากโครงสร้างของซีโอไลต์ที่ภายในประกอบไปด้วยช่องว่างหรือโพรง ทำให้ซีโอไลต์ค่อนข้างโดดเด่นในการคัดสรร โมเลกุล รวมถึงการกักเก็บหรือดูดซับโมเลกุลไว้ภายในอีกด้วย ซึ่งมีการนำไปประยุกต์ในหลายอุตสาหกรรม เช่น การเพิ่มความบริสุทธิ์ของแก๊สธรรมชาติ

และในกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (Pfenninger, 1999) ใช้ในส่วนผลิตออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน ใช้ในการดูดซับไอรระเหยของสารอินทรีย์ ใช้ในกระบวนการทำให้แห้ง (Drying) ที่รู้จักกันในชื่อของวัสดุดูดความชื้น หรือใช้ในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทานอลที่กลั่นได้ ให้สูงกว่าจุด Azeotrope โดยดึงน้ำที่เหลืออยู่ออกจากเอทานอล เป็นต้น

### 3. การนำซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

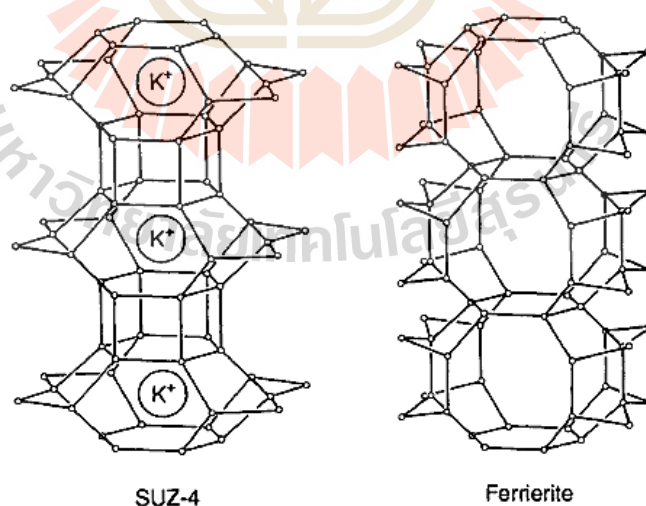
สืบเนื่องจากความสามารถในการดูดซับและการคัดสรร โมเลกุลของซีโอไลต์ ทำให้ซีโอไลต์มีความจำเพาะต่อขนาดโมเลกุลของสารนั้นๆ ทำให้สารที่ถูกดูดซับอยู่จะถูกกระตุ้น (Activate) ได้ง่ายขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เปรียบเสมือนเป็นปฏิกรณ์เคมีขนาดเล็กที่อยู่ในโพรงนั้น (Auerbach และคณะ, 2003) ยิ่งไปกว่านั้น ถ้าการดูดซับเกิดขึ้นที่ตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) และมีค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม (Activation Energy) ซีโอไลต์จะมีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาได้ ซีโอไลต์นั้น มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายประเภท เช่น ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด (Acid site) ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นเบส (Basic site) ซีโอไลต์ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันอยู่ภายในรูพรุน ซึ่งขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน สำหรับการประยุกต์ซีโอไลต์ในอุตสาหกรรม พบได้มากกับการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกลั่นน้ำมันและกระบวนการผลิตทางปิโตรเคมี เช่น ใช้ในกระบวนการ Fluid catalytic cracking และ Hydrocarbon cracking เพื่อเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลหนักเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเบา

จากที่กล่าวมานั้นซีโอไลต์ยังสามารถนำมาประยุกต์ในด้านอื่นๆ เช่น ใช้ในการเกษตร โดยการเติมลงไปดินที่ทำการเพาะปลูก ทำให้สามารถลดปริมาณการใช้ปุ๋ยลงได้ เนื่องจากสามารถเก็บกักปุ๋ยอยู่ในดินได้นาน ทำให้พืชได้ใช้ประโยชน์จากปุ๋ยในดินได้อย่างเต็มที่ สามารถเก็บกักปุ๋ยได้มากกว่า 80% และยังสามารถดูดจับสารพิษตกค้างในดิน ช่วยลดความเป็นพิษให้ดินที่มีสาเหตุจากสารตกค้างของยาฆ่าหญ้าและยาฆ่าแมลง อีกทั้งยังช่วยทำให้ดินร่วนซุย น้ำซึมผ่านดินได้ง่าย (Thinkplus, ออนไลน์)

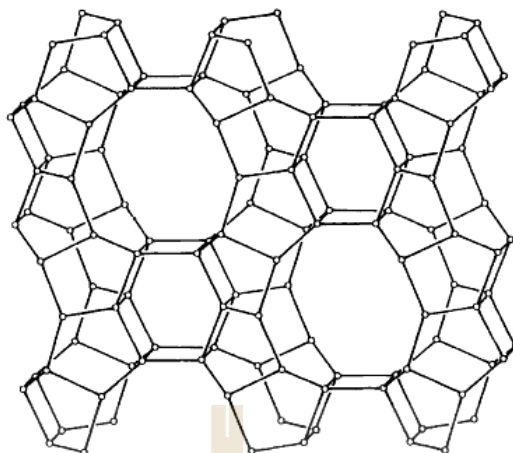


### 2.3 ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

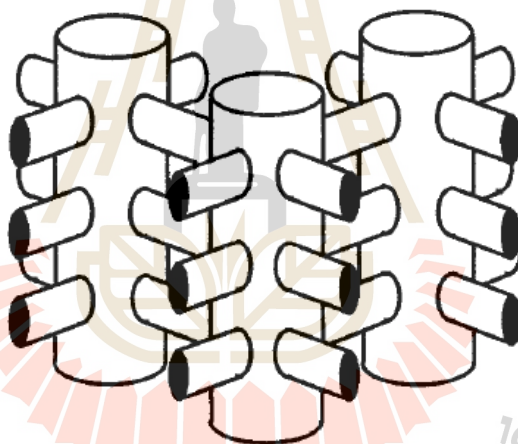
ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 หรือ SZR ซึ่งย่อมาจาก (Sunbury Zeolite with sequence number four) ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เป็นองค์ประกอบของอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งคิดค้นโดย Barri ในปี 1992 และจดสิทธิบัตรในนาม บริษัท British Petroleum จำกัด สำหรับซีโอไลต์นี้มีสูตรโครงสร้างทางเคมีว่า  $K^+_4Al_4Si_{32}O_{72}$  ซึ่งมีโครงสร้างภายในประกอบไปด้วย วงแหวนชนิด 5 6 8 และ 10 อะตอม โดยมีโครงสร้างแบบช่องว่างหรือรูพรุน (Channel) ภายใน จากวงแหวนชนิด 10 และ 8 อะตอม เป็นหลัก และยังมีโครงสร้างแบบโพรง (Cage) ขนาดเล็กเกิดขึ้นด้วย ซึ่งรายงานของ Asensi และคณะ (1999) ได้คำนวณขนาดรูพรุนภายในของซีโอไลต์ชนิดนี้ จากขนาดของวงแหวนชนิด 10 และ 8 อะตอม มีค่าเท่ากับ  $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$  และ  $3.5 \times 4.8 \text{ \AA}$  ตามลำดับ ซึ่งยังพบอีกว่า โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีความคล้ายคลึงกับซีโอไลต์ชนิด FER หรือ Ferrierite (Zhou และคณะ, 2012; Lawton และคณะ, 1993) โดยโครงสร้างของ FER นั้นมีช่องว่างภายในสองมิติ ที่ประกอบไปด้วยวงแหวนชนิด 10 และ 8 อะตอม เป็นหลักเช่นกัน และมีขนาดของวงแหวนที่ได้จากการคำนวณใกล้เคียงกัน (Lawton และคณะ 1993) เพื่อแสดงให้เห็นเข้าใจมากขึ้น โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ FER ได้นำเสนอไว้ในรูปที่ 2.6 โดยมีโครงสร้างสามมิติของ SUZ-4 ดังรูปที่ 2.7 (Lawton และคณะ, 1993) และช่องว่างภายในของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังรูปที่ 2.8 (Lukyanov และคณะ, 1999)



รูปที่ 2.6 โครงสร้างหน่วยย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ ซีโอไลต์ FER ตามแนวตั้ง (c-axis)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]



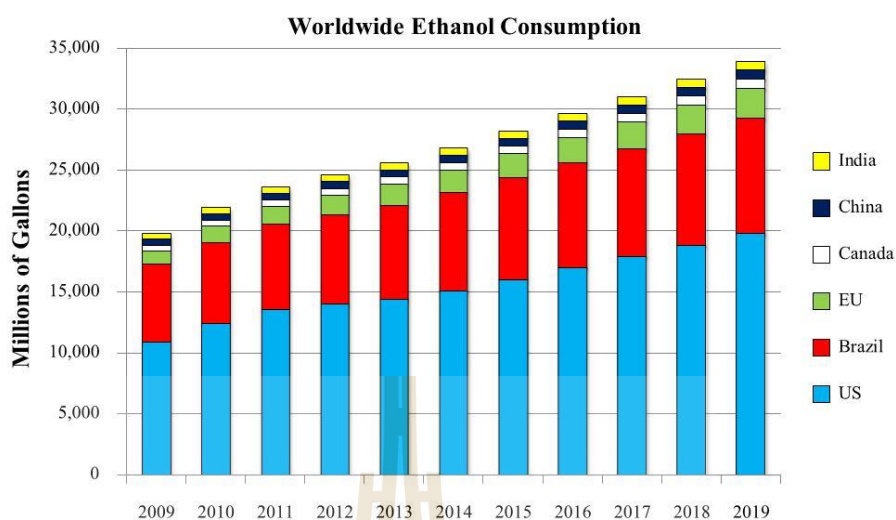
รูปที่ 2.8 ช่องว่างภายในของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จากรายงานของ Lawton และคณะ ในปี 1993 ผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 นั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากสารตั้งต้นดังนี้ ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมินาออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{KOH}$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) และควินิวคลิดีน (Quinuclidine) สิ่งที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลที่กล่าวไว้ตอนต้นนั้นว่า ซีโอไลต์ FER และ SUZ-4 มีลักษณะโครงสร้างค่อนข้างคล้ายกัน ซึ่งจากรายงานของ Mooiweer และคณะ (1994) พบว่า FER นั้นแสดงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาที่ขอดีเยี่ยม และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างที่คล้ายกัน ซีโอไลต์ SUZ-4 จึงมีความเป็นไปได้ที่จะมีสมบัติ

การเร่งปฏิกิริยาที่สอดคล้องกัน (Asensi และคณะ, 1999) จนกระทั่งบัดนี้ พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 มีศักยภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยม มีความเสถียรต่อความร้อน และยังทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์อีกด้วย (Turapana และคณะ, 2012; Gujar และ Price, 2002; Asensi และคณะ, 1999; Gujar และคณะ, 2005; Worathanakul และคณะ, 2011; Subbiah และคณะ, 2003)

## 2.4 เอทานอล

เอทานอล (Ethanol) หรือ เอทิล แอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) มีสูตรทางเคมีว่า  $C_2H_6O$  (หรือในเขียนตามโครงสร้างเคมีว่า  $C_2H_5OH$  เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้าง (-OH) ต่อกับสายโซ่ของอะตอมคาร์บอน และเป็นที่ยอมรับกันว่า เอทานอลนั้นมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟง่าย มีความไวไฟ และมีค่าออกเทนสูง เอทานอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ที่หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมยา น้ำยาฆ่าเชื้อ เครื่องสำอาง น้ำหอม ใช้ผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ และใช้เป็นพลังงานทดแทนของเชื้อเพลิงเครื่องยนต์ ซึ่งต้องเป็นเอทานอล 99.5% ขึ้นไป เช่น นำไปผสมกับน้ำมันเบนซินเรียกว่า แก๊สโซฮอล์ (Gasohol) นำไปผสมกับน้ำมันดีเซลเรียกว่า ดีโซฮอล์ (Diesohol) หรือใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงเพื่อทดแทนน้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซล สำหรับกระบวนการผลิตเอทานอลในระดับอุตสาหกรรม แบ่งออกเป็นสองวิธีหลักได้แก่ กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี โดยใช้เอทิลีนเป็นสารตั้งต้น และกระบวนการหมักจากวัสดุชีวมวล ซึ่งเอทานอลที่ผลิตด้วยวิธีการนี้จึงเรียกได้ว่าเป็น ไบโเอทานอล ในปี 2015 ประเทศสหรัฐอเมริกายังคงเป็นผู้ผลิตเอทานอลรายใหญ่ของโลก และตามมาด้วยประเทศบราซิล (RFA analysis of public and private estimates, 2015) ซึ่งแนวโน้มการผลิตเอทานอลทั่วโลกยังเพิ่มสูงขึ้นทุกปี จากความต้องการที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.9 ที่แสดงให้เห็นประมาณการ การใช้งานเอทานอลทั่วโลกในช่วงปี 2005-2019



รูปที่ 2.9 การใช้งานเอทานอลของแต่ละประเทศในช่วงปี ค.ศ. 2009-2019

(FAPRI Staff Report 10-FSR 1, 2010)

#### 2.4.1 สมบัติของเอทานอล

เอทานอลบริสุทธิ์นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ที่ 46.06 มีจุดเยือกแข็งอยู่ที่  $-117.3^{\circ}\text{C}$  และจุดเดือดอยู่ที่  $78.5^{\circ}\text{C}$  เอทานอลสามารถละลายในน้ำได้ดี หรือในตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ เช่น อีเทอร์ หรือคลอโรฟอร์ม เป็นต้น โดยทั่วไปเอทานอลที่ผลิตนั้น จะมีความเข้มข้นอยู่ที่ 95%vol. และ 99.5%vol. ซึ่งมีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 0.79 ที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  และเมื่อทำการเผาไหม้ จะให้ค่าพลังงานความร้อนเท่ากับ 11,064 BTU/lb<sub>m</sub> เมื่อพิจารณาด้วย Gravimetric lower heating value (LHV) ซึ่งให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ออกมา

#### 2.4.2 การผลิตเอทานอล

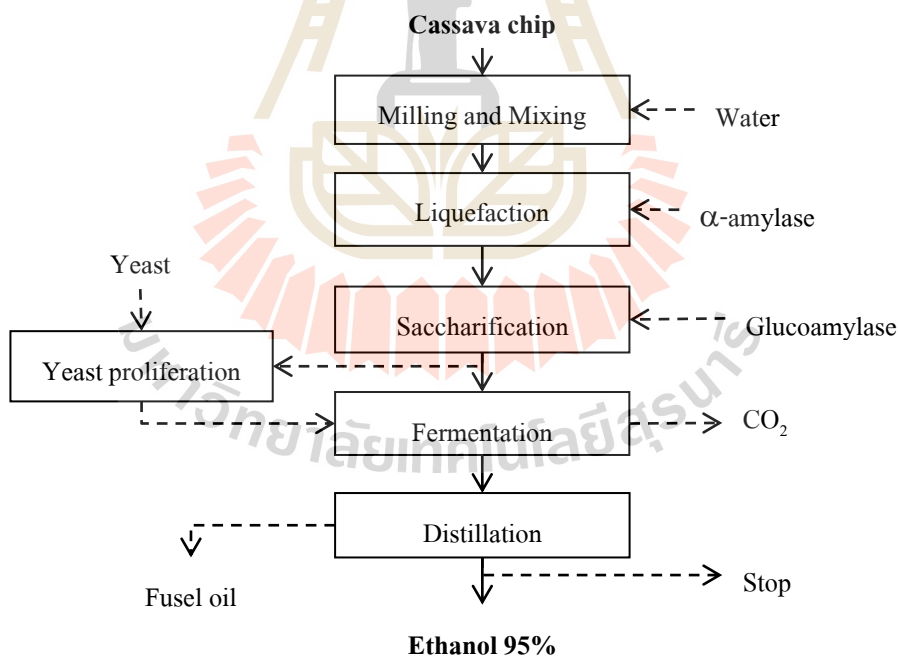
##### การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical Synthesis)

การผลิตเอทานอลด้วยการสังเคราะห์ทางเคมีนั้น ใช้เอทิลีนเป็นสารตั้งต้น โดยใช้ปฏิกิริยาการเติมน้ำ (Hydration reaction) คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนและไอน้ำ โดยตรง ที่อุณหภูมิในช่วง  $250-300^{\circ}\text{C}$  และความดัน 5-8 MPa โดยต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด เช่น กรดฟอสฟอริก-ซิลิกาเจล และทังสเตนออกไซด์-ซิลิกาเจล เป็นต้น หรืออีกวิธีการโดยปฏิกิริยาเติมน้ำทางอ้อม โดยเริ่มจากเอทิลีนทำปฏิกิริยากับกรดกำมะถัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลไฮโดรเจนซัลเฟต (Ethyl hydrogen sulphate,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ) หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction) กับน้ำ เพื่อให้ได้เอทานอลออกมา โดยจะมี  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ทำหน้าที่

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาด้วย ทั้งนี้ วิธีการผลิตเอทานอลด้วยการสังเคราะห์ทางเคมีในปัจจุบันไม่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีต้นทุนสูง และไม่คุ้มค่ากับการลงทุน

การหมักโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ (Yeast Fermentation)

กระบวนการผลิตเอทานอลจากการหมัก โดยใช้ยีสต์หมักวัตถุดิบจำพวกแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลส ซึ่งมีขั้นตอนการผลิตดังแสดงในรูป 2.10 เป็นการผลิตเอทานอลจากแป้งมันสำปะหลัง เริ่มจากการเตรียมวัตถุดิบคือ กระบวนการเปลี่ยนเส้นใยและแป้งให้เป็นน้ำตาล โมเลกุลเดี่ยวด้วยเอนไซม์หรือกรด แต่ถ้าใช้กากน้ำตาลหรือน้ำอ้อยสามารถข้ามไปยังกระบวนการหมักได้เลย จากนั้นในกระบวนการหมักภายใต้สภาวะไร้อากาศ น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่ได้มาจะถูกยีสต์เปลี่ยนให้เป็นเอทานอลหรือเรียกได้ว่า ไบโອเอทานอล (Bioethanol) ที่มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 10-15%vol. และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ เข้าสู่กระบวนการกลั่น เพื่อให้ได้เอทานอลบริสุทธิ์ ที่มีความเข้มข้นประมาณ 95%vol. ซึ่งในปัจจุบันนั้นสามารถเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลได้สูง 99.5%vol. (Absolute Ethanol) โดยใช้หอกลั่นที่บรรจุไปด้วยวัสดุดูดซับ เช่น ซีโอไลต์ เพื่อดึงน้ำส่วนที่เหลือออกจากเอทานอล



รูปที่ 2.10 กระบวนการผลิตเอทานอลจากมันสำปะหลัง

## 2.5 เอทิลีน

เอทิลีน (Ethylene) หรือ อีทีน (Ethene) เป็นสารไฮโดรคาร์บอนกลุ่มโอเลฟินที่มีขนาดเล็กที่สุด (Lightest olefinic hydrocarbon) ประกอบด้วยคาร์บอน 2 อะตอม ซึ่งเชื่อมกันด้วยพันธะคู่และมีไฮโดรเจน 4 อะตอม ดังสูตรโมเลกุลว่า  $C_2H_4$  ในบรรยากาศปกติ เอทิลีนมีสถานะเป็นแก๊ส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่นและมีรสค่อนข้างหวาน ละลายน้ำได้เล็กน้อย สามารถติดไฟ และระเบิดได้ถ้าเจือปนในอากาศตั้งแต่ 3-36%vol. เอทิลีนเป็นสารตั้งต้นพื้นฐานสำคัญของหลายอุตสาหกรรม ที่รู้จักกันดีและใช้มากในเชิงพาณิชย์ เช่น พอลิเอทิลีน สไตรีน พอลิไวนิลคลอไรด์ เอทิลีนออกไซด์ เอทิลีนไกลคอล และไวนิลอะซิเตต เป็นต้น สิ่งเหล่านี้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ที่มีประโยชน์อย่างมากในชีวิตประจำวัน ตั้งแต่ แก้วพลาสติก ไปจนถึงชิ้นส่วนยานยนต์ เป็นต้น แม้ว่าช่วงที่ผ่านมาปิโตรเลียมและปิโตรเคมีจะมีความผันผวนอยู่เรื่อยมา จากปัจจัยที่หลากหลายตามกลไกทางเศรษฐศาสตร์ แต่ยังคงมีความต้องการและกำลังการผลิตเอทิลีน ที่เพิ่มสูงขึ้นต่อเนื่องเรื่อยมา

### 2.5.1 สมบัติของเอทิลีน

สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์และสมบัติกายภาพของเอทิลีน แสดงดังตารางที่ 2.3 ข้อมูลที่ครอบคลุมเนื้อหาทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีนถูกนำเสนอโดย Angus และคณะ (1972) ซึ่งข้อมูลนี้ได้ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 150°C ที่ความดันในช่วง 0 ถึง 300 MPa

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีน

Molecular weight		28.0536
Triple point	Temperature	-169.19°C
	Pressure	0.11 kPa
	Latent heat of fusion	3,350 J mol <sup>-1</sup>
Normal boiling point	Temperature	-103.71°C
	Latent heat of vaporization	13,540 J mol <sup>-1</sup>
	Density of the liquid	20.27 mol dm <sup>-3</sup>
	Specific heat of the liquid	67.4 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	Viscosity of the liquid	1.61x10 <sup>-4</sup> Pa.s
	Surface tension of the liquid	0.0164 N m <sup>-1</sup>
	Specific heat of the ideal gas (at 25°C)	42.84 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Critical point	Temperature	9.2°C
	Pressure	5.042 MPa
	Density	7.635 mol dm <sup>-3</sup>
	Compressibility factor	0.2813
Gross heat of combustion of the gas at 25°C		
Limits of flammability at atmospheric pressure and 25°C		
	Low limit in air	2.7%mol.
	Upper limit in air	36.0%mol.
	Auto ignition temperature in air at atmospheric pressure	490°C

### 2.5.2 การผลิตเอทิลีนจากปิโตรเลียม

กระบวนการผลิตเอทิลีนส่วนใหญ่ ใช้กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน โดยใช้ไอน้ำ (Steam thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพื้นฐาน เช่น แนฟทา แก๊ส-ปิโตรเลียมเหลว ที่มีจุดเดือดอยู่ในช่วง 30 ถึง 200°C หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมวลเบา จำพวก อีเทน โพรเพน บิวเทน หรือแก๊สออลซ์ ที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ ซึ่งในกระบวนการผลิตนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ส่วน ดังนี้



### 1. ส่วนปฏิกรณ์เคมี (Cracking Heater)

สารตั้งต้นจากอีเทนและโพรเพน เป็นสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กที่สามารถทำให้แตกตัวเป็นเอทิลีนได้ง่าย ดังนั้น ในส่วนของกระบวนการผลิตนั้นเริ่มต้นจาก ทำการเพิ่มอุณหภูมิสารไฮโดรคาร์บอน และทำการผสมกับไอน้ำ จนมีอุณหภูมิประมาณ 500-700°C จากนั้นถูกป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์เผาไหม้แบบท่อ (fired tubular reactor) ที่เรียกว่า Cracker หรือ Cracking Heater ซึ่งจะทำให้พันธะเคมีของโมเลกุลนั้นๆ แตกตัวเป็น โมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง โดยมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 850°C หรือมากกว่านั้น แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้น จะถูกทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว ด้วยชุดแลกเปลี่ยนความร้อน (Transfer Line Exchangers, TLE) เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

### 2. หน่วยลดอุณหภูมิ (Quenching tower)

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้น จะถูกส่งไปยังหน่วยลดอุณหภูมิ (Quenching tower) ซึ่งแก๊สจะทำการสัมผัสกับน้ำ เพื่อลดอุณหภูมิโดยตรง อีกทั้งยังสามารถแยกผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นได้ เช่น แก๊สโซลีน น้ำมันเตา

### 3. ชุดเพิ่มความดัน (Charge gas compressor)

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจาก Quenching tower จะอิมตัวไปด้วยน้ำ ที่มีอุณหภูมิและความดันลดลง ซึ่งจะต้องทำการเพิ่มความดันของแก๊ส เพื่อส่งแก๊สผลิตภัณฑ์ไปยังหน่วยต่อไป รวมทั้งเป็นการกำจัดสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลสูงออกไป โดยการเพิ่มความดันให้สูงขึ้นนั้น ประกอบด้วยขั้นตอนย่อยๆ (Stage) ตั้งแต่สองขั้นตอนขึ้นไป ซึ่งก่อนที่แก๊สจะเข้าสู่ขั้นตอนการอัดในขั้นตอนย่อยถัดไป จะมีหน่วยลดอุณหภูมิของแก๊ส และผ่านเข้าสู่ Suction drum เพื่อกำจัดสิ่งที่สามารถควบแน่นได้ออกมา ก่อนแก๊สจะถูกเพิ่มความดันอีกครั้งในชุดต่อไป หลังจากนั้นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเข้าสู่ Caustic and acid wash tower โดยมีสารละลายโซดาไฟ เพื่อกำจัด  $H_2S$  และ  $CO_2$

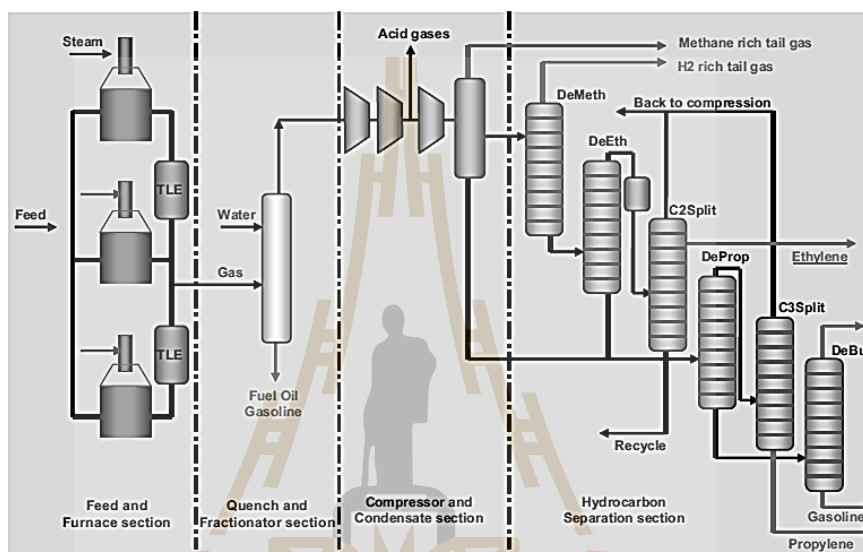
### 4. ระบบการกลั่นแยกเอทิลีน

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 จะต้องนำมาผ่านหน่วยกำจัดความชื้น ก่อนเข้าสู่การกลั่นแยกเอทิลีน เพราะกระบวนการกลั่นแยกนั้น เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำมาก จึงจำเป็นต้องกำจัดน้ำ ที่มีโอกาสเปลี่ยนสถานะเป็นของน้ำแข็งได้ จากนั้น แก๊สจะถูกส่งไปยังหอกลั่นอุณหภูมิต่ำ ที่หน่วย Demethanizer เพื่อทำการการแยกไฮโดรเจนและมีเทนออกเป็นผลิตภัณฑ์ด้านบน (overhead product) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เหลือด้านล่าง (Bottom product) จะถูกส่งต่อไปยังหอกลั่น Deethanizer โดยทำการกลั่นแยกผลิตภัณฑ์ออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือผลิตภัณฑ์ด้านบนหอ ที่ประกอบด้วย อีเทน เอทิลีน และอะเซทิลีน ซึ่งส่งไปทำการเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทิลีนในลำดับ



ต่อไป และผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอที่ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน  $C_3$ 's และตัวอื่นที่หนักกว่า ซึ่งจะทำการแยกผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ และนำสารตั้งต้นบางส่วนป้อนกลับเข้าระบบอีกครั้ง

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น เกี่ยวกับการผลิตเอทิลีนจากกระบวนการแตกตัวทางความร้อนด้วยไอน้ำนั้น มี Process flow diagram ไว้ดังรูปที่ 2.11 นอกเหนือจากนี้ เอทิลีนยังสามารถผลิตได้ด้วยกระบวนการอื่น เช่น Fluid catalytic cracking (FCC) Fluidized-bed cracking Catalytic-pyrolysis Membrane reactor และ Catalytic dehydration of ethanol เป็นต้น



รูปที่ 2.11 Process flow diagram ของกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน เพื่อผลิตเอทิลีน (Process analytic in ethylene production plant)

## 2.6 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นหนึ่งในปฏิกิริยาที่ต้องอาศัยกรดในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนเอทานอลให้กลายเป็นเอทิลีน (Phillips และ Datta, 1997) ในช่วงที่ผ่านมา การศึกษาปฏิกิริยานี้ ได้รับความสนใจตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ที่มีสมบัติความเป็นกรด เช่น Polyphosphoric acid Heteropoly acid แอลฟา-อะลูมินา และซีโอไลต์ เป็นต้น (Ermakov, 2008) จากที่กล่าวมานี้ ซีโอไลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติของ Molecular sieve และตัวมันเองมีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา รวมถึงเป็นวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Weitkamp, 2000)

### 2.6.1 กลไกของปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ มีผลิตภัณฑ์หลักได้แก่ เอทิลีน และน้ำ ซึ่งยังมีผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่น เช่น ไดเอทิลอีเทอร์ อีเทน อะซีทัลดีไฮด์

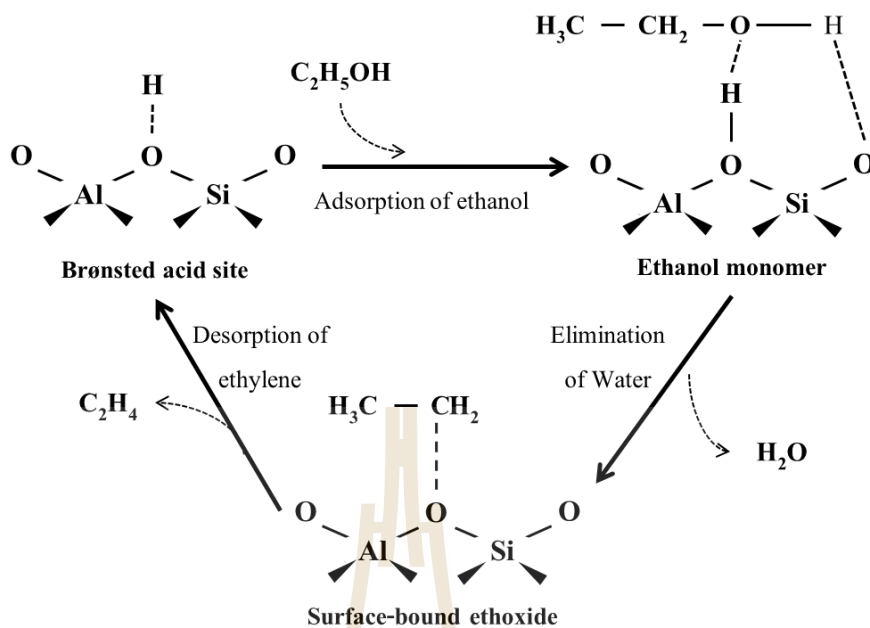
โพรเพน บิวเทน และสารอะโรมาติกส์ขนาดเล็ก เป็นต้น (Takahara และคณะ, 2005) โดยทั่วไปจากการศึกษาพบว่า ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันนั้น สามารถเกิดขึ้นได้ 2 แนวทาง (Inaba และคณะ, 2006) ได้แก่ แนวทางที่ 1 การเกิดขึ้นของเอทิลีนผ่าน The intramolecular dehydration ดังแสดงด้วยสมการปฏิกิริยาเคมีที่ 2.1



และแนวทางที่ 2 คือ การเกิดขึ้นของเอทิลีนผ่านตัวกลางไดเอทิลอีเทอร์ (Valladares Barrocas และคณะ, 2007) ดังสมการปฏิกิริยาเคมี 2.2 และ 2.3



เมื่อทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในช่วงอุณหภูมิต่ำ (100-150°C) จะได้ไดเอทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และอาจจะมีอะซีทัลดีไฮด์เกิดขึ้นด้วย ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทว่า เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 250-450°C พบว่า ได้เอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ นอกเหนือจากนี้ ยังพบว่าในขณะที่กำลังทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลนั้น มีผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นด้วย เช่น โพรเพน บิวทิลีน อีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยากรด พบว่ามีค่าความร้อนจากการทำปฏิกิริยาที่คำนวณจากค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constants) และค่าสมดุลของเอนทัลปี (Equilibrium enthalpies) ที่ 700 K แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 46.9 kJ/mol (Ermakov และคณะ, 2008)



รูปที่ 2.12 Mechanisms of ethanol dehydration on zeolite (Chiang และ Bhan, 2010)

จากรายงานของ Chiang และ Bhan (2010) ได้นำเสนอกลไกของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด MOR หรือ Mordenite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น แสดงได้ดังรูปที่ 2.12 เริ่มต้นจาก โมเลกุลของเอทานอลแพร่เข้ามาที่ตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Brønsted acid sites) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ และเกิดการดูดซับทางเคมี ซึ่งเป็นการสร้างพันธะกันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของเอทานอล กับตำแหน่งกรดบรอนสเตด เกิดเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า Ethanol monomer ซึ่งโมเลกุลนี้ จะถูกเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารมัธยันตร์ (Surface-bound ethoxide) และให้โมเลกุลน้ำออกมา จากนั้นสารมัธยันตร์จะให้โปรตอนในตำแหน่งนี้ เพื่อเกิดเป็นเอทิลีน และตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่พร้อมใช้งานต่อไป

### 2.6.2 กระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล

กระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ประกอบไปด้วย 3 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนการเตรียมเอทานอล ส่วนของปฏิกรณ์เคมี และส่วนการเพิ่มความบริสุทธิ์ ซึ่งจะมีความคล้ายคลึงกับกระบวนการผลิตเอทิลีนจากปิโตรเคมี

#### 1. การเตรียมเอทานอล

เริ่มต้นจากไบโอเอทานอลที่ออกจากกระบวนการผลิต จะถูกผสมรวมกับสายรีไซเคิล (Recycle) จากส่วนของการเพิ่มความบริสุทธิ์ โดยจะทำการเพิ่มความดันของสายป้อนเข้า และระเหยให้กลายเป็นไอ จากนั้น ใช้น้ำร้อนจะถูกป้อนเข้ามาเพื่อผสมโดยตรง ด้วยความดันเท่ากับ

สายป้อนที่อัตราส่วนโดยมวลของไอน้ำและสายป้อนเท่ากับ 1:1 เพื่อเป็นการเพิ่มค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนในการทำปฏิกิริยาเคมี หลังจากนั้น ทำการเพิ่มอุณหภูมิของสายป้อนก่อนเข้าสู่ปฏิกรณ์ที่ 450°C

## 2. ปฏิกรณ์

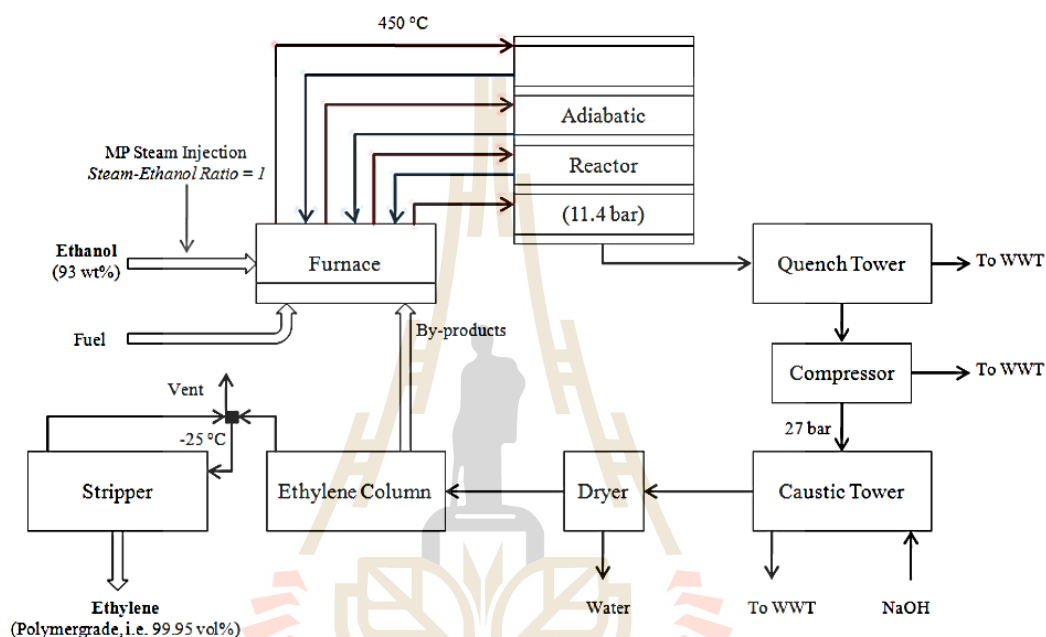
ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) เป็นปฏิกรณ์ที่ใช้กันทั่วไปสำหรับการทำปฏิกิริยาในระบบ Gas-Solid โดยงานนี้สายป้อนเข้าปฏิกรณ์เป็นไอของไบโอเอทานอลและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง (Zhang, 2013) หลายงานวิจัยได้นำเสนอปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในระบบอะเดียแบติก (Adiabatic) ที่ประกอบด้วยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งหลายชุดต่อกันแบบอนุกรม ในแต่ละตัวนั้น บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อะลูมินาออกไซด์ Heteropoly acid บนวัสดุรองรับซิลิกา เป็นต้น ซึ่งระหว่างปฏิกรณ์แต่ละชุดนั้น สารตั้งต้นที่เหลืออยู่และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จะต้องทำการเพิ่มอุณหภูมิ ก่อนเข้าปฏิกรณ์ตัวต่อไป เนื่องจาก มีการสูญเสียความร้อนไปกับปฏิกิริยาเคมี เมื่อสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากปฏิกรณ์ตัวสุดท้าย จะถูกลดอุณหภูมิลง ก่อนส่งไปที่ส่วนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทานอล

## 3. การเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทิลีน

ในส่วนนี้จะประกอบไปด้วย หน่วยของ Quench tower, Compressure, Caustic tower, Dryer, Ethylene column และ Stripper column ซึ่งจะคล้ายกับกระบวนการผลิตเอทิลีนจากปิโตรเคมี โดยเริ่มต้นจากแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกจากปฏิกรณ์ จะถูกส่งไปลดอุณหภูมิและกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นบางส่วน จากนั้น แก๊สผลิตภัณฑ์จะถูกเพิ่มความดันอีกครั้งในชุดเพิ่มความดัน ซึ่งจะติดตั้งสำหรับแยกสารที่ควบแน่นได้ออกมาระหว่างแต่ละชุดด้วย ต่อมาส่งไปที่หน่วยกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ Caustic tower และกำจัดความชื้นที่เหลืออยู่ในหน่วย Dryer ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่นั้นจะต้องไม่มีน้ำปนมาด้วย เพราะจะต้องทำการลดอุณหภูมิให้เป็นสารอิมตัวก่อนเข้าไปยัง Ethylene column หรืออีกชื่อคือ C<sub>2</sub> splitter ซึ่งจะทำหน้าที่สำคัญในการแยกเอเทนออกจากเอทิลีน และผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่น รวมถึงสารตั้งต้นที่ยังเหลืออยู่จะออกทางด้านล่างหอ ซึ่งจะถูกนำไปรีไซเคิลอีกครั้ง ผลิตภัณฑ์ด้านบนหอจะถูกควบแน่นกลับเข้าหอกลั่นอีกครั้ง และบางส่วนจะถูกส่งไปยัง Strippe column เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทิลีนให้ได้ 99.95%vol. และผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน จะถูกแยกออกที่ Reflux drum

Arvidsson และ Lundin (2011) ได้ศึกษาการจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง โดยโปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus แผนภาพกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล แสดงไว้ในรูปที่ 2.13 ผลจากการจำลองมีดังนี้ กำลังการ

ผลิตเอทิลีนที่ความบริสุทธิ์ 99.5%vol. อยู่ที่ 200,000 ตันต่อปี คิดเป็นร้อยละผลได้  $0.57 \text{ kg}_{\text{Ethylene}}/\text{kg}_{\text{Ethanol}}$  กระบวนการคำนวณมีสมมุติฐานให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเท่ากับ 99.5% และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินาออกไซด์ โดยที่ปฏิกิริยานั้นดำเนินการอยู่ที่อุณหภูมิ  $375^{\circ}\text{C}$  เมื่อพิจารณาค่าใช้จ่ายที่คาดว่าจะเกิดขึ้นทั้งหมดในกระบวนการผลิต เอทิลีนที่ได้จากกระบวนการนี้เมื่อประเมินราคาการผลิตแล้วอยู่ที่ 1,460 U.S. \$/ton



รูปที่ 2.13 แผนภาพกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล (Arvidsson และ Lundin, 2011)

### 2.6.3 การใช้งานเอทิลีน

เอทิลีน มีพันธะคู่ในโมเลกุลทำให้ตัวมันเป็นสารประกอบที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง (High reactive compound) ดังนั้น การใช้งานเอทิลีนส่วนใหญ่คือ การนำไปเป็นสารตั้งต้นชั้นกลางของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งมีปฏิกิริยาเคมีมากมายที่ใช้เอทิลีนเป็นสารตั้งต้น เช่น ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) หรือที่รู้จักกันดีคือปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization reaction) เป็นต้น

เอทิลีนใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเม็ดพลาสติกพอลิเอทิลีน โดยการเปลี่ยนแปลงเอทิลีนผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ใช้ผลิตเป็นพลาสติกต่างๆ เช่น ลังปลา ลังผลไม้ ถังพลาสติก หลอดดูดน้ำ ถังบรรจุของ แผ่นพลาสติก ฉนวนหุ้มสายไฟ และแผ่นฟิล์มปูกันบ่อ เป็นต้น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ

(LDPE) ใช้ผลิตเป็นพลาสติกต่างๆ เช่น ใช้ผลิตฟิล์มพลาสติกสำหรับห่อหุ้มอาหาร ฟิล์มหดรัด ฟิล์มห่อของ กระสอบ และถังบรรจุของหนัก แผ่นบุถัง ถังใส่ของ ของเล่น ปลูกหุ้มสายไฟฟ้า และ สายเคเบิล เป็นต้น

เอทิลีนที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจน จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีต่างๆ เช่น เอทิลีนไกลคอล เอทอกซิเลต และไกลคอล อีเทอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น น้ำยาฆ่าเชื้อและน้ำยาอบฆ่ารา เป็นต้น

เอทิลีนใช้เป็นสารตั้งต้นขั้นกลางในการผลิตสไตรีน โดยเริ่มจากปฏิกิริยา Alkylation ของเอทิลีนกับเบนซีนเพื่อให้ได้เอทิลเบนซีน จากนั้นนำมาเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเม็ดพลาสติกพอลิสไตรีน เช่น พอลิสไตรีนสำหรับงานทั่วไป พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง และพอลิสไตรีนชนิดพองตัว รวมถึงใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตยางสังเคราะห์สไตรีน-บิวทาไดอีน และพลาสติกอะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จิระวัฒน์ พันธนิษฐ์ และไพศาล คงกาญจนาย (2550) เป็นกลุ่มที่ได้ริเริ่มศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้เถ้าแกลบเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ภายใต้ความดันอัดโนมิติ ที่มีเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมล ของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล ดังนี้ 0 50 70 90 และ 100 และมีการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นอื่นๆ เช่น  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=16.21-33.28$ ,  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3=6.47-8.60$  โดยคงที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{TEAOH}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.6$  ซึ่งมีสภาวะของการไฮโดรเทอร์มัลอยู่ที่  $150^\circ\text{C}$  ความดันเริ่มต้นที่ 1 บรรยากาศ และมีความเร็วรอบในการกวนที่ 250 rpm โดยใช้ระยะเวลา 4 วัน เพื่อตกผลึกซีโอไลต์ชนิดนี้ออกมา จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่สังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ให้ค่าร้อยละผลได้ 100% จากการเทียบผลของ XRD กับรูปแบบ XRD มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิดนี้ คืออัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล 50,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=21.2$  และ  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3=7.9$  ผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ตรวจสอบได้นั้นมีลักษณะที่คล้ายเข็ม เมื่อตรวจสอบสมบัติพื้นผิว พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยอยู่ที่  $469 \text{ m}^2/\text{g}$  และขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่  $5.3 \text{ \AA}$

Gujar และ Price (2002) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 สารตั้งต้นที่ใช้ในงานนี้ประกอบไปด้วย โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซิลิกาโซล ผงอะลูมิเนียม และมีเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ในขั้นตอนแรก คือ การเตรียมสารประกอบ



เจล จากสารตั้งต้นที่กล่าวไว้ข้างต้น ด้วยเทคนิคโซล-เจล จากนั้นนำเจลที่ได้ ใสลงในชุดปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งมีสภาวะดังต่อไปนี้ อุณหภูมิ 150°C ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ และมีความเร็วรอบของการหมุนปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลอยู่ที่ 20 rpm ทำการศึกษาระยะเวลาในการตกผลึก ในช่วง 0-6 วัน หลังจากนั้น ผลึกที่เกิดขึ้นได้ถูกอบที่ 120°C และเผาที่อุณหภูมิ 550°C พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 เกิดขึ้นที่ อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  น้อยกว่า 20 และใช้  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  น้อยกว่า 1.2 ในส่วนของรูปร่างผลึกนั้น จะมีลักษณะคล้ายเข็ม ซึ่งมีขนาดโดยประมาณอยู่ที่ 1-2  $\mu\text{m}$  ภายในโครงสร้างมีขนาดรูพรุนเท่ากับ  $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$  ผลึก SUZ-4 นั้น เติบโตอย่างรวดเร็วในเวลา 1 ถึง 3 วัน และพบว่าซีโอไลต์ชนิด Mordenite (MOR) และ Phillipite (PHI) เป็นเฟสที่มีการเกิดขึ้นปะปนมาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดนี้

Lukyanov และคณะ (1999) ศึกษาสมบัติความเป็นกรด และความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยเทคนิค FTIR และทดสอบผ่านปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของ n-hexane โดยมีซีโอไลต์ 2 ชนิดที่ทำการศึกษาในงานนี้ ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด FER ที่สังเคราะห์มาจากรบริษัท BP Chemical และซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในงานนี้ ซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดนี้ ทำการแลกเปลี่ยนประจุด้วยสารละลายแอมโมเนียมในเตรตเข้มข้น 1 M จากนั้น ทำการกรองและล้างซีโอไลต์ แล้วนำซีโอไลต์ที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C พบว่ามีการแลกเปลี่ยนประจุในโครงสร้างของ H,K-SUZ-4 ถึง 77% จากนั้นนำซีโอไลต์ทั้ง 2 ที่ได้ ไปศึกษาสมบัติกายภาพและเคมีพื้นผิว และนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา n-hexane จากซีโอไลต์ 2 ชนิด จากการวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกของซีโอไลต์ด้วย SEM พบว่า SUZ-4 มีรูปร่างคล้ายเข็ม โดยมีความยาวเฉลี่ย 0.1-1.5  $\mu\text{m}$  ในส่วนของ FER มีรูปร่างคล้ายเม็ล็ดข้าว มีความยาวเฉลี่ย 0.1-1  $\mu\text{m}$  จากการวิเคราะห์โครงสร้างข้อมูลผลึกพบว่า SUZ-4 มีระบบรูพรุนแบบสามมิติ ที่มีช่องว่างจากวงแหวนขนาด 10 อะตอม ขนานอยู่กับแกนแนวตั้ง (c-axis) ซึ่งตัดกันกับช่องว่างจากวงแหวนขนาด 8 อะตอม สองทิศทางในระนาบ [001] ต่อมาการวิเคราะห์การปริมาณ ความแข็งแรง และความสามารถในการเข้าถึงได้ ของตำแหน่งที่เป็นกรดในโครงสร้าง H,K-SUZ-4 และ H-FER ทำการศึกษาด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้ FTIR  $\text{NH}_3$ -TPD และการดูดซับด้วย n-hexane และ isobutene จากผล IR spectrum พบว่า H,K-SUZ-4 ประกอบไปด้วยกลุ่ม terminal silinol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) และกลุ่มพันธะไฮดรอกซิล (bridging hydroxygroup,  $\equiv\text{Al(OH)Si}\equiv$ ) ที่ความยาวคลื่น 3,746 และ 3,603  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งซีโอไลต์ทั้งสองตัวนั้นแสดงให้เห็นถึงค่าความแข็งแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดเหมือนกัน และปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรด ในของโครงสร้าง ที่ตรวจสอบด้วยการดูดซับแก๊สแอมโมเนียพบว่า H,K-SUZ-4 มีค่าเท่ากับ  $10.2 \times 10^{20}$  sites/g และ FER มีค่าเท่ากับ  $11.8 \times 10^{20}$  sites/g ถึงแม้ว่า ซีโอไลต์ H,K-SUZ-4 จะมีปริมาณตำแหน่งกรดที่น้อยกว่า แต่ตำแหน่งของพันธะ

ของไฮดรอกซิลในโครงสร้าง เมื่อตรวจสอบด้วยการดูดซับโมเลกุลของ n-hexane และ iso-butane พบว่า H,K-SUZ-4 สามารถเข้าถึงได้ง่ายกว่า H-FER ในส่วนของการทดสอบความสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของ n-hexane ที่ 400°C ของซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ n-hexane เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย การทำปฏิกิริยาแบบการตัดโซ่โมเลกุลให้เล็กลง (Cracking) เพื่อให้ได้ไฮโดรเจน และ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่ามีความแตกต่างน้อยมาก แต่หลังจากการทำปฏิกิริยา พบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีอัตราการเสื่อมสภาพหลังทำปฏิกิริยาช้ากว่าซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ซึ่งผลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ SUZ-4 มีศักยภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี

Zhang (2008) ได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาดังต่อไปนี้  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5 (Si/Al=25) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า และ Silicoaluminophosphate (SAPO-34) และ NiAPSO-34 ที่ได้จากการสังเคราะห์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในห้องปฏิบัติการ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนั้น ถูกนำมาศึกษากับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ในส่วนแรกจะเป็นการเตรียม NiAPSO-34 จากการเติม Ni<sup>2+</sup> ในโครงสร้าง SAPO-34 ซึ่งผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRF แสดงให้เห็นว่า Ni<sup>2+</sup> นั้นเข้าไปอยู่ในโครงสร้างได้ยาก จึงพบการมีอยู่ในปริมาณที่น้อย และผลจากเทคนิค XRD ได้แสดงให้เห็นถึงการแทนที่ Al<sup>3+</sup> ด้วยอะตอมที่ใหญ่กว่าของ Ni<sup>2+</sup> ในโครงสร้าง SAPO-34 ส่งผลให้เกิดการขยายขนาดของ Unit cell parameter และ Volume และผลจากเทคนิค FTIR และ H<sub>2</sub>-temperature programmed ได้สนับสนุนหลักฐานการมีอยู่ของ Ni<sup>2+</sup> โครงสร้าง SAPO-34 สำหรับตัวอย่าง NiAPSO-34 เมื่อนำไปวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรด ด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD พบว่าเกิดการคายซับของแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า ทั้งตำแหน่งของกรดอ่อนและกรดแข็งแรง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง SAPO-34 ซึ่งเป็นผลมาจาก Ni<sup>2+</sup> ที่เติมลงไป แต่เมื่อเปรียบเทียบสมบัติความเป็นกรดแล้ว SAPO-34 และ NiAPSO-34 ยังน้อยกว่าตัวอย่าง HZSM-5 ในส่วนที่สอง ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัว จากที่กล่าวมา พบว่า เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนมีแนวโน้มลดลง ดังนี้ HZSM-5 > NiAPSO-34 > SAPO-34 >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และการเลือกเกิดของเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัว มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเพิ่มขึ้น ซึ่งมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิหนึ่ง หลังจากนั้นจะเริ่มพบการลดลงของค่าการเลือกเกิดของเอทิลีน เนื่องจาก เริ่มมีการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมนี้ไม่เท่ากัน ในส่วนความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น NiAPSO-34 และ SAPO-34 แสดงความสามารถนี้ได้



ดีกว่าทั้ง 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ เพราะฉะนั้น จากภาพรวมของการทดลองในส่วนนี้ NiAPSO-34 นั้นมีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

Jiang และคณะ (2004) ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลดังนี้  $16.21 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7.92 \text{ K}_2\text{O} : 1.83 \text{ TEOAH} : 506.39 \text{ H}_2\text{O}$  ทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ  $165^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 วัน โดยมีความเร็วรอบ 500 rpm ซึ่งเมื่อได้ซีโอไลต์ K-SUZ-4 แล้ว จะถูกนำไปแลกเปลี่ยนประจุในโครงสร้าง ด้วยสารละลาย  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  เพื่อให้ซีโอไลต์อยู่ในรูป H-SUZ-4 โครงสร้างของซีโอไลต์หลังจากการแลกเปลี่ยนประจุ เมื่อตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ในท้ายสุด ด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างเดิม และจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD และ pyridine-IR พบว่าในโครงสร้างซีโอไลต์ H-SUZ-4 ประกอบไปด้วยตำแหน่งที่เป็นกรดแข็งแรง ซึ่งเป็นผลมาจาก กรดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนประจุ จากนั้นทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ในปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง โดยทำการศึกษากับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 2 ชนิด ได้แก่ H-ZSM-5 และ H-SUZ-4 ที่เตรียมไว้ ผลการทดลองพบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล บนตัวเร่งทั้งสองชนิดคล้ายกัน ในช่วง 498-573 K แต่ซีโอไลต์ H-SUZ-4 จะให้ค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่า H-ZSM-5 ที่อุณหภูมิมากกว่า 520 K ในงานวิจัยนี้ H-SUZ-4 แสดงสมบัติ ในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลได้ดี รวมถึงมีเสถียรภาพสูง และยังสามารถใช้เป็นตัวเร่ง ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ได้อีกด้วย

Chiang และ Bhan (2009) ทำการศึกษาในหัวข้อเรื่อง ผลของตำแหน่งกลุ่มไฮดรอกซิลต่ออัตราและกลไกกลุ่มานาน ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดกรด ดังนี้ ซีโอไลต์ชนิด FER MFI และ MOR ที่ถูกแลกเปลี่ยนประจุให้อยู่ในรูป H-form ในส่วนปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล เกิดขึ้นในชุดปฏิกรณ์เบดนิ่ง ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 368-409 K จากผลการทดลองพบว่า มีการเกิดขึ้นของไดเอทิล อีเทอร์ (DEE) ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สถานะเดียวกัน และ H-MOR ให้ค่าร้อยละผลได้ของ DEE สูงที่สุด โดยมี H-MFI และ H-FER ลดลงตามลำดับ DEE ที่เกิดขึ้นนั้นจะแปรผันอย่างมาก กับค่าความดันย่อยของเอทานอล ซึ่งการเกิดขึ้นของ DEE นี้ เกี่ยวข้องกับ การเร่งปฏิกิริยาผ่านโมเลกุลของเอทานอลไดเมอร์ ในการทดลองกับแก๊สผสมเอทานอล-เอทิลีน พบว่าอัตราการสังเคราะห์ DEE บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-FER มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อความดันของเอทิลีนเพิ่มขึ้น สะท้อนให้เห็นว่า เกิดการดูดซับด้วยแรงอ่อนๆ ของเอทานอลไดเมอร์ภายในโครงสร้างของ FER เมื่อเปรียบเทียบกับ H-MFI และ H-MOR ซึ่งส่งผลต่อการดูดซับร่วมและเกิดปฏิกิริยาของเอทิลีนกับเอทานอลบน FER ผลจลนพลศาสตร์ของเอทิลีนต่ออัตราการสังเคราะห์ DEE บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-MFI H-MOR และ H-FER ชี้นำไปสู่

ข้อสรุปว่า เมื่อมีการใช้เอทานอลอย่างเดียวเป็นสารตั้งต้น เอทิลีนที่เกิดขึ้นนั้น เกิดผ่านกลไกสารมัธยันตร์ Ethoxide เป็นหลัก ซึ่งพบได้เฉพาะ H-MOR เท่านั้น และอัตราการสังเคราะห์เอทิลีนนั้น ไม่ได้ขึ้นกับค่าความดันย่อยของเอทานอล จากที่กล่าวมานี้ ได้ให้ข้อเสนอว่า H-MOR นั้นมีตำแหน่งกรดบรอนสเตดอยู่ในส่วนที่เป็นวงแหวนชนิด 8 อะตอม ของโครงสร้างภายใน ซึ่งโมเลกุลของเอทานอลที่ถูกดูดซับในนี้ (Ethanol monomer) ไม่สามารถเกิดเป็นสารมัธยันต์ของเอทานอลไดเมอร์ (Ethanol dimer) จากการดูดซับโมเลกุลของเอทานอลอีกหนึ่งโมเลกุล เนื่องจากถูกจำกัด ด้วยขนาดของโครงสร้างภายใน H-MOR



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย ได้นำเสนอ รายการสารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง สำหรับการเตรียมแก้วเคลือบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ และการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 รวมถึงเครื่องมือในการวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ในส่วนของการทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยา วิธีการทดลอง สภาวะในการทดลอง และตัวแปรต้นในการศึกษาปฏิกิริยานี้ และในส่วนสุดท้าย จะเป็นการจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

##### 3.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. แกลบคิบ (จาก โรงสีข้าวในอำเภอบึงขังชัย จังหวัดนครราชสีมา)
2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96%wt. (Sulfuric acid,  $H_2SO_4$ )
3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85%wt. (Potassium hydroxide, KOH)
4. ซิลิกาโซล 40%wt. (Ludox AS-40)
6. ผงอะลูมิเนียม (Al powder)
5. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 20%wt.  
(Tetraethyl ammonium hydroxide, TEAOH)
6. น้ำกลั่น
7. เอทานอลบริสุทธิ์ 99.5%vol. (Absolute ethanol)
8. ไยควอตซ์ (Quartz wool)

### 3.1.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. เครื่องให้ความร้อนและปั่นกวน โดยใช้แท่งแม่เหล็ก  
(Hot plate with magnetic stirrer)
2. ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลขนาด 300 ml (Pressure Vessel)
3. หม้อสแตนเลสพร้อมน้ำมันแลกเปลี่ยนความร้อน
4. ตู้อบ (Oven)
5. เตาเผา (Chamber furnace)
6. เครื่องวัดค่าพีเอช (pH meter)
7. ชุดหม้อบดและชุดตะแกรงร่อน (Ball mill and sieve)
10. ถ้วยบดและครกบด
11. ชุดอัดไฮดรอลิกขนาดเล็ก
12. โถดูดความชื้น



รูปที่ 3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล และชุดให้ความร้อน

### 3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี

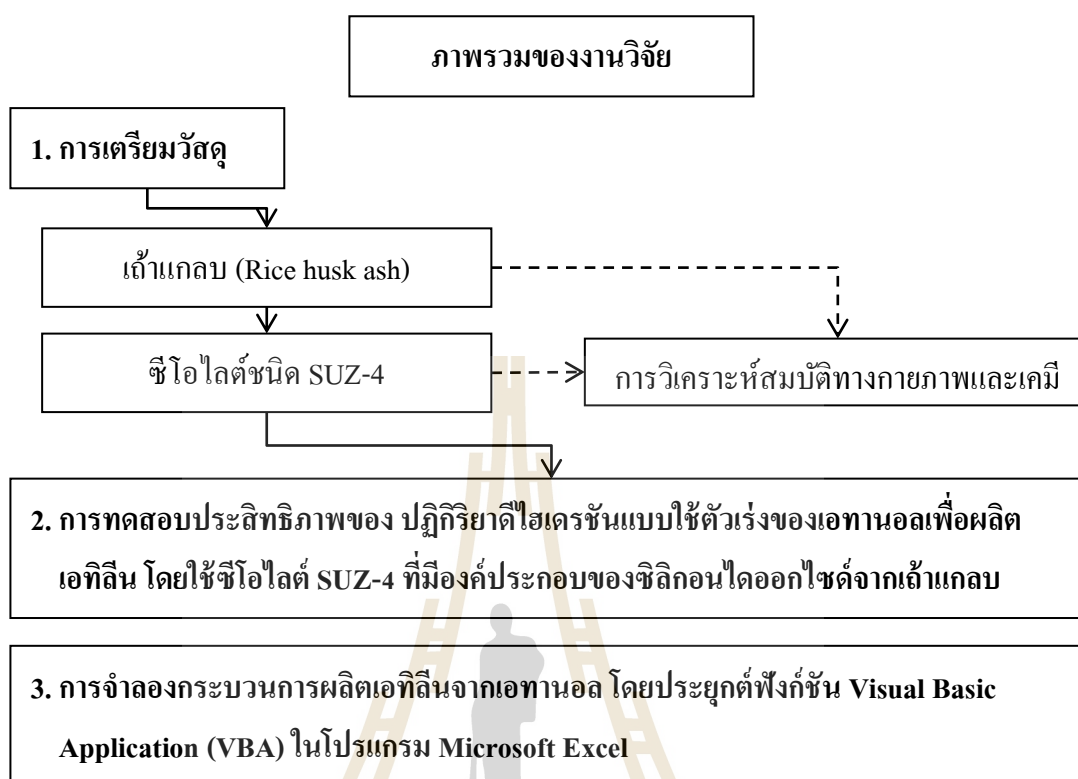
1. เครื่องวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึก X-ray diffraction (XRD)  
(Bruker, D2 Phaser)
2. เครื่องวิเคราะห์ห่องค์ประกอบธาตุ X-ray fluorescence (XRF)  
(Horiba, XGT5200)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope, SEM, (JEOL, JSM 6010LV)
4. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Accelerated Surface Area and Porosimetry System  
(Micromeritics, ASAP2010)
5. เครื่องวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว  
(BEL Japan, BEL-CAT)

### 3.1.4 ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

1. ท่อควอตซ์ขนาดเล็ก (Quartz tube reactor)
2. เตาเผาแบบท่อ (Vertical furnace and heater controller)
3. ปั๊มฉีด พร้อมหลอดฉีด (Syringe pump)
4. Gas Chromatography (GC), TCD detector, Porapak S column  
(Model 310, SRI Instruments)
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Gas flow controller)
6. สายรัดให้ความร้อน (Heating tape)

## 3.2 วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็นสามส่วนหลัก โดยส่วนแรกคือ การเตรียมวัสดุ การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี ของถ้ำเคลือบและซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในส่วนที่สองคือ การทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยมีซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) ในระดับปฏิบัติการ และในส่วนสุดท้ายคือ การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ด้วยโปรแกรมพื้นฐานอย่าง Microsoft Excel ที่ประยุกต์กับฟังก์ชันภายใน Visual Basic Application (VBA) ทั้งหมดที่กล่าวมานั้น อธิบายไว้ในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ภาพรวมของงานวิจัย

### 3.2.1 การเตรียมเถ้าแกลบ

วิธีการเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำแกลบไปล้าง เพื่อกำจัดเศษดิน ทราบ แล้วอบให้แห้ง เป็นเวลา 1 วัน
2. นำแกลบที่สะอาดแล้ว 100 g ต้มกับสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 M ปริมาตร 1 L ที่จุดเดือด เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. พักตัวอย่างให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง และนำไปล้างจนแกลบมีความเป็นกลาง แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 วัน
4. หลังจากนั้น นำแกลบที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C ในเตาเผาแบบใช้อากาศ โดยมีอัตราการให้ความร้อนที่ 10°C/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. นำเถ้าแกลบที่ได้ ผ่านกระบวนการลดขนาดและคัดขนาดอนุภาคด้วยชุดหม้อบด และชุดตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh
6. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเถ้าแกลบที่เตรียมได้

### 3.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากแก้วแอลบ ประกอบไปด้วยกระบวนการโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยมีสัดส่วนโดยโมลที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=21.1$   $\text{KOH}:\text{Al}_2\text{O}_3=7.9$   $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=498.6$  และ  $\text{TEAOH}:\text{KOH}=2.6$  โดยรายละเอียดของการคำนวณ ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล ในขั้นตอนที่ 1 2 และ 3 แสดงไว้ใน ภาคผนวก ข ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต หรือเรียกว่า สาร A จากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่นำผงอะลูมิเนียมค้อยๆ เติมลงไป ปั่นกวนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน กวนสารต่อเนื่อง เป็นเวลา 1 วัน
2. เตรียมสารผสมซิลิกา หรือเรียกว่า สาร B จากการนำแก้วแอลบที่เตรียมได้ ค้อยๆ เติมลงไป ในสารละลายซิลิกาโซลจนหมด แล้วปั่นกวนต่อเนื่อง เป็นเวลา 1 คืน
3. หลังจากนั้นนำสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) เติมลงไป ในสาร B แล้วปั่นกวนต่อเนื่อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. ทำการผสมสาร A และสาร B เข้าด้วยกันผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยให้นำสาร A ค้อยๆ หยดลงในสาร B แล้วปั่นกวนต่อเนื่อง 3 ชั่วโมง ได้สารประกอบเจลสีขาวขุ่น
5. เตรียมเจลที่ได้ ใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล โดยมีภาชนะเทพลอนบรรจุอยู่ข้างใน ปิดให้มิดชิด แล้วนำไปติดตั้งบนชุดให้ความร้อน ที่มีหม้อสเตนเลสและน้ำมันแลกเปลี่ยนความร้อนเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยมีการปั่นกวนโดยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที
6. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ประมาณ 9
7. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้น นำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ซีโอไลต์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว
8. วิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ที่กล่าวไปก่อนหน้านี้
9. ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้น จะขึ้นรูปแบบเกล็ด (Flakes Shaped) โดยการใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกขนาดเล็ก อัดให้ได้ลักษณะของแผ่นบาง หลังจากนั้นทำให้แตกเป็นชิ้นเล็กด้วยชุดถ้วยบด แล้วทำการคัดขนาดให้ได้ในช่วง  $250\text{-}600\ \mu\text{m}$



งานในส่วนนี้ ศึกษาตัวแปรต้นในการสังเคราะห์ ที่ส่งผลต่อการเกิดขึ้นของ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังต่อไปนี้ ในกระบวนการโซล-เจล ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลบ ต่อซิลิกาโซล และในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลศึกษาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิ โดยกำหนดความเร็วในการปั่นกวนคงที่ และมีความดันเริ่มต้นที่ 1 บรรยากาศ ซึ่งตัวแปรที่ได้ทำการศึกษาได้ แสดงสรุปไว้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การทดลอง	อัตราส่วนโดยโมลของ แก้วเคลบ (R) ต่อซิลิกาโซล (S).	ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล (วัน)	อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล (°C)
1	0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S และ 100R:0S	4	150
2	50R:50S	1 2 3 4 5 และ 7	150
3	50R:50S	4	120 130 140 และ 150

### 3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

#### 1. การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ใช้พื้นฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุ หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสี รังสีจะสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีที่มาตกกระทบ จากหลักการเบื้องต้น Bragg (1912) ได้นำมาทำการศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึก (สรินทร์ ลิมปนาท, ออนไลน์) เทคนิคนี้จึงเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งประกอบไปด้วยอุปกรณ์พื้นฐาน เช่น X-ray tube ที่ได้ตัวอย่าง และตัวรับสัญญาณความเข้มของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคนี้สามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้

เครื่อง XRD วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึกตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law ตามสมการที่ 3.1

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

- เมื่อ  $n = 1, 2, 3, \dots, n$   
 $\lambda$  = ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  
 $d$  = ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก  
 $\theta$  = มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

## 2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ X-ray fluorescence (XRF)

เทคนิค XRF สามารถใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่าง โดยการใช้การวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปล่อยออกมาจากธาตุ องค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถใช้วิเคราะห์ชนิดของธาตุ และปริมาณของธาตุ อีกทั้งเทคนิคนี้ ยังสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างของแข็งและของเหลว สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีความเข้มข้นน้อย หรือประมาณ 5-500 ppm ได้ และเป็นการทดสอบที่ไม่ทำลายตัวอย่างอีกด้วย ความถูกต้องของการวัดด้วยเทคนิค XRF ขึ้นกับองค์ประกอบสำคัญอยู่ 2 ประการคือ ความเที่ยงตรงของการวัดของเครื่อง และการเป็นเนื้อเดียวกันของชิ้นงานหรือการกระจายของธาตุต่างๆ แต่ยังมีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุบางชนิดที่มีเลขอะตอมน้อยกว่า 11 ได้ เช่น H He Li Be B C N O F Ne และ Na

## 3. การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร หลักการทำงานของเครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งถูกปรับแต่งให้มีลักษณะเป็นลำแสงอิเล็กตรอน โดยสนามแม่เหล็ก และเลนส์รวมรังสี ในส่วนของการสร้างภาพ เกิดขึ้นจาก การตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง หลังจากลำแสงอิเล็กตรอนกราดลงบนชิ้นงานแล้ว แปลงเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ออกมา ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพในลักษณะ 3 มิติ กล้องชนิดนี้มีไว้ศึกษาลักษณะของพื้นผิววัสดุ ขนาด และรูปร่างของอนุภาคในตำแหน่งที่สนใจได้ อีกทั้งยังแสดงให้เห็นลักษณะการกระจายตัวของเฟสในโครงสร้างระดับจุลภาค

## 4. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

การวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุรูพรุน เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้อง จำเป็นต้องได้สารที่ปนเปื้อนในสารตัวอย่างออกไปก่อน เช่น ความชื้นหรือไอน้ำ เป็นต้น เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างพร้อมสำหรับการดูดซับไนโตรเจน โดยทั่วไป ในการหาค่าพื้นที่ผิว ประยุกต์จากการวัดปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิว ซึ่งพิจารณาจากปริมาณไนโตรเจนที่หายไปจากตอนที่

ป้อนเข้าไป โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิจุดเดือดของไนโตรเจน ผลจากการวิเคราะห์ ทำให้ได้ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller) และจากข้อมูลไอโซเทิร์มที่ได้นั้น ยังสามารถหาปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดรูพรุนเฉลี่ย รวมทั้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในอีกด้วย

#### 5. การวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

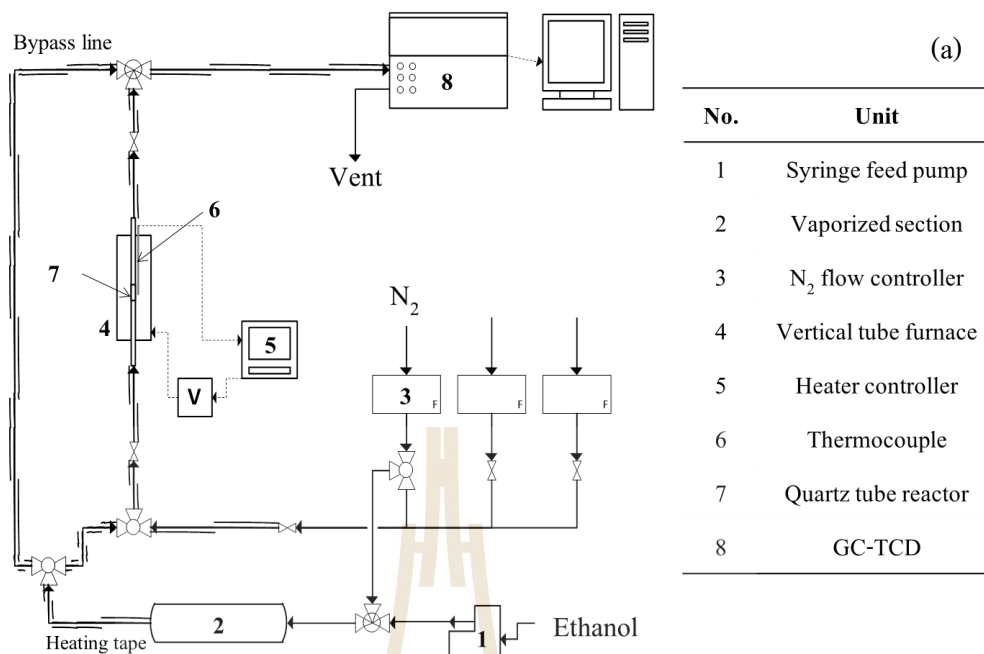
Temperature Programmed desorption (TPD) เป็นหนึ่งในวิธีที่ใช้กันอย่างมากในการวิเคราะห์ตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) บนพื้นผิวของออกไซด์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) และการคายซับ (Desorption) ของ Probe molecules เช่น ไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) กับพื้นผิวของตัวอย่าง เลือกใช้ Probe molecules ตามลักษณะชนิดของตำแหน่งกัมมันต์ที่ต้องการตรวจสอบ โดยมีหลักการดังนี้ ถ้าหากต้องการตรวจสอบตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว จะต้องใช้ Probe molecules ที่เป็นเบส ซึ่งนิยมใช้แอมโมเนีย มาดูดซับที่พื้นผิวจนอิ่มตัว โดยแอมโมเนียนั้น จะเกิดพันธะเคมีกับตำแหน่งที่เป็นกรด จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่าง เพื่อให้พื้นผิวเกิดการคายซับแอมโมเนียที่ถูกดูดซับไว้ออกมา การวิเคราะห์เชิงคุณภาพนั้น ทำให้ทราบความแข็งแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวอย่าง (Acid strength) จากอุณหภูมิที่เกิดการคายซับของแอมโมเนียออกมา และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ทำให้ทราบปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid density) ซึ่งประมาณค่าได้จากขนาดของพีคการคายซับที่เกิดขึ้น

#### 3.2.4 การทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากถ้ำเกลือ

งานวิจัยนี้ ศึกษาประสิทธิภาพของ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ในระดับปฏิบัติการด้วยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ชุดทดสอบประกอบด้วยเครื่องมือต่างๆ ดังที่ได้แจ้งไว้ในหัวข้อ 3.2.3 แผนผังชุดทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (a) และ (b) ท่อควอตซ์ขนาด O.D. 6 mm มีความหนา 1 mm เป็นปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ต้องการศึกษา ที่มีอัตราส่วนระหว่าง เส้นผ่านศูนย์กลางของเกล็ดซีโอไลต์เฉลี่ย ( $D_p$ ) ต่อเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อควอตซ์ ( $D_c$ ) ประมาณ 0.1 ซึ่งมีใบควอตซ์เป็นวัสดุรองรับทั้งบนและล่างของตัวเร่งปฏิกิริยา มีเตาเผาแบบท่อเป็นตัวให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของปฏิกรณ์นี้ โดยมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้ ขั้นตอนแรก ติดตั้งปฏิกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ต้องการศึกษาให้เรียบร้อย จากนั้นปล่อยไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูงไหลผ่านระบบ เพื่อทำความสะอาดและ

