Research Article

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

จักรพงษ์ คุ้มทรัพย์ และ เพียงพิศ กลิ่นหรั่น*

Chukkapong Comsup and Peangpit Glinrun*

สาขาวิชาปีโตรเคมีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน Petrochemicals and Environmental Management Department, Faculty of Engineering, Pathumwan Institute of technology

*E-mail: peangpit@pit.ac.th Received: 19/12/2020; Revised: 29/03/2021; Accepted: 10/05/2021

บทคัดย่อ

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนบนตัวรองรับเซอร์ โคเนียซึ่งได้จากชนิดของ สารตั้งต้นทั้งสเตนที่แตกต่างกันได้ถูกนำมาทดสอบในปฏิกิริยาทังสเตนบนตัวรองรับเซอร์ โคเนียซึ่งได้จากชนิดของ สารตั้งต้นทั้งสเตนที่แตกต่างกันได้ถูกนำมาทดสอบในปฏิกิริยาขัดน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสเตนเซอร์ โคเนียเตรียมขึ้นด้วยวิธีเคลือบผึงแบบเปียก โดยสารตั้งต้นทั้งสเตน คือ ทั้งสเตนคลอไรด์, แอมโมเนียมเมธาทั้งสเตท และกรดฟอสโฟทังสติก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เครียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะด้วย เกรื่องมือวิเคราะห์และเทคนิกต่างๆ ได้แก่ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ การดูดซับและกายซับของในโตรเจน ฟูเรียร์ทราน ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมตรี กล้องจุลทรรศน์อิเลีกตรอนแบบ ส่องผ่าน และเทคนิกโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนีย จากการศึกษาพบว่าสารตั้งต้นทังสเตนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อ ปริมาณของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนในตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นทังสเตน ชนิดกรดฟอสโฟทังสติก จะให้ค่าการเปลี่ยนเอทานอลและการเลือกเกิดเอทิลีนสูงที่สุด ซึ่งความว่องไวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มากที่สุดนั้นเกิดจากการมือัตราส่วนของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปาน กลางต่อกรดที่มีความแรงมากสูงที่สุด

กำสำคัญ : ทั้งสเตนเซอร์ โคเนีย, ปฏิกิริยาขจัคน้ำของเอทานอล, สารตั้งต้นทั้งสเตน, 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, N_2 adsorption-desorption isotherms, Fourier transform infrared spectroscopy, Atomic absorption spectrophotometry, Transmission electron microscopy and Temperature-programmed desorption of NH_3 . 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) เป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมปิโตรเกมีขั้นต้นที่มีความสำคัญและมีปริมาณความ ด้องการสูง เอทิลีนสามารถผลิตได้จากกระบวนการแตกสลายทางความร้อน (thermal cracking) ของสารประกอบ ไฮโครการ์บอนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ เช่น แนฟทา ก๊าซปิโตรเลียมเหลว และก๊าซออยล์ เป็นต้น กระบวนการดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและต้องใช้พลังงานสูงในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ ใน ปัจจุบันราคาน้ำมันในตลาดโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นจึงส่งผลให้สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเอทิลีนสูงขึ้นด้วย ผลกระทบ จากปัจจัยดังกล่าวทำให้เกิดการพัฒนากระบวนการทางเลือกอื่นในการผลิตเอทิลีนเพื่อทดแทนกระบวนการแตก สลายทางความร้อน ปฏิกิริยาทางเลือกหนึ่งที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการผลิตเอทิลีนคือ ปฏิกิริยากรขจัดน้ำ ของแอลกอฮอล์ เป็นปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากโมเลกุลของแอลกอฮอล์โดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด กรด โดยแอลกอฮอล์ ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำคือเอทานอล เนื่องจากเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่สามารถผลิต จากสารชีวมวล โดยเฉพาะวัตอุดิบเหลือใช้ทางการเกษตรจึงสามารถลดด้นทุนในกระบวนการผลิตได้ ปฏิกิริยาการ ขจัดน้ำของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด จะให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) ดังสมการ

$$c_2 H_5 OH \rightarrow c_2 H_4 + H_2 O \tag{1}$$

$$2c_2H_5OH \to c_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$
 (2)

