

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL

สิริรัตน์ เตชะเลิศสุวรรณ
สุจิตราภรณ์ สกฤติมเจอร์ญ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... **62687**
วัน,เดือน,ปี... **21 ส.ค. 2549**

b. **11628455**
i.

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

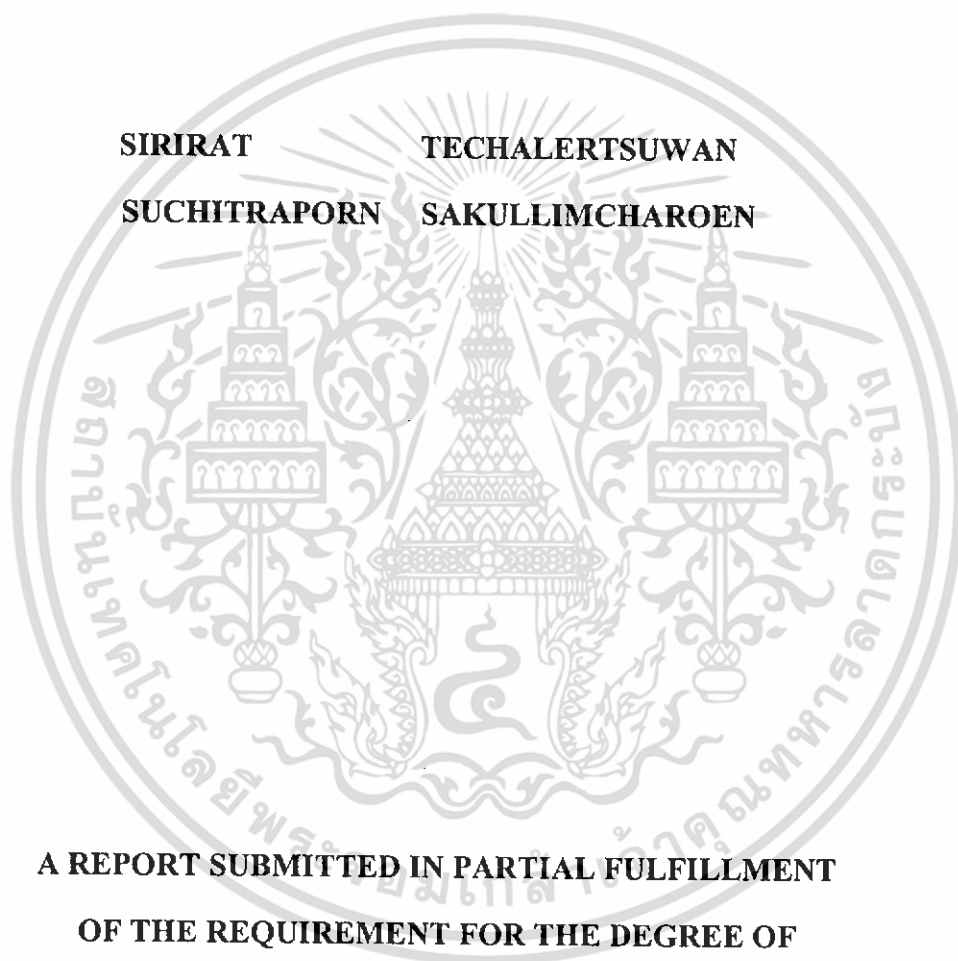
คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2548

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL

SIRIRAT TECHALERTSUWAN
SUCHITRAPORN SAKULLIMCHAROEN



**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING**

FACULTY OF ENGINEER

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2005

หัวข้อปริญญานิพนธ์	การสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
นักศึกษา	นางสาวสิริรัตน์ เตชะเลิศสุวรรณ รหัสประจำตัว 45010837 นางสาวสุจิตราภรณ์ สกุลลิ้มเจริญ รหัสประจำตัว 45010844
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2548
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. สุชาสินี เนรมิตตคพงษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

โครงการนี้สังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 และโลหะฟอสเฟต (AlPO_4 , Co_3PO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ และ FePO_4) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโคเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของโคเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการป้อนรวมของเมทานอลและแก๊สใน ไตรเจนคงที่ที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์ คือ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นได้แก่ โคเมทิลอีเทอร์ ฟอรั่มลดีไฮด์ และมีเทน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์ได้ดีที่สุดคือ γ - Al_2O_3 ซึ่งให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับ 83.58 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโคเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 84.98 และค่าร้อยละผลได้ของโคเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 71.03 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

Report Title Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol

Student Miss Sirirat Techalertsuwan ID.No. 45010837
Miss Suchitraporn Sakunlimcharoen ID.No. 45010844

Degree Bachelor of Engineering

Programme Chemical Engineering

Year 2005

Advisor Dr. Sutasinee Neramittagapong

Co-advisor Dr. Arthit Neramittagapong
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Khon Kaen University

ABSTRACT

Dimethyl ether (DME) was synthesized from methanol over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and metal phosphate catalysts (AlPO_4 , Co_3PO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ และ FePO_4) in a fixed-bed reactor. The effect of temperature on methanol conversion, selectivity and yield for DME was investigated in a wide range of temperatures of 275, 300, 325 and 350 °C. The constant total feed rate of methanol and nitrogen was at 60 ml/min with a molar ratio of methanol to nitrogen of 1 to 4 at standard temperature and pressure condition (0 °C, 1 atm). Dimethyl ether, formaldehyde and methane were obtained. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was found to be the best catalyst in DME synthesis and exhibited 83.58% of methanol conversion and 84.98% selectivity and 71.03% yield for DME at 350 °C.

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. สุธาสินี เนรมิตตคพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท และ ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และให้ความช่วยเหลือตลอดจนให้ความรู้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง และดร. พรสวรรค์ กาญจนวณิชกุล กรรมการสอบปริญญาโทที่ได้กรุณาให้คำแนะนำทำให้ปริญญาโทฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สิริรัตน์ เตชะเลิศสุวรรณ
สุจิตราภรณ์ สกุลกิมเจริญ



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สารโคเมทิลอีเทอร์.....	4
2.1.1 ประโยชน์ของโคเมทิลอีเทอร์.....	5
2.1.2 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม.....	8
2.2 เมทานอล.....	9
2.3 การสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์.....	10
2.4 การผลิตโคเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินในกระบวนการทางอุตสาหกรรม.....	13
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารโคเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.....	15
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 การดำเนินการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	19
3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	20
3.2 สารเคมี.....	25

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 วิธีทดลอง.....	25
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง.....	26
3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์.....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	27
4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ของเมทานอล.....	27
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล.....	29
4.3 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์.....	30
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อค่าผลได้ของสาร ไดเมทิลอีเทอร์.....	31
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	32
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	32
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	32
เอกสารอ้างอิง.....	34
ภาคผนวก ก.....	37
ภาคผนวก ข.....	39

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของ ไคเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงอื่น.....	4
2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ ไคเมทิลอีเทอร์ และเชื้อเพลิงอื่นๆ.....	6
2.3 ค่าความสามารถของ ไคเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นๆที่ก่อให้เกิดสภาวะ โลกร้อนขึ้น.....	9
2.4 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล.....	10
ก.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ ไคเมทิลอีเทอร์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์.....	37



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ค่าใช้จ่ายการผลิตโดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว.....	5
2.2 ยานพาหนะที่ใช้เครื่องยนต์โดเมทิลอีเทอร์ในประเทศญี่ปุ่น.....	7
2.3 การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นแก๊สหุงต้ม.....	8
2.4 การเปรียบเทียบโดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่น ๆ ที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง.....	8
2.5 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของเมทานอล.....	11
2.6 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียสและความดัน 5 เมกะปาสกาล.....	13
2.7 ขั้นตอนการผลิตโดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน.....	14
2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry Phase ที่ใช้ในการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์.....	15
3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	20
3.2 Syring pump.....	20
3.3 Vaporizer.....	21
3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	21
3.5 หลอดแก้วสำหรับบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	22
3.6 อุปกรณ์วัดก๊าซ.....	22
3.7 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี.....	23
4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์.....	28
4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์.....	29
4.3 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละผลได้ของโดเมทิลอีเทอร์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์.....	31

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าความต้องการพลังงานในโลกมีเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จากข้อมูลการใช้ น้ำมันซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่นำไปใช้ประโยชน์มากสุดในปัจจุบัน พบว่ามีการบริโภคน้ำมันกว่า 54 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี ค.ศ. 1986 โดยเพิ่มขึ้นเป็น 84-85 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี ค.ศ. 2005 และถูกคาดการณ์ว่าจะเพิ่มอีกร้อยละ 75 ในปี ค.ศ. 2010 ตามการเจริญเติบโตของเศรษฐกิจโลก [1] อีกประการหนึ่งราคาของน้ำมันที่ไม่คงที่ มีการขยับตัวขึ้นลงจากหลายปัจจัย ทำให้ความพยายามที่จะหาแหล่งพลังงานทดแทนอื่นจึงยังคงเป็นเรื่องที่ต้องสนใจวิจัยอย่างไม่มีที่สิ้นสุด

พลังงานทดแทนที่น่าสนใจจึงควรอยู่ในขอบเขตที่สามารถจัดสรรหรือหาได้พลังงานทดแทนที่น่าสนใจจึงควรอยู่ในขอบเขตที่สามารถจัดสรรหรือหาได้ง่ายต่อการใช้งานและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย และที่สำคัญต้องไม่ยุ่งยากเชิงการประยุกต์ในการใช้ประโยชน์ พลังงานทดแทนที่โดดเด่นและมีการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ ไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล ชีวมวลเชื้อเพลิง มีการพิจารณาสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์เพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนด้วยเหตุผลทางด้านคุณสมบัติในการให้พลังงานประกอบกับเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น การพัฒนาองค์ความรู้ในการใช้ไคเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์จากเมทานอลผ่านทางแก๊สสังเคราะห์ โดยที่แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้ทั้งจากแก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน วัสดุชีวมวล หรือแม้แต่ขยะ จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจเพื่อเป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาพลังงานทางเลือกใหม่ที่ลดการพึ่งพาแหล่งพลังงานจากต่างประเทศได้ และไม่ต้องเป็นห่วงต่อการขาดแคลนแหล่งวัตถุดิบของการผลิตที่จะเกิดขึ้นในอนาคต

ไคเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่สามารถนำมาใช้ทดแทนหรือใช้ร่วมกับเชื้อเพลิงที่มาจากแหล่งปิโตรเลียมได้เป็นอย่างดี ไคเมทิลอีเทอร์เป็นของเหลว มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) เมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดก่อให้เกิดไนโตรเจนออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สารชนิดเปอร์ออกไซด์ และฝุ่นละอองขนาดเล็ก (aerosol) จึงจัดเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ด้วยลักษณะที่คล้ายคลึงกับ แก๊สปิโตรเลียมเหลวนี้ทำให้สามารถนำไคเมทิลอีเทอร์มาใช้ในเครื่องยนต์ที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลว และเก็บในภาชนะเก็บแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยไม่ต้องปรับปรุงระบบทั้งหมดซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายเริ่มต้นและง่ายต่อการนำมาใช้กับเครื่องยนต์ที่ติดตั้งระบบเผาไหม้เชื้อเพลิงแก๊สปิโตรเลียมเหลวแล้ว ไคเมทิลอีเทอร์ยังใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำ โดยเป็นเชื้อเพลิงที่ไม่มีปัญหาด้านความเป็นพิษ การผลิต การเก็บรักษา และการขนส่ง ไคเมทิลอีเทอร์ยังมีประโยชน์อีกมาก เช่น เป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ในการผลิตโอเลฟินส์

เบา เมทิลอะซีเตท ไดมิลซัลเฟต เป็นต้น และยังสามารถใช้เป็นสารผลักดันอากาศ (aero-propellant) ในขวดสเปรย์แทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFC) ได้ [1-3]

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรดหลายตัวถูกใช้ศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลอย่างต่อเนื่อง แม้พบว่าอะลูมินาแสดงความโดดเด่นในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ ไดเมทิลอีเทอร์ แต่ปัจจัยของการเสื่อมที่รวดเร็วแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible coking) นับว่าเป็นปัญหาสำคัญที่เกิดกับบริเวณกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง ดังนั้นจึงมีแนวทางในการแก้ไข คือ การลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อความเป็นกรดลดลงจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมได้ดีขึ้น [2] โลหะฟอสเฟตได้รับความสนใจ เพราะมีความเป็นกรดที่อ่อนกว่า และยังมีผู้ศึกษาวิจัยหรือผลงานแสดงอยู่ไม่มาก โครงการนี้จึงเน้นการใช้โลหะฟอสเฟตและอะลูมินาเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและโลหะฟอสเฟตต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์
- 1.2.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลให้เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำออก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด คือ γ - Al_2O_3 , AlPO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ และ FePO_4 ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) โดยใช้อัตราการป้อนรวมของไนโตรเจนกับเมทานอลเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่สภาวะมาตรฐาน คือ ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC 14-B/C-R4A) ประกอบด้วยตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector : TCD) และตัววัดสัญญาณชนิด ฟเลมไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector : FID) นำผลจากการทดลองที่ได้มาคำนวณหาค่าแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดและสามารถนำมาพัฒนาต่อไปได้

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาทฤษฎี และรวบรวมข้อมูลต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 1.4.2 จัดเตรียมอุปกรณ์ วัสดุคิบ และสารเคมี
- 1.4.3 ติดตั้งเครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
- 1.4.4 ศึกษาวิธีการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์
- 1.4.5 สร้างแผนงานเพื่อใช้ในการคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโคเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของโคเมทิลอีเทอร์
- 1.4.6 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและโลหะฟอสเฟตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง
- 1.4.7 วิเคราะห์ผลและสรุปผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- 1.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอล และสามารถนำไปพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 1.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโคเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของโคเมทิลอีเทอร์สูง เพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์ได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ [4-7]

ไดเมทิลอีเทอร์มีชื่อทางเคมีว่า Dimethyl ether หรือ Methoxymethane สูตรโมเลกุลคือ C_2H_6O [4] เกิดจากการที่หมู่เมทิล 2 หมู่รวมตัวกับอะตอมของออกซิเจน ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว ซึ่งมีส่วนประกอบหลัก คือ โพรเพนและบิวเทน โดยแสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพดังตารางที่ 2.1

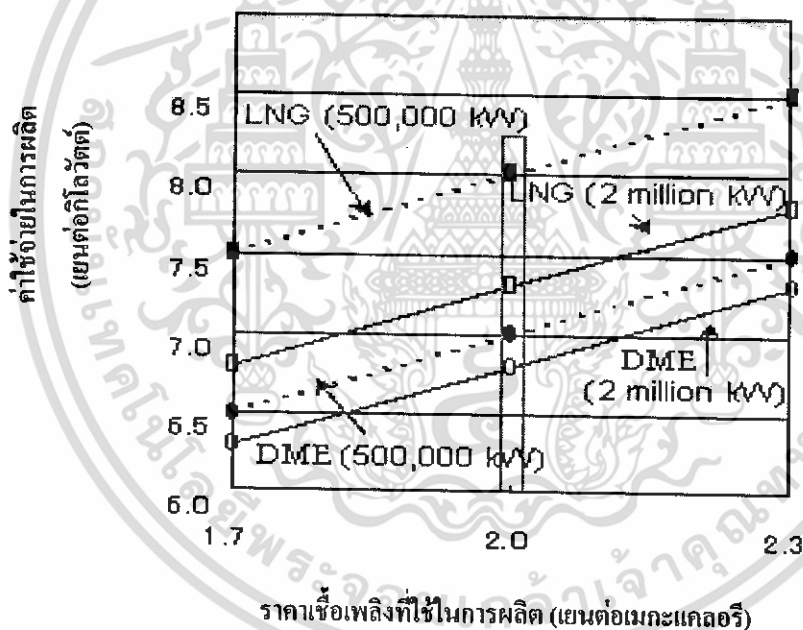
ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงอื่น [5-7]

คุณสมบัติ	ไดเมทิลอีเทอร์	โพรเพน	บิวเทน	น้ำมันดีเซล
สูตรโมเลกุล	CH_3OCH_3	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{14}H_{30}$
น้ำหนักโมเลกุล	46.07	44	58	198.4
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	-24.9	-42.1	-0.5	125-400
ความหนาแน่น ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	668	501	610	856
ความหนืดที่ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	0.12-0.15	0.2	-	-
ความถ่วงจำเพาะเทียบกับอากาศ	1.59	1.52	-	-
อุณหภูมิในการจุดระเบิดที่ความดันบรรยากาศ (องศาเซลเซียส)	235-350	470	365	-
ค่าความร้อนขั้นต่ำ (Lower Heating Value, กิโลจูลต่อกิโลกรัม)	28,430	46,360	45,740	41,660
ขีดจำกัดการระเบิดได้และการเกิดเปลวไฟในอากาศ (Explosion/Flammability Limit in air, ร้อยละโดยปริมาตร)	3.4-17	2.1-9.4	1.9-8.4	-
ค่าความร้อนสุทธิ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	28.8	46.3	49.0	42.7
ค่าซีเทน	55-60	5	-	40-55
ปริมาณซัลเฟอร์	0	-	-	~250

2.1.1 ประโยชน์ของโคเมทิลีเทอร์ [5-7]

1) เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการที่ประเทศญี่ปุ่นได้มีการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงประเภทนี้สูงมากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเปลี่ยนเป็นการใช้ถ่านหินในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่เกิดปัญหา คือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วยสาเหตุนี้จึงนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นโคเมทิลีเทอร์ต่อไป การใช้โคเมทิลีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายของการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างโคเมทิลีเทอร์ และแก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.1 ค่าใช้จ่ายการผลิตโคเมทิลีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [7]

จากรูปเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิต ซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่ว่ากำลังการผลิตของโคเมทิลีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ ก็จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าแก๊สปีโตรเลียมเหลว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด คือ ถ่านหิน แก๊สปีโตรเลียมเหลว และโดเมทิลอีเทอร์ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงอื่นๆ

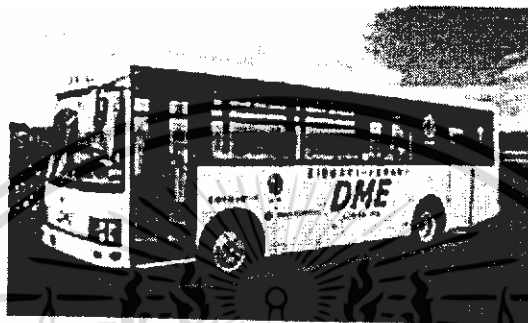
	ถ่านหิน	แก๊ส ปีโตรเลียม เหลว	โดเมทิล อีเทอร์
ประสิทธิภาพของเชื้อเพลิง (%)	38	49	49
การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ โดยเปรียบเทียบกับถ่านหิน (%)	100	46	54

2) เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

โดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยสังเกตได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของโดเมทิลอีเทอร์ซึ่งมีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 38-53 ดังนั้นถ้าหากใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงแทนก็จะทำให้เผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากค่าซีเทนแล้วยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์ที่เป็นส่วนประกอบในโดเมทิลอีเทอร์ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.1 จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ดังนั้นจึงอาจเรียกโดเมทิลอีเทอร์ว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งก็ได้ [5-6]

การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นจะลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์ อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และอนุภาคฝุ่นด้วย ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น [7] พบว่า

- 2.1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจาก โครงสร้างของโดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
- 2.2) การเดินเครื่องเรียบไม่มีเสียงรบกวน
- 2.3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30
- 2.4) ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.2 ขานพาหนะที่ใช้เครื่องยนต์ดีเซลในประเทศญี่ปุ่น [7]

3) เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน [5-7,11]

