

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

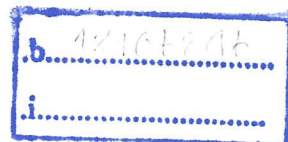
การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต  
เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล



T104213

สุกัญญา การวิไลโรจนกุล  
สุนทร จันทร์ราษฎร์

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....104213  
วัน,เดือน,ปี.....30 ต.ค. 2552



ปริญญาานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2551

**DEVELOPMENT OF ALUMINIUM PHOSPHATE CATALYSTS  
FOR SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL**

**SUKANYA KARNWILAIROCHJANAKUL  
SOONTHORN JANRARD**

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

**2008**

หัวข้อปริญญานิพนธ์	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
นักศึกษา	นางสาวสุกัญญา การวิไลโรจนกุล นายสุนทร จันทร์ราษฎร์
ปริญญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2551
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

นางสาว อัสวแสงรัตน์

.....ประธานกรรมการ

(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

✍

.....กรรมการ

(ผศ.ดร.สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์)

อ.อรรถสิทธิ์ วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ

.....กรรมการ

(รศ.ดร.อรรถสิทธิ์ วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

อ.ศิริพันธ์ มุรธาชัยกุล

.....กรรมการ

(อ.ศิริพันธ์ มุรธาชัยกุล)

หัวข้อปริญญานิพนธ์	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
นักศึกษา	นางสาวสุกัญญา การวิไลโรจนกุล นายสุนทร จันทร์ราษฎร์
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2551
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.สุธาสิณี เนรมิตตพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

### บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเมทานอลให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาคีไฮเดรชันของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $AlPO_4$ ) ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายกรดฟอสฟอริกและสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เติมโลหะซีเรียม เซอร์โคเนียม และนิกเกิล ได้แก่  $(Ce-Al)PO_4$ ,  $(Ni-Al)PO_4$ ,  $(Zr-Al)PO_4$ ,  $Zr_{0.05}Al_{0.95}PO_4$ ,  $Zr_{0.2}Al_{0.8}PO_4$ ,  $Zr_{0.4}Al_{0.6}PO_4$  และ  $Zr_{0.6}Al_{0.4}PO_4$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้อัตราการป้อนรวมของเมทานอลและไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ภาวะมาตรฐาน คือ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ โดยศึกษาผลของการเติมโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.4}Al_{0.6}PO_4$  ให้ผลดีที่สุดที่ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับ 75 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 85 และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 64

<b>Thesis</b>	Development of Aluminium Phosphate Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol
<b>Student</b>	Miss Sukanya Karnwilairochjanakul Mr. Soonthorn Janrard
<b>Degree</b>	Bachelor of Engineering
<b>Programme</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2008
<b>Advisor</b>	Dr.Pornsawan Assawasaengrat
<b>Co-advisor</b>	Asst. Prof. Dr.Sutasinee Neramittagapong Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Khon Kaen University

## ABSTRACT

This project investigates the synthesis of dimethyl ether (DME) from dehydration of methanol over aluminium phosphates synthesized from phosphoric acid and ammonium hydrogenphosphate solution, and metal-loaded aluminium phosphate catalysts. Metal aluminium phosphate catalysts, i.e., (Ce-Al)PO<sub>4</sub>, (Ni-Al)PO<sub>4</sub>, (Zr-Al)PO<sub>4</sub>, Zr<sub>0.05</sub>Al<sub>0.95</sub>PO<sub>4</sub>, Zr<sub>0.2</sub>Al<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>, Zr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub> and Zr<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub> were prepared by co-precipitation method. The reactions were carried in a fixed-bed reactor at 250 °C for 10 hours under atmospheric pressure. The feed flow rates were fixed at a constant total feed rate of 60 millilitres per minute with a molar ratio of methanol to nitrogen of 1 to 4 at the standard condition (0 °C, 1 atm). The effects of metal loaded-AlPO<sub>4</sub>s on methanol conversion, selectivity and yield of dimethyl ether were analyzed. It was found that zirconium aluminium phosphate catalyst (Zr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>) achieved the highest methanol conversion of 75%, selectivity to dimethyl ether of 85%, and yield of dimethyl ether about 64%. These result showed that the doping of zirconium on aluminium phosphate catalyst could increase the methanol conversion and yield of dimethyl ether.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท  
ผศ.ดร.สุชาติ นิยมิตตพงศ์ และดร.อาทิตย์ นิยมิตตพงศ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา  
และเอาใจใส่ดูแลเสมอมา ทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.อัญชสิทธิ์ วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ และอาจารย์ศิริพันธ์  
มูรธาชัยลักษณ์ กรรมการสอบหัวข้อและปริญญาโท ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ  
จนในที่สุดทำให้ปริญญาโทฉบับนี้สำเร็จได้

ขอขอบคุณ คุณนิพนธ์ สิงห์ศักดิ์ คุณศศิธร อินทรชิต คุณปฐมภรณ์ ทรัพย์เจริญ และ  
คุณวาทีต วทัญญูไพศาล ที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาอย่างดีมาโดยตลอด

ขอขอบคุณเพื่อน รุ่นพี่ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ  
ให้คำแนะนำและกำลังใจ ทำให้งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ  
และให้การสนับสนุนในการศึกษาเล่าเรียนเสมอมา

ศุภัญญา การวิไลโรจนกุล

สุนทร จันทร์ราษฎร์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูปภาพ.....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 สมมติฐานของการศึกษา.....	1
1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนงานวิจัย.....	3
1.6 ผลที่ได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไคเมทิลอีเทอร์.....	4
2.2 การนำไคเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....	5
2.2.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน.....	5
2.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง.....	5
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.2.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า.....	6
2.3 ผลกระทบของไคเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....	7
2.4 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์.....	8
2.4.1 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.....	9
2.4.2 การสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล.....	10
2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.6.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค.....	12
2.6.2 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดโค้ก.....	12

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.3 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี.....	13
2.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร.....	13
2.7 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	15
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	15
3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	16
3.2 สารตั้งต้นสารเคมีและแก๊ส.....	18
3.3 วิธีการทดลอง.....	19
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง.....	21
3.3.3 การทำปฏิกิริยา.....	21
3.3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	22
3.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
3.4.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้วิธีบีอีที.....	23
3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์.....	23
3.5 การทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
บทที่ 4 การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	24
4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.1.1 ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที.....	24
4.1.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีแหล่งฟอสเฟตแตกต่างกัน.....	25
4.3 ผลการวิเคราะห์เวลาสัมผัสของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต.....	28

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต.....	30
4.4.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เติม โลหะซีเรียม เซอร์โคเนียม และนิกเกิล.....	30
4.4.2 ผลของปริมาณการเติมโลหะเซอร์โคเนียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟต.....	32
4.4.3 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	36
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	36
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	36
เอกสารอ้างอิง.....	37
ภาคผนวก ก.....	39
ภาคผนวก ข.....	53
ภาคผนวก ค.....	60

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น.....	4
2.2 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดภาวะ โลกร้อนขึ้น.....	8
4.1 ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีที.....	24
4.2 อัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียม.....	25
4.3 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
ก.1 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลาย $H_3PO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 h^{-1}$ .....	40
ก.2 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลาย $(NH_4)_2HPO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 h^{-1}$ .....	40
ก.3 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $10.270 h^{-1}$ .....	41
ก.4 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $4.108 h^{-1}$ .....	42
ก.5 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 h^{-1}$ .....	43
ก.6 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $1.369 h^{-1}$ .....	44
ก.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $(Zr-Al)PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270 h^{-1}$ .....	45
ก.8 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ce-Al)PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270 h^{-1}$ .....	46
ก.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni-Al)PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270 h^{-1}$ .....	47
ก.10 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_{0.05}Al_{0.95}PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270 h^{-1}$ .....	48

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ก.11 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_{0.2}Al_{0.8}PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270\text{ h}^{-1}$ .....	49
ก.12 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_{0.4}Al_{0.6}PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270\text{ h}^{-1}$ .....	50
ก.13 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_{0.6}Al_{0.4}PO_4$ อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $10.270\text{ h}^{-1}$ .....	51
ก.14 ผลการวิเคราะห์ XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
ก.15 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆ ที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.2 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปีโตรเลียมเหลว.....	7
2.3 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล.....	11
3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	16
3.2 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
4.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ $2.054 \text{ h}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ ชนิดที่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ ชนิดที่ 2.....	26
4.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ $2.054 \text{ h}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ ชนิดที่ 1 และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ ชนิดที่ 2.....	27
4.3 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ฟอสเฟตที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง.....	28
4.4 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ฟอสเฟตที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง.....	29
4.5 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 \text{ h}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ , $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$ , $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$ และ $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$ .....	30
4.6 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 \text{ h}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ , $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$ , $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$ และ $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$ .....	31
4.7 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 \text{ h}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ , $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ , $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ , $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$ และ $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$ .....	32

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ $2.054 \text{ h}^{-1}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ , $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ , $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ , $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$ และ $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$ .....	33
4.9 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{AlPO}_4$ , $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ , $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ , $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$ และ $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$ .....	35

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แหล่งพลังงานที่สำคัญและมีการใช้ประโยชน์มากที่สุดคือน้ำมันดิบและแก๊สธรรมชาติ จากความต้องการใช้น้ำมันที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากการขยายตัวของอุตสาหกรรมและการขนส่ง ทำให้ราคาของน้ำมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ นอกจากนี้ยังเป็นพลังงานที่มีปริมาณจำกัด ทำให้มีการค้นคว้าและวิจัยเพื่อหาพลังงานทดแทนที่เหมาะสม คือมีราคาถูก จัดหาได้ง่ายมีค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ ค่าต่อการลงทุน รวมทั้งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย

ไดเมทิลอีเทอร์มีสูตร โครงสร้าง คือ  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$  เป็นแก๊สไร้สี ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เป็นสารที่มีสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว ทำให้สามารถนำมาใช้ทดแทนกันได้ ไดเมทิลอีเทอร์สามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวทำให้มีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง และมีเลขซีเทนสูงจึงสามารถใช้เป็นพลังงานในรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์ดีเซลได้ นอกจากนี้ยังเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ในการผลิตโอเลฟินส์เบา เมทิลอะซีเตท แก๊สโซลีน สารอะโรเมติกส์ และยังเป็นสารปลั๊กดันอากาศในขวดสเปรย์แทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน [1-2]

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กจึงเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ และเนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีส่วนประกอบของทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์จึงไม่ก่อให้เกิดฝุ่นละอองเล็ก (Aerosol) ในโตรเจนออกไซด์ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาไหม้ จึงอาจกล่าวได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานที่สะอาด นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำ และไม่มีปัญหาด้านความเป็นพิษ และการผลิต จึงได้รับการยอมรับว่าเหมาะสมที่จะเป็นพลังงานทดแทนได้

### 1.2 สมมติฐานของการศึกษา

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาพพื้นผิวที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรดหลายตัวถูกใช้ศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแสดงความโดดเด่นในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์ แต่ปัจจัยของการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่รวดเร็วแบบไม่ผันกลับ เนื่องจากคาร์บอนที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาเป็นสาเหตุสำคัญที่เกิดกับจุดว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง และพบว่าความเป็นกรดสูงจะทำ

ให้ค่าการเลือกเกิดของโดเมทิลอิเทอร์ต่ำลง เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น ดังนั้นจึงมีแนวโน้มในการแก้ปัญหาทางหนึ่ง คือการลดความเป็นกรดที่พื้นผิวลงบางส่วน เมื่อความเป็นกรดลดลงจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาสามารถควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ดีขึ้น [1-3]

มีรายงานจากนักวิจัยหลายท่านพบว่า ปฏิกิริยาคีไฮเดรชันของเมทานอลสามารถเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกปรับปรุงด้วยการเติมสารฟอสฟอรัส ซึ่งจะรวมตัวเป็นสารประกอบอะลูมิเนียมฟอสเฟต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดการเกิดคาร์บอนและลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง [3] โดยพบว่าการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) มีค่าความเป็นกรดที่พื้นผิวปานกลางสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี จึงนับว่าอะลูมิเนียมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ แต่เนื่องจากอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพียงอย่างเดียวให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำ จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะบางชนิดลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อเพิ่มจุดว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคาดว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลจะเพิ่มขึ้น โดยยังคงจุดเด่นของอะลูมิเนียมฟอสเฟตไว้

### 1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เพื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรเพิ่มขึ้น โดยเติมโลหะซีเรียม เซอร์โคเนียม และนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเมทานอลให้เป็นโดเมทิลอิเทอร์ด้วยปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) และ  $\text{AlPO}_4$  ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการปรับปรุงโดยการเติมโลหะซีเรียม เซอร์โคเนียม และนิกเกิล ได้แก่  $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้อัตราการป้อนรวมของไนโตรเจนกับเมทานอลเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ภาวะมาตรฐาน คืออุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บรรยากาศ วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟ

(Shimadzu GC 14-B/C-R4A) ประกอบด้วยตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) นำผลจากการทดลองที่ได้มาคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์

## 1.5 ขั้นตอนงานวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าทฤษฎีและรวบรวมข้อมูลต่างๆ เกี่ยวกับงานวิจัย

1.5.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต 2 ชนิด ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 1 คือ  $AlPO_4$  ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 2 คือ  $AlPO_4$  ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(NH_4)_2HPO_4$ )

1.5.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตด้วยการเติมโลหะซีเรียม เซอร์โคเนียม และนิกเกิล ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

1.5.3 ศึกษาการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง รวมถึงแผนงานที่ใช้ในการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์

1.5.4 ทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้น

1.5.5 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดลองและสรุปผลการทดลอง

## 1.6 ผลที่ได้รับจากงานวิจัย

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงและมีความเสถียร เพื่อสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่อไปได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_2H_6O$  และสูตรโครงสร้างคือ  $CH_3-O-CH_3$  ซึ่งเป็นแก๊สไร้สี ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ แหล่งของไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ สารชีวมวล เป็นต้น โดยทั่วไปในปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นสารผลักดันอากาศ ในขวดสเปรย์แทนการใช้สารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons: CFCs) เนื่องจากสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์ นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสลายตัวได้เองในบรรยากาศชั้นโทรโพสเฟียร์ และมีความเป็นพิษต่อมนุษย์น้อยมาก เมื่อเทียบกับสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน

ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งมีองค์ประกอบหลัก คือแก๊สโพรเพน (Propane) และแก๊สบิวเทน (Butane) นอกจากนี้ไดเมทิลอีเธอร์ยังสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากมีเลขซีเทนที่สูง การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [3]

สมบัติ	DME	โพรเพน	มีเทน	เมทานอล	น้ำมันดีเซล
สูตร โมเลกุล	$CH_3OCH_3$	$C_3H_8$	$CH_4$	$CH_3OH$	-
จุดเดือด (K)	247.9	231	111.5	337.6	186-370
ความหนาแน่นในสถานะของเหลว ที่ 293 K	0.67	0.49	-	0.79	0.84
ความถ่วงจำเพาะ (ในสถานะแก๊สเทียบกับอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไอ (atm) ที่ 293 K	6.1	9.3	-	-	-
จุดวาบไฟ (K)	623	777	905	743	-
เลขซีเทน	55-60	5	0	5	40-55
ค่าความร้อนสุทธิ (J/kg)	28.9	46.46	50.23	21.1	41.86

## 2.2 การนำไคมทิลีเทอร์ไปใช้ประโยชน์

### 2.2.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าไคมทิลีเทอร์สามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากการใช้ไคมทิลีเทอร์มีสมบัติที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงทำให้มีการนำไคมทิลีเทอร์มาใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวในลักษณะการทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ไคมทิลีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตง่ายกว่า นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย [4]

### 2.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

ไคมทิลีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ สังกะสีได้จากเลขซีเทน โดยเลขซีเทนของไคมทิลีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทนประมาณ 40-55 ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้ไคมทิลีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไคมทิลีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ จึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากเลขซีเทนที่สูงกว่าแล้วยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไคมทิลีเทอร์ ดังนั้นการใช้ไคมทิลีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงจึงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์ และลดปริมาณการเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน [3,6]

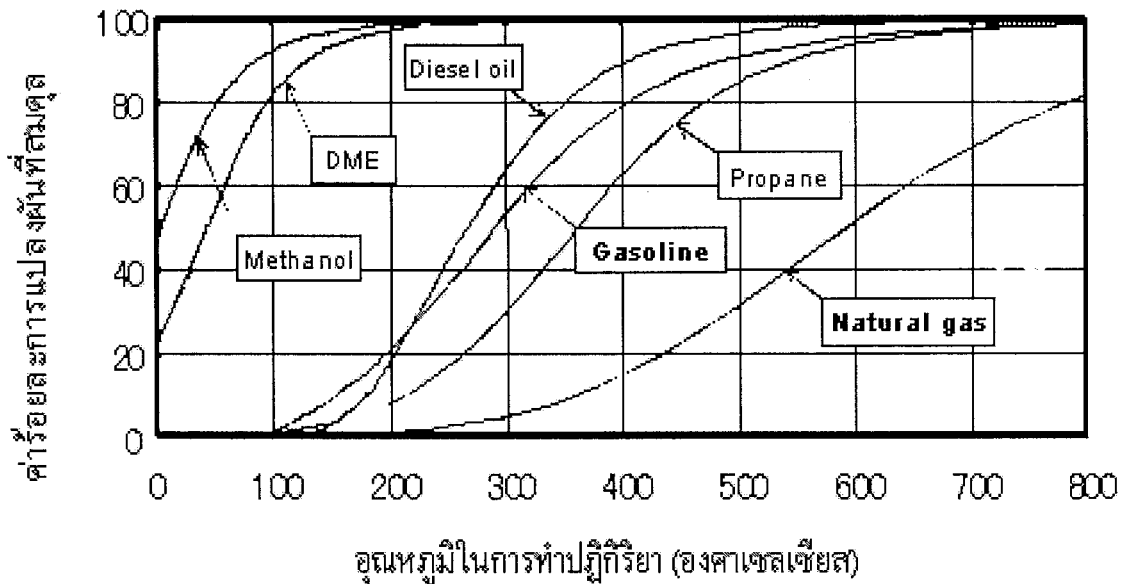
จะเห็นได้ว่าไคมทิลีเทอร์นั้นช่วยลดการเกิดฝุ่นละออง ซัลเฟอร์ออกไซด์และไนโตรเจนออกไซด์ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น [4] พบว่า

- 1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไคมทิลีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
- 2) การเดินเครื่องเงียบ ไม่มีเสียงรบกวน
- 3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30
- 4) ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

### 2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนอีกชนิดหนึ่ง หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนทำให้เกิดไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิง ทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้เกิดขึ้น [5]

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้ มีเทน เมทานอล เอทานอลและน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับโคเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำโดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอล ดังแสดงในรูปที่ 2.1



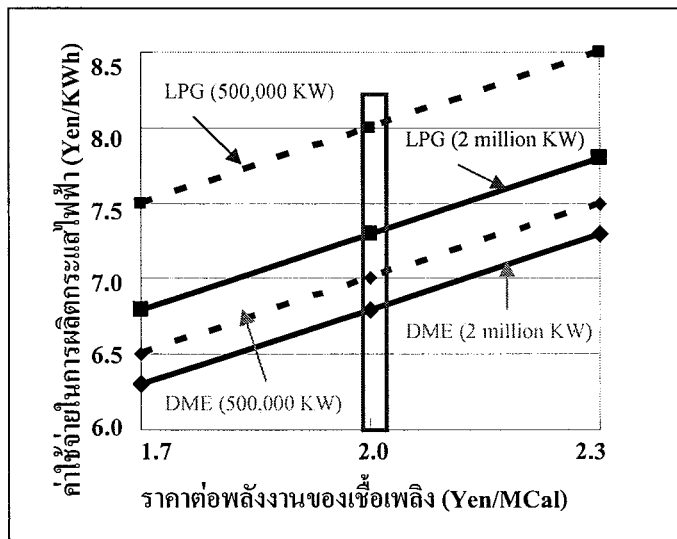
รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบโคเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆ ที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [6]

### 2.2.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ปัจจุบันในประเทศญี่ปุ่นมีการนำโคเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ จึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง จึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง

ในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่ก็เกิดปัญหาในการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีข้อเสียที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน

เนื่องจากสาเหตุที่กล่าวมาจึงมีการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เพื่อได้แก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็น ไดมethylเอเทอร์ต่อไป การใช้ไดมethylเอเทอร์เป็นพลังงาน เชื้อเพลิงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว ดังแสดงใน รูปที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดมethylเอเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.2 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดมethylเอเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [6]

จากรูปที่ 2.2 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่ากำลังการผลิตของไดมethylเอเทอร์เท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะมีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของไดมethylเอเทอร์ที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีปริมาณที่ต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย [5-6]

### 2.3 ผลกระทบของไดมethylเอเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดมethylเอเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็ยังเป็นสารที่ไม่เป็นพิษ และไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ค่าความสามารถของไดมethylเอเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น (Global Warming) ดังแสดงในตารางที่ 2.2

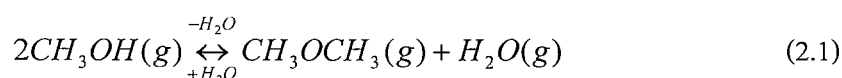
ตารางที่ 2.2 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น [2]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	30 ปี	500 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอน ไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.3 ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่นๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไดไนโตรเจนออกไซด์ เป็นต้น ถึงแม้ว่าเวลาจะผ่านไปนานถึง 500 ปีก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มีเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนี้ทำให้ไม่มีผลกระทบต่อปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน [6]

## 2.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์เป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์มีโครงสร้างคือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ดังแสดงในสมการที่ (2.1)



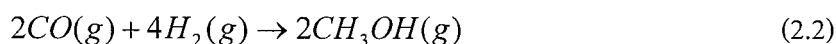
เมทานอลสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ การทำปฏิกิริยาจากแก๊สสังเคราะห์หรือแก๊สที่มีส่วนผสมของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยัง

สามารถผลิตได้จากมีเทนในแก๊สธรรมชาติได้อีกด้วย [7] ในปัจจุบันการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทำได้ 2 วิธีหลัก คือ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์และการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

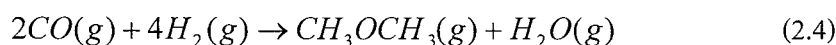
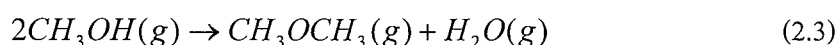
#### 2.4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ในปัจจุบันมีการใช้แก๊สสังเคราะห์มาผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในประเทศญี่ปุ่น เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้ง่ายและมีแหล่งวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก ซึ่งโดยปกติมักใช้แก๊สธรรมชาติและถ่านหินเป็นแหล่งผลิต นอกจากนี้ยังสามารถใช้วัตถุดิบอื่นๆ เช่น สารชีวมวล ขยะพลาสติก เป็นต้น [7] เนื่องจากแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้เมื่อทำการเผาไหม้แล้วจะเกิดแก๊สสังเคราะห์ขึ้น ทำให้ไม่ต้องกังวลเรื่องของการขาดแคลนวัตถุดิบในการผลิต

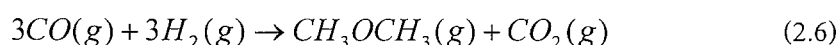
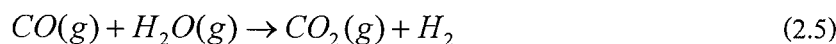
สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเริ่มจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอลดังสมการที่ (2.2)



จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ดังสมการที่ (2.3) เมื่อรวมจะได้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ดังสมการที่ (2.4)



แต่ในการทำปฏิกิริยาอาจมีปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเกิดขึ้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่น้ำในระบบจะเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.5) ทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์เปลี่ยนไปดังสมการที่ (2.6)



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ บทความวิจัยหลายฉบับรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งมีความเป็นกรดค่อนข้างสูง และพบว่าตำแหน่งวงวอไวที่มี

ความเป็นกรดสูงจะทำให้ผลผลิตสาร โอลิฟินส์ได้มาก ในขณะที่ตำแหน่งว่องไวที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าจะผลิตสารอีเทอร์ได้มากกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาไปช่วงเวลาหนึ่งจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ตำแหน่งว่องไวมีจำนวนลดลงและมีผลทำให้อายุการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเช่นกัน ดังนั้นจึงอาจแก้ไขโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจนหรือไอน้ำ เพื่อให้โค้กทำปฏิกิริยากับแก๊สเหล่านี้กลายเป็นสารประกอบหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นแก๊สมีเทนหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น [1-2,7]

จากลักษณะของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่ามีการวิจัยโดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยซิลิกอน [1] หรือฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จึงมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า และจากการวิจัยของ Yari pour และคณะ [2] ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มาปรับปรุงร่วมกับฟอสฟอรัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  พบว่าจะได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูง โดยมีค่าประมาณร้อยละ 90 และมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลประมาณร้อยละ 80 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ทำให้มีการคาดเดาว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะสามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีเหมือนกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในภาวะความเป็นกรดที่ต่ำกว่าและมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า

เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์นั้นมีราคาสูงและมีการควบคุมในการซื้อขาย และในการทำปฏิกิริยาจะต้องเปลี่ยนจากแก๊สสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของเมทานอลก่อน ทำให้ตัดสินใจในการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอลแทนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

#### 2.4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล

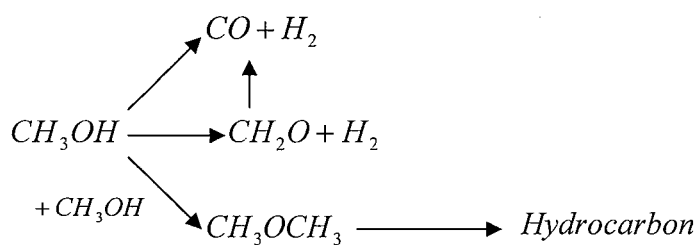
เนื่องจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นั้น มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาหลายขั้นตอน แต่ขั้นตอนหลักก็คือการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นขั้นตอนที่มีการสนใจศึกษา วิธีการนี้จึงเหมาะกับการศึกษาในระดับห่วยทดลอง เพราะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน

เมทานอลเป็นของเหลวใส ไม่มีสี สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นเล็กน้อย มีฤทธิ์กัดกร่อน และทำลายระบบประสาท เป็นอันตรายได้หากเข้าสู่ร่างกาย เมทานอลสามารถเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ โดยวัดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วยเลขซีเทน ซึ่งเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ หากมีค่าสูงแสดงว่า

มีการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์อย่างสมบูรณ์ จึงเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ไม่มีควันดำ แต่ข้อเสียของเมทานอล คือ เมทานอลมีเลขซีเทนต่ำ จึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ แต่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีเลขซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สโซลีน เป็นต้น [7]

ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยโดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงมีเลขซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ อย่างไรก็ตามเมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาหลายรูปแบบ โดยมี 3 ปฏิกิริยาหลักดังนี้

- ก. ปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) โดยสลายตัวเป็นแก๊สสังเคราะห์
- ข. ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์และแก๊สไฮโดรเจนซึ่งอาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์มเมต
- ค. ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำต่อไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น พาราฟิน โอเลฟินส์ เป็นต้น



(2.7)

รูปที่ 2.3 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล [8]

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล คือปฏิกิริยาการสังเคราะห์โอเลฟินส์จากเมทานอล (Methanol To Olefins: MTO) ซึ่งเป็นการขจัดน้ำต่อเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งมักจะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงโดยทำให้สารอีเทอร์เปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

## 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี เช่น วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีตกตะกอน (Precipitation) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) วิธีการฝังเคลือบ (Impregnation) เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมที่

คัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [9] ซึ่งใช้โลหะไนเตรท ( $\text{MeNO}_3$ ) เป็นแหล่งของโลหะที่จะเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อตกตะกอนร่วมกับอะลูมิเนียมไนเตรท ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) และสารละลายกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตรหรือสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )

## 2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างช้าๆ เกิดเนื่องมาจากการดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ หรือสารแปลกปลอมต่างๆ ส่วนการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มักจะเกิดจากสารเหล่านี้อยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสาเหตุเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอยู่ภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิสูง เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถกลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการคืนสภาพ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสภาพให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้ง สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล ผลเชิงความร้อน ผลเชิงเคมี เป็นต้น [11-12]

ประเภทของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

### 2.6.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

แม้ว่าเม็ดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น

### 2.6.2 การเสื่อมสภาพจากการเกิดโค้ก

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นที่กัมมันต์แบบกายภาพ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือการเกิดคาร์บอน ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20 % บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ส่วนการสะสมของกลุ่มคาร์บอนบนโลหะออกไซด์ การสะสมคล้ายกับการเกิดพอลิเมอร์เซชันแบบควบแน่น... ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและทิศทางการเกิดปฏิกิริยามักเริ่มจากโอเลฟินส์หรืออะโรเมติก

### 2.6.3 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี

การลดลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะหยุด เมื่อการดูดซับสารพิษที่มีอยู่ในกระแสน้ำของสารตั้งต้นกับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเข้าสู่ภาวะสมดุล ถ้าความแข็งแรงของพันธะการดูดซับไม่แข็งแรงมาก ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอาจจะกลับสู่สภาพเดิมได้เมื่อสารพิษเหล่านั้นถูกกำจัดออกจากสารตั้งต้น แต่ถ้าสารพิษเหล่านั้นถูกดูดซับไว้อย่างแข็งแรง ก็จะทำให้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นอย่างถาวร

### 2.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร

ถ้ามีไอน้ำผสมอยู่ในแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์-อากาศ ซึ่งถูกป้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-อะลูมินา ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะลดลง การเสื่อมสภาพในลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจากผลของน้ำที่มีต่อโครงสร้างของอะลูมินาซึ่งเป็นตัวรองรับ นอกจากนี้ อุณหภูมิยังมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการ sintering หรือเกิดการหลอมเหลวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ อุณหภูมิยังมีผลทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงได้

## 2.7 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เนื่องจากแกมมาอะลูมินานั้นมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินานั้นมีข้อเสียคือการเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ ซึ่งจะเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง จึงมีการศึกษาในการลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาลง รวมทั้งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่จะนำมาใช้ทดแทน โดยมีงานวิจัยพบว่าการเติมฟอสฟอรัสลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาเพื่อให้เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ) สามารถลดปริมาณการเกิดของโค้กและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้ [4] ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกหนึ่งชนิดที่น่าสนใจ

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีโครงสร้างทั้งแบบผลึกและแบบอสัณฐาน Kumar และคณะ [10] ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และวิธีการฝังเคลือบ (Impregnation) ในอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1 โดยใช้อะลูมิเนียมไนเตรท ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) เป็นแหล่งของอะลูมิเนียมและใช้กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีลักษณะ

โครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานทั้งหมด ส่วนการเตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบ เมื่อใช้กรดฟอสฟอริก เป็นสัดส่วนของฟอสฟอรัสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอสัณฐาน แต่หากใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นสัดส่วนของฟอสฟอรัสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผลึก เมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานมีความว่องไวสูงกว่าแบบผลึก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีความว่องไวสูงขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานที่เตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบความว่องไวจะลดลง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจากแบบอสัณฐานเป็นโครงสร้างแบบผลึกเกิดขึ้นทำให้ความว่องไวลดลง จึงอาจสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบผลึกและช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 175 – 275 องศาเซลเซียส

จากการรายงานของ Xu [13] พบว่ามีโลหะที่มีความเป็นกรดหลายชนิดจะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งเชื่อว่าน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับบนจุดว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เมทานอลไม่สามารถเข้าไปจับเพื่อทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งมีรายงานว่าเซอร์โคเนียมมีความทนทานต่อน้ำในการทำปฏิกิริยาที่มีน้ำร่วมด้วย ดังนั้นโลหะเซอร์โคเนียม ( $Zr^{4+}$ ) จึงเป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

Jin และคณะ [14] ได้ศึกษาผลของการเติมโลหะ rare earth (เลขอะตอม 57-71) เพื่อปรับปรุงซีโอไลต์ Y คู่กับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Zn ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล และแก๊สสังเคราะห์ โดยโลหะเหล่านี้จะถูกห่อหุ้มอยู่ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ Y ผ่านวิธีการแลกเปลี่ยนประจุจะแสดงความเป็นกรดและมีความเสถียรมากขึ้น ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลพบว่า HY มีค่าการแปลงผันของเมทานอลลดลงอย่างรวดเร็วจาก 87.5% (2 ชั่วโมง) เป็น 83.4% (7 ชั่วโมง) เป็น 46.2% (10 ชั่วโมง) และ 19% (14 ชั่วโมง) ซึ่งตรวจพบอัตราเร่งในการเสื่อมสภาพหลังจากเวลาผ่านไป 7 ชั่วโมง แต่ Ce-Y มีค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ลดลงจาก 94.5% เป็น 74.8% ในช่วงเวลา 120 ชั่วโมง และไม่มีการตรวจพบอัตราเร่งในการเสื่อมสภาพ โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 245 องศาเซลเซียส ดังนั้นโลหะซีเรียม ( $Ce^{3+}$ ) จึงเป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

กฤษณ์และวัชรภรณ์ [15] จากการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงมาก (ประมาณร้อยละ 90) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ดังนั้นโลหะนิกเกิล ( $Ni^{2+}$ ) จึงเป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

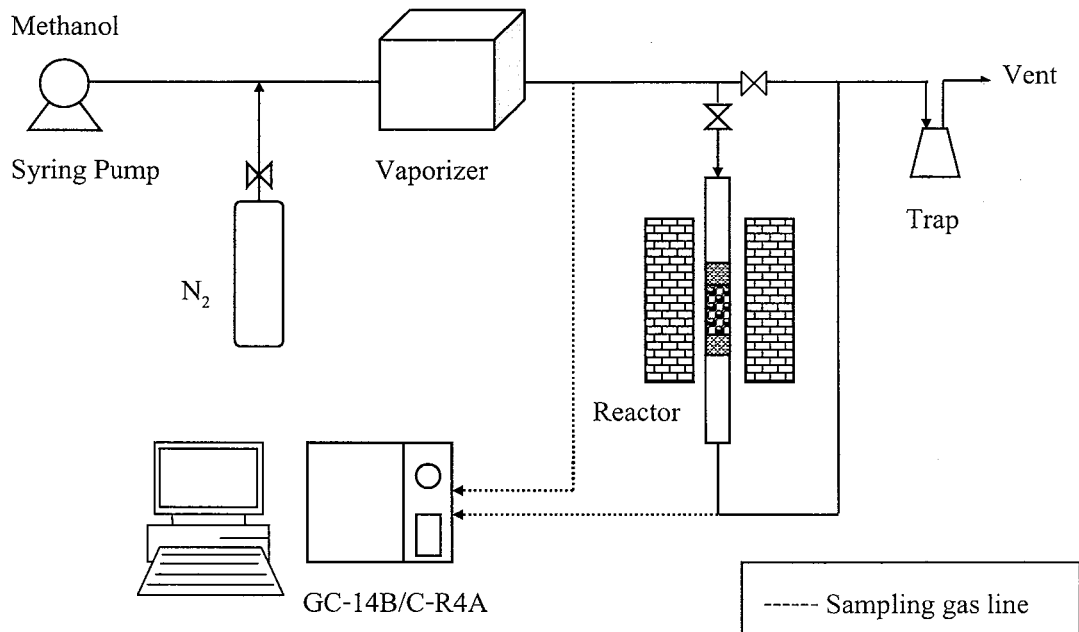
## บทที่ 3

# อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ (Syring Pump) เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ (Vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาให้คงที่ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ (Shimadzu, GC-14B) และเครื่องประมวลผล (Shimadzu, C-R4A) โดยในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้นกระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่องดักจับโดยตรงโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้วกระแสของเมทานอลจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และจากทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะส่งไปวิเคราะห์และประมวลผลด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ ผลิตภัณฑ์ส่วนที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์จะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นง่าย เพื่อป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความร้อน (Heating Tape) เพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่าง ๆ โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง

### 3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1. **ปั๊มไซริงค์ยี่ห้อ KdScience** เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของเมทานอลคงที่ โดยในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
2. **เครื่องระเหย (Vaporizer)** เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ
3. **เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor)** ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีหลอดแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5 กรัม และเส้นใยควอทซ์
4. **อุปกรณ์ดักจับสาร** โดยดักจับสารที่ควบแน่นได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็นเพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม
5. **เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B** เป็นเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) ที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอล แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสมที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Compound) เมื่อสารตัวอย่างถูกผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่มีตัวแยกเป็นเฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) สารผสมดังกล่าวจะถูกแก๊สที่เป็นเฟสเคลื่อนที่ซึ่งก็คือแก๊สพา (Carrier Gas) ชะออกจากคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) ส่วนประกอบของสารผสม

## สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จะถูกแยกออกจากคอลัมน์ด้วยเวลาที่ต่างกัน อันเนื่องมาจากการกระจายของสารผสมในระหว่างเฟสทั้งสองที่ต่างกัน และสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้น จะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

ในการทดลองนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

### 5.1 แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาจะทำหน้าที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่างจากบริเวณฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์และตัววัดสัญญาณ โดยแก๊สพาควรมีอัตราการไหลคงที่ แก๊สพาที่ใช้ควรหาง่าย ปลอดภัย เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง เพราะถ้ามีสิ่งเจือปนจะทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลงและทำให้ตัววัดสัญญาณเสื่อมคุณภาพเร็ว แก๊สพาทั่วไปที่นิยมใช้คือ ไนโตรเจน อาร์กอน ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ในการเลือกใช้แก๊สพาชนิดใดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดสัญญาณ

### 5.2 คอลัมน์แยกสาร (Column)

ใช้แยกองค์ประกอบต่างๆ ของสารตัวอย่าง ในการทดลองนี้ใช้คอลัมน์ 2 ชนิด คือ Porapak T และ Molecular Sieve 13X โดยใช้ Porapak T เพื่อ นำเมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ มีเทน พอร์มัลดีไฮด์ และเมทิลฟอร์มเมต ส่วน Molecular Sieve 13X นั้นใช้แยกคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไนโตรเจนแยกคาร์บอนไดออกไซด์

### 5.3 ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณ จึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

โดยทั่วไปลักษณะที่ดีของตัววัดสัญญาณนั้น ควรมีความไวในการตรวจวัดสูง (High Sensitivity) มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจหาสาร (Selectivity) และมีเสถียรภาพ (Stability) ซึ่งตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการทดลองนี้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไฟไอออนไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) โดยหลักการของตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อนคือตัววัดสัญญาณตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดที่มีสภาพนำความร้อนต่างไปจากแก๊สพา ซึ่งในการทดลองเมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านไปยังเส้นลวดความต้านทาน (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะถ่ายเทความร้อนส่วนหนึ่งให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในตัววัดสัญญาณ จากนั้นตัววัดสัญญาณจะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะป้อนสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณ

ชนิดนำความร้อนมาวิเคราะห์ แก๊สไนโตรเจน น้ำ ไดมethylอีเทอร์ ฟอรั่มลดีไฮด์ มีเทน เมทานอล เมทิลฟอร์มด คาร์บอน ไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์

สำหรับตัววัดสัญญาณชนิดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน เป็นตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ ในการทดลองนี้แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน เมื่อแก๊สพาและสารตัวอย่างผ่านออกจากคอลัมน์เข้าไปสู่เปลวไฟจะเกิดการไอออไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปที่ลำของเปลวไฟ (Flame Jet) ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างเปลวไฟกับอิเล็กโทรดซึ่งจะออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะถูกขยายด้วยตัวขยายสัญญาณ (Amplifier) แล้วส่งสัญญาณไปยังส่วนบันทึกข้อมูล (Recorder) ได้เป็นโครมาโตแกรมออกมา ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน ในการหาปริมาณ ไดมethylอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยการ ใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชันควบคู่ไปกับการใช้ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน เนื่องจากคอลัมน์ Porapak T ไม่สามารถแยก ไดมethylอีเทอร์กับฟอรั่มลดีไฮด์ได้ จึงต้องใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของ ไดมethylอีเทอร์ได้แต่ไม่ตอบสนองต่อสัญญาณของฟอรั่มลดีไฮด์ แล้วนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชันมาเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อนทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของ ไดมethylอีเทอร์ได้

### 3.2 สารตั้งต้น สารเคมีและแก๊ส

- 3.2.1 เมทานอล (99.9%, MERCK)
- 3.2.2 แก๊สไนโตรเจน (PRAXAIR)
- 3.2.3 แก๊สฮีเลียม (PRAXAIR)
- 3.2.4 อากาศ (AIR ZERO GRADE, PRAXAIR)
- 3.2.5 แก๊สไฮโดรเจน (PRAXAIR)
- 3.2.6 สารตั้งต้นที่ใช้

$H_3PO_4$  ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตร (s.d. fine-chem limited)

$NH_4OH$  ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตร (BDH)

$(NH_4)_2HPO_4$  (ALDRICH)

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (UNILAB)

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

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (UNILAB)

$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ALDRICH)

