

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้
ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมจากเถ้าแกลบ



นางสาวพิชชานันท์ ศรีอุทัย

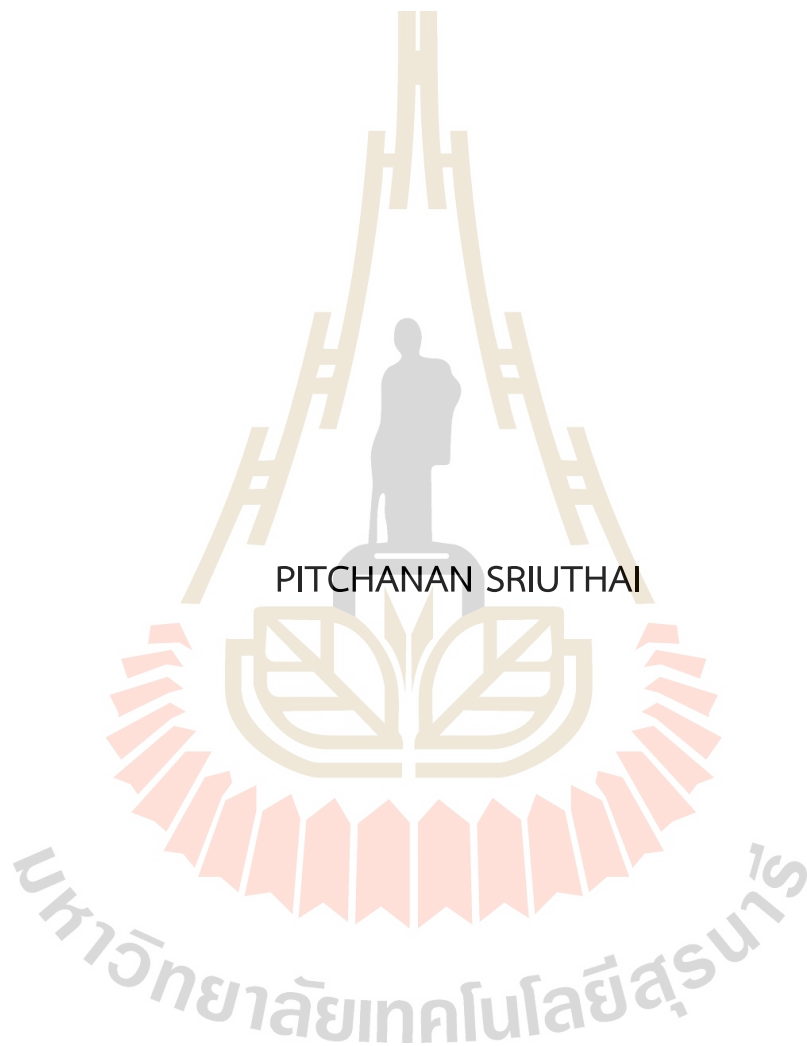
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2567

CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL TO PRODUCE ETHYLENE
USING SUZ-4 ZEOLITE PREPARED FROM RICE HUSK ASH



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2024

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้

ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมจากเถ้าแกลบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักศึกษานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(รศ. ดร.เล็ก วันทา)

ประธานกรรมการ



(อ. ดร.สุพรรณี จันทรภิรมณ์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รศ. ดร.อภิชาติ บุญทาวน)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม)



(ผศ. ดร.พนารัตน์ รัตนพานิ)

กรรมการ



(ศ. ดร.กฤษณะ สาคริก)

กรรมการ



(รศ. ดร.ชนาธิป สามารถ)

กรรมการ



(อ. ดร.ธีระสุต สุขกำเนิด)

กรรมการ



(รศ. ดร.ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

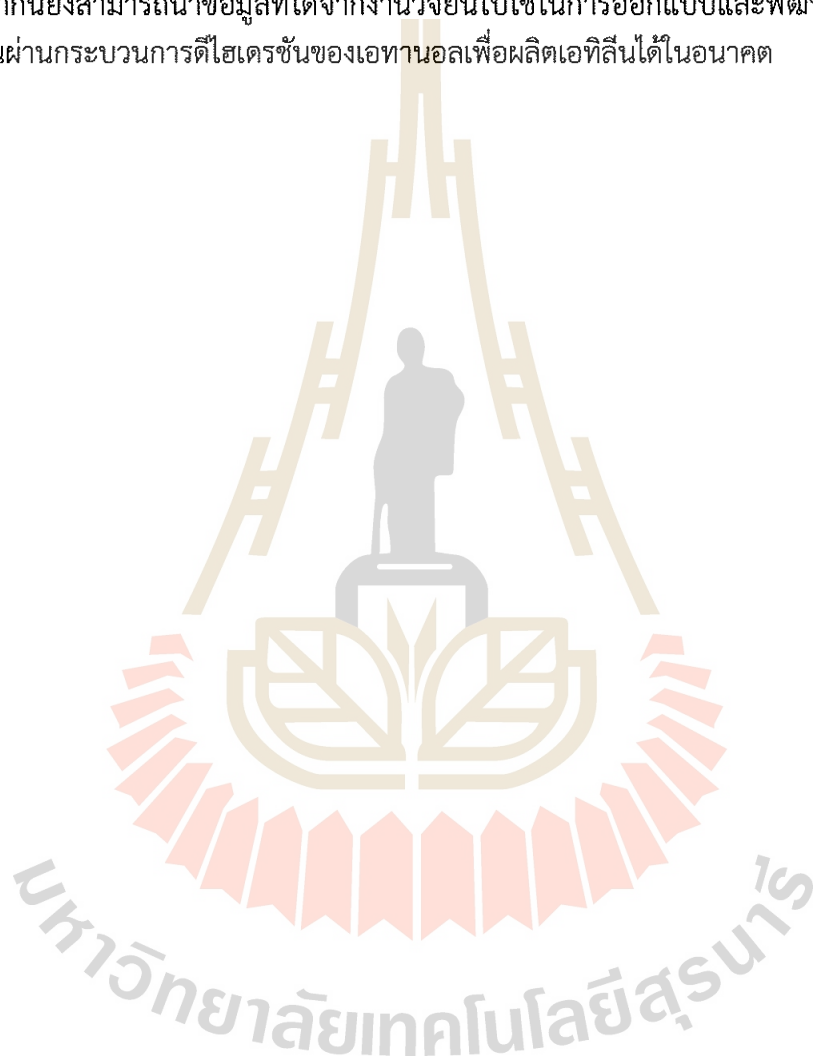
นางสาวพิชานันท์ ศรีอุทัย: ปฏิกริยาดีไฮเดรชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เตรียมจากเถ้าแกลบ (CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL TO PRODUCE ETHYLENE USING SUZ-4 ZEOLITE PREPARED FROM RICE HUSK ASH)

อาจารย์ที่ปรึกษา: อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์, 285 หน้า

คำสำคัญ : SUZ-4/ซีโอไลต์/กระบวนการดีไฮเดรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา/เอทานอล/เอทิลีน/เถ้าแกลบ

ความต้องการเอทิลีนที่เพิ่มขึ้นและความกังวลด้านสิ่งแวดล้อมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตแบบเดิมผ่านกระบวนการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนเป็นแรงผลักดันให้มีการแสวงหาวิธีการทางเลือกที่ยั่งยืนในการศึกษานี้ ได้มีการศึกษากระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเป็นเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ได้จากเถ้าแกลบ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการศึกษาผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยเน้นที่ผลกระทบของอุณหภูมิ ($200-380^{\circ}\text{C}$) อัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมง ($0.5-1.3\text{ h}^{-1}$) และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิภายใต้อัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมงที่ 0.9 h^{-1} พบว่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและผลผลิตเอทิลีนแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิ 380°C ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและผลผลิตเอทิลีนสูงสุดอยู่ที่ 98.64% และ 77.54% ตามลำดับ ในทางตรงกันข้ามเมื่ออัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมงเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าผลผลิตลดลง โดยที่สภาวะ 0.5 h^{-1} ให้ผลผลิตเอทิลีนสูงสุดคือ 77.61% ที่การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 98.64% การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบปฏิกิริยาแบบรอบจำนวน 10 รอบรวม 100 ชั่วโมงแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและผลผลิตเอทิลีนที่สม่ำเสมอและลดลงเล็กน้อย ซึ่งบ่งชี้ถึงความทนทานและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังให้ค่าผลผลิตเอทิลีนสูงสุดอยู่ที่ 99.17% ที่การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 81.49% โดยให้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดภายใต้เงื่อนไข 380°C และอัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมง 0.5 h^{-1} โดยเฉพาะอย่างยิ่งความบริสุทธิ์ของเอทิลีนที่ได้มีค่าเฉลี่ยมากกว่า 80% ตลอดระยะเวลา 100 ชั่วโมงที่ทดสอบ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของซีโอไลต์ SUZ-4 ในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเอทิลีนหมุนเวียน นอกจากนี้การสร้างแบบจำลองจลนศาสตร์ยังยืนยันจลนศาสตร์อันดับหนึ่ง ในขณะที่การวิเคราะห์ของอาร์เรเนียสเผยให้เห็นค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการดีไฮเดรชันเอทานอลและการก่อตัวของเอทานอล ซึ่งความสอดคล้องกับการศึกษาในงานวิจัยก่อนหน้านี้ สนับสนุนความน่าเชื่อถือของค่าคงที่เหล่านี้ในการคาดการณ์ผลลัพธ์ของการทดลอง นอกจากนี้ผลการศึกษาแบบจำลองโมเลกุลในกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ผ่านการดำเนินไปของปฏิกิริยาเอกพันธ์ โดยตรวจสอบเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาหลักสองเส้นทาง ได้แก่ กระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเป็นเอทิลีนโดยตรงและเส้นทางรองที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างโมเลกุลของไดเอทิลอีเทอร์เป็นตัวกลาง

ผ่านโปรแกรมเทอร์โบโมล (TURBOMOLE program) ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ที่ระดับ B3LYP/aug-cc-pVTZ ในงานนี้ได้แสดงโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เสถียรและเหมาะสมที่สุด รวมถึงแสดงผลการดำเนินไปของแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของทั้งสองเส้นทางปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ทั้งหมด ผลการค้นพบเหล่านี้ให้แนวทางที่มีแนวโน้มดีในการลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการผลิตเอทานอล ซึ่งสนับสนุนการเปลี่ยนผ่านสู่กระบวนการทางเคมีที่ยั่งยืนยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถนำข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปใช้ในการออกแบบและพัฒนากระบวนการผลิตเอทิลีนผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนได้ในอนาคต



สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อนักศึกษา พิชชาพันธ์ ศรีอุทัย

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ดร.สุวิทย์ งามสมบูรณ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ๒

PITCHANAN SRIUTHAI: CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL TO PRODUCE ETHYLENE USING SUZ-4 ZEOLITE. THESIS ADVISOR: SUPUNNEE JUNPIROM, Ph.D., 285 PP.

Keyword: Catalytic dehydration/Ethanol/Ethylene/SUZ-4/Rice husk ash

The increasing demand for ethylene and environmental concerns associated with conventional production via hydrocarbon cracking have driven the search for sustainable alternative approaches. The present study investigates the process of dehydration of ethanol to ethylene, utilizing a zeolite SUZ-4 catalyst derived from rice husk ash. The catalytic performance was evaluated in a fixed-bed reactor under atmospheric pressure, with a focus on the effects of temperature (200-380°C), liquid hourly space velocity (LHSV, 0.5-1.3 h⁻¹), and catalyst stability. The effect of temperature was examined at LHSV of 0.9 h⁻¹, and it was found that ethanol conversion and ethylene yield increased proportionally with temperature. At 380°C, the highest ethanol conversion and ethylene yield were achieved at 98.64% and 77.54%, respectively. Conversely, an increase in LHSV resulted in a decrease in ethylene yield, with the maximum yield of 77.61% with ethanol conversion of 98.64% at LHSV of 0.5 h⁻¹. The stability of the catalyst was examined over a period of 10 reaction cycles, totaling 100 hours. This testing demonstrated consistent conversion of ethanol and yield of ethylene, with only a slight reduction, thus indicating excellent durability and stability. A maximum ethylene yield of 99.17% was obtained at 81.49% ethanol conversion, with the optimal performance achieved at 380°C and LHSV of 0.5 h⁻¹. Notably, the ethylene product exhibited an average purity above 80% throughout the 100-hour testing period, confirming the potential of SUZ-4 as a promising catalyst for renewable ethylene production. Furthermore, kinetic modelling confirmed first-order reaction kinetics, while Arrhenius analysis revealed activation energies for ethanol dehydration and ethylene formation that are in good agreement with values reported in previous studies. This supports the reliability of the kinetic constants used for prediction. Moreover, molecular modelling of the ethanol dehydration process under a homogenous reaction pathway was conducted using the TURBOMOLE program based on density functional theory (DFT) at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. This modelling

identified the most stable and relevant molecular structures of reactants and products and elucidated the reaction mechanisms for both the direct ethanol to ethylene pathway and a secondary route involving diethyl ether as an intermediate. These findings offer valuable insights into reducing the environmental impact of ethylene production and support the transition to more sustainable chemical processes. The results obtained in this work may also be used in the design and development of ethanol dehydration processes for ethylene production in the future.



School of Chemical Engineering

Academic Year 2024

Student's Signature.....พิชญ์นันท์ ศรีทอง

Advisor's Signature.....SUPUNNEE J.

Co-advisor's Signature.....ห

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี จากคำแนะนำ ความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์ ที่กรุณาให้โอกาสในการศึกษา ให้ประสบการณ์ ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะอบรมสั่งสอนเป็นอย่างดี และคอยช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงให้ประสบการณ์ชีวิตในทุกๆด้านของข้าพเจ้าอันมีค่าอย่างยิ่ง ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ บุญทาวิน ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือด้านอุปกรณ์เครื่องมือสำหรับการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์กฤษณะ สาคริก ที่ให้ความกรุณา ให้ความรู้ อบรมสั่งสอนคำปรึกษาชี้แนะ คอยให้ความช่วยเหลือในส่วนของแบบจำลองโมเลกุลที่มีค่ายิ่ง ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด ที่กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คอยช่วยเหลือประสบการณ์อันมีค่าจากโครงการแลกเปลี่ยนต่างประเทศ ตลอดจนให้คำชี้แนะที่ดีอย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา ที่ให้ความกรุณาให้คำปรึกษาชี้แนะ คอยแนะนำ และให้ความช่วยเหลือมาโดยตลอด ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พนารัตน์ รัตนพานิ และรองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางที่ดียิ่งในการจัดทำวิทยานิพนธ์ การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากโครงการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์ในระดับบัณฑิตศึกษา ทุนในการนำเสนอผลงาน จากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบพระคุณ คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ผู้รับผิดชอบห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี ที่คอยช่วยเหลือ อำนวยความสะดวกและให้คำปรึกษาที่ดีอย่างยิ่งมาตลอดการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ คุณชนารัตน์ คำพิลา เจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไป ผู้รับผิดชอบระบบคุณภาพห้องปฏิบัติการ ที่ให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำด้านเครื่องมือวิเคราะห์ที่ดียิ่ง ขอขอบพระคุณ คุณเกวลี พร้อมพิพัฒน์พร หัวหน้างานวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ ที่ให้ความช่วยเหลือด้านการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อย่างดี ขอขอบพระคุณ คุณนิศาชล สิริมงคลกาล และคุณเมษา นันธิษา นักวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือคำแนะนำในด้านการทดสอบทางกายภาพ งานวิเคราะห์ทางเคมีและชีวเคมีที่ดียิ่ง ขอขอบพระคุณ คุณอัมพร ลาดหนองซุ่น เลขานุการประจำสาขาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษาตลอดการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ดร.พรณิภา พะนะจะโปะ และ ดร.พรเทพ พรมา ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้ความรู้ สำหรับการสร้างแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลที่ดีมาโดยตลอด ขอขอบพระคุณครอบครัวศรีอุทัย ที่คอยให้กำลังใจ ส่งเสริม ช่วยเหลือ ให้คำแนะนำที่ดีมาโดยตลอด

พิชานันท์ ศรีอุทัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ด

บทที่

1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตของงาน.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2. ปรัชญาวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ (Dehydration of ethanol to produce ethylene using SUZ-4 zeolite).....	7
2.1.1 ซีโอไลต์ (Zeolite).....	7
2.1.1.1 ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์.....	8
2.1.1.2 คุณสมบัติของซีโอไลต์.....	9
2.1.1.3 ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานซีโอไลต์.....	11

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.1.2	SUZ-4 ซีโอไลต์.....	13
2.1.2.1	ประวัติความเป็นมาและคุณสมบัติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	13
2.1.2.2	ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานซีโอไลต์ SUZ-4.....	15
2.1.3	เถ้าแกลบ (Rice husk ash).....	16
2.1.3.1	คุณสมบัติของเถ้าแกลบ.....	17
2.1.3.2	ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานเถ้าแกลบ.....	19
2.1.4	ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล (Dehydration reaction of ethanol).....	20
2.1.4.1	ตัวอย่างงานวิจัยของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....	29
2.1.5	การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ (Heterogeneous catalysis).....	31
2.1.6	แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน (Kinetic Modeling of ethanol dehydration reaction to produce ethylene).....	32
2.1.7	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation).....	52
2.1.8	เอทานอล.....	56
2.1.8.1	คุณสมบัติของเอทานอล.....	56
2.1.8.2	กระบวนการผลิตเอทานอล.....	57
2.1.8.3	แนวโน้มทางเศรษฐศาสตร์ของเอทานอล.....	60
2.1.8.4	ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานเอทานอล.....	61

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.1.9	เอทิลีน.....	62
2.1.9.1	คุณสมบัติของเอทิลีน.....	62
2.1.9.2	กระบวนการผลิตเอทิลีน.....	63
2.1.9.3	แนวโน้มทางเศรษฐศาสตร์ของเอทิลีน.....	67
2.1.9.4	ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานเอทิลีน.....	67
2.1.10	แนวโน้มความเป็นไปได้ของไบโอเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ของเอทานอล.....	68
2.2	ข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของเอทิลีนและกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อ ผลิตไบโอเอทิลีน.....	69
2.2.1	การคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีน (Forecasting the market value of ethylene).....	70
2.2.2	ข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตเอทิลีน (Economic data of the ethylene production process).....	79
2.2.3	อุตสาหกรรมเอทิลีน (Ethylene industry).....	93
2.3	ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	95
2.3.1	ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากฟังก์ชันคลื่นของอะตอมที่มี หลายอิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT from Many electron wave functions and operators).....	95
2.3.2	ทฤษฎีบอร์นและโอเพินไฮม์เมอร์ (Born-Oppenheimer approximation).....	100
2.3.3	การศึกษามอเลกุลด้วยวิธีฮาร์ที-ฟ็อก (The Hartree-Fock Approximation).....	104

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.4 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นอยู่กัเวลา (Time Dependent Density Functional Theory, TD-DFT).....	107
2.3.5 ทฤษฎี Second-order approximate coupled-cluster (CC2).....	109
2.3.6 หลักการของวิธี “Chain of States”	111
2.3.7 ทฤษฎี Nudged Elastic Band (NEB).....	112
2.3.8 ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (Transition State Theory, TST).....	114
2.3.9 หลักการทำงานของโปรแกรมสำหรับสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	116
2.4 หลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติ.....	120
3. วิธีดำเนินงานวิจัย.....	130
3.1 การเตรียมวัสดุ.....	130
3.1.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	131
3.1.1.1 วัสดุและสารเคมี.....	131
3.1.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	132
3.1.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี.....	132
3.1.2 วิธีการทดลอง.....	134
3.1.2.1 การเตรียมเถ้าเคลือบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์.....	134
3.1.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....	135
3.2 ทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง SUZ-4 ของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน.....	138
3.3 การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....	140
3.3.1 เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	140

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.2	วิธีการดำเนินงานในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	141
3.3.4	ขอบเขตและเงื่อนไขที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	142
4.	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล.....	143
4.1	ผลการศึกษาและวิเคราะห์ของเก้าแถบ.....	144
4.2	ผลการศึกษาและวิเคราะห์ของซีไอไลต์ชนิด SUZ-4.....	149
4.3	ผลการศึกษาและวิเคราะห์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....	156
4.3.1	ผลการศึกษาอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....	156
4.3.2	ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ ป้อนเข้า.....	158
4.3.3	ผลการศึกษาประสิทธิภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	160
4.3.4	ผลการศึกษาหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	163
4.3.5	ผลการศึกษาหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของ อาร์เรเนียส.....	165
4.3.6	ตรวจสอบความถูกต้องของค่าคงที่ปฏิกิริยา.....	167
4.3.7	ตรวจสอบความถูกต้องของค่าพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของ อาร์เรเนียส.....	168
4.4	ผลการศึกษาและวิเคราะห์แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	170
4.4.1	หาโครงสร้างที่เสถียรสุดของโมเลกุลเอทานอล ณ สถานะพื้นและโครงสร้าง ของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 และ 2 (Optimization of ethanol molecule in the electronic ground state and single point molecular vertical excitation in the S1 state of reaction path 1 and 2).....	170

สารบัญ (ต่อ)

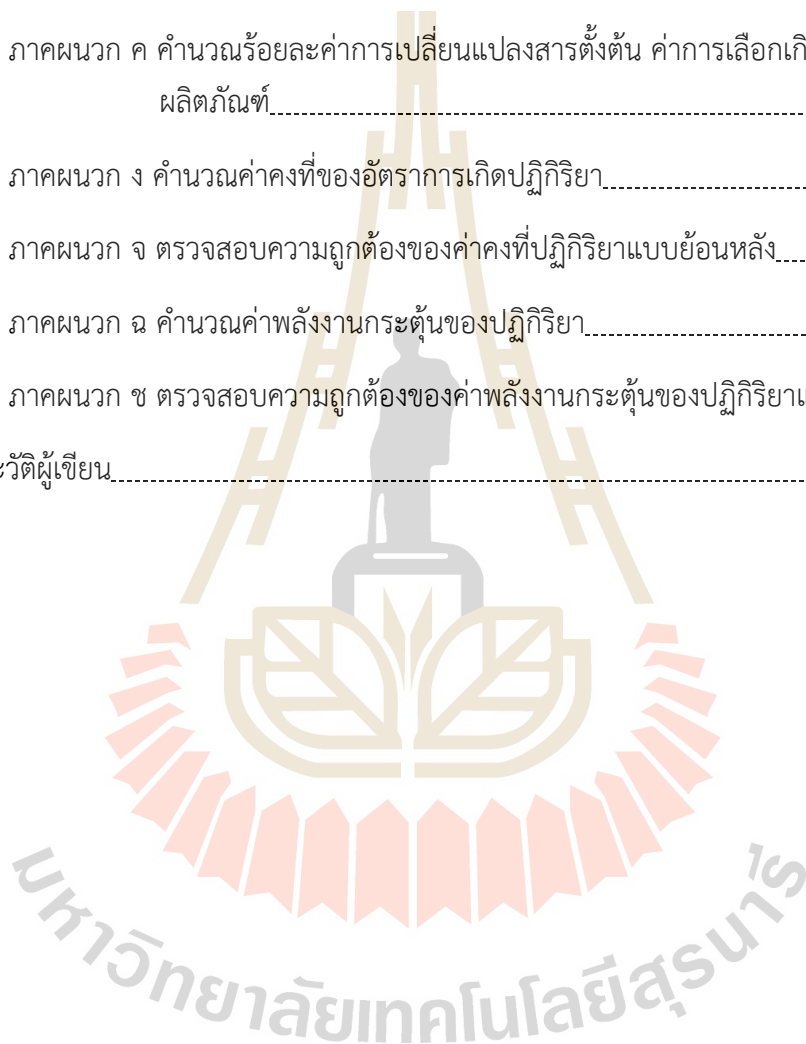
หน้า

4.4.2	หาโครงสร้างที่เสถียรสุดของโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 (Optimization of the product structures in the electronic ground state and single point molecular vertical excitation in the S1 state of reaction path 1)	176
4.4.3	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB)	179
4.4.3.1	แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A	180
4.4.3.2	แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A	185
4.4.3.3	แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B	189
4.4.3.4	แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C	201
5.	บทสรุปและข้อเสนอแนะ	224
5.1	สรุปผลงานวิจัย	224
5.2	ข้อเสนอแนะ	226
	รายการอ้างอิง	227
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก คำนวณปริมาณสารประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4	264

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ข กราฟมาตรฐาน.....	267
ภาคผนวก ค คำนวณร้อยละค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าการเลือกเกิดและค่าผลได้ ผลิตภัณฑ์.....	270
ภาคผนวก ง คำนวณค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	274
ภาคผนวก จ ตรวจสอบความถูกต้องของค่าคงที่ปฏิกิริยาแบบย้อนหลัง.....	277
ภาคผนวก ฉ คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา.....	279
ภาคผนวก ช ตรวจสอบความถูกต้องของค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแบบย้อนหลัง.....	283
ประวัติผู้เขียน.....	2



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์ในปี ค.ศ. 1777-1940 (Behrman, 1925).....8
2.2	ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์ในปี ค.ศ. 1950-2001 (Behrman, 1925).....9
2.3	ตัวอย่างการจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน.....10
2.4	ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์.....15
2.5	คุณสมบัติทางกายภาพของเถ้าแกลบ (Makarand Suresh Kulkarni, 2014).....17
2.6	การสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแยกเอทานอลไปเป็นเอทิลีนและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....21
2.7	การสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแยกเอทานอลไปเป็นเอทิลีนและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (ต่อ).....22
2.8	เงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....24
2.9	เงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ).....25
2.10	สารประกอบที่พิจารณาในระบบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....28
2.11	คุณสมบัติของเอทานอล.....56
2.12	จำแนกกลุ่มของวัตถุดิบที่ใช้ผลิตเอทานอลผ่านกระบวนการหมัก.....58
2.13	คุณสมบัติของเอทิลีน.....62
2.14	สรุปกระบวนการผลิตเอทิลีนโดยมีสารตั้งต้นเป็นโอเลฟินส์.....65
2.15	ผลการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน.....76
2.16	สรุปผลการศึกษาปัจจัยเชิงบวกของผลวิเคราะห์แนวโน้มการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน.....78

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
2.17	สรุปผลการศึกษาปัจจัยเชิงบวกของผลวิเคราะห์แนวโน้มการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน.....79
2.18	มวลและสมมูลพลังงานสำหรับการผลิตเอทิลีนและโพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดานและแนฟทาในผลส่วนแรก (Yang & You, 2017).....81
2.19	มวลและสมมูลพลังงานสำหรับการผลิตเอทิลีนและโพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดานและแนฟทาในผลส่วนที่สอง (Yang & You, 2017).....82
2.20	ผลการประเมินทางเศรษฐกิจของขั้นตอนการแปรรูปก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดาน (Yang & You, 2017).....83
2.21	ผลการประเมินทางเศรษฐกิจของขั้นตอนการผลิตโอเลฟินส์ (Yang & You, 2017).....83
2.22	ผลสรุปมวลและสมมูลพลังงานระดับโรงงานในการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้นหินดินดานที่มีอีเทน ไบ และซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพด (ผลในส่วนที่ 1) (Yang et al., 2018).....84
2.23	ผลสรุปมวล และสมมูลพลังงานระดับโรงงานในการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้นหินดินดานที่มีอีเทน ไบ และซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพด (ผลในส่วนที่ 2) (Yang et al., 2018).....85
2.24	ผลสรุปมวล และสมมูลพลังงานระดับโรงงานในการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้นหินดินดานที่มีอีเทน ไบ และซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพด (ผลในส่วนที่ 3) (Yang et al., 2018).....86
2.25	การประมาณค่าใช้จ่ายคงที่ (Fixed cost investment, FCI) ของกระบวนการผลิตเอทิลีนทั้ง 4 กรณี.....89
2.26	ข้อมูลการลงทุนสำหรับส่วนประกอบอุปกรณ์หลัก (Main equipment components).....89
2.27	สมมติฐานที่ใช้ทางเศรษฐศาสตร์เพิ่มเติมที่ใช้ประเมินเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอล.....90

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
2.28	ปัจจัยอัตราส่วน (Ratio factors) สำหรับการลงทุนทั้งทางตรง และทางอ้อม.....90
2.29	ผลสรุปมวลและสมดุลพลังงานสำหรับกระบวนการผลิตเอทิลีน.....91
2.30	รายชื่อบริษัทและสถานที่ตั้ง จัดอันดับตามกำลังการผลิต.....94
3.1	รายการวัสดุและสารเคมีที่ใช้.....131
3.2	รายการเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้.....132
3.3	รายการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีที่ใช้.....133
3.4	ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของ เอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์.....139
3.5	เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....140
3.6	ขอบเขตและเงื่อนไขที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....142
4.1	ผลการศึกษาปริมาณเถ้าแลกเปลี่ยนจากแลกเปลี่ยนขี้ดืบ.....144
4.2	ผลการวิเคราะห์ของเถ้าแลกเปลี่ยนผ่าน XRF.....149
4.3	ผลการวิเคราะห์ BET ของ SUZ-4 ซีโอไลต์.....151
4.4	การเปรียบเทียบระหว่างค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้กับค่าในงานวิจัยอื่น.....166
4.5	ผลการคำนวณค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ของแบบจำลองที่เสนอกับผลการทดลองสำหรับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380 °C.....168
4.6	ผลการคัดเลือกโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอลที่มีความเสถียรที่สุด ณ สถานะพื้นและ โครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง.....175
4.7	ผลการคัดเลือกโครงสร้างผลิตภัณฑ์ของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ที่มีความเสถียรที่สุด ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง.....177

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.8	ผลการปรับระบบพิภคของโครงสร้างผลิตภัณฑ ๓ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้น ในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....178
4.9	ผลการปรับระบบพิภคของโครงสร้างผลิตภัณฑ ๓ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้น ในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....179
4.10	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ 3 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB ๓ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1.....185
4.11	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ 3 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB ๓ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1.....189
4.12	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ๓ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....192
4.13	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ๓ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....195
4.14	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ๓ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....198
4.15	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ๓ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....201
4.16	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบ ที่ 1 กับผลิตภัณฑ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ๓ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....205

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.17	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....208
4.18	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....210
4.19	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....213
4.20	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....215
4.21	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....218
4.22	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....220
4.23	สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....223
1ก	สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....265
1ข	เวลาที่สารแต่ละชนิดที่เคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี.....268

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
1ง	ผลการคำนวณความเข้มข้นของเอทานอล ณ ชั่วโมงที่ 4 ที่อัตราการไหลแตกต่างกัน.....276
2ง	ผลการคำนวณแกน X และแกน Y.....276
1จ	ผลการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่เปรียบเทียบกับค่าการทดลอง.....278
1ฉ	ผลการคำนวณค่าคงที่รวมของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ณ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....280
2ฉ	ผลการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....281
3ฉ	ผลการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ณ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....281
4ฉ	ผลการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน.....282
1ช	ผลการเปรียบเทียบค่าคงที่รวมของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลระหว่างการทดลองและผลการคำนวณ.....284
2ช	ผลการเปรียบเทียบค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนระหว่างการทดลองและผลการคำนวณ.....284

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	แผนผังขอบเขตงานวิจัย.....6
2.2	ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ทั่วไปแสดงการบรรจุอะตอมของออกซิเจน.....10
2.3	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....13
2.4	ผลการวิเคราะห์ SUZ-4 จากเครื่อง SEM (Zhou et al., 2014).....14
2.5	ผลการวิเคราะห์ SUZ-4 จากเครื่อง XRD (Zhou et al., 2012).....14
2.6	ผลการวิเคราะห์ FE-SEM ของ SiO ₂ ที่กำลังขยาย 1 μ m และ 100 nm (Musić et al., 2011).....18
2.7	ผลการวิเคราะห์ XRD ของ SiO ₂ ที่ 2 θ (Dubey et al., 2015).....18
2.8	ผลการวิเคราะห์ FT-IR ของฟิล์ม SiO ₂ (Oh, 2010).....19
2.9	ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในน้ำโดยใช้ surfactant-type acid catalyst.....23
2.10	แสดงผลผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....26
2.11	แสดงปฏิกิริยาภายในโมเลกุลของเอทานอลในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อผลิตเอทิลีน (Ethanol intermolecular dehydration to ethylene).....26
2.12	แสดงแนวทางการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน.....26
2.13	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....28
2.14	ขั้นตอนการแพร่และการเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็ง.....31
2.15	พลวัตการไหลของของไหลในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบบท่อ.....33
2.16	แผนผังเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อและชนิดเบดนิ่ง.....34
2.17	กลไก Langmuir-Hinshelwood ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....36
2.18	แบบจำลองโครงสร้างของเอทานอล.....57

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19	การใช้งานเอทานอลในประเทศไทย.....57
2.20	กระบวนการผลิตเอทานอลของแต่ละกลุ่มวัตถุดิบ.....59
2.21	กระบวนการผลิตเอทานอลที่แตกต่างกัน.....60
2.22	กระบวนการทั่วไปสำหรับการผลิตเอทานอลจากวัสดุเหลือใช้.....60
2.23	แบบจำลองโครงสร้างของเอทิลีน (Information, 2023a).....63
2.24	อุตสาหกรรมปิโตรเคมีของเอทิลีน.....63
2.25	เตาเผาที่ใช้ในกระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....64
2.26	แผนผังอย่างง่ายของกระบวนการผลิตโอเลฟินส์.....66
2.27	แผนผังการผลิตเอทิลีนจากพีทและจุลินทรีย์.....66
2.28	แผนภาพแสดงแนวโน้มความเป็นไปได้ของไบโอเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....69
2.29	ราคาเอทิลีนและวิวัฒนาการของราคาน้ำมันดิบระหว่างปี 2021-2023.....70
2.30	ราคาเอทิลีนและราคาเอทานอล ระหว่างปี 2021-2023.....71
2.31	การประมาณมูลค่าการตลาดของเอทิลีนในปี 2022-2032.....72
2.32	กระบวนการผลิตเอทิลีน โพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากหินดินดาน และแนฟทา a) การออกแบบการร่วมการแตกสลาย (Co-cracking design) b) การออกแบบที่ผสมผสานเทคโนโลยี (Technology-integrated design) และ c) การออกแบบการแตกตัวของแนฟทา (Naphtha cracking design) (Yang & You, 2017).....80
2.33	กรณีศึกษาของกระบวนการผลิตเอทิลีน.....88
2.34	ขอบเขตของระบบวงจรชีวิตสำหรับการเปรียบเทียบการใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอเอทิลีน และเป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง.....92

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.35 ลำดับการคำนวณพลังงานรวมของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ สถานะพื้น.....	100
2.36 ลำดับการคำนวณซ้ำของวิธีการฮาร์รี-ฟ็อก.....	106
2.37 ห่วงโซ่ที่เชื่อมต่อกันอย่างอิสระของเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาแบบสองมิติ.....	111
2.38 สถานะของพลังงาน (Energy profile) แสดงค่าค่าสุดเฉพาะสองจุดที่ถูกขึ้นด้วย TST.....	116
2.39 สัญลักษณ์ของโปรแกรม MobaXterm Professional (Thaiware, 9 มีนาคม 2564).....	116
2.40 สัญลักษณ์ของโปรแกรม Gauss View (Tube, November 9, 2019).....	117
2.41 ประโยชน์ของโปรแกรม Gauss View (chemistry, 25 October 2018).....	117
2.42 สัญลักษณ์ของโปรแกรม Jmol (Herráez, 2013).....	118
2.43 ตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้างที่โปรแกรม Jmol สามารถแสดงผลหรือสร้างได้ (Scoreforge, 2023-10-01).....	118
2.44 สัญลักษณ์ของโปรแกรม TURBOMOLE (Yumpu, 22/04/2014).....	118
2.45 สัญลักษณ์ของโปรแกรม VESTA (Momma, 15 Aug 2022).....	119
2.46 สัญลักษณ์ของโปรแกรม CP2K Open Source Molecular Dynamics (Vrybkin, 2020).....	120
2.47 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) (Bruker).....	120
2.48 การตกกระทบวัตถุของรังสีเอ็กซ์.....	120
2.49 เครื่อง X-ray fluorescence (XRF) (Ryokosha).....	121
2.50 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมที่แบ่งเป็นชั้น.....	122
2.51 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) (JEOL).....	122
2.52 Surface area and Pore size analyzer (BET) (MRB).....	123

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.53	วงจรรูปภาพในของเครื่อง BET (Bardestani et al., 2019).....124
2.54	รูปแบบกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ (Amount adsorbed) กับความดัน บรรยากาศสัมพัทธ์ (Relative pressure) ของไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจน ทั้ง 6 แบบ.....125
2.55	Fourier-transform infrared (FTIR) (Equipment, 2022).....126
2.56	โหมดการสั่นของอะตอมในโมเลกุล 6 รูปแบบ (a) symmetrical stretch, (b) asymmetrical stretch, (c) in-plane asymmetrical bend or scissoring, (d) in- plane symmetrical bend or rocking, (e) out-of-plane symmetrical bend or wagging, (f) out-of-plane asymmetrical bend or twisting.....126
2.57	Gas Chromatography (GC) (Analytical).....127
2.58	รายละเอียดของ GC (Analytical).....127
2.59	Thermogravimetric Analysis (TGA) ((TSEN)).....128
2.60	Programmed desorption of ammonia (NH ₃ -TPD).....129
3.1	ภาพรวมของงานวิจัย.....130
3.2	กระบวนการเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์.....135
3.3	กระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4.....137
3.4	แผนผังชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน แบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน.....138
3.5	ภาพรวมของการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล.....140
3.6	ลำดับขั้นตอนการดำเนินงานในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์.....141
4.1	ภาพรวมของผลการศึกษาและการวิเคราะห์.....143
4.2	แกลบข้าวดิบก่อนและหลังกระบวนการสกัดซิลิกา.....144

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 ผลการวิเคราะห์ของเส้นผ่าน SEM ที่กำลังขยาย a) 1,000 b) 5,000 c) 10,000 และ d) 30,000 เท่า.....	145
4.4 ผลการวิเคราะห์ของเส้นผ่าน FTIR แสดงสเปกตรัมในช่วง 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1}	147
4.5 ผลการวิเคราะห์ของเส้นผ่าน XRD ที่ 2θ อยู่ในช่วง $0-35^\circ$	148
4.6 ผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่าน SEM a) กำลังขยาย 1,000 เท่า b) กำลังขยาย 5,000 เท่า c) กำลังขยาย 10,000 เท่า และ d) กำลังขยาย 30,000 เท่า.....	150
4.7 ผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่าน XRD ที่ 2θ อยู่ในช่วง $0-50^\circ$	152
4.8 ผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ SUZ-4 ผ่าน FTIR แสดงสเปกตรัมในช่วง 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1}	153
4.9 ผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย.....	154
4.10 ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่านเครื่อง TGA.....	155
4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับ (a) ค่าร้อยละผลได้ (b) ค่าการเลือกของเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	157
4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับ (a) ค่าร้อยละผลได้ (b) ค่าการเลือกของเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตเอทิลีนที่ LHSV แตกต่างกัน.....	159
4.13 ผลการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ระยะยาว 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 380°C และ $\text{LHSV} = 0.5\text{ h}^{-1}$	161
4.14 ความเข้มข้นของเอทิลีนที่ได้จากการศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ระยะยาว 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 380°C และ $\text{LHSV} = 0.5\text{ h}^{-1}$	162

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13	ผลการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ระยะยาว 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 380°C และ LHSV = 0.5 h ⁻¹161
4.14	ความเข้มข้นของเอทิลีนที่ได้จากการศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบน ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ระยะยาว 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 380°C และ LHSV = 0.5 h ⁻¹162
4.15	การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของ SUZ-4 ซีโอไลต์ก่อนและหลังการทดสอบปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันของเอทานอล เป็นระยะเวลา 100 ชั่วโมง.....162
4.16	ผลการวิเคราะห์ SUZ-4 ซีโอไลต์ผ่านเครื่อง TGA ก่อนและหลังจากทำการทดสอบปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ระยะเวลา 100 ชั่วโมง.....163
4.17	ผลการศึกษาที่สภาวะอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้า เทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป ณ ตำแหน่งของเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน164
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลที่เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิ.....166
4.19	การเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองที่เสนอกับผลการทดลองสำหรับการเปลี่ยนแปลงของ เอทานอลที่อุณหภูมิ 380°C.....167
4.20	การเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลองสำหรับ (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ เอทานอลและ (b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ที่อุณหภูมิ 380°C.....169
4.21	กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน (Batchu et al., 2020).....170
4.22	ลำดับการศึกษาและวิเคราะห์ของแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้น.....171
4.23	ผลกระบวนการปรับระบบพิกัดของโครงสร้างเอทานอลที่ถูกปรับเปลี่ยนขนาดของมุม ระหว่างพันธะ C-O-H.....172

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.24	คอนฟอร์เมชันของเอทานอล.....173
4.25	การปรับระบบพิกัดของโครงสร้างเอทานอลที่ถูกปรับเปลี่ยนขนาดของมุมระหว่างพันธะ C-C-O-H.....174
4.26	ความสัมพันธ์ระหว่างมุมระหว่างพันธะ C-C-O-H และพลังงานสัมพัทธ์ของโครงสร้างเอทานอล.....174
4.27	ลำดับการศึกษาและวิเคราะห์ของแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์.....176
4.28	แผนผังโครงสร้างโมเลกุลการศึกษาเส้นทางของปฏิกิริยาที่ศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ผ่านวิธี NEB สำหรับกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 และ 2 ที่สามารถแบ่งเส้นทางปฏิกิริยาย่อยออกเป็นเส้นทาง A B และ C.....180
4.29	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 1.....181
4.30	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 1.....182
4.31	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 1.....182
4.32	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 2.....183
4.33	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 2.....184
4.34	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 2.....184
4.35	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นเชิงเกลตของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A.....187

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.36	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นเชิงเกลตของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A.....188
4.37	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A.....188
4.38	รูปแบบ 2 แบบที่ใช้สำหรับศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....190
4.39	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....191
4.40	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....191
4.41	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....192
4.42	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....193
4.43	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....194
4.44	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....194

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

[illegible]

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.53	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B.....200
4.54	รูปแบบ 2 แบบที่ใช้สำหรับศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....202
4.55	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....203
4.56	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....203
4.57	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....204
4.58	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....204
4.59	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....206
4.60	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....206

[illegible]

[illegible]

[illegible]

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.85	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....222
4.86	ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C.....222
1ข	กราฟมาตรฐานของเอทานอล.....268
2ข	กราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์.....269
3ข	กราฟมาตรฐานของเอทิลีน.....269
1ค	แผนผังผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในงานวิจัย.....271
2ค	สมมูลมวลของระบบ.....272

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เอทิลีนมีแนวโน้มความต้องการจากทั่วโลกสูงขึ้นเรื่อยๆทุกปี (Khanunthong, 2020) โดยมากกว่าร้อยละ 98 ของกระบวนการผลิตเอทิลีนทั่วโลกได้มาจากการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon cracking) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (Chen et al., 2016) และผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีกว่า 75% ผลิตมาจากเอทิลีน (Zhang & Yu, 2013) ที่มีสารตั้งต้นเป็นแก๊สธรรมชาติหรือสารไฮโดรคาร์บอนซึ่งได้มาจากแหล่งปิโตรเลียม (Gao et al., 2021) โดยกระบวนการผลิตนี้มาจากแหล่งทรัพยากรที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้ (Haugland et al., 1989) และมีปริมาณการปล่อยก๊าซ CO₂ สูง อีกทั้งยังใช้พลังงานความร้อนสูงถึง 800-880 °C (Rahimi & Karimzadeh, 2011) ในปี 2050 หลายๆประเทศทั่วโลกพยายามตั้งเป้าหมายเพื่อลดปริมาณการปล่อยก๊าซเรือนกระจกสุทธิจนเป็นศูนย์ (Net Zero Greenhouse Gas Emissions) (Cran-McGreehin, 2022) โดยข้อมูลจากปี 2016 GHG (Greenhouse Gas Emissions) ที่ถูกปล่อยออกมาในปริมาณ 49.4 พันล้านตัน CO₂ คิดเป็นสัดส่วนของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมากถึง 3.6% (Hannah Ritchie, 2017) หรือประมาณ 1778.4 ล้านตัน CO₂ ดังนั้นการหาเทคโนโลยีทางเลือกที่มาจากแหล่งทรัพยากรที่สามารถหมุนเวียนได้และลดปัญหามลพิษรวมถึงลดการปล่อย GHG ลง จึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการผลิตเอทิลีน ซึ่งเอทานอลสามารถแก้ปัญหานี้ได้ โดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Fan et al., 2012)

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งที่มีคุณสมบัติเป็นกรด (Chen et al., 2016) โดยเป็นปฏิกิริยาในสถานะไอและเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction) (Yakovleva et al., 2016) อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 240-450 °C (Kagyrmanova et al., 2011) ซึ่งเอทานอลสามารถผลิตได้ผ่านกระบวนการหมักจากผลผลิตทางการเกษตร ตัวอย่างเช่น ข้าวโพด มันสำปะหลังและอ้อย (Goldemberg et al., 2008) แม้ว่าความต้องการเอทานอลจะมีแนวโน้มเติบโตขึ้น แต่ก็ยังมีอุปสรรคและความท้าทายที่จะต้องเผชิญ (KResearch, 2018) โดยในปัจจุบันเอทานอลถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในแก๊สโซลีน เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรมยานยนต์เป็นหลัก ตัวอย่างเช่น E10 E20 และ E85 เนื่องจากมีค่าออกเทนที่สูง (Goldemberg et al., 2008; Schifter et al., 2018) แต่ด้วยการเข้ามามีบทบาทสำคัญของรถยนต์ไฟฟ้า (EV) และรถยนต์ไฮบริด (HEV) ซึ่งเป็นรถยนต์ที่ไม่ใช้เชื้อเพลิงจากน้ำมันหรือใช้ในปริมาณน้อยเพื่อลดการเกิด GHG (Yong et al., 2015) ทำให้แนวโน้มการเติบโตของเอทานอลมีอุปสรรคและมีช่องว่างของความต้องการที่อาจจะลดลง ดังนั้นการนำเอทานอลส่วนนี้มาใช้ประโยชน์ต่อไปในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจอย่างยิ่ง

หากกล่าวถึงการผลิตในระดับอุตสาหกรรม ในปัจจุบันหลายบริษัทที่ได้ดำเนินการและพัฒนากระบวนการผลิตของเอทิลีนผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลในระดับอุตสาหกรรม เช่น บริษัทบราสเคม (Braskem) บริษัทดาว เคมิคอล (Dow Chemical Company) และบริษัทโซลเวย์ (Solvay Indupa) (Fan et al., 2013) โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับบริษัท Braskem ของประเทศบราซิลที่ล่าสุดได้มีการปรับเพิ่มกำลังการผลิตเอทิลีนจากเดิม 200,000 ตัน/ปี ในปี 2017 เป็น 260,000 ตัน/ปี ในปี 2023 (Alonso-Fariñas et al., 2018; CHEMEUROPE.COM, August, 2023) และในปีเดียวกันนี้เองบริษัท Braskem ได้ออกมาประกาศว่าได้มีการทำความร่วมมือกับบริษัทเอสซีจี เคมิคอลส์ (SCG Chemicals) ของประเทศไทยเพื่อจัดตั้งบริษัทบราสเคม สยาม (Braskem Siam Company Limited) เพื่อผลิตโพลีเอทิลีนชีวภาพออกสู่ท้องตลาด (Braskem, August, 2023) กระบวนการพัฒนาการผลิตในระดับอุตสาหกรรมนั้น ไม่เพียงแต่ต้องการเงื่อนไขการปฏิบัติที่เหมาะสมเท่านั้น แต่ยังต้องมีข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่สามารถใช้ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการทำนายประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อีกด้วย (Becerra et al., 2018; Nair et al., 2008) ที่ผ่านมามีการตีพิมพ์วารสารจำนวนมากเกี่ยวกับกลไกและการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ระดับห้องทดลอง (Becerra et al., 2018; DeWilde et al., 2013; Saito & Niiyama, 1987) มีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่มีการศึกษาในระดับเครื่องปฏิกรณ์แบบนำร่อง (Pilot scale)

จากอดีตจนถึงปัจจุบันมีการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนหลากหลายชนิด ในปี 1960 บริษัท Lummus technology ได้คิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนในอินเดีย โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่ 99% และค่าผลได้ของเอทิลีนที่ 94% ต่อมาในปี 1980 บริษัท American Halcon Scientific Design Inc. ได้คิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/SiO}_2$ หรือที่เรียกว่า “Syndol” ซึ่งถูกนำไปใช้จริงในระดับอุตสาหกรรม โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 97-99% และค่าผลได้ของเอทิลีน 97% (Zhang & Yu, 2013) และต่อมาก็มีนักวิจัยที่ทำการศึกษาค้นคว้าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเพื่อใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล Baohui Chen และคณะ (Chen et al., 2016) ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-ZSM-5 ที่สัดส่วน $\text{Si/Al} = 25$ ให้ค่าผลได้ 97-99% ของเอทิลีนที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 98-99% ที่อุณหภูมิ 260°C และ LHSV 0.81 h^{-1} A.P. Kagyrmanova และคณะ (Kagyrmanova et al., 2011) ศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาในช่วงอุณหภูมิ $390\text{-}460^\circ\text{C}$ โดยที่อุณหภูมิ 450°C ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงสุด 99.9% และที่อุณหภูมิ 423°C ให้ค่าความเข้มข้นของเอทิลีนโดยโมลสูงสุดที่ 99 mol.% Chen และคณะ (Chen et al., 2007) ทำการทดสอบผ่านปฏิกรณ์ช่องการไหลแบบไมโคร (Microchannel reactor) บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งถูกปรับปรุงมาจาก $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าการเติม TiO_2 ช่วยให้เพิ่มค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลและค่าผลได้ของเอทิลีนเป็น 99.96 และ 99.4% ตามลำดับ และเมื่อพิจารณา SUZ-4 ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีความเหมาะสมกับ Brønsted ค่อนข้างใหญ่เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์

ประเภทอื่น (Goto et al., 2010) ซึ่งส่งเสริมต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนเนื่องจากยิ่งปริมาณตำแหน่งของกรดแก่ กรดอ่อน และ Brønsted สูงจะยิ่งช่วยให้เกิดเอทิลีนสูงขึ้นด้วย (Takahara et al., 2005; Wu & Wu, 2017; Xia, 2020)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ผ่านการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล 50:50 ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน ที่อุณหภูมิ 150°C เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมของปฏิกิริยาในช่วง $200\text{--}380^{\circ}\text{C}$ อัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมง (LHSV) อยู่ในช่วง $0.5\text{--}1.3\text{ h}^{-1}$ ระยะเวลาการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการจำลองของปฏิกิริยาเอกพันธ์ผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package For Electronic Structure Calculations

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ จากเถ้าแกลบ ผ่านปฏิกิริยาแบบเบตนิ่ง

1.2.2 เพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพ ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่านการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

1.2.3 เพื่อศึกษาวิเคราะห์การจำลองของปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) ผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package For Electronic Structure Calculations ณ สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นซึ่งเกลต

1.3 ขอบเขตของงาน

1.3.1 เตรียมซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบขาว ผ่านการรีฟลักซ์กับกรดซัลฟิวริกและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพผ่านเครื่อง XRD (X-ray diffraction) FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) XRF (X-ray fluorescence) และ SEM (Scanning electron microscope)

1.3.2 สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบโดยวิธีการโซล-เจล (Sol-gel process) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อัตราส่วนของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล 50:50 ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน ที่อุณหภูมิ 150°C

1.3.3 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค XRD XRF FTIR Field Emission Scanning Electron Microscope Fourier (FE-SEM) Surface area analysis NH_3 Temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) Surface area pore size and pore volume distribution analyzer และ Thermogravimetric Analyzer (TGA)

1.3.4 ทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากแก้วกลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร เพื่อทำการศึกษาผลของตัวแปร คือ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา อัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมงและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.5 วิเคราะห์มูลค่าตลาดของเอทิลีน (Ethylene market size) รวบรวมข้อมูลราคาของเอทิลีน น้ำมันดิบเบรนท์ และราคาของเอทานอล และสรุปผลการวิเคราะห์ ปัจจัยที่มีผลต่อมูลค่าตลาดของเอทิลีนจากบทความบริษัทและที่วิจัยที่วิเคราะห์ และเผยแพร่ขึ้นในปี 2022 จนถึงปี 2024

1.3.6 วิเคราะห์ศึกษาข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ด้านต้นทุนของกระบวนการผลิต รวบรวมข้อมูลการลงทุนไปเอทิลีนในระดับอุตสาหกรรม ในช่วงปี 2022 จนถึงปี 2024 รวมถึงสรุปผลการวิเคราะห์ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับต้นทุนการผลิตและการลงทุนในระดับอุตสาหกรรม

1.3.7 สร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) โดยใช้วิธี DFT (Density Functional Theory) ผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package For Electronic Structure Calculations ณ สถานะพื้น และสถานะกระตุ้นซึ่งเกลต ที่ระดับ B3LYP/aug-cc-PVDZ และ B3LYP/aug-cc-pVTZ ซึ่งศึกษาผ่านทฤษฎี NEB (Nudged Elastic Band) รวมถึงศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ และจลนพลศาสตร์ (Thermodynamics and kinetic properties)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 องค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาจากแก้วข้าวและซีโอไลต์ SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซล-เจลและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ทั้งในทางปฏิบัติและทางทฤษฎีในการวิเคราะห์ผล

1.4.2 องค์ความรู้เกี่ยวกับผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยมีซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.3 องค์ความรู้ของการใช้งานซีโอไลต์ SUZ-4 ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่งระยะเวลาการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.4 องค์ความรู้ของเครื่องมือวิเคราะห์ ทั้งในทางทฤษฎีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และในทางปฏิบัติ

1.4.5 องค์ความรู้ของทฤษฎีของการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลทั้งแบบปฏิกิริยาเอกพันธ์

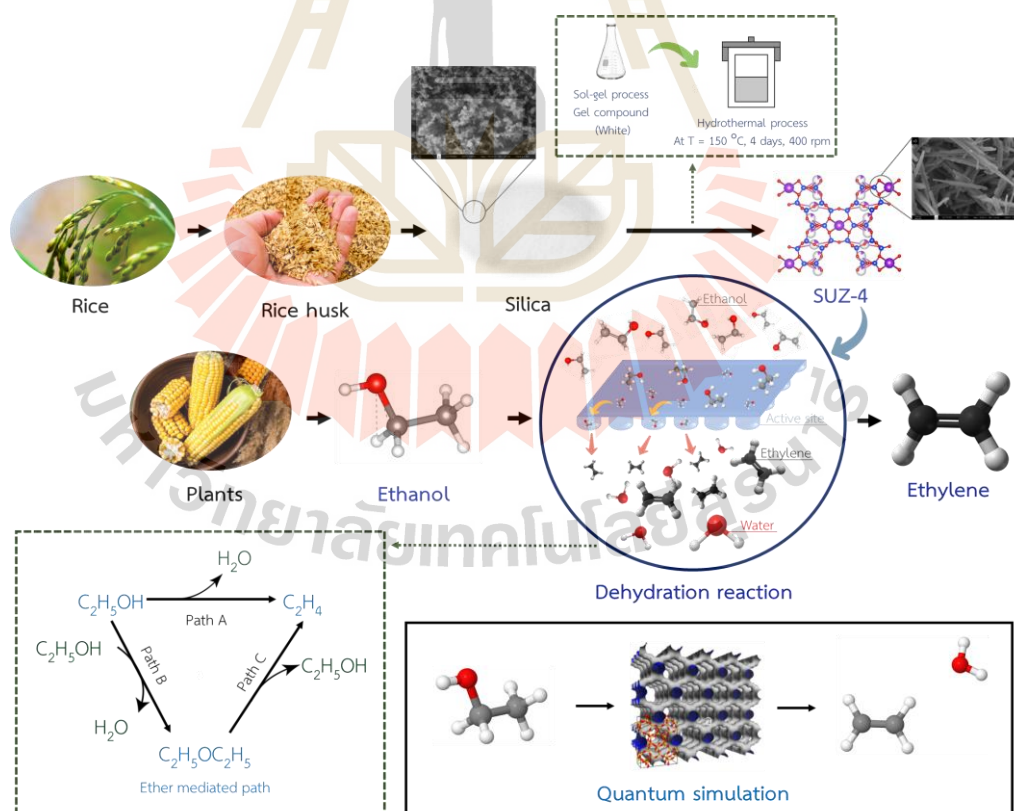
1.4.6 องค์ความรู้ด้านการใช้งานโปรแกรม TURBOMOLE Program Package For Electronic Structure Calculation



บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทของปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้เสนอเนื้อหาและข้อมูลที่ครอบคลุมหัวข้อโครงการวิจัยเรื่องปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยจะกล่าวถึงตั้งแต่แกลบข้าว (Rice husk) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกา (Silica) ซึ่งมีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ที่เป็นองค์ประกอบหลักของกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal process) เพื่อนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล (Dehydration of ethanol) เพื่อใช้ในการผลิตเอทิลีน (Ethylene) ดังที่สรุปไว้ในรูปที่ 2.1 นอกจากนี้ในบทนี้ จะกล่าวถึงทฤษฎีเกี่ยวกับการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน



รูปที่ 2.1 แผนผังขอบเขตงานวิจัย

โดยในบทนี้ได้แบ่งเนื้อหาออกเป็น 4 ส่วนหลัก 1. ปฏิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ (Dehydration of ethanol to produce ethylene using SUZ-4 zeolite) 2. ข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตเอทิลีน (Economic data of the ethylene production process) 3. การสร้างแบบจำลองของปฏิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) และในส่วนสุดท้ายคือ 4. หลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์และโปรแกรมคุณสมบัติ

2.1 ปฏิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ (Dehydration of ethanol to produce ethylene using SUZ-4 zeolite)

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่ควรทราบที่เกี่ยวข้องกับปฏิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ ตั้งแต่ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นส่วนสำคัญของปฏิริยา สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์หลักของงานวิจัยนี้ ซึ่งจะกล่าวตั้งแต่ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ต่อมาจะกล่าวถึงเก้าเกลบที่เป็นส่วนประกอบหนึ่งของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เนื่องจากในงานวิจัยนี้นำเกลบเข้ามาสังเคราะห์เป็นซิลิกา ต่อมาจะกล่าวถึงปฏิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลและการเร่งปฏิริยาวิวิพันธุ์เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิริยาอีกสองส่วนถัดมา คือ การทำความเข้าใจกับสารตั้งต้นที่นำมาใช้ในปฏิริยานี้และผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับงานวิจัยนี้ คือ เอทานอลและเอทิลีน ตามลำดับ โดยจะเจาะลึกถึงคุณสมบัติของสารทั้งสองนี้ รวมถึงกล่าวถึงที่มาของกระบวนการผลิตเดิมอีกทั้งยังทำการสืบค้นข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์และในส่วนสุดท้าย คือ การสรุปภาพรวมความเป็นไปได้ของงานวิจัยจากปัจจัยและทฤษฎีที่กล่าวมาในส่วนนี้

2.1.1 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (Crystalline Aluminosilicates) เกิดจากซิลิเกต (SiO_4) และอะลูมินา (AlO_4) (Smith, 1984) ที่มีโครงสร้างเป็นสามมิติ โดยอะตอมของซิลิกอนไดออกไซด์เชื่อมต่อกันแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ผ่านอะตอมของออกซิเจน (Tavolaro & Drioli, 2010) ซีโอไลต์มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กทำให้ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวดูดซับและเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิริยา (อัศวสุชี, 2017) สามารถพบได้จากธรรมชาติและเกิดจากการสังเคราะห์ ซึ่งซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) (Li et al., 2015) ชนิดของซีโอไลต์มีมากกว่า 200 ชนิดตามโครงสร้างและคุณสมบัติที่ต่างกันแต่ในทางอุตสาหกรรมมีการใช้ไม่ถึง 10 ชนิด โดยหนึ่งในสาเหตุเกิดจากต้นทุนการเตรียมที่สูง (J. D. Rimer, 2014) ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติในรูปของแร่ธาตุ เช่น ซีโอไลต์ชนิดคลินอปติโลไลต์ (Clinoptilolite) พบได้ในหลายแห่งทั่วโลก ส่วนซีโอไลต์ที่

ได้จากการสังเคราะห์โดยมนุษย์ซึ่งสามารถสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการโซล-เจล (Speybroeck et al., 2015)

2.1.1.1 ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ถูกบันทึกในรายงานทางวิทยาศาสตร์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1765 ซึ่งถูกพบในรูปของแร่สติบไนท์ (Stibnite) ซึ่งเรียกว่า “หินเดือด” (Mineral stilbite) โดยรากศัพท์ของ Zeolite มาจาก “Zeo” ในภาษากรีก แปลว่า เดือด หรือ ต้ม ส่วนคำว่า “Lithos” แปลว่า หิน ในภาษากรีกและซีโอไลต์สามารถพบได้ตามธรรมชาตินับตั้งแต่อดีต อีกทั้งมนุษย์ยังสามารถพัฒนาและสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้อีกด้วย (Zimmermann & Haranczyk, 2016)

จากตาราง 2.1 แสดงประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์ที่มีการค้นพบและพัฒนาจากนักวิจัยมากมายนับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1777 จนถึงปัจจุบันยังมีการหิบบกซีโอไลต์มาศึกษาพัฒนาและใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆอีกมาก ในรายงานฉบับนี้จะกล่าวไว้ในหัวข้อตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานซีโอไลต์ต่อมานับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1940 เริ่มมีการสังเคราะห์และนิยามซีโอไลต์ที่หลากหลาย คุณสมบัติ โครงสร้างเกิดการจำแนกและนิยามชื่อให้กับซีโอไลต์ดังที่แสดงในตาราง 2.2

ตารางที่ 2.1 ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์ในปี ค.ศ. 1777-1940 (Behrman, 1925)

ปี ค.ศ.	ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์
1777	Fontana ได้อธิบายปรากฏการณ์การดูดซับบนถ่าน
1840	Damour พบว่าผลึกของซีโอไลต์สามารถจัดน้ำออก (Dehydrate) ได้โดยอุณหภูมิไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
1845	Schafhautle ค้นพบการสังเคราะห์ควอตซ์ด้วยความร้อนผ่านหม้อหนึ่งความดันไอน้ำ (Autoclave)
1850	Way และ Thompson อธิบายถึงการแลกเปลี่ยนไอออนในดิน
1858	Eichhorn แสดงการผันกลับของการแลกเปลี่ยนไอออนบนแร่ซีโอไลต์
1862	St. Claire Deville รายงานการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรก
1896	Friedel ได้พัฒนาแนวคิดเกี่ยวกับโครงสร้างของการคายน้ำซีโอไลต์
1909	Grandjean สังเกตว่าแร่ชาบาไซต์ (Chabazite) ที่ขาดน้ำจะดูดซับแอมโมเนีย อากาศ และโมเลกุลอื่นๆ
1925	Weigel และ Steinhoff รายงานผลกระทบของตะแกรงโมเลกุลเป็นครั้งแรก
1927	Leonard อธิบายการใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นครั้งแรกในการสังเคราะห์แร่
1930	Taylor และ Pauling ทำการกำหนดโครงสร้างซีโอไลต์ขึ้นครั้งแรก
1932	McBain ก่อตั้งคำว่า “Molecular sieve” เพื่อกำหนดวัสดุของแข็งที่มีรูพรุนซึ่งทำหน้าที่เป็นตะแกรงในระดับโมเลกุล
1930-1940	Barrer เริ่มบุกเบิกในการดูดซับและสังเคราะห์ซีโอไลต์

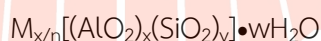
ตารางที่ 2.2 ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์ในปี ค.ศ. 1950-2001 (Behrman, 1925)

ปี ค.ศ.	ประวัติความเป็นมาของซีโอไลต์
1950	Milton และ Breck จาก Union Carbide ได้พัฒนาการตกผลึกของเจลปฏิกิริยา (Reactive gel) ในปัจจุบันถูกมองว่าเป็นวิธีสังเคราะห์ที่มาตรฐานของซีโอไลต์
1964	Breck ค้นพบซีโอไลต์ชนิด Y ซึ่งเป็นที่นิยมสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวแบบใช้ตัวเร่ง (Catalytic cracking)
1969	Argauer และ Landolt ได้สังเคราะห์ ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ที่มีซิลิกาสูงเป็นครั้งแรก ถูกนำมาใช้ในกระบวนการต่างๆจำนวนมากที่สุด
1977	มีการก่อตั้ง The International Zeolite Association (IZA) เพื่อมาจำแนกประเภทของซีโอไลต์ตามโครงสร้าง
1984	เริ่มคิดค้น Chalcogenide zeolite คือ SAPO-34 ซึ่งถูกนำไปใช้ในโรงงานถ่านหิน
2001	IZA ได้เผยแพร่ข้อมูลโครงสร้างของซีโอไลต์สู่สาธารณะผ่านเว็บไซต์ www.iza-online.org

2.1.1.2 คุณสมบัติของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นอะลูมิโนซิลิเกตที่เป็นผลึกของธาตุหมู่ IA และหมู่ IIA เช่น โซเดียม โพแทสเซียมและแคลเซียมในทางเคมี (Flanigen, 2001)

สูตรเคมีทั่วไป ((Flanigen, 2001), (Newsam, 1986))



เมื่อ n คือ ความจุของไอออนบวก

M และ w คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำต่อหน่วยเซลล์

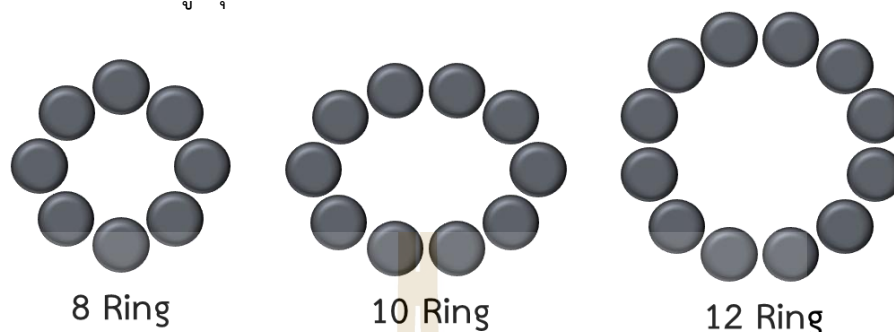
x และ y คือ จำนวนรวมของเตตระฮีดรอลต่อหน่วยเซลล์

หมายเหตุ : y/x มักจะมีค่าระหว่าง 1-5 และสำหรับซีโอไลต์ที่มีซิลิกาสูง y/x มีค่าประมาณ 10-100

ซีโอไลต์มีความซับซ้อนและเป็นผลึกพอลิเมอร์อนินทรีย์ ในรูปแบบสามมิติที่เชื่อมต่อกันผ่าน 4 ส่วน คือ AlO_4 SiO_4 เตตระฮีดรอล เชื่อมโยงต่อกันผ่านอะตอมของออกซิเจน โดยมากกว่า 50 โครงสร้างที่แตกต่างกันของซีโอไลต์ มีขนาดรูพรุนตั้งแต่ 0.3-0.8 nm และปริมาตรรูพรุนตั้งแต่ 0.1-0.35 nm ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์สามารถแบ่งได้ตามความสามารถในการบรรจุอะตอมของออกซิเจน ซึ่งสามารถแบ่งได้ 3 ขนาด ดังที่แสดงในรูปที่ 2.2

โดยที่รูพรุนขนาดเล็ก กลาง และใหญ่ ประกอบด้วย 8 10 และ 12 วงของออกซิเจนตามลำดับ ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.3-0.45 0.45-0.6 และ 0.8 nm ตามลำดับ

(Flanigen, 2001; McCusker & Baerlocher, 2001; Speybroeck et al., 2015) ตัวอย่างของชนิดของซีโอไลต์ที่มีขนาดของรูพรุนดังที่แสดงในตาราง 2.3



รูปที่ 2.2 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ทั่วไปแสดงการบรรจุอะตอมของออกซิเจน

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างการจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน

Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5Å	4.5-6.0Å	6.0-8.0Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

การจำแนกประเภทของโครงสร้างซีโอไลต์ถูกเสนอครั้งแรกโดย Meier และ Olson ในปี 1970 และได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวาง ซึ่งดูการเชื่อมต่อของอะตอมที่มีการประสานแบบเตตระอีตรอล (T-atoms) ของโครงร่างโดย The International Zeolite Association (IZA) ได้จำแนกประเภทของซีโอไลต์ตามโครงสร้างผ่านเว็บไซต์ www.iza.structure.org และจากข้อมูลของ Database of Zeolite Structures แสดงประเภทของโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งมีมากกว่า 200 ประเภท

หากพูดถึงความเป็นกรดของซีโอไลต์ถือเป็นคุณสมบัติสำคัญของซีโอไลต์ โดยสามารถจำแนกเพื่ออธิบายความเป็นกรดของซีโอไลต์ได้ 4 ประเภท คือ ตำแหน่งกรดตามธรรมชาติ (Brønsted acid และ Lewis acidity) ความหนาแน่นหรือความเข้มข้นของตำแหน่งความแข็งแรง การกระจายความแข็งแรงของกรด และตำแหน่งที่แม่นยำของตำแหน่งกรด (Weitkamp, 2000)

2.1.1.3 ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานซีโอไลต์

การใช้งานซีโอไลต์มีความหลากหลายในอุตสาหกรรม ซึ่งมีความสำคัญทางเศรษฐกิจ โดยการใช้งานสามารถใช้ได้ใน 3 ส่วนหลักที่เป็นที่นิยม คือ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) ใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange process) และใช้ในกระบวนการแยกแก๊ส (Gas separations) (Speybroeck et al., 2015)

1) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

ถูกใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี มีความสำคัญทางเศรษฐกิจมากที่สุด โดยใช้ประโยชน์จากความเป็นกรดของซีโอไลต์ เนื่องจากโครงสร้างและตำแหน่งของ Brønsted acid และ Lewis acid sites (Structures, 2017) การใช้ซีโอไลต์ในอุตสาหกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นในปี 1960 โดยถูกใช้ในปฏิกิริยาการแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Cracking catalysts) (Hölderich et al., 1988)

ปฏิกิริยาเอซิลเลชัน (Acylation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของเบนซีนด้วยหมู่เอซิล (Acyl group) การผลิตสารแอนทราควิโนน (Anthraquinone) จากเบนซีน และพาทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 550°C โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีผลลัพธ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ แอนทราควิโนน 98% และเบนโซฟีโนน 2% (Hölderich et al., 1988)

การเติมและกำจัดกรด (The Addition and Elimination of Acids) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 และ H-ZSM-12 ที่อุณหภูมิ 150-200°C และ 25 bar ให้กับโอเลฟินส์ พบว่าคาร์บอกซิเลตมีความสามารถในการคัดเลือก 80% (Hölderich et al., 1988)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ออกซิเจน (Oxidation Reactions with Oxygen) ของโอเลฟินส์เพื่อเปลี่ยนเป็นสารประกอบคาร์บอนิล ซึ่งดำเนินการผ่านสถานะก๊าซบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Cu-Y ซีโอไลต์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องพยายามทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยการใช้เกลือผลลัพธ์ที่ได้ คือ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Cu-erionite Pd/Cu-mordenite และ Pd/Cu-faujasite ให้ค่าการเลือก 90% 70% และ 40% ตามลำดับ (Hölderich et al., 1988)

การก่อตัวของอีเทอร์และเอสเทอร์ (The formation of ethers and esters) โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ใช้เมทานอลโดยให้ผลลัพธ์อัตราการเปลี่ยนแปลง 80% และให้ค่าการเลือกของไดเมทิลอีเทอร์ 100% บนผลึกของอะลูมินซิลิเกตซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 390°C (Hölderich et al., 1988)

2) ใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange process)

กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นคุณสมบัติภายในของซีโอไลต์ส่วนใหญ่ ซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุในซีโอไลต์ ตัวอย่างเช่น ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) ไทเทเนียม (Ti) โดยที่ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ริเริ่มขึ้นในปี 1990 (Caputo & Pepe, 2007)

สำหรับซีโอไลต์ชนิด A ถูก Franklin และ Townsend นำมาทำการศึกษาความสมดุลของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนแบบไบนารี โดยศึกษาองค์ประกอบภายในของซีโอไลต์จำพวกนี้ประกอบ คือ Na/Ca Na/Mg และ Ca/Mg ในซีโอไลต์ชนิด A ผลลัพธ์ที่ได้พวกเขาสามารถนำข้อมูลการทดลองไปใช้ทำนาย ทั้งคุณภาพของการแลกเปลี่ยนไบนารีและแบบไตรภาคได้สำเร็จ (Townsend & Coker, 2001)

หากพูดถึงผู้ที่ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของระบบแลกเปลี่ยนไอออนที่เกี่ยวข้องกับสารละลาย คือคณะวิจัยของ Drummond, DeJonge และ Rees ที่ได้แสดงผลการยับยั้งของอัตราการแลกเปลี่ยนแคลเซียมที่แมกนีเซียม (Townsend & Coker, 2001)

Annelie Hedström ได้ใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออนในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย อีกทั้งยังนำเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อการนำไนโตรเจนกลับมาใช้ใหม่ด้วย โดยพบว่าแร่ธาตุในซีโอไลต์แต่ละชนิดมีอิทธิพลต่อการดูดซับแอมโมเนีย (Hedström, 2001)

3) ใช้ในกระบวนการแยกแก๊ส (Gas separations)

กระบวนการแยกแก๊สใช้หลักการของกระบวนการดูดซับซึ่งในปี ค.ศ. 1960 และ 1970 มีการนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์มากขึ้น สำหรับกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ การผลิตออกซิเจน การฟอกอากาศและการทำให้แห้งในกระบวนการต่างๆ (Ackley et al., 2003)

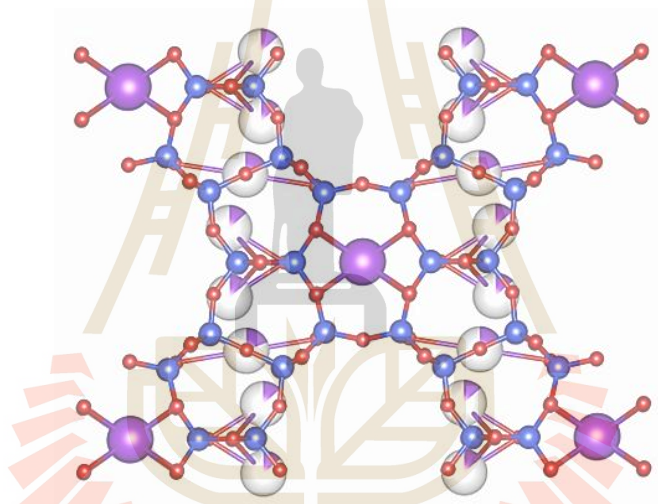
Kanna Aoki และคณะได้ทำการศึกษากระบวนการดูดซับในซีโอไลต์ชนิด A โดยสังเคราะห์จากความร้อนบนพื้นผิวด้านนอกของท่อ R-อลูมินาที่มีรูพรุนโดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 308-473 K จำนวนการทำซ้ำมากกว่า 40 รอบ ในระยะเวลา 4 เดือน เมื่อมีรูพรุนซีโอไลติกในซีโอไลต์ที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.4-0.43 นาโนเมตร และรูพรุนที่ไม่ใช่ซีโอไลติก พบว่าโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่า C_2H_6 ไม่สามารถซึมผ่านรูพรุนซีโอไลติกได้ แต่โมเลกุลของ H_2O สามารถซึมผ่านได้ (Aoki et al., 2000)

Vroon และคณะรายงานว่าเมมเบรนชนิด MFI ที่ก่อตัวบน R-อะลูมินาได้แสดงการเลือกของการซึมผ่านของ $n-C_4H_{10}/i-C_4H_{10}$ ที่อุณหภูมิ 25°C และ 200°C โดยมีค่าการเลือกอยู่ที่ร้อยละ 90 และ 11 ตามลำดับ (Kusakabe et al., 1997)

2.1.2 SUZ-4 ซีโอไลต์

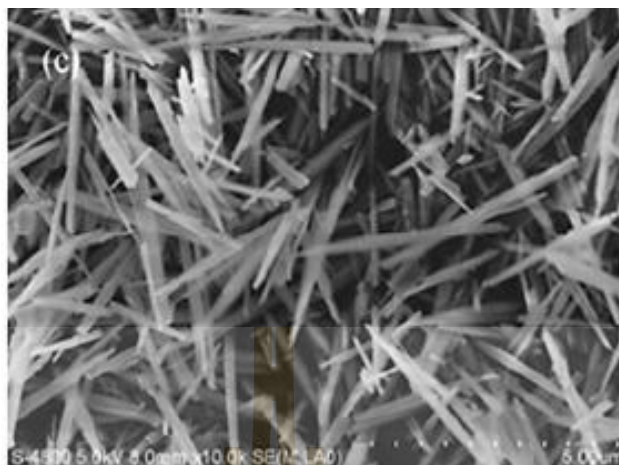
2.1.2.1 ประวัติความเป็นมาและคุณสมบัติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

เป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย Barri (A. C. Gujar et al., 2005; S.A., 1992) ถูกจดสิทธิบัตรโดยบริษัทน้ำมันและก๊าซขนาดใหญ่ ในประเทศ อังกฤษ คือ บริษัท British Petroleum ซึ่งจดสิทธิบัตรในปี 1992 (Gujar & Price, 2002; Pornrattanapimolchai & Worathanakul, 2013; Zhou et al., 2016) SUZ-4 ซีโอไลต์ เป็น อะลูมิโนซิลิเกต (Meng & Xiao, 2014) โดยโครงสร้างภายในเป็นโครงสร้างรูพรุนแบบสามมิติ (3-dimensional pore) ที่มีช่องรูพรุนที่มีขนาดอะตอมของออกซิเจน 8 อะตอมและ 10 อะตอม (Gao et al., 2021; Xiong et al., 2020) จากรูปที่ 2.3 สามมิติจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากฐานข้อมูล IZA โดยรูปแบบของโครงสร้างเป็นรูปแบบ SZR (Sunbury Zeolite with sequence number four) (Dyballa et al., 2018; Structures, 2006)

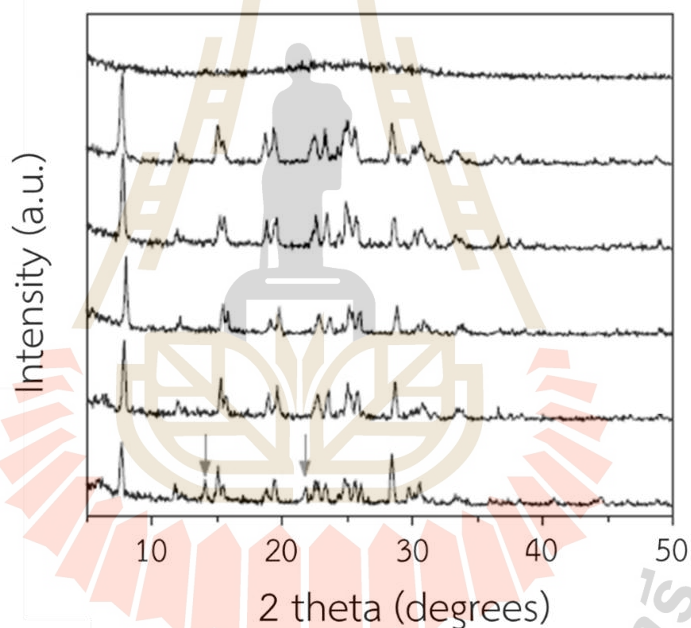


รูปที่ 2.3 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

คุณสมบัติเฉพาะของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 คือ ลักษณะของผลึกอสัณฐาน จะมีรูปร่างคล้าย “เข็ม” (Dyballa et al., 2018; Gao et al., 2021; Gao, Wang, et al., 2012; Gao et al., 2014; Turapan et al., 2012; Vongvoradit & Worathanakul, 2012; Zhou et al., 2014) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งได้มาจากการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope) และเมื่อนำซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ไปวิเคราะห์ผ่านเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) เพื่อดูคุณสมบัติเชิงโครงสร้างขององค์ประกอบภายในสารสำหรับ SUZ-4 มีช่วงของพีคจากเครื่อง XRD สำหรับ 2θ ในช่วง 5° - 50° พบว่าพีคมักเกิดอยู่ในช่วง 7.5° - 28.6° (Gao et al., 2021; Gao et al., 2013; Turapan et al., 2012; Zhang et al., 2011; Zhou et al., 2012) ดังที่แสดง ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ในรูปที่ 2.5 ซึ่งใช้ในการยืนยันองค์ประกอบของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



รูปที่ 2.4 ผลการวิเคราะห์ SUZ-4 จากเครื่อง SEM (Zhou et al., 2014)



รูปที่ 2.5 ผลการวิเคราะห์ SUZ-4 จากเครื่อง XRD (Zhou et al., 2012)

หากพูดถึงการใช้งานที่ดีสำหรับซีโอไลต์ในงานการดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา คุณสมบัติสำคัญที่ส่งผลต่อการใช้งาน คือ พื้นที่ผิว (Surface area) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่อง Surface area pore size and pore volume distribution analyzer โดยใช้การดูดซับของไนโตรเจน (N_2) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ก็มีความแตกต่างกันในแต่ละงานวิจัย ตัวอย่างเช่น Hualan Zhou และคณะใช้อุณหภูมิเพื่อไล่สารภายในเครื่อง 300°C และวัดค่าการดูดซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 196°C สำหรับ P. Vongvoradit และ P. Worathanakul ใช้อุณหภูมิของการดูดซับที่ 150°C ต่อมา Shan Gao และคณะ รวมถึง Thitipop และคณะก็ทำการวัดค่าที่ -196.15°C เช่นกัน ซึ่งผลการวิเคราะห์ช่วงของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติรูพรุนและเคมีพื้นผิวของซีโอไลต์

Zeolite	Pore volume (cm ³ /g)	BET Surface area (m ² /g)	H ₂ uptake (mL/gPt)	Coke amount (wt.%)	Reference
H-SUZ-4	0.195	378	-	-	(Zhou et al., 2016)
PtSn/SUZ-4	0.181	339	8	14.5	
SUZ-4	0.6407	446.2	-	-	(Vongvoradit & Worathanakul, 2012)
SUZ-4	2.611	396.4	-	-	(Worathanakul & Kongkachuichay, 2008)
SUZ-4	0.191	312	-	-	(Sirisunthornpanich, 2016)

2.1.2.2 ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานซีโอไลต์ SUZ-4

Hualan Zhou และคณะ (2016) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn ที่มีฐานเป็น SUZ-4 ซีโอไลต์ซึ่งผ่านกระบวนการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลและไฮโดรเทอร์มัล ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ คือ H-SUZ-4 และ PtSnNa-SUZ-4 โดยใช้เทคนิคต่างๆ รวมถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านกระบวนการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) ของโพรเพน (Propane) ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PtSnNa/SUZ-4 มีความทนทานสูง อีกทั้งยังให้ค่าโพรพิลีนสูง (Propylene) และมีความเสถียรสูง ซึ่งสารเติมแต่งโซเดียมไอออนทำให้บริเวณที่เป็นกรดแก่เป็นกลางและป้องกันการก่อตัวของคาร์บอน (Coke) แต่ถึงอย่างไรก็ตามโซเดียมไอออนที่มีปริมาณมากเกินไปจะทำให้ลดความสามารถเร่งปฏิกิริยาลง โดยการเพิ่มโลหะผสม PtSn ทำให้มีอนุภาค Pt มากในรูพรุนของซีโอไลต์ ส่งผลให้เกิดการปิดใช้งานได้อย่างง่ายดายมากขึ้นด้วยโค้ก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโซเดียมไอออนอยู่ที่ 0.5-1.5% โดยน้ำหนักทำให้กระบวนการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนโพรเพนเป็นโพรพิลีนเกิดค่าการเลือกสูงสุด (Zhou et al., 2016)

S. Turapan และคณะ (2012) โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/SUZ-4 จากวิธีแลกเปลี่ยนไอออนแบบเดิมจากซีโอไลต์ชนิด K/SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซล-เจลและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล 150 °C เป็นเวลา 4 วัน อัตราส่วน SiO₂:Al₂O₃ M ที่อัตราส่วน 21.2 ซึ่งเติม Fe(II) ในปริมาณแตกต่างกันใน K/SUZ-4 ผ่านการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง XRD AAS FTIR และ SEM/EDS ผลวิจัยพบว่าโครงสร้างซีโอไลต์ Fe/SUZ-4 ยังคงมีการกระจายขนาดรูพรุนที่แคบและผลึกคริสตัลมีลักษณะเป็นรูปเข็ม (Turapan et al., 2012)

Shan Gao และคณะ (2021) มีความตั้งใจในการนำกากอุตสาหกรรมซิลิกาฟุ่ม (SF) และเถ้าอะลูมิเนียม (AA) มารีไซเคิลเป็นวัตถุดิบ วัสดุทดแทนสารเคมีสำหรับการใช้ในการสังเคราะห์ SUZ-4 (L-SUZ-4) ที่ยั่งยืนและมีต้นทุนที่ต่ำ ซึ่งสัดส่วนของการสังเคราะห์ คือ $x\text{KOH}(x = 7.84-9.33):y\text{Al}_2\text{O}_3(y = 0.81-1.10):2.6\text{TEAOH}:21.2\text{SiO}_2:z\text{H}_2\text{O}(z = 330.72-712.32)$ ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นระยะเวลา 96 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่า ได้ผลผลิตของ L-SUZ-4 มากถึง 85% ผ่านการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง XRD SEM และ FTIR ซึ่งบ่งชี้ว่าการสังเคราะห์เป็นไปตามกลไกการเปลี่ยนเฟสของของเหลว นอกจากนี้ยังมีการนำ L-SUZ-4 ที่ได้จากการสังเคราะห์มาทำการทดสอบผ่านกระบวนการดูดซับ Cd^{2+} ในน้ำเป็นครั้งแรกโดยให้ปริมาณการดูดซับสูงสุดที่โดดเด่น ($q_{\text{max}} = 263.68 \text{ mg/g}$) ซึ่งประสิทธิภาพการดูดซับมีแนวโน้มสูงสำหรับการกำจัดโลหะหนัก (Gao et al., 2021)

Gujar, A. C. และ G. L. Price (2002) ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ SUZ-4 ในระบบโพแทสเซียมด้วยเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (K^+/TEA^+) ผ่านการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มัล โดยมีเป้าหมายเพื่อค้นหาการตกผลึกของ SUZ-4 ผลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{TEA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ และ $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ เพื่อดูกระบวนการตกผลึกของ SUZ-4 บริสุทธิ์ อีกทั้งยังได้ศึกษาผลของระยะเวลาการตกผลึกของ SUZ-4 (Gujar & Price, 2002)

Hosun Choo และคณะ (2001) ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนแพลเลเดียมทั้งหมด 4 ชนิด คือ PdH-clinoptilolite PdH-mordenite PdH-ferrierite และ PdHK-SUZ-4 พร้อมกับศึกษาบทบาทของ Pd(I) ที่ถูกเติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบผ่านปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน (Dimerization of ethylene) ผ่านอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ (Electron spin resonance, ESR) ผลการทดสอบพบว่า Pd(I) ที่ถูกเติมเข้าไปในซีโอไลต์มีความคล้ายคลึงกันใน PdH-mordenite และ PdH-ferrierite พบว่า Pd(I) แทรกตัวในช่องของวงแหวนอะตอมออกซิเจนที่ 12 และ 10 ตามลำดับ สำหรับ SUZ-4 แสดงถึงความแตกต่างที่เห็นได้ชัดเจนในวิธี Pd(I) ทำปฏิกิริยากับตัวดูดซับหลายชนิด เช่น แอมโมเนีย เมทานอล และเอทิลีน โดยตัวดูดซับเหล่านี้ได้ทำการลด Pd(II) ให้เป็น Pd(I) ที่อุณหภูมิ 298 K ซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของสองไอออน Pd(I) พบว่า Pd(I) มีผลกับเอทิลีน โดยขึ้นกับสถานะและการเข้าถึงของ Pd(I) อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 นี้มีการหยุดการทำงานลงเมื่อ Pd(I) ลดลงที่เกิดจากเอทิลีนและบิวทีน อีกทั้งผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์บิวทีนพบว่า PdH-clinoptilolite และ PdHK-SUZ-4 ถึงจุดกระจายความร้อนได้เร็วกว่า PdH-mordenite และ PdH-ferrierite (Choo et al., 2001)

2.1.3 เถ้าแกลบ (Rice husk ash)

แกลบข้าวเป็นผลพลอยได้ (By-product) จากข้าวซึ่งเป็นวัตถุดิบอาหารหลักของประเทศที่กำลังพัฒนา อีกทั้งสำหรับประเทศที่พัฒนาแล้วมีการพัฒนาแนวคิดของ “ไม่มีของเสีย” และนำมาเป็น “ทรัพยากรใหม่” (Chandrasekhar et al., 2003) ในงานวิจัยนี้มีความสนใจจะนำแกลบข้าวนี้มาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยผ่านกระบวนการสกัดเพื่อให้เป็นผงซิลิกา ซึ่งมีส่วนประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ G.A. Habeeb และ H.B. Mahmud

(Habeeb & Mahmud, 2010) กล่าวว่าแกลบข้าวเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร โดยคิดเป็นสัดส่วน 20% ของ 649.7 ล้านตัน/ปี ของกำลังการผลิตทั่วโลก

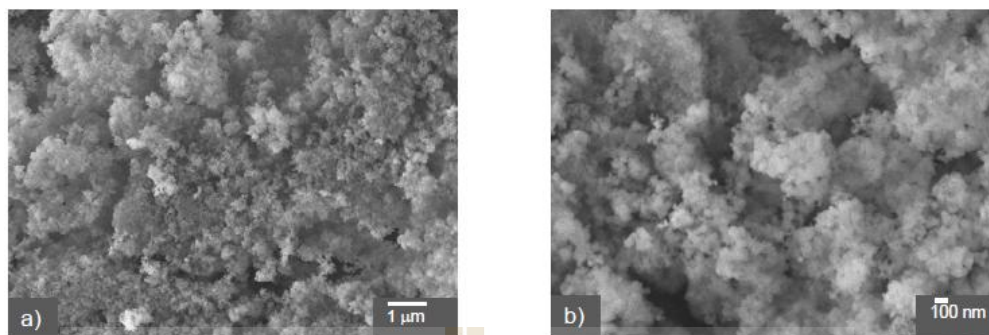
2.1.3.1 คุณสมบัติของเถ้าแกลบ

แกลบข้าวเป็นผลพลอยได้ที่แยกตัวออกจากเมล็ดข้าวในกระบวนการสี ซึ่งแกลบมีสารอินทรีย์ประมาณ 30-50% ของคาร์บอน (Singh, 2018a) M.S. Kulkarni และคณะได้มีการเผยแพร่คุณสมบัติของเถ้าแกลบ ทั้งคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.5 Singh, B กล่าวว่าเดิมทีองค์ประกอบของแกลบข้าวประกอบด้วย เซลลูโลส (Cellulose) 50% ลิกนิน (Lignin) 25-30% ซิลิกา (Silica) 15-20% และมีความชื้น (Moisture) อยู่ประมาณ 10-15% ซึ่งมีค่าความหนาแน่นรวม (Bulk density) อยู่ในช่วง 90-150 kg/m³

ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพของเถ้าแกลบ (Makarand Suresh Kulkarni, 2014)

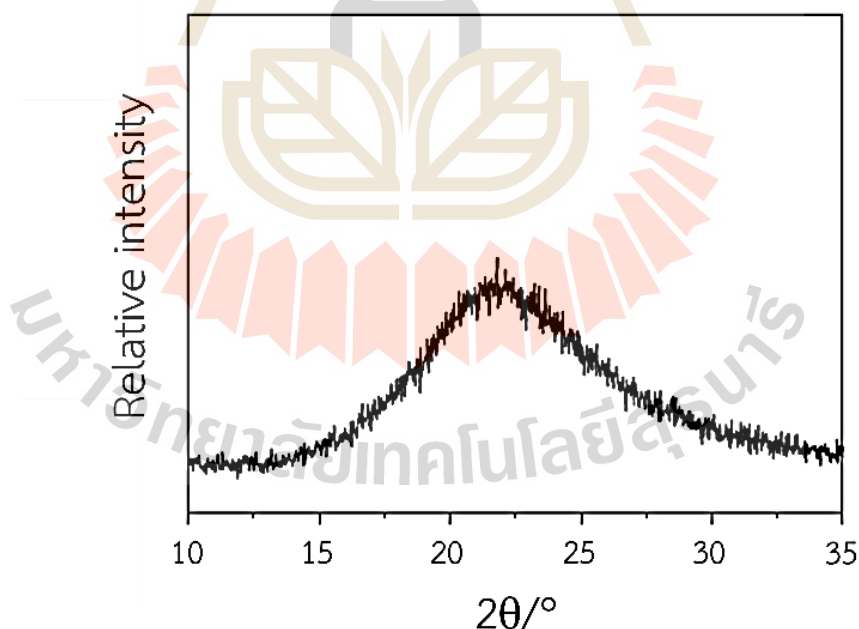
คุณสมบัติทางกายภาพ		คุณสมบัติทางเคมี	
รายละเอียด	คุณสมบัติ	รายละเอียด	สัดส่วน
สี	เทา	Silicon dioxide	86.94%
รูปร่างพื้นผิว	ไม่สม่ำเสมอ	Aluminum oxide	0.20%
แร่วิทยา	ไม่ใช่ผลึก	Iron oxide	0.10%
ขนาดอนุภาค	< 45 microns	Calcium Oxide	0.3-2.2%
กลิ่น	ไม่มีกลิ่น	Magnesium Oxide	0.2-0.6%
แรงดึงดูดเฉพาะ	2.3	Sodium Oxide	0.1-0.8%
รูปร่าง	ละเอียดมาก	Potassium Oxide	2.15-2.30%
		Ignition Loss	3.15-4.4%

แกลบข้าวที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ซิลิกา ซึ่งมีซิลิกอนไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบหลัก สามารถวิเคราะห์ผ่านเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงเพื่อมาพิสูจน์คุณสมบัติของซิลิกอนไดออกไซด์ โดยการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope) เป็นอีกหนึ่งวิธีการวิเคราะห์ S. Musić และคณะได้ทำการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง FE-SEM ที่กำลังขยาย 1 μm และ 100 nm ดังที่แสดงในรูปที่ 2.6 (a) และ (b) ตามลำดับ เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติของอนุภาคของ SiO₂ ซึ่งพบว่าขนาดของโมเลกุล SiO₂ มีขนาดประมาณ 15-30 nm (Musić et al., 2011) โดยรูปร่างของโมเลกุลมีลักษณะเป็นทรงกลมเล็กๆเรียงตัวกันเป็นกลุ่ม



รูปที่ 2.6 ผลการวิเคราะห์ FE-SEM ของ SiO_2 ที่กำลังขยาย $1\ \mu\text{m}$ และ $100\ \text{nm}$
(Musić et al., 2011)

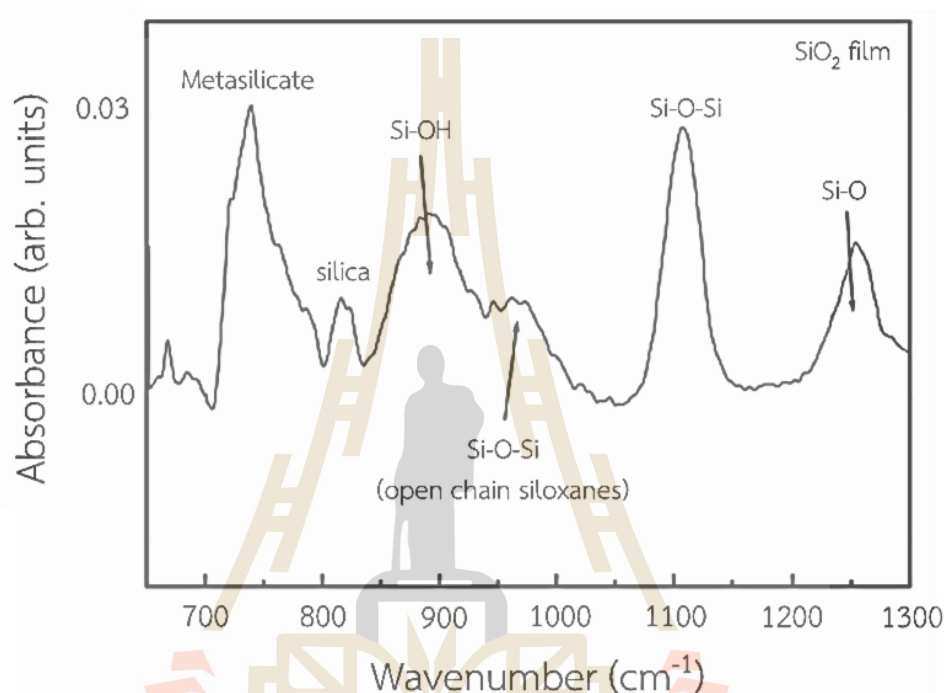
ต่อมานำมาทำการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง XRD (X-ray Diffraction) และ FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) เพื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างขององค์ประกอบของซิลิกาจำแนกและวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล ตามลำดับ S. Musić และคณะกล่าวว่าผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ของ SiO_2 พบว่าพีคที่บันทึกผ่านมุม Bragg ที่ 2θ มีค่า 21.8° และผลการทดลองของเขาเองได้ผลของพีคที่ 2θ มีค่าเท่ากับ 23° ดังที่แสดงในรูปที่ 2.7 (Musić et al., 2011) R. S. Dubeya และคณะที่ทำการศึกษาระบบการสังเคราะห์ SiO_2 ในระดับนาโน ได้ผลการวิเคราะห์ XRD ของพีคอยู่ในช่วง $21-23^\circ$ (Dubey et al., 2015)



รูปที่ 2.7 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ SiO_2 ที่ 2θ (Dubey et al., 2015)

จากรูปที่ 2.8 Oh, T. และ Choi, C.K ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบาง Si-O-C ที่สร้างขึ้นจากกระบวนการปรับปรุงพลาสมาและฟิล์มบาง SiO_2 จากการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง FT-IR กล่าวว่า SiO_2 ปรากฏที่สเปกตรัม FTIR ในช่วงความยาวคลื่นที่ $600\ \text{cm}^{-1}$ ถึง

3500 cm^{-1} และในช่วงของความยาวคลื่นที่ 700 cm^{-1} ถึง 950 cm^{-1} จะประกอบไปด้วยพันธะของ Si-C C-O และ Si-O ที่ความยาวคลื่น 1108 cm^{-1} บ่งชี้ถึงพันธะของ Si-O-Si (Oh, 2010) Panwar, K. และคณะได้สังเคราะห์ Ag-SiO₂ ได้อธิบายผลการวิเคราะห์ FT-IR ของ SiO₂ ว่าลักษณะเฉพาะของพีคของ Silica พบว่าที่ 798 cm^{-1} 960 cm^{-1} และ 1100 cm^{-1} แสดงถึงพันธะของ Si-O-Si Si-OH และ Si-O-Si ที่สั้นสะเทือน ตามลำดับ (Panwar et al., 2015)



รูปที่ 2.8 ผลการวิเคราะห์ FT-IR ของฟิล์ม SiO₂ (Oh, 2010)

