

Research Article

ผลของสารตั้งต้นทั้งสแตนท์ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสแตนท์เซอร์โคเนียในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล

Effect of Tungsten Precursors on the Activity of W/ZrO₂ in the Dehydration of Ethanol

จักรพงษ์ คุ่มทรัพย์ และ เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง*

Chukkapong Comsup and Peangpit Glinrun*

สาขาวิชาปิโตรเคมีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330 ประเทศไทย
Petrochemicals and Environmental Management Department, Faculty of Engineering, Pathumwan Institute of technology, Bangkok
10330, Thailand

*E-mail: peangpit@pit.ac.th

Received: 19/12/2020; Revised: 29/03/2021; Accepted: 10/05/2021

บทคัดย่อ

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียซึ่งได้จากชนิดของสารตั้งต้นทั้งสแตนท์ที่แตกต่างกันได้ถูกนำมาทดสอบในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์เซอร์โคเนียเตรียมขึ้นด้วยวิธีเคลือบผงแบบเปียก โดยสารตั้งต้นทั้งสแตนท์ คือ ทั้งสแตนท์คลอไรด์, แอมโมเนียมเมธาทั้งสแตนท์ และกรดฟอสโฟทั้งสแตนท์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะด้วยเครื่องมือวิเคราะห์และเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การดูดซับและคายซับของไนโตรเจน ฟิสิกส์ทรานส์เฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมตรี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนีย จากการศึกษาพบว่าสารตั้งต้นทั้งสแตนท์เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อปริมาณของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนในตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นทั้งสแตนท์ชนิดกรดฟอสโฟทั้งสแตนท์ จะให้ค่าการเปลี่ยนเอทานอลและการเลือกเกิดเอทิลีนสูงที่สุด ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากที่สุดนั้นเกิดจากการมีอัตราส่วนของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมากสูงที่สุด

คำสำคัญ : ทั้งสแตนท์เซอร์โคเนีย, ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอล, สารตั้งต้นทั้งสแตนท์, เอทิลีน

Abstract

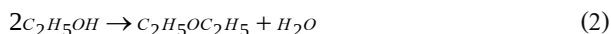
The catalytic performances of tungsten catalysts supported on zirconia with different tungsten precursors were studied in the dehydration of ethanol to ethylene. Tungsten/zirconia catalysts were prepared by wet impregnation method using tungsten chloride, ammonium metatungstate and phosphotungstic acid as the tungsten precursors. The prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption isotherms, Fourier transform infrared spectroscopy, Atomic absorption spectrophotometry, Transmission electron microscopy and Temperature-programmed desorption of NH₃. It was found that the tungsten precursor was an important factor affecting the amount of weak strength acid sites in the catalysts. The catalysts synthesized using phosphotungstic acid as the tungsten precursor exhibited the highest conversion and ethylene selectivity. The highest activity can be attributed to the presence of the highest weak to moderate: strong acid sites ratio.

Keywords: tungsten/zirconia, dehydration of ethanol, tungsten precursors, ethylene

บทนำ

เอทิลีน (ethylene) เป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้นที่มีความสำคัญและมีปริมาณความต้องการสูง เอทิลีนสามารถผลิตได้จากกระบวนการแตกสลายทางความร้อน (thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ เช่น แนฟทา ก๊าซปิโตรเลียมเหลว และก๊าซออยล์ เป็นต้น กระบวนการดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและต้องใช้พลังงานสูงในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ ในปัจจุบันราคาน้ำมันในตลาดโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นจึงส่งผลให้สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเอทิลีนสูงขึ้นด้วย ผลกระทบจากปัจจัยดังกล่าวทำให้เกิดการพัฒนากระบวนการทางเลือกอื่นในการผลิตเอทิลีนเพื่อทดแทนกระบวนการแตกสลายทางความร้อน ปฏิกิริยาทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากในการผลิตเอทิลีนคือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ เป็นปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากโมเลกุลของแอลกอฮอล์โดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด โดยแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำคือเอทานอล เนื่องจากเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่สามารถผลิตจากสารชีวมวล โดยเฉพาะวัตถุดิบเหลือใช้ทางการเกษตรจึงสามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตได้ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและ ไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) ดังสมการ





ทั้งนี้ขึ้นกับสภาวะในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปหากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นไดเอทิลอีเทอร์ แต่หากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นเอทิลีน (Chaichana et al., 2018) ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาดังไฮโดรเจน (dehydrogenation) ของเอทานอล ขึ้นแทน และให้ผลิตภัณฑ์เป็นอะเซตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ดังสมการ



สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ในปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลคือ สภาพกรดบรอนสเตดและลิวอิส (Brønsted and Lewis acidity) ซึ่งสภาพกรดลิวอิสมักจะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เป็นส่วนใหญ่ ส่วนการเกิดสภาพกรดบรอนสเตดนั้นจะพบเมื่อมีการเติมธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูงลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ โดยปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์จะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพกรดบรอนสเตดมากกว่าสภาพกรดลิวอิส (Macht et al., 2004) ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ถูกใช้ในปฏิกิริยาการจัดน้ำมีหลากหลายชนิด ได้แก่ อะลูมินา ซีโอไลต์ ไทเทเนียและเซอร์โคเนีย เป็นต้น (Wei et al., 2015) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ต่างมีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันออกไป ซีโอไลต์จะเสื่อมสภาพเร็วเนื่องจากมีสภาพกรดสูง ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจำพวกคาร์บอนและไฮโดรคาร์บอนเกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Fu et al., 2005) ส่วนอะลูมินาจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาก่อนข้างต่ำ เนื่องจากอะลูมินามีตำแหน่งกรดลิวอิสที่ค่อนข้างแรง ทำให้ในขณะเกิดปฏิกิริยา โมเลกุลของน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดลิวอิสเหล่านี้เป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง (Said et al., 2014) ในขณะที่เซอร์โคเนียเป็นโลหะออกไซด์มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และมีสมบัติเป็นทั้งกรดและเบส ด้วยสมบัติทางด้านพื้นผิวเหล่านี้จึงทำให้เซอร์โคเนียถูกใช้ในหลายปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของโอเลฟินส์ (Yamaguchi, 2001) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของแอลกอฮอล์ (Cui et al., 2013) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Zhang et al., 2007) รวมถึงปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์ด้วย (Rittirum et al., 2019; Rorrer et al., 2018) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าเซอร์โคเนียจะมีเฉพาะตำแหน่งกรดลิวอิส แต่การเพิ่มตำแหน่งกรดบรอนสเตดสามารถทำได้โดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซัลเฟต แต่เนื่องจากซัลเฟตเซอร์โคเนียไม่เสถียรทางความร้อน มีการสูญเสียซัลเฟตบางส่วนในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงได้ง่าย (Phung et al., 2015; Spielbauer et al., 1996) การเติมโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูงเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ปรับปรุงสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มตำแหน่งกรดบรอนสเตด โดยโลหะที่นิยมใช้คือ ทังสเตน ที่มีเลขออกซิเดชัน +6 เนื่องจากมีเสถียรภาพและสภาพกรดค่อนข้างสูงจึงมีความว่องไวในปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์ (Larsen et al., 1995)

ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำด้วยการเติมโลหะทั้งสแตน พบว่าการเติมทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) ไม่เพียงแต่ช่วยเพิ่มความแรงของตำแหน่งกรวดบรอนสเตดซึ่งถือเป็นตำแหน่งว่องไวของปฏิกิริยานี้ แต่ยังช่วยยับยั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น อะเซทาลดีไฮด์ และ

ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงอื่นๆ (Phung et al., 2015) นอกจากนี้ยังพบว่าความแรงของกรวดบรอนสเตดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมทั้งสแตน โดยค่าการเปลี่ยน (conversion) และค่าการเลือกเกิดเกี่ยวข้องโดยตรงกับความแรงของกรวดบรอนสเตดในตัวเร่งปฏิกิริยา (Hong et al., 2016) นอกเหนือจากปริมาณโลหะทั้งสแตนแล้ว ชนิดของสารตั้งต้นทั้งสแตนยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความแรงของตำแหน่งกรวดบรอนสเตด เนื่องจากชนิดของสารตั้งต้นทั้งสแตนที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการกระจายตัวของ WO_x บนโลหะออกไซด์ได้แตกต่างกันด้วย (Yang et al., 2008)

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้นทั้งสแตนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยใช้ชนิดของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ ทั้งสแตนคลอไรด์ (tungsten chloride, WCl_6) แอมโมเนียมเมตาทั้งสแตน (ammonium metatungstate, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$) และกรดฟอสโฟทั้งสแตนิก (phosphotungstic acid, $H_3O_{40}PW_{12}H_2O$)

วิธีวิจัย

1. การเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับเซอร์โคเนียเตรียมด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอลจากเซอร์โคเนียมอนอมอลบิวทอกไซด์ (Sigma-aldrich, 80%w/w) และสารละลาย 1,4-บิวเทนไดออล (Sigma-aldrich, 99%) ภายใต้อุณหภูมิ $300^\circ C$ และความดันของสารละลาย 1,4-บิวเทนไดออล เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Glinrun & Glinrun, 2015)

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบผงแบบเปียก โดยการละลายสารตั้งต้นทั้งสแตนร้อยละ 13 โดยน้ำหนักด้วยน้ำ DI หยดสารละลายที่ได้ลงบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ตั้งทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำไปเผาที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้สารตั้งต้นจำนวน 3 ชนิด คือ tungsten chloride (Sigma-aldrich, 99.9%), ammonium metatungstate (Sigma-aldrich, 99.99%) และ phosphotungstic acid (Sigma-aldrich, 99.5%) ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 ที่เตรียมจาก tungsten chloride, ammonium metatungstate และ phosphotungstic acid ใช้สัญลักษณ์เป็น W/ZrO_2 -TC, W/ZrO_2 -AT และ W/ZrO_2 -PT ตามลำดับ

3. การวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นำมาวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกและออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD, ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น MAXima_X XRD-700) วัดองศาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (2θ) จาก 10 ถึง 80 องศา อัตราการสแกน 2.0 องศาต่อนาที

วิเคราะห์พื้นผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค Physisorption-desorption ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K โดยใช้ Surface area and porosity analyzer (ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น 3Flex)

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและตำแหน่งกรดในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น IRTracer-100) ในช่วง $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้ KBr

วิเคราะห์ปริมาณทังสเตนในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Atomic Absorption Spectrometer (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น AA-7000)

วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของทังสเตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100Plus) โดยใช้อัตราเร่งอิเล็กตรอนเท่ากับ 200 kV

วิเคราะห์ค่าความเป็นกรดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนีย (NH_3 -TPD, ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ChemiSorb 2720) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.5 กรัม ในหลอดแก้วรูปตัวยูปิดด้วยไฮดรอกไซด์และให้ความร้อน 200 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศฮีเลียม จากนั้นเปิดแก๊ส 15% NH_3/He เพื่อให้เกิดการดูดซับ NH_3 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เปิดแก๊ส He เพื่อไล่แอมโมเนียที่ดูดซับแบบกายภาพบนตัวเร่งออกไปจนหมด และให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 600 °C ด้วยอัตรา 10 °C/min. วัดความเข้มข้นของ NH_3 โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบ TCD

4. การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 จำนวน 0.05 กรัม บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบท่อ โดยใช้ quartz wool ทำหน้าที่เป็นตัวพุง ป้อนเอทานอลร้อยละ 8 โดยปริมาตร โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นตัวพา กำหนดอัตราการไหลรวมเท่ากับ $60\text{ cm}^3/\text{min}$ ($\text{WHSV} = 1.43\text{ h}^{-1}$) กำหนดอุณหภูมิในการทดลองอยู่ในช่วง 150-400 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง gas chromatography (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014) ชนิด flame ionization โดยใช้คอลัมน์ ชนิด

