

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปฏิบัติการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อได้อิโธลีนเทอร์
บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2549

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**METHANOL CONVERSION TO DIMETHYL ETHER
OVER METAL PHOSPHATE CATALYSTS**



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

2006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


หัวข้อปริญญานิพนธ์ ปฏิบัติการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์
บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต
จัดทำโดย นางสาวชนิกานต์ วงศ์นาง รหัสนักศึกษา 46010144
นายรณชัย เนตรหาญ รหัสนักศึกษา 46010625
พ.ศ. 2549
อาจารย์ที่ปรึกษา คร. สุชาสินี เนรมิตตคพงษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม คร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ดร. สุชาสินี เนรมิตตคพงษ์)

.....กรรมการ

(ดร. พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

.....กรรมการ

(อาจารย์บุญชัย โชติวิริยวานิชย์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง ปฏิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิริยาโลหะฟอสเฟต

จัดทำโดย นางสาวชนิกานต์ วงศ์นาง เลขประจำตัว 46010144
นายรณชัย เนตรหาญ เลขประจำตัว 46010625
พ.ศ. 2549

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สุธาสนิ เนรมิตตคพงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงศ์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) ได้ถูกทดสอบโดยใช้ปฏิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล บนตัวเร่งปฏิริยาโลหะฟอสเฟต $Zr_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $AlPO_4$ และ $Co_3(PO_4)_2$ เพื่อเปรียบเทียบผลของชนิดตัวเร่งปฏิริยา และอุณหภูมิการทำปฏิริยา ที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผล ได้ของไดเมทิลอีเทอร์ ตัวเร่งปฏิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ให้ผลการทำปฏิริยาดีที่สุด และได้ถูกนำมาทดสอบเพื่อหาผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิริยา และศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิริยา พบว่าเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิริยาไม่มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล โดยจะให้ค่าร้อยละการแปลงผันสูงสุดที่ค่า Weight Hourly Space Velocity ของเมทานอล (WHSV) เท่ากับ 1.8 h^{-1} และพบว่าเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิริยาไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ การทดสอบความเสถียรของ $Zr_3(PO_4)_2$ โดยการทำให้ปฏิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลติดต่อกันเป็นเวลา 40 ชั่วโมง พบว่าหลังจากชั่วโมงที่ 8 ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลจะลดลงอย่างช้าๆ ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ค่อนข้างคงที่

Report Title Methanol conversion to dimethyl ether over metal phosphate catalysts
By Miss Chanikarn Wongnang ID.NO. 46010144
 Mr. Ronachai Natham ID.NO. 46010625
Year 2006
Advisor Dr. Sutasinee Neramittagapong
Co-advisor Dr. Arhit Neramittagapong
 Department of Chemical Engineering
 Faculty of Engineering
 Khon Kaen University

ABSTRACT

Synthesis of dimethyl ether (DME) via methanol dehydration reaction was conducted over metal phosphate catalysts, $Zr_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $AlPO_4$ and $Co_3(PO_4)_2$, to compare the effects of catalyst types and reaction temperature on methanol conversion, DME selectivity and yield of DME. $Zr_3(PO_4)_2$ exhibited the highest activity and was further tested to investigate the effects of contact time on the activity, and the stability of the catalyst. The result indicated that contact time affects the methanol conversion with the highest conversion at WHSV 1.8 hr^{-1} . However, it did not affect the DME selectivity. Stability testing of $Zr_3(PO_4)_2$ was conducted via methanol dehydration reaction during the period of 40 hours. It was found that after the eighth hour, the methanol conversion was slightly decreased, while the DME selectivity was almost the same.

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. สุชาติณี เนรมิตตคพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท และ ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา แนะนำและเอาใจใส่ดูแลเสมอมา ทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

คุณวัชรารัตน์ ปรานี และคุณนิพนธ์ สิงห์ศักดิ์ ที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาอย่างดี มาโดยตลอด

เพื่อนนักศึกษาทุกคนที่ช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา

และต้องขอขอบพระคุณ บุคคลที่สำคัญที่สุด คือ บิดา มารดา อันเป็นที่เคารพยิ่ง ผู้ซึ่งอบรมเลี้ยงดู ให้โอกาสในการศึกษา และเป็นกำลังใจให้ฟันฝ่าอุปสรรคจนกระทั่งมีวันนี้ ข้าพเจ้าขอระลึกถึงพระคุณอันสุดประมาณ และขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ชนิกานต์ วงศ์นาง
รณชัย เนตรหาญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ.....	I
สารบัญตาราง.....	II
สารบัญรูป.....	III
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ไดมัลติเตอร์ (DME).....	5
2.2 การนำไดมัลติเตอร์ไปใช้ประโยชน์.....	6
2.2.1 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า.....	6
2.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง.....	7
2.2.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน.....	8
2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิง.....	8
2.3 การสังเคราะห์ไดมัลติเตอร์.....	9
2.3.1 การสังเคราะห์ไดมัลติเตอร์ จากก๊าซสังเคราะห์.....	9
2.3.2 การสังเคราะห์ไดมัลติเตอร์จากเมทานอล.....	11
2.4 การผลิตไดมัลติเตอร์จากถ่านหินในกระบวนการทางอุตสาหกรรม.....	12
2.5 ผลกระทบของไดมัลติเตอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....	14
2.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
บทที่ 3 การดำเนินการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	16
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	16
3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	16
3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	17
3.2 สารเคมี.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3	วิธีการทดลอง.....	20
3.3.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
3.3.2	การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง.....	21
3.3.3	การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์.....	21
บทที่ 4	ผลการทดลอง.....	22
4.1	ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล....	22
4.2	ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์.....	24
4.3	ผลของระยะเวลาสัมผัสต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต.....	25
4.4	การศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต.....	26
บทที่ 5	สรุปผลงานวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	28
5.1	สรุปผลงานวิจัย.....	28
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	28
เอกสารอ้างอิง.....		29
ภาคผนวก.....		31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของ ไดมทัลลือเทอ์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น.....	5
2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยใช้ไดมทัลลือเทอ์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ.....	7
2.3 ค่าความสามารถของไดมทัลลือเทอ์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อน.....	14
4.1 เวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อคำนวณจากน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
ก.1 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดมทัลลือเทอ์ เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}	32
ก.2 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $Cr(PO_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดมทัลลือเทอ์ เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}	33
ก.3 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $Co_3(PO_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดมทัลลือเทอ์ เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}	34
ก.4 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$ ต่อการสังเคราะห์ไดมทัลลือเทอ์ เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}	35
ก.5 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดมทัลลือเทอ์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ 1.8 h^{-1}	36
ก.6 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดมทัลลือเทอ์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ 1.8 h^{-1}	37

สารบัญรูป

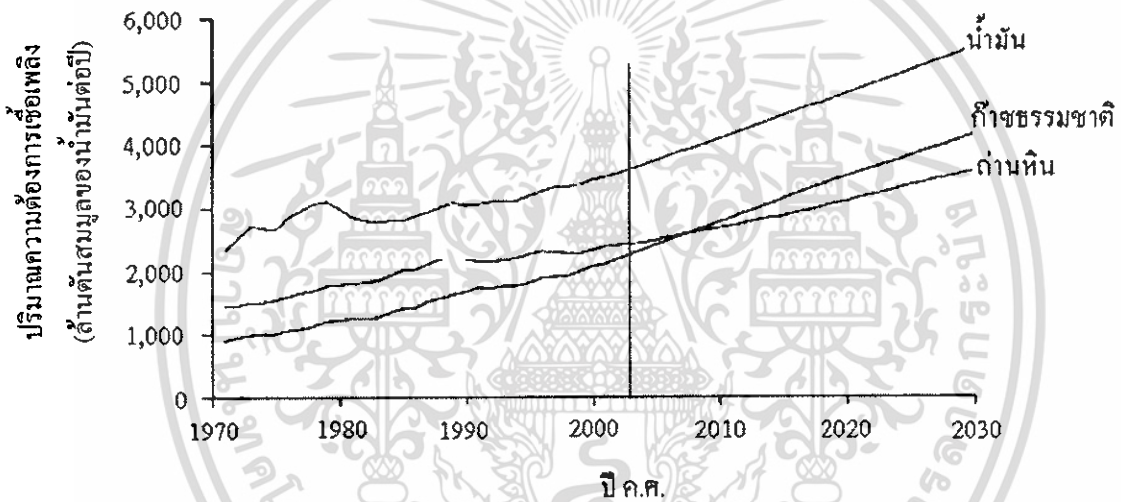
รูปที่	หน้า
1.1 ความต้องการใช้เชื้อเพลิงแต่ละชนิดทั่วโลกตั้งแต่ปี ค.ศ.1970-2030.....	1
2.1 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไคมเทิลีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว.....	6
2.2 การเปรียบเทียบไคมเทิลีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆ ที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง.....	9
2.3 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์ ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียสและ ความดัน 5 เมกะปาสกาล.....	10
2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล.....	11
2.5 ขั้นตอนการผลิตไคมเทิลีเทอร์จากถ่านหิน.....	12
2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอร์เฟสที่ใช้ในการสังเคราะห์ไคมเทิลีเทอร์.....	13
3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	17
3.2 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต.....	20
4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล เมื่อเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV เท่ากับ 2.05 h^{-1}	22
4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคมเทิลีเทอร์ เมื่อเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV เท่ากับ 2.05 h^{-1}	23
4.3 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไคมเทิลีเทอร์ เมื่อเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV เท่ากับ 2.05 h^{-1}	24
4.4 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตต่อค่าร้อยละการแปลงผันของ เมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคมเทิลีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส.....	26
4.5 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนียมฟอสเฟต ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส เวลาในการสัมผัส ตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV เท่ากับ 1.8 h^{-1}	27

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ได้มีการคาดการณ์ว่าความต้องการใช้พลังงานทั่วโลกในปี ค.ศ.2030 จะสูงขึ้นถึงประมาณ 14,800 ล้านตันสมมูลของน้ำมันต่อปี ดังแสดงในรูปที่ 1.1 โดยความต้องการพลังงานเฉพาะในส่วนภูมิภาคเอเชียแปซิฟิกมีสูงถึงประมาณร้อยละ 70 หรือประมาณ 10,500 ล้านตันสมมูลของน้ำมันต่อปี ในปี ค.ศ.2030 ซึ่งเพิ่มจากปี ค.ศ.2005 ซึ่งมีประมาณ 5,050 ล้านตันสมมูลของน้ำมันต่อปี [1]