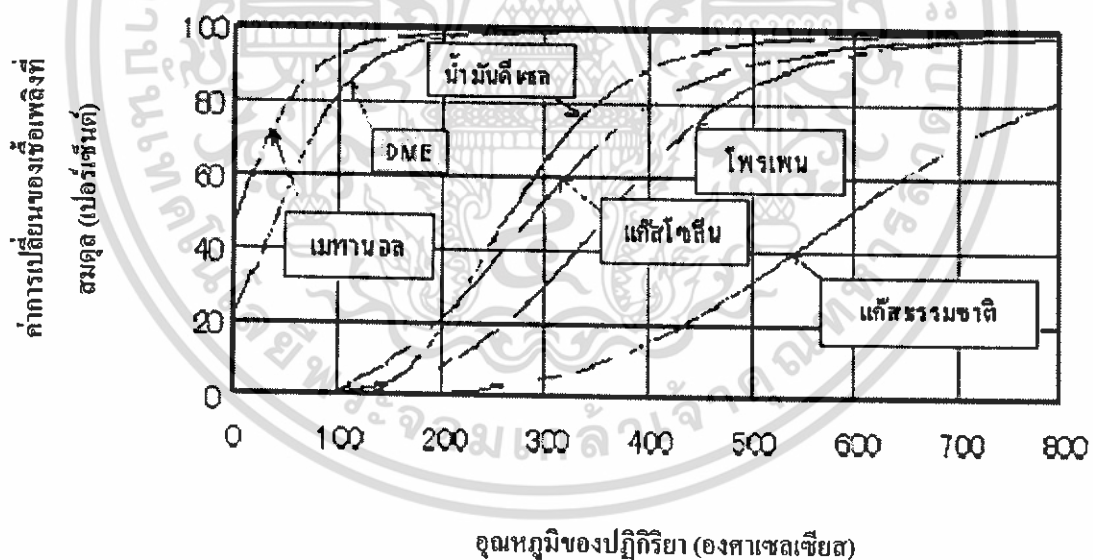
เนื่องจากประเทศที่กำลังพัฒนาหลายประเทศมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ทำให้มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าดีเซลสามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากการที่ดีเซลมีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความหนืด เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงทำให้มีการนำดีเซลมาใช้ทดแทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวในลักษณะการทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย เนื่องจากดีเซลมีจุดเดือดที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ -25 องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด คือ -42.1 องศาเซลเซียสโดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ดีเซลมีขั้นตอนการผลิตง่ายกว่า และด้วยคุณสมบัติที่คล้ายกัน จึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะดีเซล เนื่องจากสามารถใช้แทนโรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย



รูปที่ 2.3 การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นแก๊สหุงต้ม [7]

4) เซลล์เชื้อเพลิง [5]

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน แต่ มีเทน เอทานอล และแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไฮโดรเจนสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำโดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอล



รูปที่ 2.4 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [7]

2.2.2 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็ยังเป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global warming) จะแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น [3]

สาร	ค่าความสามารถสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	100 ปี	500 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	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 หมายความว่า ไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้ว่าจะผ่านไปนานถึง 500 ปีก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 สำหรับไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบต่อปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้น โอโซน [1]

2.2 เมทานอล [8]

เมทานอล หรือ เมทิลแอลกอฮอล์ เป็นอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ที่มีสูตร โมเลกุล คือ CH_3OH ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือทำปฏิกิริยาจากแก๊สสังเคราะห์ หรือแก๊สสังเคราะห์ซึ่งคือแก๊สที่มีส่วนผสมของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากมีเทนในแก๊สธรรมชาติ

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวได้ในน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นเล็กน้อย มีฤทธิ์กัดกร่อน และทำลายระบบประสาท สามารถเป็นอันตรายได้หากเข้าสู่ร่างกาย เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงสะอาด และสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ โดยวัดประสิทธิภาพของเชื้อเพลิงด้วยค่าซีเทน ซึ่งเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ ถ้าหากค่าซีเทนสูงแสดงว่ามีเชื้อเพลิงนั้นมีการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ได้สมบูรณ์ จึงเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ไม่มีควันทำและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แต่สำหรับเมทานอลจะมีค่าซีเทนต่ำ คือ มีค่าประมาณ 5 จึงไม่นิยมใช้

เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สโซลีน เป็นต้น

โดยทั่วไปเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงจะมีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมากมาย เช่นในอุตสาหกรรมสี ย้อม เรซิน ยา น้ำหอม เป็นต้น

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล [8]

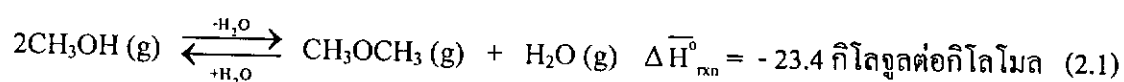
สมบัติ	เมทานอล
สูตร โครงสร้างทางเคมี	CH ₃ OH
น้ำหนักโมเลกุล	32.042
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	64.6
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	-97.7
ความหนาแน่นของเหลวที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	0.79
ความร้อนของปฏิกิริยาการเกิด (Heat of formation, เมกะจูลต่อกิโลโมล)	-201.3
ขีดจำกัดการระเบิดในอากาศ (Explosion limit, %)	5.5-30
ค่าซีเทน	5

2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

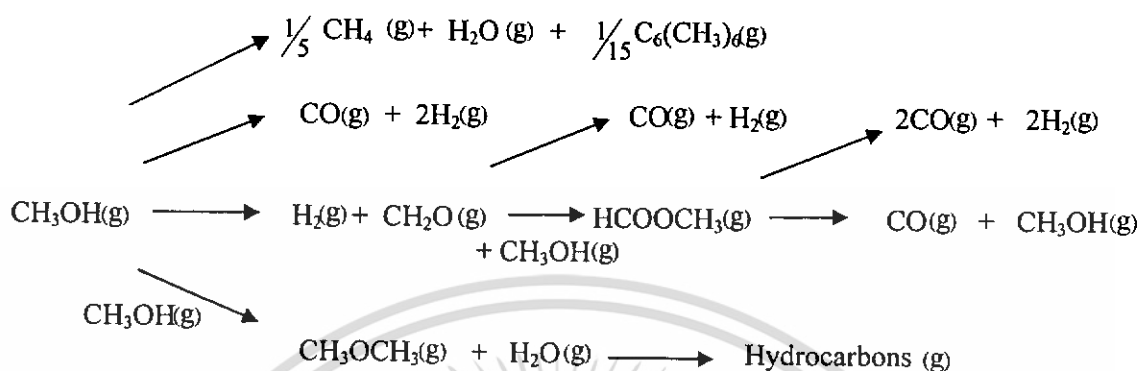
2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล [5, 8-10]

เมทานอลถูกใช้และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบต่างๆ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ เซลล์เชื้อเพลิง แต่ข้อเสียของเมทานอล คือ เมทานอลมีค่าซีเทนต่ำ ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงโดยการเติมสาร Methyl Tertiary Butyl Ether หรือ MTBE ซึ่งช่วยให้ค่าซีเทนสูงขึ้น แต่จะเกิดไค้กับบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้

ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัย โดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ มีปฏิกิริยาหลักดังนี้



จากปฏิกิริยาที่ 2.1 เมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน นอกจากนี้เมทานอล สามารถเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



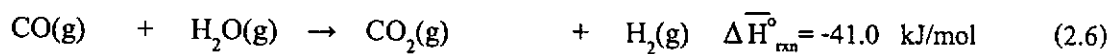
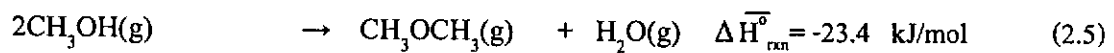
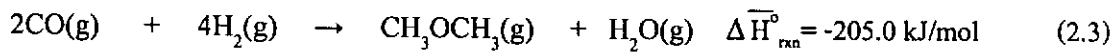
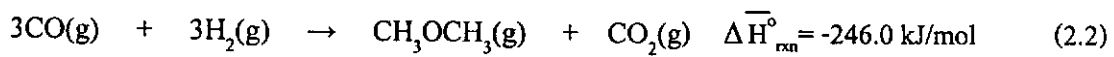
รูปที่ 2.5 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของเมทานอล [9]

ปฏิกิริยาหลัก คือ

1. ปฏิกิริยาการสลายตัว (decomposition) เป็นมีเทน
2. ปฏิกิริยาการสลายตัว (decomposition) เป็นแก๊สสังเคราะห์
3. ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน (dehydrogenation) ได้ผลิตภัณฑ์คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์และไฮโดรเจน และอาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์มเมตได้
4. ปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์ คือ ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น พาราฟิน โอลิฟินส์ [9]

2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์โดยทั่วไปจะใช้ปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล แต่ปัจจุบันได้มีการศึกษาการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้ง่ายและมีแหล่งวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก โดยปกติมักใช้แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน นอกจากนี้อาจใช้สารชีวมวล ขยะพลาสติก และของเหลวชั้นที่เกิดจากน้ำเน่าเสีย [10] เนื่องจากแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้เมื่อทำการเผาไหม้แล้วจะเกิดแก๊สสังเคราะห์ขึ้น การสังเคราะห์วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียวซึ่งไม่ต้องผ่านการผลิตเป็นเมทานอลโดยแยกทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อีกเครื่องหนึ่ง เช่นงานวิจัยของ Yisheng T. และคณะได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Autoclave เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรง [11] สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดขึ้นมีดังต่อไปนี้



หมายเหตุ : ปฏิกิริยาที่ (2.2) และ (2.3) คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