DB-1 capillary (เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.32 mm ยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์มเคลือบ 1.5 ไมครอน) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ อะซิโตนไฮไดรด์ เอทานอล และอีเทน โดยแต่ละอุณหภูมิการทดลองจะเก็บตัวอย่างเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวซึ่งใช้เวลาประมาณ 20 นาที แผนภาพการทดสอบปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลแสดงดังรูปที่ 1

ค่าการเปลี่ยนของเอทานอล (ethanol conversion) คำนวณจากสมการ

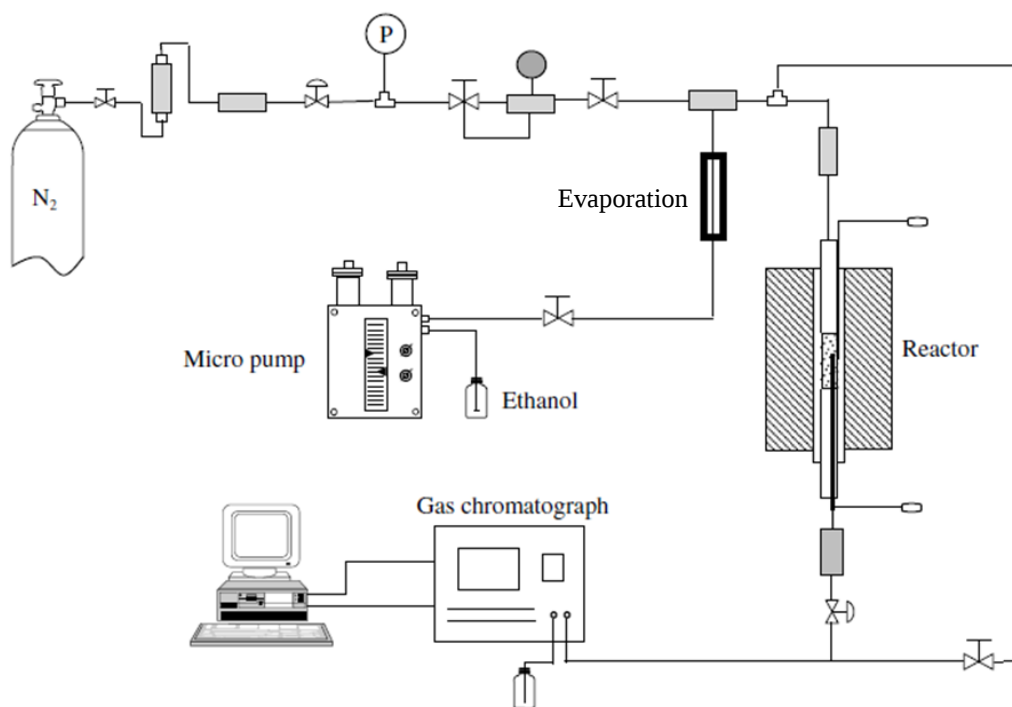
$$X_{EtOH} = \frac{n_{EtOH(in)} - n_{EtOH(out)}}{n_{EtOH(in)}} \quad (4)$$

ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (selectivity) คำนวณจากสมการ

$$S_i = \frac{n_i}{v_i (n_{EtOH(in)} - n_{EtOH(out)})} \quad (5)$$

เมื่อ n_i คือ จำนวนโมลขององค์ประกอบ i

v_i คือ อัตราส่วนของ stoichiometric reaction coefficient

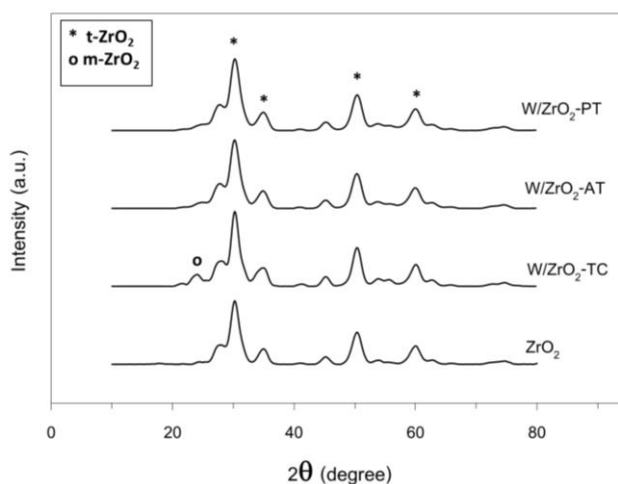


รูปที่ 1 แผนภาพการทดสอบปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอล

ผลการทดลองและอภิปรายผล

1. สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 ซึ่งเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นทั้งสแตนที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ W/ZrO_2 -TC, W/ZrO_2 -AT และ W/ZrO_2 -PT ดังรูปที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 แสดงพีคหลักซึ่งเป็นตำแหน่งของเฟสผลึกชนิดเตตระโกนอล ($t-ZrO_2$) การเติมโลหะทั้งสแตนส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนเป็นเฟสผลึกชนิดโมโนคลินิกมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Padoongpitukchon & Jongsomjit (2013) ที่รายงานว่า การเติมทั้งสแตนบนตัวรองรับ ZrO_2 จะทำให้ ZrO_2 เปลี่ยนเฟสผลึกจากเตตระโกนอลเป็นโมโนคลินิกมากขึ้น โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 -TC ที่เตรียมจากสารตั้งต้นทั้งสแตนคลอไรด์ ปรากฏเฟสผลึกชนิดโมโนคลินิกที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 24.3 นอกจากนี้ การที่ไม่พบพีคของทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3 , $2\theta = 23.28, 23.68$ และ 24.48) บนตัวรองรับ ZrO_2 แสดงให้เห็นว่าโลหะทั้งสแตนสามารถกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับ ZrO_2 โดย Zhu et al. (2012) รายงานว่าจะพบผลึกของโลหะทั้งสแตนบนตัวรองรับ ZrO_2 เมื่อเผาที่อุณหภูมิมากกว่า $650^\circ C$ เท่านั้น



