

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/HZSM5 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ

นายพิชิต หงส์ไพฑูรย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DIMETHYLETHER SYNTHESIS OVER CuZnO/HZSM5 IN A BENCH-SCALE REACTOR

Mr. Pichit Hongpaitoon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University



พิชิต หงส์ไพฑูรย์: การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/HZSM5 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ. (DIMETHYLETHER SYNTHESIS OVER CuZnO/HZSM5 IN A BENCH-SCALE REACTOR)  
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 95 หน้า.

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงในช่วงอุณหภูมิต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อประกอบเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะให้เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (170-200 องศาเซลเซียส) รวมถึงตรวจสอบระบบของการสังเคราะห์ให้สามารถใช้ได้อย่างปลอดภัย โดยภาวะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ความดัน 40 บาร์ อัตราการป้อนแก๊สสารตั้งต้น ( $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$  โดยโมล) 80 มล./นาที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM-5 ปริมาณ 5 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 100 มล. ซึ่งพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงถึงร้อยละ 42 และค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์สูงถึงร้อยละ 67 นอกจากนี้แล้วพบว่า การเพิ่มปริมาณ CuZnO/HZSM-5 ยังช่วยให้ร้อยละการเปลี่ยนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น และการดำเนินการสังเคราะห์แบบอนุกรมในเครื่องปฏิกรณ์ 3 เครื่อง ยังให้ผลของร้อยละการเปลี่ยนที่สูงขึ้นด้วย ผลลัพธ์จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่จะนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (GC) โดยผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ที่ซีดี (TCD) ส่วนของการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์จะวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์เอฟไอดี (FID)

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....  
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2553.....

# # 5172384323 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : DIMETHYL ETHER/ LOW TEMPERATURE

PICHIT HONGPAITON: DIMETHYLETHER SYNTHESIS OVER  
CuZnO/HZSM5 IN A BENCH-SCALE REACTOR. THESIS ADVISOR: ASST.  
PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph. D., 95 pp.

The aim of this research was to set-up bench scale slurry reactor for dimethyl ether (DME) syntheses at low temperatures (443-473 K). In case of dimethyl ether synthesis, the reaction took place under the pressure of 40 bar, syngas flow rate of 80 ml/min (CO/H<sub>2</sub>/Ar = 48/48/4 by mole), 5 g. of CuZnO/HZSM-5 catalyst in 100 ml of methanol as a catalytic solvent. It was found that the conversion of CO was 42% with DME selectivity of 67%. The increasing in amount of hybrid catalyst could increase the conversion of CO and the flow in series mode can increase the conversion of Dimethyl ether. Dimethyl ether products were analyzed by Gas Chromatograph (GC) Dimethyl ether products were analyzed by Gas Chromatograph (GC) (TCD were used to analyze gas products and FID were used to analyze products).

Department ...Chemical Technology.... Student's Signature .....

Field of Study : Chemical Technology.... Advisor's Signature .....

Academic Year : 2010.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้คำแนะนำ และช่วยเหลือ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ผศ.ดร.ประพันธ์ คูชลธารา และ อ.ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง บริษัท ปตท จำกัด (มหาชน) และภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้มอบทุนอุดหนุน และส่งเสริมวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำการวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินวิจัย.....	2
2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 แก๊สสังเคราะห์.....	3
2.2 เมทานอล.....	3
2.3 กลไกการสังเคราะห์เมทานอล.....	4
2.4 เทคโนโลยีการสังเคราะห์เมทานอล.....	6
2.5 ไดมethylอีเทอร์.....	11
2.6 กลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	13
2.6.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.....	13
2.6.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล.....	16
2.7 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	17
2.8 บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.8.1 การเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	19
2.8.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.8.3 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	21
2.8.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	22
2.8.4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	23
2.8.4.2 องค์ประกอบที่ว่องไว.....	23
2.8.4.2.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.8.4.2.2 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25

บทที่	หน้า
2.8.4.2.3 ตัวรองรับ หรือตัวพา.....	27
2.8.4.2.4 ตัวโปรโมเตอร์ .....	27
2.8.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
2.8.5.1 การเสื่อมสภาพของอนุภาค.....	31
2.8.5.2 การเกิดพอยซันนิ่ง.....	32
2.8.5.3 การเกิดฟัลด์ลิง.....	32
2.8.5.4 การสูญเสียองค์ประกอบที่ว่องไว.....	32
2.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
2.9.1 การทรีตเมนต์.....	34
2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมในซิลิเกตสำหรับการสังเคราะห์ได เมทิลอีเทอร์.....	35
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	46
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย.....	46
3.1.1 สารเคมี.....	46
3.1.2 แก๊ส.....	46
3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	47
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	48
3.3.1 แก๊สโครมาโทกราฟี.....	48
3.3.2 Brunauer, Emmett, and Teller Surface Area (BET).....	48
3.3.3 X-ray Diffractometer (XRD).....	48
3.3.4 Temperature Reduction Program.....	49
3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์.....	50
3.4.1 การซ่อมแซม Mixed tank สำหรับการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วนโดย โมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม บดผสมกับซีโอไลต์ในสัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 2:1.....	51



บทที่	หน้า
3.5 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ขนาดตั้งโต๊ะ.....	53
3.5.1 อุปกรณ์.....	53
3.5.2 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์.....	54
3.6 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์.....	55
3.7 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	56
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	58
4.1 การเซตอัพเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์...	58
4.1.1 การวางระบบข้อต่อวาล์ว.....	59
4.1.2 การทดสอบการรั่วของระบบ.....	61
4.1.3 การหา calibration curve ของ mass flow controller.....	62
4.1.4 การติดตั้งเครื่องเปลี่ยนสัญญาณจากเครื่องรับสัญญาณเข้าสู่ คอมพิวเตอร์.....	63
4.2 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
4.2.1 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	64
4.3 การวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา.....	67
4.3.1 ผลของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
4.3.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.3.3 ผลของอัตราการไหล.....	74
4.3.4 ผลของลักษณะการไหล.....	76
4.3.4.1 แบบอนุกรม.....	76
4.3.4.2 แบบขนาน.....	78
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	81
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	81
5.1.1 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและ ไดเมทิลอีเทอร์.....	81
5.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	81
5.1.2.1 ผลของคุณสมบัติทางกายภาพ.....	81
5.1.2.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	81

บทที่	ญ หน้า
5.1.2.3 ผลของอัตราการใช้.....	82
5.1.2.4 ผลของลักษณะการใช้.....	82
5.1.2.4.1 แบบอนุกรม.....	82
5.1.2.4.2 แบบขนาน.....	82
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
รายการอ้างอิง.....	84
ภาคผนวก.....	87
ภาคผนวก ก.....	88
ภาคผนวก ข.....	91
ภาคผนวก ค.....	94
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	92

## สารบัญญัตราจ

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพของเมทานอล.....	4
2.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม....	8
2.3	สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์ และสารเชื้อเพลิงอื่นๆ.....	12
2.4	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด.....	26
2.5	ตัวรองรับชนิดต่างๆ ตามพื้นที่ผิว.....	29
2.6	การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด – เบส.....	30
2.7	การจำแนกซีโอไลท์เป็นชนิดต่างๆตามจำนวนอะตอมของออกซิเจน.....	38
4.1	ผลการวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในห้องปฏิบัติการ.....	71
ก1	แก๊สสารตั้งต้น CO/ H <sub>2</sub> /Ar = 48/48/4ก่อนทำปฏิกิริยา.....	89
ก2	แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ช่วงโม่งต่างๆ.....	90
ก3	แก๊สสารตั้งต้น CO/ H <sub>2</sub> /Ar = 48/48/4ก่อนทำปฏิกิริยา.....	90
ก4	แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ช่วงโม่งต่างๆ.....	91
ค1	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ตั้งโต๊ะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส.....	95

## สารบัญญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ในการสังเคราะห์เมทานอล.....	6
2.2	เปรียบเทียบกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่ไม่มีและมีการใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย.....	9
2.3	เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งของบริษัทไอซีไอ.....	10
2.4	เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งของบริษัท เลอกิ.....	10
2.5	เครื่องปฏิกรณ์ของผสมแขวนลอยบริษัท แอร์โปรดักส์แอนด์เคมีคอล.....	11
2.6	สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	15
2.7	กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	17
2.8	กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการให้โปรตรอนของหมู่ไฮดรอกซิล.....	18
2.9	กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการเกิดโคออร์ดิเนตกับ lewis acid site.	18
2.10	กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการเปลี่ยนวง.....	18
2.11	กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์โดยมีหมู่เมทอกซิลเป็นตัวกลาง.....	19
2.12	พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	20
2.13	โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยากรดอะลูมิเนียมซิลิเกต.....	36
3.1	Mixed tank สำหรับการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
3.2	โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
3.3	แผนผังของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ.....	54
3.4	เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในห้องปฏิบัติการ.....	55
4.1	เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ..	59
4.2	แสดงการทดสอบการรั่วของแก๊สในระบบ.....	61
4.3	Calibration curve ของเครื่องควบคุมอัตราการไหล.....	62
4.4	กราฟแสดงอุณหภูมิและความดันโดยโปรแกรม Auto view.....	64

ภาพที่		หน้า
4.5	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	64
4.6	โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	65
4.7	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/หน้าHZSM5 ที่มีการเตรียมที่ต่างกัน ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	66
4.8	แสดงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยวิธีตกตะกอนร่วมในระดับห้องปฏิบัติการ.....	68
4.9	แสดงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยวิธีตกตะกอนร่วมในระดับเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ.....	70
4.10	ผลของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอน อกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	72
4.11	ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ .....	73
4.12	ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน มอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	75
4.13	ผลของลักษณะการไหลแบบอนุกรมต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอน อกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	77
4.14	อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออก ไซด์-HZSM5 ในลักษณะการไหลแบบอนุกรม.....	78
4.15	ผลของลักษณะการไหลแบบขนานต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอน อกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	79
4.16	อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออก ไซด์-HZSM5 ในลักษณะการไหลแบบขนาน.....	80

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันนี้เชื้อเพลิงทดแทนถือเป็นพลังงานทางเลือกที่ได้รับการสนับสนุนให้ใช้กันอย่างแพร่หลาย เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์เองก็ถือเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างหนึ่งและถือเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วย แต่ในทุกวันนี้ประเทศไทยยังคงต้องนำเข้าเมทานอลปริมาณมากเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซลรวมไปถึงไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นจึงเกิดมีความคิดที่จะผลิตเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์เพื่อใช้เองขึ้น เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งมีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน โดยอาจมีคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่บางส่วน ซึ่งการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นใช้เองนั้นนอกจากจะเป็นการร่วมใช้พลังงานสะอาดเพื่อสิ่งแวดล้อมแล้ว การนำแก๊สสังเคราะห์มาใช้ให้เกิดประโยชน์แทนที่จะปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมนั้นยังถือเป็นการช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนได้ในส่วนหนึ่งด้วย แก๊สสังเคราะห์ที่นำมาใช้จะได้มาจากแหล่งวัตถุดิบหลายแหล่ง เช่น แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ปิโตรเลียม และชีวมวล เป็นต้น โดยชีวมวลถือเป็นแหล่งวัตถุดิบเดียวที่จัดเป็นแหล่งของเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่สามารถฟื้นฟูหรือสร้างขึ้นใหม่ได้ จากปัญหาที่กล่าวมานำไปสู่การวางกรอบการพัฒนาเครื่องต้นแบบระดับ Bench Scale สำหรับการผลิตเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยมุ่งเน้นการจัดสร้างเครื่องต้นแบบเพื่อใช้ในการศึกษา วิจัย ทดสอบและสาธิตการผลิตเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการจัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเปิดเบดสำหรับการผลิตเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ปริมาตร 1 ลิตร (โดยประมาณ) สร้างจากท่อสแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 25.4 มิลลิเมตร (หนา 3 มิลลิเมตร) ยาว 1000 มิลลิเมตร จำนวน 3 ชุด เพื่อนำมาใช้ในการศึกษาวิจัย นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิจัยจากเครื่องต้นแบบนี้จะถูกนำมาใช้เป็นประโยชน์ เพื่อการพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ขนาดนำร่อง (Pilot Scale) สำหรับการก้าวสู่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. จัดสร้างเครื่องต้นแบบการผลิตเมทานอลและโดเมทิลอีเทอร์
2. ศึกษาการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ในระดับเครื่องต้นแบบให้ได้อัตราการผลิต 90 มล/(กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ชั่วโมง) ของโดเมทิลอีเทอร์

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบการผลิตเมทานอลและโดเมทิลอีเทอร์
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบ
3. ข้อมูลสำหรับการวางแผนทางการศึกษาวิจัย
4. ข้อมูลในการวางแผนทางเชื่อมต่อกับระบบแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวล เพื่อผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากชีวมวล

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

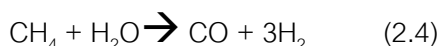
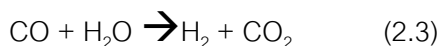
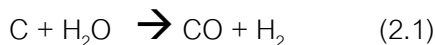
1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์ต่างๆ ที่จำเป็นในงานวิจัย
3. จัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบการผลิตเมทานอล และโดเมทิลอีเทอร์
4. ทดสอบระบบต่างๆ ของเครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบที่จัดสร้างขึ้นโดยมีตัวแปรที่ศึกษาคือ
  - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลว 50-150 ml และของแข็ง 5-15 g
  - อุณหภูมิในช่วง 160-200 องศาเซลเซียส
5. ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบ
6. ทดสอบและพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในห้องปฏิบัติการ
7. ทำการทดสอบผลิตเมทานอลและโดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบ
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 แก๊สสังเคราะห์ [1, 2]

แก๊สสังเคราะห์เป็นแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบหลักคือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กระบวนการที่จะทำให้ได้มาซึ่งแก๊สสังเคราะห์นั้นคือกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลซึ่งกระบวนการดังกล่าวถือเป็นการบำบัดทางความร้อนอย่างหนึ่งที่ทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น ชีวมวลถือเป็นแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียนที่มีค่าเพราะองค์ประกอบในชีวมวลนั้นประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน และคาร์บอนในปริมาณมาก กระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นเริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิแกโนเซลลูโลสโดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.1 – 2.4 ดังนี้



องค์ประกอบและคุณภาพของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาเผาไหม้เป็นสำคัญ รวมไปถึงเครื่องปฏิกรณ์และภาวะต่างๆ ที่ใช้ด้วยทั้งนี้การเลือกวัตถุดิบและภาวะต่างๆ ดังกล่าวขึ้นอยู่กับความต้องการในการจะนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้ต่อไป

#### 2.2 เมทานอล [3, 4]

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์เป็นของเหลวใส ไม่มีสี เป็นสารเคมีที่ระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง มีจุดเดือดที่ 64.7 องศาเซลเซียส และมีจุดหลอมเหลวต่ำเพียง -97 องศาเซลเซียส โดยมีสมบัติทางกายภาพดังตารางที่ 2.1 เมทานอลถือเป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีขนาดเล็กที่สุด มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ  $\text{CH}_3\text{OH}$  เมทานอลมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีจึงเป็นที่นิยมต่อการ



นำมาใช้เป็นตัวทำละลาย แต่ไอระเหยของเมทานอลนั้นมีพิษแม้จะมีระดับการกักกรองต่ำก็ตาม แต่ก็ก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อคนคืออาจทำให้ตาบอดหรือเสียชีวิตได้แม้จะไม่ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมมากนัก เมทานอลถูกนำมาใช้ในการผลิตสารเคมีอื่นๆ มากมาย เช่น กรดอะซิติก เมทิลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ฟอร์มัลดีไฮด์ และคลอโรมีเทน เป็นต้น รวมไปถึงการนำไปผลิตเชื้อเพลิง เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ดีเซล และไบโอดีเซล นอกจากนี้ตัวเมทานอลเองยังสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงที่สำคัญได้ทั้งทางตรงและทางอ้อมด้วย เช่น การนำเมทานอลมาเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเบนซิน ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงกับระบบเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น

### ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล

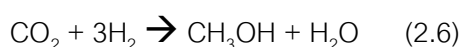
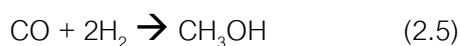
สมบัติ	เมทานอล
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH <sub>3</sub> OH
น้ำหนักโมเลกุล(kg/kmol)	32.042
จุดเดือด (°C)	64.6
จุดหลอมเหลว (°C)	-97.7
Relative density	0.79
ความหนาแน่นของเหลว (kg/m <sup>3</sup> @ 20 °C)	791
Heat of formation (MJ/kmol)	-201.3
Explosion limit (%)	5.5-30
Gibbs free energy (MJ/kmol)	-162.62
ค่าซีเทน	5

### 2.3 กลไกการสังเคราะห์เมทานอล [5]

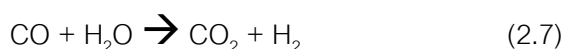
การสังเคราะห์เมทานอลเป็นกระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยเป็นสำคัญ โดยถือเป็นปฏิกิริยาแบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวกันในระบบหรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาวิวิธภพในทาง การค้าการสังเคราะห์เมทานอลเริ่มขึ้นในประเทศเยอรมันตั้งแต่ปี ค.ศ. 1923 โดยบริษัท BSAF ซึ่งเป็น

บริษัทสารเคมีที่ใหญ่ที่สุดในโลก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $ZnO/Cr_2O_3$  ซึ่งพัฒนาโดย M. Pier และคณะกรรมการสังเคราะห์ในช่วงเริ่มแรกนั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่เกิดที่อุณหภูมิและความดันสูงคล้ายกับการสังเคราะห์แก๊สแอมโมเนียพัฒนาขึ้นมาในช่วงเวลาที่ใกล้กันเมทานอลสามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาที่มีมาแต่เดิมและใช้กันอยู่ในเชิงพาณิชย์โดยในช่วงต้นของการสังเคราะห์ที่มีการใช้  $ZnO/Cr_2O_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 30 -38 เมกะปาสคาล แต่ในช่วงหลังมานี้ได้มีการเปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และพัฒนาระบบให้อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะปาสคาล แม้จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ภาวะที่ต่ำลงแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ยังคงง่ายต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากซัลเฟอร์ซึ่งถือเป็นปัญหาที่ยังคงต้องแก้ไขต่อไป

ในปัจจุบันนี้พบว่ามีการกระบวนการต่างๆ มากมายที่ใช้เป็นกลไกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล กระบวนการแบบต่างๆ นั้นแบ่งออกได้เป็นการสังเคราะห์ผ่านไฮโดรจีเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งแสดงในสมการดังนี้



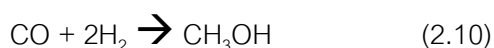
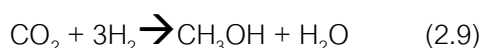
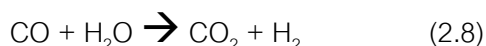
จากปฏิกิริยาทั้งสองค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction,  $\Delta H_{298}$ ) เท่ากับ  $-128.2$  กิโลจูล/โมล และ  $-49.5$  กิโลจูล/โมล ตามลำดับและค่าพลังงานเสรีมาตรฐาน (Gibb's Free Energy,  $\Delta G_{298}$ ) เท่ากับ  $-25.34$  กิโลจูล/โมล และ  $3.3$  กิโลจูล/โมล ตามลำดับเช่นกัน ในทางเทอร์โมไดนามิกแล้วจะพบว่าค่าความร้อนของปฏิกิริยาดังกล่าวทั้งสองปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนซึ่งจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำแต่ในทางจลนศาสตร์แล้วอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจึงเป็นเหตุให้เกิดข้อจำกัดของค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (one pass conversion) ซึ่งในอุตสาหกรรมจำเป็นต้องหาระบบหมุนเวียนนำสารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยามาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล นอกจากนั้นแล้วเราจะพบว่าค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 2.6 นั้นน้อยกว่าในสมการที่ 2.5 ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นอาจช่วยลดปัญหาในเรื่องของข้อจำกัดทางอุณหภูมิต่ำในเครื่องปฏิกรณ์ลงไปได้บ้าง อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่สำคัญซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นเสมอในการสังเคราะห์เมทานอลแบบดั้งเดิมนี้คือปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟท์ (Water Gas Shift Reaction, WGSR) ซึ่งมีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



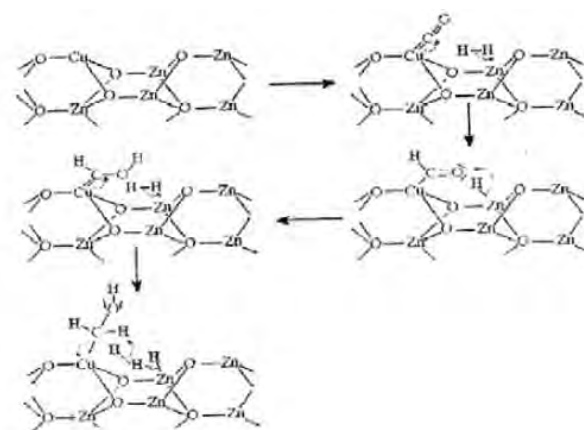
โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา,  $\Delta H_{298}$  จะมีค่าเท่ากับ -41.2 กิโลจูล/โมล และค่าพลังงานเสรีมาตรฐาน,  $\Delta G_{298}$  มีค่าเท่ากับ -28.5 กิโลจูล/โมล

## 2.4 เทคโนโลยีการสังเคราะห์เมทานอล [5, 6, 7]

จากในอดีตที่ผ่านมาจะพบว่าเมทานอลสามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ ดังนั้นจึงได้มีนักวิจัยจากทั่วโลกทำการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่หลากหลายแตกต่างกันออกไปเพื่อหาแนวทางที่ดีที่สุด โดยกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายมีขั้นตอนสำคัญดังต่อไปนี้



ขั้นตอนแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (สมการที่ 2.8) ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ 2.9) การสังเคราะห์เมทานอลแบบนี้ มักเป็นการผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อยภายใต้อุณหภูมิสูงและความดันสูง (660 เคลวิน และ 350 บาร์) โดยมีการใช้คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) หรือ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ (Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์มีขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 2.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ในการสังเคราะห์เมทานอล [8]

