

**สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง**

ผลของการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา AIPO<sub>4</sub>  
ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล



รศ.  
ดร. ศรีดาวทอง  
อ. อังคณา สุจริต

เลขที่.....  
เลขทะเบียน **83197**  
วัน, เดือน, ปี - 6 ส.ค. 2551

b. 119 62689
i. ....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**INFLUENCE OF METAL DOPED  $\text{AlPO}_4$  CATALYSTS  
ON THE SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL**



**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT  
FOR THE DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2007**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์ ผลของการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ต่อการสังเคราะห์  
ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

นักศึกษา นางสาวศาดพร ศรีดาวทอง รหัสประจำตัว 47010758  
นางสาวอังคณา สุจริต รหัสประจำตัว 47010968

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
พ.ศ. 2550  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สุธาณี เนรมิตคกพงศ์

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ดร. สุธาณี เนรมิตคกพงศ์)

.....กรรมการ  
(ผศ.ดร.ดวงกมล ณะรอง)

.....กรรมการ  
(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ ต่อการสังเคราะห์ ไดมethylอีเทอร์จากเมทานอล		
นักศึกษา	นางสาวศาดพร	ศรีดาวทอง	รหัสประจำตัว 47010758
	นางสาวอังคณา	สุจริต	รหัสประจำตัว 47010968
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต		
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี		
พ.ศ.	2550		
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	ดร.สุชาติณี เนรมิตตกพงศ์		

### บทคัดย่อ

โครงการนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงโดยการเติมโลหะ (Cu, Zr และ Ce) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  และ  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ ) ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ แบบเบดนิ่ง ซึ่งมีอัตราการไหลรวมคงที่ที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อ ไนโตรเจน ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน โดยใช้ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม (weight hourly space velocity, WSHV ของเมทานอลเท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$ ) โดยศึกษาผลของการเติมโลหะบน ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละ ผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงมากที่สุดประมาณร้อยละ 90.8 อย่างไรก็ตามตัวเร่ง ปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  กลับให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 95.3 และค่าร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 82.7 ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะซีเรียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์

<b>Thisis Title</b>	Influence of Metal Doped $\text{AlPO}_4$ Catalysts on the Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol	
<b>Student</b>	Miss Sataporn Sridowtong	ID.NO.47010758
	Miss Angkhana Sutcharit	ID.NO.47010968
<b>Degree</b>	Bachelor of Engineering	
<b>Programme</b>	Chemical Engineering	
<b>Year</b>	2007	
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Sutasinee Neramittagapong	

### Abstract

This project is to investigate the synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminum phosphate and metals (Cu, Zr and Ce) doped aluminum phosphate catalysts. Metal aluminum phosphate ( $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  and  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ ) were prepared by co-precipitation method. The reactions were carried out in a fixed-bed reactor with the constant total feed rate of 60 millilitres per minute, a molar ratio of methanol to nitrogen of 1 to 4 at standard temperature and pressure condition and 0.5 g catalyst weight (weight hourly space velocity, WHSV  $2.05 \text{ h}^{-1}$  of methanol). The effects of metal doped  $\text{AlPO}_4$  on methanol conversion, selectivity and yield for dimethyl ether tested at  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 hours. It has been found that  $\text{AlPO}_4$  exhibited the highest methanol conversion of 90.8%. However,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  showed the highest selectivity to dimethyl ether of 95.3% and the highest yield for dimethyl ether of 82.7%. These results showed that the doping of cerium on  $\text{AlPO}_4$  catalyst could increase the selectivity and yield for dimethyl ether.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.สุธาสนี เนรมิตตกพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทที่  
กรุณาให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะ และให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนการถ่ายทอดเพื่อช่วย  
เพิ่มพูนความรู้ในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ และผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง  
กรรมการสอบหัวข้อและปริญญาโทที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ จนใน  
ที่สุดทำให้ปริญญาโทฉบับนี้สำเร็จได้

ขอขอบคุณ คุณนิพนธ์ สิงห์ศักดิ์ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือแนะนำอย่างดีมาโดยตลอด  
ขอขอบคุณเพื่อน รุ่นพี่ และรุ่นน้องในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความ  
ช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้โครงการวิจัยนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ได้ให้กำลังใจ  
กระตุ้นเตือน และให้การสนับสนุนในการศึกษาเล่าเรียนเสมอมา

ศาสตราจารย์ ดร.ศรีดาวทอง

อังคณา สุจริต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูปภาพ.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 สมมติฐานของการศึกษา.....	2
1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	3
1.4 ขอบเขตของโครงการ.....	3
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เมทานอล.....	4
2.1.1 การผลิตเมทานอล.....	4
2.2 ไคเมทิลอีเทอร์.....	5
2.3 ผลกระทบของไคเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....	6
2.4 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์.....	6
2.4.1 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์.....	7
2.4.2 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล.....	8
2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.6.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค.....	11
2.6.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิ่ง.....	11
2.6.3 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดโค้ก (Coking).....	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.7.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้วิธีบีอีที (BET).....	12
2.7.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของแข็งโดยใช้การเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	12
2.7.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF).....	13
2.8 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
<b>บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....</b>	<b>16</b>
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	16
3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	16
3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	17
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีและก๊าซ.....	19
3.3 วิธีทดลอง.....	20
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง.....	22
3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์.....	22
3.3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	23
<b>บทที่ 4 การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....</b>	<b>24</b>
4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.1.1 ผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.1.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
4.1.3 ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธีบีอีที.....	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลของการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต.....	26
4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต.....	26
4.2.2 ผลของปริมาณการเติมซีเรียบบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (แปรผันอัตราส่วน โดยโมลของซีเรียมต่ออะลูมิเนียม 3 ค่า ได้แก่ 0.5:0.5, 0.1:0.9 และ 0.3: 0.7) .....	29
4.3 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา.....	31
บทที่ 5 สรุปผลโครงการ และข้อเสนอแนะ.....	33
5.1 สรุปผลโครงการ.....	33
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	33
เอกสารอ้างอิง.....	34
ภาคผนวก ก.....	36
ภาคผนวก ข.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น.....	5
2.2 ค่าความสามารถของ ไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะ โลกร้อนขึ้น.....	6
4.1 ผลการวัดค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที.....	25
ก.1 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $1.8 h^{-1}$ .....	37
ก.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $1.8 h^{-1}$ .....	38
ก.3 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $1.8 h^{-1}$ .....	39
ก.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $1.8 h^{-1}$ .....	40
ก.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce_{0.1}Al_{0.9}PO_4$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $1.8 h^{-1}$ .....	41
ก.6 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce_{0.3}Al_{0.7}PO_4$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ $1.8 h^{-1}$ .....	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล.....	9
3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	17
3.2 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตก่อนทำปฏิกิริยา.....	24
4.2 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ $2.05 \text{ h}^{-1}$ .....	27
4.3 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ $2.05 \text{ h}^{-1}$ .....	28
4.4 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ $2.05 \text{ h}^{-1}$ .....	29
4.5 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็น ไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ $2.05 \text{ h}^{-1}$ .....	30
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตหลังทำปฏิกิริยา.....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากวิกฤตการณ์ขาดแคลนน้ำมันในปัจจุบันได้ส่งผลกระทบต่อเศรษฐกิจของประเทศในทุก ๆ ด้าน ทุกประเทศทั่วโลกได้ตื่นตัวกันอย่างมากกับปัญหาการขาดแคลนน้ำมัน ซึ่งในขณะนี้ราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกมีราคาสูงขึ้นเรื่อย ๆ และไม่มีแนวโน้มว่าจะลดลง โดยจากการประเมินพบว่า หากแนวโน้มการใช้น้ำมันยังคงเป็นเช่นในปัจจุบัน น้ำมันที่เราใช้อยู่จะหมดไปภายใน 40 ปีข้างหน้า แนวทางในการแก้ปัญหาการขาดแคลนน้ำมันคือ การใช้พลังงานที่เหลือน้อยอย่างประหยัดและคุ้มค่าที่สุด และการใช้พลังงานทดแทนชนิดอื่นที่สามารถทดแทนการใช้น้ำมันได้ [1] เมื่อศึกษาถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมพบว่าการใช้ปริมาณน้ำมันเพิ่มขึ้นจะมีปริมาณการปล่อยก๊าซเรือนกระจกเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดภาวะโลกร้อนที่ทั่วโลกกำลังเผชิญอยู่ การใช้พลังงานทดแทนสามารถลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากการใช้น้ำมันได้ จึงมีความพยายามที่จะศึกษาวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนที่สะอาดเพื่อใช้ในอนาคตกันอย่างกว้างขวาง

โดยพลังงานทดแทนต้องมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ในขณะเดียวกันต้องเป็นพลังงานที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนได้จริง สามารถสรรหาได้ง่าย ซึ่งโดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานชนิดหนึ่งที่น่าสนใจและมีการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เพื่อใช้เป็นพลังงานทางเลือกใหม่ที่สามารถช่วยลดการพึ่งพาแหล่งพลังงานที่กำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้ อีกทั้งยังช่วยลดปัญหาการเกิดภาวะเรือนกระจกซึ่งก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนในปัจจุบันได้

โดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ที่มีโพรเพนและบิวเทนเป็นองค์ประกอบหลัก ทำให้สามารถนำมาใช้ทดแทนกันได้เป็นอย่างดีโดยเฉพาะการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานพาหนะ เนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียง เครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวจึงไม่จำเป็นต้องปรับปรุงเครื่องยนต์หรือดัดแปลงเชื้อเพลิงในการนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทน โดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวทำให้มีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง นอกจากนี้โดเมทิลอีเทอร์ยังมีค่าเลขซีเทนที่สูงทำให้สามารถใช้เป็นพลังงานในรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์ซีแอลอีกด้วย

โดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กทำให้การเผาไหม้เกิดได้อย่างสมบูรณ์ โดยเฉพาะโดเมทิลอีเทอร์นั้น ไม่มีส่วนประกอบของทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ทำให้โดเมทิลอีเทอร์ไม่ก่อให้เกิดฝุ่นละอองเล็ก (Aerosol) ในโตรเจนออกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาไหม้ จึงอาจกล่าวได้ว่าโดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานที่สะอาดมาก นอกจากนี้โดเมทิลอีเทอร์ยังใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำ โดยเป็นเชื้อเพลิงที่ไม่มีปัญหาด้าน

ความเป็นพิษ การผลิต การเก็บรักษา และการขนส่ง จึงได้รับการยอมรับให้เป็นพลังงานทดแทนได้ ไดมethylเอเทอร์ยังมีประโยชน์อีกมาก เช่น เป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) ในการผลิตโอเลฟินส์เบา เมทิลอะซีเตท ไดมethylซัลเฟต ก๊าซโซลีน และสารอะโรเมติก เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็น สารผลักดันอากาศ (Aero-propellant) ในขวดสเปรย์แทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons: CFCs) ซึ่งเป็นสารทำลายโอโซนในบรรยากาศได้ [2-4] ปัจจุบันไดมethylเอเทอร์สามารถผลิตได้จากเมทานอลผ่านทางก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis Gas) โดยที่ก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้ทั้งจากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน วัสดุชีวมวลหรือแม้แต่ขยะมูลฝอย จึงนับได้ว่าไม่น่าเป็นห่วงต่อการขาดแคลนแหล่งวัตถุดิบของการผลิตไดมethylเอเทอร์ที่จะเกิดขึ้นในอนาคต

## 1.2 สมมติฐานของการศึกษา

การผลิตไดมethylเอเทอร์สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล (Methanol Dehydration) บนตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรด จากการศึกษาลักษณะปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดมethylเอเทอร์จากเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแสดงความโดดเด่นในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดมethylเอเทอร์ แต่ปัจจัยของการเสื่อมที่รวดเร็วแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible Coking) ที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานับว่าเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อกำกับจุดอ่อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง และยังพบว่าความเป็นกรดสูงจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของไดมethylเอเทอร์ต่ำลง เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นจำนวนมาก ดังนั้นจึงมีการคิดวิธีการแก้ปัญหา ก็คือต้องลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ลง เมื่อความเป็นกรดลดลงจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาสามารถควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ดีขึ้น [3-7]