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 , W/ZrO_2 -TC, W/ZrO_2 -AT และ W/ZrO_2 -PT

ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 ซึ่งคำนวณจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยใช้สมการของ Scherrer และผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค physisorption-desorption

แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าการเติมโลหะทั้งสแตบนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกเฉลี่ยของ $t-ZrO_2$ อยู่ในช่วงประมาณ 4-5 nm และจากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $189.9 \text{ m}^2/\text{g}$ พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเมื่อเติมโลหะทั้งสแตบน เนื่องจากการเติมโลหะทั้งสแตบนส่งผลให้รูพรุนถูกปิดกั้นโดยอนุภาคของ WO_x จึงทำให้ปริมาตรรู

พรุนลดลง (Hong et al., 2016) สารตั้งต้นทั้งสแตบนที่แตกต่างกันจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ลดลงแตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 - TC ซึ่งเตรียมจากสารตั้งต้น Tungsten chloride ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงมากที่สุด โดยให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $83.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาณทั้งสแตบนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง atomic absorption spectrometer ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าเฉลี่ยประมาณร้อยละ 13 ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณที่เตรียมจากการคำนวณทางทฤษฎี

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณทั้งสแตบนของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก ของ $t-ZrO_2$ * (nm)	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรู พรุน (nm)	ปริมาณ ทั้งสแตบน** (Weight %)	ความหนาแน่น ทั้งสแตบนบน พื้นผิว*** (W-atom/ nm^2)
ZrO_2	4.6	189.9	0.154	3.25	-	-
W/ZrO_2 - TC	5.0	83.9	0.099	4.71	13.2	5.15
W/ZrO_2 - AT	4.2	106.5	0.091	3.42	12.2	3.75
W/ZrO_2 - PT	4.1	111.2	0.089	3.23	13.6	4.00

* คำนวณจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยใช้สมการของ Scherrer

** วิเคราะห์โดยใช้ atomic absorption spectrometer

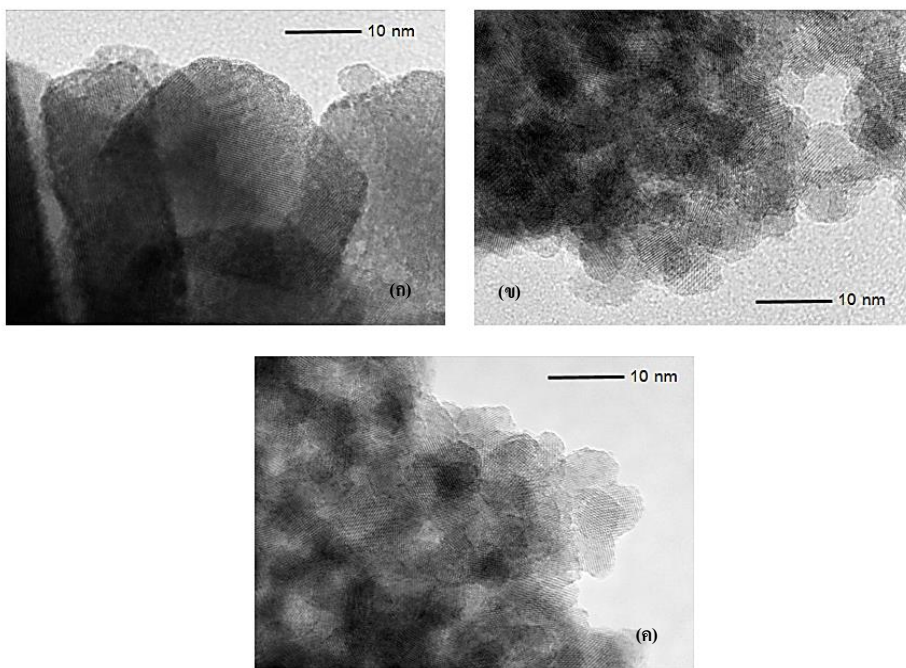
*** Tungsten surface density = $\frac{(\text{Promoter loading (\%)} / 100) \times 6.023 \times 10^{23}}$

Formula weight of promoter x BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) $\times 10^{18}$

ลักษณะพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อดูลักษณะการกระจายตัวของทั้งสแตบนบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย แสดงดังรูปที่ 3 จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาค

ของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 -AT และ W/ZrO_2 -PT ดังรูปที่ 3 (ข) และ (ค) ตามลำดับ มีขนาดใกล้เคียงกันและไม่เกิน 10 nm ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 -TC มีขนาดใหญ่กว่า 10 nm ซึ่งสอดคล้องกับขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่าน้อยที่สุด และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นทั้งสเดนบนพื้นผิวดังตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวของทั้งสเดนบนพื้นผิวของเซอร์โคเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 -AT และ W/ZrO_2 -PT มีลักษณะการปกคลุมที่ผิวของ

ทั้งสเดนเพียงชั้นเดียว (monolayer surface coverage) โดยมีค่าความหนาแน่นทั้งสเดนบนพื้นผิว 3.75 และ 4.00 W-atom/nm² ตามลำดับ ซึ่งในช่วง 0-4 W-atom/nm² การฟอร์มตัวของทั้งสเดนเป็นแบบผสมระหว่างโมโนทั้งสเดนกับ โพลีทั้งสเดน (WO_x) (Wongmaneevil et al., 2009) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 -TC ที่มีค่าความหนาแน่นพื้นผิวของทั้งสเดน 5.15 W-atom/nm² จะมีการฟอร์มตัวของทั้งสเดนเป็นแบบผสมระหว่างโพลีทั้งสเดนกับอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ (WO_x , WO_3) (Chai et al., 2017)

