ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER OVER METAL PHOSPHATE CATALYSTS

นิพนธ์ สิงห์ศักดา
NIPON SINGSAKDA

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2551

KMITL-2008-EN-M-220-197

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER OVER METAL PHOSPHATE CATALYSTS

T095038

นิพนธ์ สิงห์ศักดา

NIPON SINGSAKDA

เลขหมู่..........
เลขทะเบียน 95038
วัน,เดือน,ปี 20 พ.ค. 2552

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551

KMITL-2008-EN-M-220-197

COPYRIGHT 2008
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

Thesis Title Synthesis of Dimethyl Ether by Methanol Dehydration over Metal Phosphate Catalysts

นักศึกษา นายนิพนธ์ สิงห์ศักดา

รหัสประจำตัว 49061109

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2008-EN-M-220-197

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	**ลายมือชื่อ**
ผศ.ดร.อภินันท์ นันทคณิสรณ์	(signature)
ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์	เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์
ดร.พรสวรรค์ อัศวแสงรัตน์	พรสวรรค์ อัศวแสงรัตน์
ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์	(signature)
ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์	(signature)

วัน / เดือน/ ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 22 กันยายน พ.ศ. 2551 เวลา 14.00-16.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคาร A ชั้น 3 ห้องประชุม 1

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว

(signature)

(รองศาสตราจารย์ ดร.กอบชัย เดชหาญ)

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 22 กันยายน พ.ศ. 2551

หัวข้อวิทยานิพนธ์	**การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต**
นักศึกษา	**นายนิพนธ์ สิงห์ศักดา**
รหัสนักศึกษา	**49061109**
ปริญญา	**วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต**
สาขาวิชา	**วิศวกรรมเคมี**
พ.ศ.	**2551**
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	**ดร. สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต, นิกเกิลฟอสเฟต, เซอร์โคเนียมฟอสเฟต และคอปเปอร์ฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยศึกษาผลของโครงสร้างผลึก พื้นที่ผิว อัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่อฟอสเฟต ความเป็นกรด อุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 150 ถึง 425 องศาเซลเซียส จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะฟอสเฟตพบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และมีผลิตภัณฑ์รอง คือ ฟอร์มัลดีไฮด์ เมื่อทำปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงโดยมีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a) มีค่าเท่ากับ 69.4 กิโลจูลต่อโมลซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมา เนื่องจากค่าความเป็นกรดปานกลางเหมาะสมกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

Thesis Title	Synthesis of Dimethyl Ether by Methanol Dehydration over Metal Phosphate Catalysts
Student	Mr. Nipon Singsakda
Student ID.	49061109
Degree	Master of Engineering
Programme	Chemical Engineering
Year	2008
Thesis Advisor	Dr. Sutasinee Neramittagapong

Abstract

The aim of this work was to study the catalytic methanol dehydration to dimethyl ether over metal phosphates (aluminium phosphate, nickel phosphate, zirconium phosphate and copper phosphate) prepared by co-precipitation method. The effects of crystal structure, surface area, molar ratio of metal to phosphate and acidity of metal phosphate catalysts on methanol conversion and selectivity of dimethyl ether were investigated. The catalytic activities of catalysts were carried out in a packed bed reactor at 150 - 425 $^{\circ}$C. The main product in all case was dimethyl ether and the secondary product was formaldehyde. It has been found that aluminium phosphate catalyst showed the highest activity with activation energy (E_a) of 69.4 kJ/mol that lower than another metal phosphates catalysts. Aluminium phosphate catalyst showed high activity to synthesize dimethyl ether due to the moderate surface acidity.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร. สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ ดร. อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และรศ.ดร.นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ไขปัญหา ตลอดจนให้ความรู้ ให้แง่คิดที่ดีต่อการทำงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาสและประสบการณ์ที่ดียิ่งแก่ข้าพเจ้า ที่ร่วมให้คำปรึกษาอันเป็นประโยชน์ยิ่งและความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพิมใจ ภู่ชนะกิจ และคุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความสะดวกในการเบิกและติดต่อสั่งซื้ออุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ ที่ต้องใช้ในการทำวิทยานิพนธ์นี้ รวมถึงช่วยประสานงานให้ความสะดวกในด้านต่างๆ

ขอขอบคุณรวมทั้งเพื่อนๆ น้องๆ นักศึกษาในห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดงานวิจัยนี้

คุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดาครอบครัวที่คอยอยู่เคียงข้างและสนับสนุนตลอดมา

นิพนธ์ สิงห์ศักดา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....II
กิตติกรรมประกาศ.....III
สารบัญ.....IV
สารบัญตาราง.....VI
สารบัญรูป.....VII
บทที่ 1 บทนำ.....1
1.1 ความเป็นมา.....1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย.....2

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....3
2.1 ไดเมทิลอีเทอร์.....3
2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....5
2.2.1การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซสังเคราะห์.....5
2.2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล.....6
2.3 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม.....7
2.3.1 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน.....7
2.3.2 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซธรรมชาติ.....9
2.4 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....11
2.5 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....12
2.5.1 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า.....12
2.5.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง.....13
2.5.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายใช้บ้าน.....14
2.5.4 เซลล์เชื้อเพลิง.....14
2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ.....15

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……………………………………………………………………16
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย………………………………………………………………..19
3.1 สารเคมี………………………………………………………………………..19
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา……………………………………………………...19
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ…………………………………………………20
3.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา…………………………………….20
3.3.2 วิเคราะห์ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา………………………………….21
3.3.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา………………………………………22
3.4 วิธีการวิจัย……………………………………………………………………..22
3.4.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง………………………………………………22
3.4.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง……………………23
3.4.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์…………………………………………...23
3.4.4 การวิเคราะห์ผลการวิจัย……………………………………………………24

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล……………………………………………………….25
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมได้…………25
4.2 การทดลองปฏิกิริยาการขจัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต……………………28
4.2.1 ผลของอุณหภูมิเมื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำ……………………………28
4.2.2 ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล…………………………33
4.2.3 ผลของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต………………………35

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ…………………………………………………37
5.1 สรุปผลการวิจัย………………………………………………………………..37
5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย…………………………………………………………..38

อ้างอิง……………………………………………………………………………………39
ภาคผนวก…………………………………………………………………………………41
ประวัติผู้เขียน……………………………………………………………………………53

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อน..........	11
2.2	ประสิทธิภาพและการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้า........... โดยใช้ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ	13
4.1	พื้นที่ผิวของโลหะฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม.......................................	24
4.2	ทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม............	28
4.3	พลังงานกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตในช่วงอุณหภูมิ 150-425 °C..............	30

สารบัญรูป

รูปที่ **หน้า**

2.1 กระบวนการผลิตพลังงานที่ใช้ในการขนส่ง....................3

2.2 การทดสอบสมรรถนะเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์และมีเทนที่ความดันบรรยากาศ...........4

2.3 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของก๊าซสังเคราะห์ ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียสและ........6
ความดัน 5 เมกะปาสคาล

2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล....................7

2.5 ขั้นตอนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน....................7

2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟสที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์....................8

2.7 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากก๊าซธรรมชาติ.................... 9

2.8 โรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในเมืองโคซิโร่ ประเทศญี่ปุ่น....................10

2.9 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ของโรงงานต้นแบบ 5TPD....................10

2.10 สมดุลโดยมวลของไดเมทิลอีเทอร์ของโรงงานต้นแบบ 5TPD....................11

2.11 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และก๊าซปิโตรเลียมเหลว....................12

2.12 การเปรียบเทียบค่าการแปลงผันของไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆ....................15

3.1 แผนภาพแสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา....................20

3.2 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง....................23

4.1 โครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตก่อนทำปฏิกิริยา....................25

4.2 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตด้วยเครื่อง TEM....................27

4.3 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตด้วยเครื่อง TEM....................27

4.4 อุณหภูมิที่มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล....................29

4.5 อุณหภูมิกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปตามกฎของอาร์เนียส....................30

4.6 อุณหภูมิที่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์....................32

4.7 โครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตหลังทำปฏิกิริยา....................33

4.8 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.................... 34

4.9 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยากับค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล....................35

4.10 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยากับค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์....................36

อีกทั้งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในอุตสาหกรรมเคมีนั้น ส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบเกรดการค้า ยกตัวอย่างเช่น HZSM-5 ,γ-Al_2O_3 เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเกรดการค้านั้นไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ อีกทั้งเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ไม่สูงนัก เพราะว่าตัวเร่งแบบเกรดการค้านั้นมีความเป็นกรดที่สูง จึงไม่สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีงานวิจัย[2] พบว่าโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีความสามารถนั้นการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลได้ อีกทั้งยังมีความเป็นกรดไม่สูงนัก ส่งผลทำให้มีผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูง

ดังนั้นคณะผู้วิจัยได้ทำการวิจัยโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ได้แก่ อะลูมิเนียมฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟต คอปเปอร์ฟอสเฟต และนิกเกิลฟอสเฟต ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 150-425 องศาเซลเซียสแต่ละอุณหภูมิจะมีการตรวจสอบจนกระทั่งมีการทำปฏิกิริยาด้วยอัตราคงที่จึงทำการเปลี่ยนอุณหภูมิ
3. ศึกษาความเสถียรของโลหะฟอสเฟต ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ต่ำที่สุดที่ให้ค่าการเลือกเกิด หรือร้อยละผลได้สูงที่สุด

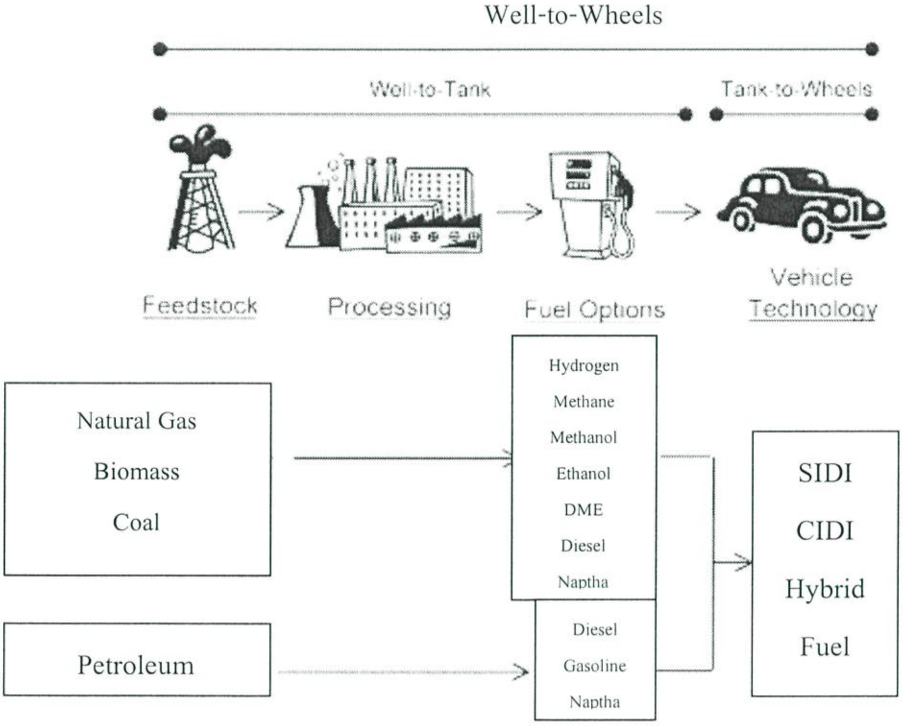
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1. เป็นข้อมูลเบื้องต้นของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพลังงานทดแทนได้
2. สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ และมีค่าความเสถียรสูง

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดเมทิลอีเทอร์ (DME)

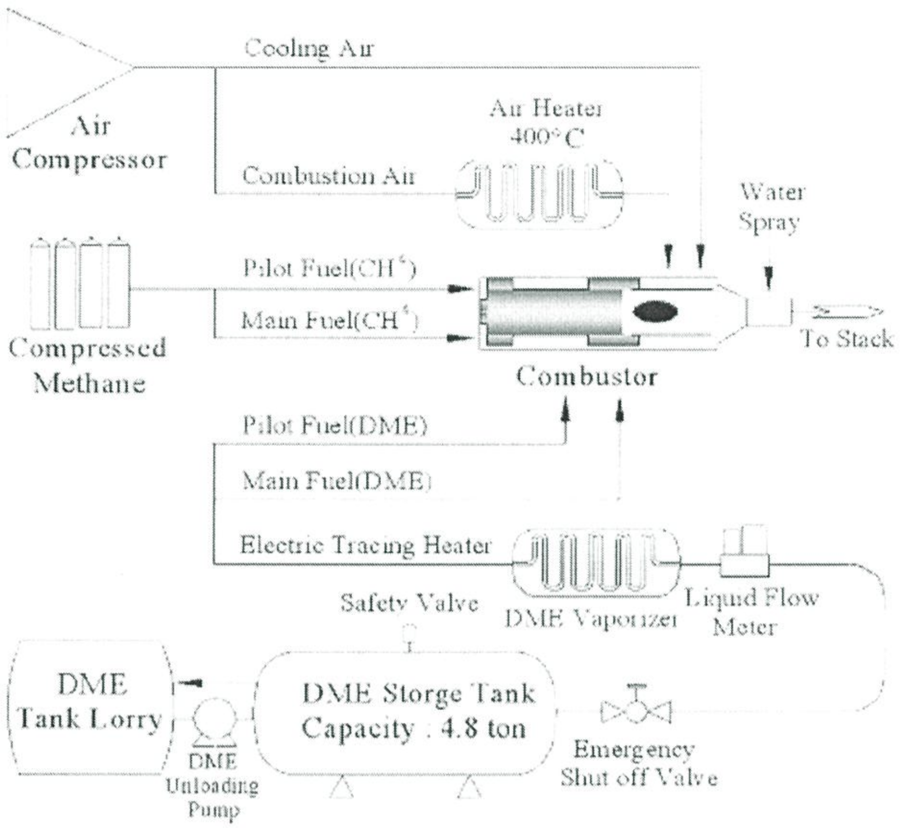
ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether: DME) หรือเมททอกซีมีเทน สูตรโมเลกุล คือ C_2H_6O [2] เกิดจากการที่หมู่เมทิล (CH_3) 2 หมู่รวมตัวกับอะตอมของออกซิเจน ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas: LPG) ซึ่งมีส่วนประกอบหลัก คือ โพรเพน และบิวเทน นอกจากนั้นยังมีคุณสมบัติบางอย่างที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลอีกด้วย โดยไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทนเท่ากับ 55-60 และน้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนเท่ากับ 45-55 [3-5]



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตพลังงานที่ใช้ในการขนส่ง [6]

จากรูปที่ 2.1 แสดงกระบวนการผลิตพลังงานที่ใช้ในการขนส่งทางบก ซึ่งวัตถุดิบที่ใช้ในการบริโภคอันได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ดีเซล แนฟทา จะใช้สารตั้งต้นในการผลิตคือ แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวมวล ถ่านหิน ส่วนน้ำมันดีเซล แก๊สโซลีน และแนฟทาลีนนั้นจะใช้สารตั้งต้นในการผลิตคือ จะเห็นว่าสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้นมีด้วยกัน 3 ทางคือ แก๊สธรรมชาติ สารชีวมวล และถ่านหิน ซึ่งทั้ง 3 สารนี้สามารถผลิตเป็นแก๊สไฮโดรเจน มีเทน เมทานอล เอทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ดีเซล ซึ่งทั้งหมดนี้สามารถนำไป

เป็นพลังงานที่ใช้ในการขนส่งได้ โดยมีงานวิจัยได้ศึกษาพบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพสามารถจุดประกายไฟได้ดี โดยสามารถลดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไนโตรเจนไดออกไซด์ขณะทำการจุดประกายไฟ อีกทั้งยังพบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมน้อย [6] ด้วยเหตุนี้ไดเมทิลอีเทอร์จึงเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ



รูปที่ 2.2 การทดสอบสมรรถนะเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์และมีเทนที่ความดันบรรยากาศ [7]

มีงานวิจัยได้ค้นพบว่าการทดสอบสมรรถนะการเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์ และมีเทนโดยมีขั้นตอนคือ ไดเมทิลอีเทอร์จะถูกเก็บในแท๊งค์ที่มีความจุ 4.8 ตัน หลังจากนั้นไดเมทิลอีเทอร์จะถูกป้อนสู่เครื่องทำให้กลายเป็นไอ จากนั้นไอของไดเมทิลอีเทอร์จากถูกป้อนเข้าไปในห้องเผาไหม้เพื่อทดสอบสมรรถนะ เช่นเดียวกับแก๊สมีเทนจะถูกเก็บไว้ในท่อที่มีความดันสูง จากนั้นไอของมีเทนถูกป้อนเข้าในห้องเผาไหม้เพื่อทดสอบสมรรถนะ โดยมีแก๊สออกซิเจนที่ถูกทำให้ร้อน 400 องศาเซลเซียสเพื่อทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ พบว่าการเผาไหม้ของไดเมทิลอีเทอร์นั้นมีความสะอาดมากกว่ามีเทน โดยไดเมทิลอีเทอร์มีการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์น้อยกว่ามีเทน ขณะที่การเกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์น้อยกว่าของมีเทน [6]

2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์เป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์มีโครงสร้างคือ CH_3OH ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดังแสดงในสมการที่ (2.1)

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

เมทานอลนั้นสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ การทำปฏิกิริยาจากแก๊สสังเคราะห์ หรือแก๊สที่มีส่วนผสมของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากมีเทนในแก๊สธรรมชาติได้อีกด้วย โดยในปัจจุบันการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทำได้ 2 วิธีหลัก คือ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ และการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป

2.2.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเริ่มจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอลดังสมการที่ (2.2)

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

จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ดังสมการที่ (2.3) เมื่อรวมปฏิกิริยาแล้วจะได้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ดังสมการที่ (2.4)

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

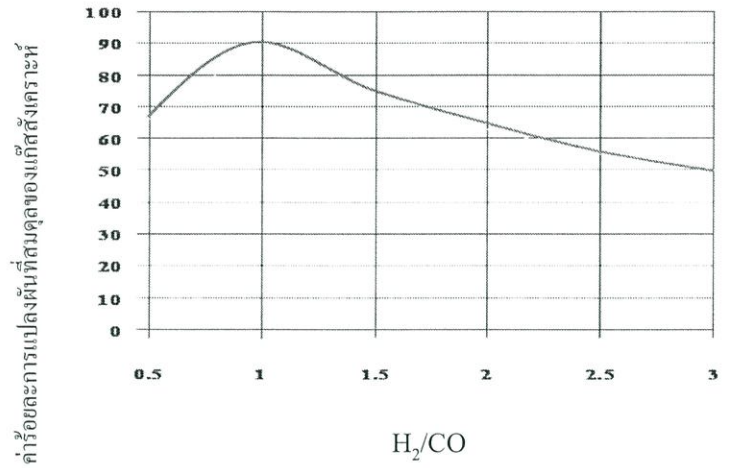
$$2CO(g) + 4H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \qquad (2.4)$$

แต่ในการทำปฏิกิริยาอาจมีปฏิกิริยาวอเทอร์แก๊สชิฟเกิดขึ้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่น้ำในระบบจะเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.5) ทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์เปลี่ยนไปดังสมการที่ (2.6)

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

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

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



รูปที่ 2.3 ค่าร้อยละการแปลงผันที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่สภาวะ 260 องศาเซลเซียสและความดัน 5 เมกะปาสคาล [7]

ถ้าหากใช้แก๊สธรรมชาติที่มีส่วนประกอบของแก๊สมีเทนในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงแต่สามารถทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง (Reforming) ได้ ดังปฏิกิริยาที่ (2.7)

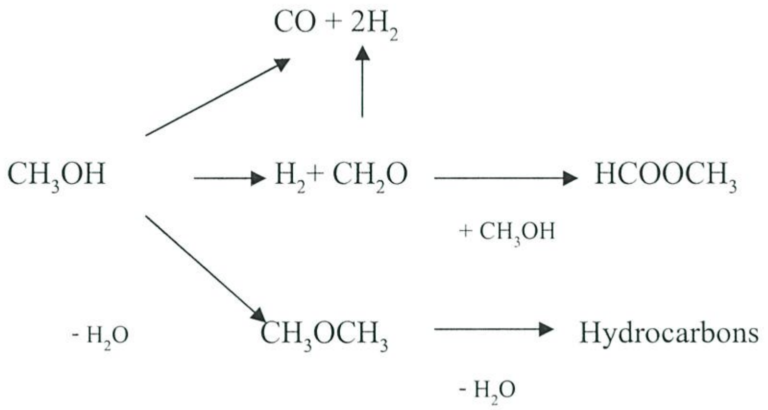
$$2CH_4(g) + O_2(g) + CO_2(g) \rightarrow 3CO(g) + 3H_2(g) + H_2O(g) \qquad (2.7)$$

เมื่อทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งดังสมการที่ (2.7) จะได้ผลิตภัณฑ์คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนและน้ำ ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ต่อไป

2.2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากเมทานอล

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำและสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นเล็กน้อย มีฤทธิ์กัดกร่อนและทำลายระบบประสาท สามารถเป็นอันตรายได้หากเข้าสู่ร่างกาย เมทานอลสามารถเป็นเชื้อเพลิงสะอาด และสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ โดยวัดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วยค่าซีเทน ซึ่งเป็นค่าดัชนีการจุดติดไฟ หากมีค่าสูงแสดงว่ามีการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์อย่างสมบูรณ์ จึงเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์น้อย และไม่มีควันดำ แต่สำหรับเมทานอลจะมีค่าซีเทนต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 จึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ แต่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นที่มีค่าซีเทนสูงกว่า เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สโซลีน เป็นต้น ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยโดยนำเมทานอลมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งมีค่าซีเทนสูงกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมได้ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วสมการที่ (2.1) จากปฏิกิริยาข้างต้น เมทานอล 2 โมเลกุล

เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ผลิตภัณฑ์คือไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน นอกจากนี้เมทานอล สามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นได้หลายปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.4



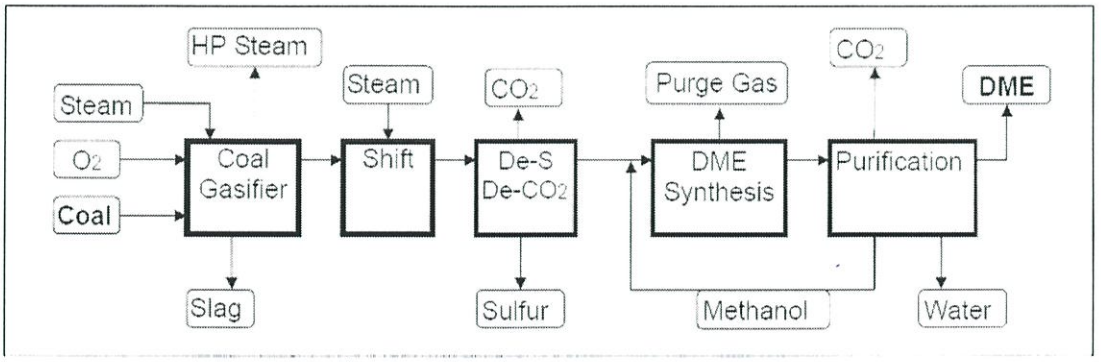
รูปที่ 2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล [8]

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 ปฏิกิริยาหลักดังนี้ คือ ปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) โดยสามารถสลายตัวเป็นแก๊สสังเคราะห์ได้ ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์และไฮโดรเจน ฟอร์มัลดีไฮด์นั้นสามารถสลายตัวเป็นแก๊สสังเคราะห์ได้เช่นกันหรืออาจทำปฏิกิริยากับเมทานอลเป็นเมทิลฟอร์เมตได้ สำหรับปฏิกิริยาสุดท้ายคือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น พาราฟิน โอเลฟินส์ [7]

2.3 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม

2.3.1 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินในกระบวนการทางอุตสาหกรรม

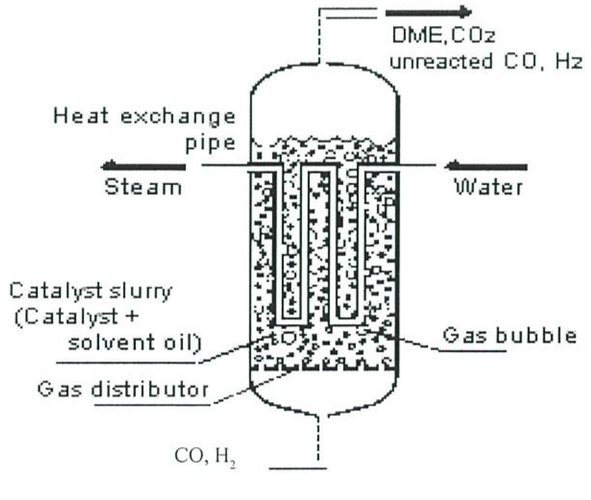
การใช้ถ่านหินเป็นวัตถุดิบในการผลิตแก๊สสังเคราะห์เพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้นเป็นที่นิยมในกระบวนการอุตสาหกรรมอย่างมาก เนื่องจากเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีจำนวนมาก หาง่าย และราคาถูก ซึ่งขั้นตอนการผลิตจะแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหิน [7]

ขั้นตอนการผลิตจะเริ่มจากการทำถ่านหินให้แห้งก่อนแล้วทำการบดเป็นชิ้นเล็ก ๆ จากนั้นทำการขนส่งโดยใช้แก๊สนำพา คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วจึงป้อนเข้าสู่ส่วนของการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนถ่านหินเป็นแก๊สที่อุณหภูมิสูง โดยการใช้แก๊สออกซิเจนและไอน้ำซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน หรือที่เรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ และกากแร่ที่เป็นของเหลว นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ไอน้ำที่มีความดันสูง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ คือ สามารถใช้เป็นพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ จากนั้นจะทำแก๊สสังเคราะห์ให้เย็นตัวลง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟ เพื่อให้แก๊สสังเคราะห์มีอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนเท่ากับ 1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำสารประกอบซัลเฟอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อนจะทำการป้อนเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟส (Slurry Phase Reactor) แล้วจึงทำการกลั่นแยกของผสม เนื่องจากของผสมมีส่วนผสมของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ สำหรับเมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง

จากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์สเลอรีเฟส เนื่องจากว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะคายความร้อนสูงมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิที่เกิดขึ้นมากกว่าการควบคุมอุณหภูมิการสังเคราะห์เมทานอล ถ้าหากใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จะทำให้ไม่สามารถควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้ยังเกิดความร้อนเป็นจุด (Hot Spot) ขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เป็นสาเหตุทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟสแสดงดังรูปที่ 2.6



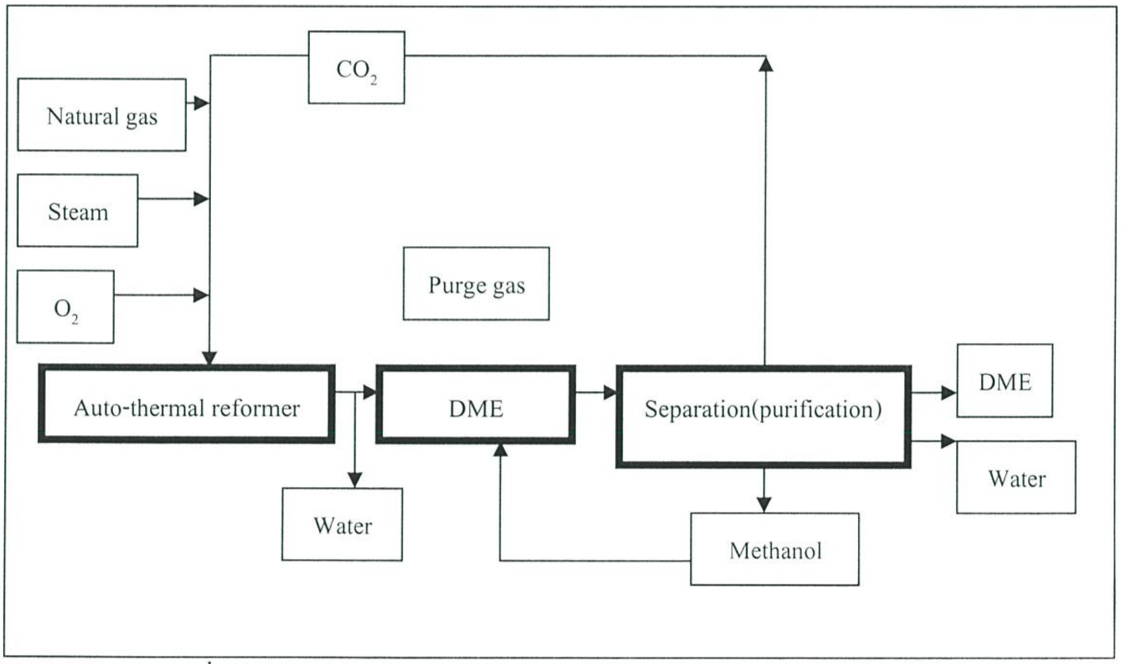
Reaction formula: $3CO + 3H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$

รูปที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบสเลอรีเฟสที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [9]

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

2.3.2 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติในกระบวนการทางอุตสาหกรรม

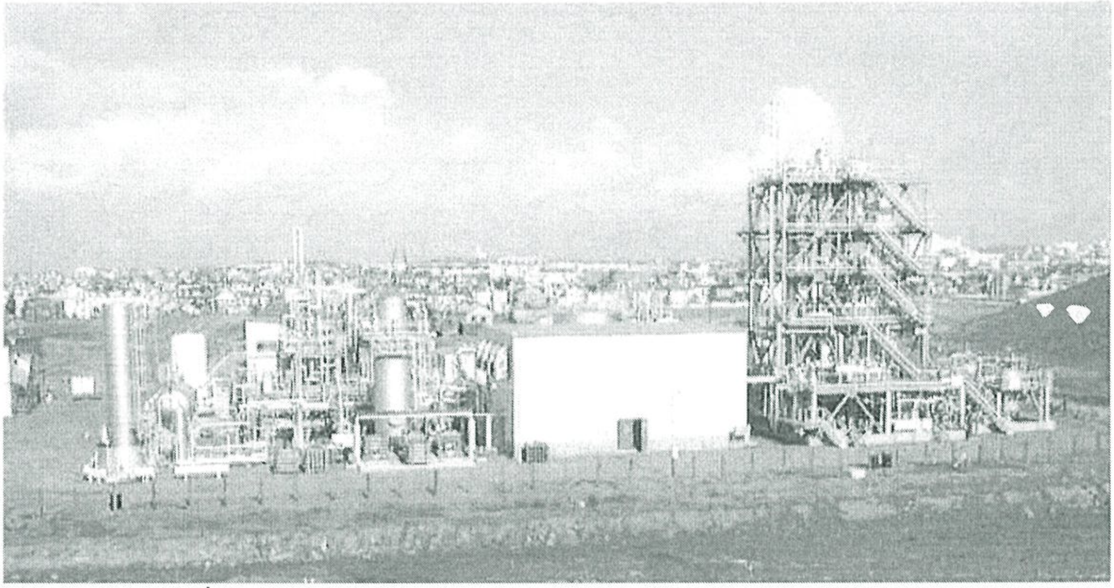
กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติประกอบด้วย 3 ส่วนคือ 1.การเตรียมแก๊สสังเคราะห์ (Auto-thermal reformer) 2.การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (Slurry rector) 3.การกระบวนการแยกและทำให้บริสุทธิ์ของไดเมทิลอีเทอร์ ดังรูปที่ 2.7



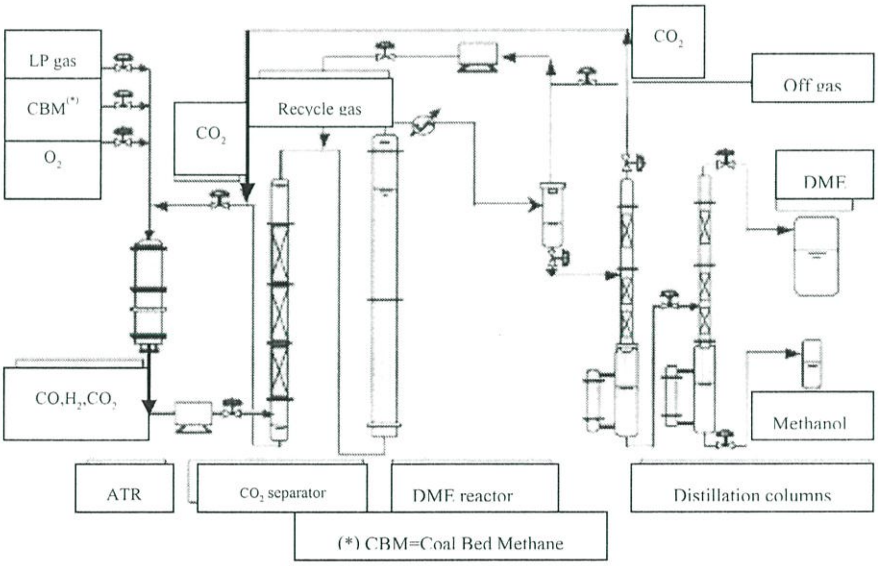
รูปที่ 2.7 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ [10]

ขั้นตอนการผลิตมีดังต่อไปนี้ แก๊สธรรมชาติถูกทำให้เปลี่ยนเป็นแก๊สสังเคราะห์ด้วยแก๊สออกซิเจนใน Auto-thermal reformer จากนั้นแก๊สสังเคราะห์จะถูกป้อนเข้าในเครื่องปฏิกรณ์การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และมีผลิตภัณฑ์ย่อยคือแก๊สคาร์บอนออกไซด์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จากนั้นไดเมทิลอีเทอร์จะถูกแยกและถูกทำให้บริสุทธิ์ ได้มีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในเมืองโคซัโร่

ประเทศญี่ปุ่นตั้งแต่ คศ.1997 แสดงดังรูปที่ 2.8 ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นแก๊สธรรมชาติ โดยกระบวนการผลิตแสดงดังรูปที่ 2.9



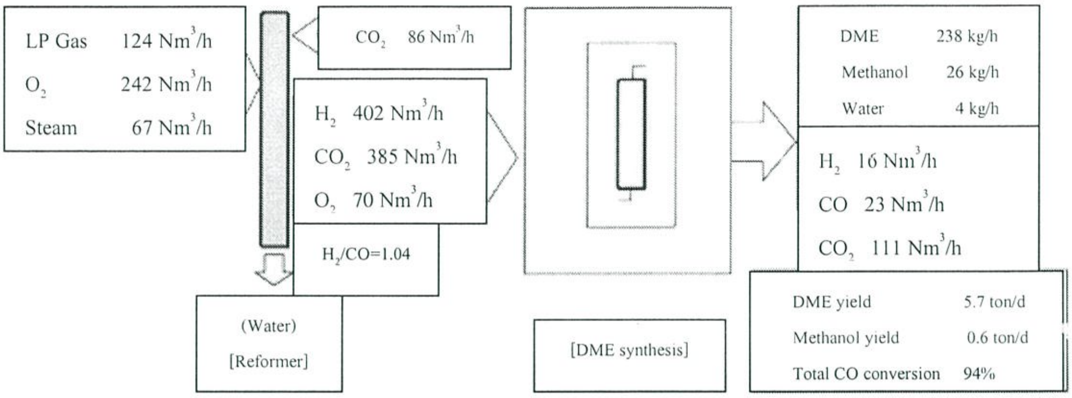
รูปที่ 2.8 โรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในเมืองโคชิโร่ ประเทศญี่ปุ่น [10]