มีรายงานจากนักวิจัยหลายท่านพบว่า ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลสามารถเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกปรับปรุงด้วยการเติมสารฟอสฟอรัส คือสารประกอบอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดการเกิด โท้กและลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง และยังมี การศึกษาถึงผลของวิธีการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งมีค่าความเป็นกรดที่พื้นผิวปานกลางสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีมาก ทั้งยังให้ค่าการเลือกเกิดของไดมethylเอเทอร์ถึงร้อยละ 100 จึงนับว่าอะลูมิเนียมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ แต่เนื่องจากอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำ จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะบางชนิดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อเพิ่มจุดอ่อนไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคาดว่าค่าการแปลงผันของอะลูมิเนียมฟอสเฟตจะเพิ่มขึ้น โดยยังคงจุดเด่นของอะลูมิเนียมฟอสเฟตไว้ โลหะที่เลือกใช้ในการศึกษานี้คือ ทองแดง เซอร์โคเนียม และซีเรียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เพื่อศึกษาผลของการเติมโลหะ ทองแดง เซอร์โคเนียม และซีเรียบบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของ ไดมethylอีเทอร์ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ติดต่อกันเป็นเวลา 10 ชั่วโมง

### 1.4 ขอบเขตของโครงการ

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  และ  $Me_xAl_xPO_4$  5 ชนิด ได้แก่  $Cu_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ ,  $Zr_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ ,  $Ce_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ ,  $Ce_{0.1}Al_{0.9}PO_4$ ,  $Ce_{0.3}Al_{0.7}PO_4$  โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดมethylอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่อาจเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำปฏิกิริยาติดต่อกันเป็นระยะเวลาหนึ่ง ภายใต้ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้อัตราการป้อนรวมของไนโตรเจนกับเมทานอลเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่สถานะมาตรฐาน (WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 ต่อชั่วโมง) วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค ก๊าซโครมาโตกราฟ (Shimadzu GC-14-B) ประกอบด้วยตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไอออนในเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) และใช้คอลัมน์แยกสาร 2 ชนิด คือ Parapak T และ Molecular Sieve 13X นำผลจากการทดลองที่ได้มาคำนวณค่าการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดมethylอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดมethylอีเทอร์

### 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของไดมethylอีเทอร์สูง และมีค่าความเสถียรสูงสามารถนำไปพัฒนาใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 เมทานอล

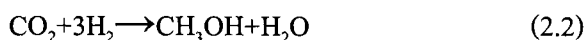
เมทานอล หรือเมทิลแอลกอฮอล์มีสูตร โมเลกุล คือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ระเหยง่าย จุดติดไฟได้รวดเร็ว และละลายได้ในน้ำ เอทานอลและอีเทอร์ เป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีต่าง ๆ มีเปลวไฟสีฟ้าเมื่อเกิดการเผาไหม้และเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเขม่า จึงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งการใช้ทางตรงและทางอ้อม สำหรับการใช้อย่างตรงนั้นสามารถใช้แทนก๊าซโซลีนในเครื่องยนต์ได้แต่ไม่ค่อยเป็นที่นิยม เนื่องจากมีค่าเลขซีเทนที่ต่ำ นอกจากนี้เมทานอลยังเป็นสารเคมีอันตราย มีพิษต่อร่างกายหากเข้าตาอาจทำให้ตาบอดได้ หากรับประทานอาจมีอันตรายถึงชีวิต จึงไม่นิยมใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามได้มีการนำเมทานอลมาใช้ทางอ้อม โดยได้มีการพัฒนาและนำมาประยุกต์ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงขนาดเล็ก เช่น ในคอมพิวเตอร์แบบพกพา และรถมอเตอร์ไซค์ขนาดเล็ก นอกจากนี้เมทานอลยังใช้ในการสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าเลขซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซโซลีน เป็นต้น [8]

#### 2.1.1 การผลิตเมทานอล

ปัจจุบันความต้องการเมทานอลนั้นเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ในปัจจุบันประเทศไทยยังไม่สามารถผลิตเมทานอลได้เอง ต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศทำให้ต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศมากขึ้นตามปริมาณความต้องการที่เพิ่มขึ้น โดยเมทานอลสามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติ แنفทาและก๊าซเบาจากโรงกลั่นน้ำมัน ซึ่งผลิตจากก๊าซธรรมชาติมากที่สุด โดยผลิตก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซธรรมชาติ แล้วผลิตเป็นเมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนในอัตราส่วนที่เหมาะสม ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ )



กระบวนการที่ได้รับความนิยมอีกกระบวนการหนึ่งคือการผลิตเมทานอลจากก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งมีข้อดีคือมีอัตราการเกิดเมทานอลที่สูงกว่าการใช้ก๊าซสังเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นการลดก๊าซเรือนกระจกควบคู่กันไปด้วย อย่างไรก็ตามจะมีน้ำเกิดขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์เมทานอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่าการใช้ก๊าซสังเคราะห์ และน้ำที่เกิดขึ้นนี้จะยับยั้งการเกิดเมทานอลอีกด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตเมทานอลอีกหลายกระบวนการ ซึ่งในปัจจุบันหน่วยงานต่าง ๆ ทั้งภาครัฐและเอกชนได้เริ่มให้ความสำคัญมากขึ้น ซึ่งคาดว่าในอนาคตอันใกล้ประเทศไทยน่าจะมีอุตสาหกรรมผลิตเมทานอลเกิดขึ้นอย่างแน่นอน

## 2.2 ไดเมทิลอีเทอร์

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) เป็นเชื้อเพลิงสะอาด (ไม่มีเขม่าอย่างสมบูรณ์) หรือที่รู้จักในชื่ออื่น ๆ เช่น เมทอกซีมีเทน (Methoxymethane) อีเทอร์ไม้ (Wood Ether) มีสูตรโมเลกุล  $C_2H_6O$  และสูตรโครงสร้าง  $CH_3-O-CH_3$  ถูกใช้เป็นพลังงานทางเลือกสำหรับเครื่องยนต์แทนที่ดีเซล และใช้เป็นเชื้อเพลิงในการทำอาหารแทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) เมื่อเทียบกับคลอโรฟลูออโรคาร์บอนเดิม (CFC, ฟรีออน) และที่ใหม่ขึ้น R-134a (HFC-134a) ไดเมทิลอีเทอร์และฟลูออโร-ไดเมทิลอีเทอร์ ถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในกระป๋องสเปรย์และสารทำความเย็นที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีศักยภาพในการทำลายโอโซนเป็นศูนย์ (ODP) และมีศักยภาพในการก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนที่ต่ำกว่า (GWP) [9] และไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทน (Cetane) ที่สูงซึ่งแสดงถึงคุณภาพในการจุดติดไฟของเชื้อเพลิงดีเซล โดยการวัดค่าหนึ่งเวลาระหว่างที่มีการเริ่มจุดและการเผาไหม้ ค่าซีเทนที่สูงแสดงถึงว่ามีช่วงเวลาในการหน่วงที่สั้นลง และนั่นเป็นสิ่งที่ต้องการ การผลิตและการใช้ประโยชน์ของไดเมทิลอีเทอร์เนื่องมาจากปัจจัยสองประการคือ ความต้องการในการปกป้องสิ่งแวดล้อม และราคาน้ำมันดิบที่เพิ่มสูงขึ้น แหล่งของไดเมทิลอีเทอร์ได้แก่ ถ่านหิน ก๊าซธรรมชาติ และสารชีวมวล การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับพลังงานเชื้อเพลิงอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [7]

คุณสมบัติ	DME	โพรเพน	มีเทน	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	$CH_3OCH_3$	$C_3H_8$	$CH_4$	$CH_3OH$	-
จุดเดือด (K)	247.9	231	111.5	337.6	180-370
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ 293 K	0.67	0.49	-	0.79	0.84
ความถ่วงจำเพาะ (ในสถานะก๊าซเมื่อเทียบกับอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไอ (atm) ที่ 293 K	6.1	9.3	-	-	-
จุดวาบไฟ (K)	623	777	905	743	-
ค่าเลขซีเทน	55-60	5	0	5	40-55
ค่าความร้อนสุทธิ ( $10^6 J/Nm^3$ )	59.44	91.25	36	-	-
ค่าความร้อนสุทธิ (J/kg)	28.9	46.46	50.23	21.1	41.86

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 ผลกระทบของไคเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไคเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็เป็็นสารที่ไม่เป็นพิษ และไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ความสามารถของไคเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น (Global Warming) ดังแสดงดังตารางที่ 2.2

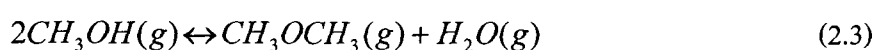
ตารางที่ 2.2 ค่าความสามารถของไคเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น [4]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	30 ปี	500 ปี
ไคเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.2 ไคเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่า สารพิษชนิดอื่น ๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไคเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้ว่าเวลาจะผ่านไปนานถึง 500 ปีก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มีกระบวนการเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไคเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไคเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไคเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบต่อปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน [2]

## 2.4 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์เป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์มีโครงสร้างคือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดังแสดงในสมการที่ (2.3)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทานอลนั้นสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ การทำปฏิกิริยาจากก๊าซสังเคราะห์ หรือก๊าซที่มีส่วนผสมของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากมีเทนในก๊าซธรรมชาติได้อีกด้วย [10] โดยในปัจจุบันการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทำได้ 2 วิธีหลัก คือ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ และการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

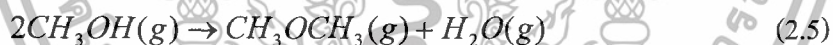
#### 2.4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์

ในปัจจุบันมีการใช้ก๊าซสังเคราะห์มาผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในญี่ปุ่น เนื่องจากก๊าซสังเคราะห์นั้นสามารถผลิตได้ง่ายและมีแหล่งวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก ซึ่งโดยปกติมักใช้ก๊าซธรรมชาติและถ่านหินเป็นแหล่งผลิต นอกจากนี้ยังสามารถใช้วัตถุดิบอื่น ๆ เช่น สารชีวมวล ขยะพลาสติก ของเหลวขึ้นที่ติดจากน้ำเน่าเสีย [11] เนื่องจากแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้เมื่อทำการเผาไหม้แล้วจะเกิดก๊าซสังเคราะห์ขึ้น ทำให้ไม่ต้องกังวลเรื่องของการขาดแคลนวัตถุดิบในการผลิต

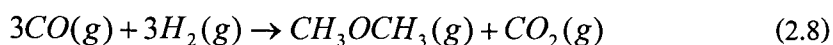
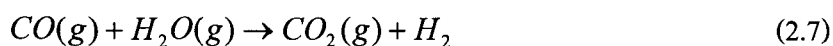
สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเริ่มจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นเมทานอลดังสมการที่ (2.4)



จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ดังสมการที่ (2.5) เมื่อรวมจะได้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ดังสมการที่ (2.6)



แต่ในการทำปฏิกิริยาอาจมีปฏิกิริยาออกเทอร์ก๊าซซิฟเกิดขึ้น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่น้ำในระบบจะเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.7) ทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์เปลี่ยนไปดังสมการที่ (2.8)



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์บทความวิจัยหลาย ๆ ฉบับรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งมีความเป็นกรดค่อนข้างสูงและพบว่าตำแหน่งวงวอวที่มีความเป็นกรดสูงจะทำให้ผลิตสารโพลิฟีนส์ได้มาก ในขณะที่ตำแหน่งวงวอวที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าจะผลิตเอกสาร์เป็นเอกสาร์ที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญตให้หน้าไปไซประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารอิเทอร์ได้มากกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง เมื่อทำปฏิกิริยาไปช่วงเวลาหนึ่งจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ตำแหน่งว่างไวมีจำนวนลดลงและมีผลทำให้อายุการใช้งานลดลงเช่นกัน [2-4] ดังนั้นจึงอาจแก้ไข โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจนหรือไอน้ำ เพื่อให้โค้กทำปฏิกิริยากับก๊าซเหล่านี้กลายเป็นสารประกอบหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนกลายเป็นก๊าซมีเทนหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