รูปที่ 2.1 แสดงกลไกการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ซึ่งจะเห็นได้ว่าการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะคอปเปอร์ (I) ซึ่งเราจะพบว่าการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO จะนิยมให้อยู่ในรูปของ Cu (I) และ Cu(0) ปนกันบนผลึกของ ZnO ในขณะที่เกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นก็จะเกิดการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนบนตัวรองรับซึ่งคือออกไซด์ด้วย (ขั้นตอนที่ 1) จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนก็จะเกิดการแตกพันธะออกเป็นอะตอมของแก๊สไฮโดรเจนบนซึ่งคือออกไซด์ โดยแก๊สไฮโดรเจนตัวหนึ่งไปสร้างพันธะกับคาร์บอนที่เกาะอยู่บนโลหะคอปเปอร์ (ขั้นตอนที่ 2) แก๊สไฮโดรเจนอีกตัวหนึ่งเกิดการสร้างพันธะกับแก๊สออกซิเจนขึ้น (ขั้นตอนที่ 3) จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนตัวใหม่เข้ามาสร้างพันธะกับคาร์บอนอีกครั้งเกิดเป็น Cu-CH<sub>2</sub>OH ขึ้น (ขั้นตอนที่ 4) ซึ่งขั้นตอนนี้ถือเป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุดและถือเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยาด้วยและหลังจากนั้นเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนอีกตัวมาสร้างพันธะที่คาร์บอนอีกก็จะหลุดออกเป็นเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) ในที่สุดและจะเกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ตัวใหม่เข้ามาเป็นวัฏจักรเรื่อยไป จากกลไกดังกล่าวนี้แล้วทำให้เราเห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมสองชนิดหรือสามชนิดช่วยให้เกิดการดูดซับหรือการสร้างพันธะของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ชนิดเดียว อีกส่วนหนึ่งที่น่าสนใจคือปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจนหรือแม้แต่ น้ำที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์เมทานอล ซึ่งเพราะจะพบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อยช่วยคงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ไว้ได้สังเกตจากสีของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่หากเกิดการสูญเสียความว่องไวมักจะเปลี่ยนสีจากดำเป็นสีชมพูเนื่องจากประจุของคอปเปอร์ที่เปลี่ยนจาก Cu (I) เป็น Cu(0) ทั้งหมด โดยกระบวนการที่อุณหภูมิและความดันสูงนี้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีส่วนในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์นั่นเอง

ต่อมาได้เริ่มมีการสนใจในกระบวนการผลิตเมทานอลที่ความดันต่ำในช่วงที่ต่ำกว่า 40 บาร์ และอุณหภูมิที่ใช้นิยมให้อยู่ในช่วง 500 ถึง 550 เคลวิน เพราะที่ช่วงความดันดังกล่าวการใช้อุณหภูมิมักมากกว่า 570 เคลวิน จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO เสื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจากโลหะคอปเปอร์ (I) กลายเป็นโลหะคอปเปอร์ (0) แบบไม่สามารถกลับมาเป็น คอปเปอร์ (I) ได้อีกกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำจะช่วยให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทานอลสูงขึ้น เพราะในกระบวนการผลิตที่ความดันสูงพบว่าผลิตภัณฑ์ปนเปื้อนอยู่มากกว่าร้อยละ 3 โดยจะเป็นสารจำพวกอะซีโตน แอลดีไฮด์ อีเทอร์และแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ จึงจำเป็นต้องมีการทรีตเมนต์เพื่อให้ได้ความ

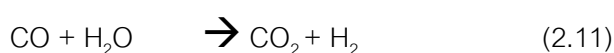
บริสุทธิ์ของเมทานอลในทางการค้าถึงร้อยละ 99.5 นอกจากนั้นแล้วในบางส่วนยังมีการผลิตเมทานอลในช่วงความดันปานกลาง คือ 100 ถึง 200 บาร์ เพื่อลดความเสี่ยงในเรื่องของอุปกรณ์การผลิตที่ไม่ต้องทนต่อภาวะการสังเคราะห์ที่มีความดันสูง และช่วยในเรื่องของค่าร้อยละการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งการผลิตให้สูงขึ้นด้วย ตารางที่ 2.2 แสดงถึงสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และความดันรวมที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่เล็กน้อยในทางอุตสาหกรรม ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริมเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์และโครเมียมออกไซด์

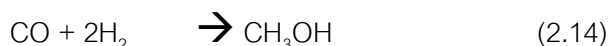
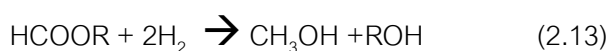
ตารางที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม [9]

Catalyst composition (weight % as oxides)			T/K	Platm.	Company
CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
53	27	6	523	50	ICI
60	22	8	523	50	ICI
66	17	17	548	70	DuPont
12	62	25	503	100*	BASF
CuO	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
40	40	20	523	40-80 <sup>+</sup>	ICI
40	10	50	533	100	Topsoe, HFA
60	40	10	523	100	Metall-Gesellschaft

\*Some methane present also.

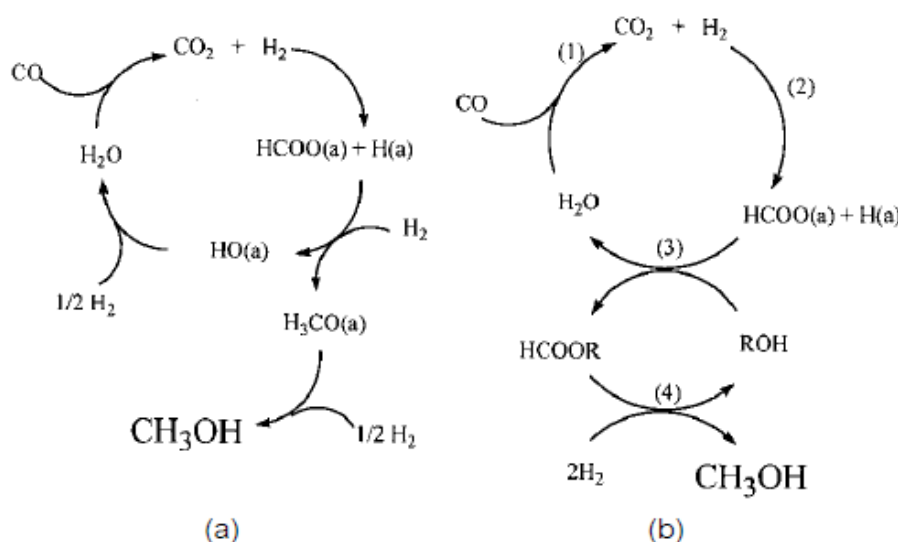
แต่ทั้งนี้ข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์เรื่องการใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์นั้นก็ยังคงอยู่ อุณหภูมิสูงนั้นยังคงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นที่ได้ค่อนข้างต่ำ จึงเกิดการพัฒนากการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำลงโดยการนำแอลกอฮอล์ (ROH) มาใช้เป็นตัวทำละลายและถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบด้วย จึงทำให้การสังเคราะห์เกิดขึ้นได้ดีที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ (423 ถึง 443 เคลวิน) และเกิดในช่วงความดันที่ต่ำลง (ในช่วง 30 ถึง 50 บาร์) ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ด้วยมีสมการโดยทั่วไปดังนี้





จากสมการพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขั้นตอนแรก ( สมการที่ 2.11 ) เป็นปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟิ์ ซึ่งเกิดควบคู่ไปกับการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (สมการที่ 2.12) และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลกอฮอล์ฟอร์มेट (สมการที่ 2.13) ตามลำดับ

จากการใช้แอลกอฮอล์มาช่วยในรับบทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเป็นเหตุให้เกิดการสังเคราะห์เมทานอลได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ กลไกที่กล่าวมามีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

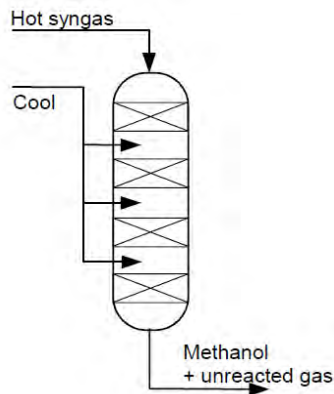


รูปที่ 2.2 เปรียบเทียบกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่ไม่มีและมีการใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย [10]

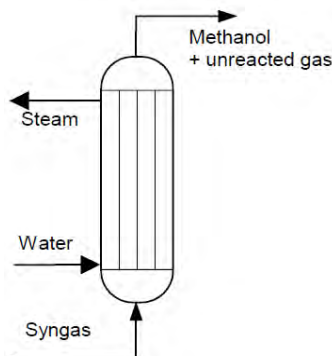
จากรูปที่ 2.2 (a) เป็นการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่มีแอลกอฮอล์ในระบบซึ่งการจะสร้างพันธะระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับคาร์บอนต้องใช้อุณหภูมิสูงในการสลายพันธะ ส่วนรูปที่ 2.2 (b) เป็นระบบที่มีการใช้แอลกอฮอล์ซึ่งสามารถเข้าสร้างพันธะได้เลยโดยอาศัยการสลายพันธะที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้นจึงช่วยให้การสังเคราะห์เกิดได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง

ในการสังเคราะห์เมทานอลในรูปแบบต่างๆ จะพบได้ว่าเกิดในเครื่องปฏิกรณ์หลากหลายชนิดขึ้นกับเป้าหมายในการสังเคราะห์ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ได้แก่

เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันอยู่ทั่วไป โดยภายในจะมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเม็ดไว้และจะทำปฏิกิริยาในระบบ 2 วัฏภาค คือ แก๊สและของแข็ง เครื่องปฏิกรณ์ที่รู้จักกันดีถูกออกแบบโดยบริษัท ไอซีไอ (ICI) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งเป็นผู้คิดกระบวนการผลิตเมทานอลที่ความดันต่ำที่มีใช้กันอยู่ทั่วโลกในปัจจุบัน แต่มีความซับซ้อนในระบบการดึงความร้อนของปฏิกิริยา หรือหล่อเย็นที่มีประสิทธิภาพไม่ดัดนัก อย่างไรก็ตามเครื่องปฏิกรณ์ก็สามารถทำงานได้อย่างเป็นที่น่าพอใจ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ที่คิดค้นโดยบริษัท เลอิกิ (Lurgi) จะมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อเล็กที่มี สารหล่อเย็นไหลอยู่ด้านนอกทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ช่วยให้สามารถผลิตเมทานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.4

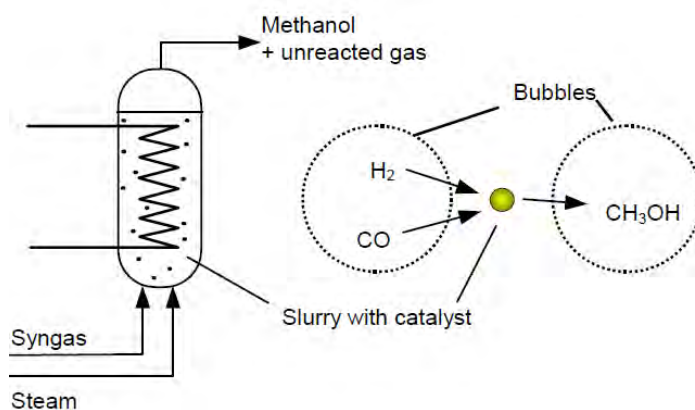


รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งของบริษัทไอซีไอ[11]



รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งของบริษัท เลอิกิ [11]

เครื่องปฏิกรณ์ของผสมแขวนลอย (Slurry reactor) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ถูกแบบออกขึ้นบนพื้นฐานของการป้องกันการเกิดความร้อนส่วนเกินที่เป็นปัญหาสำคัญของเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแขวนลอยในของเหลวจุดเดือดสูงที่บรรจุอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เครื่องปฏิกรณ์ประเภทนี้มีประสิทธิภาพที่สูงมากและยังคงรักษาอายุการใช้งานของ ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ยาวนานขึ้นอีกด้วย โดยเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นที่รู้จักดีในชื่อ LPMeOH process ที่ออกแบบโดย บริษัท แอร์โปรดักส์ แอนด์ เคมีคอล (Air Products and Chemicals, Inc.) ในลักษณะของบับเบิลคอลัมน์ แม้จะมีข้อด้อยบางประการด้านอัตราการถ่ายโอนมวลต่ำ เนื่องจากเป็นการในปฏิกิริยาในระบบ 3 วัฏภาค คือ แก๊สของเหลวและของแข็ง นอกจากนี้ยังมีการประมาณการด้านค่าใช้จ่ายในการผลิตเมทานอล พบว่า ใช้เงินลงทุนต่ำกว่าการผลิตด้วยเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งระหว่าง 5-23% ที่กำลังการผลิตเมทานอลที่เท่าเทียมกัน



รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์ของผสมแขวนลอยบริษัท แอร์โปรดักส์ แอนด์ เคมีคอล [11]

## 2.5 ไดเมทิลอีเทอร์ [3,4,9]

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นแก๊สไม่มีสี มีจุดเดือดที่  $-25.1$  องศาเซลเซียส มีสมบัติคล้ายโพรเพนและบิวเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของ LPG ดังแสดงในตารางที่ 2.3 จากการที่ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติต่างๆ เช่นจุดเดือด ความหนาแน่นคล้าย LPG และยังสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายนี้เองจึงสามารถใช้เป็นแก๊สหุงต้มได้โดยไม่มีปัญหาในเรื่องของภาชนะบรรจุ ดังนั้นปัจจุบันจึงเริ่มมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทน LPG ค่าความร้อน (heating value) ของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเท่ากับ 6,900



กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามีเทนและโพรเพนแต่สูงกว่าเมทานอล ในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะต้องไม่มีทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ

**ตารางที่ 2.3** สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์ และสารเชื้อเพลิงอื่นๆ [4]

สมบัติ	DME	LPG (as C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	LNG (as CH <sub>4</sub> )	Methanol	Diesel
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	
จุดเดือด (°C)	-25.1	-42.1	-161.5	64.6	180-360
ความหนาแน่นของของเหลว (g/cm <sup>3</sup> ที่ 20 °C)	0.67	0.49	0.425	0.79	0.84-0.89
ความถ่วงจำเพาะ (เทียบกับอากาศ)	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไออิ่มตัว (atm ที่ 25 °C)	6.1	9.3	246	-	-
สัดส่วนอากาศ (kg/kg)	9.0	15.6	17.2	-	14.7
Explosion limit (%)	3.4-17	2.1-9.4	5-15	5.5-30	-
ค่าซีเทน	55-60	5	-	5	38-53
Net calorific value (kcal/Nm <sup>3</sup> )	14,200	21,800	8,600	-	-
Low heating value (kcal/kg)	6,890	11,086	11,961	4,800	10,150

นอกจากนี้พบว่าค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซล โดยค่าซีเทนเป็นตัวบอกระดับคุณภาพในการจุดระเบิดซีเทนสูงแปลว่าการจุดระเบิดเร็ว หรือมีค่า ignition delay สั้นนั่นเอง ดังนั้นจึงสามารถใช้เชื้อเพลิงไดเมทิลอีเทอร์แทนน้ำมันดีเซลได้

## 2.6 กลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

### 2.6.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์[3,4]

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สสังเคราะห์คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะได้มาจากถ่านหิน แก๊สธรรมชาติและสารชีวมวล เป็นต้น ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในพวก gas turbine ใช้แทนน้ำมันดีเซลใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลใช้แทน LPG และนอกจากนี้ยังสามารถใช้แทน gasoline ได้ เนื่องจากมีค่า octane number สูง โดยที่ค่า octane number เป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถในการต้านทานการน็อคของเครื่องยนต์

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ได้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel Processing ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ อาจเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้น ของเหลวและแก๊ส โดยมีจุดประสงค์หลักเพื่อนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง และการใช้สำหรับผลิตพลังงานทางเลือกต่างๆ

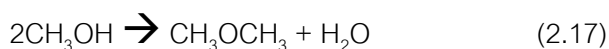
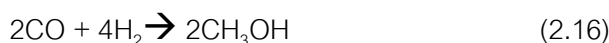
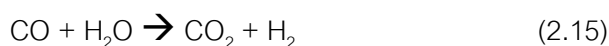
โดยกระบวนการ Fuel Processing นั้นแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ

1. ขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน  
(Primary Conversion)
2. ขั้นตอนการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (Purification)

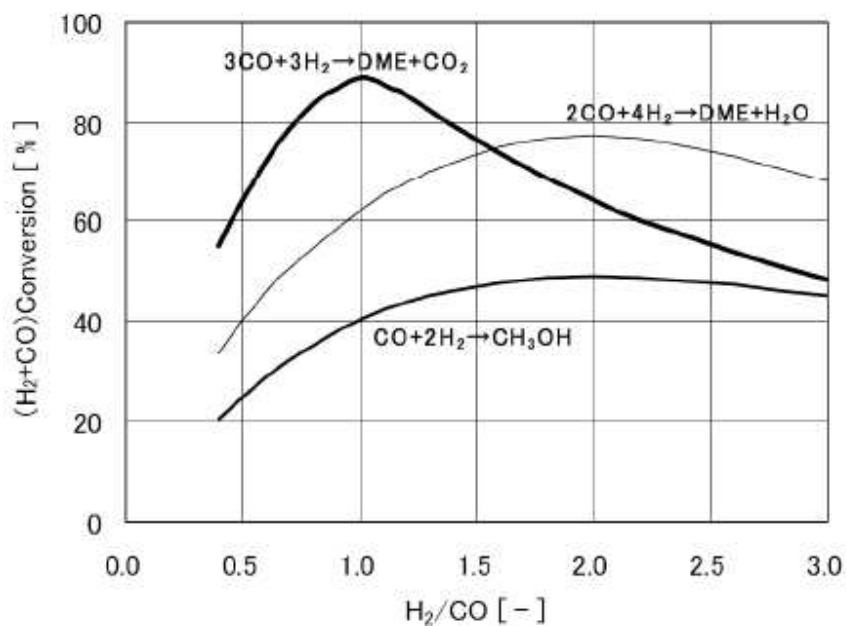
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) เช่น มีเทน เมทานอล เป็นต้น โดยกระบวนการที่สำคัญคือ Stream Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊ส

ไฮโดรเจนจากของแข็ง เช่น ถ่านหินและสารชีวมวล โดยผ่านกระบวนการ Gasification กระบวนการที่กล่าวมาทั้งหมดนี้จะได้แก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas)

ในปัจจุบันมีการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยการสังเคราะห์จะเป็นกระบวนการที่เกิดที่อุณหภูมิและความดันที่สูงมีแก๊สสารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์และเกิดปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นถือเป็นการผลิตโดยการผ่านกระบวนการสองขั้นตอนคือ ต้องผลิตเป็นเมทานอลขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำเมทานอลที่ได้มาผลิตเป็นดีเอ็มอีต่อไป กลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในสมการที่ 2.15-2.17



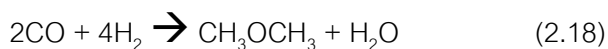
ในระหว่างการที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและดึงน้ำออกเพื่อเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นด้วยนั่นคือปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ จะมีค่าความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H_{298}$ ) เท่ากับ  $-41.2$  กิโลจูล/โมลเมทานอล  $-91$  กิโลจูล/โมลเมทานอล และ  $-23.4$  กิโลจูล/โมลเมทานอล ตามลำดับ



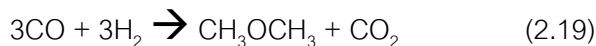
รูปที่ 2.6 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [13]

จากรูปที่ 2.6 แสดงถึงสัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ (แก๊สไฮโดรเจน ต่อ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์) ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากรูปจะเห็นได้ว่า สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์มีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยสัดส่วนที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจน 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำแต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการที่ 2.18



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.19



สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.18 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 2 ส่วน

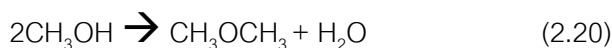
สมการ 2.19 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ  $H_2/CO$  เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส  $H_2/CO$  ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย

### 2.6.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล [14]

เมทานอลถูกใช้และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบหลายระบบ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ และเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งข้อเสียอย่างหนึ่งของการใช้เมทานอลคือ มีสมบัติในการจุดติดที่ไม่ดีในระบบเครื่องยนต์ที่มีการจุดติดด้วยระบบการอัด ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเพื่อปรับปรุงและแก้ไขปัญหานี้โดยการเติม ignition source หรือสารตัวเติม(เช่น MTBE, ไดเมทิลอีเทอร์) ซึ่งช่วยให้การจุดติดดีขึ้น แต่การประยุกต์โดยใช้ ignition source นั้นมีปัญหาเนื่องจากการเกิด Coke บริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้

อีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ คือการนำเมทานอลมาเปลี่ยนสภาพเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งมีความสามารถในการจุดระเบิดที่ดีกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมใหญ่ๆ

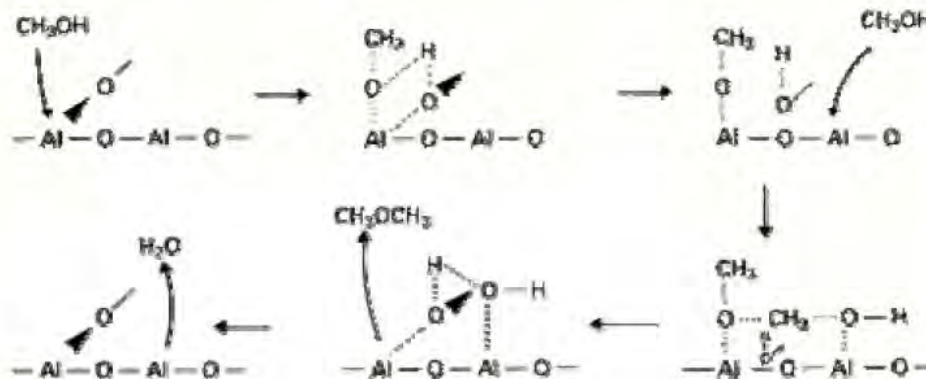
การผลิตดีเอ็มอีจากเมทานอลโดยการผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันหรือการดึงน้ำออกนั้น มักอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดในการช่วยเกิดปฏิกิริยา เช่น แกมมาอะลูมินาหรือซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เป็นต้น โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 2.20



จากสมการจะเห็นว่าเมทานอลสองโมเลกุลเมื่อเกิดการดึงน้ำออก 1 โมล แล้วจะได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ 1 โมล โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H_{298}$ ) มีค่าเท่ากับ -23.4 กิโลจูล/โมลเมทานอล

## 2.7 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [14]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างจากการเกิดดีไฮเดรชันทั่วไป ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.7 โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล

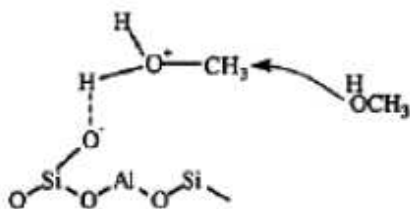


รูปที่ 2.7 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์[14]