### 3.3 วิธีทดลอง

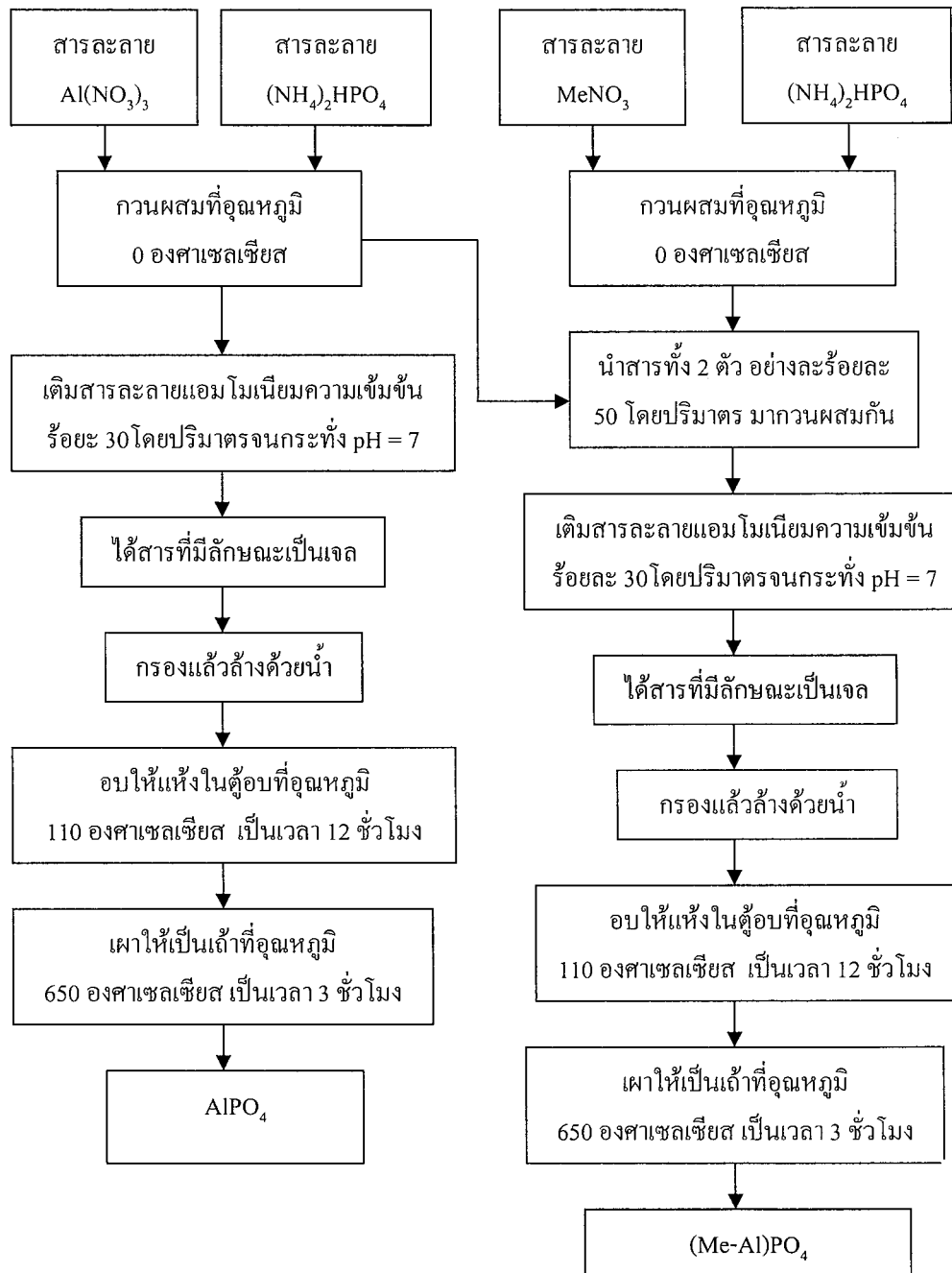
#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [9] ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โลหะที่เลือกเพื่อทำการเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต คือ ซีเรียม เซอร์โคเนียม และ นิกเกิล

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตใช้อะลูมิเนียมไนเตรท ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม และใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตร หรือสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส นำมา กวนผสมที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และปรับค่าความเป็นกรดต่างด้วยสารละลายแอมโมเนียม จนกระทั่งเป็นกลาง ( $\text{pH} = 7$ ) ลักษณะของสารที่ได้จะอยู่ในรูปของเจล ทำการกรองด้วยความดัน ล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออก อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเผาให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยา

ในการเติมโลหะลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ใช้สารโลหะไนเตรท ( $\text{MeNO}_3$ ) เป็นแหล่งของโลหะที่จะเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เติมสารละลายแอมโมเนียม ไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส นำมา กวนผสมรวมกับอะลูมิเนียมไนเตรทใน แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสเช่นกัน ปรับค่าความเป็นกรดต่างให้ เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียม ลักษณะของสารที่ได้จะอยู่ในรูปของเจล นำสารที่ได้ทำการ กรองด้วยความดัน ล้างด้วยน้ำ อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยจากการเตรียมจะได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 7 ชนิดคือ  $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 ชนิดจะนำไปทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต นอกจากนี้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทำการวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำไปวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสี เอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารและวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้วิธีบีอีที (BET)



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

1. เปิดเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟและระบบบันทึก (Recorder) ข้อมูลเพื่อรอให้สัญญาณพื้นฐาน (Baseline) ของเครื่องคงที่
2. เปิดแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา
3. วัดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลและปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลคงที่ประมาณ 52 มิลลิลิตรต่อนาที
4. เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล (Vaporizer) กำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อให้เมทานอลเปลี่ยนจากสถานะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลองต่อไป
5. บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นในปั๊มไซริงค์ปริมาณ 20 มิลลิลิตร
6. ปรับตั้งค่าของปั๊มไซริงค์ให้มีอัตราการไหลคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
7. เปิดปั๊มไซริงค์เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอลและเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์
8. วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในแก๊สพา รอจนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมล จึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

### 3.3.3 การทำปฏิกิริยา

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้ว ลงในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณ 0.5 กรัมโดยบรรจุเส้นใยควอทซ์ (Quartz Wool) ก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำท่อแก้วบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง
2. ปรับอัตราการป้อนรวมของไนโตรเจนกับเมทานอลเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที (Weight Hourly Space Velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$ ) ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ภาวะมาตรฐานคืออุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บรรยากาศ
3. ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รอจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัวควบคุม อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาคือ 250 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง
4. เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนและอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่แล้ว จึงเปลี่ยนวาล์วให้กระแสเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้เมทานอลทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา

5. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์บางส่วนจะถูกส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ ส่วนที่เหลือจะไหลผ่านอุปกรณ์ดักจับไอและปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ

### 3.3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์ผลการทดลอง นำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟทำการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้

$$\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} = \frac{\text{จำนวน โมลขาเข้า} - \text{จำนวน โมลขาออก}}{\text{จำนวน โมลขาเข้าของเมทานอล}} \times 100$$

$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวน โมลอะตอมของคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวน โมลอะตอมของคาร์บอนในเมทานอลที่ถูกใช้ในปฏิกิริยา}} \times 100$$

$$\text{ค่าร้อยละผลได้} = \frac{\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} \times \text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด}}{100}$$

ค่าต่างๆ นั้นโดยวัดเทียบจากพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ โดยจำนวน โมลขาเข้าของเมทานอลคิดจากความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนก่อนทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนค่าอื่น ๆ คำนวณจากผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

### 3.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.4.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้วิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method: BET) [16]

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบกัมมันต์ซึ่งใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของแก๊สไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายใน

#### 3.4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy: XRF) [16]

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างโดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง โดยวัดเป็นค่าความยาวคลื่น เมื่อนำมาคำนวณจะสามารถชี้บ่งได้ว่ารังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุใดบ้าง

### 3.5 การทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา [17]

1. เตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.42 M
2. ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.20 กรัม เติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.42 M ปริมาตร 10 มิลลิตร
3. กวนเป็นเวลา 30 ชั่วโมง
4. กรองสารละลายแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.001 M โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์จนกระทั่งถึงจุดยุติ (pH=7) แล้วทดสอบค่า pH ด้วย pH paper

## บทที่ 4

### การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที

การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที เป็นการวัดผลการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน เพื่อคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในจากจำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น แสดงผลในตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต และนิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งคาดว่าในปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอลจะทำให้ประสิทธิภาพการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีบีอีที

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว ( $m^2/g$ )
(Zr-Al)PO <sub>4</sub>	256.93
(Ce-Al)PO <sub>4</sub>	174.16
(Ni-Al)PO <sub>4</sub>	94.76

##### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

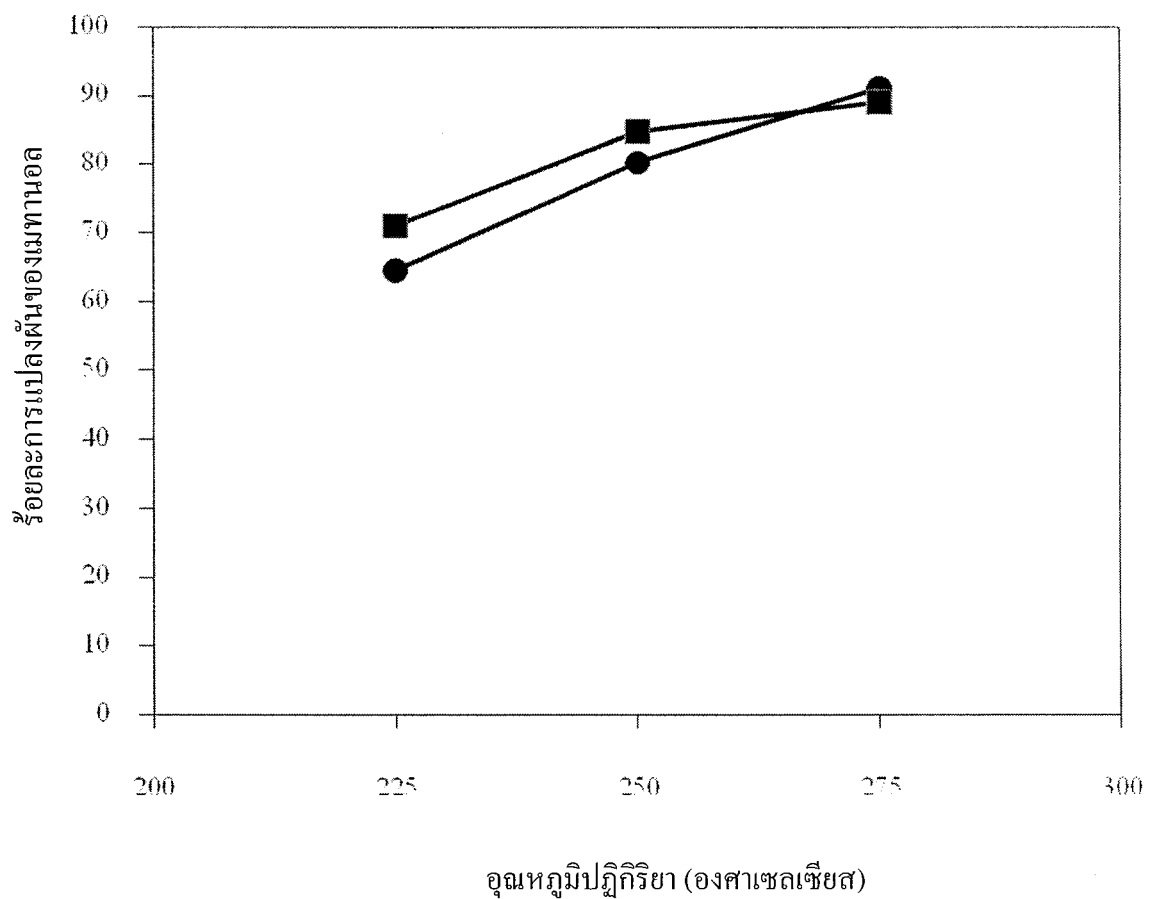
การวิเคราะห์องค์ประกอบของสาร โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นการวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของธาตุตามที่ต้องการหรือไม่ โดยทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต แล้วคำนวณหาอัตราส่วนระหว่างโลหะที่เติมลงไปต่ออะลูมิเนียม ซึ่งคาดว่าอัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมมีค่าเท่ากับ 0.1:0.9, 0.3:0.7, 0.5:0.5 และ 0.7:0.3 ตามลำดับ โดยจากการวิเคราะห์ได้ค่าอัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 0.05:0.95, 0.2:0.8, 0.4:0.6 และ 0.6:0.4 ตามลำดับ แสดงผลในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียม

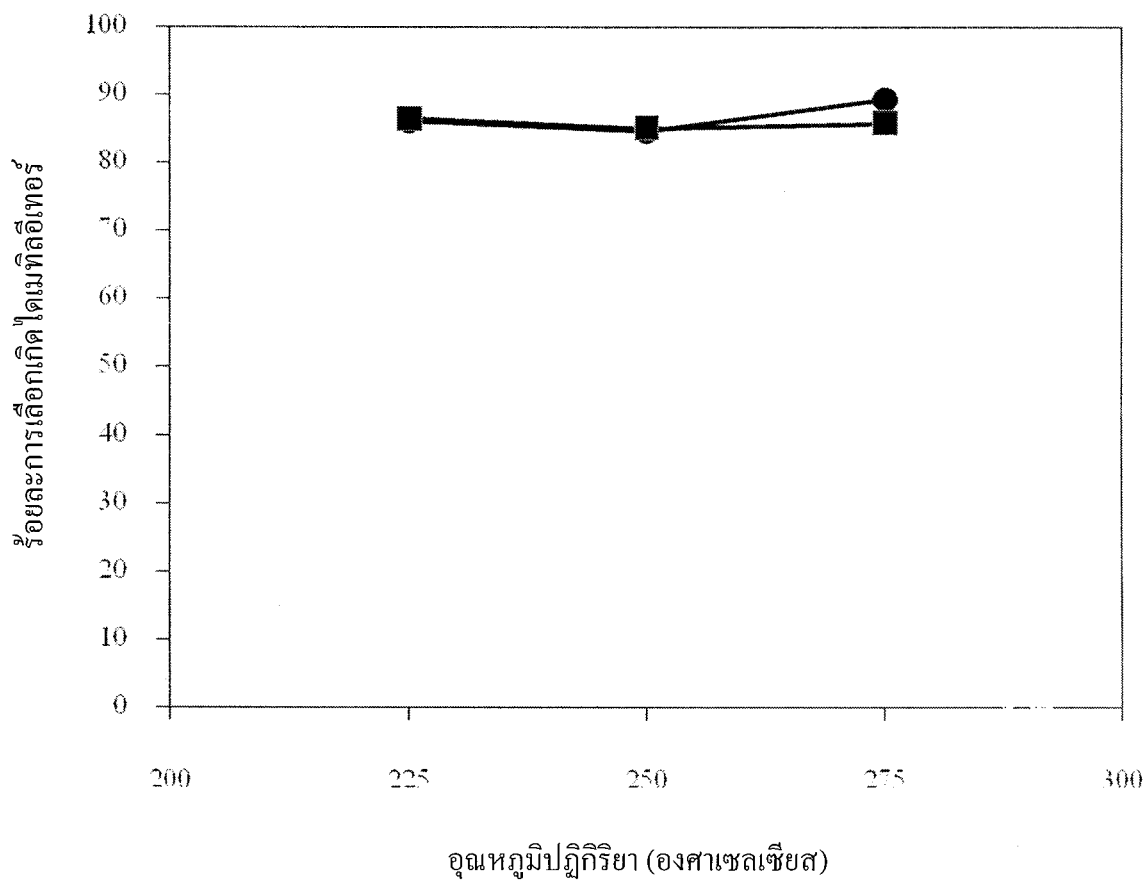
ตัวเร่งปฏิกิริยา	การคำนวณ	XRF
	Molar ratio (Zr/Al)	Molar ratio (Zr/Al)
$Zr_{0.1}Al_{0.9}PO_4$	0.10/0.90	0.05/0.95
$Zr_{0.3}Al_{0.7}PO_4$	0.30/0.70	0.20/0.80
$Zr_{0.5}Al_{0.5}PO_4$	0.50/0.50	0.40/0.60
$Zr_{0.7}Al_{0.3}PO_4$	0.70/0.30	0.60/0.40

