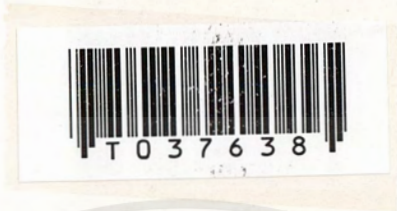


สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ MTBE ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์  
ในเครื่องปฏิกรณ์พัลส์



นางสาวนฤชล โภควัฒน์  
นางสาวบุลยรัตน์ หาญดำรงศักดิ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2542

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 37638  
วัน, เดือน, ปี 19 ก.ย. 2543

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**MTBE Synthesis Using Zeolite as a Catalyst  
in the Pulse Reactor**

**Miss Naruchol Phokawat  
Miss Boonyarat Harndumrongsak**

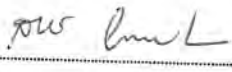


**A special Project in Partial Fulfillment of the  
Requirement for the Degree of Bachelor of Science  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
Academic year 1999  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

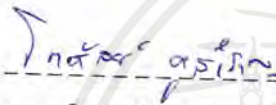
หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในเครื่องปฏิกรณ์พัลส์  
นักศึกษา นางสาวนฤชล โภควัฒน์  
นางสาวบุญรัตน์ หาญดำรงศักดิ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต


  
.....  
(ผศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

หัวหน้าภาควิชาเคมี


คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ

  
.....  
(รศ.ดร.โกศลชัย คุณสารานุก)

ประธานกรรมการ

  
.....  
(อ.สุธา สุทธิเรืองวงศ์)

กรรมการ

  
.....  
(ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญรูป	ง
สารบัญตาราง	ฉ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 การสังเคราะห์ MTBE	3
2.2 ปฏิกิริยาเอเทอร์รีฟิเคชัน	4
2.3 สารประกอบซีโอไลต์	7
2.4 สมบัติของซีโอไลต์และการประยุกต์ใช้	7
2.5 ซีโอไลต์ A	9
2.6 ซีโอไลต์ ZSM-5	9
2.7 Pulse reactor	10
<b>บทที่ 3 การทดลอง</b>	
3.1 สารเคมี	13
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	13
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	14
3.4 วิธีการวิจัย	15

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 4 ผลการทดลอง</b>	
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในรูปกรดที่มี Si/Al = 15	23
4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในรูปกรดที่มี Si/Al = 20	25
4.3 การหาปริมาณซิลิกอนและอะลูมิเนียมในซีโอไลต์	27
4.4 การหาความเป็นกรดของซีโอไลต์	27
4.5 การศึกษาถึงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	29
4.6 การศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ	31
4.7 การศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล	33
4.8 การศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	35
4.9 การศึกษาถึงผลของการผสมซีโอไลต์ชนิด A กับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5	36
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย</b>	39
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	41
ภาคผนวก ก	42
ภาคผนวก ข	52
ภาคผนวก ค	53
ภาคผนวก ง	54
ภาคผนวก จ	60
ภาคผนวก ฉ	61

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใน เครื่องปฏิกรณ์พัลส์
นักศึกษา	นางสาวนฤชล โภควัฒน์ นางสาวบุลยรัตน์ หาญดำรงศักดิ์
อาจารย์ผู้ควบคุมโครงการพิเศษ	ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย
ระดับการศึกษา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
ภาควิชา	เคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา	2542

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15 และ 20 โดยตรวจสอบโครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และตรวจสอบรูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด จากนั้นปรับปรุงซีโอไลต์ให้อยู่ในรูปกรดโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทแล้วจึงนำไปเผาไล่แอมโมเนียมที่อยู่ในโครงสร้างออกที่อุณหภูมิ 550°C เพื่อให้ได้ ZSM-5 ที่อยู่ในรูปกรด (HZSM-5)

การสังเคราะห์ MTBE ในสถานะก๊าซนั้นทำใน pulse reactor ซึ่งมีประโยชน์ในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงเริ่มแรกของตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถติดตามถึงความเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาผ่านไปได้ ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ ผลของอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลในสารตั้งต้น ผลของอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในซีโอไลต์ และผลของซีโอไลต์ A ต่อปริมาณ MTBE ที่ได้ ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการสังเคราะห์จะทำให้ได้ MTBE ลดลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลในสารตั้งต้นและเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอนและอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ได้ MTBE เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่อทำการผสม ซีโอไลต์ A ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักร่วมกับ HZSM-5(15) พบว่าปริมาณ MTBE ที่ได้จะน้อยกว่าการสังเคราะห์ MTBE โดยไม่มีซีโอไลต์ A ผสม

Special project title	MTBE Synthesis Using Zeolite as a Catalyst in the Pulse Reactor
Name	Naruchol Phokawat Boonyarat Harndumrongsak
Special project advisor	Asst.Prof.Dr. Tawan Sooknoi
Department	Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Academic year	1999

### Abstract

Zeolite ZSM-5 with Si/Al ratio 15 and 20 were synthesized and characterized using X-ray Powder Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The zeolite were modified by ion-exchange with ammonium nitrate and calcined at 550 °C to give HZSM-5.

The gas phase etherification of MTBE was conducted in a pulse reactor, which was on line to a gas chromatograph. This kind of reactor facilitates the study of an initial state of reaction and can also be used to monitor the change in catalytic activity. Effects of contact time, reaction temperature, feed ratio (methanol:*t*-butanol) and Si/Al ratio of the zeolites were investigated. In addition, the effect of zeolite A on the reaction was studied. The results showed that the higher the reaction temperature and the higher the contact time, the lower the MTBE yield. Furthermore, increase in the amount of methanol in feed and Si/Al ratio of the catalyst raised in the amount of MTBE product. It was also shown that zeolite A had no effect on the increase of MTBE. In contrast, addition of zeolite A (10% by weight) to HZSM-5 (15) catalyst was found to reduce MTBE yield.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องมาจากความกรุณาของหลายฝ่ายผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบคุณ

-ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ได้อนุเคราะห์เครื่อง X-ray

Diffractionmeter

-บริษัทสตาร์ปิโตรเลียม จำกัด ที่ได้อนุเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

-อาจารย์ อำนวย เพิ่มทรัพย์สกุล และ อาจารย์สุธา สุทธิเรืองวงศ์ สำหรับคำปรึกษา

-ดร.สุภารัตน์ จำปา และ ดร.อิทธิพล แจ่มชัด สำหรับกำลังใจและความห่วงใย

-คุณวีรชัย จิตรานุกวัฒน์กุล (พี่ใช้) สำหรับคำแนะนำในการใช้เครื่อง G.C.

-คุณสุรีย์ ตัญญาปัญญาชน (พี่เก๋) ที่อนุเคราะห์ซีไอไลต์ A

-พี่นักศึกษาปริญญาโทปิโตรเคมีลาดกระบังรุ่น 1 (พี่เต พี่นก พี่ยุ้ย พี่จ้าว) สำหรับ

คำแนะนำ และกำลังใจ

-เพื่อนเคมีปี 4 สำหรับกำลังใจและความช่วยเหลือ

-นักวิทยาศาสตร์ภาควิชาเคมีทุกท่าน

-คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ

และท้ายที่สุด อาจารย์ตะวัน สุขน้อย ผู้ประสิทธิ์ประสาทวิชา และ ความรู้ต่างๆ ตลอดมา

## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 tetrahedron ของ aluminium primary unit และ tetrahedron ของ silica primary unit	7
รูปที่ 2.2 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาในโมเลกุลซีโอไลต์	9
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซีโอไลต์ A	9
รูปที่ 2.4 รูปพรุนของ ZSM-5	10
รูปที่ 2.5 การแบ่งประเภทของ reactor ในระดับห้องปฏิบัติการ	10
รูปที่ 3.1 การเตรียมเครื่องปฏิกรณ์	21
รูปที่ 4.1 รูปร่างผลึกของซีโอไลต์ NaZSM-5(15)	23
รูปที่ 4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในซีโอไลต์ NaZSM-5(15) ก่อนการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์	23
รูปที่ 4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในซีโอไลต์ HZSM-5(15)	24
รูปที่ 4.4 รูปร่างผลึกของซีโอไลต์ NaZSM-5(20)	25
รูปที่ 4.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในซีโอไลต์ NaZSM-5(20) ก่อนการเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์	25
รูปที่ 4.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในซีโอไลต์ HZSM-5(20)	26
รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำหนักต่าง ๆ กัน	29
รูปที่ 4.8 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำหนักต่าง ๆ กัน	30
รูปที่ 4.9 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน	31
รูปที่ 4.10 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยา	31
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงค่า Gibbs free energy ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	32
รูปที่ 4.12 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลต่าง ๆ กัน	33
รูปที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลต่าง ๆ กัน	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.14 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่าง ๆ กัน	35
รูปที่ 4.15 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ ที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม ต่าง ๆ กัน	35
รูปที่ 4.16 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5(15) ที่ผสมซีโอไลต์ A และไม่ผสม	37
รูปที่ 4.17 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ ที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5(15) ที่ผสมซีโอไลต์ A และไม่ผสม	37



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 ลำดับขั้นตอนในการศึกษาการสังเคราะห์ MTBE	22
ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณซิลิกอนและอะลูมิเนียมของซีโอไลต์ในการทดลอง	27
ตารางที่ 4.2 แสดงความเป็นกรดของซีโอไลต์ที่ได้จากการไทเทรต และที่คิดจากปริมาณของอะลูมิเนียม	28



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการพิเศษ

ในอดีตมีการใช้สารประเภท เทอร์เชียรี อัลคิล เลด (tertiary alkyl lead) เช่น เตตระเมทิล เลด (tetramethyllead) เป็นสารเพิ่มค่าออกเทน (octane) ในน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งต่อมาพบว่าสารตะกั่วก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม จึงได้มีการนำเอาสารจำพวกแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลและเอทานอลมาใช้แทน แต่พบว่ามีปัญหาในการรวมตัวกับน้ำมันเชื้อเพลิง ตัวเลือกต่อมาจึงได้แก่สารตัวเติมประเภท อีเทอร์ซึ่งได้แก่ เมทิลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ (MTBE) และเอทิลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ (ETBE) ซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน

การสังเคราะห์ MTBE ทำได้โดยปฏิกิริยาระหว่าง ไอโซบิวทีน (i-butene) และเมทานอล (methanol) โดยใช้ ซัลโฟนิคแอซิดเรซิน (sulfonic acid resins) หรือที่รู้จักในชื่อของ Amberlyst 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[1]</sup> แม้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นให้ผลที่น่าพอใจแต่ยังมีข้อด้อยบางประการอันเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ทนต่อสภาวะที่เป็นกรดและอุณหภูมิสูง รวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) เป็นจำนวนมาก ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาถึงการนำเอาซีโอไลต์ (zeolite) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหลีกเลี่ยงข้อจำกัดดังกล่าว

ในงานวิจัยต่างๆที่ปรากฏ จะศึกษาถึงการนำเอาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ อาทิ ZSM-5 เบต้า ที่อยู่ในรูปกรด<sup>[2]</sup> เพื่อศึกษาถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและเนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีที่อุณหภูมิสูง ซึ่งในการสังเคราะห์ MTBE ด้วยไอโซบิวทีนจะทำให้อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งการใช้ไอโซบิวทีนทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerisation) ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงได้นำเอาเทอร์เชียรีบิวทานอล (t-butanol) มาใช้เป็นสารตั้งต้นแทนไอโซบิวทีน

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เนื่องจากขนาดรูพรุนของ ZSM-5 มีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิด MTBE รวมทั้งมีการเติมตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา (promoter) ซีโอไลต์ชนิด A เพื่อทำการดูดซับน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน (etherification) ซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้นเป็นผลให้เกิด MTBE มากขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์พัลส์ (pulse reactor) เป็นเครื่องมือในการสังเคราะห์ MTBE เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้สามารถใช้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เริ่มต้น (initial rate of reaction) และสามารถติดตามการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อให้ทราบความเป็นไปได้ในการใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ในการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด A เป็น ตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา
2. เพื่อให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MTBE จากเมทานอล และ เทอร์เชียรีบิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5
2. ออกแบบอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
3. ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ MTBE อันได้แก่
  - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
  - อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
  - อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล
  - อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ศึกษาผลของการเติมซีโอไลต์ชนิด A ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ MTBE

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

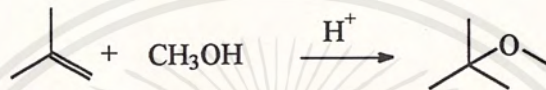
1. ทราบแนวทางใหม่ในการสังเคราะห์ MTBE
2. สามารถนำเครื่องปฏิกรณ์พลัสไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยอื่นๆ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 การสังเคราะห์ MTBE

การสังเคราะห์ MTBEสามารถทำได้จากปฏิกิริยาของไอโซบิวทีลีน กับ เมทานอล โดยใช้ ion exchange resin อันได้แก่ sulfonate styrene divinylbenzene copolymer เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือที่มีชื่อทางการค้าว่า Amberlyst 15 โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ (38-80°C) ความดันบรรยากาศ<sup>[1]</sup> ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ



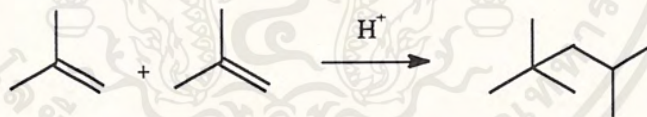
นอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแล้วยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นอีกอันได้แก่

#### 1. ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของmethanol(methanol dehydration)



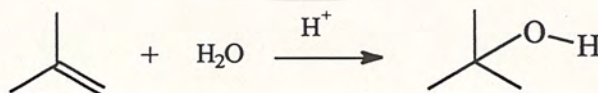
การเกิดไดเมทิลอีเทอร์นี้จะเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณเมทานอลในสารตั้งต้นสูง นอกจากนี้มีโอกาสเกิดไดเอทิลอีเทอร์ด้วยในปริมาณที่น้อยมาก

#### 2. isobutylene dimerization



ไดไอโซบิวทีลีนนั้นจะเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณเมทานอลน้อยกว่าไอโซบิวทีนมากเกินไปในสารตั้งต้น

#### 3. isobutylene hydration



การเกิดเทอร์เชียรีบิวทานอลนั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำที่มีอยู่ในสารตั้งต้น รวมไปถึงการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากการเกิด 1 โมเลกุลของไดเมทิลอีเทอร์จะทำให้เกิด 1 โมเลกุลของน้ำ

ก่อนทำการสังเคราะห์ MTBE ต้องมีการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆออกจากสารตั้งต้น อันได้แก่เกลือต่างๆเช่นโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ที่ปนมากับเมทานอล สารประกอบที่มีความเป็นเบส

(basic compound) เช่นโมโนเอทานอลามีน (monoethanolamine) ซึ่งปนมาจากกระบวนการการสังเคราะห์ไอโซบิวทีน สารต่างๆดังข้างต้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ซัลโฟนิคของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความเป็นกรด นอกจากนี้ปัจจัยดังที่กล่าวมาแล้วนั้นยังมีปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่

- การสูญเสียหมู่ซัลโฟนิคที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 C
- ไอโซบิวทีนทำปฏิกิริยากับหมู่ซัลโฟนิคเกิดเป็นสารที่เสถียรทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา
- การเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันของไอโซบิวทีนภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา
- สารเจือปนต่างๆที่ปนมาในสารตั้งต้นเกาะอยู่ภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (physical fouling)

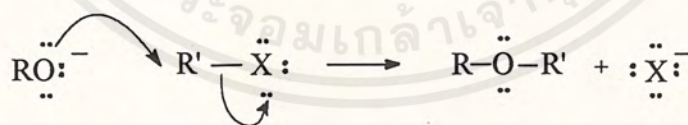
## 2.2 ปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน (etherification)

อีเทอร์เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างทั่วไปคือ R-O-R' ซึ่งตำแหน่ง R และ R' สามารถเป็นได้ทั้ง หมู่แอลคิล หรือ หมู่เอริล (วงเบนซีน) อีเทอร์เป็นสารที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงไม่นิยมใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ (organic synthesis) แต่นิยมใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ทั้งในการสังเคราะห์และการสกัดสาร ทั้งนี้อีเทอร์เป็นสารที่สามารถติดไฟได้ง่ายจึงนำมาใช้ผสมในน้ำมันดีเซลและน้ำมันเบนซินเพื่อช่วยในการจุดระเบิดในเครื่องยนต์

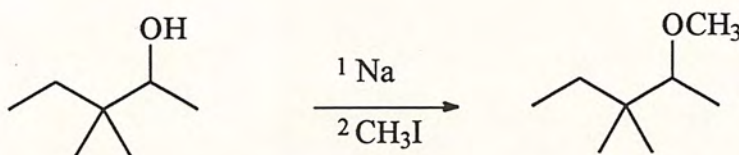
ปฏิกิริยาที่ใช้กันโดยทั่วไปในการสังเคราะห์อีเทอร์<sup>[3]</sup>ได้แก่

### 1. Williamson ether synthesis

ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากการแทนที่ของหมู่ฮัลโคอกไซด์แบบ S<sub>N</sub>2 ที่สารประกอบอัลคิลเฮไลด์ปฐมภูมิ (primary alkyl halide) หรือสารประกอบอัลคิลทอซิลเลทปฐมภูมิ (primary alkyl tosylate) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ



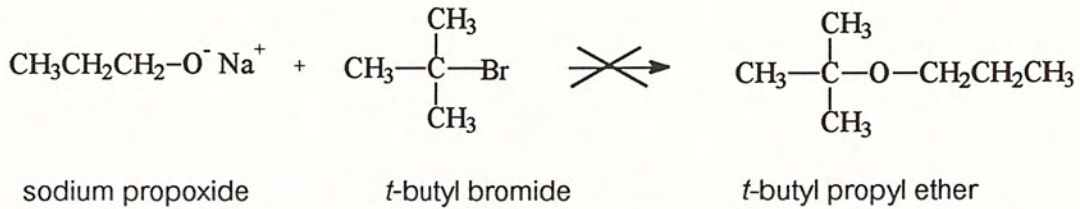
ตัวอย่างเช่น



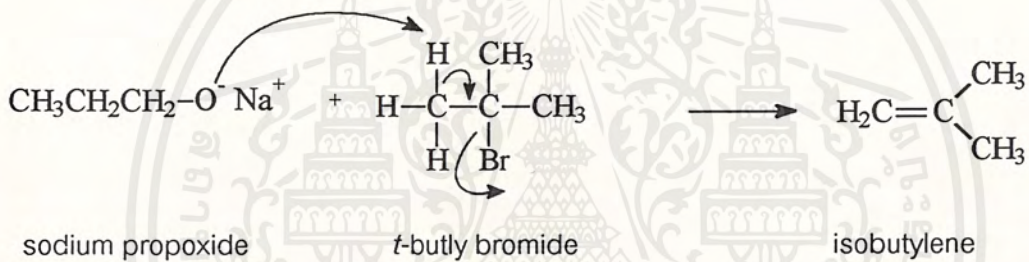
3,3-dimethyl-2-pentanol

2-methoxy-3,3-dimethylpentane

ในการสังเคราะห์อีเทอร์ด้วยวิธีนี้ไม่นิยมใช้กับสารประกอบทุติยภูมิและตติยภูมิอัลคิลเฮไลด์เนื่องจากอัลคอกไซด์ไอออนมีความเป็นเบสที่แรงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกของอัลคิลเฮไลด์เกิดเป็นสารประกอบพันธะคู่ ดังเช่นการสังเคราะห์ *t*-butyl propyl ether ด้วย *t*-butyl propyl bromide

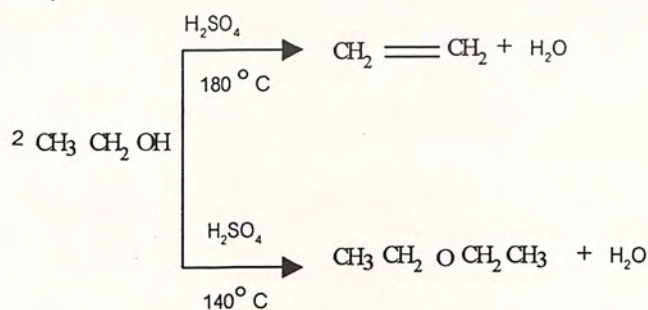


ในการสังเคราะห์ *t*-butyl propyl ether ด้วย *t*-butyl propyl bromide กับ sodium propoxide นั้นไม่สามารถทำได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือการกำจัดออกของ *t*-butyl bromide เกิดเป็นสารประกอบพันธะคู่ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือไอโซบิวทีลีน



## 2. Bimolecular dehydration of alcohol

ในทางอุตสาหกรรมจะทำการสังเคราะห์อีเทอร์ด้วยการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดน้ำของแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุล (acid catalyzed bimolecular dehydration) ปฏิกิริยาจะเกิดการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาการกำจัด (elimination) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประเภทอัลคีน และปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นอีเทอร์ ดังเช่นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether)

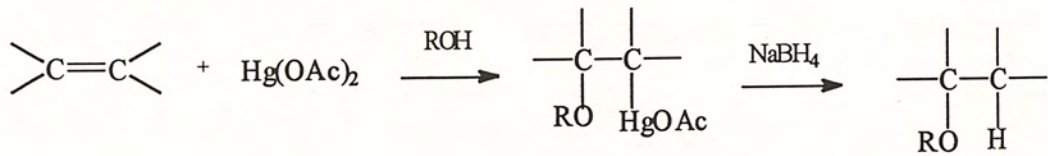


ดังนั้นในการสังเคราะห์อีเทอร์ด้วยวิธีนี้ต้องทำการควบคุมอุณหภูมิให้เป็นอย่างดีจึงจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอีเทอร์ดังต้องการ ดังในงานวิจัยนี้ซึ่งทำการสังเคราะห์ MTBE ด้วยวิธีเดียวกันนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

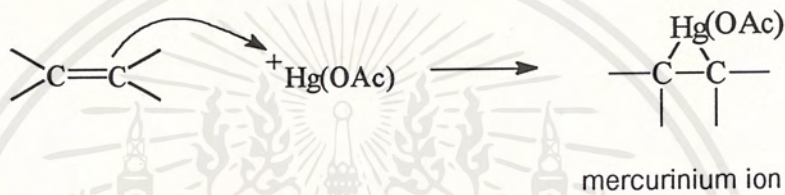
### 3. Alkoxymercuration-demercuration

เป็นการสังเคราะห์หือเทอร์โดยการเติมแอลกอฮอล์ที่พันธะคู่

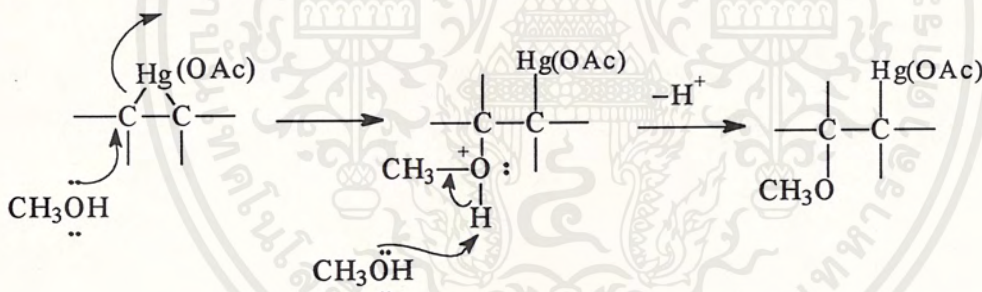


(Markovnikov orientation)

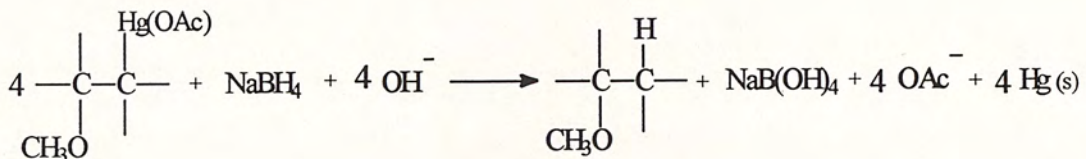
กลไกที่เกิดขึ้นคือปรอทจะเข้าชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายที่มีขั้วซึ่งได้แก่แอลกอฮอล์เกิดเป็นเมอร์คิวรีเทอร์ [Hg(OAc)<sub>2</sub>] จากนั้นเมอร์คิวรีเทอร์ จะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่เกิดเป็นสารมัธยันตร์เมอร์คิวรีเนียมไอออน(mercurinium ion)



ต่อจากนั้นแอลกอฮอล์จะเข้าปฏิกิริยาที่ เมอร์คิวรีเนียมไอออนทำให้เกิดการเติมแบบมาคอฟนิคอฟ (markovnikov orientation)



จากนั้นเมื่อทำการรีดักชัน (reduction) เมอร์คิวรีเนียมไอออนจะถูกแทนที่ด้วยไฮโดรเจน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอีเทอร์ตามต้องการ



## 2.3 สารประกอบซีโอไลต์

ซีโอไลต์ ประกอบไปด้วยสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต(aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างแบบสามมิติซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันของ tetrahedron ของ aluminum primary unit  $[AlO_4]^{5-}$  และ tetrahedron ของ silicon primary unit  $[SiO_4]^{4-}$  tetrahedral ทั้งสองนี้มีชื่อเรียกอีกอย่างว่า T อะตอม เนื่องมาจากโครงสร้างในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 tetrahedron ของ aluminium primary unit และ tetrahedron ของ silica primary unit<sup>[5]</sup>

Tetrahedra ทั้งสองชนิดจะเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า secondary building unit โดยการใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกัน ซึ่งจะทำให้เกิดประจุลบขึ้นภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ โดยปริมาณความเป็นลบจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ aluminium tetrahedron ที่เชื่อมกัน และเพื่อให้ทั้งโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นกลางจึงต้องมีไอออนบวก (cation) ทำหน้าที่ดุลประจุ นอกจากนี้การเชื่อมต่อของ T อะตอม ยังทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความเป็นรูพรุนที่มีขนาดแน่นอน

secondary building unit จะประกอบกันเป็น polyhedra ซึ่งจะรวมตัวกันได้เป็นเซลล์หน่วย (unit cell) อันเป็นโครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซีโอไลต์มีหลายชนิด เช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X ซีโอไลต์ Y ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นต้นซึ่งจะมีรายละเอียดต่อไป

ซีโอไลต์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ตามลักษณะการเกิด ได้แก่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และจากการสังเคราะห์ แต่ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมจะได้รับการสังเคราะห์ซึ่งจะได้ซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง

## 2.4 สมบัติของซีโอไลต์และการประยุกต์ใช้<sup>[5]</sup>

### 2.4.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

จากที่กล่าวมาข้างต้นว่า ซีโอไลต์มีประจุบวกในโครงสร้างนอกจากเพื่อทำการดุลประจุแล้วชนิดของประจุบวกที่เปลี่ยนไปยังมีผลต่อปริมาณของรูพรุนและสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ประจุบวกในโครงสร้างสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามความเหมาะสมในการใช้งานซึ่งทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆดังนี้

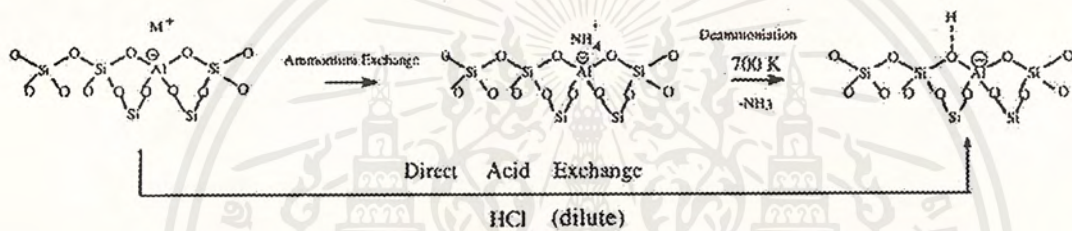
- ขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์และขนาดของประจุบวก
- ion exchange isotherm
- ความจำเพาะเจาะจงในการจับประจุบวกต่างๆของซีโอไลต์ ดังเช่น

ซีโอไลต์ Y เลือกจับ  $Cs > Rb > K > Na > Li$

ซีโอไลต์ X เลือกจับ  $Na > K > Rb > Cs > Li$

การนำสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนไปประยุกต์ใช้อาทิ การบำบัดน้ำเสีย ซีโอไลต์จะทำการจับสารอินทรีย์และโปรตีนต่างๆที่อยู่ในน้ำมาไว้ในโครงสร้าง และการบำบัดน้ำกระด้าง ดังเช่นการผสม ซีโอไลต์ A ลงในผงซักฟอกเพื่อกำจัดไอออนของแคลเซียมและแมกนีเซียม

ในงานวิจัยนี้จะทำการแลกเปลี่ยนไอออนชนิดเดียวที่อยู่ในซีโอไลต์ให้กลายเป็นไฮโดรเจน (ซีโอไลต์ในรูปกรด)

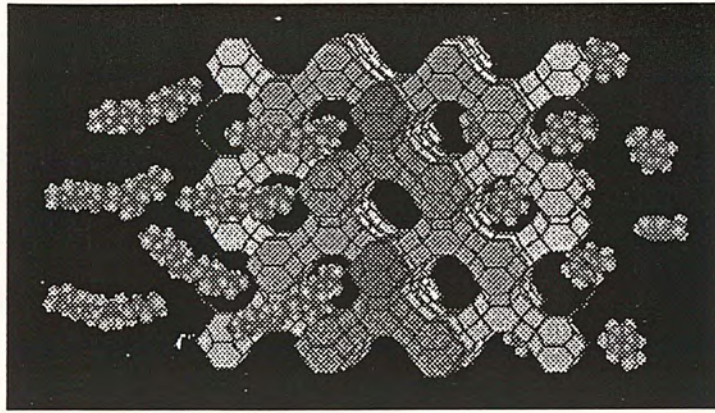


#### 2.4.2 การเป็นตัวดูดซับ (Adsorbent)

ซีโอไลต์มีโครงสร้างที่มีรูพรุนและมีหน้าตาที่มีขนาดแน่นอนทั้งโครงสร้าง ดังนั้นการที่ซีโอไลต์จะยอมให้โมเลกุลใดผ่านไปได้นั้น โมเลกุลดังกล่าวต้องมีขนาดวิกฤตต่ำกว่าขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์ ด้วยเหตุนี้ซีโอไลต์จึงได้ชื่อว่า "ตะแกรงระดับโมเลกุล" (molecular sieve) การนำสมบัติในด้านนี้มาใช้ได้อาทิ ใช้เป็นสารดูดซับน้ำ (drying agent) เช่น ซีโอไลต์ A

#### 2.4.3 การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

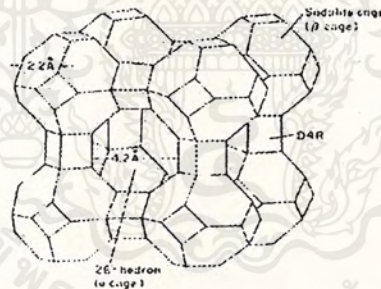
เนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบอนินทรีย์จึงสามารถในอุณหภูมิสูงและจากการที่ซีโอไลต์มีสมบัติการคัดเลือกรูปร่างและขนาดโมเลกุล (shape and size selectivity) รวมถึงความสามารถในการปรับเปลี่ยนโครงสร้าง (tunable site) จึงเป็นผลให้ซีโอไลต์สามารถนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้



รูปที่ 2.2 รูปแบบการการเกิดปฏิกิริยาในโมเลกุลซีโอไลต์

### 2.5 ซีโอไลต์ A

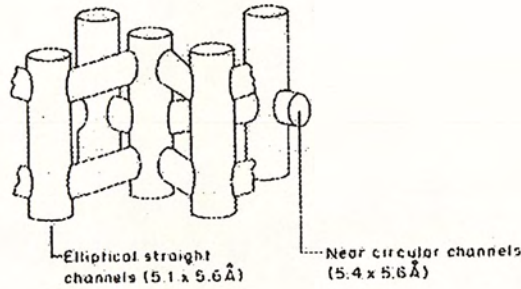
ซีโอไลต์ A มีรูพรุนแบบโพรง(cage) โครงสร้างของซีโอไลต์ A เกิดจากการต่อกันของโซดาไลต์ เคจ (sodalite cage) ซึ่งทำให้ซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดเล็ก มีขนาดหน้าตาต่าง 4.2 อังสตรอม อัตราส่วนของซิลิกอน ต่อ อลูมิเนียม สูง ในช่วง 1-1.5 จึงทำให้ซีโอไลต์ A มีอันตรกิริยากับโมเลกุลที่มีขั้วสูงที่ผ่านเข้าไปในโพรง ดังนั้นจึงนำซีโอไลต์ A ทำเป็นสารดูดความชื้น เช่น ดูดซับน้ำ ดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซีโอไลต์ A<sup>[6]</sup>

### 2.6 ซีโอไลต์ ZSM-5

ZSM-5 มีรูพรุนแบบท่อ(channel) มีอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกา และอะลูมินา มากกว่า 10 โครงสร้างของ ZSM-5 เรียกว่า เพนตะซิล (pentasil) ซึ่งทำให้ทนต่ออุณหภูมิสูงและมีเสถียรภาพในสภาวะกรด ZSM-5 จัดว่าเป็นโครงสร้างที่ไม่ชอบน้ำ(hydrophobic) และการที่โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นท่อ 2 ท่อที่ติดกัน ณ ตำแหน่งนั้นจึงไม่เกิดเป็นคอขวดซึ่งเป็นผลให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่เช่น coke ไม่สามารถก่อตัวขึ้นภายใน ด้วยเหตุนี้จึงนิยมนำ ZSM-5 มาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากจะสูญเสียสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ช้า(low deactivation)

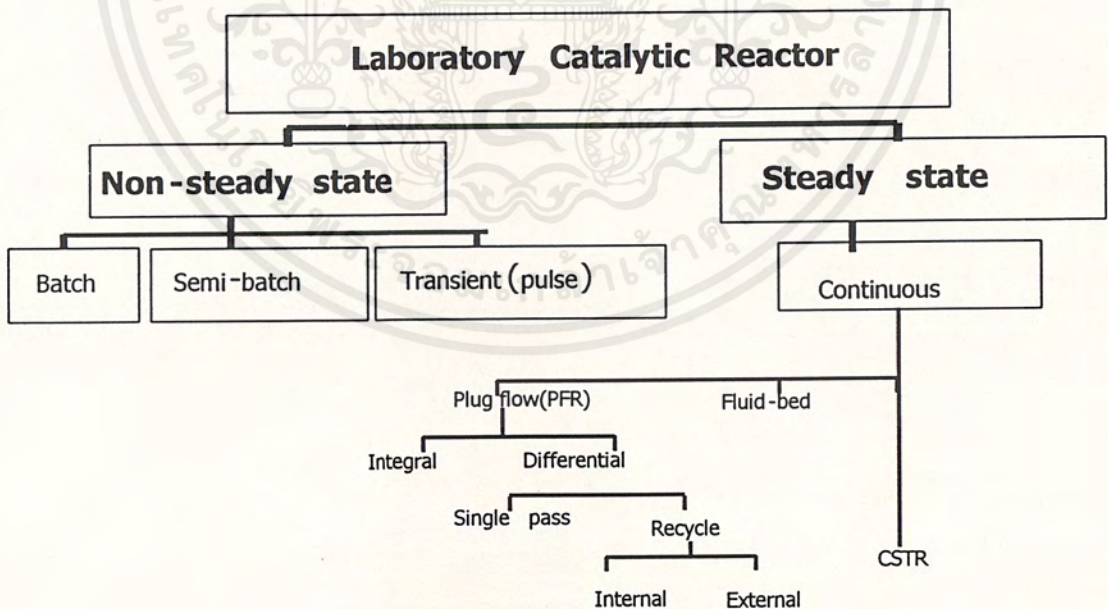


รูปที่ 2.4 รูปพรุนของ ZSM-5<sup>[6]</sup>

## 2.7 Pulse reactor<sup>[7]</sup>

เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับห้องปฏิบัติการสามารถแบ่งได้หลายลักษณะ อาทิ

