สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา Me-Al-P

กฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์
วัชราภรณ์ หัตถกิจนิกร

วพ.
ก381ก
2549

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 72138
วัน,เดือน,ปี 11 มิ.ย. 2550

b 11763875
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2549

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL OVER Me-Al-P CATALYSTS

KRIT LERTJIAMRATN

WACHARAPORN HATTAKITNIKORN

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

2006

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Me-Al-P
โดย	นายกฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์ รหัสประจำตัว 46010017
	นางสาววัชราภรณ์ หัตถกิจนิกร รหัสประจำตัว 46010685
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ดร. สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์)

.....กรรมการ
(รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ
(อาจารย์บุญชัย โชติวิริยวาณิชย์)

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Me-Al-P

โดย นายกฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์ รหัสประจำตัว 46010017

นางสาววัชราภรณ์ หัตถกิจนิกร รหัสประจำตัว 46010685

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์

ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานที่ถูกปรับปรุงโดยการเติมโลหะ (ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต: (Ni-Al)PO_4, (Cr-Al)PO_4, (Zr-Al)PO_4 และ (Mn-Al)PO_4) ถูกเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Weight Hourly Space Velocity, WSHV ของเมทานอลเท่ากับ 5.02 h^{-1}) โดยผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ถูกทดสอบด้วยวิธีการเพิ่มอุณหภูมิทีละขั้นตั้งแต่ 150 ถึง 425 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าอย่างมาก แต่การเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตกลับทำให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลต่ำลง ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zr-Al)PO_4 ที่ให้ค่าการแปลงผันสูงขึ้นเล็กน้อยโดยให้ค่าดีที่สุดคือ ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับ 86.1 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 89.1 และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 76.8 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมากกว่าการเติมสารบางชนิดลงไป นอกจากนี้การเติมสารลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอาจยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย

Report Title Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol over Me-Al-P Catalysts

By Mr. Krit Lertjiamratn ID.NO.46010017

Miss Wacharaporn Hattakitnikorn ID.NO.46010685

Advisor Dr. Sutasinee Neramittagapong

Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

Amorphous Aluminum Phosphate and amorphous Aluminum Phosphate improved by doping of Metal (Metal Aluminum Phosphate: (Ni-Al)PO_4, (Cr-Al)PO_4, (Zr-Al)PO_4 and (Mn-Al)PO_4) were prepared for study in synthesis of Dimethyl Ether from methanol and were compared with commercial Aluminum Phosphate. The reactions were carried out in a fixed-bed reactor with the constant total feed rate of 60 milliliter per minute, a molar ratio of methanol to nitrogen of 1 to 4 at standard temperature and pressure condition and 0.5 g catalyst weight (Weight Hourly Space Velocity, WHSV 2.05 h^{-1} of methanol). The effects of temperature on methanol conversion, selectivity and yield for Dimethyl Ether were investigated by stepwise raised temperature from 150°C to 425°C. All catalysts showed high selectivity to Dimethyl Ether as commercial Aluminum Phosphate. However, amorphous Aluminum Phosphate showed obviously higher methanol conversion than commercial Aluminum Phosphate, but Metal amorphous Aluminum Phosphate excluding (Zr-Al)PO_4 showed less methanol conversion than amorphous Aluminum Phosphate. (Zr-Al)PO_4 showed a little higher conversion than amorphous Aluminum Phosphate. It has been found that (Zr-Al)PO_4 exhibited the highest methanol conversion of 86.1 percent, 89.1 percents of selectivity to Dimethyl Ether as well as 76.8 percents of yield for Dimethyl Ether at 350°C. These results showed that the catalyst preparation method affected the activity more than the addition of metal into Aluminum Phosphate. Moreover, additive could also decrease the activity of catalyst.

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และให้ความช่วยเหลือตลอดจนให้ความรู้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้คำแนะนำความรู้ และให้ความช่วยเหลืออย่างมากในการทำการวิจัยจนประสบความสำเร็จ

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา และอาจารย์บุญชัย โชติวิริยวาณิชย์ กรรมการสอบหัวข้อและปริญญานิพนธ์ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ จนในที่สุดทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้

ขอขอบคุณ คุณนิพนธ์ สิงห์ศักดา ที่ได้ให้ความช่วยเหลืออย่างดีมาโดยตลอด

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การวิจัยประสบความสำเร็จได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

กฤษณ์ เลิศเจียมรัตน์
วัชราภรณ์ หัตถกิจนิกร

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ข
กิตติกรรมประกาศ.....ค
สารบัญ.....ง
สารบัญตาราง.....ช
สารบัญรูปภาพ.....ซ
บทที่ 1 บทนำ.....1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....1
1.2 สมมติฐานของการศึกษา.....2
1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....3
1.5 ขั้นตอนการวิจัย.....4
1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย.....4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....5
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์.....5
2.2 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....6
2.2.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน.....6
2.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง.....6
2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิง.....7
2.2.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า.....8
2.3 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....9
2.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....10
2.4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จากก๊าซสังเคราะห์.....10
2.4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล.....13
2.5 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....15

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....19

3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....19

3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....20

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีและแก๊ส.....22

3.3 วิธีทดลอง.....23

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....23

3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง.....25

3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์.....25

3.3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....26

บทที่ 4 การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....27

4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....27

4.1.1 ผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....27

4.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า.....28

4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต.....31

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ปรับปรุงโดยการเติมโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสอง (นิกเกิล (II) และแมงกานีส (II)).....31

4.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ปรับปรุงโดยการเติมโลหะโครเมียม (III) และเซอโคเนียม (IV).....34

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....38

5.1 สรุปผลการวิจัย.....38

5.2 ข้อเสนอแนะ.....39

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

เอกสารอ้างอิง.....40

ภาคผนวก ก.....42

ภาคผนวก ข.....45

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น.....5

2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยใช้ ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ.....9

2.3 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะ โลกร้อนขึ้น.....13

ก-1 ผลการทดลองแปรค่าอุณหภูมิปฏิกิริยาตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสถึง 425 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม อัตราการป้อนเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ความดันบรรยากาศ.....44

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง.....7

2.2 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว.....8

2.3 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์ ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียส และความดัน 5 เมกะปาสคาล.....12

2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล.....14

3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง.....20

3.2 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....24

4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต.....27

4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า.....28

4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการแปลงผันบนเมทานอลตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....29

4.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์บนเมทานอลตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....29

4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์บนเมทานอลตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....30

4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการแปลงผันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....31

4.7 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมแมงกานีสฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....32

4.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....32

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการแปลงผันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาเซอโคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....34

4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาเซอโคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....35

4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาเซอโคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}.....35

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการใช้พลังงานของโลกเพิ่มขึ้นอยู่ตลอดเวลา เนื่องจากการขยายตัวทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและการขนส่ง แหล่งพลังงานที่สำคัญและมีการใช้ประโยชน์มากที่สุดคือ น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ โดยมีการบริโภคน้ำมันกว่า 54 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี ค.ศ.1986 และเพิ่มขึ้นเป็น 85 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี ค.ศ. 2005 โดยมีการคาดการณ์ว่าการบริโภคน้ำมันจะเพิ่มอีกถึงร้อยละ 75 ในปี ค.ศ. 2010 ตามอัตราการเจริญเติบโตของเศรษฐกิจโลก [1] จากความต้องการในการบริโภคน้ำมันที่เพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องจากการขยายตัวทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็วของโลก ทำให้ในปัจจุบันราคาของน้ำมันมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ นอกจากนี้น้ำมันเป็นพลังงานที่มีจำกัดและมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต ทำให้ในปัจจุบันมีการค้นคว้าและการวิจัยพลังงานทดแทนชนิดอื่นๆ ที่จะมาใช้แทนน้ำมันอย่างต่อเนื่อง เพื่อหาพลังงานทดแทนที่เหมาะสมที่สุดที่จะใช้แทนน้ำมันในอนาคตต่อไป

พลังงานทดแทนที่เหมาะสมในการนำมาใช้แทนน้ำมันจึงควรมีวัตถุดิบที่หาได้ง่ายปริมาณมาก ราคาถูก การนำไปผลิตไม่ส่งผลกระทบต่อราคาในปัจจุบัน มีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำคุ้มค่าต่อการลงทุน สามารถนำไปประยุกต์ใช้แทนน้ำมันได้ง่าย ค่าพลังงานที่ให้ต่อน้ำหนักสูง รวมทั้งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะเป็นพลังงานทดแทนได้จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นโดยเฉพาะคุณสมบัติในการประยุกต์ใช้งานและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ที่มีโพรเพนและบิวเทนเป็นองค์ประกอบหลัก ทำให้สามารถที่จะนำมาใช้ทดแทนกันได้เป็นอย่างดีโดยเฉพาะการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานพาหนะ เนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียง เครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวจึงไม่จำเป็นต้องปรับปรุงเครื่องยนต์หรือถังบรรจุเชื้อเพลิงในการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทน ไดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวทำให้มีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังมีค่าเลขซีเทนที่สูงทำให้สามารถใช้เป็นพลังงานในรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์ดีเซลอีกด้วย

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กทำให้การเผาไหม้เกิดได้อย่างสมบูรณ์ โดยเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์นั้นไม่มีส่วนประกอบของทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์ไม่ก่อให้เกิดฝุ่นละอองเล็ก (Aerosol) ไนโตรเจนออกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการ

เผาไหม้ จึงอาจกล่าวได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานที่สะอาดมาก นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้เซลล์เชื้อเพลงที่อุณหภูมิต่ำ โดยเป็นเชื้อเพลิงที่ไม่มีปัญหาด้านความเป็นพิษ การผลิต การเก็บรักษา และการขนส่ง จึงได้รับการยอมรับให้เป็นพลังงานทดแทนได้ สารไดเมทิลอีเทอร์ยังมีประโยชน์อีกมาก เช่น เป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ในการผลิตโอเลฟินส์เบา เมทิลอะซีเตท ไดเมทิลซัลเฟต แก๊สโซลีนและสารอะโรเมติก เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารผลักดันอากาศ (Aero-propellant) ในขวดสเปรย์แทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons: CFCs) ซึ่งเป็นสารทำลายโอโซนในบรรยากาศได้ [1-3] ปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากเมทานอลผ่านทางก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis Gas) โดยที่ก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้ทั้งจากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน วัสดุชีวมวล หรือแม้แต่ขยะมูลฝอย จึงนับได้ว่าไม่น่าเป็นห่วงต่อการขาดแคลนแหล่งวัตถุดิบของการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่จะเกิดขึ้นในอนาคต

1.2 สมมติฐานของการศึกษา

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล (Methanol Dehydration) ซึ่งเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาพพื้นผิวที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรดหลายตัวถูกใช้ศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาแสดงความโดดเด่นในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์ แต่ปัจจัยของการเสื่อมที่รวดเร็วแบบไม่ผันกลับ (Irreversible Coking) ที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานับว่าเป็นสาเหตุสำคัญที่เกิดกับจุดว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง และยังพบว่าความเป็นกรดสูงจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำลง เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นจำนวนมาก ดังนั้นจึงมีแนวโน้มในการแก้ปัญหาทางหนึ่งคือการลดความเป็นกรดที่พื้นผิวลง เมื่อความเป็นกรดลดลงจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาสามารถควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมได้ดีขึ้น [2-6]

มีรายงานจากนักวิจัยหลายท่านพบว่า ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลสามารถเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ถูกปรับปรุงด้วยการเติมสารฟอสฟอรัส คือสารประกอบอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดการเกิดโค้กและลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและยังมีศึกษาถึงผลของวิธีการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งมีค่าความเป็นกรดที่พื้นผิวปานกลางสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีมากทั้งยังให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ถึงร้อยละ 100 จึงนับว่าอะลูเนียมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ แต่เนื่องจากอะลูเนียมฟอสเฟตมีค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำ จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะบางชนิดลงไปตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูเนียมฟอสเฟตเพื่อเพิ่มจุดว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคาดว่าค่าการแปลงผันของอะลูเนียม

ฟอสเฟตจะเพิ่มขึ้น โดยยังคงจุดเด่นของอะลูเนียมฟอสเฟตไว้ โลหะที่เลือกใช้ในการศึกษานี้คือ โครเมียม นิกเกิล เซอโคเนียมและแมงกานีส

1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.3.1 ศึกษาผลของการเติมโลหะโครเมียม นิกเกิล เซอโคเนียมและแมงกานีสลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสเฟตอะลูมิเนียมต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า