รูปที่ 2.9 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ของโรงงานต้นแบบ 5TPDในเมืองโคชิโร่ ประเทศญี่ปุ่น [10]

จากรูปจะเห็นว่าได้ใช้แก๊ส LPG และ มีเทนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลเทอร์ซึ่งหลักการของกระบวนการผลิตเป็นไปตามรูปที่ 2.7 โดยเส้นผ่าศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 0.55 เมตร และสูง 15 เมตร ซึ่งสามารถผลิตไดเมทิลอีเทอร์โดยควบคุมอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เท่ากับ 1.04 โดยโมล และได้

ผลิตภัณฑ์สูงสุดของไดเมทิลอีเทอร์ 5.7 ตันต่อวัน และค่าร้อยละการแปลงผันทางเคมีของคาร์บอนมอนออกไซด์เท่ากับ 94 แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 สมดุลโดยมวลของไดเมทิลอีเทอร์ของโรงงานต้นแบบ 5TPD ในเมืองโคซิโร่ ประเทศญี่ปุ่น [10]

2.4 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม

ถึงแม้ว่าไดเมทิลอีเทอร์ จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ แต่ก็เป็นสารที่ไม่เป็นพิษและไม่ก่อมะเร็ง ความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์ที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global warming) แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อน [11]

สาร	**ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะที่โลกร้อนตามจำนวนปี**		
	20 ปี	**30 ปี**	**500 ปี**
ไดเมทิลอีเทอร์	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

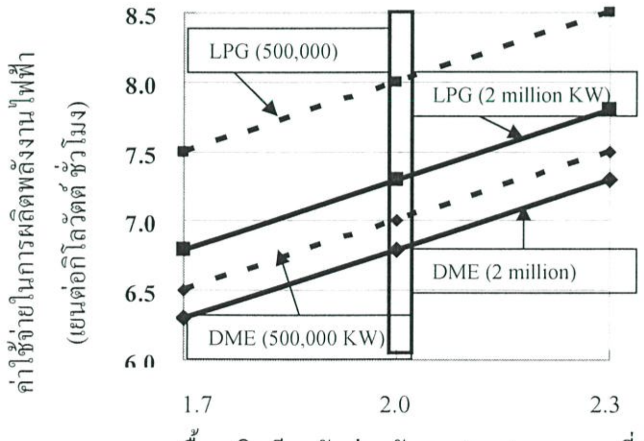
จากตารางที่ 2.1 ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารชนิดอื่น ๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่าไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ถึงแม้ว่าเวลาจะผ่านไปนานถึง 500 ปี ก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์โดยสังเกตช่วงเวลา 500 ปี

ค่าความสามารถที่ทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นของไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบเกี่ยวกับปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน

2.5 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์

2.5.1 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้เริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีคุณสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นจึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนั้นจำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่ก็เกิดปัญหา คือ มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีขี้เถ้าที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินด้วย ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการเปลี่ยนเป็นการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพื่อทำเป็นแก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป ซึ่งจากการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานเชื้อเพลิง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.11 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [11]

จากรูปเป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่าไม่ว่ากำลังการผลิต

ของไดเมทิลอีเทอร์จะเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ หรือ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะใช้ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย [7, 8, 11] ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศของเชื้อเพลิงทั้ง 4 ชนิด คือ ถ่านหิน น้ำมัน แก๊สปิโตรเลียมเหลว และไดเมทิลอีเทอร์ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ประสิทธิภาพและการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ [11]

	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 [11]

LHV: Lower Heating Value

2.5.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้ โดยสังเกตได้จากค่าซีเทน โดยค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทน ประมาณ 40-55 ดังนั้นถ้าหากใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแทนจะสามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากค่าซีเทนที่สูงกว่าแล้ว ยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมในขณะที่เผาไหม้ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในน้ำมันดีเซลซึ่งมีปริมาณมากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน ดังนั้นจึงอาจเรียก ไดเมทิลอีเทอร์ว่า เป็นเชื้อเพลิงสะอาดประเภทหนึ่งก็ได้ [8, 12]

การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งนั้นจะลดการเกิดไนโตรเจนออกไซด์ อีกทั้งยังไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์และอนุภาคฝุ่นด้วย ดังนั้นจากประโยชน์ดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น [13] พบว่า

1) ขณะที่เผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน

2) การเดินเครื่องเงียบไม่มีเสียงรบกวน

3) ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ ร้อยละ 20 ถึง 30

4) ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

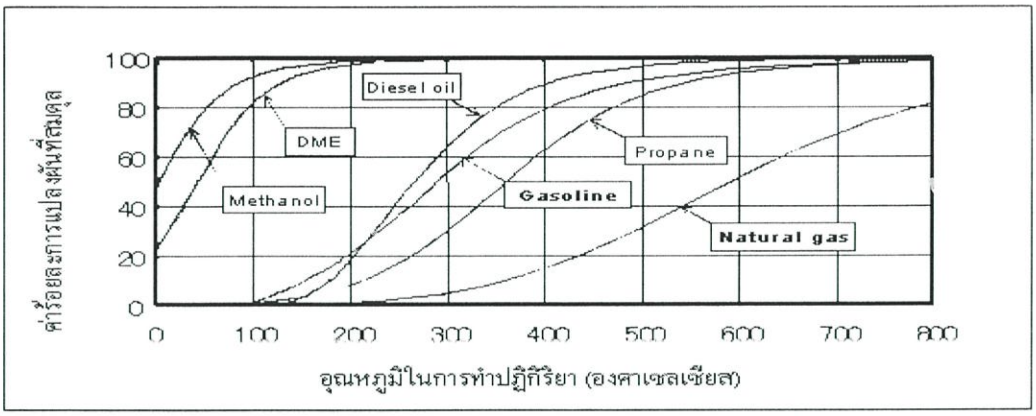
2.5.3 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการ หุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากการที่ไดเมทิลอีเทอร์ มีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาก เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความหนืด เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงทำให้มีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวในลักษณะการทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีจุดเดือดที่สูงกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว คือ -24.9 องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีจุดเดือด คือ -42.1 องศาเซลเซียส โดยใช้ความดันประมาณ 0.6 เมกกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตง่ายกว่า และด้วยคุณสมบัติที่คล้ายกัน จึงไม่มีความจำเป็นในการสร้างโรงงานที่ผลิตเฉพาะไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากสามารถใช้ในโรงงานที่ผลิตแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้โดยตรง นอกจากนี้ยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย [7,8]

2.5.4 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) [7] ทำงานโดยเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าและความร้อน ที่สามารถนำไปใช้ได้เลยโดยไม่มีการสันดาป จึงมีประสิทธิภาพมากในการลดไอเสีย หลักการของเซลล์เชื้อเพลิงคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน แล้วให้กำเนิดไฟฟ้า และความร้อน

การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน แต่ มีเทน เอทานอล และแก๊สโซลีน ต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันเป็นไฮโดรเจนสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.12 แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์ สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำ โดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอล [7]



รูปที่ 2.12 การเปรียบเทียบค่าการแปลงผันของไดเมทิลอีเทอร์กับสารชนิดอื่นๆ [7]

2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Turbular reactor,PFR)

เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคมี โดยเฉพาะเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นในสถานะแก๊ส เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จึงมีลักษณะแบบท่อทรงกระบอก มีการป้อนสารตั้งต้นเข้าและดึงผลิตภัณฑ์ออกพร้อมกันอย่างต่อเนื่องในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินอยู่ และถูกออกแบบในสภาวะคงตัว โดยสารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยาในขณะเคลื่อนที่ไปตามแนวยาวของเครื่องปฏิกรณ์

2.6.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (Packed-bed reator,PBR)

เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งเพื่อเร่งปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส (หรือของเหลว) ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นได้เฉพาะบริเวณผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับของไหลเท่านั้น

จากงานวิจัยของ Moreno[13] ได้ทำการวิจัยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์พบว่า

$$r_{DME} = \frac{F_{MeOH}C}{W} \qquad (2.8)$$

โดย r_{DME} คือ อัตราการเกิดของไดเมทิลอีเทอร์

F_{MeOH} คือ อัตราการไหลของเมทานอล

C คือ ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากสมการอารีเนียส

$$r = k_0 e^{-E/RT} C_{MeoH} \qquad (2.9)$$

$$\ln r = \ln k_0 + \ln e^{-E/RT} + \ln(C_{MeoH})$$

$$\ln r = \ln k_0 - (E/RT) + \ln(C_{MeoH})$$

$$\ln r_{DME} = -E_a/RT + (\ln k_0 + \ln (C_{MeoH})) \qquad (2.10)$$

จากสมการ 2.10 จะได้ความสัมพันธ์เส้นตรงระหว่าง ln r_{DME} กับ $-E_a/RT$ โดยความชันของสมการเส้นตรงเท่ากับ $-E_a/R$

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เป็นที่ทราบกันดีว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการความเป็นกรด สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ในการเร่งปฏิกิริยา Fu และคณะ [3] ได้ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง เช่น H-ZSM-5 และ Steam De-Aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิส เช่น แกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามความเป็นกรดที่สูงจะส่งผลทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและโค้ก (Coke) มากขึ้น ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นซีโอไลต์ทั้งสองชนิด จะเริ่มเกิดโค้กขึ้นที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสและเกิดมากที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินามีค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ในรายงานนี้ยังมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาด้วยไทเทเนียมซัลเฟต ($Ti(SO_4)_2$) ทำให้เพิ่มจำนวนและความแรงของพื้นผิวความเป็นกรดบรอนสเตด และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำและพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสถึง 320 องศาเซลเซียสนั้นไม่มีการเกิดไฮโดรคาร์บอนและโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมซัลเฟตบนแกมมาอะลูมินา ($Ti(SO_4)_2/\gamma$-Al_2O_3) ในการศึกษานี้จึงได้สรุปว่าการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแรงของกรดแบบบรอนสเตดอย่างเหมาะสมจะมีผลต่อการแปลงผันของเมทานอล และเพิ่มค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์

ในปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมเนื่องจากแกมมาอะลูมินานั้นมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินานั้นมีข้อเสียคือการเสื่อมสภาพแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible Coking) ซึ่งจะเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง จึงมีการศึกษาในการลดความเป็นกรดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาลง รวมทั้งการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่จะนำมาใช้ทดแทน โดยมีงานวิจัยพบว่าการเติมฟอสฟอรัสลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา เพื่อให้เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) สามารถลดปริมาณการเกิดของโค้กและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้ [4] ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกหนึ่งชนิดที่น่าสนใจ

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นมีโครงสร้างทั้งโครงสร้างแบบผลึก (Crystalline) และโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) Kumar และคณะ [5] ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่ง

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตในปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และวิธีการฝังเคลือบ (Impregnation) ในอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อฟอสฟอรัสเป็น 1:1 โดยใช้อะลูนิเนียมไนเตรต ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) เป็นแหล่งของอะลูมิเนียมและใช้กรดฟอสฟอริส (H_3PO_4) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานทั้งหมด ส่วนการเตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบ การใช้กรดฟอสฟอริสเป็นสัดส่วนของฟอสฟอรัสจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน แต่การใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบผลึก เมื่อทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐานมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะโครงสร้างแบบผลึก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงช่วง 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีความว่องไวสูงขึ้นมาก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานที่เตรียมโดยวิธีการฝังเคลือบนั้นจะมีความว่องไวลดลง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจากแบบอสัณฐานเป็นโครงสร้างแบบผลึกเกิดขึ้น ดังนั้นคณะผู้วิจัยกลุ่มนี้จึงสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตแบบอสัณฐานที่เตรียมโดยการตกตะกอนร่วมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลที่ดีและช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 350 องศาเซลเซียสขึ้นไป

โดยมีงานวิจัยที่ค้นพบว่าโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียม, เหล็ก, นิกเกิล, แคลเซียมและแมงกานีส) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาณมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของไซโคลเฮกซะนอลเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไซโคลเฮกซีน [14] จึงเป็นที่น่าสนใจศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตชนิดอื่น

งานวิจัยบางวิจัยที่เตรียมไทเทเนียมฟอสเฟตจากวิธีตกตะกอนร่วมเช่นกัน และเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางคุณลักษณะพบว่ามีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน และนำไปทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของไซโครเฮกซะกานอล, เมทานอล และเพนทานอล โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่สัมผัสที่ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมฟอสเฟตทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแต่ละชนิดพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำ แล้วทำการลดอุณหภูมิทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิเดียวกัน พบว่าหลังการเพิ่มอุณหภูมิแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมฟอสเฟตยังรักษาสภาวะการกระตุ้นได้ดีในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า [15]

นอกจากนี้มีงานวิจัยที่วิเคราะห์หาขนาดอนุภาคโมเลกุลของซีเรียมฟอสเฟต ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยวิเคราะห์ของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

95038

พบว่ามีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางคือ 10-180 นาโนเมตร และอีกทั้งเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก พบว่ามีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน [16]

บทที่ 3
การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

- เมทานอล (99.8%, LABSCAN)
- ก๊าซไนโตรเจน (99.99%, PRAXAIR)
- ก๊าซฮีเลียม (99.995%, PRAXAIR)
- อากาศ (AIR ZERO GRADE, PRAXAIR)
- ก๊าซไฮโดรเจน (99.99%, PRAXAIR)

สารตั้งต้นที่ใช้

- H_3PO_4 ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตร (s.d. fine-chem limited)
- NH_4OH ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยปริมาตร (BDH)
- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (KANTO CHEMICAL CO., INC.)
- $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (KANTO CHEMICAL CO., INC.)
- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (UNILAB)
- $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ALDRICH)

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตเตรียมโดยใช้โลหะไนเตรต (โดยโลหะที่ใช้คือ Al Zr Cu และ Ni) เป็นแหล่งของโลหะ

2.ใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 85 โดยปริมาตร เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส โดยนำมากวนผสมกับแหล่งของโลหะที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

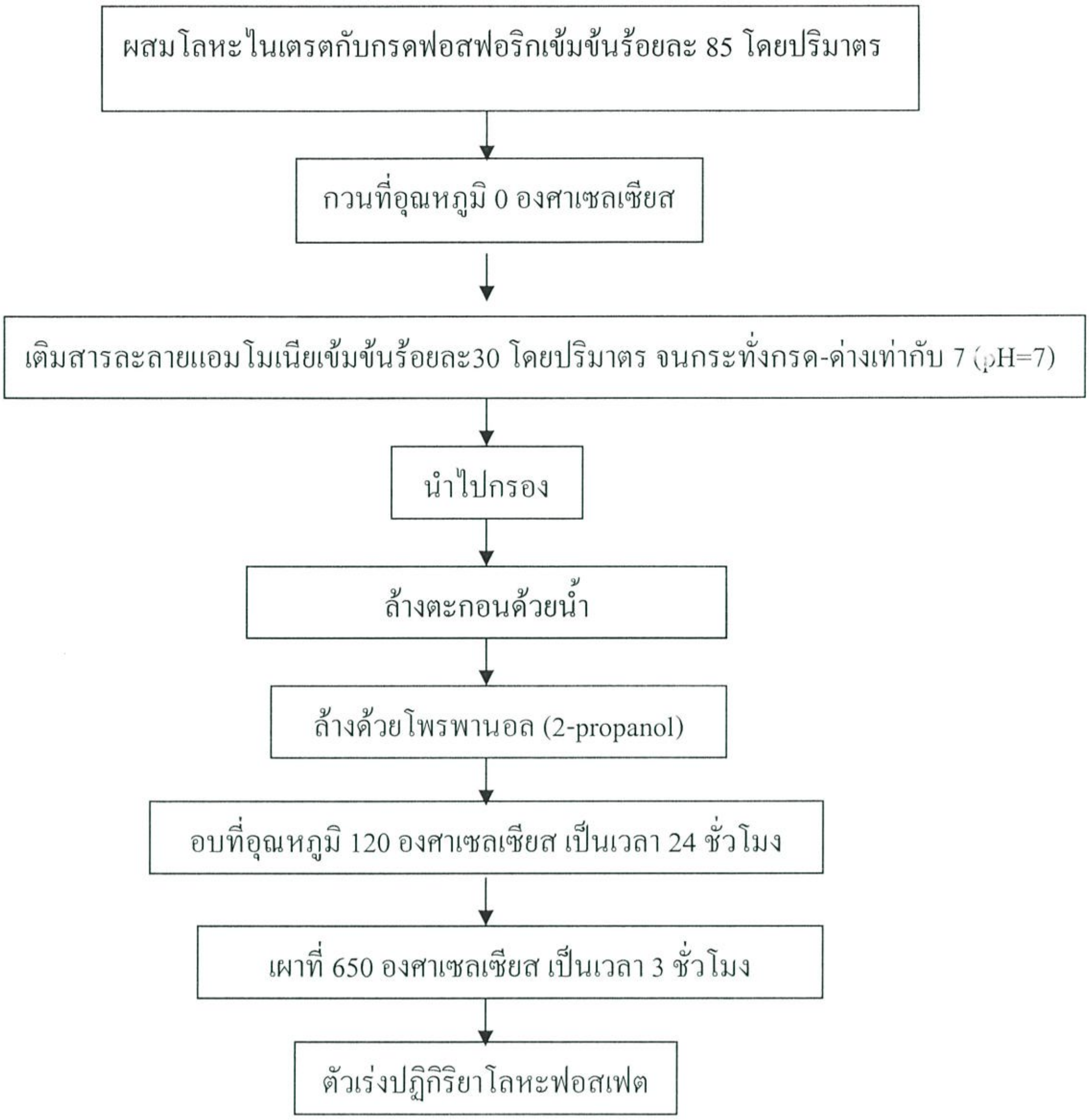
3.ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ด้วยการไทเทรตกับสารละลายแอมโมเนียมจนกระทั่งเป็นกลาง (pH = 7) ลักษณะของสารที่ได้จะอยู่ในรูปของเจล