1. แบ่งตามสถานะที่ขึ้นกับเวลา (Time dependencies) ซึ่งได้แก่ สถานะคงตัว (steady state) และสถานะที่ไม่คงตัว (non-steady state)
2. แบ่งตามลักษณะการเปลี่ยนแปลง (conversion level) ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงแบบรวม (Integral) และการเปลี่ยนแปลงแบบอนุพันธ์ (Differential)
3. ลักษณะการไหล (Flow pattern)



รูปที่ 2.5 การแบ่งประเภทของ reactor ในระดับห้องปฏิบัติการ<sup>[7]</sup>

ในที่นี้จะกล่าวถึงการแบ่งตาม แบ่งตามสถานะที่ขึ้นกับเวลา

- **ระบบที่มีสถานะคงตัว** คือระบบที่ตัวแปรต่างๆในการทดลองเช่น อุณหภูมิ, ความเข้มข้น ณ เวลาใดๆไม่แปรผันไปตามเวลา โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวจะเกิดขึ้นในระบบของ continuous reactor ที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะมีอัตราการไหลเข้าและออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง และคงที่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอยู่ในรูปฟุ้งกระจาย (Fluidized bed) หรืออยู่กับที่ (fixed bed) ก็ได้

- **ระบบที่มีสถานะไม่คงตัว** คือระบบที่ตัวแปรต่างๆในการทดลองเช่น อุณหภูมิ, ความเข้มข้น ณ เวลาใดๆแปรผันไปตามเวลาโดยลักษณะดังกล่าวจะเกิดขึ้นในระบบ batch reactor, semi-batch reactor และ transient reactor (pulse reactor)

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาดูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิด pulse reactor ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (continuous reactor) ที่ปฏิบัติงานภายใต้ระบบที่มีสถานะไม่คงตัว กล่าวคือ สารตั้งต้นจะถูกฉีดเข้าในระบบเป็นช่วงๆ ที่ต่อเนื่อง โดยผ่านเข้าไปยังระบบก๊าซตัวพา ซึ่งจะทำหน้าที่พาสารตั้งต้นไปยังตำแหน่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควบคุมอุณหภูมิไว้คงที่ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกพาไปยังอุปกรณ์ตรวจสอบที่ต่อตรงกับเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งระบบการตรวจสอบลักษณะดังนี้ถูกเรียกว่า on-line analysis

ดังในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียม เครื่องปฏิกรณ์พัลส์ (pulse reactor) โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุไว้ในหลอดขนาดเล็ก (capillary tube) แล้วบรรจุไว้ใน injector port ของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี จากนั้นสารตั้งต้นที่ทำการผสมให้ได้อัตราส่วนตามที่ต้องการแล้วนั้นจะถูกฉีดเข้าสู่ injector port ด้วยเข็มฉีดยาขนาด 1 ไมโครลิตรในสถานะของเหลว เมื่อสารตั้งต้นผ่านเข้าไปยัง injector port ที่ตั้งอุณหภูมิไว้เท่ากับที่ใช้ทำปฏิกิริยา (120-160 °C) แล้วนั้นสารตั้งต้นจะกลายเป็นไอในทันที จากนั้นก๊าซตัวพาซึ่งไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้คือก๊าซไนโตรเจน จะพาสารตั้งต้นไปยังตำแหน่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ จากนั้นทั้งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลืออยู่จะถูกพาผ่านลงสู่ระบบตรวจหาของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีเพื่อให้สารที่ปนกันมานั้นเกิดการแยกตัวกัน ต่อมาสารจะถูกส่งผ่านไปยังระบบตรวจสอบ (detector) ซึ่งปริมาณของสารต่างๆที่ผ่านเข้าไปยังระบบตรวจสอบจะรายงานออกมาเป็นโครมาโทแกรม ซึ่งพื้นที่ใต้พีคจะแปรผันตามปริมาณสารที่ผ่านเข้าไปยังระบบตรวจสอบ

ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์พัลส์ คือทำให้ทราบถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช่วงเริ่มต้น (initial rate of reaction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการศึกษานี้ซึ่งไม่สามารถที่จะเก็บข้อมูลประเภทนี้ได้ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่นๆ เหตุที่ เครื่องปฏิกรณ์พัลส์ สามารถเก็บข้อมูลนี้ได้เนื่องจากสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยานั้นผ่านเข้าไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเวลาที่สั้นมากและด้วยปริมาณที่น้อยนั่นเอง นอกเหนือจากที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นผู้วิจัยยังสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา

ใดๆได้ถ้าทำการฉีดสารตั้งต้นติดต่อกันเป็นจำนวนหลายๆ pulse ความเปลี่ยนแปลงที่ติดตามได้นั้นจะ  
ได้แก่ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาผ่านไปซึ่งอาจจะลดลงหรือเพิ่มขึ้น รวมไปถึงการเสื่อม  
สภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ในทางอุตสาหกรรมนั้นจะใช้เครื่องปฏิกรณ์พัลส์ ในการจำลองสภาวะ  
ต่างๆที่สนใจก่อนที่จะนำไปศึกษาต่อด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่กว่าเช่น fixed bed reactor จาก  
นั้นจึงจะนำข้อมูลต่างๆที่ศึกษาได้ไปใช้ในการปฏิบัติงานจริงในอุตสาหกรรม



## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 สารเคมี

1. สารแขวนลอยซิลิกา(Ludox) 40%
2. โซเดียมอลูมิเนต ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ )
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
4. เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr , $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}$ )
5. โซเดียมเตตระโบเรต ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )
6. แอมโมเนียมไนเตรท ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
7. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์( $\text{NH}_4\text{OH}$ )
8. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
9. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthaleine)
10. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP,  $\text{KHC}_8\text{H}_8\text{O}_2$ )
11. ซีโอไลต์ A
12. เทอร์เชียรีบิวทานอล (t-butanol)
13. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
14. แอมโมเนียมโมลิบเดต
15. โซเดียมไฮโดรเจนซัลเฟต
16. คลอโรฟอร์ม
17. แอมโมเนียมอะซิเตต
18. กรดอะซิติก
19. 8-hydroxyquinoline
20. กรดทาร์ทาริก
21. ไยแก้ว

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. บีเปต 5, 10 และ 25 ml
2. บีกเกอร์พลาสติก
3. ช้อนตักสาร

4. ขวดวัดปริมาตร 100 และ 250 ml
5. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
6. ขวดสามคอ
7. magnetic stirrer
8. oil bath
9. เครื่องปั่นกวน
10. อุปกรณ์ควบคุมแรงดัน
11. เทอร์โมมิเตอร์
12. ตู้อบ (50-200 °C)
13. เครื่อง X-ray powder diffractometer (XRD)
14. เครื่อง Scanning electron microscope (SEM)
15. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph)
16. บิวเรต
17. เครื่องโฟเทนทีโอมิเตอร์
18. ชุดกรองลดความดัน
19. กระดาษกรองเบอร์ 42
20. เต้าเผาแบบท่อ
21. เครื่องชั่งสารอย่างละเอียด
22. ภาชนะบรรจุตัวอย่าง (vial)
23. ชุดให้ความเย็น
24. ขาตั้ง และที่จับ (clamp)
25. หลอด capillary
26. เครื่องให้ความร้อน (heating mantle)

### 3.3 ขั้นตอนการวิจัย

#### ตอนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการตรวจสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Si/Al เท่ากับ 15
- การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Si/Al เท่ากับ 20
- การเปลี่ยนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดให้อยู่ในรูปกรด
- การทดสอบหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- การหาปริมาณ ซิลิกอน และ อลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา

## ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ MTBE

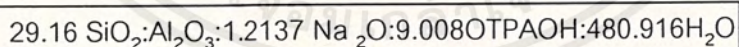
- การเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ชนิด pulse
- การศึกษาถึงผลของ contact time โดยการเปลี่ยนปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตั้งแต่ 0.5 และ 4 มิลลิกรัม โดยใช้สารตั้งต้นคงที่ ปริมาตร 1 ไมโครลิตร
- การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ 120 , 140 และ 160°C
- การศึกษาถึงผลของปริมาณของสารตั้งต้นโดยเปลี่ยนอัตราส่วนของ t-butanol ต่อ methanol ดังนี้ 1 : 1.5 และ 1:2.8
- การศึกษาถึงผลของปริมาณซิลิกอนและอลูมิเนียมในซีโอไลต์โดยใช้ HZSM-5 ทางการค้า และ HZSM-5 ที่มี Si/Al เท่ากับ 15 และ 20
- การศึกษาถึงผลของส่วนผสมระหว่างซีโอไลต์ A และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้โดยทำการผสมซีโอไลต์ A ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

### 3.4 วิธีการวิจัย

#### ตอนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 3.4.1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Si/Al เท่ากับ 15 [ZSM-5 (15)]<sup>[8]</sup>

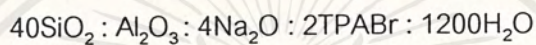
- ละลาย fumed silica ปริมาณ 5.052 กรัม ด้วย TPAOH 26.4525 กรัม เก็บไว้เป็นส่วนที่ 1
- ทำการผสมโซเดียมอลูมิเนต 0.4948 กรัม กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.0413 กรัม เป็นส่วนที่ 2
- ผสมส่วนที่ 1 และ 2 เข้าด้วยกัน แล้วจึงเติมน้ำกลั่นจำนวน 3.8287 กรัม ปั่นจนจนเป็นเนื้อเดียวกันจะต้องประกอบเจลดังนี้



- นำไปบรรจุในภาชนะควบคุมความดัน แล้วนำไปอบที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 วัน
- นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกด้วยเครื่อง กรองสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมี pH 9
- นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C
- นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่อง X-ray powder diffractometer (XRD) และ เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ต่อไป

### 3.4.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 20 [ZSM-5 (20)]<sup>[9]</sup>

- ซิงโครเนียมไฮดรอกไซด์จำนวน 13.87 กรัม แล้วละลายด้วยน้ำกลั่น จำนวน 13.87 กรัม ในขวดรูปชมพู่พลาสติกขนาด 250 ml
- ละลายเตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) จำนวน 0.8217 กรัมในสารละลายซิงโครเนียมไฮดรอกไซด์ข้างต้น
- ละลายโซเดียมอะลูมิเนต จำนวน 0.2673 กรัมในสารละลายผสม
- หยดสารแขวนลอย Ludox 40% จำนวน 9.2742 กรัม พร้อมกับปั่นกวนสารละลายผสมนี้ตลอดเวลา
- เติมน้ำกลั่นลงไป 9.2729 กรัม จะได้สารละลายที่มีองค์ประกอบเจلدดังนี้



- ทำการปั่นกวนสารละลายผสมเป็นเวลา 15 นาที
- เทสารผสมละลายที่ได้ลงในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง นำไปอบที่อุณหภูมิ 175°C เป็นเวลา 3 วัน
- นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่อง X-ray powder diffractometer (XRD) และ เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ต่อไป

### 3.4.3 การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปกรด<sup>[9]</sup>

- นำซีโอไลต์ไปเผาไล่เทมเพลตที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศของอากาศบริสุทธิ์ปราศจากความชื้น
- ทำการปั่นกวนซีโอไลต์ในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท ที่มีความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร พร้อมทั้งปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปกรอง
- ทำการปั่นกวนซีโอไลต์ในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท อีก 2 ครั้ง ด้วยสภาวะเดิม
- ล้างซีโอไลต์ที่ได้แล้วด้วยน้ำอุ่น
- นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- นำซีโอไลต์ไปเผาให้แอมโมเนียมไนเตรทสลายตัวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

## 3.4.4 การหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยใช้เทคนิคโพเทนซีโอเมตริกไทเทรชัน

- การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมิโซเดียมเตตระโบเรต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

1. ชั่งสารมาตรฐานปฐุมภูมิโซเดียมเตตระโบเรต ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) น้ำหนัก 1.9069 กรัม
2. ละลายด้วยน้ำและปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

- การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

1. ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 2.2 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่มีน้ำกลั่นอยู่
2. ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

- การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

1. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 28% ปริมาตร 0.8 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

- การไทเทรตเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

1. ปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตร แล้วใส่แท่งแม่เหล็กและจัดขั้วไฟฟ้าแก้ว (Glass electrode) ให้จุ่มลงในสารละลาย
2. ทำการวัดความต่างศักย์ก่อนหยดสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต
3. หยดสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่า pH ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH ของสารละลายคงที่
4. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์
5. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนปริมาตรของสารละลายโซเดียมเตตระโบเรต จาก 0.5 มิลลิลิตร เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่า pH มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์ที่ได้ ไทเทรตในครั้งแรก

- การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

1. ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
2. ใส่แท่งแม่เหล็กและจัดขั้วไฟฟ้าแก้วให้จุ่มลงในสารละลาย
3. วัดค่า pH ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
4. หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่า pH ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH คงที่
5. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์

6. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตร เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่า pH มีค่าเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งทราบได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตร ไทเทรนต์จากการไทเทรตครั้งแรก

-การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการไทเทรตย้อนกลับ

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ที่ผ่านการปรับปรุงให้มีคุณสมบัติเป็นกรดแล้ว น้ำหนัก 0.075 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. เติมแอมโมเนียมคลอไรด์จำนวน 0.10 กรัม
3. นำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนในอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
4. ใส่แท่งคนแม่เหล็กและจัดขั้วแก้วให้จุ่มลงในสารละลาย
5. ทำการวัดความต่างศักย์ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
6. หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ครั้งละ 0.2 มิลลิลิตรพร้อมวัดค่า pH ที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่า pH คงที่
7. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ที่วัดได้กับปริมาตรไทเทรนต์
8. คำนวณหาปริมาตรแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหลืออยู่ ทำให้ทราบความเป็นกรดในซีโอไลต์

### 3.4.5 การหาปริมาณซิลิกอนและอลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา

-การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการหาปริมาณซิลิกอน

#### 1. สารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต

- ละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต 8 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน
- เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จำนวน 9 มิลลิลิตร
- ปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### 2. ตัวรีดิวซ์

- สารละลาย 1 : ละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลเฟต ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 70 มิลลิลิตร
- สารละลาย 2 : ละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลเฟตที่ปราศจากน้ำในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 มิลลิลิตรจากนั้นจึงเติม 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid จำนวน 0.16 กรัม
- ผสม สารละลาย 1 และ 2 เข้าด้วยกันแล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น

\*\*\*สารละลายนี้ต้องเตรียมใหม่ก่อนใช้ทุกครั้ง \*\*\*\*

### 3. สารละลายกรดทาร์ทาริก

- ละลายกรดทาร์ทาริก 5 มิลลิลิตร ในน้ำปราศจากไอออนแล้วทำการปรับปริมาตร ให้เป็น 50 มิลลิลิตร

### 4. สารละลาย 30 เปอร์เซนต์โซเดียมไฮดรอกไซด์

- ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เม็ด จำนวน 45 กรัมในน้ำปราศจากไอออน ปริมาณ 150 มิลลิลิตร

### 5. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1:1

- ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 25 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนให้เป็น 50 มิลลิลิตร

### - สารเคมีที่ใช้ในการหาปริมาณอะลูมิเนียม

#### 1. อะซีเตตบัฟเฟอร์

- ละลายแอมโมเนียมอะซีเตต 25 กรัม และ กรดอะซิติก(100 %) จำนวน 5 มิลลิลิตร ในน้ำปราศจากไอออน แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร

#### 2. reagent solution

- นำ 8-hydroxyquinoline 2 กรัม ละลายใน คลอโรฟอร์มที่พอเพียงแล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร

### - การเตรียมสารละลายซีโอไลต์

- 1.เผาซีโอไลต์ [ZSM-5 (15) และ ZSM-5 (20)] ที่ 600 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในเตาเผา
- 2.ชั่งซีโอไลต์ที่เผาแล้วจำนวน 50 มิลลิกรัมในครุชีเบล(crucible) คลาดเคลื่อนได้ไม่เกิน 1 มิลลิกรัม
- 3.เติมสารละลาย 30 เปอร์เซนต์ ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ จำนวน 5 มิลลิลิตร ลงในข้อ 2 เมาของผสมด้วย gas burner เป็นเวลา 15 นาที สารที่ได้จะมีสีดำ
- 4.ล้างครุชีเบลด้วยน้ำร้อน เก็บสารละลายที่ได้ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วย กรดไฮโดรคลอริก 1:1
- 5.ปิเปตสารละลายในข้อ 5 จำนวน 10 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน
6. ปิเปตสารละลายในข้อ 6 จำนวน 10 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้สารละลายซีโอไลต์ที่พร้อมนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ ซิลิกอนและอะลูมิเนียมต่อไป

#### - การหาปริมาณซิลิกอนในซีโอไลต์

1. ทำการปรับ pH สารละลายซีโอไลต์ที่เตรียมได้ ให้อยู่ในช่วง 1.4 – 1.7
2. ปิเปตสารละลายในข้อ 1 จำนวน 10 มิลลิลิตร นำมาเติมกรดทาทาริก จำนวน 5 มิลลิลิตร และ เดิมต์วีรด์ 1 มิลลิลิตร
3. ปรับปริมาตรสารในข้อ 2 ให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น แล้วทิ้งไว้ 20 นาที
4. นำสารละลายมาวัดการดูดกลืนแสง ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่ความยาวคลื่น 815 นาโนเมตร แล้วเทียบกับกราฟการดูดกลืนแสงที่ได้กับกราฟการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานจะทำให้ทราบปริมาณซิลิกอนในซีโอไลต์