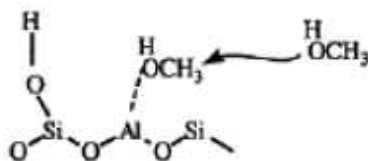
จากรูปจะพบว่าเมทานอลมีการแตกตัวออกและเกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในส่วนของโลหะอะลูมิเนียมในช่วงที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาประมาณ 510 เคลวิน โดยการยึดเกาะกันนั้นใช้พันธะแก๊สไฮโดรเจนยึดเกาะแก๊สออกซิเจนอะตอมเข้ากับอะลูมิเนียมตัวหนึ่ง จากนั้นจะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังแก๊สออกซิเจนตัวที่ติดกันทำให้ได้หมู่เมทอกซี ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) เกาะติดอยู่กับโลหะอะลูมิเนียม ในขณะที่แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนตัวที่หลุดออกจากพันธะแก๊สไฮโดรเจนนั้นได้เกิดการดูดซับทางเคมีกับแก๊สออกซิเจนอีกตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}$ ) เกาะติดอยู่ตั้งขั้นตอนที่ 3 เมื่อเมทานอลอีกตัวหนึ่งเกิดการแตกตัวและเกิดการสร้างพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะทำให้หมู่เมทิลเกิดการสร้างพันธะกับหมู่เมทอกซีที่เกาะติดอยู่ในส่วนของโลหะอะลูมิเนียมและหลุดออกมาเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งในขณะเดียวกันนั้นหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนอะลูมิเนียมก็ได้สร้างพันธะแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สไฮโดรเจนอะตอมที่ติดอยู่กับแก๊สออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นน้ำ

หลุดออกมาด้วยเช่นกัน การดูดซับจะเกิดขึ้นต่อไปเรื่อยๆจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะหมดสภาพหรือสารตั้งต้นจะหมดไปนั่นเอง

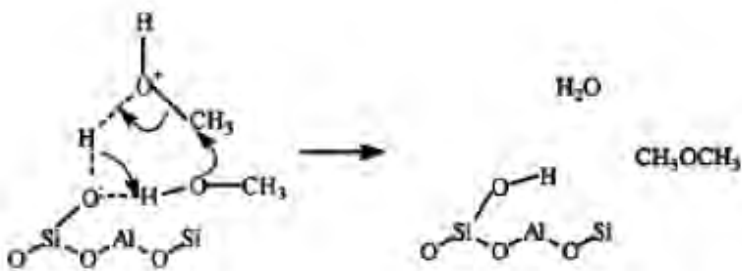
นอกจากที่กล่าวมาแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาอีกจำพวกหนึ่งที่นิยมในการนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นมักจะเป็นพวกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินซิลิเกต เช่น ซีโอไลต์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแกมมาอะลูมินา-ซิลิกา โดยขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ แสดงให้เห็นในรูปที่ 2.8-2.11



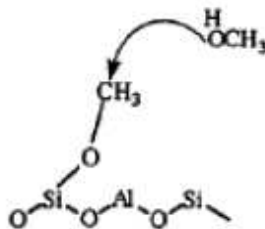
รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการให้โปรตรอนของหมู่ไฮดรอกซิล [15]



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการเกิดโคออร์ดิเนตกับ Lewis acid site [15]



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนการเปลี่ยนวง [15]



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดไดเมทิลอีเทอร์โดยมีหมู่เมทอกซิลเป็นตัวกลาง [15]

การสังเคราะห์ดีเอ็มอีได้ถูกนำไปใช้จริงโดยกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งมีเทคนิคที่แตกต่างกันออกไป

## 2.8 บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.8.1 การเร่งปฏิกิริยาเคมี

การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) หมายถึง การทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยการเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ

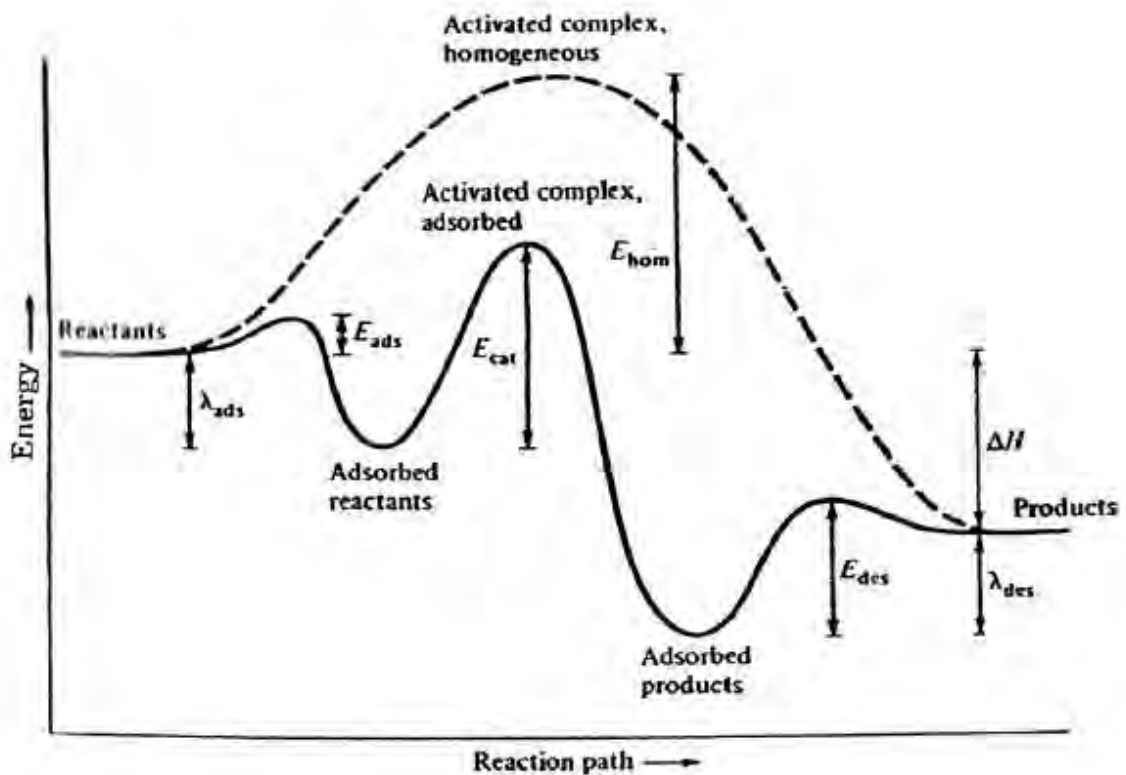
- การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและ สารผลิตภัณฑ์
- การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) การเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะอยู่ในวัฏภาคที่ต่างกับสารตั้งต้นและ สารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาชนิดนี้จะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นเป็นแก๊ส

### 2.8.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา [5,14]

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) หากแปลตามตัวแล้วจะมีความหมายว่า ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหรือแยกออกเป็นขนาดเล็กของพลังงานหรือพันธะต่างๆ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นสารเคมีเพียงปริมาณเล็กน้อยที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ยิ่งใหญ่ ดังนั้นจึงไม่ผิดที่หลายๆ คนจะให้คำนิยามเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ว่า เป็นสารเคมีที่ช่วยเพิ่มให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเดินหน้าเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็วโดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการต่างๆ เหล่านี้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือองค์ประกอบต่างๆ ที่จะส่งผลต่อกลไกในการ



เกิดปฏิกิริยาช่วยให้การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วขึ้นแต่ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมดุลในระบบที่เป็นผลทางเทอร์โมไดนามิกส์แต่อย่างใด รูปที่ 2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงในภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปเราจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Homogeneous reaction ( $E_{\text{hom}}$ ) นั้นมีค่ารวมเป็นขั้นตอนเดียว แต่ในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือพลังงานกระตุ้นในการดูดซับสารตั้งต้น พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพลังงานกระตุ้นในการคายซับผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.12 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ซึ่งในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นนั้นจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนส่วนในขั้นตอนของการคายซับผลิตภัณฑ์นั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และโดยส่วนใหญ่แล้วพลังงานที่ใช้ในขั้นตอนการคายผลิตภัณฑ์นั้นจะมีค่ามากกว่าในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นทำให้เมื่อค่าพลังงานในทุก

ขั้นตอนรวมกันแล้วค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดจึงมีค่าเป็นลบซึ่งถือเป็นการคายความร้อนนั่นเอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

- ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts ) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับการเร่งปฏิกิริยาชัดเจนทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูงๆ
- ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ปู่ ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแยกออกมาจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่า และสามารถนำมาใช้ได้ดีในสภาวะที่มีอุณหภูมิ และความดันที่สูงได้ โดยมีอายุการใช้งานที่ยาวนานและสามารถเก็บนำมาใช้ใหม่ได้ง่าย

### 2.8.3 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ การเร่งปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ อาจมีสถานะของเหลวหรือแก๊สก็ได้ โดยทั่วไปรายละเอียดเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอกพันธ์จะมีมากกว่าปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เนื่องจากสามารถศึกษาได้ง่าย เนื่องจากการวิเคราะห์สารในขั้นตอนต่างๆ ในรูปสารละลายทำได้สะดวกกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ซึ่งง่ายกว่าการวิเคราะห์สารที่จับอยู่บนผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ และหากฎอัตราของการเกิดปฏิกิริยาก็ทำได้ง่ายกว่าเช่นกัน

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูง และไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่คายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสียคือการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ยาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (Complex) หรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compound) ของโลหะทรานซิชัน ซึ่งประกอบด้วยโลหะอะตอมกลางล้อมรอบด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีตัวให้อิเล็กตรอนเรียกว่าลิแกนด์ (Ligand) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะและลิแกนด์เป็นพันธะโควาเลนต์แบบโคออร์ดิเนต (Coordinate covalent bond) หมายถึงพันธะที่มีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอมของโลหะกับอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนในลิแกนด์แต่คู่อิเล็กตรอนที่ใช้เกิดพันธะมาจากลิแกนด์ ซึ่งอาจเป็นไอออนของสารหมู่เฮไลด์ เช่น คลอไรด์ (Cl) หรือโมเลกุลเล็กๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เอมีน (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ถ้าลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นสารอินทรีย์ สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจัดว่าเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์

โลหะทรานซิชันมีแนวโน้มในการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ง่าย เนื่องจากไอออนบวกของโลหะทรานซิชันมีออร์บิทัล d ที่ว่างอยู่ จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ได้ดีโลหะทรานซิชันส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ซึ่งทำให้เกิดสารประกอบได้หลายรูปแบบ

โลหะทรานซิชันสามารถเกิดได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยโลหะอะตอมกลางและรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่มาล้อมรอบ โยพันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโควาเลนต์แบบโคออร์ดิเนตจำนวนอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนแก่โลหะกลางเรียกว่าเลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination number) ลำดับความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของลิแกนด์โดยทั่วไปเป็นดังนี้  $R^- > Ar^- > H^- > RCO^- > X^-$  โดย X คือธาตุแฮโลเจน หรือไอออน CN<sup>-</sup>

#### 2.8.4 การเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักจะผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในสภาวะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์อาจทำได้โดยการกลั่น สำหรับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สนั้นสารตั้งต้นจะผ่านเข้าไปทางปลายข้างหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่บนเบดเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้า ซึ่งอาจเป็นการจับตัวกันของสารตั้งต้นบนผิวหน้าหรือมีการเปลี่ยนโครงสร้าง แล้วสารผลิตภัณฑ์จะหลุดออกจากผิวหน้าผ่านออกมาจากปลายอีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์

### 2.8.4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลักคือ องค์ประกอบที่ว่องไว (Active component) ตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นผิวเพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวอย่างเดียว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีหรือทางกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (Activity) การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (High porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

1. การถ่ายโอนสารตั้งต้นจากภายนอกผ่านตัวทำละลายสู่พื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การถ่ายโอนสารตั้งต้นจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสู่ภายในรูพรุน
3. การดูดซับสารตั้งต้น
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมี
5. การคายซับผลิตภัณฑ์
6. การถ่ายโอนผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนสู่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การถ่ายโอนผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาสู่ภายนอกผ่านตัวทำละลาย

โดยขั้นตอนที่ 3 – 5 นั้นจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้นจึงควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเพื่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น

### 2.8.4.2 องค์ประกอบที่ว่องไว

สามารถแบ่งได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะกรด โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างเช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลตตินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้เป็นเพราะโมเลกุล ของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัวบนโลหะ

เหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที ซึ่งลำดับความว่องไวของการเติมไฮโดรเจนในโลหะมีลำดับดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

2. โลหะออกไซด์ แบ่งได้เป็น กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) อีกกลุ่มหนึ่งคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มนี้ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรง และจะไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไป เชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมออกซิเจน เช่น ซิลิกา- อะลูมินา, ซีโอไลท์
4. โลหะและกรด ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ได้แก่ แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรด ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลท์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

#### 2.8.4.2.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึงอัตราการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา ในทางอุตสาหกรรมการแสดงค่าความว่องไวนี้อาจอยู่ในรูปของค่าร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้น (conversion) หรือค่าผลิตภัณฑ์ผลได้ต่อเวลา (space-time yield, STY) ซึ่งมักมีหน่วยเป็นปริมาณผลิตภัณฑ์ต่อเวลาต่อปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับหลายอย่าง เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นสารตั้งต้น/ผลิตภัณฑ์และอื่นๆ การจะเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ในหลายรูปแบบ โดย 4 แนวทางที่เป็นไปได้ดังนี้

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกันได้ที่ภาวะมาตรฐาน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเดี่ยวๆ อาจบอกรายละเอียดหรือค่าจลน์พลศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวม
- หลักเล็งการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของความเข้มข้นหรืออุณหภูมิ หากจะเปรียบเทียบในเชิงอุณหภูมิจะต้องยึดความเข้มข้นและความดันให้คงที่

- ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นควรบอกในเชิงของความเร็วสเปส (space velocity) โดยค่า อุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นคงที่ เป็นต้น

นอกจากอัตราในการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดเร็วขึ้นจะแสดงไว้ในรูปของค่าความว่องไว ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญไม่แพ้กันซึ่ง แสดงไว้ในค่าของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

#### 2.8.4.2.2 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity)

การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นหมายถึงการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ การมีอัตรา การเกิดปฏิกิริยาที่มีค่าสูงนั้นย่อมดีหากแต่ถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมานั้นไม่ใช่ตัวที่เราต้องการย่อมไม่ เกิดประโยชน์ ค่าการเลือกเกิดนั้นเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย เช่น อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของสารตั้งต้น รวมไปถึงความเร็วหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย การเลือกเกิดนั้น พิจารณาได้จากความสามารถในการดูดซับทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ชนิดต่างๆ หรือความสามารถในการคายซับที่เหมาะสม ไม่มากหรือน้อยเกินไป หากเกิดการดูดซับ น้อยก็นำมาเกิดปฏิกิริยาได้น้อยและหากคายซับน้อยเมื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แล้วไม่คายก็ทำให้ ผลิตภัณฑ์ไม่สามารถหลุดออกได้หรือหากคายมากเกินไปก็อาจไม่ทันได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ เช่น การสังเคราะห์โดยกระบวนการฟิชเชอร์โทรป หากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความสามารถในการคาย ซับที่มากเกินไปก็อาจทำให้เราได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินสายโซ่สั้นๆ เท่านั้นได้ ดังนั้นค่าร้อยละการ เลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการจึงสามารถคิดจากผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการเทียบกับผลิตภัณฑ์ ทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นแล้วการจะควบคุมให้ได้ค่าการเลือกเกิดสูงหรือเกิดเป็น ผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการสูงนั้นทำได้โดยการเพิ่มอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการในขณะที่เรา จะลดอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการนั่นเอง ทั้งนี้ไม่ได้ขึ้นแต่เพียงโครงสร้างของตัวเร่ง ปฏิกิริยาแต่ยังขึ้นกับองค์ประกอบสารตั้งต้น ภาวะในการเกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงชนิดของเครื่อง ปฏิกรณ์ด้วย ตัวอย่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด [14]

Process	Reaction	Desired Product	Active Catalyst Ingredient
Methanation	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Methane	Nickel
Alcohol synthesis	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	Methanol	Zinc oxide,
Fisher-Tropsch	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$	Olefinic gasoline	Copper
Gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Hydrogen	Iron
Mobil M		Gasoline	Iron oxide; Chome
Methane reforming	$n\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	Hydrogen, Carbon monoxide	oxides Zeolite ZSM-5 Nickel

\*Reverse of methanation

### 2.8.4.3 ตัวรองรับ หรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับสารกัมมันต์ และบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธุที่พบบ่อยจะมีสารกัมมันต์จับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา หรืออะลูมินา ซีโอไลต์ โดยประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงถ้าผลึกมีพื้นที่ผิวสูง การกระจายตัวของผลึกบนผิวหน้าจะดีถ้าศูนย์กลางของผลึกมีขนาดเล็ก นอกจากนี้อนุภาคเล็กๆ ของโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับจะช่วยลดการหลอมรวมของโลหะ (Sintering)

ตัวรองรับต้องมีพื้นที่ผิวหน้าที่เสถียรสำหรับสารกัมมันต์ ซึ่งหมายถึงความเสถียรทางความร้อนและทางกล ความเสถียรภาพทางความร้อนแสดงถึงความทนต่อความร้อนได้ดี หรือมีจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งต้องสูงกว่า สารกัมมันต์ นอกจากจะพิจารณาจุดหลอมเหลวแล้วต้องพิจารณาถึงสมบัติของสารแต่ละตัวด้วยว่าในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้มันมีพื้นที่ผิวสูง และต้องคำนึงถึงความแข็งแรงเชิงกลด้วยเนื่องจากต้องใช้คุณสมบัติและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ปริมาณโลหะบนตัวรองรับก็มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเพราะปริมาณโลหะมีผลต่อการหลอมรวมกันของโลหะ การเกิดการหลอมรวมกันของโลหะจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณโลหะมีมากขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวในตัวรองรับลดลง

### 2.8.4.5 ตัวโปรโมเตอร์

เป็นสารที่เติมลงไปปริมาณน้อยในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ สัดส่วนในการเลือกเกิดปฏิกิริยา หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่การค้นพบตัวโปรโมเตอร์มักมาจากเหตุบังเอิญ ซึ่งการอธิบายถึงคุณสมบัติของตัวโปรโมเตอร์ทางวิทยาศาสตร์ยังไม่ชัดเจนนักอาจเป็นผลทางโครงสร้าง หรือผลเชิงอิเล็กทรอนิกส์ การเติมตัวโปรโมเตอร์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับ หรือองค์ประกอบกัมมันต์ ดังอย่างเช่น อะลูมินาที่นิยมใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งสามารถเตรียมให้มีอนุภาคขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นกรดพอประมาณและสามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็งกับโลหะทรานซิชันออกไซด์ เช่น NiO, CoO



ได้เมื่อให้ความร้อน  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จะเปลี่ยนเป็น  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัลมีพื้นที่ผิวต่ำ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งมักไม่เกิดขึ้นในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่มักเกิดในขั้นตอนการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ใหม่ การเปลี่ยนแปลงสถานะของอะลูมินาที่เกิดขึ้นได้อย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิต่ำ การเติม SiO หรือ  $\text{ZrO}_2$  ประมาณ 1-2 % ลงไปจะช่วยให้การเปลี่ยนแปลงสถานะระหว่าง  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น

จุดประสงค์ของการเติมตัวโปรโมเตอร์อีกอย่างคือการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ เช่น การเกิดโค้ก ซึ่งมักเกิดจากปฏิกิริยาแครกกิงบนตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตตตามด้วยการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วยกรด เกิดเป็น  $(\text{CH}_2)_n$  ซึ่งจะคลุมผิวหน้าและเปิดรูพรุนสามารถลดตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตตได้เช่นกัน แต่พบว่าจะทำให้เกิดการหลอมรวมกันของโลหะมากกว่า และโซเดียมสามารถเคลื่อนที่ได้ดีกว่าโพแทสเซียม และมักจะไปจับอย่างแข็งแรงทำให้ลดส่วนที่เป็นสารว่องไวทำให้เกิดการเสียดีรภาพ

ในตารางที่ 2.5 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ 2.6 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่างๆ และยังแสดงว่าตัวรองรับเหล่านี้มีสมบัติเป็นกรดเบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดตัวรองรับ

ตารางที่ 2.5 ตัวรองรับชนิดต่างๆ ตามพื้นที่ผิว [16]

Low surface area <math>< 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}</math>	Essentially	ground glass
	Non-porous	Alundum ( $-\text{Al}_2\text{O}_3$ )
		Silicon carbide
	Porous	Kieselguhr
		Pumice
High surface area >math>> 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}</math>	Essentially alumina	natural silica-
	Non-porous	carbon black
		Titania
		Zinc oxide
	Porous	natural clays
	aluminas	Synthesis silica-
		Alumina
		Magnesia
		Activated carbon
		Silica
		Abestos

ตารางที่ 2.6 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด - เบส [16]

Bases	Amphoters	Neutral	Acids
MgO (2800)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2015)	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2135)	SiO <sub>2</sub> (1713)
CaO (1975)		CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1600)	SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnO (1975)	TiO <sub>2</sub> (1825)	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (d 1535)	Zeolites
MnO (1600)	ThO <sub>2</sub> (3050)		Al phosphates
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1692)	MgSiO <sub>2</sub> (1910)	
	CeO <sub>2</sub> (2600)	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (2130)	Carbon
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2435)	CaTiO <sub>3</sub> (1975)	
		CaZnO <sub>3</sub> (2550)	
		MgSiO <sub>3</sub> (d 1557)	
		Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (1540)	
		Carbon	

d = decompose

### 2.8.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะมีความสามารถลดลงตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดจากสภาวะสิ่งแวดล้อมของระบบ จึงจะต้อง

มีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ ดังนั้นระบบการทดลองเป็นสิ่งที่สำคัญมากที่จะต้องระบุผลของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 ทิศทาง จะเห็นได้ว่าการสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจนในที่สุดเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่ง คือ กัมมันตภาพจะเปลี่ยนไปในทางที่มากขึ้น ลักษณะเช่นนี้เกิดขึ้น เนื่องจากกรณีนี้จะพบเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนสภาพเพสทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนสภาพทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนสภาพของมัน ถ้าทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งมาผ่านกระบวนการคืนสภาพ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้ตัวเร่งที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่พร้อมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้งหนึ่ง

สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลมาจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัตินั้นนับเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของการเสื่อมสภาพได้อย่างชัดเจน สาเหตุต่างๆ ของการเสื่อมสภาพโดยย่อ เช่น อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดพอยซันนิง และในทำนองเดียวกันก็มีผลต่อการเกิดการหลอมรวมกันของโลหะด้วย หรือผลเชิงความร้อนกับเชิงเคมีอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดน้อยลงทำให้เกิดการสูญเสียหลักทางเชิงกลก็ได้

#### 2.8.5.1 การเสื่อมสภาพของอนุภาค

เมื่อเม็ดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้องค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออก ทำให้สูญเสียคุณสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมักมีสาเหตุสืบเนื่องมาจาก การแตก หรือการเกิดผองอนุภาค และนำไปสู่การอุดตันการไหลซึ่งมีผลต่อการเพิ่มความดันตกในระบบ หรือเกิดช่องว่างการไหลภายใน

เครื่องปฏิกรณ์ทำให้ระบบการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนรูปแบบไป นำไปสู่การสะสมความร้อนเฉพาะที่ ซึ่งเป็นผลร่วมของความร้อนและการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา

#### 2.8.5.2 การเกิดพอยชันนิง

พอยชันนิงเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่เกิดจากการเกาะติดกันของสารพอยชันบนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong Chemisorption) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยชันดังกล่าวนั้นอาจมีการปนเปื้อนในสารป้อนเข้า ซึ่งพอยชันนิงจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้นการทำงานของพื้นที่กัมมันต์ และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นแทน คำว่าพอยชันนิง จึงหมายถึงพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา พอนชันจึงแตกต่างจากตัวยับยั้ง (inhibitor) เนื่องจากสารพอยชันจะเป็นสารที่มีปฏิสัมพันธ์รุนแรงต่อพื้นที่กัมมันต์ และยากต่อการคืนสภาพ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสื่อมสภาพ ในขณะที่ตัวยับยั้งปฏิกิริยามีแรงกระทำที่อ่อนกว่าและคืนสภาพได้ง่ายกว่า

#### 2.8.5.3 การเกิดฟาล์วลิง (fouling)

ฟาล์วลิงหมายถึงการกีดขวางกันทางกายภาพหรือการอุดตันในรูพรุน และพื้นที่ผิวสัมผัสต่างๆ จากฝุ่นละอองหรือการฝังตัวของคาร์บอน รวมถึงการเกิดคาร์บอนจากปฏิกิริยา (โค้ก) ที่แม้ไม่ได้เกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีแต่ก็ก่อให้เกิดการอุดตันหรือกีดขวางต่อส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงได้มีการเผาโค้กดังกล่าวเพื่อให้เกิดการสลายตัวแต่ยังคงต้องให้ความระวังในเรื่องของการเกิดการหลอมรวมของโลหะด้วย

#### 2.8.5.4 การสูญเสียองค์ประกอบที่ว่องไว

การเปลี่ยนแปลงเฟสหรือเปลี่ยนรูปของส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาหรือค่าการเลือกเกิดลดลง อันเนื่องมาจากปฏิกิริยา partial oxidation ของโลหะ

ออกไซด์ เช่น เหล็ก (Fe) เมื่อเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะกลายเป็นเหล็กออกไซด์หรือสนิมไปเลย หรืออาจจะเปลี่ยนรูปร่างรูปที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดไปเป็นรูปที่ไม่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาหรืออยู่ในรูปที่เสถียรแล้ว หรืออัลลอยด์นั่นเอง ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา amorphous อาจเกิดเป็นผลึกขึ้นมาหรือเกิดจากการเปลี่ยนรูปร่างจากโครงผลึกที่ว่องไวกลายเป็นผลึกที่มีความว่องไวลดลง การเปลี่ยนรูปร่างของตัวรองรับออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนจาก นิเกิล/อะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ว่องไวมากไปเป็นนิเกิล / อะลูมินาที่มีความว่องไวและการเลือกเกิดลดลง

## 2.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิดซึ่งมีตัวอย่างดังนี้

- การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) การตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่เป็นที่นิยมอย่างมากทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายในเตรด อะซีเตต ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพรีซิพิตเตเตอร์ (หรือ สารละลายเบส) ที่นิยมเช่น โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) โซเดียม-ไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) เป็นต้น
- การทำให้เอ็บซุ่ม (Impregnation) การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะว่องไวมาเติมลงไปโดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ซุ่มโดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น
- การทำให้เป็นเจล (Sol-gel) ถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพรีซิพิตเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอน

ร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

### 2.9.1. การทรีตเมนต์ (Treatment)

เป็นขั้นตอนที่สำคัญหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมาพร้อมสำหรับการนำไปใช้ในปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยการทรีตเมนต์มีหลายส่วนดังนี้

- การแคลไซน์ (calcination) การแคลไซน์หรือการเผาโดยใช้อากาศนั้นเป็นการทำเพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการให้สลายตัวออกไปรวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคือ อยู่ในรูปออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuCO}_3$  เป็น  $\text{CuO}$ ) หรือคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuOH}$  เป็น  $\text{CuO}$ ) หรือซิงค์คาร์บอเนตเป็นซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnCO}_3$  เป็น  $\text{ZnO}$ ) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย คือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วยและอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นกับความสามารถในการสลายตัวของพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิด
- การรีดิวซ์ (Reduction) เป็นอีกขั้นตอนที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาหรืออีกนัยหนึ่งคือ ทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก  $\text{Cu}^{2+}$  เป็น  $\text{Cu}^+$  และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}^0$  ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnO}$  จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}^+$  และ  $\text{Cu}^0$  ปนกัน โดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการทรีตเมนต์ตามลำดับแล้ว จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้

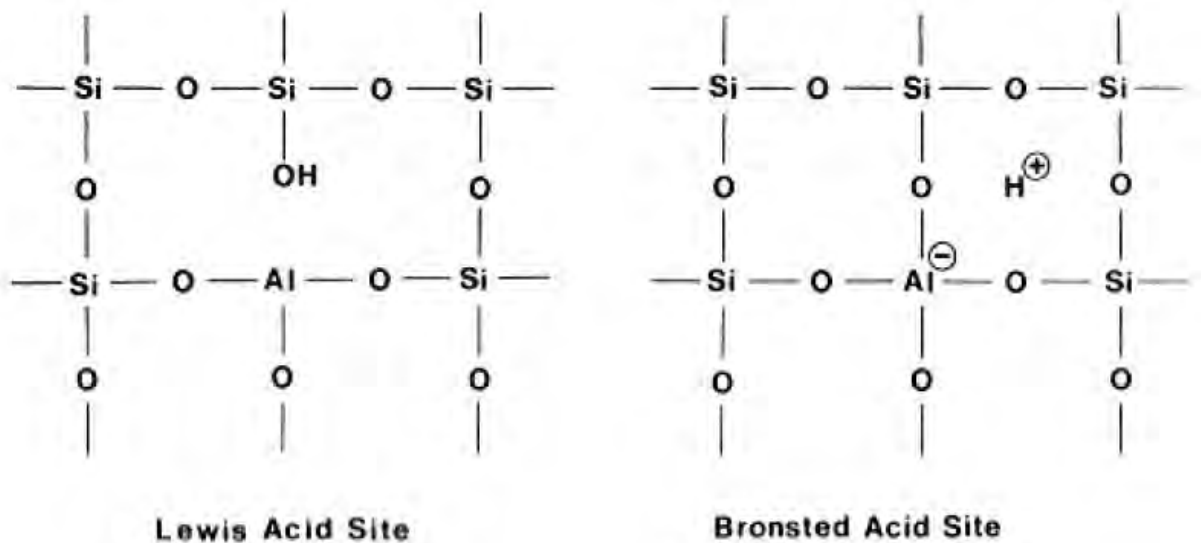
## 2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกตสำหรับการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ [5,14]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกออกไซด์สามารถออกได้เป็นสองพวกใหญ่ๆ คือ โลหะออกไซด์ที่เป็นกรดหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุบวกที่มีความสำคัญ เช่น ซิลิกา อะลูมินา เป็นต้น ออกไซด์พวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) พอลิเมอไรเซชัน (Polimerization) แครกกิง (Cracking) และปฏิกิริยาการผลิตพาราไฮลีน (Disproportionation) เป็นต้น และอีกจำพวกหนึ่งคือโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นเบส หรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุลบที่มีความสำคัญได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ เป็นต้น โลหะออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) แครกกิง (Cracking) ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันแพร่หลายในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดที่สำคัญชนิดหนึ่ง ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินา จะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของอะลูมินาเพิ่มขึ้นจนถึงมีค่ามากที่สุดที่ประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักอะลูมินา ดังนั้นการประมาณค่าความเป็นกรดนั้นจึงนิยมใช้ในรูปแบบจำนวนอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมนั่นเอง นอกจากนี้แล้วความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลถึงค่าการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาแครกกิง เป็นต้น ซิลิกา-อะลูมินา สามารถเตรียมได้จากการละลายซิลิกา และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่พอเหมาะ ทำให้เป็นกรดโดยค่อยๆ เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกลงไปเมื่อทิ้งไว้จะเกิดเจลขึ้นที่ช่วงพีเอชประมาณ 9 ล้าง กรอง และอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 390 องศาเซลวิน ก่อนที่จะให้ความร้อนจนถึง 800 องศาเซลวิน

โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินานั้นจะอยู่ในรูปของ ซิลิกา-เตตระฮีดรัล ซึ่งอะตอมของซิลิกอนบางอะตอมจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม แต่อะตอมของอะลูมิเนียมในอะลูมินาจะจับกับแก๊สออกซิเจนเพียง 3 อะตอม ในขณะที่อะตอมของซิลิกอนในซิลิกาจะจับกับแก๊สออกซิเจน 4 อะตอม ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการจับกันแบบโคออร์ดิเนชันของซิลิกากับอะตอมของอะลูมิเนียม โดยโครงสร้างดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.13





รูปที่ 2.13 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยากรดอะลูมิเนียมในซิลิเกต [14]

โครงสร้างของกรดแบบลิวอิส อะตอมของอะลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเตตระอีดรัลของซิลิกา แต่ด้วยความที่ Al มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า Si อยู่หนึ่งตัวจึงทำให้สี่แขนของ Al ไม่สามารถจับกันได้หมดจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเหลืออยู่เพียงคู่ของอิเล็กตรอนที่ต้องการดึงเข้าไปอยู่ติดกับ Si ที่ถูกจับอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลนั่นเอง ส่วนโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตท จะมีการจับตัวกันได้ครบทั้ง 4 แขนของ Al เพราะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนมายัง Al เกิดการสร้างพันธะระหว่าง Al กับ O ทำให้เกิดประจุบวกของโปรตรอนขึ้นในโครงสร้างดังกล่าว โดยจะพบว่าโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตทจะมีค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าโครงสร้างของกรดแบบลิวอิสด้วย

โดยในปัจจุบันสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นเราเรียกว่า ซีโอไลท์ โดยสารประกอบชนิดนี้เป็นการรวมตัวกันของ โครงสร้างอะลูมินา ( $\text{AlO}_4$ )<sup>-</sup> และซิลิเกต  $\text{SiO}_4$  โดยโครงสร้างอะลูมินาและซิลิเกตเป็นโครงสร้างแบบเตตระอีดรอน ที่ถูกเชื่อมโยงเข้าด้วยกันด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นอะตอมตรงมุมของโครงสร้างเตตระอีดรอน ทำให้เกิดซีโอไลท์ที่มีลักษณะเป็นโพรง ซึ่งโพรงดังกล่าวเป็นส่วนสำคัญในการทำให้โมเลกุลของน้ำและสารประกอบหลายชนิดเข้าไปเกาะติดบนผิวของโพรง

การจำแนกซีโอไลท์สามารถจำแนกได้หลายแบบ เช่น จำแนกตามสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา จำแนกจากจำนวนอะตอมของออกซิเจนในโพรงและช่องว่าง เป็นต้น

การจำแนกตามสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสามารถจำแนกได้ดังนี้

- สัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา น้อยกว่า 2 เช่น ซีโอล์ชนิด A (SOD), X(FAU)
- สัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา อยู่ในช่วง 2-10 เช่น ซีโอล์ธรรมชาติ ERI, CHA, MOR และซีโอล์สังเคราะห์ Y(FAU), L(LTL), MAZ, MOR
- สัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา มากกว่า 10 เช่น ZSM-5(MFI), MCM-22(MWW)

การจำแนกจากจำนวนอะตอมของออกซิเจนในโพรงและช่องว่าง แสดงให้เห็นดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 การจำแนกซีโอไลต์เป็นชนิดต่างๆตามจำนวนอะตอมของออกซิเจน [5]

Number of O atoms in the larger aperture ring	Channel geometry, nm	Secondary building unit, sbu	Structure type
<b>12</b>			
A. Mordenite	One-dimensional tube 0.65 × 0.70 interconnecting with an 8-ring pore structure 0.29 × 0.57, one-dimensional	5-1	MOR
B. Faujasite (zeolite X,Y,LZ-210)	Three-dimensional, with 0.74 aperture, leading to 1.2 diameter cavities	D6R	FAU
C. Offretite (zeolite O, LZ-217)	0.64 one-dimensional with cavities, interconnecting with a 2-dimensional 8-ring system consisting of 0.36 × 0.49 channels. Overall, a 3-dimensional system.	S6R	OFF
D. Linde type L (in K-form)	One-dimensional, 0.71 aperture, leading to cavities of about 0.48 × 1.24 × 1.07	S6R	LTL
E. Mazzite (ZSM-4, Ω, LZ-202)	One-dimensional, nearly cylindrical channels 0.74 diameter, separated from one-dimensional 8-ring channels, 0.34 × 0.56	5-1	MAZ
F. Zeolite β (Nu-2)	Three-dimensional network (see text)		
<b>10</b>			
A. Zeolite ZSM-5	Two-dimensional, 0.51 × 0.55 tube interconnecting with zig-zag 0.53 × 0.56 tube	5-1	MFJ
B. ZSM-11	Two-dimensional, interconnecting tubes, 0.53 × 0.54	5-1	MEL
C. Ferrierite (ZSM-35)	Two-dimensional interconnecting network of 10- and 8-ring pores, 0.54 × 0.42 and 0.48 × 0.35	5-1	FEI
<b>8</b>			
A. Erionite	0.36 × 0.51 (tortuous), three-dimensional	S6R	ERI
B. Linde A	Three-dimensional 0.41		

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีปฏิกิริยาหลักคือการดีไฮเดรชันของเมทานอลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากรดทำให้เกิดไดเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ในปัจจุบันได้นำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลของการเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่ดีและมีความน่าสนใจในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์เพียงพอต่อความต้องการในอนาคต

## 2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lili Wang และคณะ [17] ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Copper เป็นหลัก สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล โดยทำการปรับปรุงด้วยสารตั้งต้นของ aluminum ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน และทำการศึกษาผลของการเติมสาร aluminum emulsion ต่อคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) และ differential thermal gravity (DTG) จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Copper เป็นหลัก ที่เตรียมจากการผสม Cu-Zn ที่ทำให้ตกตะกอนด้วย amorphous aluminum emulsion ที่เตรียมจากการตกตะกอนเกลือของ aluminum ด้วย ammonia จะมีพื้นที่ผิวและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจาก synthesis gas สูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้พบว่ามีเฟสของ  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  มากกว่า ซึ่งมี Cu/Zn sosoloid เกิดขึ้นมากระหว่างการ calcinations การเกิดเฟสของ sosoloid ปริมาณมากและการทำงานร่วมกันอย่างดีของ Cu และ ZnO สามารถตรวจสอบได้จากการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล

Fan Jinchuan และคณะ [18] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ที่เตรียมโดยการปรับปรุงจากวิธี sol-emulsion-gel โดยเติมสารลดความตึงผิวที่ละลายน้ำได้ ที่ใช้สำหรับ CO hydrogenation เพื่อผลิตเป็น dimethyl ether (DME) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry bed จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม Tween80 หรือ PEG600 มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม PVP โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีเสถียรภาพที่ดี จากผลของ X-ray diffraction (XRD) พบว่ามี Cu และ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ที่ผ่านการ pre-reduced แต่ไม่พบ ZnO ผลการศึกษาการดูดซับไนโตรเจนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย PEG600 หรือ Tween80 มีโครงสร้างแบบ mesoporous ที่มีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย PVP จากผลของ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่าอัตราส่วนของ Cu/Zn ของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะเพิ่มขึ้นหลังจากทำให้เกิด reduction และเกิดปฏิกิริยา ลักษณะโครงสร้างพื้นฐานและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปรับได้โดยการเติมสารลดความตึงผิวที่ละลายน้ำได้

**Fatemeh Meshkini และคณะ [19]** ทำการศึกษา Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เป็นตัวเร่งถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและได้ปรับแต่งด้วยการใส่ Mn, Mg, Zr, Cr, Ba, W และ Ce ในรูป oxides ถูกใช้ในการออกแบบการทดลอง (1/16 ของการออกแบบทั้งหมดทั้งโรงงาน) ส่วนของโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) และ BET การประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปรียบเทียบกับปฏิกิริยา hydrogenation ของ CO/CO<sub>2</sub> เป็นเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ความดัน 5 MPa และอุณหภูมิ 513 K ซึ่งออกไซด์ของสารเติมแต่งจะมีผลต่อ ความสามารถในการเร่งของตัวเร่ง, การเกิด dispersion ของ Cu, ขนาดของผลึก Cu, ส่วนประกอบบนผิวของตัวเร่ง และ ความเสถียรของตัวเร่งในระหว่างการดำเนินงาน พบว่าตัวเร่งที่เพิ่ม Mn และ Zr จะให้ประสิทธิภาพสูงในการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซสังเคราะห์

**Yun-Jo Lee และคณะ [20]** ศึกษาการเปลี่ยนคุณสมบัติของ ZSM-5 ด้วยสารประกอบฟอสฟอรัส (tri-methyl phosphate หรือ phosphoric acid) และ resultant materials ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption, NH<sub>3</sub>-TPD และ PMAS NMR โดยตัวอย่างของ HZSM-5 ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติด้วยฟอสฟอรัส (P/ZSM-5) จะแสดงความเป็นกรดที่ลดลง, ความเสถียรทางความร้อนดีขึ้น และอัตราการเลือกสรรการเกิดของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ ZSM-5 ที่ไม่มีฟอสฟอรัส จากผลของ AI และ PMAS NMR พบว่าฟอสฟอรัสจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของ ZSM-5 ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังผลข้างต้น โดยปฏิกิริยาเกิดจากการลด strong acid sites และสร้าง acid sites (NH<sub>3</sub>-TPD) ใหม่ขึ้นมา ใน P/ZSM-5 และยังคงศึกษา P loading ต่อประสิทธิภาพพบว่าปริมาณฟอสฟอรัสที่จะส่งผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยา คือ P/AI มีสัดส่วนโดยโมลสูงสุดที่ 1.05

**Dongsen Mao และคณะ [21]** ศึกษาถึงกลุ่มของ HZSM-5 zeolites ที่ทำการปรับปรุงด้วย antimony oxide ปริมาณต่างกัน (0–30 wt.%) ถูกเตรียมโดย solid state ion reaction ที่อุณหภูมิ 500 °C และทำการทดสอบความเป็นกรดของวัสดุโดย temperature-programmed desorption ของ NH<sub>3</sub> การสังเคราะห์ dimethyl ether (DME) จาก syngas จะถูกทำให้สำเร็จได้โดยการผสมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาของ  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล และ antimony oxide เพื่อทำการปรับปรุง HZSM-5 zeolites ภายใต้ภาวะดันใน fixed-bed ที่มีภาวะไหลอย่างต่อเนื่อง (pressurized fixed-bed continuous flow conditions) ผลการทดลองพบว่าการปรับปรุง HZSM-5 ด้วยปริมาณ antimony oxide ที่เหมาะสม จะลดการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น ไฮโดรคาร์บอน และคาร์บอนไดออกไซด์จาก 9.3% และ 32.4% ไปเป็นน้อยกว่า 1% และ 28% ตามลำดับ ดังนั้น selectivity ของ DME จะเพิ่มขึ้นมาก จาก 55% เป็น 69% ภายใต้อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 4 MPa และ gas hourly space velocity เท่ากับ 1500 mL/h/g cat. การลดลงของการเกิดไฮโดรคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์พิจารณาจากการลดลงของปริมาณ strong acid sites ของ HZSM-5 zeolite ที่เกิดจากการปรับปรุงด้วย antimony oxide นอกจากนี้ยังทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในการทดลองต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด จากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงและ gas hourly space velocity สูง จะเกิดร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำและ การเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ ดังนั้นไม่ควรทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่า 280 °C และ 3000 mL/h/gcat ตามลำดับ

**Yeong-Hui Seo และคณะ [22]** ศึกษา Zeolite W ซึ่งมีส่วนประกอบของ silica สูงโดยมีอัตราส่วนของ silica ต่อ alumina ถึง 6.4 เท่าถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี conventional hydrothermal และ microwave โดย zeolite W ที่สังเคราะห์ได้จากวิธี conventional hydrothermal จะมีลักษณะพื้นฐานเป็นแบบ twin-ball และการสังเคราะห์จากวิธี microwave ได้มีลักษณะพื้นฐานแบบ prismatic การเติม ethylene glycol (EG) จะมีผลทำให้ลักษณะพื้นฐานของ zeolite W ที่สังเคราะห์มาจากวิธี hydrothermal และ microwave มีลักษณะคล้ายกันมากขึ้น ซึ่ง zeolite W ที่ได้จะถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยา dehydration ของเมทานอลไปเป็น DME โดยจะได้อัตราการเลือกสรรการเกิดที่ 100% และมีความเสถียรสูงเนื่องจากความเป็นกรดที่เป็นกลางของ Zeolite W

**Samaneh Hassanpour และคณะ [23]** ศึกษาการเปลี่ยนของเมทานอลเป็นดีเอ็มอีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทางการค้าชนิดต่างๆ และ HZSM-5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทางการค้าชนิด

ต่างๆถูกใช้สำหรับการดีไฮเดรชันเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในภาวะไอ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในภาวะดำเนินการเดียวกัน ( $300^{\circ}\text{C}$ , 16 bar, WHSV =  $38\text{ h}^{-1}$ ) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ทั้งหมดในรูป H-form มีความว่องไวและมีค่าการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอี จากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา MDHC-1 ให้ค่าความว่องไวสูงสุดในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล หลังจากนั้นทำการปรับปรุงซีโอไลท์ H-MFI 90 ด้วยโซเดียมด้วยสัดส่วนต่างๆจาก 0-120 mol% โดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกเพื่อศึกษาค่าการเลือกเกิด วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET, XRD,  $\text{NH}_3$ -TPD, ICP, TGA, SEM, FT-IR และ TPH พบว่าโซเดียมไปเปลี่ยนค่าความเป็นกรดของ H-MFI90 และ Na100-modified H-MFI90 ให้ค่าความว่องไว ค่าการเลือกเกิด และค่าความเสถียรเหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล

M. Fazlollahnejad และคณะ [24] ทำการศึกษา One-dimensional heterogeneous plug flow model ถูกใช้เป็นตัวแบบในการคำนวณของ adiabatic fixed-bed reactor สำหรับการเร่งปฏิกิริยา dehydration ของเมทานอลไปเป็น DME โดยข้อมูลของอุณหภูมิและการเปลี่ยนแปลงจะถูกคาดการณ์ด้วยตัวแบบดังกล่าวและถูกเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองใน bench scale reactor โดยในเครื่องปฏิกรณ์จะบรรจุเม็ด  $1.5\text{ mm } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งสำหรับกระบวนการ dehydration และดำเนินการทดลองในอุณหภูมิช่วง 543-603 K ความดันบรรยากาศ แล้วทำการศึกษาค่าผลของ weight hourly space velocity (WHSV) และอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล พบว่าจะได้การเปลี่ยนแปลงของเมทานอลมากที่สุดเมื่ออุณหภูมิ 603.15 K และ WHSV ที่  $72.87\text{ h}^{-1}$