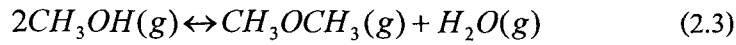
จากลักษณะของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่ามีการวิจัยโดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยซิลิกอน [2] หรือฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จึงมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า และจากการวิจัยของ Yaripour และคณะ [3] ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มาปรับปรุงร่วมกับฟอสฟอรัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  พบว่าจะได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูง โดยมีค่าประมาณร้อยละ 90 และมีค่าการแปลงผันของเมทานอลประมาณร้อยละ 80 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง [3] ดังนั้นจากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ทำให้มีการคาดเดาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะสามารถผลิตสารไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีเหมือนกับการให้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในสภาวะความเป็นกรดที่ต่ำกว่าและมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ต้องการพลังงานต่ำกว่ากระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล ทำให้มีข้อได้เปรียบในแง่ของเศรษฐศาสตร์ [9] แต่เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์นั้นมีราคาที่สูงและมีการควบคุมในการซื้อขาย และในการทำปฏิกิริยาจะต้องเปลี่ยนจากก๊าซสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของเมทานอลก่อน ทำให้ตัดสินใจในการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอลแทนการสังเคราะห์จากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง

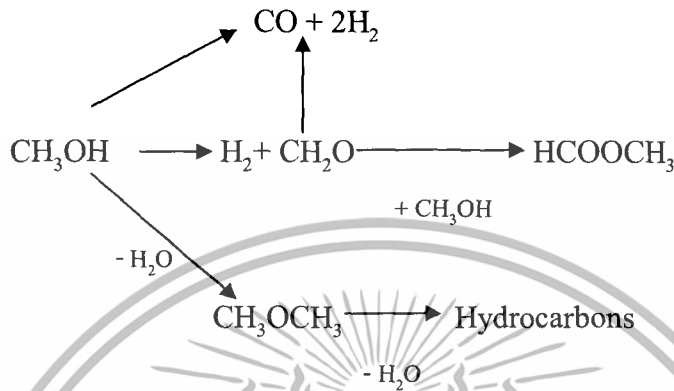
#### 2.4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นเล็กน้อย มีฤทธิ์กัดกร่อน และทำลายระบบประสาท สามารถเป็นอันตรายได้ หากเข้าสู่ร่างกาย เมทานอลสามารถเป็นเชื้อเพลิงสะอาด และสามารถใช้แทนก๊าซโซลีนในเครื่องยนต์ได้ โดยวัดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วยค่าซีเทน ซึ่งเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ หากมีค่าสูงแสดงว่ามีการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์อย่างสมบูรณ์ จึงเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ไม่มีควันดำ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แต่สำหรับเมทานอลจะมีค่าซีเทนต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 จึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ แต่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ ก๊าซโซลีน เป็นต้น [10] ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยโดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในสมการที่ (2.3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



จากปฏิกิริยาข้างต้น เมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์คือไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน นอกจากนี้เมทานอล สามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นได้หลายปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.1

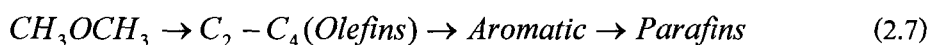


รูปที่ 2.1 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล [12]

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 ปฏิกิริยาหลักดังนี้ คือ ปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) โดยสามารถสลายตัวเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้ ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ฟอร์มัลดีไฮด์นั้นสามารถสลายตัวเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้เช่นกันหรืออาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์มเมตได้ สำหรับปฏิกิริยาสุดท้ายคือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น พาราฟิน โอลิฟินส์ [13]

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลคือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โอลิฟินส์จากเมทานอล (Methanol To Olefins: MTO) ซึ่งเป็นการขจัดน้ำต่อเนื่องจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งมักจะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง โดยทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอีเทอร์สามารถเปลี่ยนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน

กระบวนการสังเคราะห์โอลิฟินส์จากไดเมทิลอีเทอร์ได้ถูกพัฒนาขึ้น โดยจะทำการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์เป็นก๊าซโซลีนหรือโอลิฟินส์เบาบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ ซึ่งมีความเป็นรูพรุนสูงจากช่องว่างในโมเลกุล ค่าการแปลงผันของกระบวนการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์สู่ไฮโดรคาร์บอนประกอบไปด้วย ปฏิกิริยาการเกิดโอลิฟินส์ (โดยเฉพาะเอทิลีนและโพรพิลีน) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนโอลิฟินส์ไปเป็นสารอะโรมาติกและพาราฟินส์เป็นวัฏจักร โดยปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนแสดงในสมการที่ (2.7)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดหลายชนิด เช่น HZHM-5 H-beta อะลูมินา และ SAPO<sub>5</sub> ถูกใช้ในงานวิจัยเพื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 250-400 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดเหล่านี้ส่วนมากจะให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ เช่น ไฮโดรคาร์บอน (และ โค้ก) เนื่องจากบริเวณที่เป็นกรดแก่และอุณหภูมิในปฏิกิริยาการขจัดน้ำที่สูง เพิ่งมีการค้นพบเมื่อไม่นานมานี้ว่าการเกิดไคเมทิลอีเทอร์สัมพันธ์กับบริเวณที่เป็นกรดอ่อน กรดปานกลาง และกรดแก่ ซึ่งมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดโค้กมากขึ้น ดังนั้นจึงต้องทำให้บริเวณที่เป็นกรดแก่น้อยลง (เช่น การปรับปรุง ZHM-5 ด้วย Na และ/หรือ  $\gamma$ -อะลูมินาต้นแบบ) [9]

เนื่องจากค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นคุณสมบัติสำคัญในรูปแบบของการกระจายผลิตภัณฑ์และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ โอลีฟินส์เบาสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรดไม่สูงเกินไป (ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน SiO<sub>2</sub> ต่อ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สูง มีค่าความเป็นกรดที่ต่ำ) และเลือกใช้สภาวะปฏิบัติการเช่น อุณหภูมิ ความดันและอัตราการป้อนของไคเมทิลอีเทอร์ให้เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เพื่อไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสาร โอลีฟินส์เปลี่ยนเป็นสารอะโรเมติกตามปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 คือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่ถูกใช้ในการศึกษานี้ โดยใช้อัตราส่วนของ SiO<sub>2</sub> ต่อ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อยู่ที่ 30 50 80 และ 150 อัตราส่วนนี้จะแสดงให้เห็นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการกำหนดการกระจายของผลิตภัณฑ์และอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้เราจะมองไปที่ H-ZSM-5 ซึ่งใช้อัตราส่วน SiO<sub>2</sub> ต่อ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 150 เนื่องจาก H-ZSM-5 ให้ค่าการเลือกเกิดของ โอลีฟินส์สูงสุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีพื้นที่ผิว 425 ตารางเมตรต่อกรัมและภายในโครงสร้างประกอบด้วยช่องว่างมากมาย ซึ่งมีขนาด 5.1 x 5.5 Å และมีช่องว่างที่เป็นโพรงขนาด 5.4x5.6 Å เมื่อทดลองที่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและอัตราการป้อนของไคเมทิลอีเทอร์อยู่ที่ 20 h<sup>-1</sup> พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดโอลีฟินส์เบา (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) สูงถึงร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก และหลังจากปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ดำเนินการเป็นเวลา 200 ชั่วโมงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดิมและไม่มี การเปลี่ยนแปลงกระจายของผลิตภัณฑ์

## 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีการหลายแบบ เช่น วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และวิธีการฝังเคลือบ (Impregnate) ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมโดยการวางองค์ประกอบกัมมันต์ลงบนตัวรองรับซึ่งตัวรองรับที่ใช้ อาจเป็นผงหรือเป็นก้อนเล็ก ๆ ในการเติมองค์ประกอบกัมมันต์ลงบนผิวหน้าของตัวรองรับอาจมีข้อจำกัดเรื่องการแพร่เข้าไปในรูพรุน [14] โดยในโครงการนี้เลือกเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [15] ซึ่งใช้สารโลหะไนเตรต (MeNO<sub>3</sub>) เป็นแหล่งของโลหะที่ใช้เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ตกตะกอนร่วมกับอะลูมิเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) ที่เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม และสารละลายกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ที่เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส

## 2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ไปนาน ๆ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลงตามเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดจากสภาวะสิ่งแวดล้อมของระบบ จึงต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะ ๆ ดังนั้นระบบการทดสอบเป็นสิ่งที่สำคัญมากที่ต้องระบุผลทางการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสภาพของมัน ถ้าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการคืนสภาพ (Regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้งหนึ่ง สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในเชิงปฏิบัติเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

### 2.6.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

แม้ว่าเม็ดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสูญเสียคุณสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น

### 2.6.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิง

พอยซันนิง (Poisoning) เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่ง ที่เกิดจากการเกาะติดของสารพอยซัน (Poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง ทำให้สมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ อาจมีการปนเปื้อนในสารป้อน (Feed) ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้นการทำงานของพื้นที่กระตุ้นทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นปฏิกิริยาแทน คำว่าพอยซัน จึงหมายถึงสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.6.3 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดโค้ก (Coking)

สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หรือ  $\text{CO}_x$  มักมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอน ปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิวกระตุ้นแบบกายภาพ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เราเรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือการเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20% บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา กลไกการสะสมของคาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะที่ต่างจากโลหะ

ออกไซด์ คือ บนโลหะการสะสมของกลุ่มคาร์บอนจะอาศัยการแตกตัวของ  $\text{CO}$  ไปเป็นคาร์บอนใน  
 ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลายรูปแบบ เช่น  $C_{\alpha}$ ,  $C_{\beta}$ ,  $C_{\nu}$  และ  $C_{\gamma}$  ซึ่งจะเกิดการจับกันตัวโคจรร่วมกันกับสถานะการดำเนินการ ส่วนการสะสมของกลุ่มคาร์บอนบน โลหะออกไซด์ การสะสมคล้ายกับการเกิดพอลิเมอร์เซชันแบบควบแน่น ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถแทนได้เป็น  $CH_x$  โดยที่  $x$  อยู่ระหว่าง 0.5-1 โดยทิศทาง การเกิดปฏิกิริยามักเริ่มจากโอเลฟินส์ หรืออะโรเมติก

นอกจากนี้ยังมีการ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเปลี่ยนแปลงในสถานะของแข็งอีกด้วย

## 2.7 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.7.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที (BET) [14]

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบกัมมันต์ ซึ่งใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยศึกษาการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET; Brunauer-Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของก๊าซเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของ ไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายใน

### 2.7.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของแข็งโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) [16]

การวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray Diffractometer หรือ XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive Method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่าง ๆ กัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิธีกาขององค์ประกอบของสารตัวอย่าง หลักการและวิธีการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นผลึก คือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก จากค่า  $d$  ที่แตกต่างกันนี้จะทำให้เราสามารถหาวิธีกาขององค์ประกอบของสารตัวอย่างได้

### 2.7.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) [17]

การวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุของค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุของค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง โดยวัดเป็นค่าความยาวคลื่นเมื่อนำมาคำนวณจะสามารถชี้บอกได้ว่า รังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุใดบ้าง เทคนิคการวิเคราะห์นี้ เรียกว่า Wavelength Dispersive XRF

## 2.8 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เนื่องจากเกมมาอะลูมินานั้นมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามเกมมาอะลูมินานั้นมีข้อเสียคือ การเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible Coking) ซึ่งจะเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง จึงมีการศึกษาเพื่อลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของเกมมาอะลูมินาลงรวมทั้งการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่จะนำมาใช้ทดแทน โดยมีงานวิจัยที่พบว่า การเติมฟอสฟอรัสลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเกมมาอะลูมินาเพื่อให้เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) สามารถลดปริมาณการเกิดของโค้กและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้ [18] ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกหนึ่งชนิดที่น่าสนใจ