4.ทำการกรอง ล้างด้วยน้ำและโพรพานอลเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออก

5.อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6.เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

7.ขั้นตอนการเตรียมโดยสรุปแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (Characterization)

3.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (D8 Advance AG) ในช่วงการสแกน $5\text{-}80^{\circ}$ เพื่อศึกษาลักษณะของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม โดยจะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละสารประกอบ และสามารถบอกวัฏภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรือเป็นอสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวัฏภาคของวัสดุได้

3.3.2 วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM (Transmission Electron Microscopy) เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กตรอนบางส่วนจะทะลุผ่านออกมาโดยไม่สูญเสียพลังงาน หรือ สูญเสียพลังงานเพียงเล็กน้อยโดยปริมาณอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาขึ้นกับความหนาแน่นและความหนาของวัสดุ ถ้าเอาตัววัดอิเล็กตรอนมารองรับอิเล็กตรอนผ่านจะได้ภาพสองมิติ ลักษณะความเปรียบต่างของภาพจาก TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมา

3.3.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ด้วยวิธีบีอีที (BET, Brunauer-Emmett-Teller Method) โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนและใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (78 องศาเซลเซียส) โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่าง ๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดเป็นการดูดซับชั้นเดียว คือสมการบีอีที ดังสมการที่ 3.1

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_mC} + \frac{(C-1)P}{V_mCP_0} \qquad (3.1)$$

เมื่อ P คือ ความดันย่อยของ N_2

P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว

C คือ ค่าคงที่

เมื่อคำนวณหาค่า V_m ได้แล้วจากนั้นจึงคำนวณหาพื้นที่ผิวต่อไป

3.3.4 วิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF เป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์นั้นเป็นการวัดความเข้มรังสีเอกซ์ของธาตุในสารตัวอย่างที่ถูกปลดปล่อยออกมา ซึ่งจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่สนใจ

3.3.5 วิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการไทเตรท[17]

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1 . นำ NaCl ไปอบ 1 คืน แล้วนำมาเตรียมให้ได้ความเข้มข้น 3.42 M

2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม แล้วเติมสารละลาย 3.42 M NaCl ปริมาตร 10 ml

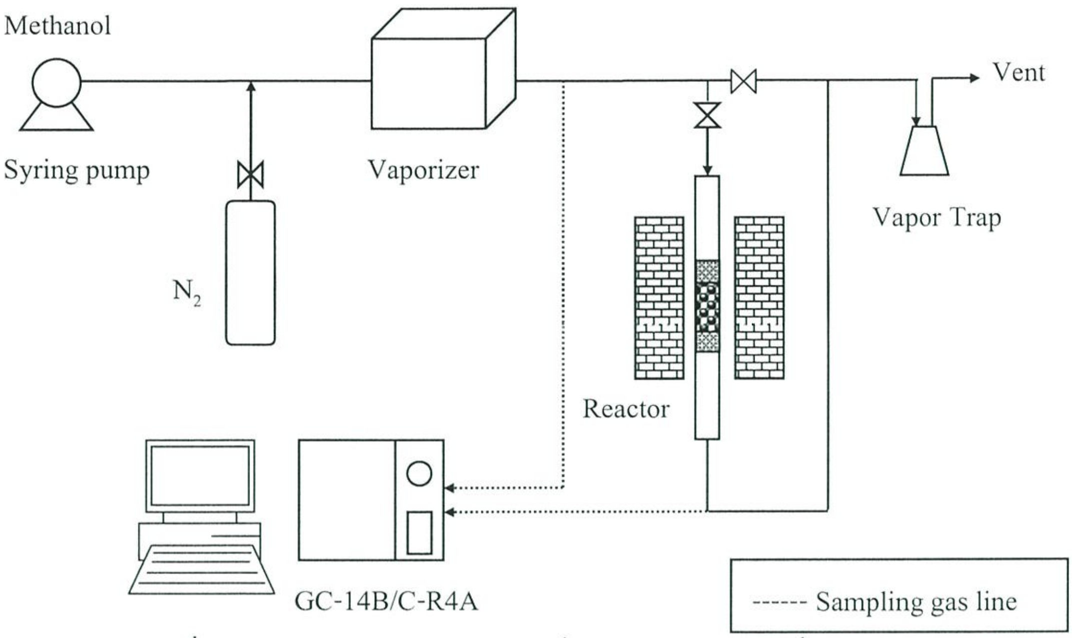
3. ใช้กระดาษฟอยล์ปิดเพื่อทำให้เป็นระบบปิด (ไม่ให้เกิดน้ำ) กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 30 ชั่วโมง

4. กรองสารแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลาย 0.001 M NaOH จนกระทั่งจุดยุติ (pH = 7) ทดสอบยืนยันด้วยกระดาษทดสอบความเป็นกรด

3.4 วิธีการวิจัย

3.4.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดง ในรูปที่ 3.2 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วย syringe pump เข้าไปรวมกับแก๊ส ไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจาก ของเหลวให้กลายเป็นไอ (Vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อ ไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการ ตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาเพื่อให้แน่ใจว่าค่าความเข้มข้นคงที่ โดยการ ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ (Shimadzu, GC-14B) และประมวลผลโดย เครื่องประมวลผล Shimadzu, C-R4A ในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้น กระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่องดักไอ (vapor trap) ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศโดยตรงโดย ไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้ว กระแสของเมทานอลจะถูกส่ง เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และทำการวัดผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นทุก 30 นาทีแล้ว โดยเครื่อง วิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดจะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับไว 'เพื่อ ป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความ ร้อน เพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่าง ๆ โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 110 องศา เซลเซียส



รูปที่ 3.2 แผนภาพอย่างง่ายของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

3.4.2 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

1. เปิดแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา

2. วัดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลและปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลที่คงที่52 มิลลิลิตรต่อนาที

3. เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล (Vaporizer) โดยกำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เมทานอลเปลี่ยนจากสภาวะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลองต่อไป

4. บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นในปั๊มไซริงค์ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

5. ปรับตั้งค่าของปั๊มไซริงค์ให้มีอัตราการไหลคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

6. เปิดปั๊มไซริงค์เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอลและเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์

7.วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในแก๊สพารอจนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมลจึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

3.4.3 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ผ่านการเผาแล้ว ลงในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณ 0.5 กรัมโดยบรรจุเส้นใยควอทซ์ (Quartz Wool) ก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำท่อแก้วบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัว

ควบคุม โดยอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 150 องศาเซลเซียสถึง 425 องศาเซลเซียส ซึ่งแต่ละอุณหภูมิจะมีการตรวจสอบ 3 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ย

2. ทดสอบผลของเวลาสัมผัสพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียส

3. ทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตน้ำหนัก 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 100 ชั่วโมง

3.4.4 การวิเคราะห์ผลการวิจัย

การวิเคราะห์ผลการวิจัยนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟทำการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์โดยมีสูตรคำนวณดังนี้

คิดโดยวิธีสมดุลของคาร์บอน

$$\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} = \frac{\text{จำนวนโมลคาร์บอนทั้งหมดของผลิตภัณฑ์} \times 100}{\text{จำนวนโมลคาร์บอนทั้งหมดของผลิตภัณฑ์} + \text{จำนวนโมลคาร์บอนของเมทานอลที่ไม่ทำปฏิกิริยา}} \quad (3.2)$$

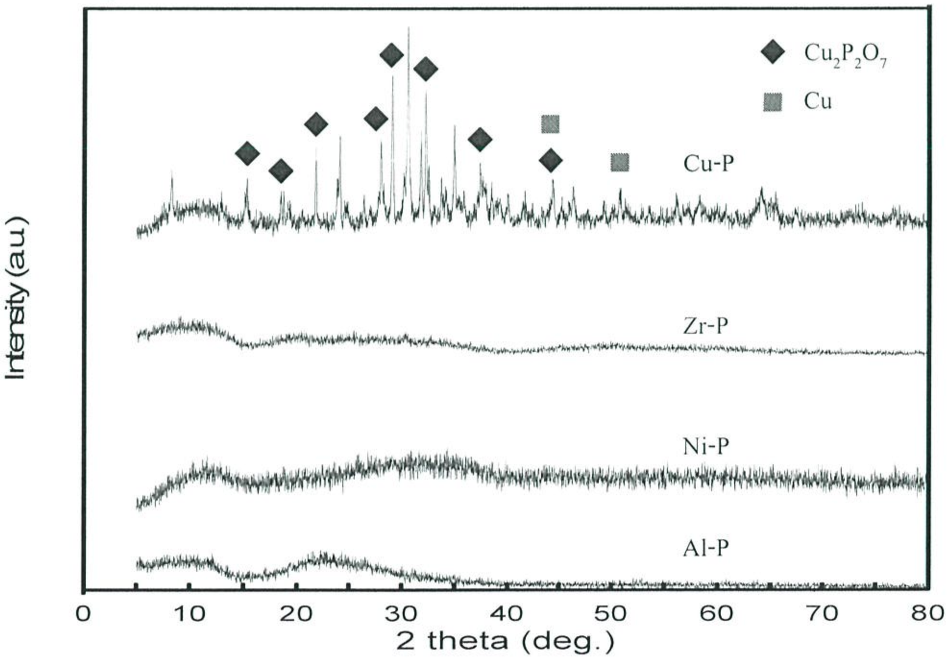
$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวนโมลของคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวนโมลคาร์บอนทั้งหมดของผลิตภัณฑ์}} \quad (3.3)$$

บทที่ 4
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของเตรียมโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ซึ่งแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะต่างๆได้แก่ การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยวิธีบีอีที (BET) การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy) วิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง TEM (Transmission Electron Microscopy) และวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการทดสอบปฏิกิริยานั้นตัวแปรที่ใช้ศึกษา ได้แก่ ผลของอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ผลของเวลาสัมผัสพื้นผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมได้

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต 4 ชนิด คือ อะลูมิเนียมฟอสเฟต (Al-P) นิกเกิลฟอสเฟต (Ni-P) เซอร์โคเนียมฟอสเฟต (Zr-P) และคอปเปอร์ฟอสเฟต (Cu-P) ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนก่อนการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่อง XRD พบว่าโครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตของอะลูมิเนียมฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตมีลักษณะเป็นอสัณฐานดังรูปที่ 4.1 แต่คอปเปอร์ฟอสเฟตมีบางส่วนที่มีโครงสร้างผลึกของ $Cu_2P_2O_7$ และ Cu



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตก่อนทำปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคบีอีที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตอื่น มีค่าพื้นที่ผิวประมาณ 160 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Yaripour:2005 [2] ที่เตรียมอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 155.9 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อฟอสเฟตเท่ากับ 1:1 (Al:P = 1:1) แต่อะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาใหม่นั้นมีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อฟอสเฟตเท่ากับ 4:6 (Al:P = 4:6) อาจเป็นไปได้ว่าโลหะได้ตกตะกอนไปเป็นฟอสเฟตโดยส่วนใหญ่ หรืออาจเป็นเพราะว่าอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นได้ตกตะกอนเร็วก่อนความเป็นกรด-ด่างที่มากกว่า 7 ก็เป็นได้ จึงทำให้ผลของอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อฟอสเฟตไม่เท่ากับ 1:1 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตได้แก่ เซอร์โคเนียมฟอสเฟต นิกเกิลฟอสเฟต และคอปเปอร์ฟอสเฟตนั้นการเตรียมที่วิธีตกตะกอนร่วมเดียวกันนี้มีพื้นที่ผิวที่ใกล้เคียงกัน ขณะที่นิกเกิลฟอสเฟตมีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Bautista:2003 [6] อีกทั้งมีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อฟอสเฟตเท่ากับ 6:4 (Ni:P = 6:4) ซึ่งสอดคล้องกับสูตรโครงสร้างของนิกเกิลฟอสเฟตคือ $Ni_3(PO_4)_2$ ขณะที่เซอร์โคเนียมฟอสเฟตมีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อโมลฟอสเฟตเท่ากับ 9:1 ซึ่งไม่สอดคล้องกับสูตรโครงสร้างของเซอร์โคเนียมฟอสเฟตคือ $Zr_3(PO_4)_4$ อาจเป็นเพราะว่าโลหะได้ตกตะกอนก่อนที่จะรวมตัวกับฟอสเฟตก็เป็นได้ และคอปเปอร์ฟอสเฟตมีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อฟอสเฟตเท่ากับ 8:2 ไม่สอดคล้องกับสูตรโครงสร้างโมเลกุลของคอปเปอร์ฟอสเฟตคือ $Cu_3(PO_4)_2$ ซึ่งตรงกับผลของโครงสร้างผลึกที่พบว่าคอปเปอร์ฟอสเฟตนั้นมีวัฏภาคผสมระหว่าง $Cu_2P_2O_7$ และ Cu ข้อมูลทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.1

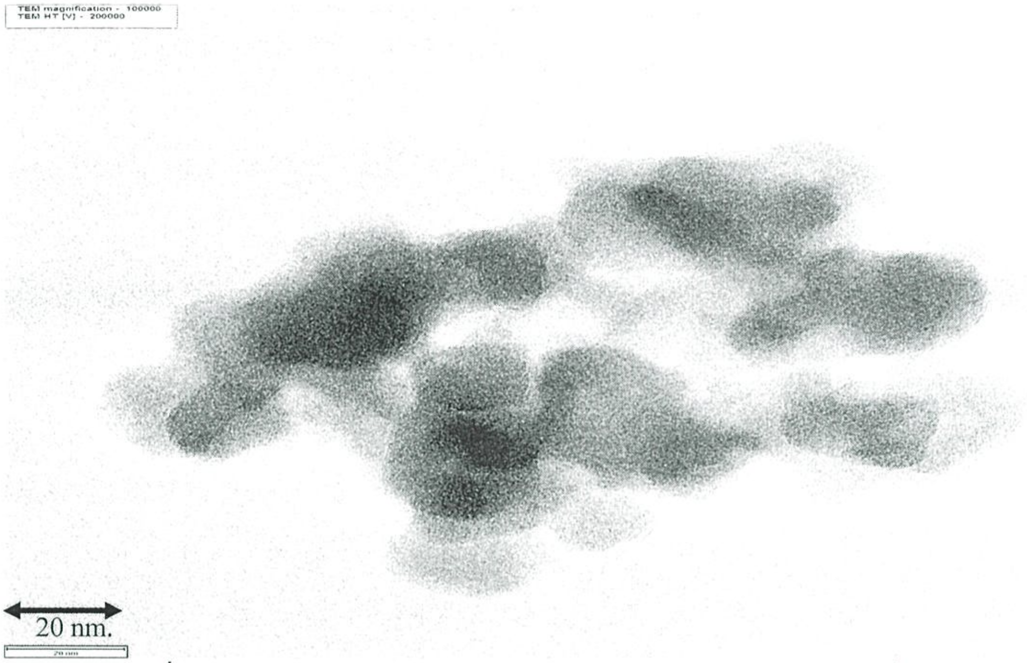
ตารางที่ 4.1 คุณลักษณะของโลหะฟอสเฟตที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	พื้นที่ผิว งานวิจัยอื่น ๆ	อัตราส่วนโดยโมล * โลหะต่อฟอสเฟต
อะลูมิเนียมฟอสเฟต	161.2	155.9 [2]	(Al:P) 4:6
นิกเกิลฟอสเฟต	15.8	4.2 [6]	(Ni:P) 6:4
เซอร์โคเนียมฟอสเฟต	17.6	-	(Zr:P) 9:1
คอปเปอร์ฟอสเฟต	11.4	-	(Cu:P) 8:2