M. Mollavali และคณะ [25] ชุดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ประกอบด้วย  $\gamma$ -alumina ที่ถูกดัดแปลงที่มีความแตกต่างของปริมาณซิลิกา ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธี co-precipitation และทำการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD, TGA,  $\text{NH}_3$ -TPD และเทคนิค BET โดยปฏิกิริยา Dehydration ของเมทานอลไปเป็น dimethyl ether (DME) เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด solid-acid ได้ทำการศึกษาใน fixed-bed reactor ที่ภาวะเดียวกัน ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 16\text{ bar}$ ,  $\text{WHSV} = 26.07\text{ h}^{-1}$ ) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า  $\gamma$ -alumina ที่ถูกดัดแปลงสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า  $\gamma$ -alumina บริสุทธิ์

โดยที่พื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น และเมื่อวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยวิธี  $\text{NH}_3$ -TPD พบว่าพื้นที่ผิวที่เป็นกรดของ alumino-silicate เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีส่วนของกรดอ่อนและกรดปานกลางอยู่มากจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและมีความเสถียร ซึ่งตัวอย่างที่มีน้ำหนัก 3 wt.% silica มี activity ดีที่สุดสำหรับการเปลี่ยนแปลงเมทานอล

Abbas Kh [26] ศึกษาการสังเคราะห์แบบ Template-free sol-gel โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซึ่งส่งผลให้เกิด mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -alumina, meso- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยมีพื้นที่ผิวสูง (400–460  $\text{m}^2/\text{g}$ ) และมีความเป็นรูพรุนสูง (1.4–1.9  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) Alumina ที่เตรียมขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วย powder XRD, SEM, and  $\text{N}_2$  adsorption เพื่อหา BET surface area และ porosity measurements สำหรับ FTIR spectroscopy ถูกใช้เพื่อศึกษาความสามารถของการเร่งปฏิกิริยาของ meso- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ commercial  $\gamma$ -alumina ในปฏิกิริยา dehydration ของ methanol เป็น dimethyl ether (DME) พบว่า meso- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมขึ้นแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า commercial catalyst โดยมีการเปลี่ยนแปลง (conversion) ประมาณ 86% และความเลือกสรร (selectivity) DME ประมาณ 99% ความเลือกสรรของผลิตภัณฑ์แสดงให้เห็นถึงการขึ้นอยู่กับควบคุมอัตราการไหลของ gas ที่ป้อนเข้าเป็นสำคัญ เมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น ความเลือกสรรต่อ DME ก็เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ minor products เช่น  $\text{CO}_2$  และ  $\text{CH}_4$  อย่างไรก็ตาม เมื่ออัตราการไหลลดลง  $\text{CO}_2$  จะเกิดมากขึ้นและความเลือกสรร DME จะลดลง

Oh-Shim Joo [27] ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระดับโรงงานต้นแบบ (Pilot plant) ขนาดกำลังผลิต 100 กิโลกรัมต่อวัน พบว่ากระบวนการมีผลได้เมทานอลเท่ากับร้อยละ 70 คิดเป็นกำลังผลิตเมทานอล 75 กิโลกรัมต่อวัน และใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งต้น 100 กิโลกรัมต่อวัน โดยมีเครื่องปฏิกรณ์แบบหนึ่ง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้ว ยาว 100 เซนติเมตร จำนวน 4 ชุด ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 250-300 องศาเซลเซียส และความดัน 50-70 บรรยากาศ



**Kenji Ushikoshi และคณะ [28]** ศึกษาการผลิตเมทานอลด้วยเครื่องต้นแบบขนาดกำลังผลิต 50 กิโลกรัมต่อวัน จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38.4 มิลลิเมตร ยาว 4000 มิลลิเมตร ในช่วงความดัน 30-70 บรรยากาศ อุณหภูมิ 503-543 เคลวิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 3x3 มิลลิเมตรxมิลลิเมตร ปริมาณ 3 ลิตร เวลาสัมผัส 1000 ต่อชั่วโมง โดยพบว่า สามารถผลิตเมทานอลได้ 580 กรัมต่อลิตรตัวเร่งปฏิกิริยา ชั่วโมง และมีค่าการเลือกเกิดสูงถึง ร้อยละ 99.7 ที่ภาวะดำเนินการ 50 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 523 เคลวิน

**Yotaro Ohono และคณะ [29]** เครื่องปฏิกรณ์ของผสมแขวนลอยขนาด 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร กำลังผลิตไดเมทิลอีเทอร์ 1 กิโลกรัมต่อวัน โดยมุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และเป็นการทำวิจัยร่วมกับ ศาสตราจารย์ คาโอรุ ฟุจิโมโตะ มหาวิทยาลัยแห่งโตเกียว

**Yotaro Ohno และคณะ [30]** ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ต้นแบบ (Bench scale) กำลังผลิต 50 กิโลกรัมต่อวัน ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเปิดคอลัมน์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 90 มิลลิเมตร สูง 2 เมตร จากการทดสอบพบว่า ที่อัตราการไหลแก๊สผสม CO และ H<sub>2</sub> เท่ากับ 50 ลิตรต่อนาที (H<sub>2</sub>/CO=1) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 280 กรัม อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บรรยากาศ เวลาสัมผัส (W/F) 12 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง โมลให้ค่าการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์สูงกว่าร้อยละ 50 และมีค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าร้อยละ 90 นอกจากนี้ ในการทดสอบการผลิตเป็นเวลา 700 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพอีกด้วย

**Yuping Li และคณะ [31]** ทำการผลิตดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตจากซังข้าวโพดที่อัตราการป้อน 50 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตามด้วยการแกซีฟิเคชันที่ 1000 องศาเซลเซียสโดยใช้อากาศที่มีแก๊สออกซิเจนมาก ได้แก๊สสังเคราะห์ 16.5 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากนั้นทำการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นดีเอ็มอี ดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ขนาด 25 มิลลิเมตร (หนา 7 มิลลิเมตร) ยาว 2 เมตร จำนวน 30 ชุด ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 36 กิโลกรัม (ปริมาตร 0.029 ลูกบาศก์เมตร) อุณหภูมิ 260–270 องศาเซลเซียส ความดัน 4.2–4.4 MPa สามารถผลิตดีเอ็มอีได้ 7.0 กิโลกรัมต่อชั่วโมง หรืออัตราการผลิต 0.126 กิโลกรัมดีเอ็มอีต่อกิโลกรัมชีว

มวล ประมาณ 50 กิโลกรัมต่อวัน (8 ชั่วโมงต่อวัน) โดยประสิทธิภาพการแลกเปลี่ยนความร้อนของ เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งมีน้อยกว่าเครื่องปฏิกรณ์ของผสมแขวนลอย แต่ก็มีอัตราการถ่ายโอนมวลสูง และง่ายต่อการดำเนินการผลิตและการจัดสร้าง

**Yulong Zhao และคณะ [32]** ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้  $\text{CuCr}/\text{CH}_3\text{ON}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ จะทำการศึกษาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ bubble column slurry reactor กับ flash column (BCSR/FC). โดยเครื่อง BCSR/FC จะทำงานที่  $4.5 \pm 0.2$  MPa/ $110\text{--}120$  °C สำหรับ BCSR และ  $0.4 \pm 0.1$  MPa/ $80\text{--}90$  °C สำหรับ FC แม้ว่า จะเกิดการผันผวนของตัวแปรของการทดสอบเป็นอย่างมาก ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสังเคราะห์จะลดลง จาก 71.0% เป็น 19.8% ในระหว่างการทดสอบโดยใช้เวลา 100 h ซึ่งเกิดเนื่องจากการใช้ไปของ  $\text{CH}_3\text{ONa}$  และผลจากการต่อต้านของ emulsifier OP-10 ที่ใช้

**Yuping Li และคณะ [33]** ศึกษาถึงการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ (bio-syngas) ที่ได้มาจาก biomass ให้เป็น Dimethyl ether (DME) โดยตรงในระดับ pilot-scale (100 t/a) สามารถทำได้โดยการ pyrolysis/gasification ของซังข้าวโพด โดยอัตราการผลิตของ raw bio-syngas เท่ากับ  $40\text{--}45$   $\text{Nm}^3/\text{h}$  ซึ่งน้อยกว่า  $20$   $\text{mg}/\text{Nm}^3$  ของปริมาณ tar เมื่อทำการป้อนซังข้าวโพดแห้งที่อัตราการป้อน  $45\text{--}50$   $\text{kg}/\text{h}$  หลังจากเกิดการดูดซึมของ  $\text{O}_2$ , S, Cl ตามลำดับด้วยตัวดูดซึม(absorber) และการทำให้  $\text{CO}_2$  ออกไปบางส่วนโดยการ pressure-swing adsorption (PSA) unit พบว่า bio-syngas ( $\text{H}_2/\text{CO}$  ประมาณ 1) ที่ได้มาจะถูกสังเคราะห์เป็น DME โดยตรง ภายใน fixed-bed tubular reactor โดยใช้  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}/\text{HZSM-5}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ร้อยละการเปลี่ยนของ CO และ DME space-time yield (STY) เท่ากับ 67.7% และ  $281.2$   $\text{kg}/\text{mcat}^3/\text{h}$  ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ  $260$  °C, ความดัน  $4.3$  MPa และใช้เวลา  $3000$   $\text{h}^{-1}$  (GHSV, syngas hourly space velocity). ประสิทธิภาพการสังเคราะห์จะเพิ่มขึ้น เมื่อ tail gas ( $\text{H}_2/\text{CO} > 2$ ) ถูกรีไซเคิลไปยัง reactor โดยมี GHSV เท่ากับ  $650\text{--}3000$   $\text{h}^{-1}$ .

### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

##### 3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี	บริษัท
1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรด ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	Lobachemie
2. ซิงค์ (II) ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Lobachemie
3. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	Lobachemie
4. แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$ )	Lobachemie
5. ซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 (Si/Al = 50)	
6. เมทานอล	Lobachemie
3.1.2 แก๊ส	บริษัท
1. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 5 % balance Nitrogen)	Praxair
2. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.99 % balance Nitrogen)	Praxair
3. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.99%)	Praxair
4. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 2% balance Nitrogen)	Praxair
5. แก๊สฮีเลียม (Helium)	Praxair
6. อากาศศูนย์ (air zero)	Praxair
7. แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน $\text{CO} / \text{H}_2 / \text{Ar} = 48/48/4$	TIG

### 3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ
3. pH มิเตอร์
4. Peristaltic Pump สำหรับควบคุมอัตราการไหลของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ป้อนสุญญากาศและกรวยกรอง
6. กระจกกรอง
7. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath)
8. ตู้อบ
9. เตาเผาสารรุ่น AFW 12/12 บริษัท LENTON FURNACES
10. เครื่องอัดความดัน
11. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
12. โถดูดความชื้น
13. เครื่องแก้วอื่นๆในห้องปฏิบัติการ
14. เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
15. ถุงมือ
16. ถังน้ำ
17. Mixed tank
18. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ระดับห้องปฏิบัติการ
19. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

#### 3.3.1 แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph)

แก๊สโครมาโทกราฟ เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ที่บรรจุสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับเรียกว่า Stationary Phase และมีแก๊สพา (Carrier Gas) เป็นตัวพาที่ขับเคลื่อนไปตามคอลัมน์เข้าสู่ดีเทคเตอร์ สัญญาณที่ได้รับจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งการสังเคราะห์เมทานอลและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 เพื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สด้วยดีเทคเตอร์ชนิด thermalconductivity detector, TCD โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สของเหลวด้วยดีเทคเตอร์ชนิด flame ionized detector, FID โดยใช้คอลัมน์ชนิด polarpack Q, PQ/PQ

#### 3.3.2 Brunauer, Emmett, and Teller Surface Area (BET)

การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัสรูพรุน เป็นต้น นำมาทำการตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการดูดซับของไนโตรเจนด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020 surface area porosity analyzer. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ซึ่งจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนทดสอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พื้นที่ผิวสัมผัส BET คำนวณได้จากสมการของ Langmuir

#### 3.3.3 X-ray Diffractometer (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง “เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน” หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เครื่องมือชนิดนี้อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุ หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ จากหลักการเบื้องต้นในปี ค.ศ. 1912 นาย W.L.Bragg ได้นำมาทำการศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึกต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้นเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันขึ้นในปี 1948 และพัฒนามาเรื่อย จนกระทั่งมีการ

นำเอาคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงานและวิเคราะห์ประมวลผลเพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า  $\text{CuK}\alpha$  ที่มุม  $2\theta$  ในช่วง 15 ถึง 85

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (3.1)

$$\text{Crystalline size (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_B} \quad (3.1)$$

เมื่อ  $K$  is a unit cell geometry dependent constant

$\lambda$  is wavelength of the x-ray

$\beta_{1/2}$  is the full-width-half-max of the peak

$\theta_B$  is the Bragg angle

### 3.3.4 Temperature Reduction Program (TPR)

การศึกษาความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการศึกษาจากเทคนิคการดูดซับตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงหรือ Temperature Reduction Program (TPR). ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 50 มิลลิกรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาที เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียส/นาที โดยใช้แก๊ส 5%  $\text{H}_2$  ใน  $\text{N}_2$  20 มิลลิลิตร/นาที แก๊สขาออกถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊วโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 (GC-TCD) [40]

ร้อยละการรีดิวซ์คำนวณได้จากสมการ (3.2)

$$\text{Reaction degree(\%)} = 100 \times \frac{\text{mole of } \text{H}_2 \text{ consumption}_{\text{measured}}}{\text{mole of } \text{H}_2 \text{ consumption}_{\text{calculated}}} \quad (3.2)$$

### 3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้วิธีการตกตะกอนร่วมเป็นหลัก โดยภาวะในการตกตะกอนร่วมนั้นจะอ้างอิงจากหลายๆ งานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อสามารถนำมาเปรียบเทียบผลการสังเคราะห์ตัวเร่งได้

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลท์ชนิดHZSM5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) เช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/Zn : 1/1) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลร่วมกับการบดผสมทางกายภาพ (Physical mixing) กับซีโอไลท์ในสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลท์เท่ากับ 2:1 และ 4:1 เป็นต้น

#### 3.4.1 การช่อมแซม Mixed tank สำหรับการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยปกติในระดับห้องปฏิบัติการสามารถเตรียมได้แต่ในปริมาณที่น้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ จึงได้มีการนำ Mixed tank ที่มีอยู่มาใช้ในการตกตะกอนร่วมแต่พบว่า มันอยู่ในสภาพที่ใช้งานได้ทั้งส่วนของบิ๊มน้ำและตัวใบกวนจึงได้มีการเปลี่ยนบิ๊มน้ำเพื่อให้สามารถบิ๊มน้ำเข้าไปหล่อให้ Mixed tank มีความร้อนที่พอต่อการตกตะกอนร่วม และทำการล้างเพลสแตนเลสเพื่อเป็นที่ยึดของแกนใบกวนทำให้ใบกวนสามารถใช้ได้ โดยเครื่อง Mixed tank แสดงให้เห็นในรูปที่ 3.1



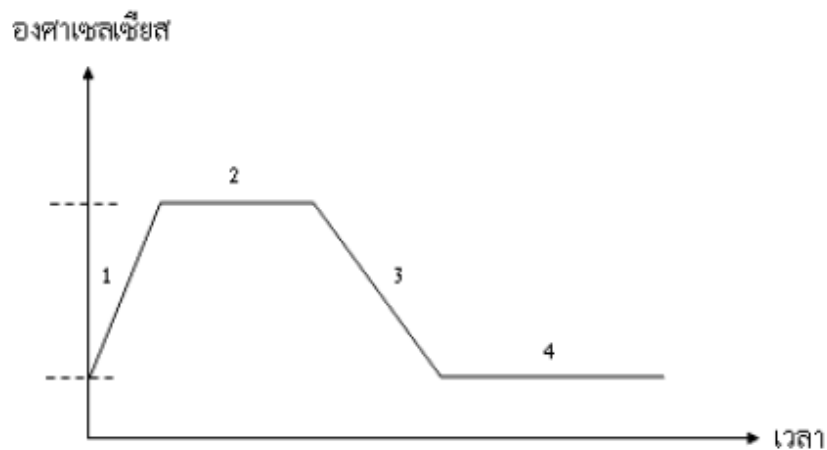
รูปที่ 3.1 Mixed tank สำหรับการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{Cu/ZnO}$ ) สกัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1โดยวิธีตกตะกอนร่วม บดผสมกับซีไอไลท์ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก เท่ากับ 2:1

1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดและซิงค์ไนเตรดละลายน้ำให้มีปริมาตร 6 ลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต) ปริมาตร 6 ลิตร
3. นำสารละลายทั้งสองถึงมาตกตะกอนพร้อมกันหยดใส่ลง mixed tank ที่บรรจุด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 7
4. พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 – 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



6. นำซีไอไลท์ ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
7. นำมาบดผสมร่วมกันอย่างละเอียดให้มีปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีไอไลท์เท่ากับ 2:1
8. บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวซ์
9. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูป 3.2



รูปที่ 3.2 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

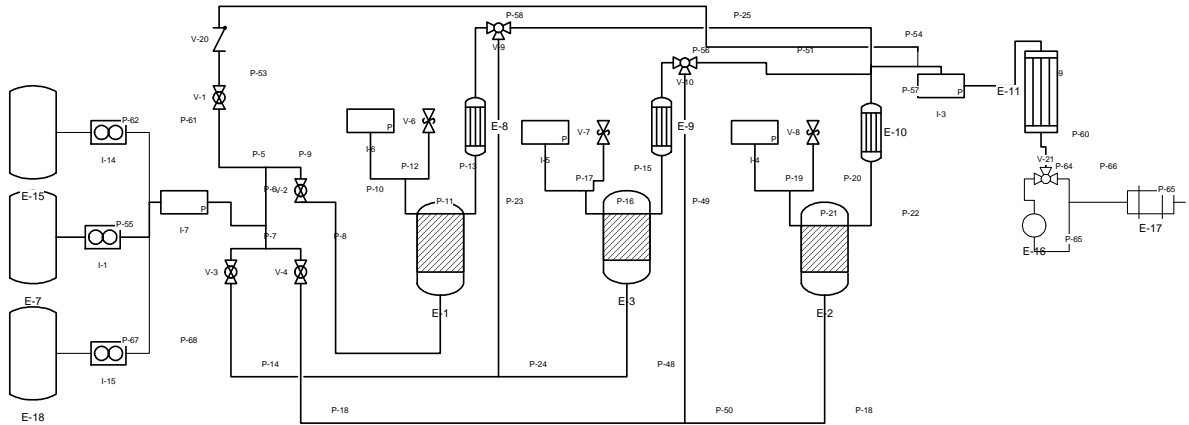
- ระยะที่ 1 แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง  
 ระยะที่ 2 แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง  
 ระยะที่ 3 แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง  
 ระยะที่ 4 แก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

### 3.5 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ

#### 3.5.1 อุปกรณ์

1. ท่อสแตนเลสขนาด 1 “
2. ท่อสแตนเลสขนาด 1/2 “
3. ท่อสแตนเลสขนาด 1/4 “
4. ท่อสแตนเลสขนาด 1/8 “
5. Union tee tube ขนาด 1/4 “
6. Union cross ขนาด 1/4 “
7. Reducing union 1/2 “ – 1/4 “
8. Reducing union 1/4 “ – 1/8 “
9. Two way ball valve ขนาด 1/4“
10. Three way ball valve ขนาด 1/4”
11. VCR face seal ขนาด 1/2 ”
12. VCR face seal silver plated gasket ขนาด 1/2 “
13. VCR face seal gasket ขนาด 1/2 “
14. Check valve ขนาด 1/4 ”
15. Filter ขนาด 1/4 “
16. High pressure relief valve ขนาด 1/4 “
17. Tube adapter ขนาด 1/4” ข้อต่อแบบ NPT
18. Mass flow controller
19. Heater
20. Cold trap
21. Digital pressure gauge
22. ชุดอุปกรณ์วัดค่าอุณหภูมิและความดัน
23. คอมพิวเตอร์

### 3.5.2 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 3.3 แผนผังของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ

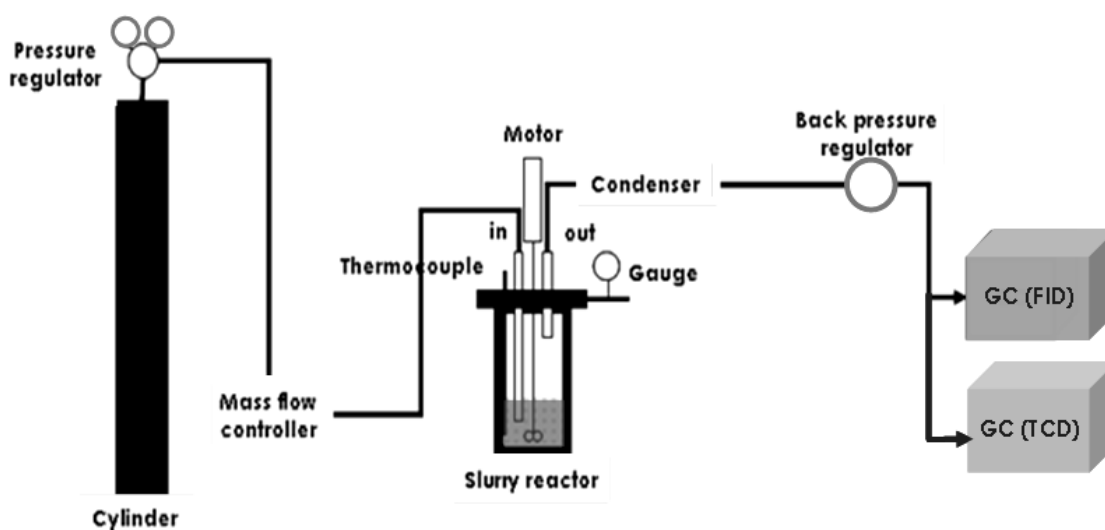
การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะได้ทำการขยายขนาดจากเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเริ่มต้นจากสายของแก๊สสารตั้งต้นซึ่งสามารถใช้แก๊สผสม หรือแก๊สแบบบริสุทธิ์ ในการสังเคราะห์ได้โดยสายแก๊สทั้งสามสายเข้าสู่ระบบโดยผ่านข้อต่อ Filter ก่อนเข้า Mass flow controller (MFC) เพื่อเป็นการกรองฝุ่นละออง หลังจากนั้นผ่าน Check valve ซึ่งหลังจากจุดนี้ได้มีการติดตั้ง Digital Pressure Gauge (DPG) เพื่อตรวจสอบความดัน ณ จุดก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่ 1 ซึ่งในการออกแบบเราได้ออกแบบให้มีเครื่องปฏิกรณ์ 3 ตัว โดยในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ก็จะมีติดตั้ง DPG ทั้งหมดทำให้สามารถรู้ได้ว่าในขณะที่เครื่องทำการสังเคราะห์อยู่นั้นในเครื่องปฏิกรณ์ มีความดันเท่าไรทั้งนี้ต้องมีการติดตั้งชุดอุปกรณ์หล่อเย็นรวมทั้ง Relief valve ด้วยเพื่อไม่ให้ความดันเกินที่ต้องการ ในการต่อเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสามนั้นได้ทำการออกแบบให้สามารถที่จะสังเคราะห์ได้ทั้งในรูปแบบอนุกรมและขนานได้ ในการสังเคราะห์แบบอนุกรมจะทำให้ความบริสุทธิ์ที่สูงแต่ปริมาณน้อย ในแบบอนุกรมส่วนแบบขนานจะให้การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ปริมาณที่มากแต่ความบริสุทธิ์ต่ำ หลังจากส่วนของเครื่องปฏิกรณ์แล้วหลังจากเครื่องปฏิกรณ์จะทำการติดตั้ง Cold trap เพื่อที่จะนำของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์ไปวิเคราะห์ดูความบริสุทธิ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ซึ่ง ณ จุดนี้ได้มีการ