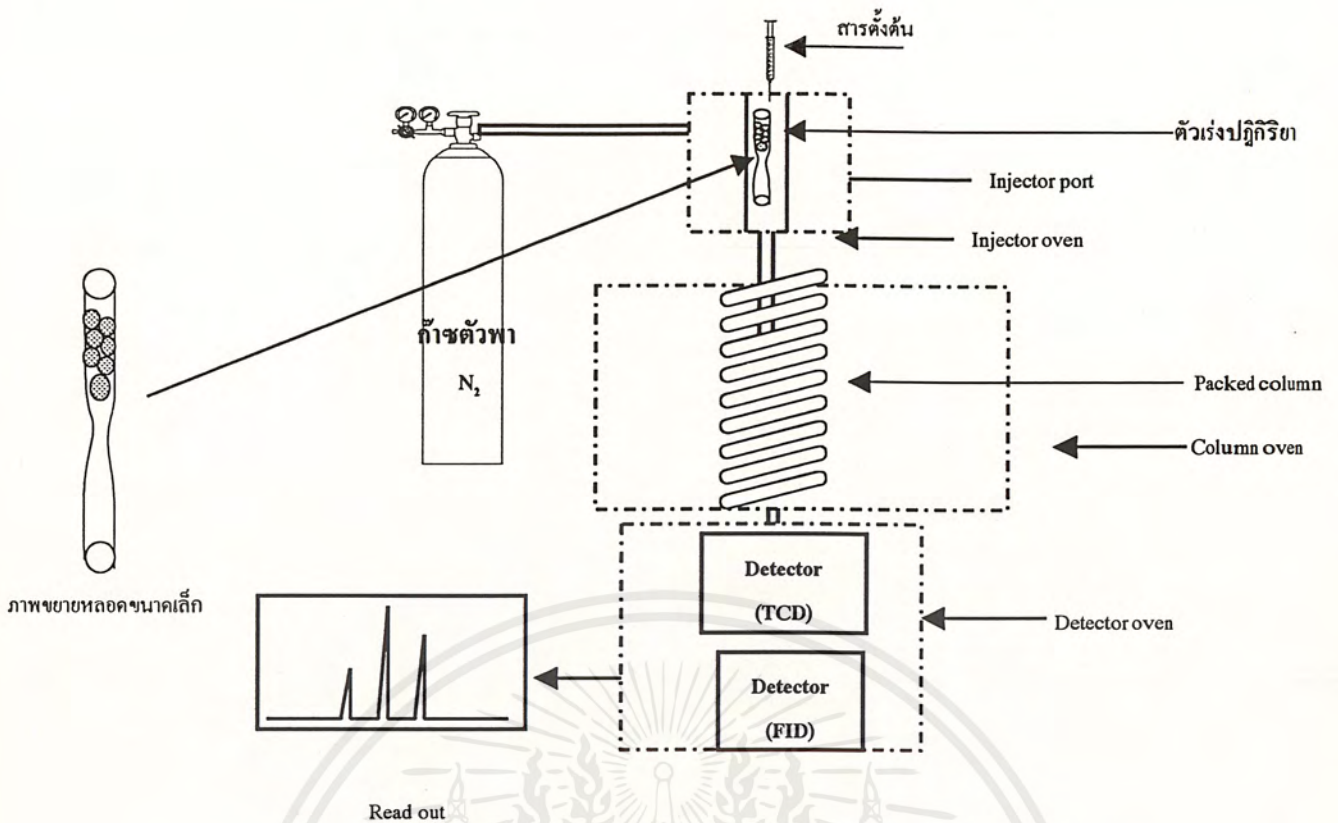
#### - การหาปริมาณอะลูมิเนียมในซีโอไลต์

1. ปิเปตสารละลายซีโอไลต์ 30 มิลลิลิตร แล้วเติม อะซิเตต บัฟเฟอร์ 3 มิลลิลิตร
2. นำสารละลายในข้อ 1 มาสกัดด้วย reagent solution ปริมาณ 20 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายส่วนที่เป็นสารอินทรีย์มาทำการวัดการดูดกลืนแสงด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่ความยาวคลื่น 410 นาโนเมตรแล้วเทียบค่าการดูดกลืนแสงที่ได้กับกับกราฟการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานจะทำให้ทราบปริมาณอะลูมิเนียมในซีโอไลต์

### ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ MTBE

#### 3.4.6 .การเตรียม reactor

- ทำการตั้งยึดหลอดขนาดเล็ก (capillary) โดยใช้แหล่งความร้อนจากเทียนไข ให้เป็นดังในภาพขยายของหลอดขนาดเล็กในรูปที่ 3.1
- นำซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดไปอัดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดแผ่น
- บดซีโอไลต์ที่เป็นแผ่นแล้วแยกขนาดด้วยตะแกรงขนาด 20-30 เมช (mesh)
- บรรจุซีโอไลต์ที่เป็นเม็ดแล้วลงในหลอดขนาดเล็ก
- ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่ต้องการ (ดังตารางที่ 3.1)
- บรรจุหลอดขนาดเล็กลงใน injector port ของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟดังในรูปที่ 3.1 แล้วทำการตั้งอุณหภูมิไว้ให้เท่ากับที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา
- ทำการให้อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที
- สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาจะถูกฉีดด้วยเข็มฉีดยาที่ injector port



รูปที่ 3.1 การเตรียมเครื่องปฏิกรณ์

### สภาวะของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

Injector port = อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังตารางที่ 3.1

Column = carbowax packed column 1.5 m.

Column oven = 60 °C เป็นเวลา 1 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 25 °C ต่อ นาที แล้วคงไว้ที่ 150 °C เป็นเวลา 8 นาที

อัตราการไหลของก๊าซตัวพาไนโตรเจน = 25 มิลลิลิตร/นาที

Detector oven (TCD) = 200 °C

Detector oven (FID) = 200 °C

Detector ที่ใช้ได้แก่ TCD และ FID

### 3.4.7 การสังเคราะห์ MTBE

1. ทำการฉีดสารตั้งต้นผ่านทาง injector port ของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟปริมาณ 1 ไมโครลิตร
2. ในแต่ละขั้นตอนที่ศึกษาจะทำการฉีดสารตั้งต้นทั้งสิ้น 10 ครั้ง (pulse) เว้นช่วง 10 นาทีในการฉีด pulse ต่อไป
3. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี
4. นำโครมาโทแกรมที่ได้เทียบกับโครมาโทแกรมมาตรฐาน แล้วทำการคำนวณหาปริมาณ MTBE ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ดังวิธีในภาคผนวก ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 21 ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองในแต่ละรอบจะทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่

ตารางที่ 3.1 ลำดับขั้นตอนในการศึกษาการสังเคราะห์ MTBE

ปัจจัยที่ศึกษา	อุณหภูมิ (°C)	MeOH : <i>t</i> -BuOH (mol : mol )	ปริมาณซีโอไลต์ ( mg )	ชนิดซีโอไลต์
Contact time เมื่อ	160	1.1	0.5	HZSM-5(15)
ปริมาณปริมาตร	160	1.1	2	HZSM-5(15)
สารตั้งต้นคงที่	160	1.1	4	HZSM-5(15)
อุณหภูมิ	120	1.1	2	HZSM-5(15)
	140	1.1	2	HZSM-5(15)
	160	1.1	2	HZSM-5(15)
ชนิดของซีโอไลต์	140	1.5	2	HZSM-5(15)
	140	1.5	2	HZSM-5(20)
	140	1.5	2	ซีโอไลต์ที่ใช้ทางการค้า
อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ <i>t</i> -BuOH	140	1.5	2	HZSM-5(15)
	140	2.8	2	HZSM-5(15)
ซีโอไลต์ที่ผสม NaA 10%	140	1.5	2	HZSM-5(15)

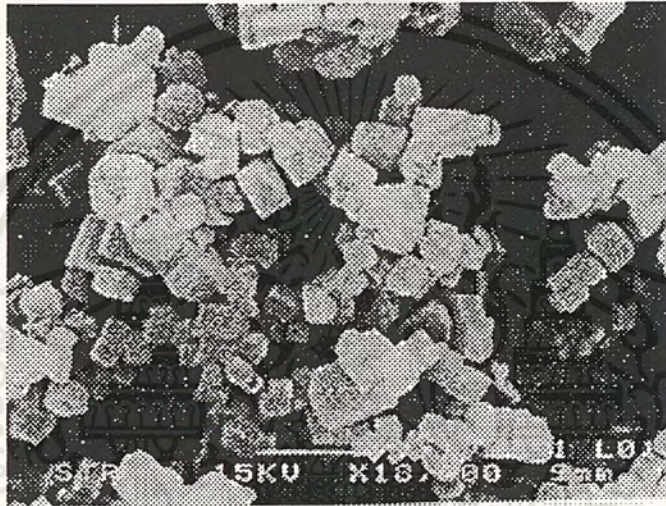
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

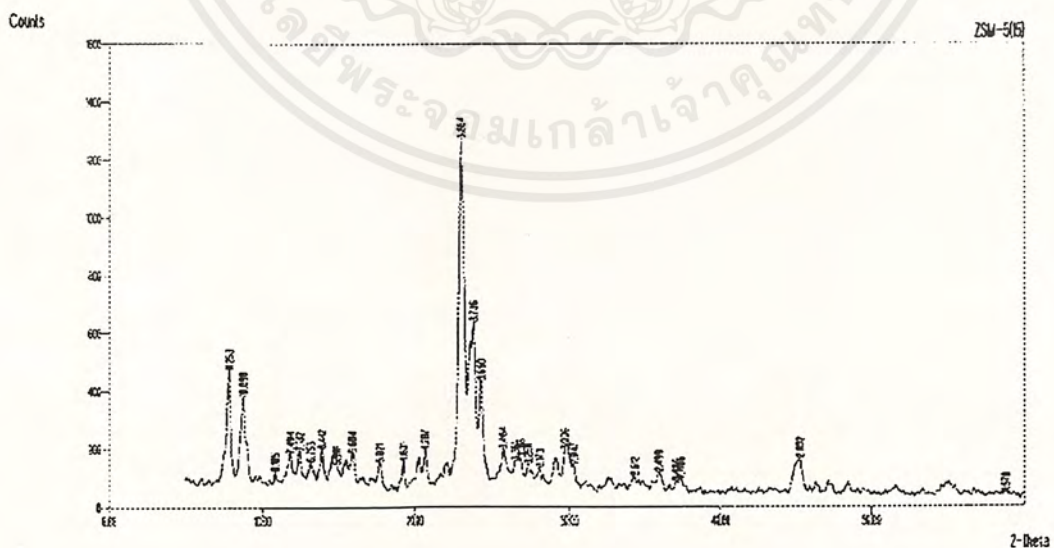
#### ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ZSM-5 ในรูปกรดที่มี Si/Al= 15 [ZSM-5 (15)]

หลังจากสังเคราะห์ซีโอไลต์แล้วจะทำการตรวจสอบโครงสร้างโดยการตรวจสอบรูปร่างผลึกโดยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงผลึกได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



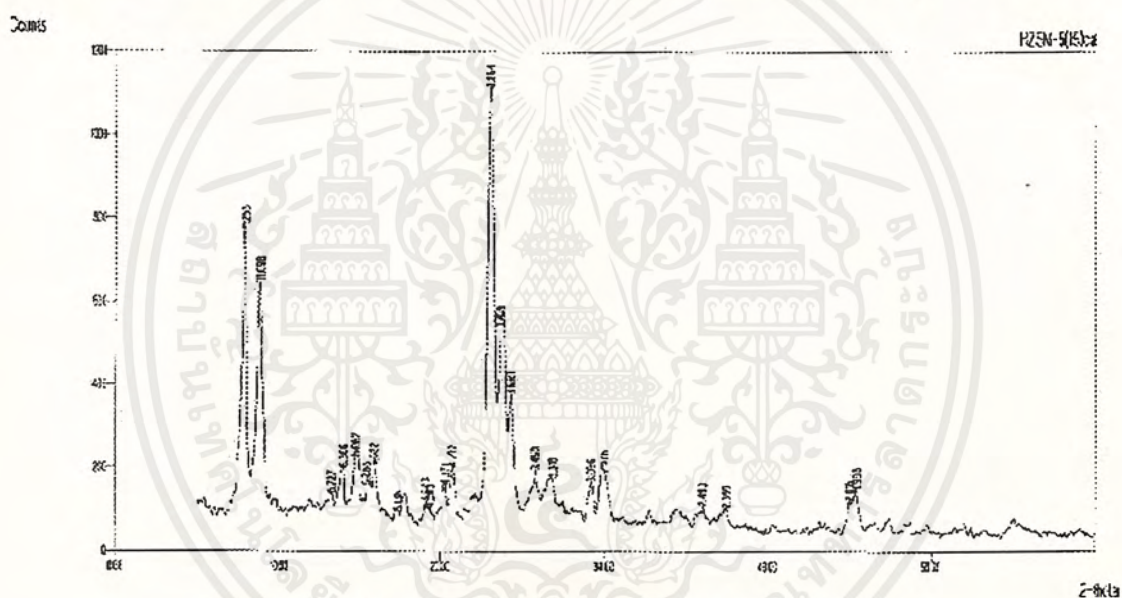
รูปที่ 4.1 รูปร่างผลึกของซีโอไลต์ NaZSM-5(15)



##### รูปที่ 4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในซีโอไลต์ NaZSM-5(15) ก่อนเผาไล่เทมเพลตอินทรีย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟที่ได้จากการวัดค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใน NaZSM-5(15) พบว่าที่  $2\theta$  เท่ากับ 7, 9 และ 25 เป็นตำแหน่งที่มีความเข้มของรังสีเอ็กซ์สูงสุด ซึ่งเมื่อนำไปเทียบกับค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใน NaZSM-5 มาตรฐานแล้วพบว่าเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จริง และภาพจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำให้เราทราบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะเป็นผลึกที่มีลักษณะเหลี่ยมจากนั้นได้นำซีโอไลต์ที่ผ่านการยืนยันโครงสร้างดังข้างต้นไปทำการเผาไล่เทมเพลตออกจากโครงสร้างที่อุณหภูมิ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  แล้ว นำซีโอไลต์นี้ไปเปลี่ยนให้อยู่ในรูปกรดโดยการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  เพื่อไล่ก๊าซแอมโมเนียออก หลังจากขั้นตอนดังกล่าวซีโอไลต์อยู่ในรูปกรด จากนั้นจะนำไปทำการตรวจสอบโครงสร้างโดยตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึกอีกครั้งได้ผลดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในซีโอไลต์ HZSM-5 (15)

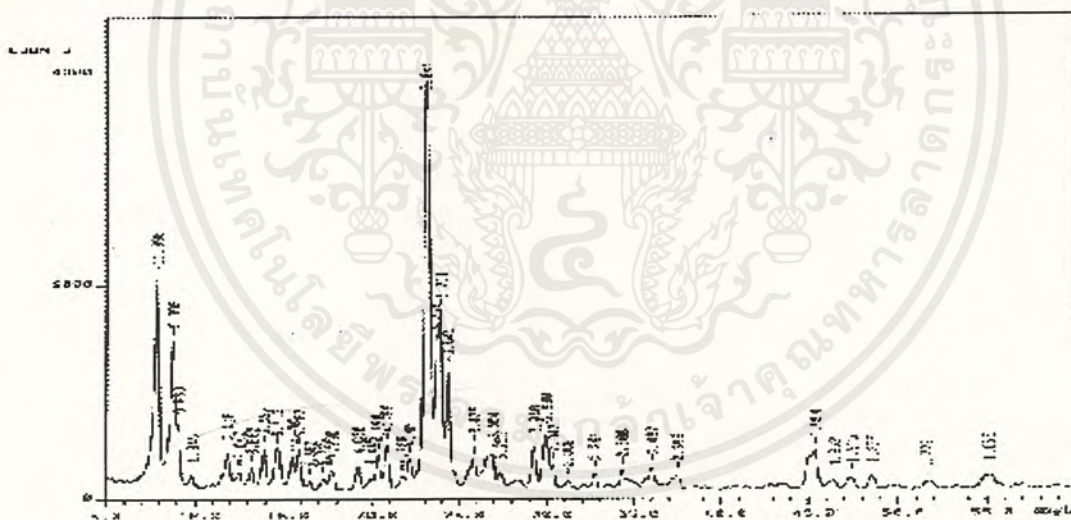
เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทั้งใน NaZSM-5 (15) และ HZSM-5 (15) กับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์ ZSM-5 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เตรียมได้มีตำแหน่งพิกที่  $2\theta$  ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มาตรฐาน จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็น ZSM-5 ดังต้องการ

#### 4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ZSM-5 ในรูปกรดที่มี Si/Al= 20 [HZSM-5 (20)]

หลังจากสังเคราะห์ซีโอไลต์แล้วจะทำการตรวจสอบโครงสร้างโดยการตรวจสอบรูปร่างผลึกโดยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงผลึก ได้ผลดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ



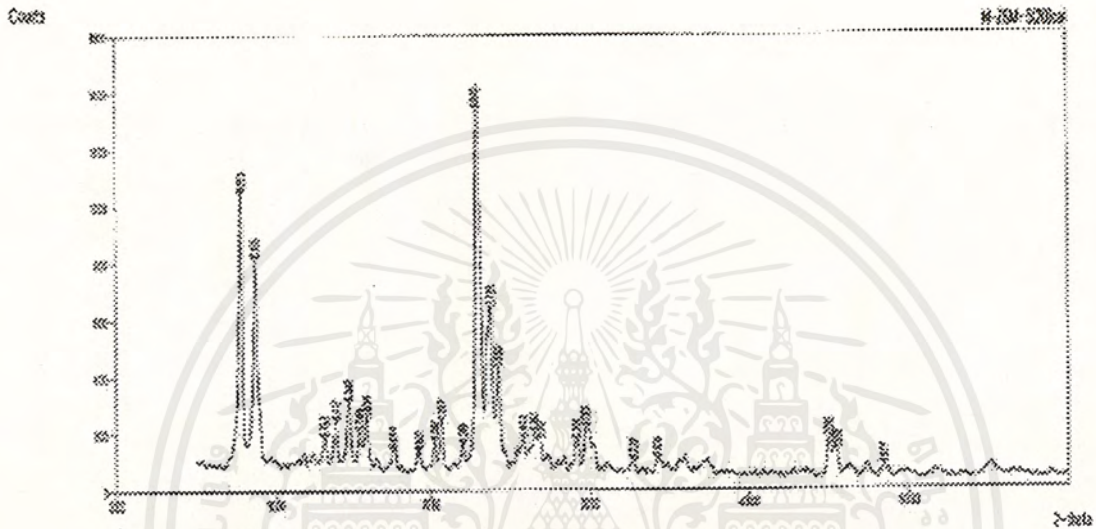
รูปที่ 4.4 รูปร่างผลึกของซีโอไลต์ Na ZSM-5 (20)