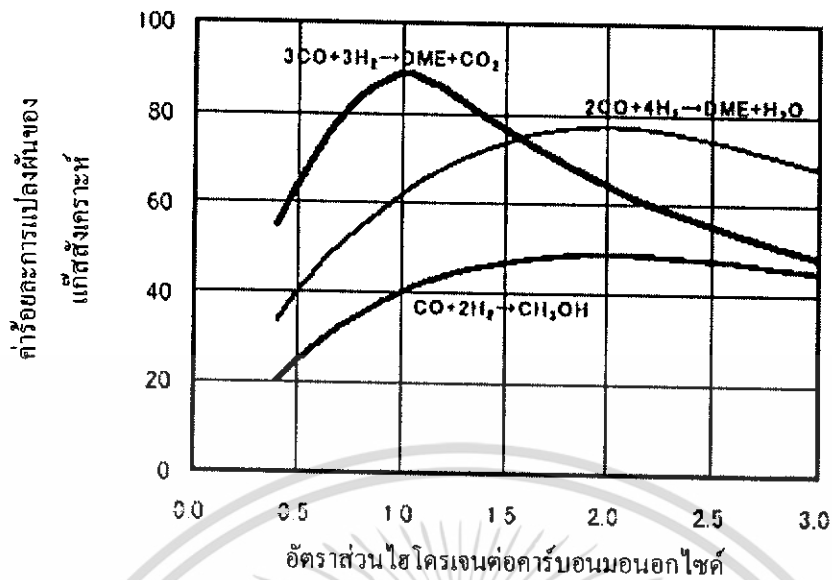
ปฏิกิริยาที่ (2.4) คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

ปฏิกิริยาที่ (2.5) คือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

ปฏิกิริยาที่ (2.6) คือ ปฏิกิริยา Shift Reaction

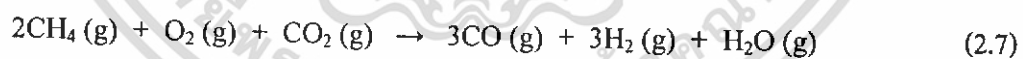
จากปฏิกิริยาที่ 2.2 และ 2.3 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งแตกต่างกันที่จำนวน โมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่ 2.2 มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 สำหรับปฏิกิริยาที่ 2.3 มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2 แต่ในทางปฏิบัติจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยาที่ 2.4 ถึง 2.6 ด้วย โดยปฏิกิริยาที่ 2.6 เกิดจากการนำน้ำในปฏิกิริยาที่ 2.5 ทำปฏิกิริยา Shift Reaction ได้แก๊สไฮโดรเจนเพื่อนำกลับไปเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาที่ 2.4

สำหรับอัตราส่วนที่แตกต่างของปฏิกิริยาที่ 2.2 และ 2.3 นั้นจะมีผลเนื่องจากการที่ปฏิกิริยาที่ 2.6 หรือ ขั้นตอน Shift Reaction เกิดซ้ำจะทำให้เกิดการรวมปฏิกิริยาเพียงแค่ปฏิกิริยาที่ 2.4 และ 2.5 เท่านั้น และกลายเป็นปฏิกิริยาที่ 2.3 ซึ่งมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 2 แทน แต่จะมีข้อเสีย คือ จะได้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมมูลน้อยกว่าเมื่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งจะเห็นว่าอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) เท่ากับ 1 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมมูลมากที่สุด



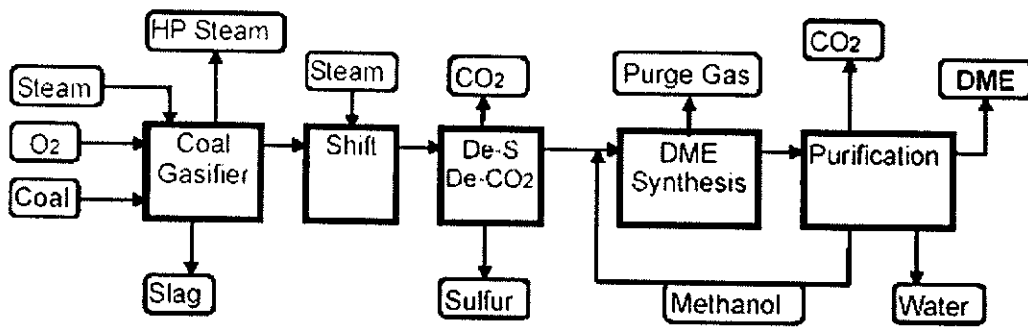
รูปที่ 2.6 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสและความดัน 5 เมกะปาสคาล [5]

ถ้าหากใช้แก๊สธรรมชาติที่มีส่วนประกอบของแก๊สมีเทนในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงแต่สามารถทำปฏิกิริยา Reforming ดังปฏิกิริยาที่ 2.7 ได้ผลิตภัณฑ์ คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และน้ำ อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ต่อไป [10]



2.4 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินในกระบวนการทางอุตสาหกรรม [5]

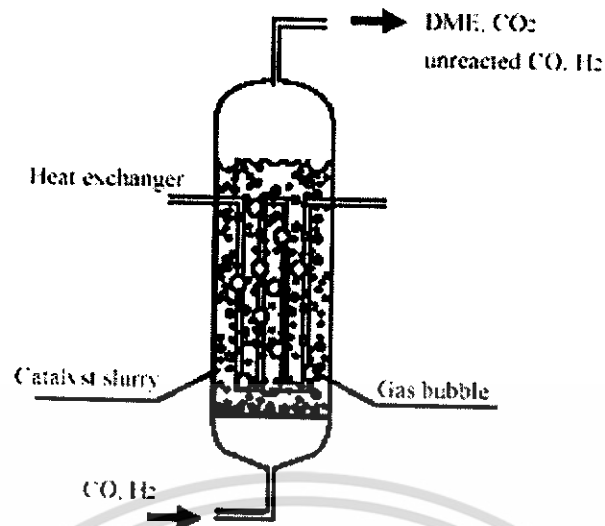
การใช้ถ่านหินเป็นวัตถุดิบในการผลิตแก๊สสังเคราะห์เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้นเป็นที่นิยมในกระบวนการอุตสาหกรรมอย่างมาก เนื่องจากเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีจำนวนมาก หาง่าย และราคาถูก ซึ่งขั้นตอนการผลิตจะแสดงดังรูปที่ 2.7 ดังนี้



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน [5]

ขั้นตอนการผลิตจะเริ่มจากการทำถ่านหินให้แห้งก่อนทำการบดเป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นทำการขนส่งโดยใช้แก๊สพา คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วจึงป้อนเข้าสู่ Coal Gasifier เพื่อทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิสูง โดยการใช้แก๊สออกซิเจน และไอน้ำ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน หรือแก๊สสังเคราะห์ และกากแร่ที่เป็นของเหลว นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ไอน้ำที่มีความดันสูง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์คือสามารถใช้เป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จากนั้นจะทำแก๊สสังเคราะห์ให้เย็นตัวลง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยา shift reaction เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ให้มีอัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะทำการนำสารประกอบซัลเฟอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อนจะทำการป้อนเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry phase แล้วจึงทำการกลั่นแยกของผสม เนื่องจากมีของผสมมีส่วนผสมของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ สำหรับเมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง

จากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry phase เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะคายความร้อนสูงมากดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิที่เกิดขึ้นมากกว่าการควบคุมอุณหภูมิการสังเคราะห์เมทานอลถ้าหากใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จะทำให้ไม่สามารถควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้ยังเกิดความร้อนเป็นจุด หรือ Hot Spot ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เป็นสาเหตุทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry Phase จะแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry Phase ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [5]

ขั้นตอนการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry Phase คือ นำแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นไปทำให้เกิดฟอง ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดขึ้นขณะที่ฟองลอยตัวขึ้น สำหรับภายในชั้น Slurry จะประกอบด้วยตัวทำละลายที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวทำละลายที่ใช้จะมีความจุความร้อนสูงมากและมีคุณสมบัติที่นำความร้อนที่สูงจึงสามารถทำหน้าที่ดูดซับความร้อนที่เกิดขึ้นขณะที่ทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอ และค่อนข้างคงที่ ดังนั้นการควบคุมความร้อดังกล่าวนี้จะช่วยให้การทำปฏิกิริยาเกิดค่าร้อยละการแปลงผันที่สูงขึ้น และรักษาอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วย

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารไดเมทิลอีเทอร์นั้น คือ ปฏิกิริยาขจัดน้ำ ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด จากบทความวิจัยที่ศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง และพบว่าตำแหน่งวงวอวที่มีความเป็นกรดสูงจะทำให้ผลิตสารโอลิฟินส์ได้มาก ในขณะที่ตำแหน่งวงวอวที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าจะผลิตสารอีเทอร์ได้มากกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ตำแหน่งวงวอวมีจำนวนลดลง และมีผลทำให้อายุการใช้งานลดลงเช่นกัน [1-3] ดังนั้น จึงอาจแก้ไขได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน หรือน้ำ เพื่อให้

ได้ทำปฏิกิริยากับแก๊สเหล่านี้กลายเป็นสารประกอบหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นแก๊สมีเทนหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

จากลักษณะของ γ - Al_2O_3 พบว่ามีการวิจัยโดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ด้วยซิลิกอน [1] หรือฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 จึงมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า และจากการวิจัยของ Yaripour และคณะได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 มาปรับปรุงร่วมกับฟอสฟอรัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 พบว่าจะได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดได้ของโคเมทิลอีเทอร์สูง โดยมีค่าประมาณร้อยละ 90 และมีค่าการเปลี่ยนของเมทานอลประมาณร้อยละ 80 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง [2] ดังนั้น จากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ทำให้มีการคาดเดาว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะสามารถผลิตสารโคเมทิลอีเทอร์ได้ดีเหมือนกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ในสภาวะความเป็นกรดที่ต่ำกว่าและมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yaripour และคณะ [2] ศึกษาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารโคเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 , SiO_2 - TiO_2 และ AlPO_4 เพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อเปลี่ยนเป็นสารโคเมทิลอีเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ทางการค้าจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา γ - AlOOH หรือ boehmite และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ boehmite ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา SiO_2 - TiO_2 เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ตามปริมาณการใส่ซิลิกอน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา SiO_2 - TiO_2 ที่มีซิลิกอนร้อยละ 25, 50 และ 75 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยแบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ระหว่างอะลูมิเนียมและฟอสฟอรัส ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่มีอัตราส่วนเท่ากับ 1, 2 และ 3

การเปรียบเทียบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ประเภท ได้จากการวิเคราะห์ NH_3 -TPD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา SiO_2 - TiO_2 ไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เนื่องจากมีปริมาณของตำแหน่งว่องไวที่มีความเป็นกรดต่ำ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ที่เตรียมขึ้นจะมีความเป็นกรดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ทางการค้า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 จะมีความเป็นกรดลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัส จากนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบความว่องไวที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยจะเปรียบเทียบค่าร้อยละการแปลงผัน (conversion) ของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิด (selectivity) ของสารโคเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 จะมีค่าร้อยละการแปลงผัน

ของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์สูงสุด แต่มีการเสื่อมสภาพ เนื่องจากเกิดโค้ก ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยฟอสฟอรัส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสให้มากขึ้น จะได้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์สูงขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 2 ต่อ 1 จะเหมาะสมที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 3 ต่อ 1 จะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น แก๊สมีเทน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 2 ต่อ 1 จะไม่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและยังให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์ดีที่สุด ซึ่งค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ได้คือ 83.3 และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์คือ 89.6

Yaripour และคณะ [3] ศึกษาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสาร ไคเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จะแบ่งเป็น 3 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทางการค้าจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-AlOOH}$ หรือ boehmite และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ boehmite ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกต จะเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งแบ่งออกเป็น 5 ชนิดตามปริมาณของซิลิกอนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกต ที่มีปริมาณซิลิกอนร้อยละ 1, 3, 6, 9 และ 15 โดยน้ำหนัก

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีความเหมาะสมในการผลิตสาร ไคเมทิลอีเทอร์มากที่สุด แต่เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากโค้ก ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยซิลิกอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิโนซิลิเกต ซึ่งพบว่าถ้าหากเพิ่มอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อซิลิกอนให้มีค่ามากขึ้นจะทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลง ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกตที่มีปริมาณซิลิกอนเท่ากับร้อยละ 6 โดยน้ำหนักจะมีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกต ที่มีปริมาณซิลิกอนเท่ากับร้อยละ 1 และ 3 จะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น แก๊สมีเทน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกต ที่มีปริมาณซิลิกอนเท่ากับร้อยละ 6 ไม่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง และให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลดีที่สุดซึ่งค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ได้คือ 85

Vishwanathan V. และคณะ [13] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล และมีความคงทนในการเจอกับน้ำสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 แต่ในระหว่างการทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 จะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากโค้ก และเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขึ้น ดังนั้นจึงได้ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ด้วยโซเดียม แล้วทำการแปรผันปริมาณโซเดียมตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึงร้อยละ 80 โดยโมล เพื่อหาปริมาณโซเดียมที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าร้อยละ 80 มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์มีค่าสูงที่สุด โดยการทำการทดลองกับเมทานอลภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุภายใต้ความดันบรรยากาศ จากการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณโซเดียมจะทำให้ลดความหนาแน่นพื้นผิวความเป็นกรด และความเป็นกรดแก่ของตำแหน่งว่องไว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ประกอบไปด้วยโซเดียมร้อยละ 80 โดยโมล มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าร้อยละ 80 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์มีค่าถึงร้อยละ 100 และมีความคงทนสูงในช่วงของอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียสถึง 340 องศาเซลเซียส

Fu และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาความแรงและจำนวนพื้นผิวความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5, steam de-aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY), γ - Al_2O_3 และ $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma$ - Al_2O_3 สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไคเมทิลอีเทอร์ จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 และ SDY มีความเป็นกรดแก่บรอนสเตด และมีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการแปลงผันของเมทานอลไปเป็นไคเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 นี้ไม่เหมาะที่จะนำมาสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 2 ตัวนี้ผลิตไฮโดรคาร์บอนและโค้กที่อุณหภูมิสูงกว่า 513 เคลวินและจะเกิดมากที่อุณหภูมิ 553 เคลวิน ในทางตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ที่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์สูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 573 เคลวิน แต่มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 นี้มีความเป็นกรดแก่ลิวอิส น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะไปอุดขีบบนตำแหน่งว่องไวลิวอิสทำให้ตำแหน่งว่องไวนั้นไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้น้ำจึงเป็นพิษต่อความเป็นกรดแก่ลิวอิสภายใต้สภาวะเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ด้วย $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ทำให้เพิ่มจำนวนและความแรงของพื้นผิวความเป็นกรดบรอนสเตดและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ยิ่งไปกว่านั้นคือ ไม่มีการเกาะติดของไฮโดรคาร์บอนและโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma$ - Al_2O_3 ในช่วงอุณหภูมิ 513 ถึง 593 เคลวิน ทำให้ลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไคเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแรงของกรดบรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อประสิทธิภาพการแปลงผันของเมทานอล

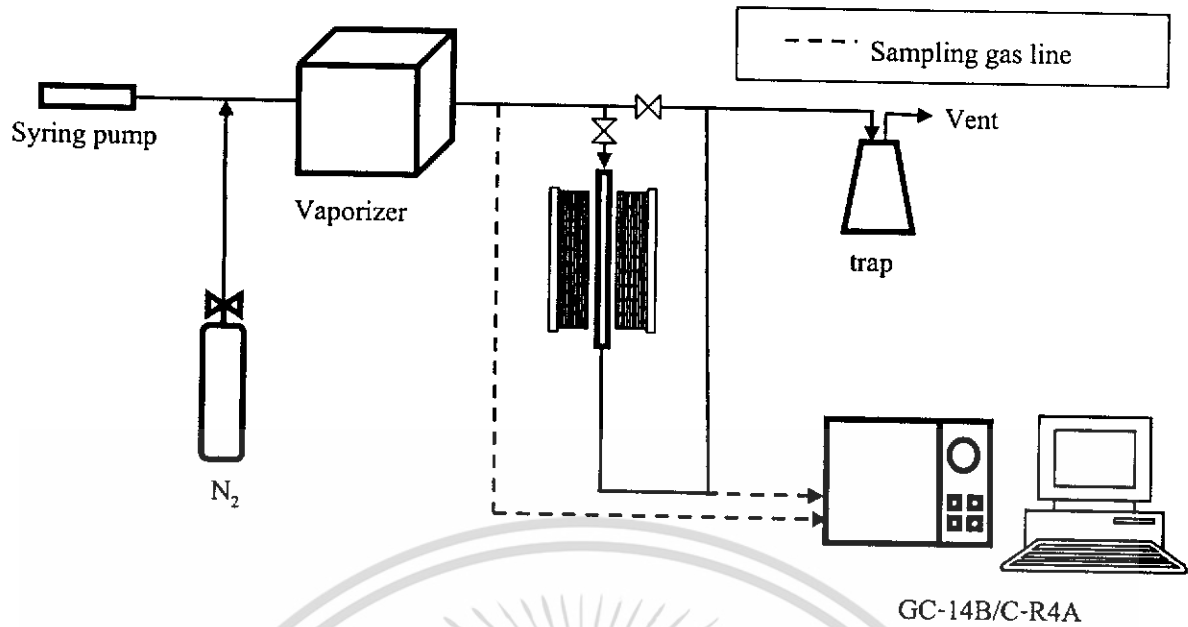
บทที่ 3

การดำเนินการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

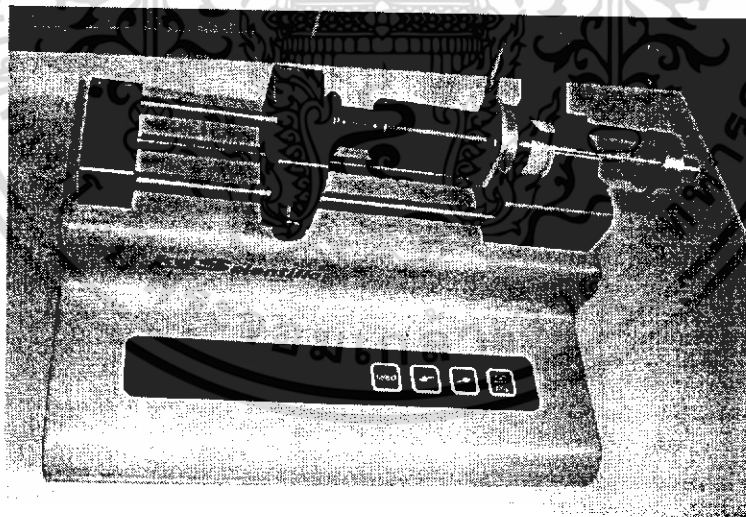
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วย syring pump เข้าไปพร้อมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ (vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาให้คงที่ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu, GC-14B) และเครื่องประมวลผล (Shimadzu, C-R4A) ในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้น กระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่องดักจับโดยตรงโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้วกระแสของเมทานอลจะถูกเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ (reactor) หลังจากทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 30 นาทีแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะส่งไปวิเคราะห์และประมวลผลด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี ผลิตภัณฑ์ส่วนที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์จะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นง่ายเพื่อป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม (vent) ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความร้อนเพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่างๆ โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

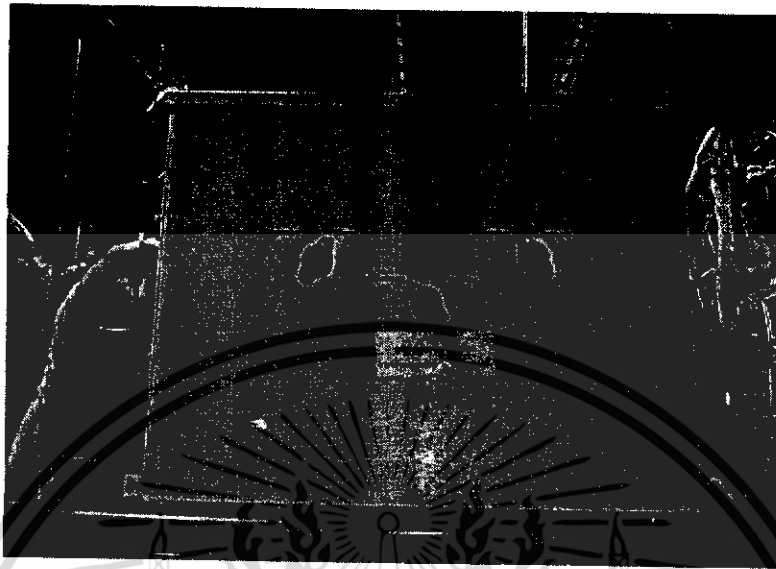
3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1) **Syringe pump** ยี่ห้อ KdScience เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของเมทานอลคงที่ โดยในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.2