2.1.3.2 ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานเถ้าแกลบ

Al-Khalaf, M. N. และ H. A. Yousif นำเถ้าแกลบเตรียมสำหรับเป็นปอซโซลานา โดยคุณสมบัติของซิลิกายังคงอยู่ในรูปอสัณฐาน ซึ่งการนำเถ้าแกลบมาทดแทนปูนซีเมนต์บางส่วน ทำให้แรงอัดและปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงต่างกัน ผลการทดสอบพบว่าสามารถทดแทนได้ 40% โดยไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงกำลังอัดเมื่อเทียบกับก่อนผสม และหลังผสม ซึ่งผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงอยู่ในระดับมาตรฐานของอเมริกา (American Standard) (Al-Khalaf & Yousif, 1984)

Zou, Y. และ T. Yang ได้กล่าวยกตัวอย่างการใช้งานของเถ้าแกลบผ่านกระบวนการดูดซับของ Proctor และ Palaniappan ในปี 1989 โดยพวกเขาได้เปรียบเทียบการดูดซับของเถ้าแกลบสองชนิด คือ เถ้าแกลบจากการเตรียมอัลคาไลน์โดยผ่านการอบชุบบางส่วนที่ค่า pH 8.7 และเถ้าแกลบที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วย H₂SO₄ ที่ค่า pH 6.6 ผลการทดสอบพบว่าเถ้าแกลบที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วย H₂SO₄ พบว่ามีค่าการดูดซับใกล้เคียงกับเชิงพาณิชย์ (Zou & Yang, 2019)

Hossain, S. S. และคณะ ได้กล่าวถึงการใช้งานในอุตสาหกรรมยา ซึ่ง Chen ได้ทำการสังเคราะห์ Mesoporous bioactive glass (MBG) จากเถ้าแกลบผ่านวิธีโซล-เจล เพื่อประยุกต์ใช้ในการนำส่งยาและการทำกระดูกในทางการแพทย์ ผลลัพธ์ที่ได้พบว่าเถ้าแกลบนี้นั้นมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้อย่างดีเยี่ยม โดยไม่ส่งผลต่อเซลล์และ MBG-folic ด้วยยาต้านมะเร็งที่ไม่ละลายน้ำ (Camptothecin) ที่ทำลายเซลล์มะเร็งได้อย่างมีประสิทธิภาพจนสามารถนำ MBG ที่ผลิตได้จากเถ้าแกลบมาใช้ในการแพทย์ได้ (Hossain et al., 2018)

Feng, Q. และคณะ มีความสนใจที่จะนำเถ้าแกลบซึ่งเป็นของเสียจากเกษตรกรรม มาทำการดูดซับโลหะหนัก คือ ตะกั่ว (Lead) และปรอท (Mercury) โดยทำการศึกษาตัวแปรของระยะเวลาความแข็งแรงของไอออนโลหะหนัก ขนาดอนุภาคของโลหะหนัก และค่า pH ผลการศึกษาพบว่าเถ้าแกลบมีความเหมาะสมสำหรับกระบวนการดูดซับโลหะหนัก (Feng et al., 2004)

Wang, H. P. และคณะ นำเถ้าแกลบที่ได้จากแกลบข้าวมาทำการสังเคราะห์ซิลิกา เพื่อนำมาเป็นองค์ประกอบในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-48 ซึ่งผลการสังเคราะห์พบว่าซีโอไลต์ชนิด ZSM-48 พบว่าความบริสุทธิ์ของผลึกสูงถึง 99% สรุปได้ว่าสามารถนำเถ้าแกลบที่มีองค์ประกอบของซิลิกาสูงมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-48 ได้ (Wang et al., 1998)

2.1.4 ปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล (Dehydration reaction of ethanol)

หลังสงครามโลกครั้งที่สองมีกระบวนการทางเคมีจำนวนมากไม่น้อยที่มีพื้นฐานมาจากพืชผล ทางเกษตรและในปัจจุบันทั่วโลกกำลังมองหากระบวนการทางเลือกที่ยั่งยืน โดยงานวิจัยแรกที่ถูกเปิดปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ในปี 1797 ซึ่งต่อมาปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลถูกนำมาศึกษามากมายผ่านตัวเร่งปฏิกริยาหลากหลายชนิด ตัวอย่างเช่น อะลูมินา (Alumina) ซิลิกา (Silica) ซิลิกา-อะลูมินา (Silica-Alumina) ซีโอไลต์ (Zeolites) เหล็กออกไซด์ (Metal oxide) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) และฟอสเฟต (Phosphates) (Morschbacker, 2009) ดังที่แสดงในตารางที่ 2.6 และ 2.7

ตารางที่ 2.6 การสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแยกเอทานอลไปเป็นเอทิลีนและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	ethylene selectivity	Ethanol conversion	Temperature (°C)	Ref.
TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	99.40%	100%	360-500	(Fan et al., 2013)
0.5% La-2% P-HZSM-5	99.90%	100%	240-280	
Nano-CAT	99.70%	100%	240	
Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	99.20%	100%	220	
TPA-MCM-41	99.90%	98%	300	
STA-MCM-41	99.90%	99%	250	
TRC-92	99.00%	70%	280	
SynDol (Halcon) (SD, USA)	96.80%	99%	450	
Zeolite HZSM-5 modified with 0.5% Spherical catalyst with γ-Al ₂ O ₃	99.6-100%	99.5-100%	350-450	(Mendiet a et al., 2020)
Al ₂ O ₃ -MgO /SiO (syndol)	97.0%	97.0-99.0%	450	
Zeolite ZSM-5 modified with zinc and manganese	94.0%	99.0%	400	

ตารางที่ 2.7 การสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแยกเอทานอลไปเป็นเอทิลีนและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

Catalyst	ethylene selectivity	Ethanol conversion	Temperature (°C)	Ref.
Zeolite ZSM-5	80.0%	99.0%	400	(Mendieta et al., 2020)
Zeolite HZSM-5	49.0%	96.0%	400	
γ -Al ₂ O ₃	94.0%	99.0%	350-450	
γ -Al ₂ O ₃	92.0%	85.6%	450	
10% Ti/ γ -Al ₂ O ₃	98.7%	90.0%	410	
γ -Al ₂ O ₃	90.0%	90.0%	460	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	-	300	(Gallo et al., 2014)
45Mn ₂ O ₃ :45Fe ₂ O ₃ :10SiO ₂	-	-	400	
V-MCM-41	67.0%	99.0%	400	
WO _x -silicate (W/Si=0.16)	>99.0%	92.0%	350	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	88.0%	87.0%	250	
La-ZSM-5	99.5%	98.5%	260	
SAPO-34	94.3%	91.2%	350	
Ni-SAPO-34	98.8%	93.4%	350	

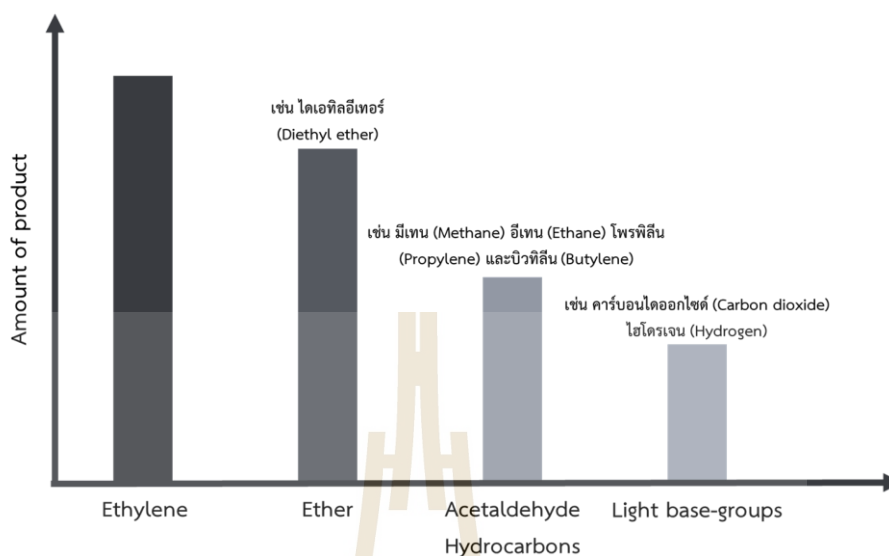
เป็นปฏิกิริยาที่ขจัดน้ำออกจากสาร ซึ่งเป็นปฏิกิริยาพื้นฐานในทางเคมีอินทรีย์ โดยปกติแล้วปฏิกิริยานี้จะไม่เกิดหรือเกิดขึ้นได้ยากกับตัวทำละลายที่เป็นน้ำ เนื่องจากปฏิกิริยาจะให้ผลผลิตเป็นน้ำออกมาอยู่แล้ว แต่ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ โดยการใช้ตัวเร่งประเภท Surfactant-type acid catalyst ซึ่งจะมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) จะทำให้ปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในน้ำเกิดเป็น Emulsion droplets เกิดขึ้นซึ่งจะมีส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และจะมีส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) อยู่ด้านนอกทำให้เมื่อเกิดปฏิกิริยาสารตั้งต้นจะถูกจัดให้อยู่บริเวณด้านในตรงกลางของโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาและเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป โมเลกุลของน้ำจะถูกผลักให้ออกมาอยู่ด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังที่แสดงในรูปที่ 2.9 (Li & Chen, 2006)

ตารางที่ 2.8 เงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

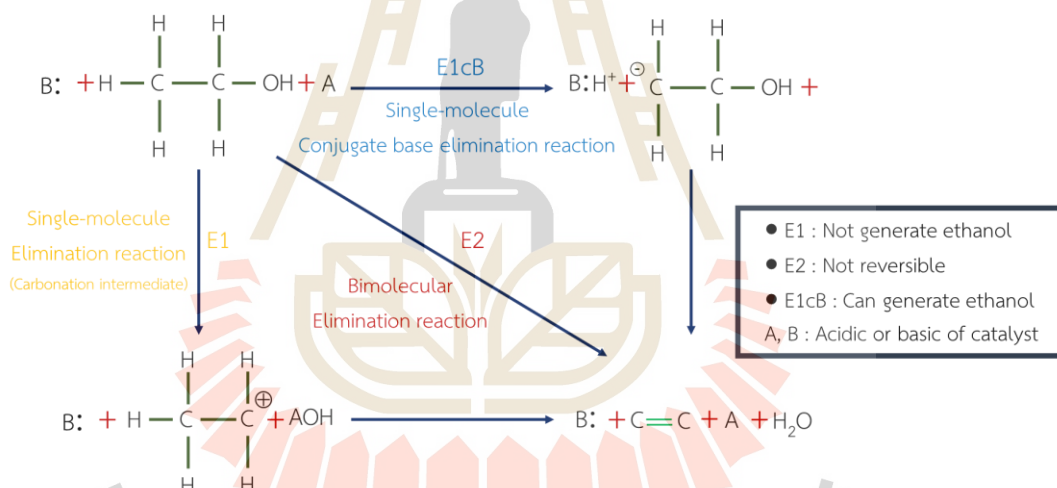
Temperature (°C)	%Result (Maximum of ethylene)			Catalyst	Ref.
	conversion	yield	selectivity		
250-400	99.75	81.28	-	SUZ-4	(Sirisunthornpanich, 2016)
390-460	99.9	99	-	Alumina-based catalysts	(Kagyrmanova et al., 2011)
200-500	-	-	95-99.5	Review	(Yakovleva et al., 2016)
450	99	-	97	Syndol, Braskem	
200-400	99	-	97	Syndol, Halcon/SD	
400	99	-	95	γ -Al ₂ O ₃ , Lummus	
300-440	99.6	-	99.9	Al-Si, Petrobras	
260	99	-	98	HZSM-5 (NKC-03A), China	(Kagyrmanova et al., 2011)
240-450	98	-	99	Review	
210-350	90	-	90	ZSM-5	
360-500	100	-	99.4	TiO ₂ / γ - Al ₂ O ₃	
240-280	100	-	99.9	0.5%La-2%P-HZSM-5	
240	100	-	99.7	Nano-CAT	(Moon et al., 2019)
220	100	-	99.2	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	
300	100	-	99.9	TPA-MCM-41	
250	100	-	99.9	STA-MCM-41	
280	100	-	99	TRC-92	
450	100	-	96.8	Syndol (Halcon/SD USA)	

ตารางที่ 2.9 เงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

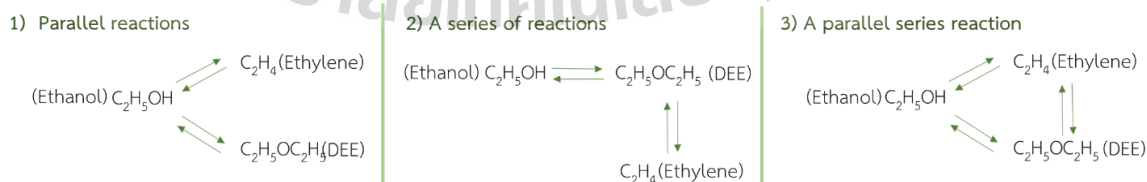
Temperature (°C)	%Result (Maximum of ethylene)			Catalyst	Ref.
	conversion	yield	selectivity		
200-325	98	98.5	-	Fe-ZSM-5 (Si/Al : 25)	(Chen et al., 2016)
180-300	-	-	<50	Commercial γ -Al ₂ O ₃	(Lee et al., 2017)
240-260	-	-	>90	H-ZSM-5	(Moon et al., 2019)
220	98.1	-	100	ZSM-5-deAl-1/25	(Wu & Wu, 2017)
220	96.3	-	100	ZSM-5-deAl-1/25	
240	98.3	-	100	ZSM-5-deAl-1/50	
240	98.9	-	99.9	ZSM-5-deAl-1/100	
240	99.8	-	94.4	ZSM-5-P	
240	97.7	-	93.3	ZSM-5-La	
200-400	100	-	100	bacterial cellulose (BC)- activated carbon modified by H ₃ PO ₄	(Khamkeaw et al., 2020)



รูปที่ 2.10 แสดงผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

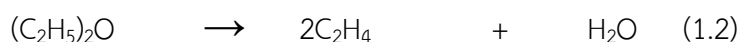
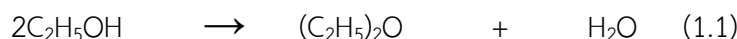


รูปที่ 2.11 แสดงปฏิกิริยาภายในโมเลกุลของเอทานอลในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อผลิตเอทิลีน (Ethanol intermolecular dehydration to ethylene)

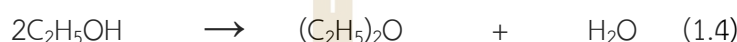
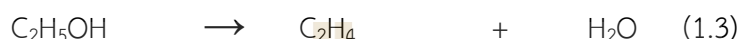


รูปที่ 2.12 แสดงแนวทางการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

แบบที่ 2 แบบอนุกรม จะเกิดขึ้นผ่านไดเอทิลอีเทอร์ เพื่อจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นเอทิลีน ดังที่แสดงในสมการที่ 1.1 และ 1.2 ตามลำดับ

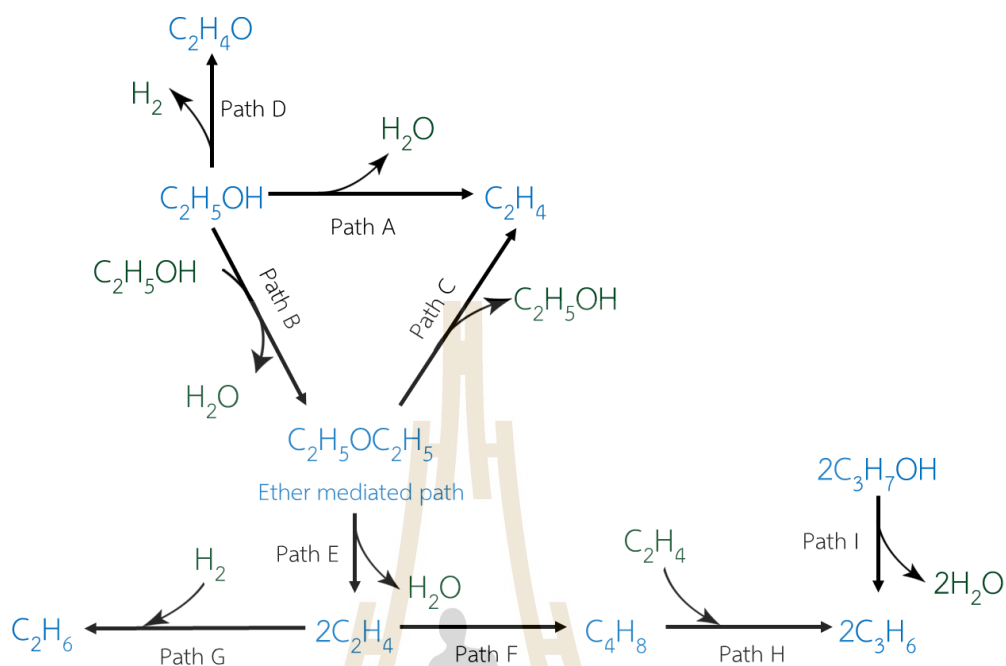


แบบที่ 3 แบบขนาน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาที่ได้ทั้งเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ ตามสมการที่ 1.3 และ 1.4 ตามลำดับ



สมการที่ 1.1 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta H = 44.9 \text{ kJ/mol}$) เป็นระบบที่จะต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาและในสมการที่ 1.2 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta H = -25.1 \text{ kJ/mol}$) หมายความว่าไดเอทิลอีเทอร์จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ (Chen et al., 2010)

นอกจากนี้ Demuner และคณะได้ศึกษาการสร้างแบบจำลองการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ดีไฮเดรชันของไบโอเอทานอล ซึ่งได้รายงานชุดการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ประกอบไปด้วยสารประกอบ 10 ชนิดและ 8 เส้นทางปฏิกิริยา ดังที่แสดงในรูปที่ 2.13 โดย 8 เส้นทางปฏิกิริยานั้นเริ่มต้นที่เส้นทาง A ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลภายในโมเลกุล (Ethanol intramolecular dehydration) ซึ่งเป็นเส้นทางหลักของการเกิดปฏิกิริยาเพื่อผลิตเอทิลีน ต่อมาเส้นทางของผลิตภัณฑ์พลอยได้หลักจะอยู่ในเส้นทาง B และ C คือ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลระหว่างโมเลกุลของเอทานอล (Ethanol intermolecular dehydration) และการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของไดเอทิลอีเทอร์ไปเป็นอีเทอร์ (Diethyl ether convert to ethene) ตามลำดับ นอกจากนี้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นจะอยู่ในเส้นทาง D E F G H และ I คือ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล (Ethanol dehydration) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไดเอทิลอีเทอร์ภายในโมเลกุล (Ethanol intermolecular dehydration) เอทิลีนไดเมอร์ไรเซชัน (Ethylene dimerization) เอทิลีนไฮโดรจีเนชัน (Ethylene Hydrogenation) ปฏิกิริยาแทนที่คู่ซึ่งกันและกันของบิวทีน (Butene metathesis) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของโพรพานอลภายในโมเลกุล (Propanol intramolecular dehydration) ซึ่งในตารางที่ 2.10 แสดงสารประกอบที่พิจารณาในระบบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล (Demuner et al., 2019)



รูปที่ 2.13 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

ตารางที่ 2.10 สารประกอบที่พิจารณาในระบบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

ลำดับ	สารประกอบเคมี	สูตรเคมี
1	Ethanol	C_2H_5OH
2	Ethylene	C_2H_4
3	Water	H_2O
4	Diethyl ether	$(C_2H_5)_2O$
5	Acetaldehyde	C_2H_4O
6	Hydrogen	H_2
7	Butenes	C_4H_8
8	Ethane	C_2H_6
9	Propanol	C_3H_7OH
10	Propene	C_3H_6

2.1.4.1 ตัวอย่างงานวิจัยของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

Baohui Chen และคณะศึกษาการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ HZSM-5 จากบริษัท Fuxu Zeolite จากประเทศจีนที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งมีสัดส่วนของ Si/Al ในช่วง 25-300 และนำ HZSM-5 ที่กล่าวมานี้มาพัฒนาโดยการเติม $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 0.3 mol/L กับสารละลาย 10 m/g ของ ZSM-5 ที่ $\text{pH} = 1.5$ หลังจากนั้นผ่านกระบวนการปั่นกว่น ต่อมาเข้าสู่การคัดแยก ล้างและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C หลังจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมเข้าสู่กระบวนการคัดขนาดในช่วง 20-30 mesh เพื่อให้ได้ Fe-ZSM-5(25) ที่มีองค์ประกอบของ Fe ในช่วง 0.46 wt.% โดยที่ Baohui Chen และคณะศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ผ่านเรื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ให้พลังงานความร้อนด้วยไฟฟ้าขนาด 10 mm ความสูง 400 mm โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัมในช่วงกลางของเครื่องปฏิกรณ์ที่ LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 0.84 h^{-1} โดยศึกษาที่ความเข้มข้นของเอทานอล 60 wt.% ช่วงอุณหภูมิ $200\text{--}320^{\circ}\text{C}$ ผลการศึกษาพบว่า ZSM-5(25) ให้ค่าผลได้ของเอทิลีนสูงสุด 47% ที่สภาวะ 230°C และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล 79.2% ที่ Si/Al มีค่า 100 และในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Fe-ZSM-5 ให้ค่าผลได้ของเอทิลีนในช่วง 97-99% และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลในช่วง 98-99% ที่อุณหภูมิ 260°C และค่า LHSV 0.81 h^{-1} ซึ่งพบว่า Fe-ZSM-5(25) ให้ค่าผลได้และค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่สูงกว่า ZSM-5 (Fan et al., 2013)

Yaochi Hu และคณะศึกษากระบวนการผลิตเอทิลีนโดยไบโอเอทานอลจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ lanthanum-phosphorous-modified HZSM-5 โดยทำการทดสอบที่ความดันบรรยากาศและ WHSV มีค่า $2.0/\text{h}$ ที่อุณหภูมิ 250°C หลังจากนั้นทำการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัมลงในหลอดควอทซ์ (Quartz tube) ในเครื่องปฏิกรณ์เส้นผ่านศูนย์กลาง 8 mm ใช้เอทานอล 50 wt.% ในสารละลายที่มีหรือไม่มีฟูเซล (Fusel) 5 wt.% และใช้นิโตรเจน 15 ml/min หลังจากนั้นนำผลผลิตที่ได้มาวิเคราะห์แบบออฟไลน์โดยใช้ Agilent 6890 gas chromatograph ผลที่ได้ คือ เอทิลีนมีผลผลิตและค่าการเลือกเท่ากับ 98.5 และ 100 % ตามลำดับ นอกจากนี้จากการดัดแปลงโดยผ่านการดีลูมินาชัน (Dealumination) ของ ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 220°C และ WHSV มีค่าเท่ากับ 2.5 h^{-1} และใช้ความเข้มข้นของเอทานอล 95 wt.% ผลที่ได้ คือ ค่าผลได้และค่าการเลือกเท่ากับ 94.3 และ 94.4% ตามลำดับ และทำการดัดแปลงโดยใช้ฟอสฟอรัสของ ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 240°C และ WHSV มีค่าเท่ากับ 1.5 h^{-1} และใช้ความเข้มข้นของเอทานอล 20% (Hu et al., 2010)

A.P. Kagyrmanova และคณะมีความสนใจที่จะผลิตเอทิลีนจากแหล่งทรัพยากรทางเลือกที่สามารถหมุนเวียนได้ ซึ่งในงานวิจัยของพวกเขาได้ทำการศึกษาระบวนการของปฏิกิริยาของไบโอเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของอะลูมินา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งลักษณะเป็นท่อรวมถึงได้ทำการศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เพื่อใช้ในการประมาณค่าตัวแปรจากโมเดลของจลนพลศาสตร์และหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ให้ค่าผลได้ของเอทิลีนมากที่สุด A.P. Kagyrmanova และคณะยังนำรูปแบบการทดลองนี้

มาทำในระดับนำร่อง (Pilot scale) เพื่อทดลองใช้เทคโนโลยีและศึกษาเพิ่มเติม (Kagyrmanova et al., 2011)

Minhua Zhang และ Yingzhe Yu. มีการสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ในงานวิจัยเกี่ยวกับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อใช้ในการผลิตเอทิลีนอยู่หลายชนิด ดังนี้ ดินเหนียว (Clay) องค์กรประกอบหลักอะลูมินา (Activated alumina) ซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide) แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide) ฟอสเฟต (Phosphate) แคลเซียมฟอสเฟต (Calcium phosphate) ซิงค์อะลูมิเนต (Zinc aluminates) เกลือเฮเทอโรโพลี (Heteropoly salt) และชนิดตะแกรงโมเลกุล (Molecular sieve) ซึ่งจากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้สามารถจำแนกออกเป็น 4 กลุ่มหลัก คือ 1. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) 2. ออกไซด์ (Oxide) 3. ตะแกรงโมเลกุล (Molecular sieves) และ 4. เกลือเฮเทอโรโพลี (Heteropoly salt) ในแต่ละกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้มีการยกตัวอย่างงานวิจัยที่น่าตัวเร่งเหล่านี้มาใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน (Zhang & Yu, 2013)

ในส่วนของ Phosphoric acid ได้มี Donald และคณะได้มีการทำวิจัยศึกษา อุณหภูมิปฏิกิริยา ความเข้มข้นของเอทานอล และผลกระทบของเวลาการฟื้นฟูของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาของเอทานอลตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันไปเป็นเอทิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสฟอริก ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ซึ่งพบว่า เอทิลีนจากปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเอทานอลกับกรดฟอสฟอริกตัวเร่งปฏิกิริยามีความบริสุทธิ์สูง แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถไม่ทนทานต่อการเกิดโค้กและต้องใช้เวลาประมาณหนึ่งเดือนในการฟื้นฟู ทำให้ยังไม่เป็นที่นิยมนัก (Zhang & Yu, 2013)

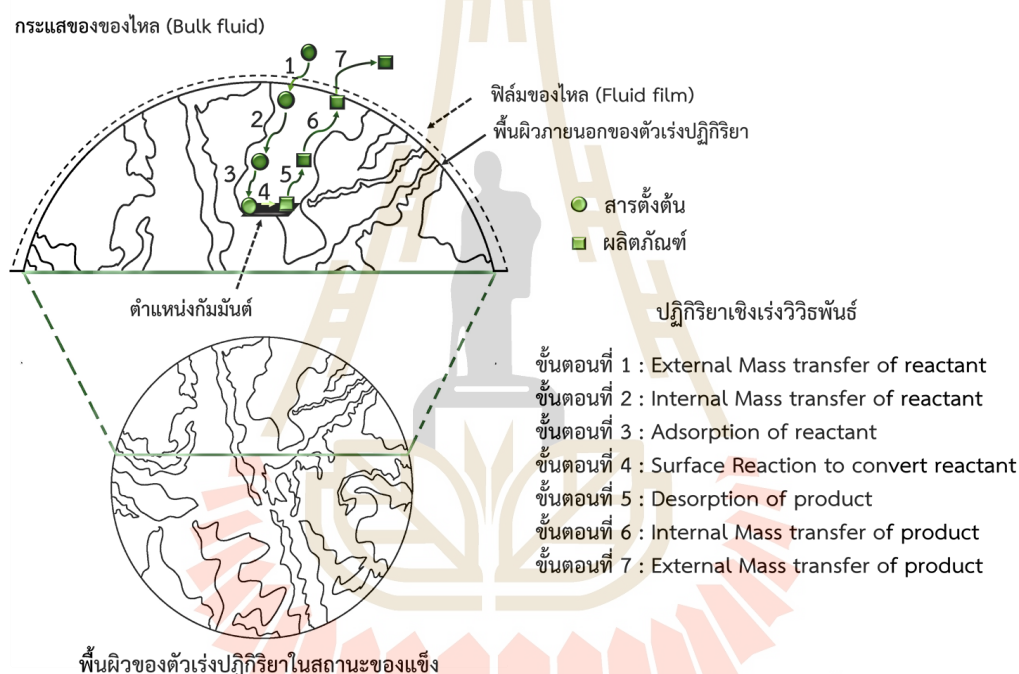
ในส่วนของ Oxide ในปี 1960 บริษัท Lummus Technology ได้ทำการก่อตั้งบริษัทผลิตเอทิลีนจากเอทานอล ในประเทศอินเดีย โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยผลลัพธ์ที่ได้คือ มีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลให้ค่า 99% และให้ค่าผลได้ของเอทิลีนที่ 94% ต่อมาในปี 1980 บริษัท American Halcon Scientific Design ได้คิดค้นและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/SiO}_2$ เรียกว่า “Syndol” โดยถูกใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมจริง และใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ซึ่งผลที่ได้ คือ มีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลอยู่ในช่วง 97-99% และให้ค่าการเลือกของเอทิลีนที่ 97% ระยะเวลาการใช้งานต่อ 1 รอบ 8-12 เดือน (Zhang & Yu, 2013)

ในส่วนของ Molecular sieves มีโครงสร้างรูพรุนปกติมีคุณสมบัติของกรดเบสที่เป็นเอกลักษณ์และมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะใหญ่ซึ่งสามารถใช้เป็นวัสดุดูดซับวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุแลกเปลี่ยนไอออนและอื่นๆอีกมากมายสาขาต่างๆ เช่น ปิโตรเคมี การปนเปื้อนสิ่งแวดล้อมและอุตสาหกรรมผงซักฟอก เป็นต้น ตัวอย่างงานวิจัยของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มจำพวกนี้ จะเป็นพวกซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 HZSM-5 Fe-ZSM-5 (Zhang & Yu, 2013)

ในส่วนของ Heteropoly salt เป็นกรดทั่วไประยะของกรด multiacid ที่ประกอบด้วยออกซิเจนซึ่งเกิดขึ้นจากอะตอมกลาง (เช่น P Si Ge Fe และ Co) และ lig-atom (เช่น Mo W V และ Nb เป็นต้น) (Zhang & Yu, 2013)

2.1.5 การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ (Heterogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์มักเกิดบนตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) บนตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งมีหลากหลายกระบวนการที่เกิดขึ้น และส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม (Overall reaction rate) โดยมีกระบวนการที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ กระบวนการดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้น การคายซับ (Desorption) ของผลิตภัณฑ์ การถ่ายโอนมวล (Mass transfer) ของสารตั้งต้นเพื่อไปยังตำแหน่งกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ถ่ายโอนมวลออกจากพื้นผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีลำดับขั้นตอนดังที่แสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นควบคุมหรือขั้นกำหนดอัตรา (Rate controlling step or rate determining step) โดยในหัวข้อนี้จะอธิบายถึงขั้นตอนทั้ง 7 ขั้นตอนที่เกิดขึ้นในการเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ (Fogler, 1999)



รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการแพร่และการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็ง

ขั้นตอนที่ 1 : สารตั้งต้นซึ่งมีสถานะเป็นของไหลจะแพร่จากพื้นที่กระแสของไหล (Bulk fluid) ผ่านชั้นฟิล์มของไหล (Fluid film) จากนั้นเคลื่อนที่เข้าสู่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External surface) ขั้นตอนนี้เรียกว่า การถ่ายโอนมวลภายนอกของสารตั้งต้น (External Mass transfer of reactant) หรือการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (Film diffusion) ในกรณีที่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งกัมมันต์ สารตั้งต้นจะแพร่เข้ามาทำการดูดซับ (Adsorption) บนตำแหน่งกัมมันต์นั้น ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวได้เลย (Fogler, 1999)

ขั้นตอนที่ 2 : สารตั้งต้นแพร่เข้ามาภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านโพรงเข้ามายังพื้นผิวภายในโพรง (Internal surface) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้เรียกว่า การถ่ายโอนมวลภายในของสารตั้งต้น (Internal Mass transfer of reactant) หรือการแพร่ภายในอนุภาคของสารตั้งต้น (Interparticle diffusion)

ขั้นตอนที่ 3 : สารตั้งต้นเมื่อพบตำแหน่งกัมมันต์ จะทำการเกาะหรือดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ ขั้นตอนนี้เรียกว่าการดูดซับของสารตั้งต้น (Adsorption of reactant)

ขั้นตอนที่ 4 : เมื่อสารตั้งต้นถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ในขั้นตอนนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาบนพื้นผิวเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้น (Surface reaction to convert reactant) หรือปฏิกิริยาบนพื้นผิว (Surface reaction)

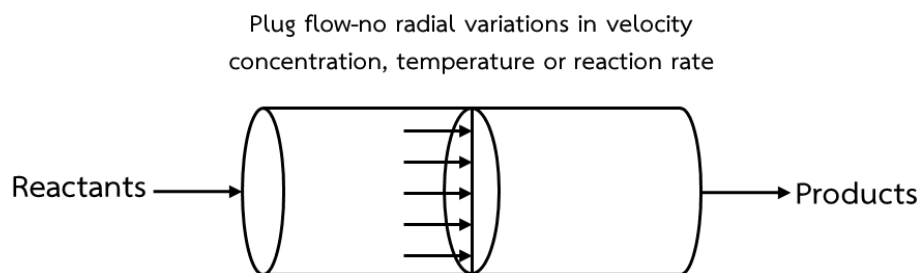
ขั้นตอนที่ 5 : ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาหลุดออกจากตำแหน่งกัมมันต์ ขั้นตอนนี้เรียกว่า การคายซับของผลิตภัณฑ์ (Desorption of product)

ขั้นตอนที่ 6 : ผลิตภัณฑ์แพร่ออกมาจากโพรงภายในสู่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้เรียกว่า การถ่ายโอนมวลภายในของผลิตภัณฑ์ (Internal mass transfer of product) หรือการแพร่ภายในโพรง (Pore diffusion) ของผลิตภัณฑ์

ขั้นตอนที่ 7 : ผลิตภัณฑ์แพร่จากพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มของไหลออกมายังตำแหน่งของกระแสน้ำไหลภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เรียกว่า การถ่ายโอนมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์ (External Mass transfer of product) หรือการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (Film diffusion) (Fogler, 1999)

2.1.6 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน (Kinetic Modeling of ethanol dehydration reaction to produce ethylene)

แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบบท่อ (Plug flow tubular reactor, PFR) ที่มีลักษณะของของไหลแบบไม่มีการไล่ระดับความเข้มข้น อุณหภูมิ หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือการไหลของของไหลจะไหลตามแนวแกนของเครื่องปฏิกรณ์ ส่งผลให้ความเข้มข้นของของไหลมีค่าเท่ากันตลอดแนวของการเคลื่อนที่ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.15 สำหรับการทำปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous reaction) พบว่ามีความแตกต่างที่สำคัญของการคำนวณการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ คือ เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อมวลของตัวเร่งปฏิกิริยามีจำนวนมากจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยามากขึ้นด้วย ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จึงขึ้นกับมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (W) แทนที่จะขึ้นกับปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (V) ดังที่แสดงในสมการที่ 2.1.1 และ 2.1.2 (Fogler, 2016)



รูปที่ 2.15 พฤติกรรมการไหลของของไหลในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบบท่อ

$$-r'_A = \frac{\text{Mole of reactant reacted}}{\text{Time} \times \text{Mass of catalyst}} \quad 2.1.1$$

$$-r_A = \rho_b (-r'_A) \quad 2.1.2$$

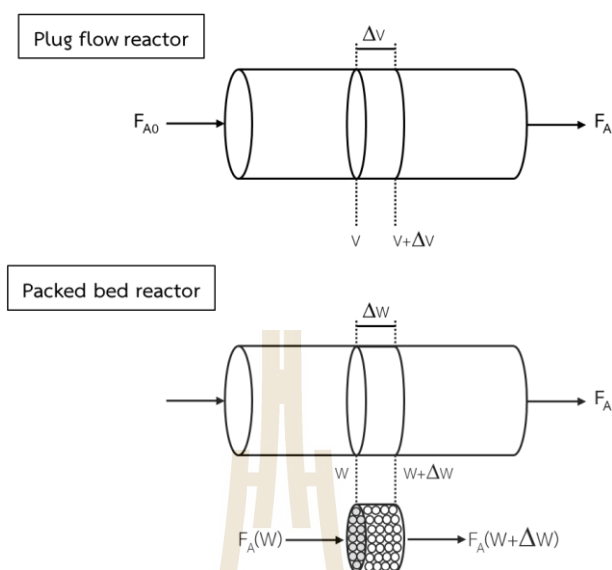
เมื่อ $-r_A$: อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอกพันธ์ (The homogeneous reaction rate, $\text{mol/dm}^3 \cdot \text{s}$) = kC_A (First-order reaction)

$-r'_A$: อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (The heterogeneous reaction rate, $\text{mol/g} \cdot \text{s}$)

ρ_b : ความหนาแน่นรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา (The bulk catalyst density, g/dm^3)

การหาสมการการออกแบบสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง (Packed-bed catalytic reactor, PBR) จะดำเนินการในลักษณะที่คล้ายคลึงกับการพัฒนาสมการการออกแบบท่อ (The tubular design equation) จากเดิมที่มีการพิจารณาปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ เมื่อพิจารณาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่งจึงทำการแทนที่ด้วยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังที่แสดงในรูปที่ 2.16 และในสมการที่ 2.1.5 และ 2.1.6 ตามลำดับ ในกรณีที่ความดันตกคร่อมที่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ (Pressure drop) และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst decay) จะไม่ถูกนำมาพิจารณา ซึ่งสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของสารตั้งต้นและมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.1.9 (Fogler, 2016)

ภายใต้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นำเสนอของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งที่ทำงานแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermally) ระบบสถานะคงตัว (Steady-state system) การไหลของสารภายในระบบเป็นแบบหนึ่งมิติ (One dimensional plug flow) ทำให้ไม่เกิดการกระจายตัวของสารในแนวรัศมี (Radial dispersion) สำหรับการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของอัตราการไหลเชิงปริมาตร (Volumetric flow rate) ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีจะไม่ถูกนำมาคำนึงถึง นอกจากนี้คุณสมบัติทางกายภาพของของไหลถือว่าคงที่รวมไปถึงความหนาแน่นและความเร็ว สำหรับการเปลี่ยนแปลงของความดันตกคร่อม (Pressure drop) ที่เกิดขึ้นภายในระบบทั้งหมดจะไม่ถูกนำมาคำนึงถึงเช่นกัน (Aali & Hadi, 2023)



รูปที่ 2.16 แผนผังเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อและชนิดเบตนิ่ง

$$\left[\begin{array}{c} \text{Molar flow rate} \\ \text{of species A In} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Molar flow rate of} \\ \text{species A out} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Molar rate of} \\ \text{Generation of A} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Molar rate of} \\ \text{Accumulation of A} \end{array} \right] \quad 2.1.3$$

$$\text{In} - \text{Out} + \text{Generation} = \text{Accumulation} \quad 2.1.4$$

$$F_{A|V} - F_{A|V+\Delta V} + r_A \Delta V = 0 \quad 2.1.5$$

$$F_{A|W} - F_{A|W+\Delta W} + r_A' \Delta W = 0 \quad 2.1.6$$

เมื่อ F_A : อัตราการไหลของสาร A (Molar flow rate of A) = $C_A \mathbf{u}_0$, $C_A = \frac{F_A}{\mathbf{u}_0}$

V : ปริมาตรของชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (L)

หารตลอดด้วย ΔW ในสมการที่ 2.1.6

$$r_A' = \frac{F_{A|W+\Delta W} - F_{A|W}}{\Delta W} \quad 2.1.7$$

ใช้ Limit $\Delta W \rightarrow 0$ ในสมการที่ 2.1.7

$$r_A' = \frac{dF_A}{dW} \text{ หรือ } dF_A = r_A' dW \quad 2.1.8$$

ทำการอินทิเกรตจะได้สมการ

$$W = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A'} = \int_{F_A}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r_A'}$$

โดยที่ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction rate) (Becerra et al., 2018; Saito & Niiyama, 1987; Tripodi et al., 2019)

จะได้
$$-r'_A = -k' \cdot C_A, C_A = \frac{F_A}{v_0}$$

แทนค่า 2.1.2 ในสมการด้านบน

จะได้
$$W = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{v_0}{k' F_A} dF_A, W = \frac{v_0}{k'} \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{1}{F_A} dF_A, W = \frac{v_0}{k'} \ln \left(\frac{F_A}{F_{A0}} \right)$$

เมื่อ
$$F_A = C_A v_0 \text{ และ } F_{A0} = C_{A0} v_0$$

แทนค่า
$$W = \frac{v_0}{k'} \ln \left(\frac{C_A v_0}{C_{A0} v_0} \right)$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = \frac{k' W}{v_0} \quad 2.1.9$$

เมื่อ C_{A0}, C_A : ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าและออก ตามลำดับ (mol/L)

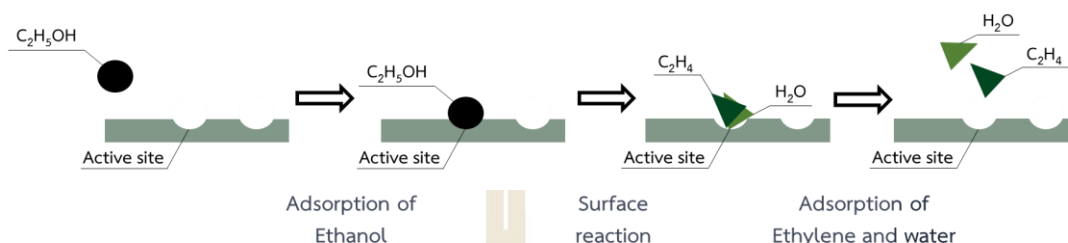
v_0 : อัตราการไหลตามปริมาตร (L/s)

k' : ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อมวลของตัวเร่งปฏิกิริยา (L/g·s)

W : น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (g) ; $W = \rho_b \cdot V$

เมื่ออธิบายกลไกอัตราของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนและน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการ โดยใช้กลไกแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood mechanism) (Butler, 1968) เป็นแนวคิดทางจลนพลศาสตร์เคมีและการเร่งปฏิกิริยาที่อธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาประเภทหนึ่งบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่สารที่ทำปฏิกิริยานั้นอยู่ในสถานะที่แตกต่างกัน ดังที่แสดงในรูปที่ 2.17 แสดงกลไกของ Langmuir-Hinshelwood ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้จาก 3 กระบวนการหลัก คือ การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการเกิดแรกซึ่งเกิดจากการดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อมาเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว (Surface reaction) โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเป็นปฏิกิริยาอย่างง่ายหรือซับซ้อนขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นๆ และในกระบวนการสุดท้าย คือ การคายซับ (Desorption) หลังจากเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ผลิตภัณฑ์จะคายซับออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้บริเวณ

ตำแหน่งกัมมันต์เป็นพื้นที่ว่าง เพื่อเตรียมรับสารตั้งต้นตัวใหม่และการเกิดปฏิกิริยาต่อไป (Pagni, 2002)



รูปที่ 2.17 กลไก Langmuir-Hinshelwood ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

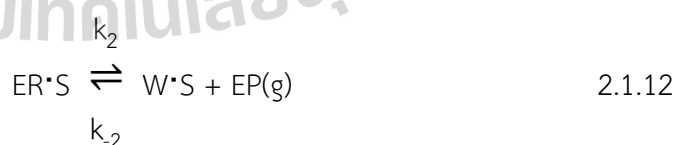
ในงานวิจัยของ Pegni และ Richard M. ในปี 2002 (Pagni, 2002) และในงานวิจัยของ Becerra, J. และคณะในปี 2018 (Becerra et al., 2018) อีกทั้งในงานวิจัยของ Aali, N. และ G. Hadi ในปี 2023 (Aali & Hadi, 2023) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลด้วยกลไกของ Langmuir-Hinshelwood มาอธิบาย ดังนั้นในเนื้อหาต่อจากนี้จะทำการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน (สมการที่ 2.1.10) โดยใช้ทฤษฎีกลไกของ Langmuir-Hinshelwood เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.1.11 ถึง 2.1.15 แสดงกระบวนการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาของ 3 กระบวนการหลัก คือ การดูดซับ การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวและการคายซับ (Becerra et al., 2018)



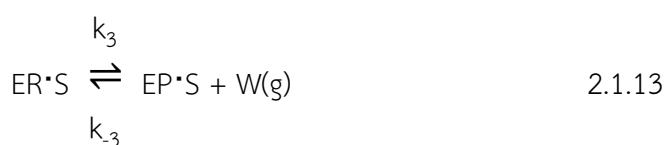
ขั้นตอนที่ 1 : การดูดซับเอทานอลทางเคมี (Ethanol chemisorption)



ขั้นตอนที่ 2.1 : ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) แบบที่ 1



ขั้นตอนที่ 2.2 : ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) แบบที่ 2



ขั้นตอนที่ 3.1 : การคายซับของน้ำ (Water desorption)



ขั้นตอนที่ 3.2 : การคายซับของเอทิลีน (Ethylene desorption)



เมื่อ ER : เอทานอล (Ethanol)

W : น้ำ (Water)

EP : เอทิลีน (Ethylene)

S : พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst surface) ณ ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site)

W·S : สารประกอบหรือโครงสร้างของสารที่เกิดขึ้นหลังจากเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ER·S : เอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

EP·S : เอทิลีนเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ตำแหน่งที่แทนด้วย S เป็นตัวแทนของตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงถึงที่ว่าง ไม่มีอะตอม ไม่มีโมเลกุลถูกดูดซับไว้ ดังนั้นการรวมกันของสัญลักษณ์ S กับอักษรตัวอื่นจะหมายความว่า หนึ่งหน่วยของสารชนิดนั้นๆ ได้ถูกดูดซับทางเคมีบนตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งอาจเป็นโมเลกุลหรืออะตอมผสมอื่นๆ ขึ้นอยู่กับสถานการณ์และปฏิกิริยานั้นๆ สำหรับกฎอัตราของอัตราการดูดซับที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งกัมมันต์ของสมการที่ 2.1.11 อัตราการเกาะ (Rate of attachment) ของโมเลกุลเอทานอลกับตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวเป็นสัดส่วนกับจำนวนการชนที่โมเลกุลเหล่านี้ทำกับตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวต่อวินาที หากจะกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ เศษส่วนเฉพาะของโมเลกุลที่กระทบกับพื้นผิวจะถูกดูดซับ ในทางกลับกันอัตราการชนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันย่อยของเอทานอลหรือ P_{ER} (Ethanol partial pressure) เนื่องจากโมเลกุลของเอทานอลดูดซับเฉพาะในบริเวณที่ว่างเท่านั้นและไม่ได้อยู่ในบริเวณที่ถูกครอบครองโดยโมเลกุลของเอทานอลอื่นแล้ว ส่งผลให้อัตราการเกาะติดคิดเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของบริเวณที่ว่าง ดังนั้นอัตราการเกาะของโมเลกุลเอทานอลกับพื้นผิวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของความดันย่อยของเอทานอลและความเข้มข้นของพื้นที่ว่าง (Vacant site, C_v) (Becerra et al., 2018)

สมการที่ 2.1.16 แสดงอัตราการเกาะของโมเลกุลเอทานอลกับพื้นที่ว่างของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและในสมการที่ 2.1.17 แสดงอัตราการแยกตัวของโมเลกุลของเอทานอลออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับอัตราการดูดซับสุทธิถูกแสดงในสมการที่ 2.1.20 มีค่าเท่ากับอัตราการเกาะของโมเลกุลเอทานอลลบกับอัตราการแยกตัวของโมเลกุลของเอทานอลออกจากพื้นผิวของตัวเร่ง ซึ่งในสมการ 2.1.18 แสดงอัตราการดูดซับของเอทานอล หากอธิบายค่าคงที่ของอัตราการดูดซับ (k_1) ในระดับโมเลกุลแทบไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในขณะที่ค่าคงที่การคายซับ (k_{-1}) จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าคงที่ของการดูดซับที่สมดุล (K_A) จะลดลงอย่างมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากเอทานอลเป็นวัสดุชนิดเดียวที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถเขียนความสัมพันธ์ของความเข้มข้นรวมบนพื้นผิวดำแหน่งกัมมันต์ได้ดังสมการที่ 2.1.21 ซึ่งเกิดจากการรวมกันระหว่างความเข้มข้นของพื้นที่ว่าง (C_v) ความเข้มข้นของเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิว ($C_{ER\cdot S}$) ความเข้มข้นของเอทิลีนเกาะติดกับพื้นผิว ($C_{EP\cdot S}$) ความเข้มข้นของน้ำเกาะติดกับพื้นผิว ($C_{W\cdot S}$) หรือจะกล่าวง่าย ๆ ว่าเกิดจากผลรวมของความเข้มข้นของพื้นที่ว่าง (Vacant sites) และความเข้มข้นของพื้นที่ที่ถูกครอบครอง (Occupied sites) (Becerra et al., 2018)

$$\text{อัตราการเกาะ} = k_1 P_{ER} C_v \quad 2.1.16$$

$$\text{อัตราการแยกตัวของโมเลกุลออกจากพื้นผิวตัวเร่ง} = k_{-1} C_{ER\cdot S} \quad 2.1.17$$

เมื่อ C_v : ความเข้มข้นของพื้นที่ว่าง (The concentration of vacant site, mol/g-catalyst)

P_{ER} : ความดันย่อยของเอทานอล (Ethanol partial pressure, atm or kPa)

k_1 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกาะ (Rate constant of attachment, $(\text{atm}\cdot\text{s})^{-1}$)

k_{-1} : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการหลุดของโมเลกุลออกจากพื้นผิว (Rate constant of detachment, $(\text{atm}\cdot\text{s})^{-1}$)

$C_{ER\cdot S}$: ความเข้มข้นของพื้นที่ที่ถูกครอบครองโดยโมเลกุลเอทานอลที่ถูกดูดซับ (The concentration of sites occupied by the adsorbed molecules, mol/g-catalyst)

$$r_{AD} = k_1 P_{ER} C_v - k_{-1} C_{ER\cdot S} \quad 2.1.18$$

$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} C_v - \frac{k_{-1}}{k_1} C_{ER\cdot S} \right) \quad 2.1.19$$

เมื่อ $K_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$: ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (The adsorption equilibrium constant, atm^{-1})

$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} C_v - \frac{C_{ER\cdot S}}{K_A} \right) \quad 2.1.20$$

$$C_t = C_v + C_{ER \cdot S} + C_{W \cdot S} + C_{EP \cdot S} \quad 2.1.21$$

K. B. FAHLM (Fahim, 1969) กล่าวว่าจลนพลศาสตร์ของการก่อตัวของเอทิลีนเป็นไปตามกลไกของ Langmuir-Hinshelwood ในขณะที่การก่อตัวของอีเทอร์ (Ether) เกิดขึ้นตามกลไกของ Langmuir-Hinshelwood และกลไกของ Eley-Rideal พร้อมกัน ซึ่งกลไก Eley-Rideal คือ การศึกษากลไกของปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับด้วยเคมีและโมเลกุลที่ถูกดูดซับ โดยในปี 1939 Rideal ได้เสนอว่าปฏิกิริยาที่พื้นผิวไม่เพียงพอก็สามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับด้วยเคมีสองโมเลกุลหรือระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับด้วยสารเคมีกับโมเลกุลที่เป็นสถานะแก๊สเท่านั้น (Gas phase) แต่ยังสามารถเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับด้วยสารเคมีและโมเลกุลที่ถูกดูดซับด้วยปฏิกิริยา ซึ่งเกิดขึ้นผ่านแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) (Prins, 2018) นอกจากนี้กลไก Eley-Rideal สามารถอธิบายได้ว่าเป็นปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับและโมเลกุลในสถานะแก๊ส (Becerra et al., 2018)

สำหรับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวเอทานอลบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นการดูดซับแบบตำแหน่งเดียว (Single site) ให้ผลลัพธ์การทดลองที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองอื่นๆ (Aali & Hadi, 2023) จากสมการที่ 2.1.12 เป็นกระบวนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว (Surface reaction, r_s) ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอทานอลและสารประกอบที่เกิดขึ้นกับความดันย่อยของน้ำ ซึ่งมีค่าเท่ากับหนึ่งหน่วยของเอทานอลที่ถูกดูดซับทางเคมีบนตำแหน่งกัมมันต์ลบกับอัตราการเกาะของสารประกอบหรือโครงสร้างของสารที่เกิดขึ้นหลังจากเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดังที่แสดงในสมการ 2.1.22 จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้สามารถเขียนกฎอัตราสำหรับขั้นตอนปฏิกิริยาพื้นผิวได้ดังสมการที่ 2.1.24 ต่อมาสำหรับสมการที่ 2.1.13 สามารถเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.1.27 ซึ่งมีขั้นตอนกระบวนการคล้ายกับสมการ 2.1.24 ดังที่กล่าวมาข้างต้น

เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.1.12

$$r_{s,1} = k_2 C_{ER \cdot S} - k_2 P_{EP} C_{W \cdot S} \quad 2.1.22$$

เมื่อ P_{EP} : ความดันย่อยของเอทิลีน (Ethylene partial pressure, atm or kPa)

k_2 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว (Rate constant of surface reaction, $(\text{atm} \cdot \text{s})^{-1}$)

k_2 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการหลุดของโมเลกุลออกจากพื้นผิว (Rate constant of detachment, $(\text{atm} \cdot \text{s})^{-1}$)

$$r_{S,1} = k_2 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{k_2}{k_2} P_{EP} C_{W \cdot S} \right) \quad 2.1.23$$

เมื่อ $K_{B,1} = \frac{k_2}{k_2}$: ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาพื้นผิว (The surface reaction equilibrium constant being, kPa)

$$r_{S,1} = k_2 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} \right) \quad 2.1.24$$

เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.1.13

$$r_{S,2} = k_3 C_{ER \cdot S} - k_3 P_W C_{EP \cdot S} \quad 2.1.25$$

เมื่อ P_W : ความดันย่อยของน้ำ (Water partial pressure, atm or kPa)

K_3 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาพื้นผิว (Rate constant of surface reaction, $(\text{atm} \cdot \text{s})^{-1}$)

k_3 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการหลุดของโมเลกุลออกจากพื้นผิว (Rate constant of detachment, $(\text{atm} \cdot \text{s})^{-1}$)

$$r_{S,2} = k_3 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{k_3}{k_3} P_W C_{EP \cdot S} \right) \quad 2.1.26$$

เมื่อ $K_{B,2} = \frac{k_3}{k_3}$: ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาพื้นผิว (The surface reaction equilibrium constant being, kPa)

$$r_{S,2} = k_3 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \right) \quad 2.1.27$$

ในขั้นตอนกระบวนการสุดท้าย คือ การคายซับของสมการที่ 2.1.14 และ 2.1.15 จากสองกระบวนการก่อนหน้านี้ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ โดยในกรณีนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ น้ำและเอทิลีนตามลำดับ ซึ่งในกระบวนการคายซับนี้จะทำการคายซับน้ำและเอทิลีนที่เดิมเกาะติดอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปในสถานะแก๊ส (Becerra et al., 2018) สามารถเขียนอัตราการคายซับ (The rate of desorption, r_D) ของสารประกอบที่เกิดขึ้นหลังจากเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.1.31 มีค่าเท่ากับหนึ่งหน่วยของสารประกอบที่เกิดขึ้นที่ถูกดูดซับทางเคมีบนตำแหน่งกัมมันต์ลบกับเอทิลีนในสถานะแก๊สและตำแหน่งกัมมันต์ ดังที่แสดงในสมการที่ 2.1.35

เมื่อพิจารณาการคายซับของน้ำ

$$r_{D,1} = k_4 C_{W \cdot S} - k_4 P_W C_V \quad 2.1.28$$

เมื่อ k_4 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการหลุดของโมเลกุลออกจากพื้นผิว (Rate constant of detachment, $(\text{atm}\cdot\text{s})^{-1}$)

k_4 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกาะ (Rate constant of attachment, $(\text{atm}\cdot\text{s})^{-1}$)

$C_{W\cdot S}$: ความเข้มข้นของสารประกอบหรือโครงสร้างของสารที่เกิดขึ้นหลังจากเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

$$r_{D,1} = k_4 \left(C_{W\cdot S} - \frac{k_4}{k_4} P_W C_V \right) \quad 2.1.29$$

เมื่อ $K_{D,1} = \frac{k_4}{k_4}$: ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ (The desorption equilibrium constant, atm)

$$r_{D,1} = k_4 \left(C_{W\cdot S} - \frac{P_W C_V}{K_{D,1}} \right) \quad 2.1.30$$

เมื่อ $K_{C,1} = \frac{1}{K_{D,1}}$

$$r_{D,1} = k_4 \left(C_{W\cdot S} - K_{C,1} P_W C_V \right) \quad 2.1.31$$

เมื่อพิจารณาการคายซับของเอทิลีน

$$r_{D,2} = k_5 C_{EP\cdot S} - k_5 P_{EP} C_V \quad 2.1.32$$

เมื่อ k_5 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการหลุดของโมเลกุลออกจากพื้นผิว (Rate constant of detachment, $(\text{atm}\cdot\text{s})^{-1}$)

k_5 : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกาะ (Rate constant of attachment, $(\text{atm}\cdot\text{s})^{-1}$)

$C_{EP\cdot S}$: ความเข้มข้นของสารประกอบหรือโครงสร้างของสารที่เกิดขึ้นหลังจากเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

$$r_{D,2} = k_5 \left(C_{EP\cdot S} - \frac{k_5}{k_5} P_{EP} C_V \right) \quad 2.1.33$$

เมื่อ $K_{D,2} = \frac{k_5}{k_5}$: ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ (The desorption equilibrium constant, atm)

$$r_{D,2} = k_5 \left(C_{EP\cdot S} - \frac{P_{EP} C_V}{K_{D,2}} \right) \quad 2.1.34$$

เมื่อ $K_{C,2} = \frac{1}{K_{D,2}}$

$$r_{D,2} = k_5 (C_{EP \cdot S} - K_{C,2} P_{EP} C_V) \quad 2.1.35$$

สามารถสรุปจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลของสมการ 2.1.10 ด้วยกลไกของ Langmuir-Hinshelwood ได้ตั้งสมการด้านล่างนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับขั้นตอนในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการเกิดกลไกจำเป็นต้องสร้างสมการที่สามารถบ่งชี้ถึงการจำกัดอัตรา (Rate-limiting) โดยอาศัยกฎอัตราที่สอดคล้องกัน



ขั้นตอนที่ 1 : การดูดซับเอทานอลทางเคมี (Ethanol chemisorption)



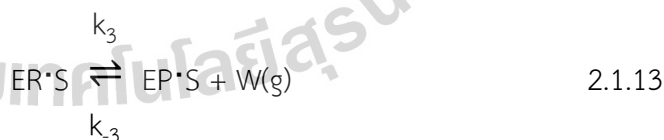
$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} C_V - \frac{C_{ER \cdot S}}{K_A} \right) \quad 2.1.20$$

ขั้นตอนที่ 2.1 : ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) แบบที่ 1



$$r_{S,1} = k_2 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} \right) \quad 2.1.24$$

ขั้นตอนที่ 2.2 : ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) แบบที่ 2



$$r_{S,2} = k_3 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \right) \quad 2.1.27$$

ขั้นตอนที่ 3.1 : การคายซับของน้ำ (Water desorption)



$$r_{D,1} = k_4 (C_{W \cdot S} - K_{C,1} P_W C_V) \quad 2.1.31$$

ขั้นตอนที่ 3.2 : การคายซับของเอทิลีน (Ethylene desorption)



$$r_{D,2} = k_5 (C_{EP \cdot S} - K_{C,2} P_{EP} C_V) \quad 2.1.35$$

เมื่อพิจารณาที่สภาวะคงที่ (Steady state) เราจะมีความสัมพันธ์ของสมการดังสมการที่ 2.1.36 เนื่องจากสำหรับตัวแปรความเข้มข้นของพื้นที่ว่างหรือความเข้มข้นของเอทานอลเกาะติดกับพื้นผิวได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องแทนที่ตัวแปรในกฎอัตรา (Rate law) ด้วยตัวแปรที่สามารถวัดค่าได้ ในที่นี้สมมติ (Assume) ว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า k_1 มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k_2 k_3 k_4 และ k_5 เมื่อขั้นตอนการดูดซับเอทานอลเป็นขั้นตอนของการกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate limiting step) จึงได้ความสัมพันธ์ดังที่แสดงในสมการ 2.1.37 และ 2.1.38 เพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารประกอบต่างๆ ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$-r'_{ER} = r_{AD} = r_s = r_D \quad 2.1.36$$

$$\frac{r_{S,1}}{k_2} \cong 0 \text{ และ } \frac{r_{S,2}}{k_3} \cong 0 \quad 2.1.37$$

$$\frac{r_{AD}}{k_1} \cong 0 \quad 2.1.38$$

จากสมการที่ 2.1.24 และ 2.1.7 สามารถหาค่าความเข้มข้นของเอทานอลที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิว ($C_{ER \cdot S}$) ได้ดังสมการที่ 2.1.41 และจากสมการที่ 2.1.31 และ 2.1.35 สามารถหาค่าความเข้มข้นของน้ำและเอทิลีนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวได้เช่นกัน ($C_{W \cdot S}$ และ $C_{EP \cdot S}$) ได้ดังสมการที่ 2.1.43 และ 2.1.45

$$r_{S,1} = k_2 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} \right) \quad 2.1.24$$

$$r_{S,2} = k_3 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \right) \quad 2.1.27$$

จากความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.1.37

$$\frac{r_{S,1}}{k_2} = \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} \right) = 0 \quad 2.1.39$$

$$\frac{r_{S,2}}{k_3} = \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \right) = 0 \quad 2.1.40$$

$$C_{ER \cdot S} = \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} = \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \quad 2.1.41$$

$$r_{D,1} = k_4 (C_{W \cdot S} - K_{C,1} P_W C_V) \quad 2.1.31$$

$$r_{D,2} = k_5 (C_{EP \cdot S} - K_{C,2} P_{EP} C_V) \quad 2.1.35$$

จากความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.1.38

$$\frac{r_{D,1}}{k_4} = (C_{W \cdot S} - K_{C,1} P_W C_V) = 0 \quad 2.1.42$$

$$C_{W \cdot S} = K_{C,1} P_W C_V \quad 2.1.43$$

$$\frac{r_{D,2}}{k_5} = (C_{EP \cdot S} - K_{C,2} P_{EP} C_V) = 0 \quad 2.1.44$$

$$C_{EP \cdot S} = K_{C,2} P_{EP} C_V \quad 2.1.45$$

ความเข้มข้นของตำแหน่งพื้นที่ว่าง (C_V) สามารถกำจัดออกจากสมการ 2.1.20 ได้โดยใช้ความสมดุลของตำแหน่งเพื่อให้ความเข้มข้นรวมของพื้นที่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (C_T) ถือว่ามีค่าคงที่

แทนค่า $C_{W \cdot S}$ จากสมการ 2.1.43 ในสมการ 2.1.41

$$C_{ER \cdot S} = \frac{P_{EP} K_{C,1} P_W C_V}{K_{B,1}} \quad 2.1.46$$

แทนค่า $C_{EP \cdot S}$ จากสมการ 2.1.45 ในสมการ 2.1.41

$$C_{ER \cdot S} = \frac{P_W K_{C,2} P_{EP} C_V}{K_{B,2}} \quad 2.1.47$$

แทนค่า $C_{ER \cdot S}$ จากสมการ 2.1.47 ในสมการ 2.1.20

$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} C_V - \frac{\frac{P_W K_{C,2} P_{EP} C_V}{K_{B,2}}}{K_A} \right) \quad 2.1.48$$

$$r_{AD} = C_V k_1 \left(P_{ER} - \frac{\frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_{B,2}}}{K_A} \right) \quad 2.1.49$$

แทนค่า $C_{W \cdot S}$ $C_{EP \cdot S}$ และ $C_{ER \cdot S}$ จากสมการ 2.1.43 2.1.45 และ 2.1.47 ในสมการ 2.1.21

$$C_t = C_v + C_{ER \cdot S} + C_{W \cdot S} + C_{EP \cdot S} \quad 2.1.21$$

$$C_t = C_v + \frac{P_W K_{C,2} P_{EP} C_v}{K_{B,2}} + K_{C,1} P_W C_v + K_{C,2} P_{EP} C_v \quad 2.1.50$$

$$C_t = C_v \left(1 + \frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_{B,2}} + K_{C,1} P_W + K_{C,2} P_{EP} \right) \quad 2.1.51$$

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + \frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_{B,2}} + K_{C,1} P_W + K_{C,2} P_{EP} \right)} \quad 2.1.52$$

แทน C_v จากสมการ 2.1.52 ในสมการที่ 2.1.49

$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} - \frac{\frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_{B,2}}}{K_A} \right) \left(\frac{C_t}{\left(1 + \frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_{B,2}} + K_{C,1} P_W + K_{C,2} P_{EP} \right)} \right) \quad 2.1.53$$

ที่สภาวะสมดุล (Equilibrium, $-r'_{ER}=0$) กำหนดให้ค่าคงที่สมดุลความดันคงที่ทางอุณหพลศาสตร์ (The thermodynamic pressure equilibrium constant, K_p) มีค่าตามสมการที่ 2.1.54 และ 2.1.55 ซึ่งค่าคงที่สมดุลสามารถหาได้จากข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic data) ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy, ΔG°) ตามสมการที่ 2.1.56 สมการกฎอัตรของการเขียนแม้จะเขียนไม่เหมือนกันแต่สุดท้ายแล้วค่าของกฎอัตราก็มีค่าเท่ากัน เนื่องจาก C_t K_A K_B และ K_C ทั้งหมดรวมอยู่ในค่าคงที่อัตราการเกิด คือ k ดังสมการที่ 2.1.58 (Becerra et al., 2018)

$$K_p = \frac{P_{W,e} P_{EP,e}}{P_{ER,e}} \quad 2.1.54$$

$$K_p = \frac{K_{B,e} K_{A,e}}{K_{C,e}} \quad 2.1.55$$

$$RT \ln(K) = -\Delta G^\circ \quad 2.1.56$$

เมื่อ R : ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ (The ideal gas constant)

T : อุณหภูมิสัมบูรณ์ (The absolute temperature)

แทนค่า $K_p = \frac{K_{B,2} K_A}{K_{C,2}}$ แทนจากสมการ 2.1.55 ในสมการ 2.1.53

$$r_{AD} = k_1 C_t \left(\frac{P_{ER} - P_W P_{EP} / K_p}{1 + K_{C,1} P_W + K_{C,2} P_{EP} + P_{EP} P_W K_{C,1} / K_{B,1}} \right) \quad 2.1.57$$

$$r_{AD} = k \left(\frac{P_{ER} - P_W P_{ER} / K_p}{1 + K_{C,1} P_W + K_{C,2} P_{EP} + P_{EP} P_W K_{C,1} / K_{B,1}} \right) \quad 2.1.58$$

เมื่อ $k = k_1 C_t$

เมื่อเขียนกฎอัตราสำหรับขั้นตอนที่ผ่านมานี้ ถือว่าแต่ละขั้นตอนเป็นปฏิกิริยาเบื้องต้นข้อแตกต่างเพียงอย่างเดียว คือ ความเข้มข้นของชนิดของสารในสถานะแก๊สจะถูกแทนที่ด้วยความดันย่อย ซึ่งไม่มีเหตุผลทางทฤษฎีสำหรับการแทนที่ความเข้มข้น (C_C) ด้วยความดันย่อย (P_C) เกิดจากอนุสัญญาในช่วงทศวรรษที่ 1930 โดยที่ความดันย่อยสามารถคำนวณได้อย่างง่ายและโดยตรงจากสมการที่ 2.1.59 โดยใช้กฎก๊าซในอุดมคติ (Ideal gas law) (Becerra et al., 2018)

$$C_C \rightarrow P_C$$

$$P_C = C_C RT \quad 2.1.59$$

เมื่อพิจารณาให้ชั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นของปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 1 และ 2 โดยเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา k_1 k_4 และ k_5 มีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับ k_2 และ k_3 จึงได้ค่าความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.1.60 และ 2.1.38 จึงสามารถหาค่า $C_{ER \cdot S}$ ได้ดังสมการที่ 2.1.61 จากสมการความสัมพันธ์ 2.1.60

$$\frac{r_{AD}}{k_1} \cong 0 \quad 2.1.60$$

$$\frac{r_{D,1}}{k_4} \text{ และ } \frac{r_{D,2}}{k_5} \cong 0 \quad 2.1.38$$

$$\frac{r_{AD}}{k_1} = \left(P_{ER} C_V - \frac{C_{ER \cdot S}}{K_A} \right) = 0 \quad 2.1.61$$

$$C_{ER \cdot S} = P_{ER} C_V K_A \quad 2.1.62$$

ปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 1

แทนค่า $C_{ER \cdot S}$ และ $C_{W \cdot S}$ จากสมการ 2.1.62 และ 2.1.43 ในสมการ 2.1.24

$$r_{S,1} = k_2 \left(P_{ER} C_V K_A - \frac{P_{EP} K_{C,1} P_W C_V}{K_{B,1}} \right) \quad 2.1.63$$

$$r_{S,1} = C_V k_2 \left(P_{ER} K_A - \frac{P_{EP} K_{C,1} P_W}{K_{B,1}} \right) \quad 2.1.64$$

$$r_{S,1} = K_A C_V k_2 \left(P_{ER} - \frac{P_{EP} K_{C,1} P_W}{K_{B,1} K_A} \right) \quad 2.1.65$$

แทนค่า $K_p = \frac{K_{B,1}K_A}{K_{C,1}}$ แทนจากสมการ 2.1.55 ในสมการ 2.1.65

$$r_{S,1} = K_A C_v k_2 \left(P_{ER} - \frac{P_{EP}P_W}{K_p} \right) \quad 2.1.66$$

จากสมการ 2.1.21 แทนค่า $C_{ER \cdot S}$ $C_{W \cdot S}$ และ $C_{EP \cdot S}$ จากสมการที่ 2.1.62 2.1.43 และ 2.1.45 ในสมการที่ 2.1.21

$$C_t = C_v + C_{ER \cdot S} + C_{W \cdot S} + C_{EP \cdot S}$$

$$C_t = C_v + P_{ER} C_v K_A + K_{C,1} P_W C_v + K_{C,2} P_{EP} C_v \quad 2.1.68$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.69$$

แทน C_v จากสมการ 2.1.69 ในสมการที่ 2.1.66

$$r_{S,1} = K_A k_2 \left(P_{ER} - \frac{P_{EP}P_W}{K_p} \right) \frac{C_t}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.70$$

$$r_{S,1} = C_t K_A k_2 \frac{P_{ER} - P_{EP}P_W/K_p}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.71$$

เมื่อ $k = C_t K_A k_2$

$$r_{S,1} = k \frac{P_{ER} - P_{EP}P_W/K_p}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.72$$

ปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 2

แทนค่า $C_{ER \cdot S}$ และ $C_{EP \cdot S}$ จากสมการ 2.1.62 และ 2.1.45 ในสมการ 2.1.27

$$r_{S,2} = k_3 \left(P_{ER} C_v K_A - \frac{P_W K_{C,2} P_{EP} C_v}{K_{B,2}} \right) \quad 2.1.73$$

$$r_{S,2} = C_v k_3 \left(P_{ER} K_A - \frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_{B,2}} \right) \quad 2.1.74$$

$$r_{S,2} = K_A C_v k_3 \left(P_{ER} - \frac{P_W K_{C,2} P_{EP}}{K_A K_{B,2}} \right) \quad 2.1.75$$

แทนค่า $K_p = \frac{K_{B,2}K_A}{K_{C,2}}$ แทนจากสมการ 2.1.55 ในสมการ 2.1.72

$$r_{S,2} = K_A C_v k_3 \left(P_{ER} - \frac{P_W P_{EP}}{K_p} \right) \quad 2.1.76$$

แทน C_v จากสมการ 2.1.52 ในสมการที่ 2.1.76

$$r_{S,2} = K_A k_3 \left(P_{ER} - \frac{P_W P_{EP}}{K_p} \right) \frac{C_t}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.77$$

$$r_{S,2} = C_t K_A k_3 \frac{P_{ER} - P_{EP} P_W / K_p}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.78$$

เมื่อ $k = C_t K_A k_3$

$$r_{S,2} = k \frac{P_{ER} - P_{EP} P_W / K_p}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.79$$

เมื่อพิจารณาให้ชั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นชั้นของปฏิกิริยาการคายซัของน้ำและเอทิลีนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.1.37 และ 2.1.38 ดังนั้นจากสมการที่ 2.1.20 สามารถเขียนในรูปของสมการที่ 2.1.80 เพื่อหาค่า $C_{ER \cdot S}$

$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} C_v - \frac{C_{ER \cdot S}}{K_A} \right) \quad 2.1.20$$

$$\frac{r_{AD}}{k_1} = \left(P_{ER} C_v - \frac{C_{ER \cdot S}}{K_A} \right) = 0 \quad 2.1.80$$

$$C_{ER \cdot S} = K_A P_{ER} C_v \quad 2.1.81$$

จากสมการที่ 2.1.81 แทนค่า $C_{ER \cdot S}$ ในสมการ 2.1.41 เพื่อหาค่า $C_{EP \cdot S}$ และ $C_{W \cdot S}$

$$C_{ER \cdot S} = \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} = \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \quad 2.1.41$$

$$K_A P_{ER} C_v = \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \quad 2.1.82$$

$$C_{EP \cdot S} = \frac{K_{B,2} K_A P_{ER} C_v}{P_W} \quad 2.1.83$$

$$K_A P_{ER} C_v = \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} \quad 2.1.84$$

$$C_{W \cdot S} = \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \quad 2.1.85$$

แทนค่า $C_{W\cdot S}$ จากสมการ 2.1.85 ในสมการ 2.1.31

การคายซึบของน้ำ (Water desorption)

$$r_{D,1} = k_4 \left(\frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} - K_{C,1} P_W C_v \right) \quad 2.1.86$$

$$r_{D,1} = K_A K_{B,1} k_4 \left(\frac{P_{ER} C_v}{P_{EP}} - \frac{K_{C,1} P_W C_v}{K_A K_{B,1}} \right) \quad 2.1.87$$

แทนค่า $K_p = \frac{K_{B,1} K_A}{K_{C,1}}$ แทนจากสมการ 2.1.55 ในสมการ 2.1.87

$$r_{D,1} = K_A K_{B,1} k_4 \left(\frac{P_{ER} C_v}{P_{EP}} - \frac{P_W C_v}{K_p} \right) \quad 2.1.88$$

$$r_{D,1} = C_v K_A K_{B,1} k_4 \left(\frac{P_{ER}}{P_{EP}} - \frac{P_W}{K_p} \right) \quad 2.1.89$$

$$C_t = C_v + C_{ER\cdot S} + C_{W\cdot S} + C_{EP\cdot S} \quad 2.1.90$$

จากสมการ 2.1.90 แทนค่า $C_{ER\cdot S}$ และ $C_{W\cdot S}$ จากสมการที่ 2.1.81 และ 2.1.85 ในสมการที่ 2.1.90

$$C_t = C_v + K_A P_{ER} C_v + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \quad 2.1.91$$

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.92$$

แทน C_v จากสมการ 2.1.92 ในสมการ 2.1.89

$$r_{D,1} = K_A K_{B,1} k_4 \left(\frac{P_{ER}}{P_{EP}} - \frac{P_W}{K_p} \right) \frac{C_t}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.93$$

$$r_{D,1} = C_t K_A K_{B,1} k_4 \left(\frac{P_{ER}}{P_{EP}} - \frac{P_W}{K_p} \right) \frac{1}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.94$$

กำหนดให้ $k = C_t K_A K_{B,1} k_4$

$$r_{D,1} = k \left(\frac{P_{ER}}{P_{EP}} - \frac{P_W}{K_p} \right) \frac{1}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.95$$

$$r_{D,1} = k \frac{P_{ER}/P_{EP} - P_W/K_p}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.96$$

แทนค่า $C_{EP \cdot S}$ จากสมการ 2.1.83 ในสมการ 2.1.35

การคายซับของน้ำ (Water desorption)

$$r_{D,2} = k_5 \left(\frac{K_{B,2} K_A P_{ER} C_v}{P_W} - K_{C,2} P_{EP} C_v \right) \quad 2.1.97$$

$$r_{D,2} = K_A K_{B,2} C_v k_5 \left(\frac{P_{ER}}{P_W} - \frac{K_{C,2} P_{EP}}{K_A K_{B,2}} \right) \quad 2.1.98$$

แทนค่า $K_p = \frac{K_{B,2} K_A}{K_{C,2}}$ แทนจากสมการ 2.1.55 ในสมการ 2.1.98

$$r_{D,2} = K_A K_{B,2} C_v k_5 \left(\frac{P_{ER}}{P_W} - \frac{P_{EP}}{K_p} \right) \quad 2.1.99$$

แทน C_v จากสมการ 2.1.92 ในสมการ 2.1.99

$$r_{D,2} = C_t K_A K_{B,2} k_5 \left(\frac{P_{ER}}{P_W} - \frac{P_{EP}}{K_p} \right) \frac{1}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.100$$

กำหนดให้ $k = C_t K_A K_{B,2} k_5$

$$r_{D,2} = k \left(\frac{P_{ER}}{P_W} - \frac{P_{EP}}{K_p} \right) \frac{1}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.101$$

$$r_{D,2} = k \frac{P_{ER}/P_W - P_{EP}/K_p}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.102$$

จากที่กล่าวมาข้างต้นขึ้นกำหนดอัตราทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลของสมการ 2.1.10 ด้วยกลไกของ Langmuir-Hinshelwood สามารถสรุปได้ดังสมการด้านล่างนี้ โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักตามกลไกที่ใช้ ซึ่งมีสมมติฐานคือไม่คำนึงถึงแก๊สเฉื่อย (Inert gas) และไม่คำนึงถึงผลิตภัณฑ์พลอยได้



ขึ้นกำหนดอัตราขั้นตอนที่ 1 : การดูดซับเอทานอลทางเคมี (Ethanol chemisorption)



$$r_{AD} = k_1 \left(P_{ER} C_v - \frac{C_{ER} \cdot S}{K_A} \right) \quad 2.1.20$$

$$r_{AD} = k \left(\frac{P_{ER} - P_W P_{ER} / K_p}{1 + K_{C,1} P_W + K_{C,2} P_{EP} + P_{EP} P_W K_{C,1} / K_{B,1}} \right) \quad 2.1.58$$

ชั้นกำหนดอัตราขั้นตอนที่ 2.1 : ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) แบบที่ 1



$$r_{S,1} = k_2 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_{EP} C_{W \cdot S}}{K_{B,1}} \right) \quad 2.1.24$$

$$r_{S,1} = k \frac{P_{ER} - P_{EP} P_W / K_p}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.72$$

ชั้นกำหนดอัตราขั้นตอนที่ 2.2 : ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) แบบที่ 2



$$r_{S,2} = k_3 \left(C_{ER \cdot S} - \frac{P_W C_{EP \cdot S}}{K_{B,2}} \right) \quad 2.1.27$$

$$r_{S,2} = k \frac{P_{ER} - P_{EP} P_W / K_p}{(1 + K_A P_{ER} + P_W K_{C,1} + P_{EP} K_{C,2})} \quad 2.1.79$$

ชั้นกำหนดอัตราขั้นตอนที่ 3.1 : การคายซับของน้ำ (Water desorption)



$$r_{D,1} = k_4 (C_{W \cdot S} - K_{C,1} P_W C_v) \quad 2.1.31$$

$$r_{D,1} = k \frac{P_{ER} / P_{EP} - P_W / K_p}{\left(1 + K_A P_{ER} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER}}{P_{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{ER} C_v}{P_{EP}} \right)} \quad 2.1.96$$

ชั้นกำหนดอัตราขั้นตอนที่ 3.2 : การคายซับของเอทิลีน (Ethylene desorption)



$$r_{D,2} = k_5 (C_{\text{EP} \cdot \text{S}} - K_{C,2} P_{\text{EP}} C_V) \quad 2.1.35$$

$$r_{D,2} = k \frac{P_{\text{EP}}/P_W - P_{\text{EP}}/K_p}{\left(1 + K_A P_{\text{EP}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{\text{EP}}}{P_{\text{EP}}} + \frac{K_{B,1} K_A P_{\text{EP}} C_V}{P_{\text{EP}}}\right)} \quad 2.1.102$$

2.1.7 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัญหาสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินงานของการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงกิจกรรมในการเกิดปฏิกิริยา โดยเกิดจากการปิดใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในลักษณะทางเคมีและกายภาพ เหตุการณ์เหล่านี้เป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ แต่สามารถชะลอการเกิดหรือป้องกันได้ (Forzatti & Lietti, 1999) การสูญเสียกิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) อาจสัมพันธ์กับการลดลงของจำนวนของตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) ตำแหน่งของกิจกรรม (The activity of the sites) และการเข้าถึงตำแหน่งกัมมันต์ของโมเลกุลสารตั้งต้น (Guisnet, 2011)

Fogler, H. S. (Fogler, 1999) ได้ทำการกล่าวถึงลักษณะทางเคมีและกายภาพ โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบด้วยกัน คือ การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering) การเกิดโค้กหรือการอุดตัน (Coking or fouling) และการเป็นพิษ (Poisoning) สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยานี้สามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้จาก 2 ปรากฏการณ์หลัก ดังนี้ 1) การเกิด Coking (Demuner et al., 2019; DeWilde et al., 2014; Gayubo et al., 2001; Suerz et al., 2021) และ 2) การมีอยู่ของน้ำ (Water presence) (Demuner et al., 2019; DeWilde et al., 2014; Gayubo et al., 2001) ดังนั้นในหัวข้อนี้เราจะกล่าวถึง 2 ปรากฏการณ์หลักนี้เท่านั้น

ก่อนจะมีการอธิบาย 2 ปรากฏการณ์ข้างต้น หากกล่าวถึงตำแหน่งของกิจกรรมหรือตำแหน่งที่ใช้งานของซีโอไลต์ (Active sites) สามารถอยู่ในกรอบงาน (Framework) โดยตำแหน่งกิจกรรมนี้จะมีประเภทของความเป็นกรด (Brønsted or Lewis) (Guisnet, 2011) ในบริบทของการเร่งปฏิกิริยา คือ บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา หมายถึงตำแหน่งเฉพาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยทั่วไปตำแหน่งเหล่านี้มีคุณสมบัติเชิงโครงสร้างและทางเคมีที่เฉพาะเจาะจงซึ่งช่วยให้สามารถทำปฏิกิริยาที่ต้องการได้ (Encyclopædia Britannica) นอกจากนี้ Corma, A. (Corma, 1997) ได้กล่าวถึงตำแหน่งกรด (Acid sites) หมายถึงตำแหน่งเฉพาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดและมีบทบาทสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ โดยตำแหน่งที่

เป็นกรดเหล่านี้สามารถแสดงลักษณะเฉพาะได้ด้วยความสามารถในการให้โปรตอนหรือการรับอิเล็กตรอน ดังนั้นตำแหน่งกรดนี้จึงเอื้อต่อปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาด้วยกรด เช่น ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของบริเวณที่เป็นกรดสามารถมีอิทธิพลอย่างมากต่อการเลือกสรรกิจกรรมและความเสถียรของปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการมีอยู่ของตำแหน่งที่เป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยามักเกิดจากสารเคมีบางชนิด โดยตำแหน่งกรดหลักๆ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Bronsted Acid Sites) และตำแหน่งกรดลูอิส (Lewis Acid Sites)

ตำแหน่งกรดบรอนสเตด หรือ Bronsted Acid Sites เป็นตำแหน่งกรดที่ให้โปรตอน (H^+) ให้กับโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งนำไปสู่ปฏิกิริยาโปรตอน โดยตำแหน่งของกรดบรอนสเตดมักเกิดจากประเภทของสารต่างๆ เช่น ไฮโดรเจนไอออน (Hydrogen ions, H^+) หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl groups, $-OH$) หรือจำพวกหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรด (Corma, 1997)

ตำแหน่งกรดลูอิส หรือ Lewis Acid Sites เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากโมเลกุลอื่นๆ ซึ่งช่วยอำนวยความสะดวกในปฏิกิริยากรดเบสของลูอิส โดยตำแหน่งกรดลูอิสทั่วไปประกอบด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่มีประจุบวก (Cations) ของโลหะที่มีออร์บิทัลว่าง (Vacant orbitals) เช่น อะลูมิเนียม (Al^{3+}) หรือไอออนของโลหะทรานซิชัน (Transition metal ions) (Corma, 1997)

1) สำหรับกระบวนการเกิดโค้กในการเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การสะสมที่ไม่พึงประสงค์ของสาเหตุจากสารที่ประกอบด้วยคาร์บอน (Carbonaceous) หรือเรียกว่า โค้ก (Coke) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการเร่งปฏิกิริยา โดยปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดการเผาไหม้หรือการสลายตัวที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของคราบคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาผ่านไป โดยถ่านโค้กสามารถลดกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพลดลงและเพิ่มต้นทุนการดำเนินงานในกระบวนการทางอุตสาหกรรม (Nelson, 2008) ต่อมาการก่อตัวของโค้กสามารถเกิดขึ้นได้จากกลไกต่างๆ ได้แก่

การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) อุณหภูมิสูง และการไล่ระดับความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สามารถส่งเสริมการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของไฮโดรคาร์บอน ซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของชนิดของคาร์บอน (Nelson, 2008)

ปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking reactions) ในระหว่างกระบวนการแตกสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ hydrocracking โดยไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่พาราฟินยาวสามารถแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กได้ ซึ่งบางส่วนอาจเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์จนกลายเป็นโค้ก (Nelson, 2008)

การเกิดดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) พอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) โดยปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน เป็นกระบวนการที่ไฮโดรเจนถูกกำจัดออกจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อสร้างสารเคมีชนิดใหม่ เช่น เปลี่ยนอิมตัวให้เป็นสารประกอบไม่อิมตัว (Speight, 2017) ต่อมาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการในการสร้างโพลิเมอร์ (Shrivastava, 2018) เมื่อพิจารณาการเกิดพบว่าสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิมตัวอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ส่งผลให้เกิดการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันและพอลิเมอร์ไรเซชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะของปฏิกิริยา โดยการดีไฮโดรจีเนชันเกี่ยวข้องกับการกำจัดอะตอมของไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน ซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของไฮโดรคาร์บอนไม่อิมตัวหรือตัวกลางที่เกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างตัวกลางที่เกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของไฮโดรคาร์บอนหรือของแข็งคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (Nelson, 2008)

การดูดซับไฮโดรคาร์บอน (Adsorption of hydrocarbons) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาหลายอย่าง เช่น ปฏิกิริยาการแปลงไฮโดรคาร์บอน ไฮโดรคาร์บอนจะถูกดูดซับไปยังบริเวณที่ทำงานของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกระบวนการดูดซับนี้อาจเกิดขึ้นผ่านแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ที่อ่อนแอหรือปฏิกิริยาทางเคมีที่รุนแรงขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่เกี่ยวข้อง (Nelson, 2008)

การก่อตัวของตะกอนคาร์บอนหรือโค้ก (Carbonaceous deposits or Coke) ไฮโดรคาร์บอนไม่อิมตัวหรือตัวกลางที่เกิดปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน สามารถเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) และปฏิกิริยาไซคลิกเซชัน (Cyclization reactions) ซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของตะกอนคาร์บอนหรือที่เรียกกันทั่วไปว่าโค้ก บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาการสะสมของโค้กจะเกิดขึ้นทีละน้อยเมื่อเวลาผ่านไป ในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ในที่สุดก็นำไปสู่การสะสมตัวของชั้นหนาของวัสดุคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Nelson, 2008)

การอุดตันของตำแหน่งกัมมันต์ (Blockage of active sites) การสะสมของโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปิดกั้นตำแหน่งกัมมันต์อยู่ซึ่งจำเป็นสำหรับการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ขัดขวางการเข้าถึงโมเลกุลของสารตั้งต้นไปยังตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและยับยั้งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งนี้สามารถนำไปสู่กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรที่ลดลง รวมถึงการเพิ่มขึ้นของผลพลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ (Nelson, 2008)

การปิดใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Deactivation) ในขณะที่ยังคงดำเนินการต่อไป ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกปิดใช้งานอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การปิดใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากถ่านโค้กจำเป็นต้องสร้างใหม่เป็นระยะหรือเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อฟื้นฟูกิจกรรมและยืดอายุการใช้งาน (Nelson, 2008)

2) การมีอยู่ของน้ำ ในตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึงการมีอยู่หรือความพร้อมของโมเลกุลของน้ำภายในหรือรอบๆวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการมีอยู่ของน้ำสามารถมีอิทธิพลอย่างมากต่อกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยา การเลือกสรร (Selectivity) และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะและระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง สาเหตุอาจเกิดจากปรากฏการณ์เหล่านี้

ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เป็นรูปแบบทั่วไปของปฏิกิริยาเคมีซึ่งน้ำส่วนใหญ่จะใช้เพื่อสลายพันธะเคมีที่มีอยู่ระหว่างสารชนิดใดชนิดหนึ่ง (Britannica) โดยโมเลกุลของน้ำสามารถมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยที่พวกมันบริจาคโปรตอน (H^+) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ให้กับโมเลกุลของสารตั้งต้น ช่วยอำนวยความสะดวกในการแตกแยกพันธะหรือกระบวนการ ก่อตัว (Davis & Lobo, 1992)

ตัวทำละลาย (Solvent) น้ำสามารถทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย ละลายโมเลกุลของสารตั้งต้นและส่งเสริมการมีปฏิสัมพันธ์กับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ผลกระทบของตัวทำละลายนี้สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและปรับปรุงการถ่ายโอนมวลภายในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา (Davis & Lobo, 1992)

เคมีพื้นผิว (Surface Chemistry) โมเลกุลของน้ำอาจมีปฏิกิริยากับบริเวณที่ทำงานของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลต่อเคมีพื้นผิวและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาสิ่งที่เกิดขึ้นเหล่านี้อาจส่งผลต่อการดูดซับ การกระตุ้นและการสลายโมเลกุลของสารตั้งต้น ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยรวม (Davis & Lobo, 1992)

ไฮเดรชัน (Hydration) คือ กระบวนการทางเคมีที่โมเลกุลของน้ำทำปฏิกิริยากับสารประกอบ โดยทั่วไปทำให้เกิดการเติมน้ำข้ามพันธะคู่หรือการรวมตัวของกันของโมเลกุลน้ำเข้าไปในโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ (Clayden, 2012) วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอาจผ่านกระบวนการไฮเดรชันหรือดีไฮเดรชันเมื่อมีน้ำ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้าง พื้นผิวหรือคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้อาจส่งผลต่อกิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรร (Davis & Lobo, 1992)

ความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Stability) การมีอยู่ของน้ำยังส่งผลต่อความเสถียรของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการส่งเสริมกระบวนการออกซิเดชันของพื้นผิว ไฮโดรไลซิสหรือการกัดกร่อน การจัดการปริมาณน้ำเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการรักษาความคงทนและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Davis & Lobo, 1992)

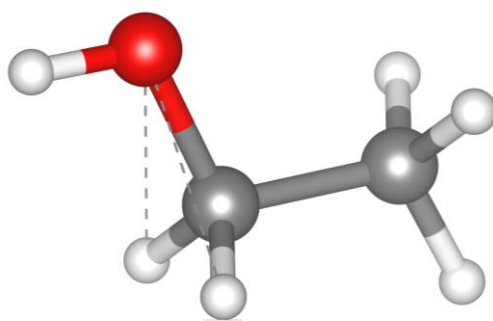
2.1.8 เอทานอล

2.1.8.1 คุณสมบัติของเอทานอล

เอทานอล (C_2H_5OH) เป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol) ปฐมภูมิที่เป็นอีเทน (Ethane) เอทานอลมีคุณสมบัติตามที่แสดงในตาราง 2.11 และในรูปที่ 2.18 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของเอทานอลโดยสถานะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีประโยชน์ในหลากหลายด้าน ตัวอย่างเช่น ยามาเชื้อและตัวทำละลาย ในทางกลับกันก็มีอันตรายต่อมนุษย์หากได้รับในปริมาณที่มากเกินไป ดังเช่น เป็นพิษต่อระบบประสาท สารก่อมะเร็งและสารก่อดระบบประสาทส่วนกลาง (Information, 2023b) เอทานอลสามารถผลิตได้ผ่านกระบวนการหมักจากผลผลิตทางการเกษตร ตัวอย่างเช่น ข้าวโพด มันสำปะหลังและอ้อย (Goldemberg et al., 2008)

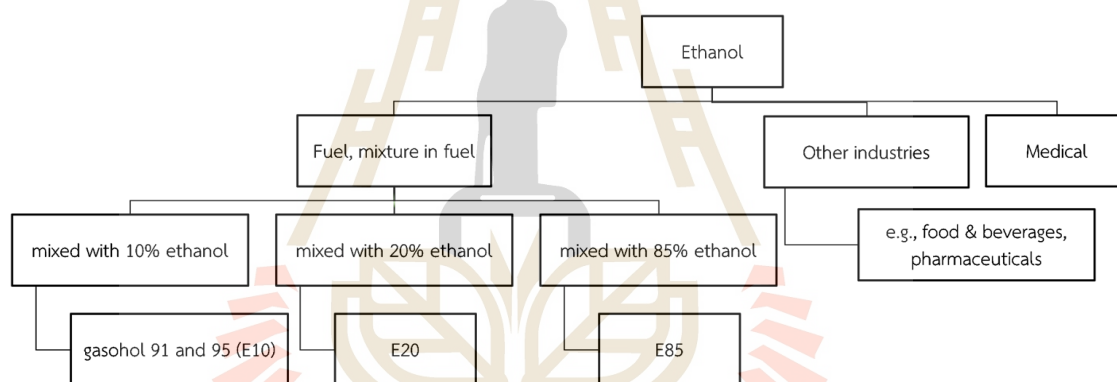
ตารางที่ 2.11 คุณสมบัติของเอทานอล

Properties of ethanol		Ref.
Molecular Weight	46.07	CAMEO Chemicals
Flash point	55°F	CAMEO Chemicals
Density	0.79 at 68°F	CAMEO Chemicals
Boiling point	173.3°F at 760 mmHg	CAMEO Chemicals
Melting point	-173.4°F	CAMEO Chemicals
Vapor density	1.59	CAMEO Chemicals
Vapor Pressure	40 mmHg at 66°F	CAMEO Chemicals
Henry's Law constant	5×10^{-6} atm-cu m/mol at 25°C	HSDB
Viscosity	1.074 mPa.s at 25°C	HSDB
Heat of Combustion	1336.8 kJ/mol at 25°C	HSDB
Heat of Vaporization	42.32 kJ/mol at 25°C	HSDB
Surface Tension	21.97 mN/m at 25°C	HSDB



รูปที่ 2.18 แบบจำลองโครงสร้างของเอทานอล

เอทานอลในประเทศไทยถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลากหลายอุตสาหกรรม ดังแสดงในรูปที่ 2.19 โดยในสัดส่วนร้อยละ 44.2 ถูกใช้ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิง ซึ่งใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเพื่อลดสัดส่วนการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง โดยเติมเอทานอลซึ่งมีค่าออกเทนสูง (Kaminski et al., 2008) ดังนั้นจึงนิยมนำเอทานอลมาเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิง



รูปที่ 2.19 การใช้งานเอทานอลในประเทศไทย

2.1.8.2 กระบวนการผลิตเอทานอล

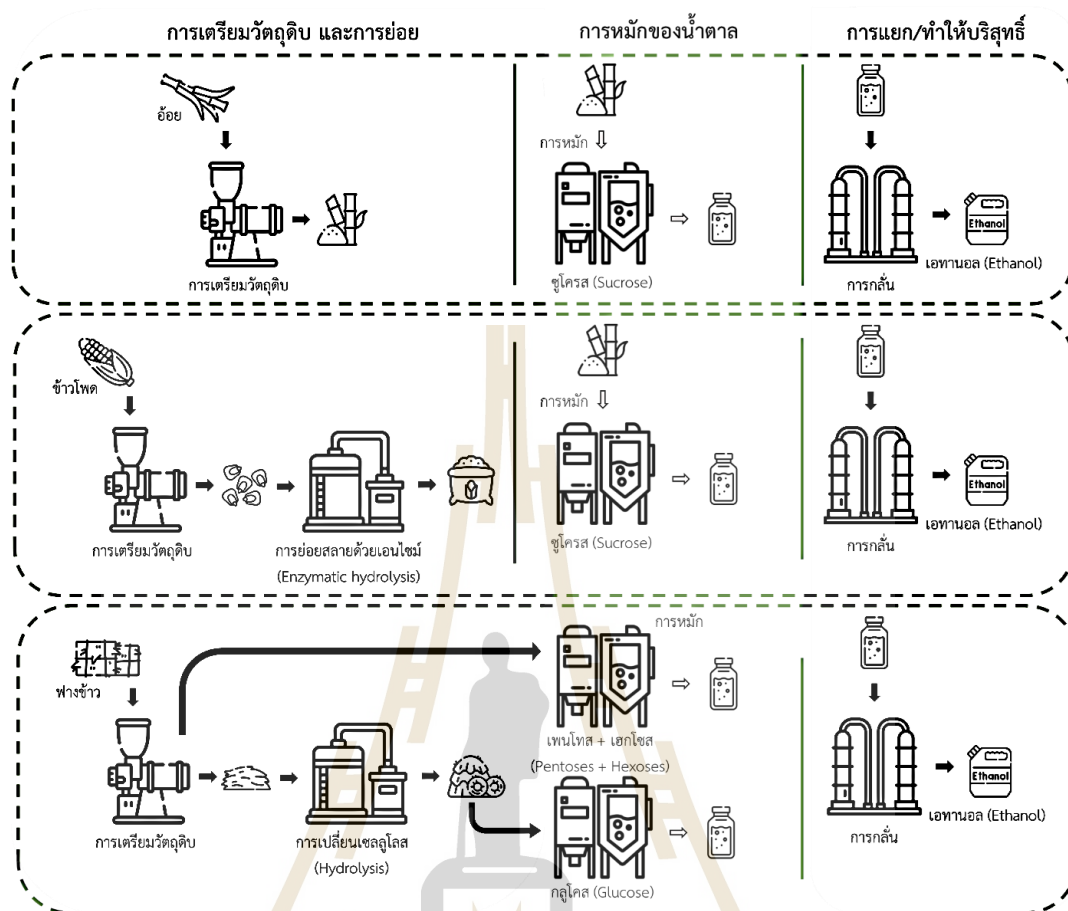
ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงกระบวนการผลิตของไบโอเอทานอล จากข้อมูลพบว่า 95% ของกระบวนการผลิตเอทานอลทั่วโลก ผลิตจากพืชผลทางการเกษตร โดยเอทานอลสามารถผลิตได้โดยตรงผ่านกระบวนการหมัก (Fermentation process) ซึ่งใช้วัตถุดิบที่เป็นน้ำตาลหรือ โพลีแซคคาไรด์ (Sugars or Polysaccharides) ดังนั้นสารจำพวกคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) สามารถจำแนกได้เป็น 3 กลุ่ม ดังที่แสดงไว้ในตาราง 2.12 (Mussatto et al., 2010)

กระบวนการผลิตเอทานอลสามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ 1. การเตรียมวัตถุดิบและการย่อย (Materials preparation and Digestion) 2. การหมักของน้ำตาล (Fermentation) และ 3. การแยกเอทานอลและการทำให้บริสุทธิ์ (Separation and purification) โดยในแต่ละขั้นตอนของแต่ละกลุ่มวัตถุดิบจะมีวิธีและขั้นตอนที่แตกต่างการไปตามที่แสดงในรูปที่ 2.20 (Mussatto et al., 2010)

