

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL

สิริรัตน์ เตชะเลิศสุวรรณ  
สุจิตราภรณ์ สกุลดีมเจริญ

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

b. **11628455**  
i. ....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# **SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL**

**SIRIRAT                      TECHALERTSUWAN**  
**SUCHITRAPORN        SAKULLIMCHAROEN**



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

**FACULTY OF ENGINEER**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2005**

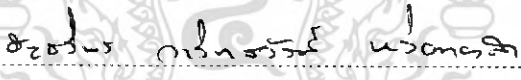
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

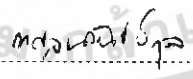
หัวข้อปริญญานิพนธ์	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
ชื่อนักศึกษา	นางสาวศิริรัตน์ เตชะเลิศสุวรรณ รหัสนักศึกษา 45010837 นางสาวสุจิตราภรณ์ สกุลลิมเจริญ รหัสนักศึกษา 45010844
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2548
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. สุธาณี เนรมิตตคพงษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(ดร. สุธาณี เนรมิตตคพงษ์)

  
..... กรรมการ  
(รศ.ดร. อัญชิต์ นเนรมิตตคพงษ์)

  
..... กรรมการ  
(ดร. พรสวรรค์ กาญจนวณิชกุล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

### บทคัดย่อ

โครงการนี้สังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และโลหะฟอสเฟต ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  และ  $\text{FePO}_4$ ) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไคเมทิลอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการป้อนรวมของเมทานอลและแก๊สใน ไตรเจนคงที่ที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนเท่ากับ 1 ต่อ 4 ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์ คือ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นได้แก่ ไคเมทิลอีเทอร์ ฟอรั่มลดีไฮด์ และมีเทน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์ได้ดีที่สุดคือ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับ 83.58 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 84.98 และค่าร้อยละผลได้ของ ไคเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 71.03 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

<b>Report Title</b>	Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol	
<b>Student</b>	Miss Sirirat Techalertsuwan	ID.No. 45010837
	Miss Suchitrapom Sakunlimcharoen	ID.No. 45010844
<b>Degree</b>	Bachelor of Engineering	
<b>Programme</b>	Chemical Engineering	
<b>Year</b>	2005	
<b>Advisor</b>	Dr. Sutasinee Neramittagapong	
<b>Co-advisor</b>	Dr. Arthit Neramittagapong	
	Department of Chemical Engineering	
	Faculty of Engineering	
	Khon Kaen University	

### ABSTRACT

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

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. สุชาสินี เนรมิตตคพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท และ ดร. อาทิตย์ เนรมิตตคพงษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และให้ความช่วยเหลือตลอดจนให้ความรู้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

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

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สิริรัตน์ เตชะเลิศสุวรรณ  
สุจิตราภรณ์ สกุลลิ้มเจริญ

## สารบัญ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของโคเมทิลีเทอร์กับเชื้อเพลิงอื่น.....	4
2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของโคเมทิลีเทอร์ และเชื้อเพลิงอื่นๆ.....	6
2.3 ค่าความสามารถของโคเมทิลีเทอร์และสารชนิดอื่นๆที่ก่อให้เกิดสภาวะ โลกร้อนขึ้น.....	9
2.4 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล.....	10
ก.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์โคเมทิลีเทอร์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์.....	37



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

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

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

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

พลังงานทดแทนที่น่าสนใจจึงควรอยู่ในขอบเขตที่สามารถจัดสรรหรือหาได้พลังงานทดแทนที่น่าสนใจจึงควรอยู่ในขอบเขตที่สามารถจัดสรรหรือหาได้ง่ายต่อการใช้งานและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย และที่สำคัญต้องไม่ยุ่งยากเชิงการประยุกต์ในการใช้ประโยชน์ พลังงานทดแทนที่โดดเด่นและมีการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ ไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล ชีวมวล เชื้อเพลิง มีการพิจารณาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนด้วยเหตุผลทางด้านคุณสมบัติในการให้พลังงานประกอบกับเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น การพัฒนาองค์ความรู้ในการใช้ไดเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์จากเมทานอลผ่านทางแก๊สสังเคราะห์ โดยที่แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้ทั้งจากแก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน วัสดุชีวมวล หรือแม้แต่ขยะ จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจเพื่อเป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาพลังงานทางเลือกใหม่ที่ลดการพึ่งพาแหล่งพลังงานจากต่างประเทศได้ และไม่ต้องเป็นห่วงต่อการขาดแคลนแหล่งวัตถุดิบของการผลิตที่จะเกิดขึ้นในอนาคต

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่สามารถนำมาใช้ทดแทนหรือใช้ร่วมกับเชื้อเพลิงที่มาจากแหล่งปิโตรเลียมได้เป็นอย่างดี ไดเมทิลอีเทอร์เป็นของเหลว มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) เมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดก่อให้เกิดไนโตรเจนออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สารชนิดเปอร์ออกไซด์ และฝุ่นละอองขนาดเล็ก (aerosol) จึงจัดเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ด้วยลักษณะที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวนี้ทำให้สามารถนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในเครื่องยนต์ที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลว และเก็บในภาชนะเก็บแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยไม่ต้องปรับปรุงระบบทั้งหมดซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายเริ่มต้นและง่ายต่อการนำมาใช้กับเครื่องยนต์ที่ติดตั้งระบบเผาไหม้เชื้อเพลิงแก๊สปิโตรเลียมเหลวแล้ว ไดเมทิลอีเทอร์ยังใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการผลิตไฮโดรเจนให้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำ โดยเป็นเชื้อเพลิงที่ไม่มีปัญหาด้านความเป็นพิษ การผลิต การเก็บรักษา และการขนส่ง ไดเมทิลอีเทอร์ยังมีประโยชน์อีกมาก เช่น เป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ในการผลิตโอเลฟินส์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาและโลหะฟอสเฟตต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็น ไดเมทิลอีเทอร์
- 1.2.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

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

## 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

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

## 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- 1.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอล และสามารถนำไปพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 1.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของโคเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของโคเมทิลอีเทอร์สูง เพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์โคเมทิลอีเทอร์ได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ [4-7]