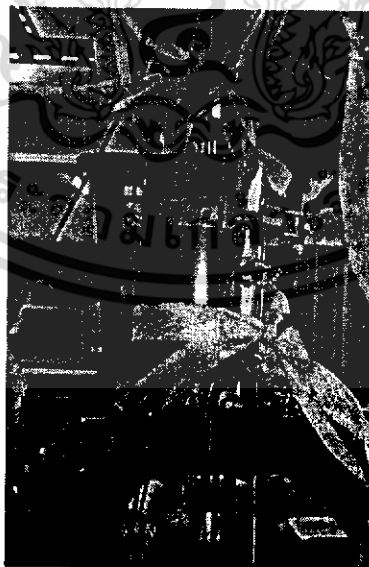
รูปที่ 3.2 Syringe pump

2) Vaporizer เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ

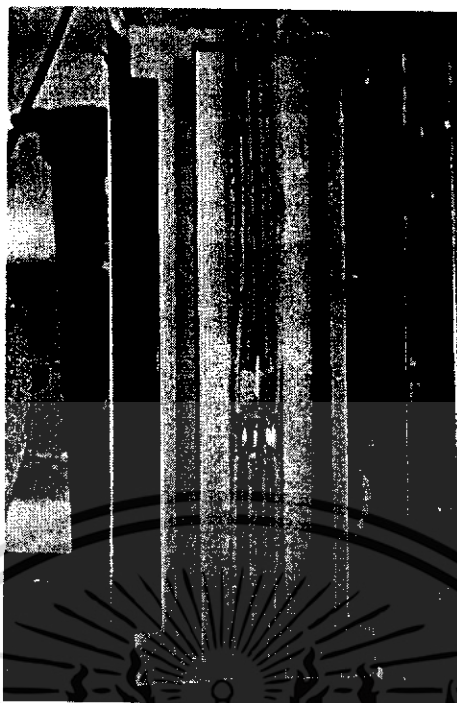


รูปที่ 3.3 Vaporizer

3) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนี้ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีหลอดแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และเส้นใยควอทซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง



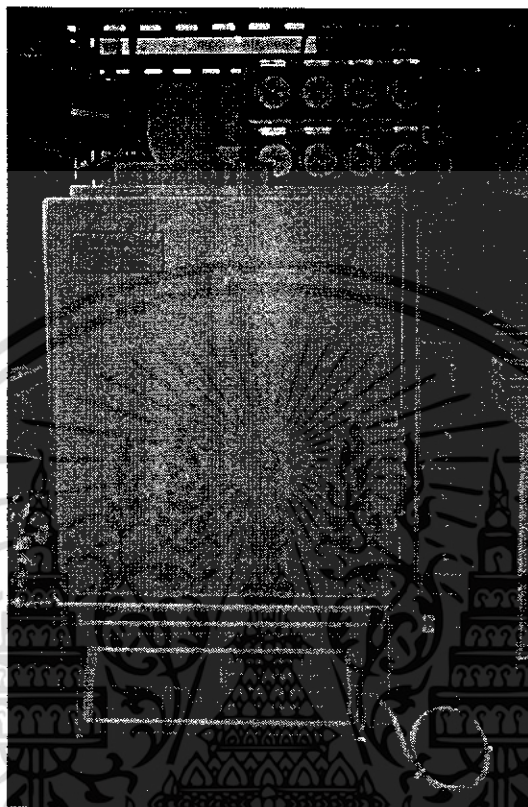
รูปที่ 3.5 หลอดแก้วสำหรับบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

4) อุปกรณ์ดักจับสาร โดยดักจับสารที่ควบแน่นได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็น เพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.6 อุปกรณ์ดักจับสาร

5) เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC14-B ดังแสดงในรูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล



รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ

เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) [15] แก๊สโครมาโทกราฟเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสมที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (volatile compound) เมื่อสารตัวอย่างถูกผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่มีตัวแยกเป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) สารผสมดังกล่าวจะถูกแก๊สที่ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ซึ่งก็คือแก๊สพา (carrier gas) ชะออกจากคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) ส่วนประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากคอลัมน์ด้วยเวลาที่ต่างกัน อันเนื่องมาจากการกระจายของสารผสมในระหว่างเฟสทั้งสองที่ต่างกัน และสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (recorder)

ในการทดลองนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ มีส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

5.1) แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาจะทำหน้าที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่างจากบริเวณฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์ และตัววัดสัญญาณ โดยแก๊สพานั้นควรมีอัตราการไหลที่คงที่สม่ำเสมอ แก๊สพาที่ใช้ควรหาง่าย ปลอดภัย เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง เพราะถ้ามีสิ่งเจือปนจะทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลงและทำให้ตัววัดสัญญาณเสื่อมคุณภาพเร็ว แก๊สพาทั่วไปที่นิยมใช้คือ ฮีเลียม ไนโตรเจน อาร์กอน ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์อาจถูกนำมาใช้บ้างในการเลือกใช้แก๊สพาชนิดใดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดสัญญาณ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ฮีเลียมเป็นที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.995 เป็นแก๊สพา

5.2) คอลัมน์แยกสาร (Column)

คอลัมน์จัดเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้แยกองค์ประกอบต่างๆ ของสารตัวอย่างให้ออกจากกัน ในการทดลองนี้ใช้คอลัมน์ 2 ชนิดในการแยกสารคือ porapak T และ molecular seive 13X โดยใช้ porapak T นั้นเพื่อแยก คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ เมทานอล ไคเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มัลดีไฮด์, เมทิลฟอร์เมต และมีเทน ในส่วนของ molecular seive 13X นั้น ใช้แยก คาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไนโตรเจน

5.3) ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณจึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

โดยทั่วไปลักษณะที่ดีของตัววัดสัญญาณนั้น ควรมีความไวหรือสภาพไวในการตรวจวัดสูง (High Sensitivity) ความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจหาสาร (Selectivity) และมีเสถียรภาพ (Stability) ซึ่งตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการทดลองนี้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector:TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector:FID) โดยหลักการของ TCD คือ วัดสัญญาณการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดที่มีสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) ต่างไปจากแก๊สพา ถ้าความแตกต่างของสภาพนำความร้อนยิ่งมาก สภาพไวของการตอบสนองจะสูง ซึ่งในการทดลองเมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านไปยังเส้นลวดความต้านทาน (filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะเสียดความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในตัววัดสัญญาณ จากนั้นตัววัดสัญญาณจะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะป้อนสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม (chromatogram) ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิด TCD มาวิเคราะห์ แก๊สไนโตรเจน น้ำ ไคเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์เมต มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และเมทานอล

สำหรับตัววัดสัญญาณชนิด FID เป็นตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ ในการทดลองนี้แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน เมื่อแก๊สพาและสารตัวอย่างผ่านออกจากคอลัมน์เข้าไปสู่เปลวไฟจะเกิดการไอออนในเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปที่ flame jet ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างเปลวไฟกับอิเล็กโทรด ซึ่งจะออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะถูกขยายด้วยตัวขยายสัญญาณ (amplifier) แล้วส่งสัญญาณไปยังส่วนบันทึกข้อมูล (recorder) ได้เป็นโครมาโทแกรมออกมาซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ในการหาปริมาณโคเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยการใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ควบคุมไปกับการใช้ตัววัดสัญญาณชนิด TCD เนื่องจากคอลัมน์ porapak T ไม่สามารถแยกโคเมทิลอีเทอร์กับฟอร์มัลดีไฮด์ได้ จึงต้องใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของโคเมทิลอีเทอร์ได้แต่ไม่ตอบสนองต่อของฟอร์มัลดีไฮด์ แล้วนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิด FID มาเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิด TCD ทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของโคเมทิลอีเทอร์ได้

3.2 สารเคมี

- 3.2.1. เมทานอล (99.8%, LABSCAN)
- 3.2.2. แก๊สไนโตรเจน (99.99%, PRAXAIR)
- 3.2.3. แก๊สฮีเลียม (99.995%, PRAXAIR)
- 3.3.4. อากาศ (AIR ZERO GRADE, PRAXAIR)
- 3.3.5. แก๊สไฮโดรเจน (99.99%, PRAXAIR)
- 3.3.6. ตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 (Nishio) และ โลหะฟอสเฟต (AlPO_4 (Kanto), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Wako), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (Wako), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kanto), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Soekawa) และ $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Soekawa))

3.3 วิธีทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่สิ่งปนเปื้อนหรือน้ำที่เกาะอยู่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออก

3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

- 1) เปิดเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีและระบบบันทึกข้อมูล (recorder) เพื่อรอให้ baseline ของเครื่องคงที่
- 2) เปิดแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา (carrier gas)
- 3) วัดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหล (flow meter) และปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลที่คงที่ประมาณ 52 มิลลิลิตรต่อนาที
- 4) เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล (vaporizer) โดยกำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อให้เมทานอลจากสถานะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลอง
- 5) บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นใน syringe pump ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
- 6) ปรับตั้งค่าของ syringe pump ให้มีอัตราการไหลคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
- 7) เปิด syringe pump เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล และเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์
- 8) วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในแก๊สพา รองนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมลจึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

- 1) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้ว ลงในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณ 0.5 กรัมโดยบรรจุเส้นใยควอทซ์ (quartz wool) ก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำท่อแก้วบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง
- 2) ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รองนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัวควบคุม สำหรับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาคือที่ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส
- 3) เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อน และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่แล้ว เปลี่ยนวาล์วให้กระแสเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้เมทานอลทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) ผลผลิตที่ได้อาจจากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์บางส่วนจะถูกส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี ส่วนที่เหลือจะไหลผ่านอุปกรณ์ดักจับไอ และปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล โดยใช้ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (Co_3PO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{PO}_4)$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) และตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการแปลงผันของเมทานอล การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อนำตัวเร่งที่ดีที่สุดไปพัฒนาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนต่อไป