รูปที่ 4.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในซีโอไลต์ NaZSM-5(20) ก่อนการเผาได้เทมเพลตอินทรีย์

จากกราฟที่ได้จากการวัดค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใน NaZSM-5 (20) พบว่าที่ 20 เท่ากับ 7.96 , 8.84 และ 23.12 เป็นตำแหน่งที่มีความเข้มของรังสีเอ็กซ์สูงสุด ซึ่งเมื่อนำไปเทียบกับค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใน NaZSM-5 มาตรฐานแล้วพบว่าเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จริง และภาพจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำให้เราทราบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะ

เป็นผลึกที่มีลักษณะเหลี่ยมจากนั้นได้ทำการนำซีโอไลต์ที่ผ่านการยืนยันโครงสร้างดังข้างต้นไปทำการเผาไล่เทมเพลตออกจากโครงสร้างที่อุณหภูมิ 550 °C จากนั้นจะนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เพื่อไล่เอาแก๊สแอมโมเนียออกจากโครงสร้างเพื่อให้ซีโอไลต์อยู่ในรูปกรด จากนั้นจึงทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงผลึก ได้ผลดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในซีโอไลต์ HZSM-5 (20)

เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทั้งใน NaZSM-5(20) และ HZSM-5(20) กับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของซีโอไลต์ ZSM-5 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เตรียมได้มีตำแหน่งพิกที่ 2θ ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาตรฐาน จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็น ZSM-5

## ตอนที่ 2 การตรวจสอบสมบัติของซีโอไลต์

### 4.3 การหาปริมาณซิลิกอน และ อะลูมิเนียมในซีโอไลต์

การหาปริมาณซิลิกอน และ อะลูมิเนียมในซีโอไลต์ทำได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ของสารประกอบเชิงซ้อน Si ที่ความยาวคลื่น 815 นาโนเมตร และ Al ที่ความยาวคลื่น 410 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้เทียบกับกราฟการดูดกลืนแสงมาตรฐาน จะทำให้ทราบปริมาณของ Si และ Al ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ชนิดซีโอไลต์	น้ำหนักที่ใช้ (g)	Si		Al		Si/Al
		ค่าการดูดกลืนแสง	ปริมาณที่มี (mmol/g)	ค่าการดูดกลืนแสง	ปริมาณที่มี (mmol/g)	
H-ZSM-5 (15)	0.0556	0.594	15.7284	0.281	1.1151	14.1049
HZSM-5 (20)	0.0528	0.554	15.5852	0.07	0.7670	20.320

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงปริมาณซิลิกอนและอะลูมิเนียมของซีโอไลต์ในการทดลอง

จากผลการทดลองที่ได้จะเห็นได้ว่าค่าอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่หาได้มีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่คิดจากสูตรเจล เมื่อพิจารณาถึงความแตกต่างของอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของ HZSM-5 (15) ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีค่าน้อยกว่าสูตรเจลสามารถอธิบายได้ว่า เนื่องจากในการสังเคราะห์นั้นอะลูมิเนียมสามารถตกผลึกได้เร็วกว่าซิลิกอนจึงทำให้อะลูมิเนียมในโครงสร้างมีมาก ทำให้อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมมีค่าต่ำกว่าสูตรเจลและ เมื่อสามารถระบุได้ว่าค่าอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าต่างกันแล้วนั้น จะทำให้สามารถนำเอาซีโอไลต์ทั้งสองชนิดนี้ไปทำการวิเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์ที่มีต่อปริมาณของ MTBE และความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิด MTBE จากปฏิกิริยาได้

### 4.4 การหาความเป็นกรดของซีโอไลต์

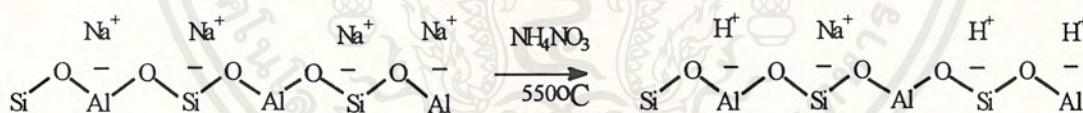
การหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ทำได้โดยการไทเทรตย้อนกลับด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน โดยทำการชั่งซีโอไลต์ที่อยู่ในรูปกรดแล้วให้น้ำหนักที่แน่นอน จากนั้นทำการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มากเกินไปในปริมาณที่แน่นอนจำนวน 25 มิลลิลิตร จากนั้นทำการไทเทรตแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่เหลืออยู่ด้วย กรดไฮโดรคลอริก แล้วคำนวณย้อนกลับจะทำให้ทราบถึงปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ชนิดซีโอไลต์	ปริมาณความเป็นกรด (mmol/g) ที่ ได้จากการไทเทรต	ปริมาณความเป็นกรด (mmol/g) ที่ หาได้จากปริมาณของอะลูมิเนียม
HZSM-5 (15)	1.0344	1.1151
HZSM-5 (20)	0.6977	0.7670

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงความเป็นกรดของซีโอไลต์ที่ได้จากการไทเทรต และ ที่คิดจากปริมาณของอะลูมิเนียม

\*หมายเหตุ ปริมาณความเป็นกรดที่หาได้จากปริมาณของอะลูมิเนียม คิดได้จากทฤษฎีที่ว่า ปริมาณของอะลูมิเนียมที่มีอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์จะเท่ากับปริมาณแคทไอออน (โปรตอน) ที่อยู่ภายในซีโอไลต์ โดยใช้ค่าปริมาณของอะลูมิเนียมที่หาได้จากขั้นตอนการหาอะลูมิเนียมในซีโอไลต์

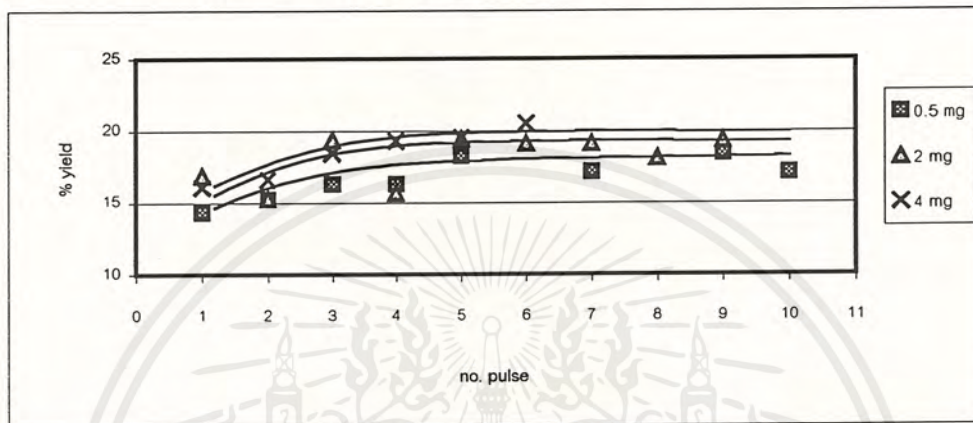
เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้จากการไทเทรตกับปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่คิดจากปริมาณของอะลูมิเนียมพบว่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้จากการไทเทรตมีค่าน้อยกว่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่คิดจากปริมาณของอะลูมิเนียมทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการทำการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง แอมโมเนียมไนเตรดกับไอออนของโซเดียม ในขั้นตอนของการทำให้อยู่ในรูปกรดเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ทำให้ปริมาณความเป็นกรดที่หาได้จริงมีค่าน้อยกว่าความเป็นกรดที่คิดจากปริมาณของอะลูมิเนียม



## ตอนที่ การสังเคราะห์ MTBE

### 4.5 การศึกษาถึงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาถึงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากระทำโดยการใช้ซีโอไลต์ ZSM-5 (15) น้ำหนักต่างๆ กัน คือ 0.5, 2 และ 4 มิลลิกรัมตามลำดับซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส สารตั้งต้นที่ใช้มีอัตราส่วนเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 1.1 ทำปฏิกิริยาโดยฉีดสารตั้งต้นครั้งละ 1 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1 และ 4.2

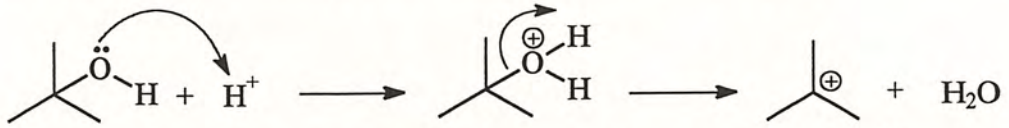


รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBEHเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำหนักต่าง ๆ กัน

ในรูปที่ 4.7 นั้นแกนนอนแสดงถึงปริมาณ pulse ที่ทำการฉีดสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยา และแกนตั้งแสดงถึงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE โดยจะเห็นได้ว่าใน pulse แรกที่ทำการฉีดสารตั้งต้นนั้น MTBE จะเกิดขึ้นในปริมาณที่น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับทุกๆ pulse และจะมีปริมาณ MTBE เกิดมากขึ้นเรื่อยๆเมื่อ pulse เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากในการทำปฏิกิริยาที่ pulse แรกนั้น *t*-butanol ซึ่งมีความเข้มข้นสูงกว่าเมทานอลนั้นจะสามารถถูกดูดซับไว้ได้ดีในซีโอไลต์และจากความรู้ที่ว่าปฏิกิริยา monomolecular reaction เกิดได้ง่ายกว่าปฏิกิริยา bimolecular reaction ดังนั้น *t*-butanol จึงสามารถเกิดการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลให้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซบิวทีนจึงเป็นผลให้ปริมาณ MTBE เกิดน้อยใน pulse แรกๆ และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปใน pulse ต่อๆไปนั้น เมทานอลนั้นก็จะถูกดูดซับอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปเรื่อยๆจนเมื่ออิ่มตัว bimolecular reaction จึงสามารถเกิดขึ้นได้มากขึ้นทำให้ปริมาณ MTBE ที่เห็นในรูปที่ 4.7 สูงขึ้นตามปริมาณ pulse ที่เพิ่มขึ้น

ในการศึกษาถึงผลของน้ำหนักของซีโอไลต์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE นั้นก็จะทำการพิจารณารูปที่ 4.7 ซึ่งแสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อน้ำหนักของซีโอไลต์เพิ่มขึ้น (Contact time เพิ่มขึ้น) ปริมาณของ MTBE ที่สังเคราะห์ได้ก็จะมีปริมาณมากขึ้นด้วยทั้งนี้เป็นผลมาจากตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งมีสมบัติเป็นกรดที่เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยามีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เทอร์เชียรีบิวทานอลและเมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ป้อนเข้ามามีโอกาสที่จะถูกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดนี้

protonated ได้มากขึ้น เป็นผลให้ MTBE ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สนใจเกิดในปริมาณที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณน้อย ๆ ซึ่งกลไกของการเกิด MTBE เป็นดังต่อไปนี้

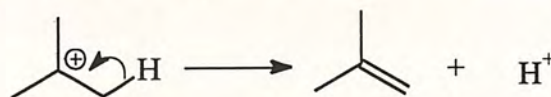


กล่าวคือเทอร์เชียรีวิทานอล จะถูกตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสมบัติเป็นกรด protonate จากนั้นจะเกิดเป็นสารมัธยันตร์ *t*-carbocation จากนั้นสารมัธยันตร์ซึ่งมีความว่องไวจะทำปฏิกิริยากับ เมทานอล ได้เป็น MTBE ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราสนใจดังภาพข้างล่าง



รูปที่ 4.8 แสดง เปอร์เซนต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำหนักต่าง ๆ กัน

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าเปอร์เซนต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้น จะมีมากขึ้นเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้น้อยลงทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยานั้นไม่เพียงจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น MTBE ที่เราสนใจเท่านั้นแต่ยังสามารถที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นได้อีกด้วยเช่น ในขั้นตอนที่เทอร์เชียรีวิทานอลถูกprotonate แล้วจะเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารมัธยันตร์ *t*-carbocation นั้นถ้าไม่มีเมทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์นี้ตัวสารมัธยันตร์เองสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาหายไปเป็น ไอโซบิวทีน โดยปฏิกิริยา Monomolecular Reaction ดังภาพข้างล่างนี้

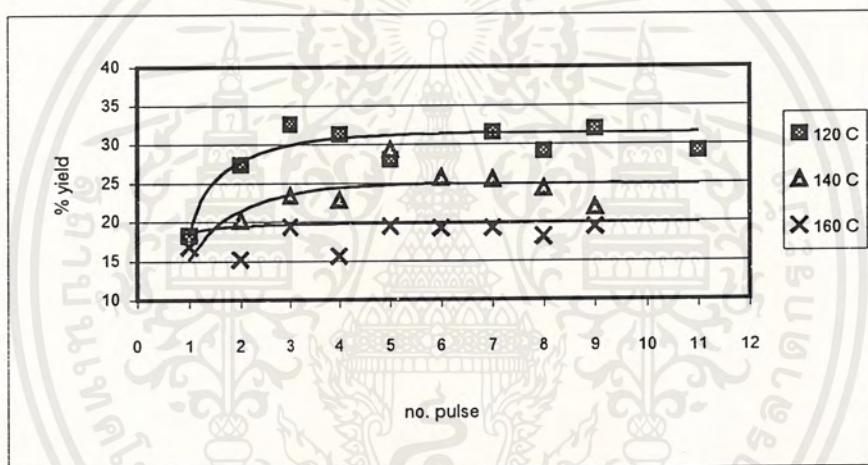


ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาแบบ monomolecular reaction นี้สามารถที่จะเกิดได้มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาไปเป็น MTBE ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบ bimolecular reaction โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงเริ่มต้นของ

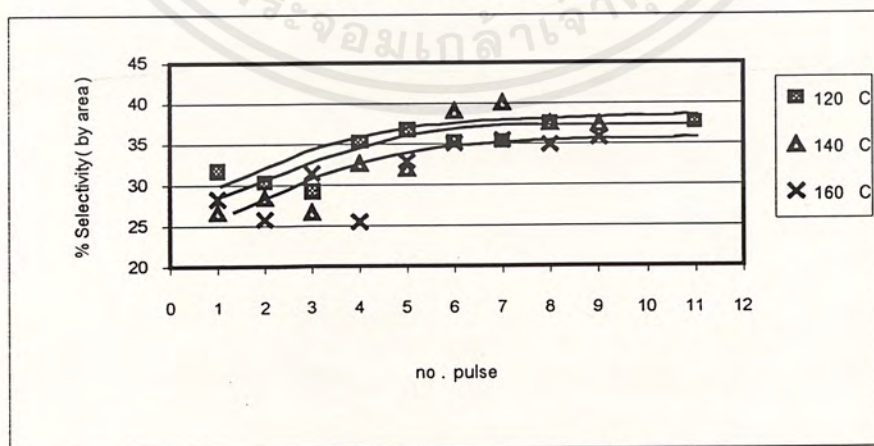
การเกิดปฏิกิริยา (initial rate of reaction) เนื่องจากใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาแบบ monomolecular น้อยกว่าปฏิกิริยาแบบ bimolecular เพราะไม่ต้องเข้าชนกับสารตั้งต้นตัวอื่นซึ่งถ้าสารตั้งต้นตัวอื่นมีปริมาณน้อยโอกาสที่จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการก็จะมีโอกาสที่น้อยลงไปด้วย ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีปริมาณมากขึ้น ไอโซบิวทีนก็สามารถเกิดได้มากตามไปด้วยเป็นผลให้ เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อยลง

#### 4.6 การศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ

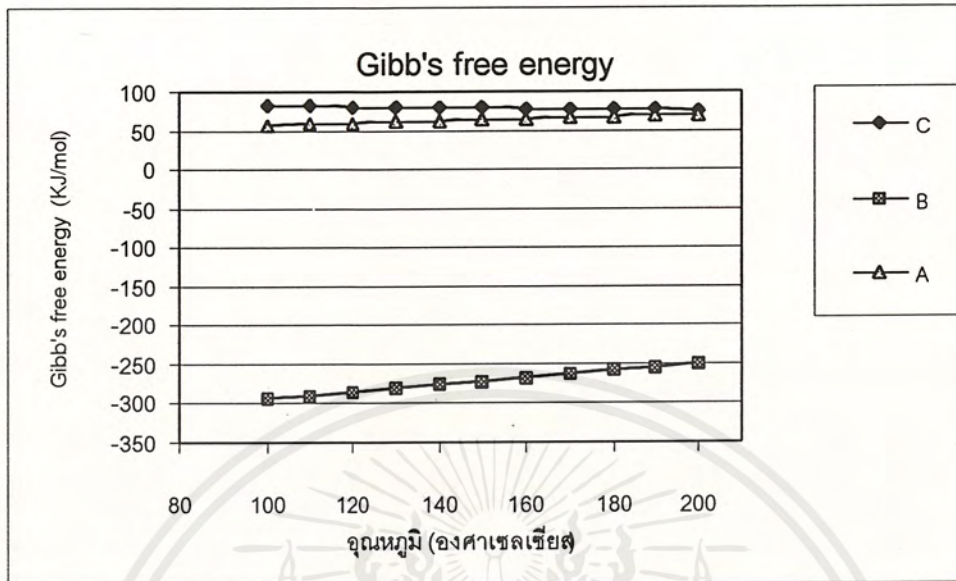
ในการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิจะทำการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียสตามลำดับโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (15) 2 มิลลิกรัม สารตั้งต้นที่ใช้มีอัตราส่วน เมทานอล ต่อ เทอร์เชียรีบิวทานอล เท่ากับ 1.1 ทำปฏิกิริยาโดยฉีดสารตั้งต้นครั้งละ 1 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.9 และ 4.10