#### 4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีแหล่งฟอสเฟตแตกต่างกัน

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 1 ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์สูงสุด ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 2 ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แสดงผลในรูปที่ 4.1 ถึง 4.2 เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 2 จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 1 เมื่อพิจารณาก่อนเข้าสู่จุดสมดุลของปฏิกิริยา ทำให้เราสนใจที่จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 2 เนื่องจากให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูง



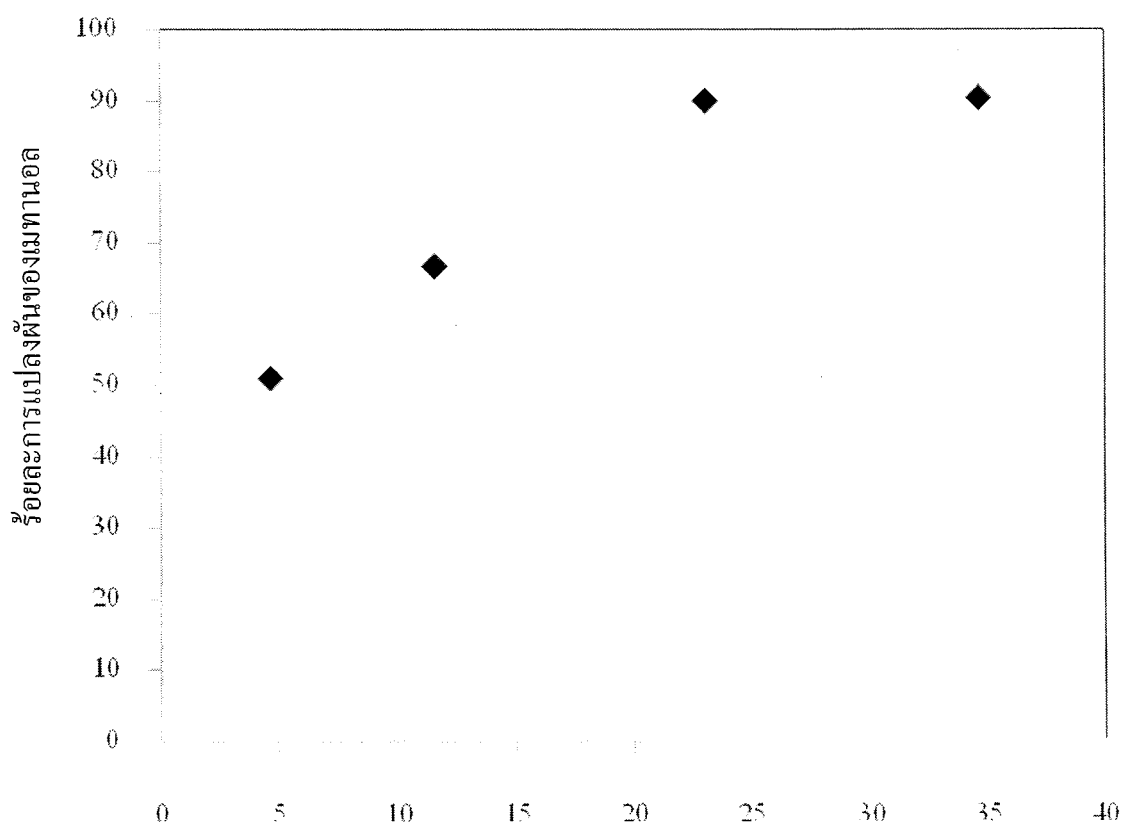
รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$  โดย (●) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 1 และ (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 2



**รูปที่ 4.2** ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$  โดย (●) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา AIPO<sub>4</sub> ชนิดที่ 1 และ (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา AIPO<sub>4</sub> ชนิดที่ 2

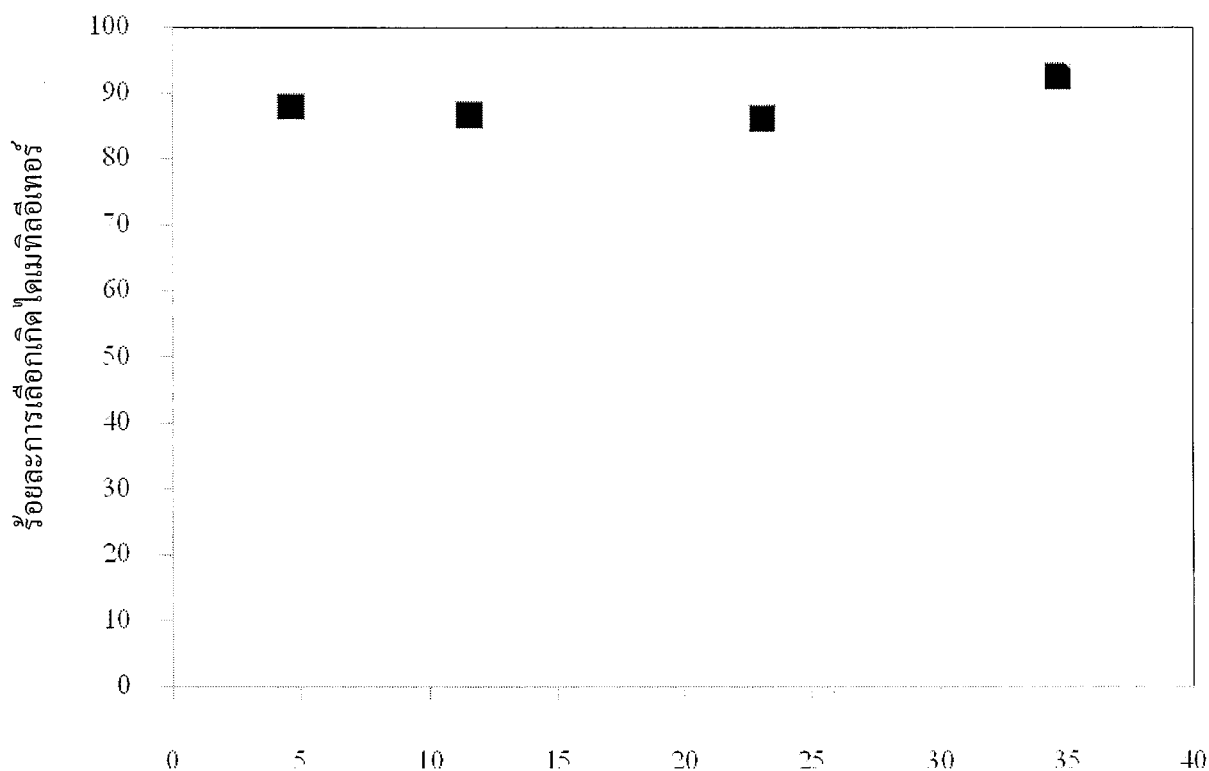
### 4.3 ผลการวิเคราะห์เวลาสัมผัสของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเฟอสเฟต

จากการทดลองที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 2 ซึ่งมีค่า (Weight of catalyst / Flow rate of methanol: W/F) ที่แตกต่างกันดังนี้ 0.10 กรัม (W/F เท่ากับ 4.62 กรัม.นาที่/มิลลิลิตร) 0.25 กรัม (W/F เท่ากับ 11.54 กรัม.นาที่/มิลลิลิตร) 0.50 กรัม (W/F เท่ากับ 23.08 กรัม.นาที่/มิลลิลิตร) และ 0.75 กรัม (W/F เท่ากับ 34.62 กรัม.นาที่/มิลลิลิตร) จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ แสดงผลในรูปที่ 4.3 ถึง รูปที่ 4.4



น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอล (กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) (นาที่/มิลลิลิตร)

รูปที่ 4.3 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเฟอสเฟตที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอล (กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) (นาที่/มิลลิลิตร)

**รูปที่ 4.4** น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

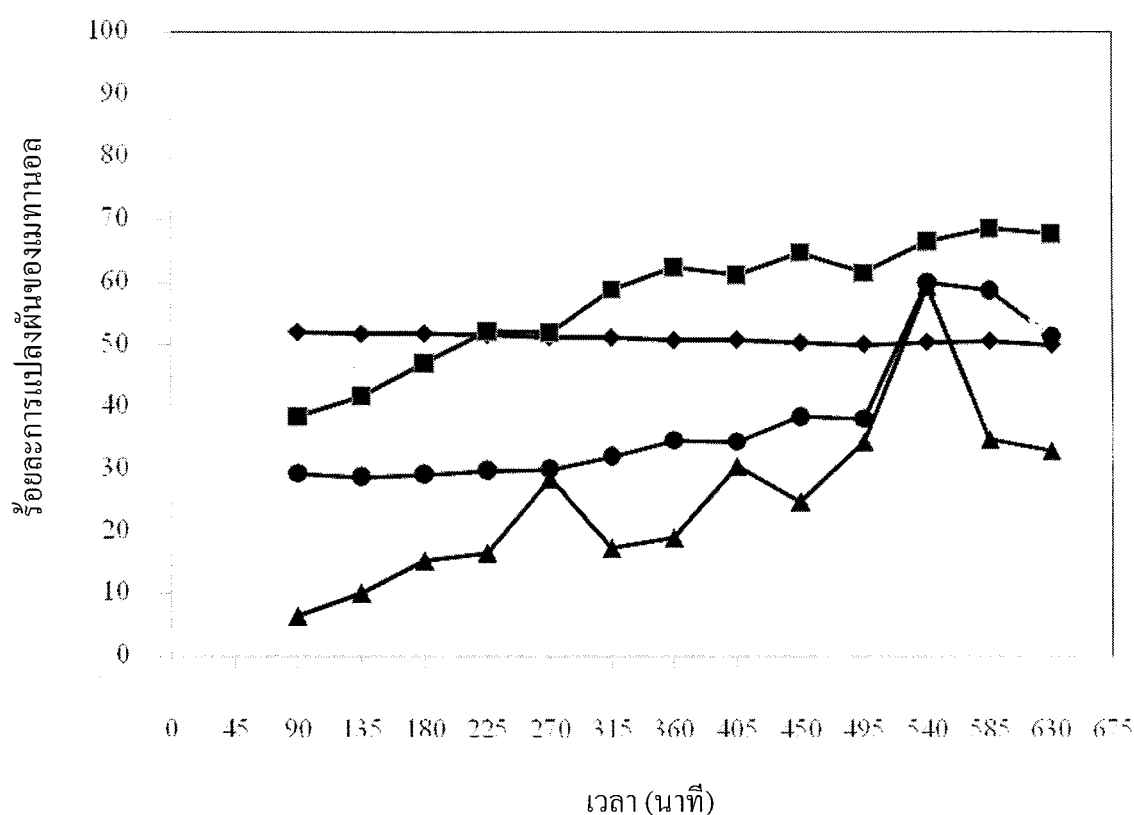
จากรูปที่ 4.3 เมื่อพิจารณาน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของเมทานอลที่มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จากรูปที่ 4.4 พบว่าไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงในทุกๆ ช่วงเวลาสัมผัส (W/F) บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เนื่องจากเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นก็ไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง (ไดเมทิลอีเทอร์ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกลายเป็นไฮโดรคาร์บอน) ดังสมการที่ 2.7 โดยทั่วไปถ้ามีเวลาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยานานๆ จะเกิดปฏิกิริยาเป็นสารตัวอื่น แต่จากการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูง ส่วนค่าการแปลงผันของเมทานอลที่เพิ่มขึ้นเป็นผลเนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active site) แต่ไม่เปลี่ยนแปลงวิถีปฏิกิริยา (Reaction pathway) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tohru Mori [23]