ไล่สิ่งเจือปนอื่นๆ ที่ค้างอยู่ในระบบ และทำหน้าที่เป็นแก๊สพาหะ (Carrier gas) ในขั้นตอนการทดลอง จากนั้น เพิ่มอุณหภูมิปฏิกรณ์ที่ 400°C เพื่อทำการอุ่นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำความสะอาดตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมสำหรับการใช้ทดสอบ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ขั้นตอนที่สอง เอทานอลถูกป้อนเข้าระบบด้วยปั๊มฉีด ผ่านส่วนระเหยให้กลายเป็นไอ (Vaporizing zone) และรวมกับไนโตรเจนไหลไปยัง Bypass line เพื่อวัดความเข้มข้นเริ่มต้นของเอทานอลด้วยเครื่อง GC จนกระทั่งได้ผลลัพท์ขั้นตอนสุดท้าย เริ่มทำการทดลองโดยปรับการไหลของเอทานอลเข้าไปยังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเพื่อทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อมีแก๊สผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น จะทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่อง GC-TCD โดยมี Porapak S column ในการแยกสารแต่ละชนิด

ในส่วนนี้ ศึกษาตัวแปรต้นที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ดังต่อไปนี้ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากสภาวะที่ต่างกัน อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของเอทานอลที่ป้อนเข้า (W/F) ระยะเวลาในการใช้งาน และจำนวนครั้งการใช้งานหลังจากผ่านการคืนสภาพ โดยพิจารณาจากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล (Conversion of ethanol) และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน (Yield of ethylene) ซึ่งจากที่กล่าวมานี้ ได้สรุปตัวแปรต้นและช่วงค่าที่ทำการศึกษาไว้ในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.3 (a) แผนผังชุดทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน



รูปที่ 3.3 (b) ชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

ตารางที่ 3.2 สถานะการทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของ เอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์

ตัวแปรต้น	ชุดการทดลอง (No.)					
	การศึกษา ประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ สังเคราะห์จากสถานะที่ต่างกัน โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบ ใช้ตัวเร่งของเอทานอล			การศึกษาตัวแปร ที่ส่งผลกระทบต่อ ประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง ของเอทานอล		
	1	2	3	4	5	6 <sup>C</sup>
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ จาก อัตราส่วนโดยโมลของ เถ้าเคลือบต่อซิลิกาโซล ที่ต่างกัน	0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S 100R:0S	-	-			
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ จาก ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล ที่ต่างกัน (วัน)	-	1 2 3 4 5 และ 7	-	A	A	A
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ จาก อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ที่ต่างกัน (°C)	-	-	120 130 140 และ 150			
4. อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (°C)	250 - 400			300	300	300
5. W/F (g <sub>Cat</sub> min/mmol)	5.3			1.46 2.94 4.45 และ 4.96	4.96	4.96
5. ระยะเวลาในการใช้งาน (ชั่วโมง)	2			8	64 <sup>B</sup>	16
6. การคืนสภาพ (จำนวนครั้ง)	-			-	-	4



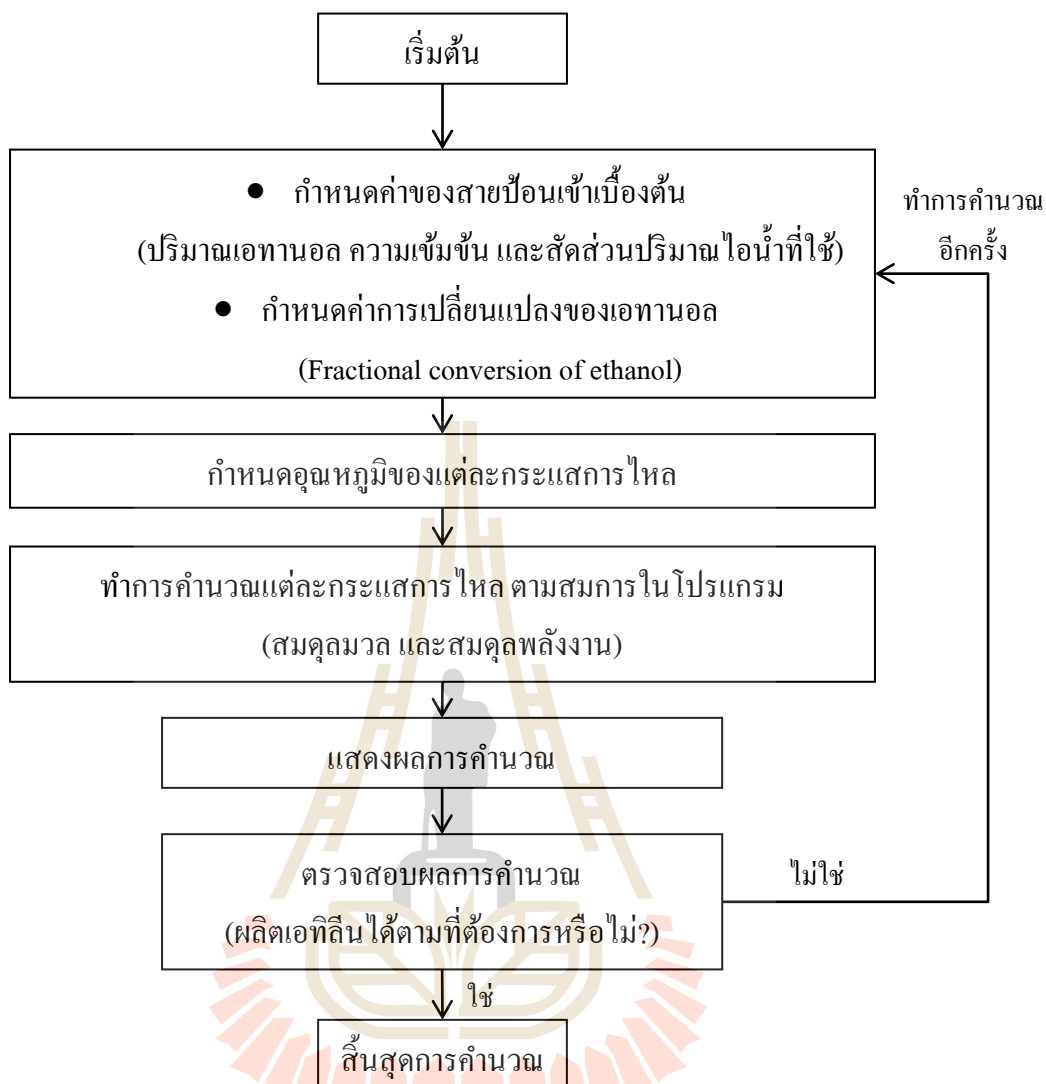
#### หมายเหตุ

- ใช้เอทานอลบริสุทธิ์ 99.5%vol. เป็นสารตั้งต้น (Absolute ethanol)
- ป้อนเอทานอลด้วยอัตราการไหล 1 ml/hr
- อัตราการไหลของแก๊สพาหะ ( $N_2$ ) = 30 ml/min
- W/F หมายถึง อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของเอทานอลที่ป้อนเข้าในหน่วยโมล
- A แทนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 จากการทดลองที่ 1 2 และ 3
- B ทำการทดลองเป็นรอบ รอบละประมาณ 16 ชั่วโมง
- C นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้งานแล้ว จากการทดลองที่ 5 มาศึกษา

### 3.3 การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง

กระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง ที่ได้จากการศึกษา นำมาจำลองการผลิตในระดับอุตสาหกรรม โดยประยุกต์โปรแกรมพื้นฐาน Visual Basic Application (VBA) ซึ่งเป็นหนึ่งในฟังก์ชันของโปรแกรม Microsoft Excel โดยงานนี้ เริ่มจากการออกแบบโดยภาพรวมของโปรแกรม ตามจุดประสงค์ที่ต้องการ จากนั้นกำหนดวิธีคำนวณ ตามหลักการคำนวณสมดุลมวลและพลังงาน ในการศึกษาการจำลองกระบวนการนี้ จะพิจารณาในส่วน of ชุดปฏิกรณ์เคมีเท่านั้น ซึ่งมีลำดับขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.4 รายการหน่วยปฏิบัติการ หรือเครื่องมือต่างๆ ของการจำลองกระบวนการผลิตเอทานอลจากเอทิลีน โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง อ้างอิงตามงานของ Cameron และคณะ (2012) วัตถุประสงค์ของการศึกษาในส่วนนี้ เพื่อสร้างชุดข้อมูลแบบง่ายให้ผู้ที่สนใจในกระบวนการผลิต เห็นภาพรวมของกระบวนการผลิต และสามารถคำนวณค่าดัชนีพลังงาน (Energy Index) ปริมาณของเอทานอลที่ใช้ และปริมาณของเอทิลีนที่ผลิตได้ สำหรับใช้ในการเปรียบเทียบกับกระบวนการที่ใช้จริง





รูปที่ 3.4 การคำนวณของแบบจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีน จากปฏิกิริยาคีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล

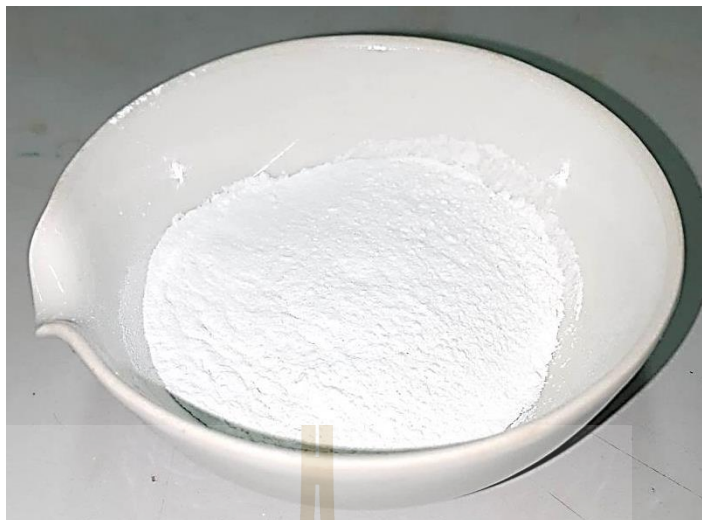
## บทที่ 4

### ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล

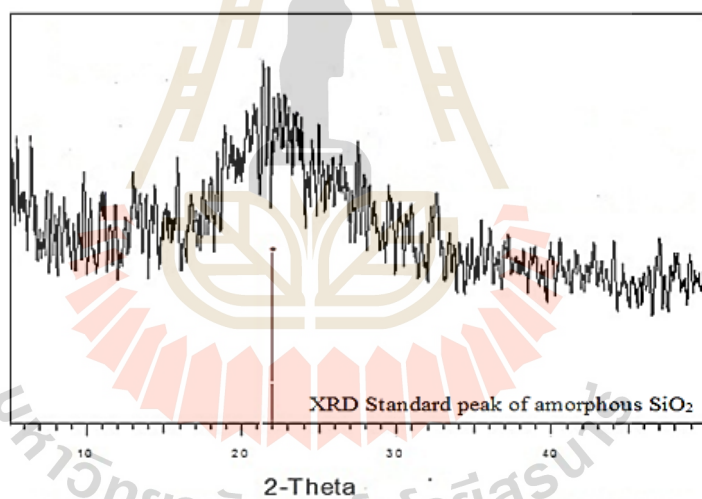
บทนี้นำเสนอ ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านแกลบและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ในสภาวะต่างๆ ที่ได้ทำการศึกษา ผลการทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้ และยังศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของปฏิกิริยานี้ โดยพิจารณาจากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ในส่วนของท้ายบทนำเสนอ ผลการจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel

#### 4.1 การเตรียมถ่านแกลบ

ในงานวิจัยนี้ถ่านแกลบที่มีองค์ประกอบของซิลิกอน ไดออกไซด์สูง ถูกเตรียมขึ้นจากแกลบ โดยกระบวนการรีฟลักซ์แกลบดิบกับสารละลายกรดซัลฟิวริกที่จุดเดือด หลังจากนั้นล้างให้เป็นกลาง อบแห้งและนำไปเผาเพื่อกำจัดส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ซึ่งจะได้ถ่านแกลบที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวดังรูปที่ 4.1 จากนั้นนำถ่านแกลบที่ได้มาลดขนาดอนุภาคด้วยหม้อบดและคัดขนาดอนุภาคให้อยู่ในช่วงน้อยกว่า  $63 \mu\text{m}$  ผลการทดลองพบว่าค่าร้อยละผลได้ของถ่านแกลบอยู่ที่ 13-14%wt. จากการศึกษาวิเคราะห์เฟสและ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าถ่านแกลบที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous phase) โดยทำการเทียบกับรูปแบบมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์แบบอสัณฐาน ดังรูปที่ 4.2 และเพื่อเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ถ่านแกลบที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปตรวจสอบองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าถ่านแกลบที่ได้ ประกอบไปด้วยออกไซด์ของซิลิกอน 99.6%wt. และมีสิ่งเจือปนอื่นในปริมาณน้อย เช่น แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) และไอรอนออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่พบได้ทั่วไปในถ่านแกลบ ดังเช่น งานวิจัยของ สุภาพ และสุพจน์ (2538) จากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านแกลบซึ่งคำนวณ โดยใช้สมการของ BET พบว่ามีค่าเท่ากับ  $253.6 \text{ m}^2/\text{g}$



รูปที่ 4.1 เถ้าแกลบที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำการบดและคัดขนาด (< 63  $\mu\text{m}$ )



รูปที่ 4.2 XRD pattern ของเถ้าแกลบที่เตรียมได้ กับรูปแบบมาตรฐานของซิลิกอนไดออกไซด์แบบอสัณฐาน

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบที่เตรียมได้

สารประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%)
SiO <sub>2</sub>	99.609
SO <sub>3</sub>	0.115
CaO	0.224
TiO <sub>2</sub>	0.024
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.019
ZnO	0.009

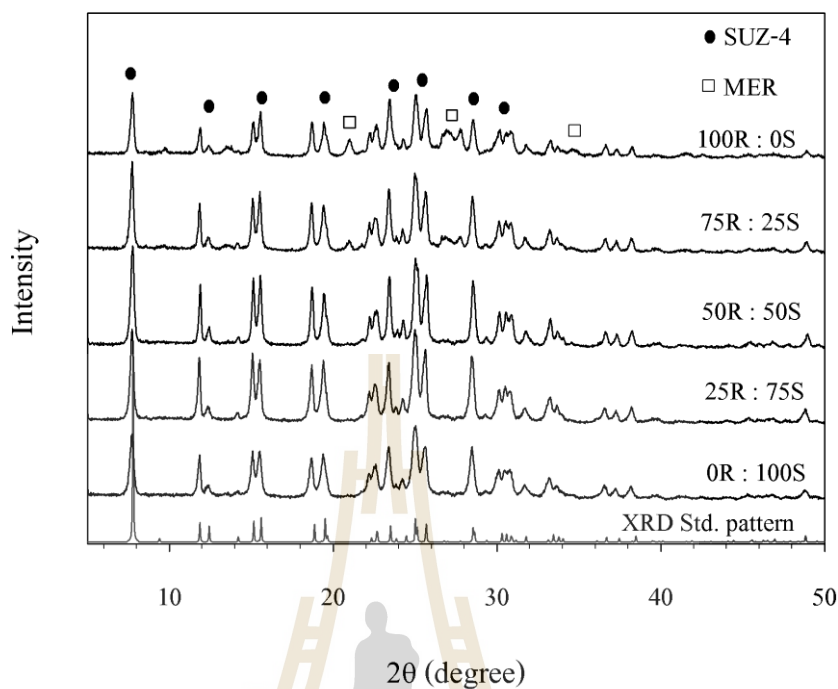
จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของเถ้าแกลบที่เตรียมได้ พบว่ามีความเหมาะสมในการเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เนื่องจากซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้เป็นโครงสร้างแบบอัญฐาน มีหมู่ไฮดรอกซิลบริเวณพื้นผิว (คุษฎี, 2554) และเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียรจึงค่อนข้างว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (จิระวัฒน์, 2550; Hamdan และคณะ, 1997) มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง และยังมีพื้นที่ผิวสูงอีกด้วย สำหรับสิ่งเจือปนที่มาพร้อมกับเถ้าแกลบไม่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เนื่องจากมีปริมาณที่ค่อนข้างน้อย และสิ่งเจือปนเหล่านั้นจะประพฤติตัวเสมือนสารเฉื่อยในการสังเคราะห์ (Thuadaija และ Nuntiya, 2012)

#### 4.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ในงานนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยมีสองกระบวนการหลัก ได้แก่ กระบวนการโซล-เจล และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในส่วนที่หนึ่ง กระบวนการโซลเจล ทำการศึกษาตัวแปรต้นคือ อัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบ (R) ต่อซิลิกาโซล (S) ดังค่าต่อไปนี้ 0R:100S 25R:75S 50R:50S 75R:25S และ 100R:0S และควบคุมองค์ประกอบอื่นให้มีค่าคงที่ ในส่วนที่สองนั้น ทำการศึกษาตัวแปรต้นของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไฮโดรเทอร์มัลตั้งนี้ ระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลที่ 1 2 3 4 5 และ 7 วัน และอุณหภูมิของการไฮโดรเทอร์มัลที่ 120 130 140 และ 150°C จากนั้นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จะถูกวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีในลำดับต่อไป

#### 4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซล ต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และรูปร่างผลึกโดยเทคนิค XRD และ SEM ในการศึกษานี้ ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซล เมื่อนำมาวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้ XRD pattern ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งในทุกอัตราส่วนโดยโมลของเก้าแกลบต่อซิลิกาโซล ได้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นผลิตภัณฑ์หลัก พิจารณาโดยนำรูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ไปเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (Price, 2001) ซึ่งปรากฏพีคในแกน 2 $\theta$  ณ ตำแหน่งต่อไปนี้ 7.7 15.1 19.3 24.8 25.5 และ 28.4 ส่วนของค่า Intensity ณ ตำแหน่งพีคที่กล่าวมา จะใช้ในการอธิบายถึงปริมาณผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณผลึกของซีโอไลต์ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณเก้าแกลบที่เพิ่มขึ้น มีค่าสูงสุดอยู่ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณเก้าแกลบหรือในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 75R:25S ปริมาณผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 มีแนวโน้มลดลง และเริ่มสังเกตได้ว่ารูปแบบของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ จะมีพีคในแกน 2 $\theta$  เกิดขึ้นที่ตำแหน่งอื่น ได้แก่ 21 27 และ 35 ซึ่งพบว่าพีคเหล่านี้เป็นตำแหน่งของซีโอไลต์ชนิด MER (Merlinoite) ดังระบุไว้ในรูปที่ 4.3 สังเกตได้ว่าการปะปนอยู่เล็กน้อยและเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยใช้เก้าแกลบเพียงอย่างเดียว (100R:0S)



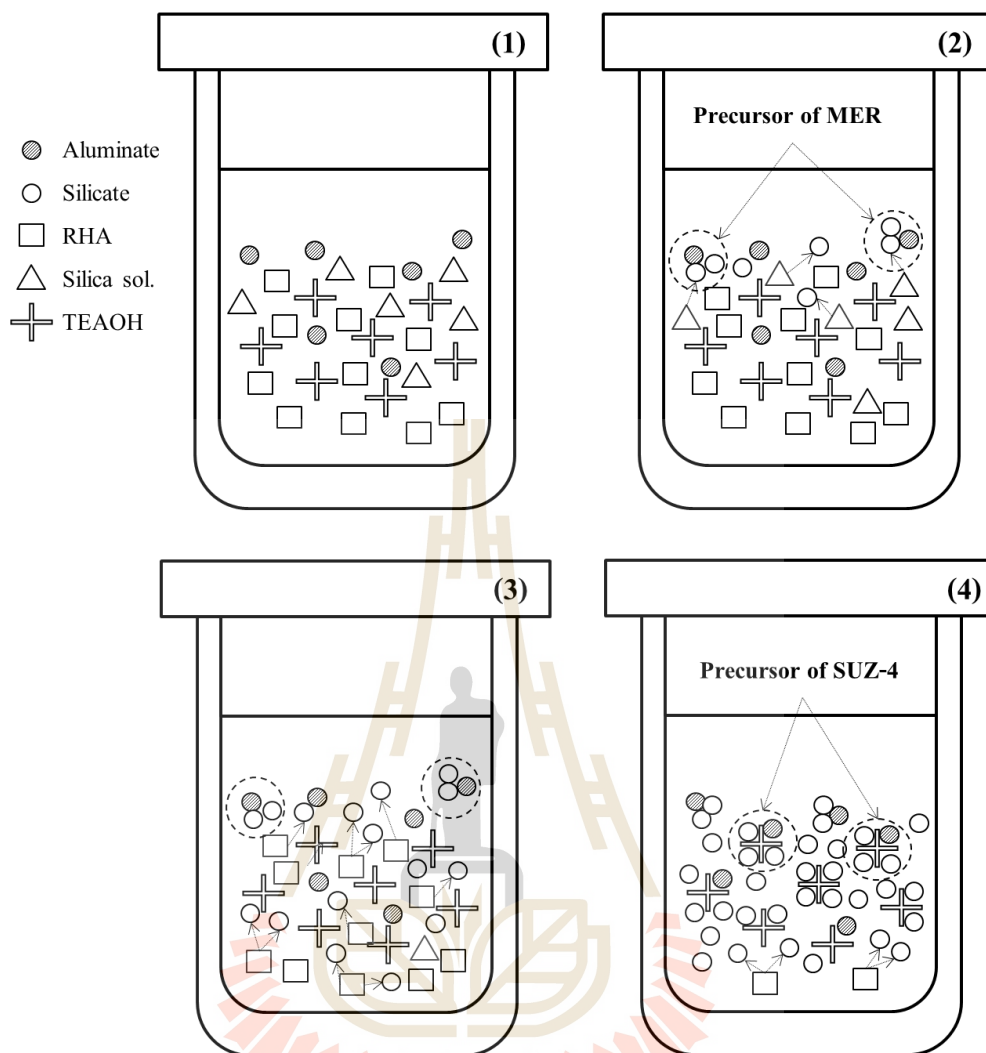
รูปที่ 4.3 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซล ที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4 (Price, 2001)

โดยทั่วไป ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ MER มีองค์ประกอบพื้นฐานเหมือนกัน แต่จะแตกต่างกันที่อัตราส่วน Si/Al ที่มีค่าเท่ากับ 6.2 สำหรับซีโอไลต์ SUZ-4 และ 1.9 สำหรับซีโอไลต์ MER (Jaronvechatam และคณะ, 2013) จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์ SUZ-4 นั้นมีค่าสูงกว่า ซึ่งนั่นหมายถึงต้องใช้ปริมาณสารตั้งต้นจากซิลิกอนในจำนวนที่มากกว่าซีโอไลต์ MER ดังนั้น การเกิดขึ้นของซีโอไลต์ MER ในอัตราส่วนโดยโมลแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 75R:25S อาจมีเหตุผลมาจาก ปริมาณของซิลิกาโซลส่วนน้อยที่อยู่ในองค์ประกอบเจล เนื่องจากเป็นซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเล็กมากซึ่งอยู่ในรูปแบบของคอลลอยด์ จึงง่ายต่อการละลายเป็นซิลิเกต ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) และมีโอกาสที่จะรวมกลุ่มกันตามอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 1.9 แล้วชักนำให้เกิดเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ MER อีกทั้งการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิดนี้ไม่จำเป็นต้องมีสารกำหนดโครงสร้าง และใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่า (Milton, 1961) จากที่กล่าวมานี้ได้อธิบายดังรูปที่ 4.4 สำหรับการเพิ่มขึ้นของซีโอไลต์ MER เมื่อใช้แก้วเคลือบเพียงอย่างเดียวในการสังเคราะห์ (100R:0S) อาจเป็นผลมาจากการมีแก้วเคลือบในปริมาณที่มาก ต้องใช้ระยะเวลาในการละลายเป็นซิลิเกตก่อนทำปฏิกิริยาเกิดเป็นซีโอไลต์ ซึ่งซิลิเกตที่ละลายออกมาได้ก่อนนั้น อาจจะเอื้อต่อการเกิดซีโอไลต์ MER ตามเหตุผลที่ให้ไว้ข้างต้น หลังจากนั้นซีโอไลต์ SUZ-4 จึงเกิดขึ้นเมื่อมีอัตราส่วน

Si/Al ที่เหมาะสม และอีกสมมุติฐานที่เป็นไปได้ในการเกิดซีโอไลต์ MER คือ การมีอยู่ของแก้ว แกลบในปริมาณที่มากนั้น ส่งผลให้ความหนืดของเจลเพิ่มขึ้น ทำให้สารบางส่วนในปฏิกรณ์ ไฮโดรเทอร์มัลไม่ถูกกวน จึงเอื้อต่อการเกิด MER เพราะการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดนี้ ไม่จำเป็นต้องกวนเจลในขณะที่ทำไฮโดรเทอร์มัล (Milton, 1961) จากผลการทดลองตรงกับเหตุผลที่ว่า ปฏิริยาเกิดซีโอไลต์เป็นปฏิริยาแบบแข่งขัน คือ มีซีโอไลต์หลายชนิดเกิดขึ้นได้จากสารตั้งต้น ชนิดเดียวกัน จะมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับสภาวะในการสังเคราะห์เอื้อต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิดใดมากกว่ากัน ตามรายงานของ จีระวัฒน์ (2550)





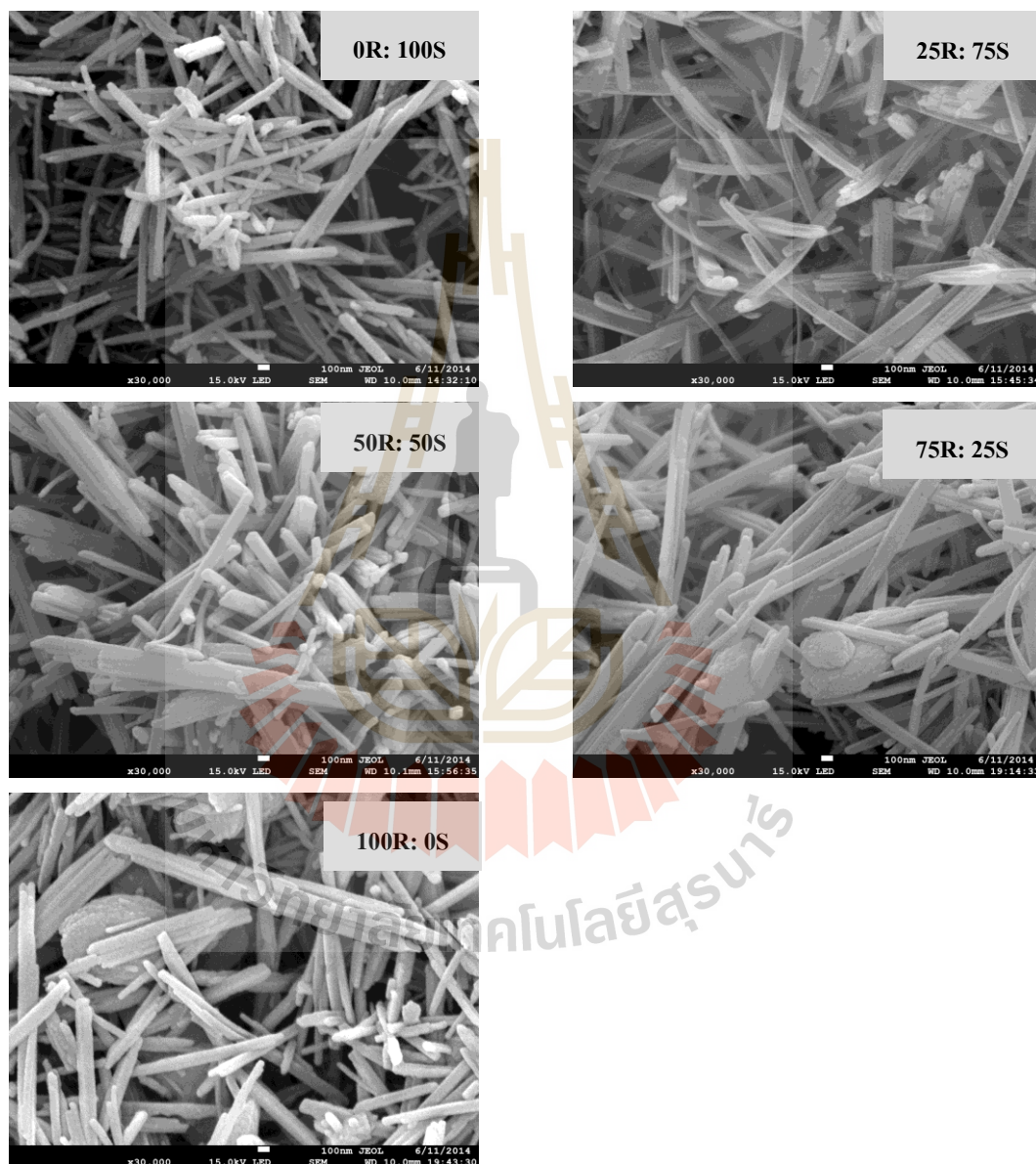


รูปที่ 4.4 การนำเสนอความเป็นไปได้ของการเกิดซีโอไลต์ MER ในขั้นตอนการสังเคราะห์

- (1) องค์ประกอบเจลเริ่มต้น
- (2) ซิลิเกตเริ่มละลายจากซิลิกาโซล และเกิดการรวมกลุ่มเป็น Precursor สำหรับซีโอไลต์ MER
- (3) ซิลิเกตเริ่มละลายจากแก้วแอลบ
- (4) เกิดการรวมกลุ่มเป็น Precursor สำหรับซีโอไลต์ SUZ-4

ผลการวิเคราะห์รูปร่างผลึกด้วยเทคนิค SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้น แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า โดยภาพรวมพบว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายเข็มหรือแท่ง ซึ่งมีผลที่สอดคล้องกับรูปร่างผลึกของ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่พบในงานอื่นๆ (จิระวัฒน์, 2550; Gujar และ Price, 2002; Jaroonvechatam

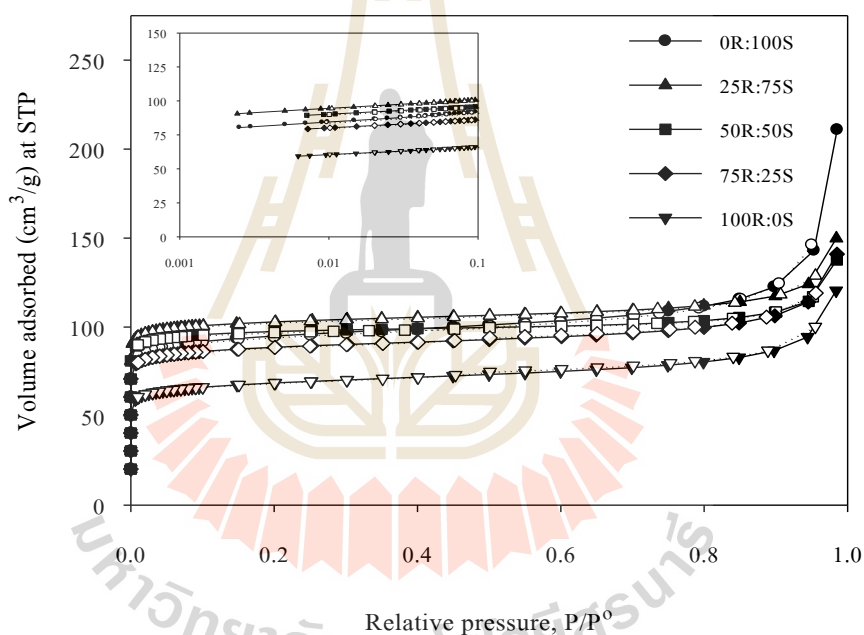
และคณะ, 2013) และเมื่อพิจารณาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 75R:25S และ 100R:0S พบว่ามีรูปร่างกลมมนของซีโอไลต์ชนิดอื่นปะปนอยู่ด้วย ดังก่อนหน้านี้ที่ปรากฏใน XRD pattern ด้วย อย่างไรก็ตามผลของปริมาณเถ้าแกลบที่เพิ่มขึ้นนั้น ส่งผลต่อขนาดของผลึกที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

#### 4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

สมบัติรูพรุนภายในของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาตรรูพรุนรวม และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน สมบัติเหล่านี้ ทำการศึกษาโดยใช้เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  จากผลการทดลองพบว่า ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยภาพรวมของลักษณะไอโซเทิร์มจัดอยู่ในรูปแบบที่ 2 โดยอ้างอิงตามระบบ IUPAC ซึ่งไอโซเทิร์มรูปแบบนี้ บ่งบอกถึงขนาดรูพรุนที่มีอยู่ในวัสดุนั้น ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลางเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้น ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในทุกอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าเกลือต่อซิลิกาโซล จะประกอบไปด้วยรูพรุนเหล่านี้เป็นหลัก



รูปที่ 4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าเกลือต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน

สัญลักษณ์สี่เหลี่ยมแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สี่เหลี่ยมผืนผ้าแทนการคายซับ

(รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log)

จากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับสามารถคำนวณหาค่าสมบัติรูพรุนต่างๆ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.2 หรือนำเสนอด้วยรูปที่ 4.7 และผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในรูปที่ 4.8 พบว่า ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อทำการเพิ่ม

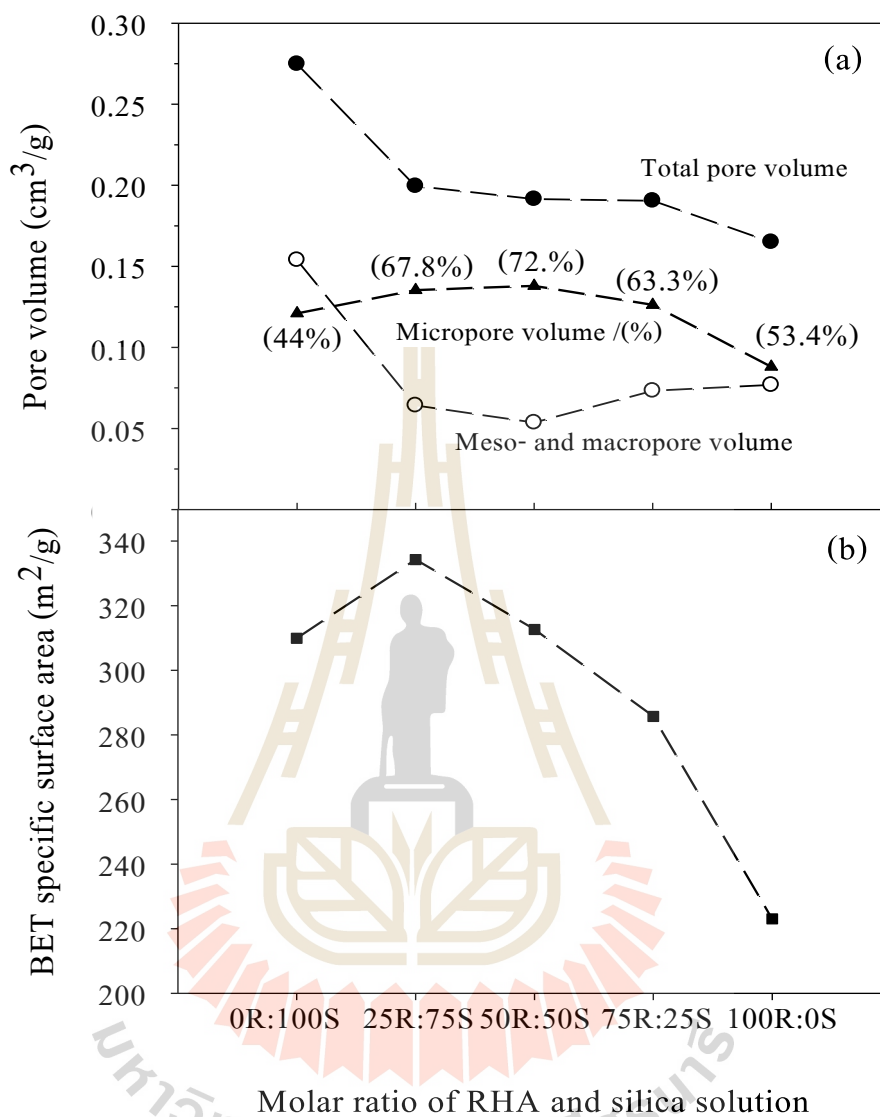
ปริมาณเถ้าเคลือบในการสังเคราะห์ ซึ่งมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S และพบแนวโน้มของค่านี้ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเถ้าเคลือบในการสังเคราะห์ขึ้นไปอีก ในส่วนของปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ พบว่ามีแนวโน้มตรงข้ามกับปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก สำหรับค่าปริมาตรรูพรุนรวมมีแนวโน้มลดลง เมื่อทำการเพิ่มปริมาณเถ้าเคลือบในการสังเคราะห์ ในส่วนของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะพบว่ามีแนวโน้มคล้ายกับค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเริ่มใช้เถ้าเคลือบในการสังเคราะห์ โดยมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 25R:75S และแนวโน้มจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเพิ่มปริมาณเถ้าเคลือบในการสังเคราะห์