1.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์

1.4 ขอบเขตการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเมทานอลให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) และตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการปรับปรุงโดยการเติมโลหะโครเมียม นิกเกิล เซอโคเนียมและแมงกานีส (ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต: $(Cr\text{-}Al)PO_4$ $(Ni\text{-}Al)PO_4$ $(Zr\text{-}Al)PO_4$ และ $(Mn\text{-}Al)PO_4$) ที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า การทดสอบผลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยวิธีการเพิ่มอุณหภูมิทีละขั้น (Stepwise Raised Temperature) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสถึง 425 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มอุณหภูมิขั้นละ 25 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-Bed Reactor) โดยใช้อัตราการป้อนรวมของไนโตรเจนกับเมทานอลเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่สภาวะมาตรฐาน คือที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บรรยากาศ (Weight Hourly Space Velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}) วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟ (Shimadzu GC 14-B/C-R4A) ประกอบด้วยตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชั่น (Flame Ionization Detector: FID) นำผลจากการทดลองที่ได้มาคำนวณค่าแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด

1.5 ขั้นตอนการวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าทฤษฎีและรวบรวมข้อมูลต่างๆ เกี่ยวกับงานวิจัย

1.5.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะโครเมียม นิกเกิล เซอโคเนียมและแมงกานีส

1.5.3 ศึกษาการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง รวมถึงแผนงานที่ใช้ในการคำนวณหาค่าการแปลงผันของเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกของไดเมทิลอีเทอร์

1.5.4 ทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้น

1.5.5 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดลองและสรุปผลการทดลอง

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล และสามารถนำไปพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้

1.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเสถียรที่สูงให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่า6 ร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์สูง เพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether: DME) หรือที่รู้จักในชื่ออื่นๆ เช่น เมทอกซีมีเทน (Methoxymethane) ออกซีบิสมีเทน (Oxybismethane) อีเทอร์ไม้ (Wood Ether) มีสูตรโมเลกุล C_2H_6O และสูตรโครงสร้าง CH_3-O-CH_3 เป็นก๊าซไร้สีที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยทั่วไปในปัจจุบันไดเมทิลอีเทอร์เกือบทั้งหมดที่ผลิตขึ้นถูกใช้เป็นสารผลักดันอากาศ (Aero-Propellant) ในขวดสเปรย์แทนการใช้สารคลอโรฟลูโรโอคาร์บอน (Chlorofluorocarbons: CFCs) เนื่องจากคลอโรฟลูโรโอคาร์บอนเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและทำลายก๊าซโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโทสเฟียร์ นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสลายตัวไปได้เองในบรรยากาศชั้นโทรโพสเฟียร์และมีความเป็นพิษต่อมนุษย์น้อยมากเมื่อเทียบกับสารคลอโรฟลูโรโอคาร์บอน

ไดเมทิลอีเทอร์ยังมีคุณสมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือ ก๊าซโพรเพน (Propane) และบิวเทน (Butane) เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความดันไอ จุดวาบไฟ นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์ยังสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้เนื่องจากมีค่าเลขซีเทนที่สูง การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับพลังงานเชื้อเพลิงอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [6]

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

2.2 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์

2.2.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

ในประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านไม้และฟืนเป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้ม ทำให้มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเป็นมลภาวะทางอากาศทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมภายหลัง จึงมีการพัฒนาใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้พบว่าสามารถใช้ไดเมทิลอีเทอร์แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากการที่ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางกายภาพที่คล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลวเป็นอย่างมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้มีแนวคิดในการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ทดแทนก๊าซปิโตรเลียมเหลว ซึ่งมีข้อดีกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวในอัดตัวให้เป็นของเหลวได้ง่าย เนื่องจากก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือดที่ต่ำกว่าไดเมทิลอีเทอร์ โดยก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด -42.1 องศาเซลเซียส ส่วนไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือด -25 องศาเซลเซียส ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถอัดตัวเป็นของเหลวโดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส -25 องศาเซลเซียส จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตง่ายกว่าและด้วยคุณสมบัติที่คล้ายกันและไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากสามารถใช้แทนโรงงานที่ผลิตก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย [5-7]

2.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว จึงสามารถนำไดเมทิลอีเทอร์มาเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวโดยไม่จำเป็นต้องทำการปรับปรุงเครื่องยนต์หรือถังบรรจุเชื้อเพลิง แม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์มีค่าความร้อนสุทธิต่อน้ำหนักเป็น 28.90 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 65 ของโพรเพนที่มีค่าความร้อนสุทธิต่อน้ำหนักเป็น 91.25 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อเทียบในขนาดของปริมาตรของถังบรรจุที่เท่ากันแล้วค่าความร้อนที่ได้จะเป็นร้อยละ 85 ของโพรเพนเนื่องจากในสถานะของเหลวไดเมทิลอีเทอร์มีความหนาแน่นมากกว่าโพรเพน 1.37 เท่า แต่ไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถอัดตัวเป็นของเหลวได้ง่ายกว่าจึงมีข้อดีในแง่ของการจัดเก็บและการขนส่ง [6]

นอกจากนี้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ เห็นได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 40-55 ดังแสดงดังตารางที่ 2.1 ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะที่เผาไหม้ นอกจากค่าซีเทนที่สูงกว่าแล้วยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็น

เชื้อเพลิงจึงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และการลดปริมาณเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้ โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน [5-6]

จะเห็นได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์นั้นช่วยลดการเกิดทั้งฝุ่นละออง ซัลเฟอร์ออกไซด์และไนโตรเจนออกไซด์ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงอาจเรียกไดเมทิลอีเทอร์ว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งได้ จากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น [7] พบว่า

1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน

2) การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน

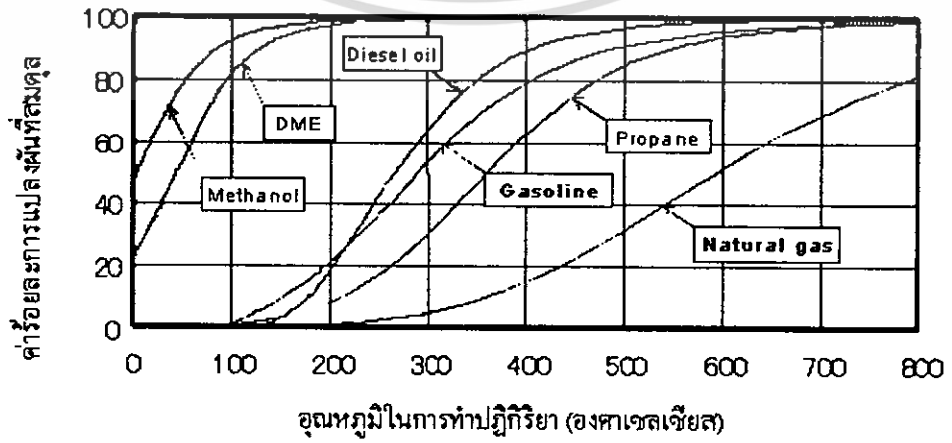
3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30

4) ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนอีกชนิดหนึ่ง เซลเชื้อเพลิงทำงานโดยการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิงทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้เกิดขึ้น หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนทำให้กำเนิดไฟฟ้าและความร้อนเกิดขึ้น [5]

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้ มีเทน เมทานอล เอทานอลและน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำโดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอลดังแสดงในรูปที่ 2.1

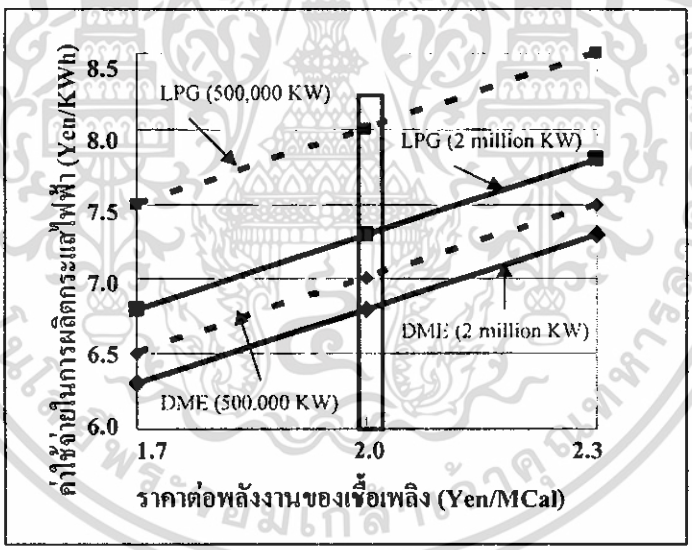


รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [7]

2.2.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ปัจจุบันการนำในประเทศญี่ปุ่นมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเริ่มจากการนำก๊าซปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่ก็เกิดปัญหาในการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไปและมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน

เนื่องจากสาเหตุเหล่านี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) เพื่อทำเป็นก๊าซสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป โดยการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสามารถลดค่าใช้จ่ายของในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.2 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว [7]

จากรูปที่ 2.2 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่ว่ากำลังการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว การปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด คือ ถ่านหิน ก๊าซปิโตรเลียมเหลว และไดเมทิลอีเทอร์ [5-7]

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ [8]

	Coal-fired	Oil-fired	LNG (BTG)	LNG (GTCC)	**DME (BGT)**	**DME (GTCC)**
ประสิทธิภาพการผลิตพลังงาน (LHV-base)	38%	38%	38%	49%	**38%**	**49%**
คาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยจากโรงไฟฟ้า (กรัมของคาร์บอน/กิโลวัตต์ ชั่วโมง)	244.47	189.52	144.98	112.43	**171.09**	**132.69**
ร้อยละเทียบกับการใช้ถ่านหิน	100	78	59	46	**70**	**54**
คาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมดที่ปล่อยออกมา (mining/drilling to generation)	258.43	197.32	164.76	127.77	**213.91**	**165.89**
ร้อยละเทียบกับการใช้ถ่านหิน	100	76	64	49	**83**	**64**

หมายเหตุ LNG: Liquid Natural Gas, GTCC: Gas Turbine Combined Cycle, BGT: Biomass Gasification Technology, LHV: Lower Heating Value

2.3 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็เป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global Warming) ดังแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น [3]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	30 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 ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่น ๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้ว่าเวลาจะผ่านไปนานถึง 500 ปีก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบเกี่ยวกับปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน [1]

2.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดจากปฏิกริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์เป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์มีโครงสร้างคือ CH_3OH ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดังแสดงในสมการที่ (2.1)

$$2CH_3OH(g) \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\leftrightarrow}} CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \qquad (2.1)$$

เมทานอลนั้นสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ การทำปฏิกิริยาจากก๊าซสังเคราะห์ หรือก๊าซที่มีส่วนผสมของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากมีเทนในก๊าซธรรมชาติได้อีกด้วย [9] โดยในปัจจุบันการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทำได้ 2 วิธีหลัก คือ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ และการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

2.4.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์

ในปัจจุบันมีการใช้ก๊าซสังเคราะห์มาผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในญี่ปุ่น เนื่องจากก๊าซสังเคราะห์นั้นสามารถผลิตได้ง่ายและมีแหล่งวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก ซึ่งโดยปกติมักใช้ก๊าซธรรมชาติและถ่านหินเป็นแหล่งผลิต นอกจากนี้ยังสามารถใช้วัตถุดิบอื่นๆ เช่น สารชีวมวล ขยะพลาสติก ของเหลวข้นที่เกิดจากน้ำเน่าเสีย [10] เนื่องจากแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้เมื่อทำการเผาไหม้แล้วจะเกิดก๊าซสังเคราะห์ขึ้น ทำให้ไม่ต้องกังวลเรื่องของการขาดแคลนวัตถุดิบในการผลิต

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเริ่มจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นเมทานอลดังสมการที่ (2.2)

$$2CO(g) + 4H_2(g) \rightarrow 2CH_3OH(g) \qquad (2.2)$$

จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ดังสมการที่ (2.3) เมื่อรวมจะได้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ดังสมการที่ (2.4)

$$2CH_3OH(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \qquad (2.3)$$

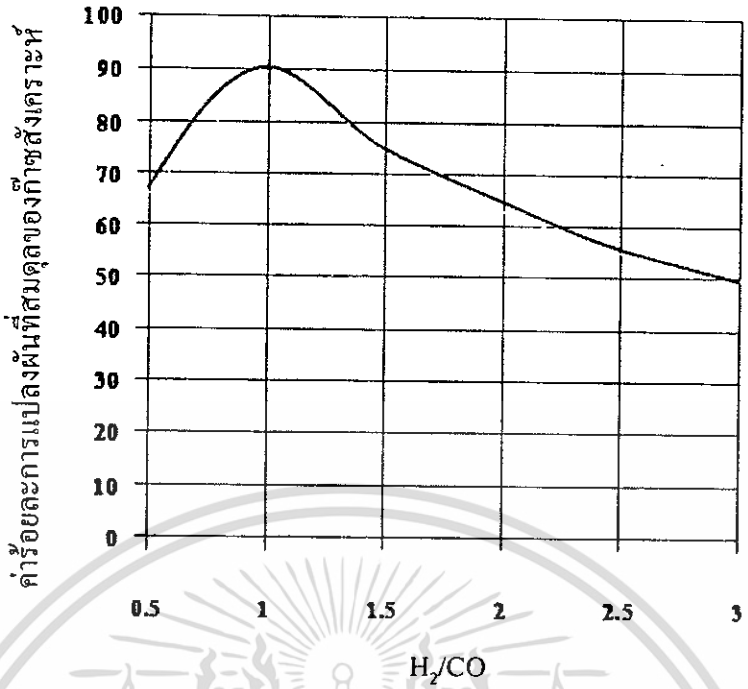
$$2CO(g) + 4H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \qquad (2.4)$$