#### 4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต

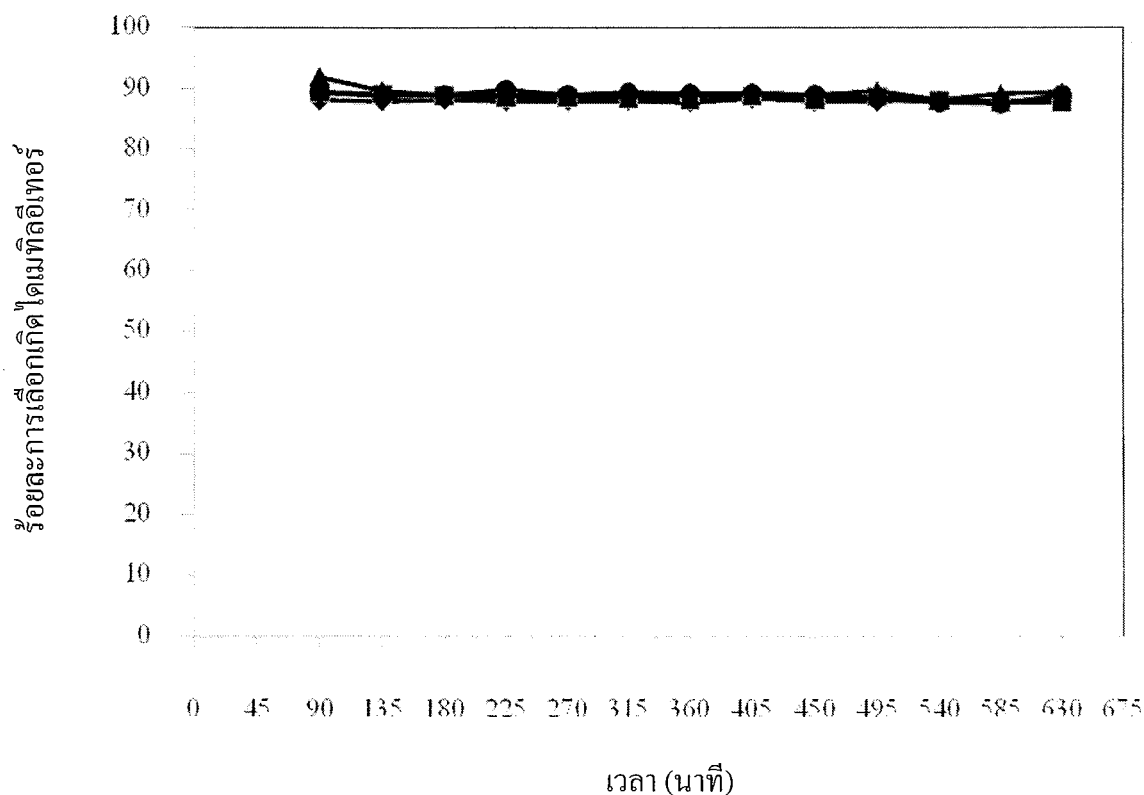
ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตดังนี้

##### 4.4.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เติมโลหะซีเรียม เซอร์โคเนียม และนิกเกิล

ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซีเรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ((Ce-Al)PO<sub>4</sub>) เซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ((Zr-Al)PO<sub>4</sub>) และนิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟต ((Ni-Al)PO<sub>4</sub>) แสดงผลในรูปที่ 4.5 ถึงรูปที่ 4.6



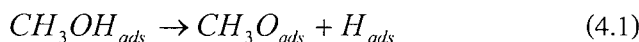
รูปที่ 4.5 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.054 h<sup>-1</sup> โดย (◆) คือตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO<sub>4</sub> (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา (Zr-Al)PO<sub>4</sub> (●) คือตัวเร่งปฏิกิริยา (Ce-Al)PO<sub>4</sub> และ (▲) คือตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni-Al)PO<sub>4</sub>



**รูปที่ 4.6** ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$  โดย (◆) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$  (●) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$  และ (▲) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพียงชนิดเดียวที่ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตชนิดอื่น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$  มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$  และ  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$  และจากรูปที่ 4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$  จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลค่อยๆ เพิ่มขึ้น คาดว่าในช่วงแรกอาจเกิดจากโลหะเซอร์โคเนียมยังไม่อยู่ในภาวะที่เกิดการกระตุ้นที่พื้นผิวได้ดี แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ระยะหนึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงภาวะกระตุ้นจากการเปลี่ยนวัฏภาคของพื้นผิว จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลค่อยๆ เพิ่มขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) [18] เพื่อทราบสภาพการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้โลหะเซอร์โคเนียมที่เติมลงไปไม่ได้ทำปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยในการเปลี่ยน

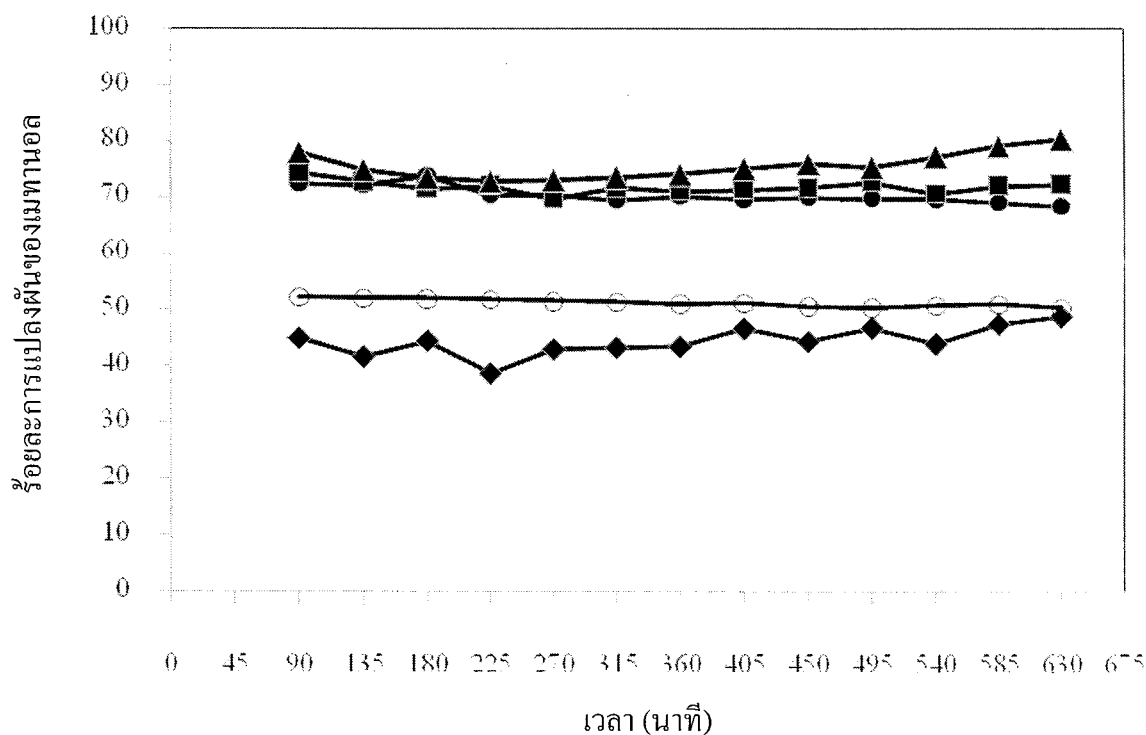
สภาพของสารตั้งต้นจากเมทานอลเป็นเมทอกซี ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ [21] ดังสมการ



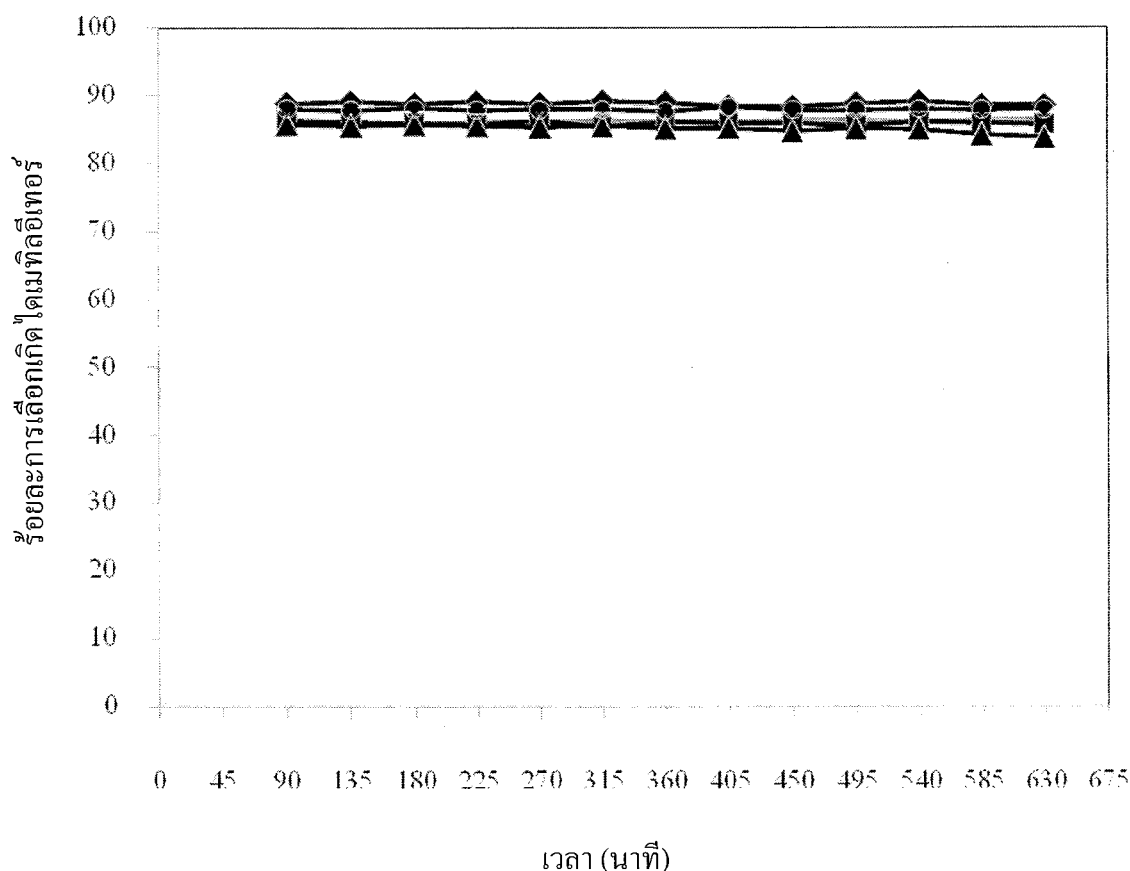
จากสมการ (4.1) จะเห็นว่าไฮโดรเจนเกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่พื้นผิวทำให้เซอร์โคเนียมถูกรีดิวซ์และมีความสามารถในการทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ข้อสันนิษฐานนี้จะถูกต้องเมื่อมีการตรวจสอบด้วยเทคนิค TPR (Temperature Programmed Reduction) [22] ซึ่งการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่กล่าวมาต้องใช้เทคนิคขั้นสูง

#### 4.4.2 ผลของปริมาณการเติมโลหะเซอร์โคเนียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยแปรผันอัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียม 4 ชนิด ได้แก่ 0.05:0.95, 0.2:0.8, 0.4:0.6 และ 0.6:0.4 แสดงผลในรูปที่ 4.7 ถึงรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.7 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$  โดย (O) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  (●) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$  (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$  (▲) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ (◆) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$



**รูปที่ 4.8** ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$  โดย (O) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  (●) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{PO}_4$  (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$  (▲) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ (◆) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$

จากผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$  พบว่าเมื่อปริมาณของโลหะเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้น ในช่วงอัตราส่วนโดยโมลของโลหะเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.05:0.95, 0.2:0.8 และ 0.4:0.6 พบว่า ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเพิ่มขึ้น แสดงผลในรูปที่ 4.7 แต่ถ้าปริมาณของโลหะเซอร์โคเนียมในอัตราส่วนโดยโมลของโลหะเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.6:0.4 จะทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลง เนื่องมาจากโลหะเซอร์โคเนียมเปลี่ยนเป็นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ในปริมาณมาก แสดงผลในตารางที่ ก.14 จากผลการวิเคราะห์ XRF ของ  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$  มี  $\text{ZrO}_2$  ร้อยละ 50.5 โดยน้ำหนัก ซึ่ง  $\text{ZrO}_2$  อาจเป็นสารที่ไม่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ส่งผลให้ขั้นตอนการเปลี่ยนเมทานอกซีเป็นไดเมทิลอีเทอร์ลดลง [21] จึงทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลง

#### 4.4.3 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการแปรผันอัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียม ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ดังนี้  $Zr_{0.05}Al_{0.95}PO_4$ ,  $Zr_{0.2}Al_{0.8}PO_4$ ,  $Zr_{0.4}Al_{0.6}PO_4$  และ  $Zr_{0.6}Al_{0.4}PO_4$  และทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต แสดงผลในตารางที่ 4.3

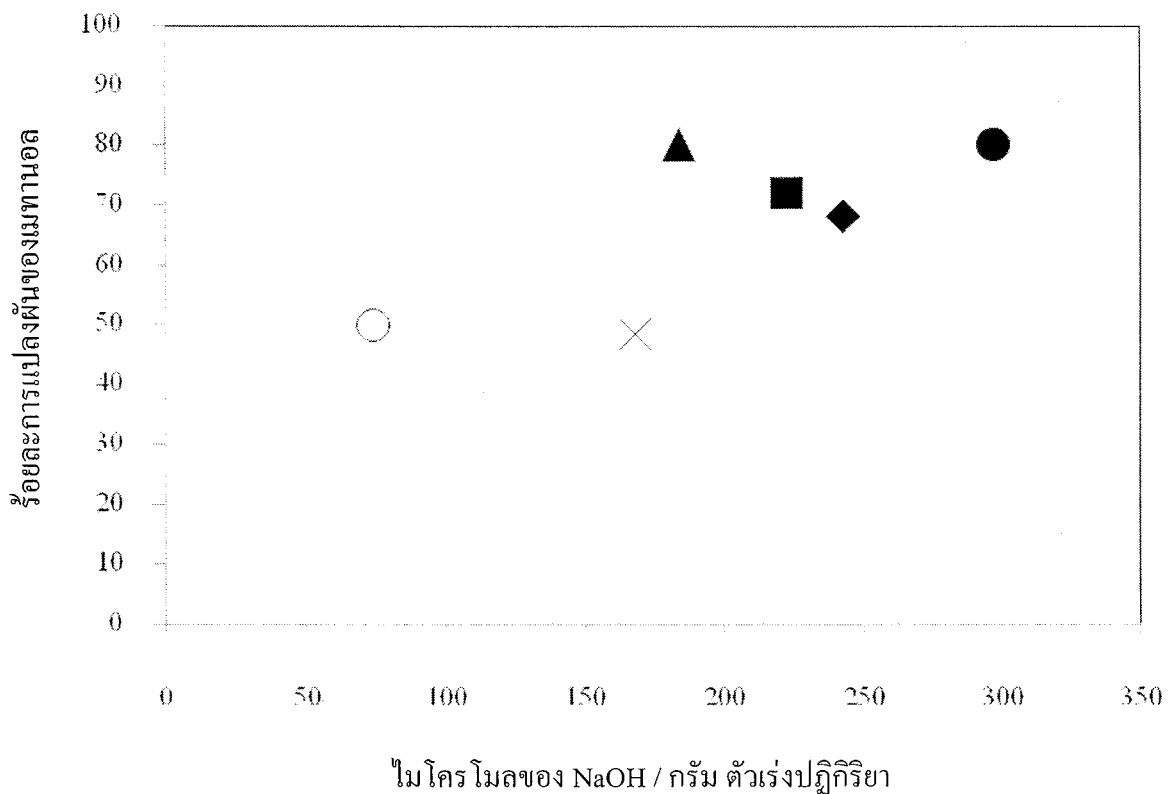
ตารางที่ 4.3 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สาร	$\mu\text{mol NaOH/g catalyst}$
$AlPO_4$ ชนิดที่ 1	297.0
$AlPO_4$ ชนิดที่ 2	74.0
$Zr_{0.05}Al_{0.95}PO_4$	242.5
$Zr_{0.2}Al_{0.8}PO_4$	222.5
$Zr_{0.4}Al_{0.6}PO_4$	184.0
$Zr_{0.6}Al_{0.4}PO_4$	168.0

จากผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 1 มีความเป็นกรดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 2 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 1 มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายกรดฟอสฟอริก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ชนิดที่ 2 มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต [10]

เมื่อปริมาณของโลหะเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้น ในช่วงอัตราส่วนโดยโมลของโลหะเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.05:0.95, 0.2:0.8 และ 0.4:0.6 พบว่าค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเพิ่มขึ้น แสดงผลในรูปที่ 4.9 เนื่องจากเกิดการแทนที่ของ  $H^+$  บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตลดลง ถ้าปริมาณของโลหะเซอร์โคเนียมในอัตราส่วนโดยโมลของโลหะเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.6:0.4 จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลง เนื่องมาจากโลหะเซอร์โคเนียมเปลี่ยนเป็นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ปริมาณมาก แสดงผลในตารางที่ ก.14 จากผลการวิเคราะห์ XRF ของ  $Zr_{0.6}Al_{0.4}PO_4$  มี  $ZrO_2$  ร้อยละ 50.5 โดยน้ำหนัก ซึ่ง  $ZrO_2$  อาจเป็นสารที่ไม่เหมาะ

กับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล [22] ส่งผลให้ขั้นตอนการเปลี่ยนเมทอกซีเป็นไดเมทิลอีเทอร์ลดลง [21] จึงทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลง



**รูปที่ 4.9** ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$  โดย (●) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 1 (○) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 2 (◆) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$  (■) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$  (▲) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ (X) คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$

จากรูปที่ 4.9 พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลไม่ได้ขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรดบนพื้นผิวเพียงอย่างเดียว แต่การเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมากกว่าสภาพความเป็นกรดบนพื้นผิว และยังพบว่าแหล่งของฟอสเฟตมีผลต่อความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [10] แต่ไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์แต่อย่างใด

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเมทานอลให้เป็น ไดมethylอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายกรดฟอสฟอริก (ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 1) และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 2) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 1 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดมethylอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดมethylอีเทอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ชนิดที่ 2 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดมethylอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดมethylอีเทอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลายกรดฟอสฟอริกเมื่อพิจารณาจากก่อนเข้าสู่จุดสมดุลของปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการปรับปรุงโดยการเติมโลหะซีเรียม เซอร์โคเนียมและนิกเกิล ได้แก่  $(\text{Ce-Al})\text{PO}_4$ ,  $(\text{Zr-Al})\text{PO}_4$  และ  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดมethylอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดมethylอีเทอร์สูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตชนิดอื่น

จากการแปรผันอัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียมต่ออะลูมิเนียม ซึ่งได้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  และ  $\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{PO}_4$  ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{PO}_4$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{PO}_4$  และ  $\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{PO}_4$  จะให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดมethylอีเทอร์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยาเพื่อดูการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งทำการทดสอบหาปริมาณและความแข็งแรงของพันธะของโค้กที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Yaripour, F., Vaghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts.", **Catalysis Communications.**, vol 6, 2005. pp.542-549.
- [2] Yaripour, F., Vaghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid catalysts." **Catalysis Communications.** ,vol 6, 2005. pp.147-152.
- [3] Takashi, O., Norio, I. Tutomu S., Yotaro O. "Direct Dimethyl Ether Synthesis." **Journal of Natural Gas Chemistry.**, vol. 12, 2003. pp.219-227.
- [4] JFE Holding, Inc. "**Multiple uses of DME.**"  
[Online]. Available :<http://www.jfe-holding.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Yisheng, T., Hongjuan, X., Haitao, C., Yizhuo, Bing, Z. "Modification of Cu-Based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase.", **Catalysis Today.**, vol 104, 2005. pp.25-29.
- [8] 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.
- [9] Bautista, F.M., "Influence of acid-base properties of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous  $AlPO_4$  and several inorganic solids." **Applied Catalysis A: General.**, vol. 243 2003. pp. 93-107.
- [10] 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." **Catalysis Communications.** , vol 7, 2006. pp.745-751.
- [11] จตุพร วิชาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. "การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์." ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

- [12] สมชัย อัครทิวา. 2546. “ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง.” กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ที่อุป จำกัด.
- [13] Xu, M., Goodman D.W., Bhattacharyya A., “Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Pd/Cab-O-Sil catalysts.” **Applied Catalysis A: General.**, vol 149, 1997. pp.303-309.
- [14] 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.
- [15] กฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์ และวัชรภรณ์ หัตถกิจนิกร. 2549. “การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Me-Al-P.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [16] ศาตพร ศรีดาวทอง และอังคณา สุจริต. 2550. “ผลของการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $AlPO_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [17] Jutharat Khom-in, Piyasan Praserthdam, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, “Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline  $Al_2O_3$  with mixed  $\gamma$  - and  $\chi$  - crystalline phase.” **Catalyst Communications.**, vol.9, 2008. pp.1995-1958.
- [18] T. Mori, “Hydrodechlorination of Chlorinated Organic Compounds over Supported Noble Metal Catalysts” Tokyo Institute of Technology, 2000.
- [19] Tery L. Barr “Electron Spectroscopy/Surfaces (Technology) Analysis.” Modern ESCA The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. CRC Press. 1994
- [20] Arthur R. Knight and Harry E. Gunning, “Primary methoxy radical formation in the reaction of methanol vapor with  $Hg\ 6^3P_1$  ATOMS<sup>1</sup>”, vol. 3, 1961.
- [21] วิภาดา อัดไพบูลย์, อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ และ สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์. 2547. “ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเมทานอลด้วยไอออนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชนิด  $SnO_2$ ” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [22] Ian A. Fisher and Alexis T. Bell, “A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over  $Cu/SiO_2, ZrO_2/SiO_2$  and  $Cu/ZrO_2/SiO_2$ ” **Journal of catalysis** ., vol.184, 1999, pp.357-376

ภาคผนวก ก  
ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$

อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
200	44.48	88.60	11.40	39.41
225	64.52	86.22	13.78	55.63
250	80.21	84.65	15.35	67.90
275	91.07	89.28	10.72	81.30
300	87.74	85.39	14.61	74.92
325	87.05	85.41	14.59	74.35
350	86.05	85.39	14.61	73.48
375	90.15	86.81	13.19	78.26
400	85.55	85.35	14.65	73.01

ตารางที่ ก.2 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลาย  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$

อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
200	36.72	89.15	10.85	32.74
225	70.99	86.47	13.53	61.39
250	84.76	85.06	14.94	72.09
275	89.08	85.85	14.15	76.48

ตารางที่ ก.3 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์  
อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $10.270 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	54.31	72.09	27.91	39.15
90	52.09	88.06	11.94	45.87
135	51.82	87.96	12.04	45.58
180	51.81	88.19	11.81	45.69
225	51.65	87.95	12.05	45.43
270	51.31	88.00	12.00	45.15
315	51.22	88.02	11.98	45.08
360	50.82	87.75	12.25	44.60
405	50.92	88.36	11.64	45.00
450	50.40	87.92	12.08	44.31
495	50.13	87.89	12.11	44.06
540	50.52	88.06	11.94	44.49
585	50.67	87.91	12.09	44.54
630	50.07	87.98	12.02	44.05

ตารางที่ ก.4 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์  
อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $4.108 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	66.43	76.74	23.26	50.98
90	62.11	87.36	12.64	54.26
135	62.06	87.17	12.83	54.10
180	62.69	87.40	12.60	54.79
225	61.16	87.27	12.73	53.37
270	61.45	87.08	12.92	53.51
315	67.23	86.36	13.64	58.06
360	65.93	86.48	13.52	57.02
405	66.36	86.19	13.81	57.20
450	67.15	86.45	13.55	58.05
495	70.97	86.07	13.93	61.08
540	72.18	86.64	13.36	62.53
585	73.40	86.14	13.86	63.23
630	74.17	85.81	14.19	63.64

ตารางที่ ก.5 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์  
อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอลเท่ากับ  $2.054 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	95.45	86.12	13.88	82.20
90	91.57	87.82	12.18	80.42
135	90.98	86.09	13.91	78.32
180	90.19	85.93	14.07	77.49
225	90.47	86.58	13.42	78.33
270	90.08	85.70	14.30	77.20
315	89.72	85.70	14.30	76.89
360	89.83	85.54	14.46	76.84
405	89.47	85.85	14.15	76.82
450	89.62	85.77	14.23	76.87
495	89.51	86.09	13.91	77.06
540	89.57	85.50	14.50	76.58
585	89.32	85.94	14.06	76.77
630	89.35	86.21	13.79	77.03

ตารางที่ ก.6 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์  
อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส WHSV ของเมทานอลเท่ากับ  $1.369 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	85.90	91.46	8.54	78.57
90	94.62	90.56	9.44	85.69
135	91.62	90.65	9.35	83.05
180	93.02	90.33	9.67	84.02
225	92.95	90.55	9.45	84.16
270	92.60	90.26	9.74	83.58
315	89.75	90.56	9.44	81.27
360	92.95	91.18	8.82	84.75
405	91.83	90.11	9.89	82.75
450	93.42	87.24	12.76	81.51
495	92.41	90.63	9.37	83.75
540	93.94	91.01	8.99	85.49
585	92.86	90.86	9.14	84.37
630	92.12	90.82	9.18	83.60

ตารางที่ ก.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $(Zr-Al)PO_4$  อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $10.27 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	40.51	89.15	10.85	36.11
90	38.45	89.32	10.68	34.35
135	41.72	89.07	10.93	37.16
180	47.08	88.93	11.07	41.87
225	52.23	88.57	11.43	46.26
270	51.96	88.53	11.47	46.00
315	58.88	88.18	11.82	51.92
360	62.42	88.13	11.87	55.01
405	61.27	88.73	11.27	54.37
450	64.80	88.08	11.92	57.08
495	61.58	88.66	11.34	54.59
540	66.53	88.12	11.88	58.63
585	68.65	87.69	12.31	60.20
630	67.81	87.63	12.37	59.42

ตารางที่ ก.8 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา (Ce-Al)PO<sub>4</sub> อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ 10.27 h<sup>-1</sup>

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	33.89	77.98	22.02	26.43
90	29.26	89.34	10.66	26.14
135	28.72	88.70	11.30	25.48
180	29.15	89.04	10.96	25.96
225	29.84	89.83	10.17	26.80
270	30.03	88.94	11.06	26.71
315	32.08	89.48	10.52	28.71
360	34.64	89.11	10.89	30.86
405	34.47	89.20	10.80	30.75
450	38.49	88.89	11.11	34.22
495	38.17	88.36	11.64	33.73
540	60.15	87.62	12.38	52.71
585	58.90	87.51	12.49	51.55
630	51.56	89.06	10.94	45.92

ตารางที่ ก.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์โคบอลต์ไฮดรอกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$  อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $10.27 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ โคบอลต์ไฮดรอกไซด์
		โคบอลต์ไฮดรอกไซด์	ฟอร์มาลดีไฮด์	
45	5.97	91.53	8.47	5.46
90	6.36	91.96	8.04	5.85
135	10.01	89.70	10.30	8.98
180	15.24	88.94	11.06	13.56
225	16.52	88.79	11.21	14.67
270	28.43	88.89	11.11	25.27
315	17.25	88.55	11.45	15.27
360	18.94	88.92	11.08	16.84
405	30.49	89.14	10.86	27.18
450	24.72	88.92	11.08	21.96
495	34.37	89.57	10.43	30.79
540	59.46	88.13	11.87	52.40
585	34.78	89.19	10.81	31.02
630	32.92	89.31	10.69	29.40

ตารางที่ ก.10 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.1}Al_{0.9}PO_4$  อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $10.27 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	74.43	79.04	20.96	58.83
90	72.29	86.02	13.98	62.18
135	72.06	85.90	14.10	61.90
180	73.68	85.83	14.17	63.24
225	70.19	86.25	13.75	60.54
270	70.27	86.20	13.80	60.57
315	69.38	86.34	13.66	59.90
360	70.07	86.24	13.76	60.43
405	69.50	86.21	13.79	59.91
450	69.76	86.32	13.68	60.21
495	69.66	86.34	13.66	60.15
540	69.48	86.20	13.80	59.90
585	68.92	86.38	13.62	59.53
630	68.23	86.42	13.58	58.96