รูปที่ 1.1 ความต้องการใช้เชื้อเพลิงแต่ละชนิดทั่วโลกตั้งแต่ปี ค.ศ.1970-2030 [1]

จากรูปที่ 1.1 แสดงให้เห็นว่า แม้ว่าความต้องการใช้ก๊าซธรรมชาติจะมีแนวโน้มการเพิ่มสูงที่สุด แต่น้ำมันก็ยังเป็นเชื้อเพลิงที่ถูกใช้มากที่สุด โดยความต้องการที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเจริญเติบโตของเศรษฐกิจโลก อีกประการหนึ่งคือราคาของน้ำมันที่ไม่คงที่ มีการขยับตัวขึ้นลงจากหลายปัจจัย ทำให้ความพยายามที่จะหาแหล่งพลังงานทดแทนอื่นจึงยังคงเป็นเรื่องที่ต้องสนใจวิจัยอย่างไม่มีที่สิ้นสุด

ในขณะที่ยวกันพลังงานที่จะนำมาใช้ทดแทนพลังงานที่กำลังจะหมดไปต้องเป็นพลังงานที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนได้จริง สามารถจัดสรรหรือหาได้ง่ายต่อการใช้งานและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย พลังงานทดแทนที่โดดเด่นและมีการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ ไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล ชีวเชื้อเพลิง ขณะเดียวกันมีการพิจารณาถึงไอเมทัลลิกเทอร์เพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทน ด้วยเหตุผลทางด้านคุณสมบัติในการให้พลังงานประกอบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับเหตุผลที่กล่าวมาแล้วด้วย การพัฒนาองค์ความรู้ในการใช้โดเมทิลอีเทอร์จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาพลังงานทางเลือกใหม่ ที่ลดการพึ่งพาแหล่งพลังงานที่กำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้

โดเมทิลอีเทอร์มีแนวโน้มที่จะถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอนาคตอันใกล้ ซึ่งสารชนิดนี้สามารถผลิตได้เป็นจำนวนมากจากการใช้ก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน และโดเมทิลอีเทอร์ยังเป็นสารที่ทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายและสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่งได้ โดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่สามารถนำมาใช้ทดแทน หรือ ใช้ร่วมกับเชื้อเพลิงที่มาจากแหล่งปิโตรเลียมได้เป็นอย่างดี โดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) ซึ่งประกอบด้วย โพรเพน บิวเทน และสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย เมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดไนโตรเจนออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สารชนิดเปอร์ออกไซด์ และฝุ่นละอองเล็ก (Aerosol) จึงจัดเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ด้วยลักษณะที่คล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลวนี้ ทำให้สามารถนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในเครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลว และเก็บในภาชนะเก็บก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้โดยไม่ต้องปรับปรุงระบบทั้งหมดซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายเริ่มต้นง่ายต่อการใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่ติดตั้งระบบเผาไหม้เชื้อเพลิงก๊าซปิโตรเลียมเหลวแล้ว โดเมทิลอีเทอร์ยังใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำ โดยเป็นเชื้อเพลิงที่ไม่มีปัญหาด้านความเป็นพิษ การผลิต การเก็บรักษา และการขนส่ง จึงได้รับการยอมรับให้เป็นพลังงานทดแทนได้ โดเมทิลอีเทอร์ยังมีประโยชน์อีกมาก เช่น เป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ในการผลิตโอเลฟินส์เบา เมทิลอะซิเตท โดเมทิลซัลเฟต เป็นต้น และยังสามารถใช้เป็นสารผลักดันอากาศ (Aero-propellant) ในขวดสเปรย์แทนสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFC) ได้ [2,3]

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรดหลายตัวถูกนำมาศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาการสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลอย่างต่อเนื่อง แม้พบว่าอะลูมินาแสดงความโดดเด่นในการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้โดเมทิลอีเทอร์ แต่ปัจจัยของการเสื่อมที่รวดเร็วแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible Coking) นับว่าเป็นปัญหาสำคัญที่เกิดกับบริเวณกระดุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง ดังนั้นจึงมีแนวทางในการแก้ไข คือ การลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อความเป็นกรดลดลงจะสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมได้ดีขึ้น โลหะฟอสเฟตได้รับความสนใจ เพราะมีความเป็นกรดที่อ่อนกว่า และยังมีผู้ศึกษาวิจัยและแสดงผลงานยังไม่มากนัก โครงการนี้จึงเน้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเพื่อสังเคราะห์โดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่มีต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์
- 1.2.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ และศึกษาถึงความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเมทานอลให้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด คือ AlPO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, CrPO_4 และ $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_2$ ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 350 375 400 และ 425 องศาเซลเซียส ทำซ้ำกัน 3 ครั้ง ภายใต้อุณหภูมิและความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (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) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) นำผลจากการทดลองที่ได้มาคำนวณค่าแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมาทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นผลจากระยะเวลาการทำปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกันติดต่อกันเป็นเวลา 40 ชั่วโมง เพื่อศึกษาความเปลี่ยนแปลงที่อาจเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำปฏิกิริยาติดต่อกันเป็นเวลานาน และทำการศึกษาหาผลของระยะเวลาสัมผัสที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยการทำปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกัน โดยมีการปรับเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมที่สุด และสามารถนำมาพัฒนาต่อไป

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- 1.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ไดโพลีเทอร์ และสามารถนำไปพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 1.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเสถียรที่สูงให้คำร้อยละการแปลงผันของเมทานอล คำร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และคำร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์สูง เพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME)

ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether: DME) หรือเมททอกซีมีเทน สูตร โมเลกุล คือ C_2H_6O [4] เกิดจากการที่หมู่เมทิล (CH_3) 2 หมู่รวมตัวกับอะตอมของออกซิเจน ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum gas: LPG) ซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือ โพรเพน และบิวเทน นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติบางอย่างที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลอีกด้วย [5-7] โดยแสดงการเปรียบเทียบดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของ ไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงชนิดอื่น [5-7]

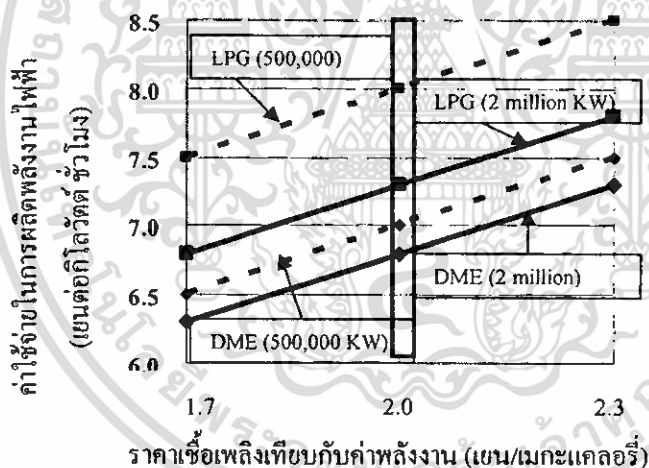
คุณสมบัติ	DME	โพรเพน	บิวเทน	น้ำมันดีเซล
สูตร โมเลกุล	CH_3OCH_3	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{14}H_{30}$
น้ำหนักโมเลกุล	46.07	44	58	198.4
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	-24.9	-42.1	-0.5	125-400
ความหนืดที่ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อเมตรต่อวินาที)	0.12-0.15	0.2	-	-
ความถ่วงจำเพาะเทียบกับอากาศ	1.59	1.52	-	-
อุณหภูมิในการจุดระเบิดที่ความดันบรรยากาศ (องศาเซลเซียส)	235-350	470	365	-
ขีดจำกัดของการระเบิดและติดไฟในอากาศ (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 (ส่วนต่อล้านส่วน)	0	-	-	~250

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 การนำไคเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์

2.2.1 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการนำก๊าซปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่ก็เกิดปัญหา คือ มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วย ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นก๊าซสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็น ไคเมทิลอีเทอร์ต่อไป ซึ่งจากการใช้ไคเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไคเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.1 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไคเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว [5]

จากรูปเป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่ว่ากำลังการผลิตของไคเมทิลอีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของไคเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว การปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อีกด้วย [5-7] ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิด คือ ถ่านหิน น้ำมัน ก๊าซปิโตรเลียมเหลว และไดเมทิลอีเทอร์ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ [5]

	ถ่านหิน	น้ำมัน	LPG (BTG)	LPG (GTCC)	DME (BTG)	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

GTCC: Gas Turbine Combined Cycle

BTG: Biomass Technology Gasification [8]

LHV: Lower Heating Value

2.2.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยสังเกตได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 40-55 ดังนั้นถ้าหากใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากค่าซีเทนที่สูงกว่าแล้ว ยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.1 จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน ดังนั้นจึงอาจเรียก ไดเมทิลอีเทอร์ว่าเป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งก็ได้ [6-7]

การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นจะลดการเกิดในโตรเจนออกไซด์อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และอนุภาคฝุ่นด้วย ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องบินที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น [5] พบว่า

- 1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
- 2) การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน
- 3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4) ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