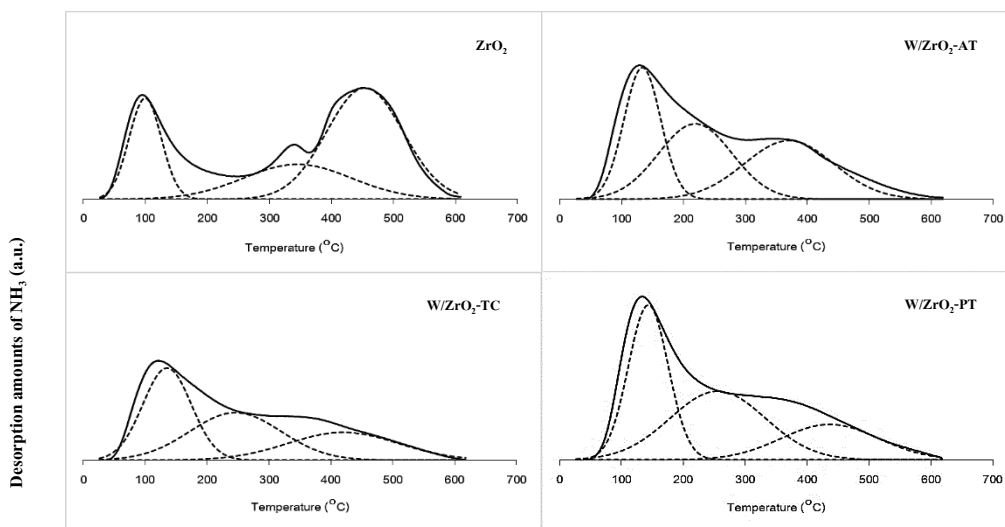


รูปที่ 3 ลักษณะพื้นฐานวิทยาจากเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) W/ZrO_2 -TC (ข) W/ZrO_2 -AT และ (ค) W/ZrO_2 -PT

ในการวิเคราะห์ปริมาณกรดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนียซึ่งแสดงดังรูปที่ 4 พบว่าเมื่อแยกชนิดของกรดตามความแรงโดยการ deconvolution จากพีคการคายซับของแอมโมเนียด้วยวิธีของ Gaussian จะ

สามารถหาปริมาณกรดแต่ละชนิดได้ ดังตารางที่ 2 กรดที่มีความแรงอย่างอ่อน (weak acid) จะมีช่วงอุณหภูมิในการคายซับไม่เกิน 200 °C กรดที่มีความแรงปานกลาง (moderate acid) จะมีช่วงอุณหภูมิในการคายซับระหว่าง 200-400 °C และกรดที่มีความแรงมาก (strong acid) จะมีช่วงอุณหภูมิในการคายซับมากกว่า 400 °C ขึ้นไป (Albuquerque et al., 2017) ปริมาณการคายซับของแอมโมเนียทั้งหมดแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งกรดทั้งหมดซึ่งหมายถึงตำแหน่ง

กรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา (Padoongpitukchon & Jongsomjit, 2013) พื้นที่ใต้กราฟการคายซับที่ตำแหน่งต่างๆ ถูกนำมาคำนวณปริมาณกรดชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้นโลหะทั้งสแตนดาร์ดชนิดกันให้ปริมาณกรดรวมแตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT มีปริมาณกรดรวมใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC มีปริมาณกรดรวมลดลง อาจเป็นผลเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่ลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ Kourieh et al. (2010) รายงานว่าการเกิด WO_x บนพื้นผิวของตัวรองรับ ZrO₂ จะช่วยให้ความเป็นกรดที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่หากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงก็จะส่งผลให้เกิด WO_x ลดลงตามไปด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT มีพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ และด้วยสารตั้งต้นทั้งสแตนดาร์ดชนิดแอมโมเนียมเมธาทั้งสแตนดาร์ด เป็นสารในกลุ่มของไอโซโพลิตังสเตต (isopolytungstates) และสารตั้งต้นทั้งสแตนดาร์ดชนิดกรดฟอสฟอรัสทั้งสแตนดาร์ดเป็นสารในกลุ่มของกรดเฮเทอโรโพลี (heteropoly acid) ซึ่งเป็นกรดชนิดแรง (Sunita et al., 2008) จึงไม่ส่งผลให้ปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรง



รูปที่ 4 สเปกตรัม NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT

ตารางที่ 2 ปริมาณกรดแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ โดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนีย

ตัวอย่าง	Acid sites (mmol NH ₃ /g)				Weak to Moderate: Strong Ratio
	Weak	Moderate	Strong	Total	
ZrO ₂	13.4	15.5	34.9	63.8	0.82
W/ZrO ₂ -TC	18.4	17.8	12.5	48.7	2.90
W/ZrO ₂ -AT	20.0	22.9	21.5	64.4	1.99
W/ZrO ₂ -PT	25.4	26.9	14.4	66.7	3.63

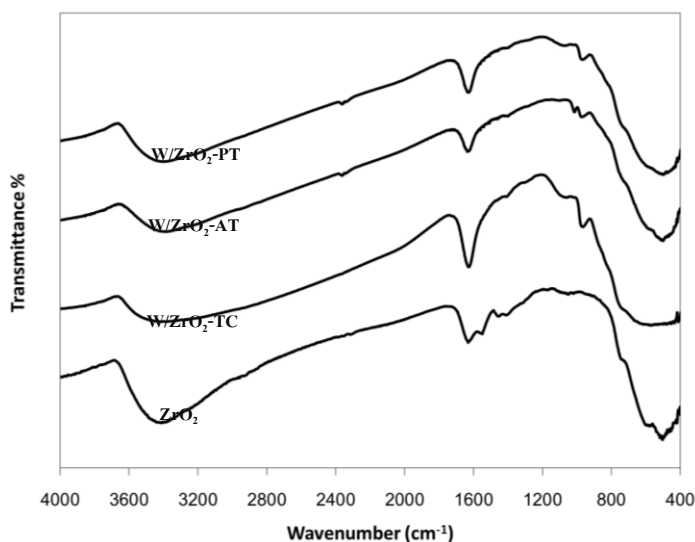
ปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมาก (Weak to Moderate : Strong Ratio) ของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ W/ZrO₂-PT > W/ZrO₂-TC > W/ZrO₂-AT > ZrO₂ และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นของตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ ดังตารางที่ 3 พบว่าความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางเป็นไปในทิศทางเดียวกับอัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมากและความหนาแน่นของตำแหน่งกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณสองเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยค่าความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ W/ZrO₂-PT > W/ZrO₂-TC > W/ZrO₂-AT > ZrO₂