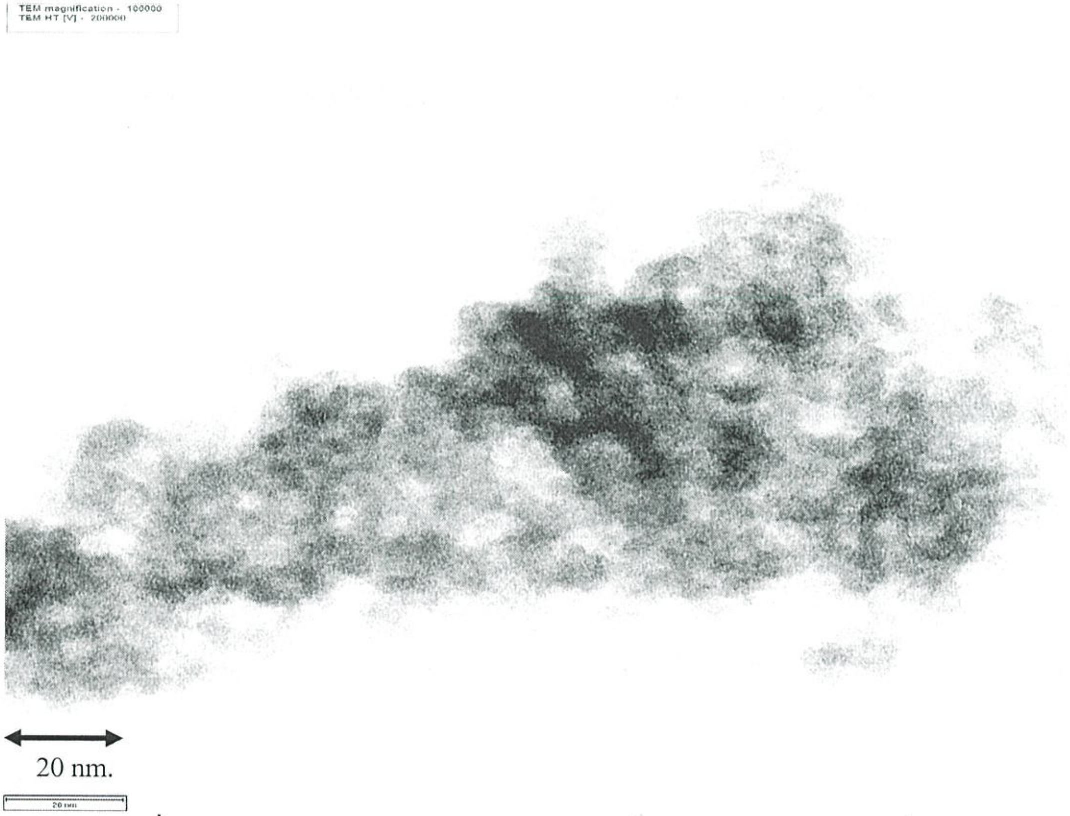
* วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตซึ่งได้แก่ อะลูมิเนียมฟอสเฟตกับเซอร์โคเนียมฟอสเฟตไปวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง TEM พบว่าอะลูเนียมฟอสเฟตมีขนาดของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก โดยได้ทำการวัดหาค่าเฉลี่ยโดยประมาณของอะลูมิเนียมฟอสเฟตได้เท่ากับ

24.6 นาโนเมตร ส่วนเซอร์โคเนียมฟอสเฟตนั้นได้ทำการวัดหาค่าเฉลี่ยโดยประมาณเท่ากับ 13 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตด้วยเครื่อง TEM



รูปที่ 4.3 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตด้วยเครื่อง TEM

ตารางที่ 4.2 ทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

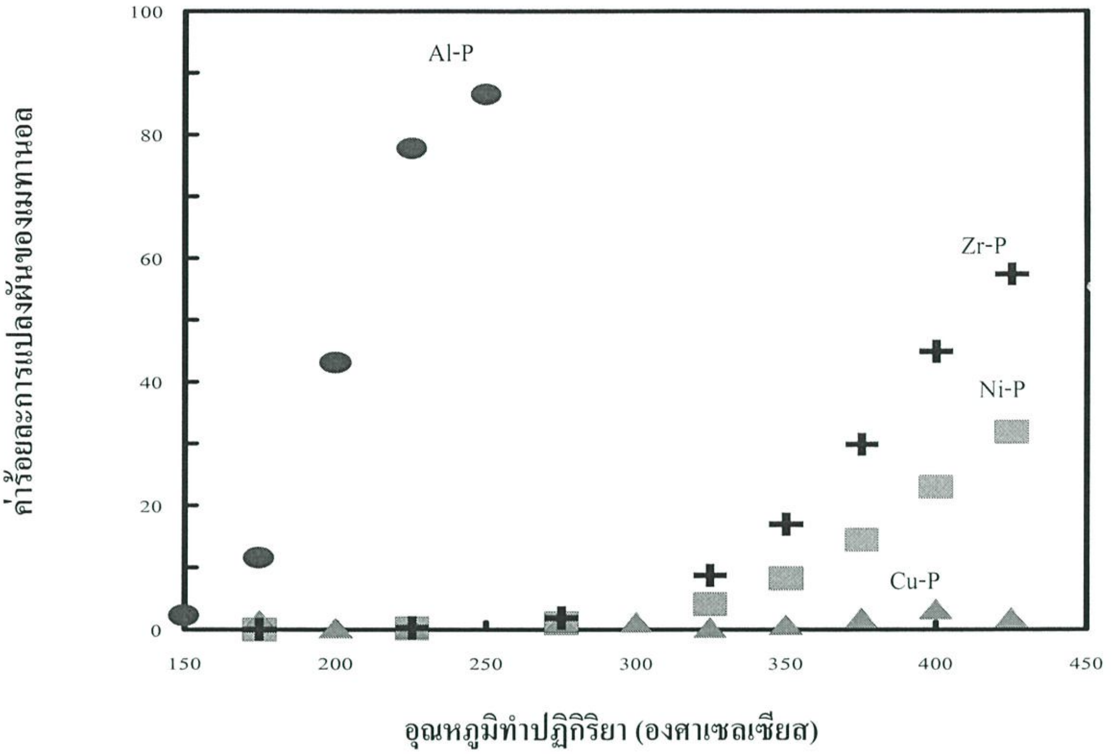
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	μmol/g catalyst
Ni-P	8.4	42
Cu-P	110	550
Zr-P	12.3	62
Al-P	59.4	297

จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟตมีความเป็นกรดมากที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตโดยประมาณ 550 ไมโครโมลต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตและเซอร์โคเนียมฟอสเฟตมีความเป็นกรดที่ต่ำกว่าใกล้เคียงกันโดยประมาณ 42 และ 62 ไมโครโมลต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นมีความเป็นกรดไม่สูงมากนักโดยประมาณ 297 ไมโครโมลต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

4.2 การทดลองปฏิกิริยาการขจัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

4.2.1 ผลของอุณหภูมิเมื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไปทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำในช่วงอุณหภูมิ 150-450 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิทำปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีพื้นที่ผิวสูง และมีความเป็นกรดที่ไม่สูงมากนักสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีในอุณหภูมิที่ต่ำ (ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียสมีค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลเท่ากับร้อยละ 13) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำปฏิกิริยาเท่ากับ 250 องศาเซลเซียสจะเห็นว่าค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลสูงสุดเท่ากับโดยประมาณร้อยละ 90 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตที่มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน และความเป็นกรดใกล้เคียงกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้งสองมีค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่ใกล้เคียงกันและทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตมีค่าร้อยละแปลงผันเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟตนั้นมีพื้นที่ผิวที่ต่ำที่สุดจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟตมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ต่ำถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิทำปฏิกิริยาแล้วก็ตาม เนื่องจากมีความเป็นกรดที่สูงมาก ดังรูปที่ 4.4



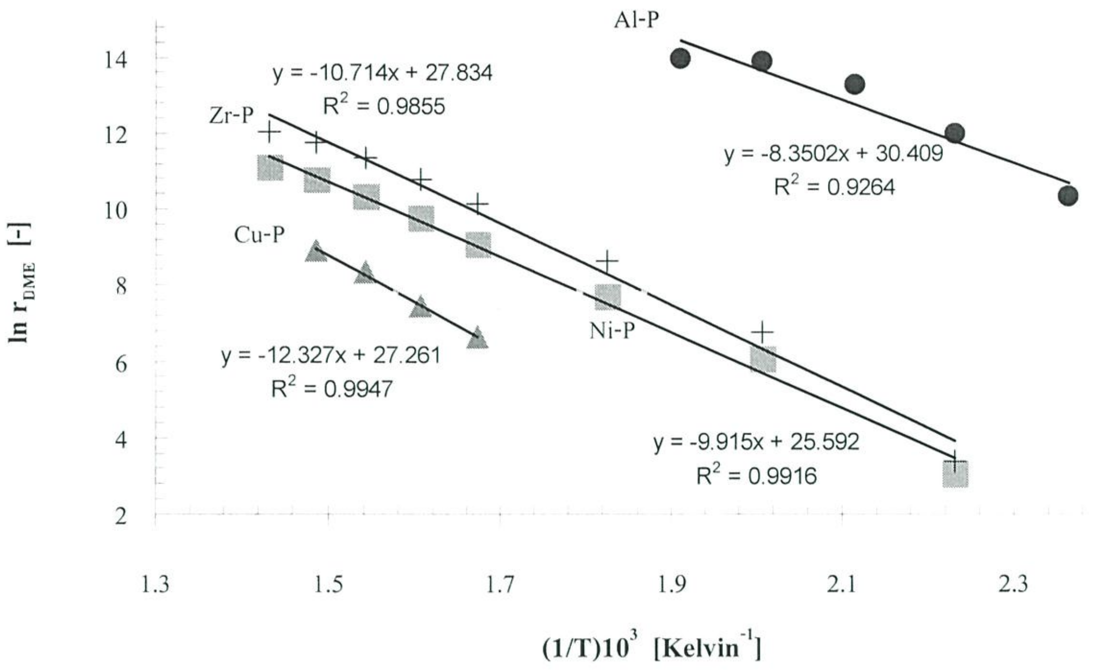
รูปที่ 4.4 อุณหภูมิที่มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

(W/F ของ Zr-P, Ni-P และ Cu-P = 8.33x10^{-3} (g.catalyst)(min)/ml

W/F ของ Al-P = 4.16x10^{-3} (g. catalyst)(min)/ml)

จากสมการที่ (2.10) คือ $\ln r_{DME} = -E_a/RT + (\ln k_0 + \ln (C_{MeoH}))$ (2.10)

สามารถสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln r_{DME}$ กับ 1/T โดยความชันของสมการเส้นตรงเท่ากับ $-E_a/R$ ซึ่งสามารถคำนวณค่าของพลังงานกระตุ้นได้ (ดังรูปที่ 4.5) จะเห็นได้ว่ากราฟความสัมพันธ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่าความผิดพลาดของแนวโน้ม หรือ R^2 มีค่าเข้าใกล้ค่าหนึ่ง



รูปที่ 4.5 อุณหภูมิกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปตามกฎของอารีเนียส
(W/F ของ Zr-P, Ni-P และ Cu-P = 8.33x10^{-3} (g.catalyst)(min)/ml
W/F ของ Al-P = 4.16x10^{-3} (g. catalyst)(min)/ml)

จากรูปที่ 4.5 สามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.3 พลังงานกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตในช่วงอุณหภูมิ 150-425 ^{o}C

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความชัน	พลังงานกระตุ้น (กิโลจูลต่อโมล)
Al-P	8.35	69.4
Ni-P	9.92	82.4
Zr-P	10.7	89.1
Cu-P	12.3	102.5

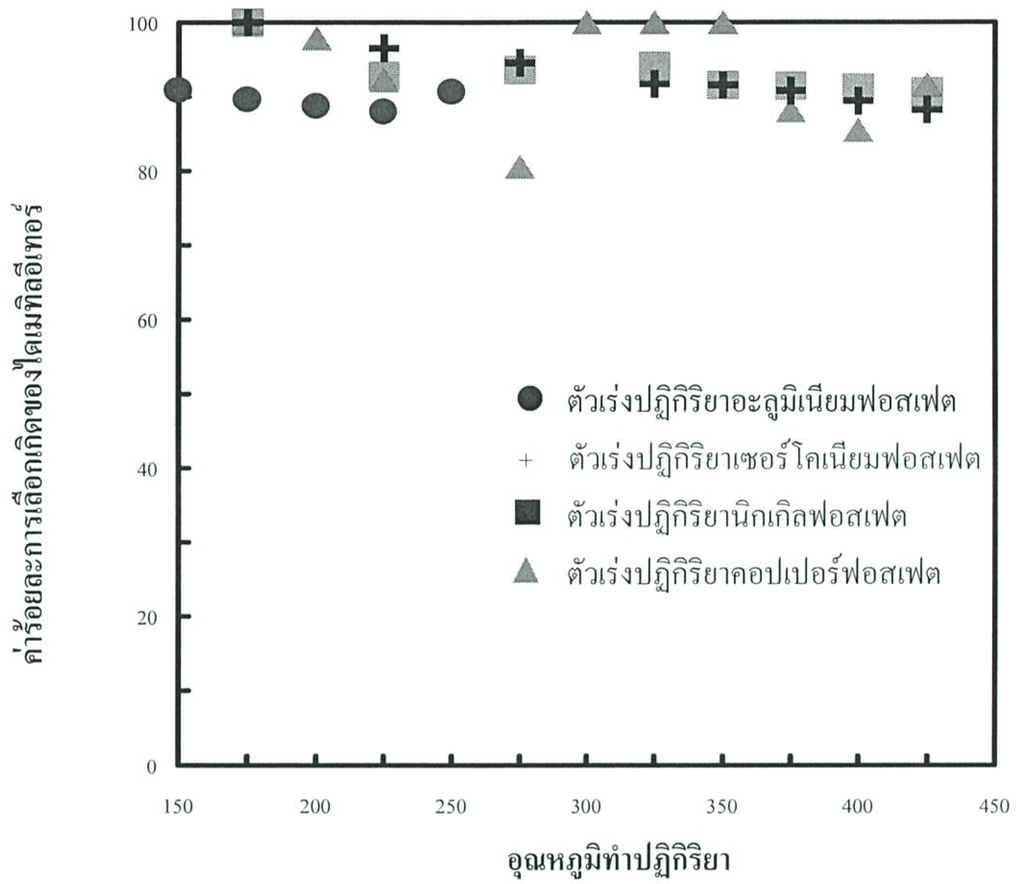
จากตารางที่ 4.3 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้นมีค่าต่ำกว่าทั้งหมด ซึ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้น มีโอกาสเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยมีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 69.4 กิโลจูล

ต่อโมล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟตและเซอร์โคเนียมฟอสเฟตมีค่าพลังงานกระตุ้นที่ใกล้เคียงกันเท่ากับ 82.4 และ 89.1 กิโลจูลต่อโมล ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟตมีค่าพลังงานกระตุ้นสูงสุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งบอกได้โอกาสที่จะเข้าสู่สมดุลได้ช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมา

รูปที่ 4.6 แสดงร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาจากวิธีตกตะกอนร่วม โดยผลิตภัณฑ์หลักคือไดเมทิลอีเทอร์ ส่วนผลิตรองคือฟอร์มัลดีไฮด์ จากรูปที่ 4.6 จะเห็นว่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทุกชนิดที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีค่าสูงร้อยละ 90 โดยประมาณ เมื่อพิจารณาของค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดเฉพาะผลิตภัณฑ์หลักคือ ไดเมทิลอีเทอร์ โดยประมาณร้อยละ 90 กับผลิตภัณฑ์รองคือฟอร์มัลดีไฮด์ โดยประมาณร้อยละ 10 ดังนั้นสมการของปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลที่เกิดขึ้นของโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้น อาจเป็นได้คือ ปฏิกิริยาแบบขนานของเมทานอล ซึ่งจะเป็นไปได้ก็ต่อเมื่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดฟอร์มัลดีไฮด์มีค่าน้อยกว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (K_2<<K_1) ซึ่งจะสอดคล้องของผลการวิจัยที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของฟอร์มัลดีไฮด์ สรุปได้ว่าทิศทางการเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ดีกว่าทิศทางการเกิดของฟอร์มัลดีไฮด์นั้นเอง ดังสมการ 4.1 [8]

