ดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้แกมมาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม

Dehydration of Ethanol by γ-Alumina Modified with Boron and Gallium

บงกช ทองประดับ[1*] และบรรเจิด จงสมจิตร[2]

Bongkoch Thongpradab[1*] and Bunjerd Jongsomjit[2]

[1]นักศึกษาปริญญาโท หลักสูตรวิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

[2]อาจารย์ที่ปรึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

**Corresponding author, E-mail: kaochae1@hotmail.com*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮ์ไมต์ (Bm) ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม (Ga) และโบรอน (B) ปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 wt.% ตามลำดับ จากนั้นแคลไซน์ในอากาศ ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อทดสอบในปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชันในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 200 ถึง 400 °C ที่ความดันบรรยากาศ เมื่อศึกษาโครงสร้างผลึกโบฮ์ไมต์ ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียมและโบรอนโดยใช้เทคนิค การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ พบว่าโครงสร้างผลึกมีลักษณะผลึกที่เหมือนกันทุกอัตราส่วน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของแกลเลียมและโบรอนบนโบฮ์ไมต์ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโบฮ์ไมต์ ที่ทำการศึกษาในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลโดยใช้ก๊าซโครมาโทกราฟีวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลสูงสุดดังนี้ โบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม 0.5 wt.% (Bm0.5Ga) ได้ 99.4% และโบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน 2.0 wt.% (Bm2.0B) ได้ 100% ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ เอทิลีนสูงสุดเป็นดังนี้ Bm0.5Ga (72.4%) และ Bm2.0B (92.0%) ทังสเตนในแบบโมโนทังสเตนได้ดี ส่งผลให้มีความเป็นกรดและความว่องไวสูง

คำสำคัญ: *โบฮ์ไมต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน*

Abstract

In this research, characteristics of gallium (Ga) and boron (B) modification on boehmite (Bm) catalysts with various amounts of Ga and B at 0.5, 1.0 and 2.0 wt.%, respectively are calcined at 500 °C for 4 hours to study the effects of Ga and B modification on the boehmite catalysts. The ethanol dehydration reaction, at atmospheric pressure, is at a temperature of between 200 - 400 °C. The catalysts are characterized using an X-ray diffraction (XRD) scanning electron microscope (SEM). The ethanol to ethylene dehydration performance for these catalysts is

analyzed using gas chromatography. The results show that the catalysts with a high ethanol conversion were 0.5% Ga-modified on boehmite (Bm0.5Ga) at 99.4% and 2.0%B-modified on boehmite (Bm2.0B) at 100%. High ethylene selectivity for Bm0.5Ga (72.4%) and Bm2.0B (92.0%) was observed due to its high dehydration ability.

Keywords: *boehmite, catalysts, dehydration*

1. บทนำ

เอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในภาคอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งสามารถผลิตได้จากกระบวนการแตกสลายทางความร้อน (thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันมันดิบ เช่น แนฟ-ทา (naphtha)ก๊าซปิโตรเลียมเหลว (liquefied petroleum gas) และก๊าซออยล์ (gas oil) (Okagami, 1970) โดยในปัจจุบันพบว่าความต้องการใช้เอทิลีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติกจำพวกเอทิลีนไกลคอล พอลิเอทิลีน ไวนิลคลอไรด์ และสไตรีน เนื่องจากปริมาณปิโตรเลียมที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งราคาน้ำมันในตลาดโลกที่มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงส่งผลให้สารตั้งต้นที่ใช้ผลิตเอทิลีนมีราคาสูงขึ้นด้วย

ดังนั้นเพื่อลดการสิ้นเปลืองพลังงาน ต้นทุน และปัญหาปรากฏการณ์เรือนกระจก งานวิจัยนี้จึงหาแนวทางการผลิตเอทิลีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน หรือการขจัดน้ำของเอทานอล ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้ (Chen et al., 2010)

ปฏิกิริยาหลัก

$$C_2H_5OH \longleftrightarrow C_2H_4 + H_2O \quad +44.9\ kJ/mol \quad (1)$$

ปฏิกิริยาข้างเคียง

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O \quad -25.1\ kJ/mol \quad (2)$$

โดยปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลนั้นอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจำพวกอะลูมินา พบว่ามีความพรุน พื้นที่ผิวสูง และเสถียรทางความร้อน การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงแรกโดยใช้แกมมาอะลูมินาเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอล พบว่าต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงถึง 450 ^{o}C ได้ผลผลิตร้อยละ 80 (Winter et al., 1976) ซึ่งเป็นปริมาณที่ต่ำ ต่อมาจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพยายามปรับปรุงแกมมาอะลูมินาด้วย ไททาเนียมออกไซด์ (Al_2O_3-TiO_2) (Mostafa et al., 1991) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3/γ-Al_2O_3) (Lui et al., 2010) ซิลิกาออกไซด์ (SiO_2-Al_2O_3) (Xu et al., 2011) เป็นต้นแต่ยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาการปรับปรุงแกมมาอะลูมินาด้วยโบรอนและแกลเลียม ในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอล

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม (Ga) จากแกลเลียมไนเตรท $Ga(No_3)_3$ และโบรอนจากกรดบอริก (H_3BO_3) เพื่อเพิ่มคุณลักษณะความเป็นกรดให้มากขึ้น สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอล

2. วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม ที่ 0.5, 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก

เพื่อศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียม

3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

-โบฮ์ไมต์ (Boehmite, Al_2O_3-H_2O)

-แกลเลียม (III) ไนเตรตไฮเดรท ($Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,>99.99%)

-เอทานอล (EtOH)

-กรดบอริก (H_3BO_3)

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิยา

นำโบฮ์ไมต์มาเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 ^{o}C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำ มาปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก โดยใช้สารละลายแกลเลียม (III) ไนเตรตไฮเดรท ($Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) และกรดบอริก (H_3BO_3) เป็น 0.5, 1.0 และ 2.0 ร้อยละโดยน้ำหนักของโบรอนและแกเลียม แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 ^{o}C 20 ชั่วโมง จากนั้นเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 ^{o}C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

โดยมีระบบสัญลักษณ์เรียกชื่อดังนี้

BmXXB/Ga

Bm คือ โบฮ์ไมต์

XX คือ ร้อยละโดยน้ำหนักที่ปรับปรุง

B/Ga คือ โบรอนหรือแกเลียมที่ปรับปรุง

ตัวอย่าง เช่น Bm0.5Ga = โบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียม 0.5 wt.% ของแกลเลียม

3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ๊กซ์มาใช้วิคราะห์หาสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ระยะห่างระหว่างชั้นและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยจะใช้ XRD รุ่น D-500 ของบริษัท SIEMENS

3.3.2 Scanning Electron Microscope

เครื่องมือวิทยาศาสตร์ประเภทกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบให้ได้ข้อมูลลักษณะพื้นผิวปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพบนแผ่นฟิล์มได้ โดยจะใช้เครื่องมือปฏิบัติการ SEM รุ่น JSM-580VL ของบริษัท JEOL

3.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเกิดในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบ fixed-bed reactor โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแก้ว โดยกำหนดความดันที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ 1 บรรยากาศ เอทานอลถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยก๊าซอาร์กอน

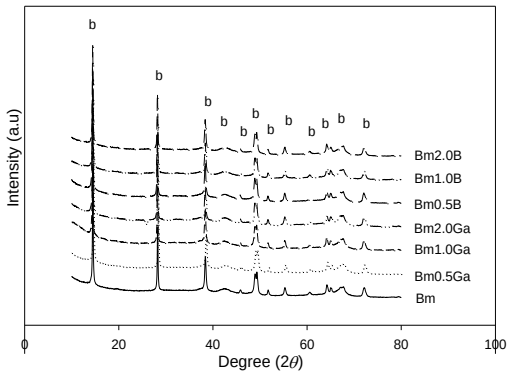
อัตราการป้อนของเอทานอล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 200 – 400 ^{o}C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC/FID)

4. ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์

4.1 คุณสมบัติทางโครงร่างและโครงสร้างผลึก

เมื่อนำโบฮ์ไมต์ไปกำจัดสิ่งเจือปนที่ 500 ^{o}C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำไปศึกษาโครงสร้างผลึกพบว่าโบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมที่อัตราส่วนต่างๆ ให้พีคเช่นเดียวกับโบฮ์ไมต์ที่ไม่ได้

ปรับปรุง ดังรูปที่ 1 ซึ่งแสดงว่า Ga และ B กระจายตัวได้ดี



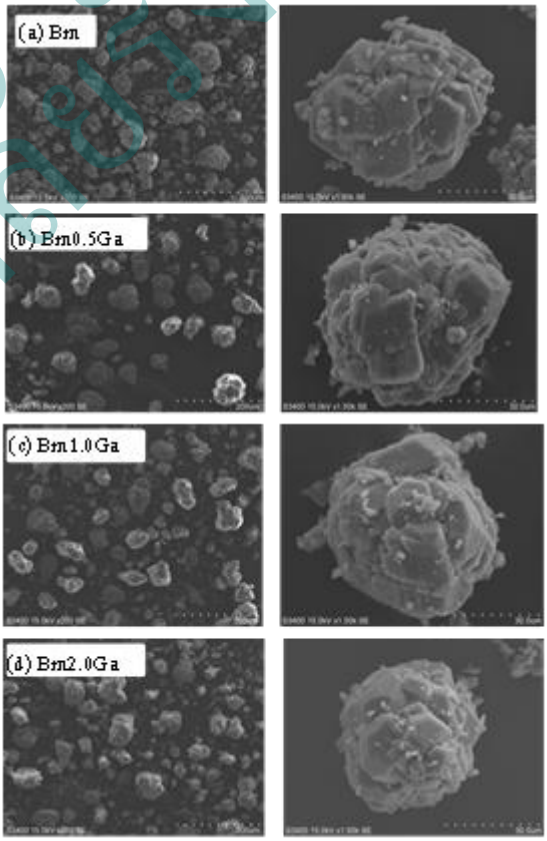
รูปที่ 1 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกเลียม

จากรูปที่ 2 และ 3 เมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้เทคนิค SEM ที่มีกำลังขยาย 200 เท่า ขนาดสเกล 200 um และกำลังขยาย 1.50k เท่า ขนาดสเกล 30.0 um ที่ 15.0 kV พบว่าผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปร่างลักษณะเป็นก้อนที่มีหลายเหลี่ยมเป็นชั้นๆ และเกาะตัวกันอย่างหนาแน่น ส่วนแกลเลียมและโบรอนที่ใส่ลงไปปรับปรุงโบฮ์ไมต์นั้นไม่ได้ทำให้รูปร่าง และลักษณะของผลึกเปลี่ยนไป

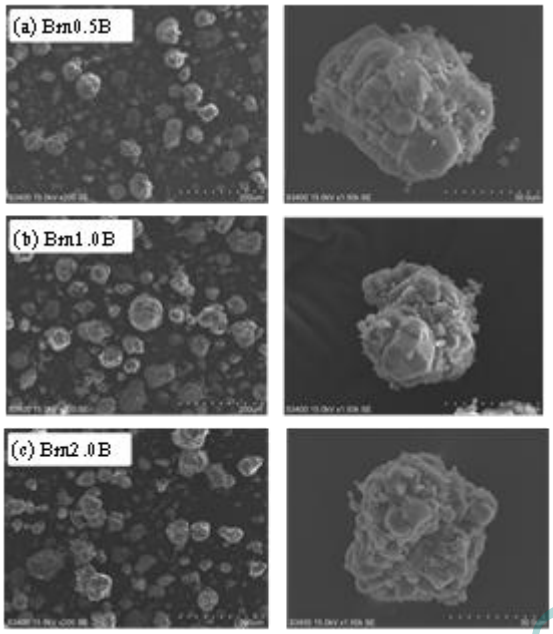
จากการทดลองโดยเทคนิค XRD และ SEM นั้นยังให้ผลไม่ชัดเจนว่ามีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแกลเลียมและโบรอนบนโบฮ์ไมต์ จึงต้องศึกษา EDX เพิ่มเติมซึ่งจะเห็นการกระจายตัวของแกลเลียมและโบรอนที่หนาแน่นขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณแกลเลียมและโบรอน ซึ่งแสดงถึงการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2 คุณสมบัติทางด้านการเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทา-นอลภายใต้สภาวะเดียวกัน เมื่อทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแกลเลียมบนโบฮ์ไมต์ พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้น ในขณะที่โบฮ์ไมต์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลลดลงเล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเป็นดังนี้ Bm0.5Ga (99.4%) > Bm1.0Ga (99.3%) > Bm2.0Ga (98.3%) > Bm (70.9%) ดังแสดงในรูปที่ 4 แสดงว่าโบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยแกลเลียมสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สูงกว่าโบฮ์ไมต์ที่ไม่ได้ปรับปรุง เนื่องจากแกลเลียมนั้นไปเพิ่มความเป็นกรดให้กับโบฮ์ไมต์