ตารางที่ 2.12 จำแนกกลุ่มของวัตถุดิบที่ใช้ผลิตเอทานอลผ่านกระบวนการหมัก

น้ำตาลอย่างง่าย (Simple sugars)	อ้อย (Sugarcane)
	หัวผักกาดน้ำตาล (Sugar beet)
	ข้าวฟ่าง (Sorghum)
	โปรตีนนมวัว (Whey)
	กากน้ำตาล (Molasses)
แป้ง (Starches)	ธัญพืช เช่น ข้าวโพด (Grains such as maize)
	ข้าวสาลี (Wheat)
	พืชหัว เช่น มันสำปะหลัง (Root crops such as cassava)
ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic)	ไม้ (Woody)
	ฟางข้าว (Straws)
	ของเสียทางการเกษตร (Agricultural waste)
	เศษพืชผล (Crop residues)

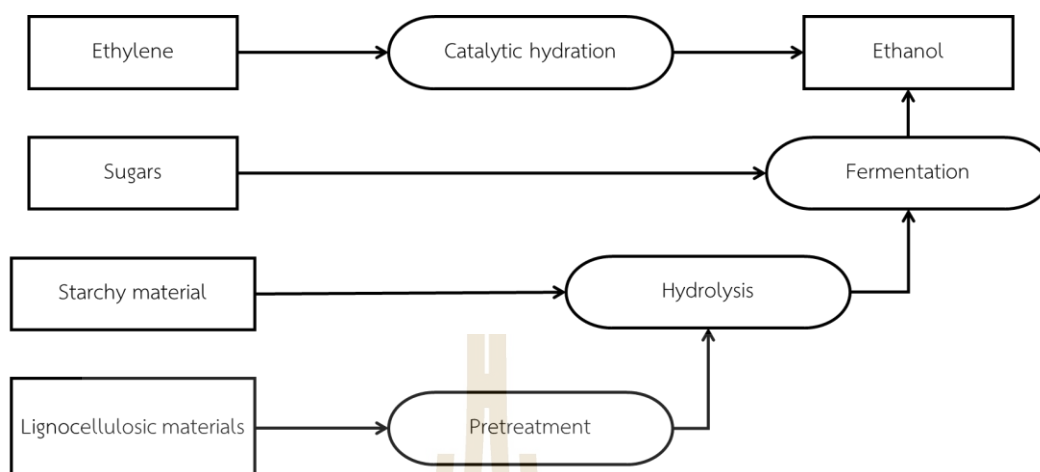
โดยเมื่อเป็นกลุ่มของน้ำตาลอย่างง่ายจะมีเพียงขั้นตอนของการเตรียมวัตถุดิบเท่านั้น หลังจากนั้นจะเข้าสู่กระบวนการหมักของน้ำตาลประเภทซูโครส (Sucrose) หลังจากนั้นของเหลวที่ได้จากการหมักเข้าสู่กระบวนการกลั่นเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของเอทานอล หากเป็นกลุ่มของแป้งจะมีกระบวนการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เพิ่มขึ้นมาหลังจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบเพื่อทำลายพันธะให้กลายเป็นพันธะของน้ำตาลประเภทซูโครสและในกลุ่มลิกโนเซลลูโลส หลังจากกระบวนการเตรียมวัตถุดิบจะได้น้ำตาลประเภทเพนโทส (Pentoses) และเฮกโซส (Hexoses) ต่อมาเมื่อเพิ่มกระบวนการเปลี่ยนเซลลูโลส โดยใช้กระบวนการไฮโดรไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำตาลประเภทกลูโคส หลังจากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการหมักและนำของเหลวที่ได้เข้าสู่กระบวนการกลั่นต่อไป (Mussatto et al., 2010)



รูปที่ 2.20 กระบวนการผลิตเอทานอลของแต่ละกลุ่มวัตถุดิบ

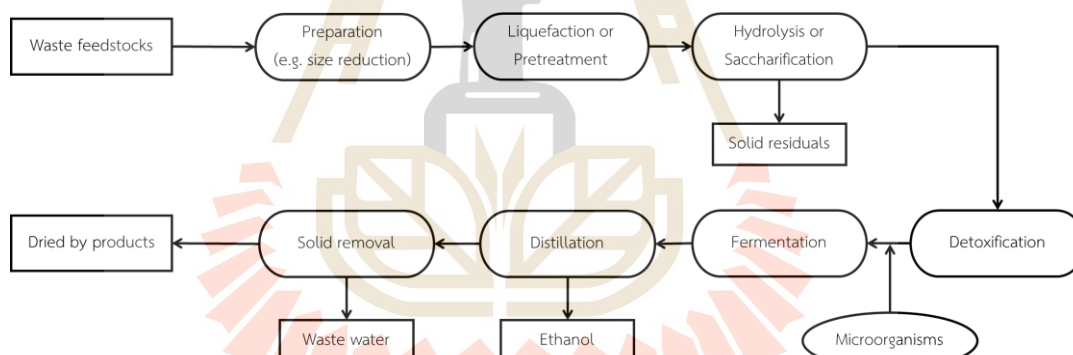
กระบวนการกลั่นหรือกระบวนการทำให้เอทานอลมีความบริสุทธิ์มีหลากหลายวิธีการ นอกจากวิธีการกลั่น โดยวิธีการกลั่นมีความแม่นยำในการแยกผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ค่อนข้างสูงแต่ใช้พลังงานที่สูง และค่าใช้จ่ายสูงด้วยเช่นกัน จึงมีการศึกษามากมายเพื่อคิดค้นวิธีที่ทำให้เอทานอลบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น การดูดซับ (Adsorption) แยกโดยใช้โอโซน (Ozonation) และการเป่าไล่ด้วยแก๊ส (Gas stripping) (Onuki et al., 2008)

Mohsenzadeh และคณะ ได้อธิบายกระบวนการผลิตเอทานอลจากกระบวนการไฮเดรชันของเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic hydration of ethylene) ที่เกิดขึ้นครั้งแรกในปี 1947 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับแบบคายความร้อน (Reversible exothermic reaction) ระหว่างเอทิลีนและไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 250-300 °C และความดัน 70-80 บาร์ ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่แตกต่างกัน คือ ส่วนของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาคุณสมบัติเป็นกรด ส่วนของการกู้คืนสารและส่วนของการทำให้บริสุทธิ์ วิธีการผลิตนี้ให้ผลลัพธ์ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทิลีนอยู่ที่ 4-25% และให้ค่าการเลือกของเอทานอลมีค่า 98.5 mol% นอกจากนี้ยังได้อธิบายกระบวนการหมักของน้ำตาล ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตไบโอเอทานอลกระบวนการแรกที่เกิดขึ้นและของลิกโนเซลลูโลส (Fermentation of sugars and lignocellulosic materials) ซึ่งอธิบายไว้ในรูปที่ 2.21 (Mohsenzadeh et al., 2017)



รูปที่ 2.21 กระบวนการผลิตเอทานอลที่ต่างกัน

นอกจากนี้เอทานอลยังสามารถผลิตได้จากชีวมวลของเสียในรูปลิกโนเซลลูโลสหรือวัสดุที่ทำจากแป้ง เช่น เศษอาหาร ขยะมูลฝอยชุมชน ขยะเกษตรกรรมและเศษกระดาษ โดยมีขั้นตอนสำคัญ คือ การเตรียมวัตถุดิบ การปรับสภาพ การปล่อยน้ำตาลหมักอิสระ การหมักและกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.22 (Mohsenzadeh et al., 2017)



รูปที่ 2.22 กระบวนการทั่วไปสำหรับการผลิตเอทานอลจากวัสดุเหลือใช้

2.1.8.3 แนวโน้มทางเศรษฐศาสตร์ของเอทานอล

ขนาดตลาดของเอทานอล (Market size) ในปี 2019 และ 2020 พบว่ามีขนาดสูง ถึง 89.1 และ 93.7 พันล้านเหรียญสหรัฐ ตามลำดับ (GrandViewResearch, 2018; PrecedenceResearch, January 2021) ต่อมาในปี 2021 พบว่าขนาดตลาดของเอทานอลมีมูลค่าอยู่ที่ 86 พันล้านเหรียญสหรัฐและจากการคาดการณ์ของ Prakhar J. และ Yerukola P. ได้กล่าวในบทความงานวิจัยการตลาดของเอทานอลว่าในปี 2031 เอทานอลจะมีขนาดตลาดอยู่ที่ 134.5 พันล้านเหรียญสหรัฐ ซึ่งมีแนวโน้มการเติบโตต่อปีแบบทบต้น (Compound Annual Growth Rate, CAGR) ที่ 4.61% จากปี 2022 ถึงปี 2031 (Prakhar J May 2022) จากการวิเคราะห์ของ Precedence Research (PrecedenceResearch, January 2021) ได้คาดการณ์ขนาดตลาดของเอทานอลประมาณ 155.6 พันล้านเหรียญสหรัฐในปี 2030 ซึ่งเป็นผลมาจากการเติบโตในอุตสาหกรรมเครื่องดื่ม

แอลกอฮอล์ (Alcoholic beverage industry) และการใช้แอลกอฮอล์ในเจลทำความสะอาดมือ (Hand sanitizers) ถึงแม้ว่าอุตสาหกรรมเอทานอลจะได้รับผลกระทบจากอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง (Cosmetic industry) ซึ่งมีการรณรงค์ให้ลดสัดส่วนของแอลกอฮอล์หรือยกเลิกการใช้แอลกอฮอล์ในเครื่องสำอาง เพื่อลดอาการแพ้ และระคายเคืองต่อผิว (KResearch, 2018) ที่ส่งผลให้แนวโน้มการเติบโตลดลง นอกจากนี้อุตสาหกรรมเชื้อเพลิง (Fuel industry) ของรถยนต์ที่กำลังจะถูกแทนที่ด้วยรถยนต์ไฟฟ้าซึ่งไม่มีการใช้น้ำมันที่มีส่วนผสมของแอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิง (Aoki et al., 2000) แต่ในทางกลับกัน Precedence Research ได้กล่าวถึงข้อมูลสำคัญที่จะส่งผลต่อตลาดของอุตสาหกรรมเอทานอล คือ อุตสาหกรรมการบิน (Aviation industry) โดยมีความต้องการที่จะนำเอทานอลผสมกับเชื้อเพลิงเพื่อลดค่าใช้จ่าย และปริมาณการปล่อยคาร์บอน อีกทั้งจากเหตุการณ์การระบาดของไวรัสโคโรนา (Coronavirus) ที่พบว่าส่งผลต่อความต้องการของเอทานอลอย่างมาก เนื่องจากใช้เอทานอลเป็นส่วนผสมของน้ำยาฆ่าเชื้อโรค ไวรัสและแบคทีเรีย

หากพูดถึงการแข่งขันในตลาดเอทานอล พบว่าบริษัทที่ให้ความสนใจในงานวิจัยและพัฒนาตลาดของเอทานอล จนกระทั่งเป็นผู้นำแนวโน้มในการค้าขายและพัฒนาเอทานอลของตลาดเอทานอลในระดับโลกมีรายชื่อดังนี้ บริษัท Flint Hills Resources LP บริษัท Braskem บริษัท Andersons Ethanol Group บริษัท Archer Daniels Midland บริษัท Cargill Corporation บริษัท Aventine Renewable Energy บริษัท HPCL Biofuels Limited บริษัท Butamax Advanced Biofuels LLC บริษัท Advanced Bioenergy LLC บริษัท British Petroleum

2.1.8.4 ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานเอทานอล

Brendan Le Daré และ Thomas Gicquel ได้สรุปประโยชน์ในด้านการแพทย์สำหรับการบริโภคเอทานอลในปริมาณที่ต่ำถึงปานกลาง พบว่าเอทานอลมีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant effect) ช่วยเพิ่มไลโปโปรตีน (Lipoprotein) ที่มีความหนาแน่นสูงและช่วยลดไลโปโปรตีนที่มีความหนาแน่นต่ำ ส่งผลให้ลดอัตราการเสียชีวิตจากหลอดเลือดโรคหัวใจ เอทานอลยังไปช่วยลดความเข้มข้นของอินซูลินขณะอดอาหารและลดความไวของอินซูลิน ลดความเสี่ยงของการเกิดโรคเบาหวาน (Diabetes's disease) ในด้านของระบบประสาทช่วยให้ระบบประสาทเกิดความยืดหยุ่นและมีฤทธิ์ด้านการอักเสบช่วยต้านโรคพาร์กินสัน (Parkinson's disease) และโรคสมองเสื่อม (Dementia's disease) (Brendan & Gicquel, 2019)

Gupta, A. และ J. P. Verma กล่าวว่าไบโอเอทานอล (Bio-ethanol) ถูกใช้ในทางทรัพยากรพลังงานชีวภาพ (Bio-energy resource) โดยถูกใช้มากในสารเติมแต่งเพื่อลดการใช้น้ำมัน โดยถูกผสมกับแก๊สโซลีน (Gasoline) (Gupta & Verma, 2015)

Seungdo Kim และ Bruce E. Dale ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเอทานอล (Ethanol) ที่ถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในเชื้อเพลิง E10 ซึ่งเกิดจากการผสมระหว่างเอทานอล 10% และ 90% ของแก๊สโซลีน (Gasoline) โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับ E85

ซึ่งผสมเอทานอลในสัดส่วน 85% กับแก๊สโซลีน 15% โดยน้ำหนัก ผลการทดสอบโดยศึกษาผ่านการทำงานต่อหน่วยของเอทานอล พบว่าการใช้เชื้อเพลิง E10 มีประสิทธิภาพด้านสิ่งแวดล้อมมากกว่าการใช้เชื้อเพลิง E85 (Kim & Dale, 2006)

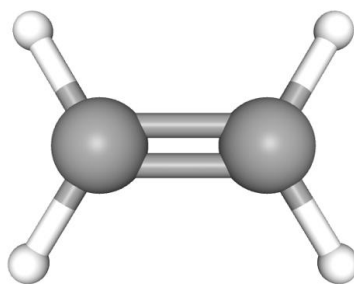
2.1.9 เอทิลีน

2.1.9.1 คุณสมบัติของเอทิลีน

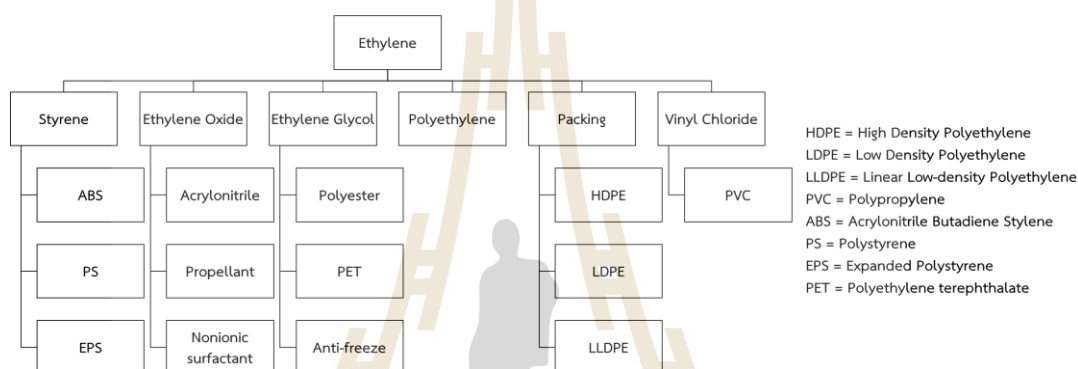
เอทิลีน (C_2H_4) มีคุณสมบัติตามที่แสดงในตาราง 2.13 และในรูปที่ 2.23 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของเอทิลีน โดยสถานะเป็นก๊าซไม่มีสี ติดไฟง่าย (Information, 2023a) จัดอยู่ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้นกว่า 75% ของผลิตภัณฑ์ที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีล้วนได้มาจากเอทิลีน ดังแสดงในรูปที่ 2.24 มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอย่างมาก ทั้งในอุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์และอุตสาหกรรมยา ซึ่งเอทิลีนสามารถผลิตได้ผ่านกระบวนการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน

ตารางที่ 2.12 คุณสมบัติของเอทิลีน

Properties of ethylene		Ref.
Molecular Weight	28.05	Computed by PubChem 2.2 (PubChem release 2021.10.14)
Flash point	-213°F	CAMEO Chemicals
Density	0.569 at -154.84°F	CAMEO Chemicals
Boiling point	-154.7°F at 760 mmHg	CAMEO Chemicals
Melting point	-272.4°F	CAMEO Chemicals
Vapor density	0.978	HSDB
Vapor Pressure	4040 kPa at -1.5°C	HSDB
Henry's Law constant	0.228 atm-cu m/mol at 25°C	HSDB
Viscosity	0.01 mPa.s at 20°C	HSDB
Heat of Combustion	1411.2 kJ/mol (gas)	HSDB
Heat of Vaporization	13.53 kJ/mol at -103.77°C	HSDB



รูปที่ 2.23 แบบจำลองโครงสร้างของเอทิลีน (Information, 2023a)



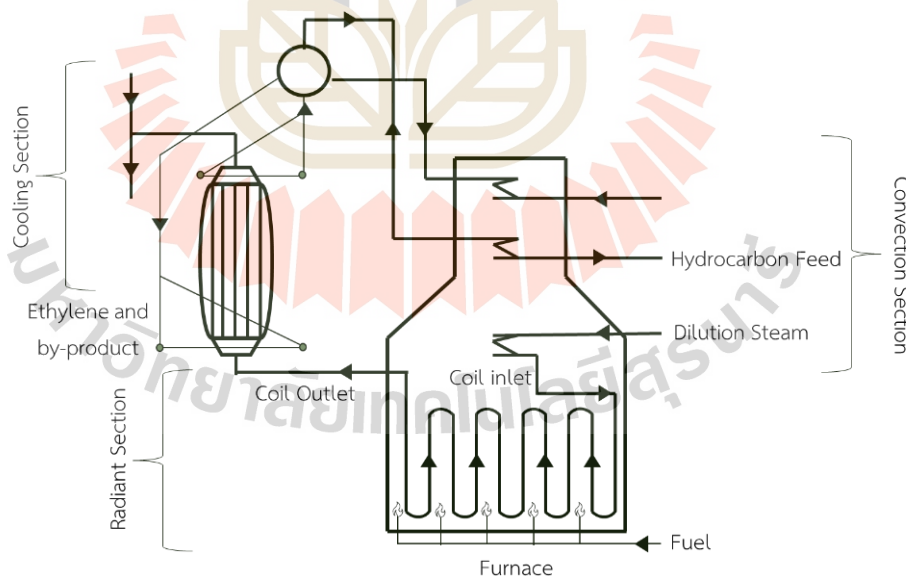
รูปที่ 2.24 อุตสาหกรรมปิโตรเคมีของเอทิลีน

2.1.9.2 กระบวนการผลิตเอทิลีน

เอทิลีนสามารถผลิตได้ผ่านกระบวนการผลิตจากหลากหลายวิธีที่ผ่านการพิสูจน์แล้วว่าสามารถผลิตเอทิลีนได้จริงดังนี้ กระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Thermal cracking of hydrocarbons) กระบวนการไพโรไลซิสแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic pyrolysis) ดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพนในเครื่องปฏิกรณ์แบบแผ่นเยื่อ (Membrane dehydrogenation of ethane) ออกซิไดส์ไฮโดรจีเนชันอีเทน (Oxydehydrogenation of ethane) ปฏิกิริยาคู่ควบออกซิเดทีฟของมีเทน (Oxidative coupling of methane) การเปลี่ยนเมทานอลเป็นเอทิลีน (Methanol to ethylene) ดีไฮเดรชันของเอทานอล (Dehydration of ethanol) การผลิตเอทิลีนจากถ่าน (Ethylene from coal) ดิสพรอพอร์ชันเนชันของโพรพิลีน (Disproportionation of propylene) และเอทิลีนที่ได้จากผลพลอยได้จากกระบวนการอื่นๆ (Wang & Wang, 2009) กระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นปฏิกิริยาที่เป็นพื้นฐานหลักของกระบวนการผลิตเอทิลีนที่นิยมใช้ทั่วโลก โดยมากกว่า 98% ของเอทิลีนที่ผลิตได้ทั่วโลกได้มาจากกระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Chen et al., 2016) ดังนั้นถือได้ว่ากระบวนการผลิตด้วยวิธีนี้มีความสำคัญอย่างมาก ในหัวข้อนี้จึงจะขอยกกระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมาอธิบาย กระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสำหรับการผลิตโอเลฟินส์ (Olefins) จะดำเนินการในขดลวดยาว ซึ่งเป็นภายในท่อของเครื่องปฏิกรณ์

โดยภายนอก คือ เตาเผาแบบใช้แก๊สขนาดใหญ่ที่ทำงานในอุณหภูมิสูงประมาณ 900-1,200 K ระหว่างให้ความร้อนจะมีการป้อนไอน้ำถูกเพิ่มเข้ามาเพื่อเป็นตัวเจือจางในกระบวนการเพื่อลดความดันบางส่วนของไฮโดรคาร์บอนและเพื่อจำกัดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น ซึ่งอัตราการให้ไอน้ำในระบบอยู่ในสัดส่วน 0.2-1 kg ของไอน้ำ ต่อ kg ของไฮโดรคาร์บอน เตาเผาที่ใช้สามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วน คือ ส่วนการแผ่รังสี (Radiant Section) ส่วนการพาความร้อน (Convection Section) และส่วนระบายความร้อน (Cooling Section) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.25 ในส่วนของการพาความร้อน วัตถุดิบจะถูกผสมกับไอน้ำและถูกอุ่นให้ร้อนประมาณ 773-923 K กระบวนการแตกสลายของสารประกอบเกิดขึ้นในส่วนของการแผ่รังสี ซึ่งประกอบด้วยอุปกรณ์หัวเผาและเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส โดยก๊าซที่แตกตัวจะแตกตัวในช่วง 1,050-1,160 K หลังจากนั้นต้องทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและเพื่อให้ได้ผลผลิตสูงสุด (Caballero et al., 2015)

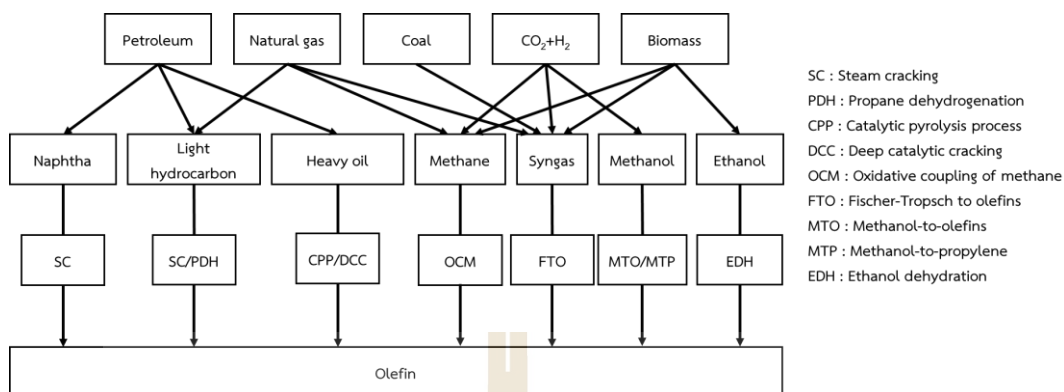
กระบวนการผลิตเอทิลีนโดยมีสารตั้งต้นเป็นโอเลฟินส์สามารถแบ่งเส้นทางการผลิตเอทิลีนออกมาได้เป็น 14 แบบดังที่สรุปในตารางที่ 2.14 (Zhao et al., 2021) ซึ่งสารตั้งต้นที่ถูกนำมาใช้แตกต่างกัน นำไปสู่กระบวนการผลิตที่ใช้ก็แตกต่างกันด้วย จะพบว่าในกระบวนการผลิตเอทิลีนที่มีสารตั้งต้นเป็นสารจำพวกโอเลฟินส์ก็ทำให้มีกระบวนการผลิตแตกต่างกันถึง 14 แบบ โดยที่โอเลฟินส์นั้นได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่ผ่านกระบวนการที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นเพื่อให้ได้สารจำพวกโอเลฟินส์ ดังที่สรุปไว้ในรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.25 เตาเผาที่ใช้ในกระบวนการแตกสลายของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

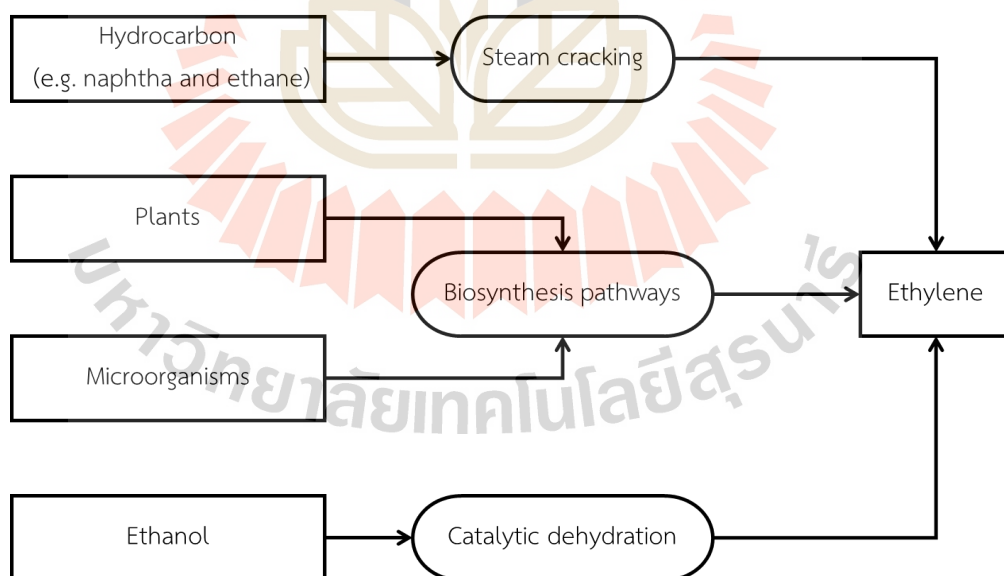
ตารางที่ 2.13 สรุปกระบวนการผลิตเอทิลีนโดยมีสารตั้งต้นเป็นโอเลฟินส์

กระบวนการผลิต (Production process)	สารตั้งต้น (Feed stock)	ผลิตภัณฑ์หลัก (Main products)
Steam cracking of mixed petroleum	Naphtha	Ethylene, propylene
Steam cracking of ethane	Ethane	Ethylene
Catalytic pyrolysis process of heavy oil	Atmospheric residuum	Ethylene, propylene
Coal gasification produces syngas; methanol is synthesized from syngas and converted into olefins	Coal	Ethylene, propylene
NG reforming produces syngas; methanol is synthesized from syngas and converted into olefins	NG	Ethylene, propylene
Methanol is synthesized from CO ₂ hydrogenation and converted into olefins	CO ₂ and H ₂	Ethylene, propylene
Biomass gasification produces syngas; methanol is synthesized from syngas and converted into olefins	Bio-waste	Ethylene, propylene
Oxidative coupling of methane derived from NG	NG	Ethylene
Oxidative coupling of methane derived from hydrogenation of CO ₂	CO ₂ and H ₂	Ethylene
Oxidative coupling of methane derived from biogas	Biomass	Ethylene
Coal gasification produces syngas, and syngas is converted into olefins through FT synthesis	Coal	Ethylene, propylene
NG reforming produces syngas, and syngas is converted into olefins through FT synthesis	NG	Ethylene, propylene
Biomass gasification produce syngas, and syngas is converted into olefins through FT synthesis	Bio-waste	Ethylene, propylene
Ethanol is produced through anaerobic fermentation and converted into ethylene through dehydration	Ethanol	Ethylene



รูปที่ 2.26 แผนผังอย่างง่ายของกระบวนการผลิตโอเลฟินส์

นอกจากนี้เอทิลีนสามารถสังเคราะห์ทางชีวภาพได้จากพืช ตั้งแต่ทศวรรษที่ 1930 ถึง 1960 (Bakshi et al., 2015) ในอีกด้านของกระบวนการผลิตเอทิลีนมีนักวิจัยมากมายพยายามคิดค้น ค้นหาแนวทางการผลิตเอทิลีนผ่านกระบวนการทางชีวสังเคราะห์ (Biosynthesis) G. Eric Schallera และ Joseph J. Kieberb ได้กล่าวถึงกระบวนการสังเคราะห์เอทิลีนจากกรดอะมิโนเมไทโอนีน (Amino acid methionine) ด้วยเอนไซม์ 1-aminocyclopropane-1-carboxylate (ACC) synthase (Caballero et al., 2015) อีกทั้ง Mohsenzadeh และคณะได้กล่าวว่าเอทิลีนสามารถผลิตได้ในพืชและจุลินทรีย์เช่นกัน เช่น ไพรโรไลซิสของแนพทาหรืออีเทน ดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 แผนผังการผลิตเอทิลีนจากพืชและจุลินทรีย์

2.1.9.3 แนวโน้มทางเศรษฐศาสตร์ของเอทิลีน

จากข้อมูลมูลค่าตลาดของเอทิลีนทั่วโลกในปี 2019 มูลค่าอยู่ที่ 166,520 ล้านดอลลาร์สหรัฐ (FortuneBusinessInsights, Dec, 2020) ต่อมาในปี 2020 และ 2021 มีมูลค่าอยู่ที่ 101.1 และ 176 พันล้านเหรียญสหรัฐ ซึ่งจากข้อมูลของมูลค่าการตลาดนี้แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการเติบโตของตลาดเอทิลีนที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดย Polaris market research (PolarisMarketResearch, Nov-2021) ได้คาดการณ์การเติบโตของตลาดว่าจะมีแนวโน้มการเติบโตแบบ CAGR ที่ 5.5% นับตั้งแต่ปี 2021 จนถึงปี 2029 โดยให้เหตุผลหลักของการเติบโตนี้ว่าเกิดจากอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ที่ผลิต PE (Polyethylene) ซึ่งเกิดจากประชากรที่เพิ่มขึ้นทั่วโลก ส่งผลต่อความต้องการอาหารแปรรูป เครื่องดื่ม ซึ่งเป็นตัวกำหนดหลักที่ส่งผลต่ออุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เช่นเดียวกันกับการวิเคราะห์ของ Precedence research (PrecedenceResearch, October 2022) ให้ผลการวิเคราะห์มูลค่าตลาดของเอทิลีนนับตั้งแต่ปี 2021 ถึง 2030 ว่ามีอัตราการเติบโตแบบ CAGR อยู่ที่ 5.58% ซึ่งปัจจัยสำคัญที่ขับเคลื่อนการเติบโตนี้เกิดจากความต้องการของมนุษย์ที่มองหาพลาสติกที่มีน้ำหนักเบา (Lightweight plastics) เพื่อความสะดวกสบายของมนุษย์ อีกทั้งในอุตสาหกรรมยานยนต์และอุตสาหกรรมเครื่องสำอางที่มีความต้องการพลาสติกน้ำหนักเบานี้สูงขึ้นเช่นกัน โดยที่พลาสติกชนิดนี้สามารถผลิตได้จากเอทิลีน ทำให้บริษัทที่ผลิตเอทิลีนกำลังให้ความสำคัญกับพลาสติกชนิดนี้เพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ในอุตสาหกรรมอื่นๆ ด้วย แม้ว่าเอทิลีนจะมีมูลค่าการตลาดที่สูงขึ้นตลอด 3 ปีที่ผ่านมา แต่ก็ยังคงต้องเผชิญกับอุปสรรคสำคัญสำหรับการรณรงค์และกฎหมายของประเทศต่างๆ เกี่ยวกับการลดปริมาณการใช้พลาสติกแบบใช้ครั้งเดียว (Single-use plastic) เพื่อส่งเสริมการรีไซเคิล (Recycle) และบรรจุภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จากเหตุผลที่กล่าวมานี้เป็นอุปสรรคสำคัญต่อการขยายตัวของตลาดเอทิลีน

บริษัทที่เป็นผู้ดำเนินการหลักในตลาดเอทิลีนทั่วโลก ได้แก่ บริษัท Borealis บริษัท Chevron Phillips Chemical บริษัท Dow Chemical บริษัท Equistar Chemicals บริษัท ExxonMobil บริษัท Huntsman บริษัท INEOS บริษัท LG Chem บริษัท LyondellBasell Industries บริษัท Mitsubishi Chemical บริษัท Mitsui Chemicals บริษัท National Iranian Petrochemical บริษัท Nova Chemicals บริษัท Royal Dutch Shell บริษัท Sasol บริษัท SABIC บริษัท Showa Denko บริษัท Sinopec Shanghai Petrochemical บริษัท Tosoh และนอกจากนี้ยังมีบริษัท Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) (PolarisMarketResearch, Nov-2021)

2.1.9.4 ตัวอย่างงานวิจัยของการใช้งานเอทิลีน

Sundaram, K. M. และคณะได้กล่าวถึงประโยชน์ของเอทิลีนและกระบวนการที่ใช้เพื่อผลิตสารประกอบทางเคมีอื่นๆที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย นำเอทิลีนผ่านกระบวนการออกซิไดเซชัน (Oxidization) เพื่อผลิตเป็นเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบของเงิน (Silver) ที่อุณหภูมิ 250-300 °C ซึ่งเอทิลีนออกไซด์ที่ได้นี้สามารถนำไปเปลี่ยนเป็นเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี

คุณสมบัติเป็นกรดบนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 50-70°C ส่วนของไวนิลแอซีเตต (Vinyl acetate) สามารถสังเคราะห์ได้ในเฟสของแก๊สผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของเอทิลีนและกรดอะซิติก (Acetic acid) บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาหรือซิลิกา-อะลูมินาที่สภาวะ 175-200°C และ 0.4-1.0 MPa เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) สามารถผลิตเอทิลีนไดคลอไรด์ (Ethylene dichloride) เอทิลีนไดโบรมีเดน (Ethylene dibromide) และเอทิลคลอไรด์ (Ethyl chloride) ผ่านปฏิกิริยาแฮโลจีเนชันและไฮโดรฮาโลจีเนชัน (Halogenation-Hydrohalogenation) นอกจากนี้ยังสามารถผลิตเอทานอลผ่านปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration reaction) เอทิลเบนซีน (Ethylbenzene) เอทิลโทลูอีน (Ethyltoluene) และอะลูมิเนียมอัลคิล (Aluminium alkyls) สารประกอบเหล่านี้ก็สามารถผลิตได้จากเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาอัลคิเลชัน (Alkylation reaction) (Wang & Wang, 2009)

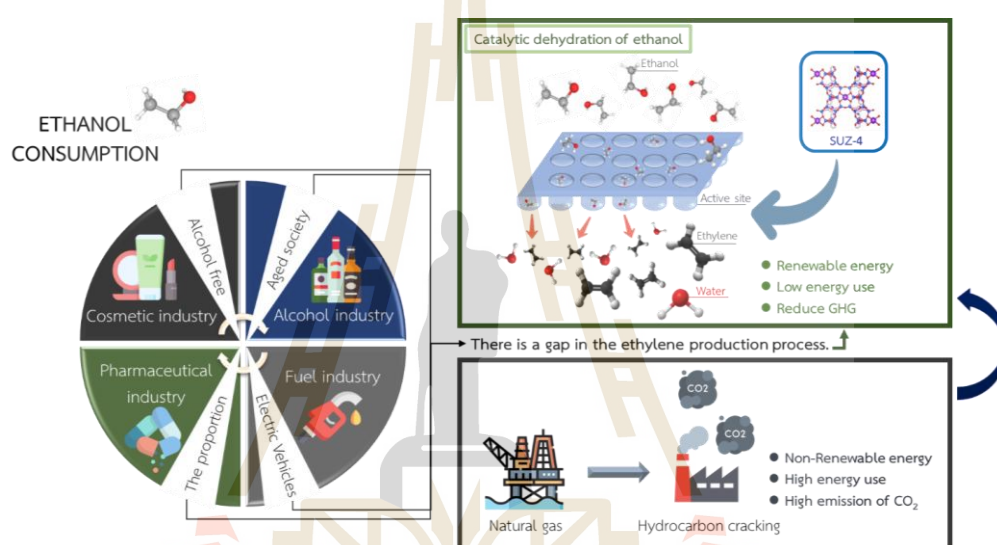
2.1.10 แนวโน้มความเป็นไปได้ของไบโอเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

เอทานอลถูกนำไปใช้หลากหลายอุตสาหกรรมทั้งในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง (Cosmetic industry) อุตสาหกรรมสุรา (Alcohol industry) อุตสาหกรรมยา (Pharmaceutical industry) และอุตสาหกรรมเชื้อเพลิง (Fuel industry) อีกทั้งยังมีแนวโน้มเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่อง (Tunpaiboon, 2019) แต่ถึงอย่างไรก็ตามการเติบโตนี้มีอุปสรรคที่อาจเป็นจุดอ่อนสำคัญต่อการเติบโตของเอทานอล ดังเช่นในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางกำลังมีแนวโน้มปราศจากแอลกอฮอล์ (Alcohol free) (KResearch, 2018) เพื่อลดการระคายเคืองของผิวและลดการเกิดผิวแห้ง (Innovation, 8 Mar 2019) สำหรับอุตสาหกรรมสุราเมื่อประเทศไทยกำลังเข้าสู่สังคมสูงวัย (สนิต, 2021) ทำให้แนวโน้มการดื่มเครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากความสนใจในด้านสุขภาพ อีกทั้งในอุตสาหกรรมยาก็มีการปรับสัดส่วนของแอลกอฮอล์ (KResearch, 2018) นอกจากนี้กว่าร้อยละ 44.2 ของการใช้ประโยชน์เอทานอลถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิง (Research, June 2023) เนื่องจากมีค่าพลังงานสูงและช่วยเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเชื้อเพลิง เช่น B10 E20 และ E85 (Kaminski et al., 2008) แต่ในปัจจุบันอุตสาหกรรมยานยนต์ (Automotive industry) ได้พัฒนารถยนต์ไฟฟ้า (Electric Vehicles) และรถยนต์ไฮบริด (Hybrid car) ซึ่งเป็นรถยนต์ที่ไม่ใช้น้ำมันเชื้อเพลิงและใช้น้ำมันเชื้อเพลิงน้อยลง ซึ่งคาดว่าจะส่งผลกระทบต่อแนวโน้มเติบโตของเอทานอล (Center, 2022) ที่ทำให้ความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงลดลง ส่งผลให้ความต้องการเอทานอลซึ่งเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิงมีแนวโน้มความต้องการลดลงตามไปด้วย (KResearch, 2018)

จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นถึงช่องว่าง (Gap) ของความต้องการเอทานอลที่ลดลงแต่กำลังการผลิตยังคงเท่าเดิม ดังนั้นช่องว่างที่เกิดขึ้นนี้สามารถนำเอทานอลมาใช้ในการกระบวนการดีไฮเดรชันเพื่อผลิตเอทิลีน ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มของเอทิลีนในภาคอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่อาจเกิดปัญหาขึ้นในอนาคตจากกระบวนการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon cracking) ที่มีสารตั้งต้นจากก๊าซธรรมชาติหรือสารไฮโดรคาร์บอนซึ่งได้มาจากแหล่งปิโตรเลียม (Gao et al., 2021) โดยกระบวนการผลิตนี้มาจากแหล่งทรัพยากรที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้ (Haugland et al., 1988) ในประเทศไทยเริ่มมีสัญญาณเตือนจากราคาไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ต้นปี 2022 โดยในประเทศไทยใช้ก๊าซธรรมชาติมาผลิตกระแสไฟฟ้ามากกว่าร้อยละ 50 ในสัดส่วนนี้

กว่าร้อยละ 65 ได้มาจากอ่าวไทย (ThaiPublica, มิถุนายน 2022) แสดงให้เห็นว่าแหล่งก๊าซธรรมชาติในประเทศไทยลดน้อยลงทุกที ซึ่งไม่เพียงส่งผลกระทบต่อพลังงานที่ใช้ในครัวเรือนเท่านั้น อีกทั้งยังส่งผลต่อการผลิตเอทิลีนในอนาคตอีกด้วย

ด้วยเหตุนี้ทำให้มีผู้ที่ศึกษาหาทางออกเกี่ยวกับกระบวนการผลิตเอทิลีนจากแหล่งทรัพยากรที่ยั่งยืนเพิ่มขึ้นนับตั้งแต่ปี 2008 (Fan et al., 2013) รวมถึงในงานวิจัยฉบับนี้ที่มีความสนใจนำซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีส่วนผสมของซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ที่มาจากแกลบข้าวมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการที่เกิดขึ้น ดังที่แสดงในแผนภาพที่ 2.28



รูปที่ 2.28 แผนภาพแสดงแนวโน้มความเป็นไปได้ของไบโอเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

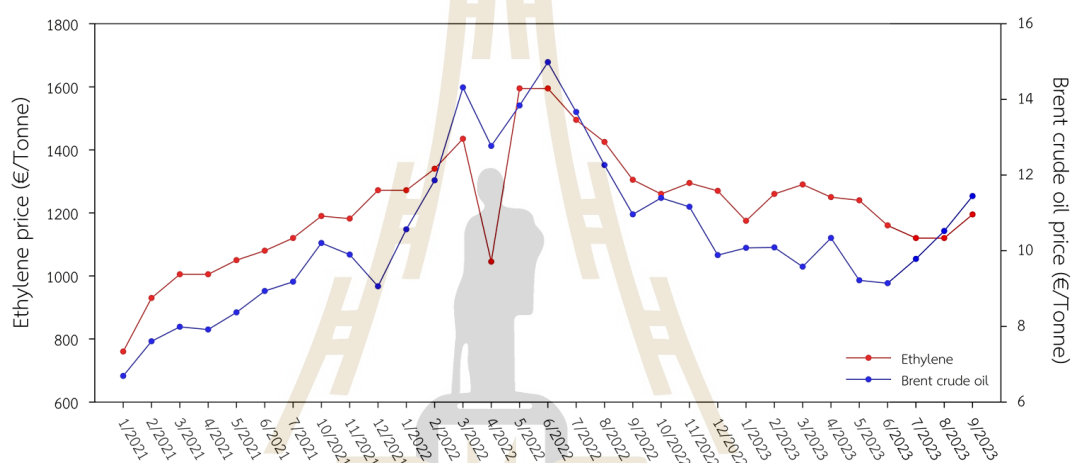
2.2 ข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของเอทิลีนและกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไบโอเอทิลีน

ในหัวข้อนี้ได้ทำการรวบรวมข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของเอทิลีนและสำหรับกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตไบโอเอทิลีน ซึ่งมีการรวบรวมข้อมูลในส่วนของการคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีนในช่วงปี 2030 จนถึง 2033 รวมถึงรวบรวมรายงานราคาของเอทิลีนในช่วงปี 2021 จนถึงปี 2023 และในส่วนสุดท้ายเป็นการรวบรวมข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตเอทิลีนและข้อมูลข่าวสารของอุตสาหกรรมเอทิลีน

2.2.1 การคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีน (Forecasting the market value of ethylene)

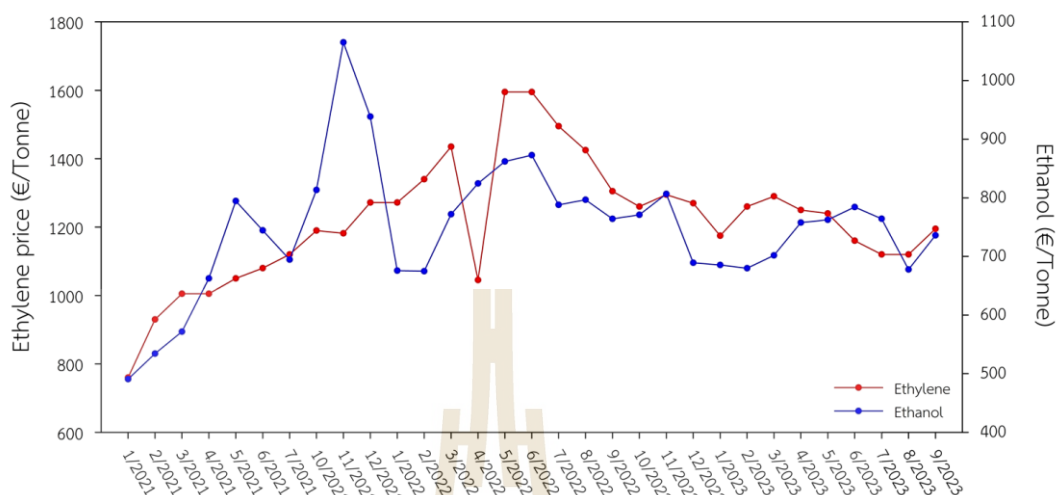
เอทิลีนเป็นวัตถุดิบเคมีพื้นฐานสำหรับผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมหลากหลายประเภท ทั้งโดยตรงในการผลิตโพลีเอทิลีนหรือในปฏิกิริยาเคมีอื่นๆ เช่น ในกระบวนการผลิตโพลีไวนิลคลอไรด์ พอลิสไตรีนและโพลีเอสเตอร์ (Ludwig Kniel, 1980) อย่างที่เคยกล่าวไว้ในข้างต้นว่ามากกว่า

ร้อยละ 98 ของกระบวนการผลิตเอทิลีนทั่วโลกมาจาก Hydrocarbon cracking ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (Chen et al., 2016) หากกล่าวถึงราคาเอทิลีน พบว่าราคาเอทิลีนขึ้นอยู่กับราคาน้ำมันดิบเป็นอย่างมาก เนื่องจากราคาเอทิลีนครึ่งหนึ่งเกิดจากต้นทุนวัตถุดิบหรือน้ำมันดิบ ดังนั้นต้นทุนการผลิตพลาสติก ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้สินค้าปิโตรเคมีอย่างเอทิลีนเป็นแหล่งที่มาทำให้ราคาสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของราคาน้ำมันดิบ (Haro et al., 2013; Masih et al., 2010) จากรูปที่ 2.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างราคาเฉลี่ยของน้ำมันดิบเบรนท์ (Brent crude oil) และราคาของเอทิลีน (Ethylene price) โดยข้อมูลที่แสดงเป็นข้อมูลตั้งแต่ปี 2021 จนถึงปี 2023 ((EIA), 2023; (PENPE1); (PENPE1); Sönnichsen, Feb 12, 2024; Trading) แสดงให้เห็นว่าราคาของเอทิลีนนั้นมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกับราคาน้ำมันดิบเบรนท์ (น้ำมันจากภูมิภาคทะเลเหนือ)



รูปที่ 2.29 ราคาเอทิลีนและวิวัฒนาการของราคาน้ำมันดิบระหว่างปี 2021-2023

ต้นทุนการผลิตเอทิลีนด้วยเทคโนโลยีปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ทำให้ต้นทุนการผลิตขึ้นอยู่กับราคาของเอทานอลที่เป็นวัตถุดิบหลัก ซึ่งเอทานอลบริสุทธิ์มีราคาค่อนข้างสูง (Mohsenzadeh et al., 2017) ซึ่งหากเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตเอทิลีนที่ผ่านน้ำมันดิบหรือจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีพบว่าต้นทุนในส่วนของวัตถุดิบหลักของกระบวนการผลิตเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลมีต้นทุนสูงกว่ามาก จากรูปที่ 2.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างราคาเฉลี่ยของเอทานอล (Ethanol price) และราคาของเอทิลีน (Ethylene price) โดยข้อมูลที่แสดงเป็นข้อมูลตั้งแต่ปี 2021 จนถึงปี 2023 (ECONOMICS, 2024)



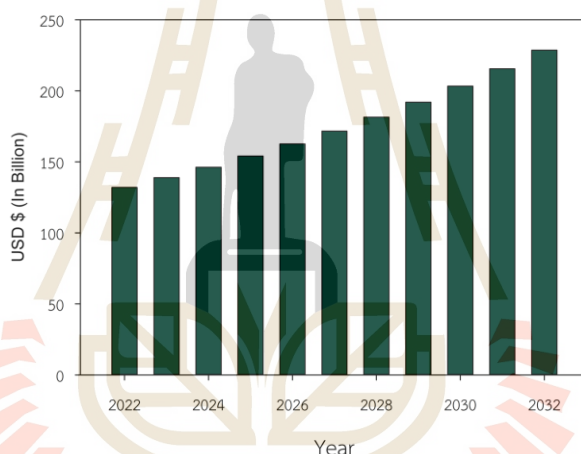
รูปที่ 2.30 ราคาเอทิลีนและราคาเอทานอล ระหว่างปี 2021-2023

ในส่วนของมูลค่าการตลาด (Market size) ก็มีความสำคัญอย่างมากเพราะสามารถใช้วิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการลงทุนหรือโอกาสในการสร้างผลตอบแทนของผลิตภัณฑ์ เมื่อมูลค่าการตลาดมีขนาดใหญ่หรือมีมูลค่าสูง แสดงถึงความหลากหลายของผลิตภัณฑ์ในระดับสูงขึ้น อีกทั้งยังมีความน่าจะเป็นที่จะได้รับผลกำไรที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับสินค้าที่มีมูลค่าการตลาดต่ำกว่า (Melitz & Ottaviano, 2008) ปัจจุบันมีหลากหลายบทความและรายงานที่เกี่ยวข้องกับการประมาณค่าของมูลค่าการตลาดในอนาคตของเอทิลีน

จากรูปที่ 2.31 แสดงการประมาณมูลค่าขนาดของตลาดเอทิลีนทั่วโลกตั้งแต่ปี 2022-2032 (PrecedenceResearch, July 2023) โดยทางทีมวิจัย Precedence คาดการณ์ว่ามูลค่าการตลาดของเอทิลีนทั่วโลกมีแนวโน้มเติบโตขึ้น เป็นผลมาจากการเพิ่มกำลังการผลิตก๊าซการใช้เอทิลีนอย่างแพร่หลายในภาคส่วนต่างๆ รวมถึงบรรจุภัณฑ์ อาคาร และรถยนต์ ซึ่งการเติบโตที่เพิ่มขึ้นของเอทิลีนนี้ส่วนใหญ่อยู่ในพื้นที่เอเชียแปซิฟิก เนื่องจากจำนวนสินค้าที่เพิ่มขึ้นโดยใช้โพลีเอทิลีนประเภทต่างๆ เช่น โพลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำและสูง (Low and high density polyethylene) อีกทั้งยังมีความต้องการอนุพันธ์ปิโตรเคมีที่เพิ่มขึ้น รวมถึงมีการขยายตัวของภาคการผลิตในประเทศต่างๆ เช่น จีน อินเดีย และญี่ปุ่น แต่ถึงอย่างไรก็ตามการรณรงค์การใช้ถุงพลาสติกหรือความต้องการของผู้บริโภคที่มีความสนใจในผลิตภัณฑ์ชีวภาพ (Bio-based products) จะส่งผลกระทบต่อขยายตัวของอุตสาหกรรมเอทิลีน

นอกจากนี้ทางทีมวิจัย Precedence (PrecedenceResearch, July 2023) ยังได้กล่าวถึงปัจจัยการเจริญเติบโตสำคัญ คือ พลาสติกน้ำหนักเบา (Lightweight plastics) กำลังได้รับความนิยมเพิ่มขึ้น เนื่องจากความสะดวกสบายของผู้บริโภคที่เพิ่มขึ้น ทั้งในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง การก่อสร้างและยานยนต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นในรูปแบบของโพลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride) และโพลีเอทิลีน (Polyethylene) ส่งผลให้ความต้องการเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้บริษัทที่ผลิตเอทิลีนกำลังมุ่งเน้นไปที่บรรจุภัณฑ์น้ำหนักเบาและมีคุณภาพสูงมากขึ้น

ซึ่งทางทีเอ็มวีจีย Precedence ได้คาดการณ์มูลค่าการตลาดในปี 2032 มีมูลค่าอยู่ที่ 228.69 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ มีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม (Compound Annual Growth Rate, CAGR) จากปี 2023 ถึง 2032 อยู่ที่ 5.7% นอกจากนี้การให้ความสำคัญกับเศรษฐกิจแบบวงกลมหรือแบบหมุนเวียน (Circular economy) และการแก้ปัญหาทางระบบนิเวศน์ที่เพิ่มขึ้นนำไปสู่การสร้างสรรค์หาแนวทางพัฒนากระบวนการผลิตเอทิลีน ตัวอย่างเช่น เมื่อวันที่ 9 กันยายน 2564 บริษัท Braskem และ SCG Chemicals ได้ลงนามในบันทึกความเข้าใจเพื่อการลงทุนร่วมกันในการผลิตโพลีเอทิลีนชีวภาพโดยใช้เอทิลีนที่ผลิตจากแหล่งหมุนเวียน นอกจากนี้บริษัทที่ผลิตเอทิลีนกำลังมีส่วนร่วมริเริ่มหาแนวทางเพื่อสร้างสารประกอบโพลีเอทิลีนสีเขียวจากวัสดุชีวภาพ (Bio-based green polyethylene) โดยบริษัท Braskem ผู้ผลิตโพลีเมอร์ชีวภาพรายใหญ่ของประเทศบราซิลได้ทำความร่วมมือกับ LEGO Group ผู้ผลิตของเล่นจากประเทศเดนมาร์กเพื่อจัดหาโพลีเอทิลีนสีเขียวเรียกว่า I'm green Polyethylene เป็นพลาสติกที่ได้มาจากอ้อยซึ่งสามารถนำไปรีไซเคิลได้อย่างสมบูรณ์และลดปริมาณการปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 2.31 การประมาณมูลค่าการตลาดของเอทิลีนในปี 2022-2032

ต่อมาทีเอ็มวีจีย Straits (Straits, 2023) ได้วิเคราะห์และคาดการณ์มูลค่าตลาดเอทิลีนทั่วโลกในปี 2032 ที่ 301.43 พันล้านดอลลาร์สหรัฐมีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม 5.3% เอทิลีนถูกใช้ในอุตสาหกรรมเกษตร โดยใช้เป็นสารควบคุมการเจริญเติบโต ความพร้อมใช้งานของสารประกอบเคมีสังเคราะห์ของเอทิลีนในสารละลายของเหลวช่วยขับเคลื่อนที่โดดเด่นที่สุดของตลาดเอทิลีน นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่มเป็นแรงผลักดันในการเติบโตของตลาดเนื่องจากจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความต้องการอาหารและเครื่องดื่มที่ถือเป็นหนึ่งในปัจจัย 4 ของมนุษย์เพิ่มขึ้นด้วย ส่งผลให้ความต้องการบรรจุภัณฑ์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามปัจจัยที่ขัดขวางการเติบโตของตลาดเอทิลีนในปัจจุบัน คือ กฎระเบียบของรัฐบาลเกี่ยวกับการใช้ผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียม ส่งผลต่อองค์กรที่ผลิตก๊าซจากไฮโดรคาร์บอนต้องปฏิบัติตามกฎการคุ้มครองของสิ่งแวดล้อม ส่งผลให้เกิดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบ เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิลและความผันผวนของราคาน้ำมันดิบ จึงต้องมีแนวทางเลือกที่ใช้ในกระบวนการผลิตเอทิลีน เช่น ไบโอเอทานอลซึ่งได้มาจากแหล่งธรรมชาติจำพวกแป้งและน้ำตาลเข้ามทดแทน

การคาดการณ์การเติบโตของมูลค่าตลาดของเอทิลีนในปี 2030 ได้ถูกคาดการณ์มูลค่าตลาดอยู่ที่ 194.7 พันล้านดอลลาร์สหรัฐและมีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม 6.0% โดย Mandaokar (Mandaokar, Feb 2024) ซึ่งเติบโตกว่าในปี 2022 และ 2023 ที่มีมูลค่าอยู่ที่ 129.5 และ 137.2 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ สาเหตุเกิดจากความต้องการของผู้บริโภคที่ต้องการความสะดวกในชีวิตประจำวันทำให้แนวโน้มความต้องการพลาสติกน้ำหนักเบาได้รับความนิยมมากขึ้นและความต้องการเพิ่มสูงขึ้น ทั้งในอุตสาหกรรมก่อสร้างและยานยนต์ จากเหตุการณ์ที่ผ่านมาในช่วงไวรัสโคโรนา (COVID-19) ทำให้ในปัจจุบันผู้บริโภคตระหนักถึงความปลอดภัยของคุณภาพของบรรจุภัณฑ์ทำให้ความต้องการผลิตภัณฑ์พลาสติกเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พลาสติกยังถูกนำมาใช้ในส่วนของสายไฟ ชิ้นส่วนรถยนต์ ท่อและสินค้าอื่นๆ ส่งผลให้การเติบโตของภาคอุตสาหกรรมยานยนต์และการก่อสร้างช่วยขยายตลาดของเอทิลีน อีกทั้งยังได้รับแรงผลักดันจากการขยายตัวในภาคการเกษตร การแพทย์ และภาคอื่นๆอีก ในส่วนของตลาดของเอทิลีน Mandaokar รายงานว่า (Mandaokar, Feb 2024) ภูมิภาคเอเชียแปซิฟิกถือเป็นผู้นำตลาดเอทิลีน เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุตสาหกรรมการใช้งานปลายทาง ตัวอย่างเช่น บรรจุภัณฑ์ ยานพาหนะ สิ่งทอ การก่อสร้างและเคมีเกษตร นอกจากนี้การพัฒนาอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็วในประเทศที่กำลังพัฒนามีส่วนผลักดันสำคัญสำหรับการขยายตัวของตลาดเอทิลีนอีกด้วย เช่น ประเทศอินเดียซึ่งถือเป็นตลาดที่เติบโตเร็วที่สุดและตลาดเอทิลีนของประเทศจีนยังมีส่วนแบ่งทางการตลาดที่ใหญ่ที่สุดอีกด้วย

ทีมวิจัย Vantage Market (VantageMarketResearch, Dec 2022) ได้วิเคราะห์ว่าตลาดเอทิลีนมีแนวโน้มจะเติบโตอย่างมีนัยสำคัญในปีต่อไป เนื่องจากปัจจัยต่างๆ ตัวอย่างเช่น การเติบโตของประชากรส่งผลให้ความต้องการสินค้าอุปโภคบริโภคที่ทำจากวัสดุเอทิลีนก็จะเพิ่มสูงขึ้นด้วย ข้อสังเกตสำคัญเมื่อรายได้เพิ่มขึ้นและมาตรฐานการครองชีพดีขึ้น ผู้คนจึงเลือกซื้อสินค้าที่ต้องใช้บรรจุภัณฑ์มากขึ้นและใช้วัสดุสังเคราะห์มากขึ้นด้วย แนวโน้มที่เห็นได้ชัดเจนโดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศกำลังพัฒนาซึ่งมีการจำหน่ายสินค้าบรรจุภัณฑ์เติบโตอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้อุตสาหกรรมยานยนต์ถือเป็นผู้บริโภครายใหญ่ของเอทิลีน โดยคิดเป็นสัดส่วน 28% ของความต้องการทั่วโลกในปี 2022 และคาดการณ์ว่าจะใช้เอทิลีนเพิ่มสูงขึ้นเป็น 30% ในปี 2030 สาเหตุหลักเกิดจากอุตสาหกรรมยานยนต์ทั่วโลกกำลังเติบโต จากข้อมูลขององค์กรผู้ผลิตรายหนึ่งระหว่างประเทศ (Organization of Motor Vehicle Manufacturers, OICA) การผลิตรถยนต์ทั่วโลกสูงถึง 80 ล้านคันในปี 2022 เพิ่มขึ้นจากในปี 2023 ถึง 2 ล้านคัน เป็นเหตุทำให้กำลังเพิ่มการใช้เอทิลีนในยานพาหนะ ตัวอย่างเช่น โพลีเมอร์ที่ทำจากเอทิลีนถูกนำมาใช้ในรถยนต์มากขึ้นเพื่อลดน้ำหนักและปรับปรุงประสิทธิภาพการใช้เชื้อเพลิง

อย่างไรก็ตามตลาดเอทิลีนคาดว่าจะถูกจำกัดโดยปัจจัยต่างๆ เช่น ความพร้อมใช้และราคาวัตถุดิบ กระบวนการผลิตเอทิลีนส่วนใหญ่ผลิตจากอีเทน ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการแปรรูปก๊าซธรรมชาติ ดังนั้นต้นทุนวัตถุดิบอีเทนจึงเชื่อมโยงโดยตรงกับราคาและความผันผวนของก๊าซธรรมชาติ ดังนั้นราคาของน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติที่มีความผันผวนจึงเป็นอุปสรรคต่อการเติบโตของตลาดเอทิลีน นอกจากนี้กฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวด ตัวอย่างเช่น การผลิตเอทิลีนส่งผลให้เกิดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gases, GHG) ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ มีกฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวดทั่วโลกเพื่อจำกัดการปล่อย

ก๊าซเรือนกระจก โดยความต้องการหลักที่เพิ่มขึ้นอยู่ในภูมิภาคเอเชียที่ถือเป็นผู้บริโภคเอทิลีนรายใหญ่ที่สุด คิดเป็นสัดส่วนมากกว่า 50% ของความต้องการทั่วโลกซึ่งตลาดเอเชียคาดว่าจะเป็นตัวขับเคลื่อนการเติบโตที่ใหญ่ที่สุดในตลาดเอทิลีนในอีกไม่กี่ปีข้างหน้า (VantageMarketResearch, Dec 2022)

การคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีนในปี 2032 ถูกคาดการณ์โดยทีมวิจัย Brainy insights (Insights, Dec, 2023) มูลค่าอยู่ที่ 246.86 พันล้านดอลลาร์สหรัฐและมีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม 6.22% ซึ่งหนึ่งในกำลังสำคัญเบื้องหลังการเติบโตของธุรกิจทางเศรษฐกิจจำนวนมาก คือ อุตสาหกรรมเคมีที่มีการใช้งานแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น บรรจุภัณฑ์ การก่อสร้าง เคมีเกษตรและสิ่งทอ เป็นต้น อีกทั้งจากจำนวนประชากรโลกที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ความต้องการเอทิลีนเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย โดยที่เอเชียแปซิฟิกกลายเป็นตลาดเอทิลีนที่สำคัญที่สุดโดยมีส่วนแบ่งรายได้ในตลาด 42.11% ในปี 2022 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศอินเดีย จีน และญี่ปุ่น มีความต้องการเอทิลีนอย่างมาก เนื่องจากการใช้งานหลักในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์และเคมีเกษตร

ทีมวิจัย Polaris market (PolarisMarketResearch, 2022) ได้ศึกษาขนาดของตลาดเอทิลีนทั่วโลกคาดว่าจะสูงถึง 238.39 พันล้านดอลลาร์สหรัฐภายในปี 2032 อัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม 5.70% ตลาดเอทิลีนคาดว่าจะมีการเติบโตอย่างมีนัยสำคัญในช่วงเวลาคาดการณ์ โดยได้แรงหนุนจากการใช้เอทิลีนที่เพิ่มขึ้นในการผลิตโพลีเอทิลีน (PE) ซึ่งเป็นวัสดุสำคัญในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ นอกจากนี้การลงทุนด้านการก่อสร้างและการพัฒนาโครงสร้างพื้นฐานที่เพิ่มขึ้น อีกทั้งจำนวนประชากรที่ทำงานทั่วโลกที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความต้องการอาหารและเครื่องดื่มแปรรูปเพิ่มขึ้นด้วย ปัจจัยนี้เป็นแรงผลักดันสำคัญที่ส่งผลให้ตลาดเอทิลีนเกิดการขยายตัวในช่วงเวลาดังกล่าว หากพิจารณาอุตสาหกรรมยานยนต์ที่กำลังขยายตัวถือเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีส่วนช่วยในการพัฒนาตลาด PE เนื่องจาก PE ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ต่างๆ เช่น ภายนอก ยานพาหนะ ฉนวนไฟฟ้า ถังเชื้อเพลิงและสายไฟ สำหรับการลงทุนที่เพิ่มขึ้นในภาคการก่อสร้างและโครงสร้างพื้นฐานได้นำไปสู่ความต้องการ PE และวัสดุที่เกี่ยวข้องที่เพิ่มขึ้นในกิจกรรมการก่อสร้าง ซึ่งจะช่วยกระตุ้นการเติบโตของตลาดเอทิลีนในช่วงเวลาคาดการณ์ อย่างไรก็ตามการเติบโตของตลาดเอทิลีนอาจถูกจำกัดโดยราคาเอทิลีนที่ผันผวน

บริษัท Report and data (data, April 2022) ทำการคาดการณ์มูลค่าตลาดเอทิลีนในปี 2030 มีมูลค่าอยู่ที่ 303.85 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ โดยมีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม 6.44% ปัจจัยหลักที่ผลักดันการเติบโตของรายได้ ได้แก่ ความต้องการโพลีเอทิลีนสำหรับบรรจุภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ความต้องการยานยนต์และอิเล็กทรอนิกส์ที่เพิ่มขึ้น รวมถึงความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีในวิธีการผลิตจากวัตถุดิบชีวภาพและอื่นๆอีกมากมาย การนำอนุพันธ์ของเอทิลีนมาใช้เพิ่มมากขึ้นและการขยายตัวเล็กน้อยที่นำมาใช้งานใหม่ๆ ทำให้ตลาดเอทิลีนขึ้นอยู่กับการเติบโตของผลิตภัณฑ์มวลรวมภายในประเทศ (GDP) ของโลกมากขึ้น หากพิจารณาอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องดื่มจะช่วยผลักดันการเติบโตของรายได้ของตลาด เนื่องมาจากคุณสมบัติป้องกันความชื้นสูงที่ช่วยถนอมอาหารและเครื่องดื่มจากสภาพแวดล้อมภายในและภายนอกการผลิตให้มีความสำคัญกับบรรจุภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น เพื่อลดการสูญเสียคุณภาพและความเป็นไปได้ของการปนเปื้อนในอาหารคาดว่าจะให้โอกาสการเติบโตที่สำคัญสำหรับตลาดโพลีเอทิลีน อย่างไรก็ตามสำหรับปัจจัยหลักที่ขัดขวาง

การเติบโตของตลาด คือ การดำเนินการตามกฎระเบียบของรัฐบาลที่เข้มงวดเกี่ยวกับการผลิตและการใช้เอทิลีน เนื่องจากเอทิลีนติดไฟได้และเป็นสารก่อมะเร็ง กฎระเบียบที่เข้มงวดในการใช้งานจึงมีแนวโน้มที่จะส่งผลกระทบต่อการเติบโตของรายได้ในตลาด

อีกหนึ่งข้อจำกัดสำคัญที่เกิดขึ้นในปัจจุบัน ที่อาจเป็นสาเหตุหลักของการชะลอตัวของการเติบโตของตลาดเอทิลีน คือ จากการผลิตและการบริโภคพลาสติกที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์พลาสติกแบบใช้ครั้งเดียวส่งผลให้เกิดวิกฤตมลพิษจากพลาสติก ดังนั้นเพื่อลดปริมาณขยะพลาสติก รวมถึงมลพิษทั่วโลกที่เพิ่มมากขึ้นประเทศและในบริษัทต่างๆ กำลังดำเนินโครงการริเริ่มเพื่อลดการใช้พลาสติกแบบใช้ครั้งเดียว โดยมุ่งเน้นไปที่พลาสติกรีไซเคิลหรือพลาสติกชีวภาพแทน (data, April 2022)

บริษัท Market Statsville Group ทำการวิเคราะห์และคาดการณ์มูลค่าตลาดในปี 2033 เช่นเดียวกันว่ามีมูลค่าตลาดอยู่ที่ 312.5 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ โดยมีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสมอยู่ที่ 16.7% (MSG, Dec, 2022) สาเหตุเกิดจากการใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมปลายทางจำนวนมาก เช่น บรรจุภัณฑ์ ยานยนต์ การก่อสร้างและสิ่งทอ การเติบโตของประชากร การขยายตัวของเมือง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศกำลังพัฒนา ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เอทิลีนถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตฟิล์มพลาสติก บรรจุภัณฑ์และขวด อีกทั้งความต้องการอาหารและเครื่องดื่มที่สะดวกเพิ่มขึ้นได้ผลักดันความต้องการวัสดุบรรจุภัณฑ์ที่ใช้เอทิลีน ส่งผลให้ความต้องการผลิตภัณฑ์ที่ใช้เอทิลีนเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้หากพิจารณาอุตสาหกรรมยานยนต์เป็นผู้บริโภคเอทิลีนรายสำคัญอีกรายหนึ่ง อนุพันธ์ของเอทิลีน เช่น โพลีเอทิลีนและโพลีโพรพิลีน ถูกนำมาใช้ในการผลิตส่วนประกอบต่างๆ ของยานยนต์ ทั้งกันชน ขอบตกแต่งภายในและถังเชื้อเพลิง การเติบโตของอุตสาหกรรมยานยนต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตลาดเกิดใหม่ส่งผลให้ความต้องการเอทิลีนเพิ่มมากขึ้น ต่อมาหากวิเคราะห์ความต้องการเอทิลีนในอุตสาหกรรม การก่อสร้าง เอทิลีนถูกใช้ในการผลิตท่อพีวีซี วัสดุฉนวนและพื้น สิ่งทอยังต้องพึ่งพาสารผลิตภัณฑ์ที่มีเอทิลีนเป็นหลัก เช่น เส้นใยโพลีเอสเตอร์ ซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตเสื้อผ้า เบาะและสิ่งทออุตสาหกรรม

อย่างไรก็ตามทางบริษัท Market Statsville ได้รายงานถึงอุปสรรคของตลาดเอทิลีนที่สำคัญ คือ ความผันผวนของราคาวัตถุดิบตั้งต้นก่อให้เกิดความท้าทายสำหรับผู้ผลิตเอทิลีนเนื่องจากส่งผลกระทบโดยตรงต่อต้นทุนการผลิตและความสามารถในการทำกำไรของเอทิลีนเมื่อราคาวัตถุดิบสูงขึ้นอย่างกะทันหัน จะทำให้เกิดแรงกดดันต่ออัตรากำไรของผู้ผลิตเอทิลีนทำให้นักวิจัยรวมถึงบริษัทผู้ผลิตเอทิลีนกำลังมองหาโอกาสสำคัญนั่นคือ การมุ่งเน้นที่การเติบโตอย่างยั่งยืนและเศรษฐกิจหมุนเวียน ตลาดเอทิลีนมีโอกาสที่จะใช้ประโยชน์จากแนวโน้มนี้โดยนำแนวทางปฏิบัติที่ยั่งยืนและนำเสนอแนวทางการแก้ไขที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อีกหนึ่งประเด็นสำคัญ คือ การพัฒนาและการใช้ประโยชน์จากพลาสติกชีวภาพที่ได้มาจากวัตถุดิบตั้งต้นที่หมุนเวียน เอทิลีนชีวภาพที่ได้มาจากแหล่งชีวมวล เช่น อ้อยหรือข้าวโพดเป็นทางเลือกที่ยั่งยืนมากกว่าวิธีการผลิตเอทิลีนแบบดั้งเดิมที่อาศัยเชื้อเพลิงฟอสซิล การใช้เอทิลีนชีวภาพช่วยลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการพึ่งพาทรัพยากรที่มีจำกัด นอกจากนี้การนำหลักการเศรษฐกิจหมุนเวียนมาใช้อาจทำให้เกิดโอกาสสำหรับตลาดเอทิลีน เศรษฐกิจหมุนเวียนมีเป้าหมายเพื่อลดการสร้างของเสีย

และเพิ่มประสิทธิภาพทรัพยากรให้สูงสุดผ่านกลยุทธ์ต่างๆ เช่น การรีไซเคิล การใช้ซ้ำ และการนำวัสดุกลับมาใช้ใหม่ ((MSG), Dec, 2022) จากการวิเคราะห์และคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน (Forecasting the market value of ethylene) จากหลากหลายบทความวิเคราะห์ข้างต้น สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.15 แสดงผลการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน พบว่าจากผลการคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีนในช่วงปี 2030 จนถึงปี 2033 มีมูลค่าการตลาดอยู่ที่ 194.70 ถึง 312.50 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ ซึ่งมีอัตราการเติบโตต่อปีแบบผสม (CAGR) อยู่ในช่วง 5.3 ถึง 16.7% โดยผลการศึกษาที่วิจัยที่รายงานพื้นที่ตลาดที่ใหญ่ที่สุด 5 ใน 8 ที่วิจัยพบว่าตลาดที่ใหญ่ที่สุด คือ เอเชียแปซิฟิก ซึ่งจะกล่าวถึงประเทศอินเดีย จีนและญี่ปุ่นเป็นหลักที่มีผลต่อมูลค่าการตลาดของเอทิลีนสูงสุด

ตารางที่ 2.14 ผลการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน

ทีมวิจัย	คาดการณ์มูลค่า การตลาด (USD Billion)	อัตราการเติบโต ต่อปีแบบผสม	ตลาดที่ใหญ่ ที่สุด	อ้างอิง
Market research future	194.7 (ปี 2030)	6.00%	เอเชียแปซิฟิก	(Mandaokar , Feb 2024)
Vantage market research	273.84 (ปี 2030)	5.10%	เอเชียแปซิฟิก	(VantageMa rketResearc h, Dec 2022)
Reports and data	303.85 (ปี 2030)	6.44%	-	(data, April 2022)
Precedence search	228.69 (ปี 2032)	5.70%	เอเชียแปซิฟิก	(Precedenc eResearch, July 2023)
The brainy insights	246.86 (ปี 2032)	6.22%	เอเชียแปซิฟิก	(Insights, Dec, 2023)
Polaris market research	238.39 (ปี 2032)	5.70%	-	(PolarisMar ketResearc h, 2022)
Straits research	301.43 (ปี 2033)	5.30%	-	(Straits, 2023)
Market Statsville Group	312.50 (ปี 2033)	16.70%	เอเชียแปซิฟิก	((MSG), Dec, 2022)

มูลค่าตลาดเอทิลีนในปี 2023 มีมูลค่าอยู่ที่ 137.2 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ (Mandaokar, Feb 2024) ดังนั้นจากการคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีนจากทีมวิจัยต่างๆ พบว่ามีการคาดการณ์มูลค่าการตลาดของเอทิลีนที่เพิ่มขึ้นจากเดิม ซึ่งสาเหตุหลักของปัจจัยเชิงบวกที่สนับสนุนการเติบโตของตลาดเอทิลีน ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.16 ที่แสดงสรุปผลการศึกษาปัจจัยเชิงบวกของผลวิเคราะห์แนวโน้มการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน

จากการรวบรวมข้อมูลพบว่าปัจจัยเชิงบวกที่ส่งต่อการขยายตัวของมูลค่าตลาดเอทิลีนประกอบด้วย 6 ปัจจัยหลัก ดังนี้ 1) ความต้องการพลาสติกน้ำหนักเบา (Lightweight plastics) เพิ่มขึ้น 2) จำนวนประชากรเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความต้องการสินค้าอุปโภคบริโภคเพิ่มขึ้นซึ่งมีความจำเป็นต้องใช้บรรจุภัณฑ์เพิ่มขึ้น 3) อุตสาหกรรมยานยนต์ไฟฟ้า ส่งผลให้ความต้องการวัสดุเพิ่มขึ้นด้วย 4) ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี ส่งผลให้ความต้องการวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้น 5) การขยายตัวของภาคการผลิตในภูมิภาคเอเชียแปซิฟิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับประเทศจีน อินเดีย ญี่ปุ่น และประเทศที่กำลังพัฒนา สำหรับปัจจัยสุดท้าย 6) อุตสาหกรรมการเกษตรที่ใช้เอทิลีนเป็นสารควบคุมการเจริญเติบโต

อย่างไรก็ตามแม้จะมีปัจจัยเชิงบวกที่สนับสนุนการเติบโตของตลาดเอทิลีนก็ยังมีปัจจัยเชิงลบให้พิจารณา เนื่องจากมีผลต่อการขัดขวางการเติบโตของตลาดเอทิลีนในอนาคต ดังที่แสดงในตารางที่ 2.17 ที่แสดงสรุปผลการศึกษาปัจจัยเชิงลบของผลวิเคราะห์แนวโน้มการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน โดยผลการศึกษาสามารถสรุปปัจจัยเชิงลบที่มีผลต่อการเติบโตของตลาดเอทิลีนได้เป็น 5 ปัจจัยหลัก ดังนี้ 1) ความผันผวนของราคาก๊าซธรรมชาติ และน้ำมันดิบ (ต้นทุนการผลิต) 2) กฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวด การปล่อย GHG 3) มาตรการการใช้พลาสติก มุ่งเน้นที่พลาสติกชีวภาพหรือผลิตภัณฑ์ชีวภาพ (Bio-based products) 4) กฎระเบียบของรัฐบาลเกี่ยวกับการผลิตและการใช้เอทิลีนเนื่องจากติดไฟได้อีกทั้งยังเป็นสารก่อมะเร็ง และปัจจัยสุดท้าย 5) กฎการคุ้มครองของสิ่งแวดล้อม สำหรับการควบคุมการใช้วัตถุดิบธรรมชาติที่หมุนเวียนไม่ได้ ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบ

ตารางที่ 2.15 สรุปผลการศึกษาปัจจัยเชิงบวกของผลวิเคราะห์แนวโน้มการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทีลิน

ทีมวิจัย	คาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทีลิน
	ปัจจัยเชิงบวก
Market research future	ความต้องการพลาสติกน้ำหนักเบา (Lightweight plastics) เพิ่มขึ้น
Vantage market research	จำนวนประชากรเพิ่มขึ้น > ความต้องการสินค้าอุปโภคบริโภคเพิ่ม > บรรจุภัณฑ์เพิ่ม > อุตสาหกรรมยานยนต์เติบโต > ความต้องการวัสดุเพิ่ม
Reports and data	ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี > ความต้องการวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เพิ่ม > จำนวนประชากรเพิ่มขึ้น > ความต้องการสินค้าอุปโภคบริโภคเพิ่ม > บรรจุภัณฑ์เพิ่ม
Precedence search	การขยายตัวของภาคการผลิตในประเทศต่างๆ (จีน อินเดีย และญี่ปุ่น) ความต้องการพลาสติกน้ำหนักเบา (Lightweight plastics)
The brainy insights	จำนวนประชากรเพิ่มขึ้น > ความต้องการสินค้าอุปโภคบริโภคเพิ่ม > บรรจุภัณฑ์เพิ่ม
Polaris market research	จำนวนประชากรที่ทำงานเพิ่มขึ้น > ความต้องการอาหารและเครื่องดื่มแปรรูปเพิ่ม > บรรจุภัณฑ์เพิ่มอุตสาหกรรมยานยนต์เติบโต > ความต้องการวัสดุเพิ่ม
Straits research	อุตสาหกรรมเกษตร โดยใช้เป็นสารควบคุมการเจริญเติบโต การเติบโตของประชากรเพิ่ม > ความต้องการสินค้าอุปโภคบริโภคเพิ่ม > บรรจุภัณฑ์เพิ่ม
Market Statsville Group	จำนวนประชากรเพิ่มขึ้น การขยายตัวของเมือง ประเทศกำลังพัฒนา > ความต้องการวัสดุ บรรจุภัณฑ์เพิ่ม > อุตสาหกรรมยานยนต์เติบโต > ความต้องการวัสดุเพิ่ม

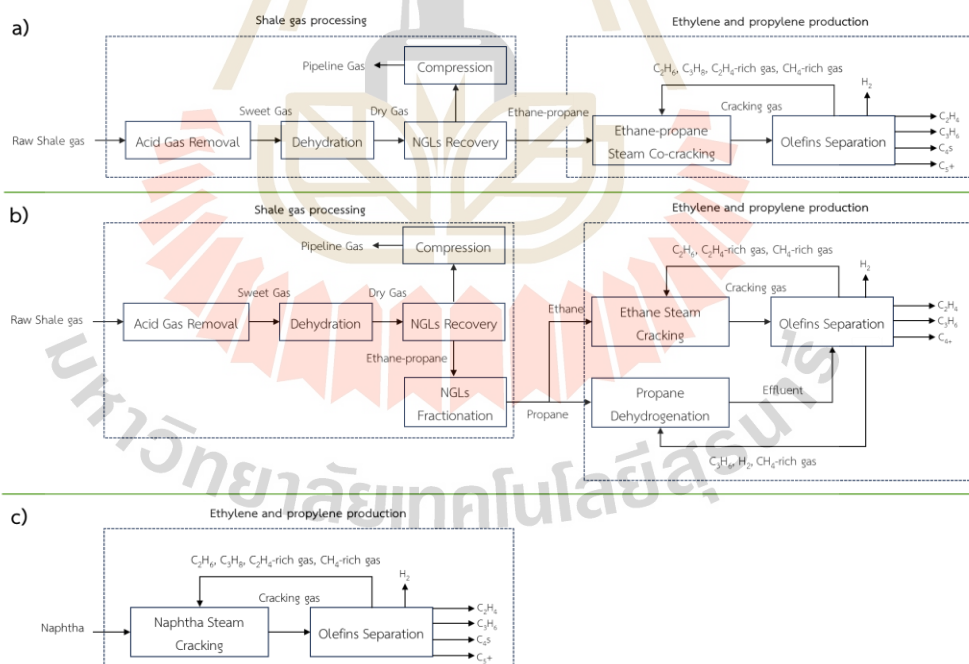
ตารางที่ 2.16 สรุปผลการศึกษาปัจจัยเชิงบวกของผลวิเคราะห์แนวโน้มการคาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน

ทีมวิจัย	คาดการณ์มูลค่าตลาดของเอทิลีน
	ปัจจัยเชิงลบ
Market research future	-
Vantage market research	ความผันผวนของราคาก๊าซธรรมชาติ และน้ำมันดิบ (ต้นทุนการผลิต) กฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อม การปล่อย GHG
Reports and data	กฎระเบียบของรัฐบาลเกี่ยวกับการผลิตและการใช้เอทิลีน เนื่องจากเป็นสารอันตราย รณรงค์ลดการใช้พลาสติก มุ่งเน้นที่พลาสติกรีไซเคิล หรือผลิตภัณฑ์ชีวภาพ (Bio-based products)
Precedence search	รณรงค์ลดการใช้พลาสติก มุ่งเน้นที่พลาสติกรีไซเคิล หรือผลิตภัณฑ์ชีวภาพ (Bio-based products)
The brainy insights	-
Polaris market research	ความผันผวนของราคาก๊าซธรรมชาติ และน้ำมันดิบ (ต้นทุนการผลิต)
Straits research	กฎการคุ้มครองของสิ่งแวดล้อม > ควบคุมการใช้วัตถุดิบธรรมชาติที่ หมุนเวียนไม่ได้ > ปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบ
Market Statsville Group	ความผันผวนของราคาก๊าซธรรมชาติและน้ำมันดิบ (ต้นทุนการผลิต)

2.2.2 ข้อมูลทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตเอทิลีน (Economic data of the ethylene production process)

M.Yang และ F.You (Yang & You, 2017) ได้วิเคราะห์เปรียบเทียบเศรษฐศาสตร์เทคโนโลยี สิ่งแวดล้อมสำหรับการผลิตเอทิลีน โพรพิลีนจากแนฟทา (Naphtha) และก๊าซจากชั้นหินที่มีก๊าซธรรมชาติ (Natural gas liquids, NGLs) หรือก๊าซธรรมชาติจากหินดินดาน (Shale Gas) ในภูมิภาค Marcellus (Marcellus region) จากรูปที่ 2.32 แสดงการออกแบบกระบวนการผลิตเอทิลีน โพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากหินดินดานและแนฟทา โดยการออกแบบกระบวนการของรูปที่ 2.32(a) และ 2.32(b) แสดงการออกแบบกระบวนการสำหรับการผลิตเอทิลีนและโพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากหินดินดาน ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของก๊าซในชั้นหินนั้นๆ การออกแบบแต่ละกระบวนการประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักๆ คือ การแปรรูปก๊าซจากชั้นหิน (Shale gas processing) และการผลิตโอเลฟินส์ (Olefins production)

เมื่อพิจารณารูปที่ 2.32(a) ก๊าซจากชั้นหินดินดานถูกป้อนเข้าไปในหน่วยกำจัดก๊าซที่เป็นกรดก่อน (Acid gas) เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่เป็นกรด จากนั้นนำก๊าซหวาน (Sweet gas) หรือก๊าซธรรมชาติที่ประกอบด้วย H_2S และ CO_2 ในปริมาณเล็กน้อย ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน ถัดมาก๊าซหวานเข้าไปในหน่วยแยกน้ำ หรือกำจัดน้ำ (Dehydration) เพื่อลดปริมาณน้ำ ซึ่ง NGL จะถูกนำกลับมาใช้ใหม่จากก๊าซแห้ง (Dry gas) โดยหน่วยแยกโครโอเจนิค (Cryogenic separation) สำหรับก๊าซที่มีปริมาณมีเทน (Methane) จะถูกเพิ่มแรงดัน และส่งออกไปเป็นก๊าซแบบท่อส่ง เพื่อนำไปผลิตเอทิลีนและโพรพิลีน ต่อมาในกระบวนการผลิตเอทิลีนและโพรพิลีน มีการป้อนอีเทนและโพรเพนจากกระบวนการก่อนหน้านี้เข้าสู่กระบวนการแตกตัวด้วยไอน้ำ (Steam Co-cracking) หลังจากนั้นเมื่อเย็นตัวลง เพิ่มแรงดันและทำให้บริสุทธิ์แล้ว ผลิตภัณฑ์ส่วนนี้จะถูกส่งต่อไปยังหน่วยแยกโอเลฟินส์ (Olefins separation) ในการออกแบบรูปที่ 2.32(b) ขั้นตอนการแปรรูปก๊าซจากชั้นหินจะคล้ายกับขั้นตอนในการออกแบบการแตกตัว โดยความแตกต่างระหว่างขั้นตอนการประมวลผลก๊าซจากชั้นหินทั้ง 2 ขั้นตอนนี้ คือ หน่วยแยกส่วน NGL สำหรับแยกส่วนผสมอีเทน-โพรเพนออกเป็นอีเทนและโพรเพน ในขั้นตอนการผลิตเอทิลีน และโพรพิลีนมีการผสมผสานเทคโนโลยีการแตกตัวด้วยไอน้ำอีเทน (Ethane steam cracking) และเทคโนโลยีดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน (Propane dehydrogenation) นอกจากนี้รูปที่ 2.32(c) แสดงการผลิตเอทิลีน และโพรพิลีนจากสารตั้งต้นแนฟทา (ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ) เข้าสู่กระบวนการแตกตัว (Naphtha steam cracking) ต่อมาผลิตภัณฑ์จะถูกทำให้เย็นลง เพิ่มแรงดัน และทำให้บริสุทธิ์



รูปที่ 2.32 กระบวนการผลิตเอทิลีน โพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากหินดินดาน และแนฟทา

a) การออกแบบการร่วมการแตกสลาย (Co-cracking design) b) การออกแบบที่ผสมผสานเทคโนโลยี (Technology-integrated design) และ c) การออกแบบการแตกตัวของแนฟทา (Naphtha cracking design) (Yang & You, 2017)

พิจารณาขนาดการผลิตเอทิลีน 1 ล้านตัน/ปี (Mt/yr) สำหรับการออกแบบทั้งสามแบบโดยใช้เวลาในการทำงาน 8,000 ชั่วโมง ซึ่งได้ทำการจำลองออกแบบกระบวนการผลิตจากโปรแกรม HYSYS ขอบเขตและเงื่อนไขการศึกษาที่ใช้แสดงในตารางที่ 2.18 และ 2.19 นอกจากนี้จากตารางที่ 2.20 และ 2.21 แสดงผลการประเมินทางเศรษฐกิจของขั้นตอนการแปรรูปก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดานและขั้นตอนการผลิตโอเลฟินส์ ตามลำดับ M.Yang และ F.You (Yang & You, 2017) ให้ข้อสรุปว่าการออกแบบกระบวนการผลิตเอทิลีน และโพรพิลีนในวิธี a) และ b) พบว่าส่งผลให้ต้นทุนการผลิตต่ำกว่าแนฟทา 48.2% และ 52.3% ตามลำดับ

ตารางที่ 2.17 มวลและสมดุลพลังงานสำหรับการผลิตเอทิลีนและโพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดานและแนฟทาในผลส่วนแรก (Yang & You, 2017)

Shale gas processing stage	co-cracking design	technology-integrated design	naphtha cracking design
<u>input</u>			
Shale gas (MMSCFD)	969.5	1242.0	-
Shale gas (MMBTU/h)	47628	61012	-
MEA (kg/h)	26.0	33.4	-
TEG (kg/h)	26.2	33.6	-
<u>output</u>			
Pipeline gas (MMSCFD)	820.2	1045.7	-
Pipeline gas (MMBTU/h)	36673	46754	-
Ethane-Propane (t/h)	197.3	-	-
Ethane (t/h)	-	150.9	-
Propane (t/h)	-	101.8	-
<u>Direct emissions</u>			
CO ₂ (t/h)	78.0	111.8	-
<u>utilities</u>			
Power (MW)	97.0	139.7	-
LP steam (125 °C) (GJ/h)	58.7	165.2	-
MP steam (175 °C) (GJ/h)	13.3	17.1	-
HP steam (250 °C) (GJ/h)	13.8	17.6	-
Recycling cooling water (kt/h)	59.6	89.4	-
Make up water (kt/h)	1.2	1.8	-

ตารางที่ 2.18 มวลและสมดุลพลังงานสำหรับการผลิตเอทิลีนและโพรพิลีนจากก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดานและแนฟทาในผลส่วนที่สอง (Yang & You, 2017)

olefins production stage	co-cracking design	technology-integrated design	naphtha cracking design
<u>input</u>			
Ethane-Propane (t/h)	197.3	-	-
Ethane (t/h)	-	150.9	-
Propane (t/h)	-	101.8	-
Naphtha (t/h)	-	-	368.0
NaOH (kg/h)	60.6	56.0	84.5
<u>output</u>			
Ethylene (t/h)	125.0	125.0	125.0
Propylene (t/h)	28.4	87.1	51.3
C4s (t/h)	8.4	13.1	7.2
C5+ (t/h)	1.6	0	134.2
Hydrogen (t/h)	10.8	17.7	8.3
<u>utilities</u>			
Power (MW)	88.9	142.8	93.0
LP steam (125 °C) (GJ/h)	414	1509	447
MP steam (175 °C) (GJ/h)	0	0	5.9
Total fuel consumption (GJ/h)	2992	3977	3341
External fuel demand (GJ/h)	1643	3397	-351
Recycling cooling water (kt/h)	54.5	122.9	90.6
Make up water (kt/h)	1.1	2.5	1.8
<u>direct emissions</u>			
CO ₂ (t/h)	148.3	169.8	164.0
Million standard cubic feet per day (MMSCFD)			

ตารางที่ 2.19 ผลการประเมินทางเศรษฐกิจของขั้นตอนการแปรรูปก๊าซธรรมชาติจากชั้นหินดินดาน (Yang & You, 2017)

designs	Co-cracking design	Technology-integrated design
raw shale gas cost (M\$/yr)	1050.3	1345.5
other feeds cost (M\$/yr)	3.4	3.9
plant overhead (M\$/yr)	7.2	9.1
labor cost (M\$/yr)	11.5	14.6
maintenance (M\$/yr)	3.0	3.5
total capital cost (M\$)	369.4	440.5
capital depreciation (M\$/yr)	18.5	22.0
property taxes and insurance (M\$/yr)	7.4	8.8
general expenses (M\$/yr)	108.9	139.2
total production cost (M\$/yr)	1210.2	1546.6

ตารางที่ 2.20 ผลการประเมินทางเศรษฐกิจของขั้นตอนการผลิตโอเลฟินส์ (Yang & You, 2017)

designs	Co-cracking design	Technology-integrated design	naphtha cracking design
hydrocarbon feed cost (M\$/yr)	350.1	451.2	1265.9
other feeds cost (M\$/yr)	38.3	89.8	3.2
plant overhead (M\$/yr)	3.9	5.2	4.3
labor cost (M\$/yr)	2.9	3.6	3.2
maintenance (M\$/yr)	5.0	6.8	5.5
total capital cost (M\$)	912.6	1167.0	1042.8
capital depreciation (M\$/yr)	45.6	58.4	52.1
property taxes and insurance (M\$/yr)	18.3	23.3	20.9
general expenses (M\$/yr)	45.9	63.1	134.0
total production cost (M\$/yr)	510.0	701.4	1489.1

M. Yang และคณะ (Yang et al., 2018) ได้ศึกษาวิเคราะห์เชิงเปรียบเทียบ เศรษฐศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อมของเส้นทางการผลิตเอทิลีน 3 เส้นทางโดยใช้วัตถุดิบจาก ก๊าซธรรมชาติในชั้นหินดินดาน (Shale gas) ใบและซังข้าวโพด (Corn stover) เมล็ดข้าวโพด (Corn grain) ดังที่แสดงในตารางที่ 2.22 2.23 และ 2.24 กระบวนการผลิตที่ใช้ก๊าซธรรมชาติในชั้น หินดินดานประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ กระบวนการผลิตเอเทนจากก๊าซธรรมชาติในชั้น หินดินดาน (Shale gas processing to produce ethylene) และกระบวนการแตกตัวของเอเทน เพื่อผลิตเอทิลีน (Ethane steam cracking) ในส่วนของกระบวนการที่ใช้พลังงานชีวมวล (Biomass) ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนหลัก คือ การผลิตเอทานอลผ่านการหมัก (Bioethanol production from fermentation) และการผลิตเอทิลีนโดยการดีไฮเดรชันด้วยเอทานอล (Ethylene production from dehydration)

ตารางที่ 2.21 ผลสรุปมวลและสมดุลพลังงานระดับโรงงานในการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้น หินดินดานที่มีเอเทน ใบและซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพด (ต่อ) (Yang et al., 2018)

Shale gas-based		Corn leaves and corn stover-based		Corn grain-based	
Shale gas processing		Bioethanol production		Bioethanol production	
Input		Input		Input	
Raw shale gas (MMSCFD)	835.5	Corn stover (t/h)	816.2	Corn grain (t/h)	669.9
Monoethanolamine (kg/h)	35.4	Sulfuric acid, 93% (t/h)	19.4	NaOH (kg/h)	3340.5
Triethylene glycol (kg/h)	5.9	Ammonia (t/h)	11.4	α -amylase (kg/h)	466.0
Output		Corn steep liquor (t/h)	13.0	Glucosylase (kg/h)	673.1
Sales gas (MMBTU/h)	27513.4	Diammonium phosph (t/h)	1.4	Sulfuric acid (kg/h)	1329.0
Ethane (t/h)	160.0	Glucose (t/h)	23.7	Lime (kg/h)	794.1
Ethane (MMBTU/h)	7884.9	Host nutrients (kg/h)	659.7	Urea (kg/h)	1329.0
Propane (MMBTU/h)	4559.5	Sulfur dioxide (kg/h)	160.8	Yeast (kg/h)	125.6
Butanes (MMBTU/h)	2463.2	NaOH (t/h)	22.1	Output	

ตารางที่ 2.22 ผลสรุปมวล และสมดุลพลังงานระดับโรงงานในการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้น
หินดินดานที่มีอีเทน ไบและซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพด (ต่อ) (Yang et al.,
2018)

Shale gas-based		Corn leaves and corn stover-based		Corn grain-based	
Shale gas processing		Bioethanol production		Bioethanol production	
Input		Input		Input	
Natural gasoline (MMBTU/h)	2576.5	Boiler chemicals (kg/h)	2.4	Ethanol (t/h)	214.0
CO ₂ emissions (kg/h)	2732.7	Lime (t/h)	8.8	DDGS (t/h)	221.1
Utilities		Cooling tower chemicals (kg/h)	23.4	Utilities	
Power (MW)	146.5	Output		Power (MW)	57.2
High pressure steam (GJ/h)	4.4	Ethanol (t/h)	214.0	Natural gas (MMBTU/h)	2297.9
Medium pressure steam (GJ/h)	255.4	Electricity (MW)	133.9	Makeup water (t/h)	1422.1
Low pressure steam (GJ/h)	256.6	Utilities		Cooling water (t/h)	6173.3
Makeup water (t/h)	188.7	Makeup water (t/h)	1441.0	Ethylene production	
Cooling water (GJ/h)	1032.6	Ethylene production		Input	
Ethylene production		Input		Ethanol (t/h)	214.0
Input		Ethanol (t/h)	214	NaOH (kg/h)	562.5
Ethane (t/h)	160.0	NaOH (kg/h)	562.5	Output	
NaOH (kg/h)	56.1	Output		Ethylene (kt/h)	125.0
Output		Ethylene (t/h)	125.0	CO ₂ emissions (t/h)	37.6
Ethylene (t/h)	125.0	CO ₂ emissions (t/h)	37.6	Utilities	
Propylene (t/h)		Utilities		Natural gas (MMBTU/h)	693.6

ตารางที่ 2.23 ผลสรุปมวล และสมดุลพลังงานระดับโรงงานในการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้นหินดินดานที่มีอีเทน ไบและซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพด (ต่อ) (Yang et al., 2018)

Shale gas-based		Corn leaves and corn stover-based		Corn grain-based	
Shale gas processing		Bioethanol production		Bioethanol production	
Input		Input		Input	
Crude C ₄ (t/h)	12.3	Natural gas (MMBTU/h)	693.6	Power (MW)	28.8
Hydrogen (t/h)	11.9	Power (MW)	28.8	Makeup water (t/h)	407.0
CO ₂ emissions (t/h)	117.0	Makeup water (t/h)	407.0	Cooling water (GJ/h)	462.2
Utilities		Cooling water (GJ/h)	462.2		
Natural gas (MMBTU/h)	2254.1				
Power (on-site) (MW)	85.8				
Makeup water (t/h)	1249.3				
Cooling water (GJ/h)	1367.5				

ข้อมูลในปี 2018 จากรายงานของ M. Yang และคณะ (Yang et al., 2018) โรงงานแปรรูปก๊าซจากชั้นหินเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การลงทุนในการขนส่งก๊าซจากชั้นหินลดลง เมื่อจำนวนโรงงานแปรรูปก๊าซจากชั้นหินมีการกระจายตัวมากขึ้นสำหรับเงินทุนทั้งหมด (Total capital) การผลิตเอทิลีนจากไบและซังข้าวโพดถูกกำหนดโดยการผลิตไบโอเอทานอล และการผลิตเอทิลีนผ่านการดีไฮเดรชันด้วยเอทานอลจากผลการศึกษาของ M. Yang และคณะ (Yang et al., 2018) พบว่าการลงทุนการผลิตไบโอเอทานอลเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อจำนวนโรงงานเอทานอลที่จำหน่ายเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการผลิตเอทานอลจากไบและซังข้าวโพดต้องใช้เงินลงทุนสูงกว่าเมล็ดข้าวโพดมาก เนื่องจากต้นทุนสูงในส่วนของจัดการวัตถุดิบ ส่วนการปรับสภาพ การทำให้เป็นกลาง การไฮโดรไลซิส การหมักด้วยเอนไซม์ และส่วนของการบำบัดน้ำเสีย เป็นผลทำให้การผลิตเอทิลีนจากไบและซังข้าวโพดมีการลงทุนรวมสูงกว่าเมล็ดข้าวโพดถึง 207% จนถึง 224% หาก