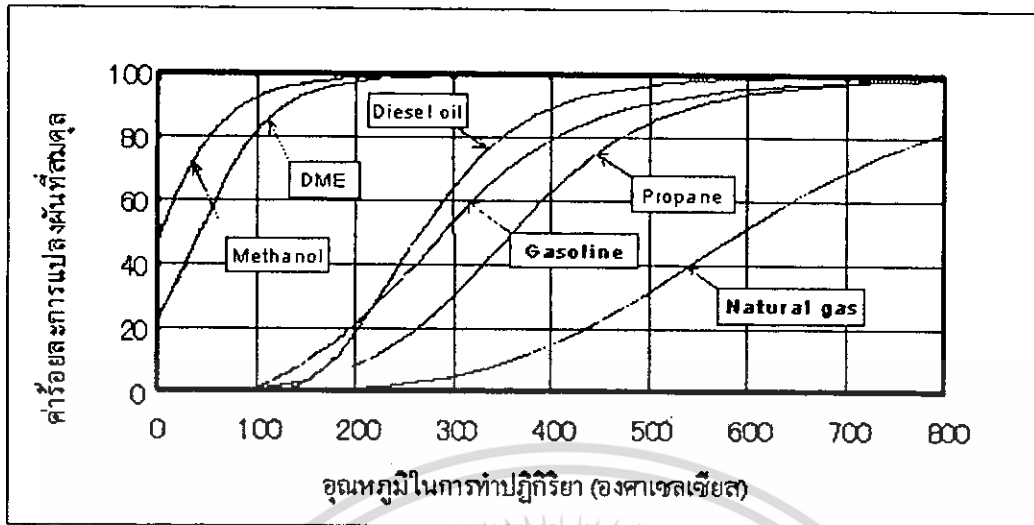
2.2.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้ก๊าซปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าโดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากการที่โดเมทิลอีเทอร์ มีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับก๊าซปิโตรเลียมเหลวมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความหนืด เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงทำให้มีการนำโดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนก๊าซปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีข้อดีกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวในลักษณะการทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย เนื่องจากโดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่สูงกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลว คือ -24.9 องศาเซลเซียส ส่วนก๊าซปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด คือ -42.1 องศาเซลเซียส โดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้โดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตง่ายกว่า และด้วยคุณสมบัติที่คล้ายกัน จึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะโดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากสามารถใช้ในโรงงานที่ผลิตก๊าซปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าก๊าซปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย [5-7, 9]

2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) [10] ทำงานโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อน ที่สามารถนำไปใช้ได้เลยโดยไม่มีการสันดาป จึงมีประสิทธิภาพมากในการลดโอเสียหลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน แล้วให้กำเนิดไฟฟ้า และความร้อน

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน แต่ มีเทน เอทานอล และแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้คาร์บอนและการแปลงผันเป็นไฮโดรเจนสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 แต่สำหรับโดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอล [5]



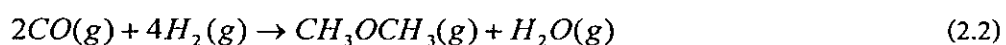
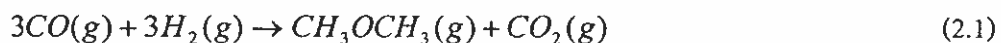
รูปที่ 2.2 การเปรียบเทียบค่าการแปลงผันของไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆ [5]

2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทำได้ 2 วิธีหลัก คือ

2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์

ปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัย โดยการนำก๊าซสังเคราะห์มาผลิตไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้ง่ายและมีแหล่งวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก โดยปกติมักใช้ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน แต่แหล่งผลิตนอกจากนี้ คือ สารชีวมวล ขยะพลาสติก ของเหลือทิ้งที่เกิดจากน้ำเน่าเสีย [5] เนื่องจากแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้เมื่อทำการเผาไหม้แล้วจะเกิดก๊าซสังเคราะห์ขึ้น การสังเคราะห์วิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ ทางตรงโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว ซึ่งไม่ต้องผ่านการผลิตเป็นเมทานอลโดยแยกทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อีกเครื่องหนึ่ง สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ที่เกิดขึ้นมีดังต่อไปนี้



หมายเหตุ: ปฏิกิริยาที่ (2.1) และ (2.2) คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ปฏิกิริยาที่ (2.3) คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

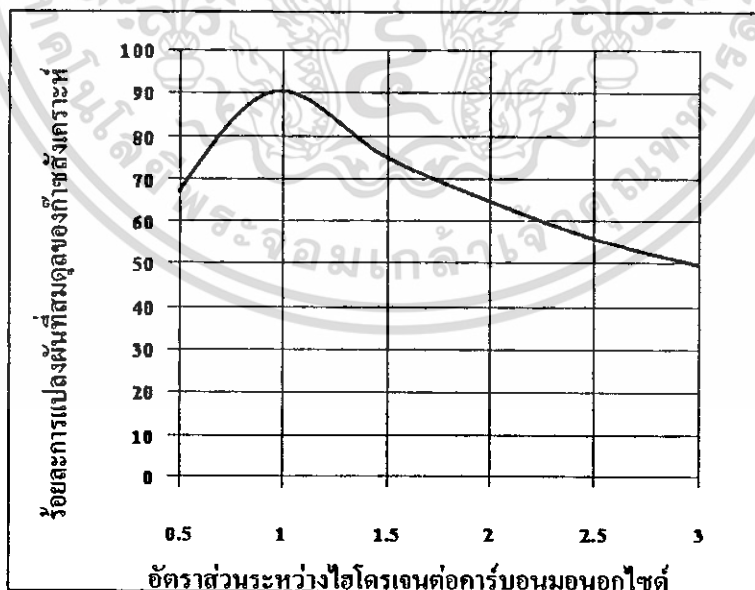
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาที่ (2.4) คือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (Dehydration) ของเมทานอล

ปฏิกิริยาที่ (2.5) คือ ปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซชิฟ (Water-Gas Shift Reaction)

จากปฏิกิริยาที่ (2.1) และ (2.2) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากก๊าซสังเคราะห์ซึ่งแตกต่างกันที่จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยในปฏิกิริยาที่ (2.1) จะมีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ส่วนในปฏิกิริยาที่ (2.2) จะมีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเท่ากับ 2 แต่ในทางปฏิบัติจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือ ปฏิกิริยาที่ (2.3)-(2.5) เกิดขึ้นในขณะเดียวกันด้วย โดยปฏิกิริยาที่ (2.5) เกิดจากการนำน้ำในปฏิกิริยาที่ (2.4) ทำปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซชิฟเปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจนเพื่อนำกลับไปเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาที่ (2.3) ต่อไป

สำหรับอัตราส่วนที่แตกต่างของปฏิกิริยาที่ (2.1) และ (2.2) นั้นจะมีผลเนื่องจากการที่ปฏิกิริยาที่ (2.5) หรือ ปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซชิฟ เกิดซ้ำจะทำให้เกิดการรวมปฏิกิริยาเพียงแค่ว่าปฏิกิริยาที่ (2.3) และ (2.4) เท่านั้น และกลายเป็นปฏิกิริยาที่ (2.2) ซึ่งมีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 2 แทน ซึ่งจะมีข้อเสียคือ จะได้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลน้อยกว่าการที่มีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 ซึ่งจะแสดงดังรูปที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) เท่ากับ 1 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลมากที่สุด



รูปที่ 2.3 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ กัน ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะปาสกาล [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

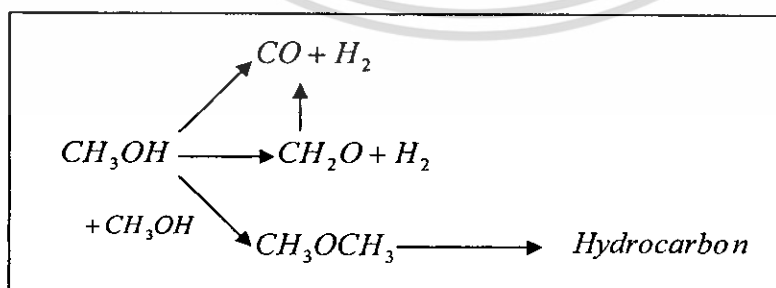
2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล [5, 12, 13]

เนื่องจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากก๊าซสังเคราะห์นั้น มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาหลายขั้นตอน แต่ขั้นตอนหลักก็คือการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์ และการขจัดน้ำของเมทานอล การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากการขจัดน้ำของเมทานอลเป็นขั้นตอนที่มีการสนใจศึกษา วิธีการนี้จึงเหมาะกับการศึกษาในระดับห้องทดลอง เพราะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน

เมทานอลมีโครงสร้างคือ CH_3OH ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการทำปฏิกิริยาจากก๊าซสังเคราะห์ หรือก๊าซที่มีส่วนผสมของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากมีเทนในก๊าซธรรมชาติได้อีกด้วย เมทานอลได้ถูกใช้และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบหลายระบบ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ เป็นแหล่งผลิตไฮโดรเจนแก่เซลล์เชื้อเพลิง แต่ข้อเสียของเมทานอล คือ เมทานอลมีค่าซีเทนต่ำ ดังนั้นจึงได้มีการแก้ไขปรับปรุงปัญหาเหล่านี้ โดยการเติมสารเมทิลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ (Methyl Tertiary Butyl Ether: MTBE) ซึ่งช่วยให้ค่าซีเทนสูงขึ้น แต่จะเกิดโอ๊กบริเวณสายจุกระเบิดซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้ [12]

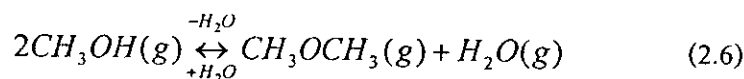
ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยโดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงมีค่าซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ โดยเมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 ปฏิกิริยาหลักดังนี้ คือ

- ปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) โดยสลายตัวเป็นก๊าซสังเคราะห์
- ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ฟอร์มลดีไฮด์และไฮโดรเจนซึ่งอาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์มเมตได้
- ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำต่อไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น พาราฟิน โอเลฟินส์ [5, 13]



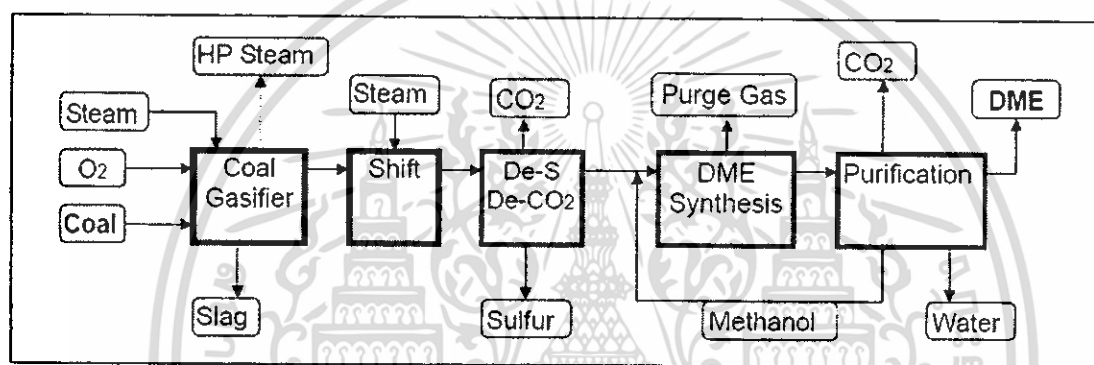
รูปที่ 2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล

โดยมีปฏิกิริยาหลักคือการขจัดน้ำของเมทานอลดังนี้



2.4 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินในกระบวนการทางอุตสาหกรรม

การใช้ถ่านหินเป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซสังเคราะห์เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ นั้นเป็นที่นิยมในกระบวนการอุตสาหกรรมอย่างมาก เนื่องจากเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีจำนวนมาก ง่าย และราคาถูก ซึ่งขั้นตอนการผลิตจะแสดงดังรูปที่ 2.8 ดังนี้

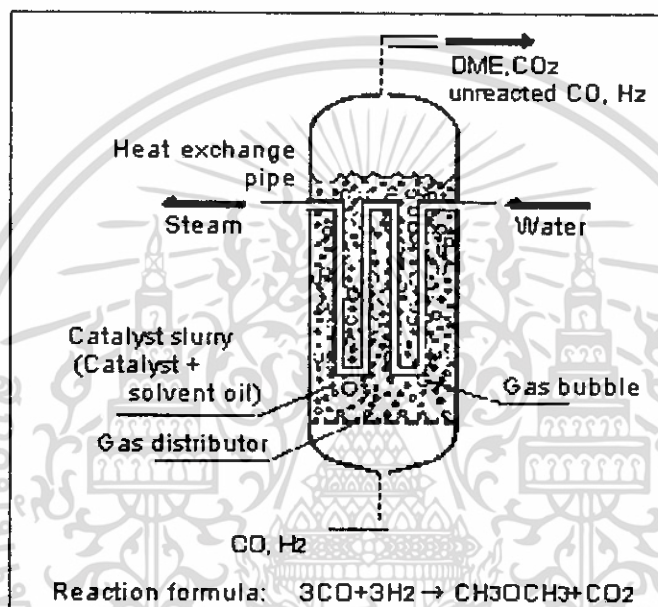


รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการผลิต ไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน [5]

ขั้นตอนการผลิตจะเริ่มจากการทำถ่านหินให้แห้งก่อนทำการบดเป็นชิ้นเล็ก ๆ จากนั้นทำการขนส่งโดยใช้ก๊าซนำพา คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วจึงป้อนเข้าสู่ส่วนของการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนถ่านหินเป็นก๊าซที่อุณหภูมิสูงโดยการใช้ก๊าซออกซิเจน และไอน้ำซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน หรือที่เรียกว่าก๊าซสังเคราะห์ และกากแร่ที่เป็นของเหลว นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ไอน้ำที่มีความดันสูง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ คือ สามารถใช้เป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จากนั้นจะทำก๊าซสังเคราะห์ให้เย็นตัวลง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาอะเดียร์-ก๊าซซิฟ เพื่อให้ก๊าซสังเคราะห์มีอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเท่ากับ 1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำสารประกอบซัลเฟอร์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อนจะทำการป้อนเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสลลอรี่เฟส (Slurry Phase Reactor) แล้วจึงทำการกลั่นแยกของผสม เนื่องจากของผสมมีส่วนผสมของ ไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ สำหรับเมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์สเลอรีเฟส เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ จะคายความร้อนสูงมากดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิที่เกิดขึ้นมากกว่าการควบคุมอุณหภูมิการสังเคราะห์เมทานอล ถ้าหากใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบคนิง จะทำให้ไม่สามารถควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้ยังเกิดความร้อนเป็นจุด (Hot Spot) ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาคั่ว เป็นสาเหตุทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟสจะแสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟสที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ขั้นตอนการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟส คือ นำก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นไปทำให้เกิดฟอง ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดขึ้นขณะที่ฟองลอยตัวขึ้น สำหรับภายในชั้นสเลอรีจะประกอบด้วยตัวทำละลายที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวทำละลายที่ใช้จะมีความจุความร้อนสูงมาก และมีคุณสมบัติที่นำความร้อนสูงจึงสามารถทำหน้าที่ดูดซับความร้อนที่เกิดขึ้นขณะที่ทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอ และค่อนข้างคงที่ ดังนั้นการควบคุมความร้อนดังกล่าวนี้จะช่วยให้การทำปฏิกิริยาเกิดค่าร้อยละการแปลงผันที่สูงขึ้น และรักษาอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วย

2.5 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์ จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็เป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global warming) ดังแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถของ ไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะ โลกร้อน [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
ไดโนโตรเจนออกไซด์	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 อีกทั้งยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดโนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี ค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดโนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดโนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบต่อเกี่ยวกับปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้น โอโซน

2.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เป็นที่ทราบกันดีว่าปฏิกิริยาการจัดน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด Fu และคณะ [14] ได้ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงเช่น H-ZSM-5 และ Steam de-aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิสเช่น แกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃) ในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามความเป็นกรดที่สูงจะส่งผลทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และโค้ก (Coke) มากขึ้นซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสจะเริ่มเกิดโค้กขึ้นและจะเกิดมากที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินามีค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ในรายงานนี้ยังมีการทดลองพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาด้วยไทเทเนียมซัลเฟต ($Ti(SO_4)_2$) ทำให้เพิ่มจำนวนและความแรงของพื้นผิวความเป็นกรดบรอนสเตดและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ และพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 240 ถึง 320 องศาเซลเซียสนั้นไม่มีการเกาะติดของไฮโดรคาร์บอนและโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลเฟตบนแกมมาอะลูมินา ($Ti(SO_4)_2/\gamma-Al_2O_3$) ในการศึกษาครั้งนี้จึงได้สรุปว่าการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแรงของกรดบรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อประสิทธิภาพการแปลงผันของเมทานอล

ในปัจจุบันมีการใช้แกมมาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลเนื่องจากแกมมาอะลูมินานั้นมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามแกมมาอะลูมินานั้นมีข้อเสียคือการเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible Coking) ซึ่งจะเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง จึงมีการศึกษาในการลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของ แกมมาอะลูมินาลง รวมทั้งการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่จะนำมาใช้ทดแทน โดย Yaripour และคณะ [15] ได้พบว่าการเติมฟอสฟอรัสลงในแกมมาอะลูมินาเพื่อให้เปลี่ยนเป็นอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) สามารถลดปริมาณการเกิดโค้กและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้ อะลูมิเนียมฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกหนึ่งชนิดที่มีความน่าสนใจ

จากการรายงานของ Xu และคณะ [16] พบว่ามีโลหะที่มีความเป็นกรดหลายๆ ชนิดจะเกิดการเสื่อมสภาพจากน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล โดยเชื่อว่าน้ำจะเข้าไปกั้นจุดว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เมทานอลไม่สามารถเข้าไปจับเพื่อทำปฏิกิริยาได้ แต่มีการรายงานว่าเซอร์โคเนียมมีความทนทานต่อน้ำในการทำปฏิกิริยาที่มีน้ำร่วมด้วย

นอกจากนั้นยังมีการนำเซอร์โคเนียมฟอสเฟตมาศึกษาการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของสารชนิดอื่น โดย Asghari และคณะ [17] ได้มีการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำบนเซอร์โคเนียมฟอสเฟต โดยทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของฟรุกโตสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ในกระบวนการแบบกะได้ค่าร้อยละการแปลงผันของฟรุกโตสถึงประมาณร้อยละ 80 และมีค่าร้อยละการเลือกของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงถึงร้อยละ 61 โดยไม่พบผลิตภัณฑ์จากการเติมน้ำกลับ (Rehydration) และเซอร์โคเนียมฟอสเฟตยังสามารถทำให้คืนสภาพน้ำกลับมาใช้ใหม่โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

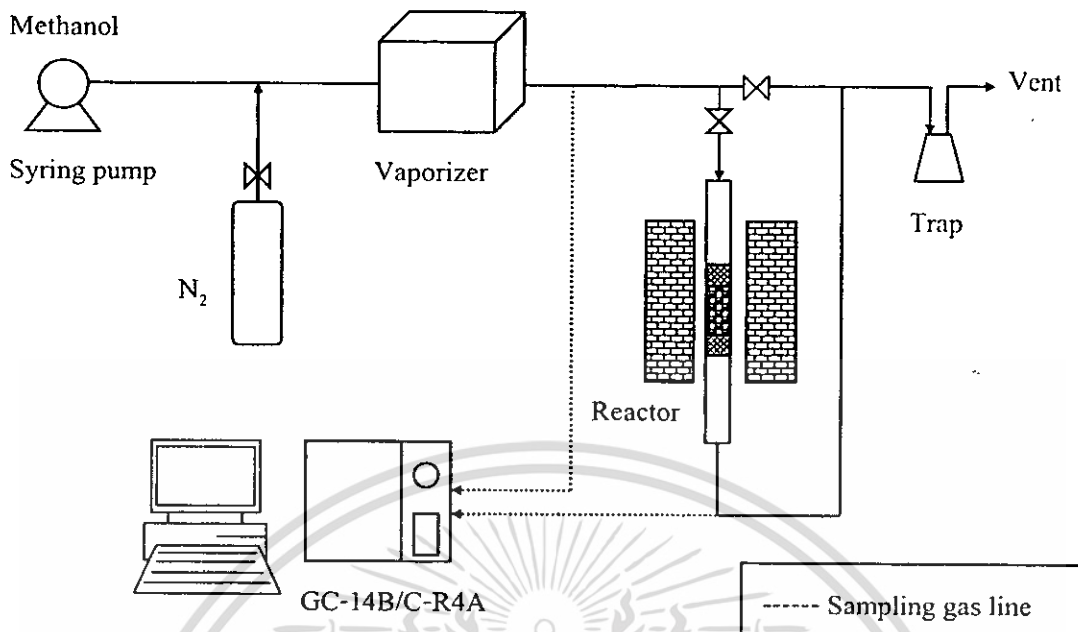
บทที่ 3

การดำเนินการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วย syringe pump เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลว ให้กลายเป็นไอ (Vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาให้คงที่ โดยการใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ (Shimadzu, GC-14B) และเครื่องประมวลผล (Shimadzu, C-R4A) ในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้น กระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่องดักจับโดยตรงโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้วกระแสของเมทานอลจะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ หลังจากทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 30 นาทีแล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จะส่งไปวิเคราะห์และประมวลผลด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟและเครื่องประมวลผล ผลิตภัณฑ์ส่วนที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์จะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นง่ายเพื่อป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความร้อนเพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่าง ๆ โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