แต่ในการทำปฏิกิริยาอาจมีปฏิกิริยาวอเทอร์ก๊าซชิฟเกิดขึ้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่น้ำในระบบจะเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.5) ทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์เปลี่ยนไปดังสมการที่ (2.6)

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2 \qquad (2.5)$$

$$3CO(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + CO_2(g) \qquad (2.6)$$

ในปฏิกิริยาที่ (2.4) จะมีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 ส่วนในปฏิกิริยาที่ (2.6) จะมีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเท่ากับ 2 ซึ่งจะมีข้อเสียคือจะได้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลน้อยกว่าการที่มีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ซึ่งจะแสดงดังรูปที่ (2.3) จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) เท่ากับ 1 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลมากที่สุด



รูปที่ 2.3 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์ ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียสและความดัน 5 เมกะปาสคาล [5]

ถ้าหากใช้ก๊าซธรรมชาติที่มีส่วนประกอบของก๊าซมีเทนในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงแต่สามารถทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง (Reforming) ได้ ดังปฏิกิริยาที่ (2.7)

$$2CH_4(g) + O_2(g) + CO_2(g) \rightarrow 3CO(g) + 3H_2(g) + H_2O(g) \qquad (2.7)$$

เมื่อทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งดังสมการจะได้ผลิตภัณฑ์คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจนและน้ำ ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ ได้ต่อไป [10]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์ บทความวิจัยหลายๆ ฉบับรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al_2O_3 ซึ่งมีความเป็นกรดค่อนข้างสูงและพบว่าตำแหน่งว่องไวที่มีความเป็นกรดสูงจะทำให้ผลิตสารโอลิฟินส์ได้มาก ในขณะที่ตำแหน่งว่องไวที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าจะผลิตสารอีเทอร์ได้มากกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเป่นกรดค่อนข้างสูง ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาไปช่วงเวลาหนึ่งจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ตำแหน่งว่องไวมีจำนวนลดลงและมีผลทำให้อายุการใช้งานลดลงเช่นกัน [1-3] ดังนั้น จึงอาจแก้ไขโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจนหรือไอน้ำ เพื่อให้โค้กทำปฏิกิริยากับก๊าซเหล่านี้กลายเป็นสารประกอบ

หลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนกลายเป็นก๊าซมีเทนหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

จากลักษณะของ γ-Al_2O_3 พบว่ามีการวิจัยโดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al_2O_3 ด้วยซิลิกอน [1] หรือฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al_2O_3 จึงมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า และจากการวิจัยของ Yaripour และคณะ [2] ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al_2O_3 มาปรับปรุงร่วมกับฟอสฟอรัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ พบว่าจะได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูง โดยมีค่าประมาณร้อยละ 90 และมีค่าการแปลงผันของเมทานอลประมาณร้อยละ 80 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง [2] ดังนั้นจากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ทำให้มีการคาดเดาว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะสามารถผลิตสารไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีเหมือนกับการให้ตัวเร่งปฏิกิริยา γ-Al_2O_3 ในสภาวะความเป็นกรดที่ต่ำกว่าและมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า

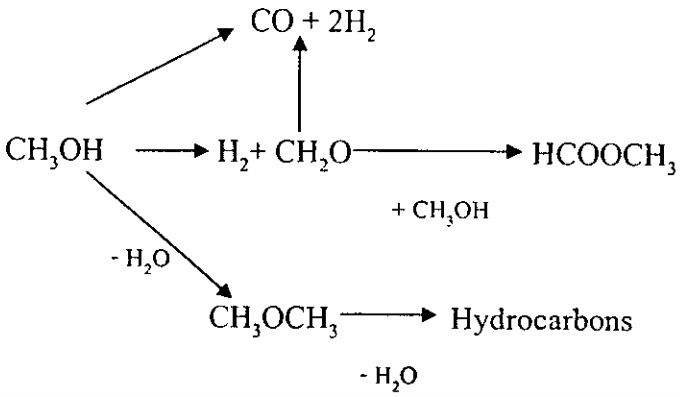
แต่เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์นั้นมีราคาที่สูงและมีการควบคุมในการซื้อขาย และในการทำปฏิกิริยาจะต้องเปลี่ยนจากก๊าซสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของเมทานอลก่อน ทำให้ตัดสินใจในการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอลแทนการสังเคราะห์จากก๊าซสังเคราะห์โดยตรง

2.4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นเล็กน้อย มีฤทธิ์กัดกร่อน และทำลายระบบประสาท สามารถเป็นอันตรายได้หากเข้าสู่ร่างกาย เมทานอลสามารถเป็นเชื้อเพลิงสะอาด และสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ โดยวัดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วยค่าซีเทน ซึ่งเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ หากมีค่าสูงแสดงว่ามีการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์อย่างสมบูรณ์ จึงเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ไม่มีควันดำ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แต่สำหรับเมทานอลจะมีค่าซีเทนต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 จึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ แต่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สโซลีน เป็นต้น [9] ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยโดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วสมการที่ (2.1)

$$2CH_3OH(g) \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\leftrightarrow}} CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \qquad (2.1)$$

จากปฏิกิริยาข้างต้น เมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์คือไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน นอกจากนี้เมทานอล สามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นได้หลายปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล [11]

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 ปฏิกิริยาหลักดังนี้ คือ ปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) โดยสามารถสลายตัวเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้ ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ฟอร์มัลดีไฮด์นั้นสามารถสลายตัวเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้เช่นกันหรืออาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์เมตได้ สำหรับปฏิกิริยาสุดท้ายคือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น พาราฟิน โอเลฟินส์ [12]

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลคือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โอลิฟินส์จากเมทานอล (Methanol To Olefins: MTO) ซึ่งเป็นการขจัดน้ำต่อเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งมักจะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงโดยทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอีเทอร์สามารถเปลี่ยนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน

กระบวนการสังเคราะห์โอลิฟินส์จากไดเมทิลอีเทอร์ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยจะทำการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์เป็นแก๊สโซลีนหรือโอเลฟินส์เบาบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ซึ่งมีความเป็นรูพรุนสูงจากช่องว่างในโมเลกุล ค่าการแปลงผันของกระบวนการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์สู่ไฮโดรคาร์บอนประกอบไปด้วย ปฏิกิริยาการเกิดโอเลฟินส์ (โดยเฉพาะเอทิลีนและโพรพิลีน) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนโอเลฟินส์ไปเป็นสารอะโรเมติกและพาราฟินส์เป็นวัฏจักร โดยปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนแสดงในสมการที่ (2.8)

$$CH_3OCH_3 \rightarrow C_2 - C_4(Olefins) \rightarrow Aromatic \rightarrow Parafins \qquad (2.8)$$

เนื่องจากค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นคุณสมบัติสำคัญในรูปแบบของการกระจายผลิตภัณฑ์และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโอเลฟินส์เบาสามารถทำให้เพิ่มขึ้นได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเป็นกรดไม่สูงเกินไป (ซีโอไลต์ที่ที่มีอัตราส่วน SiO_2 ต่อ Al_2O_3 สูงมีค่าความเป็นกรดที่ต่ำ) และเลือกใช้สภาวะปฏิบัติการเช่น อุณหภูมิ ความดัน

และอัตราการป้อนของไดเมทิลอีเทอร์ให้เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เพื่อไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารโอลิฟินส์เปลี่ยนเป็นสารอะโรเมติกตามปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 คือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่ถูกใช้ในการศึกษานี้ โดยใช้อัตราส่วนของ SiO_2 ต่อ Al_2O_3 อยู่ที่ 30 50 80 และ 150 อัตราส่วนนี้จะแสดงให้เห็นความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการกำหนดการกระจายของผลิตภัณฑ์และอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้เราจะมองไปที่ H-ZSM-5 ซึ่งใช้อัตราส่วน SiO_2 ต่อ Al_2O_3 เท่ากับ 150 เนื่องจาก H-ZSM-5 ให้ค่าการเลือกเกิดของโอเลฟินส์สูงสุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีพื้นที่ผิว 425 ตารางเมตรต่อกรัมและภายในโครงสร้างประกอบด้วยช่องว่างมากมาย ซึ่งมีขนาด 5.1 x 5.5 Å และมีช่องว่างที่เป็นโพรงขนาด 5.4x5.6 Å เมื่อทดลองที่ปฏิกิริยาที่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและอัตราการป้อนของไดเมทิลอีเทอร์อยู่ที่ 20 h^{-1} พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดโอเลฟินส์เบา (C_2-C_4) สูงถึงร้อยละ 60 โดยน้ำหนักและหลังจากปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ดำเนินการเป็นเวลา 200 ชั่วโมงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดิมและไม่มีการเปลี่ยนแปลงกระจายของผลิตภัณฑ์

2.5 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เป็นที่ทราบกันดีว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการความเป็นกรดในการเร่งปฏิกิริยา Fu และคณะ [13] ได้ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง เช่น H-ZSM-5 และ Steam De-Aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิสเช่น แกมมาอะลูมินา (γ -Al_2O_3) ในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามความเป็นกรดที่สูงจะส่งผลทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและโค้ก (Coke) มากขึ้น ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสจะเริ่มเกิดโค้กขึ้นและจะเกิดมากที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินามีค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ในรายงานนี้ยังมีการทดลองพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาด้วยไทเทเนียมซัลเฟต ($Ti(SO_4)_2$) ทำให้เพิ่มจำนวนและความแรงของพื้นผิวความเป็นกรดบรอนสเตดและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน และพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสถึง 320 องศาเซลเซียสนั้นไม่มีการเกาะติดของไฮโดรคาร์บอนและโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลเฟตบนแกมมาอะลูมินา ($Ti(SO_4)_2$/ γ -Al_2O_3) ในการศึกษานี้จึงได้สรุปว่าการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแรงของกรดแบบบรอน สเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อการแปลงผันของเมทานอล

ในปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เนื่องจากแกมมาอะลูมินานั้นมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินานั้นมีข้อเสียการเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible

Coking) ซึ่งจะเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง จึงมีการศึกษาในการลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาลง รวมทั้งการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่จะนำมาใช้ทดแทน โดยมีงานวิจัยพบว่าการเติมฟอสฟอรัสลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาเพื่อให้เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) สามารถลดปริมาณการเกิดของโค้กและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้ [14] ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกหนึ่งชนิดที่น่าสนใจ

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นมีโครงสร้างทั้งโครงสร้างแบบผลึก (Crystalline) และโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) Kumar และคณะ [15] ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และวิธีการฝังเคลือบ (Impregnate) ในอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1 โดยใช้อะลูนิเนียมไนเตรต ($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) ในสัดส่วนของอะลูมิเนียมและใช้กรดฟอสฟอริส (H_3PO_4) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) ในสัดส่วนของฟอสฟอรัส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานทั้งหมด ส่วนการเตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบ การใช้กรดฟอสฟอริสเป็นสัดส่วนของฟอสฟอรัสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน แต่การใช้แอมโมเนียมไฮโดรเตนฟอสเฟตจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบผลึก เมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐานมีความว่องไวที่สูงกว่าลักษณะโครงสร้างแบบผลึก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงช่วง 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะความว่องไวสูงขึ้นมาก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานที่เตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบความว่องไวจะลดลง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจากแบบอสัณฐานเป็นโครงสร้างแบบผลึกเกิดขึ้นทำให้ความว่องไวลดลง จึงอาจสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่ดีกว่าและช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 350 องศาเซลเซียสขึ้นไป

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเมื่อทำการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลพบว่าจะให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงแต่มีความการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำ จึงได้มีแนวความคิดที่จะทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยการเติมโลหะที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดเพิ่มลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา จากรายงานของ Chatterjee [16] ได้ทำการคำนวณผลกระทบของการเติมโลหะต่างๆ ลงบนอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบโครงสร้างผลึก (AlPOs) ว่ามีผลอย่างไรต่อความเป็นกรดทั้งแบบบรอนสเตดและลิวอิสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโลหะไอออนที่มีวาเลนท์อิเล็คตรอน 2 ตัว (Bivalent Cation) หรือโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็น 2 นั้น Mg^{2+} และ Mn^{2+} มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงที่สุด

ตามด้วย Cr^{2+} Fe^{2+}และ Co^{2+} ตามลำดับ ส่วนโลหะไอออนที่มีวาเลนท์อิเล็คตรอน 3 ตัว (Trivalent Cation) หรือโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็น 3 พบว่า Cr^{3+} มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงที่สุดตามด้วย Al^{3+} Mn^{3+} Fe^{3+} และ Co^{3+} ตามลำดับ จากข้อมูลนี้จึงมีแนวคิดที่จะเติมโลหะโครเมียม (III) และโลหะแมกนีเซียม (II) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อเพิ่มปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคาดว่าปริมาณกรดที่มากขึ้นจะช่วยเพิ่มค่าการแปลงผันของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตในปฏิกิริยาการแปลงผันเมทานอล