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นมีโครงสร้างทั้งโครงสร้างแบบผลึก (Crystalline) และโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) Kumar และคณะ [19] ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และวิธีการฝังเคลือบ (Impregnate) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ในอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1 โดยใช้อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม และใช้กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส พบว่าการเตรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานทั้งหมด ส่วนการเตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบ โดยใช้กรดฟอสฟอริกจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน แต่การใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบผลึก เมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐานมีความว่องไวที่สูงกว่าลักษณะโครงสร้างแบบผลึก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงช่วง 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีความว่องไวสูงขึ้นมา แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานที่เตรียมโดยวิธีการฝัง

เคลือบความว่องไวจะลดลง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจากแบบอสัณฐานเป็นผลึก อย่างไรก็ตามมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างแบบผลึกเกิดขึ้นทำให้ความว่องไวลดลง จึงอาจสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบออสฐานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลที่ดีกว่า และช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 350 องศาเซลเซียสขึ้นไป

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเมื่อทำการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูง แต่มีค่าการแปลงผันของเมทานอลต่ำ จึงมีแนวความคิดที่จะปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยการเติมโลหะที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดเพิ่มลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา จากรายงานของ Chatterjee [20] ได้ทำการคำนวณผลกระทบของการเติมโลหะต่าง ๆ ลงบนอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบโครงสร้างผลึก (AIPO<sub>4</sub>) ว่ามีผลอย่างไรต่อความเป็นกรดทั้งแบบบรอนสเตดและลิวอิสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็น 2 เช่น Mn<sup>2+</sup> มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงที่สุด ตามด้วย Cr<sup>2+</sup> Fe<sup>2+</sup> และ Co<sup>2+</sup> ตามลำดับ ส่วนโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็น 3 พบว่า Cr<sup>3+</sup> มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงที่สุด ตามด้วย Al<sup>3+</sup> Mn<sup>3+</sup> Fe<sup>3+</sup> และ Co<sup>3+</sup> ตามลำดับ แต่จากการศึกษาของกฤษณ์ และวัชรภรณ์ [21] พบว่าการเติมโลหะ Mn<sup>2+</sup> Cr<sup>3+</sup> Ni<sup>2+</sup> ที่คาดว่าจะช่วยเพิ่มจุดว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีค่าความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง แต่กลับทำให้ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ กฤษณ์ และวัชรภรณ์ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะเซอร์โคเนียมจะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้มีแนวความคิดที่จะเติมเซอร์โคเนียมลงบนอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อเปรียบเทียบผล จากที่กล่าวมาโครงการนี้จึงมีแนวคิดที่จะเติมโลหะ Cu<sup>2+</sup> และ Zr<sup>4+</sup> ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เพื่อเพิ่มปริมาณความเป็นกรดแบบบรอนสเตดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคาดว่าจะช่วยเพิ่มค่าการแปลงผันของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

Jin และคณะ [9] ได้ศึกษาผลของการเติมโลหะ rare earth (เลขอะตอม 57-71) เพื่อใช้ปรับปรุงซีโอไลต์ Y คู่กับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลและก๊าซสังเคราะห์ โดยโลหะเหล่านี้จะถูกห่อหุ้มอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ Y ผ่านวิธีการแลกเปลี่ยนประจุจะแสดงความเป็นกรดและมีความเสถียรมากขึ้น ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลพบว่า HY มีค่าการแปลงผันของเมทานอลลดลงอย่างรวดเร็วจาก 87.5% (2 ชั่วโมง) เป็น 83.4% (7 ชั่วโมง) เป็น 46.2% (10 ชั่วโมง) และ 19% (14 ชั่วโมง) ซึ่งตรวจพบอัตราเร่งในการเสื่อมสภาพหลังจากเวลาบนกระแสน้ำไป 7 ชั่วโมง แต่ Ce-Y มีค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ลดลงอย่างช้า ๆ จาก 94.5% ไปเป็น 74.8% ในช่วงเวลาบนกระแสน้ำ 120 ชั่วโมง และไม่มีการตรวจพบอัตราเร่งในการเสื่อมสภาพ ส่วนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์จะใช้คู่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn/Y-ถูกปรับปรุงพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn/HY ให้ค่าการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงจาก 66.5% เหลือ 55.2% ในเวลา 72 ชั่วโมง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn/CeY ให้ค่าการแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเพียงเล็กน้อยจาก 77.1% (2 ชั่วโมง) เหลือ 72.8% ระหว่างเวลาบนกระแสน้ำ 210 ชั่วโมง โดยทั้งสองปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 245 องศาเซลเซียส จากที่กล่าวมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์อื่น ๆ ได้  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการนี้จึงมีแนวคิดที่จะเติมโลหะ  $Ce^{3+}$  ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  และทำการทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง

นอกจากนั้น Wu [22] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินส์เบาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SAPO-34 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยให้ความสำคัญกับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น ( $CO$ ,  $CO_2$  และ  $CH_4$ ) เนื่องจากเป็นพิษกับตัวเร่งปฏิกิริยา และมีผลต่อการแยกผลิตภัณฑ์ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส) ค่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเหล่านี้ที่กระจายตัวในผลิตภัณฑ์คาร์บอนค่อนข้างสูงกว่าที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์คือ การเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์บางส่วนจะสลายตัวเป็น  $CO$ ,  $CO_2$  และ  $CH_4$  ส่งผลให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลเป็นไฮโดรคาร์บอนต่ำ แต่เมื่อใช้เมทานอลค้ำน้ำเป็นสารตั้งต้น (อัตราส่วนร้อยละ โดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำ เท่ากับ 20 ต่อ 80) พบว่าที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดและต่ำสุดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทำให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลลดลงต่ำกว่าร้อยละ 100 เร็วกว่าที่อุณหภูมิปานกลางคือที่อุณหภูมิ 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ซึ่งยังคงมีค่าการแปลงผันของเมทานอลเป็นร้อยละ 100 เมื่อเวลาผ่านไป 8 ชั่วโมง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

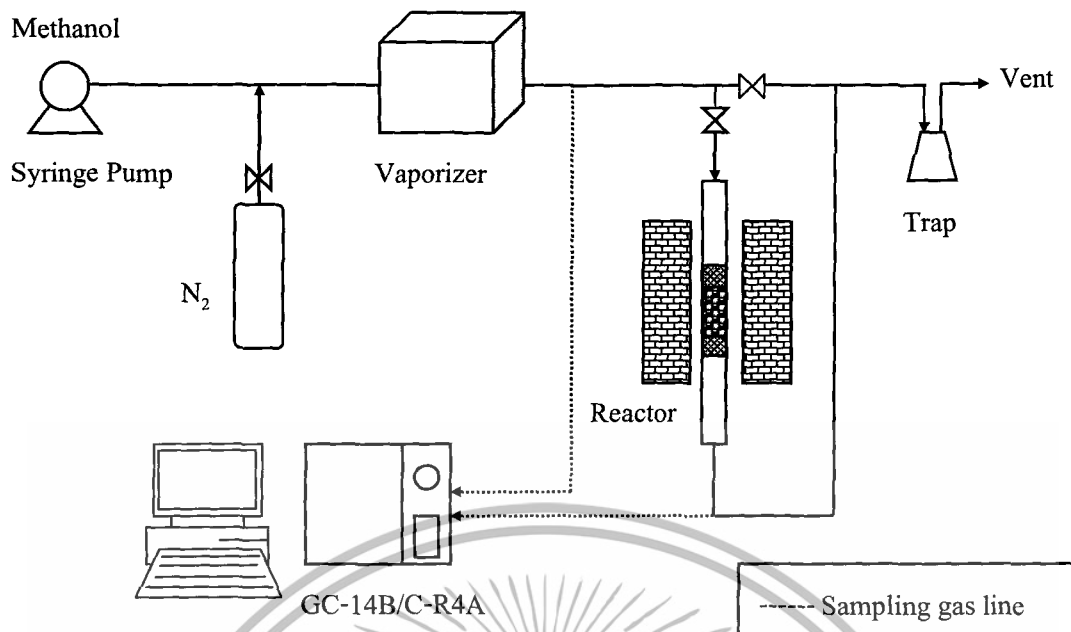
## บทที่ 3

# อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ (Syringe Pump) เข้าไปรวมกับก๊าซไนโตรเจนซึ่งเป็นก๊าซพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ (Vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที (Weight Hourly Space Velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$ ) ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาให้คงที่ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (Shimadzu, GC-14B) และเครื่องประมวลผล (Shimadzu, C-R4A) ในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้นกระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่อง ดักจับโดยตรงโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้วกระแสของเมทานอลจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ หลังจากทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะส่งไปวิเคราะห์และประมวลผลด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ผลิตภัณฑ์ส่วนที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์จะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นง่ายเพื่อป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความร้อน (Heating Tape) เพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่าง ๆ โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง

3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1. ปัมป์ไซริงค์ยี่ห้อ KdScience เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของเมทานอลคงที่ ในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
2. เครื่องระเหย (Vaporizer) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนี้ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีหลอดแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5 กรัม และเส้นใยคอตซ
4. อุปกรณ์ตัดจับสาร โดยตัดจับสารที่ควบแน่นได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็นเพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม
5. เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B เป็นเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph) ที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ก๊าซโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสมที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Compound) เมื่อสารตัวอย่างถูกผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่มีตัวแยกเป็นเฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) สารผสมดังกล่าวจะถูกก๊าซที่เป็นเฟสเคลื่อนที่ซึ่งก็คือก๊าซพา (Carrier Gas) ชะออกจากคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) ส่วนประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากคอลัมน์ด้วยเวลาที่ต่างกัน อันเนื่องมาจากการกระจายของสารผสมในระหว่างเฟสทั้งสองที่

ต่างกัน และสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้น จะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

ในการทดลองนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B โดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ มีส่วนประกอบหลัก ๆ ดังนี้

### 5.1 ก๊าซพา (Carrier Gas)

ก๊าซพาจะทำหน้าที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่างจากบริเวณฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์และตัววัดสัญญาณ โดยก๊าซพานั้นควรมีอัตราการไหลที่คงที่สม่ำเสมอ ก๊าซพาที่ใช้ควรหาง่าย ปลอดภัย เป็นก๊าซเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง เพราะถ้ามีสิ่งเจือปนจะทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลงและทำให้ตัววัดสัญญาณเสื่อมคุณภาพเร็ว ก๊าซพาทั่วไปที่นิยมใช้คือ ไนโตรเจน อาร์กอน ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์อาจถูกนำมาใช้บ้าง ในการเลือกใช้ก๊าซพาชนิดใดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดสัญญาณ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ฮีเลียมเป็นก๊าซพา

### 5.2 คอลัมน์แยกสาร (Column)

คอลัมน์จัดเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้แยกองค์ประกอบต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง ในการทดลองนี้ใช้คอลัมน์ 2 ชนิด คือ Porapak T และ Molecular Sieve 13X โดยใช้ Porapak T เพื่อแยกคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอรัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์มเมตและมีเทน ส่วนของ Molecular Sieve 13X นั้นใช้แยกคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไนโตรเจน

### 5.3 ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณจึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ให้สภาพไฟที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

โดยทั่วไปลักษณะที่ดีของตัววัดสัญญาณนั้น ควรมีความไวหรือสภาพไวในการตรวจวัดสูง (High Sensitivity) มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจหาสาร (Selectivity) และมีเสถียรภาพ (Stability) ซึ่งตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการทดลองนี้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไฟไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) โดยหลักการของตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน คือ วัดสัญญาณการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดที่มีสภาพนำความร้อนต่างไปจากก๊าซพา ซึ่งในการทดลองเมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์พร้อมด้วยก๊าซพาผ่าน ไปยังเส้นลวดความต้านทาน (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะถ่ายเทความร้อนส่วนหนึ่งให้กับก๊าซพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในตัววัดสัญญาณ จากนั้นตัววัดสัญญาณจะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อนมาวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก๊าซไนโตรเจน น้ำ ไคเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์มเมด มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และเมทานอล

สำหรับตัววัดสัญญาณชนิดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน เป็นตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ในการทดลองนี้ ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจน เมื่อก๊าซพาและสารตัวอย่างผ่านออกจากคอลัมน์เข้าไปสู่เปลวไฟจะเกิดการไอออไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปที่ลำของเปลวไฟ (Flame Jet) ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างเปลวไฟกับอิเล็กโทรดซึ่งจะออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะถูกขยายด้วยตัวขยายสัญญาณ (Amplifier) แล้วส่งสัญญาณไปยังส่วนบันทึกข้อมูล (Recorder) ได้เป็น โครมาโตแกรมออกมาซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน ในการหาปริมาณไคเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยการให้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชันควบคู่ไปกับการใช้ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อนเนื่องจากคอลัมน์ Porapak T ไม่สามารถแยกไคเมทิลอีเทอร์กับฟอร์มัลดีไฮด์ได้ จึงต้องใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของไคเมทิลอีเทอร์ได้แต่ไม่ตอบสนองต่อสัญญาณของฟอร์มัลดีไฮด์ แล้วนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชันมาเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อนทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของไคเมทิลอีเทอร์ได้

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีและก๊าซ

3.2.1 เมทานอล (99.8%, LABSCAN)

3.2.2 ก๊าซไนโตรเจน (99.99%, PRAXAIR)

3.2.3 ก๊าซฮีเลียม (99.995%, PRAXAIR)

3.2.4 อากาศ (AIR ZERO GRADE, PRAXAIR)

3.2.5 ก๊าซไฮโดรเจน (99.99%, PRAXAIR)

3.2.6 สารตั้งต้นที่ใช้

$H_3PO_4$  ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตร (s.d. fine-chem limited)

$NH_4OH$  ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตร (BDH)

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (KANTO CHEMICAL CO., INC.)

$Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$  (ALDRICH)

$Zr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$  (ALDRICH)

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ALDRICH)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 วิธีทดลอง

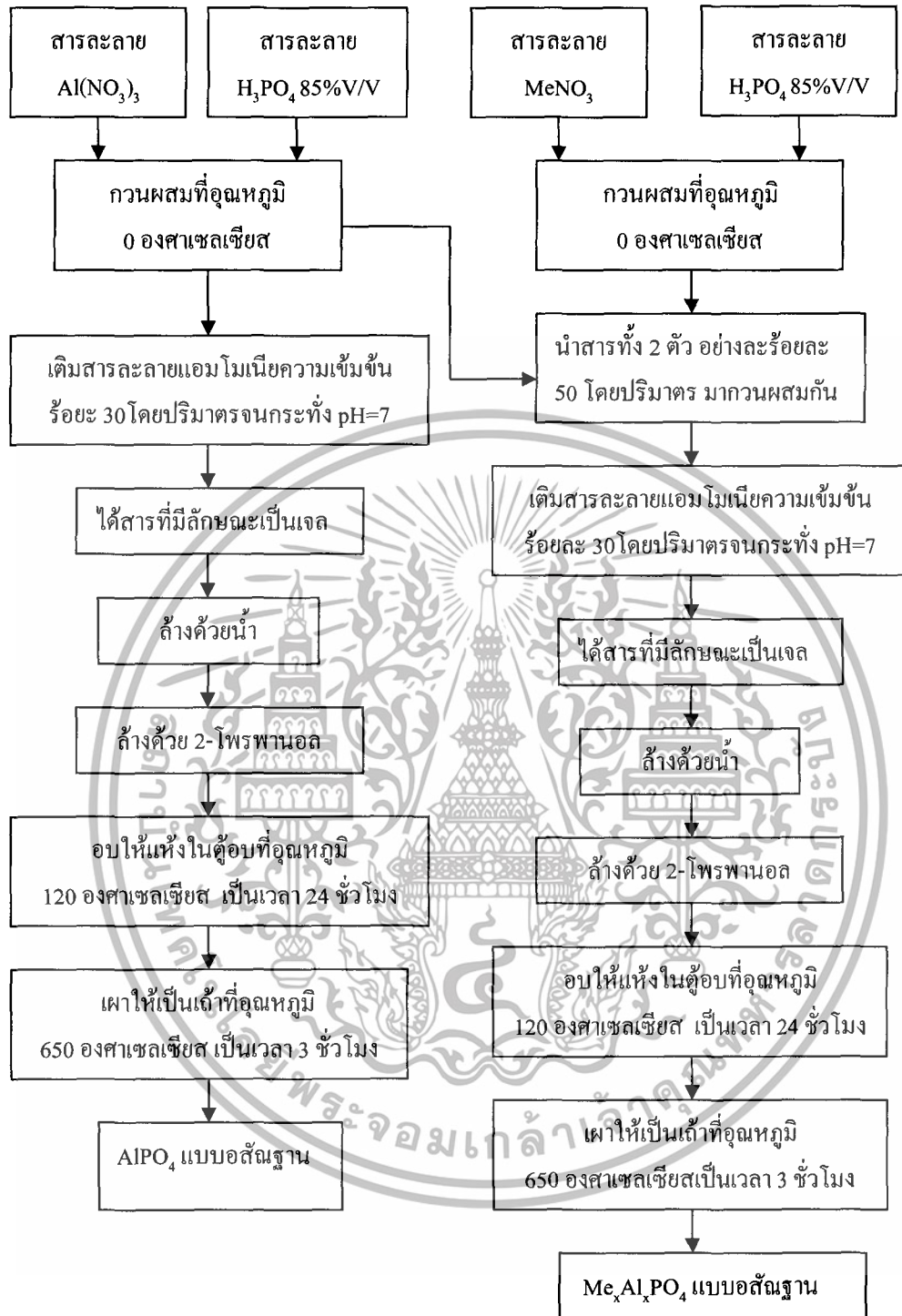
#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [14] ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยคาดว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะแบบอสัณฐาน โลหะที่เลือกเพื่อทำการเติมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตคือ ทองแดง เซอร์โคเนียม และซีเรียม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตใช้อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม และใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตรเป็นแหล่งของฟอสฟอรัส โดยนำมาควนผสมที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และปรับค่าความเป็นกรดค่า (pH) ด้วยสารละลายแอมโมเนียมจนกระทั่งเป็นกลาง (pH = 7) ลักษณะของสารที่ได้จะอยู่ในรูปของเจล ทำการกรองด้วยความดัน ล้างด้วยน้ำและโพรพานอลเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออก อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเผาให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยา

ในการเติมโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ใช้สารโลหะไนเตรท ( $\text{MeNO}_3$ ) เป็นแหล่งของโลหะที่จะเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เติมสารละลายกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส นำมาควนผสมรวมกับอะลูมิเนียมไนเตรตและสารละลายกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสเช่นกัน ปรับค่าให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียม ลักษณะของสารจะอยู่ในรูปเจลเช่นเดียวกับอะลูมิเนียมฟอสเฟต นำสารที่ได้ทำการกรองด้วยความดัน ล้างด้วยน้ำและโพรพานอล อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เผาให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยจากการเตรียมทั้งหมดจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 6 ชนิดคือ  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  และ  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตทั้ง 6 ชนิดจะนำไปทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต นอกจากนี้ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำไปวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกของแข็ง รวมทั้งวิธีวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสาร และวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที (BET)



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

1. เปิดเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟและระบบบันทึก (Recorder) ข้อมูลเพื่อรอให้สัญญาณพื้นฐาน (Baseline) ของเครื่องคงที่
2. เปิดก๊าซไนโตรเจนซึ่งเป็นก๊าซพา
3. วัดอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลและปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลที่คงที่ประมาณ 52 มิลลิลิตรต่อนาที
4. เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล (Vaporizer) โดยกำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อให้เมทานอลเปลี่ยนจากสถานะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลองต่อไป
5. บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นในบีมไซริงค์ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
6. ปรับตั้งค่าของบีมไซริงค์ให้อัตราการไหลคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
7. เปิดบีมไซริงค์เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอลและเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์
8. วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในก๊าซพารอนจนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมลจึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

### 3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้ว ลงในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณ 0.5 กรัม โดยบรรจุเส้นใยควอทซ์ (Quartz Wool) ก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำท่อแก้วบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง
2. ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัวควบคุม ซึ่งอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา คือ 275 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง
3. เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนและอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่แล้วจึงเปลี่ยนวาล์วให้กระแสเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้เมทานอลทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ผลลัพธ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์บางส่วนจะถูกส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ส่วนที่เหลือจะไหลผ่านอุปกรณ์ดักจับไอและปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์ผลการทดลองนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟทำการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้

$$\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} = \frac{\text{จำนวน โมลขาเข้า ของเมทานอล} - \text{จำนวน โมลขาออก ของเมทานอล}}{\text{จำนวน โมลขาเข้าของเมทานอล}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวน โมลอะตอมของคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวน โมลอะตอมของคาร์บอนในเมทานอลที่ถูกใช้ในปฏิกิริยา}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{ค่าร้อยละผลได้} = \frac{\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} \times \text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด}}{100} \quad (3.3)$$

ค่าต่าง ๆ นั้นโดยวัดเทียบจากพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ โดยจำนวนโมลขาเข้าของเมทานอลคิดจากความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนก่อนทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนค่าอื่น ๆ นั้นคำนวณจากผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

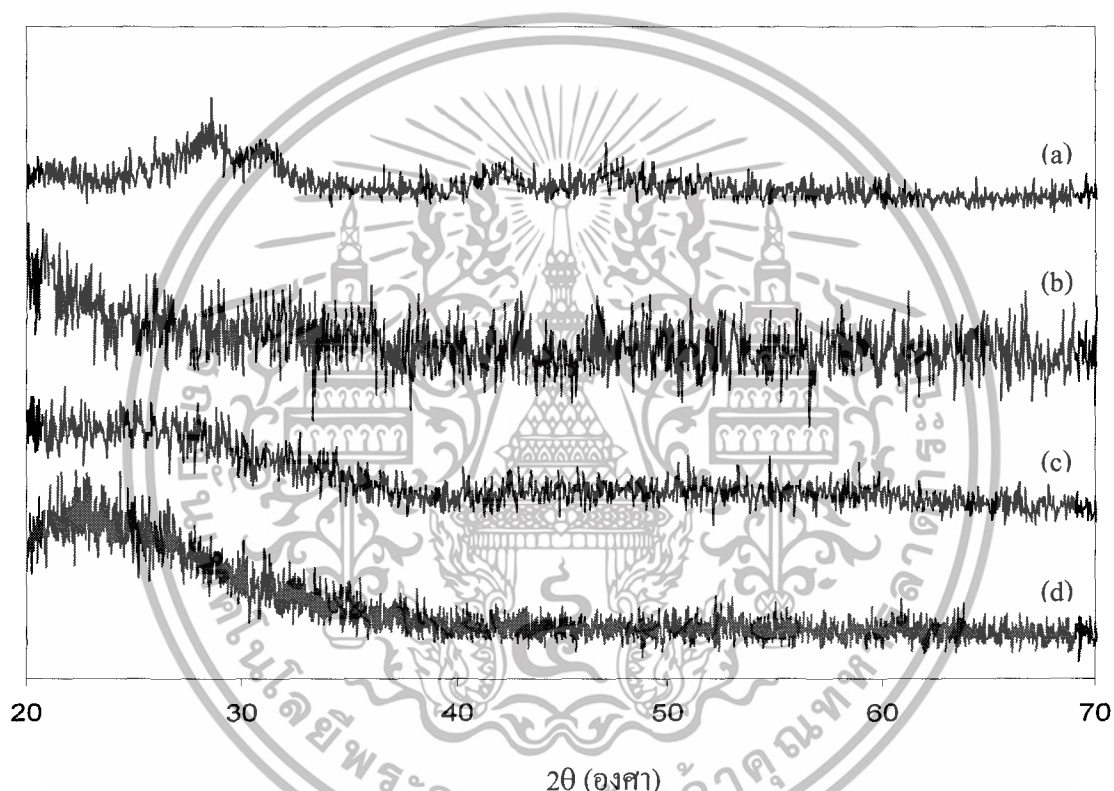
## บทที่ 4

### การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 ผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อตรวจสอบรูปแบบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้ง 4 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟตก่อนทำปฏิกิริยา โดย (a) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ce_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  (b) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $Cu_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  (c) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  (d) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$