- 1) Syringe pump ยี่ห้อ KdScience เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของเมทานอลคงที่ โดยในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
- 2) Vaporizer เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ
- 3) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนี้ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีหลอดแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม และเส้นใยควอทซ์
- 4) อุปกรณ์ดักจับสาร โดยดักจับสารที่ควบแน่นได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็น เพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม
- 5) เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC14-B เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph)[18] เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสมที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (volatile Compound) เมื่อสารตัวอย่างถูกผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่มีตัวแยกเป็นเฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) สารผสมดังกล่าวจะถูกแก๊สที่ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ซึ่งก็คือแก๊สพา (Carrier Gas) ชะออกจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) ส่วนประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากคอลัมน์ด้วยเวลาที่ต่างกัน อันเนื่องมาจากการกระจายของสารผสมในระหว่างเฟสทั้งสองที่ต่างกัน และสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder) โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ มีองค์ประกอบหลัก ๆ ดังนี้

5.1) แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาจะทำหน้าที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่างจากบริเวณฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์ และตัววัดสัญญาณ โดยแก๊สพานั้นควรมีอัตราการไหลที่คงที่สม่ำเสมอ แก๊สพาที่ใช้ควรหาง่ายปลอดภัย เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง เพราะถ้ามีสิ่งเจือปนจะทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลงและทำให้ตัววัดสัญญาณเสื่อมคุณภาพเร็ว แก๊สพาทั่วไปที่นิยมใช้คือ ฮีเลียม ไนโตรเจน อาร์กอน ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์อาจถูกนำมาใช้บ้าง ในการเลือกใช้แก๊สพาชนิดใดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดสัญญาณ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.995 เป็นแก๊สพา

5.2) คอลัมน์แยกสาร (Column)

คอลัมน์จัดเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้แยกองค์ประกอบต่างๆ ของสารตัวอย่างให้ออกจากกัน ในการทดลองนี้ใช้คอลัมน์ 2 ชนิดในการแยกสารคือ porapak T และ Molecular sieve 13X โดยใช้ porapak T เพื่อแยกคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอรัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์มเมต และมีเทน ในส่วนของ molecular sieve 13X ใช้แยกคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไนโตรเจน

5.3) ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณจึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

โดยทั่วไปลักษณะที่ดีของตัววัดสัญญาณนั้น ควรมีความไวหรือสภาพไวในการตรวจวัดสูง (High Sensitivity) ความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจหาสาร (Selectivity) และมีเสถียรภาพความร้อน ซึ่งตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการทดลองนี้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ ตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) โดยหลักการของ TCD คือ วัดสัญญาณการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดที่มีสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity) ต่างไปจากแก๊สพา ถ้าความแตกต่างของสภาพนำความร้อนยิ่งมาก สภาพไวของการตอบสนองจะสูง ซึ่งในการทดลองเมื่อสารตัวอย่างที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถูกแยกออกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านไปยังเส้นลวดความต้านทาน (Filament) ซึ่งถูกทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียดความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในตัววัดสัญญาณ จากนั้นตัววัดสัญญาณจะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

ในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิด TCD มาวิเคราะห์ แก๊สไนโตรเจน น้ำ ไดมethylอีเทอร์ ฟอรัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์มเมต มิเทน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และเมทานอล สำหรับตัววัดสัญญาณชนิด FID เป็นตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ ในการทดลองนี้แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน เมื่อแก๊สพาและสารตัวอย่างผ่านออกจากคอลัมน์เข้าไปสู่เปลวไฟจะเกิดไอออนไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปที่ flame jet ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างเปลวไฟกับอิเล็กโทรด ซึ่งจะออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะถูกขยายด้วยตัวขยายสัญญาณ (Amplifier) แล้วส่งสัญญาณไปยังส่วนบันทึกข้อมูล ได้เป็นโครมาโทแกรมออกมา ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ในการหาปริมาณไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยการใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ควบคู่ไปกับการใช้ตัววัดสัญญาณชนิด TCD เนื่องจากคอลัมน์ porapak T ไม่สามารถแยกไดเมทิลอีเทอร์กับฟอรัลดีไฮด์ได้ จึงต้องใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของไดเมทิลอีเทอร์ได้แต่ไม่ตอบสนองต่อของฟอรัลดีไฮด์ แล้วนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิด FID มาเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้ กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิด TCD ทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของไดเมทิลอีเทอร์ได้

3.2 สารเคมี

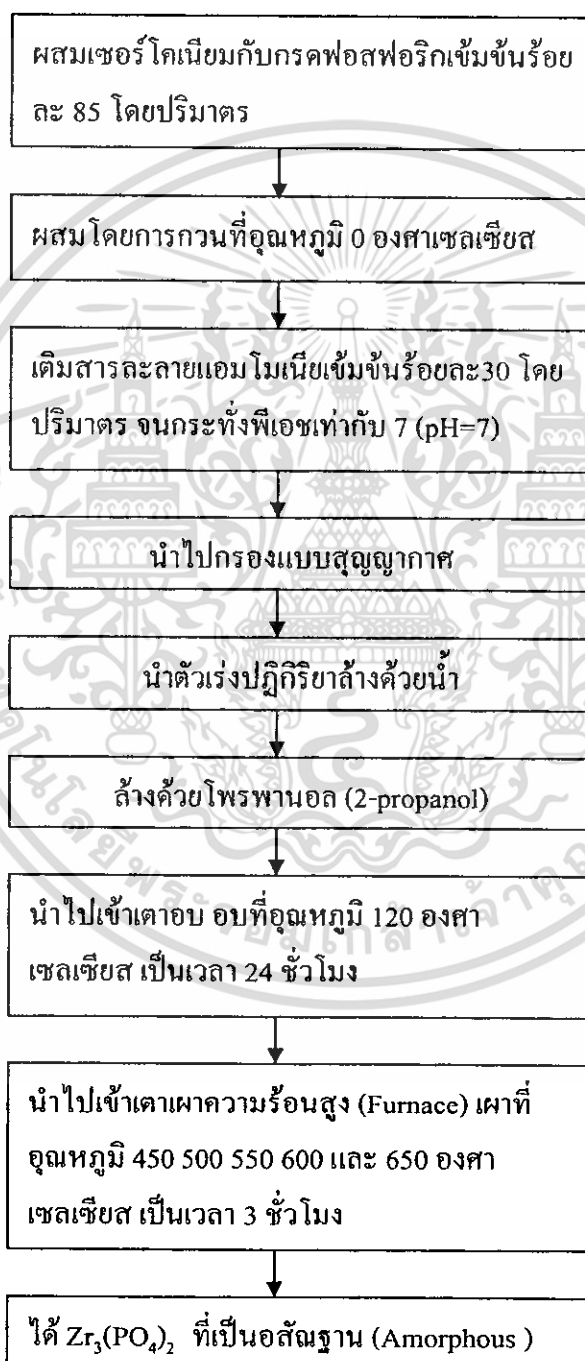
- 3.2.1 เมทานอล (99.8%, LABSCAN)
- 3.2.2 แก๊สไนโตรเจน (99.99%, PRAXAIR)
- 3.2.3 แก๊สฮีเลียม (99.995%, PRAXAIR)
- 3.2.4 อากาศ (AIR ZERO GRADE, PRAXAIR)
- 3.3.5 แก๊สไฮโดรเจน (99.99%, PRAXAIR)
- 3.3.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา $AlPO_4$, $Co_3(PO_4)_3$, $CrPO_4$ และ $Zr_3(PO_4)_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 2 วิธี ดังนี้

- 1) เตรียมโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนหรือน้ำที่เกาะอยู่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออก วิธีนี้ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_3$, CrPO_4
- 2) เตรียมโดยการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม โดยวิธีนี้ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_2$



รูปที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

- 1) เปิดเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟและระบบบันทึกข้อมูล เพื่อรอให้ baseline ของเครื่องคงที่
- 2) เปิดแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา
- 3) วัดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหล (Flow Meter) และปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลที่คงที่ประมาณ 52 มิลลิลิตรต่อนาที
- 4) เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล โดยกำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อให้เมทานอลจากสถานะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลอง
- 5) บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นใน syringe pump ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
- 6) ปรับตั้งค่าของ syringe pump ให้มีอัตราการไหลคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
- 7) เปิด syringe pump เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอลและเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์
- 8) วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในแก๊สพา รอจนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมลจึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

- 1) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วลงในท่อแก้วสำหรับทำปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม โดยบรรจุเส้นใยควอทซ์ (Quartz Wool) ก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง
- 2) ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัวควบคุม
- 3) เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อน และอุณหภูมิของเครื่องปฏิริยาคงที่แล้ว เปลี่ยนวาล์วให้กระแสเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้เมทานอลทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์บางส่วนจะถูกส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ส่วนที่เหลือจะไหลผ่านอุปกรณ์ดักจับไอและปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ

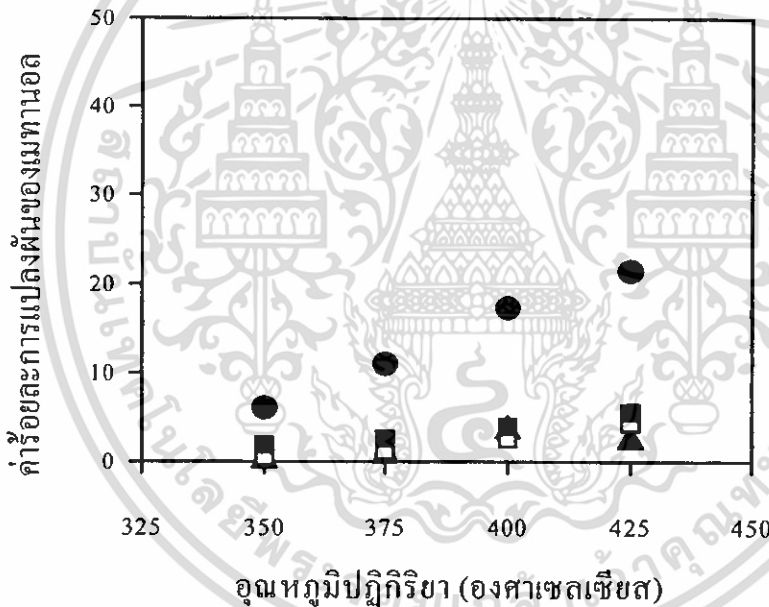
บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

เมื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $AlPO_4$ และ $Co_3(PO_4)_2$ ที่อุณหภูมิ 350 375 400 และ 425 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.1 พบว่าค่าการแปลงผันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยตัวเร่ง $Co_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$ และ $CrPO_4$ ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลต่ำไม่เกินร้อยละ 10 แต่ในกรณีของ $Zr_3(PO_4)_2$ นั้นให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงที่สุดที่ทุกอุณหภูมิ โดยให้ค่าการแปลงผันประมาณร้อยละ 21.5 ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส

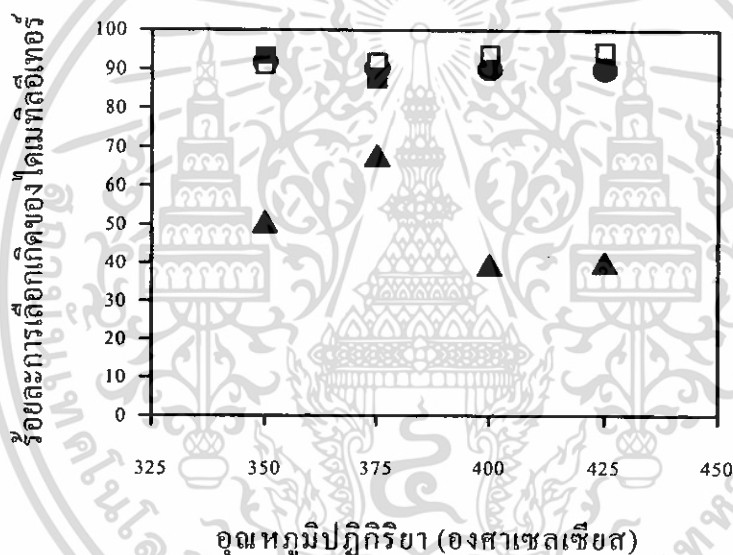


รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (●) $Zr_3(PO_4)_2$, (▲) $CrPO_4$, (□) $Co_3(PO_4)_2$ และ (■) $AlPO_4$

จากรูปที่ 4.2 สำหรับค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเกิดผลิตภัณฑ์ เช่น ฟอรั่มลิตไฮด์ มีเทน และ ไดเมทิลอีเทอร์ โดยจะแบ่งลักษณะออกเป็น 2 ประเภท ประเภทที่หนึ่ง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์เพียง 2 ชนิด คือ ไดเมทิลอีเทอร์ และ ฟอรั่มลิตไฮด์ คือ $AlPO_4$, $Co_3(PO_4)_2$ และ $Zr_3(PO_4)_2$ โดยมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ค่อนข้างคงที่ในช่วงร้อยละ 87-93 ในทุกช่วงอุณหภูมิ

ประเภทที่ 2 คือกลุ่มที่ให้ผลิตภัณฑ์ ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอรั่มลิตไฮด์ และ มีเทน คือ $CrPO_4$ โดยค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส แล้วลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยการที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าไม่คงที่ เกิดจากการที่มีสารผลิตภัณฑ์ร่วมเกิดขึ้นหลายชนิดและมีปริมาณมาก ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าจะเป็นการเกิดสารจำพวกโอเลฟินส์ เช่น เอทิลีน โพรพิลีน [20]



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อ WHSV เมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (●) $Zr_3(PO_4)_2$, (▲) $CrPO_4$, (□) $Co_3(PO_4)_2$ และ (■) $AlPO_4$

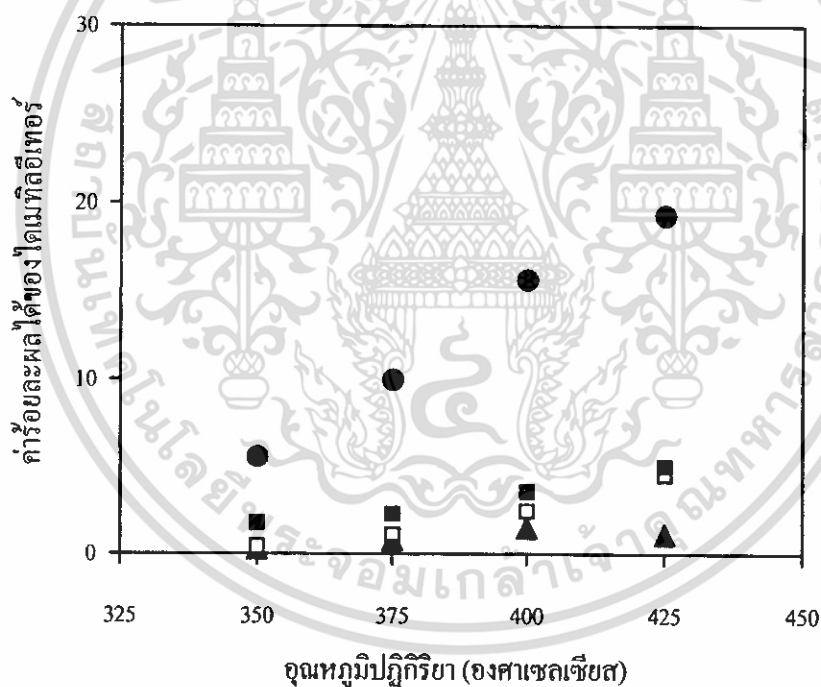
เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากการทดลอง พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอรั่มลิตไฮด์ และมีเทน ซึ่งเมทานอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิด แต่จากการทดลองไม่พบผลิตภัณฑ์ชนิดเมทิลฟอรั่มเมต คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่าปฏิกิริยาหลักของกระบวนการที่เกิดขึ้นคือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ และฟอรั่มลิตไฮด์ และปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลเพื่อเป็นมีเทน เนื่องจาก

ปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาคู่ขนาน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิต ฟอรั่มัลดีไฮด์ และ มีเทนใน ปริมาณมาก จึง ไม่เหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์

นอกจากการพิจารณาจากค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิด ของไคเมทิลอีเทอร์ จำเป็นต้องพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา ($Zr_3(PO_4)_2$) มีค่าร้อยละผลได้ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ โดยมีค่าร้อยละผลได้ที่ สูงสุดคือร้อยละ 20 ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่นำมาทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า ร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์ สูงที่สุดและควร นำมาศึกษาต่อ คือ $Zr_3(PO_4)_2$



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์ เมื่อ WHSV เมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} โดย (●) $Zr_3(PO_4)_2$, (▲) $CrPO_4$, (□) $Co_3(PO_4)_2$ และ (■) $AlPO_4$

4.3 ผลของระยะเวลาสัมผัสต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการ

เลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต

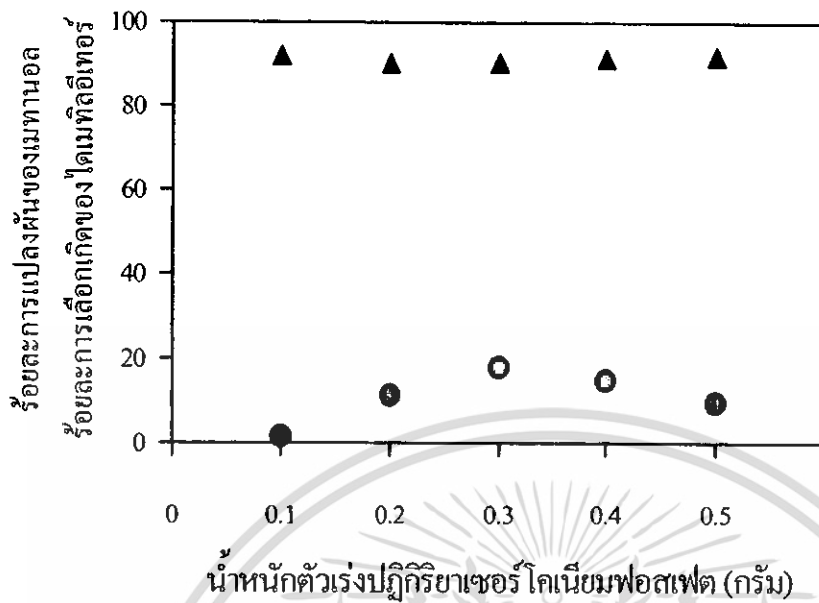
จากผลการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ได้แก่ $AlPO_4$, $Co_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$ และ $Zr_3(PO_4)_2$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการทำปฏิกิริยาที่สุด เนื่องจากให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของ ไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง จึงทำให้มีค่าร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์สูงที่สุด

เพื่อศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัสในการทำปฏิกิริยา มีการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลโดยปรับเปลี่ยนเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Weight Hourly Space Velocity :WHSV) ด้วยการเปลี่ยนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ โดยพิจารณาเลือกอุณหภูมิที่ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดสูงที่สุด คือร้อยละ 91.6

ตารางที่ 4.1 เวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อคำนวณจากน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	เวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV (h ⁻¹)
0.1	5.530
0.2	2.765
0.3	1.843
0.4	1.382
0.5	1.106