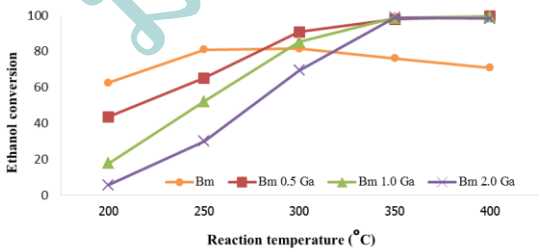


รูปที่ 2 แสดง SEM ของ (a) Bm (b) Bm0.5Ga (c) Bm1.0Ga (d) Bm2.0Ga

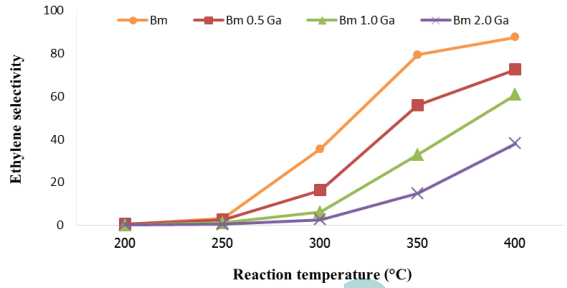


รูปที่ 3 รูปแสดง SEM ของ (a) Bm0.5B (b) Bm1.0B และ (c) Bm2.0B

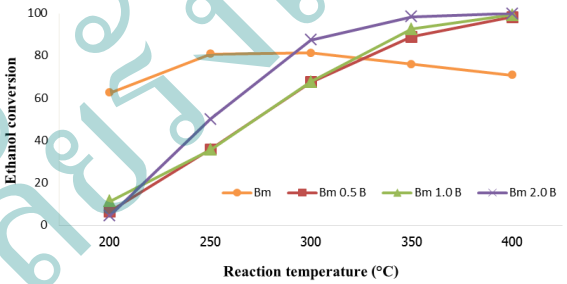
แต่พบว่าค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และที่อุณหภูมิ 400 °C ให้ผลค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ Bm (87.5%) > Bm0.5Ga (72.4%) > Bm1.0Ga (60.7%) > Bm2.0Ga (38.0%) ดังรูปที่ 5



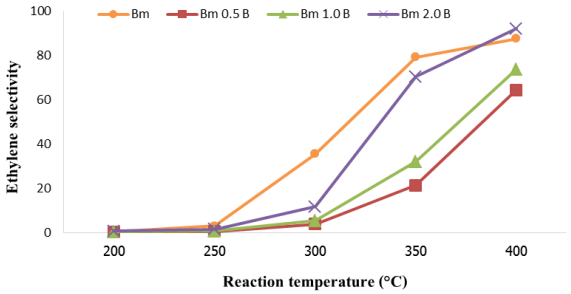
รูปที่ 4 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วยแกลเลียม



รูปที่ 5 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วยแกลเลียม



รูปที่ 6 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอน



รูปที่ 7 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีน เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอน

สำหรับโบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอน เมื่อศึกษาผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงผลที่ได้ในช่วงในอุณหภูมิ 200 - 400 °C พบว่าเมื่อปริมาณของโบรอนสูงขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้นด้วยตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย ดังนี้ Bm2.0B (100%) > Bm1.0B (99.3%) > Bm0.5B (98.3%) > Bm (70.9%) ดังแสดง

ในรูปที่ 6 ผลเนื่องมาจากโบรอนที่ปรับปรุงนั้นมีความเป็นกรดที่มากกว่าแกลเลียม จึงส่งผลให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่สูงกว่าการปรับปรุงด้วยแกลเลียม และค่าการเลือกเกิดให้ผลในทางเดียวกัน ดังนี้ Bm2.0B (92.0%) > Bm1.0B (73.8%) > Bm0.5B (64.4%) เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นเช่นกัน ดังรูปที่ 7

ดังนั้น การปรับปรุงด้วย Ga และ B มีผลดีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล แต่จะทำให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนลดลงก็จริง แต่จะมีแนวโน้มที่จะให้ DEE มากขึ้น ซึ่ง DEE เป็นสารที่มีราคาแพงกว่าเอทิลีน (ค่าการเลือกเกิดที่ลดลงของเอทิลีน เนื่องจากเอทิลีนเปลี่ยนไปเป็น DEE)

ผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้นเมื่อปรับปรุงด้วย Ga และ B เป็นผลมาจากความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้เอทิลีนเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจุดนี้อาจเป็นผลมาจากสัดส่วนของ Lewis กับ Bronsted acid ที่ต่างกัน ทั้งนี้มีความจำเป็นจะต้องใช้เทคนิคการวิเคราะห์ที่เหมาะสม เช่น Pyridine adsorption IR ซึ่งยังไม่สามารถทดสอบได้ในปัจจุบัน

5. การอภิปรายผล

จากการศึกษาพบว่าการปรับปรุงโบฮ์ไมต์ด้วยแกลเลียมและโบรอน นั้นช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเอทานอลเป็นเอทิลีนได้สูงกว่าตัวที่ไม่ได้ปรับปรุง เมื่อปรับปรุงด้วยแกลเลียม พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล เป็นดังนี้ Bm0.5Ga (99.4%) > Bm1.0Ga (99.3%) > Bm2.0Ga (98.3%) > Bm (70.9%) เมื่อปรับปรุงด้วยโบรอน ได้ผลดังนี้ Bm2.0B (100%) > Bm1.0B (99.3%) > Bm0.5B (98.3%) > Bm (70.9%) และ พบว่าเมื่อปรับปรุงด้วยแกเลียมและโบรอนได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยายังต้องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจากการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจนโดยใช้วิธี BET หาความเป็นกรดด้วย NH_3-TPD หา Oxidation state ด้วย XPS เพื่ออธิบายสาเหตุของผลการทดลองที่เกิดขึ้นต่อไป

6. บทสรุป

จากการศึกษาคุณลักษณะของโบฮ์ไมต์ที่ปรับปรุงด้วยโบรอนและแกลเลียมต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียกที่ร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆ ของโบรอนและแกลเลียม ดังนี้ 0.5, 1.0 และ 2.0 นั้นพบว่าโบรอนละแกลเลียมมีส่วนช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลสูงขึ้น

7. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยฉบับนี้

8. เอกสารอ้างอิง

Chen, Y., et al. (2010). Dehydration reaction of bil-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16: 717-722.

Lui, M.; Chu, X.; Li, H.; and Hu. Y. (2010). Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over Fe_2O_3/γ-Al_2O_3. Petrochemical Technology 39(August): 861-865.

Mostafa, M. R.; Youssef, A. M.; and Hassan, S. M. (1991) Conversion of ethanol and isopro-panol on aluina, titania and alumina-titania

catalysts. Materials Letters 12 (October): 207-213.

Okagami, A.; and Matsuoka, S. (1970). US Patent 3541179.

Winter, O.; and Ming-Teck, E. (1976). Hydrocarbon Process, Nov: 125-133.

Xu, J. (2011). Development of high selectivity catalysts for Preparing ethylene from ethanol dehydration.Chemical Reaction Engineering and Technology 27 (February): 64-67.