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

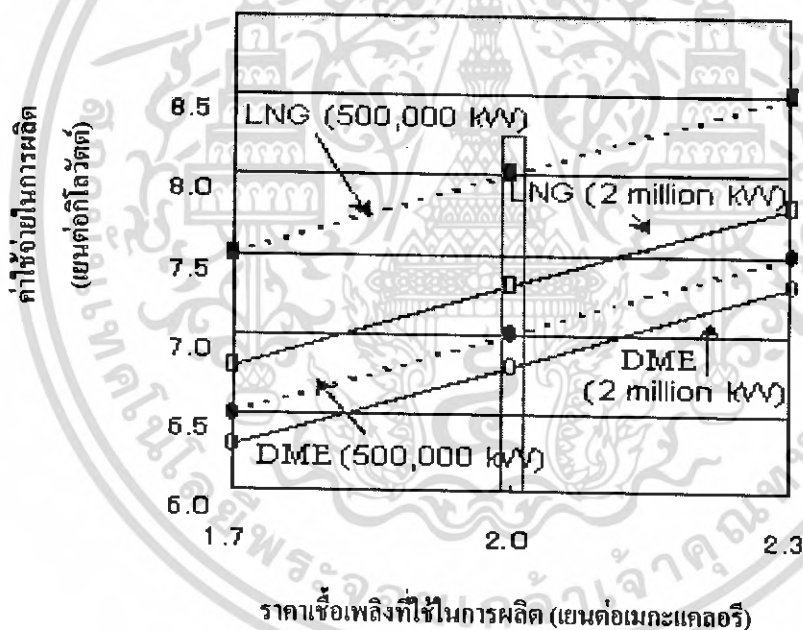
ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์กับเชื้อเพลิงอื่น [5-7]

คุณสมบัติ	ไดเมทิลอีเทอร์	โพรเพน	บิวเทน	น้ำมันดีเซล
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
ความหนาแน่น ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	668	501	610	856
ความหนืดที่ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	0.12-0.15	0.2	-	-
ความถ่วงจำเพาะเทียบกับอากาศ	1.59	1.52	-	-
อุณหภูมิในการจุดระเบิดที่ความดันบรรยากาศ (องศาเซลเซียส)	235-350	470	365	-
ค่าความร้อนขั้นต่ำ (Lower Heating Value, กิโลจูลต่อกิโลกรัม)	28,430	46,360	45,740	41,660
ขีดจำกัดการระเบิดได้และการเกิดเปลวไฟในอากาศ (Explosion/Flammability Limit in air, ร้อยละ โดยปริมาตร)	3.4-17	2.1-9.4	1.9-8.4	-
ค่าความร้อนสุทธิ (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	28.8	46.3	49.0	42.7
ค่าซีเทน	55-60	5	-	40-55
ปริมาณซัลเฟอร์	0	-	-	~ 250

### 2.1.1 ประโยชน์ของไดเมทิลอีเทอร์ [5-7]

#### 1) เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการที่ประเทศญี่ปุ่นได้มีการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงประเภทนี้สูงมากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเปลี่ยนเป็นการใช้ถ่านหินในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่เกิดปัญหา คือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วยสาเหตุนี้จึงนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายของการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์ และแก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.1 ค่าใช้จ่ายการผลิตไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [7]

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

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของโดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าแก๊สปีโตรเลียมเหลว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด คือ ถ่านหิน แก๊สปีโตรเลียมเหลว และโดเมทิลอีเทอร์ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของโดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงอื่นๆ

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

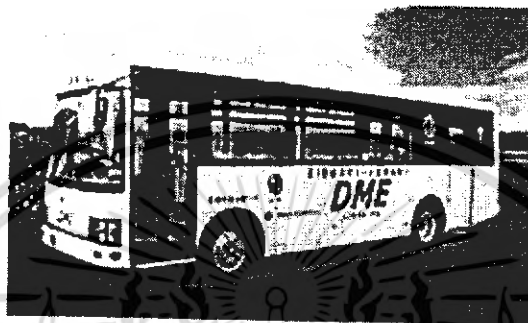
## 2) เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

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

การใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นจะลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์ อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และอนุภาคฝุ่นด้วย ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น [7] พบว่า

- 2.1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของโดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน
- 2.2) การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน
- 2.3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30
- 2.4) ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ขานพาหนะที่ใช้เครื่องยนต์ดีเซลในประเทศญี่ปุ่น [7]

### 3) เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน [5-7,11]

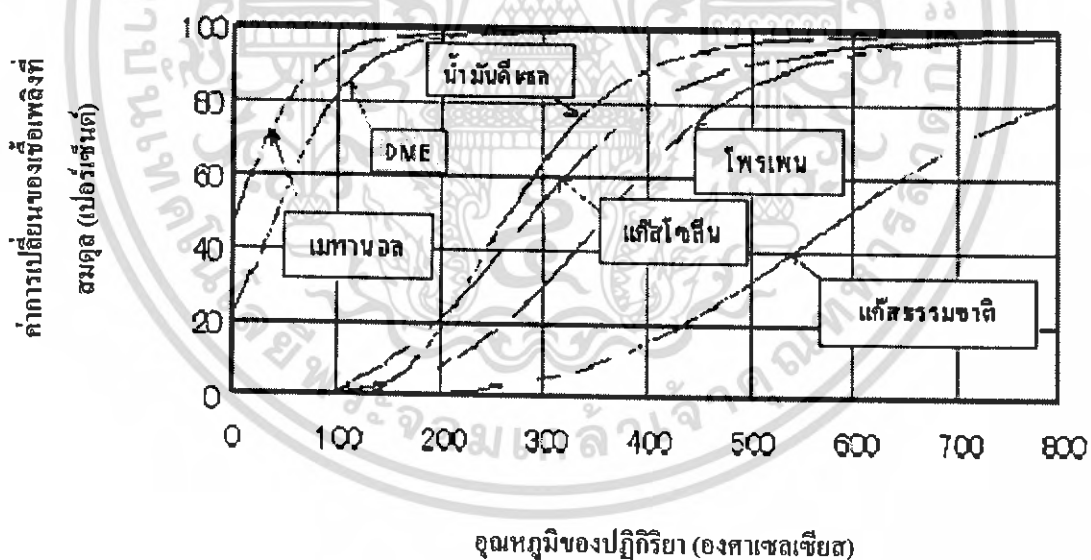
เนื่องจากประเทศที่กำลังพัฒนาหลายประเทศมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ทำให้มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าดีเซลสามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้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



รูปที่ 2.3 การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นแก๊สหุงต้ม [7]

#### 4) เซลล์เชื้อเพลิง [5]

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



รูปที่ 2.4 การเปรียบเทียบ ไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆที่ใช้ในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [7]

#### 2.2.2 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็ยังเป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global warming) จะแสดงดังตารางที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น [3]

สาร	ค่าความสามารถสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	100 ปี	500 ปี
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดโน ไตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.3 ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่นๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่า ไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่นๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้เวลาจะผ่านไปนานถึง 500 ปีก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดโน ไตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดโน ไตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 สำหรับไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้น ไดโน ไตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบต่อปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้น โอโซน [1]