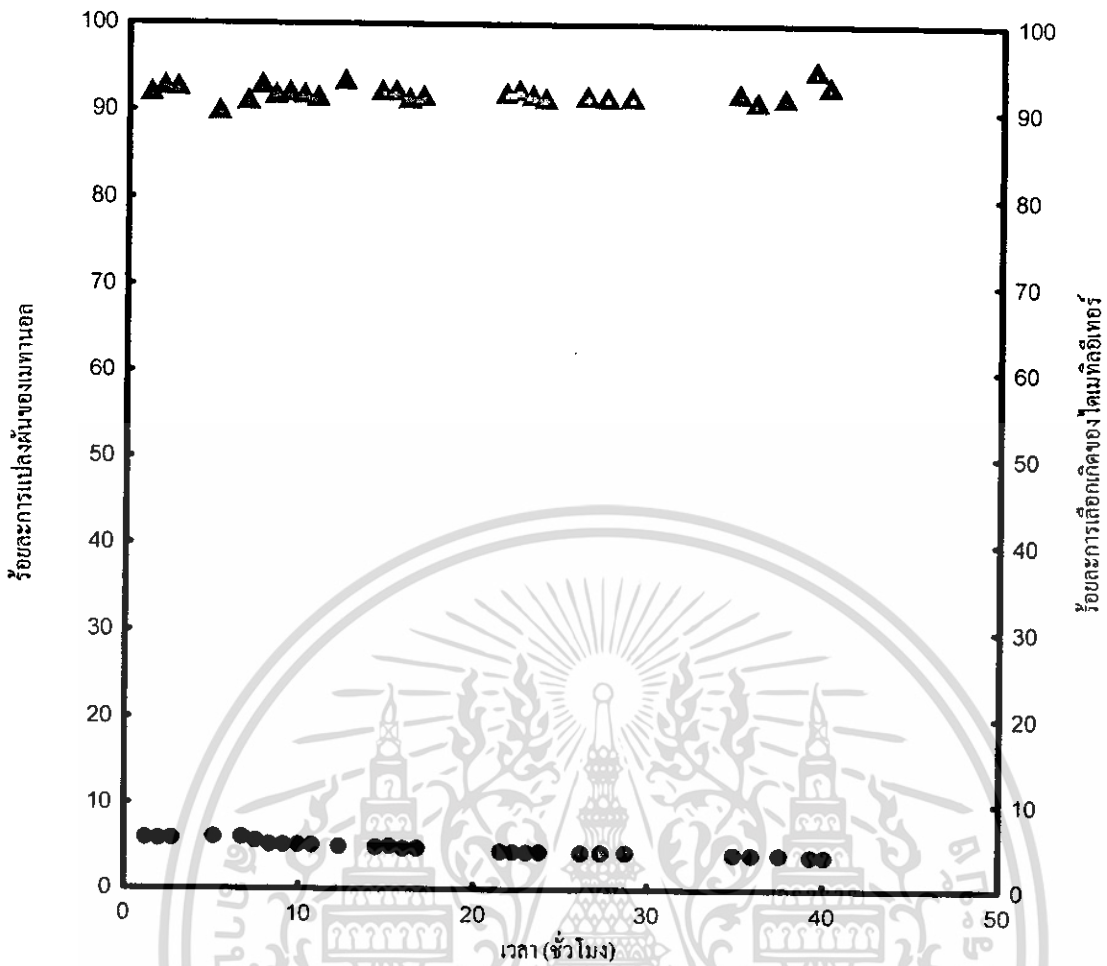
จากรูปที่ 4.4 พบว่าเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ ไดเมทิลอีเทอร์ โดยจะเห็นว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์แทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงในส่วน of ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันมีการเปลี่ยนแปลงตามระยะเวลาสัมผัส โดยจุดที่ได้ค่าร้อยละการแปลงผันสูงที่สุดคือที่ระยะเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.84 ชม.¹



รูปที่ 4.4 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ขั้วแอโนด และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดย (▲) ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ (●) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ขั้วแอโนด

4.4 การศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต

ในการศึกษาความเสถียรของการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต มีการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.3 กรัม ทำปฏิกิริยาติดต่อกันเป็นระยะเวลา 40 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยจากผลตามรูปที่ 4.5 พบว่า หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไปประมาณ 8 ชั่วโมง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ขั้วแอโนดจะค่อยๆ ลดลงช้าๆ ซึ่งเป็นผลจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Fei และคณะ [21] ซึ่งได้นำซีโอไลต์มาปรับปรุงด้วย Zr ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโลหะชนิดอื่น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วย Zr จะมีบริเวณที่เป็นกรดแก่น้อยกว่าชนิดอื่น จึงเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมในปริมาณน้อย และทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ช้า



รูปที่ 4.5 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนียมฟอสเฟต ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ 1.8 h^{-1} โดย (▲) ค่าร้อยละการเกิดของ ไดเมทิลอีเทอร์ (●) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต $Zr_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $AlPO_4$ และ $Co_3(PO_4)_2$ ที่อุณหภูมิ 350 375 400 425 องศาเซลเซียส เวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV เท่ากับ 2.05 h⁻¹ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของ ไดเมทิลอีเทอร์สูงสุดในทุกอุณหภูมิปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตชนิดอื่น

$Zr_3(PO_4)_2$ ถูกเลือกนำมาทดสอบเพื่อหาผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเปลี่ยนเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีการเปลี่ยนแปลง โดยค่าสูงสุดที่เวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา WHSV=1.8 h⁻¹ ในส่วนของค่าร้อยละการเลือกเกิดพบว่าเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการเลือกเกิด โดยได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดประมาณร้อยละ 92

จากนั้นมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ มาทดสอบความเสถียร โดยการทำปฏิกิริยาติดต่อกันเป็นเวลา 40 ชั่วโมง พบว่า หลังจากชั่วโมงที่ 8 ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีการลดลงอย่างช้าๆ เกิดจากการเสื่อมสภาพเนื่องจากการเกิดโค้ก โดยงานวิจัยของ Fei และคณะ ได้รายงานไว้ เมื่อนำซีโอไลต์มาปรับปรุงด้วยโลหะชนิดต่างๆ พบว่าซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยโลหะ Zr จะมีความเสถียรมากที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีบริเวณที่เป็นกรดแก่น้อยกว่าชนิดอื่น ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ช้า

5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยาเพื่อดูความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งทำการทดสอบหาปริมาณและความแข็งแรงของพันธะของโค้กที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- [1] David E. Minns. **“Future Fuels for the APEC Region An Integrated Technology Roadmap September 2005”**, 2005
- [2] Yaripour, F., Baghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. “Synthesis of dimehyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts.”, **Catalysis Comunication.**, vol. 6, 2005. pp.542-549.
- [3] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J. “Catalytic dehydration of methnol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts.” **Catalysis Comunication.**, vol. 7, 2005. pp.147-152.
- [4] Stocker, M., “Methanol-to-hydrocarbon:Catalytic material and their behavior.” **Microporous and Mesoporous Materials.**, vol. 29, 1999. pp.3-48.
- [5] JEF Holdings, Inc. **“DME.”** [online]. Available : <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html> 2001.
- [6] Yatoro, 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.
- [7] Takashi, O., Norio, I., Tutom S. and Yotaro O. “Direct Dimethyl Ether Synthesis.”, **Journal of Natural Gas Chemistry.**, vol. 12, 2003. pp.219-227.
- [8] Nakamura S., Ota K., Matsuda H., Okamoto H. “Sophisticated Use of Coal Energy with Green Technologies for Thermal Power Plants.” **Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review** Vol. 42 No. 3, 2005.
- [9] Yisheng, T., Hongjuan, X., Haitao, C., Yizhuo, H. and Bing, Z. “Modification of Cu-based Methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis ”
- [10] <http://www.dmf.go.th/pefocfocus/resources/knowledge/automobile.pdf>
- [11] Semelsberger, T.A., Borup, R.L. and, H.L. “Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel” **Journal of Power Sources.**, Article in press (available online at www.sciencedirect.com).
- [12] Cheng, W.H. and Kung, H.H. **“Methanol Production and Use.”**, New York, 1994.
- [13] 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.

- [14] Fu Y., Hong T., Chen J., Auroux A. and Shen J. "Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether" **Thermochimica Acta**, Vol. 434, Issues 1-2, 2005, pp. 22-26
- [15] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt and J. Perregaard. "Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts" **Catalysis Communications**, Vol. 6, Issue 8, 2005, pp. 542-549
- [16] M. Xu, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya. "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Pd/Cab-O-Sil catalysts" **Applied Catalysis A: General**, Vol.149, Issue 2, 1997, pp. 303-309
- [17] 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
- [18] คณิตา ตั้งคณานุกรณ์. 2542. เทคนิคการแยกสารเคมี. กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร.
- [19] Bautista, F.M., Campelo., Garcia A., Luna D., Marinas J.M., Quiros R.A. and Romero. "Influence of acid-base properties of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous $AlPO_4$ and several inorganic solids", **Applied Catalysis A: General** Vol. 243, 2003, pp. 93-107
- [20] Patcas F.C., "The methanol-to-olefins conversion over zeolite-coated ceramic foams" **Journal of Catalysis** Vol. 231,2005,pp. 194-200
- [21] Jinhua Fei, Zhaoyin Hou , Bing Zhu, Hui Lou, Xiaoming Zheng. "Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts", **Applied Catalysis A: General** Vol. 304, 2006, pp. 49-54

ภาคผนวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ 1 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}

อุณหภูมิ ปฏิกิริยา (องศา เซลเซียส)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
350.0	12.89	28.79	0	71.21	3.71
350.0	6.36	92.70	0	7.30	5.90
350.0	5.80	90.54	0	9.46	5.25
375.0	19.80	49.88	0	50.12	9.88
375.0	11.00	90.09	0	9.91	9.91
375.0	11.04	90.15	0	9.85	9.95
400.0	16.75	100	0	0	16.75
400.0	17.91	90.29	0	9.71	16.17
400.0	16.72	90.35	0	9.65	15.11
400.0	23.03	89.15	0	10.85	20.53
425.0	21.40	89.27	0	10.73	19.10
425.0	21.54	90.55	0	9.45	19.50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}