ตารางที่ 3 ความหนาแน่นของตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂

ตัวอย่าง	Acid sites density (mmol NH ₃ /m ²)		
	Weak to Moderate	Strong	Total
ZrO ₂	0.15	0.18	0.33

W/ZrO ₂ -TC	0.43	0.15	0.58
W/ZrO ₂ -AT	0.40	0.20	0.60
W/ZrO ₂ -PT	0.47	0.13	0.60

เมื่อวิเคราะห์หุ้มฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT ด้วยเทคนิค FT-IR spectrophotometer เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ ซึ่งไม่มีการเติมโลหะทั้งสเดน ดังรูปที่ 5 พบว่า ช่วงเลขคลื่น 2800-3655 cm⁻¹ เป็นการสั่นแบบยืดหด (stretching vibration) ของพันธะ O-H ในโมเลกุลน้ำ สำหรับช่วงเลขคลื่น 1200-1700 cm⁻¹ เป็นการสั่นของพันธะ O-H แบบงอ (bending vibrations) (Mkhize et al., 2015) ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งสเดนจะมีความแตกต่างกันในช่วงเลขคลื่น 870-960 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ W-O-W และ W=O (Massa et al., 2013) โดยจะปรากฏ ฟีคอย่างชัดเจนในตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT สำหรับในช่วงเลขคลื่น 500-800 cm⁻¹ คือ การสั่นของพันธะในเฟสโมโนคลีนิกและเฟสเตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย (Park et al., 2010; Sohn & Park, 1998) ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่พบว่าเฟสโมโนคลีนิกและเฟส เตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย



รูปที่ 5 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT

2. ผลการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

เมื่อทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล เพื่อหาค่าการเปลี่ยนของเอทานอล ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนและค่าการเลือกเกิดไดเอทิล

อิเทอร์ พบว่าจากผลการทดลอง ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะทั้งสแตนจะให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงดังรูปที่ 6 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเรียงลำดับจากมากไปน้อยตามแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเป็นดังนี้ $W/ZrO_2-PT > W/ZrO_2-TC > W/ZrO_2-AT > ZrO_2$ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2-PT ให้ค่าการเปลี่ยน

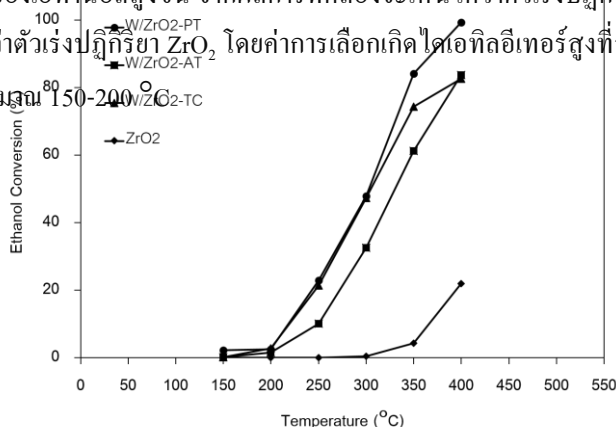
ของเอทานอลสูงที่สุดเท่ากับ 99.3 ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพกรดบรอนสเตดจะมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพกรดลิวอิส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 โดยทั่วไปจะมีเฉพาะสภาพกรดลิวอิสเท่านั้น (Hong et al., 2016) โดยที่ Macht et al. (2004) และ Phung et al. (2015) รายงานว่าการเติมโลหะทั้งสแตนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพกรดบรอนสเตดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะทั้งสแตนให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะทั้งสแตนด้วยสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน พบว่าค่าการเปลี่ยนของเอทานอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมากที่เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาจากการเลือกเกิดเอทิลีนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ดังรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าค่าการเลือกเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีนนั้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Sheng et al., 2014) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเลือกเกิดเอทิลีนจึงเพิ่มมากขึ้น โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า $350^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง $400^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 จะมีค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 จะให้การเลือกเกิดเอทิลีนสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า $350^\circ C$ แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2 มาก จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล การเติมโลหะทั้งสแตนนอกจากจะช่วยให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเพิ่มขึ้นแล้วยังให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนมากขึ้นได้ถ้าใช้อุณหภูมิที่เหมาะสม โดยตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2-PT ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงที่สุด เท่ากับ 98.9 ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อการเลือกเกิดเอทิลีนยังขึ้นอยู่กับชนิดความแรงของกรด เอทานอลจะถูกเปลี่ยนไปเป็นเอทิลีนได้ดิบดำนตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อน (Ramasamy & Wang, 2013; M & Yu, 2013) ซึ่งจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนียพบว่า การเติมโลหะทั้งสแตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนของตำแหน่งกรดอย่างอ่อนถึงปานกลางเพิ่มขึ้น ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO_2-PT ซึ่งมีอัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมากสูงที่สุด จึงให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับงานของ Xin et al. (2014) ที่รายงานว่าค่าการเปลี่ยนของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนสัมพันธ์โดยตรงกับตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนจนถึงปานกลาง ในขณะที่ตำแหน่งกรดที่มีความแรงมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโอเลฟินโมเลกุลสูง นอกจากนี้ ผลของความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและ

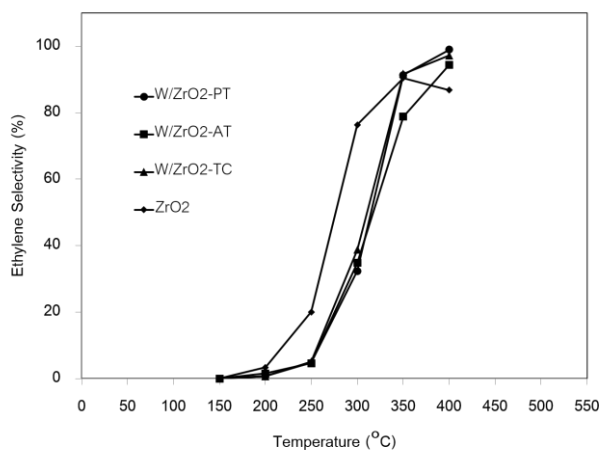
กรดที่มีความแรงปานกลางของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-PT ซึ่งมีค่าสูงสุดส่งผลต่อการเกิดเอทิลีน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นของตำแหน่งกรดสูง จะทำให้ตำแหน่งกรดอยู่ใกล้ชิดกันมากกว่า เมื่อเอทานอลสองโมเลกุลถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดสองตำแหน่งที่ใกล้กัน จะเกิดการรวมตัวกันเป็นไดเอทิลอีเทอร์ได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นของตำแหน่งกรดน้อย (ตำแหน่งกรดอยู่ห่างกันมากกว่า)

จากนั้น ไดเอทิลอีเทอร์จะสลายตัวให้เอทานอลและเอทิลีนเกิดขึ้น ดังนั้น ตัวเร่งที่มีความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางค่าสูง จึงมีความไวในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลสูงด้วย (Janlamool & Jongsomjit, 2017)

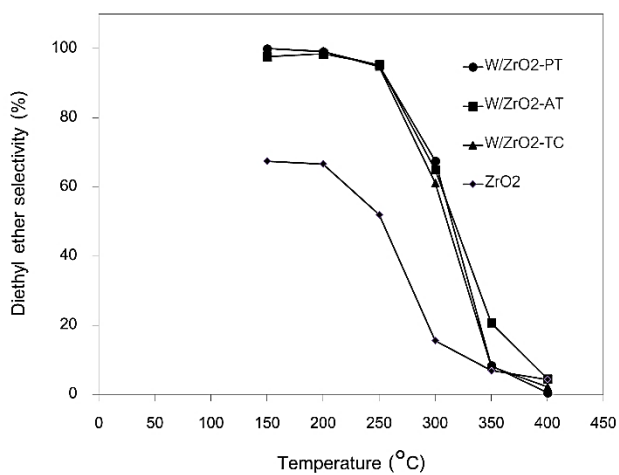
สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์นั้น เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิประมาณ 200 °C) และเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงเกิดได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 8 หรืออาจกล่าวได้ว่า ไดเอทิลอีเทอร์จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลักเมื่อค่าการเปลี่ยนของเอทานอลต่ำ และจะลดลงเมื่อค่าการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้น จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ ให้ค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงสุดมีค่าประมาณร้อยละ 97-100 ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 150-240 °C



รูปที่ 6 ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT



รูปที่ 7 ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT



รูปที่ 8 ร้อยละการเลือกเกิดของไดเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ,W/ ZrO_2 -TC, W/ ZrO_2 -AT และ W/ ZrO_2 -PT

จากผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมาแล้วนั้น จะเห็นได้ว่าการเติมโลหะทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเพิ่มขึ้นมากอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย โดยการใช้สารตั้งต้นทั้งสแตนที่แตกต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา W/ ZrO_2 จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรดเปลี่ยนแปลงไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ

ผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมากที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา W/ ZrO_2 -PT ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอล ค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุดด้วย เนื่องจากการเตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นทั้งสแตนประเภทกรดเฮเทอโรโพลิซึ่งจะให้ค่าความเป็นกรดบรอนสเตดสูงกว่าสารตั้งต้นทั้งสแตนประเภทอื่น (Timofeeva, 2003)

สรุปผลการทดลอง

การทดสอบปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่เตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นทั้งสแตนที่แตกต่างกัน ได้แก่ ทั้งสแตน กลอไรด์, แอมโมเนียมเมธาทั้งสแตน และกรดฟอสโฟทั้งสแตน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนีย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่เตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นชนิดกรดฟอสโฟทั้งสแตน (W/ ZrO_2 -PT) มีความว่องไวในปฏิกิริยาจัดน้ำของเอทานอลสูงที่สุด โดยให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอล การเลือกเกิดเอทิลีน และการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุด เนื่องจากการเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นทั้งสแตนชนิด กรดฟอสโฟทั้งสแตน ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของกรดชนิดความแรงอย่างอ่อนจนถึงปานกลางต่อกรดชนิดความแรงมากมีค่าสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยให้ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีนเกิดได้ดี

เอกสารอ้างอิง

- Albuquerque, E. M., Borges, L. E. P., Fraga, M. A., & Sievers, C. (2017). Relationship between acid–base properties and the activity of ZrO_2 -based catalysts for the Cannizzaro reaction of pyruvaldehyde to lactic Acid. *ChemCatChem*, 9(14), 2675-2683.
- Chaichana, E., Chaichana, N., Chitpong, N., & Jongsomjit, B. (2018). Catalytic dehydration of ethanol to ethylene and diethyl ether over alumina catalysts containing different phases with boron modification. *Journal of Porous Materials*, 26, 599–610.
- Chai, J., Zhu, S., Cen, Y., Guo, J., Wang, J., & Fan, W. (2017). Effect of tungsten surface density of WO_3 - ZrO_2 on its catalytic performance in hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol. *RSC Advances*, 7, 8567-8574.