เพิ่ม DPG ก่อนที่จะเข้า Back pressure regulator ที่เป็นส่วนในการควบคุมความดันของทั้งระบบ ก่อนเก็บแก๊สที่สังเคราะห์ได้หรือก่อนเข้าแก๊สโครมาโทกราฟีต่อไป

### 3.6 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สสารตั้งต้นซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของ คาร์บอนมอนอกไซด์/ไฮโดรเจน/อาร์กอน ในอัตราส่วน 48/48/4 และเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ ในเครื่องวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโครมาโทกราฟีดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยอัตราการไหลหรือความดัน ภายในระบบได้อ้างอิงจากงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อการเปรียบเทียบผลการทดลองในบางส่วน

โดยลำดับขั้นตอนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในห้องปฏิบัติการมีดังนี้



รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในห้องปฏิบัติการ

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายตามปริมาณที่กำหนดเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สตั้งต้นหลังจากนั้นปรับอัตราการไหลเป็น 40 มิลลิลิตร ต่อนาที และทำการเพิ่มความดันให้เท่ากับ 4 เมกะปาสคาล
3. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา และดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบเวลาที่ต้องการจึงลดอุณหภูมิ และความดันลง
4. ในขณะที่นั้นแก๊สสารตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับแก๊ส ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก็จะถูกนำไปวิเคราะห์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับของเหลวเช่นกัน

โดยลำดับขั้นตอนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะมีดังนี้

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายตามปริมาณที่กำหนดเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สตั้งต้นหลังจากนั้นปรับอัตราการไหลเป็น 80 มิลลิลิตร ต่อนาที และทำการเพิ่มความดันให้เท่ากับ 4 เมกะปาสคาล
3. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา และดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบเวลาที่ต้องการจึงลดอุณหภูมิ และความดันลง
4. ในขณะที่นั้นแก๊สสารตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับแก๊ส ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก็จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับของเหลวเช่นกัน

### 3.7 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษาในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์มีดังนี้

1. ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น บดตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่บดตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น 5, 10 กรัม
3. อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เช่น 80, 110 มล/นาที

4. ลักษณะการไหลในการสังเคราะห์ เช่น เครื่องปฏิกรณ์เดี่ยว, อนุกรม 2 เครื่องปฏิกรณ์ , อนุกรม 3 เครื่องปฏิกรณ์

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ฉะนั้นความสำคัญของงานวิจัยนี้จะอยู่ในส่วนของการประกอบเครื่องปฏิกรณ์รวมถึงการหาภาวะในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำให้มีประสิทธิภาพ

#### 4.1 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

เนื่องจากความต้องการพลังงานที่มีมากขึ้นในปัจจุบันทำให้เชื้อเพลิงที่ใช้กันเป็นส่วนมาก เช่น น้ำมัน กำลังจะหมดไปจึงได้มีการคิดค้นถึงพลังงานทางเลือกใหม่ๆ เพื่อมาใช้เพื่อสนองต่อความต้องการพลังงานในปัจจุบันจวบจนถึงอนาคต โดยไดเมทิลอีเทอร์ก็เป็นพลังงานทางเลือกที่มีความสำคัญ รวมถึงมีการค้นคว้าวิจัยอย่างแพร่หลายแต่ทว่าในการวิจัยส่วนมากจะเป็นในระดับท้องปฏิบัติการ ซึ่งการที่จะนำมาเข้ากระบวนการผลิตอย่างจริงจังต้องมีการขยายขนาดของการวิจัยขึ้นมาเป็นระดับตั้งโต๊ะและขยายไปจนถึงระดับนำร่องต่อไป โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบบับเบิลเบด 3 วัฏภาคคือ ของแข็ง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnO}/\text{HZSM5}$  ของเหลวที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาคือ เมทานอล และแก๊สสารตั้งต้นคือ แก๊สสังเคราะห์ ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เกิดได้จากการที่ผ่านแก๊สเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการแขวนลอยของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnO}/\text{HZSM5}$  ในเมทานอล โดยแก๊สที่ไหลผ่านเข้าไปจะทำให้เกิดฟองแก๊สขึ้นและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลอยตัวสูงขึ้นและแก๊สจะผ่านขึ้นไปเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขยับตัวขึ้นไปซึ่งการเกิดแบบนี้จะเป็นการเกิดฟลูอิดไอเซชัน จากการวางโครงร่างในการประกอบเครื่องและจะได้ผลดังนี้

#### 4.1.1 การวางระบบข้อต่อวาล์ว

ในการประกอบเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต้องทำการ  
ลิสต์รายชื่อข้อต่อที่ทำหน้าที่ต่างๆ เช่น ในระบบการไหลของแก๊สเริ่มต้น ต้องใช้ตัวกรองฝุ่นก่อนเข้า  
เครื่องควบคุมอัตราการไหล จากนั้นติดตั้ง check valve เพื่อความปลอดภัยในการเพิ่มอัตราการไหล  
ให้กับระบบ ช่วงที่แก๊สสารตั้งต้นเข้ามาผสมกัน ณ จุดนี้ต้องติดตั้ง Digital pressure gauge สำหรับ  
วัดความดัน ณ จุดนี้ก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ต่างๆ ในการสังเคราะห์สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งในแบบ  
อนุกรม และแบบขนาน เพื่อความหลากหลายในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ส่วนที่สำคัญในระบบ  
การสังเคราะห์คือความดันภายในระบบในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ต้องมีการติดตั้ง Relief valve เพื่อปิด  
กั้นความดันในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ไม่สูงเกินที่ตั้งเอาไว้โดยในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ต้องมีส่วน  
ของการควบแน่นเพื่อไม่ให้เมทานอลที่เป็นตัวทำละลายภายในระบบระเหยออกไปจากระบบการ  
สังเคราะห์จึงต้องมีการติดตั้งในส่วนนี้ด้วย และนอกเหนือจากนั้นการที่จะทำให้ความดันในระบบมี  
ค่าประมาณ 4 เมกะปาสคาล ต้องติดตั้ง Back pressure regulator เพื่อทำให้ความดันทั้งระบบมีค่า  
เท่าที่ต้องการถ้าระบบมีความดันมากเกินไปก็จะทำการปล่อยแก๊สออกเพื่อให้ความดันเท่ากับที่ตั้งค่าไว้  
จากนั้นเก็บแก๊สเพื่อนำไปทำการวิเคราะห์ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป โดยรูปของเครื่อง  
ปฏิกรณ์ที่ทำการประกอบจะเป็นดังแสดงในรูปที่ 4.1





รูปที่ 4.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ

อีกทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสามที่เราทำการประกอบขึ้นนั้น แต่ละส่วนจะมีการติดตั้ง Relief valve อยู่ด้วยแต่ยังไม่มีการปรับตั้งค่าจึงต้องทำการปรับตั้งค่าโดยเอาข้อต่อของ Relief valve ต่อเข้ากับถังแก๊สแล้วทำการเพิ่มความดันของถังแก๊สเข้าไป เป็น 1, 2, 3, 4 จนกระทั่งถึง ประมาณ 5 เมกะปาสคาล โดยปรับ Relief valve ให้ได้ค่าตามต้องการที่ 5 เมกะปาสคาล และในส่วนของ Back pressure regulator ก็เช่นเดียวกันการปรับทำคล้ายๆ การปรับ relief valve แต่ส่วนนี้ สำคัญ เนื่องจากจะเป็นส่วนที่ทำให้การสังเคราะห์นั้นเกิดได้ที่ความดันที่ต้องการคือ 4 เมกะปาสคาล

#### 4.1.2 การทดสอบการรั่วของระบบ

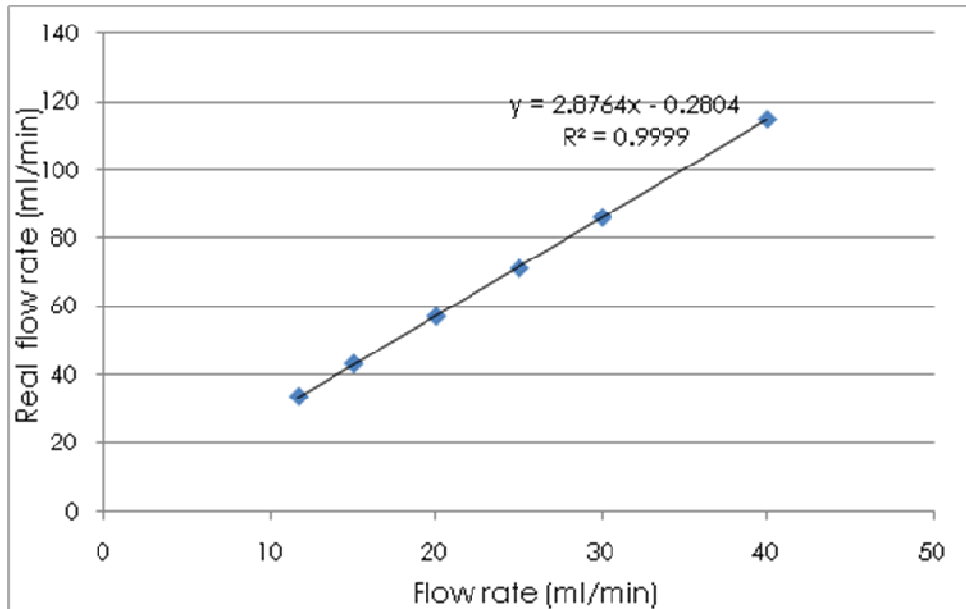
การทดสอบการรั่วของระบบเครื่องปฏิกรณ์จะทำหลังจากการประกอบเครื่องปฏิกรณ์เสร็จสิ้นแล้วโดยใช้แก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมมาใช้ในการทดสอบทำการเพิ่มความดันของแก๊สไนโตรเจนจาก 1 เมกะปาสคาลไปจนถึง 3 เมกะปาสคาล ซึ่งความดันระดับนี้ใกล้เคียงกับสภาวะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในงานวิจัยของนี้คือ 4 เมกะปาสคาล โดยความดันแต่ละระดับที่เพิ่มเพื่อตรวจสอบการรั่วของระบบ จะทำการปล่อยทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อให้แน่ใจว่าระบบไม่มีการรั่วไหลแล้ว หลังจากนั้นจะเปลี่ยนแก๊สจากไนโตรเจนไปเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่จะใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยจะเพิ่มความดันไปเป็น 4 เมกะปาสคาล และจนถึง 5 เมกะปาสคาล เพื่อให้ระบบมีความปลอดภัยต่อการใช้งานจริงๆ ไม่เป็นอันตรายต่อบุคคลอื่นๆ



รูปที่ 4.2 แสดงการทดสอบการรั่วของแก๊สในระบบ

#### 4.1.3 การหา calibration curve ของ mass flow controller

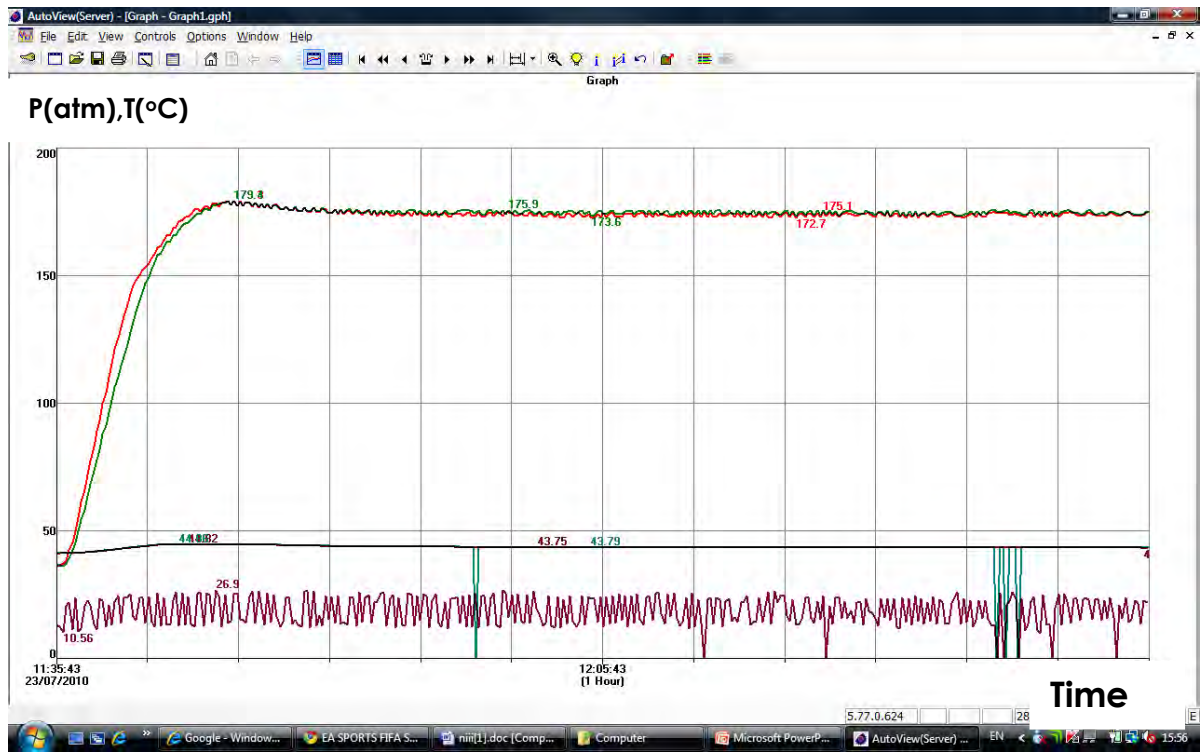
เครื่องควบคุมอัตราการไหลโดยมวล หรือ mass flow controller ที่นำมาใช้ต้องทำ calibration ก่อนการนำมาใช้เนื่องจาก MFC แต่ละอันจะมีความจำเพาะเจาะจงกับแก๊สที่ได้ใช้เป็น สมมุติฐานในการออกแบบ โดยเครื่องควบคุมอัตราการไหลโดยมวลที่นำมาใช้นั้นได้ถูกออกแบบ ภายใต้งै๊สไนโตรเจนในการใช้งานกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บริสุทธิ์ ทำให้เมื่อนำมาใช้กับแก๊สสังเคราะห์ จะทำให้ค่าอัตราการไหลที่กำหนดและค่าอัตราการไหลที่จริงมีค่าแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่ง แสดง Calibration curve ของเครื่องควบคุมอัตราการไหลโดยมวลของแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งจะช่วยให้ สามารถควบคุมค่าอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ได้ตามต้องการ โดยการทำให้ Calibration curve นั้นเราจะทำโดยเปลี่ยนอัตราการไหลหลายๆ ค่าที่เครื่องควบคุมอัตราการไหลเป็น 10, 15, 20, 25, 30 มล/นาที และทำการจับเวลาของฟองอากาศที่ไหลผ่านอุปกรณ์วัดอัตราการไหลจริง และจับเวลา หลังจากนั้นนำเวลาที่จับได้มาคำนวณหาอัตราการไหลจริงๆ ของแต่ละค่าอัตราการไหลตามเครื่อง ควบคุมอัตราการไหล โดย Calibration curve ที่ได้จะแสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 Calibration curve ของเครื่องควบคุมอัตราการไหล

#### 4.1.4 การติดตั้งเครื่องเปลี่ยนสัญญาณจากเครื่องรับสัญญาณเข้าสู่คอมพิวเตอร์

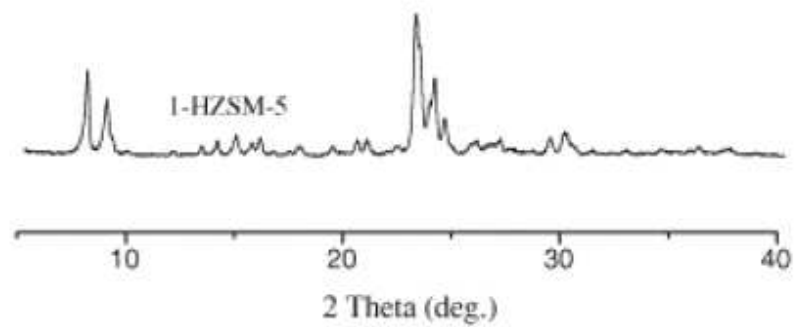
เพื่อให้ทราบถึงการเปลี่ยนความดันและอุณหภูมิขณะทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จึงต้องมีการติดตั้งเครื่องเปลี่ยนสัญญาณจากเครื่องรับสัญญาณ เช่น เทอร์โมคัปเปิล digital pressure gauge เข้าสู่คอมพิวเตอร์เพื่อเก็บข้อมูลการเปลี่ยนแปลง ณ เวลาต่างๆ ซึ่งสามารถเก็บค่าและสามารถแสดงเป็นกราฟเพื่อให้เห็นถึงความเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนโดยใช้โปรแกรม Auto view ในการเก็บค่าโดยแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.4 เป็นกราฟข้อมูลในขณะที่ทำการทดลองโดยแกน x เป็นแกนของเวลา และแกน y เป็นแกนของอุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ ) และความดัน (bar) การเก็บค่าอาจจะมี การผิดพลาดเล็กน้อยจากการวัดแต่เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้



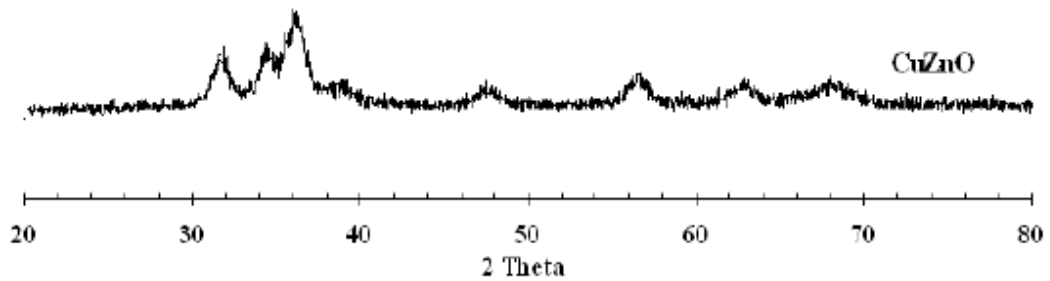
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงอุณหภูมิและความดันโดยโปรแกรม Auto view

## 4.2 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.1 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

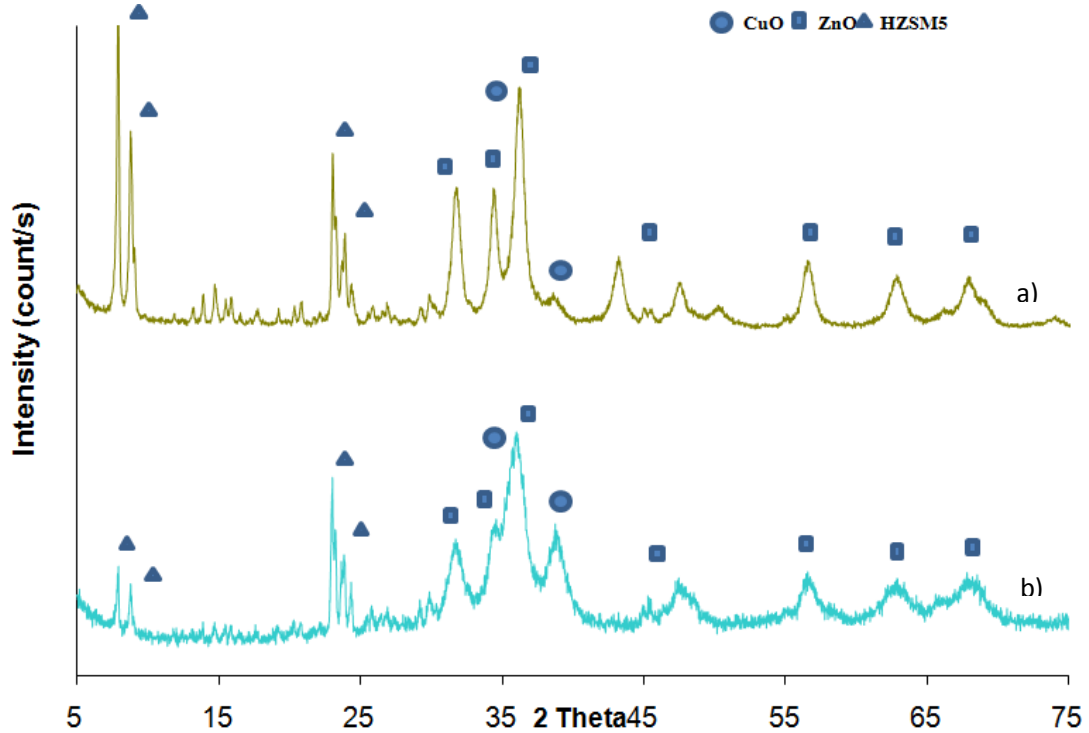


รูปที่ 4.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD [34]



รูปที่ 4.6 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XRD รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่าพีคหลักของ H-ZSM5 ขึ้นที่ช่วง  $2\theta$  8, 9, 23, 24 และ 25 ดังรูป ส่วนรูปที่ 4.6 แสดงโครงสร้างของ CuZnO ที่เตรียมเพื่อใช้ผสมกับซีโอไลต์ทดสอบด้วยวิธีเดียวกันพบว่าพีคที่แสดงผลึกของ CuO จะขึ้นที่ค่า  $2\theta$  เท่ากับ 35 และ 39 ส่วนพีคที่แสดงถึง ZnO จะขึ้นที่ค่า  $2\theta$  เท่ากับ 32, 34, 48, 56, 63 และ 68