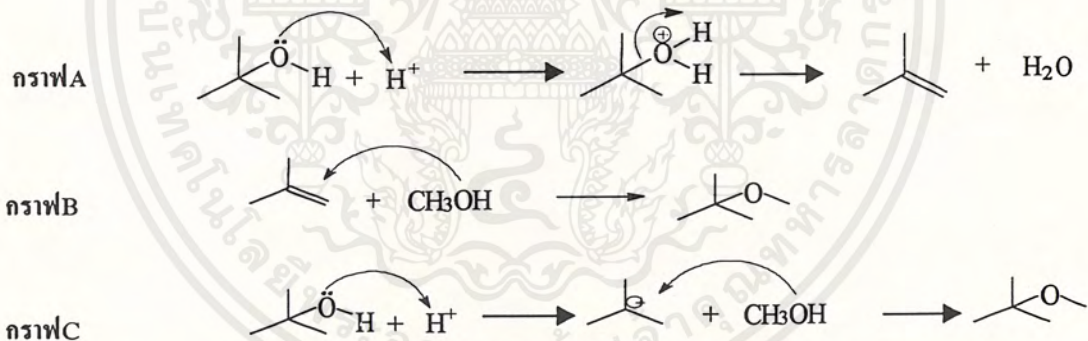
รูปที่ 4.9 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.10 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงค่า Gibb's free energy ที่อุณหภูมิต่างๆ

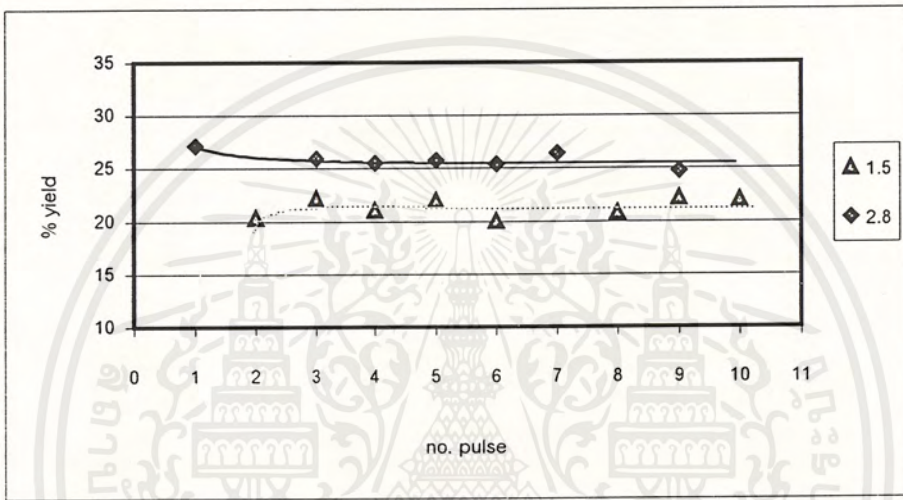


เมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณ MTBE ที่เกิดขึ้นจะมีค่าลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้เมื่อพิจารณารูปที่ 4.11 (กราฟ A) ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า  $\Delta G$  ของกราฟเส้นที่แสดงปริมาณ MTBE ที่เกิดจาก *t*-butanol นั้นจะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นด้วย จากปัจจัยและข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงปริมาณ MTBE ที่เกิดขึ้นจะลดลง และเมื่อพิจารณากราฟที่ 4.10 ซึ่งแสดงถึงความเฉพาะเจาะจงต่อการเกิด MTBE จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าความเฉพาะเจาะจงจะมีค่าลดลงเช่นเดียวกัน ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยพิจารณากราฟเส้นที่แสดงค่า  $\Delta G$  ของการเกิด *i*-butene ในรูปที่ 4.11 (กราฟ B) จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น  $\Delta G$  จะมีค่าลดลง จึงกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น *t*-butanol จะเกิดการขจัดน้ำออกจากเอกซาร์นี้เป็นเอกซาร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

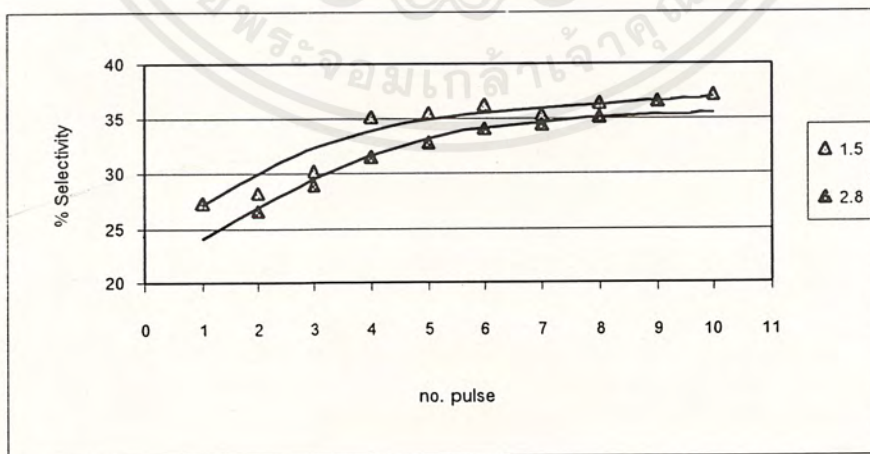
มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจึงเกิด MTBE น้อยลง จากผลที่กล่าวมาทั้งหมดจึงเป็นเหตุให้ความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิด MTBE ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

#### 4.7 ศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล

ในการศึกษาถึงผลของ อัตราส่วนระหว่าง เมทานอล ต่อ เทอร์เชียรีบิวทานอล กระทำโดยการ ใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่าง เมทานอล ต่อ เทอร์เชียรีบิวทานอล เท่ากับ 1.5 และ 2.8 ตามลำดับ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (15) 2 มิลลิกรัม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยฉีด สารตั้งต้นครั้งละ 1 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล ต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.13 แสดง เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยา โดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่าง เมทานอล ต่อ เทอร์เชียรีบิวทานอลต่าง ๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและ33องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

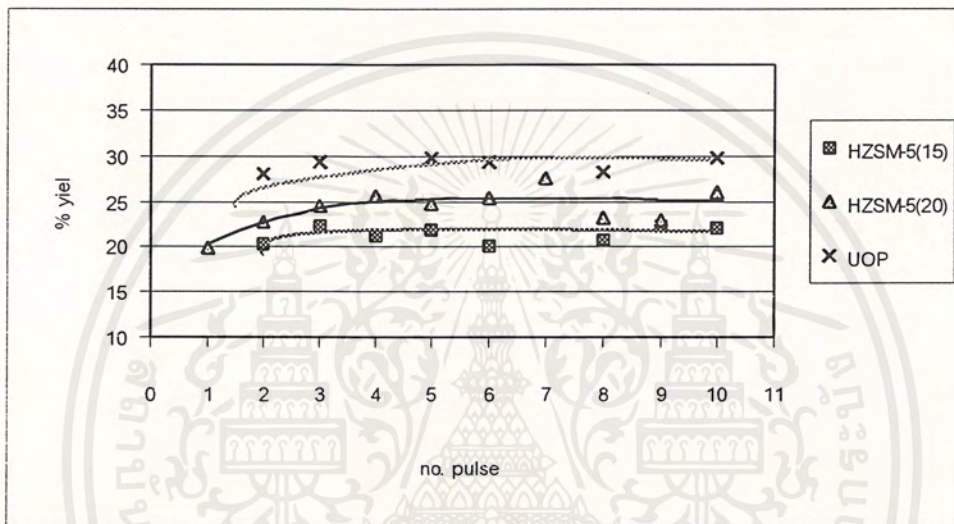
จากรูปที่ 4.12 จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 2.8 จะมีปริมาณมากกว่าการใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 1.5 ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากเมื่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งมีสมบัติเป็นกรด และกลายเป็น *t*-carbocation แล้วมีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาได้สองทางคือ *t*-carbocation ทำปฏิกิริยากับเมทานอลแล้วเกิดเป็น MTBE ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สนใจหรือถ้าเมทานอลมีปริมาณที่น้อยโอกาสที่ *t*-carbocation จะเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอลจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อยขณะที่ *t*-carbocation เองสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยากลายเป็นไอโซบิวทินได้ ดังนั้นการใช้สารตั้งต้นที่มีปริมาณเมทานอล มากจะเป็นการไปเพิ่มโอกาสให้เมทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับ *t*-carbocation ได้มากขึ้นทำให้ MTBE เกิดมากขึ้นเมื่อเราใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่าง เมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลสูงกว่า อีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ปริมาณของ MTBE ที่ใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อ เทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 2.8 มีปริมาณมากกว่าการใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน เมทานอล ต่อ เทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 1.5 คือ เมทานอล สามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับ ไอโซบิวทิน ที่เกิดขึ้นแล้วเกิดเป็น MTBE ได้อีกด้วย และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 ไปพร้อมๆกันจะเห็นได้ว่าแม้ปริมาณของ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอล ต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 2.8 จะมีปริมาณมากกว่าที่ใช้อัตราส่วนเท่ากับ 1.5 ก็ตาม แต่เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นก็ยังต่ำกว่าการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของเมทานอล ต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลทั้งนี้เป็นผลมาจากเมทานอลที่ใส่เพิ่มเข้าไปในการทำปฏิกิริยานั้นไม่เพียงแต่จะเข้าทำปฏิกิริยากับ เทอร์เชียรีบิวทานอล เท่านั้น แต่ เมทานอล ยังสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับ เมทานอล อีกโมเลกุลหนึ่งเกิดเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) ได้อีกด้วยดังรูป



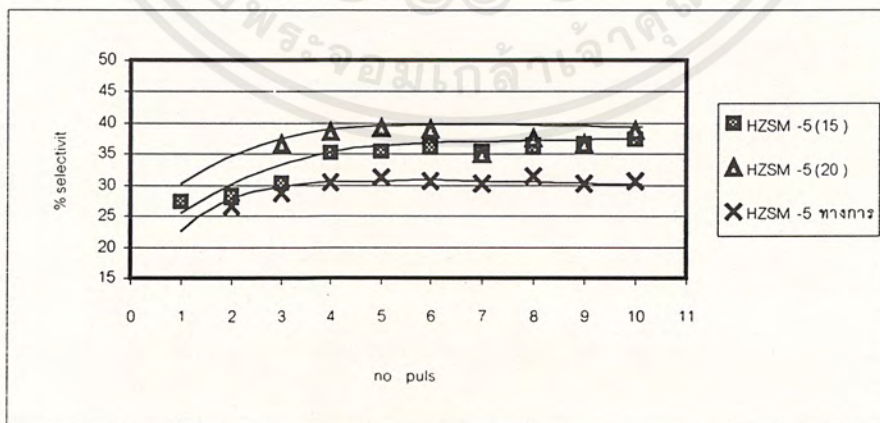
จึงเป็นผลทำให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 2.8 มีค่าต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 1.5 ดังนั้นการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้เมทานอลและเทอร์เชียรีบิวทานอลเป็นสารตั้งต้นในระบบการสังเคราะห์ในสถานะก๊าซนี้ควรมีการเตรียมสารตั้งต้นให้มีปริมาณเมทานอลมากกว่าเทอร์เชียรีบิวทานอล

#### 4.8 ศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียม ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยากระทำโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15 และ 20 ตามลำดับและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมปริมาณ 2 มิลลิกรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 1.5 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยฉีดสารตั้งต้นครั้งละ 1 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.13 และ 4.14โดยใช้เมทานอลและเทอร์เชียรีบิวทานอล



รูปที่ 4.14 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียม ต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.15 แสดง เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียม ต่าง ๆ กัน

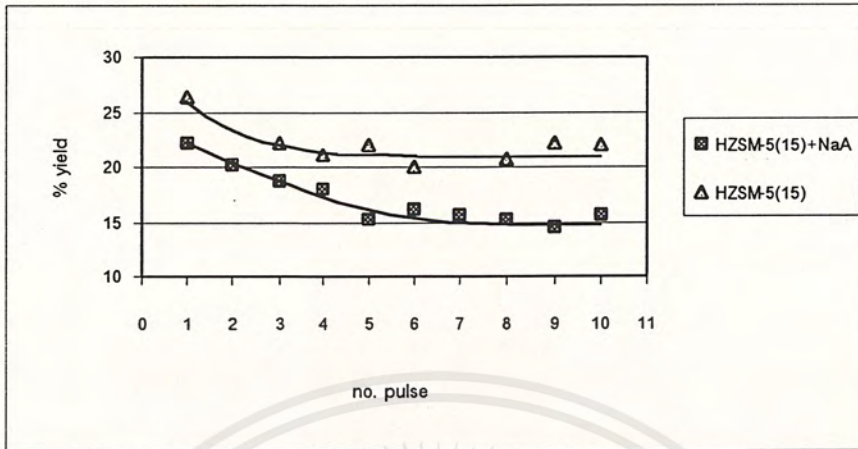
จากรูปที่ 4.14 จะเห็นได้ว่า MTBE ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม (ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียมสูงมาก) จะมีปริมาณมากที่สุด รองลงมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (20) และ HZSM-5 (15) ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยานั้น เทอร์เชียรีบิวทานอล จะถูก protonated แล้วกลายเป็นสารมัธยันตร์จากนั้น เมทานอล จึงเข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์แล้วเกิดปฏิกิริยาได้เป็น MTBE ถ้า เมทานอล เข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่วงไฮดรอกซิลที่สร้างขึ้นจะไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ *t*-carbocation ได้ ซึ่งในการทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียม ต่ำนั้นจะมีตำแหน่งที่วงไฮดรอกซิลที่มีสมบัติเป็นกรดในปริมาณที่มากโอกาสที่ เมทานอล จะถูก activate จะมีโอกาสสูงดังนั้น เมทานอล ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาจึงมีปริมาณน้อยลงเป็นผลให้ปริมาณของ MTBE ที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่น้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียม สูง ๆ

อย่างไรก็ดีจะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน ต่อ อะลูมิเนียม เท่ากับ 20 จะมีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอน ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15 ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอน ต่ออะลูมิเนียมต่ำๆเมทานอลสามารถที่จะถูก protonated แล้วทำปฏิกิริยากับ เมทานอลอีกโมเลกุลหนึ่งได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ได้เป็นผลให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำ แต่เมื่อพิจารณาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูงมาก ๆ กลับมีค่าความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิด MTBE ต่ำที่สุดทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีการผสมสารตัวเติม (binding) ได้แก่ ซิลิกา-อะลูมินา ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) สารตัวเติมชนิดนี้อาจมีบางตำแหน่งที่มีคุณสมบัติเป็นกรด จึงมีความสามารถในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้ แต่เนื่องจากโครงสร้างของสารตัวเติมดังกล่าวมีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและแน่นอนเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 อีกทั้งรูพรุนจุลภาคของสารตัวเติมดังกล่าวยังมีขนาดใหญ่มากกว่ารูพรุนจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้จึงสามารถทำให้ ไฮโซบิวทีนที่เกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเทอร์เชียรีบิวทานอล เกิดปฏิกิริยาการรวมตัว (Oligomerization) และเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ได้ จึงทำให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีค่าต่ำที่สุด

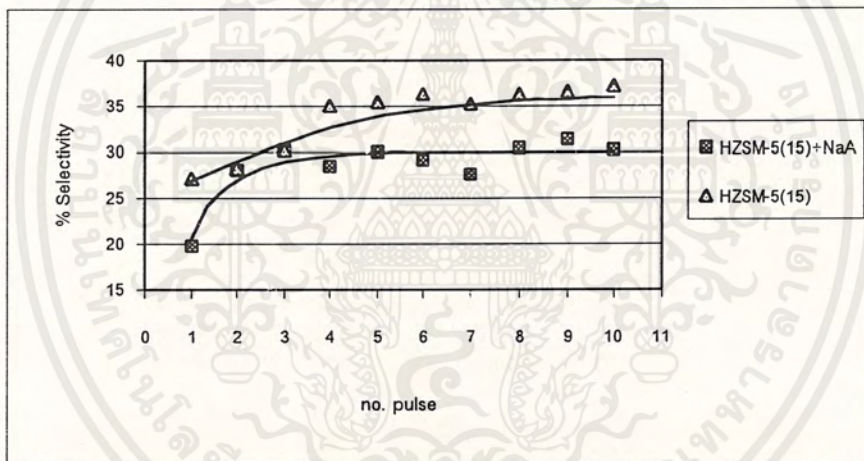
#### 4.9 ศึกษาถึงผลของการผสมซีโอไลต์ชนิด A กับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

ในการศึกษาถึงผลของการผสมซีโอไลต์ชนิด A กับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (15) กระทำโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (15) ที่ผสมกับซีโอไลต์ชนิด A (10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (15) ปริมาณ 2 มิลลิกรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนระหว่าง

เมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอลเท่ากับ 1.5 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยฉีดสารตั้งต้นครั้งละ 1 ไมโครลิตรจำนวน 10 ครั้ง ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17



รูปที่ 4.16 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิด MTBE เทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5(15)ที่ผสมซีโอไลต์ A และไม่ผสม



รูปที่ 4.17 แสดงเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นเทียบกับจำนวนครั้งที่ทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (15) ที่ผสมซีโอไลต์ A และไม่ผสม