ทั้งนี้ขึ้นกับสภาวะในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปหากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะ เป็นไดเอทิลอีเทอร์ แต่หากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นเอทิลีน (Chaichana et al., 2018) ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจน (dehydrogenation) ของเอทานอล ขึ้นแทน และให้ผลิตภัณฑ์เป็นอะเซทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ดังสมการ

 $c_2 H_5 OH \longrightarrow c_2 H_4 O + H_2 \tag{3}$

้สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยากรคที่ใช้ในปฏิกิริยาการขจัคน้ำของเอทานอลคือ สภาพกรคบ รอนสเตดและลิวอิส (Brønsted and Lewis acidity) ซึ่งสภาพกรคลิวอิสมักจะพบบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ้เป็นส่วนใหญ่ ส่วนการเกิดสภาพกรคบรอนสเตดนั้นจะพบเมื่อมีการเติมธาตุที่มีเลขออกซิเคชันสูงลงบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ โดยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์จะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพกรดบรอนส เตคมากกว่าสภาพกรคลิวอิส (Macht et al., 2004) ตัวเร่งปฏิกิริยากรคที่ถูกใช้ในปฏิกิริยาการขจัคน้ำมีหลากหลาย ิชนิด ได้แก่ อะลูมินา ซี โอ ไลต์ ไทเทเนียและเซอร์ โคเนีย เป็นต้น (Wei et al., 2015) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ต่างมี ้ข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันออกไป ซีโอไลต์จะเสื่อมสภาพเร็วเนื่องจากมีสภาพกรดสูง ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ้ จำพวกการ์บอนและ ไฮโครการ์บอนเกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Fu et al., 2005) ส่วนอะลมินาจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ เนื่องจากอะลมินามีตำแหน่งกรคลิวอิสที่ก่อนข้างแรง ทำ ้ให้ในขณะเกิดปฏิกิริยา โมเลกุลของน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับบนตำแหน่งกรคลิวอิสเหล่านี้เป็นผลให้อัตราการ เกิดปฏิกิริยาลดลง (Said et al., 2014) ในขณะที่เซอร์ โคเนียเป็น โลหะออกไซด์มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และมี ้สมบัติเป็นทั้งกรคและเบส ด้วยสมบัติทางด้านพื้นผิวเหล่านี้จึงทำให้เซอร์ โคเนียถกใช้ในหลายปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยา ใอโซเมอร์ไรเซชันของโอเลฟินส์ (Yamaguchi, 2001) ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของแอลกอฮอล์ (Cui et al., 2013) ปฏิกิริยาออกซิเคชันของคาร์บอนมอนอกไซค์ (Zhang et al., 2007) รวมถึงปฏิกิริยาการขจัคน้ำของแอลกอฮอล์ด้วย (Rittiruam et al., 2019; Rorrer et al., 2018) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าเซอร์ โคเนียจะมีเฉพาะตำแหน่งกรดลิวอิส แต่การ ้เพิ่มตำแหน่งกรคบรอนสเตคสามารถทำได้โดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซัลเฟต แต่เนื่องจากซัลเฟตเซอร์ โคเนียไม่ เสถียรทางความร้อน มีการสูญเสียซัลเฟตบางส่วนในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา เสื่อมสภาพลงใด้ง่าย (Phung et al., 2015; Spielbauer et al., 1996) การเติมโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูงเป็นอีกวิธีการ หนึ่งที่ใช้ปรับปรุงสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มตำแหน่งกรคบรอนสเตค โดยโลหะที่นิยมใช้คือ ทั้งสเตน ้ที่มีเลขออกซิเคชัน +6 เนื่องจากมีเสถียรภาพและสภาพกรคค่อนข้างสูงจึงมีความว่องไวในปฏิกิริยาการขจัคน้ำของ แอถกอฮอล์ (Larsen et al., 1995)

ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซค์สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำค้วยการเติม โลหะทังสเตน พบว่าการเติมทังสเตนออกไซค์ (WO3) ไม่เพียงแต่ช่วยเพิ่มความแรงของตำแหน่งกรคบรอนสเตคซึ่ง ถือเป็นตำแหน่งว่องไวของปฏิกิริยานี้ แต่ยังช่วยยับยั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น อะเซทัลดีไฮค์ และ ใฮโครการ์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงอื่นๆ (Phung et al., 2015) นอกจากนี้ยังพบว่าความแรงของกรคบรอนสเตคจะ เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมทังสเตน โดยค่าการเปลี่ยน (conversion) และค่าการเลือกเกิดเกี่ยวข้องโดยตรงกับความ แรงของกรคบรอนสเตคในตัวเร่งปฏิกิริยา (Hong et al., 2016) นอกเหนือจากปริมาณโลหะทังสเตนแล้ว ชนิดของ สารตั้งต้นทังสเตนยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความแรงของตำแหน่งกรคบรอนสเตค เนื่องจากชนิดของสารตั้ง ต้นทังสเตนที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการกระจายตัวของ WO_x บนโลหะออกไซด์ได้แตกต่างกันด้วย (Yang et al., 2008)

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้นทั้งสเตนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเตนเซอร์ โคเนียที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยใช้ชนิดของสารตั้งตั้นที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ ทั้งสเตนคลอไรด์ (tungsten chloride, WCl₆) แอมโมเนียมเมธาทั้งสเตท (ammonium metatungstate, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ H₂O) และกรดฟอสโฟทังสติก (phosphotungstic acid, H₃O₄₀PW₁₂H₂O)

ີວີชีวิจัย

1. การเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับเซอร์ โคเนียเตรียมด้วยวิธี โซล โวเทอร์มอลจากเซอร์ โคเนียมนอมอลบิวทอกไซด์ (Sigma-aldrich, 80%w/w) และสารละลาย 1,4-บิวเทน ใดออล (Sigma-aldrich, 99%) ภายใต้อุณหภูมิ 300°C และความดันของ สารละลาย 1,4-บิวเทนใดออล เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Glinrun & Glinrun, 2015)

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝึงแบบเปียก โดยการละลายสารตั้งต้นทังสเตนร้อยละ 13 โดยน้ำหนัก ด้วยน้ำ DI หยดสารละลายที่ได้ลงบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ตั้งทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้น นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใน บรรยากาศในโตรเจน 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/ZrO₂ ที่เตรียมจาก tungsten chloride, ammonium metatungstate และ phosphotungstic acid ใช้สัญลักษณ์เป็น W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂- AT และ W/ZrO₂- PT ตามลำดับ

3. การวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นำมาวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกและออกไซด์ของโลหะด้วยวิธี วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD, ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น MAXima_X XRD-700) วัดองศาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (20) จาก 10 ถึง 80 องศา อัตราการสแกน 2.0 องศาต่อนาที

วิเคราะห์พื้นผิวและขนาครูพรุนด้วยเทคนิค Physisorption-desorption ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไล่ความชื้นที่ อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนดูดซับในโตรเจนที่อุณหภูมิ 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 cm⁻¹ ที่ความคันบรรยากาศ โดยใช้ KBr

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

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

วิเคราะห์ค่าความเป็นกรดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนีย (NH₃-TPD, ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ChemiSorb 2720) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.5 กรัม ในหลอดแก้วรูปตัวยู ปิดด้วยใยแก้ว และให้ความร้อน 200 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศฮีเลียม จากนั้นเปิดแก๊ส 15% NH₃/He เพื่อให้เกิดการดูดซับ NH, เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เปิดแก๊ส He เพื่อไล่แอมโมเนียที่ดูดซับแบบกายภาพบนตัวเร่งออกไปจนหมด และให้ความร้อนจนถึง อุณหภูมิ 600 °C ด้วยอัตรา 10 °C/min. วัดกวามเข้มข้นของ NH₃ โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบ TCD

4. การศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ จำนวน 0.05 กรัม บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบท่อ โดยใช้ quartz wool ทำหน้าที่ เป็นตัวพยุง ป้อนเอทานอลร้อยละ 8 โดยปริมาตร โดยใช้แก๊สอาร์กอนเป็นตัวพา กำหนดอัตราการใหลรวมเท่ากับ 60 cm³/min (WHSV = 1.43 h⁻¹) กำหนดอุณหภูมิในการทดลองอยู่ในช่วง 150-400 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา วิเกราะห์ด้วยเครื่อง gas chromatography (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014) ชนิด flame ionization โดยใช้คอลัมน์ ชนิด DB-1 capillary (เส้นผ่าสูนย์กลางภายใน 0.32 mm ยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์มเกลือบ 1.5 ไมกรอน) เพื่อ วิเกราะห์หาปริมาณของเอทิลีน ไดเอทิลอีเทอร์ อะซิทัลดีไฮด์ เอทานอล และอีเทน โดยแต่ละอุณหภูมิการทดลองจะ เก็บตัวตัวอย่างเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวซึ่งใช้เวลาประมาณ 20 นาที แผนภาพการทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของ เอทานอลแสดงดังรูปที่ 1 ้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอล (ethanol conversion) คำนวณจากสมการ

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

ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (selectivity) คำนวณจากสมการ

$$S_{i} = \frac{n_{i}}{v_{i} \left(n_{EIOH(in)} - n_{EIOH(out)} \right)}$$
(5)

เมื่อ ", คือ จำนวนโมลขององค์ประกอบ i

 ν_{i} คือ อัตราส่วนของ stoichiometric reaction coefficient



รูปที่ 1 แผนภาพการทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล

ผลการทดลองและอภิปรายผล

1. สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเตนเซอร์โคเนีย

จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ ซึ่งเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นทังสเตน ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ W/ZrO₂- TC, W/ZrO₂- AT และ W/ZrO₂- PT ดังรูปที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ แสดงพีคหลักซึ่งเป็นตำแหน่งของเฟสผลึกชนิดเตตระโกนอล (t-ZrO₂) การเติมโลหะ ทังส เตน ส่งผล ให้เกิดการ เปลี่ยนเป็น เฟสผลึกชนิด โม โนคลินิกมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Padoongpitukchon & Jongsomjit (2013) ที่รายงานว่าการเติมทังสเตนบนตัวรองรับ ZrO₂ จะทำให้ ZrO₂ เปลี่ยนเฟส ผลึกจากเตตระโกนอลเป็น โม โนคลินิกมากขึ้น โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂- TC ที่เตรียมจากสารตั้งต้น ทังสเตนคลอ ไรด์ ปรากฎเฟสผลึกชนิด โม โนคลินิกที่ตำแหน่ง 2 θ ที่ 24.3 นอกจากนี้ การที่ไม่พบพีคของทังสเตน ออกไซด์ (WO₃, 2 θ = 23.28, 23.68 และ 24.48) บนตัวรองรับ ZrO₂ แสดงให้เห็นว่าโลหะทังสเตนสามารถกระจาย ตัวได้คืบนพื้นผิวของตัวรองรับ ZrO₂ โดย Zhu et al. (2012) รายงานว่าจะพบผลึกของโลหะทังสเตนบนตัวรองรับ ZrO, เมื่อเผาที่อุณหฏมิมากกว่า 650 °C เท่านั้น



ร**ูปที่ 2** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ

W/ZrO₂-PT

งนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ ซึ่งกำนวณจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยใช้สมการ ของ Scherrer และผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาครูพรุนด้วยเทคนิก physisorption-desorption แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าการเติมโลหะทังสเตนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของ ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกเฉลี่ยของ t-ZrO₂ อยู่ในช่วงประมาณ 4-5 nm และจากผลการ วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 189.9 m²/g พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเมื่อ เติมโลหะทังสเตน เนื่องจากการเติมโลหะทังสเตนส่งผลให้รูพรุนถูกปิดกั้นโดยอนุภาดของ WO₂ จึงทำให้ปริมาตรรู พรุนลดลง (Hong et al., 2016) สารตั้งต้นทั้งสเตนที่แตกต่างกันจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ใด้ลดลงแตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂- TC ซึ่งเตรียมจากสารตั้งต้น Tungsten chloride ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามี พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงมากที่สุด โดยให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 83.9 m²/g ปริมาณทั้งสเตนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละ ชนิดที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง atomic absorption spectrometer ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันโดยมี ค่าเฉลี่ยประมาณร้อยละ 13 ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณที่เตรียมจากการคำนวณทางทฤษฎี