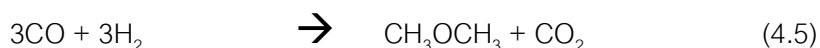
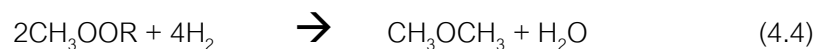
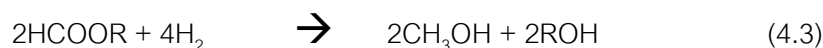
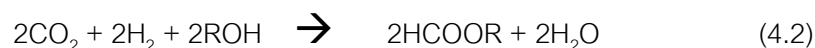
รูปที่ 4.7 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีการเตรียมที่ต่างกันทดสอบด้วยเทคนิค XRD [ a) CuZnO(เตรียมด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนต)/HZSM5, b) CuZnO(เตรียมด้วยโซเดียมคาร์บอเนต)/HZSM5 ]

จากรูป 4.7 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่เตรียมโดยวิธีบดผสมแบบกายภาพจะมีลักษณะรูปหลักคือ มีพีคที่แสดงความเป็นผลึกของซีโอไลท์ชนิด HZSM5 ขึ้นที่  $2\theta$  ประมาณ 8, 9, 23 และ 24 พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ CuO ขึ้นที่  $2\theta$  ประมาณ 36 และ 39 พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ ZnO ขึ้นที่  $2\theta$  ประมาณ 32, 34, 36, 48, 57, 63 และ 68 ซึ่งลักษณะพีคดังกล่าวนี้ขึ้นในช่วงของค่า  $2\theta$  เดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO และซีโอไลท์ชนิด HZSM5 บริสุทธิ์ในกรณีที่ยังไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกัน รวมทั้งยังพบว่าพีคดังกล่าวมีแนวโน้มที่เหมือนกันในทุกสัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO/HZSM5 ด้วย นอกจากนี้เมื่อเราพิจารณาที่ตัวพีคเรอร์เซอร์ที่นำมาใช้ในการตกตะกอนจะเห็นได้ว่าการตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตจะให้ผลึกของ

คอปเปอร์ที่เล็กกว่าการตกตะกอนโดยใช้ไฮเดียมคาร์บอเนต ซึ่งเห็นได้จากพีคของคอปเปอร์ที่ 2θ เท่ากับ 39

#### 4.3 การวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยปกติสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งการสังเคราะห์ที่ภาวะดังกล่าวเสี่ยงต่อการเกิดอันตรายได้โดยง่ายสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ก็เช่นเดียวกัน ดังนั้นเราจึงได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำลงและนอกจากนั้นแล้วยังได้เน้นไปที่การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงซึ่งถือเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวอีกด้วย การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลท์ชนิด HZSM5 ทำงานร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งเป็นบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยากรดหรือซีโอไลท์ชนิด HZSM5 และในระบบของการสังเคราะห์นี้ยังมีการใช้ตัวทำละลายร่วมเร่งปฏิกิริยาหรือแอลกอฮอล์เพื่อช่วยในเรื่องอุณหภูมิของปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการสังเคราะห์เมทานอล โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการ 4.1 – 4.5

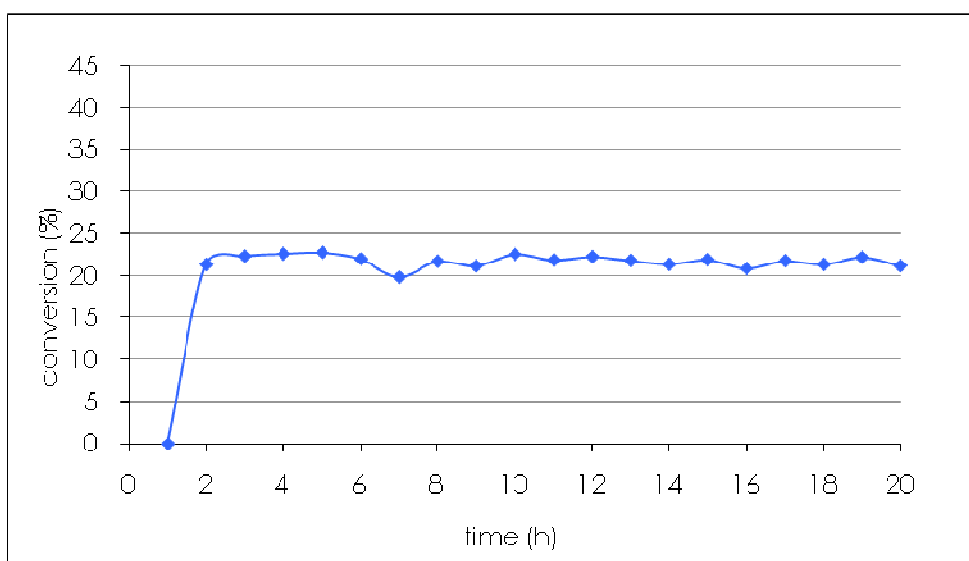


การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงนั้นอย่างที่กล่าวไว้แล้วว่าจะมีปฏิกิริยาหลักแบ่งได้เป็น 2 ส่วนแบ่งตามหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดที่ผสมกันอยู่ โดยในส่วนแรกเป็นส่วนของการผลิตเมทานอล (สมการที่ 4.1 – 4.3) และในส่วนหลังเป็นการใช้เมทานอลในการเกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมทิลอีเทอร์ (สมการที่ 4.4) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในทั้ง 2 ส่วนนั้นจะพบว่าปฏิกิริยาในส่วนของการเกิดเป็นเมทานอลนั้นมีหลายขั้นตอนจึงเกิดความยุ่งยากและทำให้อัตราการ



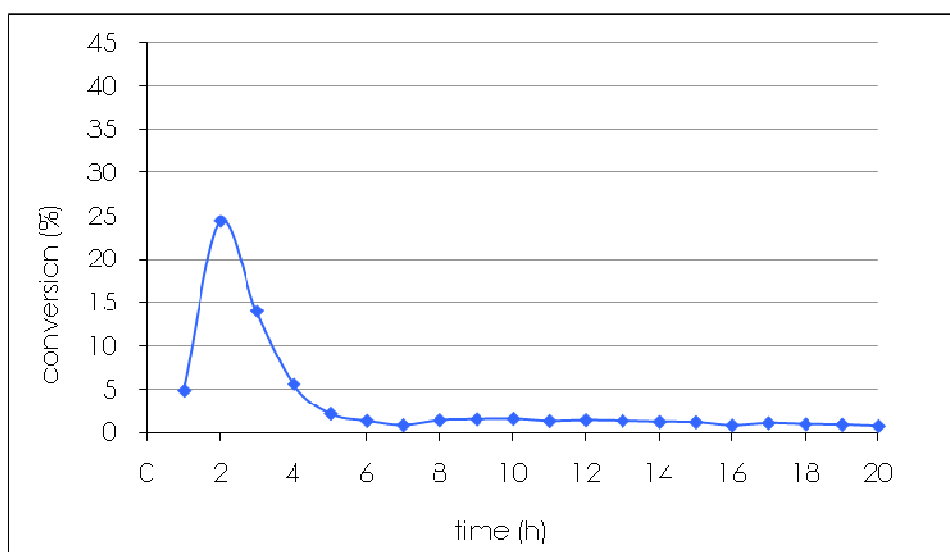
ผลที่นั่นเกิดขึ้นได้ช้ากว่าปฏิกิริยาในส่วนของคาร์ไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นเกิดไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าเพราะเป็นปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียว ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาในส่วนของสารสังเคราะห์เมทานอลนั้นถือเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยาโดยรวม จากสมการต่างๆ จะพบว่า สมการ 4.2 เป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอสเตอร์ เอสเตอร์ดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกลายเป็นเมทานอลดังสมการ 4.3 และเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ดังสมการ 4.4 ในที่สุด โดยตลอดเวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ นั้นจะมีปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟิเคชันดังสมการ 4.1 เกิดร่วมอยู่ด้วย แอลกอฮอล์ที่ใช้ในระบบนั้นเพื่อเป็นตัวทำลายสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งและจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยคือช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันได้โดยง่าย ซึ่งปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันนั้นมักเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำและปฏิกิริยานี้เองที่ส่งผลให้การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำลงด้วย โดยชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นได้เลือกโดยเน้นเพื่อประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย ทั้งนี้เนื่องจากหากนำไปใช้ในโรงงานจริงกระบวนการแยกผลิตภัณฑ์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์นั้นมีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูงนั่นเอง

จากการวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอย โดยมีภาวะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์คือ ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา (CuZnO/HZSM5(2:1)) 1 กรัม ปริมาณเมทานอล 40 มิลลิลิตร แก๊สสารตั้งต้น CO:H<sub>2</sub>:Ar สัดส่วน 48:48:4 ซึ่งจากการทดสอบทำให้ได้ค่าของร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.8



**รูปที่ 4.8** แสดงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมในระดับห้องปฏิบัติการทดสอบที่ภาวะ  $\text{CO:H}_2\text{:Ar}$  สัดส่วน 48:48:4 อัตราการไหล 40 มล/นาที่, 4 เมกะปาสคาล,  $170^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuZnO/HZSM-5}$  (2:1) 1 g (เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับห้องปฏิบัติการ), เมทานอล 40 มล/นาที่, เครื่องปฏิกรณ์แบบแวนดอยใน ห้องปฏิบัติการ.

จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ชั่วโมงที่ 3 เป็นต้นไป โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าร้อยละ 23 โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับห้องปฏิบัติการนั้นจะเตรียมทีละ 10 -15 กรัม แต่ในระดับเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเราเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทีละ 50-100 กรัม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากเครื่อง mixed tank เมื่อนำมาทำสอบในระดับห้องปฏิบัติการ จะให้ผลดังในรูปที่ 4.9



**รูปที่ 4.9** แสดงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมในระดับเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะทดสอบที่ภาวะ  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{Ar}$  สัดส่วน 48:48:4 อัตราการไหล 40 มล/นาที, 4 เมกะปาสคาล,  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CuZnO}/\text{HZSM-5}$  (2:1) 1 g (เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับห้องปฏิบัติการ), เมทานอล 40 มล/นาที, เครื่องปฏิกรณ์แบบแขวนลอยในห้องปฏิบัติการ.

จากการทดสอบในระดับห้องปฏิบัติการของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก mixed tank แสดงดังรูปที่ 4.9 ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนในชั่วโมงที่ 2 มีค่าสูงถึงร้อยละ 25 แต่ทว่าในชั่วโมงต่อไปหลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนมีค่าต่ำลงมาก ทั้งนี้เป็นเพราะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใน mixed tank เป็นระบบที่ใหญ่ซึ่งความเร็วรอบของใบพัดในการผสมสารระหว่างการตกตะกอนมีความเร็วต่ำกว่าในระดับห้องปฏิบัติการมาก และอีกสาเหตุที่สำคัญ คือ การล้างทำความสะอาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำได้ยากกว่าเนื่องจากมีปริมาณมาก ซึ่งโดยปกติในการล้างทำความสะอาดนั้นต้องทำการกำจัดธาตุ Na ออกให้หมด เพราะ Na ที่ตกค้างจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าความว่องไวที่ต่ำลง จึงได้ทำการตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนตซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้เมื่อกรองแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะทำให้ไม่มีการตกค้างของแอมโมเนียเลย และได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเหมือนกับการล้างตะกอนในระดับห้องปฏิบัติการเมื่อเตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนต

โดยจากการวิเคราะห์การการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ FID เพื่อวิเคราะห์ถึงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5 โดยทดสอบในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์เช่นเดียวกับการทดสอบร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ผลดังตารางที่ 4.1

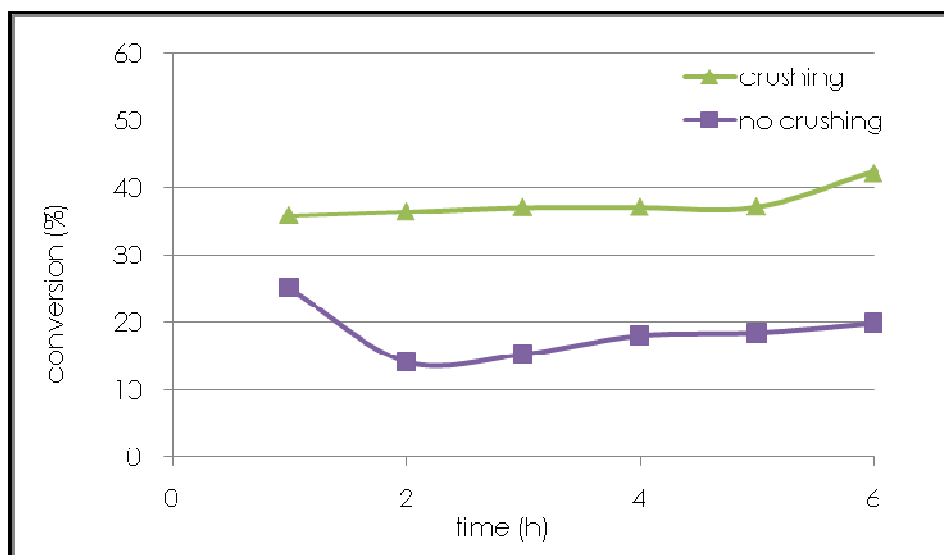
**ตารางที่ 4.1** ผลการวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในห้องปฏิบัติการ

ตัวทำละลาย	ร้อยละการเลือกเกิด	
	DME	CO <sub>2</sub>
เมทานอล	67	33

ซึ่งจากการวิเคราะห์ร้อยละการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ในระดับห้องปฏิบัติการคาดว่าจะมีค่าเท่ากับในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ระดับตั้งโต๊ะ

#### 4.3.1 ผลของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ณ สภาวะการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 5 กรัม เมทานอล 150 มิลลิลิตร อัตราการไหลของสารตั้งต้น 80 มล/นาที่ อุณหภูมิ 170 °C ความดัน 4 เมกะปาสคาล โดยทำการทดลองสองแบบคือ นำตัวเร่งปฏิกิริยามาบดก่อนทำการสังเคราะห์ กับไม่บดตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการสังเคราะห์ (350-750  $\mu\text{m}$ ) ผลจากการทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แสดงในรูปที่ 4.10

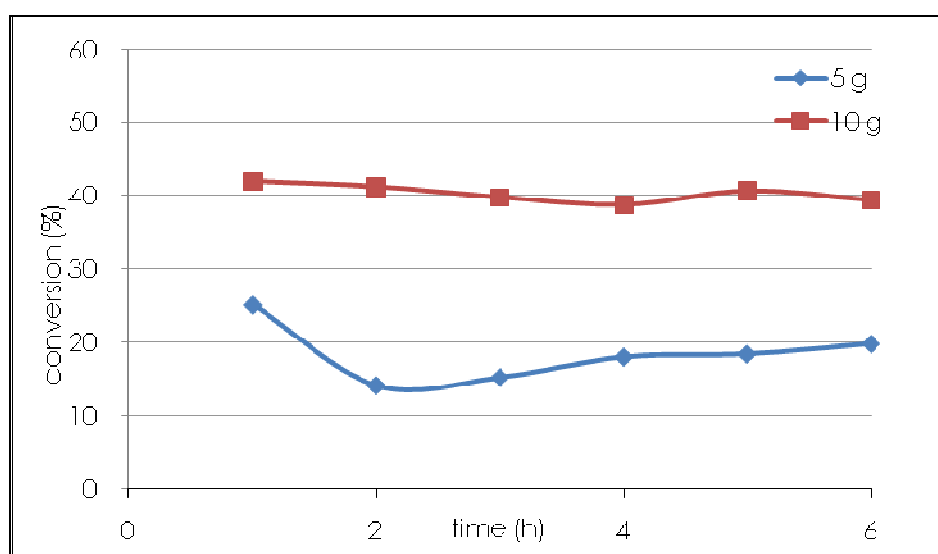


รูปที่ 4.10 ผลของขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาทีความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์- HZSM 5(2:1) 5 กรัม ( —■— ไม่บดตัวเร่ง, —▲— บดตัวเร่ง (350-750  $\mu\text{m}$ ))ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ.

จากกราฟจะเห็นได้ว่าการบดตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากกว่าเพราะการบดตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์กับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้การถ่ายโอนมวลสารในการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น เนื่องมาจากการบดจะทำให้  $\text{Cu}^0$  ซึ่งเป็นส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้มากขึ้นจึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากขึ้นตามไปด้วย

### 4.3.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 การเพิ่มของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้นเนื่องจากการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปในการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์มากขึ้น



**รูปที่ 4.11** ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที่ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5(2:1). ( —♦— ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม, ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม)ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ.

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ปริมาณ 5 กรัม จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 19 แต่ถ้าทำการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีปริมาณเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากขึ้นตามลำดับ ทั้งนี้

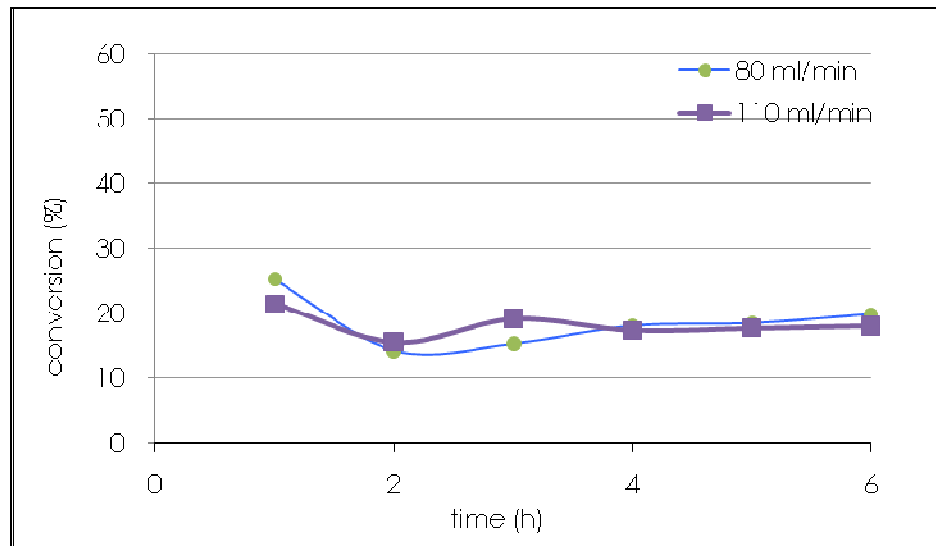
เนื่องมาจากปริมาณของCuZnO ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนั้นเพิ่มขึ้นเกือบเท่าตัวทำให้เกิดการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปในการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์มากขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นก็ทำให้พื้นที่ผิวในการสัมผัสกับแก๊สสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยามากขึ้นด้วย แต่จากรูปยังพบว่าปริมาณของ HZSM5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเดียวกันที่เพิ่มขึ้นเป็นเท่าตัวจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่รวดเร็วมากยิ่งขึ้นเช่นกัน โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 มีค่าร้อยละ 40 ซึ่งแนวโน้มในการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น

#### 4.3.3 ผลของอัตราการไหล

อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์มีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นหรือน้อยลง เนื่องจากอัตราการไหลที่เร็วขึ้นจะทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยามีน้อยลง จากรูปที่ 4.12 แสดงถึงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยอัตราการไหลที่ 80 มล/นาที่ กับ 110 มล/นาที่

จากรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าอัตราการไหลมีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากอัตราการไหลที่ช้าจะทำให้แก๊สสังเคราะห์ที่ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์มีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาได้นานกว่าอัตราการไหลที่เร็วขึ้น แต่ทว่าในช่วงแรกค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของทั้งสองอัตราการไหลมีสูงมากเป็นเพราะว่าในช่วงก่อนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต้องมีการอัดความดันเข้าไปในระบบให้มีค่า 4 เมกะปาสคาล ในช่วงนี้จะทำการเปิดเครื่องควบคุมอัตราการไหลเต็มๆ เพื่อให้ระบบเพิ่มความดันได้อย่างรวดเร็วและเมื่อระบบมีความดันใกล้ที่เราต้องการเราจึงทำการปรับเครื่องควบคุมการไหลให้มีค่าเท่ากับที่ต้องการเครื่องปฏิกรณ์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นแบบบับเบิลเบด ในช่วงที่มีการอัดความดันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่เหมือนเป็นเม็ดเบดก็จะมีการกระจายตัวสูง และในเวลาที่เราปรับความดันลงมาที่ปกติตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวก็จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นโดยในอัตราการไหลที่ 80 มล/นาที่ จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าการทดลองที่อัตราการไหล 110 มล/นาที่ แต่ทว่าการดำเนินไปของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้อัตราการไหลดังที่แสดงในรูปที่ 4.12 อาจจะทำให้

ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่กระจายตัวเท่าที่ควรร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงมีค่าลดลงตามลำดับ



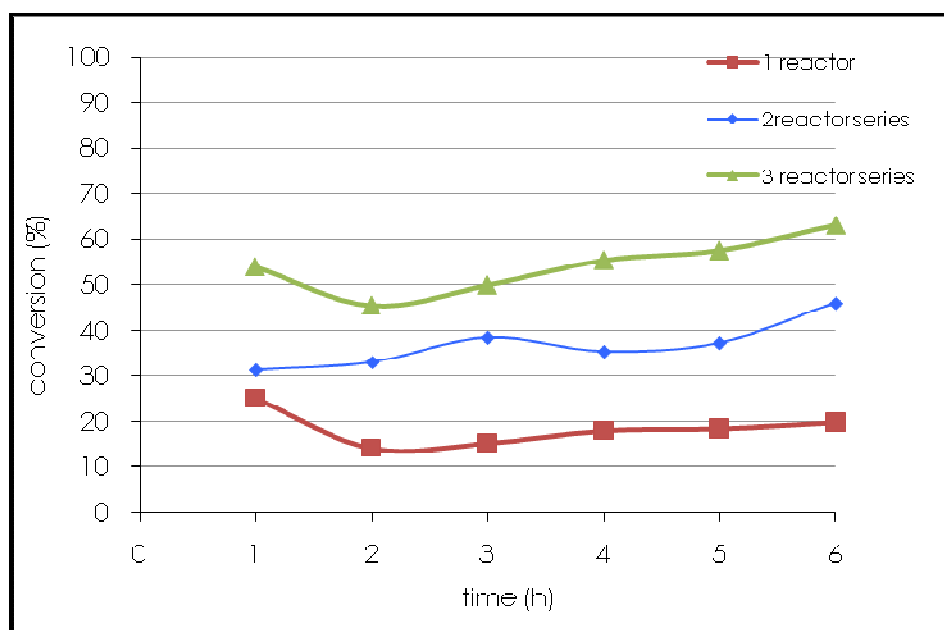
**รูปที่ 4.12** ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อเวลาที่ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5(2:1) 5 กรัม. ( ● อัตราการไหล 80 มล/นาที, ■ อัตราการไหล 110 มล/นาที ) ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ.