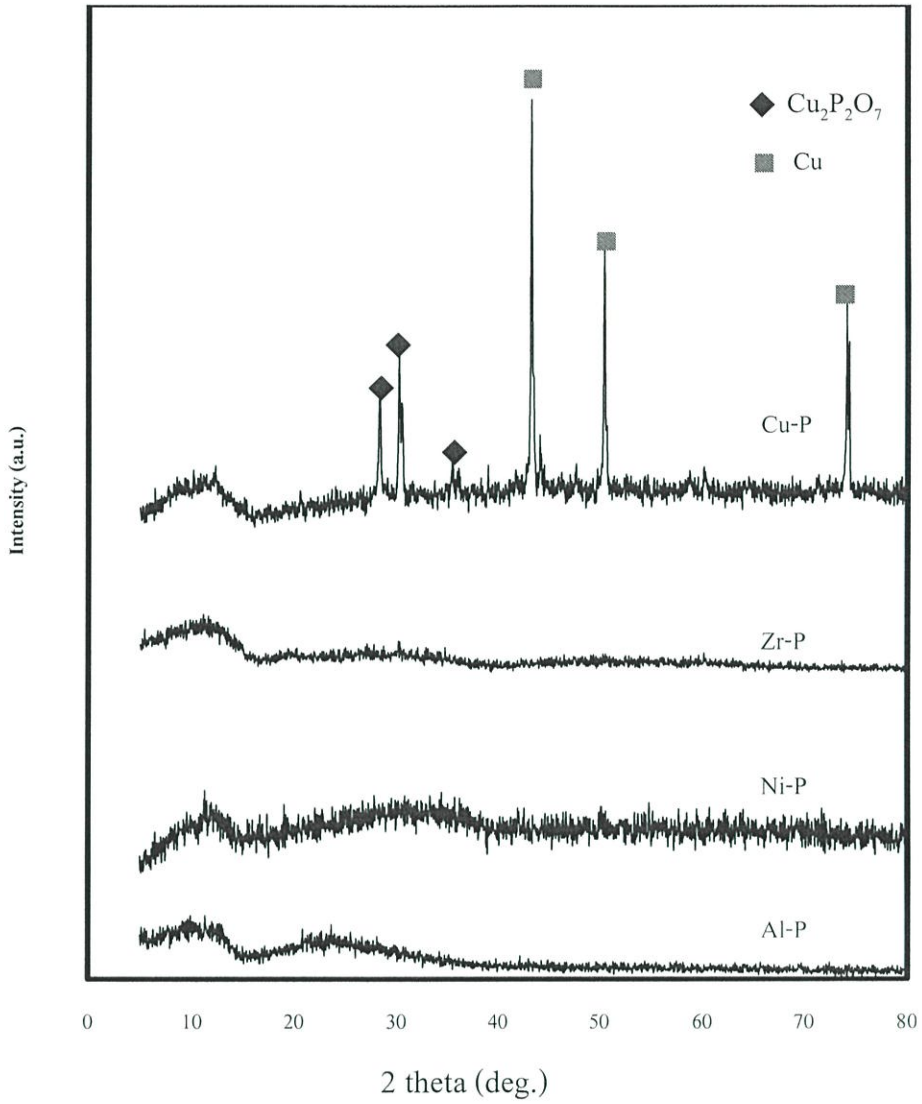
$$2CH_3OH \xrightarrow{K_1} H_2O + CH_3OCH_3 \qquad (4.1)$$

$$2CH_3OH \xrightarrow{K_2} 2H_2 + 2CH_2O$$



รูปที่ 4.6 อุณหภูมิที่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์
(W/F ของ Zr-P, Ni-P และ Cu-P = 8.33x10^{-3} (g.catalyst)(min)/ml
W/F ของ Al-P = 4.16x10^{-3} (g. catalyst)(min)/ml)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้งหมดหลังทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ไปวัดโครงสร้างด้วย XRD พบว่าโครงสร้างผลึกของทั้ง 3 ชนิดได้แก่ อะลูมิเนียมฟอสเฟต นิกเกิลฟอสเฟต และเซอร์โคเนียมฟอสเฟตยังไม่เปลี่ยนแปลง โครงสร้างของผลึกที่ยังมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ส่วนคอปเปอร์ฟอสเฟตนั้นมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกไปเป็นโครงสร้างผลึกโดยพบการเกิดของวัฏภาคโลหะผสมของ Cu (2theta = 43.6, 50.8, 74.3) และ $Cu_2P_2O_7$ (2theta = 28.5, 30.1, 35.4) เพราะค่าของอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อฟอสเฟตนั้นมีค่ามากโดยประมาณ 4:1 มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟตนั้น มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนวัฏภาคไปเป็นโลหะมากกว่าฟอสเฟต และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่ต่ำและเพราะว่าโลหะ ดังรูปที่ 4.7

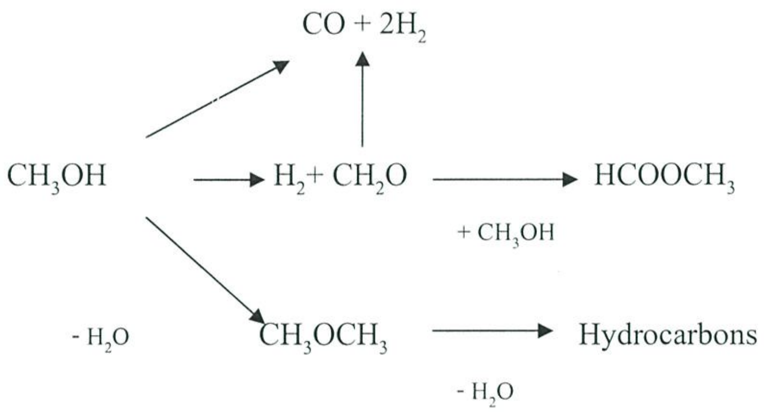


รูปที่ 4.7 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตหลังทำปฏิกิริยา

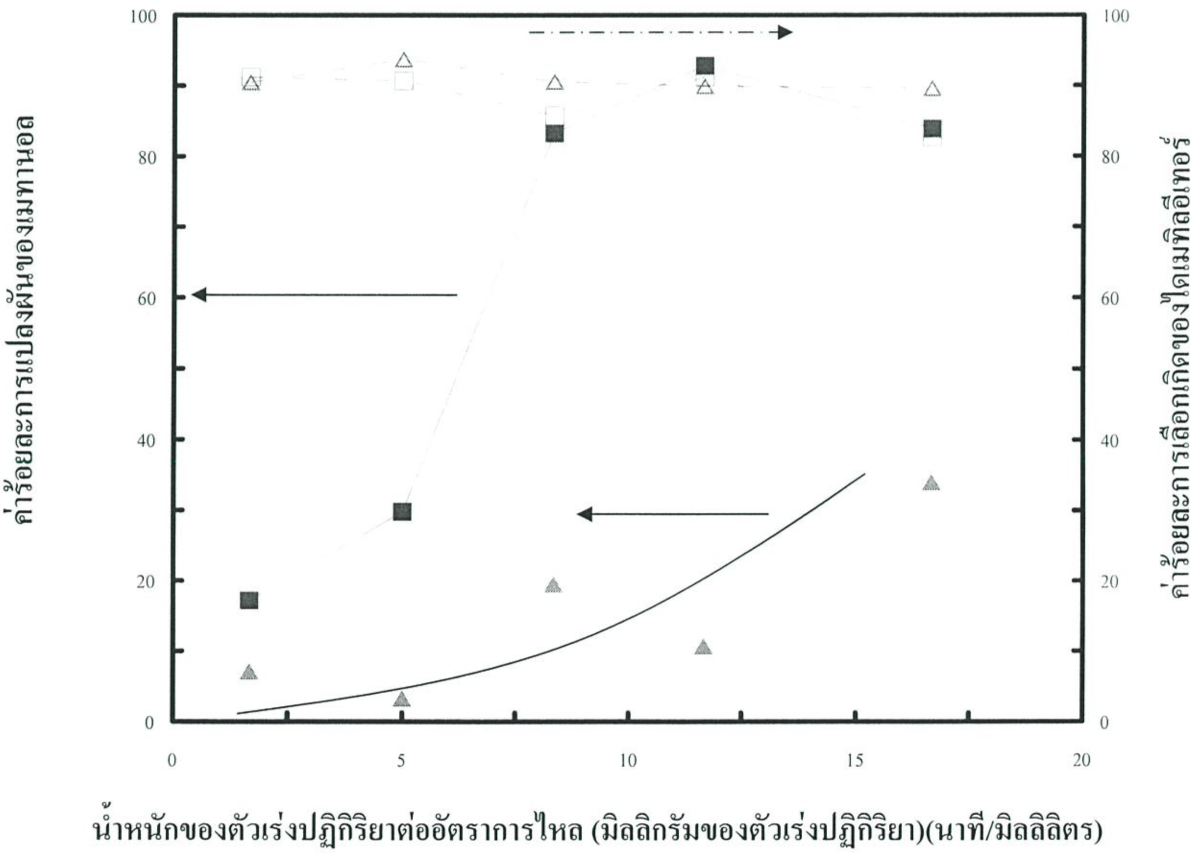
4.2.2 ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

จากผลงานวิจัยที่ได้ทำมาแล้วนั้นพบว่า อะลูมิเนียมฟอสเฟตและเซอร์โคเนียมฟอสเฟตมีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูงในอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ต่ำประมาณ 275 องศาเซลเซียส และโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล คณะวิจัยจึงได้ตัดสินใจนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมาวิเคราะห์หาของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่มีผลต่อปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเมื่อพิจารณาทำการทดลองน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต และเซอร์โคเนียมฟอสเฟตที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.8) โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง [8] ดังรูปที่ 2.4 แต่ในงานวิจัยนี้ได้ค้นพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะมีค่าร้อยละการแปลงผันเพิ่มขึ้นตามเวลาสัมผัส

แต่อะลูมิเนียมฟอสเฟตจะคงที่ในช่วง 8 ถึง 17 (มิลลิกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา)(นาที/มิลลิลิตร) และเมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ค่าคงที่ที่ร้อยละ 90 (รูปที่ 4.7) ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า แม้เพิ่มเวลาสัมผัสมากขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ก็ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลของโลหะฟอสเฟตนั้นมีความเป็นได้ที่จะเป็นสมการ 4.1



รูปที่ 2.4 รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอล [8]



รูปที่ 4.8 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

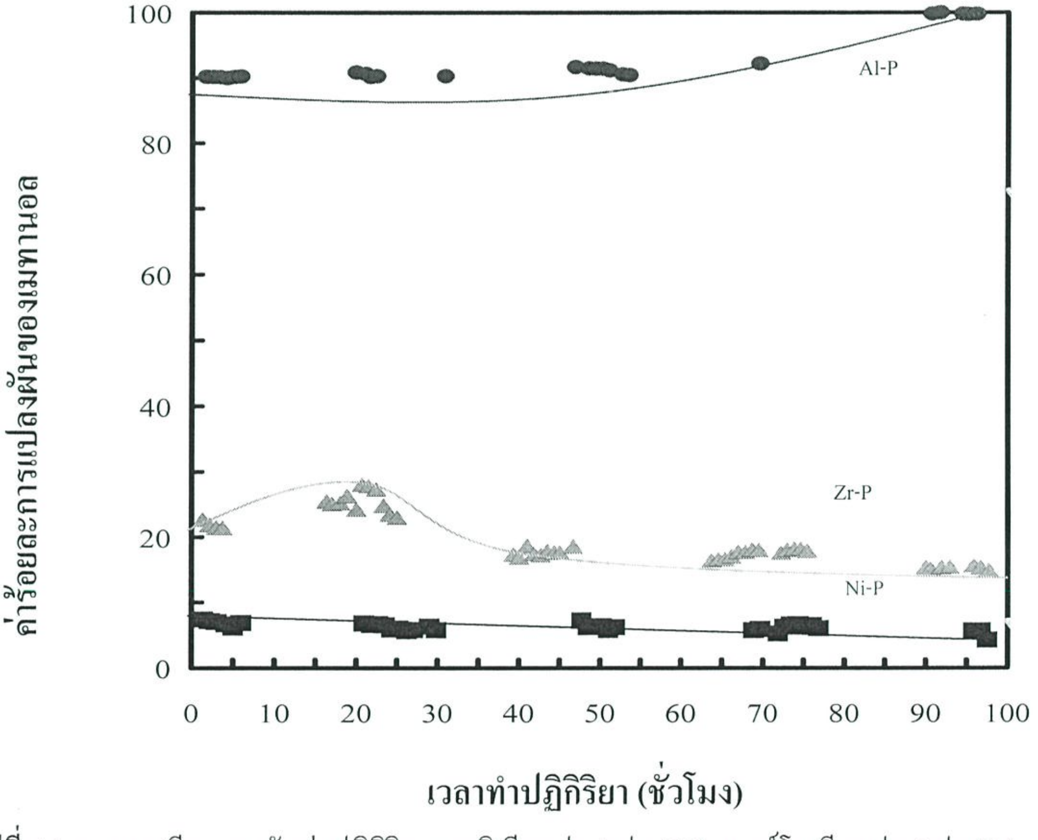
โดย ▲ คือ เซอร์โคเนียมฟอสเฟต

■ คือ อะลูมิเนียมฟอสเฟต

4.2.3 ผลของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตไปทดลองความเสถียรที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีแนวโน้มค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่เพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 9 เมื่อเทียบกับค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลเริ่มต้น อาจเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนเฟส หรือจำนวนเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นอิ่มตัวกับปฏิกิริยาจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนที่เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ [16]

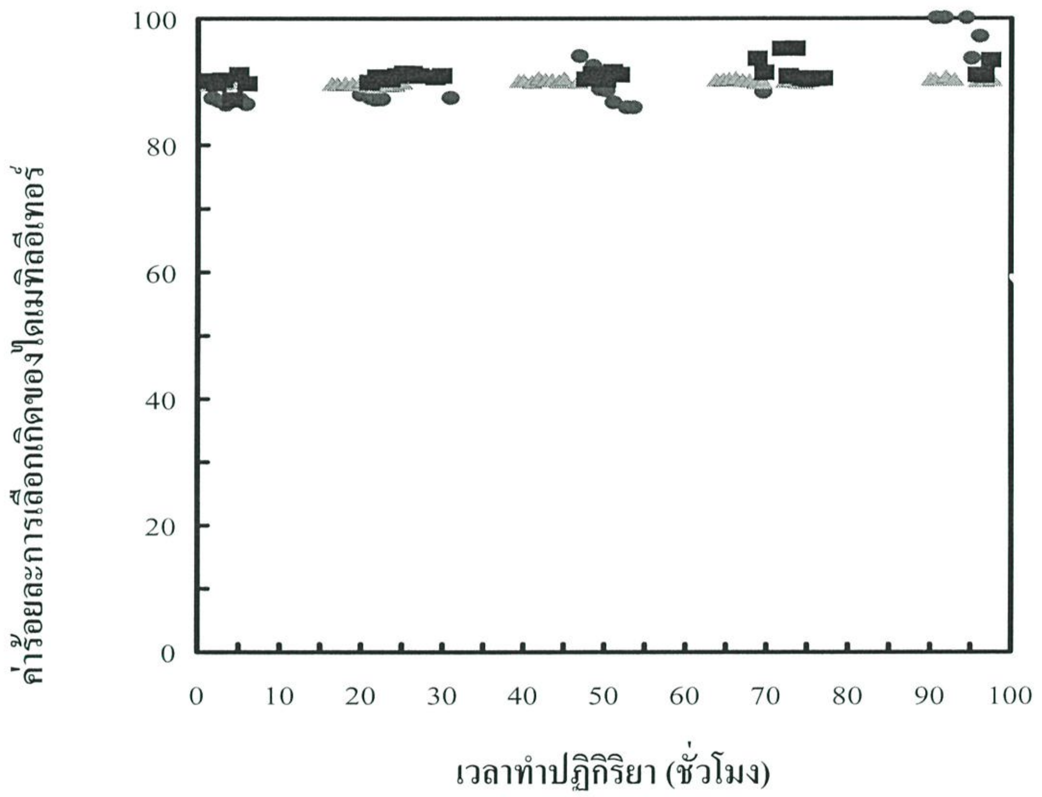
ส่วนเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตมีแนวโน้มค่าร้อยละการแปลงผันที่ลดลงตามเวลาทำปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตมีความเสื่อมสภาพของปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (●) เซอร์โคเนียมฟอสเฟต (▲) และนิกเกิลฟอสเฟต (■) 0.5 กรัมที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 100 ชั่วโมงกับค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

เมื่อทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟต และนิกเกิลฟอสเฟต 0.5 กรัมที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่าผลิตภัณฑ์หลักคือไดเมทิลอีเทอร์ และผลิตภัณฑ์รองคือฟอร์มัลดีไฮด์ โดยทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม

ฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟต และนิกเกิลฟอสเฟต มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงคือร้อยละ 90 โดยประมาณ เมื่อพิจารณาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตถึงแม้ว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์คงที่แต่ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลง อาจคาดการณ์ได้ว่ามีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดโค้ก ซึ่งงานวิจัยของ Wang และคณะ [18] พบว่าการเกิดโค้ก เกิดขึ้นจากเวลาทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิทำปฏิกิริยา มีผลทำให้พื้นที่ผิวของความเป็นกรดนั้นเสื่อมสภาพลง โดยโค้กจะไปขัดขวางของการเกิดปฏิกิริยาทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิธิภาพลดน้อยลง หรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเกี่ยวเนื่องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จึงทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงแต่ไม่มีผลต่อการเลือกเกิดของปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต (●) เซอร์โคเนียมฟอสเฟต (▲) และนิกเกิลฟอสเฟต (■) 0.5 กรัมที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 100 ชั่วโมง กับค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

โลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ได้แก่ อะลูมิเนียมฟอสเฟต นิกเกิลฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟต และคอปเปอร์ฟอสเฟตที่เตรียมได้จากการตกตะกอนก่อนการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเครื่อง XRD พบว่าโครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตทั้งหมดมีลักษณะเป็นอสัณฐาน เมื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธีบีอีที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม มีค่าพื้นที่ผิวประมาณ 160 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตชนิดอื่นๆ ได้แก่ เซอร์โคเนียมฟอสเฟต นิกเกิลฟอสเฟต และคอปเปอร์ฟอสเฟต มีค่าพื้นที่ผิวที่ไม่แตกต่างกันมากนัก เป็นเพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมานั้น มีอัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่อฟอสเฟตมีค่าฟอสเฟตมากกว่าโลหะ ซึ่งขนาดที่อัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่อฟอสเฟตเของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตตัวอื่น ๆ จะให้เปอร์เซนต์โดยโมลโลหะมากกว่าฟอสเฟต และผลของความเป็นกรดของอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าที่เป็นกลางเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมา เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตซึ่งได้แก่อะลูมิเนียมฟอสเฟตกับเซอร์โคเนียมฟอสเฟตไปวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคด้วยเครื่อง TEM พบว่าทั้งอะลูเนียมฟอสเฟตมีขนาดของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก โดยประมาณ 20 นาโนเมตร และเซอร์โคเนียมฟอสเฟตมีอนุภาคขนาดเล็กกว่าอะลูมิเนียมฟอสเฟตแต่มีลักษณะการจับตัวเป็นก้อนขนาดใหญ่

เมื่อทดลองปฏิกิริยาการขจัดน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตซึ่งได้แก่ ผลของอุณหภูมิเมื่อทดสอบปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ผลของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง จะเห็นว่ามีค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตตัวอื่น ๆ เมื่อพิจารณาถึงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่าผลิตภัณฑ์หลัก คือ ไดเมทิลอีเทอร์ และผลิตภัณฑ์รอง คือ ฟอร์มัลดีไฮด์ จะเห็นว่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าที่สูงเท่ากับร้อยละ 90 เมื่อเพิ่มเวลาสัมผัสของอะลูมิเนียมฟอสเฟตมากขึ้น ปฏิกิริยาจะไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียง โดยพิจารณาจากค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ค่าคงที่ที่ร้อยละ 90 และค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่าคงที่เท่ากับร้อยละ 85 ความเสถียรของอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีค่าคงที่

โลหะฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นมาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน และมีขนาดอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเมตร โลหะฟอสเฟตที่มีพื้นที่ผิวสูง มีเปอร์เซ็นต์โดยโมลของโลหะมีค่ามากกว่าเปอร์เซ็นต์โดยโมลของฟอสเฟต ความเป็นกรดไม่สูงนักจะส่งผลทำให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงและพลังงานกระตุ้นต่ำที่สุดกว่าโลหะฟอสเฟตที่มีพื้นที่ผิวต่ำ อีกทั้งพบว่าจะไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเมื่อเพิ่มพื้นที่สัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา มีความเสื่อมสภาพน้อย

5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง ไม่มีเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง และมีความเสถียรดี และสามารถพัฒนาในการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมที่ต้องการผลผลิตที่สูง

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 Communification.,** vol. 6, 2005. pp.542-549.