ตัวอย่าง	ขนาดผลิ๊ก ของ t-ZrO ₂ * (nm)	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m²/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm³/g)	ขนาดรู พรุน (nm)	ปริมาณ ทังสเตน** (Weight %)	ความหนาแน่น ทังสเตนบน พื้นผิว*** (W-atom/nm ²)
ZrO_2	4.6	189.9	0.154	3.25	-	-
W/ZrO ₂ -	5.0	83.9	0.099	4.71	13.2	5.15
TC						
W/ZrO ₂ -	4.2	106.5	0.091	3.42	12.2	3.75
AT						
W/ZrO ₂ -	4.1	111.2	0.089	3.23	13.6	4.00
РТ						

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณทั้งสเตนของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂

* คำนวณจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยใช้สมการของ Scherrer

** วิเคราะห์ โดยใช้ atomic absorption spectrometer

***Tungsten surface density = (Promoter loading (%) /100) x 6.023 x 10^{23}

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

ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง ผ่านเพื่อดูลักษณะการกระจายตัวของทังสเตนบนตัวรองรับเซอร์โกเนีย แสดงดังรูปที่ 3 จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT ดังรูปที่ 3 (ข) และ (ค) ตามลำดับ มีขนาดใกล้เกียงกันและไม่เกิน 10 nm ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC มีขนาดใหญ่กว่า 10 nm ซึ่งสอดกล้องกับขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่าน้อย ที่สุด และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นทั้งสเตนบนพื้นผิวดังตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวของทั้งสเตน บนพื้นผิวของเซอร์โกเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT มีลักษณะการปกคลุมที่ผิวของ

The Journal of Applied Science วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์

ทั้งสเตนเพียงชั้นเดียว (monolayer surface coverage) โดยมีค่าความหนาแน่นทั้งสเตนบนพื้นผิว 3.75 และ 4.00 W-atom/nm² ตามลำดับ ซึ่งในช่วง 0-4 W-atom/nm² การฟอร์มตัวของทั้งสเตนเป็นแบบผสมระหว่างโมโนทั้งสเตท กับโพลีทั้งสเตท (WO_x) (Wongmaneenil et al., 2009) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC ที่มีค่าความหนาแน่น พื้นผิวของทั้งสเตน 5.15 W-atom/nm² จะมีการฟอร์มตัวของทั้งสเตนเป็นแบบผสมระหว่างโพลีทั้งสเตทกับอนุภาค ทั้งสเตนออกไซด์ (WO_x, WO₃) (Chai et al., 2017)



ร**ูปที่ 3** ลักษณะสัณฐานวิทยาจากเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) W/ZrO₂-TC (ข) W/ZrO₂-AT และ (ค) W/ZrO₂-PT

ในการวิเคราะห์ปริมาณกรดด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนียซึ่งแสดงดังรูปที่ 4 พบว่าเมื่อแยก ชนิดของกรดตามความแรงโดยการ deconvolution จากพีคการคายซับของแอมโมเนียด้วยวิธีของ Gaussian จะ สามารถหาปริมาณกรดแต่ละชนิดได้ ดังตารางที่ 2 กรดที่มีความแรงอย่างอ่อน (weak acid) จะมีช่วงอุณหภูมิในการ คายซับไม่เกิน 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) พื้นที่ใต้กราฟการ กายซับที่ตำแหน่งต่างๆ ถูกนำมากำนวณปริมาณกรดชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้น โลหะท้งสเตนต่างชนิดกันให้ปริมาณกรดรวมแตกต่างกัน โดยตัวเร่ง ปฏิกิริยา W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT มีปริมาณกรดรวมใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC มีปริมาณกรดรวมลดลง อาจเป็นผลเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่ลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยา ZrO₂ Kourieh et al. (2010) รายงานว่าการเกิด WO_x บนพื้นผิวของตัวรองรับ ZrO₂ จะช่วยให้ความเป็นกรด ที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่หากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงก็จะส่งผลให้การเกิด WO_x ลดลงตามไปด้วย สำหรับตัวเร่ง ปฏิกิริยา W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT มีพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ และ ด้วยสารตั้งต้นทังสเตนชนิดแอม โมเนียมเมธาทังสเตท เป็นสารในกลุ่มของไอโซโพลิทังสเตท (isopolytungstates) และสารตั้งต้นทังสเตนชนิดกรดฟอส ไฟทังสติกเป็นสารในกลุ่มของกรดเฮทเทอโร โพลิ (heteropoly acid) ซึ่งเป็น กรดชนิดแรง (Sunita et al., 2008) จึงไม่ส่งผลให้ปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อน และกรดที่มีความแรง