จากรูปที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต คอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟต และซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีลักษณะ โครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งอาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีลักษณะ โครงสร้างแบบอสัณฐาน หรืออาจมีลักษณะ โครงสร้างแบบผลึกแต่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่สามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างได้ ต้องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น เช่น เทคนิคการส่องกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อหาลักษณะโครงสร้างที่แท้จริงต่อไป

#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เป็นการวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของธาตุตามที่ต้องการหรือไม่ โดยทำการวิเคราะห์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟต และเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต แล้วคำนวณหาอัตราส่วนระหว่างโลหะที่เติมลงไปต่ออะลูมิเนียม ซึ่งคาดว่าจะให้อัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่ออะลูมิเนียมเป็น 0.5:0.5 โดยจากการวิเคราะห์ได้ค่าอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.6:0.4 และเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.6:0.4 นั่นคือมีปริมาณของคอปเปอร์และเซอร์โคเนียมมากกว่าอะลูมิเนียมซึ่งทำให้พื้นที่ผิวมีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดมาก และอาจส่งผลถึงประสิทธิภาพค่าการแปลงผันของเมทานอล โดยสาเหตุที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์และเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมไม่เท่ากับ 0.5:0.5 นั้นอาจเกิดจากภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เหมาะสมซึ่งต้องทำการปรับปรุงต่อไป

#### 4.1.3 ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที

การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีทีเป็นการวัดผลการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนเพื่อคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในจากจำนวน โมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้ง 4 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวัดค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)
Ce <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>	101.7
Cu <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>	121.0
Zr <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>	157.8
AlPO <sub>4</sub>	164.7

จากตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต คอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟต และซีเรียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งคาดว่าในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลจะทำให้ประสิทธิภาพการแปลงผันของเมทานอลเพิ่มสูงขึ้น

#### 4.2 ผลของการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

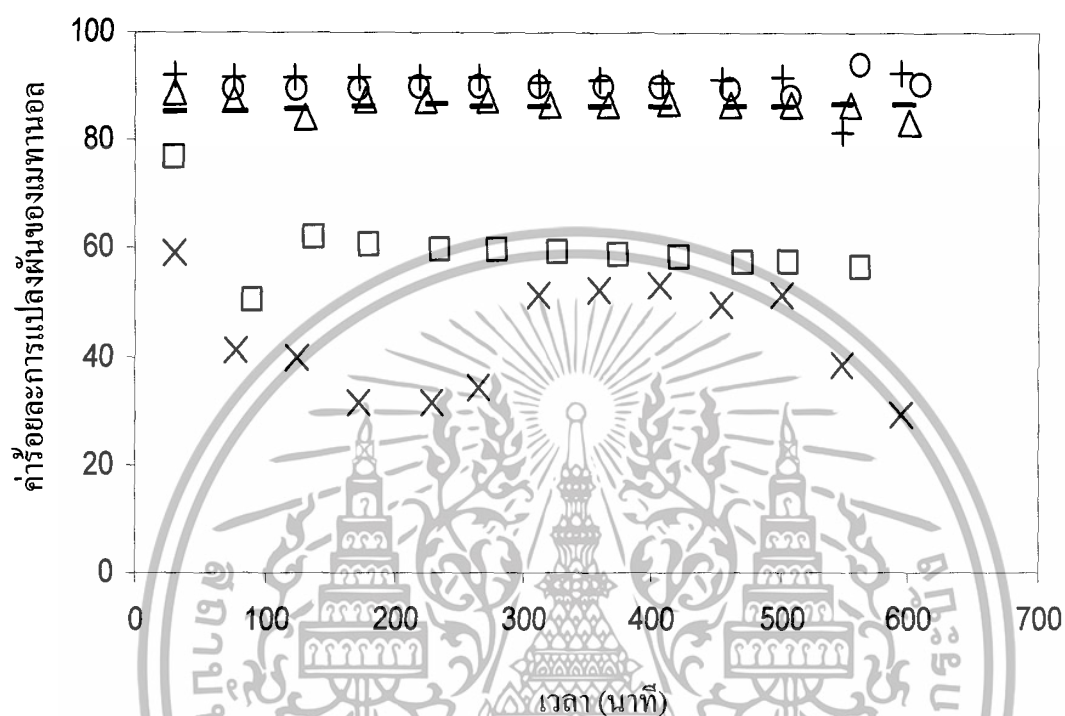
ผลการทดสอบปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตอาจแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ตามลักษณะของผลการทดลองและคุณสมบัติของโลหะที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

##### 4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต

ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต (แปรผันอัตราส่วน โดย โมลของซีเรียมต่ออะลูมิเนียม 3 ค่า ได้แก่ 0.5:0.5, 0.1:0.9 และ 0.3:0.7) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟต ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ถึงรูปที่ 4.3

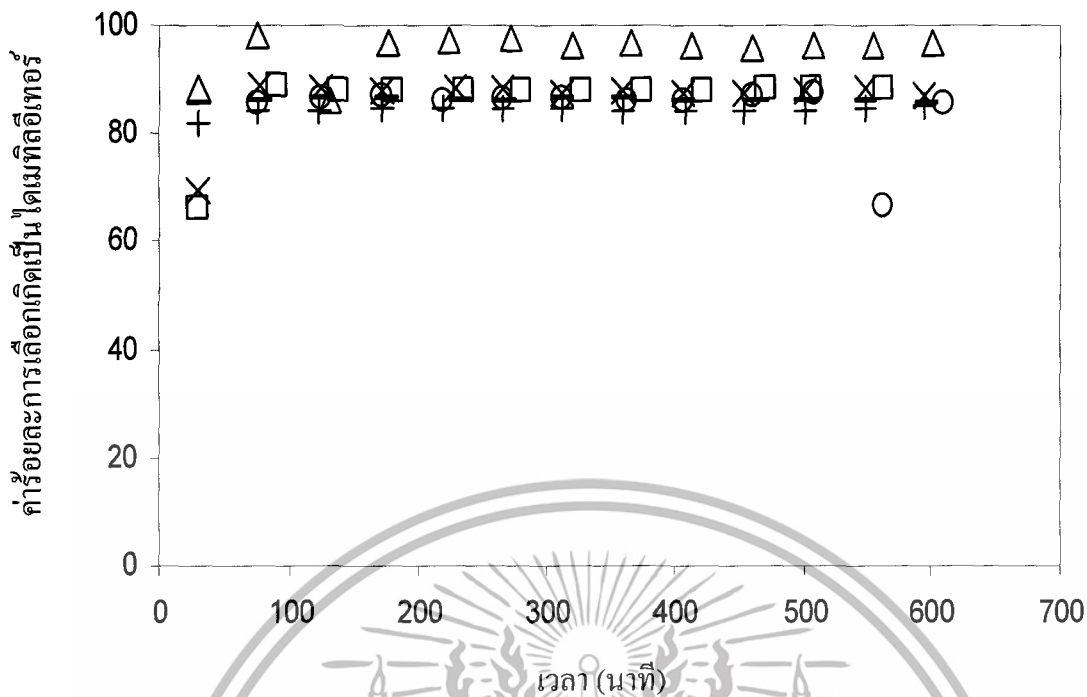


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงตัวของเมทานอล ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$  โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ( $\Delta$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (O) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (-) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (X) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  และ (□) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



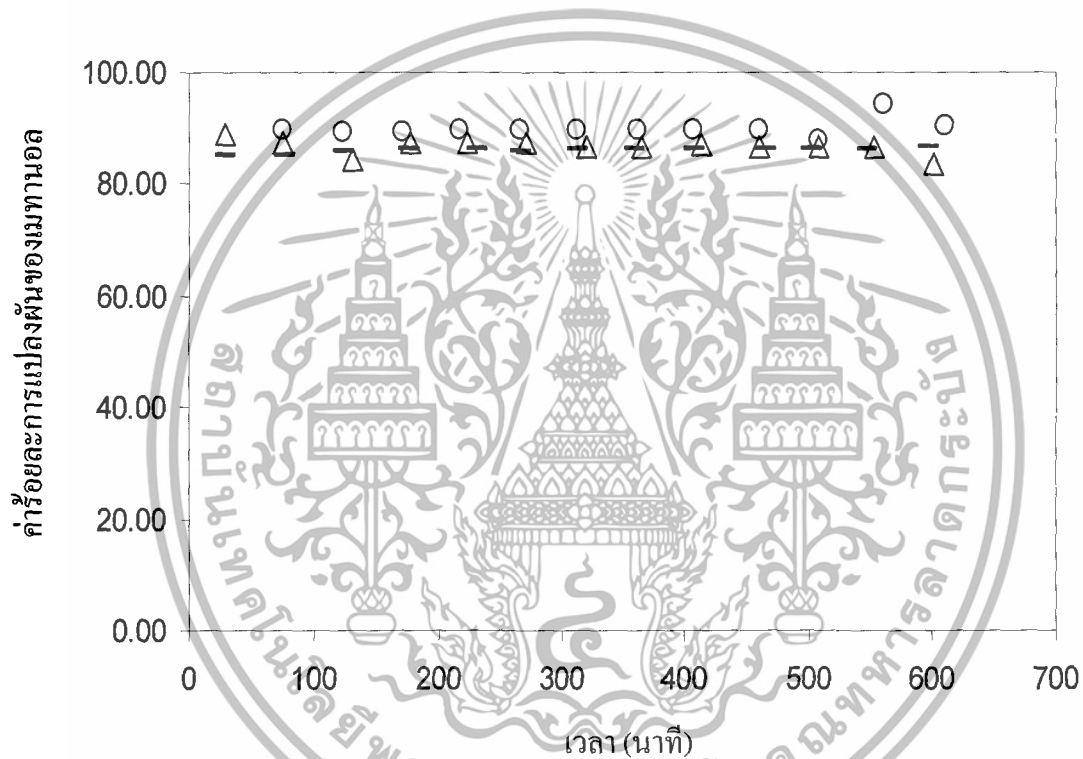
**รูปที่ 4.3** ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$  โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ( $\Delta$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (○) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  (-) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$  (X) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  และ (□) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$

ในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ทำปฏิกิริยาติดต่อกันเป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.2 เมื่อพิจารณาค่าการแปลงผันของเมทานอลพบว่า การเติมโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต แต่ในทางตรงกันข้ามจากรูปที่ 4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต (อัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.5:0.5) ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่มีค่าเฉลี่ยประมาณร้อยละ 95.3 ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตอย่างเห็นได้ชัด อีกทั้งยังให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ค่อนข้างคงที่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ และพบว่าการเติมโลหะทองแดงและเซอร์โคเนียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตกลับทำให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด แต่จากรูปที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์อะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมเฟอสเฟตกลับให้ค่าการเลือกเกิดเป็น ไคเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเฟอสเฟตเล็กน้อย