จากผลที่กล่าวไว้ข้างต้น พบว่าสมบัติรูพรุนที่ได้จะมีแนวโน้มเช่นเดียวกับปริมาณของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เกิดขึ้น และในช่วงอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 25R:75S และ 50R:50S สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกัน จากนั้นการเพิ่มปริมาณเถ้าเคลือบในการสังเคราะห์ที่ 75R:25S ถึง 100R:0S พบว่ามีการลดลงของค่าปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก รวมถึงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ อาจเป็นผลมาจากการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ MER ที่พบได้ในผลของ XRD ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น จากรายงานของ Jaroonvechatam และคณะ (2013) ซึ่งพบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็น MER แสดงสมบัติรูพรุนที่น้อยเช่นกัน

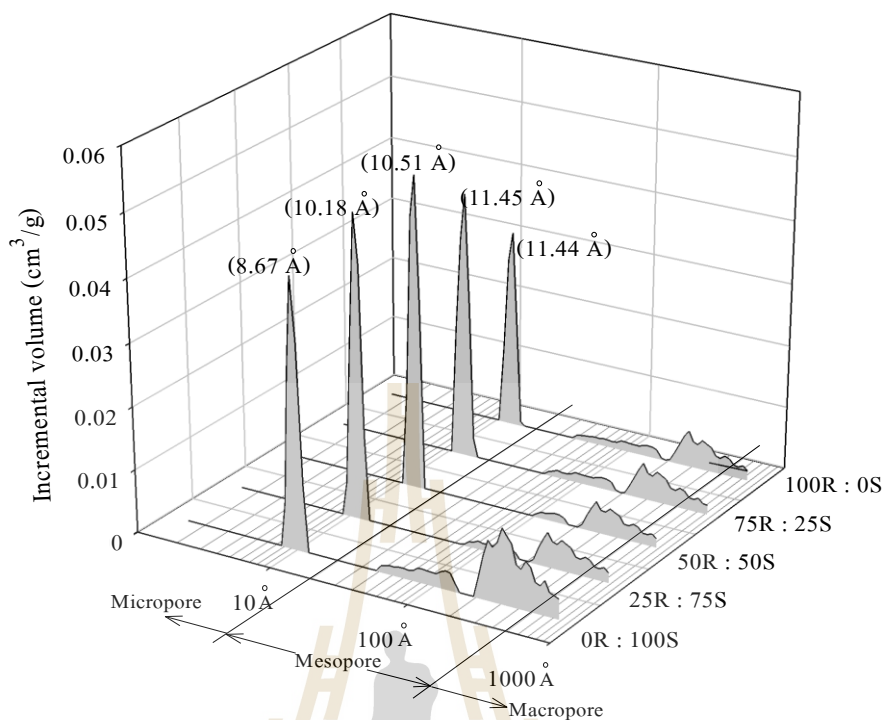
ผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่ามีการกระจายตัวเป็นพีคที่แคบและชัดเจนในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก ( $< 20 \text{ \AA}$ ) แสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวในช่วงรูพรุนขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอ ดังเช่นรูปแบบทั่วไปของซีโอไลต์ และจากรูปเดียวกันนี้ สังเกตได้ว่าการกระจายตัวของรูพรุนขนาดอื่นอยู่ด้วย

ตารางที่ 4.2 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าเคลือบและซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Meso- and Mecro pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Micropore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
0R:100S	309	0.274	0.153	0.120
25R:75S	334.	0.199	0.064	0.135
50R:50S	312	0.191	0.053	0.137
75R:25S	285	0.190	0.073	0.126
100R:0S	223	0.164	0.076	0.088



รูปที่ 4.7 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน (a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ



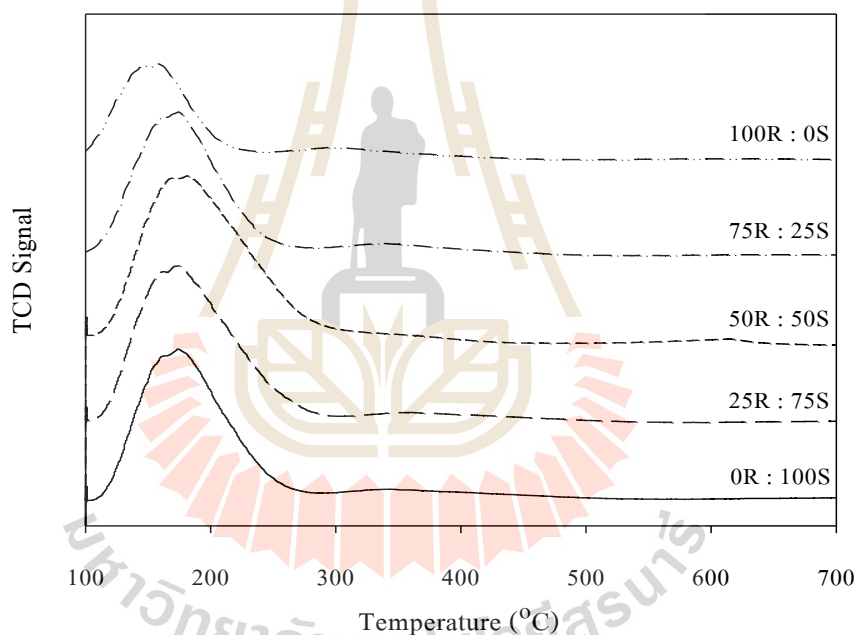
รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ SUZ-4 สังกะระห์จากอัตราส่วน โดยโมลของเก้า้แอลบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

#### 4.2.1.3 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ พิจารณาจากการดูดซับทางเคมีของ โมเลกุลแก๊สที่เป็นเบส กับตำแหน่งกรด (Active sites) ที่มีอยู่ในโครงสร้าง ในงานนี้ศึกษาโดยใช้แก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) เพื่อการประเมินความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว โดยพิจารณาจากอุณหภูมิที่ก่อให้เกิดการคายซับ และปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับตามลำดับ ซึ่งเทคนิคนี้เรียก  $\text{NH}_3$ -TPD จากผลการทดลองพบว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเก้า้แอลบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน โดยรวมแล้วมีพีคสัญญาณ TCD เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำเป็นหลัก ซึ่งอยู่ในช่วง  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  ดังรูปที่ 4.9 โดยที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0R:100S 25R:75S และ 50R:50S พบพีคเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน แต่ที่อัตราส่วนโดยโมล 75R:25R และ 100R:0S พีคที่พบเกิดขึ้นในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เพราะฉะนั้นตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนี้ แสดงถึงตำแหน่งของกรดอ่อน (Weak acid sites) ซึ่งพิจารณาจากอุณหภูมิที่เกิดการคายซับของแก๊สแอมโมเนีย ที่เป็นผลมาจากความแข็งแรงของพันธะเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการดูดซับ ในงานนี้ตำแหน่งของกรดอ่อนที่ตรวจพบ อาจเป็นผลของกรดอ่อนจากกลุ่ม Terminal silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) ที่เป็นตำแหน่งกรดอ่อนของบรอนสเตด (Lukyanov และคณะ,



1999; Bucko และคณะ, 2005) นอกเหนือจากนี้ ยังเชื่อว่ามีผลจากตำแหน่ง Bridging hydroxyl ( $\equiv\text{Al}(\text{OH})\text{Si}\equiv$ ) ของกรดบรอนสเตด (Brønsted acid site) ซึ่งเป็นตำแหน่งของกรดแข็งแรงในโครงสร้างซีโอไลต์ แต่อาจพบในปริมาณที่น้อยมากๆ ส่วนการวัดปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ พิจารณาได้จากปริมาณแอมโมเนียที่ดูดซับบนพื้นผิวที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  หรือคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของรูปที่ 4.9 พบว่ามีค่าดังต่อไปนี้ 0.746 0.737 0.736 0.556 และ 0.477 mmol/g โดยเรียงลำดับตามปริมาณแก้วเคลือบที่ใช้ในการสังเคราะห์จากน้อยไปมาก จากผลการทดลองข้างต้นนั้น การลดลงของความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ ด้วยอัตราส่วนโดยโมล 75R:25S และ 100R:0S เป็นผลมาจากการมีอยู่ของซีโอไลต์ MER



รูปที่ 4.9  $\text{NH}_3$ -TPD profile ของซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลที่แตกต่างกัน

#### 4.2.2 ผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

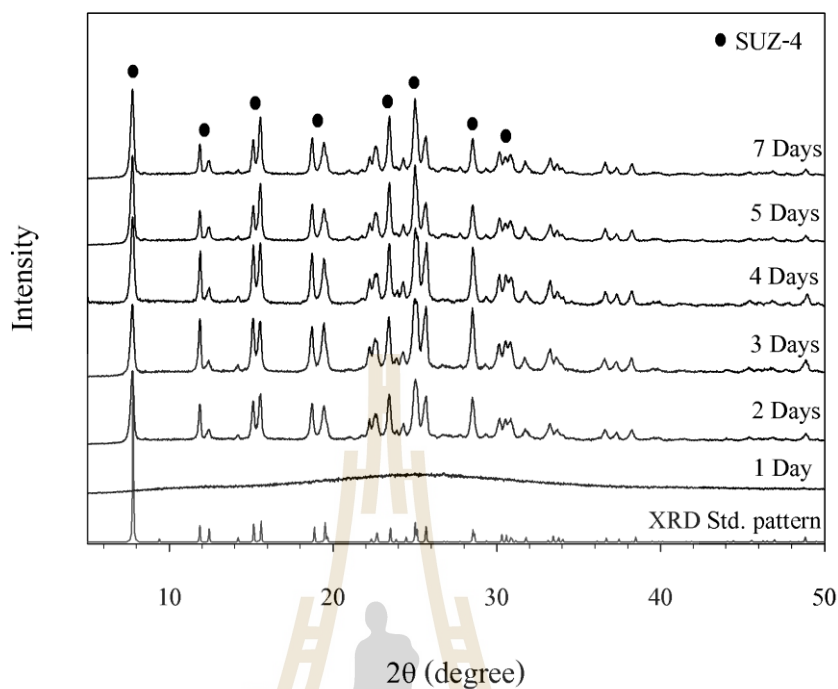
##### 4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD

ในส่วนนี้ ทำการศึกษาระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังต่อไปนี้ 1 2 3 4 5 และ 7 วัน โดยมีอุณหภูมิเท่ากับ  $150^{\circ}\text{C}$  ใช้อัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50R:50S และคงที่อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบอื่น



ไว้เช่นเดิม พบว่า ในรูปที่ 4.10 XRD pattern จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ระยะเวลา 1 วัน ผลึกภัณฑ์ที่ได้ยังไม่พบซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากนั้นการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2 วันขึ้นไป แสดงให้เห็นการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เมื่อพิจารณาด้วยค่า Intensity ณ ตำแหน่งพีคของซีโอไลต์ชนิดนี้ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล และเริ่มคงที่ที่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 5 และ 7 วัน แต่ยังไม่พบการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิดอื่นในการสังเคราะห์

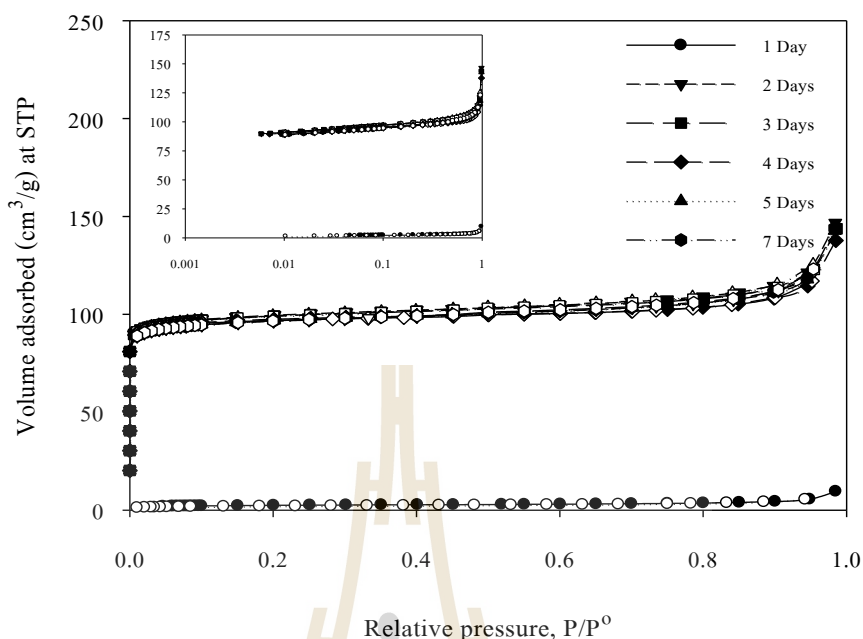
การสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1 วัน ผลึกภัณฑ์ที่ได้นี้เรียกว่าอะลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน ตามรายงานของ Vongvoradit และ Worathanakul (2012) ผลที่ได้นี้อาจเนื่องจากระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลสั้นเกินไป ไม่เพียงพอที่ทำให้ซิลิเกตละลายออกมาจากซิลิกาที่เป็นแก้วเคลือบได้ หลังจากเพิ่มระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลนานขึ้นนั้น สังเกตได้ว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะพบเฉพาะชนิด SUZ-4 เท่านั้น และการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานขึ้น ส่งผลให้สารตั้งต้นที่มีอยู่เกิดเป็นซีโอไลต์ได้มากขึ้น ดังพบในช่วง 2-4 วัน และเริ่มเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วง 5-7 วัน แต่การใช้ระยะเวลานานกว่านั้น อาจทำให้ปริมาณของผลึกที่ได้ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากผลึกซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ละลายกลับเป็นสารตั้งต้น เพื่อไปเกิดเป็นโครงสร้างใหม่ที่มีความเสถียรมากขึ้นได้ (Pálinkó และ คณะ, 2013; Breck, 1974; Chang และ Shih, 2000) ซึ่งซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ เป็นผลึกภัณฑ์ของเฟสกึ่งเสถียร (Metastable product) จึงมีโอกาสเกิดเหตุการณ์เช่นนี้ได้ ในระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์



รูปที่ 4.10 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4 (Price, 2001)

#### 4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

ไอโซเทอรั่มการดูดซับและคายซับของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่ามีลักษณะของไอโซเทอรั่มจัดอยู่ในรูปแบบที่ 2 เช่นเดียวกับการทดลองที่แล้ว สำหรับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2 วันขึ้นไป แสดงค่าปริมาตรการดูดซับใกล้เคียงกันที่ค่าความดันสัมพัทธ์เดียวกัน และเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 1 วัน เห็นได้ชัดว่าปริมาตรการดูดซับเกิดขึ้นน้อยมาก จากที่กล่าวมานี้แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ในส่วนนี้ จะมีสมบัติรูพรุนใกล้เคียงกัน และอะลูมิเนียมไนซิลิกเกตอสังฐานมีสมบัติรูพรุนน้อยมาก



รูปที่ 4.11 ไอโซเทอรั่มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log)

จากข้อมูลไอโซเทอรั่มของการดูดซับสามารถคำนวณหาค่าสมบัติรูพรุนต่างๆ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.3 หรือนำเสนอด้วยรูปที่ 4.12 และผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนดังรูปที่ 4.13 พบว่า สมบัติรูพรุนต่างๆ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลมากกว่า 1 วัน ดังนี้ ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่อใช้ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลนานขึ้นในช่วง 2-4 วัน หลังจากนั้นค่านี้แสดงแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งยังพบอีกว่าแนวโน้มของค่าปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ และปริมาตรรูพรุนรวมนั้น แสดงผลในทางตรงกันข้ามกับแนวโน้มของค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ในส่วนของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่ามีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานขึ้น จากผลที่กล่าวมานี้สมบัติรูพรุนที่เปลี่ยนแปลงจากผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นในช่วง 2-7 วัน

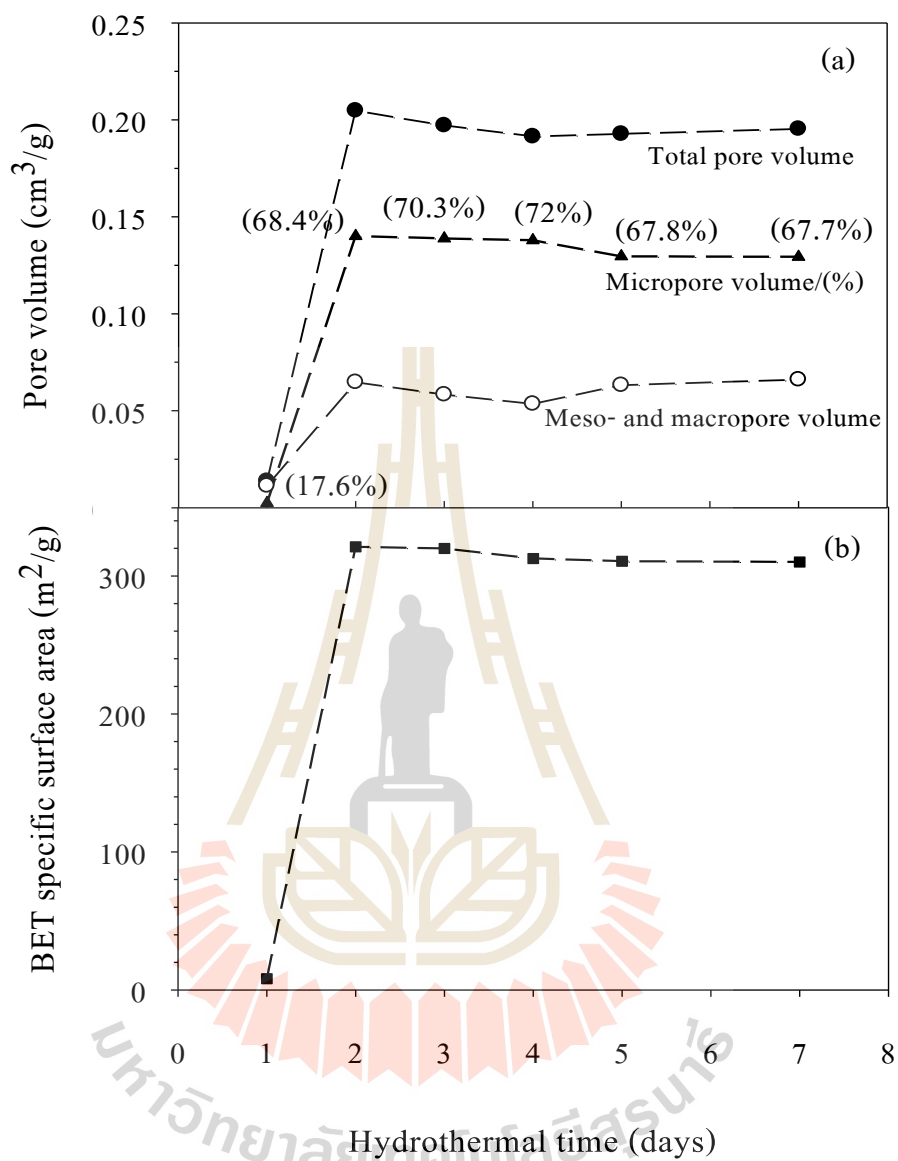
จากผลที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นในช่วงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2-7 วัน พบว่าสมบัติรูพรุนที่วิเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกันนั้น เนื่องจากในส่วนนี้พบเพียงซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

เกิดขึ้นเพียงชนิดเดียว โดยที่ความแตกต่างเล็กน้อยของค่าสมบัติรูพรุนที่วิเคราะห์ได้ อาจเป็นผลมาจากความเสถียรในโครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ได้จากการสังเคราะห์ ดังนี้ ในช่วงระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 2 วัน เป็นช่วงแรกของการเกิดผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 นั้น เป็นผลมาจากการเกิดผลึกใหม่ (Nucleation) เป็นหลัก จึงส่งผลให้ผลึกที่เกิดขึ้นไม่เสถียรและมีขนาดรูพรุนที่หลากหลาย จากนั้นเมื่อใช้ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลนานขึ้น ส่งผลให้ผลึกมีความเสถียรมากขึ้น จึงพบการลดลงเล็กน้อยของปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ที่เป็นโครงสร้างหลักของซีโอไลต์ SUZ-4 ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนรวมลดลง ในส่วนของการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานกว่านั้น (5-7 วัน) พบว่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กลดลง ซึ่งเป็นผลมาจาก บางส่วนของผลึกที่สังเคราะห์ได้ เริ่มมีการละลายกลับไป เพื่อเกิดเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรมากกว่า

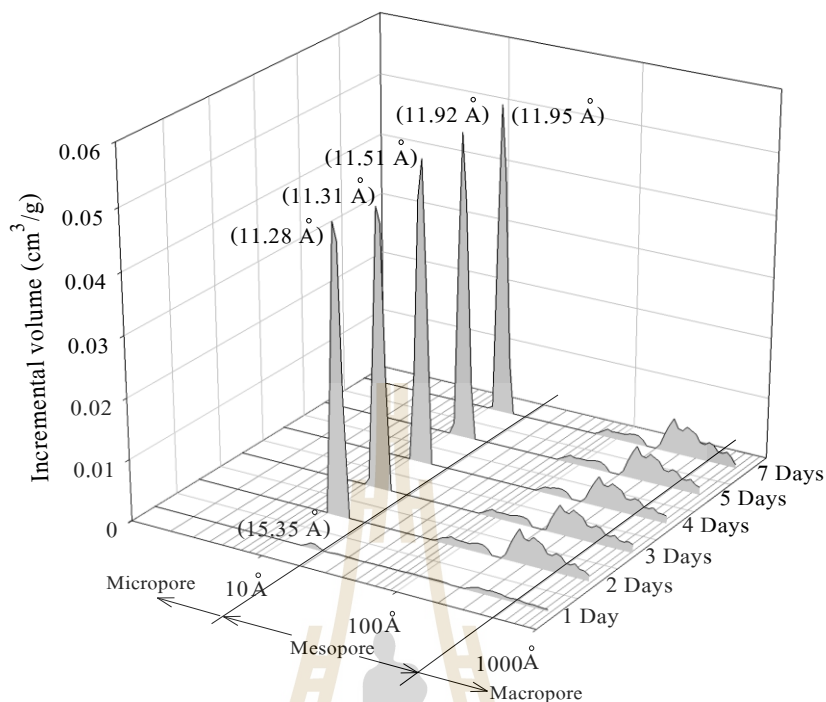
ผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่า ไม่มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในของอะลูมิเนียมซิลิเกตอสัณฐาน (ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1 วัน) จากนั้นเริ่มแสดงให้เห็นการกระจายตัวที่ชัดเจนในโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยการกระจายตัวของขนาดรูพรุน พบพีกที่ชัดเจนที่สุดในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก เช่นเดียวกับการทดลองที่แล้วโดยพีกนี้มีค่าอยู่ในช่วง 11-12 Å

ตารางที่ 4.3 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Meso- and Mecro pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Micropore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
1 Day	8	0.013	0.011	0.002
2 Days	321	0.204	0.064	0.140
3 Days	319	0.19	0.058	0.138
4 Days	312	0.191	0.053	0.137
5 Days	310	0.192	0.063	0.129
7 Days	310	0.195	0.066	0.129



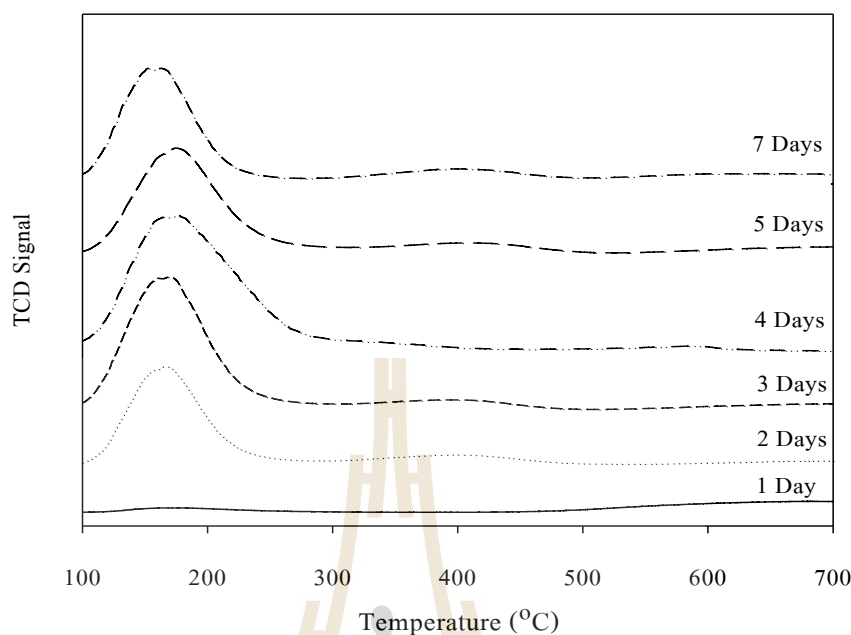
รูปที่ 4.12 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน  
(a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ



รูปที่ 4.13 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

#### 4.2.2.3 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน ได้ผลของ  $\text{NH}_3$ -TPD profile ดังรูปที่ 4.14 พบว่า อะลูมิเนียมซิลิเกตอสถฐาน ที่ได้จากสังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1 วัน ไม่แสดงให้เห็นพีคที่บ่งชี้ความเป็นกรดบนพื้นผิว จากนั้นซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ตั้งแต่ 2 วันขึ้นไปแสดงให้เห็นว่ามีตำแหน่งของกรดอ่อนบนพื้นผิว ( $100\text{-}200^\circ\text{C}$ ) ดังเช่นการทดลองที่แล้ว ซึ่งพบว่าความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดอ่อน มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยพบแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานขึ้น มีค่าสูงสุดอยู่ที่ 4 วัน หลังจากนั้นระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่นานกว่านี้ส่งผลให้ความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดลดลง รวมถึงใน ส่วนปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดอ่อนบนพื้นผิว พบแนวโน้มในลักษณะเช่นเดียวกัน โดยมีค่าดังต่อไปนี้  $0.028$   $0.520$   $0.529$   $0.787$   $0.503$  และ  $0.409$  mmol/g ซึ่งเรียงตามระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลจากน้อยไปมาก



รูปที่ 4.14  $\text{NH}_3$ -TPD profile ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

#### 4.2.3 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

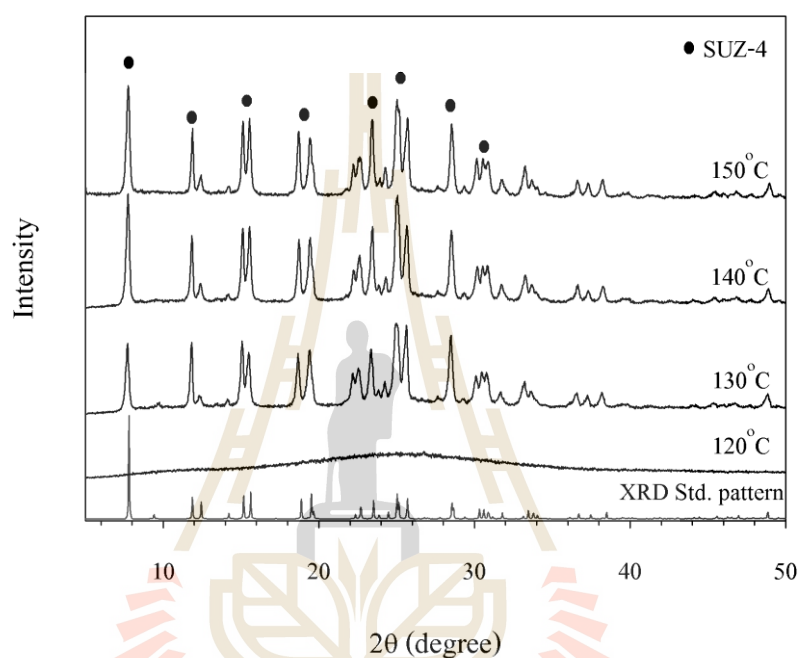
##### 4.2.3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD

ในส่วนนี้ ทำการศึกษาอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังต่อไปนี้ 120 130 140 และ 150°C โดยใช้ระยะเวลา 4 วัน ใช้อัตราส่วนโดยโมลของแก้วเคลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50R:50S และคงที่อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบอื่นไว้เช่นเดิม พบว่า ในรูปที่ 4.15 XRD pattern จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 120°C ไม่พบการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ SUZ-4 โครงสร้างที่ได้จึงเป็นอะลูมิโนซิลิเกตอสัญฐาน จากนั้นเริ่มพบซีโอไลต์ SUZ-4 เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 130°C ขึ้นไป เมื่อพิจารณาด้วยค่า Intensity ณ ตำแหน่งพีคของซีโอไลต์ชนิดนี้ พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในช่วงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 130 ถึง 140°C และเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150°C

ในงานนี้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ อาจส่งผลต่อความสามารถในการละลายของซิลิกาจากแก้วเคลบในสารละลายเบส ซึ่งการใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 120°C ซิลิเกตยังไม่สามารถละลายออกมาจากซิลิกาเพื่อเป็นสารตั้งต้นได้ หรืออาจ



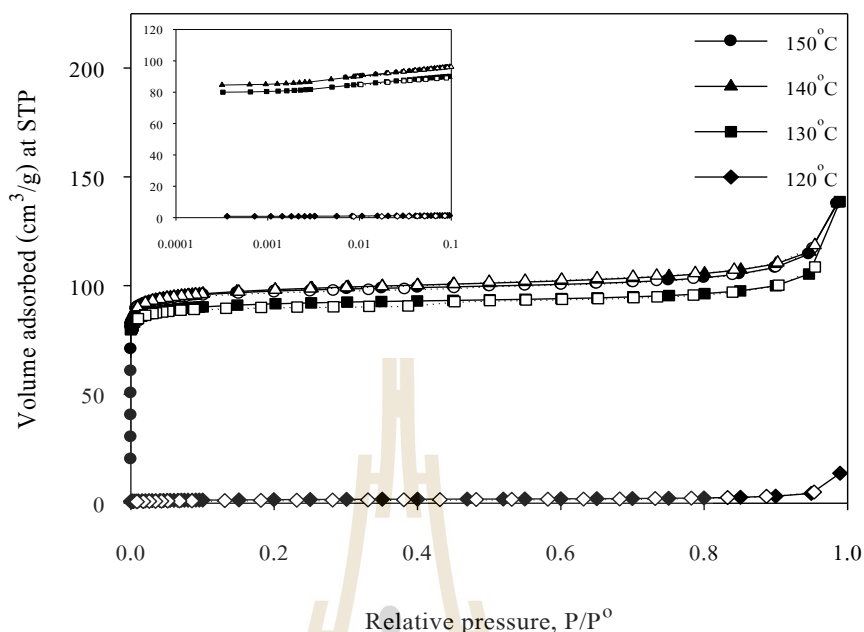
เป็นผลมาจาก อนุกรมนี้มีค่าความหนืดของเจลค่อนข้างสูง จึงส่งผลให้การเคลื่อนที่ในการจัดเรียงตัวของสารตั้งต้นซ้ำ อัตราการเกิดผลึกใหม่จึงต่ำเกินที่จะเกิดเป็นซีโอไลต์ SUZ-4 ได้ โดยปกติแล้วตัวแปรอนุกรมไฮโดรเทอร์มัล จะส่งผลหลายอย่างในการสังเคราะห์ เช่น การเลือกเกิดของผลึกซีโอไลต์ จลนพลศาสตร์ของการตกผลึก และการสลายตัวอย่างรวดเร็วของเฟสกึ่งเสถียร (Breck, 1974; Szostak, 1989)



รูปที่ 4.15 XRD pattern ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน และ XRD pattern รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ SUZ-4 (Price, 2001)

#### 4.2.3.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

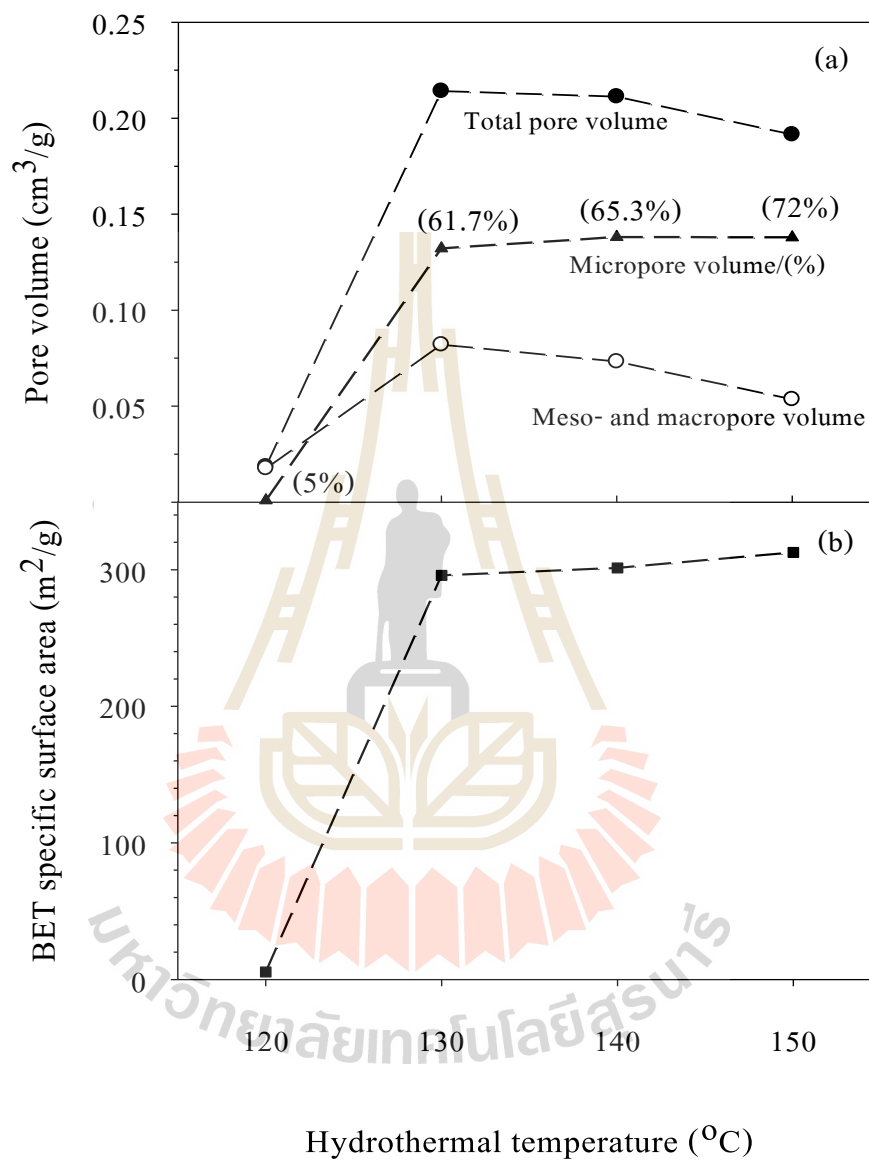
ไอโซเทอรั่มการดูดซับและคายซับของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่า ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับการทดลองที่แล้ว ผลิตภัณฑ์อะลูมิเนียมโนซิติกเอตอสันฐานที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120°C มีปริมาณการดูดซับเกิดขึ้นน้อยมาก จากนั้นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลทำให้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ มีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยเริ่มมีค่าใกล้เคียงกันของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140°C และ 150°C ที่ค่าความดันสัมพัทธ์เดียวกัน



รูปที่ 4.16 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน สัญลักษณ์สีดำแทนการดูดซับ สัญลักษณ์สีขาวแทนการคายซับ (รูปเล็กเป็นการแสดงผลในช่วงความดันต่ำ ด้วยรูปแบบแกน Semi-log)

จากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับ สามารถคำนวณหาค่าสมบัติรูพรุนต่างๆ ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.4 หรือนำเสนอดังรูปที่ 4.17 และผลการกระจายตัวของขนาดรูพรุนรูปที่ 4.18 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ทำให้ปริมาณรูพรุนขนาดเล็กของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย รวมถึงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งจะพบแนวโน้มในทางตรงกันข้ามนี้กับค่าปริมาณรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ และปริมาณรูพรุนรวม ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลส่งผลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำ ( $130^{\circ}\text{C}$ ) การเกิดผลึกใหม่ (Nucleation) มากกว่าผลของอัตราการเติบโตของผลึก (Growth rate) ทำให้ผลึกซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดที่หลากหลาย และอาจส่งผลต่อสมบัติรูพรุน เมื่ออุณหภูมิสูง ( $150^{\circ}\text{C}$ ) อัตราการเติบโตของผลึกมีผลที่มากกว่า ทำให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่กว่า และค่อนข้างหนาแน่น (Tsai และคณะ, 2009) จากรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นการกระจายตัวของรูพรุนในของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ พบพิกที่ชัดเจนที่สุด

ในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก ในส่วนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 130 และ 140°C มีรูพรุนขนาดเล็ก 2 ขนาดที่ใกล้เคียงกัน