## 2.2 เมทานอล [8]

เมทานอล หรือ เมทิลแอลกอฮอล์ เป็นอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ที่มีสูตร โมเลกุล คือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือทำปฏิกิริยาจากแก๊สสังเคราะห์ หรือแก๊สสังเคราะห์ซึ่งคือแก๊สที่มีส่วนผสมของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากมีเทนในแก๊สธรรมชาติ

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

เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สโซลีน เป็นต้น

โดยทั่วไปเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงจะมีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมากมาย เช่นในอุตสาหกรรมสี ย้อม เรซิน ยา น้ำหอม เป็นต้น

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล [8]

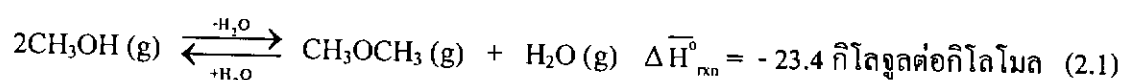
สมบัติ	เมทานอล
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH <sub>3</sub> OH
น้ำหนักโมเลกุล	32.042
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	64.6
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	-97.7
ความหนาแน่นของเหลวที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	0.79
ความร้อนของปฏิกิริยาการเกิด (Heat of formation, เมกะจูลต่อกิโลโมล)	-201.3
ขีดจำกัดการระเบิดในอากาศ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

## 2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

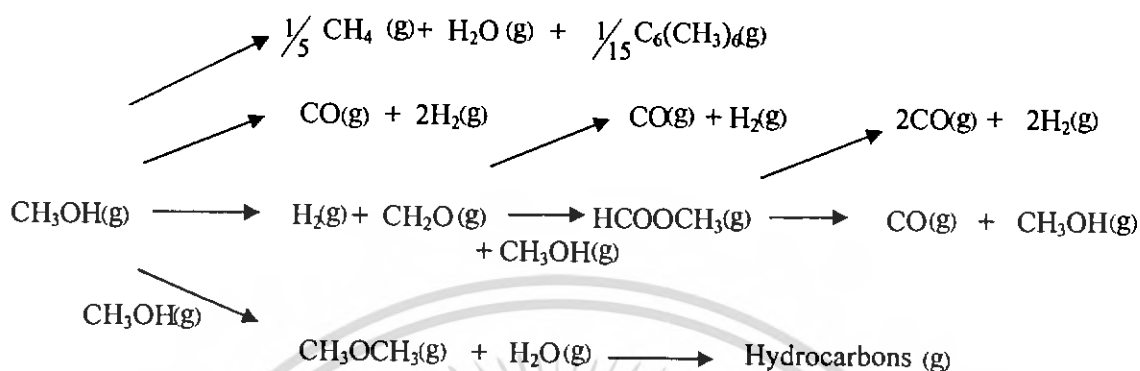
### 2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล [5, 8-10]

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

ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยโดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ มีปฏิกิริยาหลักดังนี้



จากปฏิกิริยาที่ 2.1 เมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์คือ ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน นอกจากนี้เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



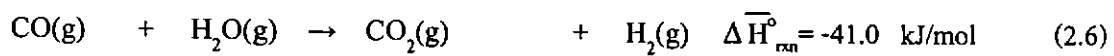
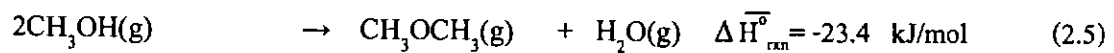
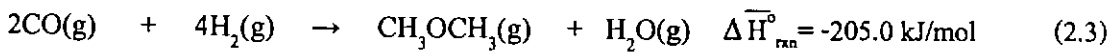
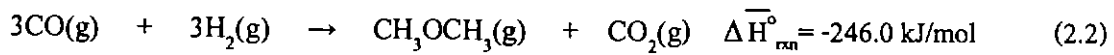
รูปที่ 2.5 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของเมทานอล [9]

ปฏิกิริยาหลัก คือ

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

### 2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

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



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

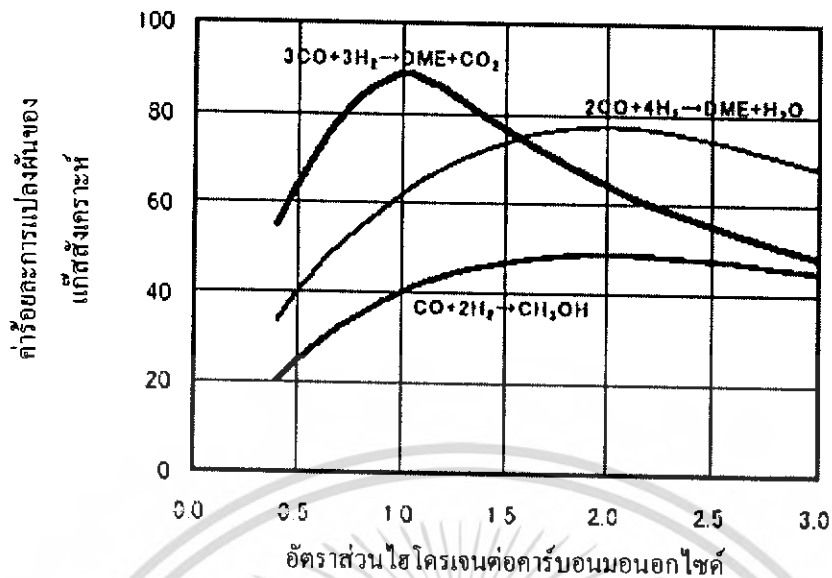
ปฏิกิริยาที่ (2.4) คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

ปฏิกิริยาที่ (2.5) คือ ปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอล

ปฏิกิริยาที่ (2.6) คือ ปฏิกิริยา Shift Reaction

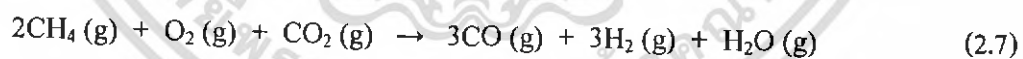
จากปฏิกิริยาที่ 2.2 และ 2.3 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งแตกต่างกันที่จำนวน โมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่ 2.2 มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 สำหรับปฏิกิริยาที่ 2.3 มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ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