ตารางที่ ก.11 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.2}Al_{0.8}PO_4$  อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $10.27 h^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	87.59	87.62	12.38	76.75
90	74.22	86.27	13.73	64.03
135	72.59	86.16	13.84	62.55
180	71.37	85.95	14.05	61.35
225	71.90	85.89	14.11	61.76
270	69.59	86.35	13.65	60.09
315	71.48	85.44	14.56	61.07
360	70.87	86.20	13.80	61.09
405	71.22	86.00	14.00	61.25
450	71.51	86.07	13.93	61.55
495	72.52	85.61	14.39	62.08
540	70.45	86.08	13.92	60.65
585	71.86	85.93	14.07	61.75
630	72.07	85.72	14.28	61.78

ตารางที่ ก.12 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.4}Al_{0.6}PO_4$  อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $10.27 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	95.91	90.76	9.24	87.05
90	77.84	85.81	14.19	66.80
135	74.65	85.62	14.38	63.91
180	73.25	85.82	14.18	62.87
225	72.58	85.66	14.34	62.17
270	72.84	85.43	14.57	62.22
315	73.37	85.60	14.40	62.80
360	73.87	85.25	14.75	62.97
405	74.93	85.30	14.70	63.91
450	75.78	84.79	15.21	64.26
495	75.10	85.18	14.82	63.97
540	77.06	85.12	14.88	65.59
585	78.92	84.28	15.72	66.52
630	80.18	83.86	16.14	67.24

ตารางที่ ก.13 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Zr_{0.6}Al_{0.4}PO_4$  อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอลเท่ากับ  $10.27 \text{ h}^{-1}$

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละ การแปลงผัน ของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์
		ไดเมทิลอีเทอร์	ฟอร์มัลดีไฮด์	
45	52.52	64.77	35.23	34.02
90	44.78	88.87	11.13	39.80
135	41.51	89.08	10.92	36.98
180	44.29	88.84	11.16	39.35
225	38.52	89.14	10.86	34.34
270	42.81	88.85	11.15	38.04
315	43.07	89.17	10.83	38.41
360	43.19	89.06	10.94	38.47
405	46.42	88.47	11.53	41.07
450	44.09	88.38	11.62	38.97
495	46.53	88.85	11.15	41.34
540	43.68	89.08	10.92	38.91
585	47.14	88.63	11.37	41.78
630	48.49	88.54	11.46	42.94

ตารางที่ ก.14 ผลการวิเคราะห์ XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละโดยน้ำหนัก				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>
Zr <sub>0.1</sub> Al <sub>0.9</sub> PO <sub>4</sub>	45.5	48	5.2	0.79	0.12
Zr <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> PO <sub>4</sub>	37.4	47.5	14	0.28	0.43
Zr <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>	26.3	40	32.4	0.17	0.73
Zr <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> PO <sub>4</sub>	15.6	32.2	50.5	0.04	1.13

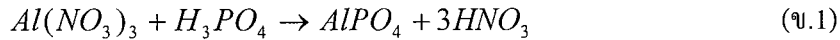
ตารางที่ ก.15 ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สาร	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	μmol/g catalyst
AlPO <sub>4</sub> from (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	59.4	297.0
AlPO <sub>4</sub> from (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	14.8	74.0
Zr <sub>0.05</sub> Al <sub>0.95</sub> PO <sub>4</sub>	48.5	242.5
Zr <sub>0.2</sub> Al <sub>0.8</sub> PO <sub>4</sub>	44.5	222.5
Zr <sub>0.4</sub> Al <sub>0.6</sub> PO <sub>4</sub>	36.8	184.0
Zr <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> PO <sub>4</sub>	33.6	168.0

ภาคผนวก ข  
ตัวอย่างการคำนวณ

ข-1 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $AlPO_4$ ) 6 กรัม  
ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลาย  $H_3PO_4$

จากปฏิกิริยาเคมี



$$\text{มวลโมเลกุลของ } Al(NO_3)_3 = 212.994 \text{ g/mol}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } H_3PO_4 = 97.997 \text{ g/mol}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } AlPO_4 = 121.952 \text{ g/mol}$$

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

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

-  $H_3PO_4$  ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตร ความหนาแน่น 1.75 g/cm<sup>3</sup> ที่ อุณหภูมิ  
20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

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

$$= 18.456 \text{ g}$$

$$\text{สารละลาย } H_3PO_4 = 4.821gH_3PO_4 \left| \frac{mlH_3PO_4}{1.75gH_3PO_4} \right| \left| \frac{100mlH_3PO_4 \text{ solution}}{85mlH_3PO_4} \right|$$

$$= 3.24 \text{ ml}$$

โดยเกิด  $HNO_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

ปรับสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนีย โดยสารเคมีที่ใช้คือ

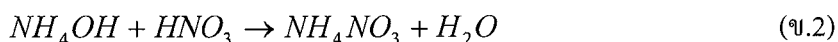
- $\text{NH}_4\text{OH}$  ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตรความถ่วงจำเพาะ 0.91 เมื่อเทียบกับน้ำ

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

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

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

จากปฏิกิริยาเคมี



ดังนั้นใช้สารละลายแอมโมเนียในการปรับให้เป็นกลาง

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

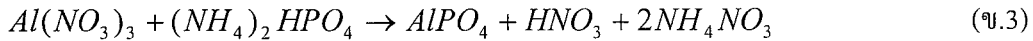
$$= 22.71 \text{ ml}$$

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

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  18.459 g
- สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3.24 ml
- สารละลายแอมโมเนีย 22.71 ml

ข-2 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ( $AlPO_4$ ) 6 กรัม  
ที่มีแหล่งฟอสเฟตมาจากสารละลาย  $(NH_4)_2HPO_4$

จากปฏิกิริยาเคมี



มวลโมเลกุลของ  $Al(NO_3)_3$  = 212.994 g/mol

มวลโมเลกุลของ  $(NH_4)_2HPO_4$  = 132.060 g/mol

มวลโมเลกุลของ  $AlPO_4$  = 121.952 g/mol

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

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

$$= 10.479 \text{ g}$$

$$(NH_4)_2HPO_4 = 6gAlPO_4 \left| \frac{molAlPO_4}{121.952gAlPO_4} \right| \left| \frac{1mol(NH_4)_2HPO_4}{1molAlPO_4} \right| \left| \frac{132.06g(NH_4)_2HPO_4}{mol(NH_4)_2HPO_4} \right|$$

$$= 6.497 \text{ g}$$

โดยสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

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

-  $(NH_4)_2HPO_4$  ความหนาแน่น 1.62 g/cm<sup>3</sup> ที่ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

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

$$= 18.456 \text{ g}$$

$$\text{สารละลาย } (NH_4)_2HPO_4 = 6.497g(NH_4)_2HPO_4 \left| \frac{ml(NH_4)_2HPO_4}{1.62g(NH_4)_2HPO_4} \right|$$

$$= 4.01 \text{ ml}$$

โดยเกิด  $HNO_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

$$HNO_3 = 6gAlPO_4 \left| \frac{molAlPO_4}{121.952gAlPO_4} \right| \left| \frac{1molHNO_3}{1molAlPO_4} \right| = 0.049 \text{ mol}$$

ปรับสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนีย โดยสารเคมีที่ใช้คือ

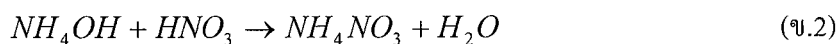
- $\text{NH}_4\text{OH}$  ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตรความถ่วงจำเพาะ 0.91 เมื่อเทียบกับน้ำ

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

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

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

จากปฏิกิริยาเคมี



ดังนั้นใช้สารละลายแอมโมเนียในการปรับให้เป็นกลาง

$$\text{NH}_4\text{OH} = 0.049\text{molHNO}_3 \left| \frac{1\text{molNH}_4\text{OH}}{1\text{molHNO}_3} \right| \frac{\text{dm}^3\text{NH}_4\text{OHsolution}}{6.5\text{molNH}_4\text{OH}} \left| \frac{1000\text{ml}}{1\text{dm}^3} \right|$$

$$= 7.54 \text{ ml}$$

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

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  18.459 g
- สารละลาย  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  4.01 ml
- สารละลายแอมโมเนีย 7.54 ml

### ข-3 ตัวอย่างการคำนวณการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni-Al)PO<sub>4</sub> 6 กรัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni-Al)PO<sub>4</sub> 6 กรัมใช้ AlPO<sub>4</sub> และ Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ในอัตราส่วนเท่ากัน คือ AlPO<sub>4</sub> 3 กรัม และ Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 3 กรัม

- AlPO<sub>4</sub> 3 กรัม

จากการคำนวณที่ผ่านมา

AlPO<sub>4</sub> 6 กรัมใช้ Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 18.456 g สารละลาย (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> = 4.01 ml

เกิด HNO<sub>3</sub> จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.049 mol

ดังนั้น AlPO<sub>4</sub> 3 กรัมใช้

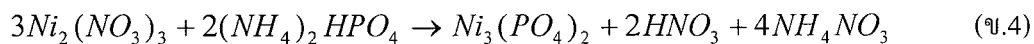
Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 18.456/2 = 9.228 g

สารละลาย (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> 4.01/2 = 2 ml

เกิด HNO<sub>3</sub> จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.049/2 = 0.0245 mol

- Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 3 กรัม

จากปฏิกิริยามี



มวลโมเลกุลของ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 182.693 g/mol

มวลโมเลกุลของ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> = 132.060 g/mol

มวลโมเลกุลของ Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> = 366.027 g/mol

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

$$= 3gNi_3(PO_4)_2 \left| \frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{3molNi(NO_3)_2}{1molNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{182.693gNi(NO_3)_2}{molNi(NO_3)_2} \right|$$

= 4.492 g

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

$$= 3gNi_3(PO_4)_2 \left| \frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{2mol(NH_4)_2HPO_4}{1molNi_3(PO_4)_2} \right| \left| \frac{132.060g(NH_4)_2HPO_4}{mol(NH_4)_2HPO_4} \right|$$

= 2.165 g

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุล 290.81 g/mol
- $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$  ความหนาแน่น 1.62 g/cm<sup>3</sup> ที่ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

$$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.492 \text{gNi}(\text{NO}_3)_2 \left| \frac{290.693 \text{gNi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{molNi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{182.693 \text{gNi}(\text{NO}_3)_2 / \text{molNi}(\text{NO}_3)_2} \right|$$

$$= 7.147 \text{ g}$$

$$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4 = 2.165 \text{g}(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4 \left| \frac{\text{ml}(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4}{1.62 \text{g}(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4} \right|$$

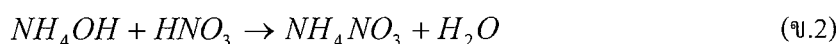
$$= 1.336 \text{ ml}$$

โดยเกิด  $\text{HNO}_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{HNO}_3 = 3 \text{gNi}_3(\text{PO}_4)_2 \left| \frac{\text{molNi}_3(\text{PO}_4)_2}{366.027 \text{gNi}_3(\text{PO}_4)_2} \right| \left| \frac{2 \text{molHNO}_3}{1 \text{molNi}_3(\text{PO}_4)_2} \right| = 0.0164 \text{ mol}$$

ดังนั้นเกิด  $\text{HNO}_3$  จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวม  $0.0245 + 0.0164 = 0.0409 \text{ mol}$

จากปฏิกิริยาเคมี



ต้องใช้สารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 6.5 mol/dm<sup>3</sup> เพื่อปรับให้เป็นกลาง (pH 7)

$$\text{NH}_4\text{OH} = 0.0409 \text{molHNO}_3 \left| \frac{1 \text{molNH}_4\text{OH}}{1 \text{molHNO}_3} \right| \left| \frac{\text{dm}^3 \text{NH}_4\text{OHsolution}}{6.5 \text{molNH}_4\text{OH}} \right| \left| \frac{1000 \text{ml}}{1 \text{dm}^3} \right|$$

$$= 6.29 \text{ ml}$$

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $(\text{Ni-Al})\text{PO}_4$  6 กรัม

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  9.228 g
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  7.147g
- สารละลาย  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$  3.336 ml (2 ml จาก  $\text{AlPO}_4$  และ 1.336ml จาก  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ )
- สารละลายแอมโมเนีย 6.29 ml

ภาคผนวก ค

วิธีการคำนวณ Weight Hourly Space Velocity ของตัวเร่งปฏิกิริยา

และ

วิธีการคำนวณเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา

### ก-1 วิธีการคำนวณ Weight Hourly Space Velocity ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณ Weight Hourly Space Velocity (WHSV) ของเมทานอลแสดงดังสมการที่ ค.1

$$WHSV = \frac{(Flow\ rate\ of\ methanol) \times (Density\ of\ methanol)}{(Catalyst\ weight)} \quad (ค.1)$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ความหนาแน่น 0.79 g/ml  
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.10 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{1.3\ ml/hr \times 0.79\ g/ml}{0.10\ g} \\ &= 10.270\ h^{-1} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ความหนาแน่น 0.79 g/ml  
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{1.3\ ml/hr \times 0.79\ g/ml}{0.25\ g} \\ &= 4.108\ h^{-1} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ความหนาแน่น 0.79 g/ml  
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{1.3\ ml/hr \times 0.79\ g/ml}{0.50\ g} \\ &= 2.054\ h^{-1} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ความหนาแน่น 0.79 g/ml  
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{1.3\ ml/hr \times 0.79\ g/ml}{0.75\ g} \\ &= 1.369\ h^{-1} \end{aligned}$$

## ค-2 วิธีการคำนวณเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ ค.2

$$W/F = \frac{(\text{Weight of Catalyst})}{(\text{Flow rate of methanol})} \quad (\text{ค.2})$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.10 กรัม

$$W/F = \frac{(0.10 \text{ g})(60 \text{ min/hr})}{(1.3 \text{ ml/hr})} = 4.62 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{ml}}$$

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม

$$W/F = \frac{(0.25 \text{ g})(60 \text{ min/hr})}{(1.3 \text{ ml/hr})} = 11.54 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{ml}}$$

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม

$$W/F = \frac{(0.50 \text{ g})(60 \text{ min/hr})}{(1.3 \text{ ml/hr})} = 23.08 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{ml}}$$

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 กรัม

$$W/F = \frac{(0.75 \text{ g})(60 \text{ min/hr})}{(1.3 \text{ ml/hr})} = 34.62 \frac{\text{g} \cdot \text{min}}{\text{ml}}$$