จากการรายงานของ Xu [17] พบว่ามีโลหะที่มีความเป็นกรดหลายชนิดจะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งเชื่อว่าน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับบนจุดว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เมทานอลไม่สามารถเข้าไปจับเพื่อทำปฏิกิริยาได้ มีการรายงานว่าเซอโคเนียมนั้นมีความทนทานต่อน้ำในการทำปฏิกิริยาที่มีน้ำร่วมด้วย [18] Ludmány และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไซโคลเฮกซานอล เมทานอล และเพนทานอล พบว่าการเกิดน้ำขึ้นในปฏิกิริยาทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในระบบสามารถแทรกตัวเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ การแทรกตัวของน้ำจะสามารถนำแอลกอฮอล์แทรกตัวเข้าไปพร้อมกัน ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดียิ่งขึ้น และเนื่องจากรูปแบบโครงสร้างต่างๆของเซอโคเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและไทเทเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมีความคล้ายคลึงกัน ทำให้คุณสมบัติของเซอโคเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตอาจมีความคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ดังนั้นเซอโคเนียม (Zr^{4+}) จึงเป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจในการนำมาเติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

นอกจากนั้นยังมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตมาศึกษาการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของสารชนิดอื่น โดย Asghari และคณะ [20] ได้มีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต โดยทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของฟรุกโตสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ในกระบวนการแบบกะ ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของฟรุกโตสถึงประมาณร้อยละ 80 และมีค่าร้อยละการเลือกของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงถึงร้อยละ 61 โดยไม่พบผลิตภัณฑ์จากการเติมน้ำกลับ (Rehydration) และตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตยังสามารถทำให้คืนสภาพนำกลับมาใช้ใหม่โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา

จากผลงานวิจัยของวัชรากรณ์ ปราณีและคณะ [21] การเปลี่ยนเอทานอลในปฏิกิริยาขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเพื่อให้ได้เอทิลีนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาได้แก่ นิกเกิลฟอสเฟตและอะลูมิเนียมฟอสเฟต พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 องศาเซลเซียสถึง 450 องศาเซลเซียส แนวโน้มในการเลือกเกิดของเอทิลีนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นในทางกลับกันแนวโน้มในการเลือกเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์จะลดลง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของเอทิลีนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต หรืออาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตมีความเป็นกรดที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

72138

อะลูมิเนียมฟอสเฟต เนื่องจากความเป็นกรดสูงจะเพิ่มโอกาสในการเกิดโอลิฟินส์และลดโอกาสการเกิดสารอีเทอร์ลง

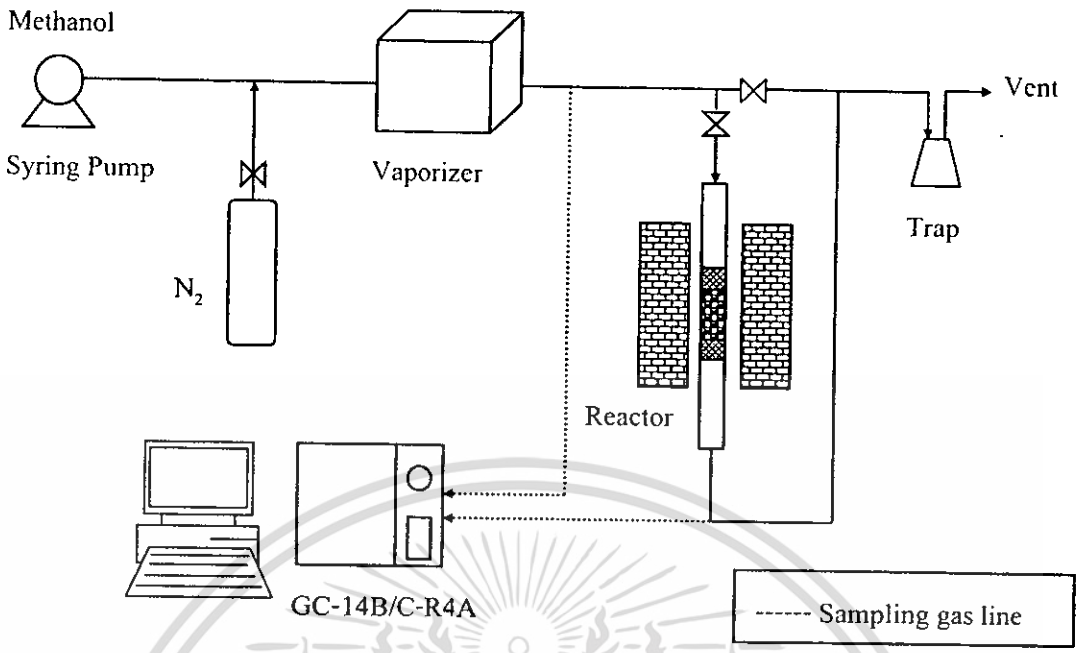
นอกจากนี้จากการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตในห้องทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงมาก (ประมาณร้อยละ 90) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ความเป็นกรดที่สูงกว่าของนิกเกิลฟอสเฟตแต่กลับให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนี้ ทำให้การเติมโลหะนิกเกิล (Ni^{2+}) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเป็นทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มพื้นที่ผิวที่มีความเป็นกรดที่น่าสนใจอีกทางหนึ่ง

บทที่ 3
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ (Syring Pump) เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ (Vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที (Weight Hourly Space Velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}) ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาให้คงที่ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (Shimadzu, GC-14B) และเครื่องประมวลผล (Shimadzu, C-R4A) โดยในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้นกระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่องดักจับโดยตรงโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้วกระแสของเมทานอลจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ หลังจากทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะส่งไปวิเคราะห์และประมวลผลด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ ผลิตภัณฑ์ส่วนที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์จะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นง่ายเพื่อป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความร้อน (Heating Tape) เพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่างๆ โดยควบคุมอุณภูมิให้คงที่ที่ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง

3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1. ปั๊มไซริงค์ยี่ห้อ KdScience เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตรการไหลของเมทานอลคงที่ โดยในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

2. เครื่องระเหย (Vaporizer) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ

3. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนี้ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีหลอดแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5 กรัม และเส้นใยควอทซ์

4. อุปกรณ์ดักจับสาร โดยดักจับสารที่ควบแน่นได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็นเพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม

5. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B เป็นเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph) ที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ก๊าซโครมาโตกราฟเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสมที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Compound) เมื่อสารตัวอย่างถูกผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่มีตัวแยกเป็นเฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) สารผสมดังกล่าวจะถูกแก๊สที่เป็นเฟสเคลื่อนที่ซึ่งก็คือก๊าซพา (Carrier Gas) ชะออกจากคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) ส่วนประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากคอลัมน์ด้วยเวลาที่ต่างกัน อันเนื่องมาจากการกระจายของสาร

ผสมในระหว่างเฟสทั้งสองที่ต่างกัน และสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้น จะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

ในการทดลองนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ มีส่วนประกอบหลักๆดังนี้

5.1 แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาจะทำหน้าที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่างจากบริเวณฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์และตัววัดสัญญาณ โดยแก๊สพานั้นควรมีอัตราการไหลที่คงที่สม่ำเสมอ แก๊สพาที่ใช้ควรหาง่ายปลอดภัย เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง เพราะถ้ามีสิ่งเจือปนจะทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลงและทำให้ตัววัดสัญญาณเสื่อมคุณภาพเร็ว แก๊สพาทั่วไปที่นิยมใช้คือ ไนโตรเจน อาร์กอน ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์อาจถูกนำมาใช้บ้าง ในการเลือกใช้แก๊สพาชนิดใดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดสัญญาณ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สพา

5.2 คอลัมน์แยกสาร (Column)

คอลัมน์จัดเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้แยกองค์ประกอบต่างๆ ของสารตัวอย่าง ในการทดลองนี้ใช้คอลัมน์ 2 ชนิด คือ Porapak T และ Molecular Sieve 13X โดยใช้ Porapak T เพื่อแยก คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์เมตและมีเทน ส่วนของ Molecular Sieve 13X นั้นใช้แยกคาร์บอนมอนนอกไซด์และแก๊สไนโตรเจน

5.3 ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณจึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ให้สภาพไฟที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

โดยทั่วไปลักษณะที่ดีของตัววัดสัญญาณนั้น ควรมีความไวหรือสภาพไวในการตรวจวัดสูง (High Sensitivity) มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจหาสาร (Selectivity) และมีเสถียรภาพ (Stability) ซึ่งตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการทดลองนี้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) โดยหลักการของตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน คือ วัดสัญญาณการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดที่มีสภาพนำความร้อนต่างไปจากแก๊สพา ซึ่งในการทดลองเมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านไปยังเส้นลวดความต้านทาน (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะถ่ายเทความร้อนส่วนหนึ่งให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในตัววัดสัญญาณ จากนั้นตัววัดสัญญาณจะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัด

สัญญาณชนิดนำความร้อนมาวิเคราะห์ แก๊สไนโตรเจน น้ำ ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์เมด มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์และเมทานอล

สำหรับตัววัดสัญญาณชนิดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน เป็นตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ในการทดลองนี้ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน เมื่อแก๊สพาและสารตัวอย่างผ่านออกจากคอลัมน์เข้าไปสู่เปลวไฟจะเกิดการไอออไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปที่ลำของเปลวไฟ (Flame Jet) ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างเปลวไฟกับอิเล็กโทรด ซึ่งจะออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะถูกขยายด้วยตัวขยายสัญญาณ (Amplifier) แล้วส่งสัญญาณไปยังส่วนบันทึกข้อมูล (Recorder) ได้เป็นโครมาโตแกรมออกมาซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน ในการหาปริมาณไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยการใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชันควบคู่ไปกับการใช้ตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อน เนื่องจากคอลัมน์ Porapak T ไม่สามารถแยกไดเมทิลอีเทอร์กับฟอร์มัลดีไฮด์ได้ จึงต้องใช้ตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชัน ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของไดเมทิลอีเทอร์ได้แต่ไม่ตอบสนองต่อสัญญาณของฟอร์มัลดีไฮด์ แล้วนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิดเฟลมไอออไนเซชันมาเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิดนำความร้อนทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของไดเมทิลอีเทอร์ได้

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีและแก๊ส

3.2.1 เมทานอล (99.8%, LABSCAN)

3.2.2 แก๊สไนโตรเจน (99.99%, PRAXAIR)

3.2.3 แก๊สฮีเลียม (99.995%, PRAXAIR)

3.2.4 อากาศ (AIR ZERO GRADE, PRAXAIR)

3.2.5 แก๊สไฮโดรเจน (99.99%, PRAXAIR)

3.2.6 สารตั้งต้นที่ใช้

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

NH_4OH ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตร (BDH)

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

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

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

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

$Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (ALDRICH)

3.2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเกรดการค้า (KANTO CHEMICAL CO., INC.)