จากรูปที่ 4.16 และ 4.17 จะเห็นได้ว่า ปริมาณ MTBE ที่เกิดขึ้นโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ผสมซีโอไลต์ A จะเกิดขึ้นได้น้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผสมซีโอไลต์ A และเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดขึ้นก็มีค่าต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผสมซีโอไลต์ A ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากซีโอไลต์ A มีขนาดรูพรุนจุลภาคที่เล็กมากเป็นผลทำให้เกิดการกีดขวางไม่ให้ เทอร์เชียรีบิวทานอล ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ MTBE เคลื่อนที่เข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งมีสมบัติเป็นกรดที่อยู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HZSM-5 ได้สะดวกจึงกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นภายในรูพรุนของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีสมบัติเป็นกรดเท่านั้นไม่สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ อีกทั้งเนื่องจากซีโอไลต์ A มีความเป็นขั้วมากจึงมีคุณสมบัติในการดูดซับ (adsorb) สารที่มีขั้วได้ดีเมทานอลซึ่งเป็นสารที่มีขั้วมากและมีขนาดเล็กจึงสามารถที่จะถูกดูดซับได้ด้วยซีโอไลต์ A จึงทำให้ เมทานอลและเทอร์เชียรีบิวทานอล ไม่สามารถที่จะทำปฏิกิริยากันได้ปริมาณของ MTBE ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมซีโอไลต์ A จึงมีปริมาณน้อยและเนื่องจากเมทานอลถูกดูดซับอยู่ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ A เมื่อเทอร์เชียรีบิวทานอล ทำปฏิกิริยากับตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งมีสมบัติเป็นกรดจึงเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นไอโซบิวทีนทำให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงมีค่าต่ำ

จากการทดลองดังกล่าวจึงสามารถสรุปได้ว่าซีโอไลต์ชนิด A ไม่มีความสามารถในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเนื่องจากไม่ได้ทำการเปลี่ยนซีโอไลต์ชนิด A ให้อยู่ในรูปของกรด ทั้งนี้การที่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้จะต้องอาศัยตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งมีสมบัติเป็นกรด ดังแสดงในกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การที่ไม่ได้เปลี่ยนซีโอไลต์ชนิด A ให้มีสมบัติเป็นกรดจึงทำให้ซีโอไลต์ชนิด A ไม่มีส่วนช่วยในการทำให้เกิดปฏิกิริยา

อีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ปริมาณของ MTBE ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ผสมซีโอไลต์ A มีปริมาณน้อยกว่าที่ไม่ผสมซีโอไลต์ A เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมซีโอไลต์ A มีปริมาณน้อยกว่า ที่ไม่ได้ผสมซีโอไลต์ A จึงทำให้ปริมาณของ MTBE ที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่น้อยกว่า แต่ในความเป็นจริงปริมาณ HZSM-5 ที่ผสมซีโอไลต์ A มีปริมาณน้อยกว่า HZSM-5 ที่ไม่ผสมซีโอไลต์ A ไม่มากเมื่อเทียบกับปริมาณ MTBE ที่เกิดขึ้นลดลงดังนั้นผลของปริมาณ HZSM-5 ที่น้อยกว่าจึงมีผลไม่มากเมื่อเทียบกับผลของซีโอไลต์ A

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

ในการทำการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ เทอร์เชียรีบิวทานอล และ เมทานอลเป็นสารตั้งต้นด้วยการใช้ซีโอไลต์ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน pulse reactor รวมทั้งทำการศึกษาศักยภาพที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

#### ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และการตรวจสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ารูปร่างผลึกของซีโอไลต์เป็นผลึกลักษณะสี่เหลี่ยม และจากการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงผลึกของซีโอไลต์ทั้งสองจะพบว่าพิกที่ปรากฏที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  ของซีโอไลต์ทั้งสองปรากฏ ณ ตำแหน่งเดียวกันกับพิกที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  ของซีโอไลต์ ZSM-5 มาตรฐาน จึงเป็นการยืนยันว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็น ZSM-5 จริง หลังจากนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ให้อยู่ในรูปกรดแล้วนำไปวิเคราะห์พบว่า HZSM-5 (15) ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณความเป็นกรดเท่ากับ 1.0344 มิลลิโมลต่อกรัม มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 14.1049 ส่วน ZSM-5 (20) ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณความเป็นกรดเท่ากับ 0.6977 มิลลิโมลต่อกรัมและมีปริมาณซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 20.320

#### ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ MTBE

ปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ทำการศึกษาได้แก่

1. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
2. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา
3. อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล
4. อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ผลของการผสมซีโอไลต์ A

ซึ่งแต่ละหัวข้อที่ทำการศึกษสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่อทำการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.5 ไปเป็น 2 และ 4 มิลลิกรัมตามลำดับพบว่าจะทำให้ได้ปริมาณของ MTBE เพิ่มมากขึ้น และจากการศึกษาพบว่าเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 4 มิลลิกรัมจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นเพิ่มมากขึ้นด้วย จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ไม่เพียงแต่จะช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ MTBE เท่านั้น แต่ยังช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงต่าง ๆ ที่ไม่

ต้องการอีกด้วยด้วยดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการศึกษาการสังเคราะห์ MTBE เมื่อใช้ *t*-butanol และ methanol ปริมาณ 1 ไมโครลิตร มีอัตราส่วนของ *t*-butanol ต่อ methanol เท่ากับ 1 : 1.5 โมล เป็นสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 160 °C คือ 2 มิลลิกรัม เพราะจะให้ปริมาณ MTBE ในปริมาณที่มากโดยที่เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ยังคงสูงอยู่

2. ผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MTBE ด้วย pulse reactor คือ 120 องศาเซลเซียส เพราะเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นในปริมาณที่มาก

3. ผลของอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง เมทานอลต่อเทอร์เชียรีบิวทานอล จาก 1.5 ไปเป็น 2.8 พบว่าจะทำให้ได้ MTBE ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นแต่ก็จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งนี้พอจะสรุปได้ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ เมทานอล ให้มากขึ้น เมทานอล จะทำปฏิกิริยากันเองได้เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ

4. ผลของอัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจะทำให้ได้ MTBE น้อยลงอีกทั้งเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจง ของ MTBE ยังต่ำลงอีกด้วย ทั้งนี้เป็นเพราะเมื่ออัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมลดลงตำแหน่งที่ว่างไวซึ่งมีสมบัติเป็นกรดจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น โอกาสที่เมทานอล จะได้รับโปรตอน (protonate) ก็มีโอกาสสูงขึ้นด้วย ซึ่งเมทานอลที่ได้รับโปรตอนนี้จะไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ *t*-carbocation แล้วเกิดเป็น MTBE ได้ เป็นผลให้ MTBE เกิดได้น้อยลง และเมทานอลที่ได้รับโปรตอนจะเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอลอีกโมเลกุลหนึ่งซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ

5. ผลของการผสมซีโอไลต์ A พบว่าเมื่อทำการผสมซีโอไลต์ชนิด A ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะทำให้ปริมาณของ MTBE ที่สังเคราะห์ได้ และ เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงของ MTBE ต่ำลง เนื่องจากซีโอไลต์ชนิด A จะไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของ เทอร์เชียรีบิวทานอล กับตำแหน่งที่ว่างไว อีกทั้ง เมทานอล ยังสามารถถูกซีโอไลต์ชนิด A ดูดซับไว้ได้ทำให้โอกาสที่ เทอร์เชียรีบิวทานอล กับ เมทานอล จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็น MTBE ก็จะมีน้อยลง

## บรรณานุกรม

1. Brockwell, H.L, Sarythy, P.R and Trotia, R., *Synthesize ethers*, Hydrocarbon Processing, 1991, 133-137
2. Fairbain, H. L., Muntasar, A., Xiao, S. and Dened, G., *ZSM-5 zeolite with enhanced acid properties*, Applied catalysis A:General, 1999,185, 41-52
3. Wade, L.G, Jr, *Organics Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, Inc, 1995, 593-610.
4. Hunger, M., Horvath, T. and Weitkamp, J., *Methyl tertiary ether synthesis on zeolite H-beta investigated by in situ MAS NMR spectroscopy under continuous flow condition*, Microporus and mesoporous materials, 1998, 22, 357-367
5. ตะวัน สุขน้อย, เอกสารประกอบการเรียนวิชาซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 3-4
6. Dyer, A., *An Introduction to Zeolitic Molecular Sieves*, John Wiley&Son, 1998
7. Perego, C., Peratello, S., *Experimental methods in catalytic kinetics*, Catalysis today,1999,52,133-145
8. United State Patent US3702886,1972
9. ชันธรรัตน์ หิรัญชนะโชค และ จตุพร ชีร์กุล, *โครงการพิเศษเรื่องการสังเคราะห์สารอินทรีย์โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา*, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541,15-17

# ภาคผนวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ ก-1 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 2 mg ปริมาณสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.1 อุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา = 120  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% yield MTBE based on t-butanol	% Selectivity of MTBE
1	9.029	28.37	0.0869	18.27	31.82
2	13.483	44.478	0.1298	27.28	30.31
3	16.089	54.957	0.1549	32.55	29.27
4	15.418	43.837	0.1484	31.20	35.17
5	13.799	37.554	0.1328	27.92	36.74
6	7.868	22.375	0.0757	15.92	35.16
7	15.575	44.128	0.1500	31.51	35.29
8	14.33	38.278	0.1380	28.99	37.43
9	15.749	21.583	0.1516	31.87	72.96
10	9.812	40.565	0.0944	19.85	24.18
11	14.33	38.279	0.1380	28.999	37.43

ตารางที่ ก-2 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 2 mg ปริมาณสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1:1 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 140  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	16.175	60.711	0.1557	32.734	26.64
2	9.953	35.053	0.0958	20.142	28.39
3	11.539	43.367	0.1111	23.352	26.60
4	11.248	34.598	0.1083	22.763	32.51
5	14.476	45.338	0.1394	29.295	31.92
6	12.666	32.550	0.1219	25.632	38.91
7	12.552	31.333	0.1208	25.401	40.06
8	11.970	31.970	0.1152	24.223	37.44
9	10.790	28.630	0.1039	21.836	37.38

ตารางที่ ก-3 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้  
 ซีโอไลต์ทางการค้า = 2 mg ปริมาตรสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1:1 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 140  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	14.187	33.886	0.1389	34.94	41.86
2	11.346	42.908	0.1111	27.94	26.44
3	11.854	41.225	0.1161	29.19	28.75
4	10.22	33.77	0.1001	25.17	30.26
5	12.049	38.643	0.1180	29.67	31.18
6	11.839	38.711	0.1159	29.16	30.58
7	10.495	34.918	0.1028	25.85	30.05
8	11.482	36.456	0.1124	28.28	31.49
9	7.116	23.58	0.0697	17.52	30.17
10	12.085	39.652	0.1183	29.76	30.47

ตารางที่ ๓-4 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) + 10 % NaA = 2 mg ปริมาตรสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.1 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 140  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	10.705	39.37	0.1048	26.36	27.19
2	8.252	29.2	0.0808	20.32	28.26
3	9.012	29.921	0.0882	22.19	30.11
4	8.557	24.44	0.0838	21.07	35.01
5	8.903	25.168	0.0872	21.92	35.37
6	8.135	22.432	0.0796	20.03	36.26
7	7.174	20.358	0.0702	17.67	35.23
8	8.449	23.284	0.0827	20.81	36.28
9	9.024	24.742	0.0883	22.22	36.47
10	8.947	24.096	0.0876	22.03	37.13

ตารางที่ ก-5 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 2 mg ปริมาตรสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.5 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 140  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	10.705	39.37	0.1048	26.36	27.19
2	8.252	29.2	0.0808	20.32	28.26
3	9.012	29.921	0.0882	22.19	30.11
4	8.557	24.44	0.0838	21.07	35.01
5	8.903	25.168	0.0872	21.92	35.37
6	8.135	22.432	0.0796	20.03	36.26
7	7.174	20.358	0.0702	17.67	35.23
8	8.449	23.284	0.0827	20.81	36.28
9	9.024	24.742	0.0883	22.22	36.47
10	8.947	24.096	0.0876	22.03	37.13

ตารางที่ 6-6 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(20) = 2 mg ปริมาณสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.5 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 140  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	8.035	38.530	0.0787	19.79	20.85
2	9.175	38.927	0.0898	22.59	23.56
3	9.947	27.172	0.0974	24.50	36.60
4	10.359	26.997	0.1014	25.51	38.37
5	9.997	25.548	0.0979	24.62	39.13
6	10.277	26.454	0.1006	25.31	38.84
7	11.165	32.054	0.1093	27.50	34.83
8	9.38	25.112	0.0918	23.10	37.35
9	9.295	25.496	0.0910	22.89	36.45
10	10.554	27.341	0.1033	25.99	38.60

ตารางที่ ก-7 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 2 mg ปริมาณสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 2.8 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 140  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	9.806	33.86	0.0944	27.15	28.96
2	8.165	30.692	0.0786	22.60	26.60
3	9.353	32.264	0.0900	25.89	28.98
4	9.221	29.396	0.0888	25.53	31.36
5	9.306	28.379	0.0896	25.76	32.79
6	9.165	26.941	0.0882	25.37	34.01
7	9.536	27.696	0.0918	26.40	34.43
8	10.682	30.372	0.1028	29.57	35.17
9	8.924	27.288	0.0859	24.71	32.70
10	10.792	29.564	0.1039	29.88	36.50

ตารางที่ ๓-8 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 0.5 mg ปริมาณสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.1 อุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา = 160  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE (by area)
1	7.07	29.32	0.0680	14.30	24.11
2	7.538	24.413	0.0725	15.25	30.87
3	8.07	25.402	0.0777	16.33	31.76
4	8.052	25.238	0.0775	16.29	31.90
5	9.031	26.944	0.0869	18.27	33.51
6	7.797	23.678	0.0750	15.77	32.92
7	8.486	25.234	0.0817	17.17	33.62
8	7.165	21.304	0.0690	14.49	33.63
9	9.122	23.671	0.0878	18.46	38.53
10	8.455	24.288	0.0814	17.11	34.81

ตารางที่ ๓-๑ แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 2 mg ปริมาตรสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.1 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 160  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A- MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	8.343	29.574	0.0803	16.88	28.21
2	7.536	29.313	0.0725	15.25	25.70
3	9.557	30.505	0.0920	19.34	31.32
4	7.735	30.456	0.0744	15.65	25.39
5	9.614	29.359	0.0925	19.45	32.74
6	9.458	27.036	0.0910	19.14	34.98
7	9.46	26.667	0.0911	19.14	35.47
8	8.945	25.664	0.0861	18.10	34.85
9	9.553	26.715	0.0920	19.33	35.75

ตารางที่ ๓-10 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เมื่อทำการสังเคราะห์ MTBE โดยใช้ HZSM-5(15) = 4 mg ปริมาณสารตั้งต้น = 1  $\mu$ L อัตราส่วนระหว่าง MeOH ต่อ t-BuOH = 1.1 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา = 160  $^{\circ}$ C

No. Pulse	% A-MTBE	% A-total product	Mole fraction of MTBE	% Yield MTBE base on t-BuOH	% Selectivity of MTBE
1	7.799	56.066	0.0763	16.05	13.91
2	8.069	43.1547	0.0790	16.60	18.69
3	8.958	41.609	0.0877	18.43	21.52
4	9.379	37.166	0.0918	19.30	25.23
5	9.48	39.402	0.0928	19.51	24.05
6	9.969	38.53	0.0976	20.52	25.87

## ภาคผนวก ข

### การเตรียมสารมาตรฐานและสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา

การเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการคำนวณผลการทดลองที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

เตรียมสารละลายมาตรฐานซึ่งประกอบด้วย เมทานอล เทอร์เชียรีบิวทานอล และ MTBE ที่ทราบจำนวนโมลที่แน่นอนนำสารที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี จากนั้นนำพื้นที่ได้พิกมาคำนวณด้วยวิธีนอร์มัลไลซ์ (normalized)

สาร	จำนวนโมล	Mol fraction	A	% A
เมทานอล	0.0169	0.4301	56612	85.3387
เทอร์เชียรีบิวทานอล	0.0171	0.4251		
MTBE	$5.7572 \times 10^{-3}$	0.1448	9726	14.6612

### การเตรียมสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา

เตรียมสารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วย เมทานอลและเทอร์เชียรีบิวทานอล ที่ทราบจำนวนโมลที่แน่นอน ดังตาราง

อัตราส่วนระหว่าง MeOH : <i>t</i> -BuOH	จำนวนโมลของ MeOH	จำนวนโมลของ <i>t</i> -BuOH	Mol fraction of <i>t</i> -BuOH
1.1	0.0937	0.085	0.4757
1.5	0.0315	0.0208	0.2586
2.8	0.0315	0.0136	0.3977

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณหาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

การคำนวณหาสัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์

$$M_p^o = \frac{\%A_{P,Std} \times \%A_{P,Syn}}{M_{P,Syn}^o}$$

กำหนดให้	$M_p^o$	คือ	สัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์
	$M_{P,Syn}^o$	คือ	สัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารมาตรฐาน
	$\%A_{P,Std}$	คือ	% normalised area ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารมาตรฐาน
	$\%A_{P,Syn}$	คือ	% normalised area ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์

การคำนวณหา % Yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{อัตราส่วน โดยโมลของผลิตภัณฑ์ที่สนใจ}}{\text{อัตราส่วน โดยโมลของสารตั้งต้น}} \times 100$$

การคำนวณหา % Selectivity by area ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์