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

ตัวอย่าง		Acid sites (m	Weak to Moderate: Strong		
_	Weak	Moderate	Strong	Total	Ratio
ZrO_2	13.4	15.5	34.9	63.8	0.82
W/ZrO ₂ -	18.4	17.8	12.5	48.7	2.90
TC					
W/ZrO ₂ -	20.0	22.9	21.5	64.4	1.99
AT					
W/ZrO ₂ -PT	25.4	26.9	14.4	66.7	3.63

a	6		ລ ຢ		1999		A A	₹ 1	9	* d
ตารางท่ 2	ปรมาณกรศ	าแตละชา	นดของตัว	มรงเ	ปฏกรียา	W/ZrO_2	ไดยเทคนค	ไปรแกรมอุณา	าฏมแอม	ไมเนีย

ปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมาก (Weak to Moderate : Strong Ratio) ของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ W/ZrO₂-PT > W/ZrO₂-TC > W/ZrO₂-AT > ZrO₂ และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นของตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ ดังตารางที่ 3 พบว่า ความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางเป็นไปในทิศทางเดียวกับ อัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางเป็นไปในทิศทางเดียวกับ อัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางเป็นไปในทิศทางเดียวกับ อัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมาก และความหนาแน่นของตำแหน่งกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณสองเท่าเมื่อเปรียบเทียบ กับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยค่าความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปาน กลางเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ W/ZrO₂-PT > W/ZrO₂-TC > W/ZrO₂-AT > ZrO₂

ตัวอย่าง	Acid sites density (mmol NH ₃ /m ²)						
_	Weak to	Strong	Total				
	Moderate						
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				

ตารางที่ 3 ความหนาแน่นของตำแหน่งกรคบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO,

The Journal of Applied Science วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์

เมื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT ด้วยเทคนิค FT-IR spectrophotometer เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ ซึ่งไม่มีการเติมโลหะทังสเตน ดังรูปที่ 5 พบว่า ช่วงเลขคลื่น 2800-3655 cm⁻¹ เป็นการสั่นแบบยึดหด (stretching vibration) ของพันธะ O–H ในโมเลกุลน้ำ สำหรับช่วงเลขคลื่น 1200-1700 cm⁻¹ เป็นการสั่นของพันธะ O–H แบบงอ (bending vibrations) (Mkhize et al., 2015) ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งสเตนจะมีความแตกต่างกันในช่วงเลขคลื่น 870-960 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ W-O-W และ W=O (Massa et al., 2013) โดยจะปรากฏ พีกอย่างชัดเจนในตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT สำหรับในช่วงเลขกลื่น 500-800 cm⁻¹ คือ การสั่นของพันธะในเฟส โมโนกลีนิกและเฟสเตตระ โกนอลของเซอร์โคเนีย (Park et al., 2010; Sohn & Park, 1998) ซึ่งสอดกล้องกับผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่พบว่าเฟสโมโนกลีนิกและเฟส