4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

จากการทดลองการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (Co_3PO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ และ FePO_4) และตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ ก.1

จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าร้อยละการแปลงผันสูงขึ้นตามอุณหภูมิ แต่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ฟอร์มาลดีไฮด์ และมีเทน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 มีค่าร้อยละการแปลงผันค่อนข้างคงที่ และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ฟอร์มาลดีไฮด์ และมีเทน ซึ่งเกิดมีเทนสูงและลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในขณะที่ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำได้ดีเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้นและสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แต่จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ มีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ฟอร์มาลดีไฮด์ และมีเทน ซึ่งค่าร้อยละการเลือกเกิดของมีเทนจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการแปลงผันและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีค่าสูงมาก อาจเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเพื่อได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูง หรือ เกิดโค้กที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งชนิดนี้เกิดการเสื่อมสภาพ จึงมีผลให้ค่าการ

แปลงผันลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น หรืออาจเกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากโครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง จากสมมติฐานทั้ง 2 ข้อนี้ควรทำการทดลองการเร่งปฏิกิริยานี้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลานานต่อเนื่องกัน จากนั้นศึกษาคุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพื้นที่ผิว โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดลอง เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น และคำนวณหาค่าการเกิดโค้กที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการออกซิไดซ์ ด้วยออกซิเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

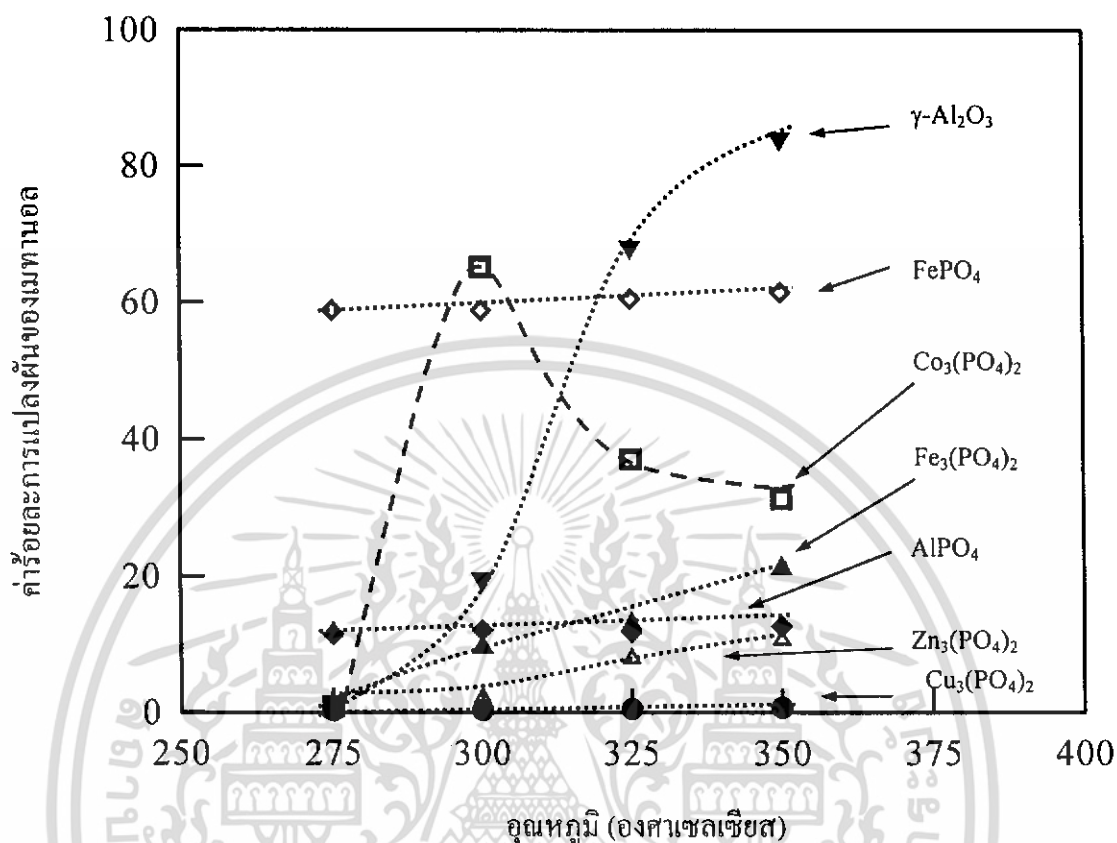
ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลต่ำและค่อนข้างคงที่ ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูง และลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ มีเทน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 325 องศาเซลเซียส และมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ต่ำมาก เมื่อเทียบกับโลหะฟอสเฟตชนิดอื่น

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ไม่สามารถสรุปได้เนื่องจากไม่เกิดแนวโน้มน้ำที่ชัดเจน แต่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลต่ำ และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์ และมีเทน ซึ่งมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของสารทั้งสองชนิดสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา FePO_4 มีค่าร้อยละการแปลงผันค่อนข้างคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าต่ำ ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ฟอรั่มัลดีไฮด์ และมีเทน แต่จะเกิดมีเทนในปริมาณน้อย ในขณะที่เกิดฟอรั่มัลดีไฮด์ในปริมาณที่สูงมากในปริมาณมากกว่าร้อยละ 80 และมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จากความแตกต่างของการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนี้ พบว่า โครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล จึงควรศึกษาผลของโครงสร้างผลึกต่อการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลต่อไป

เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอรั่มัลดีไฮด์ และมีเทน ซึ่งเมทานอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิดดังรูปที่ 2.5 แต่จากการทดลองไม่พบผลิตภัณฑ์ชนิดเมทิลฟอรั่มเมต คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่าปฏิกิริยาหลักของกระบวนการที่เกิดขึ้นคือ ปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลเพื่อเป็นมีเทน ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ และปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอรั่มัลดีไฮด์ เนื่องจากปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาสูงนาน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเกิดผลิตภัณฑ์เป็นฟอรั่มัลดีไฮด์ และมีเทนในปริมาณมาก เช่นตัวเร่งปฏิกิริยา FePO_4 และ ตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 นั้นไม่เหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล



รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์

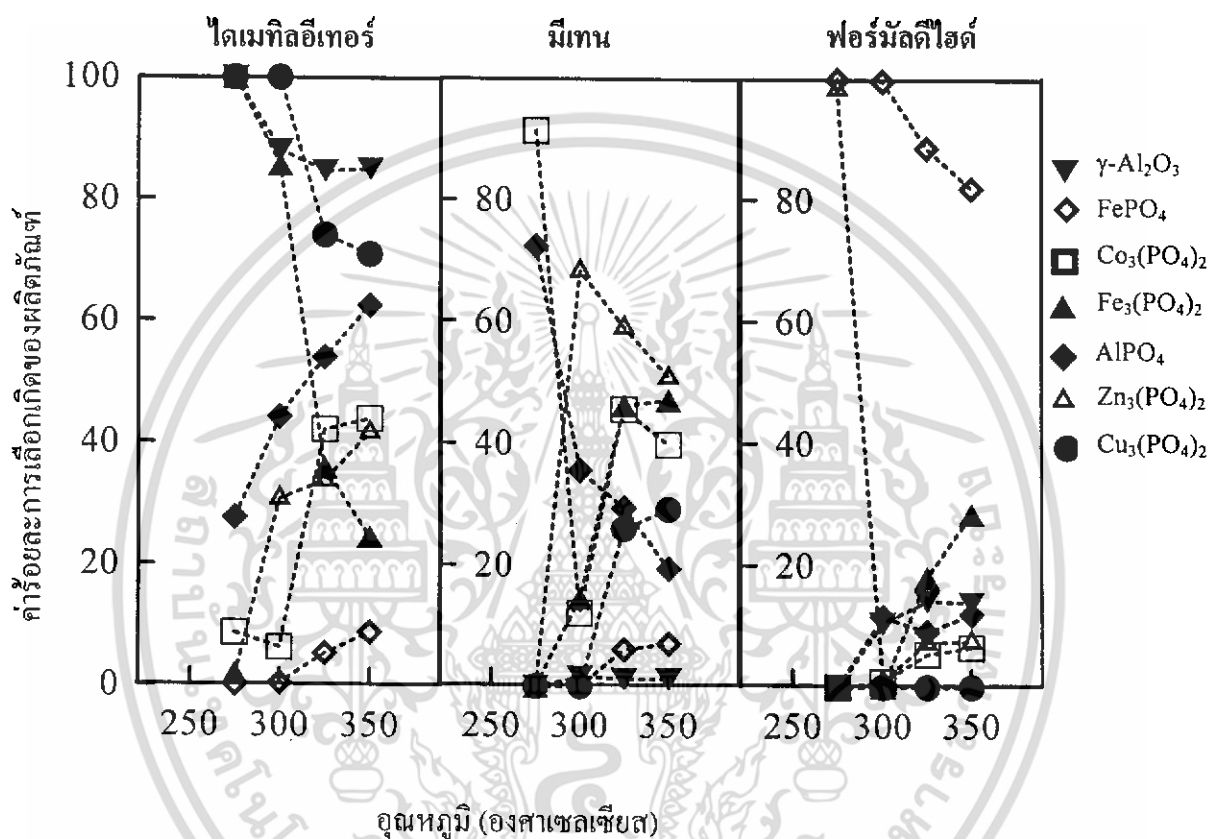
จากรูปที่ 4.1 พบว่าสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 กลุ่ม คือ

กลุ่มที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้นตามอุณหภูมิ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

กลุ่มที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลค่อนข้างคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งอาจมีผลมาจากพื้นที่ผิวที่จำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปในอนาคต หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าร้อยละการแปลงผันต่ำมาก อาจจะไม่เหมาะกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ประกอบไปด้วย AlPO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 และ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

กลุ่มที่ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และมีค่าร้อยละการแปลงผันลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ คือ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