สำหรับอัตราส่วนที่แตกต่างของปฏิกิริยาที่ 2.2 และ 2.3 นั้นจะมีผลเนื่องจากการที่ปฏิกิริยาที่ 2.6 หรือ ขั้นตอน Shift Reaction เกิดซ้ำจะทำให้เกิดการรวมปฏิกิริยาเพียงแค่ปฏิกิริยาที่ 2.4 และ 2.5 เท่านั้น และกลายเป็นปฏิกิริยาที่ 2.3 ซึ่งมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 2 แทน แต่จะมีข้อเสีย คือ จะได้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมมูลน้อยกว่าเมื่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งจะเห็นว่าที่อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) เท่ากับ 1 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมมูลมากที่สุด



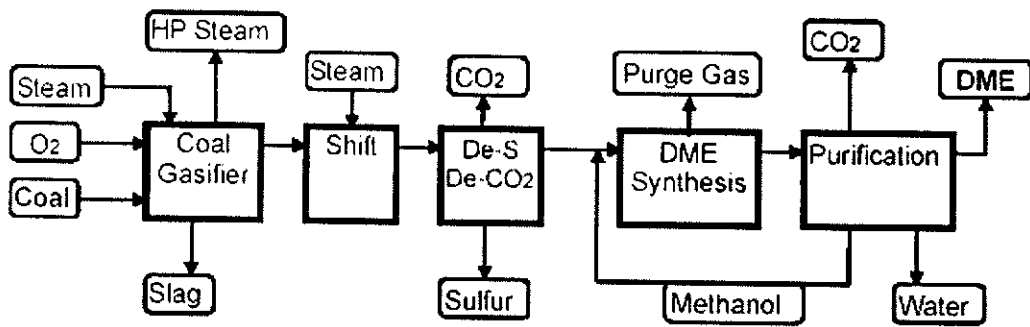
รูปที่ 2.6 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสและความดัน 5 เมกะปาสคาล [5]

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



#### 2.4 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินในกระบวนการทางอุตสาหกรรม [5]

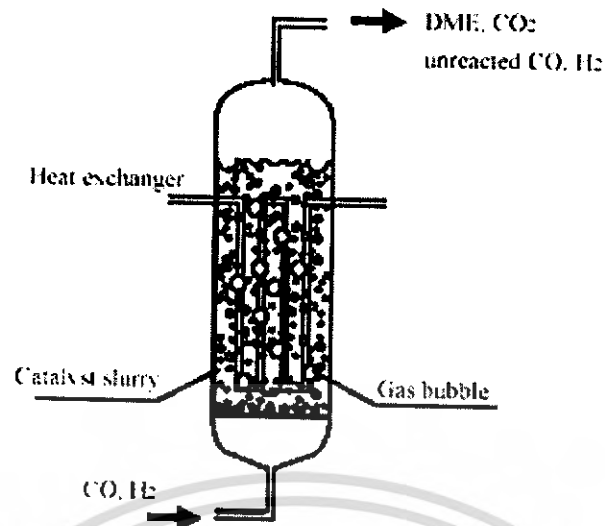
การใช้ถ่านหินเป็นวัตถุดิบในการผลิตแก๊สสังเคราะห์เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้นเป็นที่นิยมในกระบวนการอุตสาหกรรมอย่างมาก เนื่องจากเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีจำนวนมาก ง่าย และราคาถูก ซึ่งขั้นตอนการผลิตจะแสดงดังรูปที่ 2.7 ดังนี้



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน [5]

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

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



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry Phase ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [5]

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

## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารไดเมทิลอีเทอร์นั้น คือ ปฏิกิริยาขจัดน้ำ ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด จากบทความวิจัยที่ศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง และพบว่าตำแหน่งร่องวอที่มีความเป็นกรดสูงจะทำให้ผลิตสาร โอลิฟินส์ได้มาก ในขณะที่ตำแหน่งร่องวอที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าจะผลิตสารอีเทอร์ได้มากกว่า นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเป็นกรดค่อนข้างสูง ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ตำแหน่งร่องวอมีจำนวนลดลง และมีผลทำให้อายุการใช้งานลดลงเช่นกัน [1-3 ] ดังนั้น จึงอาจแก้ไขได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโค้กไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน หรือไอน้ำ เพื่อให้

ได้ทำปฏิกิริยากับแก๊สเหล่านี้กลายเป็นสารประกอบหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นแก๊สมีเทนหลุดจากตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

จากลักษณะของ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  พบว่ามีการวิจัยโดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ด้วยซิลิกอน [1] หรือฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  จึงมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า และจากการวิจัยของ Yaripour และคณะได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  มาปรับปรุงร่วมกับฟอสฟอรัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  พบว่าจะได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดได้ของโคเมทิลอีเทอร์สูง โดยมีค่าประมาณร้อยละ 90 และมีค่าการเปลี่ยนของเมทานอลประมาณร้อยละ 80 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง [2] ดังนั้น จากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ทำให้มีการคาดเดาว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะสามารถผลิตสารโคเมทิลอีเทอร์ได้ดีเหมือนกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในสภาวะความเป็นกรดที่ต่ำกว่าและมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากกว่า

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yaripour และคณะ [2] ศึกษาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารโคเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  และ  $\text{AlPO}_4$  เพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อเปลี่ยนเป็นสารโคเมทิลอีเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทางการค้าจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  หรือ boehmite และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ boehmite ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ตามปริมาณการใส่ซิลิกอน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ที่มีซิลิกอนร้อยละ 25, 50 และ 75 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยแบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ระหว่างอะลูมิเนียมและฟอสฟอรัส ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีอัตราส่วนเท่ากับ 1, 2 และ 3

การเปรียบเทียบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ประเภท ได้จากการวิเคราะห์  $\text{NH}_3$ -TPD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เนื่องจากมีปริมาณของตำแหน่งว่องไวที่มีความเป็นกรดต่ำ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมขึ้นจะมีความเป็นกรดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทางการค้า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  จะมีความเป็นกรดลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัส จากนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบความว่องไวที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยจะเปรียบเทียบค่าร้อยละการแปลงผัน (conversion) ของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิด (selectivity) ของสารโคเมทิลอีเทอร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะมีค่าร้อยละการแปลงผัน

ของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์สูงสุด แต่มีการเสื่อมสภาพ เนื่องจากเกิดโค้ก ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยฟอสฟอรัส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสให้มากขึ้น จะได้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์สูงขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 2 ต่อ 1 จะเหมาะสมที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 3 ต่อ 1 จะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น แก๊สมีเทน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 2 ต่อ 1 จะไม่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและยังให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์ดีที่สุด ซึ่งค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ได้คือ 83.3 และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์คือ 89.6