[3] Fu ,Y., Tao, H., Chen, J., Aurous A., Shen J., "Surface acidity and dehydration of methanol to dimethyl ether." **Thermochimaca Acta**.,vol 434 ,2005 ,pp.22-26

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

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

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

[7] Stocker, M., "Methanol-to-hydrocarbon:Catalytic material and their behavier." **Microporous and Mesoporous Materials.,** vol. 29, 1999. pp.3-48.

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

[9] JEF Holdings, Inc. **"DME."** [online]. Available : http://www.jfe-holdings.co.jp/en/dme/03-yoto.html 2001.

[10] 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

[11] Semelsberger, T., "Dimethyl ether(DME) as an alternative fuel" **Power Soureces**., vol 156, 2006. pp.497-511

[12] Lee,M., "Combustion performance test of a new fuel DME to adapt to a gas turbine for power generation" **Fuel**., vol 87, 2008. pp. 2162-2167

[13] Moreno, C., "Dehydration of methanol to dimethylether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character" **Carbon**., vol. 39,2001. pp.869-875

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

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

[16] Karpowich, L., "Synthesis and characterization of mixed-morphology $CePO_4$ nanoparticles" **Solid State Chemistry**., vol 180, 2007. pp.840-846

[17] Praserthdam, P., "Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al_2O_3 with mixed γ- and χ-crystalline phases" **Catalysis Communications**., vol 9, 2008. pp. 1955-1958

[18] Wang, B., "A novel thermogravimetric method for coke precursor characterization" **Journal of Catalysis .,** vol 250, 2007. pp.121-127

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลผลการทดลองของโลหะฟอสเฟต

ตารางที่ ก-1 ข้อมูลผลของอุณหภูมิทำปฏิกิริยากับค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์

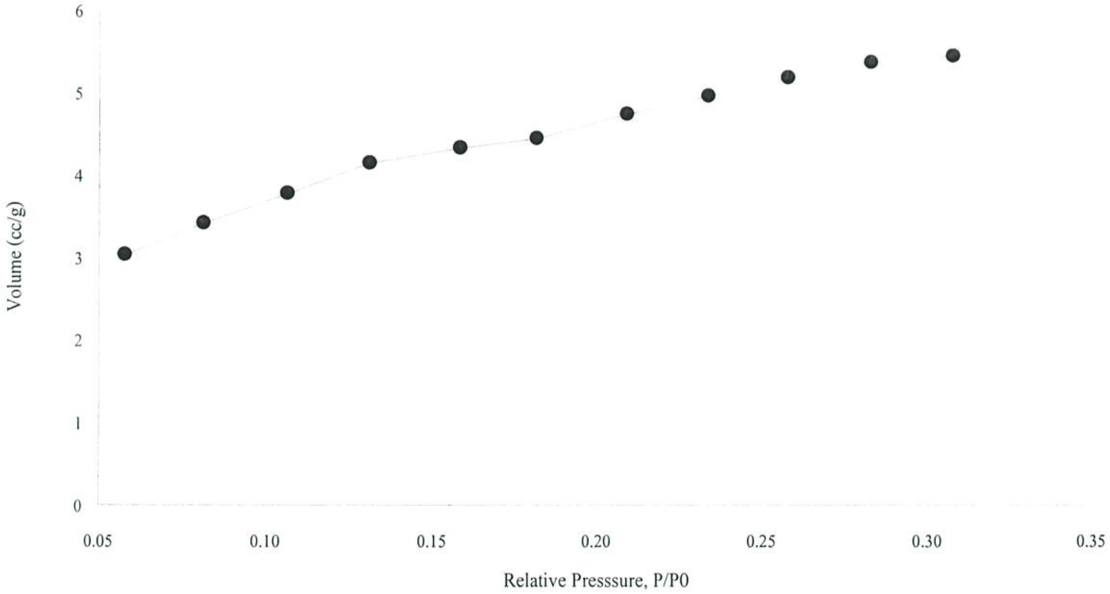
	Al-P (w=0.25g)			Ni-P (w=0.5g)			Cu-P (w=0.5g)			Zr-P (w=0.5g)	
Temperature	Conversion	Selectivity	Temperature	Conversion	Selectivity	Temperature	Conversion	Selectivity	Temperature	Conversion	Selectivity
150	2.2	90.8	175	0.01	100	175	1.48	100	175	0.01	100
175	11.45	89.55	225	0.205	92.8	200	0.26	97.87	225	0.295	96.52
200	43	88.65	275	1.04	93.53	225	0.28	92.21	275	1.89	94.55
225	77.67	87.89	325	4.12	94.12	275	1.19	80.56	325	8.72	91.67
250	86.4	90.56	350	8.21	91.52	300	1.21	100	350	16.92	91.55
			375	14.39	91.41	325	0.35	100	375	29.79	90.76
			400	22.91	91.13	350	0.76	100	400	44.81	89.4
			425	31.76	90.63	375	1.9	88.1	425	57.36	88.2
						400	3.3	85.5			
						425	1.93	91.54			

ภาคผนวก ข

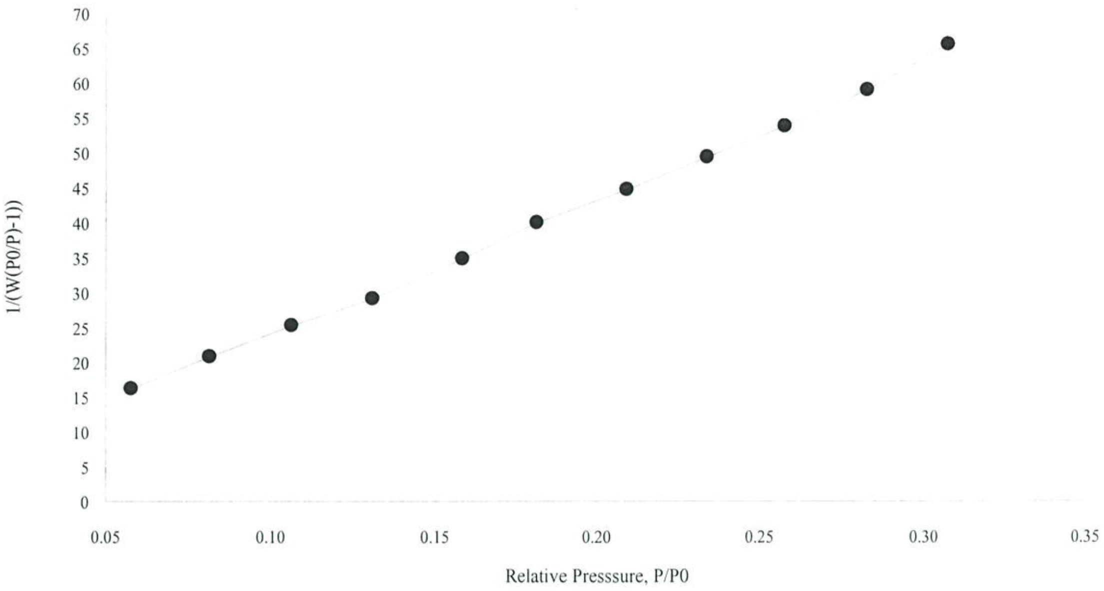
ข้อมูลผลการทดลองของ BET

ตารางที่ ข-1 ข้อมูลที่ได้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของเซอร์โคเนียมฟอสเฟตน้ำหนัก 0.0610 กรัม

P/P_0	Volume (cc/g)	$1/(W((P_0/P)-1))$
5.78E-02	3.0336	1.62E+01
8.15E-02	3.4144	2.08E+01
1.07E-01	3.776	2.53E+01
1.31E-01	4.1436	2.91E+01
1.59E-01	4.3246	3.49E+01
1.82E-01	4.4395	4.00E+01
2.09E-01	4.734	4.47E+01
2.34E-01	4.9537	4.93E+01
2.58E-01	5.1754	5.37E+01
2.83E-01	5.3618	5.89E+01
3.08E-01	5.4368	6.54E+01



รูปที่ ข-1 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต



รูปที่ ข-2 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต

จากสมการของ BET สามารถหาพื้นที่ผิวเท่ากับ 17.62 ตารางเมตรต่อกรัม

โดย Slope = 1.931E+02

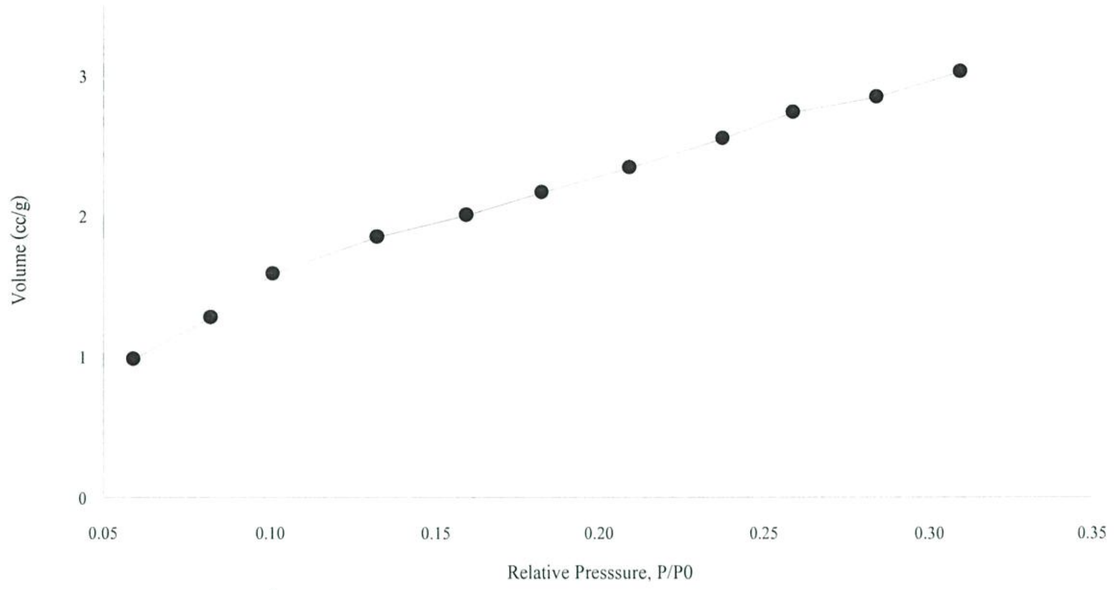
Y-Intercept = 4.583

Correlation Coefficient = 0.999223

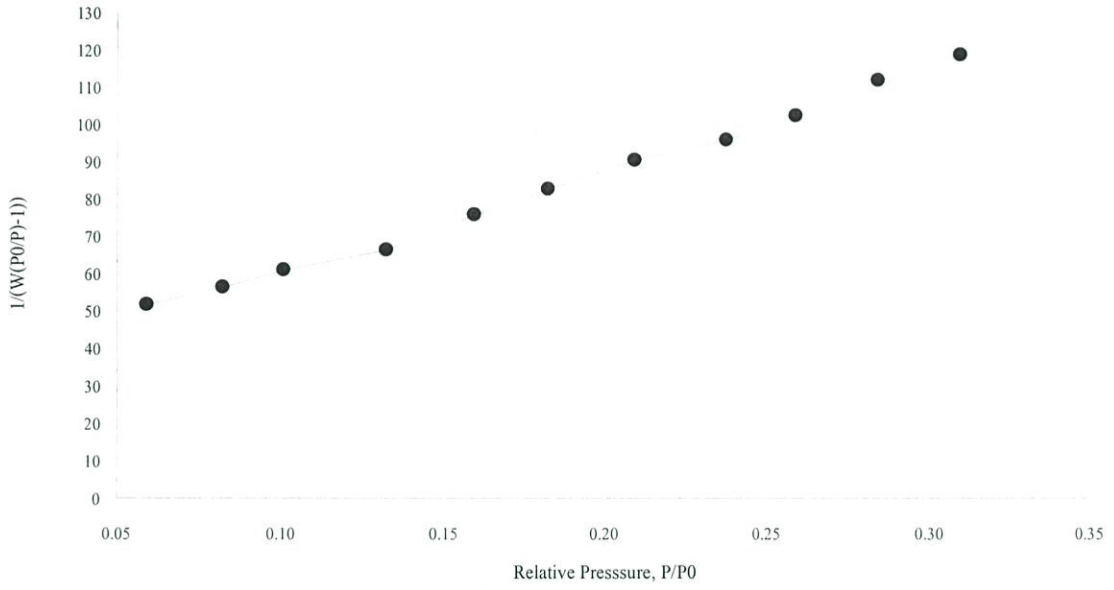
C = 4.313E+01

ตารางที่ ข-2 ข้อมูลที่ได้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ฟอสเฟตน้ำหนัก 0.0630 กรัม

P/P_0	Volume (cc/g)	$1/(W((P_0/P)-1))$
5.92E-02	0.9777	5.15E+01
8.22E-02	1.2748	5.62E+01
1.01E-01	1.5855	6.08E+01
1.33E-01	1.847	6.62E+01
1.59E-01	2.005	7.56E+01
1.82E-01	2.1662	8.24E+01
2.09E-01	2.3438	9.02E+01
2.37E-01	2.5523	9.56E+01
2.59E-01	2.738	1.02E+02
2.84E-01	2.8465	1.12E+02
3.09E-01	3.0269	1.18E+02



รูปที่ ข-3 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟต



รูปที่ ข-4 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ฟอสเฟต

จากสมการของ BET สามารถหาพื้นที่ผิวเท่ากับ 11.41 ตารางเมตรต่อกรัม

โดย Slope = 2.725E+02

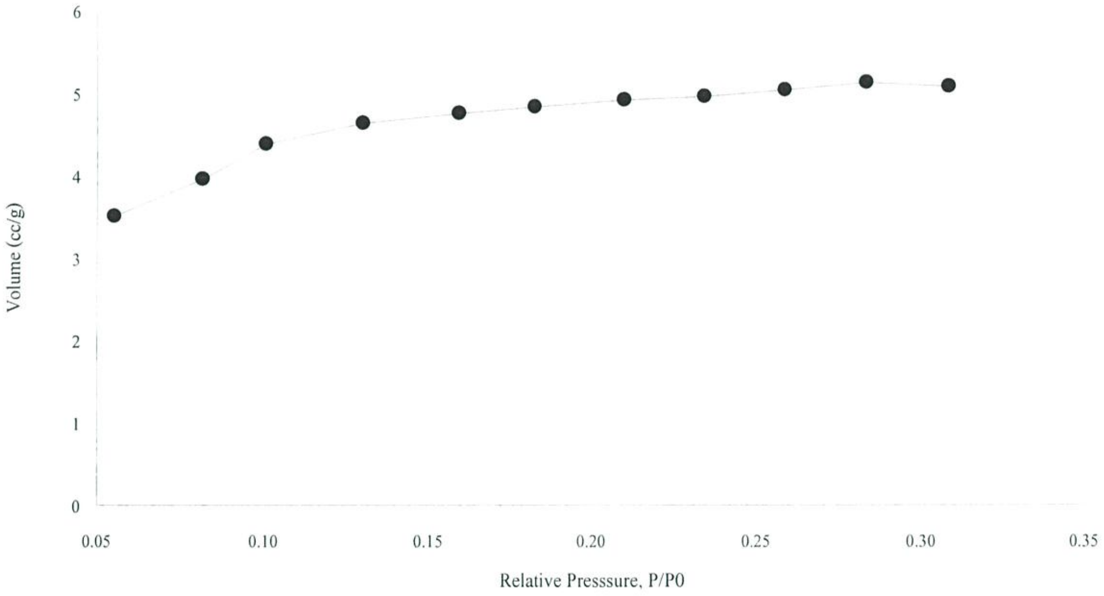
Y-Intercept = 3.279E+01

Correlation Coefficient = 0.997740

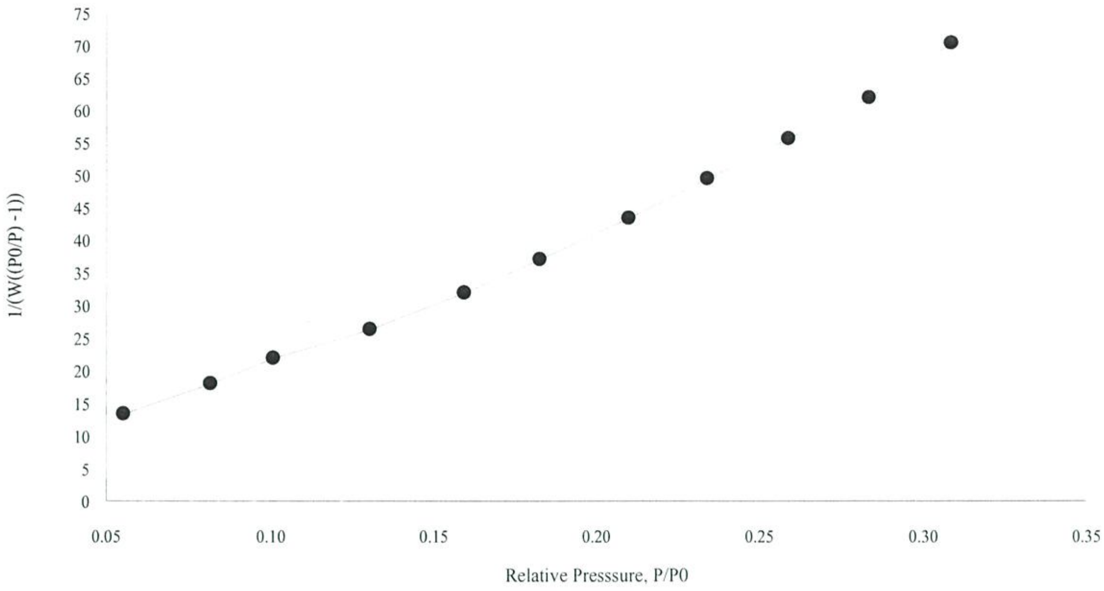
C = 9.311E+01

ตารางที่ ข-3 ข้อมูลที่ได้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของนิกเกิลฟอสเฟตน้ำหนัก 0.0508 กรัม