4.3 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์

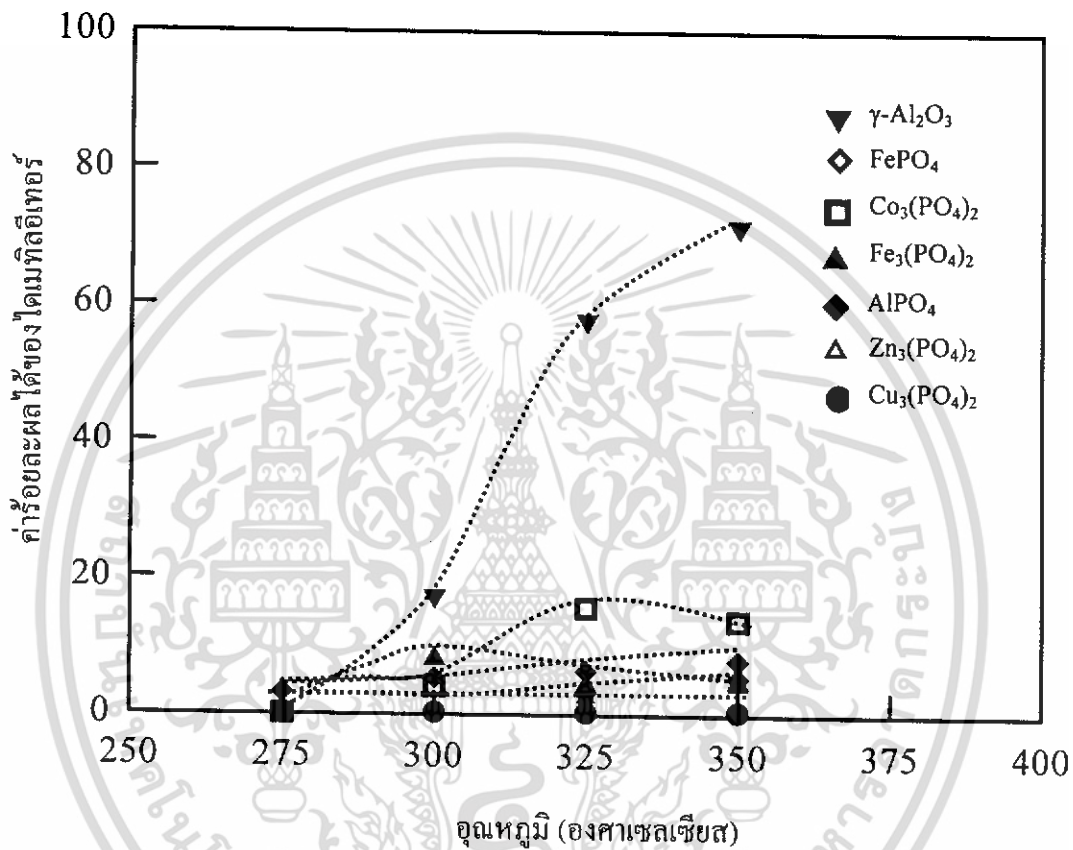


รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์

เมื่อพิจารณาถึงค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดตั้งแต่ร้อยละ 80 ขึ้นไป พบว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดที่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ตั้งแต่ร้อยละ 80 ขึ้นไปซึ่งประกอบไปด้วย $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ และ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ไม่เหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่าต่ำมาก ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมินี้ไม่พบผลิตภัณฑ์

ข้างเคียงฟอสฟอรัสไดไฮดรอกไซด์ นอกจากนั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา FePO_4 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของฟอสฟอรัสไดไฮดรอกไซด์มากกว่าร้อยละ 80 และมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูง โดยเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และมีเทนปริมาณน้อย

4.4 ผลของอุณหภูมิต่อค่าผลได้ของสารไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์

นอกจากการพิจารณาจากค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ จำเป็นต้องพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละผลได้สูงที่สุดอย่างเห็นได้ชัด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าร้อยละผลได้เท่ากับ 71.03

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลโดยอัตราการป้อนรวมของเมทานอลกับไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาทีซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และทำการทดลองที่อุณหภูมิ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการแปลงผันและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเหมาะสมที่สุดเท่ากับ 83.58 และ 84.98 ตามลำดับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จึงสามารถนำมาพัฒนาต่อเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มากขึ้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา FePO_4 จากการทดลองพบว่ามีความเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนของเมทานอล เนื่องจากที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 58.8 และ 99.87 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควรนำมาศึกษาต่อ คือ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ FePO_4 โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ไปพัฒนาเพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้นานขึ้น มีความเสถียร ทนต่อการเสื่อมสภาพ หรือนำตัวเร่งปฏิกิริยา FePO_4 ไปศึกษาปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์

5.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ นั้นควรนำมาพัฒนาต่อ เนื่องจากที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูง (ร้อยละ 85.57) ไม่พบฟอร์มัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แต่ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่าต่ำ เมื่อนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่ามีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลใกล้เคียงกัน แต่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นฟอร์มัลดีไฮด์ ดังนั้นควรศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเปรียบเทียบความเสถียรระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ให้มีความว่องไวมากขึ้น

5.2.3 ควรจะมีการทำการทดลองเพื่อศึกษาความเสถียรในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเพิ่มระยะเวลาในการทดลอง และทำการทดลองซ้ำแต่ละอุณหภูมิเพื่อความแม่นยำและถูกต้อง



เอกสารอ้างอิง

- [1] Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L. "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel." **Journal of Power Sources.**, Article in press (available online at www.sciencedirect.com).
- [2] Yaripour, F., Baghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts.", **Catalysis Communifications.**, vol. 6, 2005. pp.542-549.
- [3] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts." **Catalysis Communifications.**, vol. 7, 2005. pp.147-152.
- [4] Stöcker, M., "Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic material and their behavior." **Microporous and Mesoporous Materials.**, vol. 29, 1999. pp.3-48.
- [5] Yotaro, O. and Mamoru, O. "Coal conversion into dimethyl ether as an innovative clean fuel." [Online]. Available : <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [6] Takashi, O., Norio, I., Tutomu S. and Yotaro O. "Direct Dimethyl Ether Synthesis.", **Journal of Natural Gas Chemistry.**, vol. 12, 2003. pp.219-227.
- [7] JFE Holdings, Inc. "Multiple uses of DME." [Online]. Available : <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [8] Cheng, W.H. and Kung, H.H. "Methanol Production and Use.", New York, 1994.
- [9] 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.
- [10] JFE Holdings, Inc. "What is DME?." [Online]. Available <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [11] Yisheng, T., Hongjuan, X., Haitao, C., Yizhuo, H. and 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
- [12] L.G.Wade, J. **Organic Chemistry.** 5st ed. New Jersey : Pearson Education Inc. 1987.
- [13] Vishwanathan, V., Jun, K.W., Kim, J.W. and Roh, H.S. "Vapour phase dehydration of crude

methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts.” **Applied Catalysis A: General.**, vol. 276, 2004. pp.251-255.

- [14] Fu ,Y., Tao, H., Chen, J., Auroux A. and Shen J. “Surface acidity and dehydration of methanol to dimethyl ether.” **Thermochimica Acta.**, Article in press (available online at www.sciencedirect.com).
- [14] คณิตา ตั้งคณานุรักษ์. 2542. เทคนิคการแยกสารเคมี. กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 : ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์
			ไดเมทิลอีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	275	0.01	100.00	0.00	0.00	0.01
	300	19.00	88.01	1.51	10.48	16.72
	325	67.62	84.63	1.18	14.19	57.23
	350	83.58	84.98	1.19	13.82	71.03
AlPO_4	275	11.38	27.68	72.32	0.00	3.15
	300	12.03	44.16	35.46	11.54	5.31
	325	11.78	53.96	29.33	9.12	6.36
	350	12.63	62.50	19.39	12.01	7.89
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	275	0.82	8.68	91.32	0.00	0.07
	300	65.15	6.26	11.99	0.87	4.08
	325	37.05	42.12	45.50	5.44	15.60
	350	31.31	43.87	39.71	6.55	13.74
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	275	0.20	100.00	0.00	0.00	0.20
	300	0.27	100.00	0.00	0.00	0.27
	325	0.45	74.10	25.90	0.00	0.34
	350	0.66	70.91	29.09	0.00	0.47

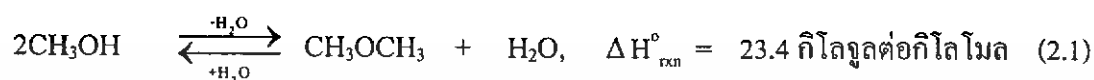
ตารางที่ ก.1 (ต่อ) : ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์
			ไดเมทิลอีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
$Zn_3(PO_4)_2$	275	11.79	1.62	0.00	98.38	0.19
	300	2.17	30.72	68.25	1.02	0.67
	325	7.95	33.69	58.96	7.35	2.68
	350	10.66	41.63	50.81	7.56	4.44
$Fe_3(PO_4)_2$	275	1.10	100.00	0.00	0.00	1.10
	300	10.00	85.57	14.43	0.00	8.55
	325	13.41	35.82	46.12	18.06	4.80
	350	21.61	24.48	47.03	28.49	5.29
$FePO_4$	275	58.80	0.13	0.00	99.87	0.08
	300	58.81	0.40	0.00	99.60	0.24
	325	60.53	5.31	6.08	88.62	3.21
	350	61.50	8.77	7.09	81.98	5.39

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล



การคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีสูตรดังนี้

$$\text{ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล} = \frac{\text{จำนวน โมล ของเมทานอลขาเข้า} - \text{จำนวน โมล ของเมทานอลขาออก}}{\text{จำนวน โมลของเมทานอลขาเข้า}} \times 100$$

$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์} = \frac{\text{จำนวน โมลอะตอมของคาร์บอน ในไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวน โมลอะตอมของคาร์บอน ในเมทานอลที่ถูกใช้ในปฏิกิริยา}} \times 100$$

$$\text{ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์} = \frac{\text{ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล} \times \text{ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์}} \times 100$$