3.3 วิธีทดลอง

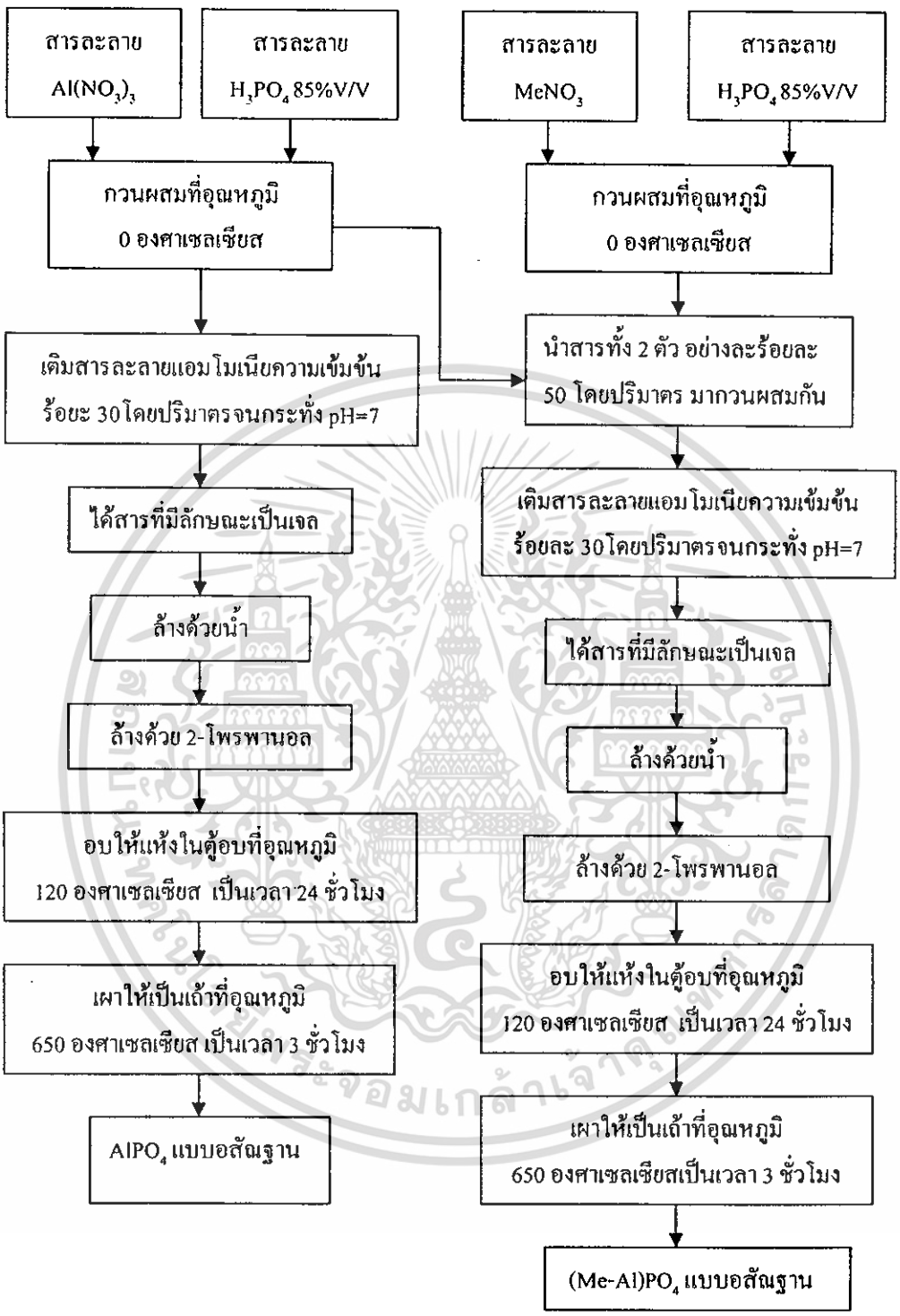
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [22] ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยคาดว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะแบบอสัณฐาน โลหะที่เลือกเพื่อทำการเติมในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตคือ โครเมียม นิกเกิล เซอโคเนียมและแมงกานีส

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตใช้อะลูมิเนียมไนเตรต ($Al(NO_3)_3$) เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม และใช้สารละลายกรดฟอสฟอริค (H_3PO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตรเป็นแหล่งของฟอสฟอรัส โดยนำมากวนผสมที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และปรับค่าความเป็นกรดด่าง (pH) ด้วยสารละลายแอมโมเนียมจนกระทั่งเป็นกลาง (pH = 7) ลักษณะของสารที่ได้จะอยู่ในรูปของเจล ทำการกรองด้วยความดัน ล้างด้วยน้ำและโพรพานอลเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออก อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเผาให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยา

ในการเติมโลหะลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ใช้สารโลหะไนเตรท ($MeNO_3$) เป็นแหล่งของโลหะที่จะเติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เติมสารละลายกรดฟอสฟอริคที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส นำมากวนผสมรวมกับอะลูมิเนียมไนเตรตและสารละลายกรดฟอสฟอริคที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสเช่นกัน ปรับค่าให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียม ลักษณะของสารจะอยู่ในรูปเจลเช่นเดียวกับอะลูมิเนียมฟอสเฟต ยกเว้นการเติมนิกเกิลที่ให้ลักษณะเป็นตะกอนข้น นำสารที่ได้ทำการกรองด้วยความดัน ล้างด้วยน้ำและโพรพานอล อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เผาให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยจากการเตรียมทั้งหมดจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 5 ชนิดคือ $AlPO_4$, $(Cr\text{-}Al)PO_4$, $(Ni\text{-}Al)PO_4$, $(Zr\text{-}Al)PO_4$ และ $(Mn\text{-}Al)PO_4$

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 ชนิดจะนำไปทดสอบปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกัน นอกจากนี้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำไปวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

1. เปิดเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟและระบบบันทึก (Recorder) ข้อมูลเพื่อรอให้สัญญาณพื้นฐาน (Baseline) ของเครื่องคงที่

2. เปิดแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา

3. วัดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลและปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลที่คงที่ประมาณ 52 มิลลิลิตรต่อนาที

4. เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล (Vaporizer) โดยกำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เมทานอลเปลี่ยนจากสภาวะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลองต่อไป

5. บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นในปั๊มไซริงค์ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

6. ปรับตั้งค่าของปั๊มไซริงค์ให้มีอัตราการไหลคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

7. เปิดปั๊มไซริงค์เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอลและเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์

8. วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในแก๊สพารอจนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมลจึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้ว ลงในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณ 0.5 กรัมโดยบรรจุเส้นใยควอทซ์ (Quartz Wool) ก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำท่อแก้วบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง

2. ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัวควบคุม โดยอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาคือ 150 องศาเซลเซียสถึง 425 องศาเซลเซียส

3. เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนและอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่แล้วจึงเปลี่ยนวาล์วให้กระแสเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้เมทานอลทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา

4. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์บางส่วนจะถูกส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ ส่วนที่เหลือจะไหลผ่านอุปกรณ์ดักจับไอและปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ

3.3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์ผลการทดลองนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟทำการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้

$$\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} = \frac{\text{จำนวนโมลขาเข้าของเมทานอล} - \text{จำนวนโมลขาออกของเมทานอล}}{\text{จำนวนโมลขาเข้าของเมทานอล}} \times 100$$

$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในเมทานอลที่ถูกใช้ในปฏิกิริยา}} \times 100$$

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

ค่าต่างๆ นั้นโดยวัดเทียบจากพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ โดยจำนวนโมลขาเข้าของเมทานอลคิดจากความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนก่อนทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนค่าอื่นๆ นั้นคำนวณจากผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

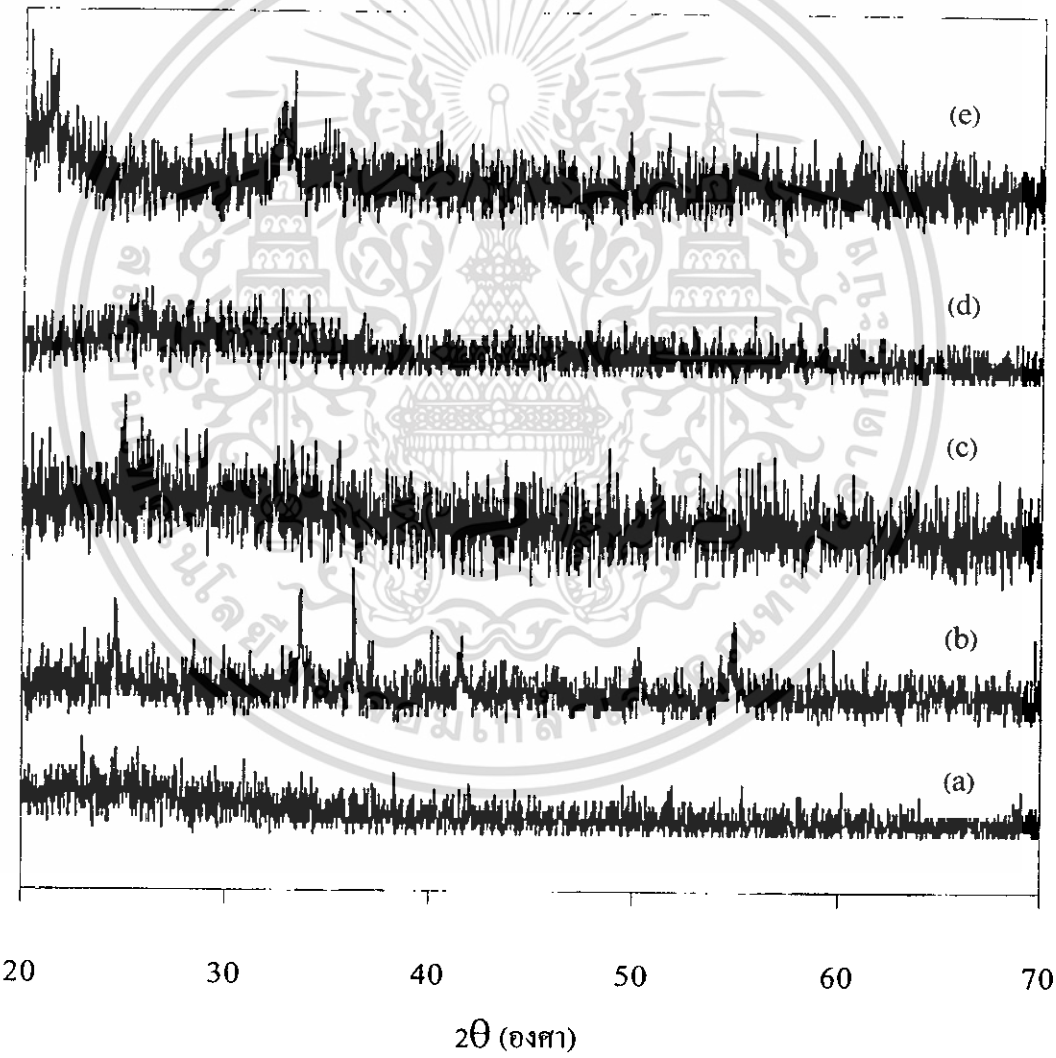
บทที่ 4

การทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

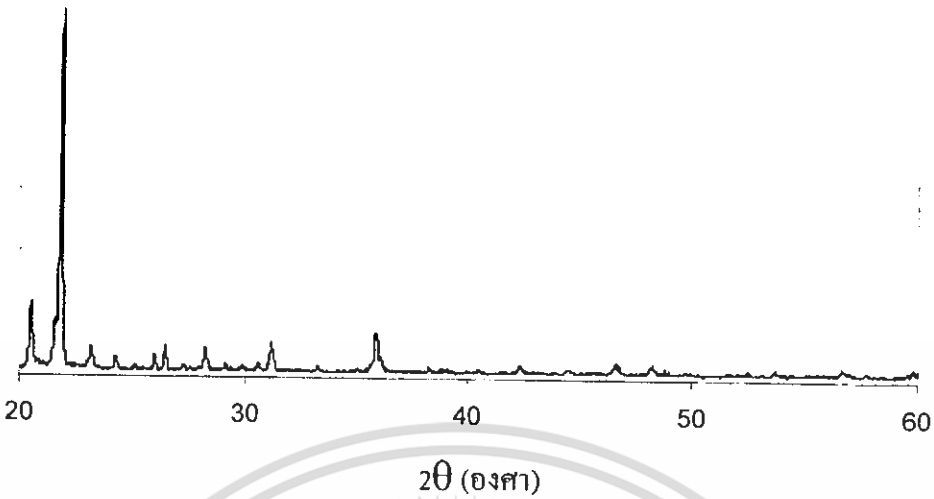
4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบรูปแบบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้ง 5 ชนิดดังแสดงในรูปที่ 4.1 ส่วนผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยพบว่ามีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดย (a) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (b) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Cr\text{-}Al)PO_4$ (c) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni\text{-}Al)PO_4$ (d) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Zr\text{-}Al)PO_4$ และ (e) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Mn\text{-}Al)PO_4$



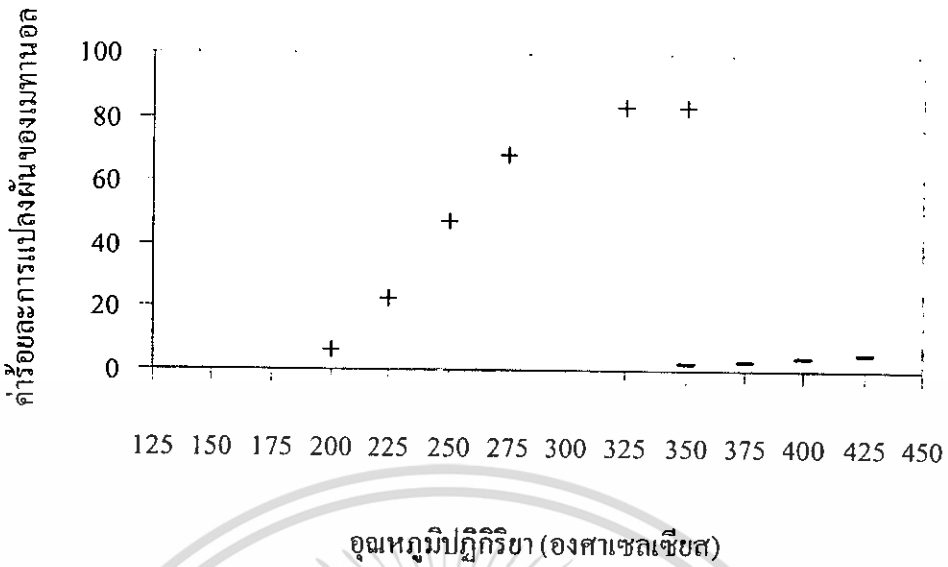
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า