- Cui, W., Jia, M., Ao, W., & Zhaorigetu, B. (2013). Selective oxidative esterification of alcohols on Au/ZrO₂ catalyst under ambient conditions. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 110, 437–448.
- Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A., & Shen, J. (2005). Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434, 22–6.
- Glinrun, P., & Glinrun, T. (2015). Biodiesel production from waste frying oil by two-step heterogeneous catalyzed process. *Burapha Science Journal*, 20(1), 95-105. (in Thai)
- Hong, E., Sim, H., & Shin, C. (2016). The effect of Brønsted acidity of WO₃/ZrO₂ catalysts in dehydration reactions of C₃ and C₄ alcohols. *Chemical Engineering Journal*, 292, 156–162.
- Janlamool, J., & Jongsomjit, B., & Praserttham, P. (2017). Catalytic ethanol dehydration to ethylene over nanocrystalline X- and Y-Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Oleo Science*, 66(9), 1029–1039.
- Kourieh, R., Bennici, S., & Auroux, A. (2010). Study of acidic commercial WO_x/ZrO₂ catalysts by adsorption microcalorimetry and thermal analysis techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, 849–853.
- Larsen, G., Lotero, E., Parra, R. D., Petkovic, L. M., Silva, H. S., & Raghavan, S. (1995). Characterization of palladium supported on sulfated zirconia catalysts by DRIFTS, XAS and n-butane isomerization reaction in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 130, 213–226.
- Macht, J., Baertsch, C. D., May-Lozano, M., Soled, S. L., Wang, Y., & Iglesia, E. (2004). Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. *Journal of Catalysis*, 227, 479–491.
- Massa, M., Andersson, A., Finocchio, E., Busca, G., Lenrick, F., & Wallenberg, L. R. (2013). Performance of ZrO₂-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. *Journal of Catalysis*, 297, 93–109.
- Mkhize, N. M., Sithole, B., & Ntunka, M. G. (2015). Heterogeneous acid-catalyzed biodiesel production from crude tall oil: A low-grade and less expensive feedstock. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35, 374–385.
- Padoongpitukchon, C., & Jongsomjit, B. (2013). Characteristic of Ga modified ZrO₂ on W/ZrO₂ catalysts for esterification. *RSU National Research Conference 2013*. (pp. 222-227). Rangsit University: Thailand. (in Thai)
- Park, Y. M., Lee, J. Y., Chung, S. H., Park, I. S., Lee, S. Y., Kim, D. K., Lee, J. S., & Lee, K. Y. (2010). Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 101(1), S59–S61.

Phung, T. K., Hernández, L. P., & Busca, G. (2015). Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts:

Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia. *Applied Catalysis A: General*, 489, 180–187.

Ramasamy, K. K., & Wang, Y. (2013). Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites. *Journal of Energy Chemistry*, 22(1), 65–71.

Rittirum, M., Jongsomjit, B., & Praserttham, S. (2019). A computational-experimental investigation on high ethylene selectivity in ethanol dehydration reaction found on WO_x/ZrO_2 -activated carbon bi-support systems. *Scientific Reports*, 9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56373-3>

Rorrer, J., Pindi, S., Toste, F. D., & Bell, A. T. (2018). Effect of alcohol structure on the kinetics of etherification and dehydration over tungstated zirconia. *ChemSusChem*, 11, 3104 – 3111.

Said, A. E. A. A., Abd El-Wahab, M. M., & Abd El-Aal, M. (2014). The catalytic performance of sulfated zirconia in the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394, 40–47.

Sheng, Q., Guo, S., Ling, K., & Zhao, L. (2014). Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over alkali-treated HZSM-5 zeolites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 1365-1371.

Sohn, J. R., & Park, M. Y. (1998). Preparation and characterization of tungsten oxide-zirconia catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4(2), 84–93.

Spielbauer, D., Mekhemer, G., Bosch, E., & Knözinger, H. (1996). n-Butane isomerization on sulfated zirconia. Deactivation and regeneration as studied by Raman, UV–VIS diffuse reflectance and ESR spectroscopy. *Catalysis Letters*, 36, 59–68.

Sunita, G., Devassy, B. M., Vinu, A., Sawant, D. P., Balasubramanian, V. V., & Halligudi, S. B. (2008). Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. *Catalysis Communications*, 9, 696–702.

Timofeeva, M. N. (2003). Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*, 256(1-2), 19–35.

Wei, Y., De Jongh, P. E., Bonati, M. L. M., Law, D. J., Sunley, G. J., & De Jong, K.P. (2015). Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM-5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation. *Applied Catalysis A: General*, 504, 211–219.

- Wongmaneevil, P., Jongsomjit, B., & Praserttham, P. (2009). Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification. *Catalysis Communications*, 10(7), 1079–1084.
- Xin, H., Li, X., & Y. Fang Y. (2014). Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*, 312, 204–215.
- Yamaguchi, T. (2001). Alkane isomerization and acidity assessment on sulfated ZrO₂. *Applied Catalysis A: General*, 222(1–2), 237–246.
- Yang, X., Gao, R., Wei-Lin Dai, W., & Fan, K. (2008). Influence of tungsten precursors on the structure and catalytic properties of WO₃/SBA-15 in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(10), 3819–3826.
- Zhang, M., & Yu, Y. (2013). Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28), 9505–9514.
- Zhang, X., Shi, H., & Xu, B. (2007). Comparative study of Au/ZrO₂ catalysts in CO oxidation and 1,3-butadiene hydrogenation. *Catalysis Today*, 122, 330–337.
- Zhu, Q., Chu, X., Zhang, Z., Dai, W., & Fan, K. (2012). Effect of the tungsten precursor on the high activity of the WO₃/ZrO₂ catalyst in the oxidative lactonization of 1,2-benzenedimethanol. *Applied Catalysis A: General*, 435, 141–147.