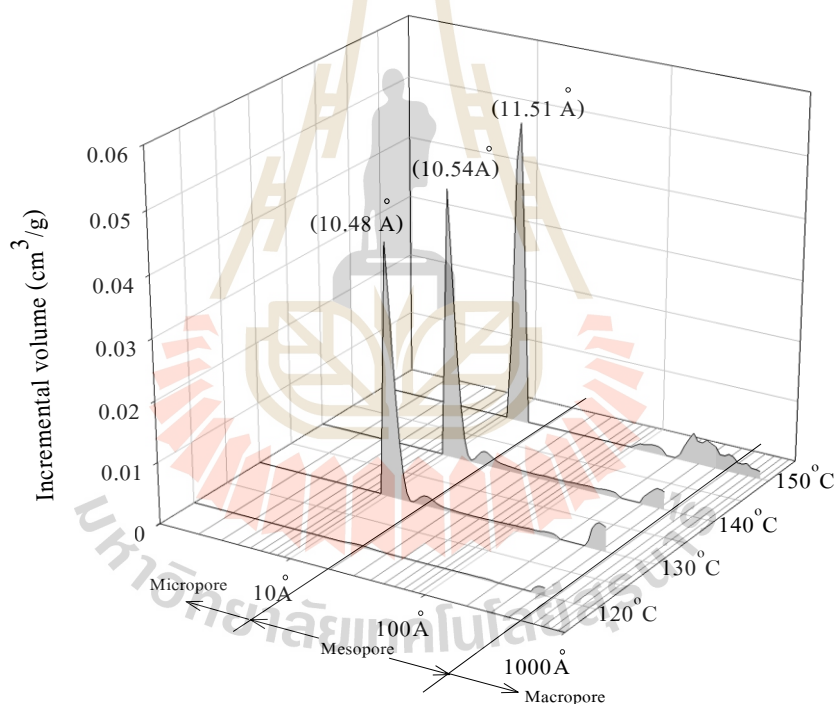


รูปที่ 4.17 สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

(a) ปริมาตรรูพรุนภายในแต่ละชนิด และ (b) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ

ตารางที่ 4.4 สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Meso- and Macro pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Micropore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
120°C	5	0.018	0.017	$9.2 \times 10^{-4}$
130°C	295	0.214	0.082	0.132
140°C	301	0.211	0.073	0.138
150°C	312	0.191	0.053	0.137

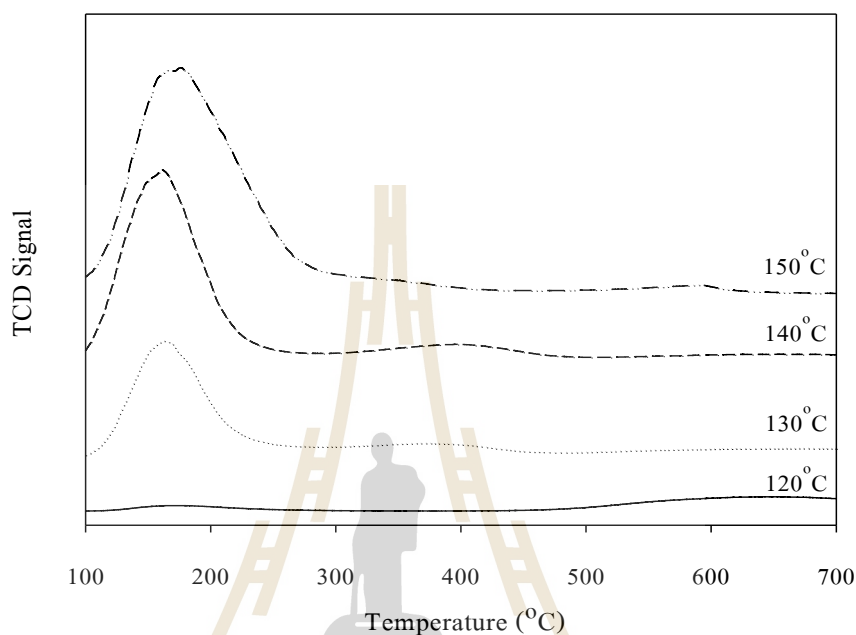


รูปที่ 4.18 การกระจายตัวของรูพรุนภายในซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

#### 4.2.3.3 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว

การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน ได้ผล  $\text{NH}_3$ -TPD profile ดังรูปที่ 4.19 พบว่า ผลึกภัณฑ์ที่เป็นอะลูมิเนียมซิลิเกตออกไซด์ฐานไม่แสดงสมบัติที่เป็นกรดบนพื้นผิว และซีโอไลต์

SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ แสดงความเป็นกรดอ่อนบนพื้นผิวเช่นเดียวกับผลการทดลองที่ผ่านมา ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ส่งผลให้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ มีปริมาณตำแหน่งกรดอ่อนเพิ่มขึ้น ค่าดังต่อไปนี้ 0.016 0.356 0.557 และ 0.787 mmol/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.19  $\text{NH}_3$ -TPD profile ของซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

ในงานนี้พบว่า มีความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้เถ้าแกลบที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร มาเป็นส่วนหนึ่งของสารตั้งต้น ซึ่งซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้นี้ มีผลใกล้เคียงกับหลายๆ งานวิจัย แต่มีสมบัติบางค่าที่อาจจะแตกต่างอยู่บ้างกับวิธี หรือเทคนิคในการสังเคราะห์ และจากเหตุผลที่เป็นไปได้ว่า ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ยาก มีการเกิดขึ้นในช่วงสภาวะที่จำกัด และมีความอ่อนไหวต่อตัวแปรต่างๆ ค่อนข้างมาก (Gujar และคณะ, 2005; จีระวัฒน์, 2550) จึงทำให้สมบัติบางอย่างที่วิเคราะห์ได้ ขึ้นกับสภาวะที่ใช้เตรียม

#### 4.3 การศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ

ในส่วนนี้ ทำการศึกษาประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองในส่วนที่แล้ว เบื้องต้นได้ทำการขึ้นรูปซีโอไลต์จากผง (Powder) ให้กลายเป็นเกล็ด (Flakes Shaped) ดังรูปที่ 4.20 เพื่อให้สะดวกในการใช้งานและลดค่าความดันตกคร่อมในปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งระดับห้องปฏิบัติการ (Lab scale) โดยทำการทดลองอยู่ในช่วง 250-400°C ที่ความดันบรรยากาศ โดยมีตัวแปรควบคุมดังต่อไปนี้ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า (W/F) ประมาณ 5.3  $\text{g}_{\text{Cat.}}/\text{min}/\text{mmol}_{\text{Ethanol}}$  (น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g และอัตราการป้อนเอทานอล 1 ml/hr) และอัตราการไหลของแก๊สพาหะ (ไนโตรเจน) เท่ากับ 30 ml/min ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ นั้นจะถูกตรวจสอบด้วยเครื่องโครมาโทกราฟี (GC) โดยมี Detector ชนิด TCD ในส่วนของผลการศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาจาก ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล (Conversion of ethanol) และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน (Yield of ethylene) ตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 การทดลองในส่วนนี้จะเริ่มจากการสร้าง Calibration curve ของเอทานอล และเอทิลีนกับสัญญาณที่อ่านได้จากเครื่อง GC เพื่อหาค่าปริมาณของเอทานอลและเอทิลีนในหน่วยโมล

$$\text{Conversion of ethanol (\%)} = \left( \frac{\text{Mole ethanol}_{\text{inlet}} - \text{Mole ethanol}_{\text{outlet}}}{\text{Mole ethanol}_{\text{inlet}}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Yield of ethylene (\%)} = \left( \frac{\text{Mole ethylene}_{\text{formed}}}{\text{Mole ethanol}_{\text{inlet}}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

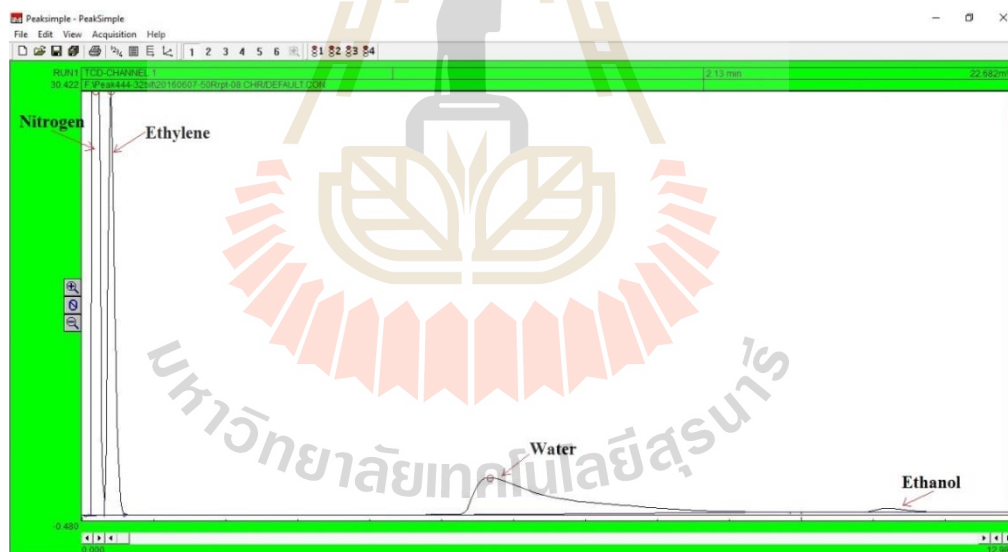


รูปที่ 4.20 ผงซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ และเกล็ดซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดสอบ (250-600  $\mu\text{m}$ )

### 4.3.1 การทดสอบประสิทธิภาพ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง ของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากสถานะที่ต่างกัน

#### 4.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน โดยโมลของ เถ้าเคลือบต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน

จากผลการทดลองพบว่า ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 สามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนได้ ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในช่วง 250-400°C ประกอบไปด้วย เอทิลีน น้ำ เอทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา และ ไนโตรเจนที่ทำหน้าที่เป็นแก๊สพาหะ ดังแสดงตัวอย่างไว้ในรูปที่ 4.21 ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้สามารถระบุได้ จากการตรวจสอบกับตำแหน่งเวลาที่เกิดพีค (Retention time) เทียบกับตำแหน่งเวลาของสารบริสุทธิ์นั้นๆ ที่ทำการตรวจสอบโดยตรง หลังจากนั้น นำค่าสัญญาณที่ได้จากเครื่อง GC มาคำนวณตาม Calibration curve ที่ได้ทำการทดลองไว้ และคำนวณออกมาในค่าของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ตามสมการที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น



รูปที่ 4.21 ตัวอย่างผลโครมาโทกราฟของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่อง GC-TCD

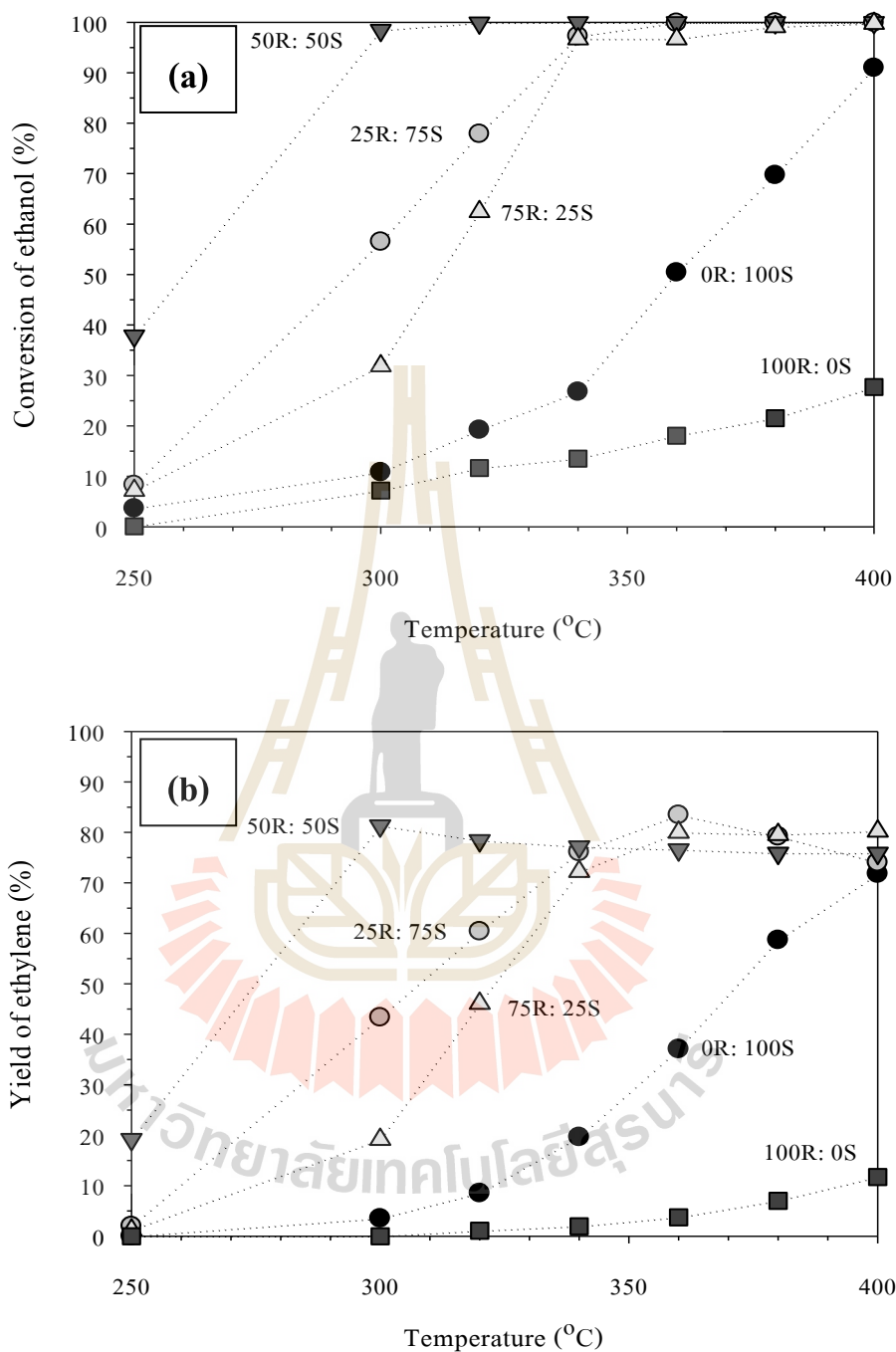
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ของตัวอย่างซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน โดยโมลเถ้าเคลือบ ต่อซิลิกาโซลที่ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.22 (a) จากผลการทดลองพบว่า ในส่วนของค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของเอทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ อุณหภูมิ 250°C เริ่มแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล แต่พบการเกิดปฏิกิริยาได้ชัดเจนที่



อุณหภูมิเท่ากับ 300°C โดยแนวโน้มนำร่องระยะการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเพิ่มขึ้น ตามตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณเถ้าแคลบที่เพิ่มขึ้น ให้ค่าสูงสุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 50R:50S แต่ค่านี้มีแนวโน้มนลดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 75R:25S และ 100R:0S ตามลำดับ เมื่อทำการพิจารณาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 25R:75S และ 75R:25S พบว่าให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 50R:50S ที่อุณหภูมิ 380°C จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ให้ค่าสูงสุดในช่วง 99.75-99.95 ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 400°C

ในส่วนของ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (b) พบว่าที่อุณหภูมิ 250°C ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 50R:50S แสดงให้เห็นค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนเท่ากับ 19.2 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ตัวอื่นยังไม่แสดงการเกิดขึ้นของเอทิลีนที่ชัดเจน เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 300°C แนวโน้มนที่พบมีลักษณะเช่นเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา 50R:50S ยังคงให้ค่าสูงสุดที่ 81.28 จากนั้นผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงสุดในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันไป แต่มีแนวโน้มนที่สังเกตได้คือค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนจะลดลงและถ้าใช้อุณหภูมิที่สูงเกินกว่านั้น อาจมีการเกิดขึ้นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นขึ้นได้ ในการทดลองนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 100R:0S แสดงให้เห็นประสิทธิภาพการเร่งที่ไม่ดีในการเปลี่ยนเอทานอลให้กลายเป็นเอทิลีน โดยรวมแล้ว ผลการทดลองในส่วนนี้พบค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังรายงานของ Phillips และ Datta (1997) และงานวิจัยอื่นๆ (Talukdar และคณะ, 1997; Takahara และคณะ, 2005; Barthos และคณะ, 2006; Inaba และคณะ, 2006)

จากผลการทดลองที่ได้ข้างต้น พบว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ มีแนวโน้มนตามปริมาณผลึก SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ และอาจจะรวมไปถึงผลจากค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งเป็นไปได้ว่าตำแหน่ง Active site ที่ใช้ในการเปลี่ยนเอทานอลให้กลายเป็นเอทิลีนอยู่ในโครงสร้างรูพรุนลักษณะนี้ เพราะฉะนั้น ในงานนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 50R:50S จึงแสดงให้เห็นประสิทธิภาพสูงสุด และยังพบอีกว่าการปะปนของซีโอไลต์ชนิด MER ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ นอกจากจะทำให้สมบัติทางกายภาพและเคมีลดลงแล้ว ยังเป็นผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วยคือ ต้องใช้พลังงานอย่างมาก (อุณหภูมิสูง) เพื่อเร่งเอทานอลให้กลายเป็นเอทิลีนมากขึ้น

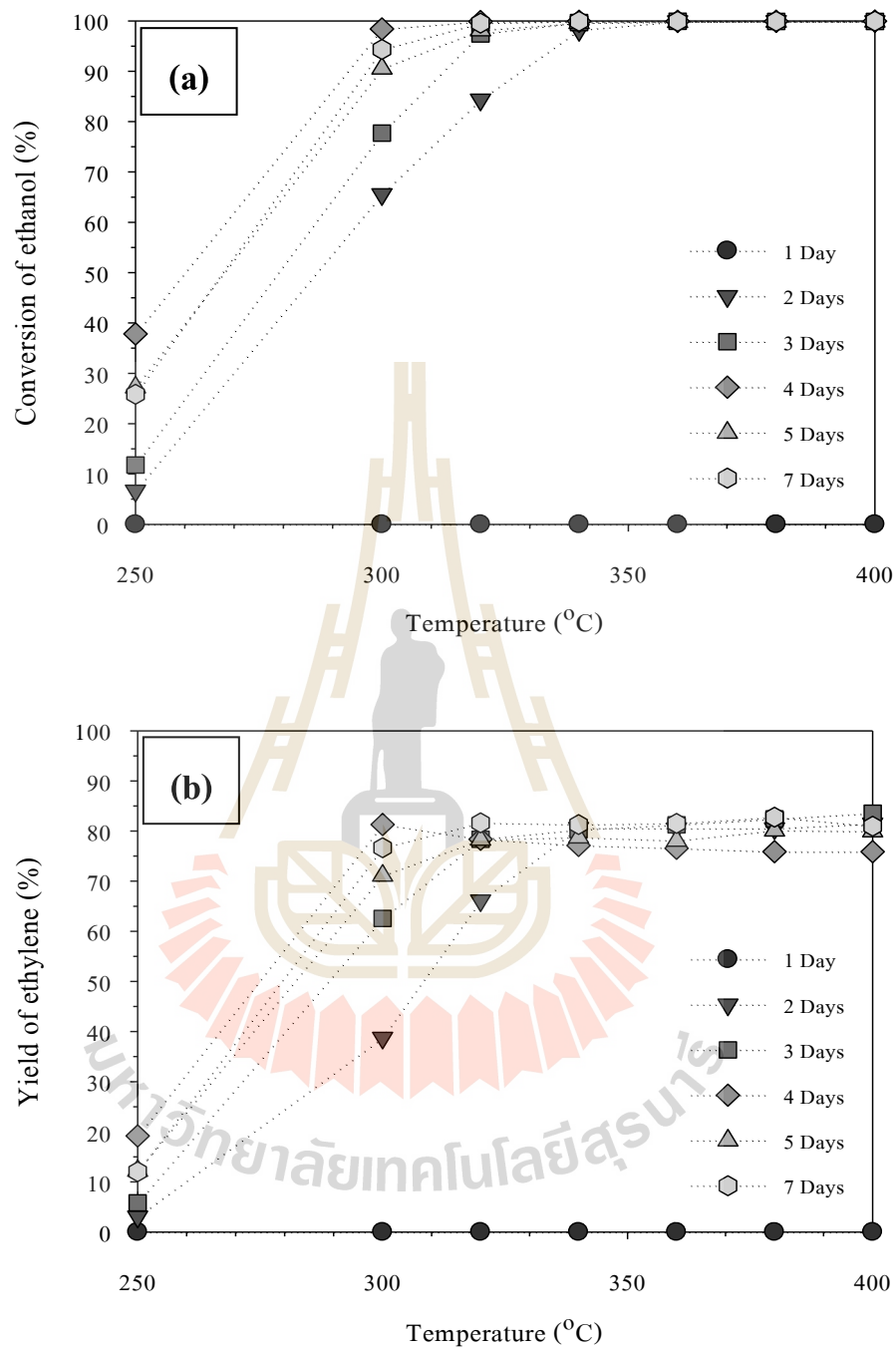


รูปที่ 4.22 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยาคีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของแก๊บต่อซีลิกาโซลที่แตกต่างกัน

#### 4.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

ในส่วนนี้ ทำการศึกษาในสภาวะเช่นเดียวกับการทดลองที่แล้ว แต่ใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.23 (a) พบว่า โดยภาพรวมของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการทดลองที่แล้วคือ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ยกเว้นผลิตภัณฑ์ที่เป็นอะลูมิเนียมซิลิเกตอสังฐาน (ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 1 วัน) ซึ่งไม่ได้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเลย เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $250^{\circ}\text{C}$  พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลามากขึ้น โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเอทานอลสูงสุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 4 วัน จากนั้นค่านี้จะมีแนวโน้มลดลง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาที่มากขึ้น แนวโน้มเช่นเดียวกันนี้ ยังพบในช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา  $300\text{-}340^{\circ}\text{C}$  เช่นเดียวกัน แต่เมื่ออุณหภูมิสูงถึง  $360^{\circ}\text{C}$  ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 มีค่าสูงสุดและใกล้เคียงกัน เมื่ออุณหภูมิสูงกว่านั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยถึงค่อนข้างคงที่

ในส่วนของความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (b) แสดงให้เห็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดขึ้นของเอทิลีนต่างกันไปของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ มีค่าดังต่อไปนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 4 วัน ให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงสุดที่  $300^{\circ}\text{C}$  เท่ากับ 81.28 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 2 วัน และ 3 วัน ให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงสุดที่  $400^{\circ}\text{C}$  เท่ากับ 79.93 และ 83.55 ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 5 วัน และ 7 วัน ให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงสุดที่  $360^{\circ}\text{C}$  เท่ากับ 82.5 และ 85.53 ตามลำดับ และผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มตามปริมาณของผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 และการที่มีเพียงเฟสของซีโอไลต์ SUZ-4 อย่างเดียวนั้นทำให้ผลการทดลองที่ได้ มีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน

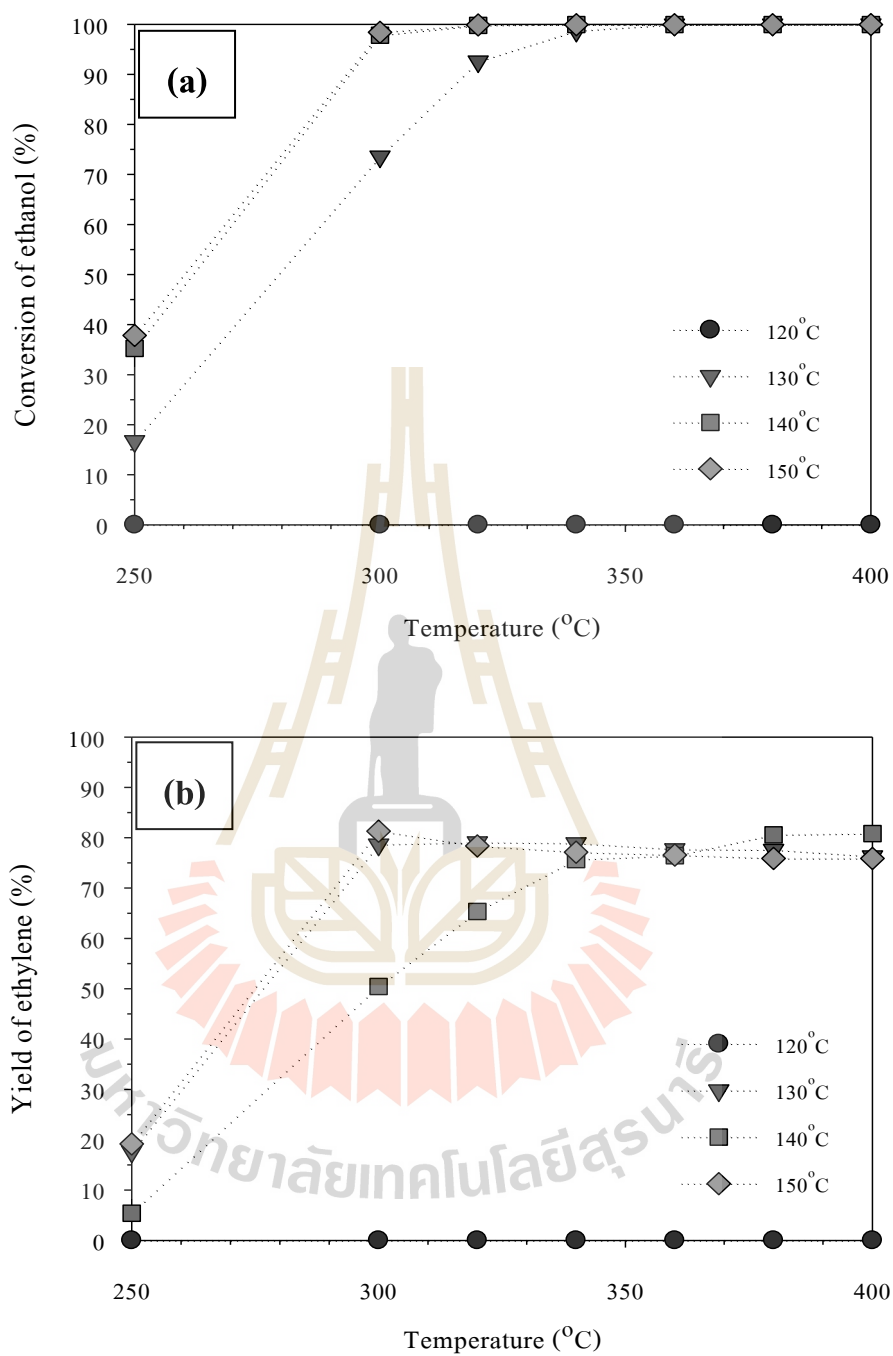


รูปที่ 4.23 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลต่างกัน

#### 4.3.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

ในส่วนนี้ ทำการศึกษาในสภาวะเช่นเดียวกับการทดลองที่แล้ว แต่ใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.24 (a) เมื่อเทียบกับการทดลองที่แล้ว ตัวอย่างที่เป็นซีโอไลต์ SUZ-4 จะให้ผลและแนวโน้มที่คล้ายกัน โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลจะเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้น และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 140°C และ 150°C ให้ค่าที่ใกล้เคียงกันมาก สำหรับการทดลองนี้ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลอยู่ในช่วง 99.94 พบได้ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 360°C

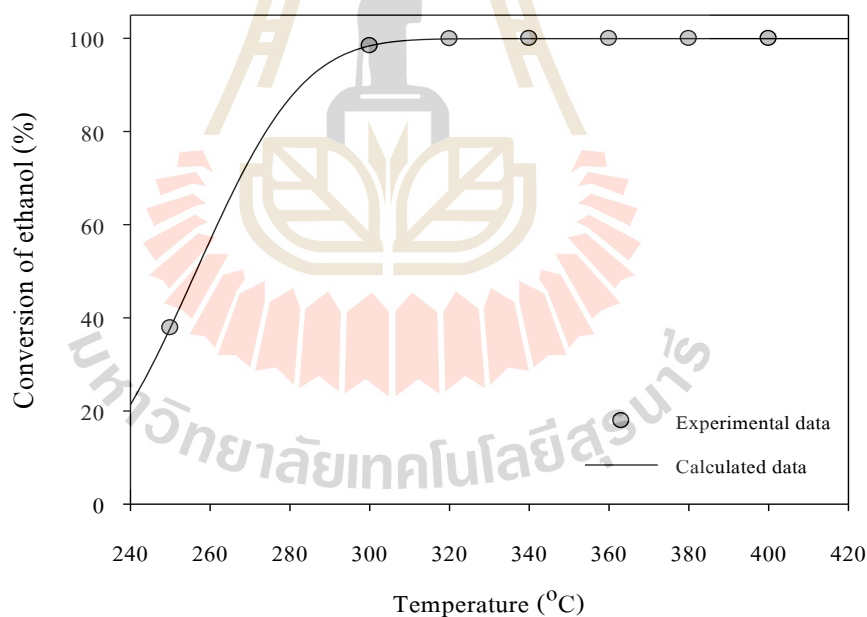
ในส่วนของความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.24 (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 150°C และ 140°C เกิดเอทิลีนสูงสุดที่อุณหภูมิ 300°C และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 130°C เกิดเอทิลีนสูงสุดที่อุณหภูมิ 400°C จากผลที่กล่าวมาข้างต้นนี้พบว่า ความเป็นผลึก SUZ-4 ที่มีค่าใกล้เคียงกัน ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนใกล้เคียงกันด้วย ถึงแม้ว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็น SUZ-4 เหมือนกัน แต่สมบัติภายในอาจต่างกันบ้าง ซึ่งทำให้อุณหภูมิที่เกิดเอทิลีนสูงสุดแตกต่างกันด้วย



รูปที่ 4.24 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สังเคราะห์ด้วยอนุกรมไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน

จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่า แนวโน้มค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 มีลักษณะคล้ายกัน จึงนำข้อมูลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ 50R:50S มาศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ในแนวทางของ Empirical equation จากรูปแบบของผลการทดลองที่ได้นี้ จึงได้ทำการทดสอบกับสมการ Sigmoidal ในรูปแบบ Weibull, 4-Parameter ดังสมการที่ 4.3 โดยใช้วิธี Non-linear regression ในโปรแกรม SigmaPlot จากรูปที่ 4.25 แสดงให้เห็นการ Fitting ผลการทดลองที่ได้กับสมการ โดยได้ค่าคงที่จากสมการดังต่อไปนี้  $a=99.94$   $b=99.60$   $c=3.26$  และ  $x_0=256.47$  โดยที่  $R^2$  ในงานนี้มีค่าเท่ากับ 1

$$y = a \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{x - x_0 + b \ln 2^{1/c}}{b} \right)^c \right) \right] \quad (4.3)$$



รูปที่ 4.25 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) (ผลการทดลองกับผลที่ได้จากสมการ)



จากผลการทดลองทั้งหมดในส่วนนี้พบว่า ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้แสดงให้เห็นถึงสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลให้เปลี่ยนเป็นเอทิลีน แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จากงานนี้ จะยังไม่ถูกกระตุ้นอยู่ในรูป H-form เหมือนอย่างหลายๆ งานวิจัย (Takahara และคณะ, 2005; Chiang และ Bhan, 2010; Sheng และคณะ, 2014) แต่ผลการทดลองที่ได้นี้ ยังมีค่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ในงานนี้ ไม่แสดงประสิทธิภาพการเร่งที่ยอดเยี่ยม เมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น อาจเนื่องมาจาก ในปฏิกิริยานี้ กลไกการเปลี่ยนแปลงเอทานอลให้เป็นเอทิลีนและน้ำ เกิดขึ้นในตำแหน่งกรดบรอนสเตด ( $H^+$ ) เป็นหลัก ดังกลไกที่ได้เสนอไว้ในบทที่ 2 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ K-SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ในงานนี้นั้น มีตำแหน่งเช่นนี้อยู่บ้าง ตามผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค  $NH_3$ -TPD และการมีอยู่ของตำแหน่งกรดอ่อน เช่น กรดอ่อนของบรอนสเตดจากกลุ่ม Terminal OH อาจจะมีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำในการเร่งปฏิกิริยานี้ เนื่องจากพลังงานการดูดซับน้อยมากเมื่อเทียบกับตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Bucko และคณะ, 2005) และอีกเหตุผลหนึ่งคือ ตำแหน่งกรดอ่อนที่เป็นผลมาจากตำแหน่งกรดลิทอัสอื่นๆ ในโครงสร้าง ไม่ได้ช่วยเร่งเอทานอลเปลี่ยนเป็นเอทิลีน (Corma และ Perez-Pariente, 1987) ในส่วนต่อไป คือการศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอล เพื่อตรวจสอบสมบัติอื่นๆ ของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และหาสถานะที่เหมาะสมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ K-SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้

#### 4.3.2 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ ต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า

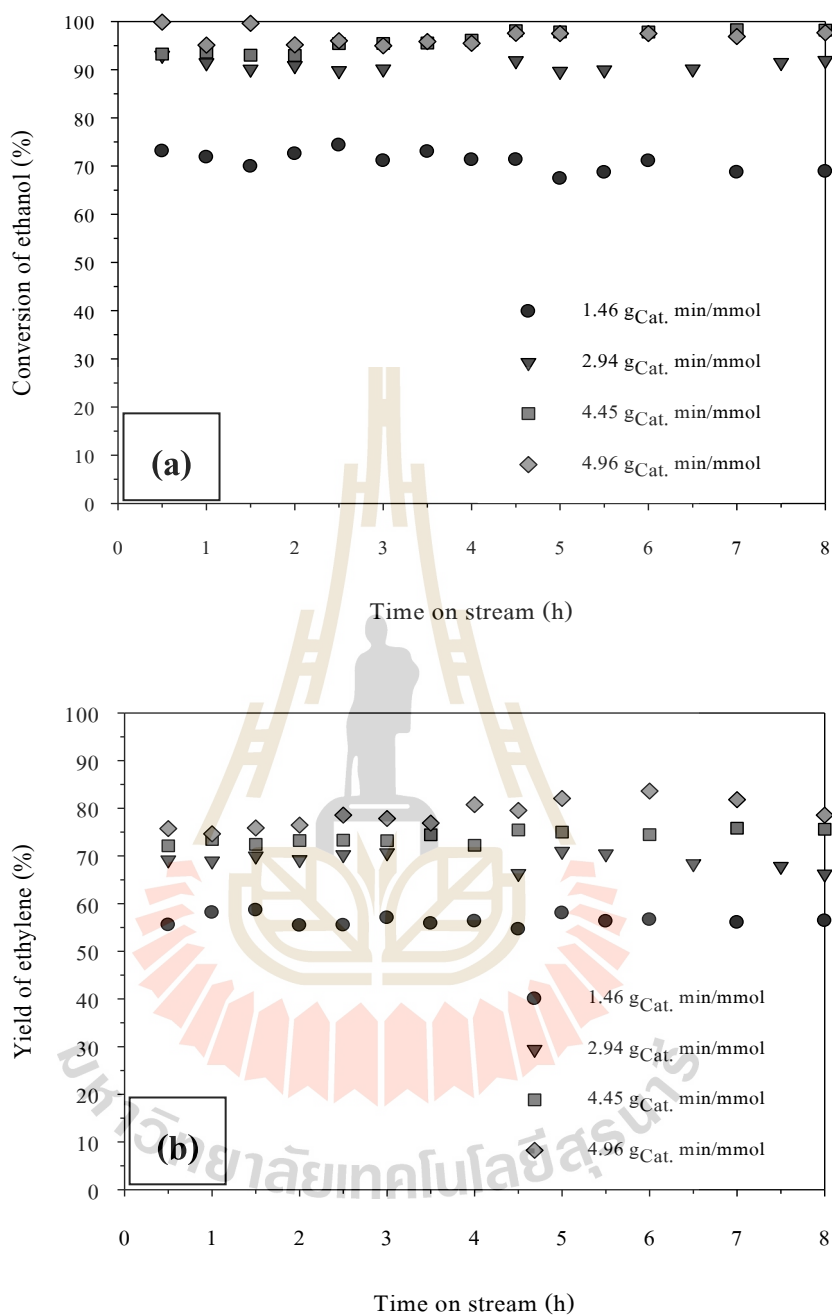
ในส่วนนี้ได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลแก่แกบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50R:50S ระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน ที่อุณหภูมิ  $150^{\circ}C$  เพื่อนำไปศึกษา อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของเอทานอลที่ป้อนเข้าในหน่วยโมล (W/F) และเลือกอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}C$  ซึ่งจากผลการทดลองก่อนหน้านี้ ได้พบว่าสถานะเหล่านี้ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงสุด ดังนั้น เพื่อหาอัตราส่วนเหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน จึงได้ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ดังนี้ 0.025 0.05 0.075 และ 0.1 g โดยป้อนเอทานอลเข้าไปที่ 1 ml/min เมื่อคำนวณออกมาเป็นอัตราส่วนแล้วจะมีค่าเท่ากับ 1.46 2.94 4.45 และ  $4.96 \text{ g}_{\text{Cat}}/\text{mmol min}^{-1}$  ตามลำดับ ทำการศึกษาเป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในช่วงเวลาต่างๆ ที่ค่าอัตราส่วน W/F ต่างกัน ดังรูปที่ 4.26 (a) พบว่า ค่าของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลค่อนข้างคงที่ในช่วงเวลาที่ทำการศึกษา และแสดงแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ W/F หรือเพิ่มขึ้นตาม

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ยังพบอีกว่าที่อัตราส่วนของ W/F เท่ากับ 4.45 และ 4.96  $\text{g}_{\text{Cat.}}/\text{mmol min}^{-1}$  ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลนั้นใกล้เคียงกัน มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 95.2 และ 96.6 ตามลำดับ ในส่วนของค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ดังรูปที่ 4.26 (b) พบว่ามีแนวโน้มในลักษณะเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล

จากผลการทดลองในส่วนนี้ จึงสรุปได้ว่าที่อัตราส่วน W/F 4.45-4.96  $\text{g}_{\text{Cat.}}/\text{mmol min}^{-1}$  เหมาะสมสำหรับการทดลองในสถานะเช่นนี้ หรืออาจหมายถึงจำนวนโมเลกุลของเอทานอลกับตำแหน่งกรดกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่มีในโครงสร้างเหมาะสมกัน เพราะว่าการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าไม่ได้ส่งผลให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นมากนัก ในทางตรงกันข้ามที่อัตราส่วน W/F ลดลง ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากมีการป้อนเอทานอลเกินกว่าตำแหน่งกรดกัมมันต์ที่มีอยู่ในโครงสร้าง จึงทำให้เอทานอลบางส่วนไม่ได้เกิดการดูดซับบนตำแหน่งกรดกัมมันต์เพื่อเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นเอทิลีน