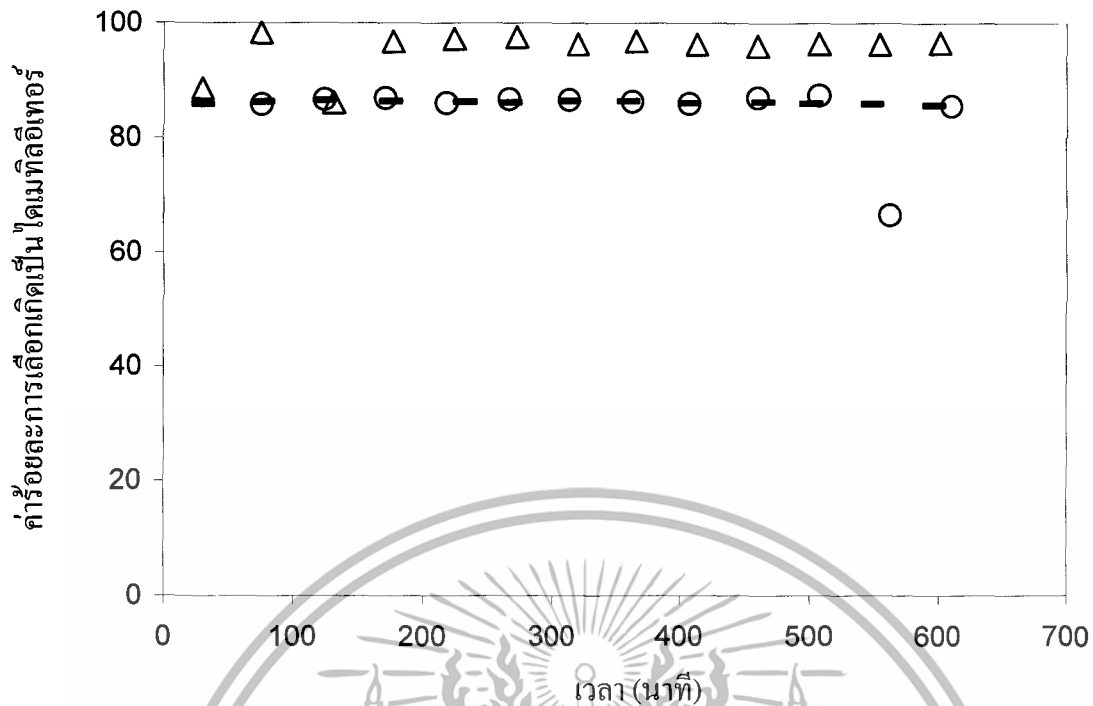
#### 4.2.2 ผลของปริมาณการเติมซีเรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเฟอสเฟต (แปรผันอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมต่ออะลูมิเนียม 3 ค่า ได้แก่ 0.5:0.5, 0.1:0.9 และ 0.3:0.7)

ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็น ไคเมทิลอีเทอร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมเฟอสเฟต (แปรผันอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมต่ออะลูมิเนียม 3 ค่า ได้แก่ 0.5:0.5, 0.1:0.9 และ 0.3:0.7) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ถึงรูปที่ 4.5 ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$  โดย ( $\Delta$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $\circ$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  และ ( $\bullet$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

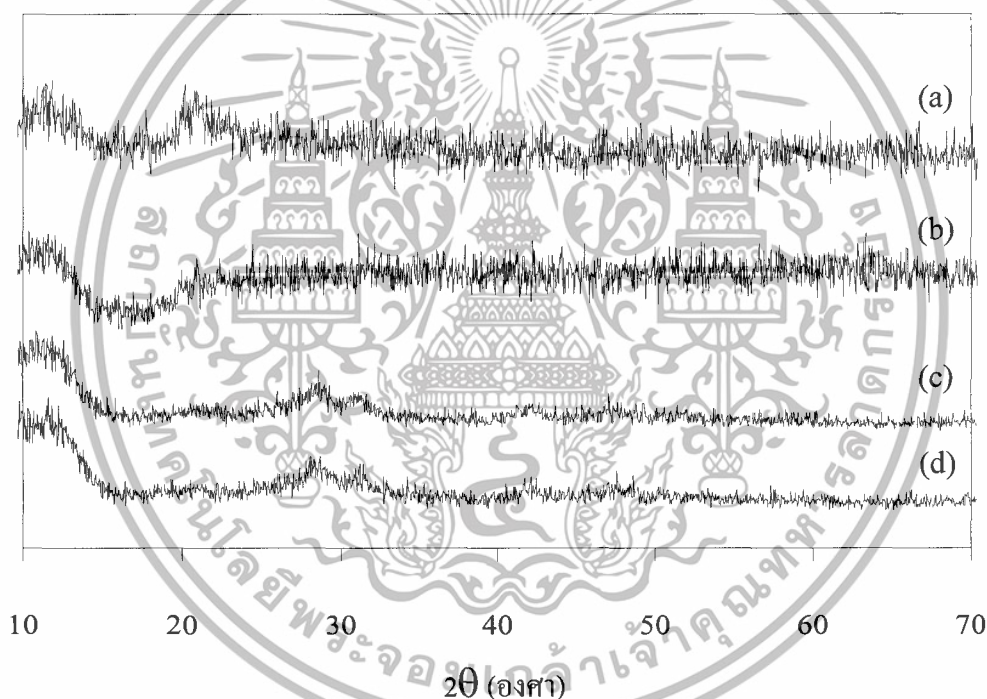


**รูปที่ 4.5** ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV (เมทานอล) เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$  โดย ( $\Delta$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (O) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  และ (-) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$

จากผลการทดลองข้างต้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต (อัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.5:0.5) ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและมีค่าที่ค่อนข้างคงที่ จึงทำการทดสอบผลของการทำปฏิกิริยาเมื่อแปรผันอัตราส่วนโดยโมลของโลหะซีเรียมเป็น 0.1:0.9 และ 0.3:0.7 โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ทำปฏิกิริยาติดต่อกันเป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.4 เมื่อพิจารณาค่าการแปลงผันของเมทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีการแปรผันอัตราส่วนโดยโมล ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ไม่ได้แปรผันอัตราส่วนโดยโมลเล็กน้อย ในทางตรงกันข้ามจากรูปที่ 4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ที่มีการแปรผันอัตราส่วนโดยโมลกลับให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ไม่ได้แปรผันอัตราส่วนโดยโมลอย่างเห็นได้ชัด และค่าที่ได้ค่อนข้างคงที่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการแปรผันอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมไม่ช่วยเพิ่มความว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

### 4.3 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา

จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลนานเป็นเวลา 10 ชั่วโมงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลไม่คงที่ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเปลี่ยนไป จึงนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างโดยการวัดผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความน่าสนใจเนื่องจากมีค่าการแปลงผันของเมทานอลใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต จึงนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลาหนึ่ง โดยนำไปวัดผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อตรวจสอบรูปแบบของโครงสร้างหลังทำปฏิกิริยา ซึ่งผลการวิเคราะห์เป็นดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตหลังทำปฏิกิริยา โดย (a) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (ก่อนทำปฏิกิริยา) (b) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (หลังทำปฏิกิริยา) (c) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (ก่อนทำปฏิกิริยา) และ (d) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (หลังทำปฏิกิริยา)

จากรูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีลักษณะ โครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลง คือยังคงมีลักษณะ โครงสร้างแบบออสทิตัน ดังนั้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์อะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าการแปลงผันของเมทานอล ไม่คงที่อาจเกิดจากลักษณะเฉพาะ ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่โครงสร้าง หลังการทำปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลง มีความน่าสนใจเนื่องจากให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลใกล้เคียง กับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟต



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลโครงการ และข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลโครงการ

จากการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  และ  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$  ที่เตรียมขึ้น โดยอัตราการป้อนรวมของเมทานอลและไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อเวลาที่ที่สภาวะมาตรฐาน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม (weight hourly space velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$ ) โดยผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ถูกทดสอบที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงมากที่สุดประมาณร้อยละ 90.8 ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  และ  $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$

อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลร้อยละ 86.7 ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  และให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 95.3 และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 82.7 ซึ่งมีค่าสูงที่สุดและค่อนข้างคงที่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะซีเรียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตช่วยเพิ่มค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ให้เพิ่มมากขึ้น

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยาเพื่อสังเกตความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งทำการทดสอบหาปริมาณและความแข็งแรงของพันธะของโค้กที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

## เอกสารอ้างอิง

- [1] สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ. “การสัมมนาระดมความคิด เรื่อง กรอบวิจัยพืชพลังงาน ทางออกใหม่แก้ปัญหาพลังงานไทย.” [Online]. Available : <http://www.nrct.net/print.php?sid=2164>.
- [2] Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H.L., “Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel.” **Journal of power Sources.**, vol 156, 2006 pp.497-511.
- [3] Yaripour, F., Vaghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. “Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts.”, **Catalysis Comunications.**, vol 6, 2005. pp.542-549.
- [4] Yaripour, F., Vaghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. “Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid catalysts.” **Catalyst Comunications.** , vol 7, 2005. pp.147-152.
- [5] Stöcker, M., “Methanol-to-hydrocarbons: catalytic material and their behavior.” **Microporous and Mesoporous material.**, vol. 29, 1999, pp.3-48.
- [6] Yotaro, O., Mamoru, O. “Coal conversion into dimethyl ether as an innovative clean fuel.” [Online]. Available : <http://www.jfe-holding.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [7] Takashi, O., Norio, I. Tutomu S., Yotaro O. “Direct Dimethyl Ether Synthesis.” **Journal of Natural Gas Chemistry.**, vol. 12, 2003. pp.219-227
- [8] ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ.2550. “เชื้อเพลิงสะอาดทางเลือกจากเทคโนโลยี GTL (Gas-to-Liquid Technology).” [Online]. Available : <http://www.vcharkarn.com/varticle/33606/2>
- [9] Jin, D., Zhu, B., Hou, Z., Fei, J., Lou, H. and Zheng, X., “Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts.” **Fuel.**, vol. 86, 2007. pp. 2707-2713.
- [10] Cheng, W.H., Kung, H.H “Methanol production and use.” New York, 1994
- [11] Yisheng, T., Hongjuan, X., Haitao, C., Yizhuo, Bing, Z. “Modificaton of Cu-Based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase.”, **Catalysis Today.**, vol 104, 2005. pp.25-29
- [12] Neramittagapong, A. 2005. “Catalytic Activity of Tin Oxide for Methanol Conversion and Steam Reforming.” PH.D.Thesis Of the Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] JFE Holding, Inc. “**What is DME?**.” [Online]. Available :  
<http://www.jfc-holding.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [14] จตุพร วิชาคุณ และนุรักษ์ กฤษดาภิรมย์. 2547. “**การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์.**” ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [15] Bautista, F.M., “Influence of acid-base properties of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous  $\text{AlPO}_4$  and several inorganic solids.” **Applied Catalysis A: General.**, vol. 243 2003. pp. 93-107
- [16] ปุณณมา ศิริพันธ์ โนน. “**X-ray diffractometer (XRD).**” [Online]. Available :  
[http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStartof\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStartof_XRD1.htm).
- [17] ศูนย์วิเคราะห์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. “**X-ray fluorescence (XRF).**” [Online]. Available :  
[http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartof\\_XRFs.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRF/GettingStartof_XRFs.htm).
- [18] Brake, L.D., Wilmington, D., U.S. Patent 46005788. 1986.
- [19] Kumar, V., Padmasri, A.H., Satyanarayana, C.V.V., Reddy, I., Raju, B., Rao, K.S., “Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether.” **Catalyst Communications.**, vol 7, 2006. pp.745-751
- [20] Chatterjee, A., “A reactivity index study to rationalize the effect of dopants on Brønsted and Lewis acidity occurring in  $\text{MeAlPOs}$ .” **Journal of Molecular Graphics and modeling.**, vol 24, 2006. pp.262-270
- [21] กฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์ และวัชรภรณ์ หัตถกิจนิกร. 2549. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Me-Al-P}$ .” ปรึญญานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [22] Wu, X., Abraha, M. and Anthony, R. “Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor.” **Applied Catalysis A: General.**, vol. 260, 2004. pp. 63-69



ภาคผนวก ก  
ข้อมูลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ตารางที่ ก.1** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาท)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
30	91.91	82.07	17.93	75.43
76	91.64	84.21	15.79	77.17
123	91.61	84.27	15.73	77.20
171	91.62	84.72	15.28	77.62
218	91.67	84.62	15.38	77.57
265	91.70	84.52	15.48	77.50
312	90.92	84.8	15.20	77.10
359	91.08	84.45	15.55	76.92
408	90.86	84.34	15.66	76.63
454	91.33	84.34	15.66	77.03
501	91.85	84.33	15.67	77.46
548	81.41	84.54	11.46	68.82
595	92.57	85.28	14.72	78.94