P/P_0	Volume (cc/g)	$1/(W((P_0/P)-1))$
5.53E-02	3.5135	1.33E+01
8.17E-02	3.9639	1.80E+01
1.01E-01	4.3865	2.19E+01
1.30E-01	4.6383	2.62E+01
1.59E-01	4.7581	3.18E+01
1.83E-01	4.8365	3.69E+01
2.10E-01	4.9187	4.32E+01
2.34E-01	4.961	4.93E+01
2.59E-01	5.0382	5.54E+01
2.84E-01	5.1288	6.18E+01
3.08E-01	5.0801	7.02E+01



รูปที่ ข-5 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต



รูปที่ ข-6 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

จากสมการของ BET สามารถหาพื้นที่ผิวเท่ากับ 15.82 ตารางเมตรต่อกรัม

โดย Slope = 1.582E+02

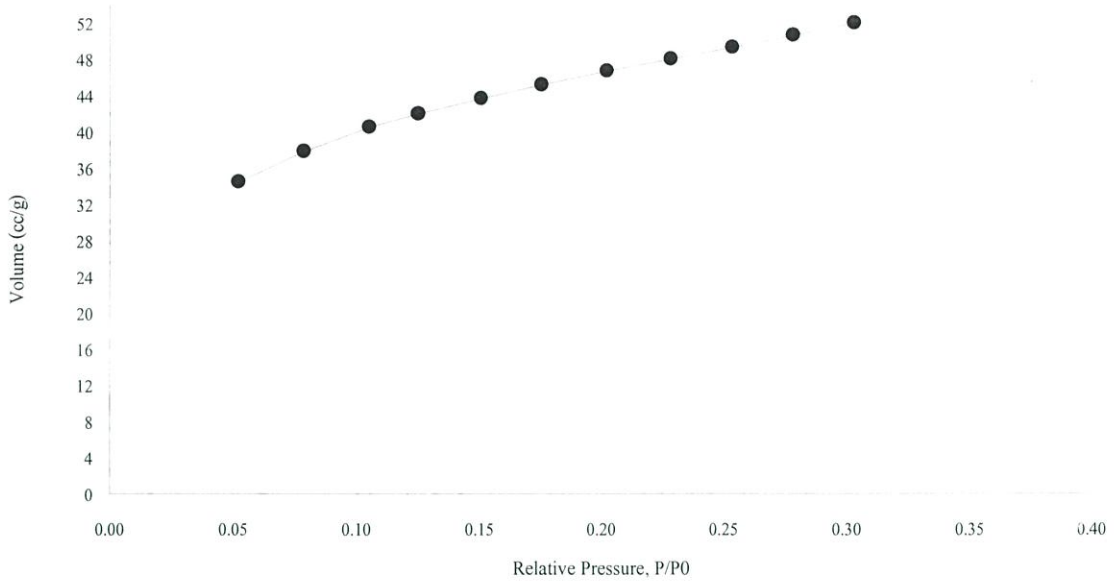
Y-Intercept = 2.218E+01

Correlation Coefficient = 0.995024

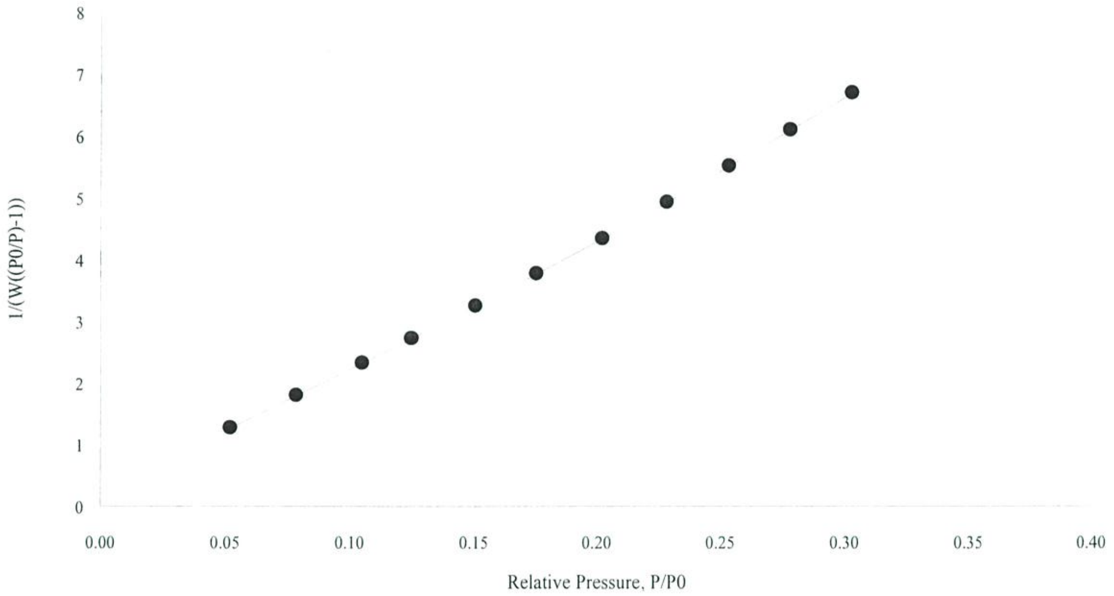
C = -1.319E+02

ตารางที่ ข-4 ข้อมูลที่ได้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของอะลูมิเนียมฟอสเฟตน้ำหนัก 0.0504 กรัม

P/P_0	Volume (cc/g)	$1/(W((P_0/P)-1))$
5.22E-02	34.4383	1.27E+00
7.88E-02	37.8313	1.80E+00
1.05E-01	40.4978	2.32E+00
1.25E-01	41.9518	2.72E+00
1.51E-01	43.615	3.25E+00
1.76E-01	45.1319	3.78E+00
2.02E-01	46.6589	4.35E+00
2.28E-01	47.9744	4.94E+00
2.54E-01	49.2538	5.52E+00
2.78E-01	50.6062	6.10E+00
3.03E-01	51.9716	6.70E+00



รูปที่ ข-7 ไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต



รูปที่ ข-8 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต

จากสมการของ BET สามารถหาพื้นที่ผิวเท่ากับ 161.22 ตารางเมตรต่อกรัม

โดย Slope = 2.154E+01

Y-Intercept = 6.327E-02

Correlation Coefficient = 0.999384

C = 3.414E+02

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณของ XRF (บางส่วน)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต

จากข้อมูล P_2O_5 20% คำนวณหา P

100 % ของ P_2O_5 มีน้ำหนักมวลโมเลกุลเท่ากับ 140 กรัมต่อโมล

20 % ของ P_2O_5 มีน้ำหนักมวลโมเลกุลเท่ากับ $\frac{120 \times 40}{100}$ = 28 กรัมต่อโมล

จาก 140 กรัมต่อโมลของ P_2O_5 มี P_2 เท่ากับ 60 กรัมต่อโมล

ถ้า 28 กรัมต่อโมลของ P_2O_5 มี P_2 เท่ากับ $\frac{60 \times 28}{140}$ = 12 กรัมต่อโมล

โดย 2 อะตอมของ P_2 เท่ากับ 12 กรัมต่อโมล

ถ้า 1 อะตอมของ P_2 เท่ากับ 6 กรัมต่อโมล

จากข้อมูล ZrO_2 = 77.6 % คำนวณหา Zr

100 % ของ ZrO_2 มีน้ำหนักมวลโมเลกุลเท่ากับ 112 กรัมต่อโมล

77.6 % ของ ZrO_2 มีน้ำหนักมวลโมเลกุลเท่ากับ $\frac{112 \times 77.6}{100}$ = 86.9 กรัมต่อโมล

จาก 112 กรัมต่อโมลของ ZrO_2 มี Zr เท่ากับ 80 กรัมต่อโมล

ถ้า 86.9 กรัมต่อโมลของ ZrO_2 มี Zr เท่ากับ $\frac{80 \times 86.9}{112}$ = 62.07 กรัมต่อโมล

จากข้อมูล HfO_2 = 1.42 % คำนวณหา Hf

100 % ของ HfO_2 มีน้ำหนักมวลโมเลกุลเท่ากับ 180 กรัมต่อโมล

1.42 % ของ HfO_2 มีน้ำหนักมวลโมเลกุลเท่ากับ $\frac{1.42 \times 180}{100}$ = 2.56 กรัมต่อโมล

จาก 180กรัมต่อโมลของ HfO_2 มี Hf เท่ากับ 148 กรัมต่อโมล

ถ้า 2.56 กรัมต่อโมลของ HfO_2 มี Hf เท่ากับ $\frac{148 \times 2.56}{180}$ = 2.105 กรัมต่อโมล

ดังนั้น เซอร์โคเนียมฟอสเฟตมีโลหะประกอบด้วย P = (6)/(6+62.07+2.105) = 8.55 % โดยโมล

Zr = (6)/(6+62.07+2.105) = 88.45 % โดยโมล

Hf = (2.105)/(6+62.07+2.105) = 3 % โดยโมล

ภาคผนวก ง

ผลงานวิจัย

KCO25 I

การสังเคราะห์และอิทธิพลของโลหะฟอสเฟตอสัณฐานต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์

สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์[1]*, นิพนธ์ สิงห์ศักดา[1] อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์[2] และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์[3]
1) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520
2) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น 40000
3) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปทุมธานี 12120

1. บทนำ

ปัจจุบันการใช้พลังงานของโลกเพิ่มขึ้นตลอดเวลา เนื่องจากมีการขยายตัวทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและการขนส่ง พลังงานที่ใช้มากที่สุด คือ น้ำมัน จากความต้องการใช้น้ำมันทำให้ราคาน้ำมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ อีกทั้งน้ำมันเป็นพลังงานที่มีอย่างจำกัดและอาจหมดไปในอนาคต ทำให้ในปัจจุบันมีการค้นคว้าและการวิจัยหาพลังงานทดแทนอื่น เพื่อทดแทนน้ำมัน ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ใกล้เคียง กับก๊าซปิโตรเลียมเหลว ที่มีโพรเพนและบิวเทนเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้น ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงยานพาหนะได้ ไดเมทิลอีเทอร์เป็นสารโมเลกุลขนาดเล็ก ไม่มีสารประกอบซัลเฟอร์ทำให้การเผาไหม้เกิดได้อย่างสมบูรณ์ และไม่ก่อให้เกิดฝุ่นละอองเล็ก ไนโตรเจนออกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาไหม้ จึงกล่าวได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานที่สะอาดมาก

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ซึ่งเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพพื้นผิวที่เป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีความเป็นกรดหลายตัว ถูกใช้ศึกษาลักษณะการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่แสดงความโดดเด่นในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล เพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์ได้ดี แต่ปัจจัยของการเสื่อมสภาพที่รวดเร็วแบบไม่ผันกลับหรือการเกิดโค้กของอะลูมินาที่มีความเป็นกรดสูง และยังมีรายงานว่าความเป็นกรดสูงที่พื้นผิวของอะลูมินานั้นทำให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำลง เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นเป็นจำนวนมาก การแก้ปัญหาทางหนึ่งคือ การลดความเป็นกรดที่พื้นผิวลง เมื่อความเป็นกรดลดลงจะสามารถควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมได้ดีขึ้น [1] Yaripour และคณะ [2] พบว่าการเติมฟอสฟอรัสลงในแกมมาอะลูมินา เพื่อให้เปลี่ยนเป็นสารประกอบอะลูมิเนียมฟอสเฟต ($AlPO_4$) สามารถลดปริมาณการเกิดโค้กและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต คือ อะลูมิเนียมฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟต และนิกเกิลฟอสเฟต เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีการไหลของเมทานอลต่อเนื่อง โดยเมทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา และเปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอด้วยชุดอุปกรณ์ Vaporizer แก๊สผสมถูกปรับให้มีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนคงที่ที่ 1 ต่อ 4 และมีอัตราการไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมี Weight Hourly Space Velocity, WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h^{-1} ความเข้มข้นของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ (Shimadzu 14B)

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยกวนสารละลายโลหะไนเตรต (Al, Zr หรือ Ni) กับสารละลาย H_3PO_4 ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เติมสารละลายแอมโมเนียความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตรจนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 ได้สารที่มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นล้างด้วยน้ำ แล้วล้างด้วย 2-โพรพานอล อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้โลหะฟอสเฟตที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

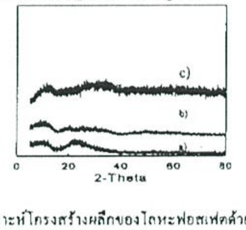
2.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง BET และโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD (D8 Advance AG) ในช่วงการสแกน 2theta เท่ากับ 5-80 องศา

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟต

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD พบว่าโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีโครงสร้างของผลึกเป็นแบบอสัณฐานทั้งหมดดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโลหะฟอสเฟตด้วย XRD

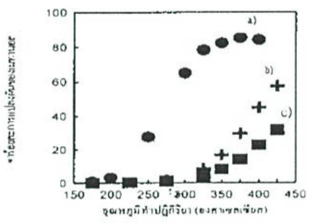
* Corresponding Author; kksutasi@kmitl.ac.th

โดย a) ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต
b) ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต
c) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต เซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นนี้มีพื้นที่ผิว 161.2, 17.6 และ 15.8 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

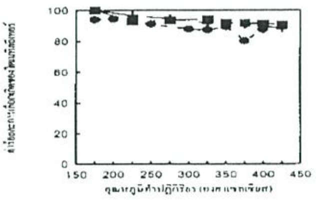
3.2 ผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนร่วมให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต และมากกว่านิกเกิลฟอสเฟต (รูปที่ 2) โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลประมาณร้อยละ 27 และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่าประมาณร้อยละ 84 และเริ่มคงที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น อาจเกิดจากปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุลในช่วงอุณหภูมินี้



รูปที่ 2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของเมทานอล
โดย a) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต
b) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต
c) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

จากรูปที่ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟตที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียสมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 100 ในขณะที่อุณหภูมิเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีค่าร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 93 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามากขึ้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทั้ง 3 ตัว มีแนวโน้มของค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ลดลง ตามการเพิ่มของอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้เกิดสารประกอบชนิดอื่นขึ้น ในที่นี้พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์รอง คือฟอร์มัลดีไฮด์เป็นส่วนใหญ่ จากรูปที่ 3 ยังพบอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟต มีแนวโน้มของค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ลดลงน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟต จะมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์โดยประมาณร้อยละ 90 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตจะมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ประมาณร้อยละ 87 ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์
โดย ● คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต
\+ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟต
■ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฟอสเฟต

4. สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมฟอสเฟตและนิกเกิลฟอสเฟต ส่งผลให้มีค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมากกว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้นแต่ไม่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โลหะฟอสเฟตทั้งสามชนิดมีค่าการเลือกเกิดมากกว่าร้อยละ 90 ในช่วงอุณหภูมิ 175 ถึง 425 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวมีผลต่อค่าการแปลงผันของเมทานอลเท่านั้น แต่ไม่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานของอาจารย์รุ่นใหม่ รหัสโครงการ MRG5080055

6. เอกสารอ้างอิง

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

[2] Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J.,"Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts" Catalysis Communications., 2005, 6: 542-549.

KC

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายนิพนธ์ สิงห์ศักดา
วัน เดือน ปีเกิด	15 ตุลาคม 2526
ที่อยู่	528/112 ถ.มะลิวัลย์ ต.บ้านเป็ด อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40000
ประวัติการศึกษา	2549 วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
	ผลงานทางวิชาการ
	1) "การสังเคราะห์และอิทธิพลของโลหะฟอสเฟตอสัณฐานต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์" การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17. 2550.