อุณหภูมิ ปฏิกิริยา (องศา เซลเซียส)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ ของไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มาลดีไฮด์	
350.0	2.76	8.03	20.0	71.96	0.22
350.0	0.63	42.90	57.10	0.00	0.27
350.0	0.47	58.11	40.69	1.20	0.27
375.0	8.25	7.81	4.32	87.86	0.64
375.0	1.06	66.15	33.85	0.00	0.70
375.0	1.29	69.30	25.19	5.51	0.89
399.9	8.94	19.45	7.91	72.65	1.74
400.0	4.97	32.37	13.37	54.25	1.60
400.0	2.94	46.35	18.71	34.94	1.36
425.0	10.33	16.92	3.70	79.39	1.74
425.0	3.29	36.94	8.21	54.85	1.21
425.0	2.33	43.19	10.51	46.30	1.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}

อุณหภูมิ ปฏิกิริยา (องศา เซลเซียส)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
350.0	9.61	6.00	0.00	94.00	0.57
350.0	11.69	4.35	0.00	95.65	0.50
350.0	0.49	91.91	0.00	8.09	0.45
349.9	0.51	89.75	0.00	10.25	0.45
375.0	15.23	6.35	0.00	93.65	0.96
374.9	1.21	91.87	0.00	8.13	1.11
375.1	1.21	91.90	0.00	8.10	1.11
400.0	20.10	10.33	0.00	89.67	2.07
399.0	2.63	92.97	0.00	7.03	2.44
400.0	2.54	95.13	0.00	4.87	2.41
424.0	8.90	51.78	1.68	46.54	4.60
425.0	22.79	19.75	0.69	79.57	4.50
424.0	4.33	94.66	5.34	0.00	0.41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา AlPO_4 ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
เมื่อ WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1}

อุณหภูมิ ปฏิกิริยา (องศา เซลเซียส)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละ ผลได้ของ ไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
350	21.4	89.42	0.00	10.21	1.91
350	1.81	100	0.00	0.00	1.81
349	1.71	91.10	0.00	8.90	1.55
375	2.94	91.02	0.00	8.98	2.67
375	2.15	87.95	0.00	12.05	1.89
375	2.67	82.99	0.00	17.01	2.21
399.6	4.11	90.06	0.00	9.94	3.70
400.3	3.93	90.30	0.00	9.70	3.54
400.1	3.81	90.50	0.00	9.50	3.44
425	6.02	89.84	0.00	10.16	5.40
424	5.44	90.82	0.00	9.18	4.94
424	5.28	89.89	0.00	10.11	4.74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5 ผลของเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_5(PO_4)_2$ ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา (g)	เวลาในการ สัมผัสตัวเร่ง ปฏิกิริยา (WHSV)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด		
			ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์
0.1	5.530	11.96	92.70	0	7.30
0.1		1.62	87.70	0	12.54
0.1		1.54	92.11	0	7.89
0.2	2.765	3.48	83.92	0	16.08
0.2		11.35	92.70	0	7.30
0.2		2.99	92.09	0	7.91
0.3	1.843	33.03	92.70	0	7.30
0.3		13.40	131.90	0	31.90
0.3		9.32	89.84	0	10.16
0.4	1.382	17.21	82.10	0	17.90
0.4		15.09	92.70	0	7.30
0.4		14.64	89.68	0	10.32
0.5	1.106	14.80	64.15	0	35.85
0.5		9.58	92.70	0	7.30
0.5		9.53	91.03	0	8.97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 6 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ 1.8 h^{-1}

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ ของไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
30	10.91	55.83	0	44.17	6.09
78	5.83	92.15	0	7.85	7.23
125	5.74	92.89	0	7.11	6.60
171	5.79	92.80	0	7.20	6.68
313	5.98	90.08	0	9.92	8.93
409	5.96	91.25	0	8.75	7.98
456	5.53	93.09	0	6.91	6.43
503	5.09	91.93	0	8.07	7.41
550	5.05	92.20	0	7.80	7.19
600	5.07	91.98	0	8.02	7.37
647	5.03	91.67	0	8.33	7.63
741	4.87	93.56	0	6.44	6.02
869	4.82	92.35	0	7.65	7.06
917	4.93	92.39	0	7.61	7.03
963	4.65	91.50	0	8.50	7.77
1010	4.69	91.78	0	8.22	7.54
1295	4.34	92.19	0	7.81	7.20
1341	4.30	92.52	0	7.48	6.92
1388	4.24	91.93	0	8.07	7.41
1434	4.26	91.60	0	8.40	7.69
1577	4.19	91.83	0	8.17	7.50
1644	4.20	91.66	0	8.34	7.64
1727	4.22	91.76	0	8.24	7.56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 6 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Zr_3(PO_4)_2$ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส WHSV เมทานอล เท่ากับ $1.8 h^{-1}$ (ต่อ)

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละการ แปลงผันของ เมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ ของไดเมทิล อีเทอร์
		ไดเมทิล อีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
2100	4.05	92.21	0	7.79	7.18
2160	4.02	91.27	0	8.73	7.96
2255	4.02	91.73	0	8.27	7.58
2361	3.84	94.93	0	5.07	4.81
2407	3.79	93.09	0	6.91	6.43

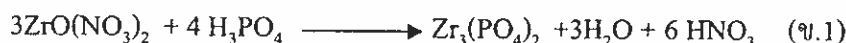
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (AlPO_4) 6 กรัม

จากปฏิกิริยาเคมี



$$\text{มวลโมเลกุลของ } 3\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 = 231.23 \text{ g/mol}$$

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

$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{Zr}_3(\text{PO}_4)_2 = 653.568 \text{ g/mol}$$

คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

$$\begin{aligned} \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 &= 5\text{gZr}_3(\text{PO}_4)_2 \left| \frac{\text{molZr}_3(\text{PO}_4)_2}{653.568\text{gZr}_3(\text{PO}_4)_2} \right| \left| \frac{3\text{molZrO}(\text{NO}_3)_2}{1\text{molZr}_3(\text{PO}_4)_2} \right| \left| \frac{231.23\text{gZrO}(\text{NO}_3)_2}{\text{molZrO}(\text{NO}_3)_2} \right| \\ &= 5.3067 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 &= 5\text{gZr}_3(\text{PO}_4)_2 \left| \frac{\text{molZr}_3(\text{PO}_4)_2}{653.568\text{gZr}_3(\text{PO}_4)_2} \right| \left| \frac{4\text{molH}_3\text{PO}_4}{1\text{molZr}_3(\text{PO}_4)_2} \right| \left| \frac{97.997\text{gH}_3\text{PO}_4}{\text{molH}_3\text{PO}_4} \right| \\ &= 2.998 \text{ g} \end{aligned}$$

โดยสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มวลโมเลกุล 339.23 g/mol

- H_3PO_4 ความเข้มข้นร้อยละ 88 โดยปริมาตร ความหนาแน่น 1.75 g/cm^3 ที่ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

ดังนั้นปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้

$$\begin{aligned} \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5.3067\text{gZrO}(\text{NO}_3)_2 \left| \frac{339.23\text{gZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{231.23\text{gZrO}(\text{NO}_3)_2} \right| \left| \frac{\text{molZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{molZrO}(\text{NO}_3)_2} \right| \\ &= 7.785 \text{ g} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย } H_3PO_4 &= 2.998 g H_3PO_4 \left| \frac{ml H_3PO_4}{1.75 g H_3PO_4} \right| \left| \frac{100 ml H_3PO_4 \text{ solution}}{88 ml H_3PO_4} \right| \\ &= 1.94 \text{ ml} \end{aligned}$$

โดยเกิด HNO_3 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

$$HNO_3 = 5 g Zr_3(PO_4)_2 \left| \frac{mol Zr_3(PO_4)_2}{653.568 g(Zr_3(PO_4)_2)} \right| \left| \frac{6 mol HNO_3}{1 mol Zr_3(PO_4)_2} \right| = 0.045 \text{ mol}$$

ปรับสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนีย โดยสารเคมีที่ใช้คือ

- NH_4OH ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตรความถ่วงจำเพาะ 0.91 เมื่อเทียบกับน้ำ

คำนวณความเข้มข้นของสารละลาย NH_4OH ในหน่วยโมลาร์

$$\begin{aligned} &\frac{25 ml NH_4OH}{100 ml NH_4OH \text{ solution}} \left| \frac{0.91}{1} \right| \left| \frac{g NH_4OH}{ml NH_4OH} \right| \left| \frac{1 g \text{ water}}{ml \text{ water}} \right| \left| \frac{mol NH_4OH}{35 g NH_4OH} \right| \left| \frac{1000 ml}{dm^3} \right| \\ &= 6.5 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

จากปฏิกิริยาเคมี



ดังนั้นใช้สารละลายแอมโมเนียในการปรับให้เป็นกลาง

$$\begin{aligned} NH_4OH &= 0.045 mol HNO_3 \left| \frac{1 mol NH_4OH}{1 mol HNO_3} \right| \left| \frac{dm^3 NH_4OH \text{ solution}}{6.5 mol NH_4OH} \right| \left| \frac{1000 ml}{1 dm^3} \right| \\ &= 6.923 \text{ ml} \end{aligned}$$

สรุปรวมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) 6 กรัม

- $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 7.785 g
- สารละลาย H_3PO_4 0.045 ml
- สารละลายแอมโมเนีย 6.923 ml

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

วิธีการคำนวณเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณ Weight Hourly Space Velocity (WHSV)

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

อัตราการไหลของเมทานอล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

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

อัตราการไหลของเมทานอล 0.7 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{0.7 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ g/ml}}{0.5 \text{ g}} \\ &= 1.106 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของเมทานอล 0.7 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{0.7 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ g/ml}}{0.4 \text{ g}} \\ &= 1.382 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของเมทานอล 0.7 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม

$$\begin{aligned} WHSV &= \frac{0.7 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ g/ml}}{0.3 \text{ g}} \\ &= 1.843 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการไหลของเมทานอล 0.7 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม.

$$WHSV = \frac{0.7 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ g/ml}}{0.2 \text{ g}}$$

$$= 2.765 \text{ h}^{-1}$$

อัตราการไหลของเมทานอล 0.7 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม

$$WHSV = \frac{0.7 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ g/ml}}{0.1 \text{ g}}$$

$$= 5.530 \text{ h}^{-1}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้