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

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

Vishwanathan V. และคณะ [13] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล และมีความคงทนในการเจอกับน้ำสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  แต่ในระหว่างการทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 จะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากโค้ก และเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขึ้น ดังนั้นจึงได้ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ด้วยโซเดียม แล้วทำการแปรผันปริมาณโซเดียมตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึงร้อยละ 80 โดยโมล เพื่อหาปริมาณโซเดียมที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าร้อยละ 80 มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง และค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์มีค่าสูงที่สุด โดยการทำการทดลองกับเมทานอลภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุภายใต้ความดันบรรยากาศ จากการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณโซเดียมจะทำให้ลดความหนาแน่นพื้นผิวความเป็นกรด และความเป็นกรดแก่ของตำแหน่งว่องไว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ประกอบไปด้วยโซเดียมร้อยละ 80 โดยโมล มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าร้อยละ 80 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของสาร ไคเมทิลอีเทอร์มีค่าถึงร้อยละ 100 และมีความคงทนสูงในช่วงของอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียสถึง 340 องศาเซลเซียส

Fu และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาความแรงและจำนวนพื้นผิวความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5, steam de-aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไคเมทิลอีเทอร์ จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 และ SDY มีความเป็นกรดแก่บรอนสเตด และมีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการแปลงผันของเมทานอลไปเป็น ไคเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 นี้ไม่เหมาะที่จะนำมาสังเคราะห์ ไคเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 2 ตัวนี้ผลิตไฮโดรคาร์บอนและโค้กที่อุณหภูมิสูงกว่า 513 เคลวินและจะเกิดมากที่อุณหภูมิ 553 เคลวิน ในทางตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไคเมทิลอีเทอร์สูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 573 เคลวิน แต่มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  นี้มีความเป็นกรดแก่ลิวอิส น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะไปดูดซับบนตำแหน่งว่องไวลิวอิสทำให้ตำแหน่งว่องไวนั้นไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้น้ำจึงเป็นพิษต่อความเป็นกรดแก่ลิวอิสภายใต้สภาวะเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ด้วย  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  ทำให้เพิ่มจำนวนและความแรงของพื้นผิวความเป็นกรดบรอนสเตดและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ยิ่งไปกว่านั้นคือ ไม่มีการเกาะติดของไฮโดรคาร์บอนและโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 513 ถึง 593 เคลวิน ทำให้ลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไคเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแรงของกรดบรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อประสิทธิภาพการแปลงผันของเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

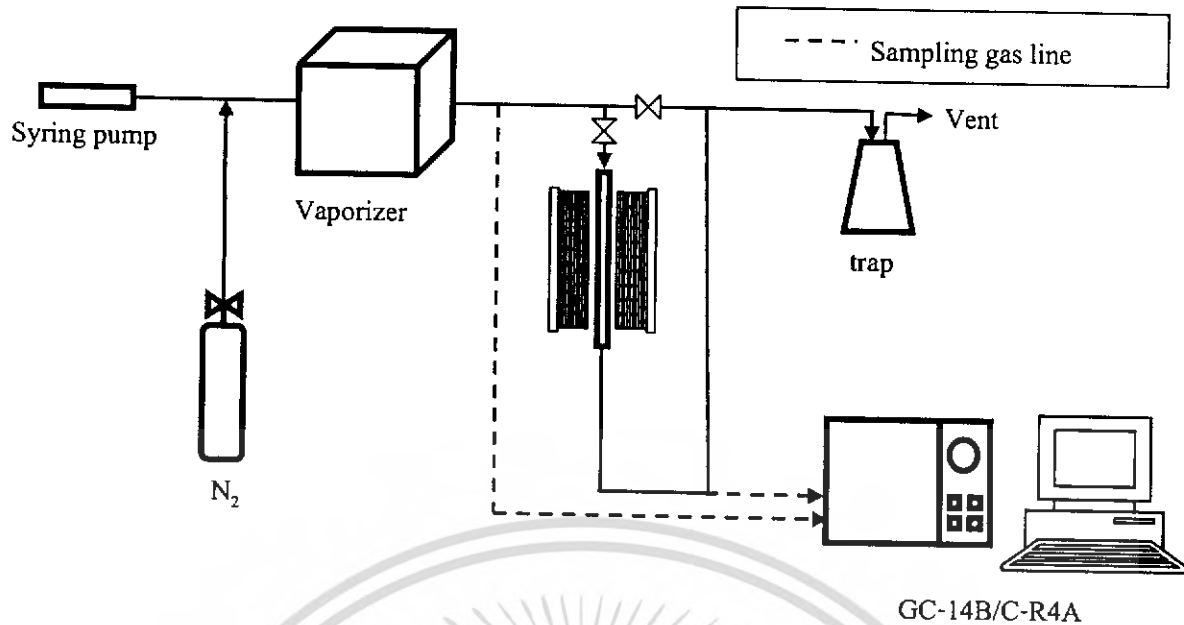
## บทที่ 3

# การดำเนินการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

### 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.1.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

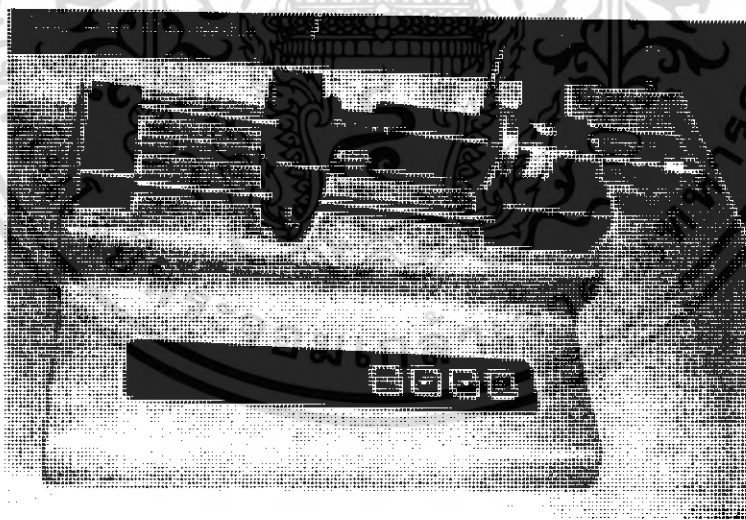
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วย syring pump เข้าไปพร้อมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ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