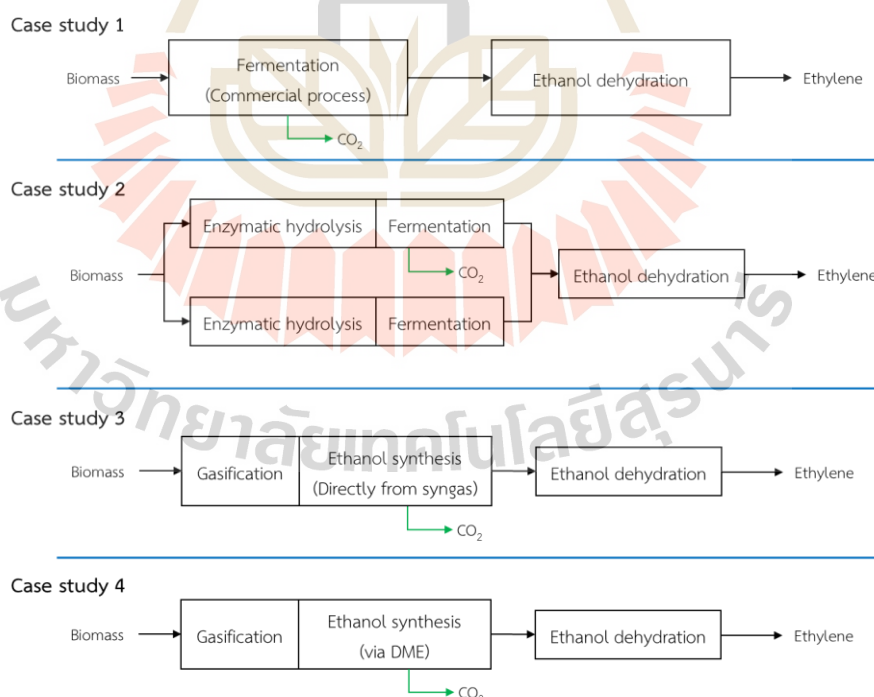
พิจารณาต้นทุนการผลิตรวมต่อปีสำหรับการผลิตเอทิลีนจากก๊าซธรรมชาติในชั้นหินที่มีโอเทน ไบและซังข้าวโพด รวมถึงเมล็ดข้าวโพด ซึ่งก๊าซจากชั้นหินเป็นตัวเลือกที่ใหญ่ที่สุดสำหรับต้นทุนการผลิตรวมต่อปี ในทุกขนาดการผลิตเอทิลีนที่พิจารณาทั้งหมดคิดเป็นสัดส่วน 35% จนถึง 51% ของต้นทุนการผลิตรวมต่อปี แต่สำหรับการผลิตเอทิลีนจากไบและซังข้าวโพด ต้นทุนคิดเป็นสัดส่วนประมาณ 15% จนถึง 28% ของต้นทุนการผลิตทั้งหมดต่อปี หากวัตถุดิบหลักของเอทิลีนเป็นเมล็ดข้าวโพด ต้นทุนขึ้นอยู่กับต้นทุนเมล็ดข้าวโพดอย่างมากคิดเป็นสัดส่วน 41% ถึง 57% ของต้นทุนการผลิตทั้งหมดต่อปี

M. Yang และคณะ (Yang et al., 2018) รายงานว่าเมื่อเปรียบเทียบเส้นทางการผลิตทั้ง 3 เส้นทางพบว่า เส้นทางการผลิตที่ใช้เมล็ดข้าวโพดส่งผลให้มีต้นทุนการผลิตรวมต่อปีต่ำที่สุดในแต่ละขนาดของการผลิตเอทิลีน โดยพิจารณาจากจำนวนโรงงานแปรรูปก๊าซจากชั้นหินต่อมาเมื่อพิจารณามูลค่าปัจจุบัน (Net Present Value, NPV) คือ ผลต่างของ Present Value (มูลค่าปัจจุบัน) ของผลรวมกระแสเงินสด จ่ายสุทธิ และกระแสเงินสดรับสุทธิของการผลิตเอทิลีนพบว่า NPV ของกระบวนการผลิตเอทิลีนที่ใช้วัตถุดิบเริ่มต้นเป็นไบและซังข้าวโพด เมล็ดข้าวโพดมีค่า NPV ติดลบ บ่งชี้ว่าการผลิตเอทิลีนไม่ได้รับผลกำไร นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อกำลังการผลิตเอทิลีนเพิ่มขึ้น และเมื่อโรงงานเอทานอลมีการกระจายตัวมากขึ้นส่งผลให้ NPV ลดลง ในทางกลับกันสำหรับวัตถุดิบที่มาจากก๊าซในชั้นหิน พบว่าให้ค่า NPV ที่สูงกว่าอีกสองวัตถุดิบข้างต้น ต่อมาเมื่อพิจารณาความคุ้มทุน (Breakeven ethylene) พบว่าสามารถประเมินเทียบกับ NPV โดยการปรับราคาขายของเอทิลีนจนกระทั่งค่า NPV มีค่าเท่ากับศูนย์ M. Yang และคณะ (Yang et al., 2018) กล่าวว่าราคาคุ้มทุนของเอทิลีนที่ผลิตผ่านการใช้เมล็ดข้าวโพดสูงกว่าราคาเอทิลีนที่ผลิตผ่านก๊าซในชั้นหินถึง 21% จนถึง 284% แต่สำหรับเส้นทางการผลิตเอทิลีนที่ใช้ไบและซังข้าวโพดนำไปสู่ราคาเอทิลีนที่คุ้มทุนสูงสุดอยู่ที่ 2.4 ถึง 6.3 เท่าของราคาคุ้มทุนของเอทิลีนที่ผลิตผ่านเส้นทางที่ใช้ก๊าซในชั้นหิน

P.Haro และคณะ (Haro et al., 2013) ได้ประเมินการผลิตเอทิลีนจากกระบวนการดีไฮเดรชันของไบโอเอทานอล (Bio-ethanol) และการเปลี่ยนไบโอไดเมทิลอีเทอร์ (Bio-Dimethyl ether, bio-DME) ให้เป็นโอเลฟินส์ (Olefins) โดยได้แบ่งกรณีศึกษาออกเป็น 4 กรณีแสดงถึงเส้นทางการผลิตเอทิลีนจากชีวมวล (Biomass) ที่มีความเป็นไปได้หรือแนวโน้มมากที่สุดในปัจจุบัน โดยคำนึงถึงต้นทุนกำเนิดของเอทานอลที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.33 ซึ่งเอทานอลที่ใช้นี้สมมติฐานเป็นเกรดเชื้อเพลิงเชิงพาณิชย์ (Commercial fuel grade) หรือเอทานอลแบบไม่มีน้ำ (Anhydrous ethanol) เมื่อพิจารณาในกรณีที่ 1 ที่อาจจะมีข้อโต้แย้งเกี่ยวกับการใช้วัตถุดิบตั้งต้นที่แข่งขันกับทางด้านอาหาร แต่ก็มีที่น่าสนใจอย่างมาก โดยกระบวนการนี้เกิดขึ้นแรกๆ ในช่วงปี 1980 ที่บราซิล เรียก BETE (BioEthanol-To-Ethylene) แต่ในกระบวนการนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับการผลิตที่เหมาะสมที่ไม่แน่นอน ขนาดโดยทั่วไปของโรงงานเอทานอลอยู่ที่ประมาณ 300-500 มิลลิลิตร/ปี ในขณะที่ขนาดเฉลี่ยของโรงงานเอทานอลในบราซิลจะอยู่ที่ประมาณ 50 มิลลิลิตร/ปี อย่างไรก็ตามโรงงาน Braskem S.A. มีโรงงานการดีไฮเดรชันและโพลิเมอไรเซชัน (Dehydration-Polymerization plant) ที่ กำลังการผลิตโพลีเอทิลีนและเอทานอลอยู่ที่

462 ML/year ซึ่งในกรณีนี้พิจารณาแหล่งที่มาที่เกี่ยวข้องมากที่สุดสำหรับเอทานอลเชิงพาณิชย์ เช่น สหภาพยุโรป สหรัฐอเมริกาและบราซิล

เมื่อพิจารณาในกรณีที่ 2 พบว่าไม่พบโรงงานเชิงพาณิชย์ที่ดำเนินการอยู่ ดังนั้นจึงไม่ทราบผลกระทบการซื้อขายเอทานอลเชิงพาณิชย์ ทำให้ในการศึกษานี้ทำได้เพียงประมาณราคาหรือต้นทุนการผลิต อีกทั้งในกรณีที่ 2 เป็นทางเลือกในระยะสั้นที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุดสำหรับการผลิตเอทานอลในปัจจุบัน ต่อมาเมื่อพิจารณากรณีที่ 3 เป็นกระบวนการผลิตเอทานอลผ่านการประมวลผลชีวมวลเทอร์โมเคมี (Thermochemical biomass processing) ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสภาพเป็นแก๊สของชีวมวลและการแปลงแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์ (Syngas) เป็นเอทานอลเพิ่มเติมการแปลงนี้สามารถดำเนินการได้โดยตรงผ่านขั้นตอนปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวหรือโดยอ้อม ซึ่งมีกำลังการผลิตจากเศษไม้ (Wood chip) อยู่ที่ 2,140 ตัน/วัน และในกรณีสุดท้ายคือ กรณีที่ 4 ที่สังเคราะห์เอทานอลผ่านกระบวนการเทอร์โมเคมี (Thermochemical processing) โดยการสังเคราะห์ผ่านแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์โดยตรงจะมีข้อจำกัด คือ ความสามารถในการคัดเลือกต่ำ (Low selectivity) ทำให้ลดประสิทธิภาพของการผลิตเอทานอล ดังนั้นจึงมีการเสนอการสังเคราะห์ทางอ้อมผ่านไฮโดรคาร์บอนิลเลชั่น DME (DME Hydrocarbonylation) เพื่อผลิตเอทานอลจากแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้นและประหยัด อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์เอทานอลทางอ้อมจากแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์ยังอยู่ในขั้นตอนเบื้องต้นของการพัฒนา



รูปที่ 2.33 กรณีศึกษาของกระบวนการผลิตเอทิลีน

P.Haro และคณะ (Haro et al., 2013) การประเมินทางเศรษฐศาสตร์มีวัตถุประสงค์เพื่อกำหนดค่าใช้จ่ายการผลิตเอทิลีน ในตารางที่ 2.25 แสดงการประมาณค่าใช้จ่ายคงที่ (Fixed cost investment, FCI) สำหรับทั้ง 4 กรณี ซึ่งสำหรับกรณีที่ 1 และ 2 คำนวณช่วงของกำลังการผลิตของโรงงาน ในขณะที่กรณี 3 และ 4 คำนวณตามกำลังการผลิตของโรงงาน ต่อมาเมื่อพิจารณาข้อมูลการลงทุนสำหรับส่วนประกอบอุปกรณ์หลัก (Main equipment components) ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2.26 นอกจากนี้ P.Haro และคณะ ได้สรุปสมมติฐานที่ใช้ทางเศรษฐศาสตร์เพิ่มเติมที่ใช้ประเมินเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลแสดงในตารางที่ 2.27 และในตารางที่ 2.28 แสดงปัจจัยอัตราส่วน (Ratio factors) สำหรับการลงทุนทั้งทางตรงและทางอ้อม นอกจากนี้ขอบเขตการศึกษาผลสรุปของมวลและสมดุลพลังงานสำหรับทั้ง 4 กรณีแสดงในตารางที่ 2.29

ตารางที่ 2.24 การประมาณค่าใช้จ่ายคงที่ (Fixed cost investment, FCI) ของกระบวนการผลิตเอทิลีนทั้ง 4 กรณี

Fixed capital investment in M€2011		
Case 1	150 ML/year	6.2
	500 ML/year	13.6
Case 2	300 ML/year	9.8
	1000 ML/year	21.3
Case 3	126 ML/year	6.1
Case 4	230 ML/year	8.9

ตารางที่ 2.25 ข้อมูลการลงทุนสำหรับส่วนประกอบอุปกรณ์หลัก (Main equipment components)

Description	Base scale	Unit	M€ ₂₀₁₁	Scaling factor
Dehydration reactor	2386	kmol of ethanol feed/h	2.8	0.65
Cryogenic system	13.0	MW (thermal)	10.3	0.70
Compressor	1.40	MW (electrical)	0.6	0.67
Steam generator	38	MW (thermal)	6.5	0.60

ตารางที่ 2.26 สมมติฐานที่ใช้ทางเศรษฐศาสตร์เพิ่มเติมที่ใช้ประเมินเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการ
ดีไฮเดรชันของเอทานอล

<u>Parameters for investment dependent costs</u>		
Capacity factor	%	80
Expected lifetime	Years	20
Depreciation (no scrap value)	Linear	-
Interest rate	%	7.0
Working capital	% of FCI	5.0
Maintenance costs (average)	% of FCI	3.0-3.6
Insurance & taxes	% of FCI	2.0
<u>Prices for consumables</u>		
Electricity	€/MW (hour)	85.95
Natural gas	€/MW (hour)	44.50
Cooling water	€/m ³	0.26
Waste water treatment	€/m ³	0.32
Dehydration catalyst	€/kg	113

ตารางที่ 2.27 ปัจจัยอัตราส่วน (Ratio factors) สำหรับการลงทุนทั้งทางตรง และทางอ้อม

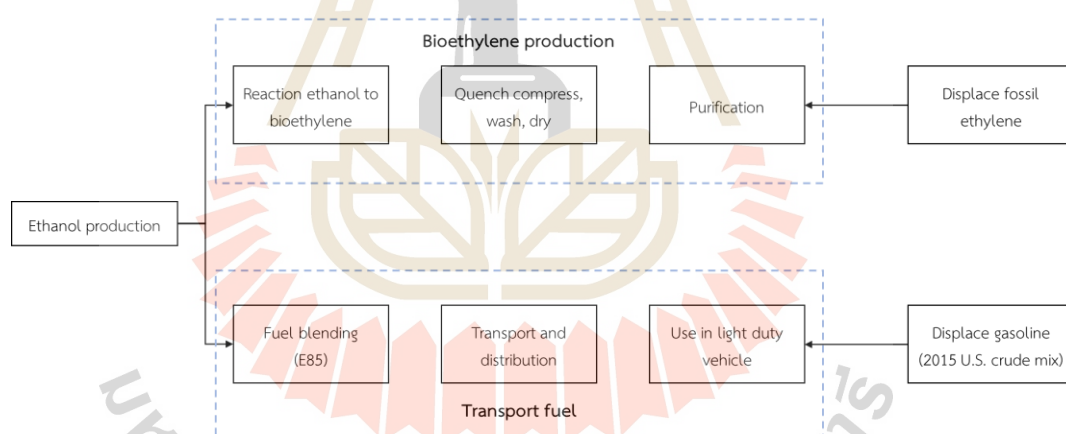
<u>Direct investments</u>	%
Investment for installed equipment	100
Instrumentation and control	24
Piping	46
Electrical systems	8
Buildings	12
Yard improvements	7
Service facilities	48
Total direct investment	245
<u>Indirect investments</u>	%
Engineering and supervision	22
Construction expenses	28
Legal expenses	3
Contractor's fee	15
Contingency	30
Total indirect investment	98
Fixed capital investment (FCI)	343

ตารางที่ 2.28 ผลสรุปมวลและสมดุลพลังงานสำหรับกระบวนการผลิตเอทิลีน

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
<u>Input to system boundaries</u>				
Biomass in t/day (MW HHV)	N/A	N/A	2140 (500)	2140 (500)
Ethanol in t/h (MW HHV)	16.9-53.2 (148-495)	33.8-112.6 (297-990)	14.5 (112)	25.9 (199)
Ethanol in ML/year	150-500	300-1000	129	230
Electricity in MW	4-13	8-26	3	6
Natural gas in MW	7-24	15-49	6	11
<u>Output from system boundaries</u>				
Ethylene in t/h (MW HHV)	9.9-38.9 (137-456)	20.5-68.2 (273-911)	8.5 (117)	15.1 (210)
Propylene in t/h (MW HHV)	N/A	N/A	N/A	N/A
LPG in t/h (MW HHV)	N/A	N/A	N/A	N/A
<u>Energy efficiency</u>				
From biomass to ethylene (total products) in % HHV	N/A	N/A	22.7 (30.7)	40.0
From ethanol to ethylene in % HHV	81.8			
N/A: not applicable.				
HHV : higher heating value				

P.Haro และคณะ (Haro et al., 2013) พบว่าการประมาณค่าต้นทุนคงที่ในกรณี 1 และ 2 มีขนาดน้อยกว่ากรณี 3 และ 4 เมื่อพิจารณาต้นทุนการผลิตเอทิลีนสำหรับทางเลือกในกรณีศึกษาที่ 1 ที่ใช้ราคาเชิงพาณิชย์จากสหภาพยุโรป สหรัฐอเมริกาและบราซิล พบว่ายิ่งราคาเอทานอลที่พิจารณาลดลง ต้นทุนการผลิตเอทิลีนก็จะยิ่งต่ำลง สัดส่วนของต้นทุนเอทานอลต่อต้นทุนการผลิตเอทิลีนทั้งหมดอยู่ที่ประมาณ 91% สำหรับกำลังการผลิตต่ำสุดโดยใช้เอทานอลของยุโรป และประมาณ 85% สำหรับกำลังการผลิตสูงสุดโดยใช้เอทานอลของบราซิล P.Haro และคณะ ได้สรุปผลการศึกษามีเพียงเอทานอลของบราซิลและราคาเอทานอลโดยประมาณผ่านการสังเคราะห์ทางอ้อมของแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์เท่านั้นที่จะช่วยให้สามารถผลิตเอทิลีนมีต้นทุนที่แข่งขันได้

J. McKechnie และคณะ (McKechnie et al., 2015) ได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพด้านสิ่งแวดล้อมและการเงินของการใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบตั้งต้น สำหรับการผลิตไบโอเอทิลีนหรือเชื้อเพลิงในการขนส่งในแบบจำลองดังที่แสดงในรูปที่ 2.34 ในกรณีการประมาณเงินทุนและต้นทุนการดำเนินงาน J. McKechnie และคณะใช้ราคาตลาดที่เกี่ยวข้อง (Agricultural Marketing Resource Center, AgMRC, 2015) และเพื่อพิจารณาถึงผลกระทบของขนาดจึงได้พิจารณากำลังการผลิตเอทิลีนชีวภาพโดยอ้างอิงจากกำลังการผลิตขนาด กลาง และใหญ่ที่ 150,000 และ 450,000 ตันของเอทานอลต่อปี ตามลำดับ สัดส่วนของค่าบำรุงรักษา ค่าประกันภัยคิดเป็น สัดส่วน 2% และ 1% ของเงินลงทุน ตามลำดับ ต่อมาเมื่อพิจารณากำลังการผลิตของเอทิลีนขนาด กลาง และใหญ่ที่ 80,000 และ 240,000 ตันของไบโอเอทานอลต่อปี ตามลำดับ โดยเงินต้นทุนสำหรับ กระบวนการผลิตไบโอเอทิลีนนี้อยู่ที่ 240 และ 460 ล้านดอลลาร์สหรัฐ ตามลำดับ ซึ่งเท่ากับต้นทุน กำลังการผลิตอยู่ที่ 3,000 และ 1,900 ดอลลาร์สหรัฐต่อตันของไบโอเอทิลีน ใน 1 ปี จากที่กล่าวมา สังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มกำลังการผลิตจะส่งผลให้ต้นทุนการผลิตลดลง แต่สำหรับในกรณีที่พิจารณากำลัง การผลิตที่ใหญ่กว่านี้ J. McKechnie และคณะได้กล่าวว่าไม่น่าส่งผลให้ต้นทุนการผลิตลดลง เนื่องจากความต้องการเอทานอลจะเกินกำลังการผลิต ทำให้เมื่อเพิ่มขนาดการผลิตที่นอกเหนือจากนี้ จะทำให้มีค่าใช้จ่ายในส่วนของวัตถุดิบเพิ่ม



รูปที่ 2.34 ขอบเขตของระบบวงจรชีวิตสำหรับการเปรียบเทียบการใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอเอทิลีน และเป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง

เมื่อพิจารณาราคาขายที่ต่ำที่สุดของไบโอเอทิลีน (Minimum selling price, MSP) พบว่าต้นทุนวัตถุดิบเอทานอลมีอิทธิพลเหนือค่า MSP ของไบโอเอทิลีน เมื่อพิจารณาต้นทุนเอทานอลที่ 800 เหรียญสหรัฐ/ตัน ต้นทุนวัตถุดิบเอทานอลคิดเป็น 68% และ 75% ของต้นทุนการผลิตไบโอเอทิลีนสำหรับโรงงานผลิตอิสระขนาดกลางและขนาดใหญ่ ตามลำดับ ซึ่งต้นทุนที่เกี่ยวข้องกับสารเคมีและพลังงานที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการถือเป็นต้นทุนที่สูงเป็นอันดับสองของต้นทุนการผลิตเอทิลีนในโรงงานเอทิลีนแบบครบวงจร ดังนั้นเพื่อให้สามารถแข่งขันด้านต้นทุนกับราคาตลาดเอทิลีนโดยเฉลี่ยของสหรัฐอเมริกาในปี 2013 โรงงานไบโอเอทิลีนจะต้องมีต้นทุนเอทานอลที่หรือต่ำกว่า 300

หรือ 410 เหรียญสหรัฐ/ตันที่กำลังการผลิต 80,000 ตัน และ 240,000 ตัน ตามลำดับ ส่งผลให้ต้นทุนเอทานอลควรอยู่ที่หรือมีค่าต่ำกว่า 500 หรือ 540 เหรียญสหรัฐ/ตันที่กำลังการผลิตที่ 80,000 ตัน และ 240,000 ตัน ตามลำดับ (McKechnie et al., 2015)

J. McKechnie และคณะ (McKechnie et al., 2015) ให้ข้อสรุปว่าจากราคาตลาดเอทานอลในปี 2013 ไบโอดีเซลไม่สามารถแข่งขันด้านต้นทุนกับเอทีเอสทั่วไปได้ โดยราคาเอทานอลอยู่ที่ 2.35 เหรียญสหรัฐ/USG (805 เหรียญสหรัฐ/ตัน) ส่งผลให้ราคาไบโอดีเซลอยู่ระหว่าง 1,700 ถึง 2,300 เหรียญสหรัฐ/ตัน ขึ้นอยู่กับขนาดของโรงงานและทางเลือกของการดำเนินงานแบบผสมผสานหรือแบบอิสระ ซึ่งสูงกว่าราคาเอทีเอสเฉลี่ยปี 2013 ที่ 1,250 เหรียญสหรัฐ/ตัน ในทางกลับกันที่ราคาไบโอดีเซลนี้ ส่งผลให้เอทานอลมีราคาที่จำหน่ายอยู่ที่ 300-540 เหรียญสหรัฐ/ตัน ซึ่งต่ำกว่าราคาตลาดอย่างมาก

2.2.3 อุตสาหกรรมเอทีเอส (Ethylene industry)

ในปี 1913 โรงงานเชิงพาณิชย์แห่งแรกที่ผลิตเอทีเอสจากเอทานอลถูกสร้างที่ Elektrochemische Werke G.m.b.H ที่บิตเทอร์เฟลด์ (Bitterfeld) ในประเทศเยอรมนี (Germany) ซึ่งเป็นโรงงานขนาดเล็กมากที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา (Alumina catalyst) ในสภาวะอุณหภูมิคงที่เพื่อผลิตเอทีเอส ตั้งแต่ปี 1930 จนถึงสงครามโลกครั้งที่ 2 โรงแยกเอทานอลเป็นแหล่งเอทีเอสที่มีเอกลักษณ์เฉพาะในการผลิตก๊าซมัสตาร์ด (Mustard gas) ในประเทศเยอรมัน เกาเบรเตนใหญ่และสหรัฐอเมริกา ต่อมาสำหรับกระบวนการผลิตที่ใช้กรดฟอสฟอริกที่รองรับเป็นพื้นฐานสำหรับโรงงานดั้งเดิมเพื่อผลิตโพลีเอทีเอสทั้งหมดในประเทศอังกฤษ จนถึงปี 1951 แม้จะมีข้อเสียหลายประการแต่เนื่องจากประสิทธิภาพการผลิตและการคัดกรองต่ำ ทางเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของเอทีเอสที่สูงขึ้น (Morschbacker, 2009) ต่อมาในช่วงทศวรรษ 1980 Halcon/Scientific Design ICI ABB Lummus Petrobras Solvay และ Union Carbide ได้คาดการณ์และสร้างโรงงานเอทีเอสที่ใช้เอทานอลในอินเดีย ปากีสถาน ออสเตรเลีย เปรู และบราซิล ซึ่งโรงงานการผลิตโดยทั่วไปอยู่ที่ 3,000 ถึง 30,000 ตันต่อปี และโรงงานที่ใหญ่ที่สุดดำเนินการโดย Salgema ปัจจุบันคือ บริษัท Braskem ในประเทศบราซิลที่กำลังการผลิต 100,000 เมตริกตันต่อปี เมื่อถึงปี 1990 โรงงานเหล่านี้เกือบทั้งหมดถูกปิดตัวลงเป็นผลมาจากราคาน้ำมันที่ลดลง อย่างไรก็ตาม ในปี 2007 บริษัท Braskem เริ่มดำเนินการโรงงานต้นแบบที่ใช้ในการผลิตเอทีเอสชีวภาพเพื่อผลิตเกรดโพลีเอทีเอสที่มีความหนาแน่นสูงและความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (High density & Linear low density) ตาราง 2.30 ที่แสดงบริษัทและตามกำลังการผลิต โดยแบ่งกระบวนการผลิตเอทีเอส 2 แบบ คือ กระบวนการแตกสลายโมเลกุลด้วยไอน้ำและกระบวนการผลิตเอทีเอสจากเอทานอล

ตารางที่ 2.29 รายชื่อบริษัทและสถานที่ตั้ง จัดอันดับตามกำลังการผลิต

Company	Location	Capacity (Ton/year)	Reference
<u>Steam-cracking plants</u>			
Formosa Petrochemical Corporation	Mailiao, Taiwan,	2,935,000	(Fan et al., 2013)
Nova Chemicals Corporation	Joffre, Alberta, Canada	2,811,792	
Arabian Petrochemical Company	Jubail, Saudi Arabia	2,250,000	
ExxonMobil Chemical Company	Baytown, TX, USA	2,197,000	
ChevronPhillips Chemical Company	Sweeny, TX, USA	1,865,000	
Dow Chemical Company	Terneuzen, Netherlands	1,800,000	
Ineos Olefins & Polymers	Chocolate Bayou, TX, USA	1,752,000	
Equistar Chemicals LP	Channelview, TX, USA	1,750,000	
Yanbu Petrochemical Company	Yanbu, Saudi Arabia	1,705,000	
Equate Petrochemical Company	Shuaiba, Kuwait	1,650,000	
<u>Ethanol to ethylene plants</u>			
Braskem	Triunfo, Brazil	200,000	(Fan et al., 2013)
Dow Chemical Company	Santa Vitoria, Brazil (under construction)	190,000	
Solvay Indupa	Santo Andre, Brazil	60,000	
Petrobas	Maceio Brazil	60,000	(Mendieta et al., 2020)
Chemical Group Co	China	90,000	
Green (Toyota)	Taiwan	100,000	

ChemEurope (CHEMEUROPE.COM, August, 2023) รายงานว่าในช่วงเดือนสิงหาคม 2023 ที่ผ่านมามีบริษัท Braskem ได้เพิ่มกำลังการผลิตขึ้นอีก 30% ของโรงงานเอทิลีนชีวภาพซึ่งตั้งอยู่ใน Petrochemical Complex of Triunfo เมือง Rio Grande do Sul ประเทศบราซิล ใช้เงินลงทุน 87 ล้านดอลลาร์สหรัฐ โดยมีเป้าหมายเพื่อตอบสนองความต้องการผลิตภัณฑ์ที่ยั่งยืนทั่วโลกที่เพิ่มขึ้น ซึ่งบริษัท Braskem ขณะนี้โรงงานมีกำลังการผลิตเพิ่มขึ้นจาก 200,000 เป็น 260,000 ตันต่อปี โดยทางบริษัทกล่าวว่าการขยายกำลังการผลิตเอทิลีนชีวภาพเป็นการต่อยอดความมุ่งมั่นของ Braskem ในการพัฒนาที่ยั่งยืนและนวัตกรรม สามารถพิสูจน์ความสำเร็จของกลยุทธ์ที่เราดำเนินการเมื่อ 13 ปีที่แล้ว เมื่อเราเปิดตัวการผลิตโพลีเอทิลีนชีวภาพแห่งแรกของโลกในระดับอุตสาหกรรมด้วยเทคโนโลยีที่เป็นกรรมสิทธิ์ของบริษัท Braskem

ต่อมาในเดือนสิงหาคมปี 2023 โรงงานเอทิลีนชีวภาพแห่งแรกในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้กำลังจะมีการเปิดตัวในประเทศไทย มีโครงการที่จะผลิตโพลีเอทิลีนชีวภาพจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไบโอเอทานอล โดย Braskem ผู้ผลิตไบโอโพลิเมอร์และบริษัทปิโตรเคมี SCG Chemicals ได้มีการลงนามข้อตกลงร่วมทุนก่อตั้งบริษัท Braskem Siam และเปิดโรงงานเอทิลีนแห่งใหม่ โดยมีเป้าหมายเพื่อผลิตเอทิลีนชีวภาพจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไบโอเอทานอลและเพื่อทำการค้าโพลีเอทิลีนชีวภาพ “I’m green” เป็นพลาสติกที่ทำจากเอทานอลที่มาจากอ้อยเป็นวัสดุหมุนเวียนที่ยั่งยืน นอกจากนี้มีรายงานว่าโรงงานไบโอเอทิลีนซึ่งจะช่วยให้สามารถผลิตโพลีเอทิลีนชีวภาพได้นั้น ถือเป็นโรงงานแห่งแรกนอกประเทศบราซิล ซึ่งจะตั้งอยู่ในมาบตาพุด จังหวัดระยองในประเทศไทย (Braskem, August, 2023; Jenns, August, 2023)

2.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาเอกพันธ์

ส่วนนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาเอกพันธ์ในงานวิจัยฉบับนี้ ซึ่งจะกล่าวตามลำดับจากทฤษฎีพื้นฐาน ไปสู่ทฤษฎีประยุกต์ซึ่งทั้งหมดนี้ถูกนำมาใช้เป็นองค์ความรู้ในการสร้างแบบจำลองของงานวิจัย

2.3.1 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากฟังก์ชันคลื่นของอะตอมที่มีหลายอิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT from Many electron wave functions and operators)

ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นมาจากทฤษฎีพื้นฐานทางคณิตศาสตร์ 2 ประการ คือ จากทฤษฎีบทซึ่งพิสูจน์โดย Walter Kohn และ Pierre Hohenberg ได้มีการเสนอทฤษฎีฟังก์ชันการทำงานของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ สถานะพื้น (Ground state) คือ ระดับพลังงานการสั่นสะเทือนและการหมุนที่ต่ำที่สุด (Danzl et al., 2008) ส่วนอีกทฤษฎีมาจากชุดสมการโดย Kohn และ Lu Jeu Sham ได้มีการเสนอสมการ Kohn-Sham Equation (Sholl & Steckel, 2011) ผ่านทฤษฎีบทของ Kohn และ Hohenberg เป็นทฤษฎีบทที่มีความสัมพันธ์แบบหนึ่งต่อหนึ่ง (One-

to-one relationships) ระหว่างฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ณ สถานะพื้น และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ณ สถานะพื้น (Sholl & Steckel, 2011) ซึ่งฟังก์ชันคลื่นถูกเสนอขึ้นโดยเออร์วิน ชเรอดิงเงอร์ (Erwin Schrödinger) ทฤษฎีนี้ถูกใช้เป็นองค์ความรู้สำหรับการทำนายทางสถิติในอนาคต ฟังก์ชันการทำงาน (Functional) เป็นฟังก์ชันที่สามารถรับค่าตัวแปรได้อย่างน้อยหนึ่งตัวที่สามารถกำหนดค่าตัวเลขแต่ละตัวจากตัวแปรเหล่านั้นได้ ตัวอย่างเช่น ในสมการที่ 2.3.1 (Aharonov et al., 1993)

$$F[f] = \int f(x) dx \quad 2.3.1$$

หากกล่าวถึงฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ที่ใช้ในการคาดการณ์และตีความปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น รวมถึงใช้ในการคำนวณความน่าจะเป็นของพฤติกรรมในระดับจุลภาคและระดับมหภาคของระบบทางกายภาพ โดยฟังก์ชันคลื่นนี้ถูกนำไปใช้ในการอธิบายการทดลองแบบสลิตคู่ (Double-slit experiment) การทดลองสเตอร์น-เกอร์ลัค (Stearn-Gerlach experiment) และใช้ดูความเสถียรของอะตอมไฮโดรเจน (The stability of the hydrogen atom) จากสมการ 2.3.2 แสดงสมการพื้นฐานของแนวคิดฟังก์ชันคลื่น นอกจากนี้สำหรับการแสดงระบบ N-particle ในทอม 6N และ 3N ใช้แสดงถึงตำแหน่งของอนุภาค และสำหรับโมเมนตัมสามารถแสดงในทอม 3N (Chen, 2019)

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad 2.3.2$$

เมื่อ N : จำนวนอนุภาค

q_i : ตำแหน่งของแต่ละอนุภาคในพื้นที่ทางกายภาพ (สามมิติ)

p_i : โมเมนตัมของแต่ละอนุภาคในพื้นที่ทางกายภาพ (สามมิติ)

H : Hamiltonian function

ฟังก์ชันคลื่นใช้แสดงถึงสถานะควอนตัมของระบบในการเป็นตัวแทนตำแหน่งฟังก์ชันคลื่น ซึ่งถูกแสดงด้วย $\Psi(q)$ โดยโดเมนของฟังก์ชันคลื่น Ψ คือ $\mathbb{R}^{3N}$ หรือ N บนพื้นที่กายภาพ $\mathbb{R}^3$ (Physical space) ดังนั้นเมื่อ N มีจำนวนมากจะส่งผลให้มิติของพื้นที่มากตามไปด้วย หากพิจารณา N-tuple $(q_1, \dots, q_N)$ ซึ่งแต่ละ q_i สอดคล้องกับตำแหน่งของอนุภาค i (Chen, 2019)

ช่วงของฟังก์ชันคลื่นในกรณีที่ยากที่สุด คือ โดเมนของจำนวนเชิงซ้อน $\mathbb{C}$ ซึ่งจำนวนเชิงซ้อนของตัวเลขจะอยู่ในรูปของ $a + bi$ เมื่อ $i = \sqrt{-1}$ หากเขียนในรูปแบบขั้ว คือ $Re^{i\theta}$ เมื่อ R คือ แอมพลิจูด และ θ คือ เฟส (Chen, 2019)

ฟังก์ชันคลื่น คือ ฟังก์ชันชนิดหนึ่งที่มีโดเมนตั้งแต่ $\mathbb{R}^{3N}$ ถึง $\mathbb{C}$ ซึ่งฟังก์ชันคลื่นอธิบายสถานะควอนตัมของระบบ โดยพื้นที่ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสถานะควอนตัม เรียก พื้นที่สถานะของกลศาสตร์ควอนตัม (State space of quantum mechanics) จะรวมฟังก์ชันคลื่นที่เป็นไปได้ทั้งหมดสำหรับระบบ (Chen, 2019)

ในทางกลศาสตร์สถานะของระบบจะถูกแสดงโดยตำแหน่งและโมเมนตัมของอนุภาค N โดยฟังก์ชันคลื่นจะแสดงสถานะควอนตัมของระบบในแต่ละครั้ง ฟังก์ชันคลื่นจะเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.3 เรียกว่า สมการ Schrödinger ซึ่งเป็นสมการเส้นตรง (The linear Schrödinger equation) โดยอนุภาคในระดับที่เล็กกว่าอะตอม สามารถอยู่ได้ในหลากหลายสถานะ รวมทั้งสามารถอยู่ในระดับพลังงานที่แตกต่างกันได้ในคราวเดียว เรียก Superposition (Chen, 2019)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad 2.3.3$$

เมื่อ i : จำนวนเชิงซ้อน $\sqrt{-1}$

$\hbar$: ค่าคงที่พลังค์หารด้วย 2π (Planck constant divided by 2π)

$\hat{H}$: ตัวดำเนินการแฮมิลตัน (The Hamiltonian operator)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{\text{alive}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{\text{dead}} \quad 2.3.4$$

เมื่อ ψ_{alive} : โดเมนของอะตอมที่ยังไม่สลายตัว (The atom has not decayed)

ψ_{dead} : โดเมนของอะตอมที่สลายตัว (The atom has decayed)

$$P(q \in A) = \int_A |\psi(q)|^2 dq \quad 2.3.5$$

เมื่อ A : เซตของจุดในพื้นที่การกำหนดค่า (The set of points in configuration space)

$|\psi(q)|^2$: แอมพลิจูดกำลังสองของฟังก์ชันคลื่น (The squared amplitude of the wave function)

dq : หน่วยวัดของเลเบสก์บน $\mathbb{R}^{3N}$ (The Lebesgue measure on $\mathbb{R}^{3N}$)

เมื่อพิจารณาทฤษฎีบทของ Hohenberg และ Kohn ผลที่ได้ คือ พลังงาน ณ ที่สถานะพื้น (E) สามารถแสดงเป็น $E[n(r)]$ เมื่อ $n(r)$ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ทำให้ทฤษฎีบทนี้ถูกเรียกว่า ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory) ผลลัพธ์ของทฤษฎีนี้ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสถานะพื้น โดยสามารถใช้กำหนดคุณสมบัติพลังงาน (Energy) และฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ซึ่งสามารถแก้ไขสมการ Schrödinger หมายถึง การค้นหาพลังงานที่สถานะพื้นให้แม่นยำยิ่งขึ้นทำได้โดยการค้นหาฟังก์ชันของตัวแปรในเชิง

พื้นที่ (Spatial variables) จำนวน 3 ตัวแปร คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน แทนที่จะไปหาจากพลังงานโดยตรงและฟังก์ชันคลื่น (Aharonov et al., 1993)

ทฤษฎีบทของ Hohenberg และ Kohn กล่าวว่าทฤษฎีนี้จะมีฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอยู่ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการแก้สมการ Schrödinger ได้แต่ในทฤษฎีบทจริงๆ กลับไม่ได้มีการพูดถึงเกี่ยวกับฟังก์ชันมากนัก แต่ได้ให้นิยามคุณสมบัติที่สำคัญของฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ลดพลังงานของฟังก์ชันโดยรวม คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริง ซึ่งสอดคล้องกับคำตอบทั้งหมดของสมการ Schrödinger โดยหากทราบรูปแบบฟังก์ชันที่แท้จริงได้จะสามารถเปลี่ยนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้จนกว่าพลังงานจากฟังก์ชันจะลดลง ทำให้พอจะมีแนวทางในการค้นหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง หลักการแปรผันนี้ใช้ประมาณทางปฏิบัติกับรูปแบบฟังก์ชัน (Aharonov et al., 1993)

วิธีที่มีประโยชน์ในการเขียนฟังก์ชันที่อธิบายโดยทฤษฎีบท Hohenberg-Kohn ในเทอมของฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเดี่ยว (The single-electron wave function) โดยความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งในพื้นที่ สามารถเขียนเป็นฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเดี่ยว ดังสมการที่ 2.3.6 ต่อมาหากเขียนสมการในรูปของฟังก์ชันพลังงานสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.3.7 (Aharonov et al., 1993)

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad 2.3.6$$

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{known}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{xc}}[\{\psi_i\}] \quad 2.3.7$$

$$E_{\text{known}}[\{\psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ion}} \quad 2.3.8$$

เมื่อ $E_{\text{xc}}[\{\psi_i\}]$: ฟังก์ชันการแลกเปลี่ยน-เกี่ยวข้อง (The exchange-correlation functional)

เพื่อต้องการหาค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดจากฟังก์ชันของพลังงานรวม (The total energy functional) โดยใช้สมการของ Kohn-Sham ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.9 ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับสมการของ Schrödinger สำหรับอิเล็กตรอนหลายตัว ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.10 แต่แตกต่างกัน คือ สมการของ Kohn-Sham ไม่มีผลรวมที่ปรากฏภายในสมการ Schrödinger เนื่องจากสมการของ Kohn-Sham เป็นฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเดี่ยวที่ขึ้นอยู่กับตัวแปรเชิงพื้นที่เพียงสามตัวแปร ซึ่งพลังงาน ณ สถานะพื้น ไม่ขึ้นกับเวลา ดังนั้นสมการของ Schrödinger ก็ไม่ขึ้นกับเวลาเช่นเดียวกัน จากสมการที่ 2.3.11 แสดงถึงสมการ Hartree Potential โดยจะใช้อธิบายแรงผลักของคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอน (The coulomb repulsion) ซึ่งลำดับการคำนวณพลังงานรวมของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ สถานะพื้น ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.35 (Aharonov et al., 1993)

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad 2.3.9$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n V(r_i) + \sum_i^n \sum_{j<i}^n U(r_i, r_j) \right] \Psi = E \Psi \quad 2.3.10$$

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad 2.3.11$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)} \quad 2.3.12$$

เมื่อ m : มวลของอิเล็กตรอน (The electron mass)

$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2$: พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนแต่ละตัว (The kinetic energy)

$\sum_i^n V(r_i)$: พลังงานระหว่างอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน (The interaction energy)

$\sum_i^n \sum_{j<i}^n U(r_i, r_j)$: การสะสมนิวเคลียสของอะตอม (The collection of atomic nuclei)

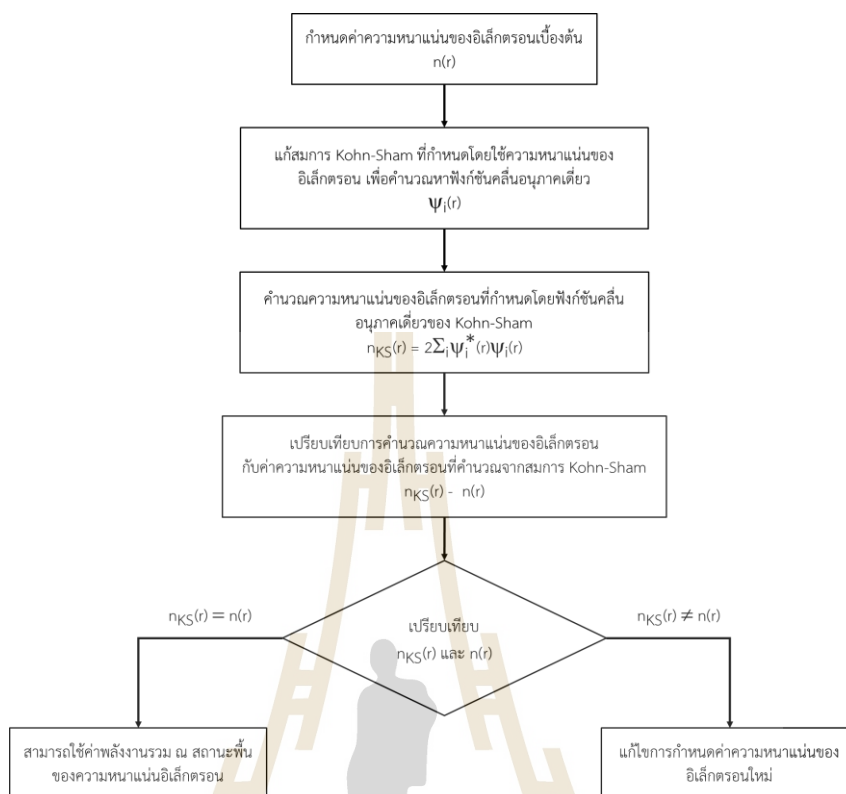
Ψ : ฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนิกส์ (The electronic wave function)

E : พลังงาน ณ สถานะพื้นของอิเล็กตรอน (The ground state energy of the electrons)

$V_H(r)$: The Hartree potential

$V_{XC}(r)$: Functional derivative

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 3.35 ลำดับการคำนวณพลังงานรวมของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ สถานะพื้น

2.3.2 ทฤษฎีบอร์นและโอเพนไฮม์เมอร์ (Born-Oppenheimer approximation)

ผลลัพธ์จากสมการ Schrödinger ของนิวเคลียร์ สามารถแก้ไขได้โดยใช้สมการ Born-Oppenheimer โดยจุดเริ่มต้นของทฤษฎีพลวัตของโมเลกุล (The theory of molecule dynamics) มักใช้สมการ Born-Oppenheimer ซึ่งขึ้นอยู่กับกลไกการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในระบบระหว่างอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้เร็วกับนิวเคลียสที่เคลื่อนที่ช้า (Baer et al., 2000)

ทฤษฎีนี้เป็นวิธีการที่สำคัญมากในการวิเคราะห์สเปกตรัมของโมเลกุล (Combes et al., 1981) โดยเป็นการแยกการเคลื่อนที่แบบอิเล็กตรอนิกและนิวเคลียสระหว่างบอร์น และโอเพนไฮม์เมอร์ จากการค้นพบว่าระดับพลังงานของโมเลกุล โดยปกติแล้วระดับพลังงานแต่ละระดับสามารถบ่งบอกถึงลำดับการหมุน ซึ่งแต่ละระดับสามารถใช้กำหนดลำดับการสั่นสะเทือน ดังนั้นโมเลกุลส่วนใหญ่สามารถอธิบายได้ว่าระบบนิวเคลียสที่มีการเคลื่อนที่แบบกึ่งยืดหยุ่น (Semirigid) ที่สามารถหมุนและสั่นสะเทือนได้ ตั้งแต่นั้นมานักทฤษฎีจึงได้พยายามดึงข้อมูลจากหลักการซึ่งเป็นสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสประกอบกันเป็นโมเลกุล สมการการเคลื่อนที่ทางกลศาสตร์ควอนตัมถูกสร้างขึ้นจาก Born-Oppenheimer ดังที่แสดงในสมการ 2.3.13 นอกจากนี้สำหรับผลรวมของแฮมิลตัน (Hamiltonian) ของระบบสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.3.15 (Essén, 1977)

โดยในสมการที่ 2.3.16 แสดงสมการของพลังงานแฮมิลตันอิเล็กตรอนิกส์ (The electronic Hamiltonian) และในสมการที่ 2.3.17 แสดงสมการของพลังงานจลน์ของนิวเคลียส (The nuclear kinetic energy) แนวความคิดที่เป็นที่นิยมอย่างมาก คือ อิเล็กตรอนมีน้ำหนักเบา มากเมื่อเทียบกับนิวเคลียสพวกมันจึงเคลื่อนที่ได้เร็วมาก ทำให้ระบบอิเล็กตรอนมีลักษณะคล้ายก๊าซ ต่อนิวเคลียส โดยพลังงานของก๊าซนี้ทำหน้าที่เป็นพลังงานศักย์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเคลื่อนที่ของ นิวเคลียส ในสมการที่ 2.3.19 แสดงการหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนิกส์ ณ ตำแหน่งระบบพิกัดของ อิเล็กตรอนิกส์และนิวเคลียส (Essén, 1977)

$$E_{i,n,j} = E_i^{\text{el}} + E_{i,n}^{\text{vib}} + E_{i,n,j}^{\text{rot}} \quad 2.3.13$$

เมื่อ

$$(E_{i+1}^{\text{el}} - E_i^{\text{el}}) \gg (E_{i,n+1}^{\text{vib}} - E_{i,n}^{\text{vib}}) \gg (E_{i,n,j+1}^{\text{rot}} - E_{i,n,j}^{\text{rot}}) \quad 2.3.14$$

$$H = H_{\text{el}} + \chi^4 H^{\text{Nu}} \quad 2.3.15$$

เมื่อ E_i^{el} : พลังงานอิเล็กตรอนิกส์ (Electronic energy)

$E_{i,n}^{\text{vib}}$: พลังงานการหมุน (Vibration energy)

$E_{i,n,j}^{\text{rot}}$: พลังงานการหมุนของนิวเคลียส (Nuclear spin energy)

$$H_{\text{el}}(X^{\text{el}}, \frac{\partial}{\partial X^{\text{el}}}; X^{\text{Nu}}) = T^{\text{el}} + V \quad 2.3.16$$

$$\chi^4 H^{\text{Nu}}(\frac{\partial}{\partial X^{\text{Nu}}}) = T^{\text{Nu}} \quad 2.3.17$$

เมื่อ

$$\chi^4 = \frac{m_{\text{el}}}{M_{\text{Nu}}} \quad 2.3.18$$

เมื่อ m_{el} : มวลของอิเล็กตรอนิกส์ (The mass of electronic)

M_{Nu} : มวลของนิวเคลียสเฉลี่ย (The average nuclear mass)

$$\psi(X^{\text{el}}, X^{\text{Nu}}) = \sum_n \chi_n(X^{\text{Nu}}) \phi_n(X^{\text{el}}; X^{\text{Nu}}) \quad 2.3.19$$

เมื่อ X^{el} : ตำแหน่งระบบพิกัดของอิเล็กตรอนิกส์ (The electronic coordinates)

X^{Nu} : ตำแหน่งระบบพิกัดของนิวเคลียส (The nuclear coordinates)

หากจะทำการขยายความทฤษฎีบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer) เริ่มต้นที่สมการ 2.3.20 โดยจะทำการปรับระบบสมการให้อยู่ในสัญกรณ์ของเมทริกซ์และเพื่อให้อยู่ในฮิลเบิร์ตสเปซ (Hilbert space) (Baer et al., 2000) คือ ปริภูมิเวกเตอร์เหนือจำนวนเชิงซ้อน ซึ่งให้ฟังก์ชันค่าเชิงซ้อนของตัวแปร (Mackey, 1957) เพื่อจะได้นำสมการดังกล่าวครอบคลุมสามารถใช้ได้กับการนิยามมากกว่า 2 มิติ สำหรับในฟอร์มของ τ -เมทริกซ์ ซึ่งเป็นเมทริกซ์เวกเตอร์แบบแอนติสมมาตร (Antisymmetric vector) ที่มีองค์ประกอบ x, y และ z โดยที่ τ_p เป็นฟังก์ชันสเกลาร์ (Scalar function) ดังสมการที่ 2.3.24 (Baer et al., 2000)

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi_j + (u_j(n)-E) \psi_j - \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (2\tau_{ji}^{(1)} \cdot \nabla \psi_i + \tau_{ji}^{(2)} \psi_i) = 0 \quad 2.3.20$$

เมื่อ

$$\tau_{ji}^{(1)} = \langle \zeta_j | \nabla \zeta_i \rangle \text{ และ } \tau_{ji}^{(2)} = \langle \zeta_j | \nabla^2 \zeta_i \rangle \quad 2.3.21$$

$$\tau^{(2)} = (\tau^{(1)})^2 + \nabla \tau^{(1)} \quad 2.3.22$$

เมื่อ $\psi_j(n); n = j, \dots, N$: ฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียร์ (The nuclear wave functions)

$u_j(n); n = j, \dots, N$: พื้นผิวพลังงานศักย์ (The potential energy surfaces)

∇ : ตัวดำเนินการเวกเตอร์เกรเดียนต์ (The gradient (vector) operator)

m : มวลของระบบ (The mass of the system)

$\tau^{(1)}$: The nonadiabatic (vector) matrix

$\tau^{(2)}$: The nonadiabatic (scalar) matrix

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi + (u - \frac{1}{2m} \tau^2 - E) \psi - \frac{1}{2m} (2\tau \cdot \nabla + \nabla \tau) \psi = 0 \quad 2.3.23$$

เมื่อ ψ : เมทริกซ์คอลัมน์ (Column matrix) ซึ่งภายในประกอบด้วยฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียร์

u : เมทริกซ์ทแยงมุม (Diagonal matrix) ซึ่งประกอบด้วยพลังงานศักย์อะเดียแบติก (Adiabatic potentials) และจุดกำหนดผลคูณสเกลาร์ (The dot designates scalar product)

$$\tau_p = t_p g \quad 2.3.24$$

$$\tau_{pjk} = t_p g_{jk} = \langle \zeta_j | \nabla_p \zeta_k \rangle \quad 2.3.25$$

เมื่อ g : ค่าคงที่ในเมทริกซ์แอนติสมมาตร

$$-\frac{1}{2m}(\nabla + it\omega)^2\chi + (w - E)\chi = 0 \quad 2.3.26$$

เมื่อ G : เมทริกซ์การแปลงแบบรวมที่เป็นแนวทแยง (The unitary transformation matrix that diagonalizes)

$i\omega$: ผลลัพธ์เมทริกซ์แนวทแยงในรูปของจินตภาพ (The resulting (imaginary) diagonal matrix)

เมื่อ $i\omega_j$; $j=1,...,N$

$$-\frac{1}{2m}(\nabla + it\omega)^2\chi + (w - E)\chi = 0 \quad 2.3.27$$

$$\Psi = G\chi \quad 2.3.28$$

$$w = G^* u G \quad 2.3.29$$

เมื่อ G^* : จำนวนเชิงซ้อนของ G (The complex conjugate)

t : ฟังก์ชันเวกเตอร์ (Vector of functions)

χ : เมทริกซ์ทแยงมุม (Diagonal matrix)

ω : เมทริกซ์ทแยงมุม (Diagonal matrix)

อย่างไรก็ตามมีเมทริกซ์ศักย์ไฟฟ้าแบบไม่ทแยงมุม (Nondiagonal potential matrix) ซึ่งจับคู่กับสมการเชิงอนุพันธ์ต่างๆ และเมื่อพลังงานต่ำเพียงพอสถานะอะเดียแบติกจะถูกปิดการใช้งานดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.30 ต่อมาเมื่อแทนค่าสมการ 2.3.31 ในสมการ 2.3.27 ได้ผลลัพธ์ดังที่แสดงในสมการ 2.3.32 อีกทั้งสมการดังกล่าวสามารถแก้ได้โดยสถานะอะเดียแบติกของพื้นผิวพลังงานศักย์ (Adiabatic potential-energy surface) ต่อมาในสมการ 2.3.33 แสดงสมการความสัมพันธ์สุดท้ายของฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียร์ (Baer et al., 2000)

$$|\psi_1| \gg |\psi_j|, j=2,...,N \quad 2.3.30$$

$$(w\chi)_j = \{(G^* u G)(G^* \psi)\}_j = (G^* u \psi)_j = \sum_{k=1}^N G_{jk}^* u_k \psi_k \quad 2.3.31$$

$$-\frac{1}{2m}(\nabla + it\omega)^2\chi_j + (u_1 - E)\chi_j = 0, j=1,...,N \quad 2.3.32$$

$$\psi_{1f} = \sum_{k=1}^N G_{1k} \chi_{kf} \quad 2.3.33$$

เมื่อ

$$\psi_1 = \psi_{1in}, \psi_j = \psi_{jin} = 0, j=2,...,N \quad 2.3.34$$

$$\chi_{jin} = G_{1j}^* \psi_{in}, j=1,...,N \quad 2.3.35$$

$$\psi_{1f} = \chi_f, \psi_{if} = 0, j=2,...,N \quad 2.3.36$$

2.3.3 การศึกษาโมเลกุลด้วยวิธีฮาร์ทรี-ฟ็อก (The Hartree-Fock Approximation)

วิธีฮาร์ทรี-ฟ็อกมีประโยชน์อย่างมากกับโมเลกุล (Blinder, 2019) โดยวิธีนี้ใช้ในการคำนวณอะตอมและโครงสร้างของอะตอม ซึ่งมีข้อสันนิษฐานว่าออร์บิทัล (Orbitals) ของผลลัพธ์จะถูกปรับให้สมมาตรและในส่วนของ การคำนวณศักย์สนาม (Potentials) จะถูกแทนที่ด้วยส่วนของสมมาตรทรงกลม (Spherically symmetric part) ต่อมา Slater และ Fock ได้แนะนำว่าฟังก์ชันคลื่นรวม (Ψ) ควรประมาณด้วยดีเทอร์มิแนนต์ตัวเดียว (Single determinant) ที่สร้างขึ้นจากสปิน-ออร์บิทัล (Spin-orbitals) จึงนำไปสู่สมการ ฮาร์ทรี-ฟ็อก (Lykos & Pratt, 1963) ที่ให้คำอธิบายที่แม่นยำของการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน กล่าวคือ ฟังก์ชันคลื่นจากการคำนวณฮาร์ทรี-ฟ็อกจะมีคุณสมบัติเหมือนกันทุกประการ เมื่อมีการแลกเปลี่ยนฟังก์ชันของอิเล็กตรอนตั้งแต่สองตัวขึ้นไป (Sholl & Steckel, 2011)

สมมติว่าต้องการประมาณฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน N (N electrons) ให้สมมติว่าอิเล็กตรอนไม่มีผลกระทบต่อกัน หากเป็นจริงจะสามารถเขียนค่าแฮมิลตัน (Hamiltonian) สำหรับอิเล็กตรอนได้ดังสมการที่ 2.3.37 ซึ่งในสมการที่ 2.3.38 ได้อธิบายสมการของแฮมิลตันที่อิเล็กตรอนมีผลกระทบต่อกัน ต่อมาในสมการที่ 2.3.39 หากทำการเขียนสมการของ Schrödinger ในรูปของอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวที่อิงจากสมการแฮมิลตัน เรียกว่า สปินออร์บิทัล สำหรับสมการอิเล็กตรอนเดี่ยว โดยแต่ละสมการจะมีฟังก์ชันเฉพาะหลายค่า ดังนั้นจึงต้องทำการกำหนดเขตของวงโคจรการหมุน ดังที่แสดงในสมการ 2.3.40 (Sholl & Steckel, 2011)

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad 2.3.37$$

เมื่อ h_i : อธิบายพลังงานจลน์ และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน i (The kinetic and potential energy)

$$\left[\frac{h^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<1} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E \Psi \quad 2.3.38$$

$$h\chi = E\chi \quad 2.3.39$$

$$\chi_{jx_j}; (j = 1, 2, \dots) \quad 2.3.40$$

เมื่อ x_i : เวกเตอร์ของพิกัดที่กำหนดตำแหน่งของอิเล็กตรอน i และการหมุนของอิเล็กตรอน (Vector of coordinates and spin state; up and down) โดยจะมีการแทนตัวแปรพลังงานในวงโคจรของสปิน $\chi_j x_i$ ในรูปของ E_j

หากเขียนในรูปของฟังก์ชันคลื่น สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.3.41 ซึ่งหากจะเขียนในรูปพลังงานรวมของสปินออร์บิทัลจะสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.3.42 ซึ่งสำหรับฟังก์ชันคลื่นวิธีฮาร์รี-ฟ็อกยังไม่สามารถครอบคลุมการใช้งานได้ทั้งหมด เนื่องจากในส่วนของอิเล็กตรอนที่เป็นเฟอร์มิออน (Fermions) (Sholl & Steckel, 2011) คือ เป็นอนุภาคสปินที่เป็นเลขครึ่งจำนวนเต็ม (Half integer spin) ส่วนอนุภาคสปินที่เป็นเลขจำนวนเต็มจะเรียกว่า โบซอน (Bosons) (Ramond, 1971) เมื่อพบอิเล็กตรอนเฟอร์มิออน ฟังก์ชันคลื่นจะต้องเปลี่ยนเครื่องหมายหากอิเล็กตรอนสองตัวเปลี่ยนตำแหน่งซึ่งกันและกัน เรียกสิ่งนี้ว่า หลักการต่อต้านสมมาตร (The antisymmetric principle) ทำให้ต้องทำการหาค่าประมาณของฟังก์ชันคลื่นโดยใช้ดีเทอร์มิแนนต์สเลเตอร์ (Slater determinant) ซึ่งฟังก์ชันคลื่น N-electron นี้จะถูกสร้างขึ้นจากการรวมฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนหนึ่งตัวเข้าด้วยกัน ในลักษณะที่เป็นไปตามหลักการต่อต้านสมมาตร สามารถทำได้โดยการแสดงฟังก์ชันคลื่นโดยรวมเป็นตัวกำหนดเมทริกซ์ของฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเดียวในกรณีอิเล็กตรอนสองตัวดีเทอร์มิแนนต์ของสเลเตอร์ แสดงในสมการที่ 2.3.43 (Sholl & Steckel, 2011)

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \chi_{j_1}(x_1) \chi_{j_2}(x_2) \dots \chi_{j_N}(x_N) \quad 2.3.41$$

$$E = E_{j_1} + \dots + E_{j_N} \quad 2.3.42$$

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \chi_j(x_1) & \chi_j(x_2) \\ \chi_k(x_1) & \chi_k(x_1) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(x_1) \chi_k(x_1) - \chi_j(x_2) \chi_k(x_1)] \end{aligned} \quad 2.3.43$$

เมื่อ สัมประสิทธิ์ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ เป็นตัวคูณปรับมาตรฐาน

ในการคำนวณฮาร์รี-ฟ็อกจะกำหนดตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอมและมุ่งเป้าไปที่การหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนของ N-interacting ในส่วนแรกของการคำนวณสมการฮาร์รี-ฟ็อก เริ่มต้นจากสมการ Schrödinger สำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัว ดังสมการที่ 2.3.44 ต่อมาคือ การกำหนดวิธีการแสดงคำตอบของสมการอิเล็กตรอนเดียวและวิธีรวมคำตอบเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่น N-electron ซึ่งสันนิษฐานว่าฟังก์ชันคลื่นสมบูรณ์ได้โดยใช้ดีเทอร์มิแนนต์สเลเตอร์ตัวเดียวที่จะพบวงโคจรการหมุนของ N พลังงานต่ำสุดของสมการอิเล็กตรอนเดียว ดังที่แสดงในสมการ 2.3.45 (Sholl & Steckel, 2011)

การแก้สมการอิเล็กตรอนเดี่ยวในการคำนวณเชิงปฏิบัติ จึงต้องกำหนดสปินออร์บิทัลโดยใช้ข้อมูลจำนวนจำกัด เนื่องจากไม่สามารถอธิบายฟังก์ชันต่อเนื่องได้เองในระบบคอมพิวเตอร์ หลังจากนั้นทำการกำหนดชุดฟังก์ชันที่มีขอบเขตจำกัดซึ่งสามารถรวมเข้าด้วยกันเพื่อประมาณค่าวงโคจรการหมุนที่แน่นอน ถ้าเซตฟังก์ชันอันจำกัดสามารถเขียนได้ดังความสัมพันธ์ 2.3.46 เรียก กำหนดวิธีในการคำนวณ (Basis set) และสามารถประมาณค่าสปินออร์บิทัลได้ดังสมการที่ 2.3.47 ซึ่งการเพิ่มจำนวนของชุดพื้นฐานหรือ K และการเลือกฟังก์ชันพื้นฐานที่คล้ายคลึงกับประเภทของสปินออร์บิทัล จะทำให้เพิ่มความแม่นยำในการคำนวณซึ่งลำดับขั้นตอนการคำนวณถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.36 (Sholl & Steckel, 2011)

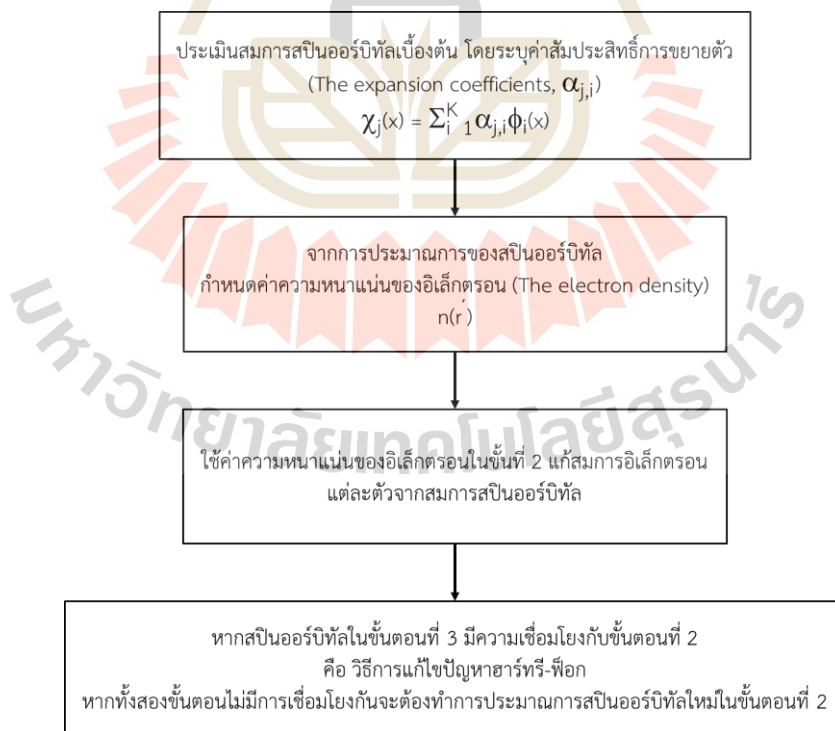
$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) \right] \chi_j(x) = E_j \chi_j(x) \quad 2.3.44$$

เมื่อ

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad 2.3.45$$

$$\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x) \quad 2.3.46$$

$$\chi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x) \quad 2.3.47$$



รูปที่ 2.36 ลำดับการคำนวณซ้ำของวิธีการฮาร์ทรี-ฟ็อก

2.3.4 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นอยู่กับเวลา (Time Dependent Density Functional Theory, TD-DFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันนี้ได้รับการยอมรับอย่างเป็นทางการ ที่ซึ่งเป็นทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ที่ขึ้นกับเวลา (TD) โดยสามารถใช้เพื่ออธิบายระบบภายใต้การรบกวนภายนอกของ TD ได้อย่างสมบูรณ์และชัดเจน โดยมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีบทที่ถูกพัฒนาขึ้นครั้งแรกโดย Runge และ Gross ในปี 1984 ได้ขยายทฤษฎีบท Hohenberg-Kohn ของ DFT ไปเป็น TD-DFT (Huix-Rotllant et al., 2020)

ทฤษฎีบทที่ 1 : ความสัมพันธ์แบบหนึ่งต่อหนึ่ง (One-to-one correspondence)

ที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\mathbf{v}$ ซึ่งในที่นี้แสดงถึงความหนาแน่นของ TD $\rho(\mathbf{r}, t)$ และศักย์ภายนอกของ TD $\mathbf{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ จนถึงฟังก์ชันเวลาเสริม $\Psi(t)$ ดังที่แสดงในสมการ 2.3.48

$$\rho(\mathbf{r}, t) \xleftrightarrow{j(\mathbf{r}, t)} \mathbf{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \Psi(t) \quad 2.3.48$$

ทฤษฎีบทที่ 2 : หลักการแปรผัน (Variational principle)

ความหนาแน่นของ TD ที่แน่นอนสามารถพบได้โดยใช้หลักการดำเนินการน้อยที่สุดกับหลักการ Frenkel-Direc ดังที่แสดงในสมการ 2.3.49

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_f} dt \langle \Psi[\rho](t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi[\rho](t) \rangle - i\hbar \langle \Psi[\rho](t_f) | \delta \Psi[\rho](t_f) \rangle \quad 2.3.49$$

เมื่อ $\Psi[\rho](t)$: ฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นอยู่กับเวลาที่แน่นอนของความหนาแน่นของเวลาที่แน่นอน

$\delta \Psi[\rho]$: ค่าดิฟเฟอเรนเชียลลำดับที่หนึ่งของฟังก์ชันคลื่น (The first-order differential of the wave function)

$\hat{H}(t)$: ค่าแฮมิลตันที่ขึ้นอยู่กับเวลา (The time-dependent Hamiltonian)

t_0 : เป็นเวลาเริ่มต้น (Initial times)

t_f : เป็นเวลาสุดท้าย (Final times)

$\hbar$: ค่าคงที่พลังค์ที่ลดลง (The reduces Planck constant)

คุณสมบัติที่โดดเด่น และเป็นเอกลักษณ์ที่สุดของฟังก์ชัน TD-DFT คือ “Spatial ultranon-locality” ซึ่งคุณสมบัตินี้สามารถบอกการประมาณความหนาแน่นเฉพาะที่นั้นๆ (Local density approximations, LDA) โดยคุณสมบัตินี้จะปรากฏขึ้นเฉพาะในการทำงานของความหนาแน่น TD (The TD density) และจะหายไปเมื่อเป็นสภาวะการทำงานของความหนาแน่นกระแส (The TD current density) (Huix-Rotllant et al., 2020)

จากทฤษฎีบทของ Runge และ Gross ซึ่งสามารถแสดงที่มาของสมการ Schrödinger ที่ขึ้นกับเวลาได้ดังสมการที่ 2.3.50 จากทฤษฎีบทที่ 1 พบว่าฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน (ψ) เป็นฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลาสามารถสร้างระบบ TD ที่ไม่มีปฏิสัมพันธ์ (TD non-interacting) ซึ่งมีวิวัฒนาการในช่วงเดียวกับระบบ TD ที่มีปฏิสัมพันธ์ (TD interacting) โดยมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ขึ้นอยู่กับเวลา ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.51 จะพบว่าออร์บิทัลเป็นไปตามชุดสมการที่คล้ายกับ Schrödinger ที่รู้จักกันทั่วไปว่าขึ้นอยู่กับเวลา เรียก สมการ Kohn-Sham (TDKS) ดังแสดงในสมการ 2.3.52 (Huix-Rotllant et al., 2020)

สิ่งสำคัญคือต้องรู้ว่าศักย์ของฮาร์ทรีที่ขึ้นกับเวลานั้น ขึ้นอยู่กับเฉพาะในพื้นที่ที่เกิดขึ้นทันทีเท่านั้น ณ เวลา (t) ซึ่ง TD-DFT ในสูตร TDKS นั้นมีความแม่นยำ โดยค่าการประมาณที่ใช้กันอย่างแพร่หลายที่สุด คือ การประมาณแบบอะเดียแบติก (The adiabatic approximation supposes) การประมาณแบบนี้ถือว่าศักย์ของ TD xc จะขึ้นอยู่กับค่าที่เกิดขึ้นในขณะนั้นเท่านั้น และสมมติว่าเป็นฟังก์ชันของ DFT ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.56 ถึงอย่างไรก็ตามจำเป็นต้องมีการประมาณเพิ่มเติมเพื่อให้ได้ค่า $E_{xc}[\rho_t]$ ที่ใกล้เคียงความเป็นจริง (Huix-Rotllant et al., 2020)

$$i\hbar \frac{\partial \psi[\rho](t)}{\partial t} = \hat{H}(t) |\psi[\rho](t)\rangle \quad 2.3.50$$

$$\rho(r, t) = \sum_p f_p |\phi_p(r, t)|^2 \quad 2.3.51$$

เมื่อ f_p : งานของออร์บิทัล (The orbital occupation)

$\phi_p(r, t)$: สปินออร์บิทัลของ Kohn-Sham ที่ขึ้นกับเวลา

$$i\hbar \frac{\partial \phi_i(r, t)}{\partial t} = \hat{h}^{KS}[\rho](t) \phi_i(r, t) \quad 2.3.52$$

เมื่อ $\hat{h}^{KS}(t)$: ฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลา (Functional of the time-dependent density)

$$\hat{h}^{KS}(t) = \hat{t}_s + \hat{v}_{ext}(t) + \hat{v}_H[\rho](t) + \hat{v}_{xc}[\rho](t) \quad 2.3.53$$

เมื่อ $\hat{t}_s$: พลังงานจลน์ที่ไม่มีปฏิสัมพันธ์ (The non-interacting kinetic energy)

$\hat{v}_{ext}(t)$: ศักย์ภายนอกที่ขึ้นอยู่กับเวลา (The time-dependent external potential)

$\hat{v}_H[\rho](t)$: ศักย์ของฮาร์ทรีที่ขึ้นกับเวลา (The time-dependent Hartree potential)

$\hat{v}_{xc}[\rho](t)$: ศักย์ความสัมพันธ์ของการแลกเปลี่ยน (The time-dependent exchange-correlation (xc) potential)

$$\hat{t}_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \quad 2.3.54$$

$$\hat{U}_H[\mathbf{p}](\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\mathbf{p}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad 2.3.55$$

เมื่อ m_e : น้ำหนักของอิเล็กตรอน (The electron mass)

$$v_{xc}^A[\mathbf{p}](\mathbf{r}, t) = \delta(t) \frac{\delta E_{xc}[\mathbf{p}_t]}{\delta \mathbf{p}_t(\mathbf{r})} \quad 2.3.56$$

2.3.5 ทฤษฎี Second-order approximate coupled-cluster (CC2)

โดยปกติแล้วการคำนวณคุณสมบัติของโมเลกุลมักจะต้องการมากกว่าผลการคำนวณของพลังงานรวมของโมเลกุล (The total molecular energy) แต่คุณสมบัติของโมเลกุลสามารถวิเคราะห์ได้จากผลการคำนวณด้านอื่นๆด้วย ตัวอย่างเช่น พลังงาน ณ สถานะกระตุ้น (Excitation energies) ช่วงสภาวะแทรนซิชัน (Transition moments) และโมเลกุลมีขั้วที่ขึ้นกับความถี่ (Frequency-dependent polarizabilities) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้ทฤษฎีที่สามารถสร้างแบบจำลองที่ให้ผลลัพธ์ใกล้เคียงกับผลลัพธ์ที่เกิดปฏิสัมพันธ์การกำหนดค่าแบบเต็ม (The full configuration interaction, FCI) โดยการใช้การคำนวณน้อยที่สุด วิธีที่ถูกนำมาใช้บ่อย คือ ทฤษฎี Many-body perturbation theory (MBPT) และทฤษฎี Coupled cluster (CC) (Christiansen et al., 1995)

ทฤษฎี CC2 ใช้ความรู้หลัก การประมาณ รวมถึงสมมติฐานเดียวกับทฤษฎี CCSD (Coupled cluster singles and doubles) และ CCSDT (Coupled cluster triple excitations) ซึ่ง CC2 มีความเกี่ยวข้องกับคุณสมบัติฟังก์ชันพลวัตเชิงโมเลกุล (Functions dynamic molecular properties) รวมถึงพลังงาน ณ สถานะกระตุ้นและช่วงสภาวะแทรนซิชัน (Christiansen et al., 1995)

ที่มาของทฤษฎี CC2 เริ่มต้นจากสมการพลังงานของ CCSD ในสมการที่ 2.3.57 โดยมีสมการแอมพลิจูด (Amplitude equations) ดังที่แสดงในสมการ 2.3.58 2.3.60 และ 2.3.61 สมการที่ 2.3.62 แสดงความสัมพันธ์ของฟ็อก เพื่อให้ได้คำอธิบายที่สมมูลของคุณสมบัติอื่นๆ โดยเมื่อใช้ทฤษฎี CC2 ซึ่งในสมการเดี่ยว (Singles) จะยังคงอยู่ในรูปแบบดั้งเดิม ณ อันดับปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zeroth order) แต่สำหรับสมการคู่ (Doubles) ณ อันดับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First order) ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.63 อีกทั้งในสมการ 2.3.60 และ 2.3.63 ได้กำหนดแบบจำลอง CC2 (Christiansen et al., 1995)

$$E = \langle \text{HF} | H_{\text{exp}}(T_1 + T_2) | \text{HF} \rangle \quad 2.3.57$$

$$\langle \mu_i | \exp(-T_1 - T_2) H \exp(T_1 + T_2) | HF \rangle = 0 \quad ; i=1,2,\dots \quad 2.3.58$$

$$\hat{O} = \exp(-T_1) O \exp(T_1) \quad 2.3.59$$

$$\langle \mu_1 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] | HF \rangle = 0, \quad 2.3.60$$

$$\langle \mu_2 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, T_2], T_2] | HF \rangle = 0 \quad 2.3.61$$

$$H = F + U \quad 2.3.62$$

$$\langle \mu_2 | [F, T_2] + \hat{H} | HF \rangle = 0 \quad 2.3.63$$

เมื่อ $\{\langle \mu_1 |, \langle \mu_2 | \}$: Single และ Double ณ สถานะกระตุ้น

T_1 : ตัวดำเนินการที่แปลงแล้ว (Transformed operators)

F : ตัวดำเนินการฟ็อค (Fock operator)

U : ตัวดำเนินการผันผวน (Fluctuation operator) อธิบายแรงผลัของความแตกต่างระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

สมการ CC2 เป็นส่วนย่อยของสมการ CCSD โดยโมเดล CC2 ไม่ใช่สมการที่สามารถแก้ปัญหาได้สมบูรณ์ในพื้นที่เดี่ยวและคู่ของ CCSD อีกทั้งคาดว่าพลังงาน CC2 จะมีคุณภาพเดียวกับพลังงานของ MP2 (Møller-Plesset Perturbation) ซึ่งการรวม Single ไม่ใช่เพื่อปรับปรุงพลังงาน แต่เพื่อให้ได้รับฟังก์ชันการตอบสนองในรูปแบบที่เข้ากันได้กับโครงสร้างของฟังก์ชันการตอบสนองที่แน่นอน เพื่อให้สามารถกำหนดพลังงานกระตุ้นและโมเมนต์การเปลี่ยนแปลงได้จากสมการ 2.3.62 จึงเขียนใหม่ในรูปของสมการที่ขึ้นกับเวลา ดังสมการที่ 2.3.64 (Christiansen et al., 1995)

$$H = H_0 + V^t, \quad 2.3.64$$

เมื่อ

$$V^t = -\sum_{i=-n}^n \sum_x V^x \epsilon_x(\omega_i) \exp(-i\omega_i t) \quad 2.3.65$$

สมการคู่สำหรับอันดับปฏิกริยาอันดับหนึ่งใน U และสำหรับในเทอม V^t ซึ่งในกรณีการถูกรบกวนจากภายนอก (External perturbations) แสดงได้ดังสมการ 2.3.66 และ 2.3.67 (Christiansen et al., 1995)

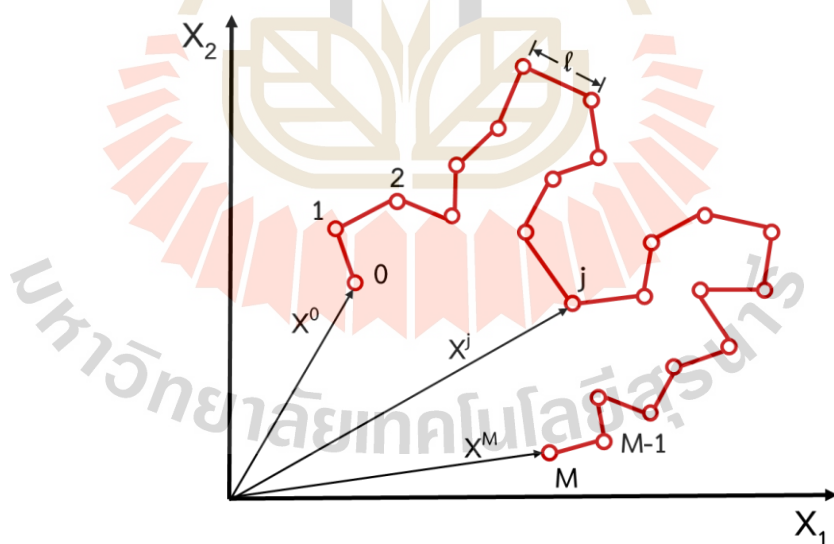
$$\langle \mu_1 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] | HF \rangle = i\omega \mu_1 / \omega t \quad 2.3.66$$

$$\langle \mu_2 | [F + \hat{V}, T_2] + \hat{H} | HF \rangle = i \partial_t \mu_2 / \partial t \quad 2.3.67$$

2.3.6 หลักการของวิธี “Chain of States”

การค้นหาเส้นทางพลังงานต่ำ (Minimum energy path, MEP) ระหว่างค่าต่ำสุดเฉพาะที่ ณ สองสถานะ คือ สถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้าย รวมถึงการค้นหาสถานะการเปลี่ยนแปลงหรือแทรนซิชัน (The transition state, TS) เป็นหัวข้อที่สำคัญในเคมีเชิงทฤษฎีและเชิงคำนวณ ดังนั้นจึงมีหลากหลายวิธีเกิดขึ้นเพื่อต้องการระบุ MEP โดยทั่วไปสามารถจำแนกได้ 2 ประเภทหลัก คือ วิธีแบบ Single-ended และวิธีแบบ Double-ended ซึ่งเป็นที่รู้จักกันในชื่อของ “ห่วงโซ่สถานะ” (The chain of state, COS) (Zhang et al., 2019)

จากรูปที่ 2.37 แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาแบบสองมิติ ซึ่งในแต่ละจุดจะมีตำแหน่งระบบพิกัดที่แตกต่างกันไป เช่น X^0 X^j และ X^M โดยในจุด X^0 หรือ X^A แสดงจุดที่มีค่าต่ำสุดของสถานะต้นทาง ส่วนตำแหน่ง X^M หรือ X^B แสดงจุดที่มีค่าต่ำสุด ณ สถานะปลายทาง โดยความสัมพันธ์ของระยะห่างระหว่างจุด คือ l (Uniform length) โดยมีสมการบอกความสัมพันธ์ระหว่างแต่ละจุดดังที่แสดงในสมการ 2.3.68 ซึ่งลำดับจุดเหล่านี้ ก็คือ COS ในสมการที่ 2.3.67 ได้แสดงถึงเส้นทางขึ้นลงจนพบตำแหน่งที่มีค่าน้อยที่สุด (Sevick et al., 1993)



รูปที่ 2.37 ห่วงโซ่ที่เชื่อมต่อกันอย่างอิสระของเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาแบบสองมิติ

$$|X^i - X^{i-1}| = |X^{i+1} - X^i| = l \quad 2.3.68$$

เมื่อ $1 \leq i \leq M-1$

ลำดับตำแหน่ง : $\{X^0, X^1, X^2, \dots, X^{M-1}, X^M\}$

$$\sum_{i=1}^M [X^i - X^{i-1} - v_{i-1}^0 l - \frac{1}{2} v_{i-1}^1 l^2], \quad 2.3.67$$

เมื่อ

$$v^k = \left. \frac{\partial^k v^0}{\partial s^k} \right|_{s=s_0}, \quad 2.3.68$$

เมื่อ k : จำนวนความแตกต่างของเส้นทางของวง (The number of differentiations of the path tangent)

v^k : อนุพันธ์ของพลังงานศักย์ (The potential energy)

เมื่อใช้การประมาณของออยเลอร์ (Euler approximation) ในสมการที่ 2.3.67 จะสามารถพิจารณาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาได้ 3 จุดของความสัมพันธ์ COS ที่เป็นลักษณะเชิงเส้น ความยาวระหว่างกันเท่ากัน (l) และเชื่อมกันอย่างอิสระ ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.69 ต่อมาในสมการที่ 2.3.70 แสดงสมการการคำนวณค่าต่ำสุดใน COS

$$X^{i+1} = X^i + v_i^0 l, \quad X^{i-1} = X^i - v_i^0 l, \quad 2.3.69$$

$$\mathcal{F}(X^1, X^2, \dots, X^{M-1}) = \sum_{i=1}^{M-1} \left(\frac{X^{i+1} - X^{i-1}}{2l} - v_i^0 \right)^2 \quad 2.3.70$$

2.3.7 ทฤษฎี Nudged Elastic Band (NEB)

NEB เป็นวิธีที่ใช้ค้นหาเส้นทางพลังงานต่ำ (Minimum energy path, MEP) ระหว่างคู่ของสถานะที่เสถียร ซึ่งผลที่ได้พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะมีจุด ณ สถานะเริ่มต้นและจุด ณ สถานะสุดท้ายที่มีพลังงานต่ำบนพื้นผิวพลังงานศักย์ (Potential energy surface) โดย NEB เป็นวิธีการของ COS (Chain of state) ใช้หลักการกำหนดค่าทางเรขาคณิตของระบบเพื่ออธิบายเส้นทางปฏิกิริยา (Sheppard et al., 2008)

เริ่มต้นสามารถใช้ DFT (Density Functional Theory) เพื่อคำนวณหาแรงที่กระทำต่อระบบ ดังสมการที่ 2.3.71 โดยเราสามารถกำหนดหรือประมาณการสำหรับทิศทางความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาได้ หากองค์ประกอบของแรงไม่เป็นไปตามที่กำหนดตามเส้นทางที่ประมาณไว้ ทิศทางนั้นจะเป็นศูนย์ ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.72 หากต้องการรวมการเคลื่อนที่แบบสปริงฮาร์โมนิก (Harmonic springs) จะต้องทำการรวมแรงของสปริงเข้าไปด้วยตามสมการที่ 2.3.73 ซึ่งนำไปสู่แนวคิดของ NEB ที่รวมแรงสปริง โดยสิ่งที่สนใจ คือ องค์ประกอบที่ไปตามทิศทางของ MEP เท่านั้น ดังนั้นแรงสปริงนี้ทำหน้าที่แค่เพียงกระจายภาพหรือองค์ประกอบของผลลัพธ์ออกไปอย่าง

เท่ากัน ต่อมากำหนดสมการ 2.3.74 หลังจากนั้นทำการปรับปรุงตำแหน่งของผลลัพธ์หรือภาพนั้นตามสมการที่ 2.3.75 (Sholl & Steckel, 2011)

$$F_i = \nabla E(r_i) \quad 2.3.71$$

$$F_i^\perp = F_i \quad (F_i \cdot \hat{c}_i) \hat{c}_i = 0 \quad 2.3.72$$

เมื่อ i : ทิศทางสำหรับเส้นทาง (The path direction for image)

$\hat{c}_i$: ยูนิตเวกเตอร์ที่ชี้ไปตามเส้นที่กำหนด (Unit vector pointing along the line defined)

$F_i^\perp$: ทิศทางที่กำหนด (The direction defined)

$$F_{i,update} = F_i^\perp + F_{i,spring} = F_i^\perp + K(|r_{i+1} - r_i| |r_i - r_{i-1}|) \quad 2.3.73$$

$$F_{i,spring}^\parallel = (F_{i,spring} \cdot \hat{c}_i) \hat{c}_i \quad 2.3.74$$

$$F_{i,update} = F_i^\perp + F_{i,spring}^\parallel \quad 2.3.75$$

จุดมุ่งหมายของการคำนวณ NEB คือ การกำหนดชุดพิกัดของอะตอม (ภาพ) ที่สามารถกำหนด MEP 2 ตำแหน่ง คือ ณ สถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้าย

1) วิธี NEB เป็นวิธีที่ใช้ค้นหา MEP โดยใช้รูปแบบการฉายภาพ ซึ่งเกิดจากพลังงานศักย์กระทำในแนวตั้งฉากกับแถบและแรงสปริงกระทำในแนวขนานกับแถบ

2) NEB เป็นความน่าจะเป็นแบบวนซ้ำ (Iterative minimization method) ดังนั้นจึงต้องมีการเริ่มต้นประมาณการสำหรับ MEP โดยที่อัตราการลู่เข้าขึ้นอยู่กับว่าค่าการประมาณเริ่มต้นของเส้นทางนั้นอยู่ใกล้แค่ไหน

3) การใช้จำนวนจุดหรือภาพผลลัพธ์มากขึ้นจะช่วยให้การแสดงเส้นทางระหว่างจุดต่ำสุดอธิบาย MEP ได้แม่นยำมากขึ้น แต่ก็เพิ่มค่าใช้จ่าย การคำนวณและระยะเวลามากขึ้นด้วย

2.3.8 ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (Transition State Theory, TST)

ทฤษฎีสถานะแทรนซิชันหรือสถานะการเปลี่ยนแปลง (TST) ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลายและเป็นที่นิยมอย่างมาก (Pechukas, 1981) โดยมีพื้นฐานแนวคิดมาจากทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยา (The theory of reaction rates) เกี่ยวข้องกับ 3 ขั้นตอนหลัก คือ พฤติกรรมของทุกโมเลกุลในระบบระหว่างเกิดปฏิกิริยามีการเคลื่อนที่อย่างไร เกิดอะไรขึ้นเมื่อโมเลกุลเกิดการชนกันด้วยความเร็วที่แน่นอน เป็นต้น (Wigner, 1938) ทฤษฎี TST เป็นทฤษฎีพื้นฐานในแง่ของสมมติฐานที่ว่าสถานะ TST เป็นการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปสู่ผลิตภัณฑ์ ซึ่งถือเป็น “ช่วงการตัดสินใจ” (Moment of decision) สำหรับปฏิกิริยา (Pechukas, 1981)

จากรูปที่ 2.38 แสดงสถานะของพลังงาน (Energy profile) แสดงค่าค่าสุดเฉพาะสองจุดที่ถูกขึ้นด้วยจุดอานม้า (Saddle point) เรียก จุดสถานะแทรนซิชัน หรือ TST ซึ่งสมการที่ 2.3.76 แสดงอัตราการเปลี่ยนผ่านจากสถานะ A ไปสถานะ B ต่อมาในสมการ 2.3.77 แสดงความน่าจะเป็นของอะตอม ณ ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งโดยเฉพาะ โดยความเร็วของอะตอมภายในวัสดุ (Velocities of individual atoms within a materials) ในทางอุณหพลศาสตร์สมดุลที่อุณหภูมิ T เป็นไปตามทฤษฎี Maxwell-Boltzmann distribution โดยที่ความเร็วเฉลี่ยนี้สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.3.80 และหากนำทุกสมการมารวมกันแล้วจะได้ผลลัพธ์ดังที่แสดงในสมการที่ 2.3.81 (Sholl & Steckel, 2011)

$$k_{A \rightarrow B} = \left(\frac{1}{2} \right) \times (\text{average thermal velocity of hopping atom}) \times (\text{probability of finding atom at } x=x^\dagger) \quad 2.3.76$$

เมื่อ $\left(\frac{1}{2} \right)$: แฟกเตอร์ที่บ่งบอกความเป็นไปได้ของความเร็วของอะตอม ณ สถานะ TST (กล่าวอย่างง่าย เดินทางไปหาจุด A ครึ่งหนึ่ง และเดินทางไปหาจุด B อีกครึ่งหนึ่ง)

$$p(x) \propto \exp\left[\frac{E(x)}{k_B T} \right] \quad 2.3.77$$

เมื่อ T : อุณหภูมิ ณ จุดสมดุล (Thermodynamic equilibrium at temperature)

สามารถเขียนแทนแฟกเตอร์ $\frac{1}{k_B T}$ ได้ดังสมการที่ 2.3.78

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad 2.3.78$$

$$\text{Probability of finding atom at } x = x^\dagger = \frac{e^{\beta E(x^\dagger)}}{\int_A dx e^{\beta E(x)}}, \quad 2.3.79$$

$$\text{Average thermal velocity of hopping atom} = \sqrt{\frac{2}{\beta\pi m}} \quad 2.3.80$$

เมื่อ m : น้ำหนักของอะตอม (Mass of atom)

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2e^{\beta E^\ddagger}}{\beta\pi m \int_A dx e^{\beta E(x)}}} \quad 2.3.81$$

สมการด้านบนนี้ยังติดในรูปแบบของการอินทิกรัล (Integral) ซึ่งสามารถจัดให้อยู่ในรูปแบบที่ง่ายขึ้นโดยการใช้อนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor series) ทำให้สามารถประมาณของพลังงานได้ตามสมการที่ 2.3.82 ค่า k สัมพันธ์กับความถี่ของการสั่นของอะตอมในค่าต่ำสุดตามสมการที่ 2.3.83 ทำให้ได้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.3.84 ต่อมาจะได้สมการที่อยู่ในรูปอย่างง่ายที่สุดดังสมการที่ 2.3.85 ที่เป็นในรูปสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius expression)

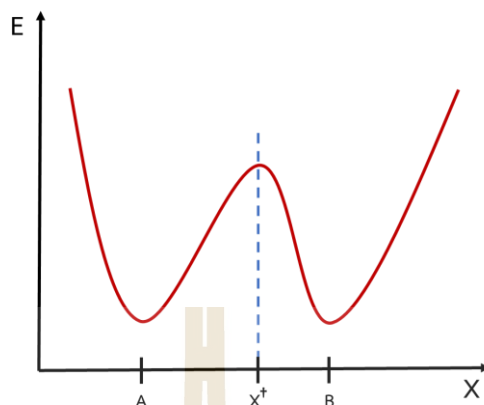
$$E(x) \cong E_A + \frac{k}{2}(x - x_A)^2 \quad 2.3.82$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 2.3.83$$

$$\int_A dx e^{\beta E(x)} \cong e^{\beta E_A} \int_A dx e^{\beta k(x - x_A)^2/2} \quad 2.3.84$$

$$k_{A \rightarrow B} = v \exp\left(-\frac{E^\ddagger - E_A}{k_B T}\right) \quad 2.3.85$$

เมื่อ $\Delta E = E^\ddagger - E_A$: พลังงานกระตุ้น (The activation energy) เป็นผลต่างระหว่างพลังงานต่ำสุด กับพลังงาน ณ สถานะแทรนซิชัน



รูปที่ 2.38 สถานะของพลังงาน (Energy profile) แสดงค่าค่าสุดเฉพาะสองจุดที่ถูกขึ้นด้วย TST

2.3.9 หลักการทำงานของโปรแกรมสำหรับสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตภัณฑ์เอทิลีนโดยมีเครื่องมือและโปรแกรมทั้งหมด 6 โปรแกรมที่จะถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้

1) โปรแกรม MobaXterm Professional

เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุม แก้ปัญหา เครื่องคอมพิวเตอร์ ผ่านระบบไร้สาย เซิร์ฟเวอร์ แบบทางไกล เปรียบเสมือนกับเป็นรีโมท (Remote Desktop Software) ที่ใช้ประมวลผลในระยะไกล หน้าตาของโปรแกรม MobaXterm (Thaiware, 9 มีนาคม 2564) แสดงไว้ในรูปที่ 2.39 ซึ่งภายในมีเครื่องมือเกี่ยวกับเครือข่ายที่จำเป็นและสำคัญรวมไว้อยู่ด้วยกัน เช่น SSH (Secure Shell หรือ Secure Socket Shell) X11 (X Window System) RDP (Remote desktop protocol) VNC (Virtual Network Computing) FTP (File Transfer Protocol) และ MOSH (Mobile shell) อีกทั้งคำสั่งที่ใช้เป็นคำสั่งประเภท Unix ซึ่งเป็นที่ต้องการอย่างมากในสาขาต่างๆ (Insight)



รูปที่ 2.39 สัญลักษณ์ของโปรแกรม MobaXterm Professional (Thaiware, 9 มีนาคม 2564)

2) โปรแกรม Gauss View

เป็นโปรแกรมระบบอินเทอร์เฟซกราฟิก (Interface Graphic) ที่มีความทันสมัย โดยสามารถใช้สร้างหรือนำเข้าโครงสร้างโมเลกุลที่สนใจ ใช้ออกแบบ ควบคุม และคำนวณแบบ

Gaussian รวมถึงสามารถใช้ดูผลลัพธ์ของโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งในรูปที่ 2.40 แสดงสัญลักษณ์ของโปรแกรม GaussView (chemistry, 25 October 2018)



รูปที่ 2.40 สัญลักษณ์ของโปรแกรม Gauss View (Tube, November 9, 2019)

โปรแกรม Gauss View มีประโยชน์อย่างมาก ดังที่แสดงในรูปที่ 2.41 โดยในการออกแบบหรือสร้างโมเลกุลได้โดยง่าย คำนวณ และส่งต่อผลการคำนวณของ Gaussian ได้หลากหลายรูปแบบ แม้กระทั่งไฟล์ที่มีสกุล PDB ซึ่งมีขนาดใหญ่ โปรแกรม Gauss View ก็สามารถครอบคลุม การใช้งานได้ อีกทั้งยังสามารถนำเสนอและแสดงผลของสเปกตรัมทั้งในรูปแบบเชิงตัวเลขแบบกราฟหรือแม้แต่มุมมองภาพการเคลื่อนไหวของโครงสร้างโมเลกุล (chemistry, 25 October 2018)



รูปที่ 2.41 ประโยชน์ของโปรแกรม Gauss View (chemistry, 25 October 2018)

3) โปรแกรม Jmol

โปรแกรม Jmol หรือ JSmol เป็นโปรแกรม รูปที่ 2.42 ที่ใช้ดูโมเลกุลสำหรับโครงสร้างโมเลกุล 3 มิติ ที่สามารถทำงานใน 4 โหมดอิสระ โดยสามารถใช้งานร่วมกับ HTML5 jQuery และ Java ทำให้ครอบคลุม การใช้งานของผู้ใช้รวมถึงยังสามารถอ่านสกุลไฟล์ได้หลากหลายประเภท เช่น PDB (Program database) CIF (Crystallographic Information File) SDF (Spatial Data File) MOL (Molfiles) PyMOL และ PSE (Personal Security Environment) (Scoreforge, 2023-10-01)

นอกจากนี้ยังสามารถแปลงไฟล์ภาพโครงสร้างที่สนใจจาก 2 มิติ เป็น 3 มิติได้อีกด้วย หากมีภาพเคลื่อนไหวและต้องการปรับเปลี่ยนเชิงเส้นของโครงสร้าง โปรแกรม Jmol ก็สามารถทำได้เช่นเดียวกัน โดยตัวอย่างของแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลที่โปรแกรม Jmol สามารถแสดงผลรวมถึงสร้างและออกแบบได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.43 (Scoreforge, 2023-10-01)



รูปที่ 2.42 สัญลักษณ์ของโปรแกรม Jmol (Herráez, 2013)



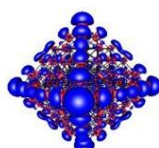
รูปที่ 2.43 ตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้างที่โปรแกรม Jmol สามารถแสดงผลหรือสร้างได้ (Scoreforge, 2023-10-01)

4) โปรแกรม TURBOMOLE

TURBOMOLE เป็นโปรแกรมที่ได้รับการออกแบบมาเพื่อการใช้งานทางเคมีควอนตัม สำหรับในสถานะพื้นหรือ Ground state มีทฤษฎีที่รองรับสำหรับครอบคลุมการทำงาน เช่น Hartree-Fock DFT MP2 และ CCSD(T) รวมถึง DFT ที่มีความนิยมอย่างมาก สำหรับในสถานะกระตุ้นหรือ Excited state ก็มีทฤษฎีมากมายเช่นกัน ตัวอย่าง RPA (Robotic Process Automation) TDDFT (Time-dependent density-functional theory) ADC (Analog to digital converter) CC2 และ CIS (GmbH, 2020)

นอกจากนี้ยังสามารถใช้คำนวณพลวัตของโมเลกุล (Molecular dynamics) ค้นหาสถานะการเปลี่ยนผ่าน (Transition state) อีกทั้งยังใช้คำนวณคุณสมบัติ และสเปกตรัมต่างๆ เช่น IR (Infrared radiation) UV/VIS (Ultraviolet-visible) Raman spectroscopy และ NMR โดยที่หน้าต่างของโปรแกรมจะแสดงไว้ในรูปที่ 2.44 (GmbH, 2020)

TURBOMOLE



รูปที่ 2.44 สัญลักษณ์ของโปรแกรม TURBOMOLE (Yumpu, 22/04/2014)

5) โปรแกรม VESTA

VESTA เป็นระบบการแสดงผลภาพสามมิติสำหรับการศึกษาด้านผลึกศาสตร์ (Crystallographic) และการคำนวณในสถานะทางอิเล็กทรอนิกส์สามารถใช้ประโยชน์ในการวาดลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology of crystals) ภายนอกของคริสตัลหรือของแข็ง อีกทั้งยังสามารถใช้คำนวณ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและนิวเคลียร์จากตัวแปรหรือพารามิเตอร์ของโครงสร้าง (Izumi, 2011)

ในกรณีที่โครงสร้างโมเลกุลมีความซับซ้อนมีลักษณะเป็นก้อนหรือกรง โปรแกรม VESTA ยังสามารถแสดงผลที่ซับซ้อนนั้นได้สามารถปรับปรุงและตัดแต่งพื้นระของโครงสร้างโมเลกุลได้โดยง่าย เนื่องจากการแสดงผลที่ให้ผู้ใช้งาน ใช้งานได้ง่าย ซึ่งลักษณะหน้าต่างของโปรแกรม VESTA ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.45 (Izumi, 2011)



รูปที่ 2.45 สัญลักษณ์ของโปรแกรม VESTA (Momma, 15 Aug 2022)

6) โปรแกรม CP2K Open Source Molecular Dynamics

โปรแกรม CP2K เป็นชุดซอฟต์แวร์ของเคมีควอนตัมและทางฟิสิกส์ในสถานะของแข็ง (Solid state) โดยสามารถทำการจำลองอะตอมมิกของระบบทั้งของแข็ง ของเหลว โมเลกุล ธาตุ วัสดุคริสตัลและระบบชีวภาพได้ ซึ่งโปรแกรม CP2K สามารถเลือกการใช้งานของกรอบการทำงานทั่วไปสำหรับการสร้างแบบจำลองที่แตกต่างกันได้หลายรูปแบบ เช่น DFT (Density functional theory) ที่มีทฤษฎีรองรับดังนี้ DFTB (Density Functional Tight Binding) LDA (Latent Dirichlet Allocation) GGA (Generalized Gradient Approximation) MP2 (Møller–Plesset perturbation) และ RPA (Robotic Process Automation) เป็นต้น (vrybkin, 2020)

ซึ่งจากทฤษฎีที่กล่าวมาข้างต้นนี้สามารถใช้ในการคำนวณ เพื่อสร้างแบบจำลองทางพลศาสตร์ของโมเลกุล (Molecular dynamics) เมทาไดนามิกส์ (Metadynamics) มอนติคาร์โล (Monte Carlo) พลศาสตร์เอห์เรนเฟสต์ (Ehrenfest dynamics) การวิเคราะห์การสั่นสะเทือน (Vibrational analysis) และสเปกโทรสโกปี ระดับแกนกลาง (Core level spectroscopy) โดยโปรแกรม CP2K มีสัญลักษณ์ของโปรแกรมหดที่แสดงในรูปที่ 2.46 (vrybkin, 2020)



รูปที่ 2.46 สัญลักษณ์ของโปรแกรม CP2K Open Source Molecular Dynamics (Vrybkin, 2020)

2.4 หลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติ

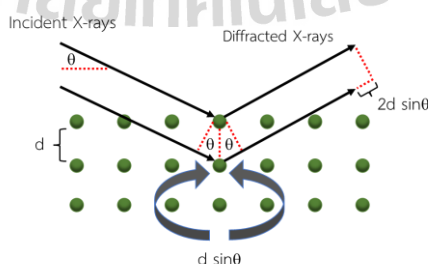
ในส่วนนี้จะอธิบายถึงหลักการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีโดยจะกล่าวถึงเครื่องมือทั้งหมด 6 เครื่องที่จะถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ซึ่งสามารถอธิบายหลักการทำงานได้ดังต่อไปนี้

1) เครื่องวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึก X-ray diffraction (XRD)

เครื่อง XRD ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของผลึก แสดงดังรูปที่ 2.47 การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐาน โดยเครื่อง XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เครื่องปล่อยออกมาเมื่อรังสีกระทบวัตถุหรือตัวอย่างของอนุภาค ทำให้เกิดการหักเหของลำรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคมีค่าเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.48 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (รักไทยเจริญชีพ, มกราคม 2557)



รูปที่ 2.47 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) (Bruker)



รูปที่ 2.48 การตกกระทบวัตถุของรังสีเอ็กซ์

Lawrence Bragg เป็นนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ค้นพบวิธีการดูตำแหน่งของอะตอมในสถานะของแข็ง โดยการค้นพบนี้มีผลอย่างมากต่อวิชาเคมีชีววิทยาและแร่วิทยาโดยการวิเคราะห์ที่เกิดจากการแทรกสอดของคลื่นเรียกว่า การเลี้ยวเบนของแบรกก์ เราสามารถเขียนสมการของ Bragg ได้ ดังนี้

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

n : เป็นจำนวนเต็ม

λ : ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบบนผิวผลึก

d : ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอม

θ : มุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนผิวผลึก

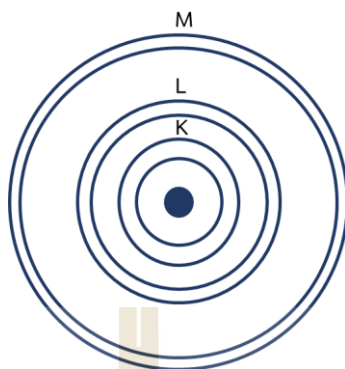
2) เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน X-ray fluorescence (ED-XRF)

เครื่อง XRF เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับกำหนดองค์ประกอบหลักและองค์ประกอบรองแสดงดังรูปที่ 2.49 นอกจากนี้ XRF ยังมีข้อเสียในด้านความเที่ยงตรงสูงของการวัดเชิงวิเคราะห์เป็นรองเพียงเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรีเท่านั้นด้วยเหตุนี้ XRF จึงมักเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการพิจารณาองค์ประกอบหลัก

ซึ่งเครื่องจะทำการยิงรังสีเอ็กซ์ใส่วัตถุแล้วอาศัยหลักการของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมที่มีการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสูงไปต่ำกว่า ดังที่แสดงในรูปที่ 2.50 และมีการคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานจำเพาะของแต่ละธาตุ (Potts & Webb, 1992)



รูปที่ 2.49 เครื่อง X-ray fluorescence (XRF) (Ryokosha)



รูปที่ 2.50 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมที่แบ่งเป็นชั้น

3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์มี 2 ประเภท ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscopy, OM) และอิเล็กตรอนแบบส่องกราดกล้องจุลทรรศน์ (Scanning Electron Microscopy, SEM) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.51 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเป็นอันที่เก่าแก่ที่สุดซึ่งใช้มาตั้งแต่สองศตวรรษที่ผ่านมาในรูปแบบของอุปกรณ์ธรรมดาและมีความสามารถจำกัดแต่กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแตกต่างออกไปที่ขึ้นอยู่กับการปล่อยอิเล็กตรอนและสามารถให้กำลังขยายได้ถึง 300,000 เท่า (Azad MOHAMMED, 2018)

SEM สามารถวิเคราะห์และให้ข้อมูลพื้นผิวของผลึกโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีออกมาเป็นรูปภาพลักษณะ 3 มิติ (Vernon-Parry, 2000) ซึ่งจะมีหลอดรังสีแคโทด (Cathode ray tubes, CRT) ส่องหลอดโดยวัตถุที่นำมาวิเคราะห์จะถูกเครื่อง SEM ยิงลำแสงอิเล็กตรอนกระทบไปที่วัตถุ (Leamy, 1982)



รูปที่ 2.51 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) (JEOL)

4) เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Surface area and Pore size analyzer (BET)

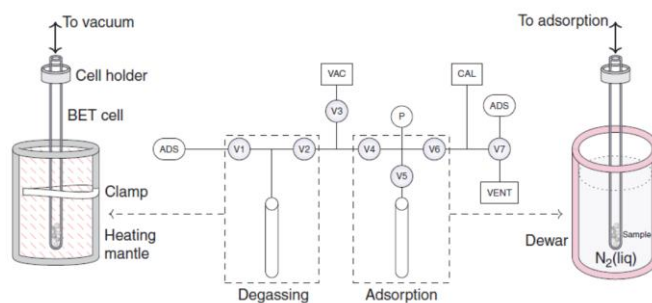
เครื่อง BET ใช้วิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ถูกแสดงไว้ในภาพที่ 2.52 เป็นสิ่งที่ใช้อธิบายพื้นที่ผิวภายนอกที่เป็นของแข็งและพื้นที่ผิวที่เป็นรูพรุน ซึ่งพื้นที่ผิวของวัสดุที่ถูกวิเคราะห์นี้ก็จะให้ค่าการดูดซับก๊าซที่แตกต่างกัน ซึ่งค่าพื้นที่ผิวนั้นคำนวณได้จากปริมาณของก๊าซ/ไอระเหยที่ใช้ไปใช้ศึกษาสารหรือวัสดุที่เป็นของแข็งในการใช้งานที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างที่มีรูพรุน เช่น ตัวดูดซับ (Adsorbents) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) เม็ดสี (Pigments) ซีเมนต์ (Cement) และพอลิเมอร์ (Polymers)



รูปที่ 2.52 Surface area and Pore size analyzer (BET) (MRB)

จากรูปที่ 2.53 แสดงวงจรภาพในของเครื่อง BET ซึ่งแสดงส่วนของการกำจัดแก๊ส (Degassing) และส่วนของการดูดซับ (Adsorption) โดยเงื่อนไขของการกำจัดแก๊ส และการดูดซับ ขึ้นกับความสามารถของของแข็ง เช่น ในกรณีที่ของแข็งที่ไวต่อความร้อนจะใช้อุณหภูมิในการกำจัดแก๊สและน้ำที่ต่ำ ซึ่งหลังจากผ่านกระบวนการกำจัดแก๊สและน้ำหลังจากนั้นจะถูกส่งไปยังส่วนของการดูดซับ โดยจะมีการเพิ่มปริมาณของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) สารที่มักใช้เป็นตัวถูกดูดซับ คือ ไนโตรเจนเพราะมีความเฉื่อยมีความบริสุทธิ์สูง ราคาไม่แพง โดยระหว่างการวัดจะถูกเก็บรักษาไว้ในส่วนของโถที่มีไนโตรเจนเหลวล้อมรอบ (Bardestani et al., 2019)

โดยสามารถจำแนกขนาดของรูพรุนและพฤติกรรมของกราฟที่แสดงผลได้ดังรูปที่ 2.54 ได้ ดังนี้ เมื่อรูพรุนมีขนาดน้อยกว่า 2 nm ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) จัดเป็นไมโครพอร์ (Micropores) ในขณะที่รูพรุนที่มีขนาดอยู่ระหว่าง 2-50 nm ถูกจัดอยู่ในเมโซพอร์ (Mesopores) และรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า 50 nm จะถูกจัดอยู่ในแมโครพอร์ (Macropores) (Bardestani et al., 2019)



รูปที่ 2.53 วงจรภาพในของเครื่อง BET (Bardestani et al., 2019)

ผลจากการศึกษาจะทำการพิจารณาผลของไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจน (Nitrogen physisorption isotherms) แบ่งออกเป็น 6 ประเภท ดังนี้

ประเภทที่ 1 (Type I) เกิดจากการดูดซับของโมเลกุลเพียงหนึ่งชั้น (Monolayer adsorption) ซึ่งเป็นการดูดซับของวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนต่ำมักพบในตัวดูดซับที่มีพื้นผิวภายนอกต่ำ แต่มีรูพรุนขนาดเล็กปริมาณมาก (ตั้งสตีตย์กุลชัย, 1468)

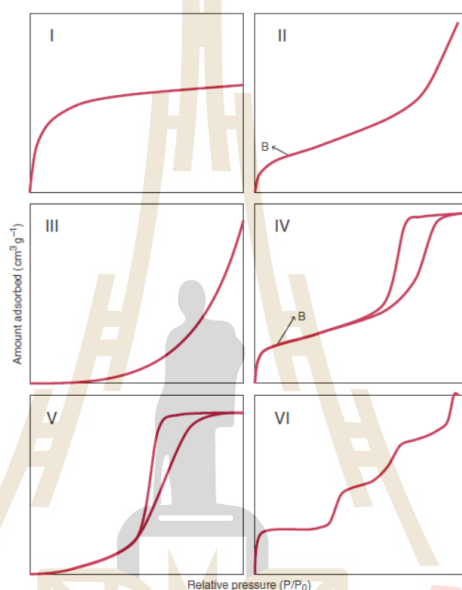
ประเภทที่ 2 (Type II) เกิดจากการดูดซับของโมเลกุลมากกว่า 1 ชั้น (Multilayer adsorption) ซึ่งมักเกิดในวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ปริมาณมาก โดยจากภาพที่ 2.54 ในการดูดซับประเภทที่ 2 ที่จุด B แสดงถึงผิวของตัวดูดซับในชั้นที่ 1 ถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับอยู่เต็มแล้ว ต่อมาในช่วงที่สภาวะมีความดันสูงขึ้นส่งผลให้การดูดซับเกิดขึ้นในชั้นถัดๆ ไปแทน (ตั้งสตีตย์กุลชัย, 1468)

ประเภทที่ 3 (Type III) เป็นการดูดซับของโมเลกุลหลายชั้น โดยเมื่อเพิ่มสภาวะของความดัน จะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย อันเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ มีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของผิวหน้าตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ (ตั้งสตีตย์กุลชัย, 1468)

ประเภทที่ 4 (Type IV) มักพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซพอร์เส้นไอโซเทอร์มในช่วงที่สภาวะมีการเพิ่มความดันหรือเรียกว่า Adsorption branch และในช่วงที่ลดความดัน เรียกว่า Desorption branch ซึ่งช่วงที่ความดันสัมพันธ์มีค่าใกล้เคียงกับ 1 เกิดจากความดันย่อยของตัวดูดซับในวัฏภาคแก๊สมีค่าใกล้เคียงกับค่าความดันไออิ่มตัวจะเกิด Hysteresis loop ซึ่งอาจเกิดที่พื้นที่ว่างระหว่างกราฟ 2 เส้น เรียกว่า ปรากฏการณ์ Capillary condensation คือ ตัวถูกดูดซับวางตัวในรูพรุนลักษณะเหมือนของเหลวที่ถูกบรรจุอยู่ในหลอด ซึ่งเกิดจากแรงตึงผิวระหว่างช่องรูพรุนกับผิวของตัวถูกดูดซับ

ประเภทที่ 5 (Type V) เกิดจากการที่ระบบดูดซับที่แรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีค่าน้อย ทำให้เกิดการดูดซับคล้ายคลึงกับประเภทที่ 3 ในช่วงที่ความดันสัมพัทธ์มากกว่า 0.5 อีกทั้งยังเกิด Hysteresis loop เช่นเดียวกับประเภทที่ 4

ประเภทที่ 6 (Type VI) มักเกิดกับตัวดูดซับที่ไม่มีความพรุน ลักษณะเส้นไอโซเทอร์มเป็นแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) และพื้นผิวของวัสดุมักมีความสม่ำเสมอ ทำให้เกิดการดูดซับเป็นช่วงๆ ตามสภาวะความดันที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.54 รูปแบบกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ (Amount adsorbed) กับความดันบรรยากาศสัมพัทธ์ (Relative pressure) ของไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนทั้ง 6 แบบ

5) เครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR)

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดหรือ FTIR แสดงรูปที่ 2.55 เป็นการตรวจวัดของ การดูดกลืนหรือการส่งผ่าน รังสีอินฟราเรด โดยใช้ฟังก์ชันของความยาวคลื่นหรือความถี่ที่ผลลัพธ์ของแผน การดูดซึม เทียบกับความยาวคลื่น คือ สเปกตรัม IR อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะตรวจสอบ สเปกตรัม ความร้อนพื้นฐานของวัสดุที่มีสาเหตุหลักมาจากการสั่นสะเทือนและดูแถบการดูดกลืนแบบ หมุนของโมเลกุล โดยมีการประยุกต์ใช้ FTIR ในวัสดุศาสตร์มีตั้งแต่การกำหนดกลุ่มฟังก์ชันหลักใน สารอินทรีย์ (Gaffney et al.)