เมื่อเปรียบเทียบรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [22] ทั้งหมดมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) ตามการคาดการณ์ ซึ่งแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าที่มีลักษณะเป็นแบบผลึก (Crystalline) อย่างชัดเจน ส่วนผลที่มีความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมได้แสดงให้เห็นว่าเกิดการเติมโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพิ่มขึ้น

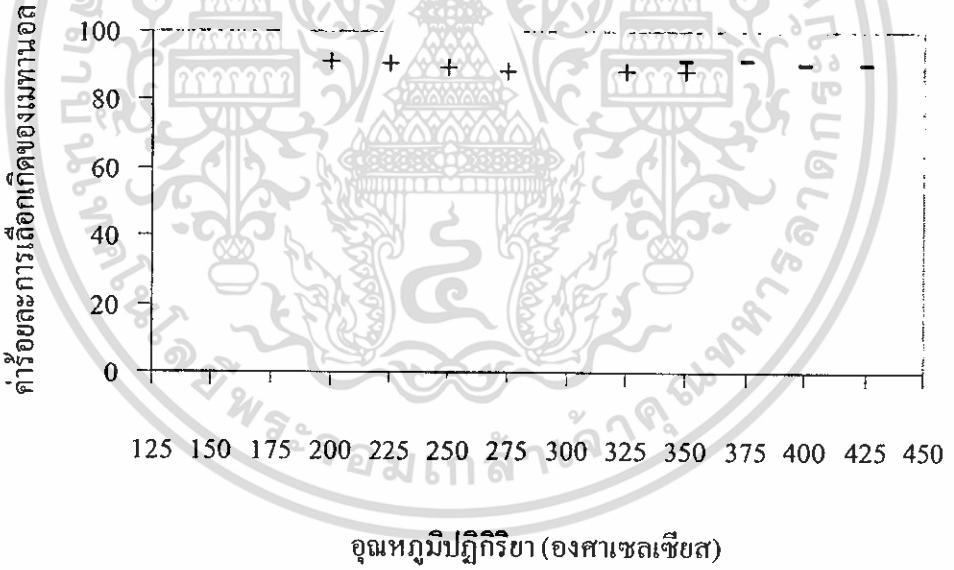
ในส่วนของผลการทดลองในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ พบว่าผลการทดลองมีความน่าสนใจโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อ 4.2 และ 4.3 ต่อไป

4.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า

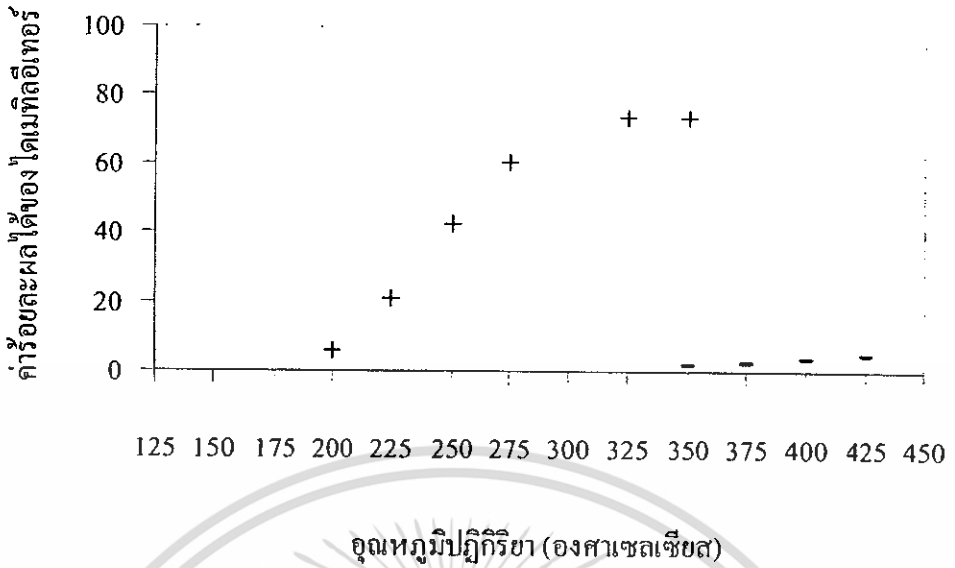
จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลแตกต่างจากการคาดการณ์ แต่ยังคงค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าโดยผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าดังแสดงในรูปที่ 4.3 ถึงรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ และ (-) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ เกรดการค้า



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ WHSV (เมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ และ (-) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ เกรดการค้า



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ และ (-) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ เกรดการค้า

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีการที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [22] ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงกว่าที่คาดการณ์ไว้ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าจะเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจน ดังรูปที่ 4.3 โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลถึงร้อยละ 83.7 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลเพียงร้อยละ 1.7

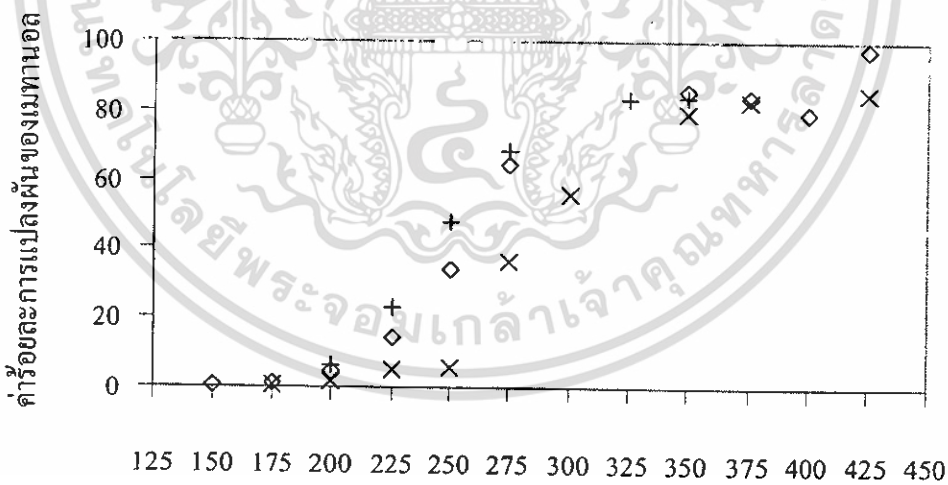
เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์พบว่าผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นการทดลองทำปฏิกิริยาพบว่ามีผลิตภัณฑ์หลักเพียง 2 ชนิดเท่านั้นคือ ไดเมทิลอีเทอร์และฟอร์มัลดีไฮด์ ส่วนผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ เมทิลฟอร์เมตและมีเทนที่อาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงนั้น [11, 12] มีปริมาณที่น้อยมาก โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่าเล็กน้อย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีแนวโน้มต่ออุณหภูมิไปในทิศทางเดียวกันคือ เมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จะลดลงดังรูปที่ 4.4 ส่วนแนวโน้มของร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์มีลักษณะเดียวกับแนวโน้มของค่าการแปลงผันของเมทานอล เนื่องจากผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าการแปลงผันของเมทานอล

4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต

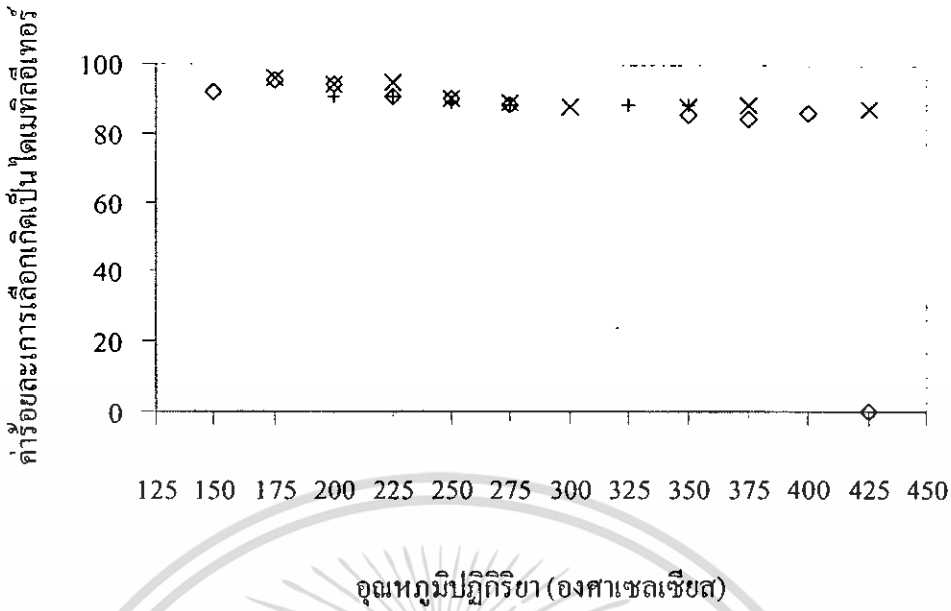
ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตอาจแบ่งได้ออกเป็น 2 ส่วน ตามลักษณะของผลการทดลองและคุณสมบัติของโลหะที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ปรับปรุงโดยการเติมโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสอง (นิกเกิล (II) และแมงกานีส (II))

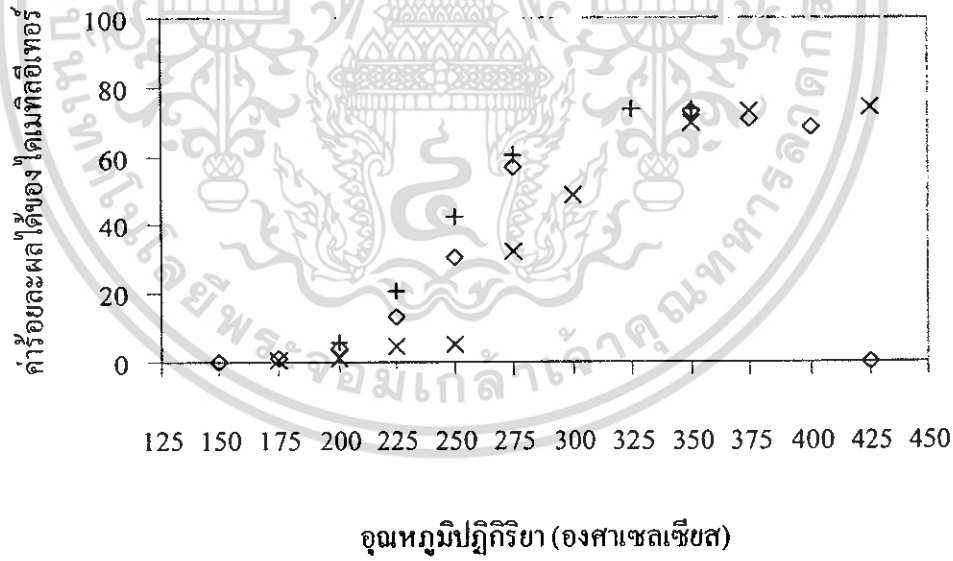
จากผลการทดลองพบว่าการเติมโลหะนิกเกิลและแมงกานีสนั้นส่งผลทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตลดลง นอกจากนี้ยังมีผลต่อค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์อีกด้วย โดยผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสอะลูมิเนียมฟอสเฟตดังแสดงในรูปที่ 4.6 ถึงรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (◇) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni\text{-}Al)PO_4$ และ (X) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Mn\text{-}Al)PO_4$



รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (◊) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni\text{-}Al)PO_4$ และ (X) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Mn\text{-}Al)PO_4$



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (◊) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni\text{-}Al)PO_4$ และ (X) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Mn\text{-}Al)PO_4$

เมื่อพิจารณาค่าการแปลงผันของเมทานอลพบว่าเมื่อเติมโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสองลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตกลับทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยเฉพาะการเติมแมงกานีสนั้นทำให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลต่ำลงอย่างเห็นได้ชัดดังรูปที่ 4.6 อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงนี้ยังคงให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงดังรูปที่ 4.7 โดยพบผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ฟอร์มัลดีไฮด์ เพียงชนิดเดียวเช่นกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($(Ni\text{-}Al)PO_4$) ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอล (รูปที่ 4.6) ค่าร้อยละการเลือกเกิด (รูปที่ 4.7) และร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ (รูปที่ 4.8) ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ยกเว้นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni\text{-}Al)PO_4$ ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการแปลงผันของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 97 แต่กลับไม่พบปริมาณของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยคาดว่าไดเมทิลอีเทอร์จะเปลี่ยนเป็นสารโอเลฟินส์เบาเช่นเอทีลีนและโพรพิลีนที่อุณหภูมินี้ดังสมการการการถ่ายโอนไฮโดรเจนในสมการที่ (2.8)

$$CH_3OCH_3 \rightarrow C_2 - C_4(Olefins) \rightarrow Aromatic \rightarrow Parafins \qquad (2.8)$$

ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่เพิ่มขึ้นจึงอาจเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเคลื่อนที่ไปด้านหน้าจากการที่ไดเมทิลอีเทอร์ถูกใช้ในปฏิกิริยาสังเคราะห์โอเลฟินส์ และเมื่อสังเกตลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni\text{-}Al)PO_4$ หลังการทำปฏิกิริยาที่ 425 องศาเซลเซียสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสีดำทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดโค้กในปฏิกิริยาการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์เป็นโอเลฟินส์เบา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานี้จึงไม่เหมาะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิสูง

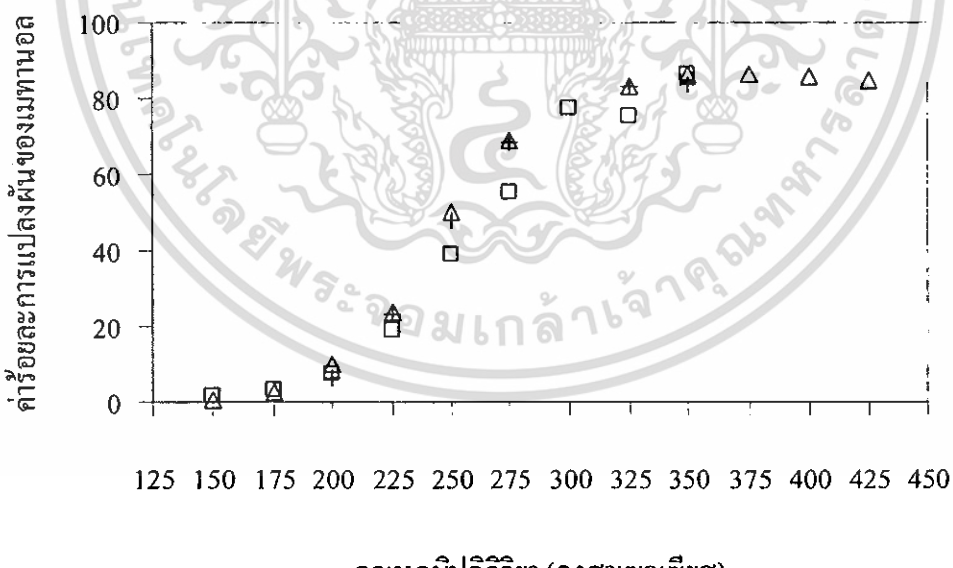
ตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($(Mn\text{-}Al)PO_4$) ที่มีรายงานว่ามีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงสุดในโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสอง [16] กลับให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำลงอย่างมาก (รูปที่ 4.6) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา ($(Mn\text{-}Al)PO_4$) ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (รูปที่ 4.7) โดยให้ค่าถึงร้อยละ 96.1 ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเริ่มเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงด้วยการเติมโลหะนิกเกิลและแมงกานีส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียสดังแสดงในรูปที่ 4.6

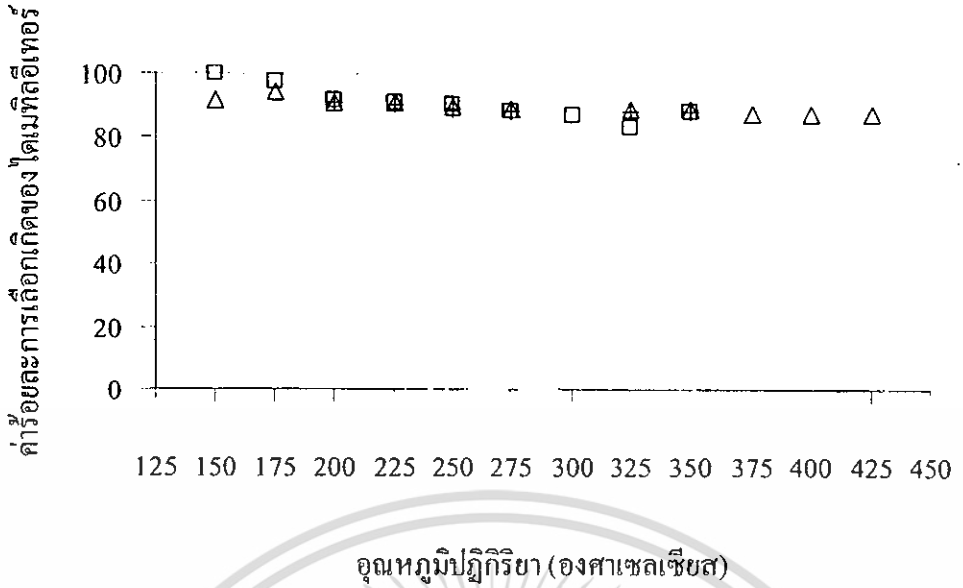
ส่วนแนวโน้มของร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสอะลูมิเนียมฟอสเฟตดังรูปที่ 4.8 มีลักษณะเดียวกับแนวโน้มของค่าการแปลงผันของเมทานอลเช่นดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เนื่องจากผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าการแปลงผันของเมทานอล

4.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ปรับปรุงโดยการเติมโลหะโครเมียม (III) และเซอโคเนียม (IV)

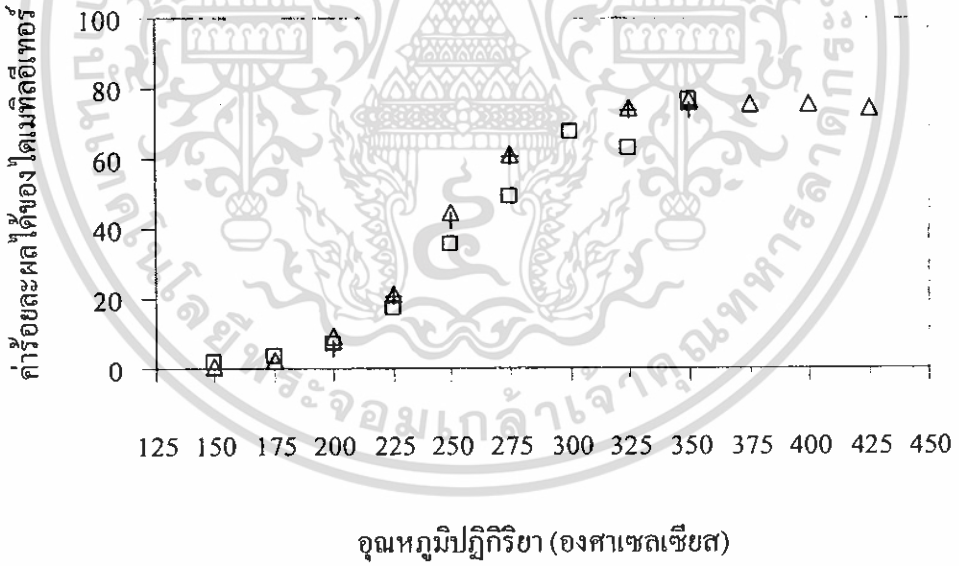
จากผลการทดลองพบว่าเซอโคเนียมเป็นโลหะเพียงชนิดเดียวจากโลหะทั้ง 4 ชนิดที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความว่องไวเพิ่มขึ้น ส่วนการเติมโลหะโครเมียมส่งผลให้ค่าความว่องไวลดลงเล็กน้อย แต่ให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงมากในช่วงอุณหภูมิปฏิกิริยาต่ำ โดยผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดและค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาเซอโคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตดังแสดงในรูปที่ 4.9 ถึงรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (□) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Cr\text{-}Al)PO_4$ และ (Δ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Zr\text{-}Al)PO_4$



รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (□) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Cr\text{-}Al)PO_4$ และ (Δ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Zr\text{-}Al)PO_4$



รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ ที่ WHSV (เมทานอล) เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (+) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ (□) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Cr\text{-}Al)PO_4$ และ (Δ) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $(Zr\text{-}Al)PO_4$

เมื่อพิจารณาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะโครเมียมนั้นมีความว่องไวในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกปรับปรุงด้วยโลหะเซอโคเนียมนั้นมีความว่องไวที่เพิ่มขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเล็กน้อยดังรูปที่ 4.9 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการปรับปรุงด้วยโลหะทั้ง 2 ชนิด มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ฟอร์มัลดีไฮด์ เพียงชนิดเดียวเช่นเดียวกับการปรับปรุงด้วยโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสองดังรูปที่ 4.10

ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($(Cr-Al)PO_4$) ที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงสุดในโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสาม [16] นั้นมีค่าการแปลงผันของเมทานอลค่อนข้างใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (รูปที่ 4.9) จนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ 350 องศาเซลเซียสที่ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา $(Ni-Al)PO_4$ ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (รูปที่ 4.10) พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำตัวเร่งปฏิกิริยา $(Cr-Al)PO_4$ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงมาก โดยมีค่าสูงถึงร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส แต่มีแนวโน้มที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเช่นกัน และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับแมงกานีสที่มีรายงานว่าความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง พบว่าให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงเช่นเดียวกัน แต่ $(Mn-Al)PO_4$ มีอัตราการลดลงที่ต่ำกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอโคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($(Zr-Al)PO_4$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพียงชนิดเดียวที่ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอล (รูปที่ 4.9) ค่าร้อยละการเลือกเกิด (รูปที่ 4.10) และร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ (รูปที่ 4.11) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต จึงเห็นได้ว่าการเติมโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเพื่อเพิ่มความเป็นกรดนั้นกลับให้ผลตรงข้าม คือเกิดการยับยั้งการเกิดของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ส่วนโลหะเซอโคเนียมที่มีรายงานว่าเกิดปฏิกิริยาได้ดีในปฏิกิริยาที่มีน้ำร่วมด้วยกลับให้ผลการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า

นอกจากนี้การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตด้วยโลหะโครเมียมและเซอโคเนียมยังเริ่มเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับการปรับปรุงด้วยโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นสองดังแสดงในรูปที่ 4.9 และยังให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับ $(Ni-Al)PO_4$ อีกด้วย

ส่วนแนวโน้มของร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาเซอโคเนียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตดังรูปที่ 4.11 มีลักษณะเดียวกับแนวโน้มของค่าการแปลงผันของเมทานอลเช่นดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ดังเหตุผลที่ได้กล่าวมาข้างต้น

โดยสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นจากวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีการของ Bautista [22] ในการทดลองนี้ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าอย่างเห็นได้ชัด โดยยังคงจุดเด่นของร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง เมื่อพิจารณาผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในรูปที่ 4.1 และ 4.2 อาจสรุปได้ว่าลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีโครงสร้างแบบผลึก ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตหรือตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ทำการปรับปรุงโดยการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (ยกเว้นแมงกานีส) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ต่ำลง แต่ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะลดลงตามไปด้วยเช่นกัน ยกเว้นการเติมโลหะเซอโคเนียมที่ให้ความว่องไวเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟต (ยกเว้นแมงกานีส) ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์พบว่ามีลักษณะเดียวกับแนวโน้มของค่าการแปลงผันของเมทานอลเนื่องผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าการแปลงผันของเมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $(Zr\text{-}Al)PO_4$ ให้ค่าร้อยละผลได้สูงสุดร้อยละ 76.8 ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้น โดยอัตราการป้อนรวมของเมทานอลและไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาทีที่สภาวะมาตรฐาน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม (Weight Hourly Space Velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1}) การทดสอบผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาทำโดยวิธีการเพิ่มอุณหภูมิทีละขั้นตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสจนถึง 425 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นมีความว่องไวเพิ่มขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้าเป็นอย่างมาก โดยยังคงมีค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงเช่นเดียวกับอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงเช่นเดียวกัน แต่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกือบทั้งหมดให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลที่ลดลง มีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา (Zr-Al)PO_4 เท่านั้นที่มีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเล็กน้อย โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ค่าการแปลงผันของเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเหมาะสมที่สุดเท่ากับ 82.3 และ 89.2 ตามลำดับ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวิธีการในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลมากกว่าการเติมโลหะต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้โลหะที่เติมลงไปนั้นอาจยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย โดยจะเห็นได้ว่าโลหะทั้งโครเมียม แมงกานีสและนิกเกิลที่คาดว่าจะช่วยเพิ่มจุดว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยากลับทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่โลหะเซอโคเนียมที่มีรายงานว่าช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ดีในปฏิกิริยาที่มีน้ำร่วมด้วย ช่วยเพิ่มความว่องไวได้มากขึ้น ซึ่งต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา (Cr-Al)PO_4 (Ni-Al)PO_4 และ (Zr-Al)PO_4 เริ่มเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่กล่าวมามีค่าความว่องไวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Cr-Al)PO_4 และ (Mn-Al)PO_4 ที่มีรายงาน

ว่ามีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง [16] ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงมาก ในช่วงอุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นหัวข้อที่น่าทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปเช่นกัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยาเพื่อดูความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งทำการทดสอบหาปริมาณและความแข็งแรงของพันธะของโค้กที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2.2 ควรมีการทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารอ้างอิง

[1] 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.

[2] Yaripour, F., Vaghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts.", **Catalysis Comunifications.**, vol 6, 2005. pp.542-549.