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

### 3.1.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

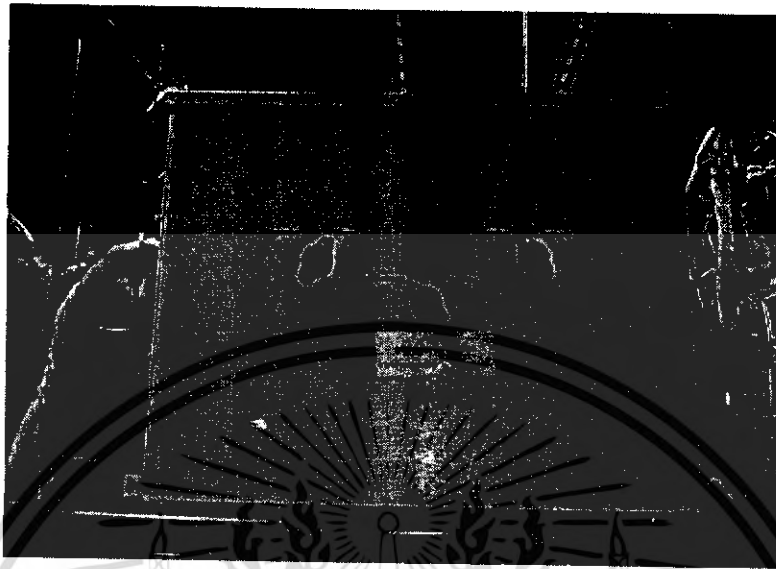
1) Syringe pump ยี่ห้อ KdScience เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของเมทานอลคงที่ โดยในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 Syringe pump

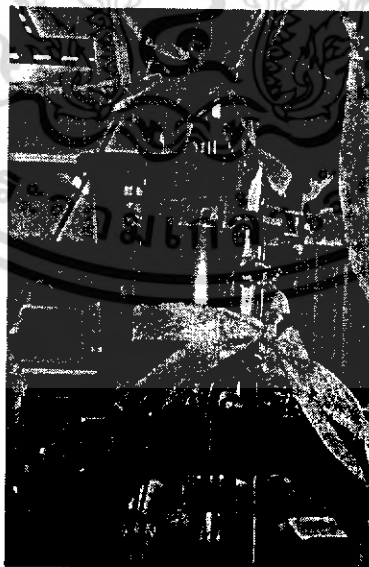
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) Vaporizer เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ



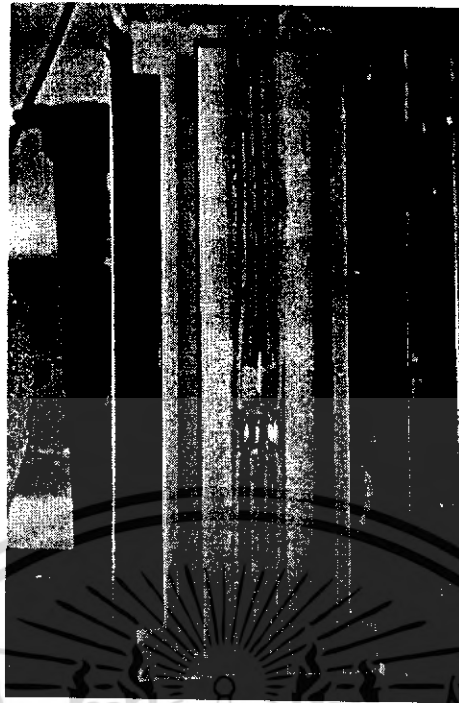
รูปที่ 3.3 Vaporizer

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



รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 หลอดแก้วสำหรับบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

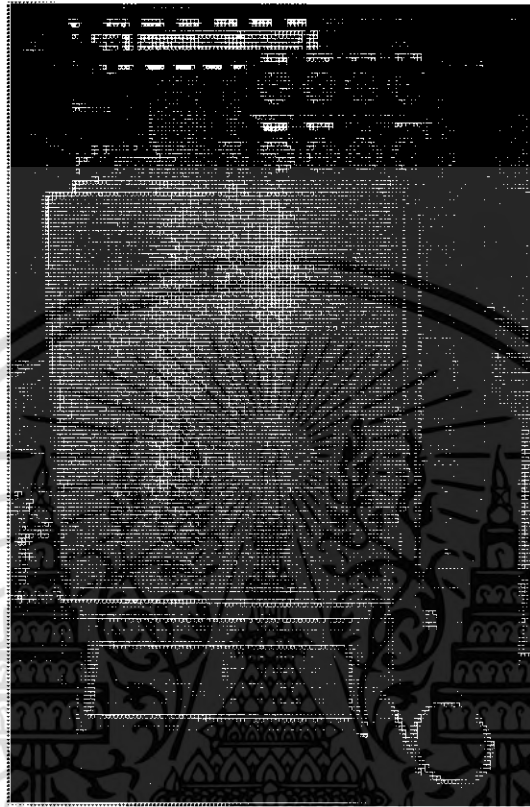
4) อุปกรณ์ดักจับสาร โดยดักจับสารที่ความดันได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็น เพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.6 อุปกรณ์ดักจับสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5) เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC14-B ดังแสดงในรูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล



รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

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

ในการทดลองนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14B โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีมีส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

### 5.1) แก๊สพา (Carrier Gas)

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

### 5.2) คอลัมน์แยกสาร (Column)

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

### 5.3) ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณจึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

### 3.2 สารเคมี

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

### 3.3 วิธีทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่สิ่งปนเปื้อนหรือน้ำที่เกาะอยู่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออก

### 3.3.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

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

### 3.3.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

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

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

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

#### 4.1 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

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

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

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  มีค่าร้อยละการแปลงผันค่อนข้างคงที่ และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ ฟอร์มาลดีไฮด์ และมีเทน ซึ่งเกิดมีเทนสูงและลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในขณะที่ไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำได้ดีเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