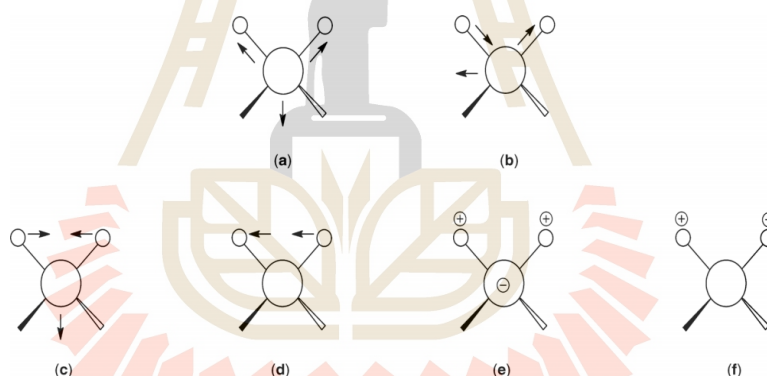
รูปที่ 2.55 Fourier-transform infrared (FTIR) (Equipment, 2022)

เมื่อ FTIR ใช้หลักการเคลื่อนที่แบบสั่นสะเทือนของอะตอมภายในโมเลกุลการหมุนตัวของโมเลกุล ในส่วนนี้จะทำการอธิบายหลักการคำนวณเพื่อดูรูปแบบการสั่นสะเทือนของอะตอมภายในโมเลกุล ดังที่แสดงไว้ในสมการที่ 2.4.1 โดยโหมดการหมุนสามารถหมุนได้ 3 โหมดตามแนวพิกัดแกนในรูปแบบ 3 มิติ คือ x, y และ z ซึ่งมีอิสระในการสั่นสะเทือนได้ 6 องศา รูปแบบการสั่นทั้งหมด 6 โหมดนั้น ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.56 (Gaffney et al.)

$$3N - 6 = \text{จำนวนโหมดการสั่นของโมเลกุลนั้น}$$

2.4.1

เมื่อ N : จำนวนอะตอม



รูปที่ 2.56 โหมดการสั่นของอะตอมในโมเลกุล 6 รูปแบบ (a) symmetrical stretch, (b) asymmetrical stretch, (c) in-plane asymmetrical bend or scissoring, (d) in-plane symmetrical bend or rocking, (e) out-of-plane symmetrical bend or wagging, (f) out-of-plane asymmetrical bend or twisting

6) เครื่องวิเคราะห์ผ่านเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี Gas Chromatography (GC)

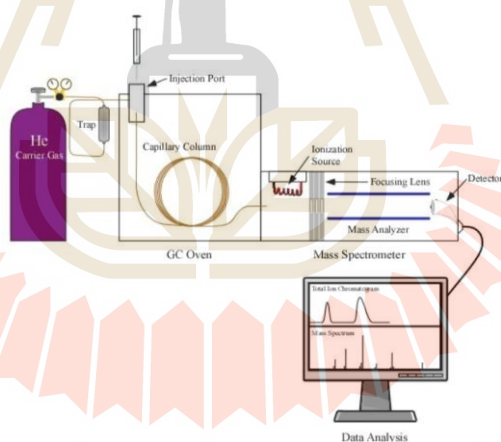
แก๊สโครมาโทกราฟีหรือ GC เป็นเทคนิคการแยกที่ใช้ในการแยกส่วนประกอบที่ระเหยง่ายของของผสม โดยขึ้นอยู่กับความแตกต่างในโหมดการแบ่งส่วนระหว่างเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) และเฟสนิ่ง (Stationary phase) ซึ่งขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (Distribution coefficient) (Rahman et al.) โดยการเลือกใช้สภาวะของสารและคอลัมน์ (Column) ให้เหมาะสมนั้นเป็นสิ่ง

สำคัญสำหรับการตรวจวิเคราะห์สารเพื่อให้เกิดความแม่นยำจากรูปที่ 2.57 แสดงภาพของเครื่อง Gas Chromatography (GC)



รูปที่ 2.57 Gas Chromatography (GC) (Analytical)

โดยในแก๊สโครมาโทกราฟีจะบรรจุคอลัมน์และมีรายละเอียดดังที่แสดงในรูปที่ 2.58 ตัวอย่างจะถูกระเหยและขนส่งโดยก๊าซเฉื่อยผ่านคอลัมน์แคปิลลารี (Capillary column) ที่เคลือบด้วยแก้ว เมื่อเฟสคงที่ซึ่งอยู่ด้านในของคอลัมน์ เวลาที่สารประกอบหรือสารตัวอย่างถูกส่งผ่านคอลัมน์ไปยังเครื่องตรวจจับเรียกว่า Retention time ซึ่งสามารถใช้ในการระบุสารประกอบได้เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลอ้างอิง

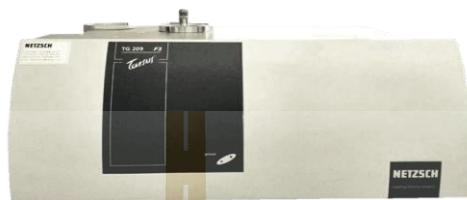


รูปที่ 2.58 รายละเอียดของ GC (Analytical)

7) เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน Thermogravimetric Analysis (TGA)

รูปที่ 2.59 แสดงเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน (TGA) การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโดยอาศัยความร้อนเป็นวิธีที่ใช้ในการศึกษาความเสถียรทางความร้อนและองค์ประกอบของวัสดุ โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุตามฟังก์ชันของอุณหภูมิหรือเวลา ภายใต้สภาวะที่ได้รับการควบคุมสำหรับการวิเคราะห์เทอร์โมแกรมที่ได้รับจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุ ด้วยการวิเคราะห์รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักหรือการเพิ่ม ซึ่งสามารถระบุคุณลักษณะต่างๆ เช่น อุณหภูมิการสลายตัว จลนศาสตร์ของการสลายตัว

การเปลี่ยนเฟส ปริมาณความชื้น ความบริสุทธิ์และความเสถียรทางความร้อน ตัวอย่างจะต้องอยู่ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นในอัตราคงที่ (โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง $1-20^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$) (Holler et al., 2007; Li et al., 2005)



รูปที่ 2.59 Thermogravimetric Analysis (TGA) ((TSEN))

ข้อได้เปรียบที่สำคัญที่สุดของ TGA คือ ความแม่นยำ ความเร็ว และความง่ายที่สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ (Li et al., 2005) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนกำหนดโดยอัตราการวิเคราะห์เชิงความร้อนและโดยทั่วไปความร้อนที่ใช้จะอยู่ในช่วง 25 ถึง 650°C ซึ่งจะทำให้การเพิ่มอุณหภูมิ 3 ช่วง ในช่วงแรกเพิ่มจนถึงระดับ 110°C บ่งชี้ถึงการนำน้ำที่ถูกดูดซับทางกายภาพออก ต่อมาเพิ่มขึ้นจากช่วง 110 ถึง 300°C สอดคล้องกับการสูญเสียโมเลกุลของน้ำ โดยน้ำจะถูกพันธะไฮโดรเจนกับโปรตอนที่เป็นกรดก่อตัวขึ้นเป็นน้ำ ในขั้นตอนสุดท้าย คือ การเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 300°C

การสูญเสียมวลขององค์ประกอบต่างๆตามช่วงอุณหภูมิ จากรายงานของ Park, S และคณะกล่าวว่าที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เกิดขึ้นเนื่องจากการสูญเสียน้ำผ่านการระเหย (Moisture content) ต่อมาที่อุณหภูมิ 200°C พบว่าเฮมิเซลลูโลส รวมถึงสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย (Volatile matter) (Park et al., 2022) และจากรายงานของ Almasian, A และคณะ (Almasian et al., 2015) กล่าวว่า การสูญเสียน้ำหนักในช่วงก่อนอุณหภูมิ 170°C เกิดจากการระเหยของน้ำที่ดูดซับทางกายภาพ นอกจากนี้ยังกล่าวว่าในช่วง $230-470^{\circ}\text{C}$ เป็นช่วงของกระบวนการสลายตัวหลัก ซึ่งเป็นผลมาจากการแยกพันธะของโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และที่อุณหภูมิเริ่มต้นประมาณ 550°C เกี่ยวข้องกับการสลายตัวของผลิตภัณฑ์กลุ่มคาร์บอนไนซ์ (Carbonized products) และสำหรับปริมาณคาร์บอน (Fixed carbon) จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 700°C และ 800°C (Singha & Deka, 2024)

8) เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย Programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD)

เทคนิคนี้เป็นที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการระบุลักษณะความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (Bagnasco, 1996) โดยเทคนิคนี้เป็นเทคนิคทั่วไปในการวิเคราะห์ของแข็งที่เป็นกรด ซึ่งหากมีตำแหน่งของกรดบนพื้นผิวของของแข็ง แอมโมเนียที่มีคุณสมบัติเป็นเบสจะทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่เป็นกรดเหล่านั้น หากปฏิกิริยามีความรุนแรงสูง อุณหภูมิที่ต้องใช้เพื่อปล่อยก๊าซแอมโมเนียออกจากของแข็งผ่านกระแสของก๊าซเฉื่อยหรือสภาวะสุญญากาศก็จะยิ่งสูงขึ้นเท่านั้น ซึ่งในระหว่างการทดสอบแอมโมเนียที่ป้อนเข้าจะไม่เกิดการสลายตัวในระหว่างการวิเคราะห์ และจำนวนโมเลกุลที่ปล่อยออกมาต่อกรัมของของแข็งจะสัมพันธ์กับจำนวนตำแหน่งของกรด (Trujillo et al., 2020)

การทดสอบด้วยวิธี TPD สามารถดำเนินการได้ 2 รูปแบบ คือ ผ่านการตั้งค่าสภาวะแบบสุญญากาศ (Vacuum) และแบบการไหลผ่าน (Flow-through setups) ซึ่งทั้งสองรูปแบบแตกต่างกันที่แรงดันที่มีอยู่ในกลไกและระบบ โดยแอมโมเนียที่ถูกดูดซับจะถูกตรวจจับเป็นพิเศษด้วยเครื่องตรวจจับดิฟเฟอเรนเชียล (The differential detectors) จะทำการบันทึกความเข้มข้นของแอมโมเนีย (Trujillo et al., 2020) จากรูปที่ 2.60 แสดงเครื่อง NH₃-TPD



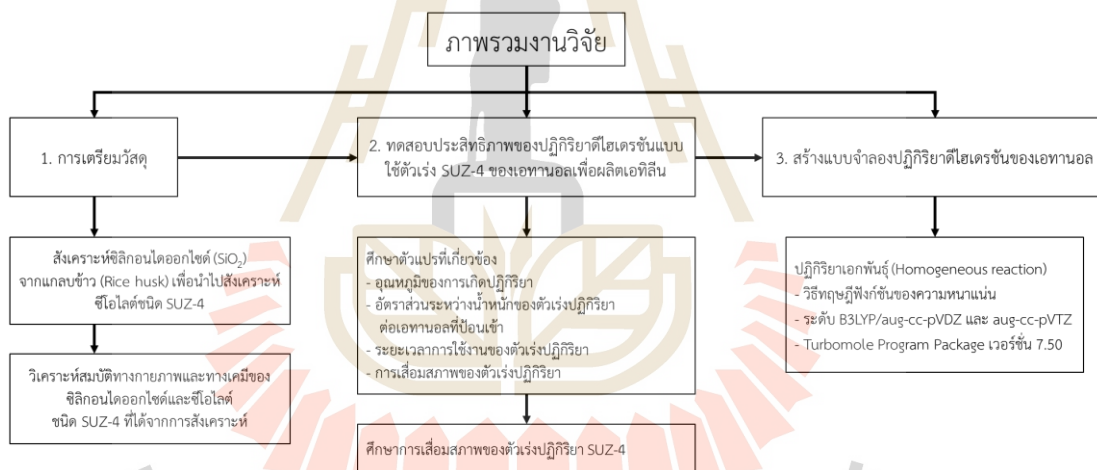
รูปที่ 2.60 Programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD)

โดยทั่วไปแล้วผลลัพธ์ของเครื่อง NH₃-TPD จะแสดงเส้นโค้งจะแสดงจุดสูงสุดที่ชัดเจนสองจุด ซึ่งเป็นตัวกำหนดว่ามีตำแหน่งของกรดอย่างน้อยสองประเภท ตำแหน่งพิกเหล่านี้เรียกว่า l-peak (อุณหภูมิต่ำ) และ h-peak (อุณหภูมิสูง) ตามลำดับ ค่า l-peak เกิดจากการสลายแอมโมเนียที่มีการจับอย่างอ่อนและพบว่าไม่มีความเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางตรงกันข้ามมีความเกี่ยวข้องกับการใช้งานตรวจจับก๊าซเนื่องจากอิทธิพลของแอมโมเนียที่มีการจับอย่างอ่อนต่อการเคลื่อนที่ของโปรตอนในซีโอไลต์ ต่อมาในส่วนของ h-peak สะท้อนถึงการ ดูดซับแอมโมเนียจากตำแหน่งของกรดเบรินสเต็ด ซึ่งเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติที่เป็นกรดของซีโอไลต์

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนหลัก ดังรูปที่ 3.1 ในส่วนแรกคือ การเตรียมวัสดุ การวิเคราะห์สมบัติการกายภาพและเคมีของเถ้าแกลบและซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในส่วนที่สอง คือ การทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยมีซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยทำการศึกษาผลของตัวแปร คือ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา อัตราการไหลของของเหลวเชิง ปริมาตรต่อชั่วโมง ระยะเวลาการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนสุดท้ายศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการสร้างแบบจำลองของการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์



รูปที่ 3.1 ภาพรวมของงานวิจัย

3.1 การเตรียมวัสดุ

ในส่วนนี้มีการเตรียมวัสดุที่ใช้ 2 ส่วนหลัก คือ การสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) จากแกลบข้าวเพื่อนำไปเป็นหนึ่งในองค์ประกอบของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 และต่อมาเป็นขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติทั้งทางกายภาพและเคมีของวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยจะแสดงรายละเอียดตั้งแต่สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และขั้นตอนการเตรียมวัสดุ

3.1.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1.1 วัสดุและสารเคมี

วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ

1. การเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์
2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ
3. ทดสอบจลนพลศาสตร์และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนรวมถึงศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังที่แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 รายการวัสดุและสารเคมีที่ใช้

รายละเอียดของการนำไปใช้	รายชื่อวัสดุและสารเคมีที่ใช้
การเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์	1. แกลบดิบ (จากโรงสีข้าว อำเภอเมือง จังหวัดสระบุรี) 2. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98%wt. (Sulfuric acid, H₂SO₄, Anapure Bioscientific)
การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85%wt. (Potassium hydroxide, KOH, RCI Labscan Ltd.) 2. ซิลิกาคอลลอยด์ 40%wt. (Colloidal silica, Sigma-Aldrich chemistry) 3. ผงอะลูมิเนียมเข้มข้น 99%wt. (Aluminium, Al, Acros organics) 4. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 20%wt. (Tetraethyl ammonium hydroxide, TEAOH, Acros organics)
ทดสอบจลนพลศาสตร์และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน	1. เอทานอลบริสุทธิ์ 95 wt.% (Ethanol, C₂H₅OH, Italmar Co., Ltd.) 2. โยแก้วเซรามิก (Ceramic fiber, Silica wool)

3.1.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยถูกใช้ใน 2 ส่วนหลักๆ คือ 1. สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ และ 2. ทดสอบจลนพลศาสตร์และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ดังที่แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้

รายละเอียด	รายชื่ออุปกรณ์ที่ใช้
สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์	1. เครื่องให้ความร้อนและปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (Hot plate with magnetic stirrer, Xelem Analytics, D-82362 weilheim) 2. ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลขนาด 250 ml 3. ตู้อบ (Oven, Memmert, D06062 Modell 600) 4. เตาเผา (Chamber furnace, Ceradel P5943) 5. ชุดตะแกรงร่อน (Ball mill and sieve) 6. ถ้วยบดและครกบด 7. โถวัดความชื้น 8. pH/ORP Meter (Hanna instruments, HI 2211 pH/ORP Meter)
ทดสอบจลนพลศาสตร์และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 mm ความยาว 300 mm 2. ปั๊มรีดท่อสายยาง Peristaltic pump (Easy-load II 77202-60, Master flex) 3. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบน้ำวน Circulating water bath (SD28R-30-AI2E, Polyscience) 4. ชุดเครื่องแก้วสำหรับควบแน่น 5. ถังเก็บแก๊สขนาด 500 ml

3.1.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี

เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีถูกนำมาใช้เพื่อพิสูจน์ วิเคราะห์ผลการสังเคราะห์วัสดุ และการทดสอบปฏิกิริยา โดยสามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วนหลัก คือ 1. ส่วนของการวิเคราะห์เถ้ากลบ 2. ส่วนของการวิเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ 3. ส่วนของการวิเคราะห์ผลการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ดังที่แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 รายการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีที่ใช้

รายละเอียด	รายชื่อเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้
เก้าแถบ	1. เครื่องวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึก X-ray diffraction (XRD) (Bruker, D2 Phaser) 2. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน X-ray fluorescence (ED-XRF) (Horiba, XGT5200) 3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) (ZEISS, Auriga, Germany) 4. เครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR) (Bruker, Vertex70, Germany)
ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	1. การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) 2. การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) 3. เครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR) (Bruker, Vertex70, Germany) 4. เครื่องวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว Surface area and Pore size analyzer (BET, Bel Sorp Mini II) 5. เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน Thermogravimetric analyzer (TGA, TGA/DSC1, Mettler Toledo, United States) 6. เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD, BELCAT-B, BEL Japan INC., Japan)
ทดสอบปฏิกิริยา ดีไฮเดรชัน	1. เครื่องวิเคราะห์ผ่านเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเฟสเคลื่อนที่ FID Gas Chromatography Mobile phase (GC, Agilent 7890A J&W packed GC columns) 2. เครื่องวิเคราะห์ผ่านเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเฟสอยู่กับที่ TCD Gas Chromatography Stationary phase (GC, Agilent 6890 HP-5HS GC capillary column)

3.1.2 วิธีการทดลอง

3.1.2.1 การเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์

ขั้นตอนการเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์จากแกลบข้าว ดังที่แสดงในรูปที่ 3.2 มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) ร่อนแกลบโดยใช้ Sieve ขนาด 1.8 หรือ 2.2 microns เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอม เช่น เศษผงของดิน ผงของแกลบรวมถึงเศษเมล็ดข้าวสาร

2) ล้างแกลบที่ผ่านการกำจัดเศษฝุ่นผงแล้วให้สะอาดจนน้ำมีลักษณะใส เพื่อต้องการกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ติดมากับแกลบ โดยในขณะที่ล้างควรใส่น้ำให้มีปริมาณล้นเหนือแกลบ เพื่อคัดแยกแกลบที่ลอยตัวออกเนื่องจากแกลบนั้นมีลักษณะเม็ดไม่สมบูรณ์ทำให้มีน้ำหนักลอยตัวเหนือผิวน้ำต้องคัดแยกออก เพราะจะมีผลต่อขั้นตอนการสกัดซิลิกา

3) นำแกลบที่ผ่านการล้างสะอาดแล้ว เข้าตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 110-120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้แกลบที่แห้งและไม่ขึ้นรา ก่อนจะนำไปสกัดซิลิกาในขั้นตอนถัดไป

4) การสกัดซิลิกาจากแกลบข้าวเริ่มจากการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก 98% wt. (Sulfuric acid) ความเข้มข้น 0.5 M ซึ่งสารละลายกรดหรือต่างมีอำนาจการชะล้างสารอินทรีย์และอนินทรีย์บางอย่างได้ โดยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายนั้นๆ (ศรีเพ็ญ, 2513)

5) ต้มแกลบปริมาณ 100 กรัม ในสารละลายกรด 1500 ml ผ่านวิธีการรีฟลักซ์ (Reflux) ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ Hot plate magnetic stirrer ในขณะที่ต้มสารละลายควรคนแกลบให้จมต่ำกว่าผิวสารละลายและคนอย่างสม่ำเสมอ เพื่อให้แกลบได้สัมผัสกับสารละลายกรดอย่างทั่วถึงเกิดการชะล้างได้ดียิ่งขึ้น

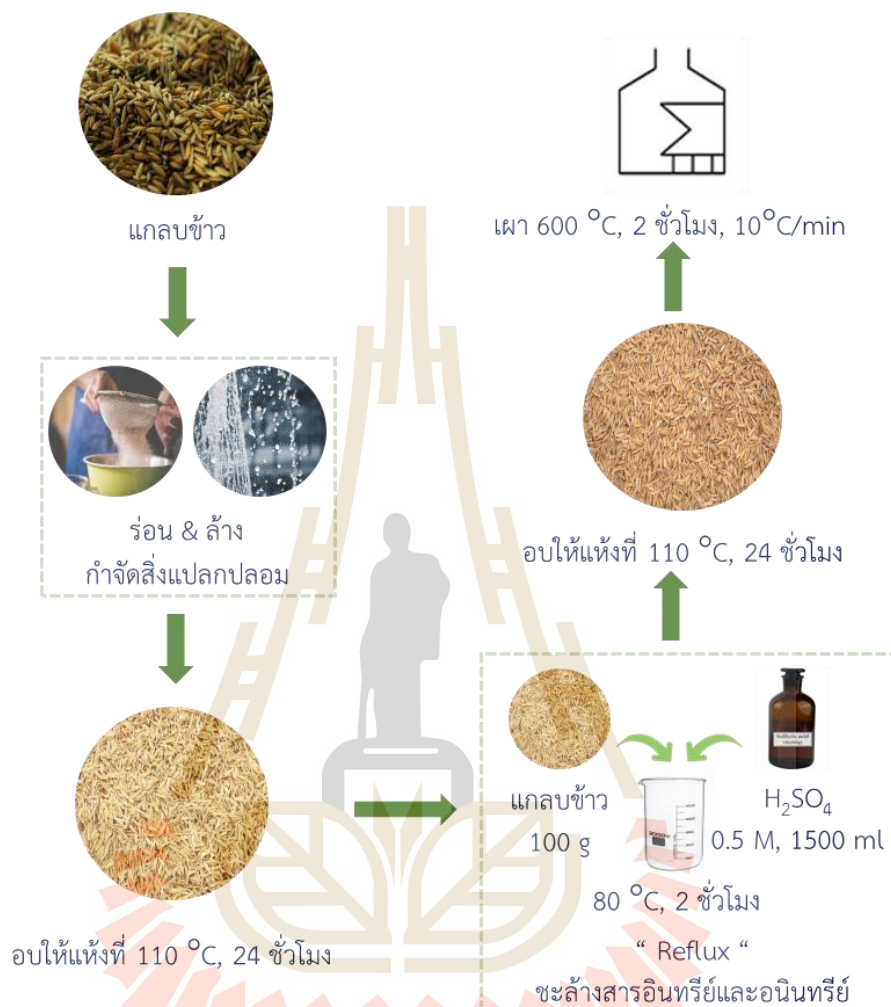
6) หลังจากผ่านไป 2 ชั่วโมงแล้ว นำแกลบออกจากสารละลายกรดและทำการล้างให้สะอาดจนกระทั่งน้ำมีลักษณะใสและมีค่า pH = 7 หรือมีความเป็นกลาง ผ่านเครื่อง pH/ORP Meter

7) นำแกลบที่ผ่านการล้างสารละลายกรดออกแล้ว นำมาอบที่ตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 110-120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

8) นำแกลบที่แห้งดีแล้วมาเผาเพื่อให้ได้เถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 600°C อัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

9) นำเถ้าแกลบที่ได้มาผ่านกระบวนการลดขนาด คัดขนาดอนุภาคด้วยชุดหม้อบดและชุดตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh

10) นำเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้มาวิเคราะห์ผ่านเครื่อง XRD
XRF SEM และ FTIR



รูปที่ 3.2 กระบวนการเตรียมเถ้าแกลบหรือผงซิลิกอนไดออกไซด์

3.1.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) โดยมีสัดส่วนโดยโมลที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ $SiO_2:Al_2O_3=21.1$ $KOH:Al_2O_3=7.9$ $H_2O:Al_2O_3=498.6$ และ $TEAOH:KOH=2.6$ ดังที่แสดงในรูป 3.3 มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตในที่นี่จะเรียกแทนว่าสาร A ซึ่งเตรียมจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3.5671 กรัม กับน้ำกลั่นบริสุทธิ์ 72.726 กรัม ละลายเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นนำผงอะลูมิเนียม 0.2514 กรัม ค่อยๆเติมลงไป ปั่นจนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกันจนสารต่อเนื่อง เป็นเวลา 1 วัน

2) เตรียมสารผสมซิลิกา ในที่นี้จะเรียกแทนว่าสาร B ซึ่งเตรียมจากการนำเถ้าแกลบที่เตรียมได้ 2.994 กรัม ค่อยๆเติมลงไปในการละลายซิลิกาโซล ซึ่งสามารถเตรียมได้จากซิลิกาคอลลอยด์ 7.5 กรัมกับน้ำกลั่นบริสุทธิ์ 4.506 กรัม แล้วปั่นกวนต่อเนื่อง เป็นเวลา 6-12 ชั่วโมง

3) เมื่อผ่านไป 6-12 ชั่วโมงแล้ว เติมสารกำหนดโครงสร้าง คือ เตตระเอทิล-แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 9.0091 กรัม เติมลงไปในการ B แล้วปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4) ทำการผสมสาร A และ B เข้าด้วยกันผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยให้นำสาร A ค่อยๆ หยดลงทีละหยดในสาร B แล้วปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารประกอบเจลสีขาวขุ่น

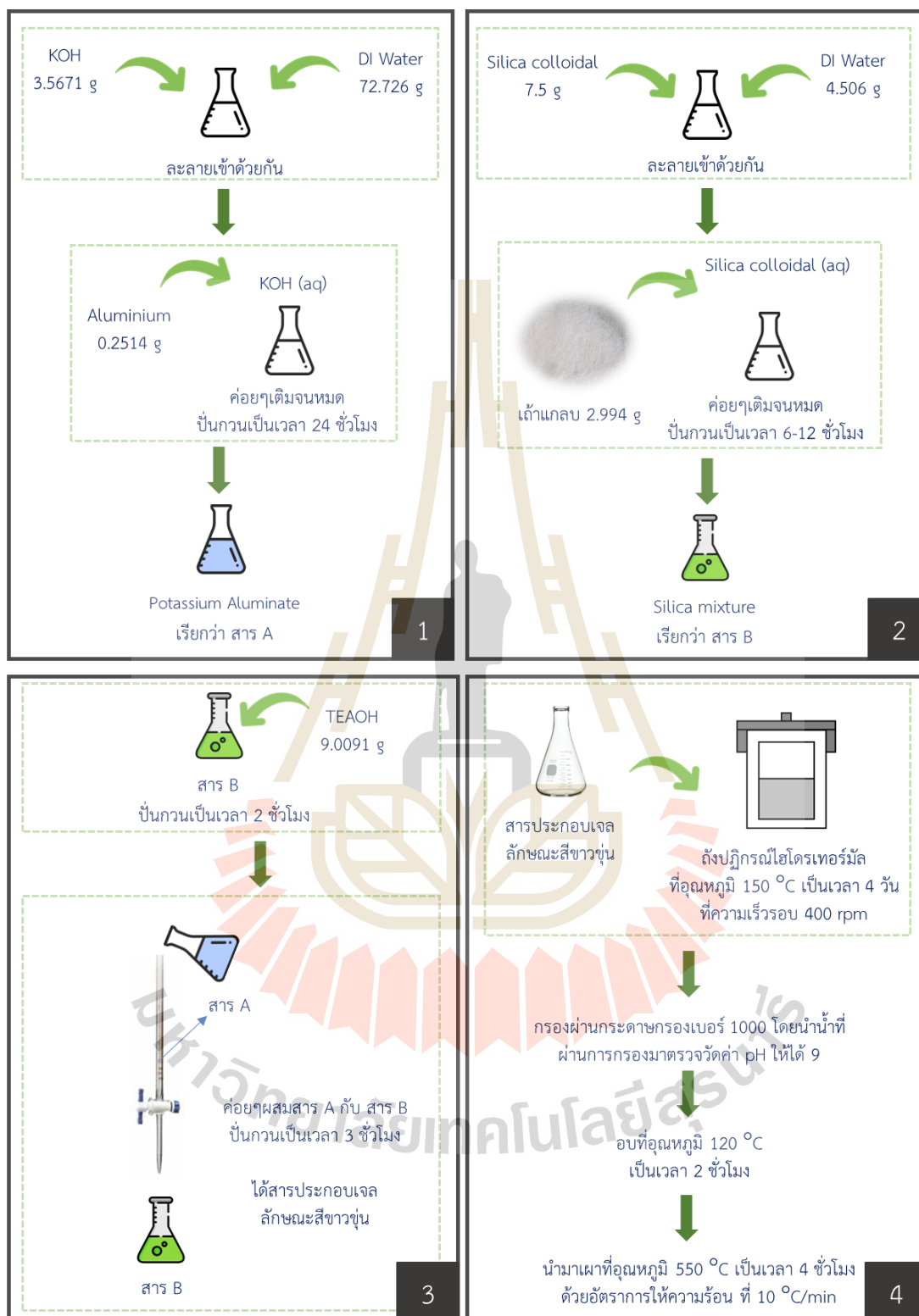
5) นำสารประกอบเจลที่ได้ใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 4 วัน ที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที

6) เมื่อถึงระยะเวลา 4 วันแล้วนำสารประกอบที่ได้มาทำการกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 โดยนำน้ำที่ผ่านการกรองมาตรวจวัดค่า pH ให้ได้ 9 หากยังไม่ได้ให้นำสารประกอบของแข็งที่ไม่ผ่าน กระดาษกรอง นำมาแช่ในน้ำกลั่นบริสุทธิ์และกรองซ้ำอีกรอบจนกว่าน้ำที่ผ่านกระดาษกรองจะมีค่า pH เท่ากับ 9

7) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10°C/min ซีโอไลต์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว

8) หลังจากนั้นนำซีโอไลต์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติผ่านเครื่อง XRD XRF SEM FTIR BET NH₃-TPD และ TGA

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

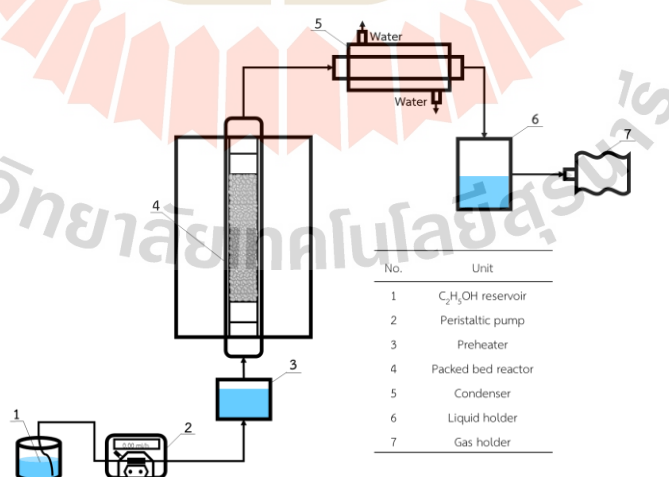


รูปที่ 3.3 กระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

3.2 ทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่ง SUZ-4 ของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 mm ความยาว 300 mm แผนผังชุดทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.4 โดยที่มีไอควอตซ์เป็นวัสดุรองรับอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้

- 1) ป้อนลมผ่านปั๊มลมที่มีอัตราการไหลปานกลาง-สูง เพื่อไล่สารที่ตกค้างภายในระบบออก
- 2) ติดตั้งปฏิกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยใยแก้วเซรามิกเพื่อป้องกันการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) ทำการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิที่ทำการศึกษาเพื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมสำหรับการใช้ในการทดสอบเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) ป้อนเอทานอลผ่านปั๊มรีดท่อสายยาง ผ่านเข้าชุดทำให้อุ่นล่วงหน้า (Preheater) ที่อุณหภูมิ 200°C เพื่อทำให้เอทานอลระเหยกลายเป็นไอ (Vaporizing zone) ไปยังส่วนของปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเพื่อพร้อมสำหรับทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกบรรจุอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์
- 5) เมื่อเวลาผ่านไปจะทำการเก็บตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับช่วงเวลาต่างๆ ซึ่งการเก็บตัวอย่างนี้เป็นแบบการสะสม โดยผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะแก๊สจะเก็บผ่านถุงเก็บแก๊ส และเก็บตัวอย่างในช่วงเวลาเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะของเหลว



รูปที่ 3.4 แผนผังชุดทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

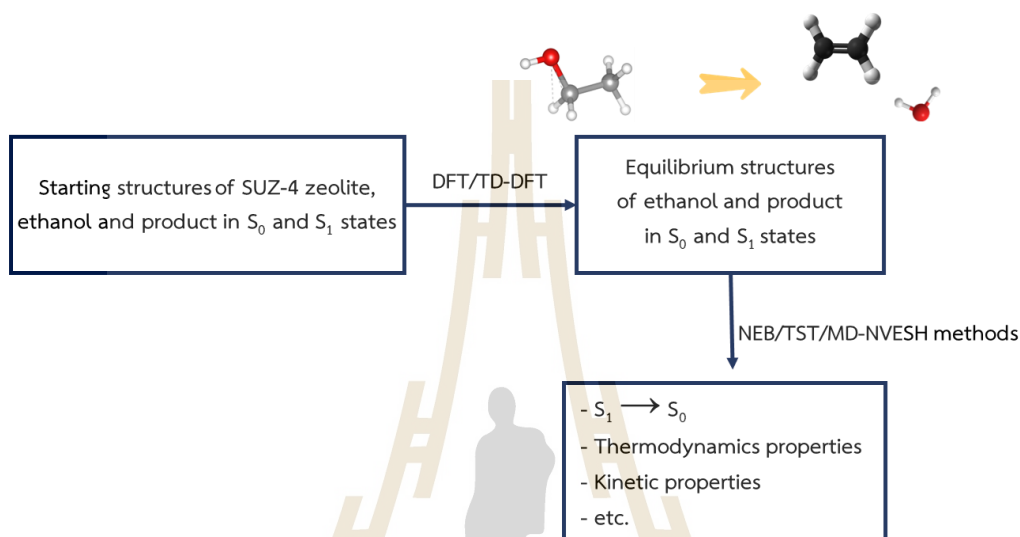
โดยตารางที่ 3.4 แสดงขอบเขตของตัวแปรที่ทำการศึกษาในส่วนของการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ซึ่งส่วนของการทดสอบนี้ถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ตามจำนวนของตัวแปรต้น คือ 1. ศึกษาอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction temperature) 2. อัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมง (Liquid hourly space velocity, LHSV) 3. ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Efficiency)

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 จากการสังเคราะห์

ตัวแปรต้น	ตัวแปรควบคุม	ตัวแปรตาม
1) อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 200-380°C	1) ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง 2) อัตราส่วนระหว่างน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอล ที่ป้อนเข้า 0.9 h ⁻¹ 3) ความเข้มข้นของเอทานอล 95 wt.%	1) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน 2) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของเอทานอล
2) อัตราส่วนระหว่างน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ เอทานอลที่ป้อนเข้า 0.5-1.3 h ⁻¹	1) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 380°C 2) ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง 3) ความเข้มข้นของเอทานอล 95 wt.%	3) ค่าร้อยละการเลือกของ เอทิลีน
3) ทดสอบประสิทธิภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยา (ในหน่วย ชั่วโมง)	1) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 380°C 2) ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง 3) อัตราส่วนระหว่างน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอล ที่ป้อนเข้า 0.5 h ⁻¹ 4) ความเข้มข้นของเอทานอล 95 wt.%	1) ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีน 2) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของเอทานอล 3) ค่าร้อยละการเลือกของ เอทิลีน 4) ลักษณะทางกายภาพและ ทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

การสร้างแบบจำลองสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในงานวิจัยนี้ คือ การสร้างแบบจำลองแบบปฏิกิริยาเอกพันธ์ ซึ่งมีรายละเอียดภาพรวมของงานดังที่แสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ภาพรวมของการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

3.3.1 เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

การสร้างแบบจำลองในปฏิกิริยาเอกพันธ์มีการใช้เครื่องมือและโปรแกรม ดังที่แสดงในตารางที่ 3.5 โดยแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ ใช้เครื่องมือและโปรแกรมทั้งหมด 5 โปรแกรม ตารางที่ 3.5 เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

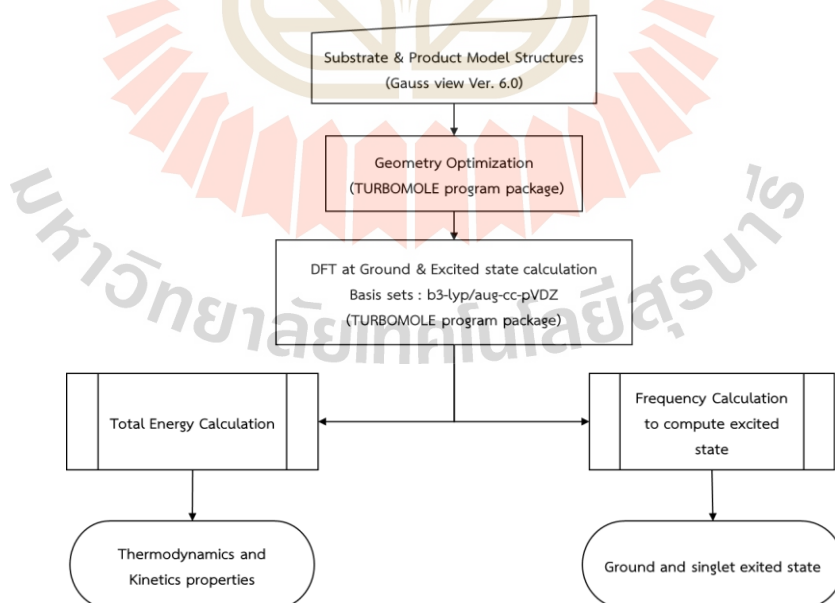
รายละเอียด	เครื่องมือและโปรแกรม
การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์	1) โปรแกรม MobaXterm Professional เวอร์ชัน 23.1 2) โปรแกรม GaussView เวอร์ชัน 6.0 3) โปรแกรม Jmol เวอร์ชัน 14.27.2 4) โปรแกรม TURBOMOLE เวอร์ชัน 7.80 5) โปรแกรม VESTA เวอร์ชัน 3.0

3.3.2 วิธีการดำเนินงานในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

ลำดับขั้นตอนการดำเนินงานในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยเริ่มต้นจากการสร้างแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารในระบบ ซึ่งในงานวิจัยนี้มีสารในระบบที่เกี่ยวข้อง 3 สาร คือ เอทานอล เอทิลีนและน้ำ โดยเอทานอลถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและน้ำ ดังนั้นจึงเริ่มต้นที่การสร้างแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ผ่านโปรแกรม GaussView เวอร์ชัน 6.0

เมื่อได้แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แล้วจะนำแบบจำลองเหล่านี้มาทำการปรับเปลี่ยนระบบพิกัดของอะตอมในโมเลกุลของสารให้เหมาะสมและมีความเสถียรมากที่สุดหรือมีพลังงานรวมของโมเลกุลต่ำที่สุดผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 โดยกำหนดวิธีในการคำนวณด้วยวิธีของทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ที่ระดับ B3LYP/aug-cc-pVDZ และ B3LYP/aug-cc-pVTZ

หลังจากนั้นนำแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลที่ได้มาทำการคำนวณภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (DFT) ผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 โดยแบ่งการคำนวณออกได้เป็น 2 ส่วนหลัก คือ คำนวณค่าพลังงานรวม (Total energy calculation) ได้ผลการคำนวณออกมาในรูปแบบของคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics properties) และส่วนที่สอง คือ การคำนวณความถี่ต่างๆเพื่อนำไปคำนวณที่สภาวะตื่นตัว (Excited state) ซึ่งได้ผลลัพธ์ออกมาเป็นผลการคำนวณของ Nudged Elastic Band (NEB) สปินแบบซิงเกิล (Ground state and singlet excited state)



รูปที่ 3.6 ลำดับขั้นตอนการดำเนินงานในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

3.3.4 ขอบเขตและเงื่อนไขที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

ขอบเขตและเงื่อนไขที่ใช้การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 3.6 โดยอ้างอิงตามสมมติฐานและงานวิจัยที่มีความใกล้เคียงกัน

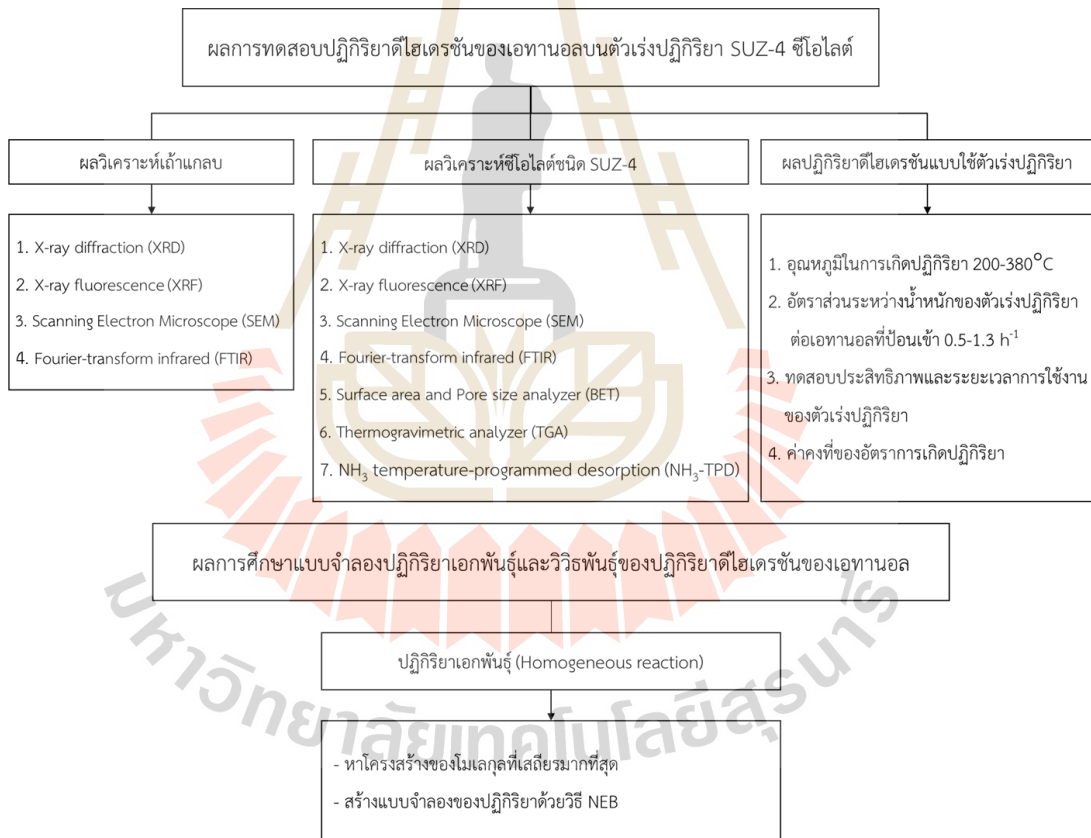
ตารางที่ 3.6 ขอบเขตและเงื่อนไขที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

รายละเอียด	ขอบเขตและเงื่อนไข
การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์	1) วิธีทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) 2) ระดับ B3LYP/aug-cc-pVDZ และ B3LYP/aug-cc-pVTZ

บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในส่วนนี้ได้ทำการนำเสนอผลการศึกษาผลการวิเคราะห์ของเถ้าแกลบ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซล-เจลและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล รวมถึงผลการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งของเอทานอลเพื่อผลิต เอทิลีน ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ได้จากการสังเคราะห์รวมถึง ผลของแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ ดังที่แสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพรวมของผลการศึกษาและการวิเคราะห์

4.1 ผลการศึกษาและวิเคราะห์ของเถ้าแกลบ

ในงานวิจัยนี้เตรียมเถ้าแกลบที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ถูกเตรียมขึ้นจากแกลบข้าวดิบผ่านกระบวนการรีฟลักซ์กับสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาณ 1500 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนนี้เป็นวิธีที่ช่วยทำให้เถ้าแกลบมีความบริสุทธิ์มากขึ้น ซึ่งเป็นการชะล้างสิ่งเจือปน โลหะ และคาร์บอนต่างๆ ที่ส่งผลต่อคุณภาพและความบริสุทธิ์ของเถ้าแกลบ (Chen et al., 2017) หลังจากนั้นนำแกลบที่ผ่านกระบวนการมาล้างให้ค่า pH เป็นกลาง จากนั้นนำไปอบแห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังที่แสดง ในรูป 4.2 จากนั้นนำเถ้าแกลบเข้าสู่กระบวนการลดขนาดอนุภาค เพื่อคัดขนาดให้น้อยกว่า 200 mesh



รูปที่ 4.2 แกลบข้าวดิบก่อนและหลังกระบวนการสกัดซิลิกา

ผลการศึกษาพบว่าที่ปริมาณแกลบข้าวดิบ 100 g จะให้ปริมาณของเถ้าแกลบซึ่งมีส่วนประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ เฉลี่ยอยู่ที่ 19.43 g ดังที่แสดงไว้ในตาราง 4.1 คิดเป็นร้อยละ 19.43 ของปริมาณแกลบข้าวดิบ

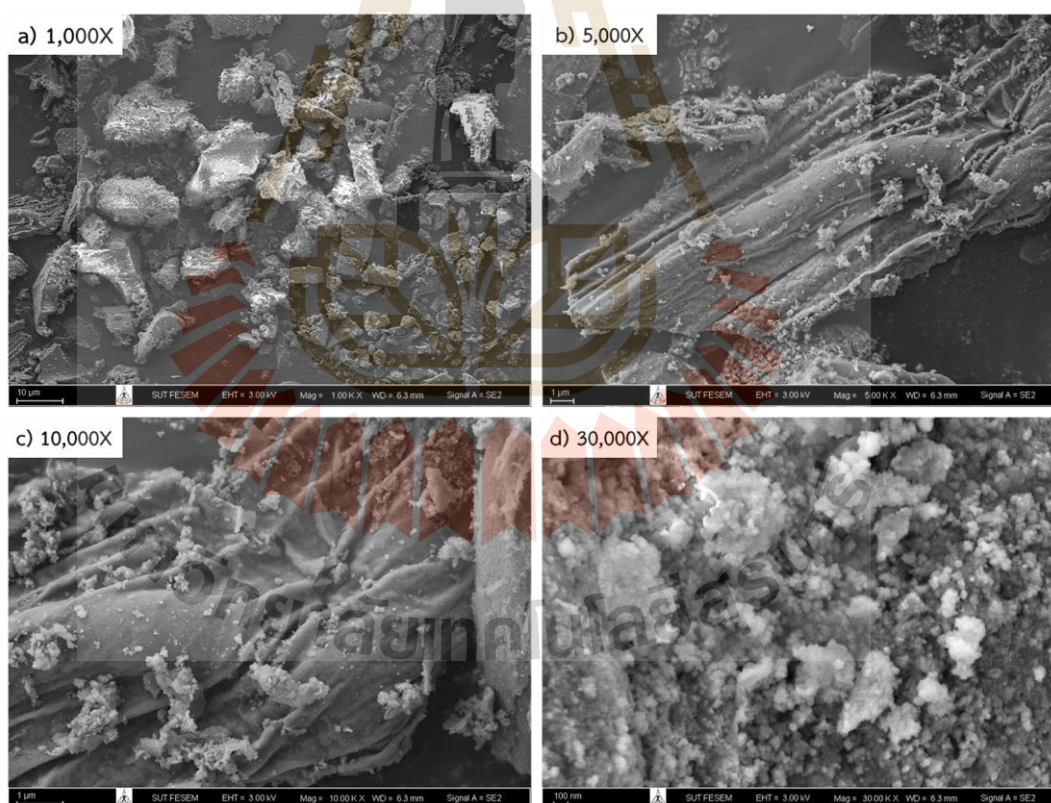
ตารางที่ 4.1 ผลการศึกษาปริมาณเถ้าแกลบจากแกลบข้าวดิบ

ลำดับข้อมูล	ปริมาณแกลบข้าวดิบก่อนเผา	ปริมาณเถ้าแกลบหลังเผา
1	100 g	20.33 g
2	100 g	19.78 g
3	100 g	18.20 g
4	100 g	20.20 g
5	100 g	19.74 g
6	100 g	18.34 g
เฉลี่ย	100 g	19.43 g

จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของเถ้าแกลบผ่านการวิเคราะห์ 4 เทคนิคหลัก คือ 1) การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) 2) การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ X-ray fluorescence (XRF) 3) การวิเคราะห์ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) และ 4) ผ่านเครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุล สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR)

1) ผลการวิเคราะห์ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

จากภาพ 4.3 ซึ่งเป็นผลการวิเคราะห์ของเถ้าแกลบผ่าน SEM ที่กำลังขยาย 1,000 5,000 10,000 และ 30,000 เท่า โดยภาพรวมพบว่าอนุภาคของเถ้าแกลบที่พบมีลักษณะเป็นทรงกลม เรียงและก่อตัวกันตามที่แสดงดังภาพ ซึ่งให้ผลลัพธ์ที่สอดคล้องกับ S. Music และคณะ (Music et al., 2011) อีกทั้งโครงสร้างที่พบนี้เป็นข้อสันนิษฐาน เนื่องจากเถ้าที่อุณหภูมิต่ำโดยข้อสันนิษฐานของเถ้าแกลบมักพบขึ้นเมื่อเถ้าที่อุณหภูมิ 600-700°C (Chen et al., 2017)



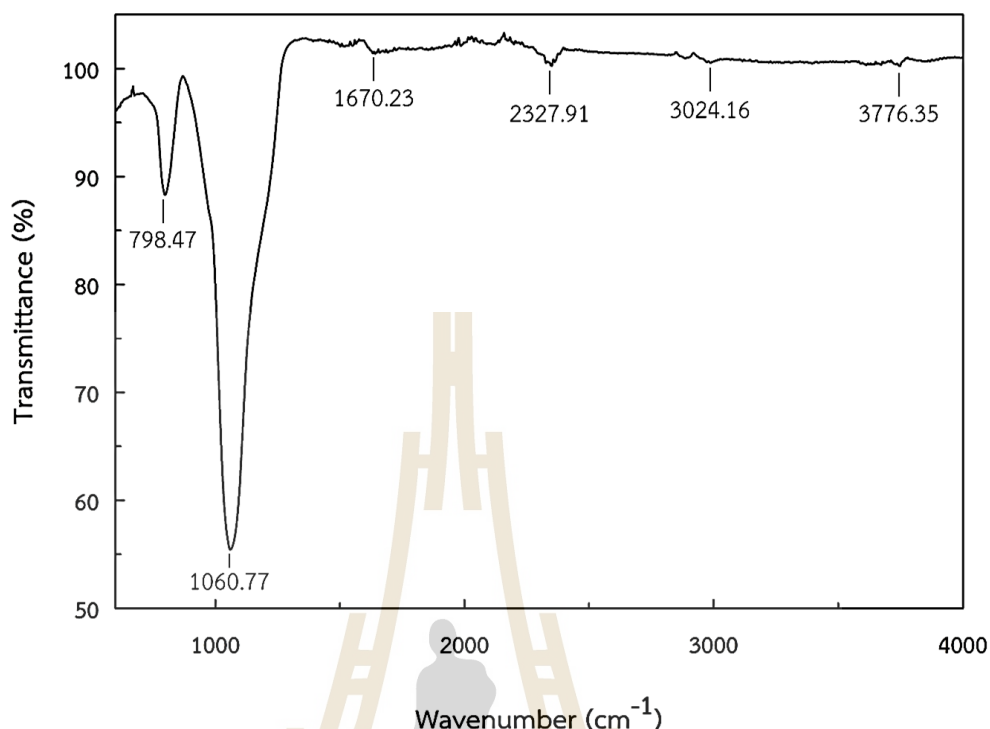
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ของเถ้าแกลบผ่าน SEM ที่กำลังขยาย a) 1,000 b) 5,000 c) 10,000 และ d) 30,000 เท่า

2) ผลการวิเคราะห์ผ่านเครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR)

ผลการวิเคราะห์ FTIR จากเครื่อง Bruker รุ่น Vertex70 ที่มีการบันทึกสเปกตรัม 64 ครั้งที่มีความละเอียด 4 cm^{-1} แสดงไว้ในรูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1} ของเก้าแกลบ จากผลการวิเคราะห์แสดงค่าสเปกตรัมที่ 798.47 cm^{-1} , 1060.77 cm^{-1} , 1067.23 cm^{-1} , 2327.91 cm^{-1} , 3024.16 cm^{-1} และ 3776.35 cm^{-1} โดยในช่วง 800 cm^{-1} ถึง 1000 cm^{-1} ของสเปกตรัมเกิดจากการสั่นสะเทือนแบบยืด (Stretching vibrations) ของพันธะ Si-O เช่นเดียวกับที่ช่วง 700 cm^{-1} ถึง 800 cm^{-1} (Azmi et al., 2016; Das et al., 2020; Tian et al., 2010)

นอกจากนี้ในช่วง 1000 cm^{-1} ถึง 1100 cm^{-1} เกิดจากการสั่นสะเทือนแบบยืดและแบบดัดที่ไม่สมมาตร (Asymmetric stretching and bending vibration bonds) ของพันธะ Si-O-Si หรือที่เรียกว่า พันธะซิลอกเซน (Siloxane bond) (Azmi et al., 2016; Panwar et al., 2015) ในขณะที่เดียวกันที่ตำแหน่งสเปกตรัม 1670.23 cm^{-1} และในช่วง 3300 cm^{-1} ถึง 3600 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบโค้งงอ (Bending vibration) ของกลุ่มไฮดรอกซิลและพันธะ Si-OH หรือที่เรียกว่า ซิลานอล (Silanol) ที่เกิดจากโมเลกุลของน้ำ (H_2O molecules) (Beganskienė et al., 2004; Das et al., 2020; Stevens et al., 2008; Waseem et al., 2009)

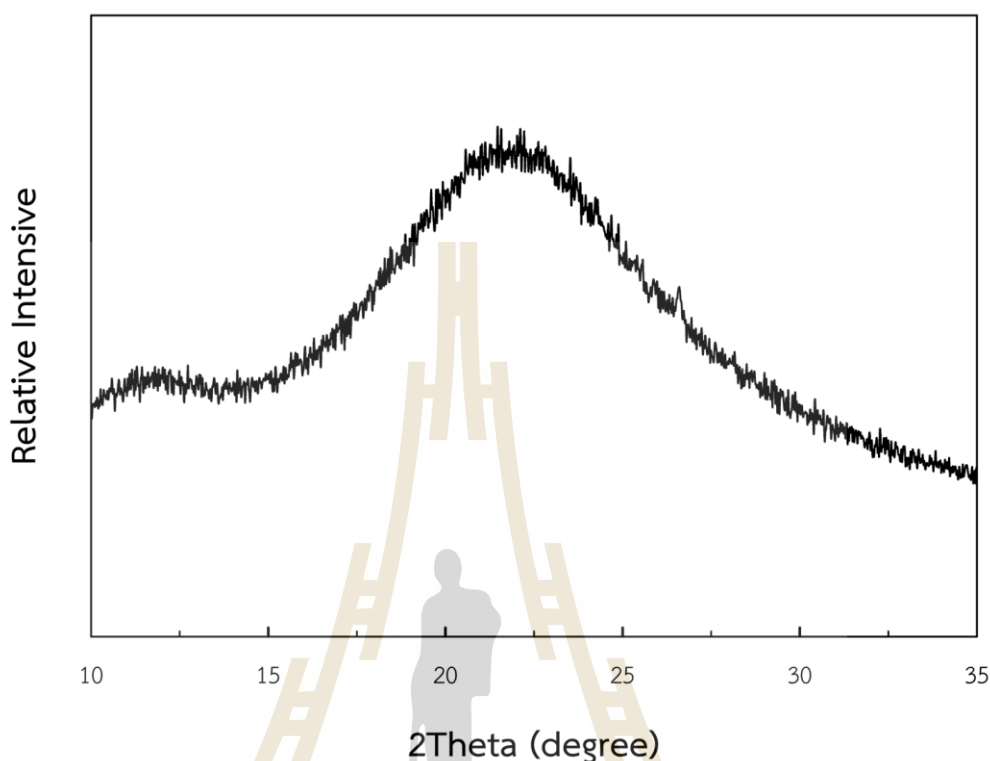
การก่อตัวของพันธะ Si-O และ Si-O-Si เป็นกระบวนการที่สำคัญในโครงสร้างซิลิกาและมีส่วนทำให้วัสดุเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร (Iler, 1979) การมีอยู่ของกลุ่มซิลานอลช่วยเพิ่มคุณสมบัติเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา RHA (Cypryk & Apeloig, 2002) ในการกำจัดน้ำของเอทานอล ตำแหน่งที่เป็นกรดจะอำนวยความสะดวกในการให้โปรตอน (Protonation) ของโมเลกุลเอทานอล หลังจากให้โปรตอนแล้วเอทานอลจะสูญเสียโมเลกุลน้ำ ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของเอทิลีน (Knaeble & Iglesia, 2016; Kostestkyy et al., 2014) นอกจากนี้กลุ่มซิลานอลยังมีส่วนช่วยในกระบวนการดูดซับระหว่างเอทานอลและพื้นผิวผ่านพันธะไฮโดรเจน (Nadiye-Tabbiruka, 2009)



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ของเถ้าแกลบผ่าน FTIR แสดงสเปกตรัมในช่วง 400 cm⁻¹ ถึง 4000 cm⁻¹

3) ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD)

ผลการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง XRD จากเครื่อง Bruker รุ่น D2 phaser โดยใช้หลอดรังสีเอกซ์เป็นชนิด Ceramic sealed tube ชนิด Cu เป็นอีกหนึ่งหลักฐานสำคัญที่แสดงให้เห็นว่าเถ้าแกลบที่สังเคราะห์ได้เป็นซิลิกา ซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ โดยจากภาพ 4.5 แสดงช่วงของ 2θ อยู่ในช่วง 0-35° ที่ 2.4°/นาที พบว่าพีคที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วง 21.8-22° แสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอสังฐานของซิลิกา ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ค้นคว้าเกี่ยวกับซิลิกา (Musić et al., 2011; Oh, 2010);(Panwar et al., 2015) โดยทั่วไปซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์นี้ มักอยู่ในรูปของอสังฐาน (Amorphous) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้มีอุณหภูมิต่ำกว่า 800°C (Chandrasekhar et al., 2006; Hadipramana et al., 2016) โดยที่ตำแหน่ง 22° บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของซิลิกาในรูปแบบของคริสโตบาไลต์ (Cristobalite) ซึ่งเป็นหนึ่งในภาวะที่มีหลายรูปแบบของซิลิกา (Polymorph) (Behak & Núñez, 2013; Elango et al., 2012; James & Subba Rao, 1986; Nair et al., 2008; Setyawan et al., 2021; Zou & Yang, 2019) และเมื่อพิจารณาที่ตำแหน่งพีค 20° 20.9° และ 26.6° บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของซิลิกอนไดออกไซด์ในรูปแบบอสังฐานเช่นเดียวกัน (Rolo et al., 1998; ves et al., 2015; Vishwakarma et al., 2016; Yan & Lei, 2011)



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ของแก้วเคลือบผ่าน XRD ที่ 2θ อยู่ในช่วง $0-35^\circ$

4) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ X-ray fluorescence (XRF)

จากการวิเคราะห์ XRF แบบกระจายพลังงาน ยี่ห้อ Horiba รุ่น XGT5200 พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุพบว่าซิลิกา (Silica, Si) มีสัดส่วนของมวลมากที่สุด คิดเป็นร้อยละ 98.23 รองลงมาจะเป็นสัดส่วนของแคลเซียม (Calcium, Ca) และซัลเฟอร์ (Sulfur, S) คิดเป็นร้อยละ 0.79 และ 0.36 ตามลำดับ และเมื่อวิเคราะห์สารประกอบพบว่าสัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide, SiO_2) มีค่าร้อยละ 99.102 โดยที่สัดส่วนของแคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) และอลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum oxide, Al_2O_3) มีสัดส่วนร้อยละ 0.268 และ 0.255 มีสัดส่วนรองลงมาตามลำดับ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Ragini Patil และคณะที่ทำการสังเคราะห์ซิลิกาจากแก้วขาวโดยนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์สัดส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์พบว่ามีค่าร้อยละ 94.95 ของสัดส่วนทั้งหมด (Ragini Patil, 2014) M. A. Azmi และคณะได้ทำการสังเคราะห์ SiO_2 จากแก้วขาวที่อุณหภูมิ 700°C พบว่ามีสัดส่วนของ SiO_2 คิดเป็นร้อยละ 99.60 (Azmi et al., 2016) Pramod K. Bajpai และ Musti S. Rao ได้กล่าวว่าเมื่อทำการเผาแก้วขาวอย่างสมบูรณ์ ในลักษณะสีเทาอ่อน จะพบซิลิกาอสังฐานประมาณร้อยละ 90 ของน้ำหนัก (Bajpai et al., 1981) Bhupinder Singh ได้

ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้เผาแลบพบว่าที่อุณหภูมิ 1000 °C เผาที่เวลา 2 ชั่วโมง พบสัดส่วนของ SiO₂ คิดเป็นร้อยละ 95.48 (Singh, 2018b)

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ของเถ้าแลบผ่าน XRF

องค์ประกอบธาตุ	Mass (%)	สารประกอบธาตุ	Mass (%)
Si	98.23	SiO ₂	99.102
Al	0.27	Al ₂ O ₃	0.255
P	0.19	P ₂ O ₅	0.099
S	0.36	SO ₃	0.219
K	0.04	K ₂ O	0.022
Ca	0.79	CaO	0.268
Ti	0.04	TiO ₂	0.015
Cr	0.01	Cr ₂ O ₃	0.005
Fe	0.05	Fe ₂ O ₃	0.015
Zn	0.02	ZnO	0.005
Sb	0.00	Sb ₂ O ₃	0.001
Ta	0.01	Ta ₂ O ₅	0.004

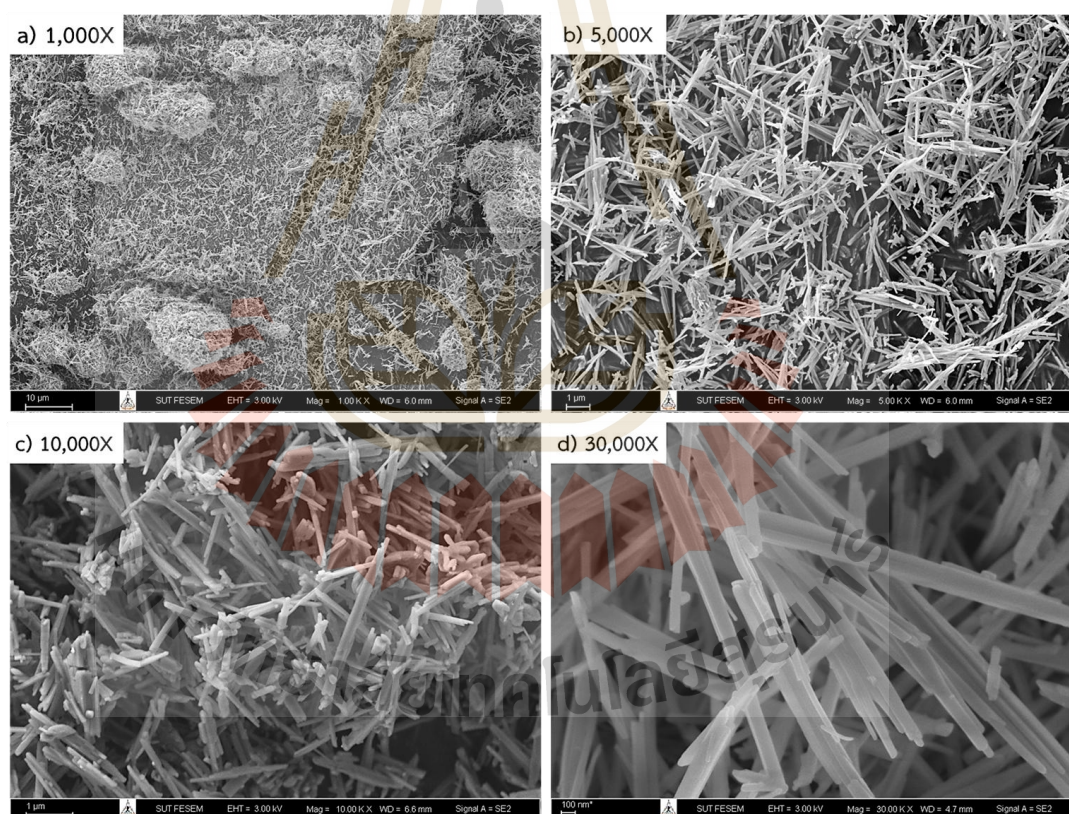
4.2 ผลการศึกษาและวิเคราะห์ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ในงานนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่าน 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการโซล-เจลและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในส่วนแรกกระบวนการโซล-เจล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแลบ (R) ต่อซิลิกาโซล (S) ที่ 50R:50S ที่อุณหภูมิ 150 °C ระยะเวลา ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน จากนั้นนำซีโอไลต์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยทำการวิเคราะห์ผ่าน 6 เครื่องมือ คือ 1) วิเคราะห์ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) 2) วิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว Surface area and Pore size analyzer (BET) 3) การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) 4) เครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR)

5) เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนียและ 6) เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน Thermogravimetric analyzer (TGA)

1) ผลการวิเคราะห์ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)

จากภาพที่ 4.6 แสดงผลวิเคราะห์ผ่านเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า 5,000 เท่า 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า ของภาพที่ a) b) c) และ d) ตามลำดับ พบว่ารูปร่างผลึกของ SUZ-4 มีลักษณะรูปร่าง โดยภาพรวมเหมือนเข็มซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ (Gao et al., 2021; Gao et al., 2014; Gao, Xinping, et al., 2012; A. Gujar et al., 2005; Gujar & Price, 2002; Turapan et al., 2012; Vongvoradit & Worathanakul, 2012; Worathanakul et al., 2011) และเมื่อวิเคราะห์จากภาพที่มีกำลังขยายต่ำพบว่าภาพรวมของผลึกเป็นไปในทิศทางเดียวกันและลักษณะคล้ายกัน คือ มีรูปร่างและลักษณะผลึกเป็นรูปเข็ม ซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่าน SEM a) กำลังขยาย 1,000 เท่า

b) กำลังขยาย 5,000 เท่า c) กำลังขยาย 10,000 เท่า และ d) กำลังขยาย 30,000 เท่า

2) วิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว Surface area and Pore size analyzer

ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี BET จากการดูดซับด้วยไนโตรเจน (N_2) ที่อุณหภูมิ $-195.85^{\circ}C$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ พบว่าค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่า $307.596 \text{ m}^2/\text{g}$ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นพบว่าให้ค่าที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้ (Zhou et al., 2016) ในทางกลับกันผลวิเคราะห์ Micropore area มีค่า $145.690 \text{ m}^2/\text{g}$ พบว่าให้ค่าพื้นที่ที่มากกว่าในงานวิจัยของ Vongvoradit และ Worathanakul (Vongvoradit & Worathanakul, 2012) ซึ่งให้ผลมีค่าประมาณ $138 \text{ m}^2/\text{g}$ และในส่วนของปริมาตรรูพรุนทั้งหมดพบว่าให้ผลวิเคราะห์ที่ $0.188 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งให้ผลที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Sirisunthornpanich และคณะ (Sirisunthornpanich, 2016) ที่รายงานค่าปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ BET ของ SUZ-4 ซีโอไลต์

BET surface area ¹ (m^2/g)	Micropore area ² (m^2/g)	Micropore volume ² (cm^3/g)	Total pore volume ³ (cm^3/g)
307.596	145.690	0.061	0.188

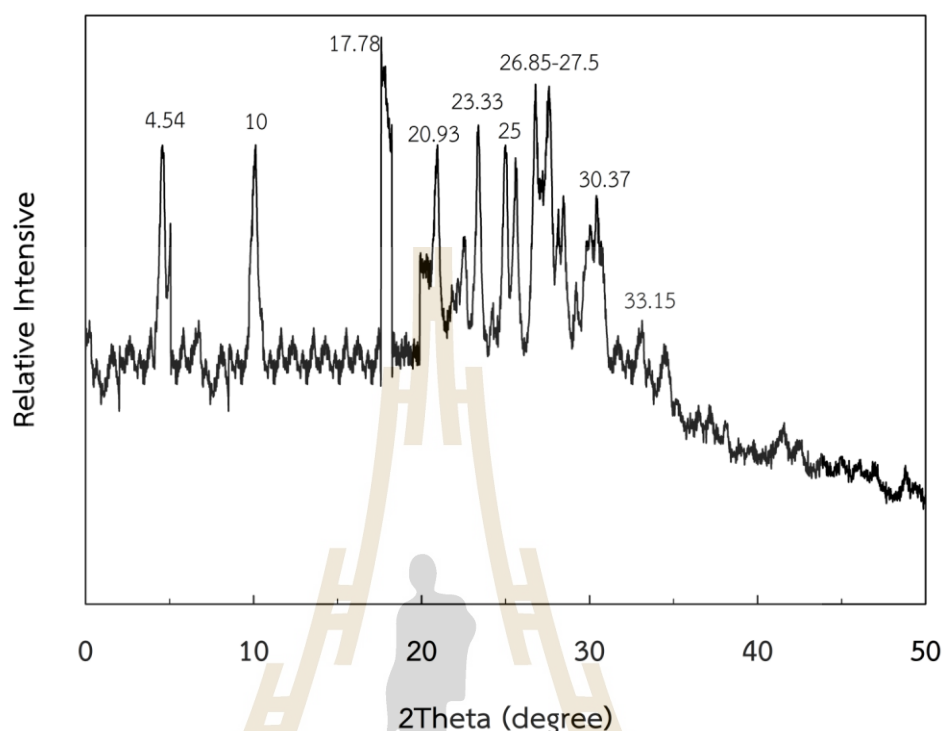
¹MP-Method2

²t-plot micropore area

³MP micropore analysis method at P/P_0 close to unity

3) การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD)

ผลการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง XRD จากเครื่อง Bruker รุ่น D2 phaser ใช้หลอดรังสีเอกซ์เป็นชนิด Ceramic sealed tube ชนิด Cu ที่ค่าความยาวคลื่น $1.54060 \text{ \AA}$ จากรูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่านเครื่อง XRD ที่ 2θ อยู่ในช่วง $0-50^{\circ}$ พบว่าผลการวิเคราะห์แสดงความเข้มข้นสูงสุดที่ตำแหน่ง 4.54° 10.00° 17.78° 23.33° 25.0° และ 30.37° แสดงถึงผลวิเคราะห์มาตรฐานการเลี้ยวเบนขององค์ประกอบซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 แต่เมื่อพิจารณาความเข้มข้นสูงสุด ณ ตำแหน่ง 20.93° $26.85-27.50^{\circ}$ และ 33.15° แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของปริมาณของซีโอไลต์ชนิด Merlinoite (MER) ซึ่งเป็นผลจากการเติมเถ้าแกลบ (Gao et al., 2013; Turapan et al., 2012; Zhou et al., 2012, 2014)

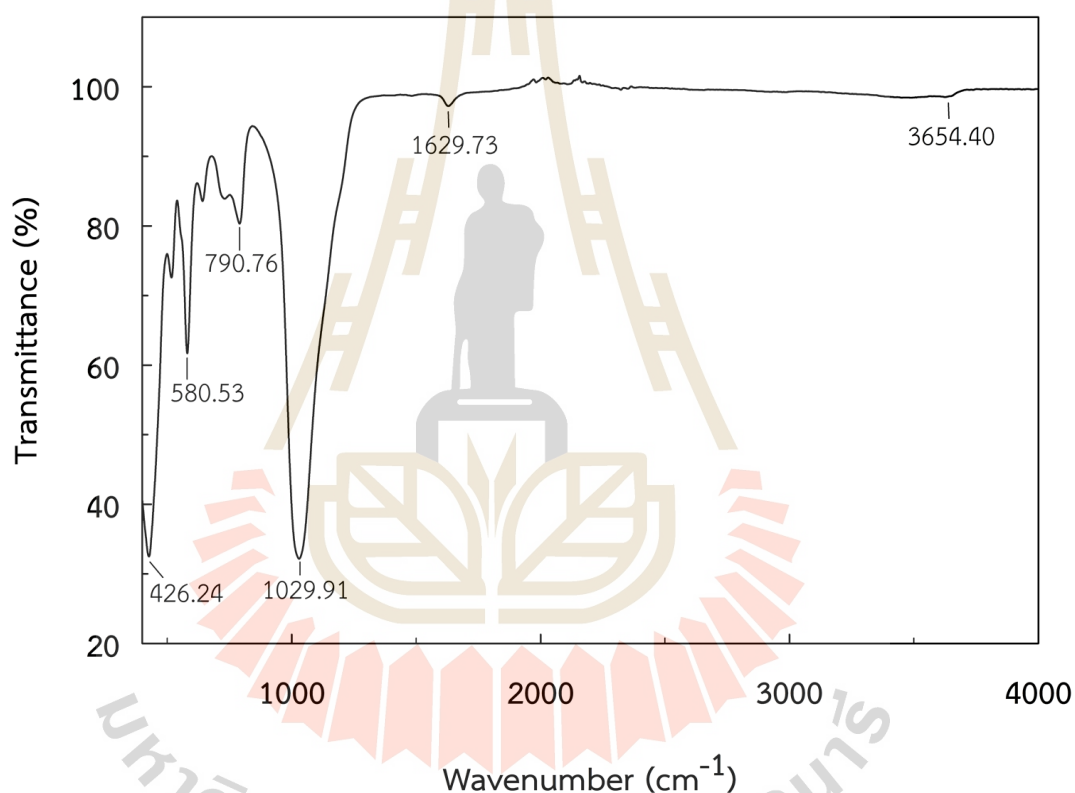


รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่าน XRD ที่ 2θ อยู่ในช่วง $0-50^\circ$

4) เครื่องวิเคราะห์จำแนกพันธะเคมีหรือโมเลกุลสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ Fourier-transform infrared (FTIR)

ผลการวิเคราะห์ FTIR จากเครื่อง Bruker รุ่น Vertex70 ที่มีความละเอียด 4 cm^{-1} โดยมีการบันทึกสเปกตรัม 64 ครั้ง แสดงสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1} ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.8 จากผลการวิเคราะห์แสดงค่าสเปกตรัมที่ 426.24 580.53 790.76 1029.91 1629.73 และ 3654.40 cm^{-1} ที่ค่าสเปกตรัมในช่วงประมาณ 500 cm^{-1} และที่แถบการดูดกลืน 750 ถึง 1000 cm^{-1} เกิดจากพันธะ Si และ Al-O ที่มีการยึดแบบอสมมาตรและแบบสมมาตร ตามลำดับของซีโอไลต์ (Naikoo et al., 2016) ในขณะเดียวกันการสั่นสะเทือนแบบยืดของพันธะ Si-O ถูกแสดงในช่วงสเปกตรัม $700-1000\text{ cm}^{-1}$ (Azmi et al., 2016; Das et al., 2020; Tian et al., 2010) และในช่วงเลขคลื่น $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ เกิดจากพันธะการสั่นสะเทือนแบบยืดและดัดแบบไม่สมมาตรของพันธะ Si-O-Si (Siloxane bond) นอกจากนี้ที่ตำแหน่ง 1629.73 และ 3654.40 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบโค้งงอของกลุ่มไฮดรอกซิลและพันธะ Si-OH (Silanol groups) ที่เกิดจากโมเลกุลของน้ำ (Beganskienė et al., 2004; Das et al., 2020; Stevens et al., 2008; Waseem et al., 2009)

การก่อตัวของพันธะ Si-O และ Si-O-Si เป็นกระบวนการที่สำคัญในโครงสร้างซิลิกาและมีส่วนช่วยในการรักษาเสถียรภาพของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา (Iler, 1979) นอกจากนี้การมีกลุ่ม Si-OH ช่วยเพิ่มคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Cypryk & Apeloig, 2002) สำหรับกระบวนการกำจัดน้ำของเอทานอล ตำแหน่งกรดบนพื้นผิวจะช่วยให้โมเลกุลเอทานอลเกิดโปรตอนได้ หลังจากเกิดโปรตอนแล้วเอทานอลจะสูญเสียโมเลกุลน้ำส่งผลให้เกิดเอทิลีน (Knaeble & Iglesia, 2016; Kostestkyy et al., 2014) นอกจากนี้กลุ่มซิลานอลยังช่วยในกระบวนการดูดซับระหว่างเอทานอลและพื้นผิวผ่านพันธะไฮโดรเจน (Nadiye-Tabbiruka, 2009)



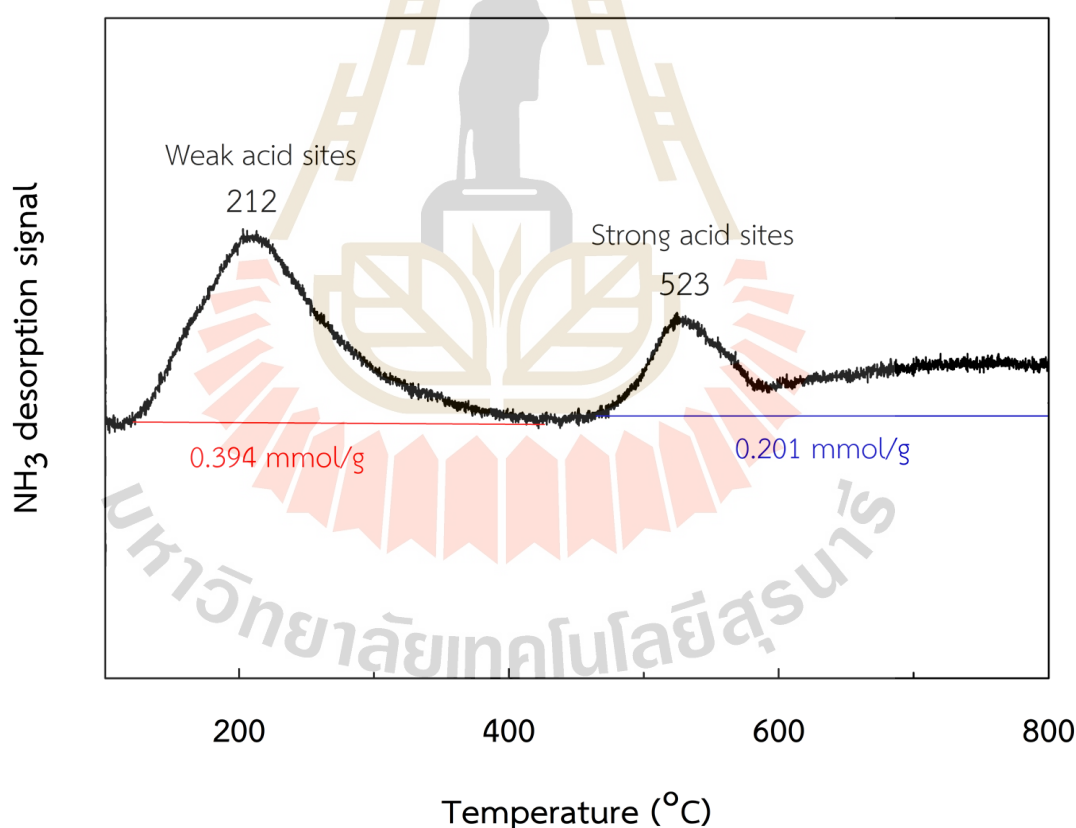
รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ของซีโอไลต์ SUZ-4 ผ่าน FTIR แสดงสเปกตรัมในช่วง 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1}

5) เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย NH_3 temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD)

การดูดซับแก๊สแอมโมเนียตามโปรแกรมอุณหภูมิได้มาจากการใช้เครื่องตรวจจับการนำความร้อน (TCD) โดยตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนด้วยอัตรา 10°C ต่อนาที จากอุณหภูมิห้องถึง 450°C เป็นเวลา 50 นาทีภายใต้แก๊สฮีเลียม (He) จากนั้นทำให้อุณหภูมิลดลงถึง 100°C จากนั้นจึงปล่อยแก๊สแอมโมเนียให้พื้นผิวของของแข็งดูดซับด้วย NH_3/He 5% ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา

15 นาที จากนั้นทำการกำจัดแก๊สแอมโมเนียออกด้วยฮีเลียมที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นแอมโมเนียจะถูกแยกออกโดยการให้ความร้อนจาก 100°C ถึง 800°C ในอัตรา $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$

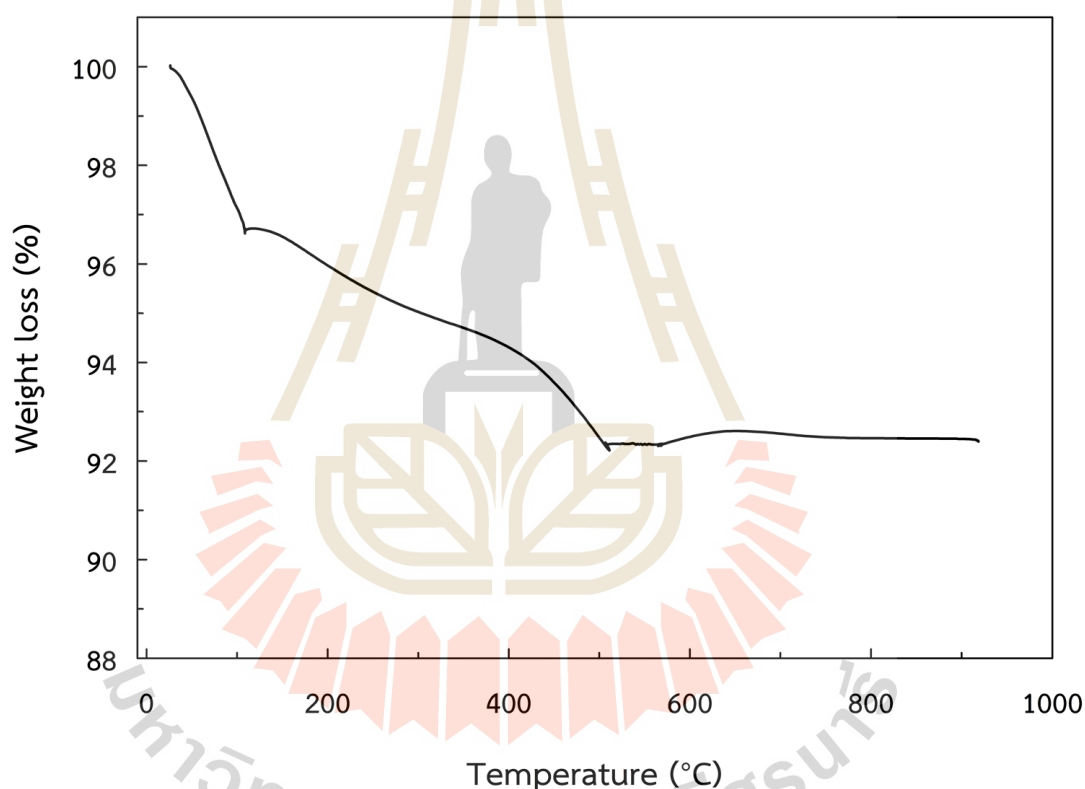
จากรูปที่ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่าน NH_3 -TPD โดยที่ค่าความเข้มข้นของการดูดซับแอมโมเนียสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 212°C ซึ่งที่อุณหภูมิ 150 - 230°C แสดงถึงตำแหน่งของกรดอ่อน (Weak acid sites) และกรดที่มีความเข้มข้นปานกลาง (Medium-strength acid sites) (Liu et al., 2021; Tian et al., 2022; Wan et al., 2016) สำหรับค่าการดูดซับรองลงมาจะอยู่ที่อุณหภูมิ 523°C แสดงถึงตำแหน่งของกรดที่มีความเข้มข้นสูง (Strong acid) (Glorius et al., 2018; Liu et al., 2021; Tian et al., 2022) นอกจากนี้เมื่อวัดปริมาณการดูดซับของแอมโมเนียพบว่าให้ปริมาณการดูดซับอยู่ที่ 0.394 และ 0.201 mmol/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแอมโมเนีย

6) เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน Thermogravimetric analyzer (TGA)

การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้รับการตรวจสอบที่อุณหภูมิ 20 จนถึง 700 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/นาที่ ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนผ่านเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน ดังที่แสดงในรูป 4.10 ซึ่งบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง โดยเสถียรภาพนี้เป็นลักษณะสำคัญที่บ่งบอกถึงความสามารถในการทนต่อความร้อนของปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นระยะเวลานานโดยไม่เกิดการสลายตัว