รูปที่ 5 สเปลตรัม 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 ในปฏิกิริยา การขจัดน้ำของเอทานอล เพื่อหาค่าการเปลี่ยนของเอทานอล ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนและค่าการเลือกเกิดไดเอทิล อีเทอร์ พบว่าจากผลการทดลอง ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม โลหะทังสเตนจะให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงดังรูปที่ 6 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเรียงลำดับจากมากไปน้อยตามแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของเอ ทานอลเป็นดังนี้ W/ZrO₂-PT > W/ZrO₂-TC > W/ZrO₂-AT > ZrO₂ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-PT ให้ก่าการเปลี่ยน ของเอทานอลสูงที่สุดเท่ากับ 99.3 ที่อุณหภูมิ 400 ^oC ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากต่อ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพกรดบรอนสเตดจะมีความว่องไว มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพกรดลิวอิส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยทั่วไปจะมีเฉพาะสภาพกรดลิวอิสเท่านั้น (Hong et al., 2016) โดยที่ Macht et al. (2004) และ Phung et al. (2015) รายงานว่าการเติมโลหะทังสเตนทำให้ตัวเร่ง ปฏิกิริยามีสภาพกรดบรอนเตดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดกล้องกับผลการทดลองที่แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะ ทังสเตนให้ก่าการเปลี่ยนของเอทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะทังสเตนด้วย สารตั้งต้นที่แตกต่างกันนั้น พบว่าก่าการเปลี่ยนของเอทานอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของผลรวมของชนิด กรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมากที่เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาจากการเลือกเกิดเอทิลีนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล ดังรูปที่ 7 ้จะเห็นได้ว่าค่าการเลือกเกิดเอทิลีนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีน ้นั้นเป็นปฏิกิริยาดูคความร้อน (Sheng et al., 2014) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเลือกเกิดเอทิลีนจึงเพิ่มมากขึ้น โดยที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 350 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO, ให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO, แต่เมื่อเพิ่ม อุณหภูมิจนถึง 400°C ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO, จะมีค่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO, แม้ว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา ZrO, จะให้การเลือกเกิดเอทิลีนสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 350°C แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO, ให้ก่าการเปลี่ยนของเอทานอลต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO, มาก จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ ้ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล การเติมโลหะทั้งสเตนนอกจากจะช่วยให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเพิ่มขึ้นแล้ว ้ยังให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีนมากขึ้นได้ถ้าใช้อุณหภูมิที่เหมาะสม โดยตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO2-PT ให้ค่าการเลือกเกิด เอทิลีนสูงที่สุด เท่ากับ 98.9 ที่อุณหภูมิ 400 °C นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อการเลือกเกิดเอทิลีนยังขึ้นอยู่กับชนิดความ แรงของกรด เอทานอลจะถกเปลี่ยนไปเป็นเอทิลีนได้คืบนตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อน (Ramasamy & Wang, 2013; M & Yu, 2013) ซึ่งจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิแอมโมเนียพบว่า การเติมโลหะ ทั้งสเตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์ โคเนียจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนของตำแหน่งกรคอย่างอ่อนถึงปานกลาง เพิ่มขึ้น ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-PT ซึ่งมีอัตราส่วนของผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่ ้มีกวามแรงปานกลางต่อกรดที่มีกวามแรงมากสูงที่สุด จึงให้ก่าการเลือกเกิดเอทิลีนสูงสุดซึ่งสอดกล้องกับงานของ Xin et al. (2014) ที่รายงานว่าก่าการเปลี่ยนของเอทานอลไปเป็นเอทิลีนสัมพันธ์โดยตรงกับตำแหน่งกรดที่มีความ แรงอย่างอ่อนจนถึงปานกลาง ในขณะที่ตำแหน่งกรคที่มีความแรงมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ผลิตภัณฑ์ ้เป็นสารประกอบโอเลฟินโมเลกุลสูง นอกจากนี้ ผลของความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและ กรดที่มีความแรงปานกลางของตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO2-PT ซึ่งมีค่าสูงสุดส่งผลต่อกลไกการเกิดเอทิลีน เนื่องจาก ้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นของตำแหน่งกรคสูง จะทำให้ตำแหน่งกรคอยู่ใกล้ชิดกันมากกว่า เมื่อเอทานอลสอง ้โมเลกุลถูกดูคซับบนตำแหน่งกรคสองตำแหน่งที่ใกล้กัน จะเกิดการรวมตัวกันเป็นไดเอทิลอีเทอร์ได้ง่ายกว่าเมื่อ เปรียบเทียบกับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นของตำแหน่งกรดน้อย (ตำแหน่งกรดอยู่ห่างกันมากกว่า)

The Journal of Applied Science วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์

จากนั้น ใดเอทิลอีเทอร์จะสลายตัวให้เอทานอลและเอทิลีนเกิดขึ้น ดังนั้น ตัวเร่งที่มีความหนาแน่นของตำแหน่งกรดที่ มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางค่าสูง จึงมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทา นอลสูงด้วย (Janlamool & Jongsomjit, 2017)

สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์นั้น เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิ ประมาณ 200 °C) และเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงเกิดได้น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลการทดลองแสดง ดังรูปที่ 8 หรืออาจกล่าวได้ว่า ไดเอทิลอีเทอร์จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลักเมื่อค่าการเปลี่ยนของเอทานอลต่ำ และจะ ลดลงเมื่อค่าการเปลี่ยนของเอทานอลสูงขึ้น จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ ให้ค่าการเลือก เกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂ โดยค่าการเลือกเกิดไดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุดมีค่าประมาณร้อยละ 97-100 ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 150-200 °C



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

The Journal of Applied Science วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์



ร**ูปที่ 7** ร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT



รูปที่ 8 ร้อยละการเลือกเกิดของไคเอทิลอีเทอร์ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂, W/ZrO₂-TC, W/ZrO₂-AT และ W/ZrO₂-PT

จากผลการทคลองทั้งหมดที่กล่าวมาแล้วนั้น จะเห็นได้ว่าการเติมโลหะทังสเตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเพิ่มขึ้นมากอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังส่งผลให้ค่าการ เลือกเกิดเป็นเอทิลีนและไดเอทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย โดยการใช้สารตั้งต้นทังสเตนที่แตกต่างกันในการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยา W/ZrO₂ จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีก่ากวามเป็นกรดเปลี่ยนแปลงไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ ผลรวมของชนิดกรดที่มีความแรงอย่างอ่อนและกรดที่มีความแรงปานกลางต่อกรดที่มีความแรงมาก สูงที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂-PT ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอล ค่าการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนและ ใดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุดด้วย เนื่องจากเตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นทังสเตนประเภทกรดเฮทเทอ โร โพลิซึ่งจะให้ค่าความ เป็นกรดบรอนสเตดสูงกว่าสารตั้งต้นทังสเตนประเภทอื่น (Timofeeva, 2003)

สรุปผลการทดลอง

การทคสอบปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนเซอร์โคเนียที่เครียมขึ้นจากสารตั้ง ด้นทังสเตนที่แตกต่างกัน ได้แก่ ทังสเตน คลอไรด์, แอมโมเนียมเมธาทังสเตท และกรดฟอสโฟทังสติก พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนเซอร์โคเนียให้ก่าการเปลี่ยนของเอทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนีย โดยตัวเร่ง ปฏิกิริยาทังสเตนเซอร์โคเนียที่เครียมขึ้นจากสารตั้งต้นชนิดกรดฟอสโฟทังสติก (W/ZrO₂-PT) มีความว่องไวใน ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลสูงที่สุด โดยให้ก่าการเปลี่ยนของเอทานอล การเลือกเกิดเอทลีน และการเลือกเกิด ใดเอทิลอีเทอร์สูงที่สุด เนื่องจากการเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นทังสเตนชนิด กรดฟอสโฟทังสติก ทำให้ได้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของกรดชนิดความแรงอย่างอ่อนจนถึงปานกลางต่อกรดชนิดความแรงมากมีค่าสูง ซึ่งเป็น ปจิจชัยสำคัญที่ช่วยให้ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลไปเป็นเอทิลีนเกิดได้ดี

เอกสารอ้างอิง

- Albuquerque, E.M., Borges, L.E.P., Fraga, M.A., & Sievers, C. (2017). Relationship between acid-base properties and the activity of ZrO₂-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 WO₃–ZrO₂ 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., & Praserthdam, P. (2017). Catalytic ethanol dehydration to ethylene over nanocrystalline χ and γ -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 ZrO₂supported 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. In *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.

- Rittiruam, M., Jongsomjit, B., & Praserthdam, S. (2019). A computational-experimental investigation on high ethylene selectivity in ethanol dehydration reaction found on WO_x/ZrO₂-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. 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., GuoII, S., LingI, K., & ZhaoIII, L. (2014). Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over alkali-Treated HZSM-5 zeolites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(8), 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, 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.
- Wongmaneenil, P., Jongsomjit, B., & Praserthdam, P. (2009). Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification. *Catalysis Communications*, 10, 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 WO/₃SBA-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*, 435–436, 141–147.