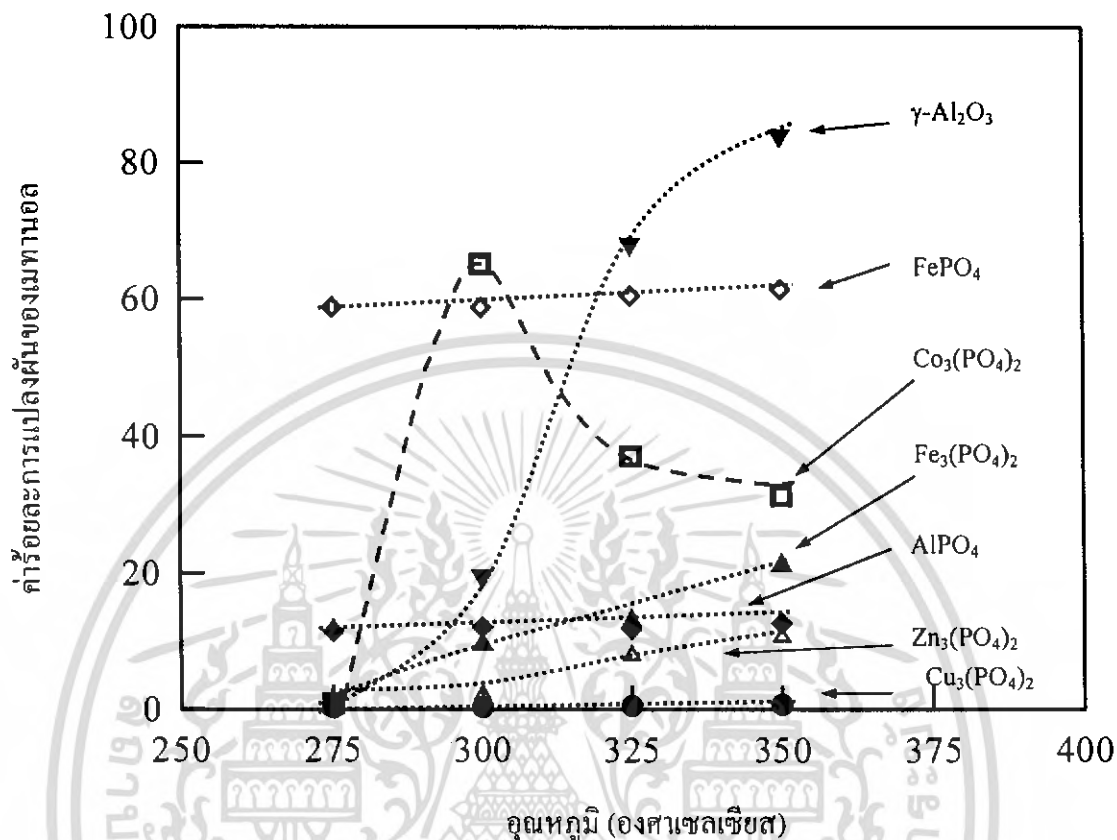
ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลต่ำและค่อนข้างคงที่ ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าสูง และลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ มีเทน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 325 องศาเซลเซียส และมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ต่ำมาก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

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

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

เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอรั่มัลดีไฮด์ และมีเทน ซึ่งเมทานอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิดดังรูปที่ 2.5 แต่จากการทดลองไม่พบผลิตภัณฑ์ชนิดเมทิลฟอรั่มเมต คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่าปฏิกิริยาหลักของกระบวนการที่เกิดขึ้นคือ ปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลเพื่อเป็นมีเทน ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนของเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอรั่มัลดีไฮด์ เนื่องจากปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาถ่วงกัน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเกิดผลิตภัณฑ์เป็นฟอรั่มัลดีไฮด์ และมีเทนในปริมาณมาก เช่นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{FePO}_4$  และ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AlPO}_4$  นั้นไม่เหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

## 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล



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

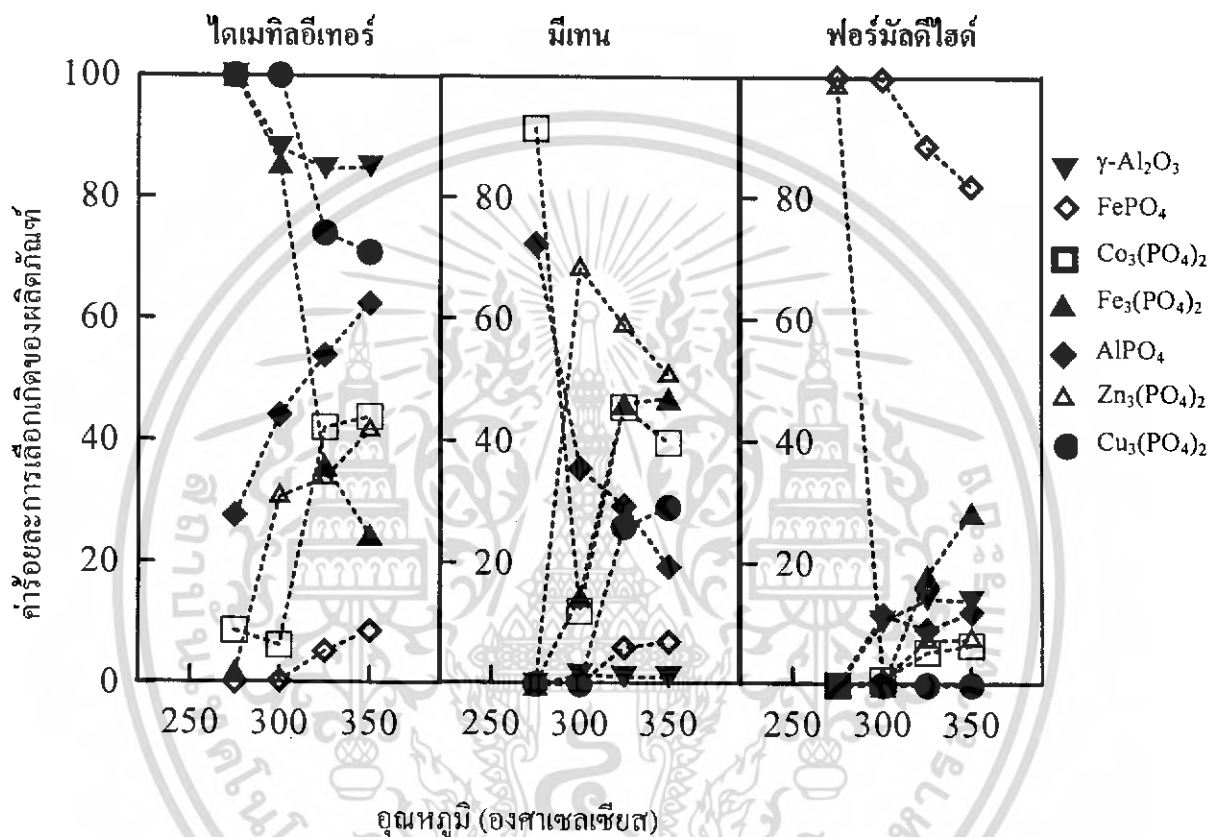
จากรูปที่ 4.1 พบว่าสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 กลุ่ม คือ