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาท)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
30	59.24	69.34	30.66	41.08
77	41.26	88.73	11.27	36.61
124	40.00	88.25	11.75	35.30
171	31.36	87.97	12.03	27.68
228	31.52	88.25	11.75	27.82
266	34.09	88.39	11.61	30.13
312	51.44	87.7	12.30	45.11
360	52.50	87.81	12.19	46.10
407	53.08	87.67	12.33	46.54
454	49.70	87.55	12.45	43.51
501	51.29	88.05	11.95	45.16
548	38.50	88.6	11.40	34.11
595	29.09	86.9	13.10	25.28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
30	76.70	66.12	33.88	50.71
90	50.48	89.04	10.96	44.95
138	62.12	87.94	12.06	54.63
180	60.57	87.85	12.15	53.21
235	59.60	87.99	12.01	52.44
280	59.63	87.94	12.06	52.44
327	59.42	88.05	11.95	52.32
375	58.98	88.07	11.93	51.94
422	58.40	88.13	11.87	51.47
470	57.58	88.2	11.80	50.79
506	57.32	88.24	11.76	50.58
562	56.55	88.33	11.67	49.95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ce_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	ฟอร์มาลดีไฮด์	
30	89.05	88.55	11.45	78.85
76	87.58	98.33	1.67	86.12
131	84.40	86.08	13.92	72.65
177	87.38	96.78	3.22	84.57
224	87.49	97.24	2.76	85.08
272	87.51	97.6	2.40	85.41
320	86.75	96.32	3.68	83.56
366	86.49	96.83	3.17	83.75
413	87.00	96.29	3.71	83.77
460	86.76	96.02	3.98	83.31
507	86.54	96.4	3.60	83.42
554	86.55	96.31	3.69	83.36
601	83.56	96.6	3.40	80.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ce_{0.1}Al_{0.9}PO_4$  ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ  $2.05 h^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
30	-	-	-	-
76	89.52	85.87	14.13	73.59
124	89.36	86.65	13.35	74.16
142	89.49	86.93	13.07	74.48
232	89.61	86.08	13.92	74.54
266	89.60	86.77	13.23	74.11
313	89.77	86.63	13.37	74.63
363	89.68	86.32	13.68	74.40
407	89.62	85.95	14.05	74.21
460	89.52	87.01	12.99	74.41
507	87.88	87.44	12.56	74.27
562	94.21	66.48	33.52	74.28
610	90.29	85.57	14.43	74.36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ตารางที่ ก.6** ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ce_{0.3}Al_{0.7}PO_4$  ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาทีก)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละ ผลได้ของ ไคเมทิล อีเทอร์
		ไคเมทิล อีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
30	85.29	85.83	14.17	73.21
77	85.24	86.33	13.67	73.59
124	85.71	86.52	13.48	74.16
142	86.19	86.41	13.59	74.48
232	86.40	86.28	13.72	74.54
267	86.00	86.17	13.83	74.11
313	86.33	86.45	13.55	74.63
360	86.12	86.40	13.60	74.40
407	86.22	86.07	13.93	74.21
464	86.23	86.29	13.71	74.41
501	86.34	86.01	13.99	74.27
548	86.41	85.96	14.04	74.28
596	86.78	85.69	14.31	74.36

**หมายเหตุ (-)** คือไม่ได้ผลการทดลอง

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลมีเพียง 2 ชนิด คือ ไคเมทิลอีเทอร์และฟอร์มัลดีไฮด์

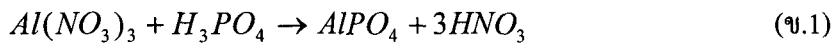
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข.1 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $AlPO_4$ ) 6 กรัม

จากปฏิกิริยาเคมี



มวล โมเลกุลของ  $Al(NO_3)_3$  = 212.994 g/mol

มวล โมเลกุลของ  $H_3PO_4$  = 97.997 g/mol

มวล โมเลกุลของ  $AlPO_4$  = 121.952 g/mol

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

$$Al(NO_3)_3 = 6gAlPO_4 \left| \frac{molAlPO_4}{121.952gAlPO_4} \right| \left| \frac{1molAl(NO_3)_3}{1molAlPO_4} \right| \left| \frac{212.994gAl(NO_3)_3}{molAl(NO_3)_3} \right|$$

$$= 10.479 \text{ g}$$

$$H_3PO_4 = 6gAlPO_4 \left| \frac{molAlPO_4}{121.952gAlPO_4} \right| \left| \frac{1molH_3PO_4}{1molAlPO_4} \right| \left| \frac{97.997gH_3PO_4}{molH_3PO_4} \right|$$

$$= 4.821 \text{ g}$$

โดยสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

-  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  มวล โมเลกุล 375.145 g/mol

-  $H_3PO_4$  ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตร ความหนาแน่น  $1.75 \text{ g/cm}^3$  ที่ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 10.479gAl(NO_3)_3 \left| \frac{375.145gAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{molAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \right| \left| \frac{molAl(NO_3)_3}{212.994gAl(NO_3)_3} \right|$$

$$= 18.459 \text{ g}$$

$$\text{สารละลาย } H_3PO_4 = 4.821gH_3PO_4 \left| \frac{mlH_3PO_4}{1.75gH_3PO_4} \right| \left| \frac{100mlH_3PO_4 \text{ solution}}{88mlH_3PO_4} \right|$$

$$= 3.13 \text{ ml}$$

โดยเกิด  $HNO_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

$$HNO_3 = 6gAlPO_4 \left| \frac{molAlPO_4}{121.952gAlPO_4} \right| \left| \frac{3molHNO_3}{1molAlPO_4} \right| = 0.1476 \text{ mol}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนีย โดยสารเคมีที่ใช้คือ

- $\text{NH}_4\text{OH}$  ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตรความถ่วงจำเพาะ 0.91 เมื่อเทียบกับน้ำ

คำนวณความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  ในหน่วยโมลาร์

$$\frac{25\text{mlNH}_4\text{OH}}{100\text{mlNH}_4\text{OHsolution}} \left| \frac{0.91}{1} \right| \frac{\text{gNH}_4\text{OH}}{\text{mlNH}_4\text{OH}} \left| \frac{\text{mlwater}}{\text{gwater}} \right| \frac{\text{molNH}_4\text{OH}}{35\text{gNH}_4\text{OH}} \left| \frac{1000\text{ml}}{\text{dm}^3} \right|$$

$$= 6.5 \text{ mol/dm}^3$$

จากปฏิกิริยาเคมี



ดังนั้นใช้สารละลายแอมโมเนียในการปรับให้เป็นกลาง

$$\text{NH}_4\text{OH} = 0.1476\text{molHNO}_3 \left| \frac{1\text{molNH}_4\text{OH}}{1\text{molHNO}_3} \right| \frac{\text{dm}^3\text{NH}_4\text{OHsolution}}{6.5\text{molNH}_4\text{OH}} \left| \frac{1000\text{ml}}{1\text{dm}^3} \right|$$

$$= 22.71 \text{ ml}$$

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) 6 กรัม

-  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  18.459 g

- สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3.13 ml

- สารละลายแอมโมเนีย 22.71 ml

## ข.2 ตัวอย่างการคำนวณการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ 6 กรัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  6 กรัม ใช้  $\text{AlPO}_4$  และ  $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_3$  ในอัตราส่วนเท่ากันคือ  $\text{AlPO}_4$  3 กรัม และ  $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_3$  3 กรัม

-  $\text{AlPO}_4$  3 กรัม

จากการคำนวณที่ผ่านมา

$\text{AlPO}_4$  6 กรัม ใช้  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  18.459 g สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 3.13 ml

เกิด  $\text{HNO}_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1476 mol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น  $\text{AlPO}_4$  3 กรัมใช้

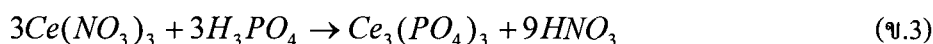
$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \ 18.459/2 = 9.229 \text{ g}$$

$$\text{สารละลาย } \text{H}_3\text{PO}_4 \ 3.13/2 = 1.565 \text{ ml}$$

$$\text{เกิด } \text{HNO}_3 \text{ จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา } 0.1476/2 = 0.0738 \text{ mol}$$

$$-\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_3 \ 3 \text{ กรัม}$$

จากปฏิกิริยาเคมี



$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 326.132 \text{ g/mol}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{H}_3\text{PO}_4 = 97.997 \text{ g/mol}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{Ce}_3(\text{PO}_4)_3 = 705.270 \text{ g/mol}$$

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 3\text{gCe}_3(\text{PO}_4)_3 \left| \frac{1\text{molCe}_3(\text{PO}_4)_3}{705.270\text{gCe}_3(\text{PO}_4)_3} \right| \left| \frac{3\text{molCe}(\text{NO}_3)_3}{1\text{molCe}_3(\text{PO}_4)_3} \right| \left| \frac{326.132\text{gCe}(\text{NO}_3)_3}{\text{molCe}(\text{NO}_3)_3} \right|$$

$$= 4.162 \text{ g}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{gCe}_3(\text{PO}_4)_3 \left| \frac{1\text{molCe}_3(\text{PO}_4)_3}{705.270\text{gCe}_3(\text{PO}_4)_3} \right| \left| \frac{3\text{molH}_3\text{PO}_4}{1\text{molCe}_3(\text{PO}_4)_3} \right| \left| \frac{97.997\text{gH}_3\text{PO}_4}{1\text{molH}_3\text{PO}_4} \right|$$

$$= 1.251 \text{ g}$$

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

$$-\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ มวลโมเลกุล } 434.22 \text{ g/mol}$$

$$-\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ความเข้มข้นร้อยละ } 88 \text{ โดยปริมาตร ความหนาแน่น } 1.75 \text{ g/cm}^3 \text{ ที่อุณหภูมิ } 20 \text{ องศาเซลเซียส}$$

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.162\text{gCe}(\text{NO}_3)_3 \left| \frac{434.22 \text{ gCe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{326.132\text{gCe}(\text{NO}_3)_3} \right| \left| \frac{\text{molCe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{molCe}(\text{NO}_3)_3} \right|$$

$$= 5.541 \text{ g}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = 1.251\text{gH}_3\text{PO}_4 \left| \frac{\text{mlH}_3\text{PO}_4}{1.75\text{gH}_3\text{PO}_4} \right| \left| \frac{100\text{mlH}_3\text{PO}_4 \text{ solution}}{88\text{mlH}_3\text{PO}_4} \right|$$

$$= 0.812 \text{ ml}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเกิด  $\text{HNO}_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{HNO}_3 = 3\text{gCe}_3(\text{PO}_4)_3 \left| \frac{\text{molCe}_3(\text{PO}_4)_3}{705.270\text{gCe}_3(\text{PO}_4)_3} \right| \frac{9\text{molHNO}_3}{3\text{molCe}_3(\text{PO}_4)_3} = 0.0128 \text{ mol}$$

ดังนั้นเกิด  $\text{HNO}_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวม  $0.0128+0.0738 = 0.0866 \text{ mol}$

ต้องใช้สารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น  $6.5 \text{ mol/dm}^3$  เพื่อปรับให้เป็นกลาง (pH 7)

$$\text{NH}_4\text{OH} = 0.0866\text{molHNO}_3 \left| \frac{1\text{molNH}_4\text{OH}}{1\text{molHNO}_3} \right| \left| \frac{\text{dm}^3 \text{NH}_4\text{OHsolution}}{6.5\text{molNH}_4\text{OH}} \right| \left| \frac{1000\text{ml}}{1\text{dm}^3} \right|$$

$$= 13.32 \text{ ml}$$

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  6 กรัม

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  9.229 g
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  5.541 g
- สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2.377 ml (1.565 ml จาก  $\text{AlPO}_4$  และ 0.812 ml จาก  $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_3$ )
- สารละลายแอมโมเนีย 13.32 ml

### ข.3 วิธีการคำนวณเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณ Weight Hourly Space Velocity (WHSV) ของเมทานอลแสดงดังสมการที่ ข.4

$$\text{WHSV} = \frac{(\text{Flow rate of methanol}) \times (\text{Density of methanol})}{(\text{Catalyst weight})} \quad (\text{ข.4})$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ความหนาแน่น 0.79 g/ml

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

$$\begin{aligned} \text{WHSV} &= \frac{1.3 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ g/ml}}{0.5 \text{ g}} \\ &= 2.054 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้