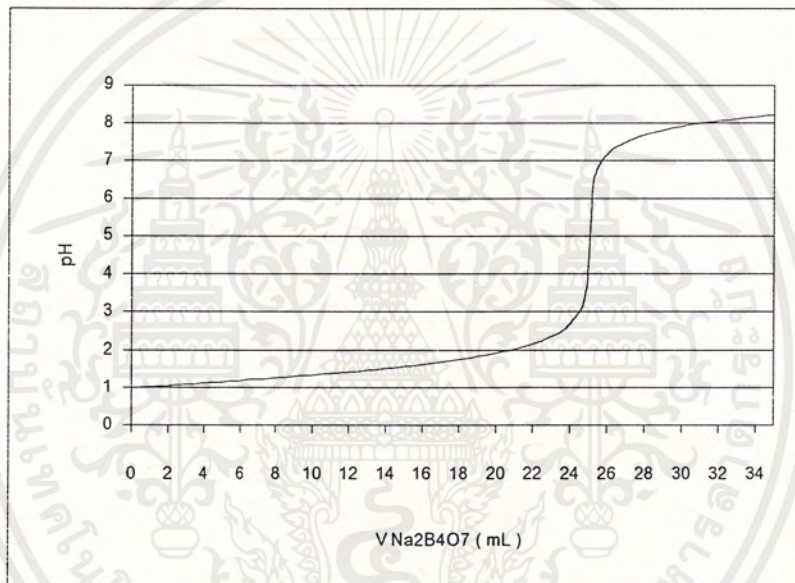
$$\% \text{ Selectivity (by area)} = \frac{\% \text{พื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่สนใจ}}{\% \text{พื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$

## ภาคผนวก ง

### ผลการไทเทรตและการคำนวณของสารละลายที่ใช้ในการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ HZSM-5 (15) และ HZSM-5 (20)

การหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ HZSM-5(15)

การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก



รูปที่ ง-1 กราฟแสดงการไทเทรตระหว่างสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

จากรูปที่ ง-1 ได้จุดจุดเ้าเท่ากับ 24.97 มิลลิลิตร



$$n \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = n \text{HCl}$$

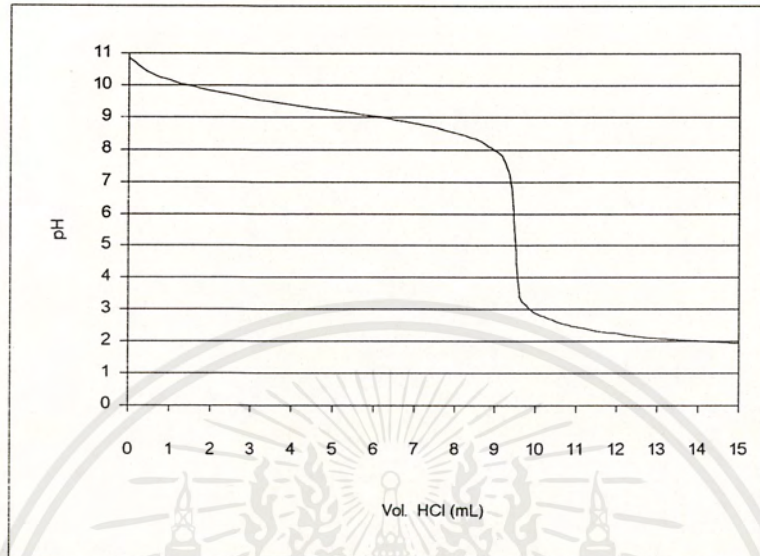
จากสูตร  $\text{mol} = \text{MV}/1000$

$$0.0499 \times 24.97 = 1/2 \times [\text{HCl}] \times 25$$

$$[\text{HCl}] = 0.0997 \text{ mol/L}$$

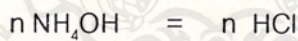
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ ง-2 กราฟแสดงการไทเทรตระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

จากรูปที่ ง-2 ได้จุดจุดติเท่ากับ 8.41 มิลลิตร



จากสูตร  $\text{mol} = \text{MV}/1000$

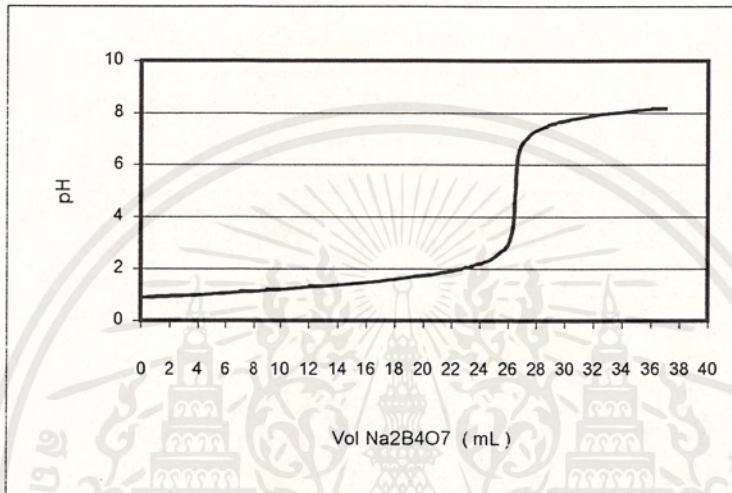
$$[\text{NH}_4\text{OH}] \times 25 = 0.0997 \times 8.41$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.0335 \text{ mol/L}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

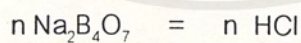
การหาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ HZSM-5(20)

การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก



รูปที่ ง-3 กราฟแสดงการไทเทรตระหว่างสารละลายมาตรฐานโซเดียมเตตระโบเรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

จากรูปที่ ง-3 ได้จุดจุดเฝ้าเท่ากับ 26.6 มิลลิตร



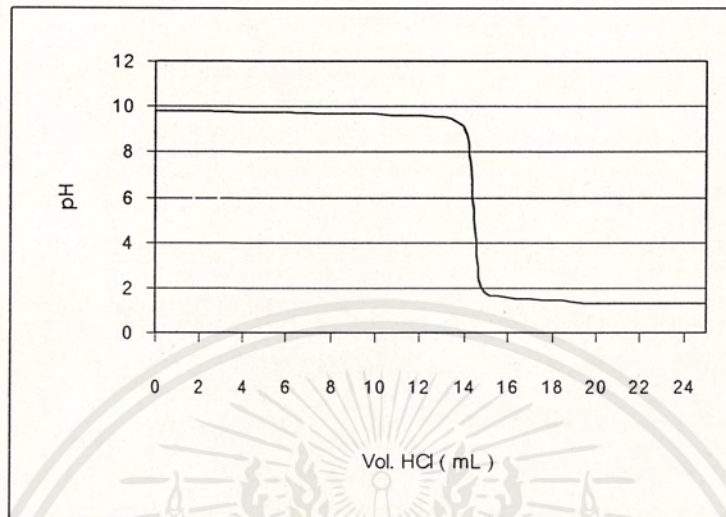
จากสูตร  $\text{mol} = \text{MV}/1000$

$$5.0045 \times 10^{-2} \times 26.6 = 1/2 \times [\text{HCl}] \times 25$$

$$[\text{HCl}] = 0.1065 \text{ mol/L}$$

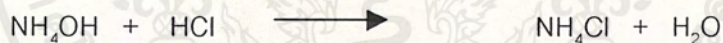
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ ง-4 กราฟแสดงการไทเทรตระหว่างสารละลายกรดไฮโดรคลอริกกับสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

จากรูปที่ ง-4 ได้จุดจุดเท่ากับ 14.4 มิลลิตร



$$n \text{ NH}_4\text{OH} = n \text{ HCl}$$

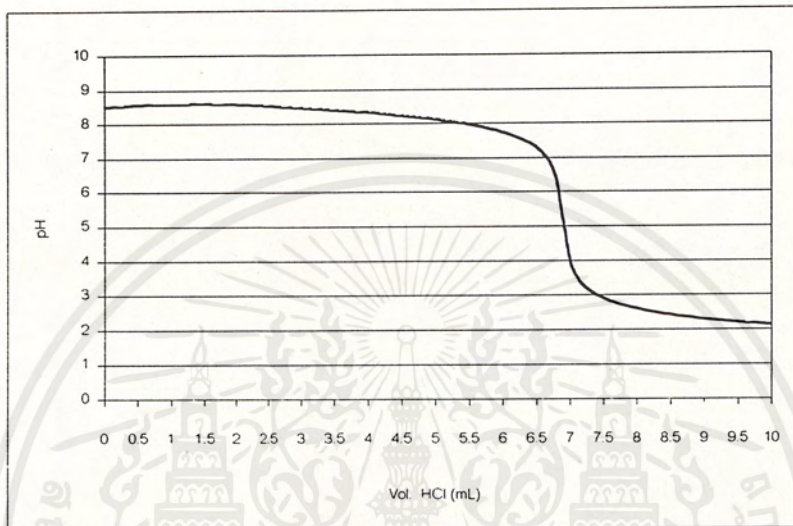
จากสูตร  $\text{mol} = \text{MV}/1000$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] \times 25 = 0.1065 \times 14.4$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.0613 \text{ mol/L}$$

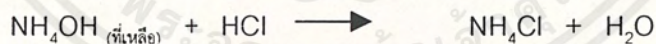
ผลการไทเทรตและการคำนวณหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ HZSM-5 (15)  
และ HZSM-5 (20)

การหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ HZSM-5(15)



รูปที่ 5-5 กราฟการหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ ZSM-5 (15)

จากรูปที่ 5-5 ได้จุดยุติเท่ากับ 6.82 มิลลิตร



$$\begin{aligned} \therefore \text{โมลของกรดในซีโอไลต์} &= \text{โมลของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกินพอ} - \\ &\quad \text{โมลของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหลือ} \\ &= (0.0335 \times 25) - (0.0997 \times 6.82) \end{aligned}$$

1000

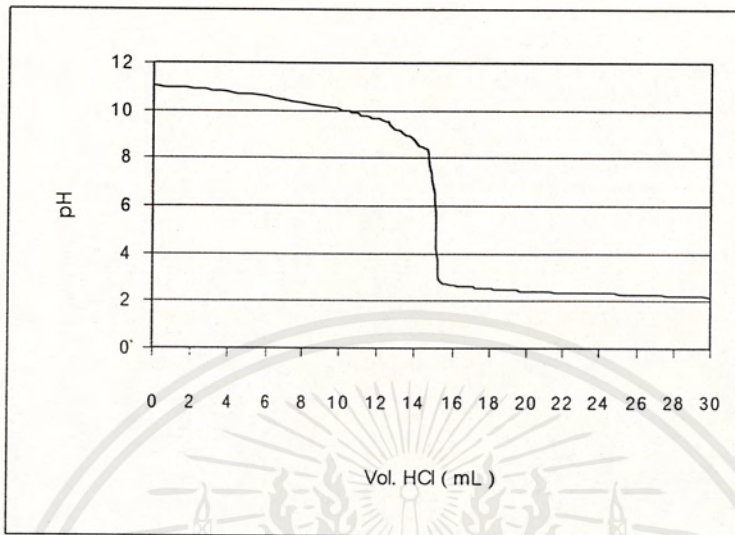
$$\text{โมลของกรดในซีโอไลต์} = 1.5755 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ซีโอไลต์ 0.1523 กรัม มี โมลกรดเท่ากับ  $1.5755 \times 10^{-4}$  โมล

$\therefore$  ซีโอไลต์ 1 กรัม มี โมลกรดเท่ากับ  $1.0344 \times 10^{-3}$  โมล

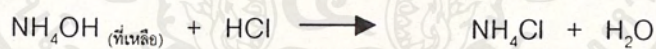
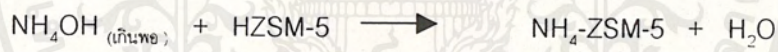
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ HZSM-5(20)



รูปที่ ๖-6 กราฟการหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ ZSM-5 (20)

จากรูปที่ ๖-6 ได้จุดยุติเท่ากับ 13.9 มิลลิตร



$$\begin{aligned} \therefore \text{โมลของกรดในซีโอไลต์} &= \text{โมลของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกินพอ} - \\ &\quad \text{โมลของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหลือ} \\ &= \frac{(0.0613 \times 25) - (0.1065 \times 13.9)}{1000} \end{aligned}$$

$$\text{โมลของกรดในซีโอไลต์} = 5.215 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

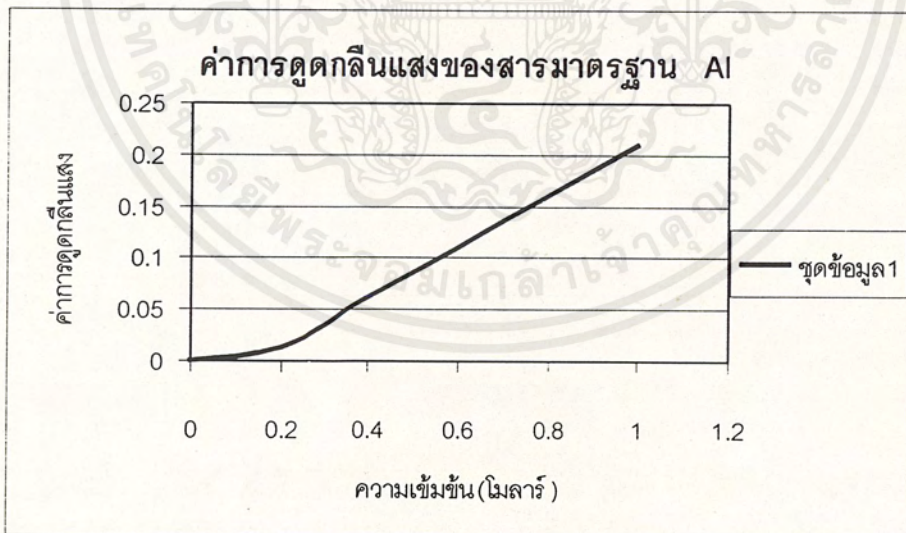
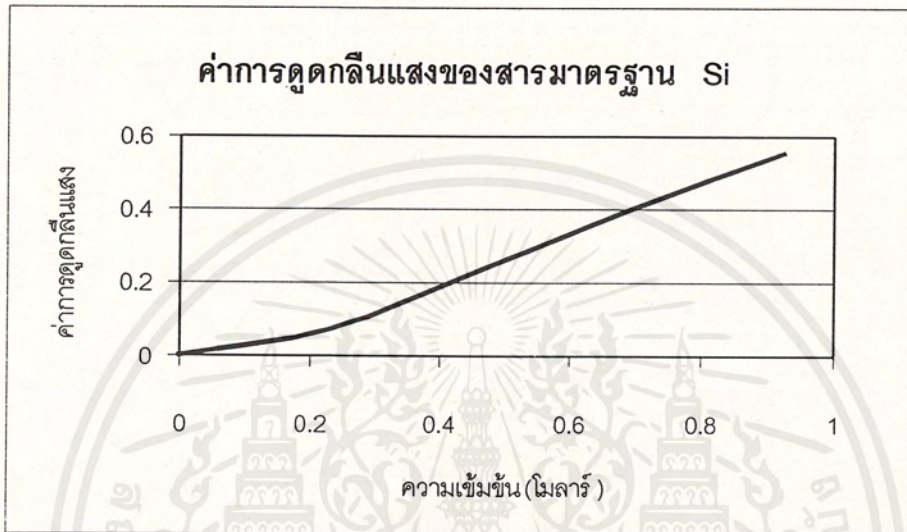
$$\text{ซีโอไลต์ 0.0770 กรัม มี โมลกรดเท่ากับ } 5.215 \times 10^{-5} \text{ โมล}$$

$$\therefore \text{ซีโอไลต์ 1 กรัม มี โมลกรดเท่ากับ } 6.7727 \times 10^{-4} \text{ โมล}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

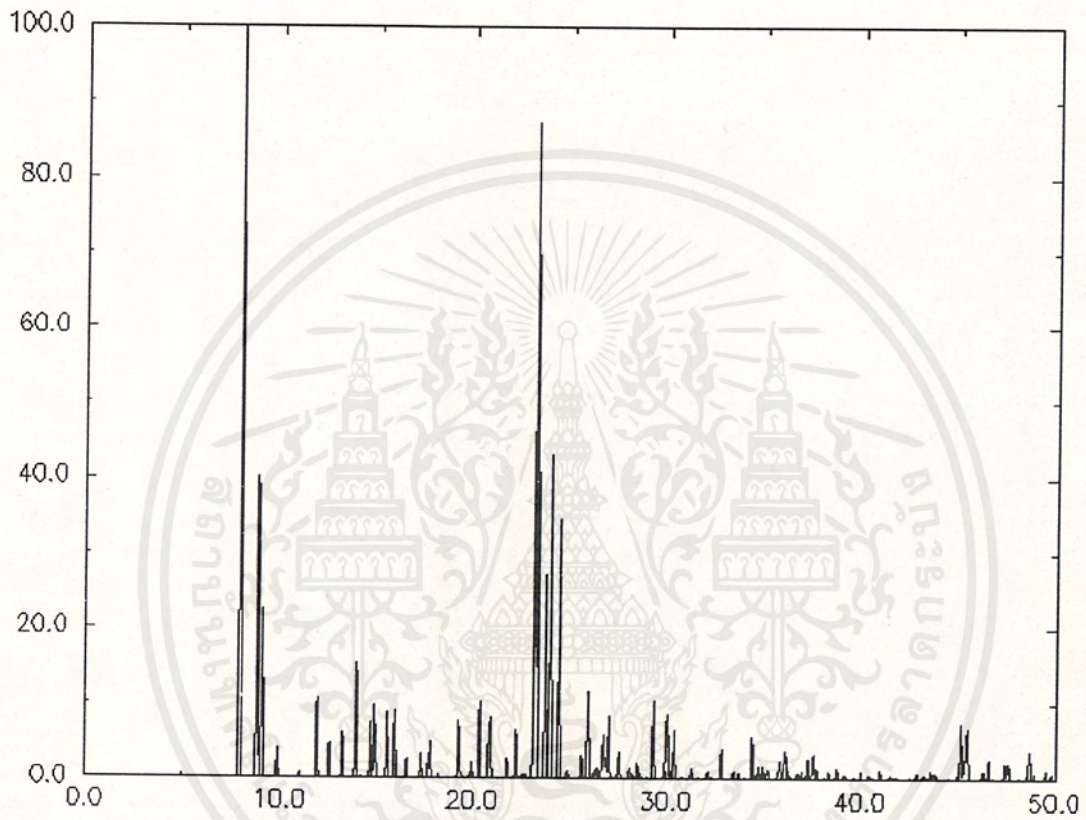
กราฟการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการหาปริมาณ Si และ Al



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

### การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใน ZSM-5มาตรฐาน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้