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

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

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

#### 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์



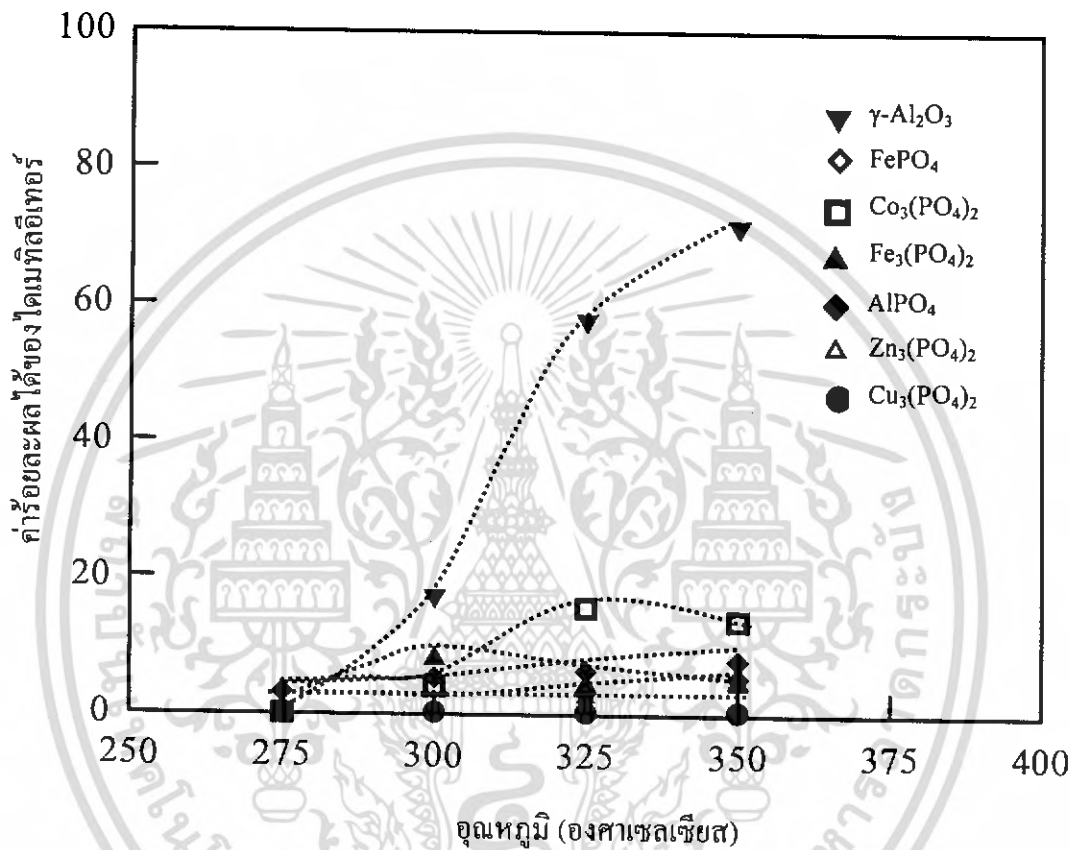
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดได้ของผลิตภัณฑ์ : อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน 1 ต่อ 4 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ที่สภาวะมาตรฐานด้านวิทยาศาสตร์

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้างเคียงฟอสฟอรัสไดไฮด์ นอกจากนั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{FePO}_4$  มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของฟอสฟอรัสไดไฮด์มากกว่าร้อยละ 80 และมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูง โดยเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และมีเทนปริมาณน้อย

#### 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อค่าผลได้ของสารไดเมทิลอีเทอร์



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

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

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

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

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{FePO}_4$  จากการทดลองพบว่ามีความเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนของเมทานอล เนื่องจากที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดของฟอร์มัลดีไฮด์เท่ากับ 58.8 และ 99.87 ตามลำดับ

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ควรนำมาศึกษาต่อ คือ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{FePO}_4$  โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ไปพัฒนาเพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้นานขึ้น มีความเสถียร ทนต่อการเสื่อมสภาพ หรือนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{FePO}_4$  ไปศึกษาปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์

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

5.2.3 ควรจะมีการทำการทดลองเพื่อศึกษาความเสถียรในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเพิ่มระยะเวลาในการทดลอง และทำการทดลองซ้ำแต่ละอุณหภูมิเพื่อความแม่นยำและถูกต้อง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L. "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel." **Journal of Power Sources**, Article in press (available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)).
- [2] Yaripour, F., Baghaei F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Synthesis of dimehyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts.", **Catalysis Comunifications**., vol. 6, 2005. pp.542-549.
- [3] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J. "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts." **Catalysis Comunifications**., vol. 7, 2005. pp.147-152.
- [4] Stöcker, M., "Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic material and their behavior." **Microporous and Mesoporous Materials**., vol. 29, 1999. pp.3-48.
- [5] Yotaro, O. and Mamoru, O. "Coal conversion into dimethyl ether as an innovative clean fuel." [Online]. Available : <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [6] Takashi, O., Norio, I., Tutomu S. and Yotaro O. "Direct Dimethyl Ether Synthesis.", **Journal of Natural Gas Chemistry**., vol. 12, 2003. pp.219-227.
- [7] JFE Holdings, Inc. "Multiple uses of DME." [Online]. Available : <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [8] Cheng, W.H. and Kung, H.H. "Methanol Production and Use.", New York, 1994.
- [9] Neramittagapong, A. 2005. "Catalytic Activity of Tin Oxide for Methanol Conversion and Steam Reforming." Ph.D.Thesis of the Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology.
- [10] JFE Holdings, Inc. "What is DME?." [Online]. Available <http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html>. 2001.
- [11] Yisheng, T., Hongjuan, X., Haitao, C., Yizhuo, H. and Bing, Z. "Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase.", **Catalysis Today**., vol. 104, 2005. pp.25-29
- [12] L.G.Wade, J. **Organic Chemistry**. 5st ed. New Jersey : Pearson Education Inc. 1987.
- [13] Vishwanathan, V., Jun, K.W., Kim, J.W. and Roh, H.S. "Vapour phase dehydration of crude

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

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

## ข้อมูลการทดลอง

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

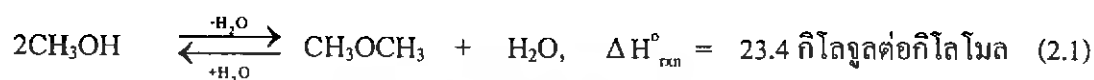
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ค่าร้อยละการแปลงพันธะของเมทานอล	ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์
			ไดเมทิลอีเทอร์	มีเทน	ฟอร์มัลดีไฮด์	
$Zn_3(PO_4)_2$	275	11.79	1.62	0.00	98.38	0.19
	300	2.17	30.72	68.25	1.02	0.67
	325	7.95	33.69	58.96	7.35	2.68
	350	10.66	41.63	50.81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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณ

จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล



การคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีสูตรดังนี้

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้