รูปที่ 4.10 ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่านเครื่อง TGA

4.3 ผลการศึกษาและวิเคราะห์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

ในส่วนนี้จะแสดงผลการศึกษาทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ ในชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ซึ่งสามารถแบ่งปัจจัยที่ทำการศึกษาเป็น 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาและอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าในส่วนถัดมา คือ ศึกษาประสิทธิภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และส่วนสุดท้ายเป็นการศึกษาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate constant)

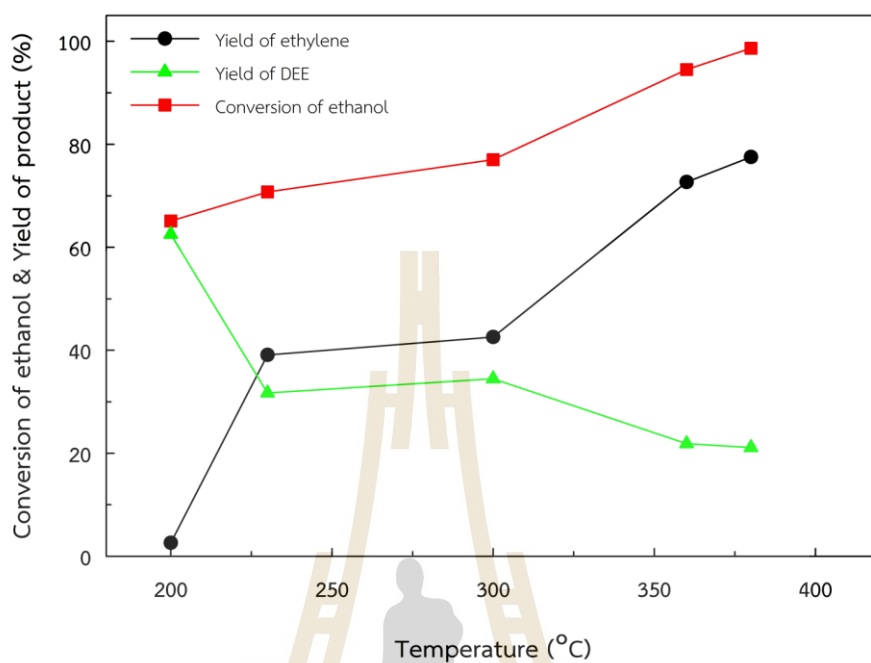
4.3.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

ผลการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ซึ่งทำปฏิกิริยาภายใต้อัตราการป้อนเข้าของเอทานอล 0.19 ml/min และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 12 g ที่ความสูง 5.5 cm ของเครื่องปฏิกรณ์หรือเมื่อคิดเป็นอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าอยู่ที่ 0.9 h^{-1} โดยทำการศึกษาปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะอุณหภูมิที่แตกต่างกัน 5 อุณหภูมิ คือ 200°C 230°C 300°C 360°C และ 380°C เพื่อศึกษาค่าผลได้และค่าการเลือกของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังที่แสดงในรูป 4.11

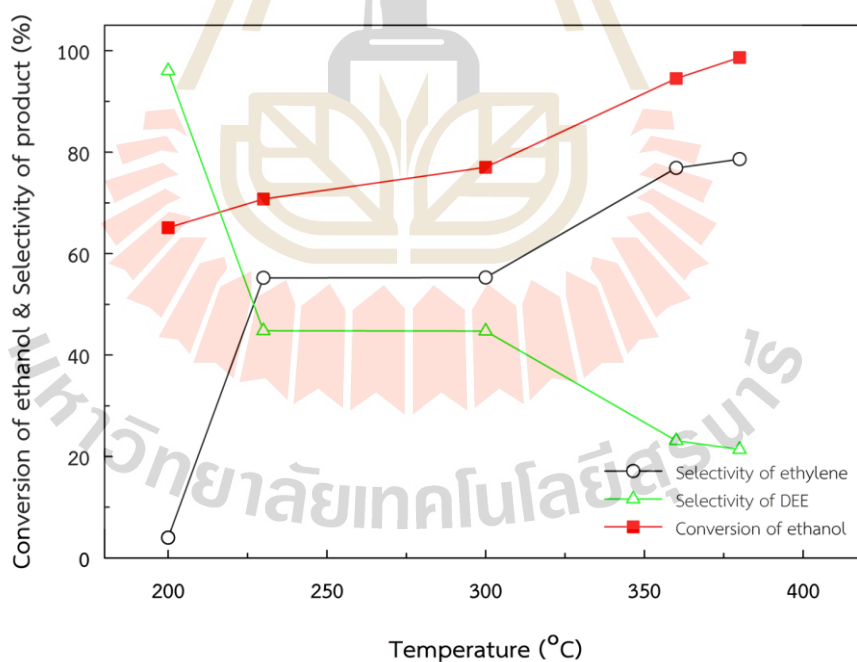
จากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าผลได้และค่าการคัดเลือกของเอทิลีนที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงการเพิ่มของอุณหภูมิจาก 300°C ถึง 360°C แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่าผลได้และค่าการคัดเลือกของเอทิลีนสูงขึ้นตามอุณหภูมิ โดยให้ค่าผลได้และค่าการเลือกของเอทิลีนสูงสุดที่ 380°C อยู่ที่ 77.54% และ 78.61% ตามลำดับ ในทางกลับกันค่าผลได้และค่าการคัดเลือกของไดเอทิลอีเทอร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ของปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

หากกล่าวถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลพบว่าแนวโน้มไปในทางเดียวกับผลผลิตเอทิลีนโดยให้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 380°C อยู่ที่ 98.64% โดยทั่วไปแล้วอุณหภูมิปฏิกิริยาที่สูงจะเอื้อต่อการก่อตัวของเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลภายในโมเลกุล ในขณะที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจะส่งเสริมการดีไฮเดรชันระหว่างโมเลกุล ซึ่งนำไปสู่การผลิตไดเอทิลอีเทอร์ (de Oliveira et al., 2018; Lv et al., 2023; Sheng et al., 2013)

(a)



(b)



รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับ (a) ค่าร้อยละผลได้ (b) ค่าการเลือกของเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตเอทิลีนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

4.3.2 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้า

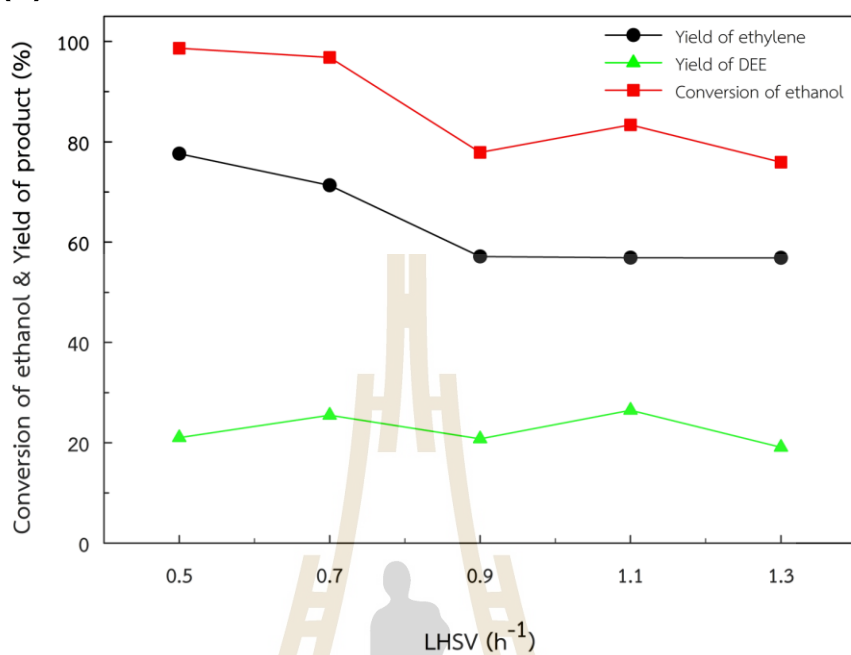
ผลการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ซึ่งทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 380°C และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 12 g ที่ความสูง 5.5 cm ของเครื่องปฏิกรณ์ โดยทำการศึกษาศักยภาพปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าที่แตกต่างกัน 5 สภาวะ คือ 0.5 h^{-1} 0.7 h^{-1} 0.9 h^{-1} 1.1 h^{-1} และ 1.3 h^{-1} โดยการเพิ่มอัตราการไหลของเอทานอล จาก 0.19 mL/min 0.26 mL/min 0.34 mL/min 0.42 mL/min และ 0.49 mL/min ตามลำดับ เพื่อศึกษาค่าผลได้และค่าการเลือกของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ดังที่แสดงในรูป 4.12

จากรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นผลของการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมงหรือ LHSV ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ค่าผลได้และค่าการเลือกของเอทิลีนมีแนวโน้มลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงการเปลี่ยนแปลงของ LHSV จาก 0.7 h^{-1} ถึง 0.9 h^{-1} พบว่าผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลยังมีแนวโน้มสอดคล้องกับค่าผลได้ของเอทิลีน ดังนั้นที่ค่า LHSV 0.5 h^{-1} พบว่าเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้เกิดค่าผลได้และค่าการเลือกของเอทิลีนสูงสุดที่ 77.61% และ 78.68% ตามลำดับ

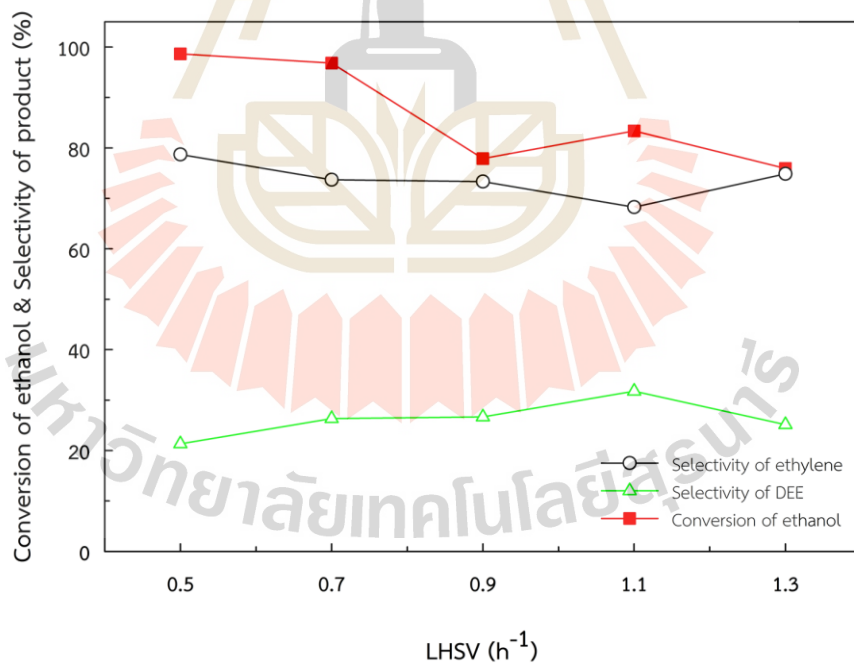
ต่อมาเมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์พลอยได้พบว่าค่าผลได้และค่าการเลือกของไดเอทิลอีเทอร์มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ จากที่กล่าวมาข้างต้นการเพิ่มอัตราการไหลของสารตั้งต้นหมายถึงระยะเวลาการคงอยู่ (Residence time) ของสารตั้งต้นหรือเอทานอลลดลงทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นมีการสัมผัสกับตำแหน่งกัมมันต์ลดลง ส่งผลให้โอกาสของการเกิดปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย (Lv et al., 2023; Ouyang et al., 2009)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

(a)



(b)



รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลกับ (a) ค่าร้อยละผลได้ (b) ค่าการเลือกของเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตเอทิลีนที่ LHSV แตกต่างกัน

4.3.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

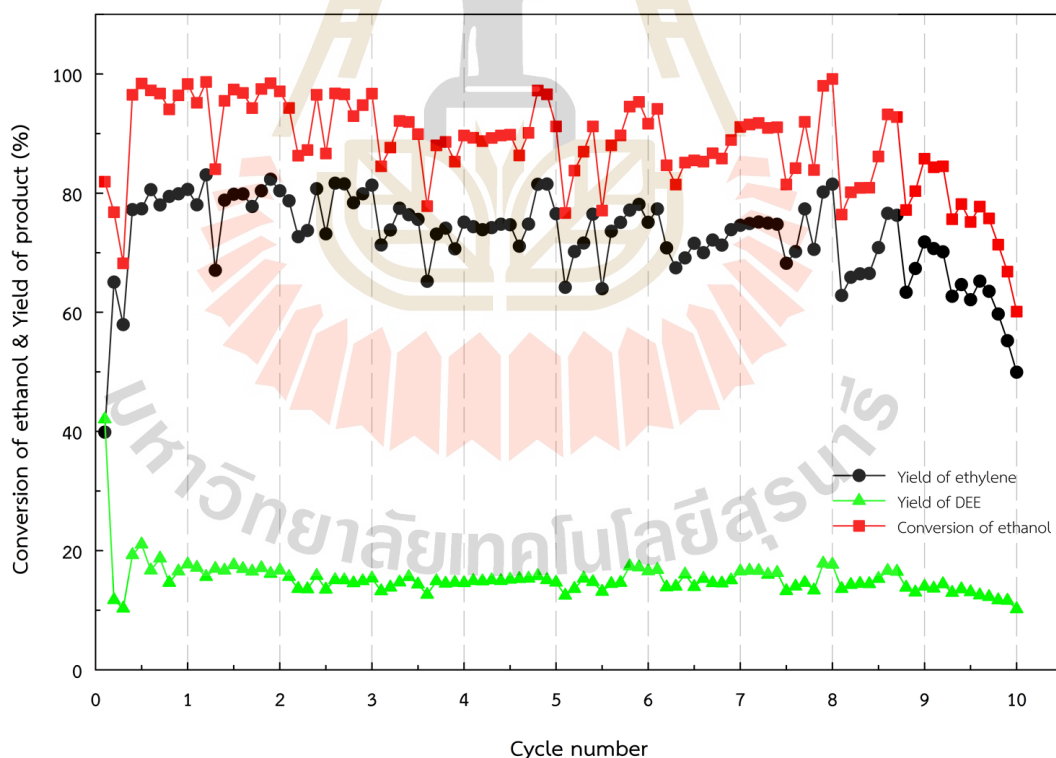
ผลการศึกษาประสิทธิภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ซึ่งทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 380°C และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 12 g ที่ความสูง 5.5 cm ของเครื่องปฏิกรณ์ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าที่ 0.5 h^{-1} โดยทำการศึกษาปฏิกิริยาเป็นรอบระยะเวลา 10 ชั่วโมงต่อการอบของการศึกษา เพื่อศึกษาค่าผลได้และค่าการเลือกของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในแต่ละรอบ ดังที่แสดงในรูป 4.13

ผลของระยะเวลาที่สารตั้งต้นไหลผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสอดคล้องกับค่าผลได้ของเอทิลีน นอกจากนี้ได้ค่าผลได้ของเอทิลีนสูงสุดอยู่ที่ 83.05% ที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลอยู่ที่ 98.67% สำหรับช่วงเวลา 100 ชั่วโมงที่ศึกษา (10 รอบการศึกษา) โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าผลได้ของเอทิลีนมีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ แสดงความผันผวนเล็กน้อยในแต่ละรอบของการศึกษา ซึ่งบ่งชี้ถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ และกิจกรรมการทำปฏิกิริยาในระยะยาวที่มีความเสถียรภาพ ความยืดหยุ่นต่อการปิดการใช้งานของตำแหน่งกัมมันต์ สำหรับผลิตภัณฑ์พลอยได้หรือไดเอทิลอีเทอร์เกิดผลผลิตที่น้อยมากเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์หลัก นอกจากนี้ผลผลิตที่ได้มีความผันผวนน้อย ซึ่งสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงในช่วงรอบที่ 1-3 พบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่ใกล้เคียงกัน หลังจากนั้นเมื่อเข้าสู่การทดสอบในรอบที่ 4 พบว่าประสิทธิภาพลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับในช่วงก่อนหน้าและคงที่จนถึงรอบการทดสอบในช่วงที่ 9 จนกระทั่งเข้าสู่ช่วงการทดสอบในรอบที่ 10 พบว่ามีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด

นอกจากนี้หากกล่าวถึงความบริสุทธิ์ของเอทิลีนที่ได้จากกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลพบว่าความเข้มข้นเอทิลีนที่ได้ในระยะเวลา 100 ชั่วโมง ถูกแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าเอทิลีนมีความเข้มข้นเฉลี่ยมากกว่า 80% โดยปกติแล้วความต้องการความเข้มข้นของเอทิลีนที่ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอยู่ที่ 99.5% และการป้อนเอทิลีนเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์องค์ประกอบของเอทิลีนอยู่ที่ประมาณ 80% (Santana et al., 2024) ดังนั้นผลิตภัณฑ์เอทิลีนที่ได้จากกระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์สามารถนำเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ได้เช่นเดียวกับเอทิลีนที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

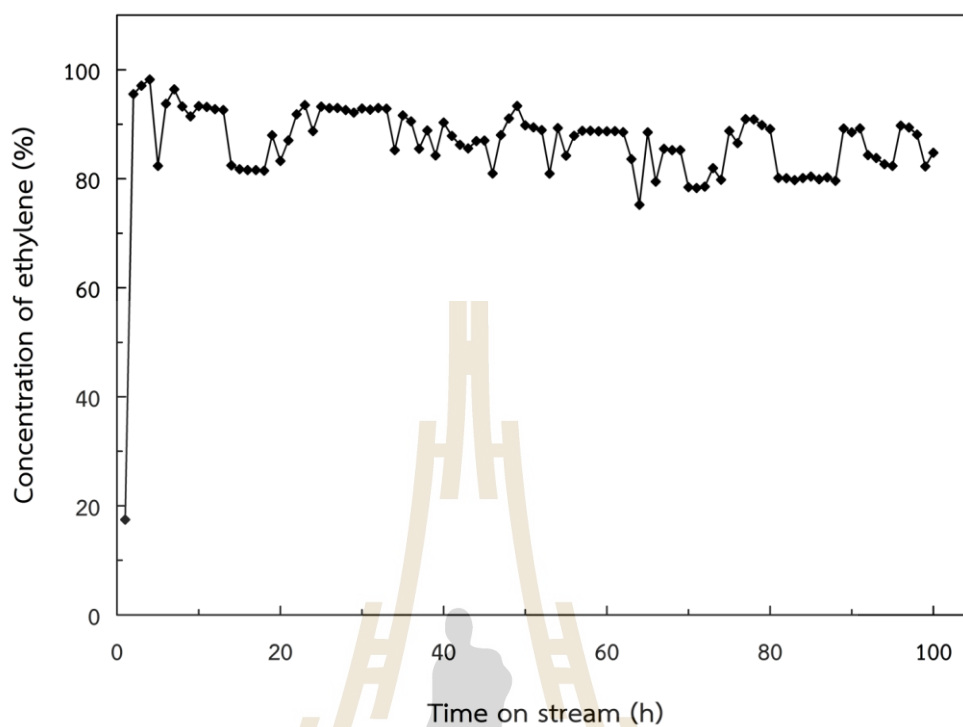
หากกล่าวถึงเสถียรภาพทางกายภาพของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 หลังการทดสอบปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 100 ชั่วโมงดังที่แสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าหลังการทดสอบมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นสีเทา เมื่อนำ SUZ-4 มาตรวจสอบผ่านวิธีการโดยประมาณ (Approximate method) สำหรับการวิเคราะห์ผ่านเครื่อง TGA ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.16 แสดงการสูญเสียน้ำหนัก (%) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ก่อนและหลังปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันเอทานอลเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

เมื่อวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักพบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200°C ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแสดงการสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรก ซึ่งอาจเกิดจากการกำจัดน้ำที่ดูดซับทางกายภาพและสารประกอบระเหยที่มีพันธะอ่อนๆ ต่อมาที่ช่วงอุณหภูมิ $200\text{--}600^{\circ}\text{C}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบแสดงให้เห็นถึงการสูญเสียน้ำหนักอย่างมีนัยสำคัญมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบ ซึ่งบ่งชี้ถึงการมีอยู่ของตะกอนโค้กหรือสารตกค้างอินทรีย์อื่นๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล (Park et al., 2022) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600°C ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ยังคงมีน้ำหนักสุดท้ายที่สูงกว่า ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วแสดงให้เห็นถึงการสูญเสียมวลรวมที่มากขึ้น ซึ่งยืนยันการสะสมของตะกอนคาร์บอน การสูญเสียน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบปฏิกิริยาบ่งชี้ถึงการสะสมของโค้ก ซึ่งเป็นปัญหาทั่วไปในปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันเอทานอล จากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวมาข้างต้นร่วมกับสัดส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยา 100 ชั่วโมงเทียบกับก่อนทำปฏิกิริยา พบว่ามีสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยรวมน้อยกว่า 7% แสดงถึงปริมาณการสะสมของสิ่งปนเปื้อนหลังการทำปฏิกิริยา 100 ชั่วโมงที่น้อยมาก ถือเป็นข้อดีสำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์



รูปที่ 4.13 ผลการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์

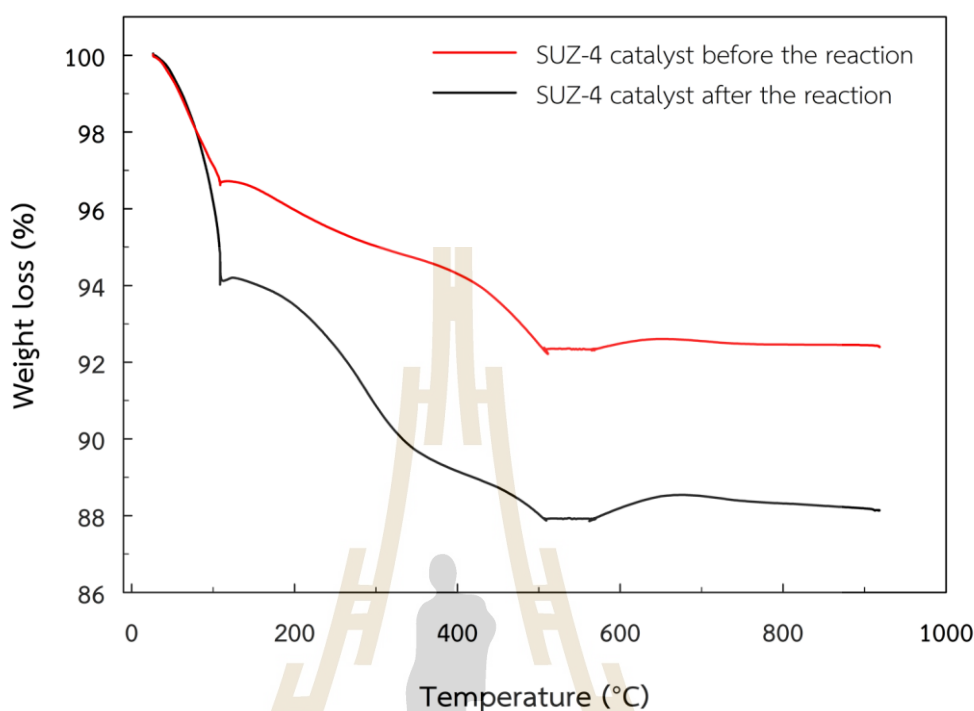
ระยะยาว 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 380°C และ $\text{LHSV} = 0.5\text{ h}^{-1}$



รูปที่ 4.14 ความเข้มข้นของเอทิลีนที่ได้จากการศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ระยะยาว 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 380°C และ LHSV = 0.5 h⁻¹



รูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของ SUZ-4 ซีโอไลต์ก่อนและหลังการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล เป็นระยะเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ SUZ-4 ซีโอไลต์ผ่านเครื่อง TGA ก่อนและหลังจากทำการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลที่ระยะเวลา 100 ชั่วโมง

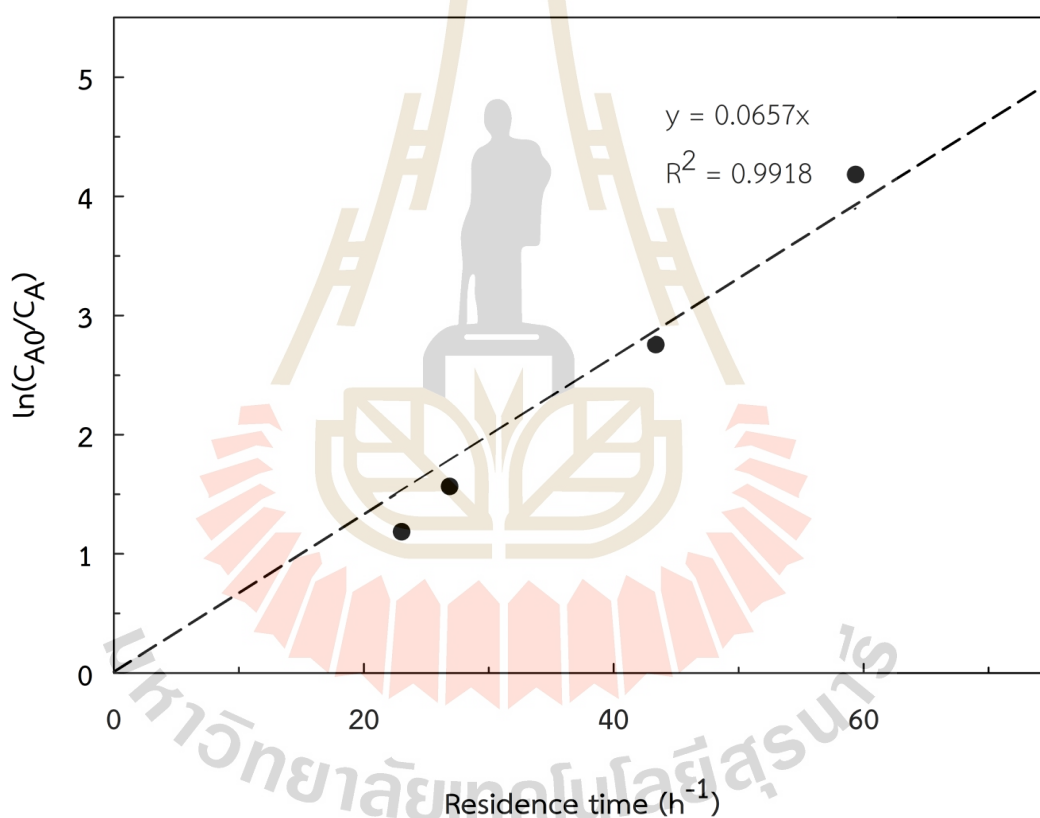
4.3.4 ผลการศึกษาหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ ผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 200-380°C จากผลการศึกษาของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล พบว่าอันดับของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (First-order reaction) (Becerra et al., 2018; DeWilde et al., 2014; Saito & Niiyama, 1987; Tripodi et al., 2019) จากสมการที่ 2.1.9 พบว่าสามารถหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant reaction) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$ เมื่อ A คือ เอทานอล และ $\frac{W}{V_0}$ โดยค่าความชัน (m) ที่ได้จากสมการเส้นตรง (Straight line) มีค่าเท่ากับ k'

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = \frac{k'W}{V_0} \quad 2.1.9$$

เมื่อ k' : ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (Rate constant per unit mass of catalyst, mol/g·h)

จากรูปที่ 4.17 แสดงผลการศึกษาที่สภาวะอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าที่แตกต่างกัน 4 สภาวะ คือ 0.5 h^{-1} 0.7 h^{-1} 1.1 h^{-1} และ 1.3 h^{-1} โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของเอทานอล จาก 0.19 mL/min 0.26 mL/min 0.42 mL/min และ 0.49 mL/min ตามลำดับ เทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป ณ ตำแหน่งของเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน ภายใต้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คงที่ (12 g) พบว่าให้แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงมีแนวโน้มเป็นเส้นตรงซึ่งตรงตามทฤษฎีเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ต่อมาเมื่อพิจารณาค่าความชันของสมการเส้นตรง พบว่าได้มีค่า 0.0657 ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ k' ดังนั้น k' จึงมีค่าเท่ากับ $0.0657 \text{ mol/g}\cdot\text{h}$



รูปที่ 4.17 ผลการศึกษาที่สภาวะอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้า เทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป ณ ตำแหน่งของเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน

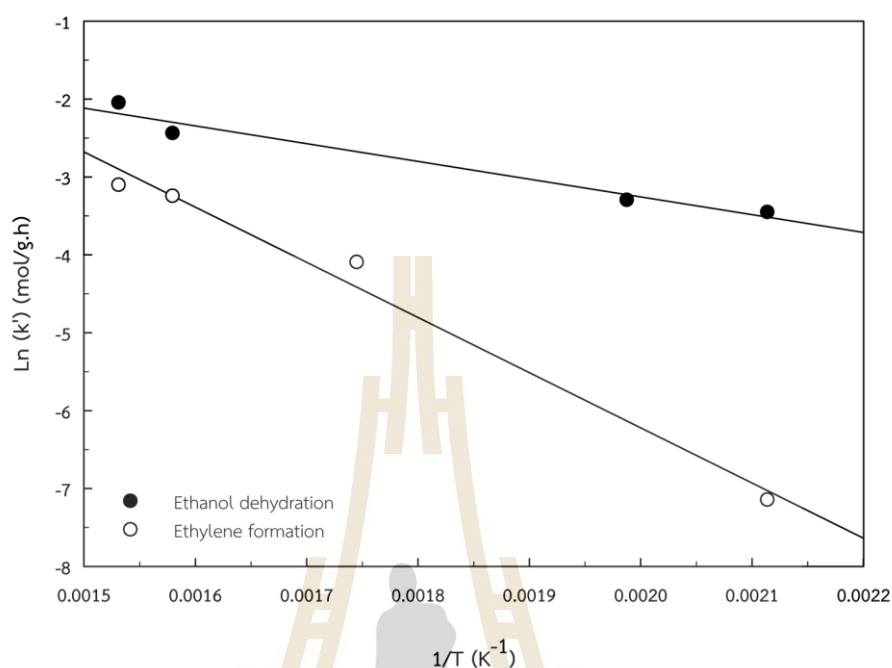
4.3.5 ผลการศึกษาหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอาร์เรเนียส

ทฤษฎีอาร์เรเนียส (Arrhenius theory) สามารถใช้อธิบายค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมีขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (Activation energy, E_a) และค่าคงที่ของอาร์เรเนียส (Arrhenius constant, A) สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ค่าพลังงานเหล่านี้สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์เชิงเส้นของสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) โดยที่ค่าคงที่ของปฏิกิริยาในแต่ละอุณหภูมิกำหนดมาจากข้อมูล ณ จุดเดียว (Single point data) ดังที่แสดงในสมการที่ 4.3.1 โดยในงานวิจัยนี้ได้กำหนดขอบเขตอุณหภูมิที่ศึกษาอยู่ในช่วง 200-380°C หรือ 473.15-653.15 K

โดยเมื่อพิจารณาการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลทั้งหมด พบว่าพลังงานกระตุ้นจะได้รับจากความชันและค่าคงที่ของอาร์เรเนียสสามารถหาได้จากจุดตัดแกน y ของสมการเส้นตรง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่า 18.963 kJ/mol และค่าคงที่ของอาร์เรเนียสมีค่า 3.695 mol/g_{cat}·h ในขณะเดียวกันหากพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอาร์เรเนียส มีค่าเท่ากับ 58.916 kJ/mol·K และ 2.8418×10^3 mol/g_{cat}·h ตามลำดับ

$$\ln k' = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \quad 4.3.1$$

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นกับงานวิจัยอื่นในปฏิกิริยาเดียวกันที่ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.4 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน โดยทั่วไปแล้วการศึกษาค่าพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีความซับซ้อนและผลกระทบของปัจจัยหลายประการ (Aali & Hadi, 2023) โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด SUZ-4 ซีโอไลต์ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ในระดับเครื่องปฏิกรณ์นำร่องนี้ถือเป็นครั้งแรกของการศึกษา อย่างไรก็ตามผลลัพธ์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงและอยู่ในช่วงเดียวกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ปฏิกิริยาเดียวกัน



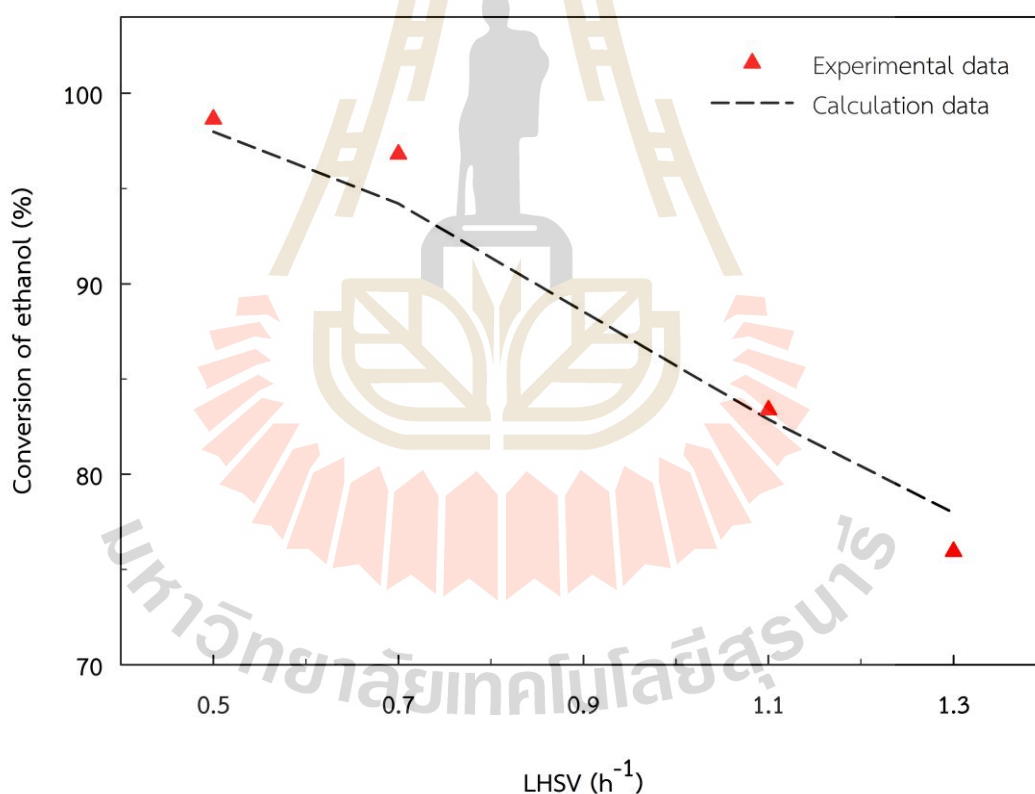
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการศึกษาของเอทานอลที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบระหว่างค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้กับค่าในงานวิจัยอื่น

E _a of reaction (kJ/mol)	E _a of ethylene (kJ/mol)	Reaction Temperature (°C)	Catalyst	Reference
50.0-54.0	-	100-500	ZSM-5	(Kim et al., 2015)
153.0-166.2	-	76-427	γ-Al ₂ O ₃	(Roy et al., 2012)
53.0-78.0	-	349-425	Amorphous alumina	(Bakoyannakis et al., 2001)
30.8	-	348-428	γ-aluminum oxide	(Miller & Kirk, 1962)
-	112.0-165.0	180-260	γ-Al ₂ O ₃	(Lee et al., 2017)
-	66.7	180	Ni-HZSM-5	(Sarve et al., 2020)
-	14.0	280-300	H-ZSM-5	(Becerra et al., 2018)
-	57.0	151-360	HZSM-5	(Chang et al., 1990)
18.96	58.92	200-380	SUZ-4	This study

4.3.6 ตรวจสอบความถูกต้องของค่าคงที่ปฏิกิริยา

การตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของค่าคงที่ปฏิกิริยาที่มีค่าเท่ากับ $0.0657 \text{ mol/g}\cdot\text{h}$ ในหัวข้อที่ 4.3.4 ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.19 ซึ่งตรวจสอบความแม่นยำโดยการทำนายค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่อุณหภูมิ 380°C ที่ค่า LHSV แตกต่างกันพบว่า ความสามารถในการทำนายค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลของค่าคงที่ปฏิกิริยาสามารถทำนายค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสังเกตจากค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Relative error) ที่แสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าให้ค่าความเบี่ยงเบนที่ต่ำกว่า 2.7% ดังนั้นเบื้องต้นการนำค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 เพื่อไปใช้ในการทำนายผลการทดลองสามารถทำได้ดี โดยให้ค่าความเบี่ยงเบนระหว่างผลการทดลองและผลของการคำนวณที่ต่ำกว่า 3%



รูปที่ 4.19 การเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองที่เสนอกับผลการทดลองสำหรับการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่อุณหภูมิ 380°C

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ของแบบจำลองที่เสนอกับผลการทดลองสำหรับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380°C

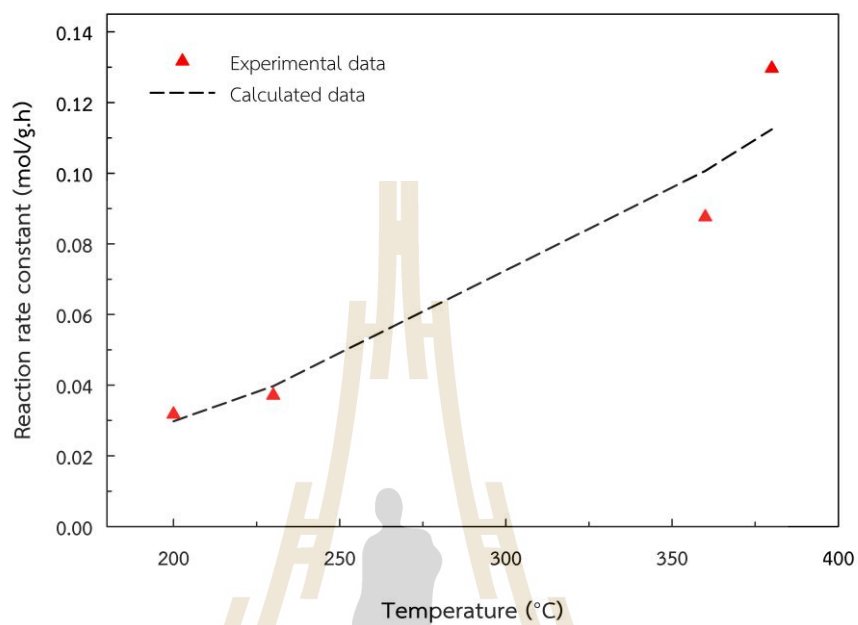
LHSV	Conversion of ethanol (%)		Relative error
(h ⁻¹)	Experiment	Calculated	(%)
0.5	98.64	97.98	0.67
0.7	96.81	94.21	2.68
1.1	83.37	82.87	0.60
1.3	75.94	77.96	2.65

4.3.7 ตรวจสอบความถูกต้องของค่าพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของอาร์เรเนียส

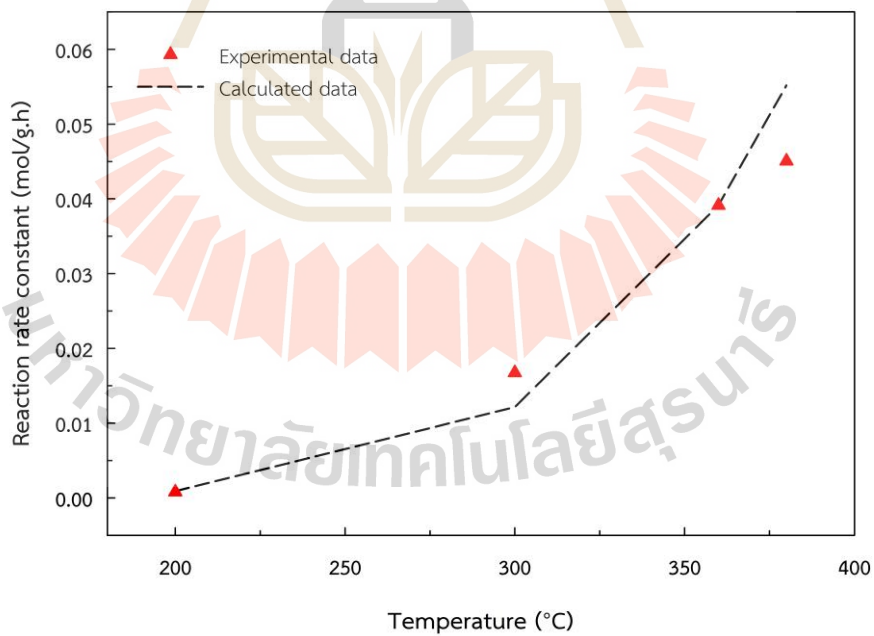
การตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลและปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิ 200-380°C และ LHSV = 0.9 h⁻¹ ในหัวข้อที่ 4.3.5 ที่ทำการเปรียบเทียบค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากการทดลองกับการคำนวณ ซึ่งถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.20

ผลการศึกษาพบว่าพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของอาร์เรเนียสสามารถทำนายค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้มาจากการทดลอง โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณมีการเบี่ยงเบนจากการทดลองมากขึ้นเล็กน้อย สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ดังที่แสดงในรูปที่ 4.20(a) ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากหลายปัจจัย เช่น การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะมักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูง โดยสมการที่ใช้ในการศึกษาไม่สามารถครอบคลุมปัจจัยอื่นๆที่เกิดขึ้นได้อย่างครบถ้วน ต่อมาเมื่อพิจารณารูปที่ 4.20(b) สำหรับการเปรียบเทียบค่าคงที่ของปฏิกิริยาของการผลิตเอทิลีนในปฏิกิริยาเดียวกันนี้ พบว่าผลการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากค่าพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของอาร์เรเนียสมีความแม่นยำและมีการเบี่ยงเบนจากค่าของการทดลองเพียงเล็กน้อยเท่านั้น อย่างไรก็ตามความแม่นยำของแบบจำลองอาร์เรเนียสนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณข้อมูลเพื่อให้เกิดความแม่นยำของตัวแปร

(a)



(b)

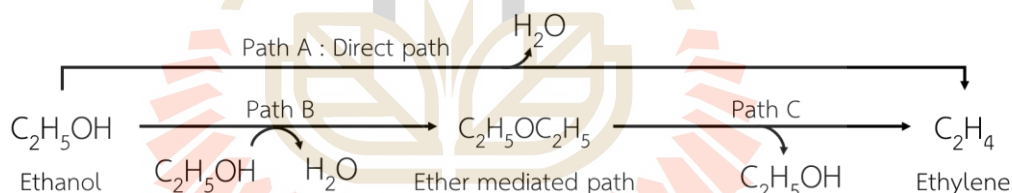


รูปที่ 4.20 การเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลองสำหรับ (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลและ (b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ที่ $LHSV = 0.9 \text{ h}^{-1}$

4.4 ผลการศึกษาและวิเคราะห์แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ดังรูปที่ 4.21 พบว่ามีกลไกการเกิดขึ้นได้ 2 เส้นทางหลัก คือ เส้นทางที่ 1 เป็นเส้นทางโดยตรงของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยมีผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นน้ำ (By-product) ในขณะที่เส้นทางที่ 2 ประกอบด้วยเส้นทาง B (Path B) และเส้นทาง C (Path C) ซึ่งเริ่มต้นจากเส้นทาง B ที่มีเอทานอล 2 โมเลกุล เกิดปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl Ether) และน้ำ หลังจากนั้นจึงเข้าสู่เส้นทาง C คือ เกิดการแตกพันธะของโมเลกุล ไดเอทิลอีเทอร์เกิดเป็นโมเลกุลเอทานอลและเอทิลีน

การศึกษแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์นี้จึงศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันทั้งสองเส้นทาง โดยในหัวข้อที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้จะแสดงผลการศึกษาและวิเคราะห์แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นทั้งในเส้นทาง A และ B คือ โมเลกุลเอทานอล 1 โมเลกุล (C_2H_5OH) และ 2 โมเลกุล ($2C_2H_5OH$) ตามลำดับ จากนั้นศึกษาแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ทั้งในเส้นทาง A และ C คือ โมเลกุลเอทิลีนกับโมเลกุลของน้ำ ($C_2H_4+H_2O$) และโมเลกุลเอทิลีนเอทานอล และน้ำ ($C_2H_5OH+C_2H_4+H_2O$) เมื่อได้แบบจำลองโครงสร้างที่เหมาะสมและมีความเสถียรแล้ว ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในที่นี้ผ่านวิธี Nudged Elastic Band (NEB)

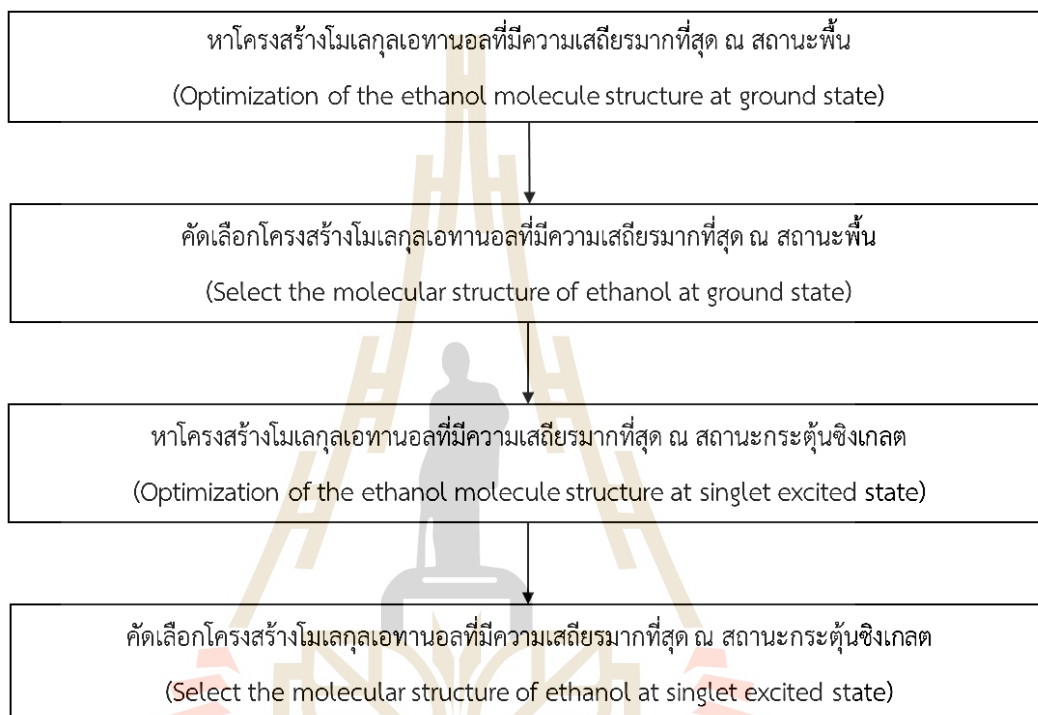


รูปที่ 4.21 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน (Batchu et al., 2020)

4.4.1 หาโครงสร้างที่เสถียรสุดของโมเลกุลเอทานอล ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 และ 2 (Optimization of ethanol molecule in the electronic ground state and of reaction path 1 and 2)

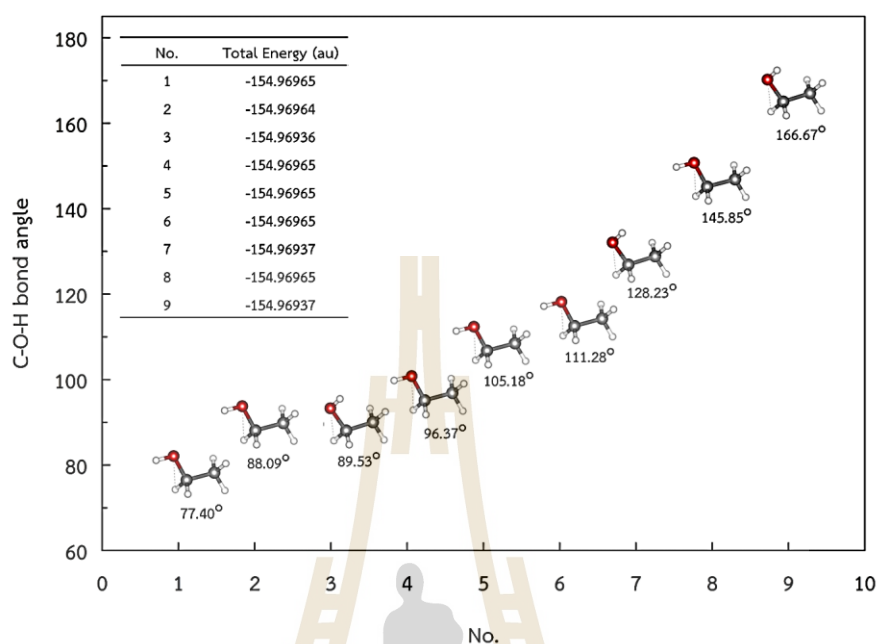
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีนและน้ำ ส่วนผลิตภัณฑ์รองเป็นไดเอทิลอีเทอร์ ดังนั้นในส่วนของการศึกษาและวิเคราะห์แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นเพื่อหาโครงสร้างโมเลกุลที่มีความเสถียรและเหมาะสมที่สุด โดยจะทำการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอลที่ 2 สถานะหลัก คือ ในสถานะพื้น (Ground state) หรือที่สภาวะของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนอยู่ในระดับพลังงานต่ำที่สุดและเป็น

การกระตุ้นในแนวตั้ง (Single point molecular vertical excitation in the S_1 state) หรือสถานะของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าสถานะพื้น โดยที่ไม่ต้องปรับรูปทรงและตำแหน่งของโครงสร้างโมเลกุล ส่งผลให้โครงสร้างโมเลกุลคงที่หรือโครงสร้างเดียวกับสถานะพื้น ซึ่งทั้งสองสถานะนี้ศึกษาในสถานะแก๊ส (Gas phase) ในสถานะแวลูมไดอิเล็กตริกต่ำสุด ($\epsilon = 1$) ซึ่งมีลำดับการศึกษาดังที่แสดงในรูปที่ 4.22



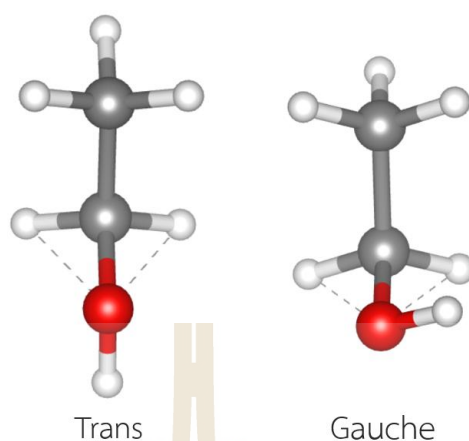
รูปที่ 4.22 ลำดับการศึกษาและวิเคราะห์ของแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้น

ผลการศึกษาแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นนี้ในสถานะแก๊ส เริ่มต้นจากการหาโครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุล (Optimization) และคำนวณพลังงาน (Energy) ของโมเลกุล ณ โครงสร้างนั้นๆ ตามรูปที่ 4.23 แสดงผลการศึกษาหาโครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุลเอทานอลที่ตำแหน่งหรือระยะพิกัด (Coordinate) ของอะตอมที่แตกต่างกัน โดยทำการเปรียบเทียบพลังงานที่ต่ำที่สุดหรือมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุด เพื่อนำโครงสร้างมาใช้ในการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ต่อไป



รูปที่ 4.23 ผลกระบวนการปรับระบบพิกัดของโครงสร้างเอทานอลที่ถูกปรับเปลี่ยนขนาดของมุมระหว่างพันธะ C-O-H

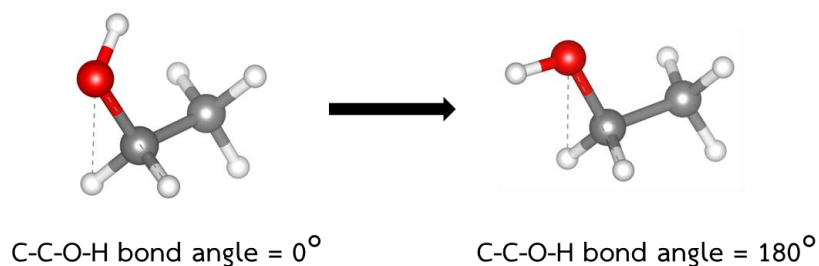
จากรูปที่ 4.24 แสดงผลการออกแบบโมเลกุล (Molecular design) จากโปรแกรม Gauss View เวอร์ชัน 6.0 ทำการออกแบบโมเลกุลของเอทานอลทั้งหมด 9 แบบ โดยแต่ละโมเลกุลมีความแตกต่างกันที่ระยะพิกัดของอะตอมของไฮโดรเจน (Hydrogen, H) ส่วนที่ทำพันธะกับออกซิเจน (Oxygen, O) เนื่องจากระยะพิกัดของอะตอมของไฮโดรเจนนี้สามารถจัดเรียงตัวในที่ว่าง เรียกว่า คอนฟอร์เมชัน (Conformation) ที่ต่างกัน 2 แบบ คือ แบบแรกเรียกว่า เกาซ์ (Gauche conformer) และแบบที่สองเรียกว่า ทรานส์ (Trans-) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.25 ซึ่งการออกแบบโมเลกุลของเอทานอล 9 แบบนี้ ได้ทำการสุ่มปรับเปลี่ยนขนาดของมุมระหว่างพันธะ C-O-H ที่องศาต่างๆ เพื่อมาคำนวณหาพลังงาน และปรับเปลี่ยนพิกัดของเอทานอลเพื่อให้ได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุดผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 โดยกำหนดวิธีในการคำนวณ (Basis set) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ที่ระดับ B3LYP/aug-cc-pVDZ (Fang et al., 2015; Fileti et al., 2008; Jara-Toro et al., 2018; Malloum et al., 2023; Malloum et al., 2019; Malloum et al., 2020)



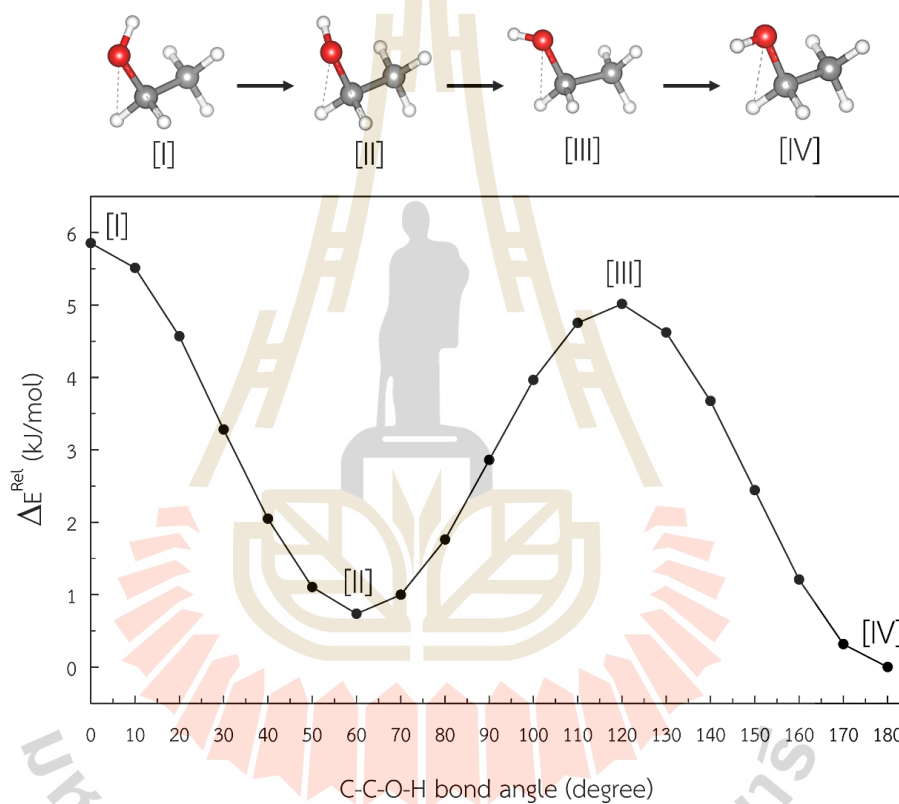
รูปที่ 4.24 คอนฟอร์เมชันของเอทานอล

เมื่อพิจารณาพลังงานรวม (Total energy, E^{tot}) ของโมเลกุลนั้นๆ พบว่าที่คอนฟอร์เมชันแบบทรานส์หรือที่ No. 1 ให้ผลการปรับเปลี่ยนพิกัดแบบทรานส์ที่ให้พลังงานรวมต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับคอนฟอร์เมชันแบบเดียวกัน โดยให้ค่าพลังงานรวมที่ต่ำกว่าแบบเกาส์หรือที่ No. 7 ซึ่งให้ผลการปรับเปลี่ยนพิกัดแบบทรานส์ที่ให้พลังงานรวมต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับคอนฟอร์เมชันแบบเดียวกัน คือ -154.970 au และ -154.969 au ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่าคอนฟอร์เมชันแบบทรานส์มีความเสถียรของโครงสร้างโมเลกุลมากกว่าแบบเกาส์ โดยมุมระหว่างพันธะของ C-O-H มีค่า 109° ต่อมานำโครงสร้างที่เสถียรที่สุดหรือมีค่าพลังงานรวมต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ โครงสร้างอื่นๆ ทั้ง 9 แบบ คือผลการปรับเปลี่ยนพิกัดของเอทานอลที่ No. 1 มาทำการปรับมุมระหว่างพันธะ C-C-O-H ในช่วง $0-180^\circ$ โดยทำการเปลี่ยนแปลงครั้งละ 10° (Guirgis et al., 2000) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.25 เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดอีกครั้ง

จากรูปที่ 4.26 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง มุมระหว่างพันธะ C-C-O-H ในช่วง $0-180^\circ$ และพลังงานสัมพัทธ์ (Relative Energy) ของโครงสร้างเอทานอล ซึ่งจุดที่ดีที่สุดหรือจุดที่มีค่าพลังงานต่ำที่สุด (Global minimum) ของโครงสร้างเอทานอล พบว่ามุมระหว่างพันธะ C-C-O-H ที่ 180° หรือ No.19 ให้ผลการปรับเปลี่ยนพิกัดแบบทรานส์ พบว่าให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับที่มุมระหว่างพันธะ C-C-O-H อื่นๆ ทั้ง 18 แบบ รวมถึงเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างแบบเกาส์ ที่ผล No.7 ซึ่งมีมุมระหว่างพันธะ C-C-O-H ที่ 60° ซึ่งเป็นจุดพลังงานต่ำรองลงมาในช่วงนั้น (Local minimum) ให้ค่าพลังงานรวมที่ -154.969 au ดังนั้นแบบโครงสร้าง No.19 จะถูกนำมาใช้เป็นโครงสร้างหลักของเอทานอลในการทำแบบจำลองต่อไป



รูปที่ 4.25 การปรับระบบพิกัดของโครงสร้างเอทานอลที่ถูกปรับเปลี่ยนขนาดของมุมระหว่างพันธะ C-C-O-H



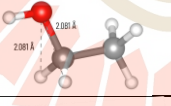
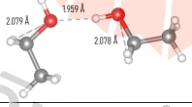
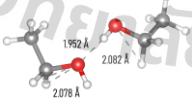
รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมระหว่างพันธะ C-C-O-H และพลังงานสัมพัทธ์ของโครงสร้างเอทานอล

ลำดับถัดมา มีการปรับวิธีในการคำนวณจากเดิมด้วยทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/au-g-cc-pVDZ เป็น B3LYP/au-g-cc-pVTZ ที่มีขนาดและความละเอียดมากกว่า โดยนำโครงสร้างโมเลกุลที่ผ่านการปรับโครงสร้างที่เหมาะสมในระดับ B3LYP/au-g-cc-pVDZ (No. 19) มาใช้ปรับโครงสร้างโมเลกุลต่อในระดับ B3LYP/au-g-cc-pVTZ ณ สถานะพื้น ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 4.6 ต่อมาเมื่อได้โครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสมที่สุดในสถานะพื้นแล้ว ต่อมานำระบบโครงสร้างนี้มาทำการศึกษาหาโครงสร้างที่เหมาะสมของเอทานอล ณ โครงสร้างของ

การกระตุ้นในแนวตั้งซึ่งไม่มีการปรับตำแหน่งระบบพิกัด กล่าวคือโครงสร้างของโมเลกุลจะคงที่และคำนวณเฉพาะคุณสมบัติทางสถานะกระตุ้นเท่านั้น ผ่านวิธีในการคำนวณในระดับ B3LYP/aug-cc-pVTZ ผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ดังที่แสดงในตารางที่ 4.6

เช่นเดียวกันกับการหาระบบพิกัดที่เหมาะสมของโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอล 2 โมเลกุล เริ่มต้นจากการออกแบบโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอล 2 โมเลกุลทำได้จากโปรแกรม Gauss View เวอร์ชัน 6.0 โดยกำหนดวิธีในการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/aug-cc-pVTZ ซึ่งการจัดเรียงโมเลกุลนั้น Umer และคณะ (Umer et al., 2015) และ Finneran และคณะ (Finneran et al., 2016) มีการออกแบบการจัดวางของเอทานอล 2 โมเลกุลทั้งแบบแก๊สและแบบทรานส์ไวด์ 2 แบบ เมื่อได้การจัดวางโมเลกุลแล้ว ต่อมานำโครงสร้างแบบจำลองนี้เข้าสู่การคำนวณหาค่าพลังงาน และปรับเปลี่ยนพิกัดของเอทานอล 2 โมเลกุลผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 แสดงผลการศึกษาระบบพิกัดของทั้งสองโครงสร้างโมเลกุลเอทานอล 2 โมเลกุล

ตารางที่ 4.6 ผลการคัดเลือกโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอลที่มีความเสถียรที่สุด ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง

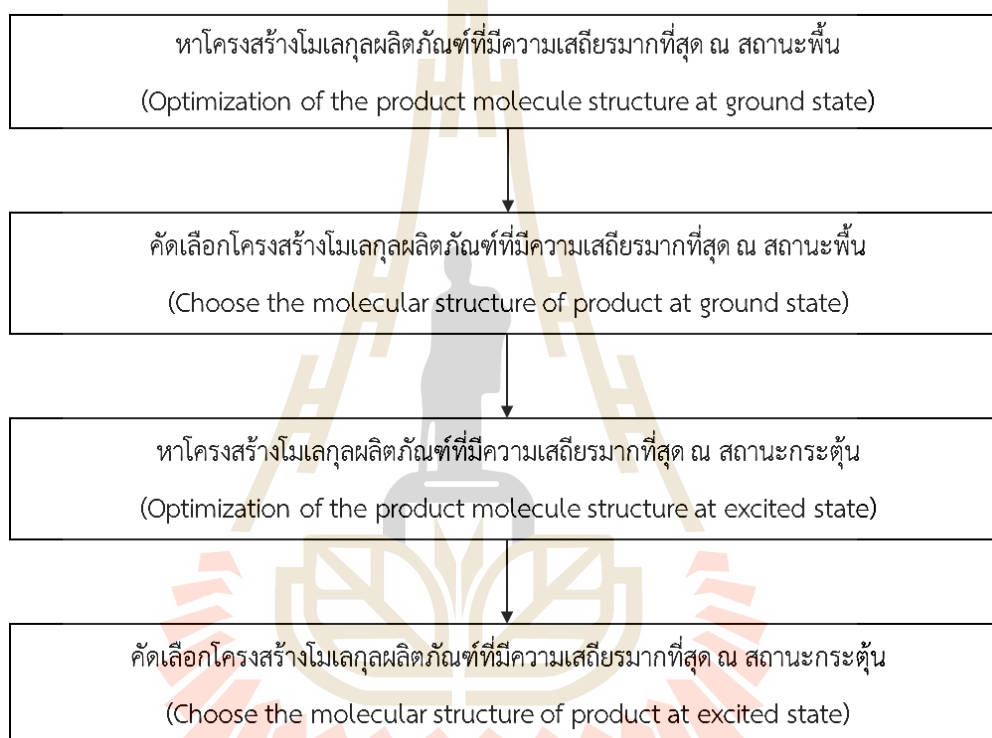
No.	Ethanol molecule	Ground state	Single point molecular vertical excitation	
		E^{tot} (au)	E^{tot} (au)	ΔE^{ex} (ev)
1		-155.015	-154.787	6.198 (200 nm)
2		-310.036	-309.824	5.756 (215 nm)
3		-310.036	-309.827	5.684 (218 nm)

E^{tot} : Total Energy

ΔE^{ex} : Excitation energy difference

4.4.2 หาโครงสร้างที่เสถียรสุดของโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 (Optimization of the product structures in the electronic ground state and single point molecular vertical excitation in the S_1 state of reaction path 1)

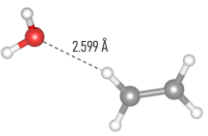
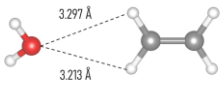
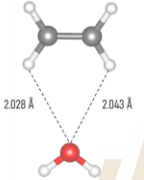
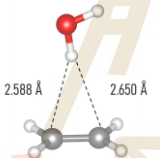
ตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.4.1 ในงานวิจัยนี้มีผลิตภัณฑ์หลักที่ทำการศึกษา คือ เอทิลีน และน้ำ ส่วนผลิตภัณฑ์รองเป็นไดเอทิลอีเทอร์ โดยมีลำดับและขั้นตอนการศึกษาวิเคราะห์แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ ดังที่แสดงในรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 ลำดับการศึกษาและวิเคราะห์ของแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์

ผลการหาระบบพิกัดที่เสถียรของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 เริ่มต้นที่การสร้างแบบจำลองโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ประกอบไปด้วย 2 สาร คือ เอทิลีน และน้ำ ผ่านการออกแบบโมเลกุลโดยใช้โปรแกรม Gauss View เวอร์ชัน 6.0 ในที่นี้ได้ทำการจัดเรียงตำแหน่งของทั้งสองสารนี้แตกต่างกัน 4 รูปแบบ โดยใช้ความสัมพันธ์ของพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) (Kollman & Allen, 1972) ระหว่างอะตอมของออกซิเจนและไฮโดรเจนของทั้ง 2 สาร ซึ่งในตารางที่ 4.7 แสดงผลการปรับเปลี่ยนพิกัดของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ โดยใช้โปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 ซึ่งใช้วิธีในการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/aug-cc-pVTZ

ตารางที่ 4.7 ผลการคัดเลือกโครงสร้างผลิตภัณฑ์ของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ที่มีความเสถียรที่สุด ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง

No.	Product molecule in path A	Ground state	Single point molecular vertical excitation	
		E^{tot} (au)	E^{tot} (au)	ΔE^{ex} (ev)
1		-154.949	-154.776	5.966 (207 nm)
2		-154.948	-154.773	6.034 (205 nm)
3		-154.948	-154.777	5.921 (209 nm)
4		-154.998	-154.747	6.826 (181 nm)

E^{tot} : Total Energy

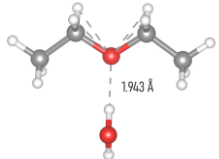
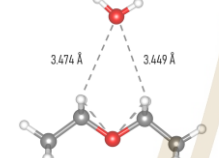
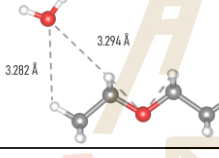
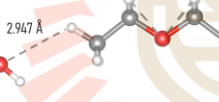
ΔE^{ex} : Excitation energy difference

ลำดับถัดมาคือการหาระบบพิกัดที่เสถียรและเหมาะสมของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำและไดเอทิลอีเทอร์ที่ออกแบบโมเลกุลผ่านโปรแกรม Gauss View เวอร์ชัน 6.0 ที่ B3LYP/au-cc-pVTZ โดยสามารถแบ่งการจัดเรียงตำแหน่งของสองสารนี้แตกต่างกัน 4 รูปแบบ โดยใช้ความสัมพันธ์พันธะไฮโดรเจน (Kollman & Allen, 1972) และขั้นตอนเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ของน้ำและเอทิลีน จากผลการศึกษาในตารางที่ 4.8 พบว่าโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์แบบที่ 1 ให้ค่าพลังงานรวมที่ต่ำที่สุดอยู่ที่ -310.042 au ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าโครงสร้างโมเลกุลนี้มีความเสถียรมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอีก 3 แบบ

เมื่อพิจารณาระบบพิกัดที่เสถียรและเหมาะสมของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ณ โครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ที่ประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำและไดเอทิลอีเทอร์ จากโครงสร้างโมเลกุลทั้งหมด 4 รูปแบบ ณ สถานะพื้นนำมาผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 ใช้วิธีและเงื่อนไขเช่นเดียวกับสถานะพื้น โดยใน

ตารางที่ 4.8 ได้แสดงผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลทั้ง 4 แบบ ณ โครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง

ตารางที่ 4.8 ผลการปรับระบบพิกัดของโครงสร้างผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

No.	Product molecule in path B	Ground state	Single point molecular vertical excitation	
		E^{tot} (au)	E^{tot} (au)	ΔE^{ex} (ev)
1		-310.042	-309.809	6.356 (195 nm)
2		-310.035	-309.835	5.443 (227 nm)
3		-310.035	-309.833	5.52 (224 nm)
4		-310.035	-309.818	5.906 (209 nm)

E^{tot} : Total Energy

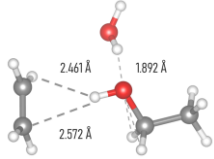
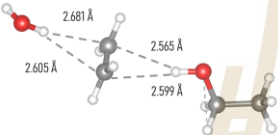
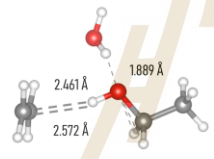
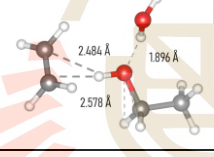
ΔE^{ex} : Excitation energy difference

ลำดับถัดมาผลการหาระบบพิกัดที่เสถียรและเหมาะสมของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นที่เงื่อนไข B3LYP/aug-cc-pVTZ ของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C ประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำ เอทิลีน และเอทานอลที่ถูกออกแบบโมเลกุลผ่านโปรแกรม Gauss View เวอร์ชัน 6.0 โดยสามารถแบ่งการจัดเรียงตำแหน่งของสองสารนี้แตกต่างกัน 4 รูปแบบ โดยใช้ความสัมพันธ์และขั้นตอนเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ด้านบนของพันธะไฮโดรเจน (Kollman & Allen, 1972) ซึ่งผลการศึกษาในตารางที่ 4.9 แสดงผลการหาโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม

สำหรับสถานะ ณ โครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของระบบพิกัดที่เสถียรและเหมาะสมของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ ในกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C ที่ประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำ เอทิลีน และเอทานอลจากที่กล่าวในข้างต้น ทั้งหมด 4 รูปแบบจากโครงสร้างโมเลกุล ณ สถานะพื้นนำมาผ่านโปรแกรม TURBOMOLE Program Package เวอร์ชัน 7.80 ใช้วิธีและ

เงื่อนไขเช่นเดียวกับสถานะพื้น โดยในตารางที่ 4.9 ได้แสดงผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลทั้ง 4 แบบ ณ โครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้ง

ตารางที่ 4.9 ผลการปรับระบบพิกัดของโครงสร้างผลิตภัณฑ์ ณ สถานะพื้นและโครงสร้างของการกระตุ้นในแนวตั้งของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

No.	Product molecule in path C	Ground state	Single point excited state	
		E^{tot} (au)	E^{tot} (au)	ΔE^{ex} (ev)
1		-310.021	-309.784	6.459 (191 nm)
2		-310.022	-309.782	6.532 (189 nm)
3		-310.014	-309.804	5.735 (216 nm)
4		-310.021	-309.78	6.559 (189 nm)

E^{tot} : Total Energy

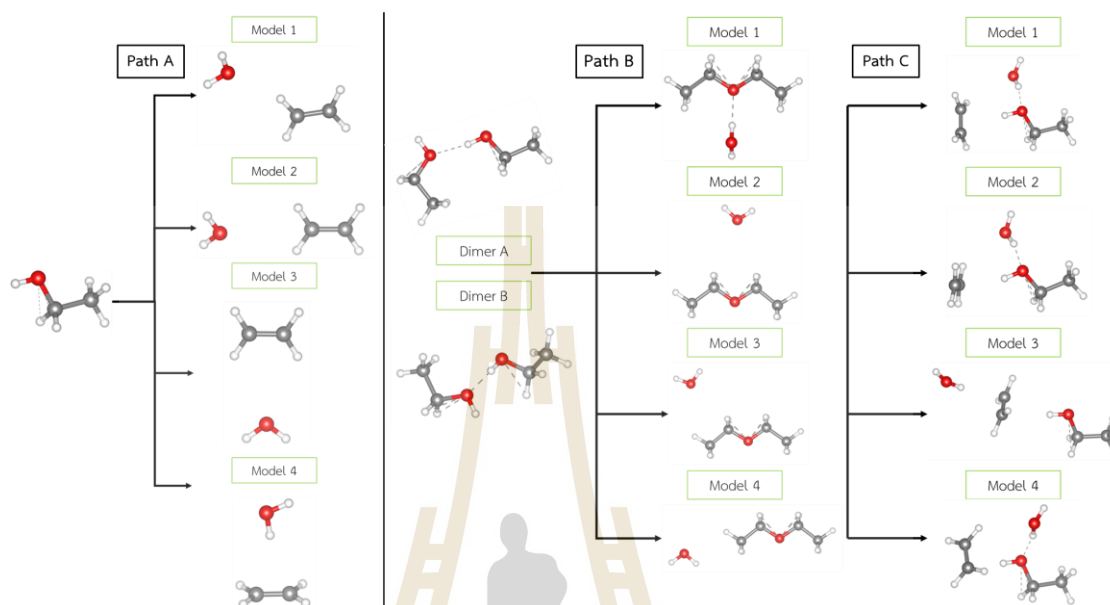
ΔE^{ex} : Excitation energy difference

4.4.3 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB)

ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) โดยจะนำแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับระบบพิกัดแล้วในสถานะพื้น นำมาวิเคราะห์และคำนวณผ่านโปรแกรม TURBOMOLE เวอร์ชัน 7.80 เพื่อศึกษาเส้นทางของปฏิกิริยาและสถานการณ์เปลี่ยนแปลงระหว่างสารตั้งต้นและสถานะของผลิตภัณฑ์ ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (DFT) ที่ระดับ B3LYP/au-g-cc-Pvtz

ในการศึกษาครั้งนี้ได้แบ่งการศึกษากลไกปฏิกิริยาออกเป็น 3 แบบดังที่แสดงในรูป 4.28 แสดงแผนผังการศึกษาเส้นทางของปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ผ่าน

วิธี NEB สำหรับกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 และ 2 ที่สามารถแบ่งเส้นทางปฏิกิริยาย่อยออกเป็นเส้นทาง A B และ C

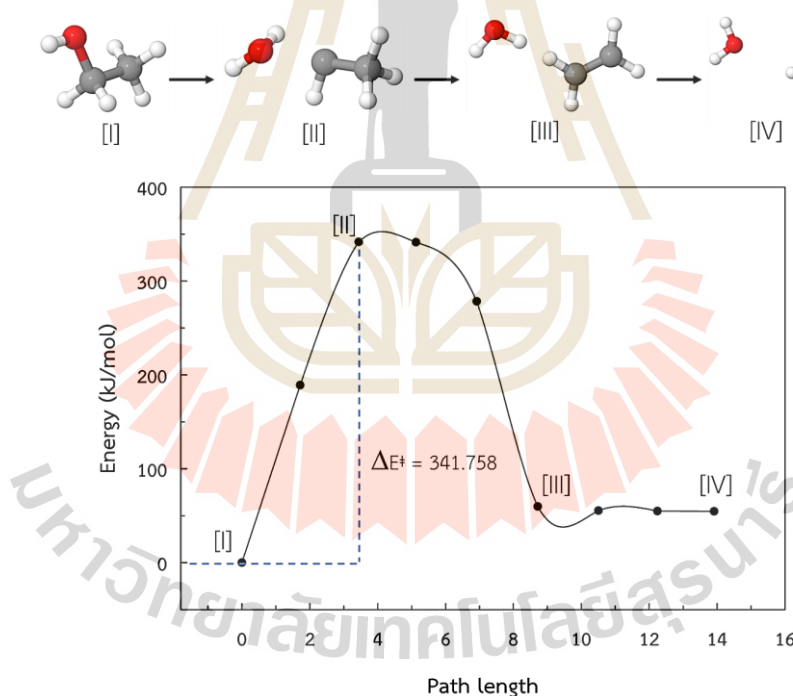


รูปที่ 4.28 แผนผังโครงสร้างโมเลกุลการศึกษาเส้นทางของปฏิกิริยาที่ศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ผ่านวิธี NEB สำหรับกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 และ 2 ที่สามารถแบ่งเส้นทางปฏิกิริยาย่อยออกเป็นเส้นทาง A B และ C

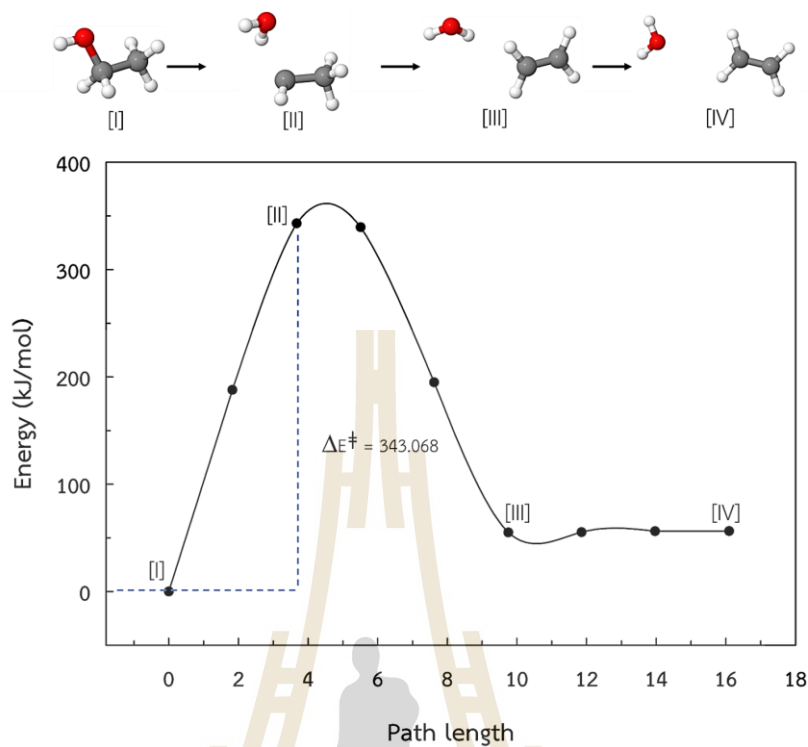
4.4.3.1 แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A

การศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB โดยทำการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้น 1 แบบโครงสร้างกับโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ทั้ง 4 แบบโครงสร้างโมเลกุลในรูปที่ 4.29 4.30 และ 4.31 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No.1 No.2 และ No.3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้น อย่างที่ทราบกันดีโมเลกุลของเอทานอล (C_2H_5OH) ประกอบไปด้วยหมู่เอทิล (Ethyl group, C_2H_5) และหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, OH) โดยที่หมู่ไฮดรอกซิลสามารถจัดเรียงโครงสร้างเดิมของโมเลกุลน้ำใหม่ได้โดยใช้พันธะไฮโดรเจน (Li et al., 2018) จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน (Energy, kJ/mol) และระยะทางทั้งหมดตามเส้นทาง ที่ประมาณค่าระหว่างสถานะเริ่มต้น และสถานะสุดท้ายของระบบ (Path length) อีกนัยหนึ่งหมายถึงจำนวนรูปภาพหรือจุดข้อมูลในช่วงระหว่างสถานะเริ่มต้นจนถึงสถานะสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเพื่อใช้แสดงเส้นทางปฏิกิริยา ในกรณีที่เส้นทางยาวกว่าจะมีจุดข้อมูลมากกว่ามีผลทำให้สามารถแสดงสถานะการเปลี่ยนแปลง และโครงสร้างได้แม่นยำมากกว่าเส้นทางที่มีระยะสั้น (Jonsson et al., 1998; Uberuaga & Jonsson, 2000)

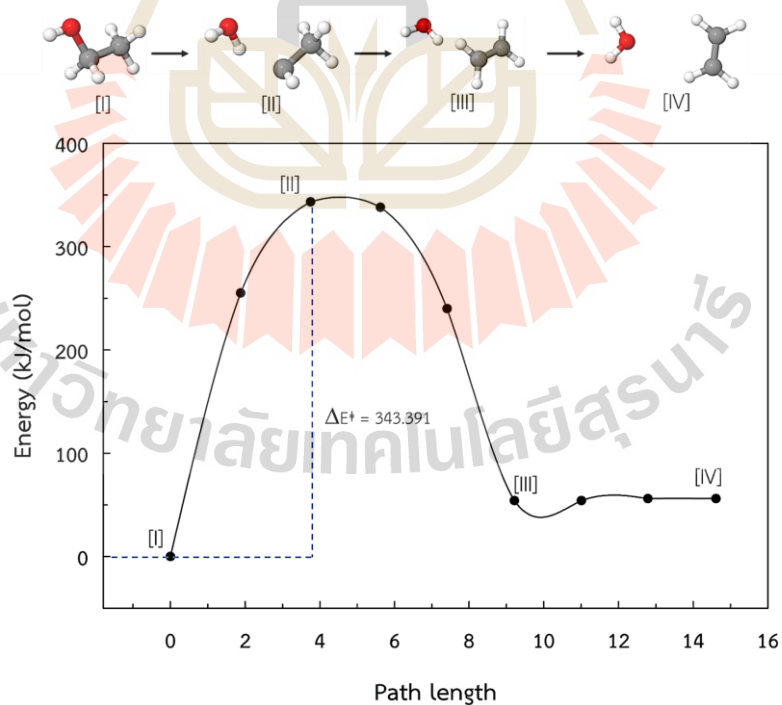
จากรูปที่ 4.29 4.30 และ 4.31 ผลการศึกษาพบว่าที่ตำแหน่งเริ่มต้น คือ สารตั้งต้น [I] ซึ่งมีพลังงานต่ำที่สุด เมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอล จะส่งผลให้มีค่าพลังงานสูงขึ้น [II] ซึ่งตำแหน่งนี้ คือ สถานะแทรนซิชัน (Transition state) (Gray, 2000) จากภาพ โครงสร้างโมเลกุลมีการแตกตัวของไฮโดรเจน และออกซิเจน เพื่อไปประกอบตัวเป็นโครงสร้างโมเลกุลของน้ำ ซึ่งทั้งสองตำแหน่งนี้ใช้ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, $\Delta E^\ddagger$) 341.758 343.068 และ 343.391 kJ/mol ตามลำดับ ต่อมาเมื่อมีการคายพลังงานของสารที่ตำแหน่ง [III] พบว่าตำแหน่งของไฮโดรเจนที่ O-H₃ ถูกแตกตัวไปยังพันธะ C-H แทนเพื่อให้โครงสร้างโมเลกุลเกิดความสมมาตร มีผลทำให้พลังงานมีค่าลดลง (Pearson, 1969) ต่อมาได้มีการปรับระบบพิกัดของโครงสร้างโมเลกุลของเอทิลีน และน้ำให้เหมือนกับผลิตภัณฑ์ที่ตำแหน่ง [IV] ซึ่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล เพื่อผลิตเอทิลีน และน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) (Bedia et al., 2011) ซึ่งจากรูปที่ 4.29 4.30 และ 4.31 แสดงการดูดพลังงานของสาร โดยตำแหน่ง [IV] มีค่าการดูดพลังงานอยู่ที่ 54.533 56.316 และ 56.062 kJ/mol ตามลำดับ



รูปที่ 4.29 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 1



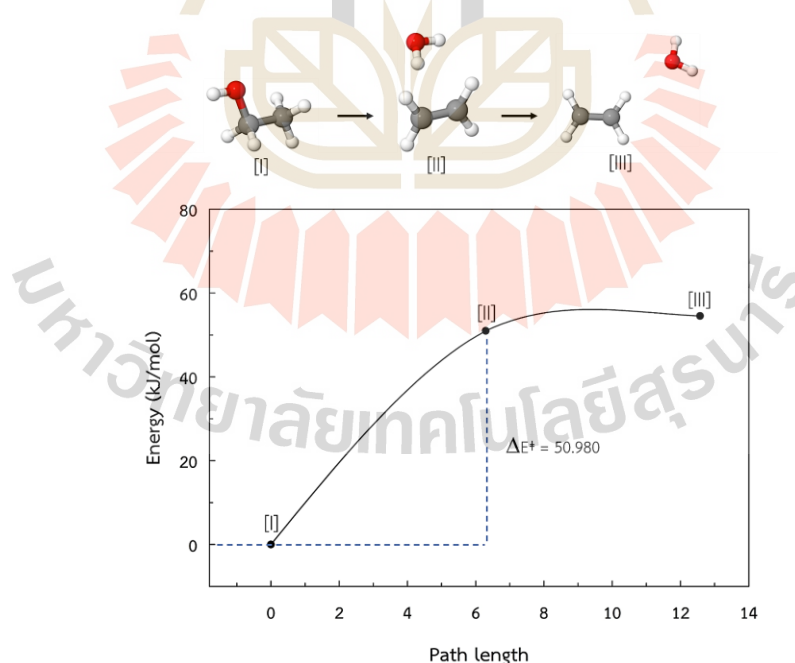
รูปที่ 4.30 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 1



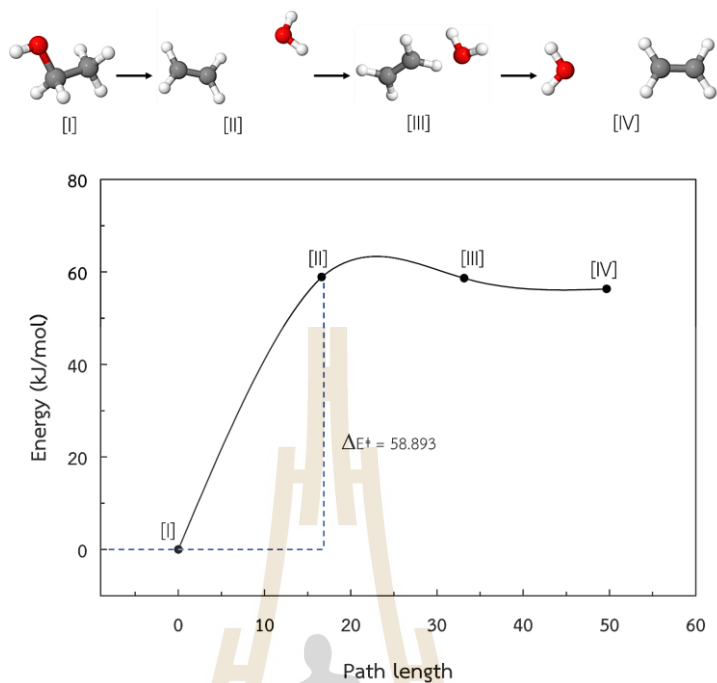
รูปที่ 4.31 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 1

จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่ากระบวนการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอน เริ่มต้นที่ตำแหน่ง C-H₂ โดยไฮโดรเจน 1 อะตอมถูกดึงไปเป็นโมเลกุลของน้ำ และต่อมาไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง C-H₃ จำนวน 1 อะตอมถูกดึงไปไว้ที่ตำแหน่ง C-H₂ ดังนั้นขั้นตอนการศึกษาต่อไปนี้จะทำการศึกษาระบวนการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอน โดยจะทำการดึงอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 1 อะตอมที่ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อไปเป็นโมเลกุลของน้ำ ซึ่งได้ทำการศึกษาสำหรับผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 แบบจำลอง โดยใช้ความสัมพันธ์ของพันธะไฮโดรเจน เช่นเดียวกับการศึกษาครั้งที่ 1

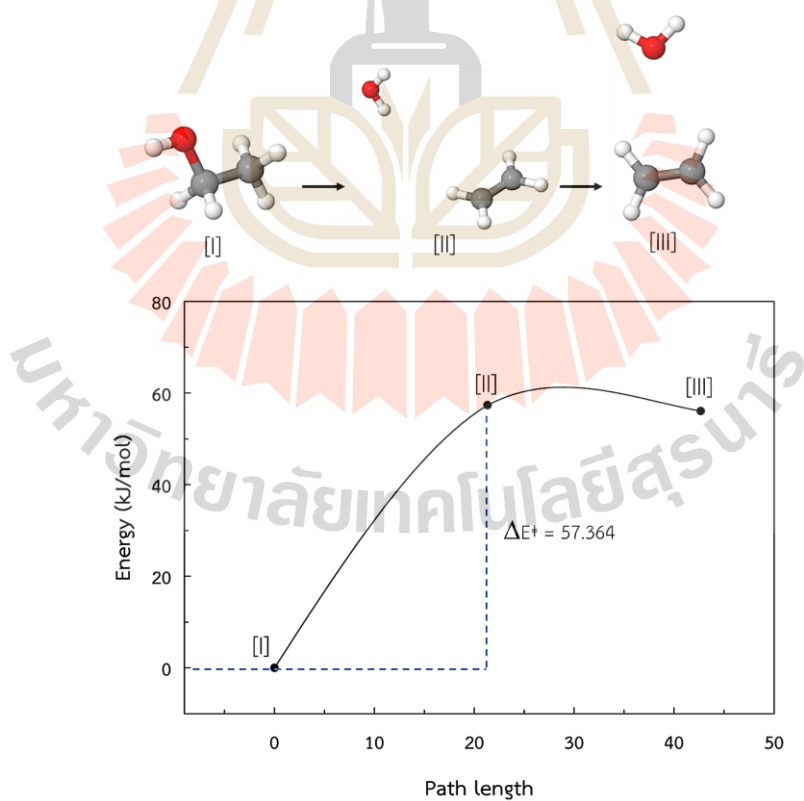
จากรูปที่ 4.32 4.33 และ 4.34 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน (Energy, kJ/mol) และระยะทางทั้งหมดตามเส้นทางที่ประมาณค่า ณ สถานะเริ่มต้นถึงสถานะสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล (Path length) ของผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 และ No. 4 ตามลำดับ ณ สถานะพื้น พบว่าที่ตำแหน่ง [II] มีการดึงอะตอมของไฮโดรเจน ที่ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อแตกตัวไปเป็นโมเลกุลของน้ำ ซึ่ง ณ ตำแหน่ง [II] ถือเป็นตำแหน่งที่มีสถานะแทรนซิชัน โดยจากตำแหน่ง [I] เปลี่ยนแปลงไปที่ตำแหน่ง [II] ใช้ค่าพลังงานกระตุ้นอยู่ที่ 50.980 58.893 และ 57.364 kJ/mol ตามลำดับ นอกจากนี้ทั้ง 3 แบบโครงสร้างเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนโดยเมื่อพิจารณาค่าการดูดความร้อน ณ ตำแหน่ง [III] [IV] และ [III] ของรูปที่ 4.32 4.33 และ 4.34 พบว่ามีค่าการดูดพลังงานอยู่ที่ 54.535 56.320 และ 56.067 kJ/mol ตามลำดับ



รูปที่ 4.32 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 2



รูปที่ 4.33 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 2



รูปที่ 4.34 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ครั้งที่ 2

ค่าพลังงานกระตุ้นซึ่งถึงพลังงานขั้นต่ำที่จำเป็นสำหรับปฏิกิริยาเคมีที่จะเกิดขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ (Levine, 2009) ตารางที่ 4.10 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 แบบโครงสร้าง ผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้น สำหรับการศึกษาทั้ง 2 ครั้ง พบว่าจากการศึกษาในครั้งที่ 2 ด้วยวิธีการแตกพันธะของอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อสร้างโมเลกุลของน้ำ ให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่าในการศึกษาครั้งแรกที่แตกพันธะของอะตอมไฮโดรเจน ที่ตำแหน่ง C-H₂ เพื่อไปสร้างเป็นโมเลกุลของน้ำ และมีการดึงอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง C-H₃ มาทำให้เกิดความสมมาตรของโมเลกุล ดังนั้นในการศึกษาวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นจึงเกิดจึงเลือกใช้แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ในการศึกษาครั้งที่ 2 เนื่องจากมีค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้ที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีมากกว่าในครั้งที่ 1 (Levine, 2009)

ตารางที่ 4.10 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ 3 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1

รูปแบบโครงสร้าง ของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), ΔE^+ (kJ/mol)	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$
No. 1	341.758	54.534
No. 2	343.068	56.316
No. 3	343.391	56.062

4.4.3.2 แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A

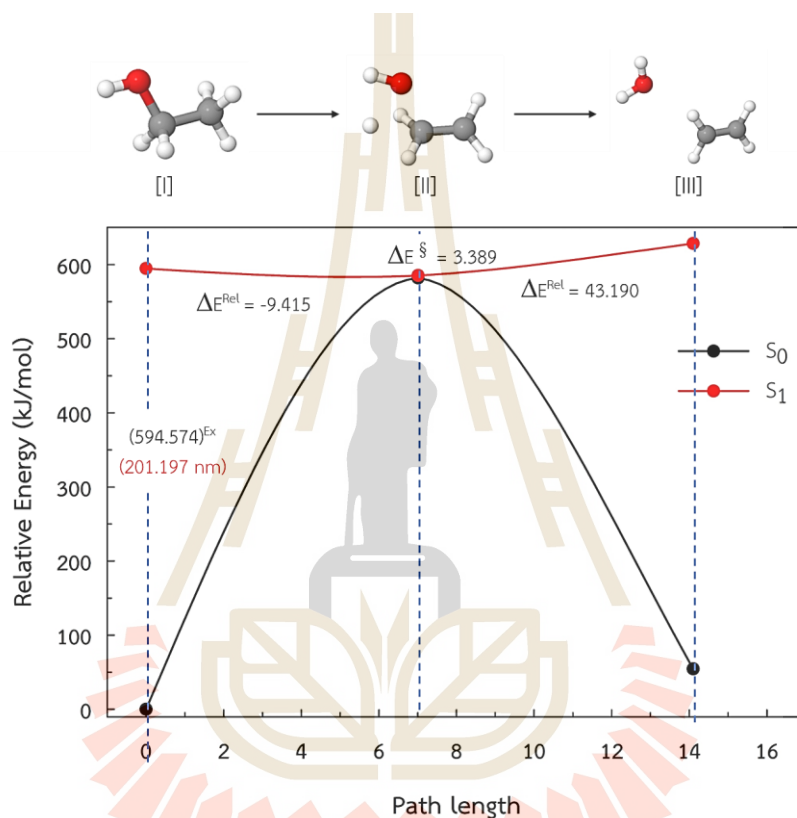
จากการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้น ทำให้ทราบว่าแบบจำลองผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีการแตกพันธะของอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อสร้างโมเลกุลของน้ำให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำที่สุด ดังนั้นในการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด จึงเลือกนำแบบจำลองผลิตภัณฑ์นี้มาศึกษาต่อไป ซึ่งจากรูปที่ 4.35 4.36 และ 4.37 แสดงผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No.1 No.2 และ No.3 ตามลำดับ ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของพลังงานสัมพัทธ์ (Relative energy, E^{Rel} , kJ/mol) และระยะทางทั้งหมดตามเส้นทางที่ประมาณค่าระหว่างสถานะเริ่มต้น และสถานะสุดท้ายของระบบ (Path length) ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด (S_1) และ ณ สถานะพื้น (S_0) โดยค่าพลังงานสัมพัทธ์ได้มาจากผลต่างระหว่างค่าพลังงาน ณ สถานะเริ่มต้นของสถานะพื้นกับค่าพลังงานที่ระยะทางตามเส้นทางที่ประมาณค่า ณ สถานะนั้นๆ ซึ่งการลบพลังงาน

ณ สถานะพื้นหรือพลังงานเริ่มต้นของโครงสร้างโมเลกุลออกจากพลังงาน ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดต
 ช่วยให้ผู้สามารถแยกพลังงานที่เกี่ยวข้องกับสถานะกระตุ้นซึ่งเกิดได้ดียิ่งขึ้น (Finkel, 1993; Griffiths
 & Schroeter, 2018; Szabo & Ostlund, 1996)

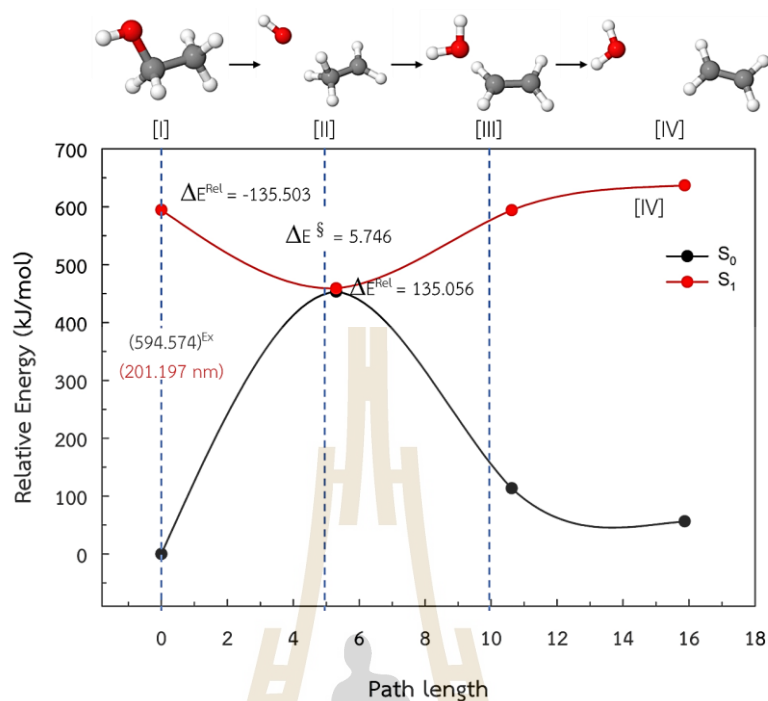
ค่าพลังงานกระตุ้นแนวตั้ง (Vertical excitation energy) ที่บ่งบอก
 การเปลี่ยนจากสถานะพื้นเป็นสถานะกระตุ้นซึ่งเกิด โดยไม่มีการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ ซึ่งช่องว่าง
 พลังงานจะค่อนข้างใหญ่กว่าปกติเมื่อเป็นแบบอะเดียแบติก (Adiabatic) (da Silva, 2013)
 ผลการศึกษาด้วยวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด ของผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 แบบ ให้ค่าพลังงานกระตุ้น
 แนวตั้งที่เท่ากัน คือ 594.574 kJ/mol (201.197 nm) สำหรับรูปที่ 4.35 ของผลิตภัณฑ์ No.1
 ณ ตำแหน่ง [II] เกิดการคายพลังงานจากตำแหน่ง [I] สู่ [II] ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดที่
 9.415 kJ/mol โดยการคายพลังงานนี้ไปสู่การทำลายพันธะในโมเลกุลของสารตั้งต้น และช่วยให้
 เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Chang & Goldsby, 2013) สังเกตได้ว่ามี
 การเปลี่ยนแปลงของการแตกพันธะโควาเลนต์ของโมเลกุลเอทานอล (Covalent bond) (Sharma,
 2007) 2 ตำแหน่ง คือ ในตำแหน่งแรกเกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่ง C-H₃
 ส่วนตำแหน่งที่สองมีการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนอะตอมที่ตำแหน่ง C-H₂ โดยมีค่า
 พลังงานกระตุ้นหรือค่าความแตกต่างของพลังงานสัมพัทธ์ระหว่างสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้น
 ซึ่งเกิด ณ จุดร่วมหรือบริเวณใกล้เคียงระหว่างสองสถานะ (The difference in energy between
 the S₁ and S₀ at common or vicinity point, ΔE^S) เท่ากับ 3.389 kJ/mol โดยการแตกพันธะ
 ที่เกิดขึ้นนี้เพื่อก่อตัวเป็นโมเลกุลของน้ำ ต่อมาเกิดการดูดพลังงาน ณ ตำแหน่ง [II] ไปสู่ [III]
 มีค่าเท่ากับ 43.190 kJ/mol โดยพลังงานที่ถูกดูดซับส่งผลต่อการเคลื่อนไหวภายในและ
 การเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การหมุน การสั่น ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ภายในพื้นที่พลังงานศักย์ของ
 โมเลกุล (Leach, 2001)