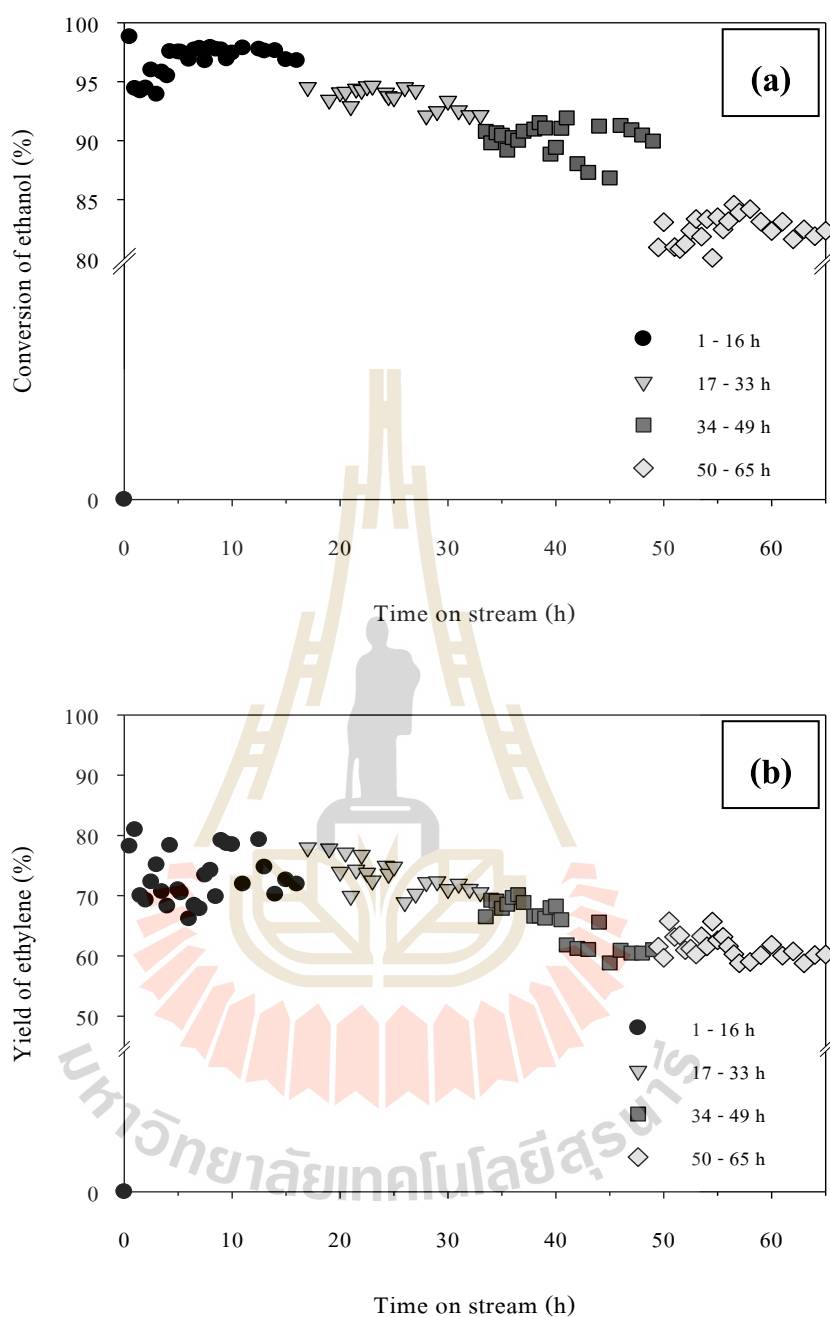


รูปที่ 4.26 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C เมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า (W/F) ที่ต่างกัน

#### 4.3.3 การศึกษาระยะเวลาการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้

ในส่วนนี้ ศึกษาระยะเวลาการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ของตัวอย่าง 50R:50S ว่ามีประสิทธิภาพเป็นอย่างไรเมื่อมีการใช้งานต่อเนื่องยาวนานจนครบ 65 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 300°C และมีอัตราส่วน W/F ประมาณ 4.96 g<sub>Cat.</sub>/mmol min<sup>-1</sup> แต่ด้วยข้อจำกัดของชุดทดลองนี้ไม่สามารถต่อเนื่องได้ จึงทำการทดลองเป็นรอบ รอบละประมาณ 16 ชั่วโมง และหยุดพักปีระบบแต่ไม่มีการถอดปฏิกรณ์ออกจากชุดการทดลอง

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในช่วงเวลาต่างๆ ดังรูปที่ 4.27 (a) พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลค่อนข้างคงที่ ในช่วงเวลาที่ทำการศึกษาแต่ละรอบ 16 ชั่วโมง แต่ภาพรวมจากการใช้งานทั้งหมด 65 ชั่วโมง พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีแนวโน้มลดลง และสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนหลังจากครบ 16 ชั่วโมงในแต่ละรอบที่ศึกษา หรือการทดสอบในรอบใหม่ ซึ่งในช่วง 16 ชั่วโมงแรกมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 97.1 และมีค่าลดลงในการทดลองในรอบที่ 4 มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 82.3 เพราะฉะนั้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีค่าลดลงเป็น 15.24% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้ในรอบแรก จากการทดลองทั้งสิ้น 65 ชั่วโมง ในส่วน of ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ดังรูปที่ 4.27 (b) พบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ค่าที่ได้นั้นค่อนข้างไม่คงที่และมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยในช่วงเวลาที่ทำการศึกษาในแต่ละรอบการทดลอง ส่วนผลของการทดลองครบ 65 ชั่วโมงพบว่า ในช่วง 16 ชั่วโมงแรกมีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 73.1 และในรอบที่ 4 มีค่าลดลง 18.03% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าในรอบ 16 ชั่วโมงแรก จากการทดลองทั้งสิ้น 65 ชั่วโมง

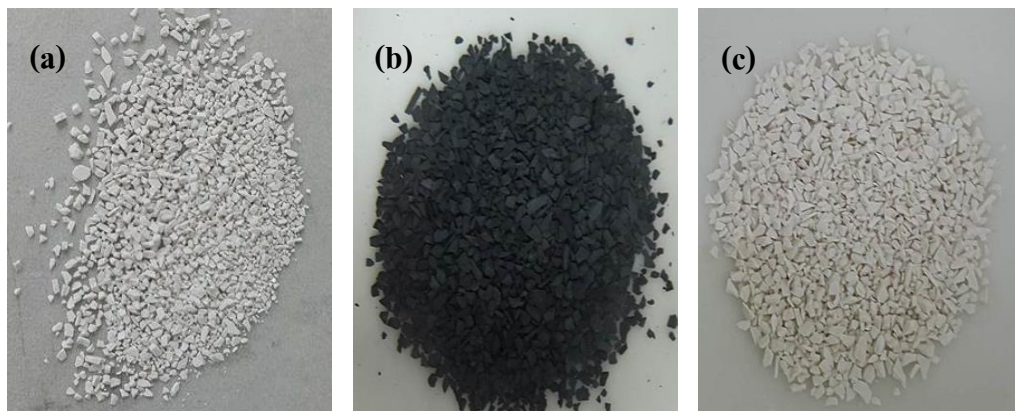


รูปที่ 4.27 (a) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และ (b) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่รอบระยะเวลาการใช้งานต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C

จากผลการทดลองข้างต้น ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลานาน เป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation) เนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลนี้ มีผลิตภัณฑ์หลักคือเอทิลีน ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกลุ่มโอเลฟินประเภท แอลคีน และใช้ตำแหน่งกรดบรอนสเตดในการเร่งปฏิกิริยา จึงมีโอกาที่แอลคีนนั้น ใช้ตำแหน่งกรดที่มีอยู่นี้ เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น Polymerization of alkenes หรือ Cyclization from alkenes ส่งผลเกิดเป็นถ่านโค้ก (Coking) ซึ่งเมื่อเกิดการสะสมในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้เกิดการอุดตันในโครงสร้าง และทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวไปบางส่วนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ รวมทั้งตำแหน่งกัมมันต์ด้วย (Guisnet และ Magnoux, 1992; Beeckman และ Froment, 1979; จตุพร และ นุรักษ์, 2547) นอกเหนือจากนี้ การเว้นช่วงระยะเวลาในการทดลองนั้นอาจเอื้อให้เกิดถ่านโค้กขึ้นมา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ถูกใช้งาน แต่ยังคงมีความร้อนเหลืออยู่รวมถึงโมเลกุลของสารที่ยังติดอยู่ในโครงสร้างซีโอไลต์

#### 4.3.4 การศึกษาการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้

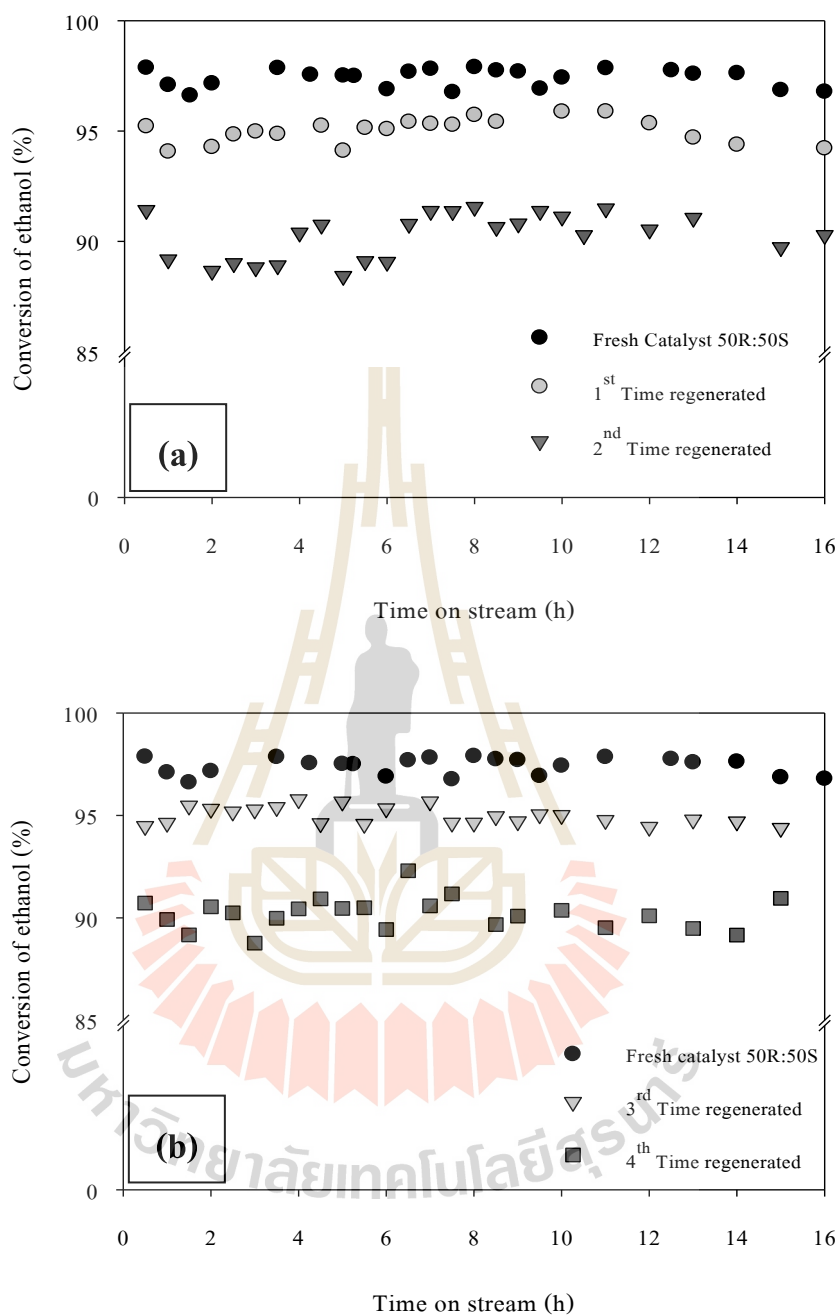
การศึกษาการคืนสภาพ (Regeneration process) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 นี้ต่อเนื่องจากการทดลองที่แล้ว คือจะนำซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาศึกษา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 65 ชั่วโมง ที่สีเดิมเป็นสีขาว ดังรูป 4.28 (a) เปลี่ยนเป็นสีดำ 4.28 (b) มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการเผาตัวอย่างกับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง จากนั้นนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาอีก 16 ชั่วโมงแล้วทำการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองเช่นนี้จนครบ 4 รอบ โดยการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เกิดขึ้นในเตาเผา (Chamber furnace) ขนาดความจุ 5 L ของรอบที่ 1 และ 2 ส่วนรอบที่ 3 และ 4 นั้นใช้เตาเผาขนาดความจุ 23 L เพื่อศึกษาถึงความแตกต่างของเตาเผาทั้งสองขนาด โดยกำหนดสภาวะในการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ดังนี้ อุณหภูมิ 550°C อัตราการให้ความร้อน 10°C/min โดยใช้ระยะเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.28 (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งาน 65 ชั่วโมง และ (c) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการคืนสภาพด้วยการเผาในเตาเผา

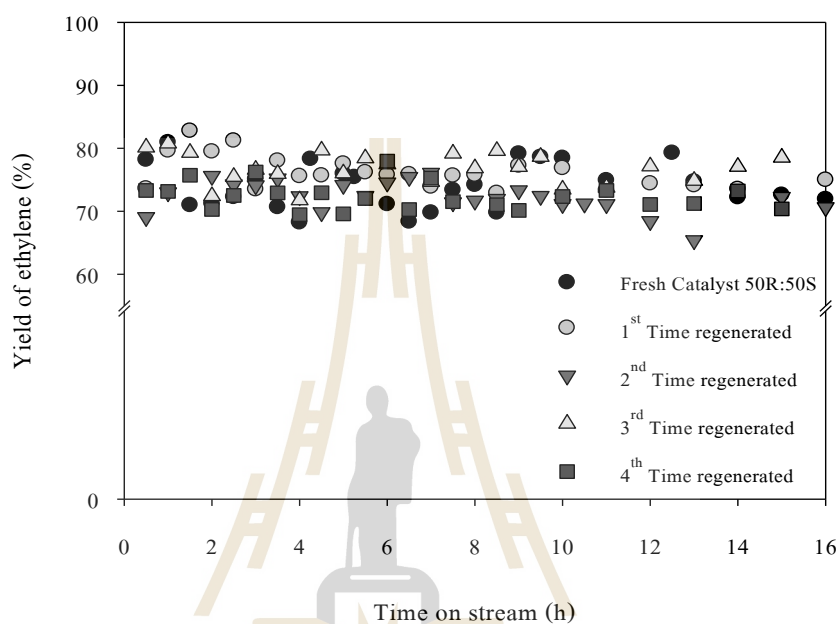
ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ที่ผ่านการคืนสภาพด้วยวิธีดังกล่าวจะกลับมามีสีขาคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานดังรูปที่ 4.28 (c) และผลจากการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาหลังการคืนสภาพในรอบที่ 1 พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีค่าลดลงประมาณ 2.54% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ผ่านการคืนสภาพในรอบที่ 2 พบว่ามีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.29 (a) ในส่วนของการคืนสภาพในรอบที่ 3 นั้นพบว่า ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ได้ใกล้เคียงกับการคืนสภาพในรอบที่ 1 โดยสังเกตได้จากค่าของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลมีค่าลดลงประมาณ 2.2% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 4.29 (b) ซึ่งส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในรอบที่ 4 มีแนวโน้มลดลงจากการคืนสภาพในรอบที่ 3 และค่าใกล้เคียงกับการคืนสภาพในรอบที่ 2





รูปที่ 4.29 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C ศึกษาผลการคืนสภาพด้วยเตาเผา (a) ขนาดความจุ 5 L และ (b) ขนาดความจุ 23 L

ในส่วนของคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาด้วยค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน ดังรูปที่ 4.30 โดยภาพรวมของการทดลองพบว่า ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนมีค่าเปลี่ยนแปลงในช่วง 70-80 สำหรับการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์รวมกันถึง 129 ชั่วโมง และทำการคืนสภาพไป 4 รอบ



รูปที่ 4.30 ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 (50R:50S, ไฮโดรเทอร์มัล 150°C, 4 วัน) ทดสอบที่อุณหภูมิ 300°C ศึกษาผลการคืนสภาพ 4 ครั้ง ด้วยเตาเผาขนาดความจุ 5 L และ 23 L

จากผลการทดลองที่ได้ข้างต้น พบว่าปริมาณของอากาศที่ได้จากเตาเผาทั้งสองขนาด มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ด้วยการใช้งานยาวนานถึง 65 ชั่วโมง การคืนสภาพด้วยเตาขนาด 5 L ในสภาวะดังกล่าว อาจจะไม่เพียงพอที่จะกำจัดถ่านโค้กที่มีอยู่ให้หมดไปได้ จึงทำให้เกิดสะสมในการทดลองในรอบถัดไป ส่วนการคืนสภาพในรอบที่ 3 ด้วยเตาเผาขนาด 23 L ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณของอากาศ แต่ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นยังไม่สามารถกลับมาเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ทำให้แนวโน้มของประสิทธิภาพเร่งปฏิกิริยาลดลงในทุกๆ ครั้งที่ทำการคืนสภาพ โดยอาจเกิดจากสาเหตุดังนี้ เกิดจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้าง เช่น การที่ตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่จำเป็นต่อการเร่งปฏิกิริยาหายไป หรือถูกทำลายจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง เพราะการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของถ่าน

โค้กมีปัจจัยหลักที่ควบคุมได้ยากอย่างยิ่งคือ การป้องกันไม่ให้เกิดความเสียหายของการคายน้ำ หรือ ตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่อุณหภูมิสูง (Pálinkó และคณะ, 2013) และการใช้เตาเผาแบบห้องอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับการคืนสภาพ เพราะว่าการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ในถ้วยกระเบื้องทนไฟ มีการวางตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซ้อนทับกันเป็นชั้น ส่งผลให้การสัมผัสกันของอากาศและตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่ทั่วถึง

จากการทดลองในส่วนนี้ ควรจะมีการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและเคมี และศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์หลังจากทำปฏิกิริยา เพื่อช่วยในวิเคราะห์หาปริมาณของถ่านโค้ก และได้ซึ่งสถานะที่เหมาะสมกับการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4

#### 4.4 กลไกการเกิดขึ้นของเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4

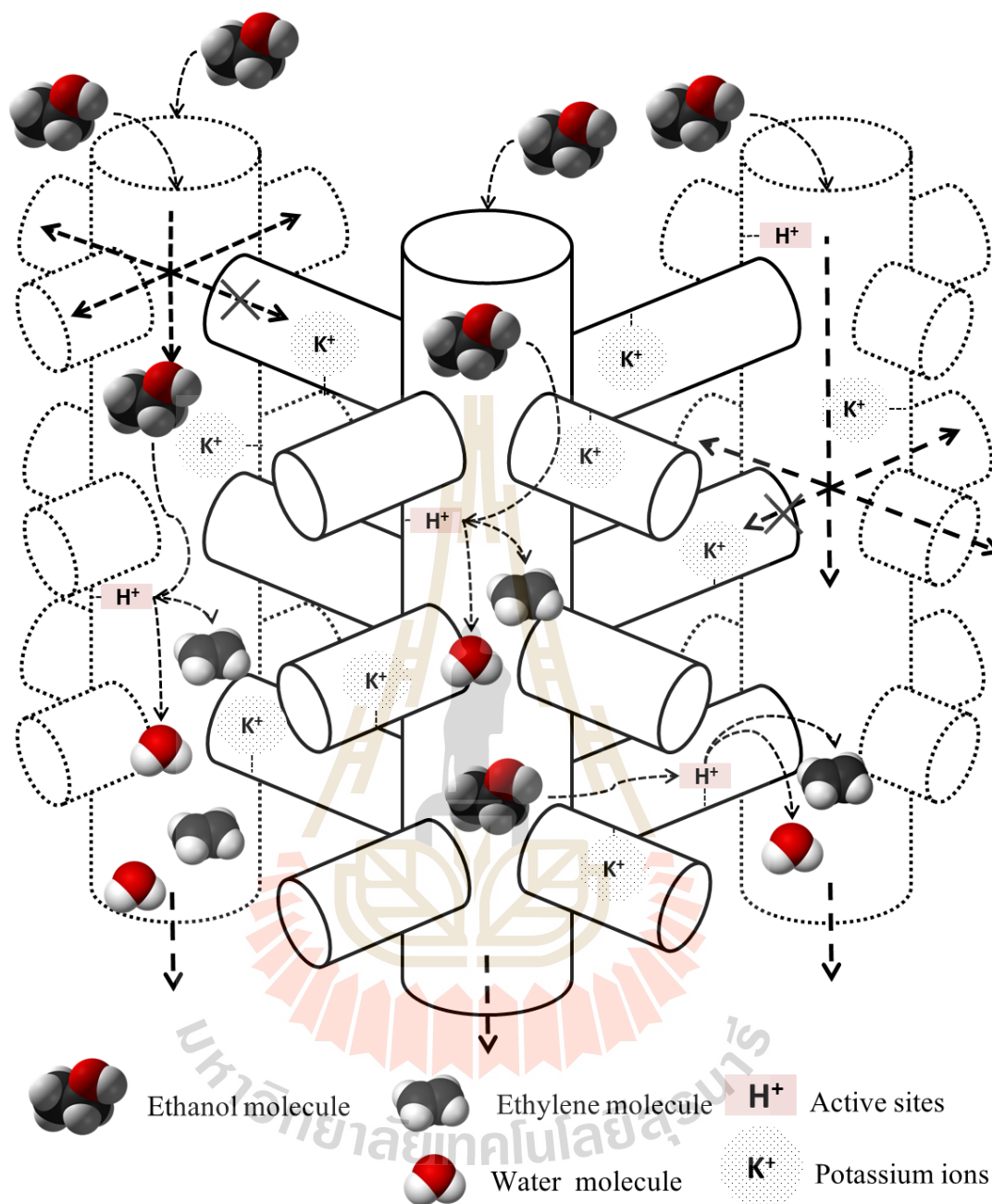
ผลการทดลองที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 สามารถเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนเอทานอลให้กลายเป็นเอทิลีน ด้วยตำแหน่งกัมมันต์กรดใน โครงสร้าง ซึ่งหลายงานวิจัยพบว่า กลไกของปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่กรดบรอนสเตดที่มีความแข็งแรงสูง แต่ทว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้ในศึกษานี้ อยู่ในรูปกรดอ่อน ซึ่งพบในผลของ  $\text{NH}_3$ -TPD ดังนั้นอาจมีความเป็นไปได้ว่าตำแหน่งกัมมันต์กรดของกลุ่ม Terminal silanol และ Silanol nest (Defect sites) ถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเอทานอลให้กลายเป็นเอทิลีน มีรายงานว่าตำแหน่งเหล่านี้แสดงความเป็นกรดบรอนสเตดอ่อนๆ (Bucko และคณะ, 2005) ดังนั้น ในส่วนนี้จึงเสนอการเกิดขึ้นของเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ดังรูปที่ 4.3 ในงานนี้อ้างอิงโครงสร้างรูพรุนภายในที่มีความเป็นไปได้มากที่สุด จากรายงานของ Lukyanov และคณะ ในปี 1999 จากที่กล่าวไปข้างต้นภายในโครงสร้างจะมี  $\text{K}^+$  กระจายอยู่ในส่วนต่างๆ ของโครงสร้าง และมีพบตำแหน่งกัมมันต์กรดที่เป็นผลจาก Silanol nest ในโพรงขนาด 10-membered ring (แนวตั้ง) และรวมถึงการมีอยู่ของกรดบรอนสเตดในโพรงขนาดเล็กของใน โครงสร้าง 8-membered ring (แนวนอน) ดังนั้น การแพร่ของโมเลกุลของเอทานอลจะผ่านโพรง 10-membered ring เป็นหลัก แพร่ไปยังตำแหน่งกัมมันต์กรด ( $\text{H}^+$ ) ในโครงสร้างเพื่อเร่งปฏิกิริยา โดยมีโอกาสแพร่ไปทุกตำแหน่งในโครงสร้างจากโครงสร้างแบบสามมิติ และเมื่อเอทานอลถูกเร่งปฏิกิริยาแล้วจะเกิดสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะแพร่ออกจากโครงสร้างผ่านโพรงขนาดเดียวกัน

เมื่อพิจารณาตามสมการปฏิกิริยาเคมีแล้ว ปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้เช่นนี้ ต้องมีการพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ ความดัน อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี และสมดุลเคมีที่เกิดขึ้น สำหรับกรณีนี้ สถานะที่ได้ทำการศึกษา (อุณหภูมิ 300-

400°C ความดัน 1 บรรยากาศ) มีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (ปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทิลีน) ได้ค่อนข้างยาก ถึงแม้ว่า จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกัน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดเหมือนกัน แต่การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับนั้น ต้องอาศัยความดันที่ค่อนข้างสูง (60-70 atm) อีกทั้ง ค่าการเปลี่ยนแปลงของเทิลีนเป็นเอทานอลค่อนข้างต่ำมาก (Jim Clark, 2007) เพื่อหลีกเลี่ยง โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ โดยการควบคุมสมดุลของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ที่เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนนั้น ซึ่งการใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น เป็นอีกหนึ่งแนวทางที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มาก ตามหลักการของ Le Chaterlier

นอกเหนือจากนี้ ควรจะมีการพิจารณาเพิ่มเติมในส่วนของอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) และค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant,  $K_{eq}$ ) ในสภาวะที่ทำการศึกษา ซึ่งค่าคงที่สมดุลที่คำนวณได้นั้น สามารถใช้ในการทำนายผลของการทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ศึกษาได้ เช่น องค์กรประกอบที่เกิดขึ้น หรือค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น เป็นต้น อีกทั้ง ยังเป็นหนึ่งในตัวแปรที่สำคัญในสมการจลนพลศาสตร์ (The kinetic model) เพื่อใช้ในการออกแบบปฏิกรณ์ของปฏิกิริยานี้





รูปที่ 4.31 การนำเสนอความเป็นไปได้ในการเกิดขึ้นของเอทิลีนในโครงสร้างซีโอไลต์ SUZ-4

#### 4.5 การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง

การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอลนี้ ประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel ซึ่งพิจารณาเฉพาะส่วนของชุดปฏิกรณ์ โดยใช้ข้อมูลกระบวนการผลิตที่อ้างอิงตามงานวิจัยของ Cameron และคณะ (2012) จากข้อมูลในงานวิจัยดังกล่าวพบว่า นอกเหนือจากเอทิลีนและน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยาแล้ว ยังมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงดังนี้ ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether) มีเทน (Methane) อะซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) อีเทน (Ethane) กรดแอซีติก (Acetic acid) และไฮโดรเจน (Hydrogen) ซึ่งแบบจำลองในงานนี้ จะอ้างอิงสารผลิตภัณฑ์ตามนั้น โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลใช้ค่าที่ได้มาจากการทดลองของงานศึกษานี้ ตามที่ได้รายงานในหัวข้อก่อนหน้า เป้าหมายหลักของแบบจำลองนี้ เพื่อคำนวณค่าดัชนีพลังงาน (Energy index) จากค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ทั้งหมด ในกระบวนการผลิตต่อปริมาณเอทิลีนที่เกิดขึ้น

หน้าต่างของโปรแกรมของกระบวนการผลิตดังรูปที่ 4.32 นำเสนอเกี่ยวกับสถานะของแต่ละกระแสน้ำของสารที่ไหลอยู่ในกระบวนการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบในกระแสนั้นๆ เป็นต้น เริ่มต้นการคำนวณโดยการคลิก Calculation! โดยผู้ใช้งานต้องกำหนดค่าเริ่มต้นของกระแสน้ำเอทานอล ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล (Conversion of ethanol) ปริมาณสัดส่วนของไอน้ำต่อเอทานอล (Steam-Ethanol ratio) และในหน้าต่างถัดมาคือ การกำหนดอุณหภูมิแต่ละกระแสน้ำ เช่น อุณหภูมิของไอน้ำที่ป้อนเข้า อุณหภูมิของกระแสน้ำที่ป้อนเข้าปฏิกรณ์เคมี และอุณหภูมิของกระแสน้ำที่ป้อนกลับเข้าระบบ (Recycle) ดังรูปที่ 4.33 และ 4.34 หลังจากนั้น โปรแกรมจะเริ่มคำนวณตามสมการที่ได้เขียนไว้ และมีการเรียกใช้งานฟังก์ชัน Solver ของโปรแกรม Microsoft Excel เพื่อคำนวณบางสมการในการหาค่าตัวแปรในกระบวนการผลิตที่เหมาะสม ในระหว่างนั้นจะมีกล่องข้อความแจ้งผลการคำนวณที่ได้ ดังรูปที่ 4.35 และเมื่อสิ้นสุดของการคำนวณ โปรแกรมจะแสดงผลออกมาดังรูปที่ 4.36 ข้อมูลทั้งหมดจะมีการแสดงค่าในเซลล์ที่ว่างไว้ และมีการสรุปผลของค่าปริมาณเอทานอลที่ใช้ไป ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนเมื่อเทียบกับปริมาณเอทานอลที่ใช้ ค่าพลังงานที่ใช้ในแต่ละอุปกรณ์และค่าดัชนีพลังงาน

**PRODUCTION OF ETHYLENE** via catalytic dehydration of ethanol.

**REACTOR SECTION**

**MP Steam**

Steam-Ethanol ratio

Steam feed rate (kg/hr)

**FEED**

Ethanol feed rate (kg/hr)

Ethanol Concentration (%Vol.)

**S103**

Ethanol (kg/hr)

Total water (kg/hr)

Conversion of ethanol to...	R101	R102	R103	Information
Ethylene				
Diethyl ether				
Acetaldehyde				
Methane				
Acetic acid				
Ethane				
<b>Total conversion of ethanol</b>			%	

Energy index  kcal / kg<sup>Ethylene</sup>

Yield of ethylene  kg<sup>Ethylene</sup> / kg<sup>Ethanol feed</sup>

Ratio of byproduct to ethylene

**Calculation!**

Clear data!

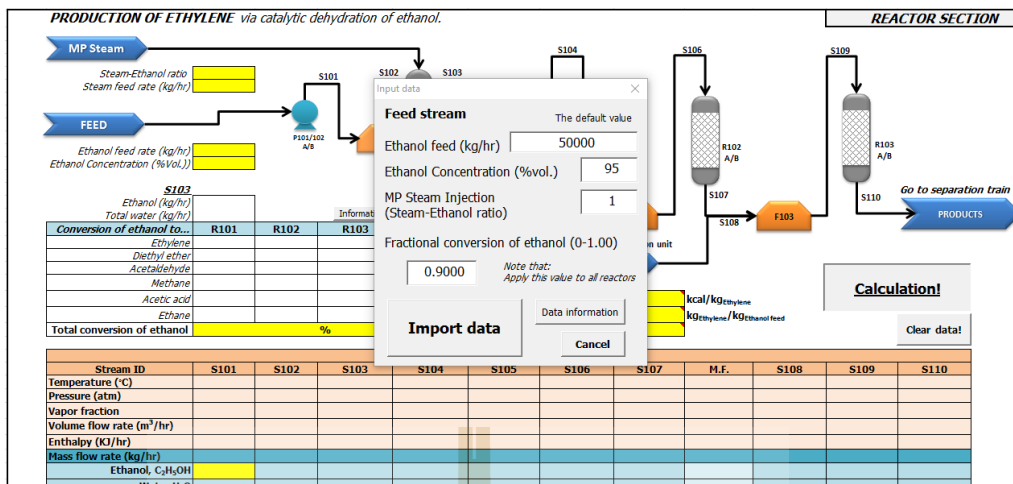
STREAM TABLE FOR REACTOR SECTION											
Stream ID	S101	S102	S103	S104	S105	S106	S107	M.F.	S108	S109	S110
Temperature (°C)											
Pressure (atm)											
Vapor fraction											
Volume flow rate (m <sup>3</sup> /hr)											
Enthalpy (KJ/hr)											
Mass flow rate (kg/hr)											
Ethanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH											
Water H <sub>2</sub> O											
Ethylene C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>											
Diethyl ether C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O											
Methane CH <sub>4</sub>											
Acetaldehyde CH <sub>3</sub> CHO											
Ethane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>											
Acetic acid CH <sub>3</sub> COOH											
Hydrogen H <sub>2</sub>											
<b>Total mass flow rate (kg/hr)</b>											

Ref. Process design for the production of ethylene from ethanol (2012)

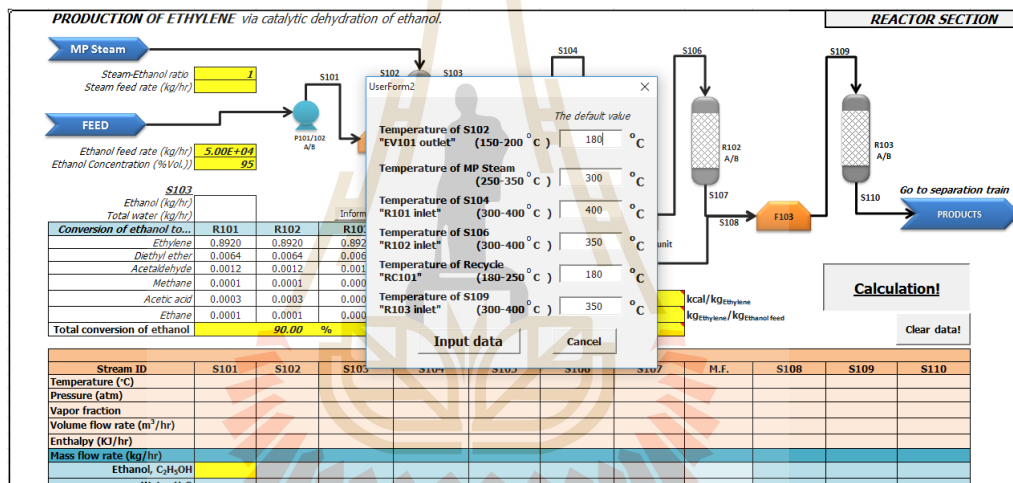
Previous
Next

รูปที่ 4.32 กระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล และรายละเอียดของแต่ละกระแสการไหลของสาร

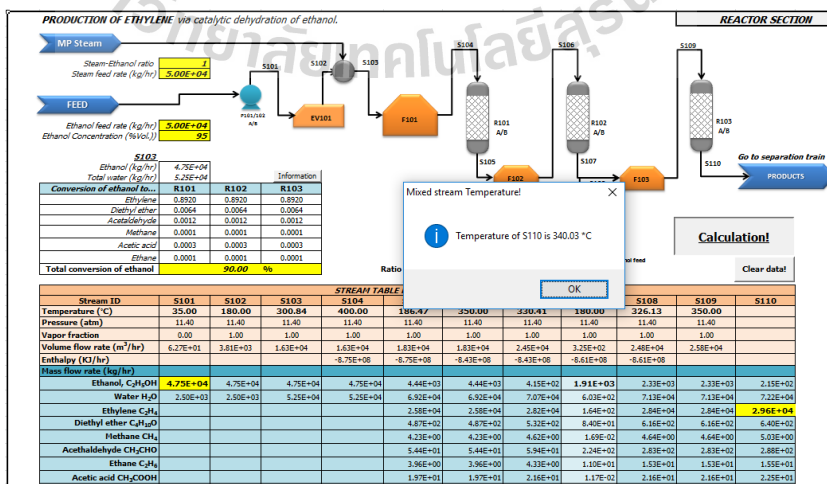




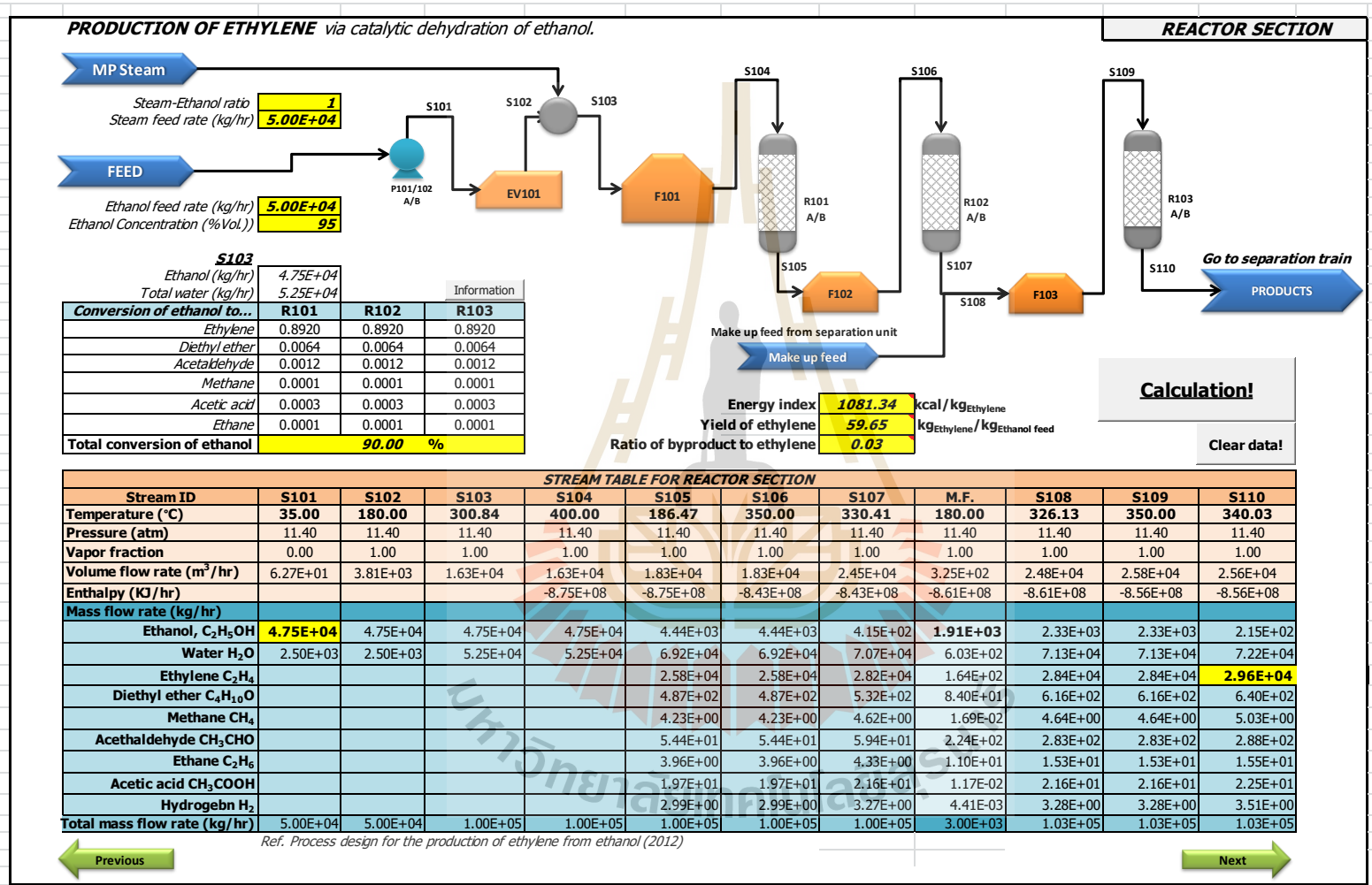
รูปที่ 4.33 กล่องข้อความสำหรับกำหนดข้อมูลกระแสป้อนเข้า และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล



รูปที่ 4.34 กล่องข้อความสำหรับการกำหนดอุณหภูมิของแต่ละกระแส



รูปที่ 4.35 ตัวอย่างการแสดงผล (กล่องข้อความแจ้งผลของการคำนวณ)



รูปที่ 4.36 หน้าต่างแสดงผลการคำนวณเมื่อเสร็จสิ้น

การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ได้ข้อสรุปดังนี้ จากการคำนวณด้วยอัตรา การป้อนเอทานอลความเข้มข้น 95%vol. ที่ 350,000 ton<sub>ethanol</sub> โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ เอทานอลอยู่ที่ 90 และมีการเติมไอน้ำในสัดส่วนเท่ากับปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า ซึ่งผสมกับ เอทานอลโดยตรง เพื่อให้เป็นแก๊สพาหะ เป็นการรักษาอุณหภูมิและความดันของกระแสนั้นๆ อีก ด้วย (Zhang และ Yu, 2013) และยังเป็นผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดสูงขึ้น ด้วย (Arvidsson และคณะ, 2011) โดยการคำนวณเบื้องต้นระบุให้ปฏิกรณ์เป็นแบบ Stoichiometric reactor ในงานนี้ใช้ชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Adiabatic fixed-bed reactor) โดยอ้างอิงตาม Braskem ethanol dehydration plant (Valladares Barroca และคณะ, 2007) โดยมีทั้งหมด 3 ชุดด้วยกัน เริ่มต้น โดยการทำสมดุลมวลสาร จากนั้นคำนวณสมดุลพลังงาน ซึ่งตั้งสมมุติฐานว่าความดันในระบบ คงที่ 11.4 bar ตลอดการคำนวณ และมีกระแสเพิ่มเติมที่ประกอบไปด้วยเอทานอลเป็นหลัก ซึ่งเหลือ มาจากชุดเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทิลีน กระแสเพิ่มเติมนี้ กำหนดให้มีปริมาณเป็น 3% ของปริมาณ เอทานอลที่ป้อนเข้า โดยอ้างอิงสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบตามผลที่ได้จากงาน Cameron และ คณะในปี 2012

ผลจากการคำนวณพบว่า ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนอยู่ที่ 59.6 เมื่อเทียบกับปริมาณของ เอทานอลที่ป้อนเข้า หรือประมาณ 200,000 ton<sub>ethylene</sub> ผลที่ได้นี้ ขึ้นอยู่กับค่าการเปลี่ยนแปลงของ เอทานอล ตามปฏิกรณ์แบบ Stoichiometric reactor ค่าดัชนีพลังงานพิจารณาจากอุปกรณ์ดังนี้ บี้ม แรงดันสูง หม้อต้มระเหยเอทานอล และชุดให้ความร้อนของปฏิกรณ์ตัวที่ 1 2 และ 3 ซึ่งผลที่ได้ เท่ากับ 1081.34 kcal/kg<sub>ethylene</sub> ซึ่งค่านี้ขึ้นกับอุณหภูมิขาเข้าของปฏิกรณ์แต่ละตัว ทั้งนี้เพื่อความ สมบูรณ์ยิ่งขึ้นของแบบจำลองกระบวนการผลิตนี้ ควรมีการพิจารณาในส่วน of ชุดเพิ่มความ บริสุทธิ์ของเอทิลีน เพื่อให้ได้เอทิลีน 99.85-99.95%vol. สำหรับใช้ในการผลิตพอลิเอทิลีน (Kochar และคณะ, 1981) รวมถึงการพิจารณาการคำนวณของพลังงานไฟฟ้า และพลังงานในการผลิตไอน้ำ เป็นต้น

## บทที่ 5

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการทดลองทั้งหมดที่ได้ศึกษามา ตั้งแต่ส่วนของการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จาก เถ้าแกลบ การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยกระบวนการโซล-เจล และไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งได้ ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ SUZ-4 และสมบัติทางกายภาพและเคมี ทำการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ กับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน และในส่วนนี้ได้ศึกษาผลของ อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทานอลที่ป้อนเข้า ระยะเวลาการใช้งาน และการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา และในที่สุดท้ายได้ศึกษาการจำลอง กระบวนการผลิตเอทิลีน จากเอทานอล โดยพิจารณาเฉพาะส่วนของชุดปฏิกรณ์ โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel เพื่อให้ได้ข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการศึกษาหรือพัฒนาต่อไป จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. ณ สภาวะอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ  $150^{\circ}\text{C}$  และ 4 วัน สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบได้ในทุก อัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ทำการศึกษา พบว่าโดยรวมแล้ว ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นหลัก มีเคมีพื้นผิวเป็นกรดอ่อน และมีรูปร่างคล้ายเข็ม ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S ให้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกชนิด SUZ-4 และมีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงสุด และเมื่อใช้ปริมาณของเถ้าแกลบมากกว่า 75 ส่วนโดยโมลของซิลิกอนไดออกไซด์ ทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์ จะเกิดซีโอไลต์ชนิด MER ซึ่งเป็นผลให้สมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวลดลง

2. จากผลการศึกษาระยะเวลาและอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50R:50S พบการเริ่มเกิดของซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ  $150^{\circ}\text{C}$  หรือเมื่อใช้ระยะเวลา 4 วัน ณ อุณหภูมิ  $130^{\circ}\text{C}$

3. ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมได้ มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีนได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 300-400°C มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลอยู่ในช่วง 10.18-99.95 และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนอยู่ในช่วง 3.53-83.56 โดยในช่วงอุณหภูมิสูง (360-400°C) ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมได้จากทุกสภาวะให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน

4. ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมล 50R:50S และมีอุณหภูมิและระยะเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150°C และ 4 วัน ให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 300°C โดยเทียบกับซีโอไลต์ที่เตรียมจากสภาวะอื่น ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเท่ากับ 99.75 และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนเท่ากับ 81.28 ซึ่งถือได้ว่าซีโอไลต์นี้มีสมบัติที่ดีที่สุดจากงานวิจัยนี้ จึงได้เลือกใช้เพื่อการศึกษาผลของตัวแปรอื่นในการเกิดปฏิกิริยา

5. จากการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าเท่ากับ  $4.69 \text{ g}_{\text{Cat.}} / \text{min}/\text{mmol}_{\text{ethanol}}$

6. การเสื่อมสภาพหลังจากใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา 65 ชั่วโมง มีถ่านโค้กเกิดขึ้น บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลลดลง 15.24 และค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนลดลง 18.03 เมื่อเทียบกับผลการเร่งปฏิกิริยาในช่วง 16 ชั่วโมงแรก

7. ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ SUZ-4 มีแนวโน้มลดลง หลังจากการคืนสภาพในแต่ละรอบ และพบว่าประสิทธิภาพของการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ขึ้นกับปริมาณอากาศที่ป้อนเข้าเพื่อใช้ในการคืนสภาพ

8. การจำลองกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล โดยพิจารณาเฉพาะส่วนของชุดปฏิกรณ์ โดยประยุกต์ฟังก์ชัน Visual Basic Application (VBA) ในโปรแกรม Microsoft Excel พบว่าที่ค่าตั้งการผลิตเอทิลีนประมาณ 200,000 ตันต่อปี และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเท่ากับ 90 มีค่าดัชนีพลังงานในส่วนของชุดปฏิกรณ์เท่ากับ  $1081.34 \text{ kcal}/\text{kg}_{\text{ethylene}}$

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการปรับปรุงการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยแหล่งซิลิกาจากเถ้าแกลบเพียงอย่างเดียว เพื่อให้ได้ปริมาณและความบริสุทธิ์มากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนการผลิต

2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ โดยใช้เครื่องหรืออุปกรณ์อื่น เช่น FT-IR TGA หรือ XRF
3. ควรมีการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ในปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม
4. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการขึ้นรูปซีโอไลต์สำหรับการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือวิธีอื่นที่เหมาะสมในการใช้ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ควรจะศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการพัฒนาปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น รวมถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น
6. ควรจะมีความศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีที่เปลี่ยนแปลงไป ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 หลังจากทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงหลังจากการคืนสภาพ
7. ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลนั้น ควรมีความหลากหลายในการวิเคราะห์แก๊สชนิดอื่นๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น
8. จากงานวิจัยนี้ได้แบบจำลองของกระบวนการผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ซึ่งสามารถนำไปต่อยอดได้ แต่ควรมีการพัฒนาเพื่อให้ได้ข้อมูลที่แม่นยำมากขึ้น รวมถึงการคำนวณต้นทุนการผลิต โดยอ้างอิงจากข้อมูลในประเทศไทย เพื่อให้ผู้ที่สนใจหรือผู้ประกอบการนำไปใช้ในการตัดสินใจเพื่อการลงทุน



## รายการอ้างอิง

- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ (2547). การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- จีระวัฒน์ พันชนิตย์ (2550). การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- คุษฎี ไตรสุวรรณ (2554). เทคนิคการเตรียมซีโอไลต์ SUZ-4 จากเถ้าชานอ้อย. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- ธนาคารแห่งประเทศไทย (2559), รายงานสถานการณ์ราคาเอทานอลของไทย ไตรมาส 3/2559, Available Online: [https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/NorthEastern/Doclib\\_CommodityQuater/Q1\\_59\\_Ethanol.pdf](https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/NorthEastern/Doclib_CommodityQuater/Q1_59_Ethanol.pdf)
- บุญเดช เบิกฟ้า (2554), Zeolitic Synthesis, เอกสารประกอบการสอบในรายวิชา โครงสร้างและปฏิกิริยาของซีโอไลต์ Structure and Reactivity in Zeolites , Available Online: <http://chem.flas.kps.ku.ac.th/SLIDE-01403443.php>
- รชานนท์ กลอนดอน (2556). การกำจัดมลพิษทางอากาศด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยเคลือบสารผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และซีลิกอนไดออกไซด์บนผิวเครื่องปั้นดินเผา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- ศูนย์วิจัยเศรษฐกิจ ธุรกิจและเศรษฐกิจฐานราก ธนาคารออมสิน (2559), สถานการณ์อุตสาหกรรมปิโตรเคมี, อุตสาหกรรมปิโตรเคมี.
- ศิรินุช ลอยหา (2556). ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์. *KKU Sci. J.* 41:56-66.
- สุภาพ ศิลปคัมภีรภาพ และ สุพจน์ อ้วนเจริญกุล. (2538). การเตรียมและการตรวจสอบคุณภาพของซีลิกาเจลที่ได้จากเถ้าแกลบ. โครงการปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สรินทร ลิ้มปนาท, XRD, Available Online: <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/APRIL/RADIO4-1.HTM>



- Angus, B., Armstrong, K.M., and de Reuck. (1972). Ethylene. International Thermodynamic Table of Fluid State, **International Union of Pure and Applied Chemistry**. Butterworths, London.
- Arenamart, S. and Trakarnpruk, W. (2006). Ethanol conversion to ethylene using metal mordenite catalyst. **International Journal of Applied Science and Engineering**. 4(1):23-32.
- Arvidsson, M. and Lundin, B. (2011). Process integration study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic feedstock for a chemical cluster. **Master thesis. Chalmers University of Technology**. Sweden.
- Asensi M.A., Cambor M.A. and Martinez A. (1999). Zeolite SUZ-4: Reproducible synthesis, physicochemical characterization and catalytic evaluation for the skeletal isomerization of n-butenes. **Microporous and Mesoporous Materials**. 28: 427-436.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A. and Dutta, P.K. (2003). **Handbook of zeolites science and Technology**. New York, Basel, Marcel Dekke Inc
- Barthos, R., Széchenyi, A. and Solymosi, F. (2006). Decomposition and Aromatization of Ethanol on ZSM-Based Catalysts. **J. Phys. Chem. B**. 110: 21816-21825.
- Barri, S.A. (1992). **US patent 5,118,483**.
- Barrer, R.M. (1948). Syntheses and reactions of mordenite. **J. Chem. Soc.** 2158.
- Bhatia S. (1990). **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**, CRC Press, Inc., United States.
- Beeckman, J.W., and Froment, G.F. (1979), Catalyst deactivation by active-site coverage and pore blockage, **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 18: 245-256.
- Bhavornthanayod, C., and Rungrojchaipon. (2009). Synthesis of Zeolite A Membrane from Rice Husk Ash. **Journal of Metals, Materials and Minerals**. 19(2):79-83.
- Bragg, W.L., (1912). The Specular Reflection of X-rays. **Nature**. 90, 410.
- Braskem, Available online: <http://en.wikipedia.org/wiki/Braskem>
- Breck, D.W. (1974). **Zeolite Molecular sieves, Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc., NewYork.
- Bucko. T., Benco, L., and Hafner. J. (2005). Ab initio vibrational spectroscopy of molecular adsorbates in mordenite. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 158:601-607.

- Cameron, G., Le. L., Levine, J., and Nagulapalli, N. (2012). Process design for the production of ethylene from ethanol. **Senior Design Report (CBE) University of Pennsylvania.**
- Chiang, H. and Bhan, A. (2010). Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites. **Journal of Catalysis.** 271: 251–261
- Chang, H.L. and Shih, W.H. (2000). Synthesis of zeolite A and X from fly ash and their ionexchange behavior with cobalt ions. **Ind. Eng. Chem. Res.** 37: 71-78.
- Corma, A. and Perez-pariente, J. (1987). Catalytic activity of modified silicats: I. Dehydration of ethanol catalysed by acidic seplolite. **Clay minerals.** 22:423-433.
- Dwyer, F.G., Jenkins, E.E. (1976). Crystalline silicates and method of preparing the same. **US Patent 3941871.**
- Ermakov, R.V. and Plakhotnik, V.A. (2008). Conversion of Lower Alcohols into C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefins over Acid-Base Catalysts. **Petroleum Chemistry.** 48: 1-5
- Ethylene (ET): 2017 World Market Outlook and Forecast up to 2021, Available online: <https://mcgroup.co.uk/researches/ethylene>
- FAPRI Staff Report 10-FSR 1 ISSN 1534-4533. (2010). FAPRI 2010 U.S. AND WORLD AGRICULTURAL OUTLOOK. **Food and Agricultural Policy Research Institute Iowa State University University of Missouri-Columbia, Ames, Iowa U.S.A.**
- Gates, B.C. (1992). **Catalytic Chemistry.** John Wiley & Sons, Inc., Singapore.
- Global Refining Outlook: 2016-2035. **Stratas Advisors, a Hart Energy company.** March 10, 2016.
- Guisnet, M., and Magnoux, P. (1992). Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity. **NATO ASI Series C.** 352:437.
- Gujar A. C. and Price G. L. (2002), Synthesis of SUZ-4 in the K<sup>+</sup>/TEA<sup>+</sup> system, **Microporous and Mesoporous Materials.** 54: 201-205.
- Gujar, A.C., Moye, A.A., Coghill, P.A., Teeters, D.C., Roberts, K.P., and Price, G.L. (2005). Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials.** 78:131-137.

- Hamdan, H., Muhid, M.N.M., Endud, S., Listiorini, E., and Ramli, Z. (1997). Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolite. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 211:126-131.
- Hao, T. (1985). Dehydration of dilute aqueous solution of ethanol to ethylene over ZSM-5 zeolite catalyst. **Petrochem. Technol.** 14: 92-93.
- IEA-ETSAP and IRENA (2013). Production of Bio-ethylene. Technology Brief. 13 January 2013.
- Inaba, M., K. Murata, M. Saito and I. Takahara. (2006). Ethanol Conversion to Aromatic Hydrocarbons over Several Zeolite Catalysis. **React. Kinet. Catal. Lett.** 88: 135-142.
- Jaroonvechatam, N., Sansuksom, P., Worathanakul, P., and Kongkachuichay, P. (2013). SUZ-4 Zeolite Synthesis Derived from Rice Husk Ash, **Chiang Mai J. Sci.** 40(1):109-116.
- Jiang, S., Hwang, Y.K., Jhung, S.H, Chang, J.S., Hwang, J.S., Cai, T., and Park, S.E. (2004). Zeolite SUZ-4 as selective dehydration catalyst for methanol conversion to dimethyl ether, **Chemistry letters**. 33(8):1048-1049.
- Jim Clark (2007), THE MANUFACTURE OF ETHANOL, Available Online:  
<http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/ethanol.html>
- Kagymanova, A.P., Chumachenko, V.A., Korotkikh, V.N., Kashkin, V.N. and Noskov, A.S. (2011). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. **Chemical Engineering Journal**.
- Kochar N.K., Merims R. and Padia A.S. (1981). Ethylene from ethanol, **Chemical Engineering Progress, AIChE**.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. (1992). **Nature**. 359, 710.
- Lawton, S.L., J.M. Bennett, J.L. Schlenker, and M.K. Rubin. (1993). Synthesis and proposed framework topology of zeolite SUZ-4. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 23:894- 896.
- Lukyanov, B.D., Zholobenko, V.L., Dwyer, J., Barri, A.I.S. and Smith, J.W. (1999). On the structural, acidic and catalytic properties of zeolite SUZ-4. **J. Phys. Chem. B.** 103: 197-202.
- Meier, W.M. (1968). Zeolite structures. In: Molecular Sieves, **Society of Chemical Industry**. London, 10-27.

- Milton, R. M. (1961), **US patent 3,012,853**.
- Mooiweer, H.H., de Jong, K.P., Kraushaar-Czarnetzki, B., Stork, W.H.J. and Krutzen, B.C.H. (1994). Skeletal isomerization of olefins with zeolite ferririte as a catalyst. **In zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art**. 84
- Pálinkó, I., Kónya, Z., Kukovecz, A., and Kiricsi I. (2013). Zeolite. **Springer Handbook of Nanomaterial**. R. Vajtai (Ed.)
- Penpa, W., and Jinawath, S. (2009). Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*. 90:389–394.
- Pfenninger, A. (1999). Manufacture and use of zeolites for adsorption process. **Molecular Sieves**, 2, 164-197.
- Phillips, C.B., and Datta, R. (1997). Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.** 36: 4466-4475.
- Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Hamdan, H., and Sulikowski, B. (2006). Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste Management**. 26:1173–1179.
- Price, G.L. (2001). Verified syntheses of zeolitic materials, **Published on behalf of the synthesis commission of the international zeolite association**. 265.
- Process analytic in ethylene production plant. **Case study, Oil and gas industry**. SEMENS industry, Inc.
- Ramesh Ch. Deka (1998). Acidity in zeolite and their characterization by different spectroscopic method. **Indian Journal of Chemical Technology**. 5:109-123
- Reactivity in Zeolite system, Computational catalysis & Materials Group, Available Online: <https://engineering.purdue.edu/~thomsonk/projects.html>
- RFA analysis of public and private estimates, World Fuel Ethanol Production (2015), Available Online: <http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1460745352774-cd978516-814c>
- Schüth, F. (2001). Zeolites and Mesoporous materials at the dawn of the 21<sup>st</sup> Century, **Stud. Surf. Sci. Catal.** 135: 1-12.
- Sheng, Q., Guo, S., Ling, K., and Zhao, L. (2014). Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene over Alkali-Treated HZSM-5 Zeolites. **J. Braz. Chem. Soc.** 25(8): 1365-1371.
- Smit B., and Maesen T. L. M. (2008). **Nature**. 451: 671-678.

- Subbiah. A., Cho, B. K., Blint, R. J., Gujar, A. C., Price, G. L., and Yie, J. E. (2003). NO<sub>x</sub> reduction over metal-ion exchanged novel zeolite under lean condition: activity and hydrothermal stability. **Applied Catalysis B**. 42:155-178.
- Svelle, S., Rønning, P.A. and Kolboe, S. (2004). **J. Catal.** 224:115-123.
- Szostak R. (1989). **Molecular Sieve, Principles of synthesis and identification**. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Talukdar, A.K., Bhattacharyya, K.G., and Sivasanker, S. (1997). H-ZSM-5 Catalysed Conversion of Aqueous Ethanol to Hydrocarbons. **Applied Catalysis A**. 148:357-371.
- Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., and Murata, K. (2005). Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. **Catalysis Letters**. 104:249-252.
- Thinkplus, **ซีโอไลต์ แร่ธาตุสารพัดประโยชน์ในชีวิตประจำวัน**, Available Online:  
<http://oknation.nationtv.tv/blog/print.php?id=305253>
- Thuadaija, P. and Nuntiya, P. (2012). Effect of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the synthesis of Na-x zeolite from Mae Moh fly ash. **ScienceAsia**, 38:295–300.
- Tsai W. T., Hsien, K.J., Hsu, H.C. (2009). Preparation and characterization of a novel zeolite using hydrothermal synthesis in a stirred reactor. **J Sol-Gel Sci Technol**. 49(3): 261-267.
- Turapana, S., Kongkachuichay, P., and Worathanakul, P.,(2012). Synthesis and Characterization of Fe/SUZ-4 Zeolite. **Procedia Engineering**. 32: 192–197.
- Valladares Barrocas, H.V., and Lacerda, A.I. (2007). Process for production of ethylene from ethyl alcohol [Patent]. –29 Nov. 2007.
- Vongvoradit, P., and Worathanakul, P. (2012). Fast Crystallization of SUZ-4 Zeolite with Hydrothermal Synthesis: Part I Temperature and Time Effect. **Procedia Engineering**. 32:198-204.
- Wang, S.H., and He, X.O. (2000). Ethylene process and technology. **China petrochemical press**, Beijing.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**. 131: 175-188.
- Worathanakul, P., Trisuwan, D., Phatruk, A., and Kongkachuichay, P. (2011). Effect of sol-gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite. **Colloids and Surface A**. 337:187-194.

Yang, S., Vlessidis, A.G. and Evmiridis, N.P. (1997). Influence of gel composition and crystallization conditions on the conventional synthesis of zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.** 36: 1622-1631.

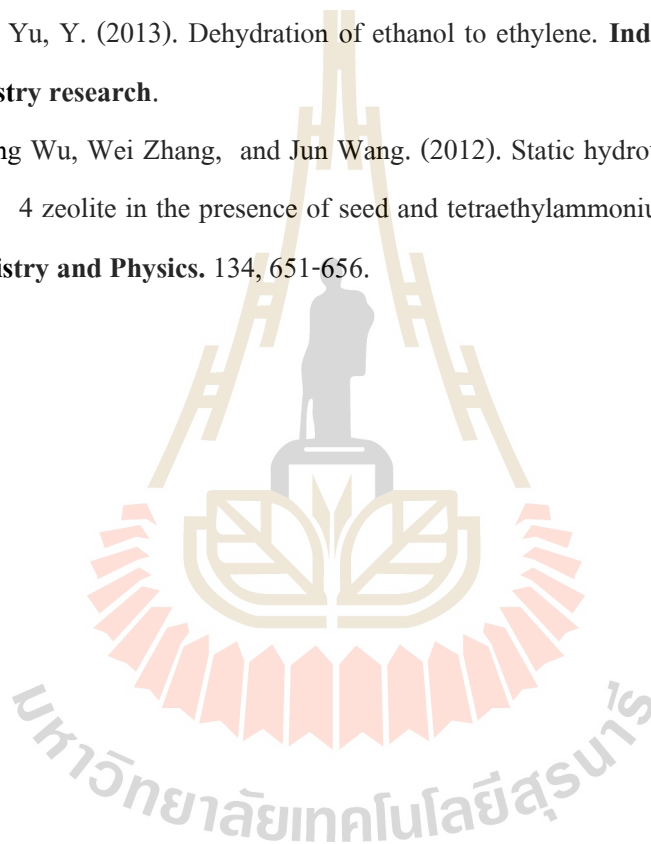
**Zeolite synthesis**, The beck group, Available Online:

<http://www.umich.edu/~becklab/research.html>

Zhang, X., Wang, R., Yang, X. and Zhang, F. (2008). Comparison of four catalyst dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and mesoporous material.** 116: 210-215.

Zhang, M. and Yu, Y. (2013). Dehydration of ethanol to ethylene. **Industrial and engineering chemistry research.**

Zhou, H., Yajing Wu, Wei Zhang, and Jun Wang. (2012). Static hydrothermal crystallization of SUZ-4 zeolite in the presence of seed and tetraethylammonium hydroxide. **Materials Chemistry and Physics.** 134, 651-656.



The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a large, stylized emblem. It features a central figure of a person standing on a pedestal, surrounded by a circular base with a scalloped edge. Above the figure are several vertical lines that resemble a stylized 'H' or a traditional architectural element. The entire logo is rendered in a light, semi-transparent gold or beige color.

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4  
จากเต้าแกลบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ตารางที่ 1ก สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ น้ำหนักโมเลกุล และความบริสุทธิ์

สารเคมีตั้งต้น	น้ำหนักโมเลกุล	(%wt.)
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, KOH	56.11	85.0
ผงอะลูมิเนียม, Al powder	26.98	99.7
ซิลิกาโซล, SiO <sub>2</sub>	60.08	40.0
เตตระ เอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์, TEOAH	147.26	20.0
เถ้าแกลบที่ได้จากการเตรียม	-	99.6
น้ำกลั่น	18.01	-

การคำนวณปริมาณสารเคมีทั้งหมดในการสังเคราะห์ SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

ตัวอย่างการคำนวณของซีโอไลต์ 50R:50S โดยมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบอื่นดังนี้

อัตราส่วนโดยโมล	
เถ้าแกลบ : ซิลิกาโซล	50 : 50
SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.2 : 1
TEAOH : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6 : 1
KOH : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9 : 1
H <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	498.1 : 1

1. คำนวณปริมาณเถ้าแกลบที่ใช้ในสารละลายผสมของซิลิกา

โดยกำหนดให้ ซิลิกาที่อยู่ในเจลทั้งหมดเท่ากับ 6 กรัม และใช้ซิลิกาเจลเริ่มต้น 7.5 กรัม

สารละลายผสมซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ 15 กรัม

ปริมาณของซิลิกา ในซิลิกาโซลความบริสุทธิ์ 40% ปริมาณ 7.5 กรัม  $7.5 \times 0.4 = 3$  กรัม หรือ

คิดเป็น  $3/60.08 = 0.0499$  กรัมโมล

ปริมาณของซิลิกา ในซิลิกาโซลความบริสุทธิ์ 40% ปริมาณ 7.5 กรัม  $7.5 \times 0.4 = 3$  กรัม หรือ

คิดเป็น  $3/60.08 = 0.0499$  กรัมโมล

จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50

ต้องใช้แก้วกลบ 0.0499 กรัม โมล เพราะฉะนั้น ต้องใช้ปริมาณแก้วกลบที่มีความบริสุทธิ์ 99.6% เท่ากับ  $0.0499 \times 0.996 \times 60.08 = 2.994$  กรัม และจะต้องเติมน้ำในสารละลายผสมซิลิกาเท่ากับ  $15 - 2.994 - 7.5 = 4.506$  กรัม

## 2. คำนวณปริมาณเตตระเอทิลแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (TEAOH)

อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 หรือคิดเทียบกับซิลิกาได้เท่ากับ 21.2

ปริมาณของซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ 5.994 กรัม หรือคิดเป็น 0.0997 กรัม โมล เพราะฉะนั้น ปริมาณของ TEAOH ที่ต้องใช้จะเท่ากับ  $(2.6/21.2) \times 0.0999 = 0.0122$  กรัม โมล หรือคิดจาก TEAOH ที่ความบริสุทธิ์ 20% เท่ากับ  $(100/20) \times 0.122 \times 147.26 = 9.0091$  กรัม

## 3. คำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผงอะลูมิเนียม และน้ำกลั่น ในสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेट



อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 21.2

ต้องใช้อะลูมินาเท่ากับ  $(1/21.2) \times 0.0997 = 4.7 \times 10^{-3}$  กรัม โมล และจากปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้ผงอะลูมิเนียมเท่ากับ  $4.7 \times 10^{-3} \times 2 = 9.41 \times 10^{-3}$  กรัม โมล หรือเท่ากับผงอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ 99% ปริมาณ  $9.41 \times 10^{-3} \times 0.99 \times 26.98 = 0.2514$  กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของ KOH:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 7.9

ตามปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้ปริมาณของโพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ 85% เท่ากับ  $2 \times 7.9 \times (4.7 \times 10^{-3}) \times 0.85 \times 56.11 = 3.5671$  กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6

ตามปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้น้ำเท่ากับ  $498.6 \times (4.7 \times 10^{-3}) \times 2 = 2.344$  กรัม โมล หรือคิดเป็น  $2.344 \times 18.01 = 84.43$  กรัม

แต่ยังมีปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในซิลิกาโซลเท่ากับ  $7.5 \times 0.6 = 4.5$  กรัม และปริมาณของน้ำใน TEAOH เท่ากับ  $9.0091 \times 0.8 = 7.207$  กรัม

ปริมาณน้ำในการเตรียมละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटเท่ากับ  $84.43 - 4.5 - 7.207 = 72.726$  กรัม

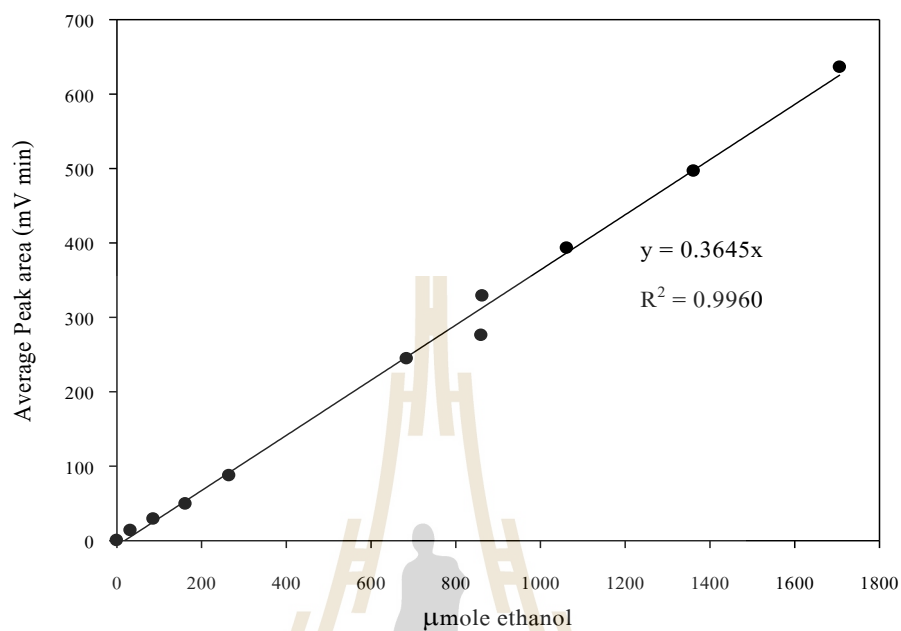


ภาคผนวก ข

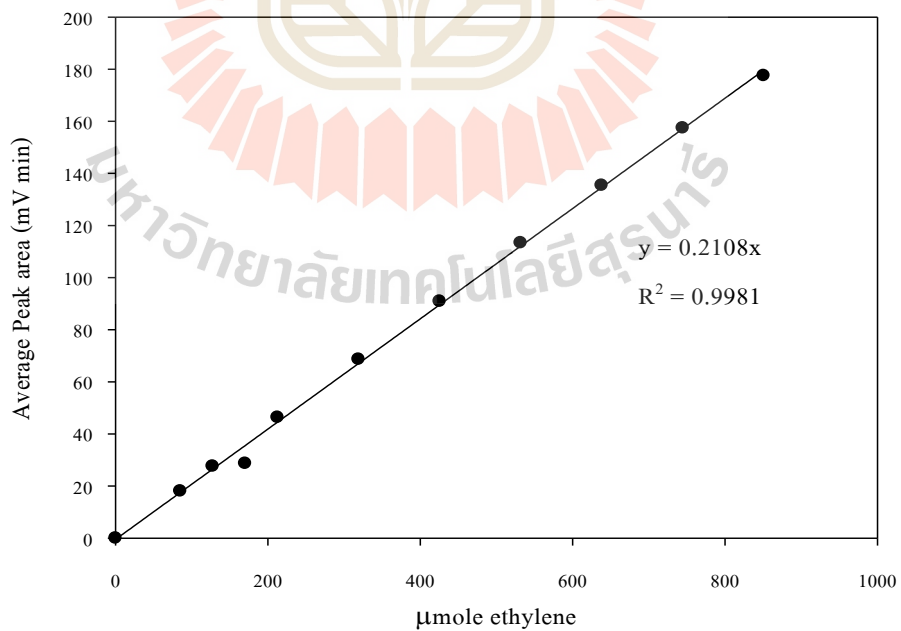
**Calibration of Standard curve**

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Calibration standard curve ของแก๊สเอทิลีน และเอทานอล โดยเครื่อง GC-TCD



รูปที่ 1 ข Calibration standard curve of ethanol



รูปที่ 2 ข Calibration standard curve of ethylene



ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

ธิติภพ ศิริสุนทรพานิช และ สุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์ (2557). ผลของปริมาณผงซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24 (TiChE2014) 18-19 ธันวาคม 2557., หน้า 104-108

Thitipob Sirisoontornpanit, Atichat Wongkolap, and Supunnee Junpirom (2016). **Effect of rice husk ash based silicon dioxide on the properties of SUZ-4 zeolite.** Key Engineering Materials. The 3<sup>rd</sup> International Conference on Mechanical Structures and Smart Materials (ICMSSM 2016), October 22-23, 2016, Nanjing, China., 729: p.24





## ผลของปริมาณผงซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จิตติภาพ ศิริสุนทรพานิช และสุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์\*

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา 30000

\* ผู้นิพนธ์ประสานงาน supunnee@sut.ac.th

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อนำมาเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเป็นเอทิลีน ซีโอไลต์ชนิดนี้จะถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจลและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในงานนี้จะใช้เถ้าแกลบที่มีส่วนประกอบของซิลิกาเป็นสารตั้งต้นร่วมกับสารละลายซิลิกาทางการค้า โดยมุ่งเน้นการศึกษาผลของปริมาณผงซิลิกาต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของผงซิลิกาต่อสารละลายซิลิกาทางการค้าเท่ากับ 100:0 25:75 40:60 50:50 60:40 75:25 และ 0:100 และมีองค์ประกอบเจลดังต่อไปนี้  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 21.2  $\text{KOH:Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 7.9  $\text{H}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 498.6 และ  $\text{TEAOH:KOH}$  เท่ากับ 2.6 หลังจากนั้นเจลนี้ถูกสังเคราะห์ในชุดไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ที่ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 4 วัน และกวนที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที จากผลการทดลองพบว่าได้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นผลิตภัณฑ์หลักเมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ซึ่งที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50:50 ผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จะมีความชัดเจนที่สุด และมีการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด MER เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของผงซิลิกา ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นถูกตรวจสอบรูปร่างของผลึกด้วยเครื่อง SEM พบว่าจะมีลักษณะคล้ายเข็ม ซึ่งขนาดของผลึกนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของผงซิลิกา

คำสำคัญ : ซีโอไลต์, เถ้าแกลบ, เอทิลีน, SUZ-4

### 1. บทนำ

เอทิลีนเป็นวัตถุดิบตั้งต้นที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น โพลีเอทิลีน เอทิลีนออกไซด์ และเอทิลเบนซิน เป็นต้น ซึ่งปัจจุบันเอทิลีนยังคงมีความต้องการที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง สำหรับกระบวนการผลิตเอทิลีนในปัจจุบันจะใช้การแตกตัวด้วยความร้อนของปิโตรเลียม เช่น อีเทน แอลทิจหรือเนฟทา ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานค่อนข้างสูง อีกทั้งสถานการณ์ปิโตรเลียมในปัจจุบันที่มีราคาค่อนข้างแพงและยังมีแนวโน้มที่จะหมดไป ซึ่งจะหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะค้นหาสารตั้งต้นใหม่สำหรับการผลิตเอทิลีน ในตอนนี้พบว่า ไบโอเอทานอลที่ได้จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนชีวมวล สามารถนำมาทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งเพื่อเปลี่ยนเป็นเอทิลีนที่มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการ ซึ่งกระบวนการนี้ยังสามารถลดปริมาณการใช้ปิโตรเลียมและยังลดปริมาณของแก๊สเรือนกระจกที่จะปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศ

สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดเช่น Phosphoric acid catalyst ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวแรกที่นำมาศึกษากับปฏิกิริยานี้ เบื้องต้นสามารถผลิตเอทิลีนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ แต่ยังมีปัญหาด้านการเสื่อมสภาพที่ค่อนข้างเร็วจากการเกิด Coke [1] Active alumina เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในระดับอุตสาหกรรม สามารถผลิตเอทิลีนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ แต่ต้องมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่สูง ตัวเร่งชนิดนี้มีความเสถียรค่อนข้างสูงและยังมีความต้องการพลังงานที่สูงเช่นกัน [1] Molecular sieve catalyst เป็นตัวเร่งที่มีโครงสร้างที่สม่ำเสมอ มีทั้งคุณสมบัติกรดและเบส มีข้อดีคือมีพื้นผิวจำเพาะ



ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24  
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"  
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557



ค่อนข้างสูงเช่น ซีโอไลต์ มีการนำมาศึกษาหลายชนิดเช่น ZSM-5 MOR MFI และ FER เป็นต้น [2-4] ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 หรือชื่อจาก IUPAC ว่า SZR ถูกจดสิทธิบัตรโดยบริษัท British Petroleum ในปี 1992 [5] ซีโอไลต์ชนิดนี้มีโครงสร้างสามมิติภายในประกอบไปด้วยวงแหวนออกซิเจน 4- 5- 6- 7- 8- และ 10- อะตอม เส้นทางการในโครงสร้างมาจากวงแหวน 8- และ 10- อะตอม ซึ่งมีขนาดคือ 4.6 และ 5.2 Å ซีโอไลต์ชนิดนี้ได้ถูกนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น การลดปริมาณ  $\text{NO}_x$  ที่ออกมาจากการสันดาปของเครื่องยนต์ [6] ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ [7] ทั้งนี้ โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 คล้ายกับ FER จึงมีความเป็นไปได้ว่าซีโอไลต์ชนิดนี้จะมีคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเช่นกัน [8] และยังมีรายงานว่า ซีโอไลต์ชนิดนี้มีศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยอดเยี่ยม มีความเสถียรทางความร้อนสูงและยังทนต่อสารละลายอินทรีย์ [9] จากที่กล่าวมานั้น จึงมีความน่าสนใจที่จะศึกษาซีโอไลต์ชนิดนี้กับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

ในงานวิจัยนี้ ผงซิลิกาจะได้จากแคลบที่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการทางเคมีและการเผาในสภาวะที่เหมาะสม เพื่อนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าทางการเกษตรและยังเป็นการลดปริมาณการใช้สารละลายซิลิกาทางการค้า โดยทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของผงซิลิกาต่อสารละลายซิลิกาทางการค้าต่อการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

## 2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 2.1 สารเคมี

แคลบจากโรงสีในอำเภอปรางค์ชัย จังหวัดนครราชสีมา กรดซัลฟูริกเข้มข้น (96%wt., Carlo Erba Reagents) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (85%wt., Carlo Erba Reagent) ผงอะลูมิเนียม (99% wt., Acros Organics) สารละลายซิลิกาทางการค้า (40%wt., Ludox AS-40, Aldrich) เตตระเอทิลแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (20% wt, Acros organics) และน้ำกลั่น

### 2.2 การเตรียมผงซิลิกาจากแคลบ

แคลบเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผงซิลิกา เริ่มจากการทำความสะอาดเศษดินหรือทราย แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำแคลบที่แห้งแล้ว 100 กรัมมาแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร และให้ความร้อนที่จุดเดือดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปล้างให้เป็นกลางแล้วนำไปอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน และเผาในเตาเผาแบบใช้อากาศที่สภาวะ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร่ง 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที จะได้แคลบที่มีลักษณะสีขาว หลังจากนั้นจะถูกลดขนาดด้วยเครื่องบดแบบลูกบอลและคัดขนาดให้ได้ 63 ไมโครเมตร ด้วยตะแกรงร่อน

### 2.3 การเตรียมซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

เตรียมสารประกอบเจลสำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ประกอบไปด้วย สารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต และสารผสมของซิลิกา ทำการศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของผงซิลิกาจากแคลบต่อสารละลายซิลิกาทางการค้าที่ 0:100 25:75 40:60 50:50 60:40 75:25 และ 100:0 และอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบเจลมีดังต่อไปนี้  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 21.2  $\text{KOH}:\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 7.9  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 498.6 และ  $\text{TEAOH}:\text{KOH}$  เท่ากับ 2.6 ซึ่งจะขอนำเสนอการเตรียมซีโอไลต์ที่อัตราส่วนโดยโมลของผงซิลิกาต่อสารละลายซิลิกาทางการค้าเท่ากับ 50:50 ขึ้นแรก สารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต ถูกเตรียมโดยการนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3.576 กรัมมาละลายในน้ำกลั่น หลังจากนั้นค่อยๆเติมผงอะลูมิเนียม 0.251 กรัม ทำการผสมต่อเนื่องเป็นเวลา 1 วัน ขั้นที่สอง สารผสมของซิลิกาได้จากการนำน้ำกลั่น 4.5 กรัม เติมลงในสารละลายซิลิกา 7.5 กรัม และค่อยๆเติมผงซิลิกาปริมาณ 2.994 กรัม เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมงและผสมต่อเนื่องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 9 กรัม ผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมงและทำการหยุดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตที่ได้จากขั้นแรกเป็นเวลาต่อเนื่อง 3 ชั่วโมง จะได้สารประกอบเจลสีขาว หลังจากนั้นเจลจะถูกนำไปเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน ที่ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ และความถี่รอบ 250 รอบต่อนาที จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปกรองและล้างจนกระทั่ง pH มีค่าต่ำกว่า 9 แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 120

ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24  
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"  
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557

องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และสุดท้ายนำไปเผาที่อุณหภูมิ  
 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

### 2.3 การวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก  
 ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (Bruker, D2-Phaser) ใช้รังสี Cu-  
 $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ) และวิเคราะห์รูปร่างผลึกด้วยเครื่อง  
 Scanning Electron Microscopy (Jeol, JSM 5600 LV)

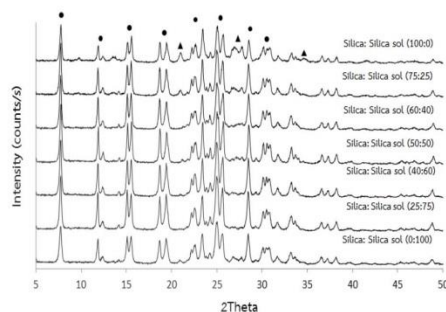
### 3. ผลการทดลอง

ผลซิลิกาจากถ่านกลบที่ได้จากการเตรียม เมื่อนำไปวิเคราะห์  
 องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค XRF พบว่าประกอบไปด้วยซิลิกาสูงถึง  
 99.6% และมีองค์ประกอบอื่นๆ ในปริมาณที่น้อยมากเช่น  $Al_2O_3$ ,  
 $Fe_2O_3$  เป็นต้น ซึ่ง  $Al_2O_3$  ในงานวิจัยนี้จะมีผลต่ออัตราส่วนระหว่าง  
 $Si/Al$  ในการสังเคราะห์น้อยมากเนื่องจากมีอยู่ในปริมาณที่น้อย  
 สำหรับ  $Fe_2O_3$  นี้จะประพฤติตัวเหมือนกับเป็นสารเฉื่อยในการ  
 สังเคราะห์จึงไม่ส่งผลกระทบต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ [10] และเมื่อทำการ  
 วิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าถ่านกลบนี้มี  
 โครงสร้างแบบอสัญฐานของซิลิกา ซึ่งโครงสร้างนี้ยังมีความไม่  
 เสถียร จึงมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา [11] และในงานวิจัยนี้  
 ผงซิลิกายังถูกลดขนาดของอนุภาค ให้น้อยกว่า 63 ไมโครเมตร ก่อน  
 นำไปใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยสมมติฐานว่า  
 การที่อนุภาคมีขนาดเล็กจะช่วยให้เกิดการกระจายตัวในสารละลาย  
 ได้ง่ายเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังขึ้นในขั้นตอนการทำโซลเจล

ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกตรวจสอบโครงสร้างผลึก  
 ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 1 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ  
 รูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในรูปที่ 2 [12] ที่หาค  
 หลักที่ตำแหน่ง 20 เท่ากับ 7.7 15.1 19.3 24.8 25.5 และ 28.4  
 พบว่าในทุกอัตราส่วนโดยโมลมีที่คหลักที่ตรงกัน สามารถสังเคราะห์  
 ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นผลิตภัณฑ์หลักและในบางอัตราส่วนพบว่า  
 มีซีโอไลต์ชนิด Merlinoite (MER) เกิดขึ้นด้วย เมื่อทำการเพิ่ม  
 ปริมาณของผงซิลิกา ซึ่งพบได้ตั้งแต่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 75:25  
 ทั้งนี้ MER และ SUZ-4 มีองค์ประกอบที่คล้ายกัน และอัตราส่วน  
 ระหว่าง  $Si/Al$  ของ MER นั้นมีค่าน้อยกว่า SUZ-4 ( $SUZ-4 = 6.2$ ,  
 $MER = 1.9$ ) [13] ซึ่งการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด MER ในการ  
 สังเคราะห์นั้น เพราะว่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซีโอไลต์เป็นปฏิกิริยา  
 แบบแข่งขันกันคือ สามารถเกิดซีโอไลต์หลายชนิดพร้อมกันจากสาร  
 ตั้งต้นชนิดเดียวกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะในขณะนั้นเอื้อในการเกิด

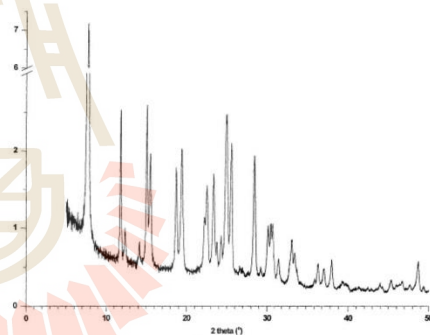


ซีโอไลต์ชนิดใดมากกว่ากัน [11] ซึ่งซีโอไลต์จะพยายามเกิดเป็นเฟสที่  
 มีความเสถียรมากกว่า [15] ทั้งนี้อาจจะต้องทำการศึกษาในลำดับ  
 ต่อไป



รูปที่ 1 XRD Patterns ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน  
 โดยโมลระหว่างผงซิลิกาและสารละลายซิลิกาทางการค้าต่างๆ

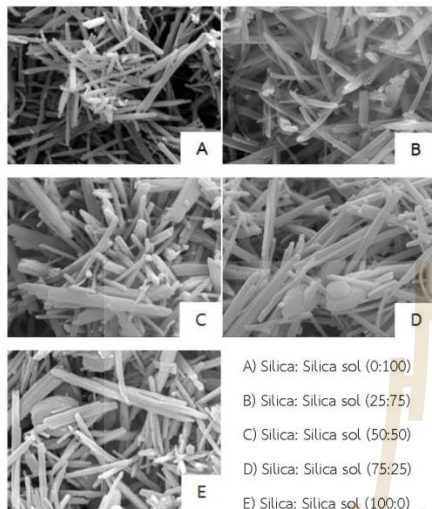
(● SUZ-4 ▲ MER)



รูปที่ 2 XRD Pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จากรูปที่ 3 เป็นผลการตรวจสอบลักษณะรูปร่างของผลึก  
 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง SEM พบว่าได้ผลลักษณะคล้าย  
 เข็มหรือแท่งจะเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 [15] สังเกตได้ว่าจะมีขนาด  
 ที่เพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณผงซิลิกา ทั้งนี้เกิดจาก และพบผลึก  
 ซีโอไลต์ลักษณะอื่นๆ ซึ่งผลการทดลองในส่วนนี้สอดคล้องกับผลของ  
 XRD ที่กล่าวมาข้างต้น

ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24  
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"  
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557



รูปที่ 3 รูปถ่าย SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดย  
 โมลระหว่างผงซิลิกาและสารละลายซิลิกาทางการค้าต่างกัน โดยมี  
 กำลังขยาย 30,000 เท่า

จากผลที่ได้กล่าวมาข้างต้น กลไกการเกิดขึ้นของซีโอไลต์ชนิด  
 SUZ-4 อาจเกิดขึ้นตามขั้นตอนดังนี้ ซิลิกาและอะลูมินาถูก  
 ประกอบสารไฮดรอกไซด์ในระบบเปลี่ยนให้อยู่ในรูปซิลิเกต  
 $[\text{SiO}_2]^-$  และอะลูมิเนต  $[\text{AlO}_2]^{3-}$  มีโครงสร้างเป็นทรงสามเหลี่ยมสี่  
 หน้าซึ่งเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์สารทั้งสอง  
 ตัวนี้จะเกิดการจับกลุ่มล้อมรอบสารกำหนดโครงสร้าง และเริ่มจับ  
 เรียงตัวใหม่โดยใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกันเกิดเป็นเจล  
 สันฐาน และเรียงตัวเป็นระเบียบมากยิ่งขึ้นเป็นเจลกึ่งเสถียร เมื่อมี  
 การให้ความร้อนและความดันจะเกิดกระบวนการควบแน่นเพื่อ  
 เปลี่ยนโครงสร้างเหล่านี้ให้กลายเป็นโครงสร้างทุติยภูมิที่ ประกอบ  
 ไปด้วยวงแหวนออกซิเจน 10- 8- 6- 5- และ 4- และเติบโตเป็น  
 Precursor สำหรับกระบวนการการเกิดนิวเคลียสผลึก แต่การ  
 สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดนี้ยังมีผลจากการเคลื่อนที่ของไฮลใน  
 ระบบจากการกวนในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ทำให้  
 เกิดแรงเฉือน การประทะกัน และการแตกหักของ Precursor  
 เป็นผลทำให้เกิดโครงสร้างอย่างเป็นอิสระ[16] ซึ่งอาจทำให้  
 โครงสร้างผลึก Precursor ที่ได้นั้นมีรูปแบบที่หลากหลายขึ้นเช่น  
 bcp fry hpr kdk และ szr เป็นต้น [17] และอาจจะมีการเกิดขึ้น



ของซีโอไลต์ชนิดอื่น ซึ่งขึ้นอยู่กับว่าสภาวะนั้นเอื้อต่อการเกิด  
 ซีโอไลต์ชนิดใด อาจเกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาย้อนกลับในการเกิด  
 นิวเคลียส สารตั้งต้นหรือสร้างกำหนดโครงสร้างไม่เพียงพอ เป็นต้น  
 และจะเป็นอย่างนี้ตลอดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จนกว่าจะมี  
 โครงสร้างที่ค่อนข้างเสถียรและมีความแข็งแรง จะพบได้ว่าผลึก  
 ซีโอไลต์ชนิดนี้จะมีขนาดที่ค่อนข้างเล็ก (0.1  $\mu\text{m}$  dia. x 1  $\mu\text{m}$   
 long) [12] จากที่กล่าวมานี้ อาจจะเป็นผลให้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4  
 นี้สังเคราะห์ได้ยาก มีช่วงในการเกิดที่แคบ และมีความอ่อนไหวต่อ  
 ตัวแปรต่างๆ ตามรายงานของ Gujar et al. (2001) [14]

#### 4. สรุปผลการทดลอง

ผงซิลิกาจากแก้วแอลบที่มีโครงสร้างแบบออสลูฐาน สามารถ  
 นำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ที่  
 อัตราส่วนโดยโมลของผงซิลิกาจากแก้วแอลบต่อสารละลายซิลิกา  
 ทางการค้าเท่ากับ 50:50 แสดงผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4  
 ชัดเจนที่สุด ซีโอไลต์ที่ได้มีรูปร่างผลึกเป็นลักษณะเข็ม และ  
 ปริมาณของผงซิลิกายังมีผลต่อขนาดของซีโอไลต์ ทั้งนี้สามารถใช้  
 ผงซิลิกาจากแก้วแอลบทดแทนสารละลายซิลิกาทางการค้าได้ แต่ซี  
 โอไลต์ที่เกิดขึ้นอาจจะมีชนิด MER รวมอยู่ด้วย

#### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
 และพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ภายใต้งานวิจัย  
 1 บัณฑิตศึกษา (OROG) และทุนอุดหนุนโครงการวิจัยเพื่อทำ  
 วิทยานิพนธ์ระดับบัณฑิตศึกษา

#### เอกสารอ้างอิง

- [1] Zhang, M. and Yu, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene, Industrial & Engineering Chemistry, 52, 2013, 9505-9514.
- [2] Argauer, R. J. and Landolt, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same, US Patent 3702886, 1972-11-14



## Effect of Rice Husk Ash Based Silicon Dioxide on the Properties of SUZ-4 Zeolite

Thitipob Sirisoontornpanit, Atichat Wongkoblap and Supunnee Junpirom\*

School of Chemical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand.

E-mail: supunnee@sut.ac.th

**Keywords:** Zeolite, SUZ-4, rice husk ash and porous property.

**Abstract.** SUZ-4 zeolite was synthesized by the sol-gel technique, followed by hydrothermal process. The effect of the molar ratio of rice husk ash based silicon dioxide to silica solution was investigated. The synthesized zeolite was characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorption and temperature programmed desorption. The results show that the SUZ-4 zeolite was formed for all investigated conditions. However, the formation of MER zeolite occurred as an impurity for the content of rice husk ash higher than 75%. A needle shape crystal with mainly microporous structure is the feature of synthesized SUZ-4 zeolite. The result of temperature programmed desorption indicated that the chemical surface property of obtained SUZ-4 zeolite was weak acid sites.

### Introduction

Nowadays, the solid catalyst plays a key role in various chemical process industries. Both of porosity and chemical surface properties are major factors of its function. Zeolite, an aluminosilicate seems to be a good candidate for this matter. Since, it has the large surface area with the uniform pore size distribution and high acidity [1].

SUZ-4 zeolite is the new synthetic aluminosilicate recently patented by Barri S. A., British Petroleum Company [2]. This crystal zeolite is hydrothermally synthesized by SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH, NaOH, tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH), and quinuclidine [3]. Its structure framework consists of five-, six-, eight-, and ten- membered rings. The three dimensional pore system has the straight ten-membered rings channels paralleled to unit c-axis and the intersections by the two arrays of eight-membered rings [4]. The framework of this zeolite displays topology relating to that of ferrierite zeolite (FER). Mooiweer et al has been reported FER displayed excellent catalytic property [5]. Thus, regarding to the similar structure between SUZ-4 and FER, expected that SUZ-4 zeolite would display catalytic properties similar to FER [6]. Recently, this zeolite was used as catalyst with various metals loading as Cu, Ag, Fe, and Co for NO<sub>x</sub> reduction reaction from combustion engine [7]. SUZ-4 zeolite was also used to catalyze the methanol dehydration reaction. It was found that SUZ-4 zeolite gave a good selectivity and high stability for production of dimethyl ether [8].

It is well known that the cost of raw material is quite high for synthesis of zeolite. There are some researches have been trying to reduce the cost of materials such as finding the optimum ratio of chemicals, using a seed of desired zeolite instead of the template chemicals [1]. Reduction of energy consumption was also investigated by using the fast hydrothermal synthesis or using the low temperature [9]. There is an another interesting way to reduce the cost of materials by using the source of materials produced from agricultural residuals. Normally, the rice husk contains silica as a main component. Its ash can be used as a source of silicon dioxide with a high purity up to 97.3% [10]. There are some works successfully used the rice husk ash to produce the ZSM-5 zeolite [11] and the SUZ-4 zeolite [12]. However, the reports showed lack of physical and chemical properties of synthesized zeolite. This work we present the detailed characterization of SUZ-4 zeolite affected by the molar ratio of the rice husk ash based silicon dioxide and the silica solution.

### Material and Method

**Preparation and Characterization of Rice Husk Ash based Silicon Dioxide.** A batch of clean raw rice husk was refluxed with a liter of 0.5 M of sulfuric acid (prepared from 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Carlo Erba Reagents) at  $100^\circ\text{C}$  for 2 hours. The sample was cooled to room temperature, and then washed with water to reach the pH approximately 7. After that, the sample was dried at  $120^\circ\text{C}$  for overnight. Finally, the dried sample was calcined at  $600^\circ\text{C}$  for 2 hours with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The white solid of rice husk ash (RHA) was obtained. Before using, this solid product was ground and sieved to have an average particle size  $63\mu\text{m}$ . The X-ray diffraction (XRD, Bruker D2-phaser) and the X-ray fluorescence (XRF, XTG5200 Horiba) were used to characterize the phase structure and the elemental composition of RHA, respectively.

**Preparation of SUZ-4 Zeolite.** SUZ-4 zeolite was synthesized by Sol-Gel technique, followed by hydrothermal process. This work, RHA and silica solution was used as the silica source and varied the molar ratio of RHA (R) per silica solution (S) as following 0R:100S, 25R:75S, 50R:50S, 75R:25S and 100R:0S. The molar ratio of 50R:50S is explained for an example of chemical preparation. There are two main solutions were prepared including the potassium aluminate and silica mixture. The potassium aluminate called solution A was started by dissolving the 3.57 g KOH (85%wt., Carlo Erba Reagent) in a 72.72 g of distilled water. A batch of 0.25 g Al powder (99%, Aldrich) was then slowly added and stirred for 24 hours. A solution B, silica mixture was prepared by mixing 7.5 g silica solution (40%wt., LUDOX AS-40 colloidal silica, Aldrich) and 4.5 g distilled water and the 2.99 g of RHA was slowly added and stirred overnight. Then, this solution was mixed with 9 g TEOAH (20%wt., Acros organics) for 2 hours. For the gel formation, solution A and solution B was slowly mixed and stirred for 3 hours. The resulted gel has a composition as following  $21.2\text{SiO}_2 : 2.6\text{KOH} : 7.9\text{TEAOH} : 498.1\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ . The gel was then crystallized in a hydrothermal vessel at  $150^\circ\text{C}$  under autogeneous pressure for 4 days and using agitated at 400 rpm. After that, the obtained sample was filtered to gain the solid product. This solid product was washed with distilled water to reach pH less than 9 and dried at  $120^\circ\text{C}$  for 2 hours. The dried sample was then calcined at  $550^\circ\text{C}$  for 4 hours with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The white solid product, zeolite, was then characterized the physical and chemical properties.

**Characterization of Zeolite's Properties.** The X-ray diffraction (XRD, Bruker D2-phaser) was used to characterize the crystalline structure of zeolite with  $\text{Cu-K}\alpha_1$  radiation ( $\lambda=1.541\text{\AA}$ ). The crystal morphology of zeolite was observed by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-5800LV). The  $\text{N}_2$  adsorption (Micromeritics ASAP2010) at  $-196^\circ\text{C}$  was used to determine the specific surface area and pore size distribution of zeolite. The amount and strength distribution of acid sites of zeolite were measured by temperature programmed desorption (TPD) of ammonia (BELCAT-B).

### Results and Discussion

**Rice husk ash based  $\text{SiO}_2$ .** The chemical compositions of RHA were analyzed using XRF and it is found that the main components are  $\text{SiO}_2$  99.6%wt. and the other of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . These impurities can be neglected their effects on zeolite formation as it shows a very low amount as found in the work of Thuadaija and Nuntiya [13]. Thus, the RHA is considered to be the silicon dioxide. The phase structure of RHA is found to be amorphous phase as shown in XRD pattern of Fig. 1. This phase is unstable and could be easily to use as a reactant for sol-gel reaction [14].

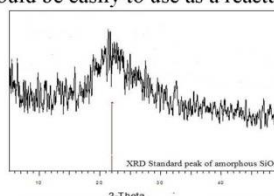


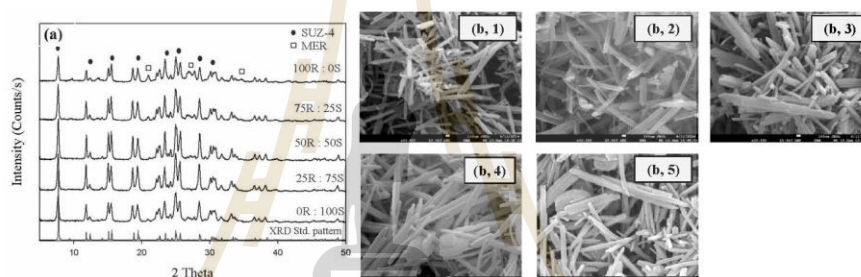
Figure 1. XRD pattern of rice husk ash.



### SUZ-4 zeolite

**Zeolite Phase Analysis by XRD and SEM.** The XRD pattern of synthesized zeolite is presented in Fig. 2(a). It is seen that the main component of the synthesized zeolite is SUZ-4 zeolite. This conclusion is supported by the comparison the experimental data with the XRD standard pattern of SUZ-4 zeolite [15] at following  $2\theta$  positions; 7.7, 15.1, 19.3, 24.8, 25.5, and 28.4. However, an increasing in the amount of RHA leads the formation of MER zeolite as initially observed in the molar ratio of 75R:25S. In general, the components of SUZ-4 zeolite and MER zeolite are the same but the ratio of Si/Al of SUZ-4 zeolite (6.2) is higher than that in MER zeolite (1.9) [12]. Thus, the formation of MER when increasing the amount of RHA may be due to the dissolvable of some RHA particles. These particles slowly dissolve to be silica solution resulting the less amount of Si in solution in final stage of zeolite formation. This behavior induces the possibility to form the MER zeolite [14, 15].

The SEM images at 30k magnitude of synthesized zeolite are exhibited in Fig. 2(b). In overall, the shape of SUZ-4 zeolite are needle like shape. The increasing in the content of RHA affects the formation of the other type of zeolite as shown a round shape of some particles in Fig. 2(b, 4) and 2(b, 5). This finding is previously mentioned. The SEM images clearly show that the larger needle shape was obtained by increasing amount of RHA.



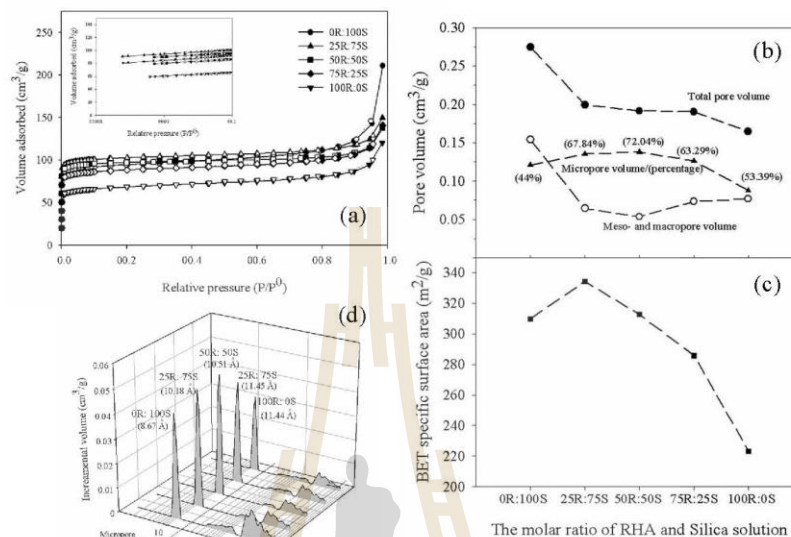
**Figure 2.** a). The XRD patterns of synthesized zeolite at different the molar ratio of RHA to Silica solution. b). SEM images of synthesized zeolites at 30,000 magnitudes; 1) 0R:100S, 2) 25R:75S, 3) 50R:50S, 4) 75R:25S, and 5) 100R:0S.

**Physical Surface Analysis by  $N_2$ -Adsorption.** The adsorption of  $N_2$  at  $-196^\circ\text{C}$  is used to determine the porous properties of zeolite including surface area, micropore volume, total pore volume, and pore size distribution. The  $N_2$  adsorption isotherms are shown in Fig. 3(a). It is observed that all of isotherms are type II based on IUPAC classification. This result implies that the combination of sample's pore size of micropore and mesopore.

From this work, the porous properties of synthesized zeolites are shown as BET surface area and pore volumes in Fig. 3(b, c) and pore size distributions in Fig. 3(d). It is indicated the 100% silica solution (0R: 100S) based synthesized zeolite shows the highest of total pore volume. Its large pore results the BET surface area showing in the moderate number. The increasing of RHA adding decreases the total pore volume as found in Fig. 3(b). However, the micropore tends to increase up to the maximum at the 50R: 50S. This increasing of micropore induces the higher number of BET surface area as exhibited in Fig. 3(c). However, the maximum of BET surface area is found at 25R: 75S. This is because its average pore size in micropore range is smaller than in the 50R: 50S, as displayed in Fig. 3(d).

The increasing of RHA from 50R: 50S to 100R: 0S tends to reduce the total pore volume, micropore volume, BET surface area, except meso and macropore. From this trend may due to the formation of another type of zeolite, MER, as previously mentioned in a results of XRD and SEM. The MER's porous property is found to be similar to the group of natural zeolite [16] and their porous content is quite low [12]. That's why the higher content of MER, the lower porous

properties. In Fig. 3(d), it is clearly observed the pore size distribution of synthesized zeolite showing the main peak in micropore range with the broad peak in meso and micropore range.



**Figure 3.** a). Adsorption/desorption isotherm of N<sub>2</sub> at -196°C of synthesized zeolite by varying the molar ratio of RHA to silica solution (close symbols for adsorption loop and open symbols for desorption loop)  
 b, c). Porous properties of synthesized zeolite at different the molar ratio of RHA to silica solution.  
 d). Pore size distribution of synthesized zeolite with average pore width in range of micropore.

**Analysis of Chemical Surface Property by NH<sub>3</sub>-TPD.** The surface acidity in terms of the strength and the density of acid site is represented the chemical surface property of zeolite which can be measured from the temperature programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD). From this work, there is only one main peak at the low temperature range of 150-200°C, as shown in Fig. 4. This low temperature of NH<sub>3</sub>-TPD peak implies the weak interaction force between the active sites and the NH<sub>3</sub> molecules. Therefore, these active sites could be grouped as weak acid sites. These weak acid sites may be due to the present of K<sup>+</sup> ion instead of the H<sup>+</sup> ion. The strength of acid site can be seen from the temperature relating to the peak, the higher temperature, the high strength of the sites. At the high content of RHA 75R: 25R and 100R: 0S, the strength slightly decreases.

In addition, the NH<sub>3</sub>-TPD profile can be used to determine the density of acid sites on the surface which is the amount of adsorbed NH<sub>3</sub> at 100°C. The results are as following 0.746, 0.737, 0.736, 0.556, and 0.477 mmol/g, for the series of sample with increasing the amount of RHA, respectively. The trend of strength and density of acid site are the same trend as decreasing with and increasing in the content of RHA.



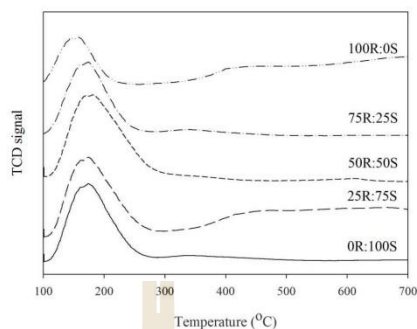


Figure 4.  $\text{NH}_3$ -TPD profile of synthesized zeolite.

### Summary

SUZ-4 zeolite can be synthesized by using the rice husk ash as a source of silicon dioxide. The MER zeolite can be formed as an impurity if using the rice husk ash higher than 75%. The SUZ-4 zeolite with needle shape crystals and mainly micropore size structure are achieved in this work. Temperature programmed desorption revealed that the chemical surface property of SUZ-4 zeolite was weak acid sites.

### Acknowledgment.

The authors gratefully acknowledge financial support from Suranaree University of Technology in the program of one research one graduate student (OROG).

### References

- [1] Wang, X., Gao, S., Wang, X. Z., and Bai, Y., Green synthesis of SUZ-4 zeolite controllable in morphology and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, *Microporous and Mesoporous Materials*. 174 (2013) 108-116.
- [2] Barri, S.A., US patent. 5 (1992) 118-483.
- [3] Lawton S.L., Bennett J.M., Schlenker J.L., and Rubin M.K., *Oil & Gas J.*(31 March 1998) 21, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 894.
- [4] Kevan, L., Choo, H., and Hong, S.B., Comparative ESR and Catalytic Studies of Ethylene Dimerization on Pd(II)-Exchanged Clinoptilolite, Mordenite, Ferrierite, and SUZ-4, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 7730-7738.
- [5] Mooiweer, H.H., de Jong, K.P., Kraushaar-Czarnetzki, B., Stork, W.H.J. and Krutzen, B.C.H., Skeletal isomerization of olefins with zeolite ferrite as a catalyst, In *zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*. 84 (1994).
- [6] Asensi, M. A., Cambor, M. A., and Martinez, A., Zeolite SUZ-4: reproducible synthesis, physicochemical characterization and catalytic evaluation for the skeletal isomerization of n-butanes, *Microporous and Mesoporous Materials*. 28 (1999) 427-436.
- [7] Subbiah, A., Chob, K. B., Blint, R. J., Gujar, A., Price, G. L., and Yiec, J. E.,  $\text{NO}_x$  reduction over metal-ion exchange novel zeolite under lean conditions activity and hydrothermal stability, *Applied Catalysis B: Environmental*. 42 (2003) 155-178.

- [8] Jiang, S., Hwang, Y. K., Jhung, S. H., Chang, J. H., Hwang, J. S., Cai, T., and Park, S.E., Zeolite SUZ-4 as selective dehydration catalyst for methanol conversion to dimethyl ether, *Chemistry letters*. 33 (2004) 1048-1049.
- [9] Worathanakul, P., and Vongvoradit, P., Fast crystallization of SUZ-4 zeolite with hydrothermal synthesis: Part I temperature and time effect, *Procedia Engineering*. 32 (2012) 198-204.
- [10] Sinpakumpepab, S. and Ounjarekul, S., Unpublished data, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 1997.
- [11] Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K. N., Kyritsi, A., and Kasselouri-Rigopoulou, V., Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash, *Micropor. Mesopor. Mat.* 115 (2008) 189-196.
- [12] Jaroonvechatam, N., Sansuksom P., Worathanakul P., and Kongkachuichay P., SUZ-4 Zeolite Synthesis Derived from Rice Husk Ash, *Chiang Mai J. Sci.*, 40 (2013) 109-116.
- [13] Thuadajja, P. and Nuntiya, A., Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio on the synthesis of Na-x zeolite from Mae Moh fly ash, *ScienceAsia*, 38 (2012) 295-300.
- [14] Panthanit, J., Synthesis SUZ-4 from rice husk ash, [MSc. Thesis], Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Kasetsart University. Bangkok, Thailand, 2007.
- [15] Price, G. L., SUZ-4, in: Robson, H. (Editor) and Lillerud, K.P. (XRD patterns), *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, Elsevier Science B. V., The Netherlands, 2001, pp. 265.
- [16] Pakhomova, A. S., Armbruster, T., Krivovichev, S. V., and Yakovenchuk, V. N., Dehydration of the zeolite merlinoite from the Khibiny massif, Russia: an in situ temperature-dependent single-crystal X-ray study, *Eur. J. Mineral.* 26 (2014) 371-380.

## ประวัติผู้เขียน

นายชติภพ ศิริสุนทรพานิช เกิดเมื่อวันที่ 14 กรกฎาคม พ.ศ.2532 ณ จังหวัดบุรีรัมย์ สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนบุรีรัมย์พิทยาคม อำเภอเมือง จังหวัดบุรีรัมย์ ในปี การศึกษา 2549 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2554 และได้เข้าศึกษาต่อระดับ ปริญญาโทในปีการศึกษาถัดมา โดยได้รับทุนการศึกษา นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (ทุน OROG) จากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี

เมื่อเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทได้ศึกษาและวิจัยในหัวข้อ “ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบ ใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของ ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบ” ในระหว่างกำลังศึกษา ได้สมัครทำงานในฐานะผู้ช่วยสอน (TA) ในรายวิชาของสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี และมีโอกาสได้ร่วมกลุ่มวิจัย เพื่อทำการศึกษาในหัวข้ออื่น เช่น การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์สำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของ เมทิลีนบลู และการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จากไบโอแก๊สด้วยถ่านกัมมันต์ เพื่อเป็นการเพิ่มพูน ความรู้ใหม่ ทักษะการวิจัย รู้จักการแก้ปัญหา และการทำงานกันเป็นกลุ่มเพื่อบรรลุเป้าหมายที่วาง ไว้ นอกจากนี้มีโอกาสร่วมการประชุมวิชาการระดับนานาชาติในงาน 3<sup>rd</sup> International Conference on Mechanical Structures and Smart Materials (ICMSSM 2016) ประเทศจีน หัวข้อ Effect of rice husk ash based silicon dioxide on the properties of SUZ-4 zeolite