#### 4.3.4 ผลของลักษณะการไหล

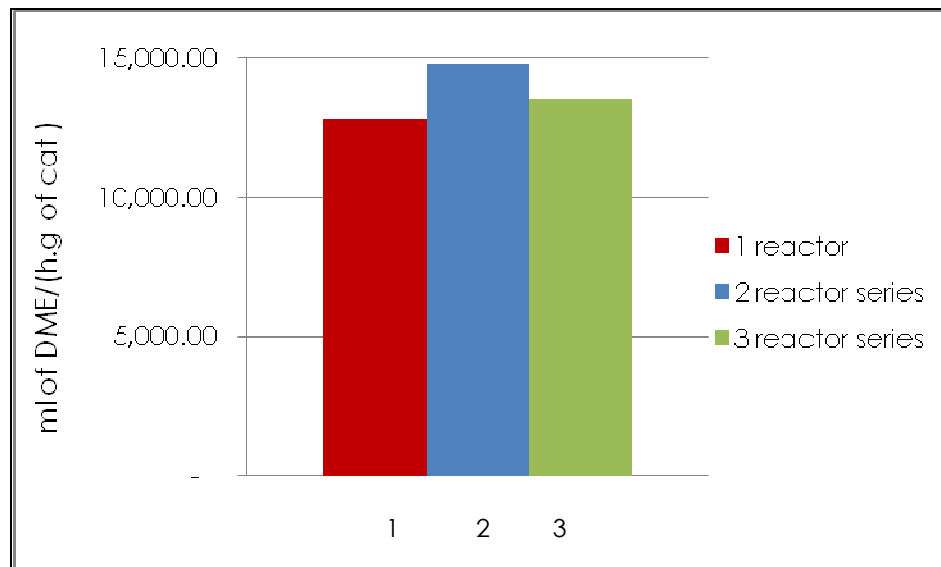
##### 4.3.4.1 แบบอนุกรม

ลักษณะการไหลของเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุกรมจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าเครื่องปฏิกรณ์เดี่ยว ดังที่เห็นในรูปที่ 4.13 ซึ่งแสดงถึงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์เดี่ยว เครื่องปฏิกรณ์คู่ และ เครื่องปฏิกรณ์สามเครื่อง โดยการเพิ่มของร้อยละการเปลี่ยนจะมีค่ามากขึ้นถ้าเครื่องปฏิกรณ์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีมากขึ้นทั้งนี้เนื่องจากการต่อแบบอนุกรมจะทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีค่ามากขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของแก๊สสังเคราะห์กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ โดยเมื่อเวลาในการสัมผัสของแก๊สสังเคราะห์กับตัวเร่งปฏิกิริยามีมากขึ้นนั้นจะทำให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาการสังเคราะห์เกิดได้ดีขึ้น โดยจะอธิบายให้เห็นภาพได้ดังนี้ เมื่อแก๊สสังเคราะห์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ตัวแรกจะทำให้แก๊สที่ส่งผ่านมาจากเครื่องปฏิกรณ์ตัวแรกมีปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำลงเนื่องจากถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดังนั้นแก๊สสังเคราะห์ที่ผ่านมาจากเครื่องปฏิกรณ์แรกนั้นก็เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ตัวที่สองแล้วก็จะเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อไปก็จะทำให้แก๊สสังเคราะห์ที่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ตัวที่สองมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงไปอีกจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์และการดำเนินไปของปฏิกิริยาก็จะเป็นในลักษณะนี้ต่อไปในเครื่องปฏิกรณ์ถัดไป จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากขึ้นตามลำดับ



รูปที่ 4.13 ผลของลักษณะการไหลแบบอนุกรมของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาทีความดัน เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5 (2:1) 5 กรัม. (—■— เครื่องปฏิกรณ์เดี่ยว, —◆— เครื่องปฏิกรณ์คู่แบบอนุกรม, —▲— เครื่องปฏิกรณ์สามแบบอนุกรม)ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ.

จากรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของร้อยละการเปลี่ยนเมื่อมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์มากขึ้นตามลำดับแต่พบว่าเมื่อเรานำอัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในหนึ่งชั่วโมงมาเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ดังในรูปที่ 4.14

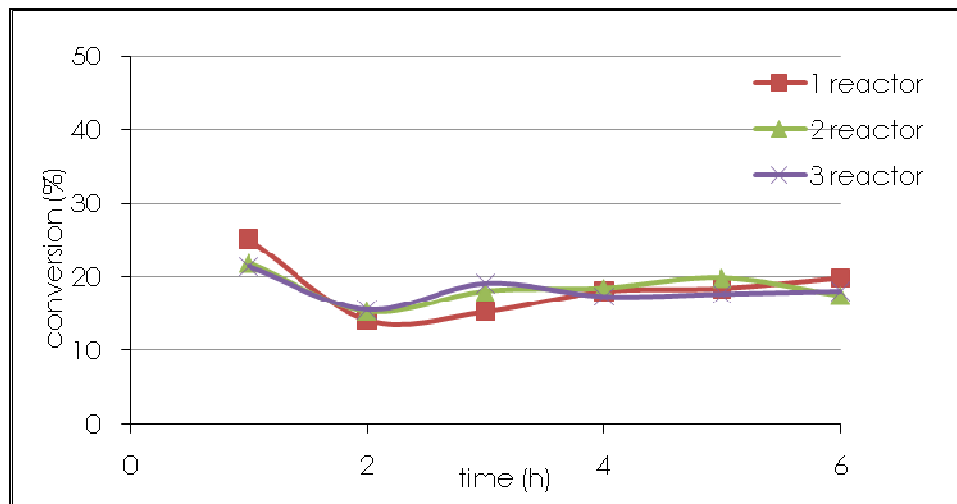


**รูปที่ 4.14** อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5 ในลักษณะการไหลแบบอนุกรม

จากรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นถึงอัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อชั่วโมงเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5 ซึ่งเมื่อมีการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์จะทำให้อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อชั่วโมงเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นกว่าเครื่องปฏิกรณ์เดียว

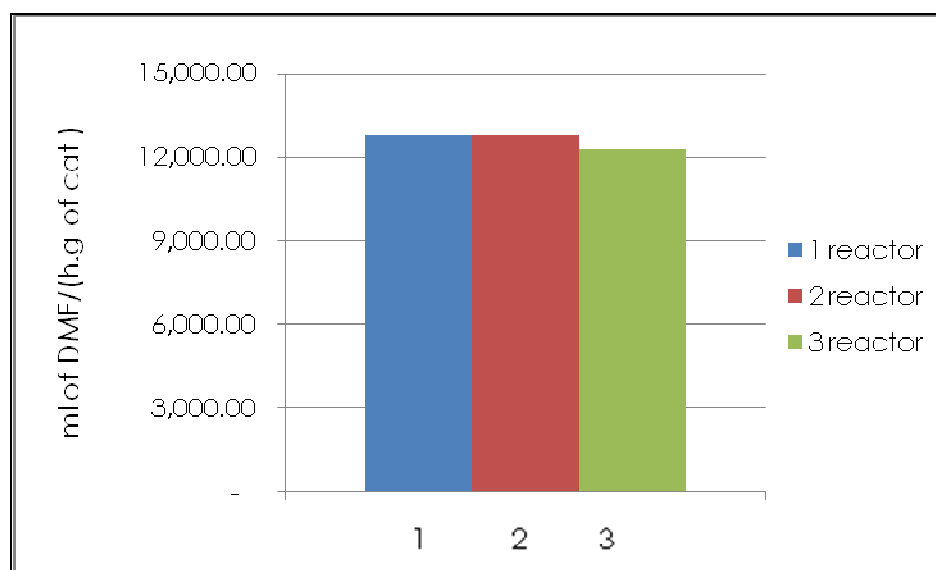
#### 4.3.4.2 แบบขนาน

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะโดยสังเคราะห์แบบขนานจะแสดงผลของร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ตามรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ผลของลักษณะการไหลแบบขนานของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาทีความดัน เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-HZSM5 (2:1) 5 กรัม. ( —■— เครื่องปฏิกรณ์เดี่ยว, —▲— เครื่องปฏิกรณ์คู่แบบขนาน, —×— เครื่องปฏิกรณ์สามแบบขนาน) ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ตั้งโต๊ะ.

จากรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นถึงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะโดยลักษณะการไหลแบบขนาน การสังเคราะห์ในลักษณะการไหลแบบนี้จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกันในการดำเนินการสังเคราะห์เนื่องจากในและเครื่องปฏิกรณ์จะมีสถานะในการสังเคราะห์ที่เหมือนกันทำให้ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นได้ผลใกล้เคียงกัน โดยผลที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ 1 เครื่อง จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ 2 เครื่องและ 3 เครื่อง ตามลำดับ โดยการสังเคราะห์ในรูปแบบขนานจะให้อัตราการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ในปริมาณที่มากเนื่องจากปริมาณแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีปริมาณที่มากกว่าในการผลิตแบบอนุกรม



รูปที่ 4.16 อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-  
HZSM5 ในลักษณะการไหลแบบขนาน

จากรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นถึงอัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อชั่วโมงเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์- HZSM5 ซึ่งเมื่อมีการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์โดยทำการสังเคราะห์ในรูปแบบขนาน ซึ่งจะทำให้อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อชั่วโมงเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากว่าในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์มีสถานะในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่เหมือนกัน จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์รวมถึง อัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของการประกอบเครื่องปฏิกรณ์ และส่วนของการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

##### 5.1.1 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

การประกอบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ เกิดจากการวางแผนผังของเครื่องปฏิกรณ์ให้สามารถใช้ได้ทั้งในแบบ อนุกรม และขนาน ซึ่งเป็นการเพิ่มผลผลิตและความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

##### 5.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยแก๊สสังเคราะห์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuZnO}(1:1)/\text{HZSM5}$  ในสัดส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก สามารถสรุปผลได้ดังนี้

###### 5.1.2.1 ผลของคุณสมบัติทางกายภาพ

การบดตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 42

###### 5.1.2.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ

### 5.1.2.3 ผลของอัตราการใช้ไฟ

การเพิ่มของอัตราการใช้ไฟทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดได้ไวซึ่งเป็นผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง

### 5.1.2.4 ผลของลักษณะการใช้ไฟ

#### 5.1.2.4.1 แบบอนุกรม

การส่งเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ 3 เครื่องโดยให้ไฟแบบ อนุกรม จะให้การเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดที่ประมาณ 63

#### 5.1.2.4.2 แบบขนาน

การส่งเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยแบบขนานจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกันที่ประมาณ 19

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ขณะทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการส่งเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ควรทำการทดลองด้วยความไม่ประมาทเนื่องจากการส่งเคราะห์ทำที่อุณหภูมิสูง
2. ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการส่งเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ควรล้างตะกอนให้สะอาดเพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความว่องไวต่อการส่งเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
3. ควรมีการตรวจสอบระบบการส่งเคราะห์อย่างต่อเนื่องว่ามีกรั่วไหลแก๊สที่ใช้ในการส่งเคราะห์หรือไม่

4. ในการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์มีการใช้ตัวทำละลายเป็นเมทานอลซึ่งขณะทำการเติมเมทานอล ควรสวมถุงมือและแว่นตาเพื่อป้องกันอันตรายจากสารเคมี
5. ควรมีการติดตั้งเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีในการเก็บค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั่วโมงรวมถึงวิเคราะห์การเลือกเกิดของเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์ได้



## รายการอ้างอิง

- [1] Pengmei, L., Zhenhong, Y., Chuangzhi, W., Longlong, M., Yong, C. and Noritatsu, T. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. Energy Conversion and Management 48 (2007) :1132–1139.
- [2] Maschio, G., Lucchesi, A., and Stoppato, G. Production of syngas from biomass. Bioresource technology 48 (1994):119 – 126.
- [3] ประพันธ์ คุชฌราธา, เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน, [ออนไลน์], 2551, แหล่งที่มา:<http://www.vcharkarn.com/varticle/37774>[2553, สิงหาคม].
- [4] วนิดา, พลังงานทดแทน, [ออนไลน์], 2549. แหล่งที่มา:[http://www.vrclassicar.com/content/sub\\_energy.php](http://www.vrclassicar.com/content/sub_energy.php) [2553, สิงหาคม].
- [5] Satterfield, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 2nd ed. USA: McGraw-Hill (1991).
- [6] Probst, Ronald F. and Hick Edwin R. Synthetic fuels. 1st ed. McGraw-Hill (1982).
- [7] Zhao, Y., Huang, Z., Zhang, K., Li, S. Fuel Processing Technology 88 (2007): 137-142.
- [8] Liu, X.M., Lu, G.Q., Yan, Z.F., and Beltramini, J. Recent Advance in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003): 6518-6530.
- [9] Shiraz petrochemical complex, Operating and technical data of methanol plant, Shiraz, Iran (2004).
- [10] Herman, R.G., Klier, K., Simmons, G.W., Finn, B.P., Bulko, J.B., and Kobylinski, T.P. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>. Journal of catalysis 56 (1979): 408.

- [11] Ushikoshi, K., Mori, K., Watanabe, T., Takeuchi, M., Saito, M. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in a bench-scale test plant. Applied Organometallic Chemistry 14,12 (2000):819-825.
- [12] Ohno, Y., Yagi, H., Inoue, N., Okuyama, K., Aoki, S. Preprint of the 213<sup>th</sup> ACS National Meeting, Division of Fuel Chemistry American Chemical Society, Sanfran 42-1 (1997).
- [13] Ohno, Y. Recent situation and future development of DME direct synthesis technology. Japan, NKK Corporation.
- [14] Campbell, Ian M. Biomass, Catalyst and liquid fuels. Pennsylvania: Technomic Publishing (1983).
- [15] สุรางคนา หัตถ์ดี. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา แกมมา-อะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [16] Mill, T., Hirotant, K., Toyo Engineering Cooperation (TEC), chiba, Japan.
- [17] Lili Wang, Lingmei Yang, Yuanhua Zhang, Wen Ding, Shiping Chen, Weiping Fang, Yiquan Yang, Fuel Processing Technology 91 (2010):723-728.
- [18] Fan Jinchuan, Chen Chaoqiu, Zhao Jie, Huang Wei, Xie Kechang, Fuel Processing Technology 91 (2010):414-418.
- [19] Fatemeh Meshkini, Majid Taghizadeh, Mohsen Bahmani, Fuel, 89 (2010) 170-175.
- [20] Yun-Jo Lee, Jung Mi Kim, Jong Wook Bae, Chae-Ho Shin, Ki-Won Jun, Fuel 88 (2009):1915-1921.
- [21] Dongsen Mao, Jianchao Xia, Bin Zhang, Guanzhong Lu, Energy Conversion and Management 51 (2010) 1134-1139.
- [22] Yeong-Hui Seo, Eko Adi Prasetyanto, Nanzhe Jiang, Soon-Moon Oh, Sang-Eon Park, Microporous and Mesoporous Materials 128 (2010): 108–114.
- [23] Samaneh Hassanpour, Fereydoon Yaripour, Majid Taghizadeh, Fuel Processing Technology 91 (2010): 1212-1221.

- [24] M. Fazlollahnejad, M. Taghizadeh, A. Eliassi, G. Bakeri, Chinese Journal of Chemical Engineering 17,4 (2009): 630-634.
- [25] M. Mollavali, F. Yaripour, Sh. Mohammadi-Jam, H. Atashi, Fuel Processing Technology 90 (2009): 1093–1098.
- [26] Abbas Kh, Fuel Processing Technology In Press (2010).
- [27] Joo, S,O. Studies in Surface Science and Catalysis 153 (2004).
- [28] Ushikoshi, K., Mori, K., Watanabe, T., Takeuchi, M., Saito, M. Applied Organometallic Chemistry 14,12 (2000): 819-825.
- [29] Ohno, Y., Yagi, H., Inoue, N., Okuyama, K., Aoki, S. Technical paper, NKK Corporation Japan.
- [30] Ohno, Y., Yagi, H., Inoue, N., Okuyama, K., Aoki, S. Preprint of the 213<sup>th</sup> ACS National Meeting, Division of Fuel Chemistry American Chemical Society, Sanfran 42-1 (1997).
- [31] Li, Y., Wang, T., Yin, X., Wu, C., Ma, L., Li, H., Sun, L. Fuel 88 (2009): 2181–2187.
- [32] Zhao, Y., Huang, Z., Zhang, K., Li, S. Fuel Processing Technology 88 (2007): 137-142.
- [33] Li, Y., Wang, T., Yin, X., Wu, C., Ma, L., Li, H., Sun, L. Renewable Energy 35 (2010): 583-587.
- [34] Li, X. Q., Chen, L. T., Jie, Y. Journal of Fuel Chemistry and Technology 36 (2008): 176-180.
- [35] ชนากานต์ ภูวพิทยานนท์. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มาก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

- [36] พรพิมาน ศรีสัตบุษย์. การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก**  
**ข้อมูลการทดลอง**

1. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

สภาวะของการทดลอง แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$

อัตราการไหลเริ่มต้น 80 ml/min

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/H-ZSM5 5 กรัม

ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 100 ml

อุณหภูมิ 170 °C

ความดัน 4 MPa

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ก1 แก๊สสารตั้งต้น  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$  ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส
	$\text{H}_2$	Ar	CO	CO/Ar
1	1172	6907	77000	11.15
2	1140	6854	77082	11.25
3	1167	6841	76980	11.25
				AVG 11.20

ตารางที่ ก2 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส
	H <sub>2</sub>	Ar	CO	CO/Ar
1	1162.9	9812.0	70450.5	7.18
2	1162.9	9922.1	70630.5	7.12
3	1140.6	10020.0	70599.7	7.05
4	1128.0	10180.0	71676.6	7.04
5	1026.2	10190.5	71684.9	7.03
6	1050.3	11370.4	73568.4	6.47

2. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

สภาวะของการทดลอง แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน CO/H<sub>2</sub>/Ar = 48/48/4

อัตราการไหลเริ่มต้น 80 ml/min

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/H-ZSM5 10 กรัม

ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 100 ml

อุณหภูมิ 170 °C

ความดัน 4 MPa

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

ตารางที่ ก3 แก๊สสารตั้งต้น CO/ H<sub>2</sub>/Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส
	H <sub>2</sub>	Ar	CO	CO/Ar
1	1172	6907	77000	11.15
2	1140	6854	77082	11.25
3	1167	6841	76980	11.25
				AVG 11.20

ตารางที่ ก4 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส
	H <sub>2</sub>	Ar	CO	CO/Ar
1	1214	9767.3	63568.1	6.51
2	1156.6	10344.1	68214.9	6.59
3	848.2	10403.1	70269.2	6.75
4	1149.8	10135	69641.4	6.87
5	1166.5	10832.7	72101.2	6.66
6	672.4	10614.5	21634.6	6.80



## ภาคผนวก ข

## ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. การคำนวณปริมาณของคอปเปอร์ไนเตรด และซิงค์ไนเตรดที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์ ( $\text{CuO}:\text{ZnO}$ ) เท่ากับ 1:1

มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ )	79.5
มวลโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ )	81.4
มวลโมเลกุลของคอปเปอร์ไนเตรด ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	241.59
มวลโมเลกุลของซิงค์ไนเตรด ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	297.47
มวลโมเลกุลของแอมโมเนียมคาร์บอเนต	157.13
X	คือน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์
Y	คือน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์

- การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด 6 ลิตร  
ตกตะกอนปริมาณ 100 กรัม จะต้องใช้สารปริมาณ

$$\begin{aligned} X/100 &= 79.5/(79.5+81.4) \\ X &= 49.41 \text{ กรัม} \\ &= 49.41/79.5 \\ &= 0.622 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นชั่งสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดปริมาณ} &= 0.622 \times 241.59 \\ &= 150.27 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

- จากนั้นนำมาละลายกับน้ำ DI ให้ได้ปริมาณ 6 ลิตร

- การเตรียมสารละลายซิงค์ไนเตรด 6 ลิตร  
ตกตะกอนปริมาณ 100 กรัม จะต้องใช้สารปริมาณ

$$Y/100 = 81.4/(79.5+81.4)$$

$$Y = 50.59 \text{ กรัม}$$

$$= 50.59/81.4$$

$$= 0.622 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นซิงค์สารละลายซิงค์ไนเตรดปริมาณ} &= 0.622 \times 297.47 \\ &= 18.5026 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

- จากนั้นนำมาละลายกับน้ำ DI ให้ได้ปริมาณ 6 ลิตร

- การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต 12 ลิตร

โดยคำนวณเป็นแบบโมลต่อโมล

$$\text{โมลของแอมโมเนียมคาร์บอเนต} = \text{โมลของคอปเปอร์ไนเตรด} = \text{โมลของซิงค์ไนเตรด}$$

$$\text{โมลของแอมโมเนียมคาร์บอเนต} = \text{โมลของซิงค์ไนเตรด} + \text{โมลของคอปเปอร์ไนเตรด}$$

$$= 0.622 + 0.622$$

$$= 1.244 \text{ mol}$$

$$\text{ใช้ปริมาณแอมโมเนียมคาร์บอเนต} = 1.244 \times 157.13 = 195.48 \text{ กรัม}$$

$$\text{ถ้าต้องการสารละลาย 14 ลิตร ต้องใช้สาร} = 195.48 \times 14/12 = 228.06 \text{ กรัม}$$

- จากนั้นนำมาละลายกับน้ำ DI ให้ได้ปริมาณ 14 ลิตร

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/HZSM-5 (CuZnO/HZSM5) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

กำหนดให้      ตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยโมล CuO:ZnO เท่ากับ 1:1  
                          สัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO:HZSM5 เท่ากับ 2:1  
                          ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม (CuZnO/HZSM5)  
                          จาก น้ำหนักรวม คือ CuOZnO 1 กรัม + HZSM5 1 กรัม = 3 กรัม  
                          สัดส่วนมวล CuOZnO =  $2/3 = 0.6667$   
                          สัดส่วนมวล HZSM5 =  $1/3 = 0.3333$   
                          ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม (CuZnO/HZSM5) ต้องใช้  
                          CuOZnO 66.67 กรัมต่อ HZSM5 33.33 กรัม

3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้น

- ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\begin{aligned} \%CO &= \frac{(\frac{CO}{Ar})_{in} - (\frac{CO}{Ar})_{out}}{(\frac{CO}{Ar})_{in}} \times 100 \\ &= [(11.20 - 6.47)/(11.20)] \times 100 \\ &= 42.23 \end{aligned}$$

**ภาคผนวก ค**  
**ผลการทดลอง**

**ตารางที่ ค1** การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ตั้งโต๊ะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหล (มล./นาที)	จำนวนเครื่อง ปฏิกรณ์	ร้อยละการ เปลี่ยน CO	ร้อยละผลได้ DME
CuZnO/HZSM5(บด)	5	80	1	42	28.14
CuZnO/HZSM5	5	80	1	19.86	13.31
CuZnO/HZSM5	5	110	1	18.04	12.09
CuZnO/HZSM5	10	80	1	39.38	26.38
CuZnO/HZSM5	10	80	2	46	30.82
CuZnO/HZSM5	15	80	3	63	42.21

เวลาที่ใช้ = 6 ชม.; ความดัน = 4 เมกะปาสคาล



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพิชิต หงส์ไพฑูรย์ เกิดเมื่อวันที่ 14 มีนาคม พ.ศ. 2528 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ตอนปลายที่ โรงเรียนสุรศักดิ์มนตรี ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2553