[3] Yaripour, F., Vaghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid catalysts." **Catalyst Comunifications.** , vol 7, 2005. pp.147-152.

[4] Stöcker, M., "Methanol-to-hydrocarbons: catalytic material and their behavior." **Microporous and Mesoporous material.**, vol. 29, 1999. pp.3-48.

[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] Takashi, O., Norio, I. Tutomu S., Yotaro O. "Direct Dimethyl Ether Synthesis." **Journal of Natural Gas Chemistry.**, vol. 12, 2003. pp.219-227

[7] JFE Holding, Inc. **"Multiple uses of DME."** [Online]. Available : http://www.jfe-holding.co.jp/en/dme/03-yoto.html. 2001.

[8] Nakamura, S., Ota, K., Matsuda, H., "Sophisticated Use of Coal Energy with Green Technologies for Thermal Power Plants." **Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review.**, vol. 42, 2005.

[9] Cheng, W.H., Kung, H.H "Methanol production and use." New York, 1994

[10] Yisheng, T., Hongjuan, X., Haitao, C., Yizhuo, Bing, Z. "Modificaton of Cu-Based methanol synthesis catalyst for dimrthyl ether synthesis from syngas in slurry phase.", **Catalysis Today.**, vol 104, 2005. pp.25-29

[11] Neramittagapong, A. 2005. "Catalytic Activity of Tin Oxide for Methanol Conversion and Steam Reforming." PH.D.Thesis Of the Depertment of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology.

[12] JFE Holding, Inc. **"What is DME?."** [Online]. Available : http://www.jfe-holding.co.jp/en/dme/03-yoto.html. 2001.

[13] Fu ,Y., Tao, H., Chen, J.. Aurous A., Shen J., "Surface acidity and dehydration of methanol to dimethyl ether." **Thermochimaca Acta.**, Article in press (available online at www.sciencedirect.com).

[14] Brake, L.D., Wilmington, D., U.S. Patant 4605788. 1986.

[15] Kumar, V., Padmasri, A.H., Satyanarayana, C.V.V., Reddy, I., Raju, B., Rao, K.S., "Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether." **Catalyst Comunifications.** , vol 7, 2006. pp.745-751

[16] Chatterjee, A., "A reactivity index study to rationalize the effect of dopants on Brönsted and Lewis acidity occurring in MeAlPOs." **Journal of Molecular Graphics and modeling.,** vol 24, 2006. pp.262-270

[17] 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

[18] Asghari F. S, Yoshida H., " Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts.", **Carbohydrate Research.**, vol. 341, Issue 14, 2006, pp. 2379-2387

[19] Ludmány, A., "Amorphous titanium hydrogenphosphate—an inorganic sorbent and a catalyst." **Applied Catalysis A.**, vol 267, 2004. pp.149-156

[20] Asghari F. S., Yoshida H. " Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts**", Carbohydrate Research.**, Vol. 341, Issue 14, 2006, pp. 2379-2387

[21] วัชรากรณ์ ปราณี, สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ "การเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลเพื่อได้เอทิลีนด้วยสารประกอบโลหะฟอสเฟต." การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15 หน้า 10

[22] Bautista, F.M., "Influence of acid-base propertoes of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous $AlPO_4$ and several inorganicv solids." **Applied Catalysis A: General.**, vol. 243 2003. pp. 93-107

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก-1 ผลการทดลองแปรค่าอุณหภูมิปฏิกิริยาตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสถึง 425 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม อัตราการป้อนเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ความดันบรรยากาศ (Weight Hourly Space Velocity: WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1})

ตัวเร่งปฏิกิริยา		อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)											
		150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400	425
$(Cr\text{-}Al)PO_4$	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	1.72	3.28	7.31	18.73	39.16	55.15	77.18	75.27	86.27	-	-	-
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์	100.0	97.51	91.84	90.80	90.23	88.84	87.32	83.29	88.53	-	-	-
	ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์	1.72	3.20	6.71	17.01	35.33	49.00	67.39	62.69	76.37	-	-	-
$(Ni\text{-}Al)PO_4$	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	0.29	1.26	4.47	14.65	33.83	64.18	-	-	85.68	83.72	79.26	97.70
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์	92.10	95.55	93.98	90.98	90.25	88.39	-	-	85.51	84.76	86.10	0.00
	ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์	0.27	1.20	4.20	13.33	30.53	56.73	-	-	73.26	70.96	68.24	0.00
$(Zr\text{-}Al)PO_4$	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	0.51	2.70	10.25	23.46	49.88	68.81	-	82.98	86.14	86.19	85.78	84.64
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์	91.52	94.39	91.29	90.81	89.52	88.98	-	89.20	89.13	87.69	87.75	87.67
	ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์	0.47	2.55	9.36	21.30	44.65	61.23	-	74.02	76.78	75.58	75.27	74.20
$(Mn\text{-}Al)PO_4$	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	-	0.35	1.46	5.06	5.77	36.33	55.74	-	79.22	82.96	-	84.95
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์	-	96.09	94.20	94.80	89.96	88.86	87.80	-	87.95	88.27	-	87.10
	ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์	-	0.34	1.38	4.80	5.19	32.28	48.94	-	69.67	73.23	-	73.99
$AlPO_4$	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	-	0	6.49	22.98	47.66	68.51	-	83.34	83.69	-	-	-
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์	-	0	91.00	90.73	89.27	88.37	-	88.25	88.24	-	-	-
	ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์	-	0	5.91	20.85	42.55	60.54	-	73.55	73.85	-	-	-

ตารางที่ ก-1 (ต่อ) ผลการทดลองแปรค่าอุณหภูมิปฏิกิริยาตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสถึง 425 องศาเซลเซียสบนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม อัตราการป้อนเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่ความดันบรรยากาศ (Weight Hourly Space Velocity, WHSV ของเมทานอลเท่ากับ 2.05 h^{-1})

ตัวเร่งปฏิกิริยา		อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)											
		150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400	425
$AlPO_4$ (com.)	ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	-	-	-	-	-	-	-	-	1.76	2.59	3.87	5.36
	ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์	-	-	-	-	-	-	-	-	91.10	91.02	90.29	90.18
	ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์	-	-	-	-	-	-	-	-	1.60	2.36	3.49	4.83

หมายเหตุ (-) คืออุณหภูมิที่ไม่ได้ทดลองทำปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลมีเพียง 2 ชนิด คือ ไดเมทิลอีเทอร์และฟอร์มัลดีไฮด์

ไม่เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

$AlPO_4$ (com.) คือตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเกรดการค้า

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

ข-1 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) 6 กรัม

จากปฏิกิริยาเคมี

$$Al(NO_3)_3 + H_3PO_4 \rightarrow AlPO_4 + 3HNO_3 \qquad (ข.1)$$

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

มวลโมเลกุลของ H_3PO_4 = 97.997 g/mol

มวลโมเลกุลของ $AlPO_4$ = 121.952 g/mol

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

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

$$= 10.479\ g$$

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

$$= 2.411\ g$$

โดยสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ มวลโมเลกุล 375.145 g/mol
- H_3PO_4 ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตร ความหนาแน่น 1.75 g/cm^3 ที่ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

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

$$= 18.459\ g$$

$$\text{สารละลาย } H_3PO_4 = 2.411gH_3PO_4 \left| \frac{mlH_3PO_4}{1.75gH_3PO_4} \right| \left| \frac{100mlH_3PO_4 solution}{88mlH_3PO_4} \right|$$

$$= 1.57\ ml$$

โดยเกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

ปรับสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนีย โดยสารเคมีที่ใช้คือ

- NH_4OH ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตรความถ่วงจำเพาะ 0.91 เมื่อเทียบกับน้ำ

คำนวณความเข้มข้นของสารละลาย NH_4OH ในหน่วยโมลาร์

$$\frac{25mlNH_4OH}{100mlNH_4OHsolution}\left|\frac{0.91}{}\right|\frac{gNH_4OH/mlNH_4OH}{gwater/mlwater}\left|\frac{1gwater}{mlwater}\right|\frac{molNH_4OH}{35gNH_4OH}\left|\frac{1000ml}{dm^3}\right|$$

$= 6.5\ mol/dm^3$

<u>จากปฏิกิริยาเคมี</u>

$$NH_4OH + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + H_2O \qquad (ข.2)$$

ดังนั้นใช้สารละลายแอมโมเนียในการปรับให้เป็นกลาง

$$NH_4OH = 0.1476molHNO_3\left|\frac{1molNH_4OH}{1molHNO_3}\right|\frac{dm^3NH_4OHsolution}{6.5molNH_4OH}\left|\frac{1000ml}{1dm^3}\right|$$

$= 22.71$ ml

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) 6 กรัม

- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 18.459 g
- สารละลาย H_3PO_4 1.57 ml
- สารละลายแอมโมเนีย 22.71 ml

ข-2 ตัวอย่างการคำนวณการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni-Al)PO_4 6 กรัม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni-Al)PO_4 6 กรัมใช้ $AlPO_4$ และ $Ni_3(PO_4)_2$ ในอัตราส่วนเท่ากันคือ $AlPO_4$ 3 กรัมและ $Ni_3(PO_4)_2$ 3 กรัม

- $AlPO_4$ 3 กรัม

จากการคำนวณที่ผ่านมา

$AlPO_4$ 6 กรัมใช้ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 18.459 g สารละลาย H_3PO_4 = 1.57 ml

เกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1476 mol

ดังนั้น $AlPO_4$ 3 กรัมใช้

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 18.459/2 = 9.229 g

สารละลาย H_3PO_4 1.57/2 = 0.785 ml

เกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1476/2 = 0.0738 mol

- $Ni_3(PO_4)_2$ 3 กรัม

<u>จากปฏิกิริยาเคมี</u>

$$3Ni_2(NO_3)_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ni_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 \qquad \text{(ข.3)}$$

มวลโมเลกุลของ $Ni(NO_3)_2$ = 182.693 g/mol

มวลโมเลกุลของ H_3PO_4 = 97.997 g/mol

มวลโมเลกุลของ $Ni_3(PO_4)_2$ = 366.027 g/mol

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

$$Ni(NO_3)_2 = 3gNi_3(PO_4)_2\left|\frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_{24}}\right|\left|\frac{3molNi(NO_3)_2}{1molNi_3(PO_4)_2}\right|\left|\frac{182.693gNi(NO_3)_2}{molNi(NO_3)_2}\right|$$

= 4.492 g

$$H_3PO_4 = 3gNi_3(PO_4)_2\left|\frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_{24}}\right|\left|\frac{2molH_2PO_4}{1molNi_3(PO_4)_2}\right|\left|\frac{97.997gH_2PO_4}{molH_2PO_4}\right|$$

= 1.606 g

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

- $Ni(NO_3)_2{\cdot}6_2O$ มวลโมเลกุล 290.81 g/mol
- H_3PO_4 ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตร ความหนาแน่น 1.75 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

$$Ni(NO_3)_2{\cdot}6_2O = 4.492gNi(NO_3)_2\left|\frac{375.145\,gNi(NO_3)_2\cdot 6H_2O \,/\, molAl(NO_3)_3\cdot 6H_2O}{212.994gNi(NO_3)_2 \,/\, molNi(NO_3)_2}\right|$$

= 7.912g

$$H_3PO_4 = 1.606gH_3PO_4\left|\frac{mlH_3PO_4}{1.75gH_3PO_4}\right|\left|\frac{100mlH_3PO_4solution}{88mlH_3PO_4}\right|$$

= 1.04 ml

โดยเกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

$$HNO_3 = 3gNi_3(PO_4)_2\left|\frac{molNi_3(PO_4)_2}{366.027gNi_3(PO_4)_{24}}\right|\left|\frac{6molHNO_3}{1molNi_3(PO_4)_2}\right| = 0.0492 \text{ mol}$$

ดังนั้นเกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวม 0.0738+0.0492 = 0.1230 mol

ต้องใช้สารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 6.5 mol/dm^3 เพื่อปรับให้เป็นกลาง (pH 7)

$$NH_4OH = 0.1230 molHNO_3 \left| \frac{1 molNH_4OH}{1 molHNO_3} \right| \left| \frac{dm^3 NH_4OHsolution}{6.5 molNH_4OH} \right| \left| \frac{1000 ml}{1 dm^3} \right|$$

= 18.92 ml

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni-Al)PO_4 6 กรัม

- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 9.229 g
- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6_2O$ 7.912g
- สารละลาย H_3PO_4 1.825 ml (0.785 ml จาก $AlPO_4$ และ 1.04 ml จาก $Ni_3(PO_4)_2$)
- สารละลายแอมโมเนีย 18.92 ml

ข-3 วิธีการคำนวณเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา

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

$$WHSV = \frac{(Flow\ rate\ of\ methanol)\ x\ (Density\ of\ methanol)}{(Catalyst\ weight)} \qquad (ข.4)$$

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ความหนาแน่น 0.79 g/ml
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

$$WHSV = \frac{1.3\ ml/hr\ x\ 0.79\ g/ml}{0.5\ g}$$

$$= 2.054\ h^{-1}$$