จากรูปที่ 4.36 ของผลิตภัณฑ์ No.2 พบว่าโมเลกุลเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง
 จากการคายพลังงานที่ 135.503 kJ/mol จากตำแหน่ง [I] สู่ [II] ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด ส่งผลให้
 เกิดการแตกตัวของพันธะในสารตั้งต้น (Chang & Goldsby, 2013) ณ ตำแหน่ง [II] พบว่ามี
 การแตกพันธะโควาเลนต์ระหว่างคาร์บอน และออกซิเจนอะตอม (Sharma, 2007) ที่ตำแหน่ง C-H₂
 ซึ่ง ณ ตำแหน่งนี้มีค่าความแตกต่างของพลังงานสัมพัทธ์ระหว่างสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้นซึ่งเกิด
 เท่ากับ 5.746 kJ/mol ต่อมาเกิดการดูดพลังงานไปสู่ตำแหน่งที่ [III] ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด ส่งผลให้
 พลังงานภายในเพิ่มขึ้นทำให้พันธะที่มีอยู่ไม่เสถียร ส่งผลให้พันธะแตกหัก (McQuarrie & Simon,
 1999; Szabo & Ostlund, 1996) จะสังเกตได้ว่าการแตกพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอม
 ไฮโดรเจน และคาร์บอนอะตอม (Sharma, 2007) ณ ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อก่อตัวเป็นโมเลกุลน้ำ
 ลำดับถัดมาเมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ No. 3 ในรูปที่ 4.37 เริ่มต้นมีการคายพลังงานของจากตำแหน่ง [I]
 สู่ [II] ส่งผลให้เกิดการแตกพันธะของสารตั้งต้นเช่นเดียวกับในผลิตภัณฑ์ No. 2 โดยมีค่าความแตกต่าง
 พลังงานสัมพัทธ์ระหว่างสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้นซึ่งเกิด เท่ากับ 2.273 kJ/mol ณ ตำแหน่ง [II]

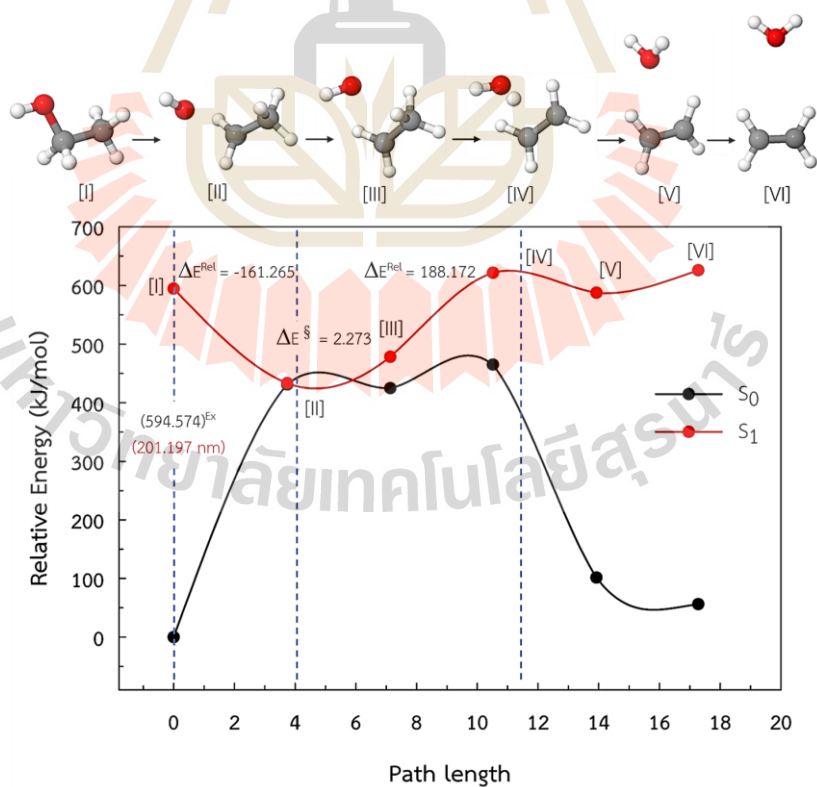
ซึ่งต่อมาเกิดการดูดพลังงานจากตำแหน่ง [II] สู่ตำแหน่ง [IV] ซึ่งการดูดพลังงานนี้ส่งผลให้พันธะมีความไม่เสถียร (McQuarrie & Simon, 1999; Szabo & Ostlund, 1996) หากพิจารณาตำแหน่ง [IV] แสดงการเปลี่ยนแปลงของการแตกพันธะโควาเลนต์ระหว่างคาร์บอน และไฮโดรเจนอะตอม (Sharma, 2007) ณ ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อไปก่อตัวเป็นโมเลกุลของน้ำ ดังที่แสดงในตำแหน่ง [V]



รูปที่ 4.35 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A



รูปที่ 4.36 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A



รูปที่ 4.37 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1 ในส่วน A

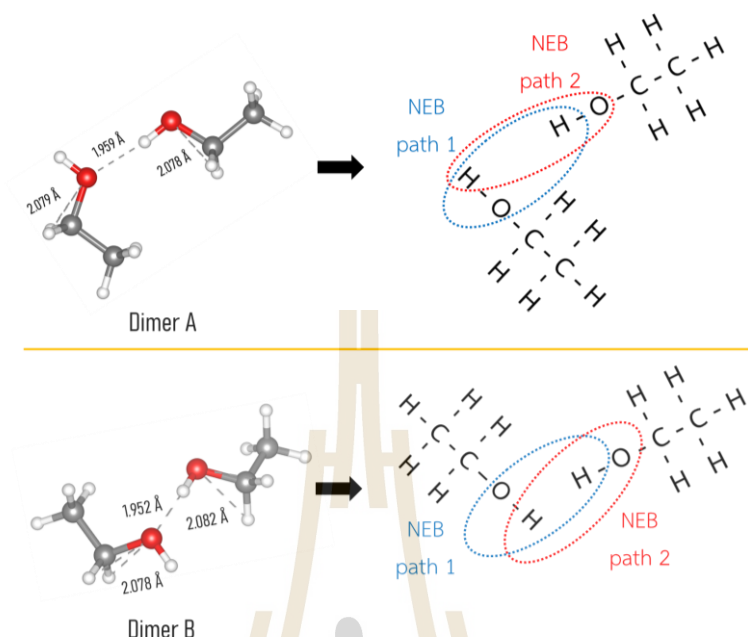
ตารางที่ 4.11 แสดงการสรุปผลการศึกษารูปแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ 3 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิด พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นแนวตั้ง ณ ตำแหน่ง เริ่มต้นที่ไม่มีการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ พบว่าทั้ง 3 รูปแบบของโครงสร้างผลิตภัณฑ์มีค่าเท่ากัน ต่อมา ณ ตำแหน่ง [II] ของทั้ง 3 รูปแบบโครงสร้างผลิตภัณฑ์พบค่าพลังงานกระตุ้นหรือค่าความแตกต่างของพลังงานสัมพันธ์ ณ จุดร่วมของรูปแบบโครงสร้างแบบที่ 3 มีค่าน้อยที่สุดซึ่งบ่งชี้ถึงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าอีก 2 รูปแบบโครงสร้างผลิตภัณฑ์ (Levine, 2009)

ตารางที่ 4.11 สรุปผลการศึกษารูปแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของผลิตภัณฑ์ 3 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 1

รูปแบบโครงสร้าง ของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้นแนวตั้ง (Vertical excitation energy, kJ/mol)	ค่าความแตกต่างของ พลังงานสัมพันธ์ ณ จุดร่วม (ΔE^s , kJ/mol)
No. 1	594.574	3.389
No. 2	594.574	5.746
No. 3	594.574	2.273

4.4.3.3 แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

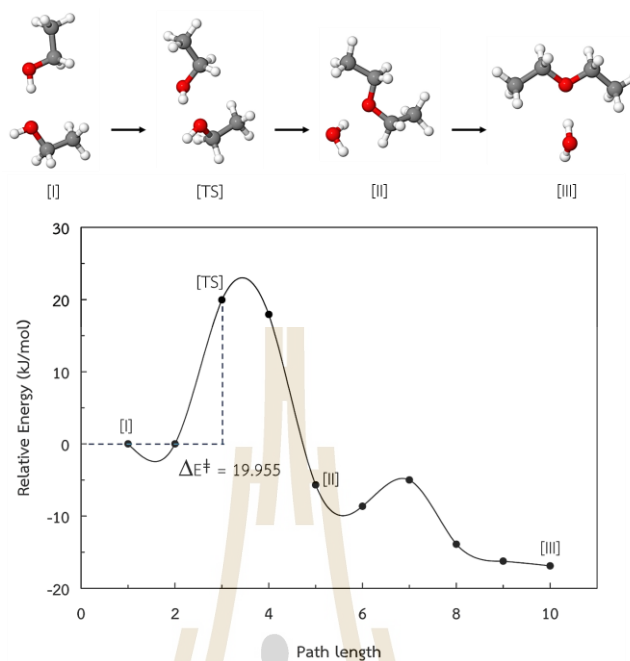
ในส่วนนี้ได้ทำการศึกษารูปแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ของโครงสร้างโมเลกุลเอทานอล 2 โมเลกุลที่เป็นสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ ซึ่งสามารถแบ่งการศึกษออกเป็น 2 แบบ โดยแบ่งตามการแตกตัวของโมเลกุลของเอทานอล ดังที่แสดงในรูปที่ 4.38 คือ แบบ NEB แบบที่ 1 (NEB path 1) และแบบ NEB แบบที่ 2 (NEB path 2) ของทั้งสองแบบโครงสร้างโมเลกุลของเอทานอล 2 โมเลกุล โดยความแตกต่างของทั้งสองแบบนี้แตกต่างกันที่ตำแหน่งการสลายพันธะไฮโดรเจนของเอทานอลที่ตำแหน่ง O-H สำหรับ NEB แบบที่ 1 จะทำการสลายพันธะ O-H ของเอทานอลตัวด้านบน และสลายพันธะโควาเลนต์ระหว่าง O-C ของเอทานอลตัวด้านล่าง เพื่อสร้างโมเลกุลของน้ำและไดเอทิลอีเทอร์ ในทางกลับกัน NEB แบบที่ 2 จะสลายพันธะโควาเลนต์ O-C ของเอทานอลตัวด้านบน และสลายพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง O-H ของเอทานอลตัวด้านล่าง



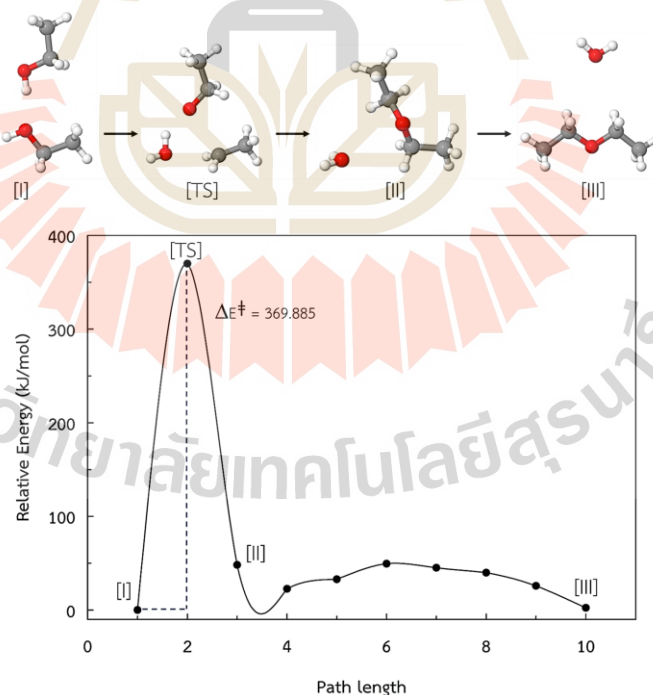
รูปที่ 4.38 รูปแบบ 2 แบบที่ใช้สำหรับศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ของโครงสร้างโมเลกุลเอทานอล 2 โมเลกุลที่เป็นสารตั้งต้นของแบบจำลองที่ 1 พบว่าผลของแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของโครงสร้างผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยไดเอทิลอีเทอร์และน้ำของแบบจำลองที่ 3 ไม่สำเร็จ อย่างไรก็ตามสำหรับแบบจำลองอื่นๆ สามารถแสดงผลการศึกษาได้ในรูปที่ 4.39 4.40 และ 4.41 สำหรับผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 และ No. 4 ตามลำดับ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน (kJ/mol) และระยะทางทั้งหมดตามเส้นทางที่ประมาณค่าระหว่างสถานะเริ่มต้นกับสถานะสุดท้ายของระบบ

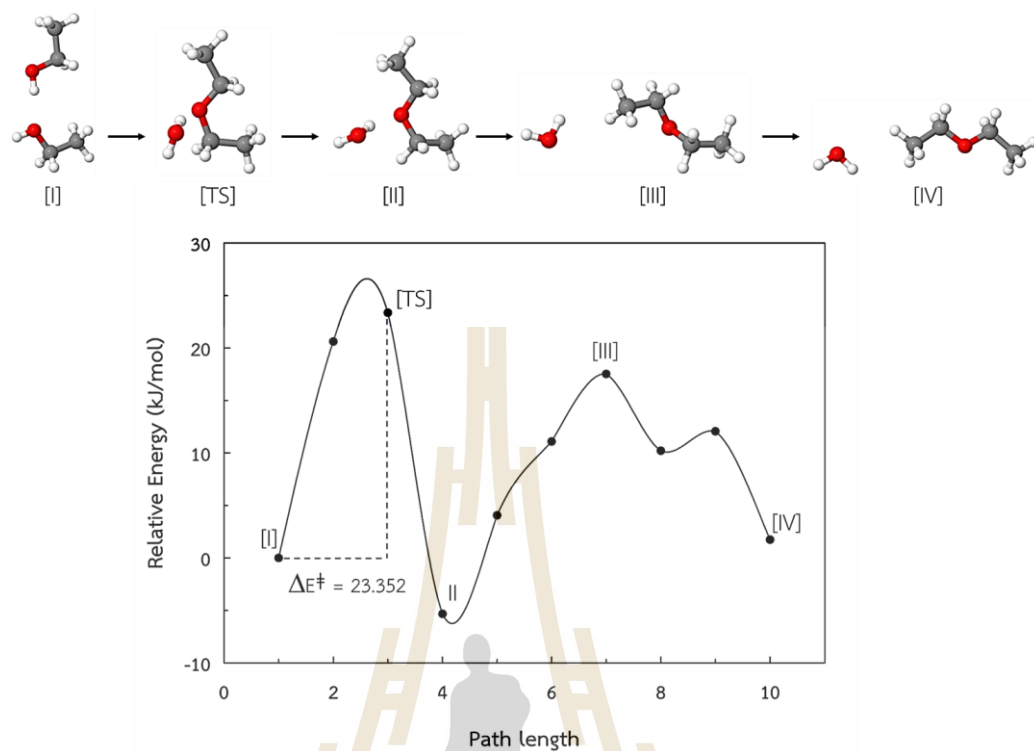
พบว่าผลิตภัณฑ์ No.1 แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาที่ให้ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำที่สุด เป็นผลมาจากการจัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ระหว่างไดเอทิลอีเทอร์และน้ำเหมาะสมแก่การแตกตัวของเอทานอล 2 โมเลกุลมากที่สุด ทำให้ลดความซับซ้อนของการแตกตัวของโมเลกุลเอทานอล ดังที่แสดงในรูปที่ 4.39 ที่มีการแตกตัวของโมเลกุลเอทานอลเพียงครั้งเดียว คือ ที่ตำแหน่ง [TS] ณ พันธะ O-H ของโมเลกุลทั้งสองเพื่อรวมตัวเป็นโมเลกุลของน้ำ โดยที่ตำแหน่งเดียวกันนี้พบว่าเกิดจากการดูดพลังงานจากตำแหน่ง [I] ไปสู่ตำแหน่ง [TS] เพื่อจัดเรียงตำแหน่งของโมเลกุลเอทานอล แล้วจึงทำการแตกพันธะจากตำแหน่ง [TS] ไปยัง [II] เพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นผลิตภัณฑ์ (Chang & Goldsby, 2013) ในทางกลับกันเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ No. 2 และ No. 4 พบว่าการแตกตัวของโมเลกุลเอทานอลทั้งสองมีความซับซ้อนและยุ่งยากมากกว่า ส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ตำแหน่งมีค่าที่สูงกว่า ดังที่แสดงในตารางที่ 4.12



รูปที่ 4.39 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.40 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



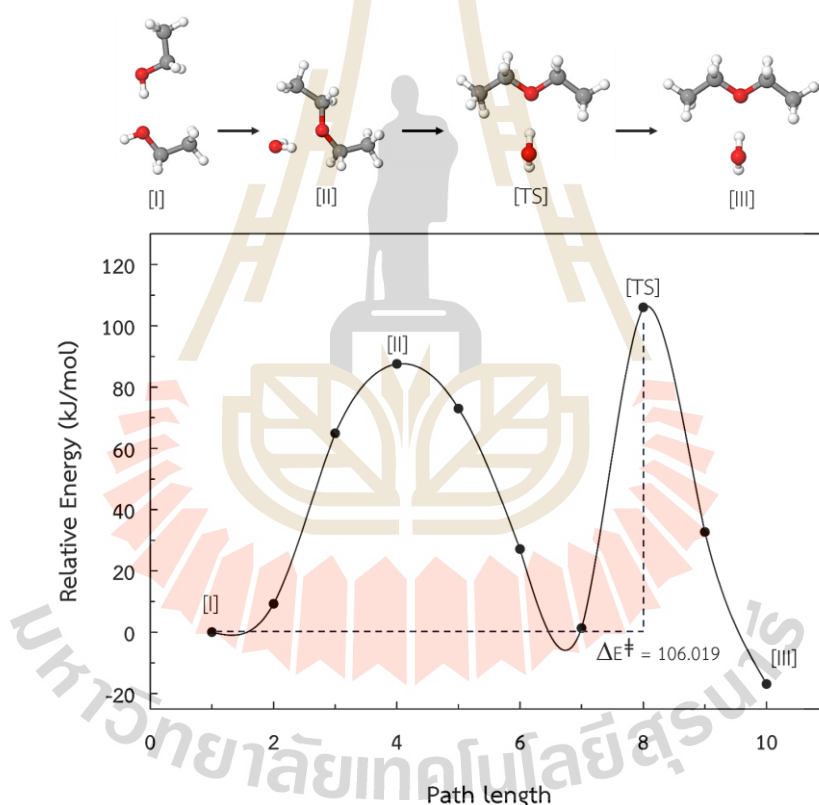
รูปที่ 4.41 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

ตารางที่ 4.12 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

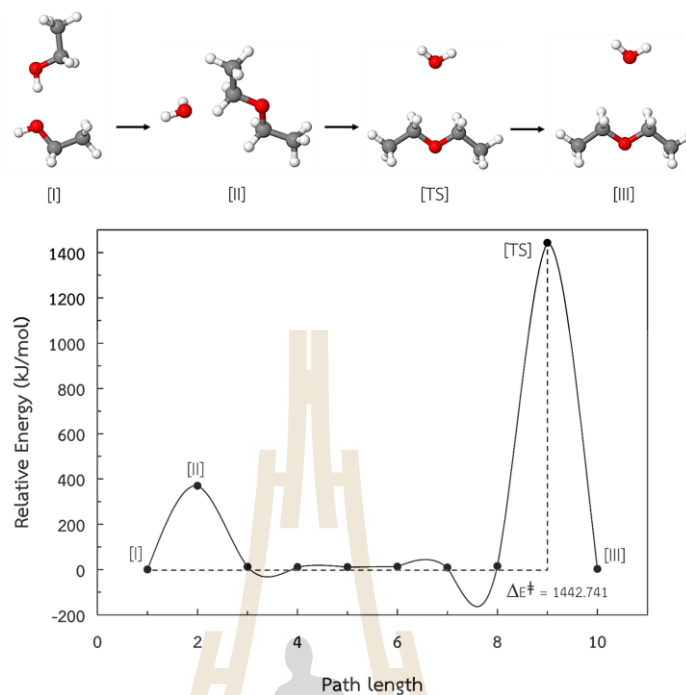
รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	19.955
No. 2	369.885
No. 3	-
No. 4	23.352

ต่อมาผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ของโครงสร้างโมเลกุลเอทานอล 2 โมเลกุลที่เป็นสารตั้งต้นของแบบจำลองที่ 2 ซึ่งจากผลการศึกษาถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.42 4.43 4.44 และ 4.45 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ พบว่าเมื่อพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นของทั้ง 4 ความเป็นไปได้ของการดำเนินไปของปฏิกิริยาเอกพันธ์เหล่านี้ ให้ค่าพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับวิธี NEB แบบที่ 1

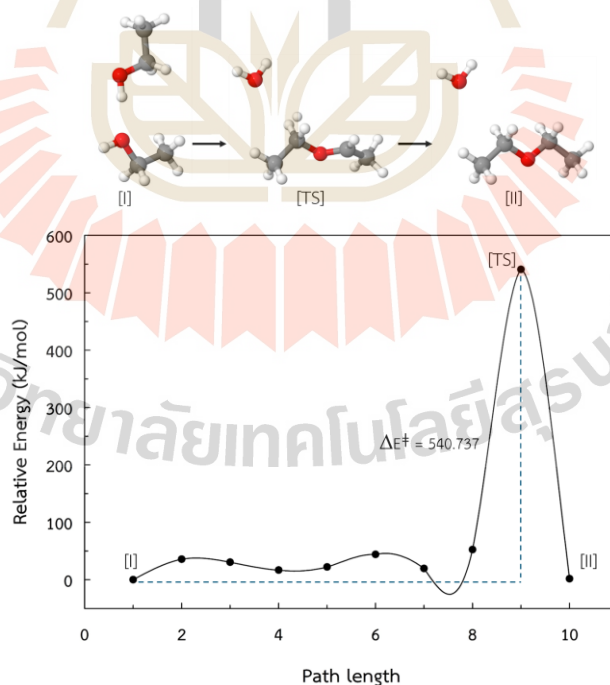
ดังนั้นวิธี NEB แบบที่ 2 ถูกสรุปผลของการศึกษาไว้ในตารางที่ 4.13 ที่มีการสลายพันธะดังที่กล่าวไว้ข้างต้น จึงสรุปได้ว่ามีความเหมาะสมของรูปแบบการสลายพันธะนั้นน้อยกว่าในแบบที่ 1 ซึ่งต่อไปในการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะกระตุ้นจึงเกิดโครงสร้างแบบจำลองเหล่านี้จะไม่ถูกนำมาพิจารณา



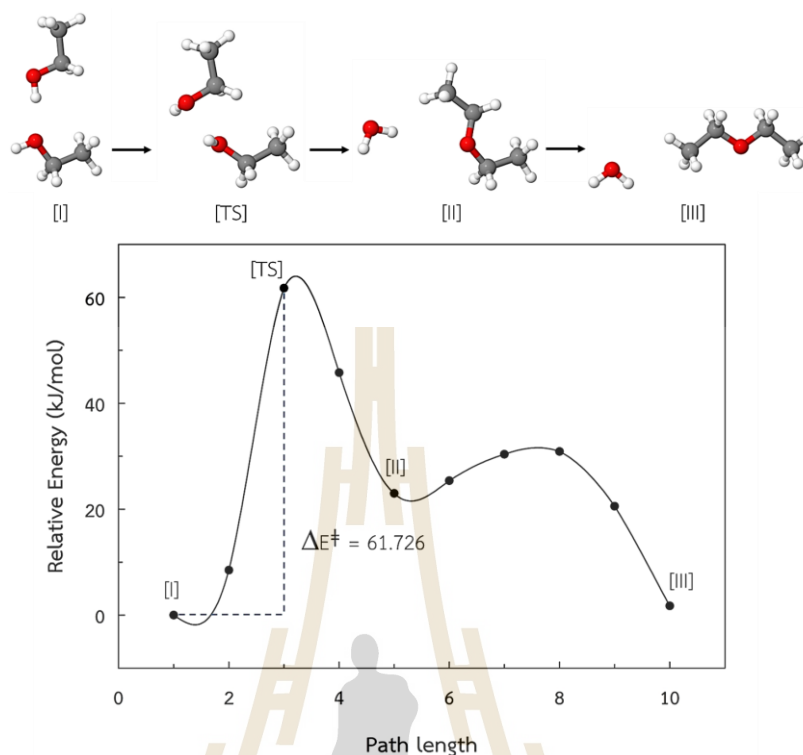
รูปที่ 4.42 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.43 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.44 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

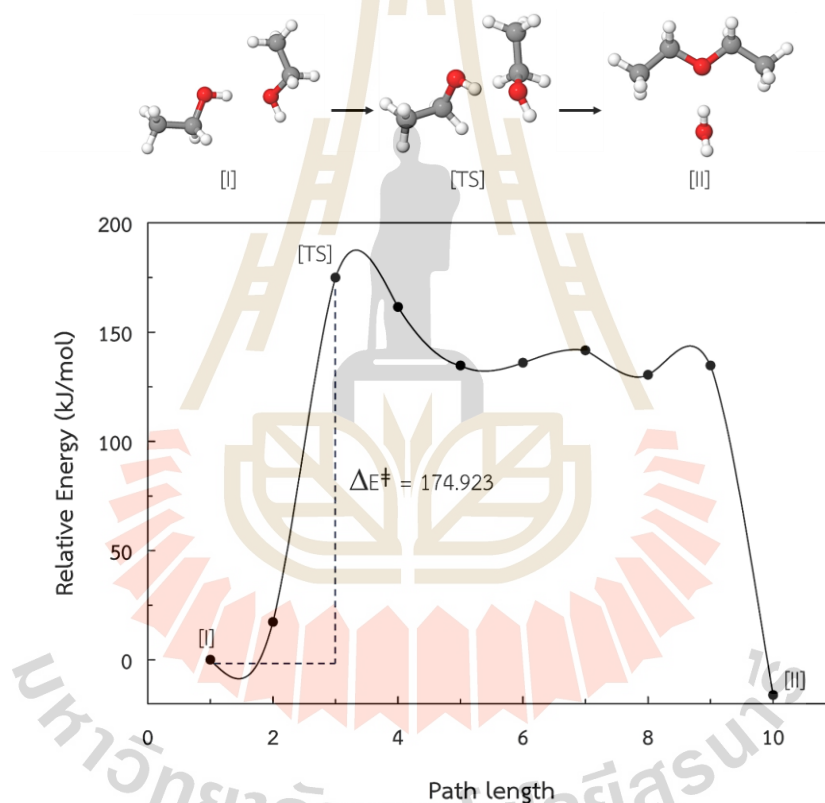


รูปที่ 4.45 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No.4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

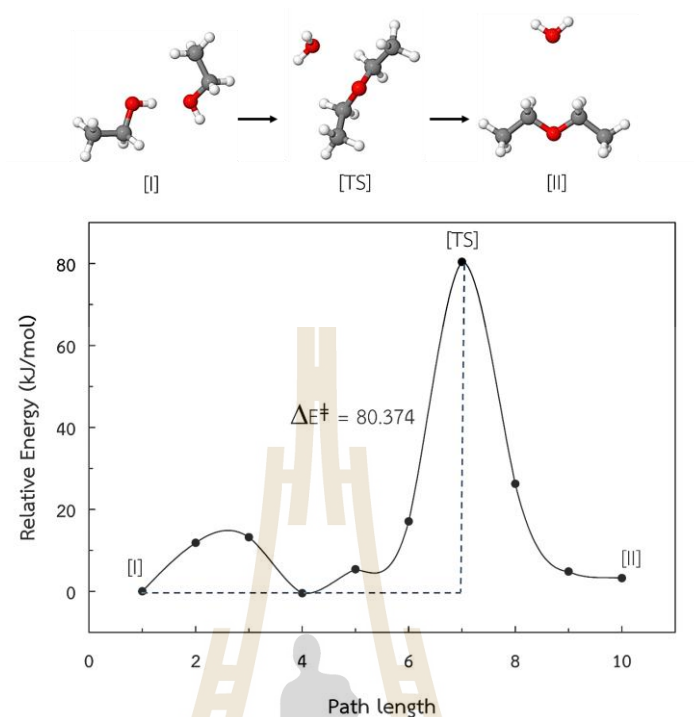
ตารางที่ 4.13 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	106.019
No. 2	1442.741
No. 3	540.737
No. 4	61.726

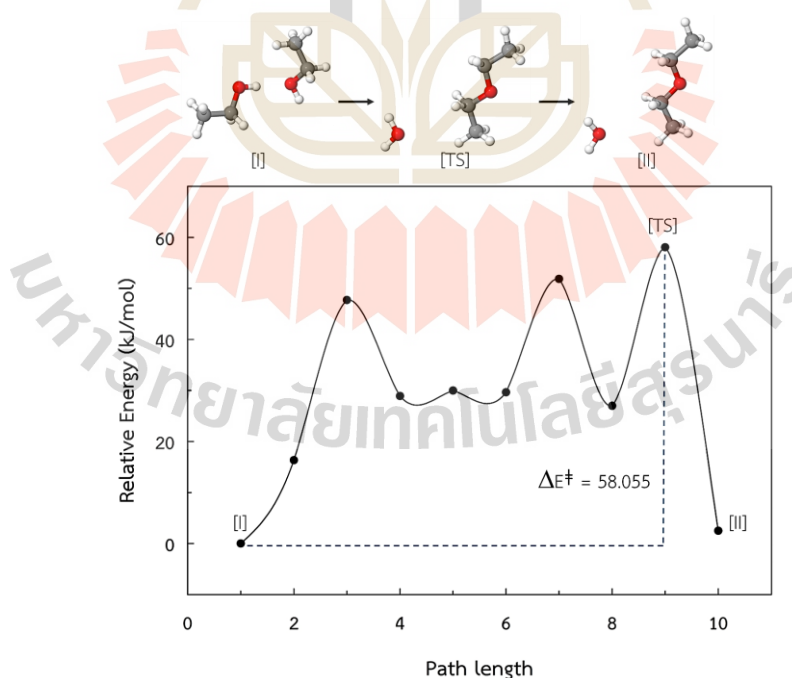
ลำดับถัดมาสำหรับการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 ไปเป็นโครงสร้างผลิตภัณฑ์ทั้ง 4 แบบที่ประกอบด้วยไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แสดงผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ที่เงื่อนไขเช่นเดียวกับสารตั้งต้นเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.46 4.47 4.48 และ 4.49 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ พบว่ายังคงให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับผลการศึกษาก่อนหน้า ดังที่แสดงในตารางที่ 4.14 อีกทั้งผลการดำเนินไปของสารตั้งต้นเพื่อปรับโครงสร้างเป็นผลิตภัณฑ์แสดงถึงการไม่เสถียรของการปรับโครงสร้าง



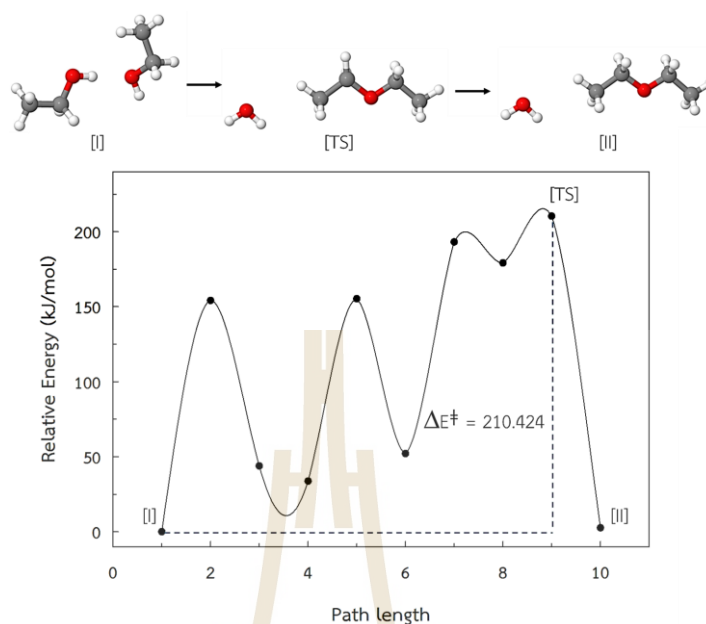
รูปที่ 4.46 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.47 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.48 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

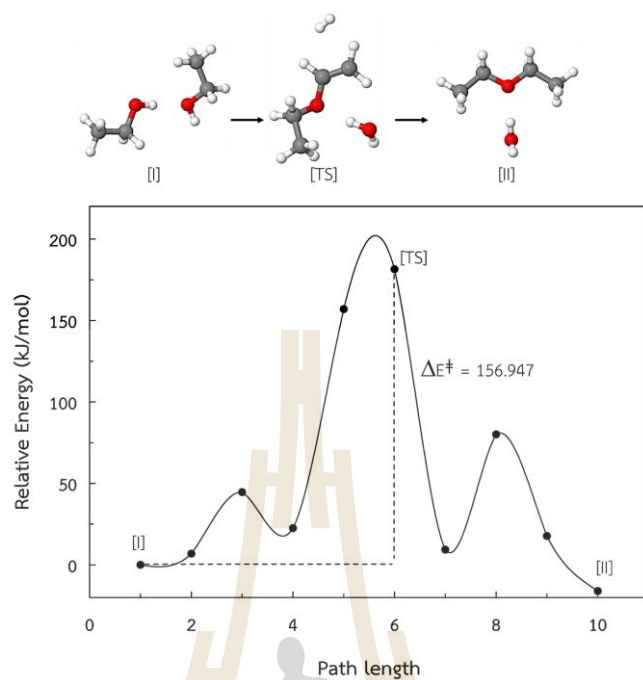


รูปที่ 4.49 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

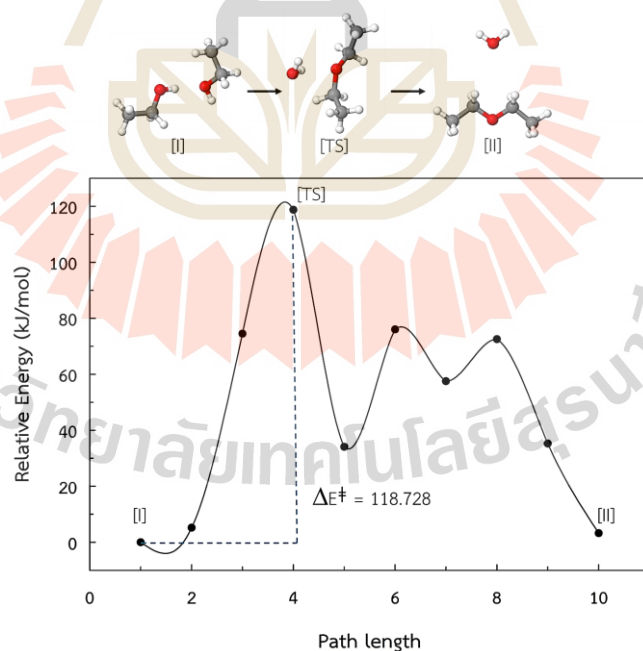
ตารางที่ 4.14 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	174.923
No. 2	80.374
No. 3	58.055
No. 4	210.424

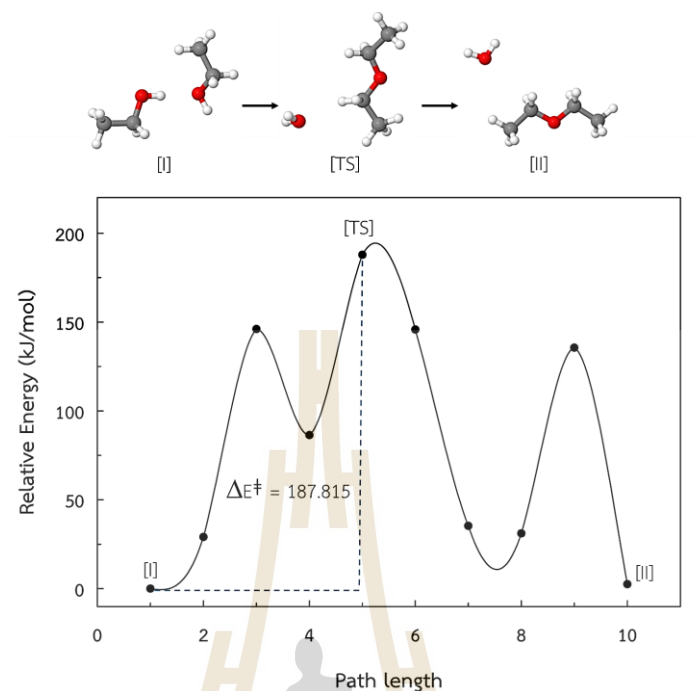
ในทางเดียวกันผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 เป็นผลิตภัณฑ์ไดเอทิลอีเทอร์และน้ำทั้ง 4 โครงสร้างแสดงผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน B ให้ผลลัพธ์ในทิศทางเดียวกัน คือ ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอกพันธ์ดังที่แสดงในตาราง 4.15 ที่ให้ค่าสูงกว่าแบบจำลองของสารตั้งต้นเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 1 อีกทั้งเส้นทางของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังคงมีความซับซ้อนและไม่เสถียร ดังที่แสดงในรูปที่ 4.50 4.51 4.52 และ 4.53 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ



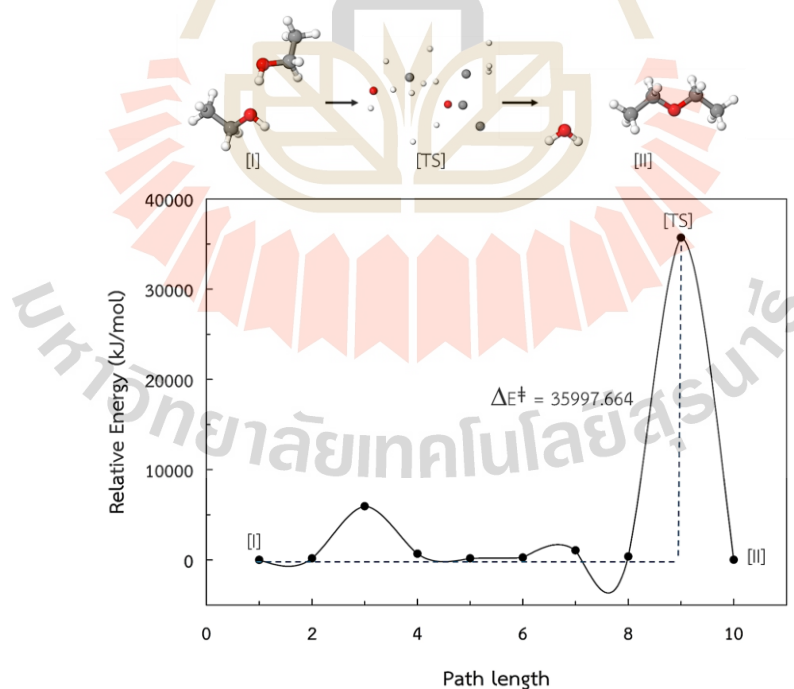
รูปที่ 4.50 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.51 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



รูปที่ 4.52 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B



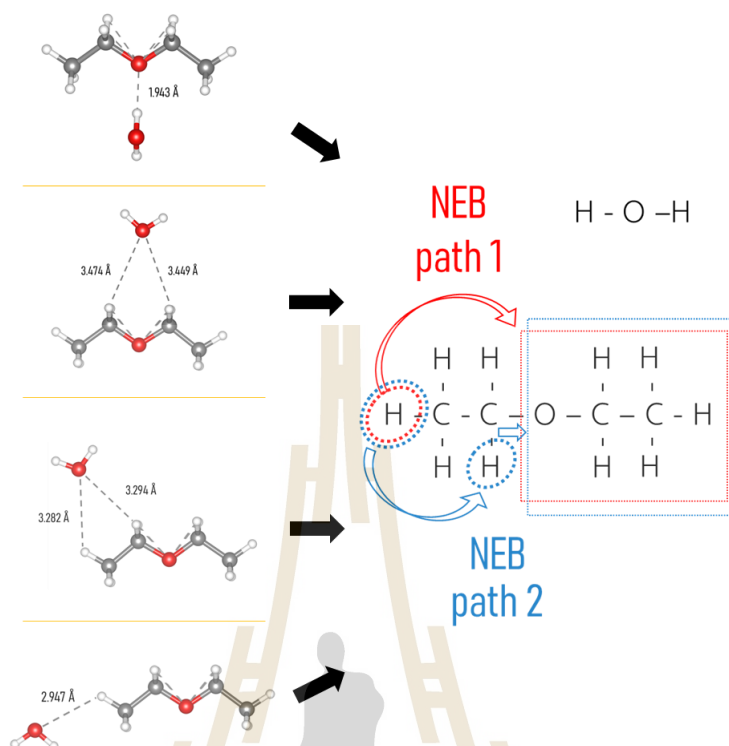
รูปที่ 4.53 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุลแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

ตารางที่ 4.15 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของเอทานอล 2 โมเลกุล แบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน B

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	156.947
No. 2	118.728
No. 3	187.815
No. 4	35997.664

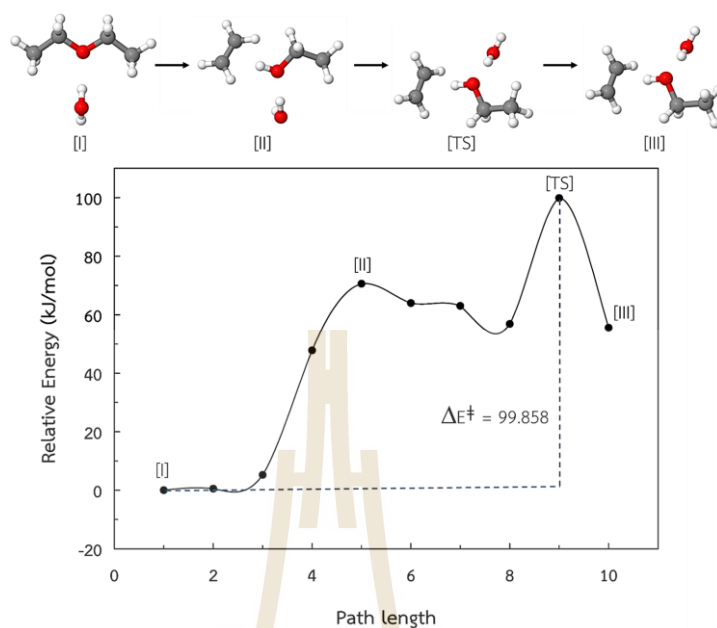
4.4.3.4 แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี Nudged Elastic Band (NEB) ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

การศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C ของโครงสร้างโมเลกุลไดเอทิลอีเทอร์และน้ำที่เป็นสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์โมเลกุลของเอทานอล เอทิลีน และน้ำ ซึ่งสามารถแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 แบบ โดยแบ่งตามการแตกตัวของโมเลกุลของไดเอทิลอีเทอร์ ดังที่แสดงในรูปที่ 4.54 คือ แบบ NEB แบบที่ 1 (NEB path 1) และแบบ NEB แบบที่ 2 (NEB path 2) ของทั้ง 4 แบบโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้น โดยความแตกต่างของทั้งสองแบบนี้แตกต่างกันที่ตำแหน่งการสลายพันธะไฮโดรเจนของไดเอทิลอีเทอร์ที่ตำแหน่ง C-H สำหรับ NEB แบบที่ 1 จะทำการสลายพันธะ C-H ของไดเอทิลอีเทอร์ ณ ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อไปรวมตัวกับพันธะระหว่าง C-O ไปเป็นผลิตภัณฑ์เอทานอล ในทางกลับกัน NEB แบบที่ 2 จะสลายพันธะ C-H ณ ตำแหน่ง C-H₃ เพื่อไปแทนที่ตำแหน่งไฮโดรเจน ณ ตำแหน่งคาร์บอนที่สลายพันธะ C-O โดยที่ไฮโดรเจนเดิมที่ตำแหน่งนี้จะสลายไปรวมกับโมเลกุลที่แยกออกจากพันธะ C-O เพื่อรวมตัวเป็นโมเลกุลของเอทานอล

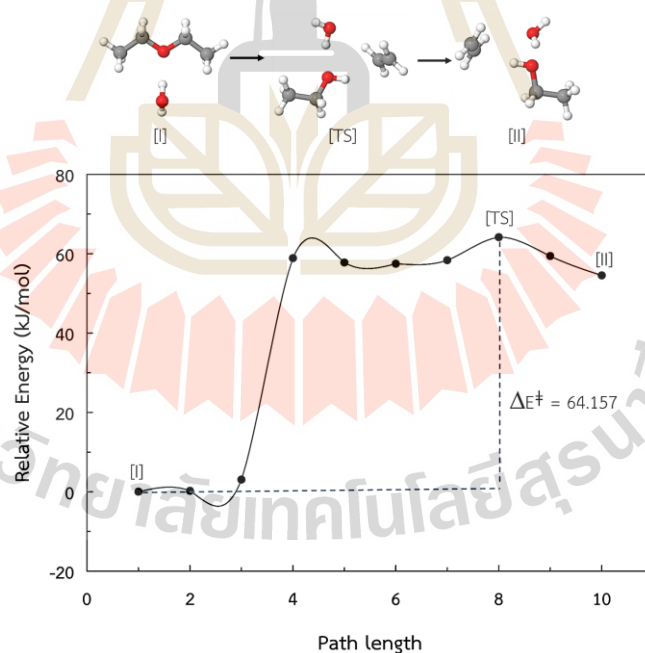


รูปที่ 4.54 รูปแบบ 2 แบบที่ใช้สำหรับศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

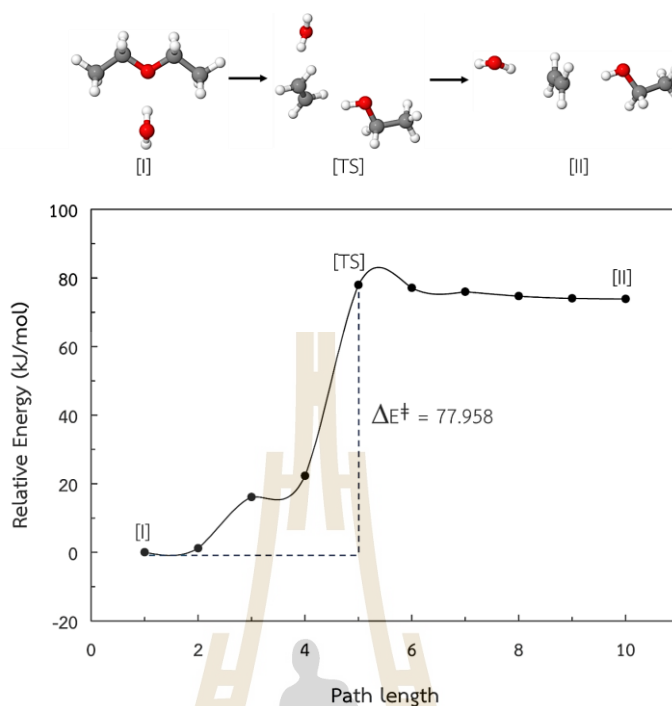
ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.55 4.56 4.57 และ 4.58 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ ให้ค่าพลังงานกระตุ้นดังที่สรุปในตารางที่ 4.16 แบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C โดยโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แบบที่ 2 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับโครงสร้างโมเลกุลแบบอื่นๆ บ่งชี้ได้ว่าการดำเนินไปของปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะเกิดได้ดีกว่าโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แบบอื่นๆ ในทางกลับกันผลิตภัณฑ์แบบที่ 1 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นสูงที่สุด แสดงถึงการโอกาสการเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่น้อยกว่าโครงสร้างโมเลกุลแบบอื่น



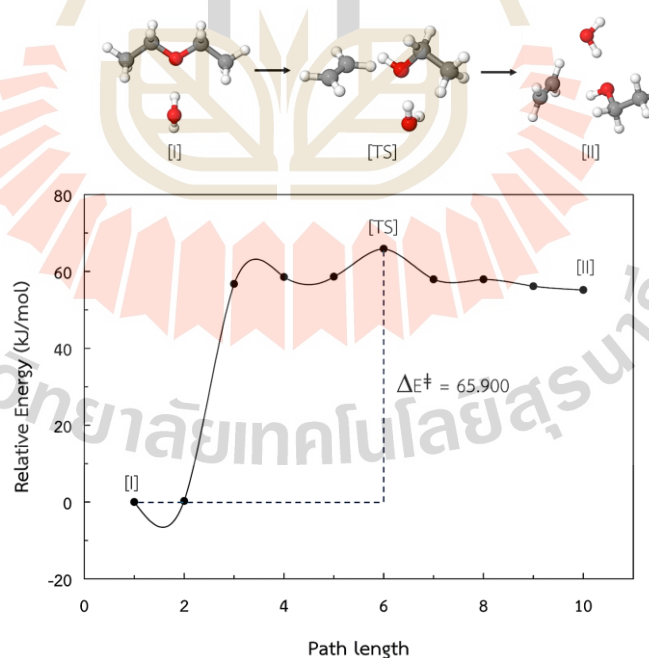
รูปที่ 4.55 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.56 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.57 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



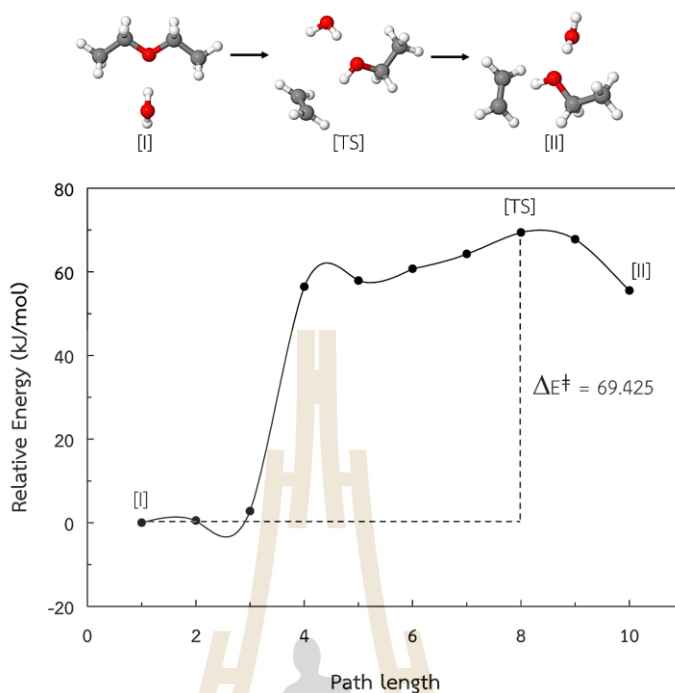
รูปที่ 4.58 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

ตารางที่ 4.16 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

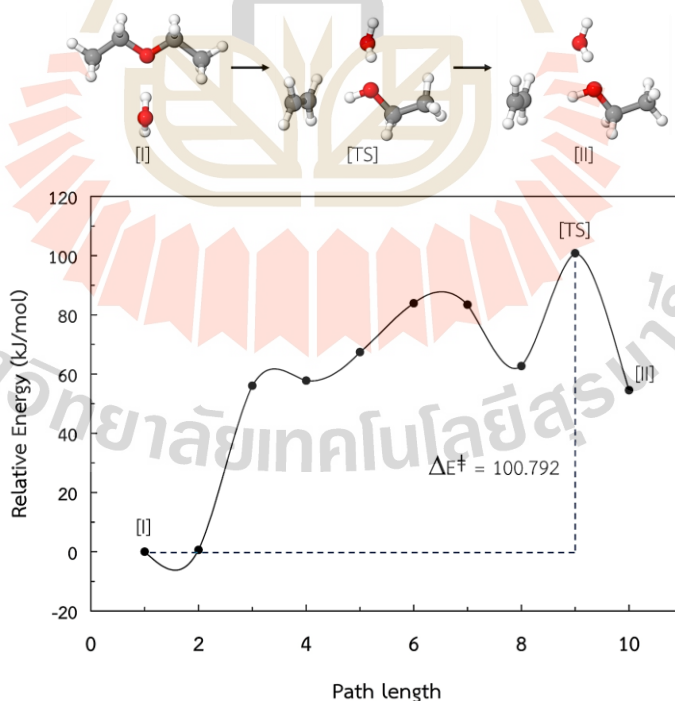
รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), ΔE^+ (kJ/mol)
No. 1	99.858
No. 2	64.157
No. 3	77.958
No. 4	65.900

ต่อมาทำการศึกษแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ด้วยวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C พบว่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.59 4.60 4.61 และ 4.62 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ ให้ค่าพลังงานกระตุ้นดังที่สรุปในตารางที่ 4.17 พบว่าโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แบบที่ 1 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบอื่นๆ อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาก่อนหน้านี้วิธี NEB แบบที่ 1 พบว่ายังมีค่าพลังงานกระตุ้นที่สูงกว่า ดังนั้นสำหรับโครงสร้างสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 ไปเป็นโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบที่ 2 ด้วยวิธีการสลายพันธะด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำที่สุด

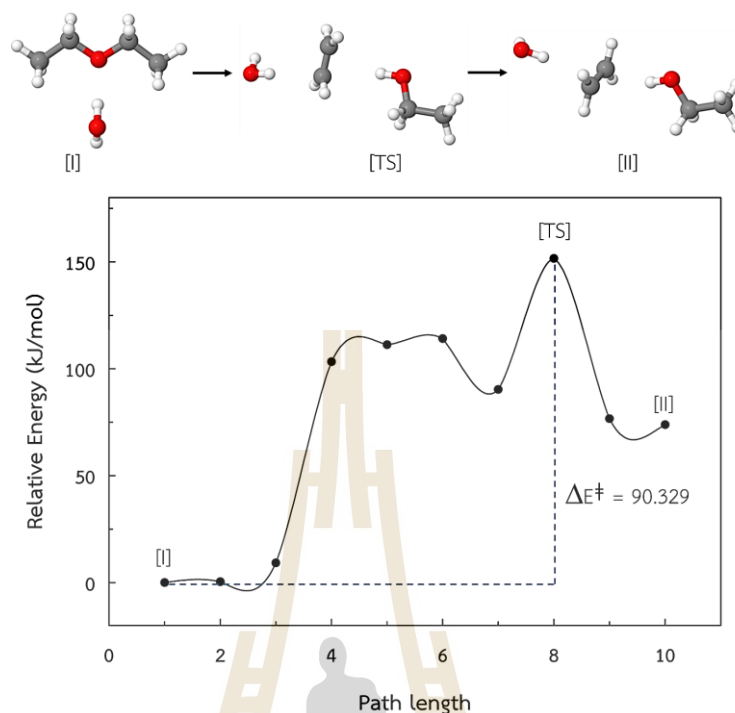
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



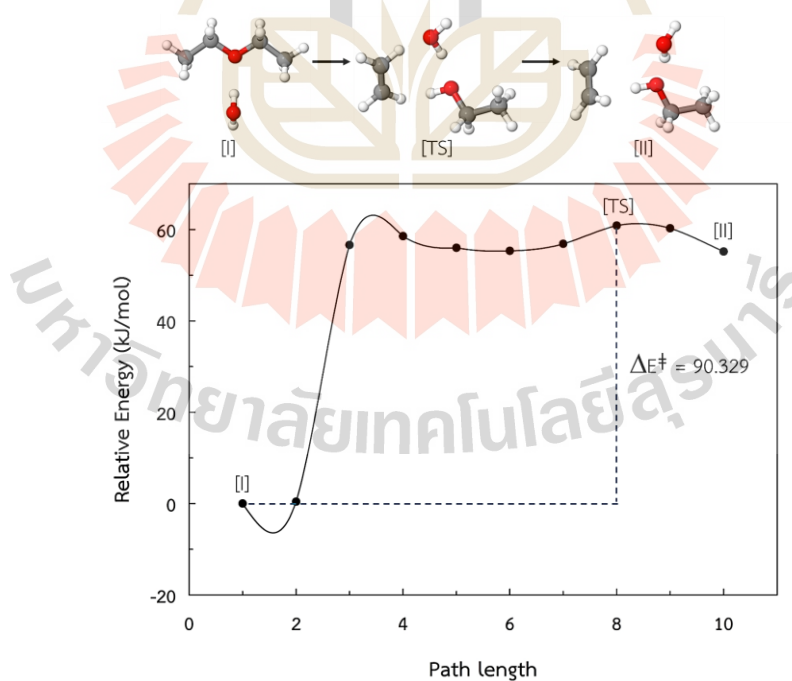
รูปที่ 4.59 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.60 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.61 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

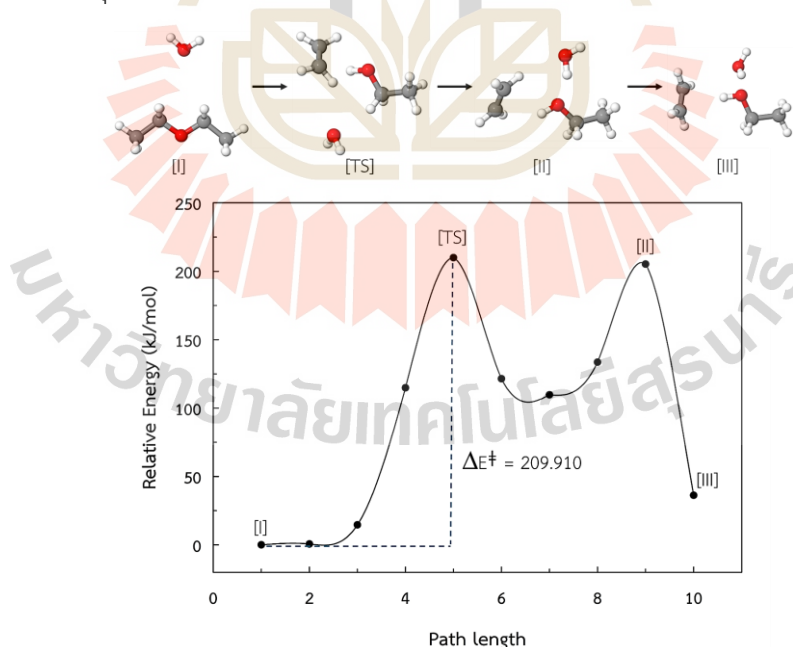


รูปที่ 4.62 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

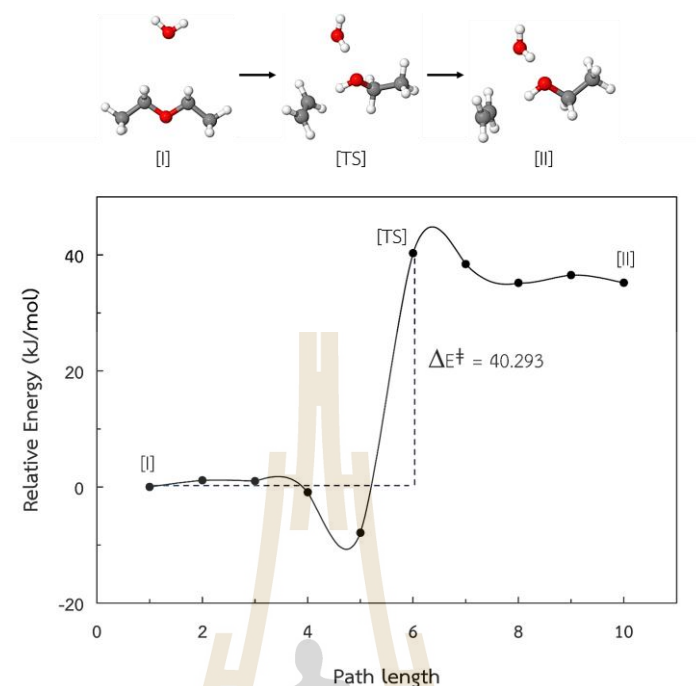
ตารางที่ 4.17 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 1 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	69.425
No. 2	100.792
No. 3	90.329
No. 4	90.329

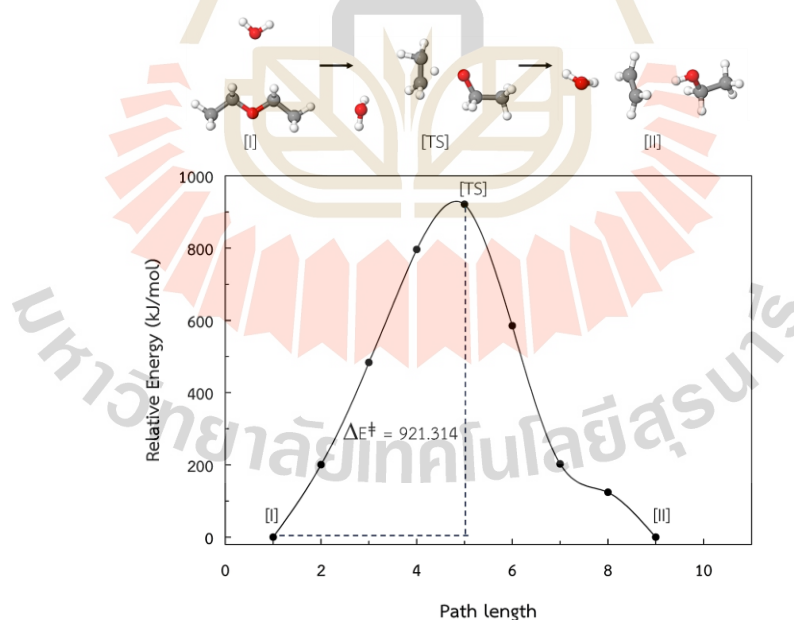
สำหรับการดำเนินไปของโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 2 ด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.63 4.64 4.65 และ 4.66 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ ซึ่งถูกสรุปค่าพลังงานกระตุ้นไว้ในตารางที่ 4.18 พบว่าโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบที่ 2 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการดำเนินปฏิกิริยาเอกพันธ์ต่ำที่สุด เมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบอื่นๆ แสดงถึงความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุด



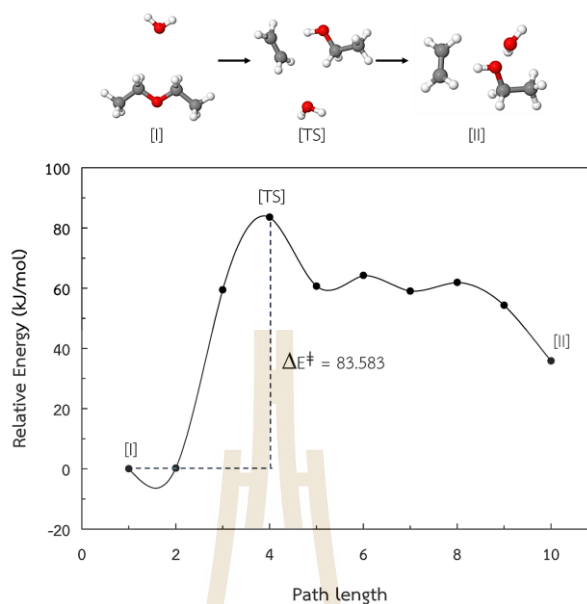
รูปที่ 4.63 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.64 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.65 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

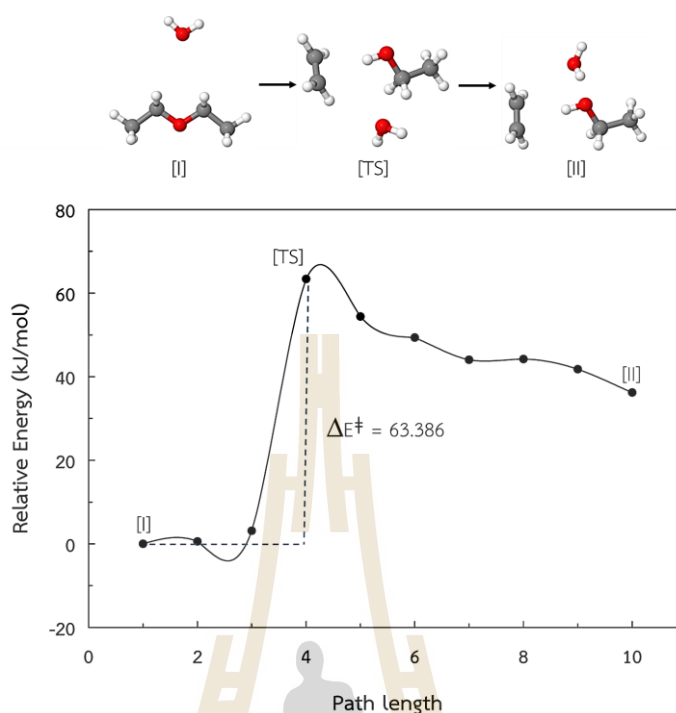


รูปที่ 4.66 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

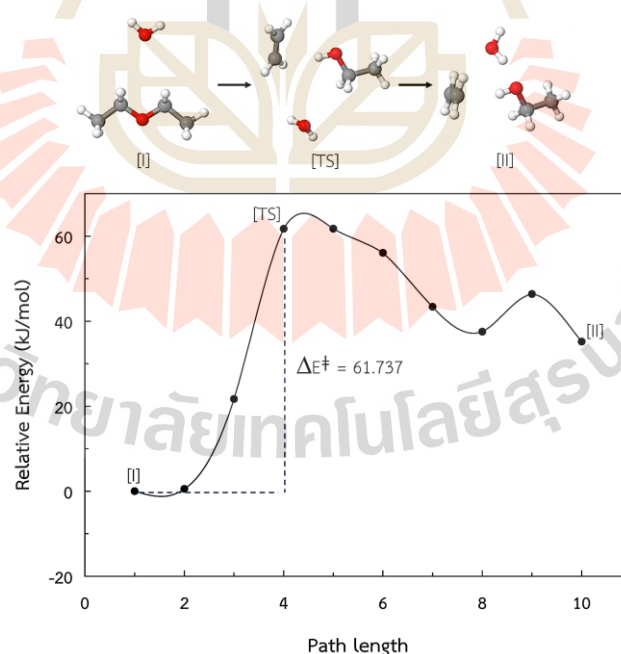
ตารางที่ 4.18 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	209.910
No. 2	40.293
No. 3	921.314
No. 4	83.583

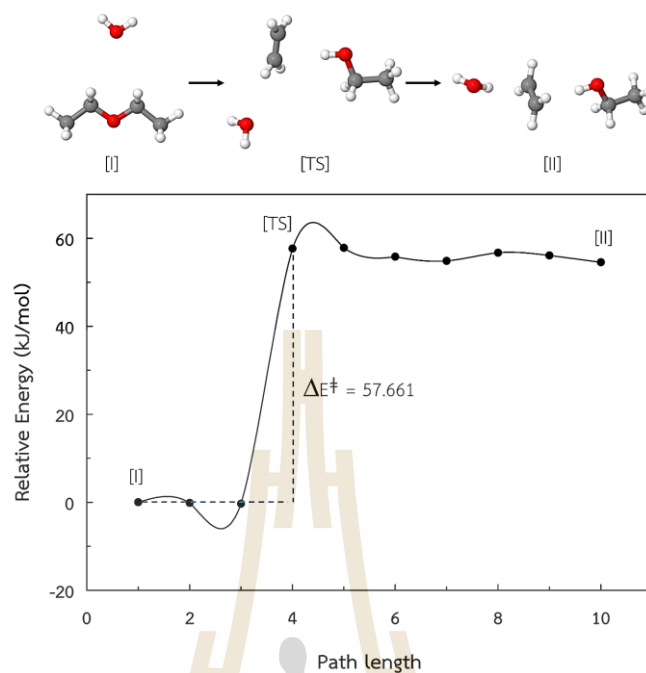
สำหรับวิธี NEB แบบที่ 2 พบว่าการดำเนินไปของโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.67 4.68 4.69 และ 4.70 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ ซึ่งถูกสรุปค่าพลังงานกระตุ้นไว้ในตารางที่ 4.19 พบว่าโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบที่ 3 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นของการดำเนินปฏิกิริยาเอกพันธ์ต่ำที่สุด อย่างไรก็ตามค่าพลังงานกระตุ้นนี้ยังคงมีค่าสูงกว่าการศึกษาก่อนหน้านี้



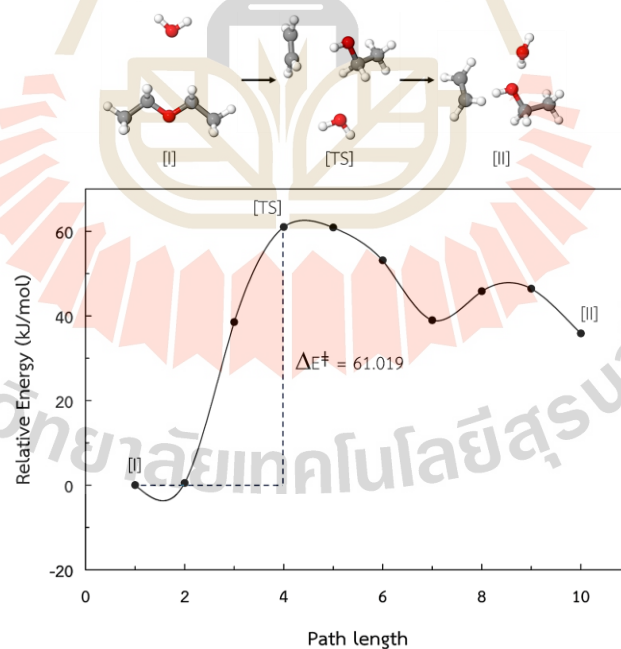
รูปที่ 4.67 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.68 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.69 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C

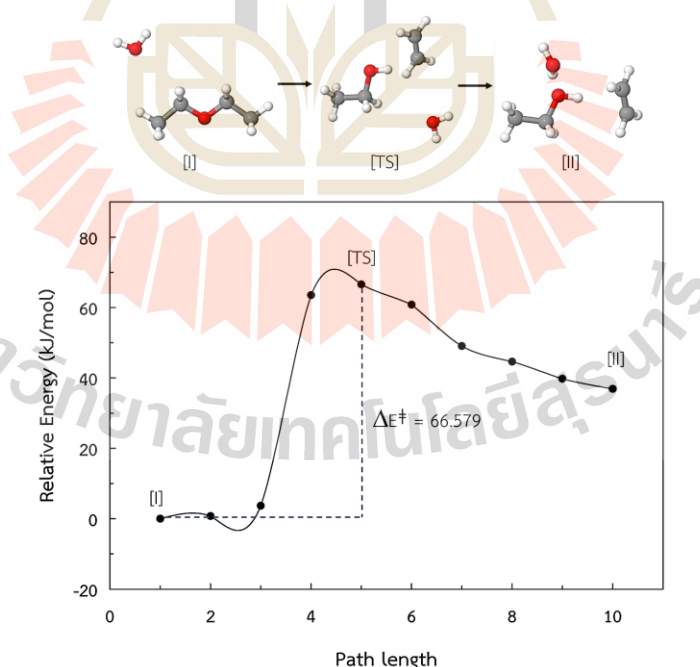


รูปที่ 4.70 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C

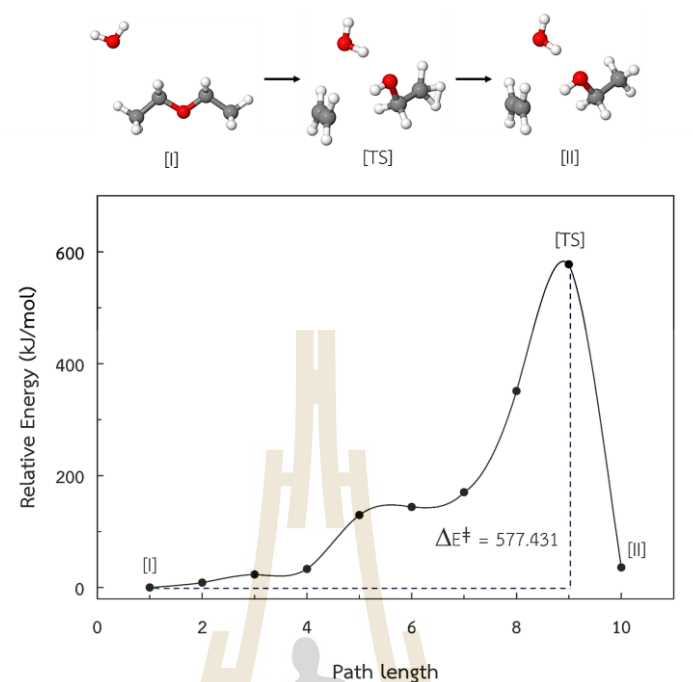
ตารางที่ 4.19 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 2 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	63.386
No. 2	61.737
No. 3	57.661
No. 4	61.019

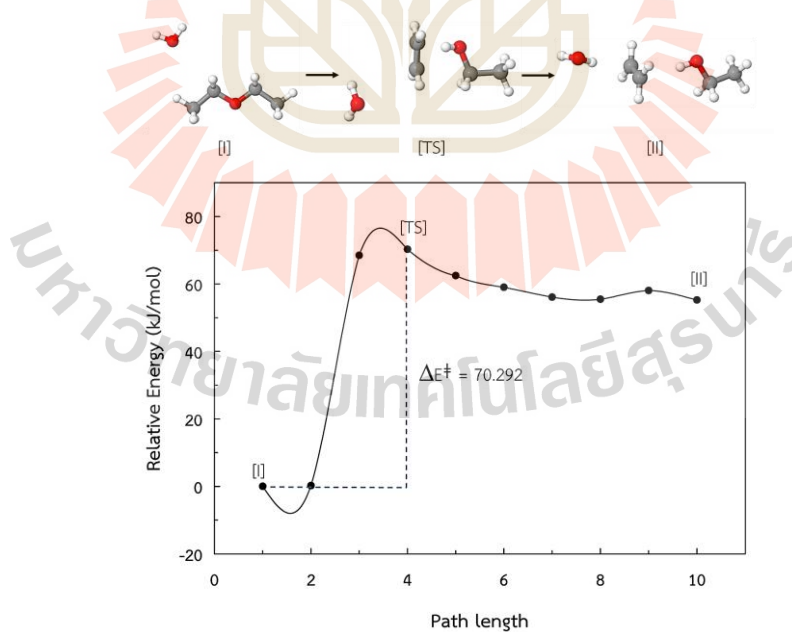
ต่อมาเมื่อพิจารณาโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 ด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.71 4.72 4.73 และ 4.74 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ พบว่าผลิตภัณฑ์แบบที่ 1 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์แบบอื่น ดังที่สรุปไว้ในตารางที่ 4.20



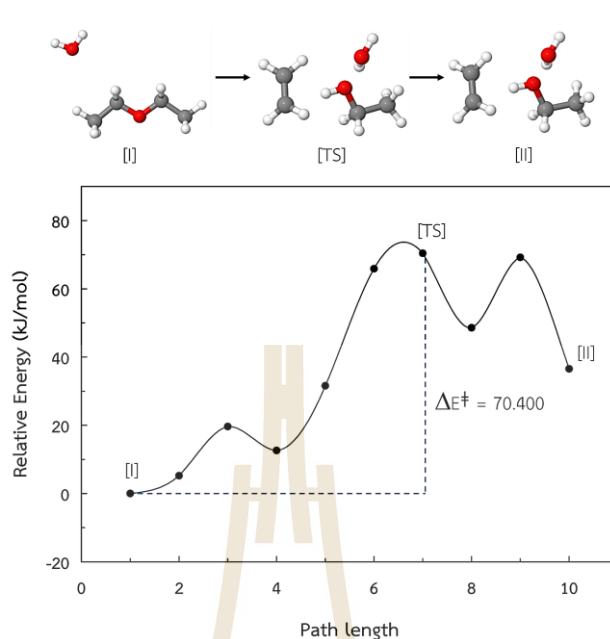
รูปที่ 4.71 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.72 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาในเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.73 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาในเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

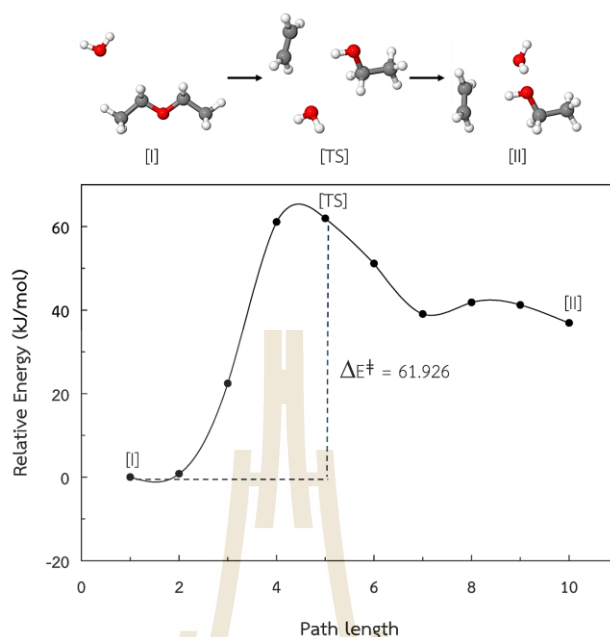


รูปที่ 4.74 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

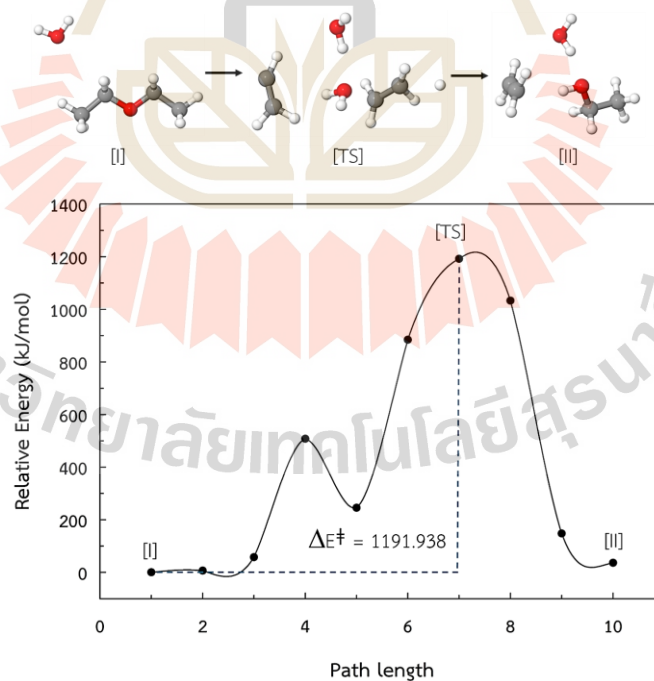
ตารางที่ 4.20 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	66.579
No. 2	577.431
No. 3	70.292
No. 4	70.400

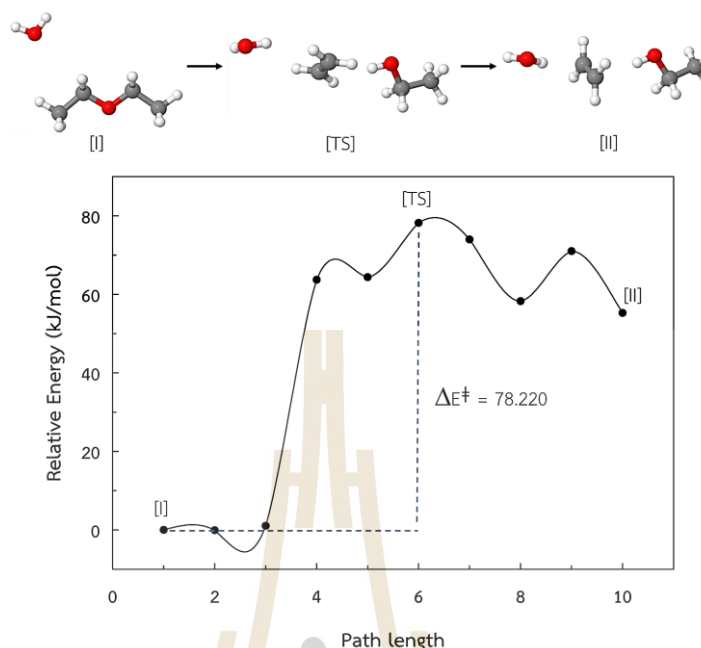
สำหรับการสลายพันธะด้วยวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C ของการดำเนินไปของโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้นไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 3 เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.75 4.76 4.77 และ 4.78 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ พบว่าโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบที่ 4 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำที่สุดดังที่แสดงในตาราง 4.21 ภายใต้งैอนไขนี้ อีกทั้งยังให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่าผลการดำเนินการของวิธี NEB แบบที่ 1



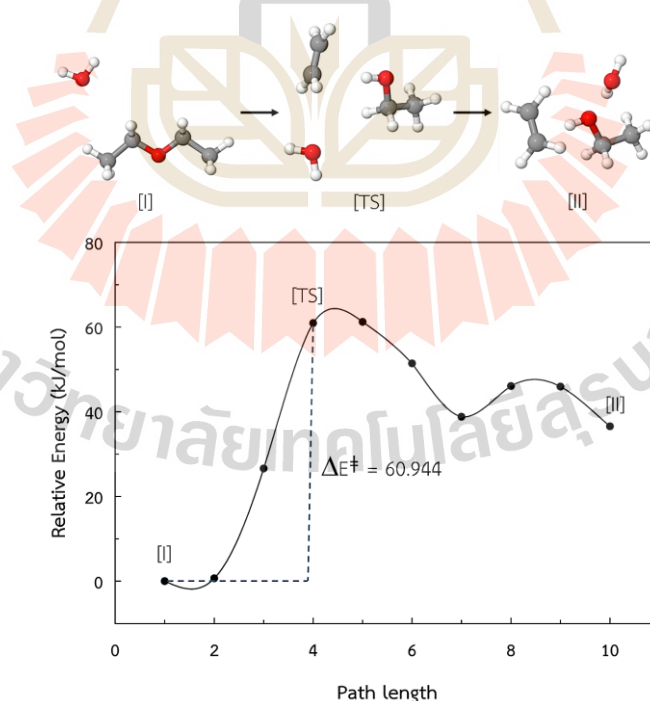
รูปที่ 4.75 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.76 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.77 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C

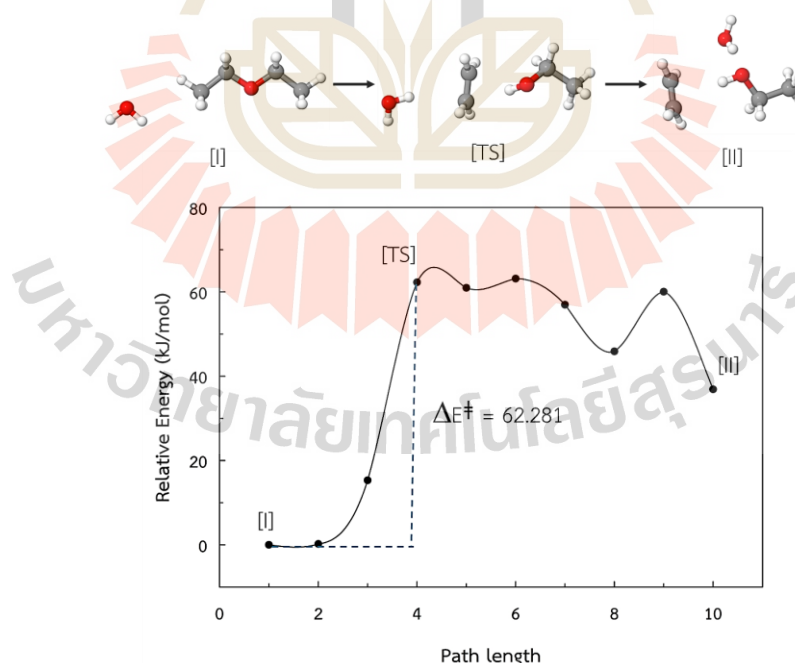


รูปที่ 4.78 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C

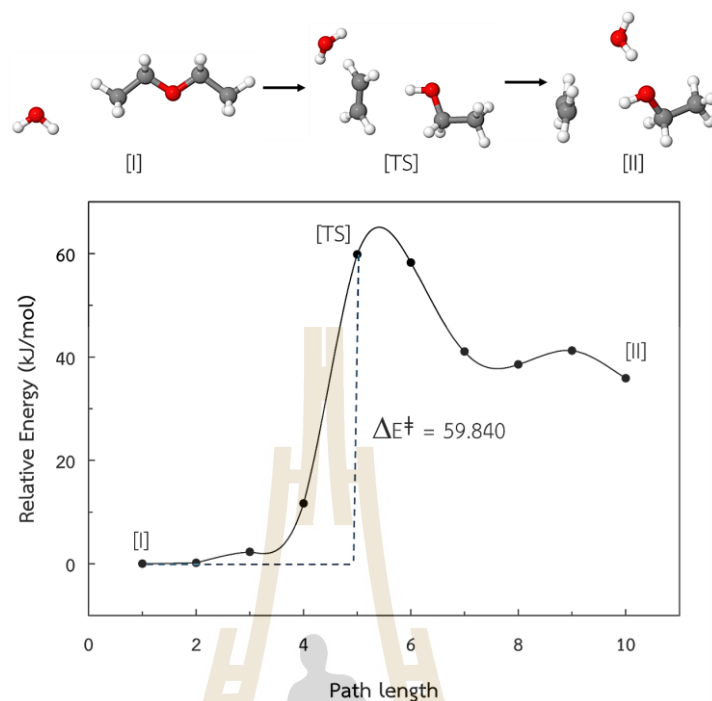
ตารางที่ 4.21 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 3 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	61.926
No. 2	1191.938
No. 3	78.220
No. 4	60.944

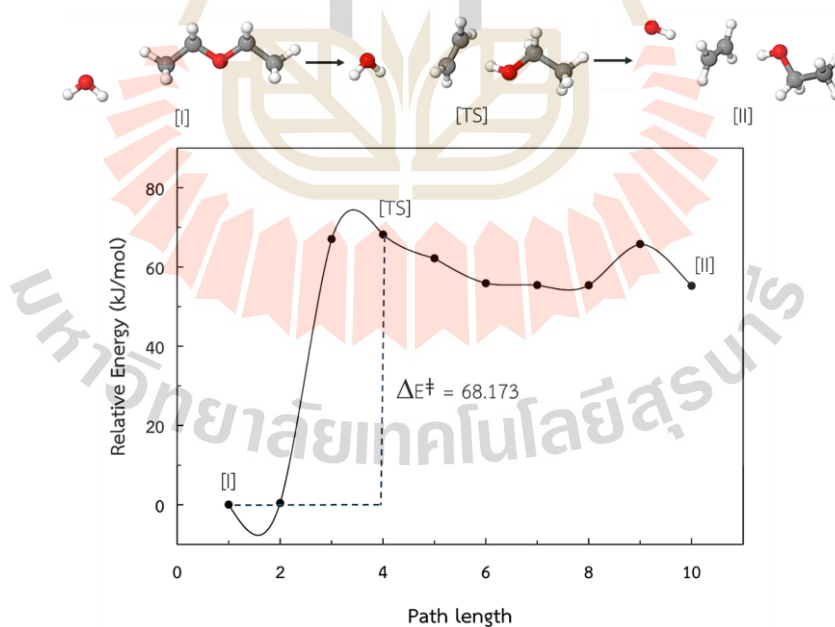
แบบจำลองกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C ณ สถานะพื้น ของโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้นแบบที่ 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 เป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีน เอทานอลและน้ำ ทั้ง 4 โครงสร้าง ดังที่แสดงในรูปที่ 4.79 4.80 4.81 และ 4.82 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ พบว่าโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์แบบที่ 2 แสดงแนวโน้มความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยามากกว่าแบบอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อพิจารณาตารางที่ 4.22 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นต่ำที่สุดของโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบที่ 2



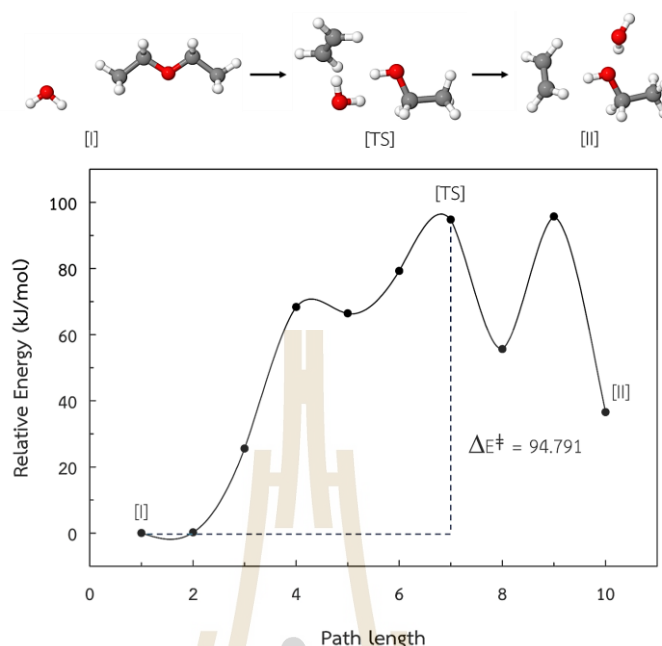
รูปที่ 4.79 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.80 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.81 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

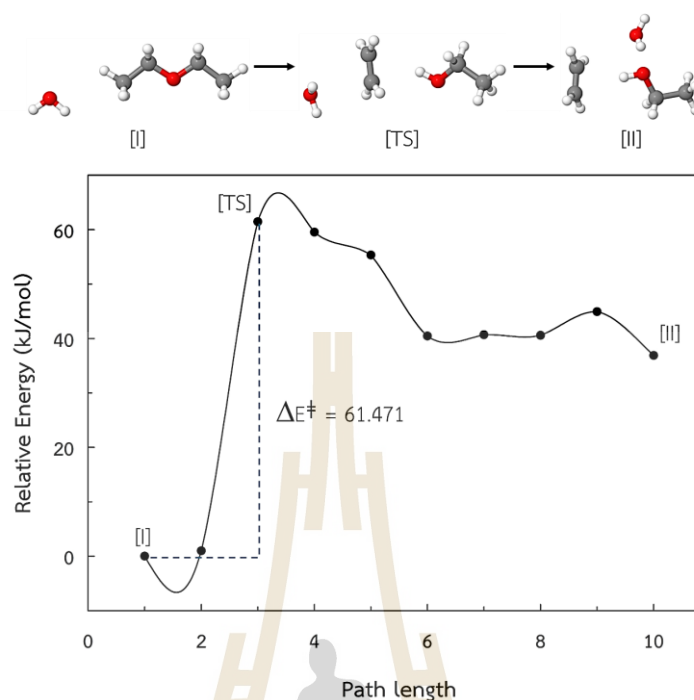


รูปที่ 4.82 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยา เส้นทางที่ 2 ในส่วน C

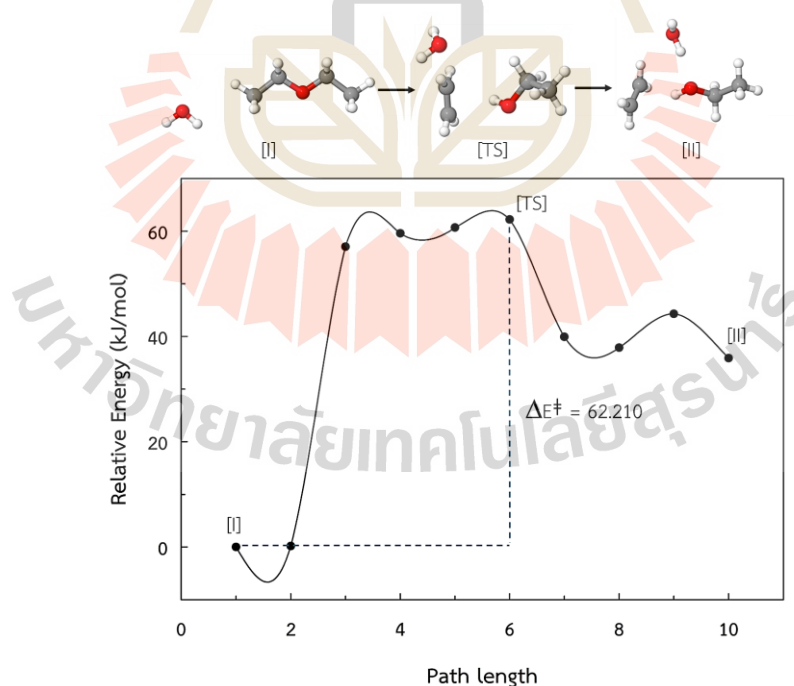
ตารางที่ 4.22 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 1 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), $\Delta E^\ddagger$ (kJ/mol)
No. 1	62.281
No. 2	59.840
No. 3	68.173
No. 4	94.791

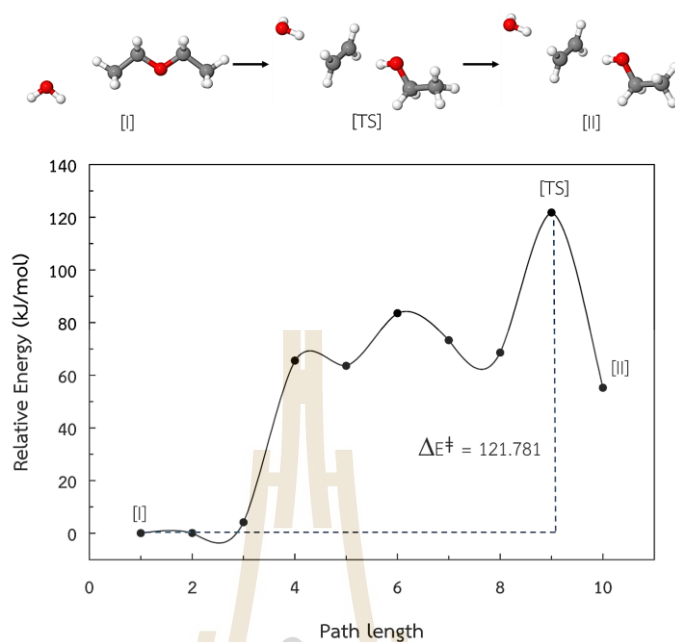
สำหรับวิธี NEB แบบที่ 2 ของแบบจำลองกลไกปฏิกิริยาของเส้นทางที่ 2 ในส่วน C ณ สถานะพื้นของโครงสร้างโมเลกุลสารตั้งต้นแบบที่ 4 เพื่อเปลี่ยนเป็นโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ทั้ง 4 แบบ ดังที่แสดงในรูปที่ 4.83 4.84 4.85 และ 4.86 ของโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ No. 1 No. 2 No. 3 และ No. 4 ตามลำดับ พบว่าผลิตภัณฑ์แบบที่ 1 ให้ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำที่สุด เมื่อเทียบกับโครงสร้างผลิตภัณฑ์แบบอื่นๆ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.23 นอกจากนี้เมื่อเทียบกับการศึกษาด้วยวิธี NEB แบบที่ 1 ยังพบว่าให้ค่าพลังงานที่ต่ำกว่าเช่นกัน



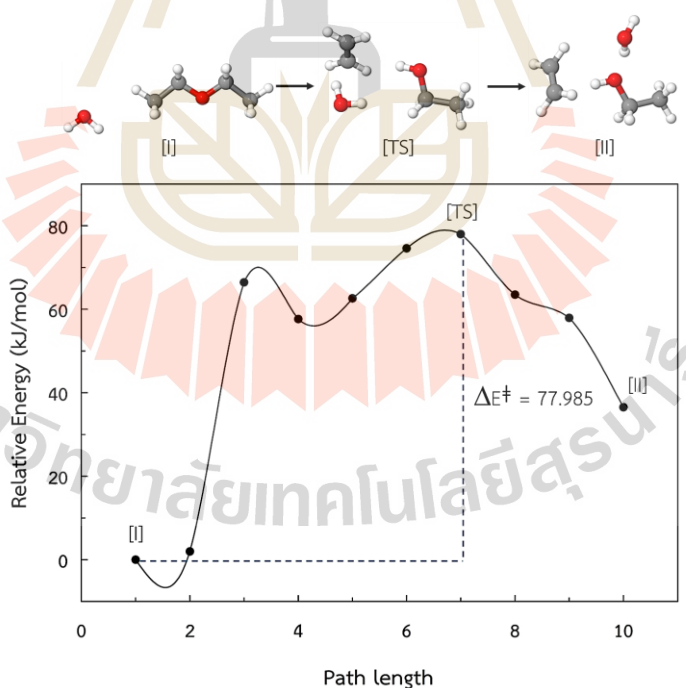
รูปที่ 4.83 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 1 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.84 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำแบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 2 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



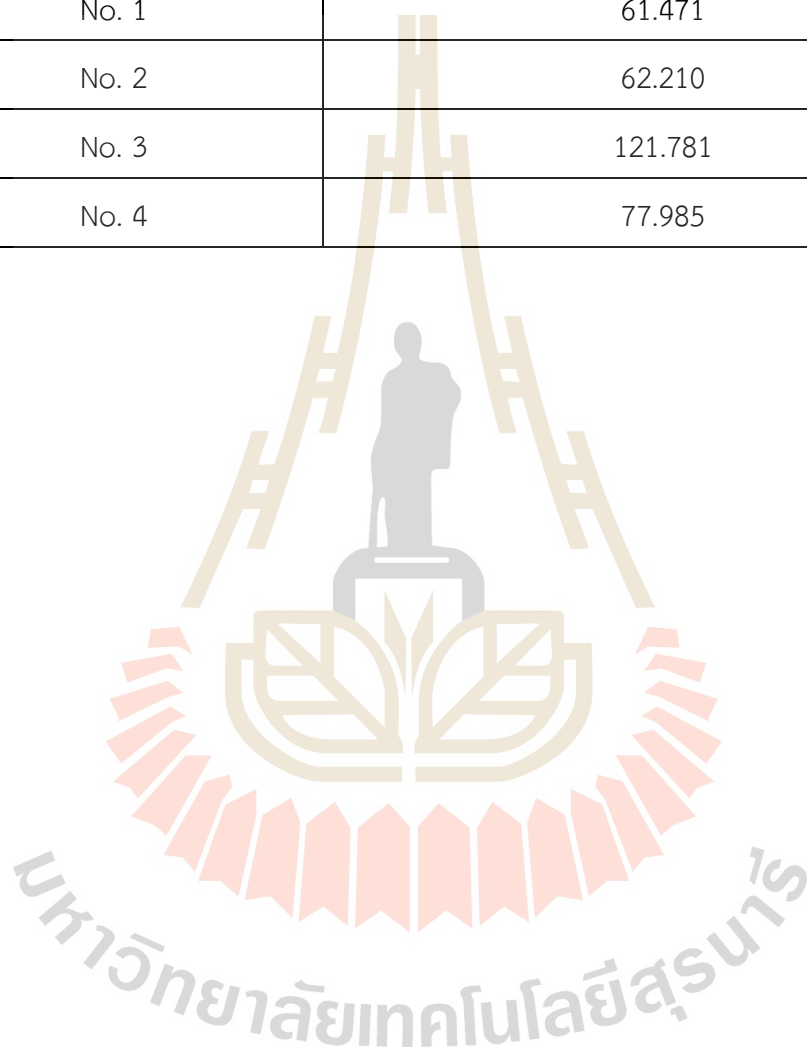
รูปที่ 4.85 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 3 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C



รูปที่ 4.86 ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธุ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ แบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ No. 4 ผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไกปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

ตารางที่ 4.23 สรุปผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์ของสารตั้งต้นของไดเอทิลอีเทอร์และน้ำ
แบบที่ 4 กับผลิตภัณฑ์ 4 แบบโครงสร้างผ่านวิธี NEB แบบที่ 2 ณ สถานะพื้นของกลไก
ปฏิกิริยาเส้นทางที่ 2 ในส่วน C

รูปแบบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์	ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy), ΔE^+ (kJ/mol)
No. 1	61.471
No. 2	62.210
No. 3	121.781
No. 4	77.985



บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากผลการศึกษาของงานวิจัยฉบับนี้ที่เริ่มต้นจากกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์จากแคลบข้าวเพื่อนำมาเป็นองค์ประกอบหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซล-เจลและไฮโดรเทอร์มัล เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์มาใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน โดยในส่วนนี้สามารถแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วนหลักดังนี้ ในส่วนแรก คือ การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยานั้นคืออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการไหลของของเหลวเชิงปริมาตรต่อชั่วโมง ในส่วนถัดมา คือ ศึกษาประสิทธิภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และส่วนสุดท้ายเป็นการศึกษาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการทดสอบนี้ได้ศึกษาผ่านชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ในขณะเดียวกันงานวิจัยนี้ยังได้ทำการสร้างแบบจำลองเอกพันธ์ที่แสดงโครงสร้างโมเลกุลที่เกี่ยวข้องและความเสถียรทั้งหมดรวมไปถึงเส้นทางของปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ ที่มีความเสถียรมากที่สุดในขอบเขตการศึกษาจากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1) จากการศึกษาอุณหภูมิของปฏิกิริยาในช่วง $200-380^{\circ}\text{C}$ ที่ LHSV 0.9 h^{-1} พบว่ามีค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลอยู่ในช่วง 65.11-98.64 ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนและค่าการเลือกของเอทิลีนอยู่ในช่วง 2.59-77.54 และ 3.97-78.61 ตามลำดับ

2) ผลกระทบของอุณหภูมิของปฏิกิริยาพบว่าเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นจะช่วยส่งเสริมการเกิดเอทิลีนเนื่องจากพลังงานจลน์ที่สูงขึ้นภายในโมเลกุลเอทานอลจะช่วยให้สามารถแตกพันธะภายในโมเลกุลเป็นผลิตภัณฑ์เอทิลีนได้ดี ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิต่ำส่งผลให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลของเอทานอล 2 โมเลกุลทำให้เกิดการรวมตัวของโมเลกุลระหว่างกันเป็นไดเอทิลอีเทอร์

3) จากการศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าในช่วง $0.5-1.3\text{ h}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 380°C พบว่าให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลอยู่ในช่วง 75.94-98.64 ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนและค่าการเลือกของเอทิลีนอยู่ในช่วง 56.85-77.61 และ 68.25-78.69 ตามลำดับ

4) ผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารตั้งต้นในระบบสปีถึงระยะเวลาการคงอยู่ของสารตั้งต้นลดลง ทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นมีโอกาสในการสัมผัสกับตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงเช่นกัน ดังนั้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้าเพิ่มขึ้น ค่าผลได้และค่าการเลือกของเอทิลีนจะลดลง

5) สำหรับสภาวะที่ดีที่สุดของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 21 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร คือ ที่อุณหภูมิ 380°C และที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเอทานอลที่ป้อนเข้า 0.5 h^{-1}

6) จากผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของ SUZ-4 ซีโอไลต์ พบว่าให้ค่าร้อยละผลได้ของเอทิลีนสูงสุดที่ 83.05 ณ ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่ร้อยละ 98.67 ในช่วงของระยะเวลาการทดสอบ 100 ชั่วโมง

7) ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์เอทิลีนที่ได้จากกระบวนการภายใต้การทดสอบระยะเวลา 100 ชั่วโมงพบว่าให้ค่าความบริสุทธิ์โดยเฉลี่ยมากกว่าร้อยละ 80 ซึ่งสามารถนำเข้าสู่กระบวนการทำบริสุทธิ์ของเอทิลีนได้เช่นเดียวกับเอทิลีนที่ผลิตมาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

8) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 พบว่ามีการเกิดถ่านโค้กและสารระเหยต่าง ๆ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบเป็นร้อยละของน้ำหนักพบว่ามีส่วนน้อยกว่าร้อยละ 7 ของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทั้งหมด

9) ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์มีความเสถียรภาพสูง ความผันผวนน้อย การเสื่อมสภาพมีค่าต่ำ อีกทั้งสามารถให้ค่าผลได้และความบริสุทธิ์ของเอทิลีนที่สูง

10) ผลการศึกษาหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่มีค่าเท่ากับ $0.0657\text{ mol/g}\cdot\text{h}$ โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้สามารถใช้ในการทำนายการเกิดปฏิกิริยาได้แม่นยำ ณ สภาวะ 380°C และ $0.5\text{--}0.7\text{ h}^{-1}$

11) ผลการศึกษาหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอาร์เรเนียสผ่านทฤษฎีอาร์เรเนียสในช่วงอุณหภูมิ $200\text{--}380^{\circ}\text{C}$ ของปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันให้ค่าอยู่ที่ 18.963 kJ/mol และ $3.695\text{ mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ตามลำดับ สำหรับปฏิกิริยาการก่อตัวของเอทิลีนมีค่าพลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของอาร์เรเนียสอยู่ที่ 58.916 kJ/mol และ $2.8418 \times 10^3\text{ mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ซึ่งทั้งสองค่าที่กล่าวมานี้สามารถใช้ในการทำนายการเกิดปฏิกิริยาได้ดีและมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่นๆที่คล้ายคลึงกัน

12) ผลการศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาเอกพันธ์สำหรับเส้นทางปฏิกิริยา A มีความเป็นไปได้ 2 เส้นทางปฏิกิริยาที่ให้ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำที่สุดอยู่ที่ 57.573 และ 45.896 kJ/mol เมื่อพิจารณาเส้นทางปฏิกิริยา B มีความเป็นไปได้ 2 เส้นทางปฏิกิริยาเช่นกันที่ค่าพลังงานกระตุ้นอยู่ที่ 19.955 และ 23.352 kJ/mol และสำหรับเส้นทางปฏิกิริยา C มีความเป็นไปได้ 4 เส้นทางปฏิกิริยาที่ให้ค่าพลังงานกระตุ้นอยู่ที่ 69.425 64.157 77.958 และ 65.9 kJ/mol

5.2 ข้อเสนอแนะ

1) ดำเนินการศึกษาและต่อยอดองค์ความรู้ของแบบจำลองปฏิกิริยาวิธีพันธุ์และทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองที่ได้

2) พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเพิ่มองค์ประกอบธาตุจำพวกโลหะทรานซิชันของตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ซีโอไลต์ ซึ่งจะส่งผลให้ตำแหน่งกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเปรียบเทียบและปรับปรุงกระบวนการผลิตเอทิลีน



รายการอ้างอิง

- ตั้งสถิตยกุลชัย, ช. (1468). กระบวนการดูดซับสาร. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
<https://books.google.co.th/books?id=blvWmAEACAAJ>
- รักไทยเจริญชีพ, ศ. (มกราคม 2557). การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-ray Diffraction. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ, ฉบับที่ 194, 34-35.
- สนิท, ร. (2021). *Thai health tech has a chance because of COVID-health trend-aging society as a driving force*. KASIKORN RESEARCH CENTER. Retrieved 25 January from <https://brandinside.asia/thai-health-tech-kresearch/>
- อัสวสุชี, อ. (2017). การเร่งปฏิกิริยาโดยซีโอไลต์ (Catalysis by Zeolites). วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีที่ 19 ฉบับที่ 1 มกราคม – เมษายน 2560.
- Aali, N., & Hadi, G. (2023, 04/20). Kinetic Study of Ethanol Dehydration to Ethylene and Diethyl Ether in Catalytic Packed Bed Reactor Over ZSM-5 Catalyst. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 30-49.
<https://doi.org/10.24237/djes.2023.16203>
- Ackley, M. W., Rege, S. U., & Saxena, H. (2003, 2003/07/18/). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1), 25-42.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00353-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00353-6)
- Aharonov, Y., Anandan, J., & Vaidman, L. (1993, 06/01/). Meaning of the wave function. *Physical Review A*, 47(6), 4616-4626.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.47.4616>

- Al-Khalaf, M. N., & Yousif, H. A. (1984, 1984/11/01/). Use of rice husk ash in concrete. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 6(4), 241-248. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0262-5075\(84\)90019-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0262-5075(84)90019-8)
- Almasian, A., Parvinzadeh Gashti, M., Olya, M., & Chizari Fard, G. (2015, 11/18). Poly(acrylic acid)-zeolite nanocomposites for dye removal from single and binary systems. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1-19. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1112841>
- Alonso-Fariñas, B., Gallego-Schmid, A., Haro, P., & Azapagic, A. (2018, 2018/11/20/). Environmental assessment of thermo-chemical processes for bio-ethylene production in comparison with bio-chemical and fossil-based ethylene. *Journal of Cleaner Production*, 202, 817-829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.147>
- Aoki, K., Kusakabe, K., & Morooka, S. (2000, 2000/07/01). Separation of Gases with an A-Type Zeolite Membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2245-2251. <https://doi.org/10.1021/ie990902c>
- Azad MOHAMMED, A. A. (2018, November 7-9, Băile Govora, Romania). SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*.
- Azmi, M. A., Ismail, N., Muda, R., Hasif, W., & Taib, H. (2016). *Characterisation of silica derived from rice husk (Muar, Johor, Malaysia) decomposition at different temperatures* (Vol. 1756). <https://doi.org/10.1063/1.4958748>
- Baer, M., Lin, S. H., Aljiah, A., Adhikari, S., & Billing, G. D. (2000, 08/15/). Extended approximated Born-Oppenheimer equation. I. Theory. *Physical Review A*, 62(3), 032506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.032506>

- Bagnasco, G. (1996, 1996/03/01/). Improving the Selectivity of NH₃TPD Measurements. *Journal of Catalysis*, 159(1), 249-252.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0085>
- Bajpai, P. K., Rao, M. S., & Gokhale, K. V. G. K. (1981, 1981/12/01). Synthesis of mordenite type zeolite using silica from rice husk ash. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20(4), 721-726.
<https://doi.org/10.1021/i300004a026>
- Bakoyannakis, D. N., Zamboulis, D., Stalidis, G. A., & Deliyanni, E. A. (2001, 2001/11/01). The effect of preparation method on the catalytic activity of amorphous aluminas in ethanol dehydration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(11), 1159-1164.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.487>
- Bakshi, A., Shemansky, J. M., Chang, C., & Binder, B. M. (2015, 2015/12/01). History of Research on the Plant Hormone Ethylene. *Journal of Plant Growth Regulation*, 34(4), 809-827. <https://doi.org/10.1007/s00344-015-9522-9>
- Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019, 2019/11/01). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cjce.23632>
- Batchu, R., Galvita, V. V., Alexopoulos, K., Glazneva, T. S., Poelman, H., Reyniers, M.-F., & Marin, G. B. (2020, 2020/09/15/). Ethanol dehydration pathways in H-ZSM-5: Insights from temporal analysis of products. *Catalysis Today*, 355, 822-831.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.018>
- Becerra, J., Quiroga, E., Tello, E., Figueredo, M., & Cobo, M. (2018, 2018/10/01/). Kinetic modeling of polymer-grade ethylene production by diluted ethanol dehydration over H-ZSM-5 for industrial design. *Journal of Environmental*

Chemical Engineering, 6(5), 6165-6174.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.035>

Bedia, J., Barrionuevo, R., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2011, 2011/04/05/).

Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3), 302-310.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.032>

Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitienė, M., Juškevičius, R., & Kareiva, A. (2004,

01/01). FTIR, TEM and NMR investigations of stöber silica nanoparticles. *Mater. Sci.*, 10.

Behak, L., & Núñez, W. (2013, 09/01). Effect of burning temperature on alkaline

reactivity of rice husk ash with lime. *Road Materials and Pavement Design*, 14, 570-585. <https://doi.org/10.1080/14680629.2013.779305>

Blinder, S. M. (2019). Chapter 1 - Introduction to the Hartree-Fock method. In S. M.

Blinder & J. E. House (Eds.), *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry* (pp. 1-30). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813651-5.00001-2>

Braskem. (August, 2023). *Braskem and SCG Chemicals join forces to advance in the bio-based Ethylene project in Thailand*. Retrieved 16/02 from

<https://www.braskem.com.br/usa/news-detail/braskem-and-scg-chemicals-join-forces-to-advance-in-the-bio-based-ethylene-project-in-thailand>

Brendan, L. D., & Gicquel, T. (2019, 10/11). Therapeutic Applications of Ethanol: A

Review. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*, 22, 525-535.

<https://doi.org/10.18433/jpps30572>

Britannica, T. *hydrolysis*. *Encyclopedia Britannica*. Retrieved 08/03 from

<https://www.britannica.com/science/hydrolysis>

- Butler, J. D. (1968). Kinetics of the catalytic dehydration of ethanol over alumina [10.1039/J29680000905]. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*(0), 905-908. <https://doi.org/10.1039/J29680000905>
- Caballero, D. Y., Biegler, L. T., & Guirardello, R. (2015). Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Process to Produce Ethylene. In K. V. Gernaey, J. K. Huusom, & R. Gani (Eds.), *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 37, pp. 917-922). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63578-5.50148-1>
- Caputo, D., & Pepe, F. (2007, 2007/10/01/). Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.024>
- Center, E. K. (2022). รถยนต์ไฟฟ้า : ผลกระทบลูกโซ่....ที่มากกว่าแค่อุตสาหกรรมรถยนต์. Retrieved 11 March from <https://kmc.exim.go.th/detail/20190927190855/20191225083414>
- Chandrasekhar, S., Pramada, P. N., & Majeed, J. (2006, 2006/12/01). Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. *Journal of Materials Science*, 41(23), 7926-7933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0859-0>
- Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K. G., Pramada, P. N., Raghavan, P., & Gupta, T. N. (2003, 2003/08/01). Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview. *Journal of Materials Science*, 38(15), 3159-3168. <https://doi.org/10.1023/A:1025157114800>
- Chang, C. L., DeVera, A. L., & Miller, D. J. (1990, 1990/09/01). A LUMPED KINETIC MODEL FOR DEHYDRATION OF ETHANOL TO HYDROCARBONS OVER HZSM-5.

Chemical Engineering Communications, 95(1), 27-39.

<https://doi.org/10.1080/00986449008911464>

Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Chemistry*. McGraw-Hill.

https://books.google.at/books?id=-it_ZwEACAAJ

CHEMEUROPE.COM. (August, 2023). *Braskem expands its biopolymer production by 30% following an investment of US\$ 87 million*. Retrieved 16/02 from <https://www.chemeuropa.com/en/news/1181216/braskem-expands-its-biopolymer-production-by-30-following-an-investment-of-us-87-million.html>

chemistry, E. t. l. o. c. (25 October 2018). *Using GaussView 6*. Retrieved 09/10/2023 from <https://gaussian.com/gv6main/>

Chen, B., Lu, J., Wu, L., & Chao, Z. (2016, 2016/11/01/). Dehydration of bio-ethanol to ethylene over iron exchanged HZSM-5. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1941-1948. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62524-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62524-X)

Chen, E. K. (2019, 2019/07/01). Realism about the wave function. *Philosophy Compass*, 14(7), e12611. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/phc3.12611>

Chen, G., Li, S., Jiao, F., & Yuan, Q. (2007, 2007/07/15/). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/V-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors. *Catalysis Today*, 125(1), 111-119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.071>

Chen, P., Gu, W., Fang, W., Ji, X., & Bie, R. (2017, 2017/05/01). Removal of metal impurities in rice husk and characterization of rice husk ash under simplified acid pretreatment process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(3), 830-837. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ep.12513>

- Chen, Y., Wu, Y., Tao, L., Dai, B., Yang, M., Chen, Z., & Zhu, X. (2010, 2010/09/25/). Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 717-722. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.07.013>
- Choo, H., Hong, Bong, S., & Kevan, L. (2001). Comparative ESR and Catalytic Studies of Ethylene Dimerization on Pd(II)-Exchanged Clinoptilolite, Mordenite, Ferrierite, and SUZ-4. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 7730-7738.
- Christiansen, O., Koch, H., & Jørgensen, P. (1995, 1995/09/22/). The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chemical Physics Letters*, 243(5), 409-418. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00841-Q](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00841-Q)
- Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2012). *Organic Chemistry*. Oxford University Press.
- Combes, J. M., Duclos, P., & Seiler, R. (1981). The Born-Oppenheimer Approximation. In G. Velo & A. S. Wightman (Eds.), *Rigorous Atomic and Molecular Physics* (pp. 185-213). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3350-0_5
- Corma, A. (1997, 1997/10/01). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 97(6), 2373-2420. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>
- Cran-McGreehin, D. S. (2022). Net zero: why is it necessary? *Energy&Climate Intelligence unit*. <https://eciu.net/analysis/briefings/net-zero/net-zero-why>
- Cypryk, M., & Apeloig, Y. (2002, 2002/05/01). Mechanism of the Acid-Catalyzed Si-O Bond Cleavage in Siloxanes and Siloxanols. A Theoretical Study. *Organometallics*, 21(11), 2165-2175. <https://doi.org/10.1021/om011055s>

- da Silva, G. (2013). Retrieved 24/01 from https://www.researchgate.net/post/Which_is_vertical_absorption_energy_in_T-DFT_results/52af002fd4c11825368b467c/citation/download.
- Danzl, J. G., Haller, E., Gustavsson, M., Mark, M. J., Hart, R., Bouloufa, N., Dulieu, O., Ritsch, H., & Nägerl, H.-C. (2008, 2008/08/22). Quantum Gas of Deeply Bound Ground State Molecules. *Science*, 321(5892), 1062-1066. <https://doi.org/10.1126/science.1159909>
- Das, S. K., Mishra, J., Singh, S. K., Mustakim, S. M., Patel, A., Das, S. K., & Behera, U. (2020, 2020/01/01/). Characterization and utilization of rice husk ash (RHA) in fly ash – Blast furnace slag based geopolymer concrete for sustainable future. *Materials Today: Proceedings*, 33, 5162-5167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.870>
- data, R. a. (April 2022). *Ethylene Market*. Retrieved 13/02 from <https://www.reportsanddata.com/report-detail/ethylene-market>
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992, 1992/07/01). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756-768. <https://doi.org/10.1021/cm00022a005>
- de Oliveira, T. K. R., Rosset, M., & Perez-Lopez, O. W. (2018, 2018/01/10/). Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catalysis Communications*, 104, 32-36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.013>
- Demuner, R. B., Soares Santos Maia, J. G., Secchi, A. R., Melo, P. A., do Carmo, R. W., & Gusmão, G. S. (2019, 2019/02/27). Modeling of Catalyst Deactivation in Bioethanol Dehydration Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(8), 2717-2726. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05699>
- DeWilde, J. F., Chiang, H., Hickman, D. A., Ho, C. R., & Bhan, A. (2013, 2013/04/05). Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role

of Dimer Inhibition. *ACS Catalysis*, 3(4), 798-807.

<https://doi.org/10.1021/cs400051k>

DeWilde, J. F., Czopinski, C. J., & Bhan, A. (2014, 2014/12/05). Ethanol Dehydration and Dehydrogenation on γ -Al₂O₃: Mechanism of Acetaldehyde Formation. *ACS Catalysis*, 4(12), 4425-4433. <https://doi.org/10.1021/cs501239x>

Dubey, R. S., Rajesh, Y. B. R. D., & More, M. A. (2015, 2015/01/01/). Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications. *Materials Today: Proceedings*, 2(4), 3575-3579. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098>

Dyballa, M., Pappas, D. K., Borfecchia, E., Beato, P., Olsbye, U., Lillerud, K. P., Arstad, B., & Svelle, S. (2018, 2018/07/15/). Tuning the material and catalytic properties of SUZ-4 zeolites for the conversion of methanol or methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 112-122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.004>

ECONOMICS, T. (2024). *Ethanol*. Retrieved 17/02 from <https://tradingeconomics.com/commodity/ethanol>

Elango, V., Venkatachalam, R., & Kannan, N. (2012, 04/23). High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. *Journal of Experimental Nanoscience - J EXP NANOSCI*, 9, 1-10. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.656709>

Encyclopædia Britannica, I. *Active Site*. Encyclopædia Britannica. www.britannica.com/science/active-site

Essén, H. (1977, 1977/10/01). The physics of the born–oppenheimer approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, 12(4), 721-735. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/qua.560120410>

- Fahim, R. B. (1969, 1969/12/01). Dehydration of ethyl alcohol on alumina-coated silica. *Journal of Applied Chemistry*, 19(12), 356-358.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.5010191205>
- Fan, D., Dai, D.-J., & Wu, H.-S. (2012, 12/01). Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials*, 6, 101-115.
<https://doi.org/10.3390/ma6010101>
- Fan, D., Dai, D.-J., & Wu, H.-S. (2013). Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials*, 6(1), 101-115.
- Fang, Z., Wang, Y., & Dixon, D. A. (2015, 2015/10/15). Computational Study of Ethanol Conversion on Al₂O₃ as a Model for γ -Al₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(41), 23413-23421. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05887>
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S., & Shoya, M. (2004, 2004/10/01/). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(1), 1-8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.030>
- Fileti, E. E., Castro, M. A., & Canuto, S. (2008, 2008/02/04/). Calculations of vibrational frequencies, Raman activities and degrees of depolarization for complexes involving water, methanol and ethanol. *Chemical Physics Letters*, 452(1), 54-58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.12.059>
- Finkel, E. (1993, 1993/05/01). Quantum chemistry, Fourth Edition (Levine, Ira N.). *Journal of Chemical Education*, 70(5), A145.
<https://doi.org/10.1021/ed070pA145>
- Finneran, I. A., Carroll, P. B., Mead, G. J., & Blake, G. A. (2016). Hydrogen bond competition in the ethanol-methanol dimer [10.1039/C6CP03980D]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(32), 22565-22572.
<https://doi.org/10.1039/C6CP03980D>

- Flanigen, E. M. (2001). Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. In H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, & J. C. Jansen (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 137, pp. 11-35). Elsevier. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80243-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80243-3)
- Fogler, H. S. (1999). *Elements of chemical reaction engineering*. Third edition. Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall PTR, [1999] ©1999. Retrieved 22 January from <https://search.library.wisc.edu/catalog/999810177702121>
- Fogler, H. S. (2016). *Elements of chemical reaction engineering* (Fifth edition ed.). Prentice Hall Boston. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1601903>
- FortuneBusinessInsights. (Dec, 2020). *Ethylene market size*. Retrieved 22 January from <https://www.fortunebusinessinsights.com/ethylene-market-104532>
- Forzatti, P., & Lietti, L. (1999, 1999/09/14/). Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 52(2), 165-181. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., & Jones, D. E. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Characterization of Materials* (pp. 1-33). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471266965.com107.pub2>
- Gallo, J. M., Bueno, J. M. C., & Schuchardt, U. (2014, 12/01). Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 2229. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140272>
- Gao, S., Liu, Y., & Yue, X. (2021, 2021/08/20/). Sustainable and low-cost SUZ-4 synthesis and its application for Cd²⁺ removal. *Journal of Cleaner Production*, 312, 127825. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127825>

- Gao, S., Wang, X., & Chu, W. (2012, 2012/09/01/). The first study on the synthesis of uniform SUZ-4 zeolite nanofiber. *Microporous and Mesoporous Materials*, 159, 105-110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.022>
- Gao, S., Wang, X., Li, M., Wang, X., Li, J., & Feng, J. (2014, 2014/01/01/). Nanofibrous SUZ-4 loading Pt used for selective catalytic reduction of NO_x by hydrogen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 183, 185-191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.023>
- Gao, S., Wang, X., Wang, X., & Bai, Y. (2013, 2013/07/01/). Green synthesis of SUZ-4 zeolite controllable in morphology and SiO₂/Al₂O₃ ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 174, 108-116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.003>
- Gao, S., Xinping, W., & Chu, W. (2012, 09/01). The first study on the synthesis of uniform SUZ-4 zeolite nanofiber. *Microporous and Mesoporous Materials*, 159, 105-110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.022>
- Gayubo, A., Aguayo, A., Tarrío, A., Olazar, M., & Bilbao, J. (2001, 12/31). Kinetic Modelling for Deactivation by Coke Deposition of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL*, 139, 455-462. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80230-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80230-5)
- Glorius, M., Markovits, M., & Bretkopf, C. (2018, 08/27). Design of Specific Acid-Base-Properties in CeO₂-ZrO₂-Mixed Oxides via Templating and Au Modification. *Catalysts*, 8, 358. <https://doi.org/10.3390/catal8090358>
- GmbH, T. (2020). *Overview of TURBOMOLE Features*. Retrieved 9/10/2023 from <https://www.turbomole.org/turbomole/turbomole-features/>

- Goldemberg, J., Coelho, S. T., & Guardabassi, P. (2008, 2008/06/01/). The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy*, 36(6), 2086-2097. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.02.028>
- Goto, D., Harada, Y., Furumoto, Y., Takahashi, A., Fujitani, T., Oumi, Y., Sadakane, M., & Sano, T. (2010, 07/31). Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals. *Applied Catalysis A: General*, 383, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.032>
- GrandViewResearch. (2018). *Ethanol Market Size*. Retrieved 22 January from <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ethanol-market>
- Gray, S. (2000, 12/01). *The Transition State: A Theoretical Approach* Edited by Takayuki Fueno (Osaka University and Aichi Institute of Technology). Kodansha: Tokyo and Gordon Breach Publishers: Amsterdam. 1999. xvi + 328 pp. \$120.00. ISBN 90-5699-216-3. *Journal of The American Chemical Society - J AM CHEM SOC*, 122, 12068-12068. <https://doi.org/10.1021/ja004738s>
- Griffiths, D. J., & Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics* (3 ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781316995433>
- Guirgis, G. A., Zhu, X., Yu, Z., & Durig, J. R. (2000, 2000/05/01). Raman and Infrared Spectra, Conformational Stability, Normal Coordinate Analysis, Vibrational Assignment, and ab Initio Calculations of 3,3-Difluorobutene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(19), 4383-4393. <https://doi.org/10.1021/jp993430o>
- Guisnet, M. (2011, 01/01). Deactivation and regeneration of zeolite catalysts. *Catalytic Science Series*, 9.
- Gujar, A., Moye, A., Coghill, P., Teeters, D., Roberts, K., & Price, G. (2005, 03/01). Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 78, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.011>

- Gujar, A. C., Moye, A. A., Coghill, P. A., Teeters, D. C., Roberts, K. P., & Price, G. L. (2005, 2005/03/01/). Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 78(2), 131-137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.011>
- Gujar, A. C., & Price, G. L. (2002, 2002/07/01/). Synthesis of SUZ-4 in the K⁺/TEA⁺ system. *Microporous and Mesoporous Materials*, 54(1), 201-205. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00385-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00385-2)
- Gupta, A., & Verma, J. P. (2015, 2015/01/01/). Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 550-567. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.032>
- Habeeb, G. A., & Mahmud, H. B. (2010). Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. *Materials Research*, 13.
- Hadipramana, J., Riza, F. V., Rahman, I. A., Loon, L. Y., Adnan, S. H., & Zaidi, A. M. A. (2016, 2016/11/01). Pozzolanitic Characterization Of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 160(1), 012066. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/160/1/012066>
- Hannah Ritchie, M. R. a. P. R. (2017). CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *OurWorldInData.org*. <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions#citation>
- Haro, P., Ollero, P., & Trippe, F. (2013, 2013/10/01/). Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production. *Fuel Processing Technology*, 114, 35-48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.024>
- Haugland, D., Hallefjord, Å., & Asheim, H. (1988, 1988/10/01/). Models for petroleum field exploitation. *European Journal of Operational Research*, 37(1), 58-72. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0377-2217\(88\)90280-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0377-2217(88)90280-9)

- Haugland, D., Hallefjord, Å., & Asheim, H. (1989, 1989/01/01/). Models for petroleum field exploitation. *Mathematical and Computer Modelling*, 12(9), 1175.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0895-7177\(89\)90239-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0895-7177(89)90239-2)
- Hedström, A. (2001, 2001/08/01). Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review. *Journal of Environmental Engineering*, 127(8), 673-681.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:8\(673\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673))
- Hölderich, W., Hesse, M., & Näumann, F. (1988, 1988/02/01). Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses [<https://doi.org/10.1002/anie.198802261>]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(2), 226-246.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.198802261>
- Holler, J., Skoog, D. A., & Crouch, S. (2007, 01/01). Principles of instrumental analysis. *Cengage Learning*, 6.
- Hossain, S. S., Mathur, L., & Roy, P. K. (2018, 2018/10/02). Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(4), 299-313. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210>
- Hu, Y., Zhan, N., Dou, C., Huang, H., Han, Y., Yu, D., & Hu, Y. (2010, 11/01). Selective dehydration of bio-ethanol to ethylene catalyzed by lanthanum-phosphorous-modified HZSM-5: Influence of the fusel. *Biotechnology journal*, 5, 1186-1191. <https://doi.org/10.1002/biot.201000139>
- Huix-Rotllant, M., Ferré, N., & Barbatti, M. (2020). Time-Dependent Density Functional Theory. In *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States* (pp. 13-46).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119417774.ch2>
- Iler, R. K. (1979). The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. (A Wiley-Interscience publication)

Information, N. C. f. B. (2023a). *Ethylene*. PubChem Compound Summary for CID 6325. Retrieved 22 January from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6325>

Information, N. C. f. B. (2023b). *PubChem Compound Summary for CID 702, Ethanol*. Retrieved 22 January from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>

Innovation, D. (8 Mar 2019). *What is Alcohol Free?* Retrieved 24 February from <https://www.derma-innovation.com/content/15529/alcohol-free>

Insight. *Mobaxterm Professional Edition*. Retrieved 09/10/2023 from https://www.insight.com/en_US/shop/product/XTERM_PRO/MOBATEK/XTERM_PRO/MOBAXTERM-PROFESSIONAL-EDITION/

Insights, T. B. (Dec, 2023). *Ethylene Market Size by Application (Ethylene Oxide, Ethylene Dichloride, Polyethylene, Ethyl Benzene, Vinyl Acetate, and Others), End-users (Ethane, Naphtha, Propane, Butane and Others), Distribution Channel (Direct and Indirect), Regions, Global Industry Analysis, Share, Growth, Trends, and Forecast 2023 to 2032*. Retrieved 13/02 from <https://www.thebrainyinsights.com/report/ethylene-market-12534>

Izumi, K. M. a. F. (2011). *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography. Retrieved 09/10/2023 from <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889811038970>

J. D. Rimer, M. K., R. Li, A. I. Lupulescu and M. D. Oleksiak. (2014). Tailoring the physicochemical properties of zeolite catalysts. *Royal Society of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c4cy00858h>

- James, J., & Subba Rao, M. (1986, 1986/05/01/). Reactivity of rice husk ash. *Cement and Concrete Research*, 16(3), 296-302.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90104-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90104-3)
- Jara-Toro, R. A., Hernández, F. J., Garavagno, M. d. l. A., Taccone, R. A., & Pino, G. A. (2018). Water catalysis of the reaction between hydroxyl radicals and linear saturated alcohols (ethanol and n-propanol) at 294 K [10.1039/C8CP05411H]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(44), 27885-27896.
<https://doi.org/10.1039/C8CP05411H>
- Jenns, C. (August, 2023). *Southeast Asia's first bio-based ethylene plant to open in Thailand*. Retrieved 16/02 from <https://www.packaging-gateway.com/news/southeast-asias-first-bio-based-ethylene-plant-to-open-in-thailand/?cf-view>
- Jonsson, H., Mills, G., & Jacobsen, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (pp. 385-404). WORLD SCIENTIFIC.
https://doi.org/doi:10.1142/9789812839664_0016
 10.1142/9789812839664_0016
- Kagyrmanova, A. P., Chumachenko, V. A., Korotkikh, V. N., Kashkin, V. N., & Noskov, A. S. (2011, 2011/12/01/). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. *Chemical Engineering Journal*, 176-177, 188-194. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.049>
- Kaminski, W., Marszalek, J., & Ciolkowska, A. (2008, 2008/01/15/). Renewable energy source—Dehydrated ethanol. *Chemical Engineering Journal*, 135(1), 95-102.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.017>
- Khamkeaw, A., Asavamongkolkul, T., Perngyai, T., Jongsomjit, B., & Phisalaphong, M. (2020, 09/05). Interconnected Micro, Meso, and Macro Porous Activated Carbon from Bacterial Nanocellulose for Superior Adsorption Properties and

Effective Catalytic Performance. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 25.
<https://doi.org/10.3390/molecules25184063>

Khanunthong, A. (2020). Business/Industry Outlook 2020-2022: Petrochemical Industry [Industry]. *Krungsri research*.
<https://www.krungsri.com/th/research/industry/industry-outlook/Petrochemicals/Petrochemicals/IO/io-petrochemicals-20>

Kim, S., & Dale, B. (2006, 2006/03/01). Ethanol Fuels: E10 or E85 – Life Cycle Perspectives (5 pp). *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 11(2), 117-121. <https://doi.org/10.1065/lca2005.02.201>

Kim, S., Robichaud, D. J., Beckham, G. T., Paton, R. S., & Nimlos, M. R. (2015, 2015/04/16). Ethanol Dehydration in HZSM-5 Studied by Density Functional Theory: Evidence for a Concerted Process. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(15), 3604-3614. <https://doi.org/10.1021/jp513024z>

Knaeble, W., & Iglesia, E. (2016, 2016/02/18). Kinetic and Theoretical Insights into the Mechanism of Alkanol Dehydration on Solid Brønsted Acid Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6), 3371-3389.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11127>

Kollman, P. A., & Allen, L. C. (1972, 1972/06/01). Theory of the hydrogen bond. *Chemical Reviews*, 72(3), 283-303. <https://doi.org/10.1021/cr60277a004>

Kordala, N., & Wyszowski, M. (2024, Feb 29). Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*, 29(5).
<https://doi.org/10.3390/molecules29051069>

Kostestkyy, P., Yu, J., Gorte, R. J., & Mpourmpakis, G. (2014). Structure–activity relationships on metal-oxides: alcohol dehydration [10.1039/C4CY00632A]. *Catalysis Science & Technology*, 4(11), 3861-3869.
<https://doi.org/10.1039/C4CY00632A>

- KResearch. (2018). Alcohol Industry in Thailand. *Government Policy and Business Trends*.
[https://www.liquor.or.th/assets/images/PDF/Alcohol%20Industry%20in%20Thailand%20\(March%202018%20\).pdf](https://www.liquor.or.th/assets/images/PDF/Alcohol%20Industry%20in%20Thailand%20(March%202018%20).pdf)
- Kusakabe, K., Kuroda, T., Murata, A., & Morooka, S. (1997, 1997/03/01). Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous α -Alumina Tube for Gas Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 649-655.
<https://doi.org/10.1021/ie960519x>
- Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling : principles and applications* (2nd ed ed.). Prentice Hall Harlow, England.
- Leamy, H. J. (1982). Charge collection scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 53(6), R51-R80. <https://doi.org/10.1063/1.331667>
- Lee, J., Szanyi, J., & Kwak, J. H. (2017, 2017/06/01/). Ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of partial pressure and temperature. *Molecular Catalysis*, 434, 39-48.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.013>
- Levine, I. N. (2009). *Physical chemistry* (6th ed ed.). McGraw-Hill Boston.
- Li, C.-J., & Chen, L. (2006). Organic chemistry in water [10.1039/B507207G]. *Chemical Society reviews*, 35(1), 68-82. <https://doi.org/10.1039/B507207G>
- Li, F., Men, Z., Li, S., Wang, S., Li, Z., & Sun, C. (2018, 2018/01/15/). Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 621-624. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.077>

- Li, J., Corma, A., & Yu, J. (2015, 03/05). Synthesis of new zeolite structures. *Chemical Society reviews*, 44. <https://doi.org/10.1039/c5cs00023h>
- Li, S., Whitely, N., Xu, W., & Pan, w.-p. (2005, 01/01). Characterization of coal by thermal analysis methods. *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Material Characterization*, 111-120.
- Liu, H., Peng, Q., Ren, J., Bianfang, S., & Wang, Y. (2021, 04/02). Synthesis of a sulfated-group-riched carbonaceous catalyst and its application in the esterification of succinic acid and fructose dehydration to form HMF. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02220-0>
- Ludwig Kniel, O. W., Karl Stork. (1980). *Ethylene keystone to the petrochemical industry*. Marcel Dekker, INC.
- Lv, J., Wang, D., Peng, L., Guo, X., Ding, W., & Yang, W. (2023, 06/12). Ethanol Dehydration to Ethylene over High-Energy Facets Exposed Gamma Alumina. *Catalysts*, 13, 994. <https://doi.org/10.3390/catal13060994>
- Lykos, P., & Pratt, G. W. (1963, 07/01/). Discussion on The Hartree-Fock Approximation. *Reviews of Modern Physics*, 35(3), 496-501. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.35.496>
- Mackey, G. W. (1957, 1957/10/01). Quantum Mechanics and Hilbert Space. *The American Mathematical Monthly*, 64(8P2), 45-57. <https://doi.org/10.1080/00029890.1957.11989120>
- Malloum, A., Dhaouadi, Z., & Conradie, J. (2023, 2023/10/01/). Quantum cluster equilibrium prediction of liquid ethanol. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122562. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122562>

- Malloum, A., Fifen, J. J., & Conradie, J. (2019). Exploration of the potential energy surface of the ethanol hexamer. *The Journal of Chemical Physics*, 150(12). <https://doi.org/10.1063/1.5085843>
- Malloum, A., Fifen, J. J., & Conradie, J. (2020). Theoretical infrared spectrum of the ethanol hexamer. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(13), e26234. <https://doi.org/10.1002/qua.26234>
- Mandaokar, A. (Feb 2024). *Ethylene Market Research Report Information By Feedstock Type (Naphtha, Ethane, Propane, Butane and Others), By Application (Polyethylene, Ethylene Oxide, Ethylene Benzene, Ethylene Dichloride, Ethylene Glycol, Vinyl Acetate, Alpha Olefins And Others), By End Users (Packaging, Automotive, Construction, Agrochemical, Textile, Chemicals, Rubber & Plastics, Soaps & Detergents and Others), And By Region (North America, Europe, Asia-Pacific, And Rest Of The World) -Market Forecast Till 2030*. Retrieved 13/02 from <https://www.marketresearchfuture.com/reports/ethylene-market-931>
- Masih, M., Algahtani, I., & De Mello, L. (2010, 2010/11/01/). Price dynamics of crude oil and the regional ethylene markets. *Energy Economics*, 32(6), 1435-1444. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2010.03.009>
- McCusker, L. B., & Baerlocher, C. (2001). Chapter 3 Zeolite structures. In H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, & J. C. Jansen (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 137, pp. 37-67). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80244-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80244-5)
- McKechnie, J., Pourbafrani, M., Saville, B., & Maclean, H. (2015, 12/01). Environmental and financial implications of ethanol as a bioethylene feedstock versus as a transportation fuel. *Environmental Research Letters*, 10, 124018. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124018>

- McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1999). *Molecular thermodynamics*. University Science Books Sausalito (California).
- Melitz, M. J., & Ottaviano, G. I. P. (2008). Market Size, Trade, and Productivity. *The Review of Economic Studies*, 75(1), 295-316. <https://doi.org/10.1111/j.1467-937X.2007.00463.x>
- Mendieta, C. M., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Chinga-Carrasco, G., & Area, M. C. (2020, 2020/01/01). Review: Bio-polyethylene from Wood Wastes. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(1), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01582-0>
- Meng, X., & Xiao, F.-S. (2014, 2014/01/22). Green Routes for Synthesis of Zeolites. *Chemical Reviews*, 114(2), 1521-1543. <https://doi.org/10.1021/cr4001513>
- Miller, D. N., & Kirk, R. S. (1962, 1962/05/01). Kinetics of the catalytic dehydration of primary alcohols. *AIChE Journal*, 8(2), 183-189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690080211>
- Mohsenzadeh, A., Zamani, A., & Taherzadeh, M. J. (2017, 2017/04/01). Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation. *ChemBioEng Reviews*, 4(2), 75-91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cben.201600025>
- Moon, S., Chae, H.-J., & Park, M. B. (2019). Dehydration of Bioethanol to Ethylene over H-ZSM-5 Catalysts: A Scale-Up Study. *Catalysts*, 9(2).
- Morschbacker, A. (2009, 2009/05/07). Bio-Ethanol Based Ethylene. *Polymer Reviews*, 49(2), 79-84. <https://doi.org/10.1080/15583720902834791>
- Musić, S., Filipović-Vinceković, N., & Sekovanić, L. (2011, 03/01). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 89-94. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011>

Mussatto, S. I., Dragone, G., Guimarães, P. M. R., Silva, J. P. A., Carneiro, L. M., Roberto, I. C., Vicente, A., Domingues, L., & Teixeira, J. A. (2010, 2010/11/01/). Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances*, 28(6), 817-830.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.07.001>

Nadiye-Tabbiruka, M. (2009, 11/10). Characterisation of silica surfaces III: Characterisation of aerosil samples through ethanol adsorption and contact angle studies. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 23.
<https://doi.org/10.4314/bcse.v23i3.47666>

Naikoo, R., Bhat, S., Mir, M., Tomar, R., Khanday, W., Dipak, P., & Tiwari, D. (2016, 09/29). Polypyrrole and its composites with various cation exchanged forms of zeolite X and their role in sensitive detection of carbon monoxide. *RSC Advances*, 6, 99202–99210. <https://doi.org/10.1039/c6ra19708f>

Nair, D. G., Fraaij, A., Klaassen, A. A. K., & Kentgens, A. P. M. (2008, 2008/06/01/). A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 861-869.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.004>

Nelson, A. (2008, 02/01). Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition. C. H. Bartholomew and Robert J. Farrauto John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 966 pp., 2006. *Canadian Journal of Chemical Engineering - CAN J CHEM ENG*, 85, 127-128. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450850114>

Newsam, J. M. (1986). The Zeolite Cage Structure. *Science*, 231(4742), 1093-1099.
<http://www.jstor.org/stable/1696781>

Oh, T. (2010, 04/15). Comparison Between SiOC Thin Film by Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared

Spectroscopy. *Journal of The Korean Physical Society - J KOREAN PHYS SOC*, 56. <https://doi.org/10.3938/jkps.56.1150>

Onuki, S., Koziel, J., Van Leeuwen, H., Jenks, W., Greweii, D., & Cai, L. (2008). *Ethanol production, purification, and analysis techniques: A review* (Vol. 12). <https://doi.org/10.13031/2013.25186>

Ouyang, J., Kong, F., Su, G., Hu, Y., & Song, Q. (2009, 09/01). Catalytic Conversion of Bioethanol to Ethylene over La-Modified HZSM-5 Catalysts in a Bioreactor. *Catalysis Letters - CATALYSIS LETT*, 132, 64-74. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0047-3>

Pagni, R. M. (2002, 2002/03/01). Chemical Kinetics and Catalysis (Masel, Richard I.). *Journal of Chemical Education*, 79(3), 313. <https://doi.org/10.1021/ed079p313>

Panwar, K., Jassal, M., & Agrawal, A. K. (2015, 2015/04/01/). In situ synthesis of Ag-SiO₂ Janus particles with epoxy functionality for textile applications. *Particuology*, 19, 107-112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.06.007>

Park, S., Kim, S. J., Oh, K. C., Cho, L., Jeon, Y., Lee, C., & Kim, D. (2022, 2022/11/01/). Thermogravimetric analysis-based proximate analysis of agro-byproducts and prediction of calorific value. *Energy Reports*, 8, 12038-12044. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.09.040>

Pearson, R. G. (1969, 1969/08/01). Symmetry rule for predicting molecular structures. *Journal of the American Chemical Society*, 91(18), 4947-4955. <https://doi.org/10.1021/ja01046a001>

Pechukas, P. (1981, 1981/10/01). Transition State Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 32(1), 159-177. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.001111>

- PolarisMarketResearch. (2022). *Ethylene Market Size Worth \$238.39 Billion By 2032 | CAGR: 5.7%*. Retrieved 13/02 from <https://www.polarismarketresearch.com/press-releases/ethylene-market>
- PolarisMarketResearch. (Nov-2021). *Ethylene Market*. Retrieved 20 January from <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/ethylene-market>
- Pornrattanapimolchai, C., & Worathanakul, P. (2013, 04/01). Physicochemical Properties and Different Sequence of Metal Loading (CuFe) Over Nanoporous of SUZ-4 Zeolite. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13, 3110-3114. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7338>
- Potts, P. J., & Webb, P. C. (1992, 1992/07/01/). X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration*, 44(1), 251-296. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90052-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90052-A)
- Prakhar J , Y. P. (May 2022). *Fuel Ethanol Market*. Retrieved 23 January from <https://www.alliedmarketresearch.com/fuel-ethanol-market-A16349>
- PrecedenceResearch. (January 2021). *Ethanol Market*. Retrieved 21 January from <https://www.precedenceresearch.com/ethanol-market>
- PrecedenceResearch. (July 2023). *Ethylene Market (By Source: Coal, Natural Gas, Hydrocarbon Steam Cracking; By Feedstock: Naphtha, Ethane, Propane, Butane, Others; By Application: Polyethylene, Ethylene Oxide, Ethyl Benzene, Ethylene Dichloride, Others; By End-Use: Building & Construction, Automotive, Textiles, Packaging, Agrochemicals, Others; By Sales Channel: Direct Company Sale, Direct Import, Distributors & Traders) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023-2032*. Retrieved 12/02 from <https://www.precedenceresearch.com/ethylene-market>

PrecedenceResearch. (October 2022). *Ethylene Market*. Retrieved 20 January from <https://www.precedenceresearch.com/ethylene-market>

Prins, R. (2018, 2018/06/01). Eley–Rideal, the Other Mechanism. *Topics in Catalysis*, 61(9), 714-721. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0948-8>

Ragini Patil, R. D. a. J. M. (2014). Preparation of Silica Powder from Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*.

Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011, 2011/05/15/). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398(1), 1-17. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009>

Rahman, M. M., Abd El-Aty, A. M., Choi, J.-H., Shin, H.-C., Shin, S. C., & Shim, J.-H. Basic Overview on Gas Chromatography Columns. In *Analytical Separation Science* (pp. 823-834). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep024>

Ramond, P. (1971, 05/15/). Dual Theory for Free Fermions. *Physical Review D*, 3(10), 2415-2418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.3.2415>

Research, M. M. (June 2023). *Ethanol Market: Global Industry Analysis And Forecast (2023-2029)*. Retrieved 10 March from

Rolo, A. G., Conde, O., & Gomes, M. J. M. (1998, 1998/04/15/). Structural and optical studies of CdS nanocrystals embedded in silicon dioxide films. *Thin Solid Films*, 318(1), 108-112. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01175-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01175-9)

Roy, S., Mpourmpakis, G., Hong, D.-Y., Vlachos, D. G., Bhan, A., & Gorte, R. J. (2012, 2012/09/07). Mechanistic Study of Alcohol Dehydration on γ -Al₂O₃. *ACS Catalysis*, 2(9), 1846-1853. <https://doi.org/10.1021/cs300176d>

S.A., B. (1992, U.S. Patent 5,118,483).

Saito, Y., & Niiyama, H. (1987, 1987/08/01/). Reaction mechanism of ethanol dehydration on/in heteropoly compounds: Analysis of transient behavior based on pseudo-liquid catalysis model. *Journal of Catalysis*, 106(2), 329-336. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90243-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90243-0)

Santana, V. V., Carmo, P., Seabra, R., Rodrigues, A. E., Ribeiro, A. M., Nogueira, I. B. R., Yoon, J. W., Cho, K. H., Yun, J. S., Lee, U. H., Kim, K., & Ferreira, A. F. P. (2024, 2024/02/07). Ethylene Purification by Pressure Swing Adsorption with the Paraffin Selective Metal–Organic Framework—DUT-8. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(5), 2307-2319. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02808>

Sarve, D. T., Singh, S. K., & Ekhe, J. D. (2020, 2020/10/01). Kinetic and mechanistic study of ethanol dehydration to diethyl ether over Ni-ZSM-5 in a closed batch reactor. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(1), 261-281. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01847-z>

Schifter, I., González, U., Díaz, L., Rodríguez, R., Mejía-Centeno, I., & González-Macías, C. (2018, 2018/05/01/). From actual ethanol contents in gasoline to mid-blends and E-85 in conventional technology vehicles. Emission control issues and consequences. *Fuel*, 219, 239-247. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.118>

Sourceforge. (2023-10-01). *Jmol*. Retrieved 09/10/2023 from <https://sourceforge.net/projects/jmol/>

Setyawan, N., Hoerudin, & Yuliani, S. (2021, 2021/04/01). Synthesis of silica from rice husk by sol-gel method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 733(1), 012149. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/733/1/012149>

Sevick, E. M., Bell, A. T., & Theodorou, D. N. (1993, 1993-02-15). A chain of states method for investigating infrequent event processes occurring in multistate, multidimensional systems. *98*:4. <https://doi.org/10.1063/1.464093>

Journal Name: Journal of Chemical Physics; (United States); Journal Volume: 98:4

Sharma, R. K. (2007). *Chemistry of Chemical Bonding*. Discovery Publishing House. <https://books.google.at/books?id=iQio8h3ij4MC>

Sheng, Q., Ling, K., Li, Z., & Zhao, L. (2013, 2013/06/01/). Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. *Fuel Processing Technology*, *110*, 73-78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.11.004>

Sheppard, D., Terrell, R., & Henkelman, G. (2008). Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, *128*(13), 134106. <https://doi.org/10.1063/1.2841941>

Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2011). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley. https://books.google.at/books?id=_f994dmAdv0C

Shrivastava, A. (2018). 2 - Polymerization. In A. Shrivastava (Ed.), *Introduction to Plastics Engineering* (pp. 17-48). William Andrew Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2>

Singh, B. (2018a). 13 - Rice husk ash. In R. Siddique & P. Cachim (Eds.), *Waste and supplementary cementitious materials in concrete* (pp. 417-460). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00013-4>

Singh, B. (2018b). Waste and supplementary cementitious materials in concrete. *Waste and supplementary cementitious materials in concrete*, 978-0.

Singha, W. J., & Deka, H. (2024). Chapter 11 - Instrumental characterization of matured vermicompost produced from organic waste. In K. Huang, S. A. Bhat, F. Li, & V. Kumar (Eds.), *Earthworm Technology in Organic Waste Management* (pp. 231-255). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-443-16050-9.00017-7>

Sirisunthornpanich, T. (2016). Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene using SUZ-4 Zeolite composed of Rice Husk ash based silicon dioxide. *Suranaree University of Technology*.

Smith, J. V. (1984, 1984/10/01/). Definition of a zeolite. *Zeolites*, 4(4), 309-310. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-2449\(84\)90003-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-2449(84)90003-4)

Sönnichsen, N. (Feb 12,2024). *Monthly crude oil price average for Brent 2022-2024*. Retrieved 12/02 from <https://www.statista.com/statistics/262861/uk-brent-crude-oil-monthly-price-development/>

Speight, J. G. (2017). Chapter 3 - Industrial Organic Chemistry. In J. G. Speight (Ed.), *Environmental Organic Chemistry for Engineers* (pp. 87-151). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804492-6.00003-4>

Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R., & Catlow, R. (2015, 05/15). Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 44. <https://doi.org/10.1039/C5CS00029G>

Stevens, R. W., Jr., Siriwardane, R. V., & Logan, J. (2008, 2008/09/17). In Situ Fourier Transform Infrared (FTIR) Investigation of CO₂ Adsorption onto Zeolite Materials. *Energy & Fuels*, 22(5), 3070-3079. <https://doi.org/10.1021/ef800209a>

Straits. (2023). *Ethylene Market*. Retrieved 13/02 from <https://straitsresearch.com/sales-dock/1707740046-pichanan-sriuthai>

Structures, D. o. Z. (2006). *Framework Type SZR*. Retrieved 15 February from <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=SZR>

Structures, D. o. Z. (2017). *Zeolite Framework Types*. Retrieved 15 February from https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php

Suerz, R., Eränen, K., Kumar, N., Wärnå, J., Russo, V., Peurla, M., Aho, A., Yu. Murzin, D., & Salmi, T. (2021, 2021/01/16/). Application of microreactor technology to dehydration of bio-ethanol. *Chemical Engineering Science*, 229, 116030. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116030>

Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. <https://books.google.at/books?id=6mV9gYzEkgIC>

Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., & Murata, K. (2005, 2005/12/01). Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts. *Catalysis Letters*, 105(3), 249-252. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8698-1>

Tavolaro, A., & Drioli, E. (2010, 10/26). ChemInform Abstract: Zeolite Membranes. *ChemInform*, 30. <https://doi.org/10.1002/chin.199943295>

ThaiPublica. (มิถุนายน 2022). หมดยุคค่าไฟถูก (ตอนที่ 1) : ก๊าซอ่าวไทยกำลังจะหมด. Retrieved 14 March from <https://thaipublica.org/2022/06/erc-explains-high-cost-of-electricity/>

Thaiware. (9 มีนาคม 2564). *MobaXterm Professional* (โปรแกรมรวมเครื่องมือเครือข่ายที่จำเป็น SSH X11 RDP VNC FTP จบในตัวเดียว). Retrieved 09/10/2566 from <https://shop.thaiware.com/4500-MobaXterm-Professional.html>

- Tian, H., Liu, S., & Liu, Q. (2022, 08/31). HZSM-5 zeolite modification and catalytic reaction mechanism in the reaction of cyclohexene hydration. *RSC Advances*, 12, 24654-24669. <https://doi.org/10.1039/D2RA04285A>
- Tian, R., Seitz, O., Li, M., Hu, W., Chabal, Y. J., & Gao, J. (2010, 2010/04/06). Infrared Characterization of Interfacial Si–O Bond Formation on Silanized Flat SiO₂/Si Surfaces. *Langmuir*, 26(7), 4563-4566. <https://doi.org/10.1021/la904597c>
- ToolBox, E. (2001). *Engineering ToolBox*. Retrieved 08/01/2567 from <https://www.engineeringtoolbox.com>
- Townsend, R. P., & Coker, E. N. (2001). Chapter 11 Ion exchange in zeolites. In H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, & J. C. Jansen (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 137, pp. 467-524). Elsevier. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80253-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80253-6)
- Trading, P. *News Ethylene September 2023*. Retrieved 12/02 from <https://www.penpet.com/news/ethylene-september-2023>
- Tripodi, A., Belotti, M., & Rossetti, I. (2019, 2019/08/05). Bioethylene Production: From Reaction Kinetics to Plant Design. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(15), 13333-13350. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02579>
- Trujillo, C.-A., Ramírez-Marquez, N.-T., & Valencia-Rios, J.-S. (2020, 2020/07/01/). An affordable ammonia temperature-programmed desorption equipment and its calibration using the thermal decomposition of ammonium dihydrogen phosphate. *Thermochimica Acta*, 689, 178651. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178651>
- Tunpaiboon, N. (2019). *Business/Industry Outlook 2019-2021: Ethanol Industry*. Retrieved 20 January from <https://www.krungsri.com/th/research/industry/industry-outlook/Energy-Utilities/Ethanol/IO/io-ethanol-20>

- Turapan, S., Kongkachuichay, P., & Worathanakul, P. (2012, 2012/01/01/). Synthesis and Characterization of Fe/SUZ-4 Zeolite. *Procedia Engineering*, 32, 191-197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1256>
- Uberuaga, B., & Jonsson, H. (2000, 12/08). A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.*, 113, 9901-9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
- Umer, M., Kopp, W., & Leonhard, K. (2015, 12/07). Efficient yet accurate approximations for ab initio calculations of alcohol cluster thermochemistry. *The Journal of Chemical Physics*, 143, 214306. <https://doi.org/10.1063/1.4936406>
- VantageMarketResearch. (Dec 2022). *Ethylene Market - Global Industry Assesment \$ Forecast*. Retrieved 13/02 from <https://www.vantagemarketresearch.com/industry-report/ethylene-market-1920>
- Vernon-Parry, K. D. (2000, 2000/07/01/). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)
- ves, V., Zuev, M., & Sokovnin, S. (2015, 10/22). Properties of Silicon Dioxide Amorphous Nanopowder Produced by Pulsed Electron Beam Evaporation. *Journal of Nanotechnology*, 2015, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2015/417817>
- Vishwakarma, V., Ramachandran, D., Anbarasan, N., & Rabel, A. M. (2016, 2016/01/01/). Studies of rice husk ash nanoparticles on the mechanical and microstructural properties of the concrete. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1999-2007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.102>

- Vongvoradit, P., & Worathanakul, P. (2012, 2012/01/01/). Fast Crystallization of SUZ-4 Zeolite with Hydrothermal Synthesis: Part I Temperature and Time Effect. *Procedia Engineering*, 32, 198-204.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1257>
- Vrybkin. (2020). *About CP2K*. Retrieved 09/10/2023 from <https://www.cp2k.org/about>
- Wan, Z., Wu, W., Li, G., Wang, C., Yang, H., & Zhang, D. (2016, 2016/08/05/). Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the performance of nanocrystal ZSM-5 zeolite catalysts in methanol to gasoline conversion. *Applied Catalysis A: General*, 523, 312-320. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.032>
- Wang, A., & Wang, W. (2009). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. In. <https://doi.org/10.1002/0471238961.supewang.a01>
- Wang, H. P., Lin, K. S., Huang, Y. J., Li, M. C., & Tsaur, L. K. (1998, 1998/02/01/). Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 58(1), 147-152. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00127-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00127-1)
- Waseem, M., Mustafa, S., Naeem, A., Shah, K., Shah, I., & Ihsan Ul, H. (2009, 07/01). Synthesis and characterization of silica by sol-gel method. *J. Pak. Mater. Soc.*, 3, 19-21.
- Weitkamp, J. (2000, 2000/06/01/). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1), 175-188. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
- Wigner, E. (1938). The transition state method [10.1039/TF9383400029]. *Transactions of the Faraday Society*, 34(0), 29-41. <https://doi.org/10.1039/TF9383400029>
- Worathanakul, P., & Kongkachuichay, P. (2008, 01/01). New SUZ-4 Zeolite Membrane from Sol-Gel Technique. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 47.

- Worathanakul, P., Trisuwan, D., Phatruk, A., & Kongkachuichay, P. (2011, 2011/03/05/). Effect of sol–gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377(1), 187-194.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.034>
- Wu, C.-Y., & Wu, H.-S. (2017, 2017/08/31). Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst. *ACS Omega*, 2(8), 4287-4296.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00680>
- Xia, H. (2020, 2020/05/05). Monomolecular Dehydration of Ethanol into Ethylene over H-MOR Studied by Density Functional Theory. *ACS Omega*, 5(17), 9707-9713.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03984>
- Xiong, Z., Zhan, E., Li, M., & Shen, W. (2020). DME carbonylation over a HSUZ-4 zeolite [10.1039/D0CC00886A]. *Chemical Communications*, 56(23), 3401-3404.
<https://doi.org/10.1039/D0CC00886A>
- Yakovleva, I. S., Banzaraktsaeva, S. P., Ovchinnikova, E. V., Chumachenko, V. A., & Isupova, L. A. (2016, 2016/04/01). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene. *Catalysis in Industry*, 8(2), 152-167.
<https://doi.org/10.1134/S2070050416020148>
- Yan, X., & Lei, Z. (2011, 2011/10/15/). Silicon dioxide hollow microspheres with porous composite structure: Synthesis and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2), 253-260.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.062>
- Yang, M., Tian, X., & You, F. (2018, 01/12). Manufacturing Ethylene from Wet Shale Gas and Biomass: Comparative Techno-economic Analysis and Environmental Life Cycle Assessment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03731>

- Yang, M., & You, F. (2017, 03/22). Comparative Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethylene and Propylene Manufacturing from Wet Shale Gas and Naphtha. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00354>
- Yong, J. Y., Ramachandaramurthy, V. K., Tan, K. M., & Mithulananthan, N. (2015, 2015/09/01/). A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 365-385. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.130>
- Zhang, M., & Yu, Y. (2013, 2013/07/17). Dehydration of Ethanol to Ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28), 9505-9514.
<https://doi.org/10.1021/ie401157c>
- Zhang, S., Xiao, H., & Li, J. (2019). Chain-of-State Ends Pre-Optimization Using Spherical Optimization. *arXiv: Chemical Physics*.
- Zhang, W., Wu, Y., Gu, J., Zhou, H., & Wang, J. (2011, 2011/09/01/). Organotemplate-free route for synthesizing SUZ-4 zeolite under static hydrothermal condition. *Materials Research Bulletin*, 46(9), 1451-1454.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.006>
- Zhao, Z., Jiang, J., & Wang, F. (2021, 2021/05/01/). An economic analysis of twenty light olefin production pathways. *Journal of Energy Chemistry*, 56, 193-202.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.021>
- Zhou, H., Gong, J., Xu, B., Yu, L., & Fan, Y. (2016, 2016/10/25/). PtSnNa@SUZ-4-catalyzed propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 527, 30-35.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.017>
- Zhou, H., Wu, Y., Zhang, W., & Wang, J. (2012, 2012/06/15/). Static hydrothermal crystallization of SUZ-4 zeolite in the presence of seed and

tetraethylammonium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 134(2), 651-656. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.045>

Zhou, H., Wu, Y., Zhang, W., & Wang, J. (2014, 2014/01/01/). Organotemplate-free Hydrothermal Synthesis of SUZ-4 Zeolite: Influence of Synthesis Conditions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 120-126. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60019-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60019-7)

Zimmermann, N. E. R., & Haranczyk, M. (2016, 2016/06/01). History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective. *Crystal Growth & Design*, 16(6), 3043-3048. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00272>

Zou, Y., & Yang, T. (2019). Chapter 9 - Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications. In L.-Z. Cheong & X. Xu (Eds.), *Rice Bran and Rice Bran Oil* (pp. 207-246). AOCS Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3>

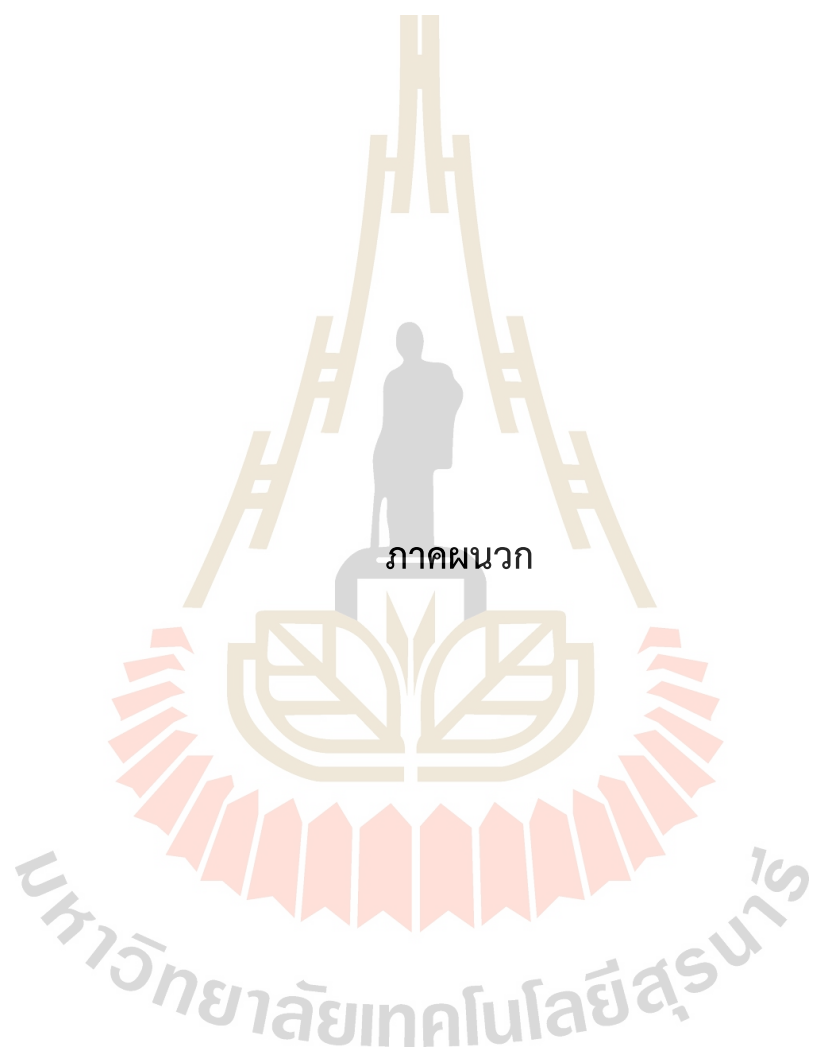
(EIA), T. U. S. E. I. A. (2023, 10). *PETROLEUM & OTHER LIQUIDS*. Retrieved 12/02 from <https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/rbrteM.htm>

(MSG), M. S. G. (Dec, 2022). *Ethylene Market 2022 Industry Size, Emerging Trends, Regions, Growth Insights, Opportunities, and Forecast By 2033*. Retrieved 13/02 from <https://www.marketstatsville.com/ethylene-market>

(PENPE1), P. T. *News Ethylene July 2021*. Retrieved 12/02 from <https://www.penpet.com/news/ethylene-jul-2021>

(PENPE1), P. T. *News Ethylene October 2022*. Retrieved 12/02 from <https://www.penpet.com/news/ethylene-oct-2022>

(TSEN), T. S. E. C. N. *Thermogravimetric Analysis*. Retrieved 05/03 from <https://tsen.in.th/thermogravimetric-analysis/>



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

คำนวณปริมาณสารประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

SUZ-4

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

จากตารางที่ 1ก แสดงรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สัดส่วน โมลขององค์ประกอบในซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ คือ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=21.1$ $\text{KOH}:\text{Al}_2\text{O}_3=7.9$ $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=498.6$ และ $\text{TEAOH}:\text{KOH}=2.6$ โดยที่อัตราส่วนของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้จากเถ้าแกลบและซิลิกาโซลอยู่ที่ 50:50 ในหัวข้อนี้แสดงการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์

ตารางที่ 1ก สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

สารเคมี	น้ำหนักโมเลกุล	%wt.
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	56.11	85
ผงอะลูมิเนียม (Al powder)	26.98	99.7
ซิลิกาโซล (SiO_2)	60.08	40
เตตระเอทิลอะมิโนเอทานอลไฮดรอกไซด์ (TEAOH)	147.26	20
เถ้าแกลบจากการสังเคราะห์	-	99.1
น้ำกลั่น	18.01	-

1) คำนวณปริมาณเถ้าแกลบ

กำหนดให้ปริมาณซิลิกาที่อยู่ในเจลทั้งหมดมีค่า 6 กรัม และใช้ซิลิกาเจลเริ่มต้น 7.5 กรัม สารละลายผสมซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ 15 กรัม เมื่อปริมาณของซิลิกาในซิลิกาโซลความบริสุทธิ์ 40 % ปริมาณ 7.5 กรัม คิดเป็นสัดส่วน $7.5 \times 0.4 = 3$ กรัม หรือคิดเป็นสัดส่วนต่อโมล คือ $3/60.08 = 0.0499$ โมล

จากอัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50 ดังนั้นเมื่อคำนวณปริมาณเถ้าแกลบที่ใช้ คือ 0.0499 โมลเท่ากับปริมาณของซิลิกาโซลที่ใช้ จากความบริสุทธิ์ 99.1 % ของเถ้าแกลบคิดเป็นสัดส่วนเท่ากับ $0.0499 \times 0.991 \times 60.08 = 2.971$ กรัม และเติมน้ำในสารละลายผสมซิลิกาเท่ากับ $15 - 2.971 - 7.5 = 4.529$ กรัม

2) คำนวณปริมาณเตตระเอทิลอะมิโนเอทานอลไฮดรอกไซด์

อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินามีค่าเท่ากับ 2.6 หรือเมื่อคิดเทียบเท่ากับซิลิกามีค่าเท่ากับ 21.2 โดยที่ปริมาณของซิลิกาทั้งหมดมีค่า 5.994 กรัม หรือคิดเป็นสัดส่วน 0.0997 กรัมโมล

ดังนั้นปริมาณของ TEAOH ที่ต้องใช้จะเท่ากับ $(2.6/21.2) \times 0.0999 = 0.0122$ กรัมโมล โดยเมื่อคิดจากความบริสุทธิ์ของ TEAOH ที่ 20% มีค่าเท่ากับ $(100/20) \times 0.122 \times 147.26 = 9.0091$ กรัม

3) คำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผงอะลูมิเนียม และน้ำกลั่น



ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเท่ากับ 21.2 เมื่อคำนวณปริมาณอะลูมินาที่ใช้ มีค่า $(1/21.2) \times 0.0997 = 4.7 \times 10^{-3}$ กรัมโมล และจากปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้ผงอะลูมิเนียมเท่ากับ $4.7 \times 10^{-3} \times 2 = 9.41 \times 10^{-3}$ กรัมโมล หรือมีค่าเท่ากับผงอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ 99% จะได้ว่ามีค่า $9.41 \times 10^{-3} \times 0.99 \times 26.98 = 0.2514$ กรัม

ต่อมาที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{KOH}:\text{Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเท่ากับ 7.9 ตามปฏิกิริยาเคมี จะต้องใช้ในปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์อยู่ที่ 85% ซึ่งเท่ากับ $2 \times 7.9 \times (4.7 \times 10^{-3}) \times 0.85 \times 56.11 = 3.5671$ กรัม และสำหรับอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินา เท่ากับ 498.6 จากสัดส่วนตามปฏิกิริยาเคมีจะต้องใช้น้ำเท่ากับ $498.6 \times (4.7 \times 10^{-3}) \times 2$ มีค่าเท่ากับ 2.344 กรัมโมล หรือสามารถคิดเป็นสัดส่วน $2.344 \times 18.01 = 84.43$ กรัม

เมื่อพิจารณาปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในซิลิกาโซลมีค่า $7.5 \times 0.6 = 4.5$ กรัม และปริมาณของน้ำใน TEAOH เท่ากับ $9.0091 \times 0.8 = 7.207$ กรัม นอกจากนี้ในปริมาณน้ำในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตเท่ากับ $84.43 - 4.5 - 7.207 = 72.726$ กรัม

ภาคผนวก ข

กราฟมาตรฐาน

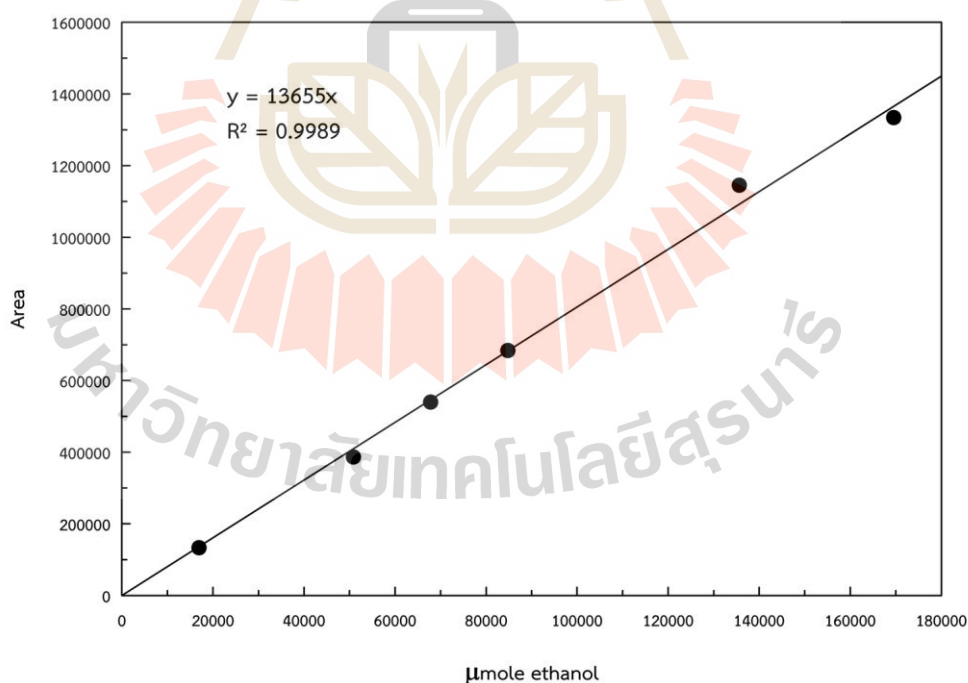
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กราฟมาตรฐานใช้เพื่อหาปริมาณของสารสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (TCD-GC) รุ่น Agilent 6890 ด้วยคอลัมน์ HP-5HS โดยในตารางที่ 1x แสดงเวลาที่สารเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ สำหรับกราฟมาตรฐานของเอทานอล ไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีน ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 1x-3x ตามลำดับ

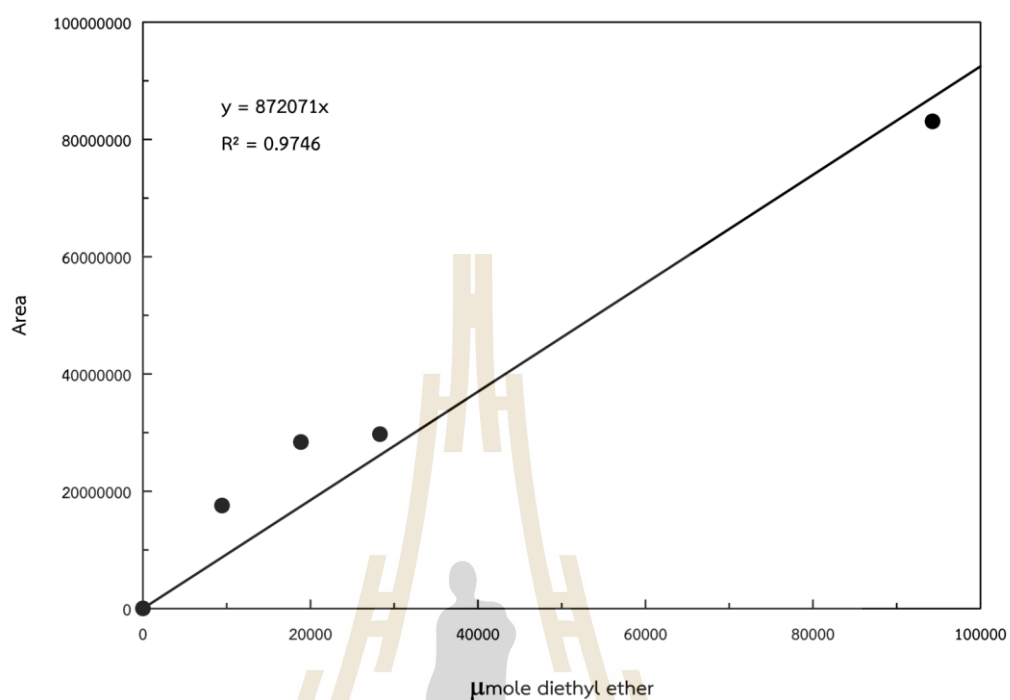
สำหรับขั้นตอนการคำนวณหาปริมาณไมโครโมล (μmole) ของสารเริ่มจากการหาน้ำหนักของสารจากปริมาตรของสารที่ใช้ในการเจือจาง หรือสามารถเขียนได้ว่า น้ำหนักของสาร = ความหนาแน่นของสาร (g/ml) $\times$ ปริมาตรของสารที่ใช้ (ml) $\times$ ความเข้มข้นของสาร ต่อมาคำนวณจำนวนโมลของสารนั้นจาก น้ำหนักของสาร (g) หารด้วย มวลโมเลกุลของสารนั้น (g/mol) จากนั้นทำการแปลงจากโมลเป็นไมโครโมลโดยการคูณ 10^6

ตารางที่ 1x เวลาที่สารแต่ละชนิดที่เคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

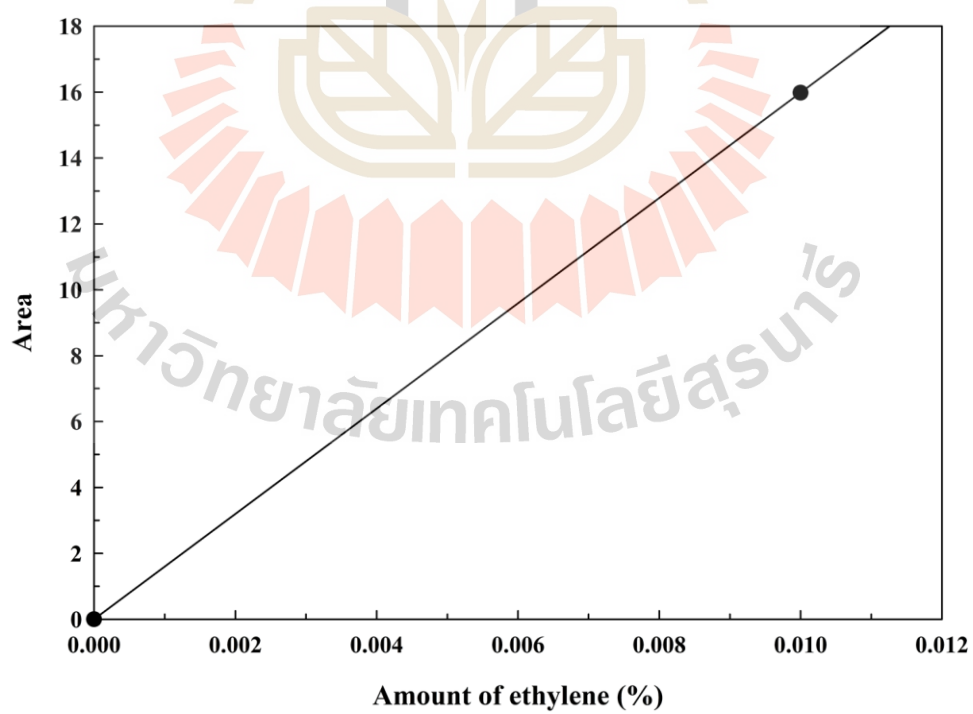
ชนิดของสาร	เวลาที่สารประกอบเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ (นาที)
เอทานอล	1.745
ไดเอทิลอีเทอร์	1.547
เอทิลีน	1.198



รูปที่ 1x กราฟมาตรฐานของเอทานอล



รูปที่ 2 ข กราฟมาตรฐานของไดเอทิลอีเทอร์



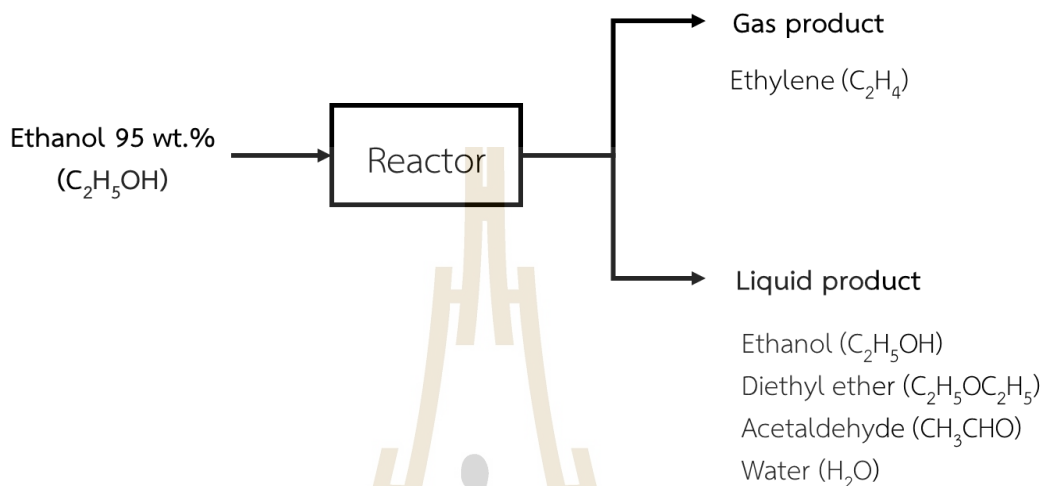
รูปที่ 3 ข กราฟมาตรฐานของเอทิลีน



ภาคผนวก ค
คำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้
ผลิตภัณฑ์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กระบวนการดีไฮเดรชันของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 เพื่อผลิตเอทิลีนในสถานะแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ส่วนผลิตภัณฑ์พลอยได้ลำดับที่ 1 2 และ 3 คือ น้ำ ไดเอทิลอีเทอร์ และอะซีทัลดีไฮด์ ตามลำดับ ดังที่แสดงในรูปที่ 1ค



รูปที่ 1ค แผนผังผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลในงานวิจัย

1) คำนวณจำนวนโมลของเอทานอลที่ป้อนเข้า ณ เวลาของการเก็บตัวอย่าง

ขั้นตอนการคำนวณหาจำนวนโมลของเอทานอลมีขั้นตอนดังนี้

ปริมาตรของเอทานอลที่ป้อนเข้าระบบ (ml) = อัตราการไหลของสารตั้งต้น (ml/min) × ระยะเวลาปฏิกิริยา

น้ำหนักของเอทานอลที่ป้อนเข้า (g) = ปริมาตรเอทานอล (ml) × ความหนาแน่นของเอทานอล (g/ml) × ความเข้มข้นของเอทานอล (95 wt.%)

$$\text{จำนวนโมลของเอทานอล (mol)} = \frac{\text{น้ำหนักของเอทานอลที่ป้อนเข้า (g)}}{\text{มวลโมเลกุลของเอทานอล (g/mol)}}$$

2) คำนวณจำนวนโมลและน้ำหนักของเอทิลีน

ขั้นตอนการคำนวณหาจำนวนโมลของเอทิลีน ใช้สมมติฐาน 2 ข้อ คือ ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีปริมาตรรวม 500 ml (ประมาณจากขนาดถุงเก็บแก๊ส) และผลิตภัณฑ์แก๊สนี้เป็นก๊าซในอุดมคติ (Ideal gas)

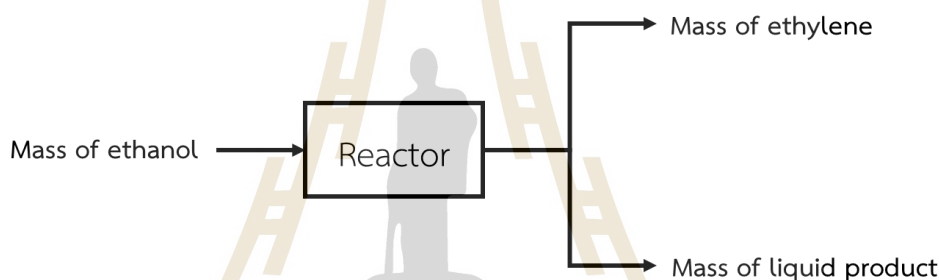
$$\text{ปริมาตรของเอทิลีน (L)} = \frac{\text{ปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊ส (ml)} \times \text{ความเข้มข้นของเอทิลีนจากเครื่องวิเคราะห์ (\%)}}{1,000 \text{ (ml/L)}}$$

$$\text{จำนวนโมลของเอทิลีน ณ สภาวะอุดมคติ (mol)} = \frac{\text{ความดัน (1 atm)} \times \text{ปริมาตรของเอทิลีน (L)}}{\text{ค่าคงที่ของแก๊ส (0.0821 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \times \text{อุณหภูมิ (273.15 K)}}$$

$$\text{น้ำหนักของเอทิลีน (g)} = \text{จำนวนโมลของเอทิลีน} \times \text{มวลโมเลกุลของเอทิลีน (g/mol)}$$

3) หาน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลวจากสมดุลมวล

จากการคำนวณก่อนหน้านี้ทำให้ทราบน้ำหนักของเอทานอลที่ป้อนเข้าระบบและน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ในสถานะแก๊ส ดังนั้นจากรูปที่ 2ค สามารถทำสมดุลมวลเพื่อคำนวณน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลวได้ คือ น้ำหนักของเอทานอลที่ป้อนเข้า = น้ำหนักของเอทิลีน + น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลว



รูปที่ 2ค สมดุลมวลของระบบ

4) จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ของเหลว

จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลวสามารถหาได้ตามขั้นตอนดังที่แสดงนี้

$$\text{จำนวนโมลของสารนั้น} = \frac{\text{น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลว (g)} \times \text{ความเข้มข้นของสารนั้นจากเครื่องวิเคราะห์ (\%)}}{\text{มวลโมเลกุลของสารนั้น (g/mol)}}$$

5) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล

จากการหาจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลวของสารแต่ละชนิดนั้น มีเอทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ไม่เกิดปฏิกิริยาผสมอยู่จึงออกจากระบบมาพร้อมกับผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลว จึงสามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของระบบได้ ดังนี้

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล =

$$\frac{\text{จำนวนโมลของเอทานอลที่ป้อนเข้าระบบ} - \text{จำนวนโมลของเอทานอลที่ออกจากระบบ}}{\text{จำนวนโมลที่ป้อนเข้าระบบ}} \times 100$$

6) ร้อยละของค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถหาค่าการเลือกเกิดได้ดังนี้

$$\text{ร้อยละของค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์}}{\text{ผลรวมโมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

7) ร้อยละของค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์

ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์สามารถหาได้ตามวิธีที่แสดงนี้

$$\text{ร้อยละของค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่สนใจ} = \frac{\text{ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น} \times \text{ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่สนใจ}}{100}$$





ภาคผนวก ง

คำนวณค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากสมการ $\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = \frac{kW}{v_0}$ 2.1.9

ต้องการหาค่าตัวแปรในสมการเพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$ เมื่อ A คือ เอทานอล และ $\frac{W}{v_0}$ ในรูปแบบของสมการเส้นตรงและมีค่าความชันมีค่าเท่ากับ k'

1) หาค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของเอทานอล (C_{A0})

แปลงหน่วยความเข้มข้นเริ่มต้นของเอทานอลจาก 95 wt.% เป็น โมลาร์ (Molar, mol/L) เมื่อความหนาแน่นของเอทานอลที่อุณหภูมิ 380 °C ที่ความดันบรรยากาศมีค่าประมาณ 0.86 g/L (ToolBox, 2001)

$$\text{Molarity of ethanol} = \frac{0.86 \text{ g/L} \times 1000 \text{ mL} \times 0.95}{46.07 \text{ g/mol}} = 17.734 \text{ M}$$

2) หาน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (W)

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้จากการชั่งน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจริงก่อนบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งให้ค่าน้ำหนักอยู่ที่ 12 g ที่มีความสูงของเบด (Bed height) 5.5 cm

3) อัตราการไหลตามปริมาตร (v_0) และความเข้มข้นของเอทานอล (C_A)

อัตราการไหลตามปริมาตรมีการเปลี่ยนแปลงตามการศึกษาอัตราการไหลมีค่า 11.35 15.89 24.97 และ 29.51 mL/h ตามลำดับ โดยจะทำการแปลงหน่วยให้อยู่ในหน่วยของ mol/h

$$\dot{n}_0 = C_{A0} \cdot v_0$$

$$\dot{n}_0 = 17.734 \times 10^{-3} \text{ mol/mL} \times 11.35 \text{ mL/min} = 0.202 \text{ mol/h}$$

ต่อมาเมื่อพิจารณาความเข้มข้นของเอทานอล ณ ชั่วโมง ที่ 4 ผ่านเครื่องวิเคราะห์โครมาโทกราฟีถูกแสดงในตารางที่ 1 ง จากนั้นทำการแปลงหน่วยของความเข้มข้นเป็นหน่วย โมลาร์ โดยเมื่อพิจารณาอัตราการไหลมีค่า 11.35 mL/h มีค่าความเข้มข้นของเอทานอล 1.45 wt.% สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\text{Molarity of ethanol} = \frac{0.86 \text{ g/L} \times 1000 \text{ mL} \times 0.0145}{46.07 \text{ g/mol}} = 0.271 \text{ M}$$

ตารางที่ 1ง ผลการคำนวณความเข้มข้นของเอทานอล ณ ชั่วโมงที่ 4 ที่อัตราการไหลแตกต่างกัน

LHSV (h ⁻¹)	Feed flow rate of Ethanol			Mass fraction of ethanol (wt.%)	C _A (M, mol/L)
	(mL/s)	(mL/h)	(mol/h)		
0.5	0.00317	11.35	0.202	1.45	0.271
0.7	0.00433	15.89	0.277	6.04	1.128
1.1	0.00700	24.97	0.447	19.89	3.713
1.3	0.00817	29.51	0.521	29.07	5.427

4) การคำนวณแกน X และแกน Y

จากสมการ 2.1.9 พบว่าแกน Y สามารถคำนวณได้จาก $\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$ และแกน X สามารถคำนวณได้จาก $\frac{W}{v_0}$ ซึ่งผลการคำนวณถูกแสดงไว้ในตารางที่ 2ง

ตารางที่ 2ง ผลการคำนวณแกน X และแกน Y

LHSV (h ⁻¹)	Feed flow rate of Ethanol			Concentration of ethanol (wt.%)	Y	X
	(mL/s)	(mL/h)	(mol/h)			
0.5	0.00317	11.35	0.202	1.45	4.182	59.357
0.7	0.00433	15.89	0.277	6.04	2.755	43.376
1.1	0.00700	24.97	0.447	19.89	1.564	26.852
1.3	0.00817	29.51	0.521	29.07	1.184	23.016

5) ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k')

ที่จุดตัดแกน y (y-Intercept) มีค่าเท่ากับ 0 จะได้ว่าความเข้มข้นมีค่า 0.0657 ดังนั้นค่า $k' = 0.0657 \text{ mol/g}\cdot\text{h}$



ภาคผนวก จ

ตรวจสอบความถูกต้องของค่าคงที่ปฏิกิริยาแบบย้อนหลัง

การตรวจสอบความถูกต้องของค่าคงที่ของปฏิกิริยาโดยการหาค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลผ่านสมการ 2.1.9 เพื่อตรวจสอบความถูกต้องแบบย้อนหลัง (Backward validation) เพื่อเปรียบเทียบค่าทำนายของแบบจำลองกับข้อมูลในอดีต เพื่อตรวจสอบว่าแบบจำลองสามารถทำนายได้ดีหรือไม่ โดยแทนค่าสมการการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลในสมการ 2.1.9

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = \frac{k'W}{v_0} \quad 2.1.9$$

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}; C_A = C_{A0}(1 - X) \quad 1.0จ$$

$$\ln \left(\frac{1}{1 - X} \right) = \frac{k'W}{v_0} \quad 2.0จ$$

$$X = 1 - e^{-\frac{k'W}{v_0}} \quad 3.0จ$$

โดยที่ $k' = 0.0657 \text{ mol/g} \cdot \text{h}$

$W = 12 \text{ g}$

ตารางที่ 1จ ผลการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่เปรียบเทียบกับค่าทดลอง

Feed flow rate of Ethanol (mol/h)	Conversion of ethanol results (%)	
	Experimental	Calculated
0.20217	98.64	97.98
0.27664	96.81	94.21
0.44689	83.37	82.87
0.52138	75.94	77.96



ภาคผนวก จ

คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

การหาค่าพลังงานกระตุ้นปฏิกิริยารวมของเอทานอลดีไฮเดรชันทำได้โดยเปรียบเทียบกับสมการของสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) จากสมการ 2.1.9 เมื่อแทนสมการการเปลี่ยนแปลงรวมของเอทานอล (Overall Conversion) เพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะได้ผลลัพธ์ดังที่แสดงในสมการที่ 3.0ฉ ซึ่งจากผลการศึกษาในหัวข้อที่ 4.3.2 โดยแทนค่าการเปลี่ยนแปลงรวมของเอทานอลเพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิอื่นๆ ที่ค่า LHSV 0.9 h⁻¹ ดังที่แสดงในตารางที่ 1ฉ

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = \frac{k'W}{v_0} \quad 2.1.9$$

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}; C_A = C_{A0}(1 - X) \quad 1.0ฉ$$

$$\ln \left(\frac{1}{1 - X} \right) = \frac{k'W}{v_0} \quad 2.0ฉ$$

$$k' = -\frac{v_0}{W} \ln(1 - X) \quad 3.0ฉ$$

โดยที่ $v_0 = 0.362$ mol/h

$W = 12$ g

ตารางที่ 1ฉ ผลการคำนวณค่าคงที่รวมของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล ณ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

Reaction temperature (°C)	Conversion of ethanol (%)	Reaction rate constant (k', mol/g·h)
200	65.112	0.0317
230	70.772	0.0371
360	94.522	0.0444
380	98.639	0.1296

จากสมการอาร์เรเนียสที่ 4.0ฉ ที่ความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง พบว่าเมื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิที่แตกต่างกันกับอุณหภูมิ จากสมการ 5.0ฉ จะได้ผลลัพธ์เป็นค่าความชันของสมการเส้นตรงมีค่าเท่ากับสมการ 6.0ฉ เพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) โดยผลลัพธ์ถูกแสดงในตารางที่ 2ฉ พบว่าค่าความชันมีค่าเท่ากับ -2280.9 K ทำให้อาณาการกระตุ้นมีค่า 18.963 kJ/mol และค่าคงที่ของอาร์เรเนียส $\ln(A)$ สามารถหาได้จากจุดตัดแกน y มีค่า 1.3069 ดังนั้นค่า $A = 3.695$ mol/g_{cat}·h

$$k' = Ae^{-E_a/RT} \quad 4.0ฉ$$

$$\ln k' = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \quad 5.0ฉ$$

$$\text{Slope} = -\frac{E_a}{R} \quad 6.0\text{ฉ}$$

$$\ln(A) = \text{จุดตัดแกน } y \quad 7.0\text{ฉ}$$

เมื่อ $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

ตารางที่ 2ฉ ผลการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอล

Reaction temperature		1/T (K ⁻¹)	Reaction rate constant (k', mol/g·h)	ln(k')
(°C)	(K)			
200	473.15	0.00211	0.0317	-3.449
230	503.15	0.00199	0.0371	-3.294
360	633.15	0.00158	0.0444	-2.435
380	653.15	0.00153	0.1296	-2.043

ในขณะเดียวกันเมื่อต้องการหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน สามารถทำได้โดยการใช้ค่าการเปลี่ยนแปลงรวมของเอทานอลคูณกับค่าการเลือกของเอทิลีน ณ อุณหภูมินั้นๆ ดังที่แสดงในสมการ 8.0ฉ เพื่อคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา ดังที่แสดงในตาราง 3ฉ ซึ่งใช้วิธีเดียวกันกับการหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยารวม ซึ่งผลการคำนวณนี้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4ฉ พบว่าค่าความชันมีค่าเท่ากับ -7086.4 K ทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นมีค่า 58.916 kJ/mol และค่าคงที่ของอาร์เรเนียส $\ln(A)$ สามารถหาได้จากจุดตัดแกน y มีค่า 11.592 ดังนั้นค่า $A = 2.8418 \times 10^3 \text{ mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$

$$k' = -\frac{v_0}{W} \ln(1 - (X \cdot S_{\text{ethylene}})) \quad 8.0\text{ฉ}$$

ตารางที่ 3ฉ ผลการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ณ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

Reaction temperature (°C)	Ethylene selectivity (%)	Conversion of ethanol (%)	Reaction rate constant (k', mol/g·h)
200	3.97	65.112	-7.143
300	55.27	77.024	-4.091
360	76.87	94.522	-3.241
380	78.61	98.639	-3.100

ตารางที่ 4ฉ ผลการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน

Reaction temperature		1/T (K ⁻¹)	Reaction rate constant (k', mol/g·h)	ln(k')
(°C)	(K)			
200	473.15	0.00211	0.00079	-7.143
300	573.15	0.00174	0.01673	-4.091
360	633.15	0.00158	0.03912	-3.241
380	653.15	0.00153	0.04505	-3.100



The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a large, faint watermark in the background. It features a central figure of a person sitting on a throne, surrounded by a large, stylized 'A' shape. Below the figure is a circular emblem with a book and a sunburst. The entire logo is encircled by a ring of red and orange triangles.

ภาคผนวก ข

ตรวจสอบความถูกต้องของค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแบบย้อนหลัง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

จากสมการอาร์เรเนียสที่ 4.0ฉ สามารถแทนค่าพลังงานกระตุ้นและค่าค่าคงที่ของอาร์เรเนียสได้ในสมการ ณ อุณหภูมิที่แตกต่างกันเพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา โดยจะทำการเปรียบเทียบกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับผลการคำนวณจากสมการ 4.0ฉ ตามตารางที่ 1ข และ 2ข แสดงผลการศึกษาปฏิกิริยารวมของดีไฮเดรชันของเอทานอลและปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ตามลำดับ

$$k' = Ae^{-E_a/RT}$$

4.0ฉ

ตารางที่ 1ข ผลการเปรียบเทียบค่าคงที่รวมของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลระหว่างการทดลองและผลการคำนวณ

Reaction temperature		Reaction rate constant (k', mol/g·h)	
(°C)	(K)	Experimental	Calculated
200	473.15	0.03176	0.02977
230	503.15	0.03711	0.03971
360	633.15	0.08761	0.10071
380	653.15	0.12963	0.11246

ตารางที่ 2ข ผลการเปรียบเทียบค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนระหว่างการทดลองและผลการคำนวณ

Reaction temperature		Reaction rate constant (k', mol/g·h)	
(°C)	(K)	Experimental	Calculated
200	473.15	0.00079	0.00089
300	573.15	0.01673	0.01213
360	633.15	0.03912	0.03916
380	653.15	0.04505	0.05517

ประวัติผู้เขียน

นางสาวพิชานันท์ ศรีอุทัย เกิดเมื่อวันที่ 1 มกราคม พ.ศ. 2543 ณ จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสระบุรีวิทยาคม อำเภอเมือง จังหวัดสระบุรี ในปีการศึกษา 2561 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2565 และได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในปีการศึกษาถัดมา โดยได้รับทุนการศึกษา นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประเภททุนเรียนดี

เมื่อเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทได้ศึกษาและวิจัยในหัวข้อ “ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4” ในระหว่างที่กำลังศึกษาได้ทำงานในฐานะผู้ช่วยสอน (TA) ในรายวิชาของสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี และมีโอกาสได้ไปเป็นนักเรียนแลกเปลี่ยนในฐานะผู้ช่วยวิจัยที่ประเทศออสเตรเลีย ในหัวข้อ การพัฒนาวิธีการกำหนดลักษณะของฟิล์มโพลีเมอร์หลายชั้นที่อัดรวมกัน ถือเป็นประสบการณ์ชีวิตที่มีค่าอย่างยิ่ง อีกทั้งมีการศึกษาในหัวข้อ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลบนเถ้ากลบที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามูลค่าต่ำ นอกจากนี้ยังมีโอกาสเข้าร่วมการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ ดังนี้

1. TBioS-4, The 4th Thailand Biorefinery Symposium ณ ประเทศไทย ในหัวข้อ Temperature effects on catalytic ethanol dehydration over SUZ-4 zeolite to produce ethylene
2. TiChE2023, The 32nd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference ณ ประเทศไทย ในหัวข้อ Catalytic Dehydration of Ethanol to Produce Ethylene Using Suz-4 Zeolite
3. WCCE 12 & APCChE 2025, The 12th World Congress of Chemical Engineering and the 21st Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress ณ ประเทศจีน ในหัวข้อ Low-cost catalysts from biomass rice husk ash for producing ethylene by ethanol dehydration in a pilot-scale reactor