

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริด Cu/ZnO และ HZSM-5

นายนิติ ยุ่นประสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

DIMETHYL ETHER SYNTHESIS OVER Cu/ZnO AND HZSM-5 HYBRID CATALYST

Mr. Niti Yunprasit

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริด Cu/ZnO และ HZSM-5
โดย	นายนิติ อยู่นประสิทธิ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุชฌาภา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

นิตี ยูนประสิทธิ์ : การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริด Cu/ZnO และ HZSM-5. (DIMETHYL ETHER SYNTHESIS OVER Cu/ZnO AND HZSM-5 HYBRID CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 85 หน้า.

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ สัดส่วนโดยโมล) โดยตรงในช่วงอุณหภูมิต่ำ ในเครื่องปฏิกรณ์ระบบสามวัฏภาคขนาดตั้งโต๊ะ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 กับเมทานอลที่ระเหิดตัวเป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของชนิดรีเอเจนต์ที่ใช้ในการตกตะกอน (แอมโมเนียมคาร์บอเนตและโซเดียมคาร์บอเนต) ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา (บดผสมแบบปกติและบดผสมทางกายภาพ) ผลของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ (1, 2 และ 3 เครื่อง) ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ (80, 120 และ 160 มิลลิลิตรต่อนาที) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 (5, 10 และ 15 กรัม) ผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอล (10, 30 และ 50 มิลลิลิตร) ผลของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (355-500, 500-710 และ 355-710 ไมครอน) และผลของอุณหภูมิ (170, 180 และ 190 องศาเซลเซียส) ต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทดลองคือการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ในการตกตะกอนและการบดผสมทางกายภาพปริมาณ 5 กรัมต่อเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 80 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 50 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สามเครื่องต่ออนุกรมกัน จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 60

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554.....

5272376423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : DIMETHYL ETHER(DME)/ LOW TEMPERATURE

NITI YUNPRASIT : DIMETHYL ETHER SYNTHESIS OVER Cu/ZnO AND
HZSM-5 HYBRID CATALYST. ADVISOR : ASST. PROF. PRASERT
REUBROYCHAROEN, Ph.D., 85 pp.

This work studied the direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas (CO/H₂/Ar = 48/48/4 by mole) at low temperature (170-200 °C). The experiment was carried out in the bench scale reactor over the hybrid catalysts of Cu/ZnO-HZSM5 via co-precipitation using ammonium carbonate as the precipitant agent and physical mixing method. Methanol was used as a catalytic solvent. The effects of reactors in series (1, 2 or 3 reactors), flow rate of synthesis gas (80, 120 and 160 ml/min), catalyst loading (5, 10 and 15 g), amount of methanol (10, 30 and 50 ml), catalyst size (355-500, 500-710 and 355-710 μm) and temperature (170, 180 and 190 °C) on dimethyl ether synthesis were investigated. The performance indices to predict the synthesis of dimethyl ether was CO conversion. The result showed that CO conversion increased with increasing number of reactors, catalyst loading and decreasing flow rate of synthesis gas with 50 ml of methanol. The maximum CO conversion of 60% was provided by the condition of 5 g of catalyst loading per reactor, 50 ml of methanol, synthesis gas flow rate 80 ml/min and three reactors in series

Department : ..Chemical Technology...

Student's Signature

Field of Study : ..Chemical Technology...

Advisor's Signature

Academic Year :2011.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีรวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตรานันต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดิลารัตน์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณาเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาด เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้นซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) สถาบันวิจัยพลังงานจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำกรวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้อำนาจใจ เข้าใจในความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไดมethylอีเทอร์.....	4
2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	6
2.2.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล.....	6
2.2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์.....	6
2.2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน.....	8
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	10
2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล.....	10
2.3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	12
2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry phase.....	14
2.5 เทคโนโลยีสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์.....	15
2.5.1 เทคโนโลยีการสังเคราะห์สองขั้นตอน.....	16
2.5.2 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ขั้นตอนเดียว.....	18
2.6 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์.....	27
2.6.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน.....	27

บทที่	หน้า
2.6.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง.....	28
2.6.3 ไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง.....	29
2.6.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า.....	32
2.6.5 สารขับเคลื่อนในบรรจุภัณฑ์ฉีดพ่น.....	33
2.6.6 เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมี.....	34
2.7 ผลกระทบของไดเมทิลอีเทอร์ต่อสิ่งแวดล้อม.....	34
2.8 อนาคตของไดเมทิลอีเทอร์.....	35
2.9 แก๊สสังเคราะห์.....	36
2.9.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์.....	37
2.9.1.1 การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ.....	37
2.9.1.2 การสันดาปบางส่วน.....	37
2.9.1.3 ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง.....	38
2.9.1.4 กระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	39
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	41
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	46
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย.....	46
3.1.1 สารเคมี.....	46
3.1.2 แก๊ส.....	46
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	46
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	47
3.3.1 แก๊สโครมาโทกราฟี.....	47
3.3.2 X-ray Diffract meter.....	48
3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	48
3.5 การทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	51
3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	52
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	54
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
4.2 การวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา.....	56
4.2.1 ผลของรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO.....	56

บทที่	หน้า
4.2.2 ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5.....	58
4.2.3 ผลของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5.....	60
4.2.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5.....	62
4.2.5 ผลของอุณหภูมิ.....	63
4.2.6 ผลจากปริมาณของตัวทำละลายเมทานอล.....	64
4.2.7 ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์.....	66
4.2.8 ผลของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	67
4.2.9 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ HZSM5 เพื่อทำงานร่วมกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ผสมแบบปกติ.....	68
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	70
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	70
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
รายการอ้างอิง.....	72
ภาคผนวก.....	77
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	78
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	80
ภาคผนวก ค ตารางรวมผลการทดลอง.....	83
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	85

สารบัญญัตราจ

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงอื่น ๆ.....	5
2.2	สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไดเมทิลอีเทอร์และน้ำมันชนิดอื่น ๆ สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล.....	5
2.3	เปรียบเทียบภาวะและค่าการเปลี่ยนแปลงๆ จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบสองขั้นตอน และการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวโดยกระบวนการ JFE.....	24
2.4	แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ของแก๊สมีเทน เมทานอล เอทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำมันเบนซินเมื่อทำปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิ่งด้วยความร้อน.....	32
2.5	ค่าความสามารถของไดเมทิลอีเทอร์และสารอื่นที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น.....	34
2.6	การนำเข้าไดเมทิลอีเทอร์ของประเทศต่าง ๆ ในหน่วยล้านตันต่อปี.....	36
2.7	แผนการสำหรับการก่อสร้างโรงงานใหม่ในประเทศญี่ปุ่น, อิหร่าน, นิวกินี และเกาหลี ที่อยู่ระหว่างขั้นตอนการพิจารณา.....	36
2.8	ภาวะที่ใช้ในการทำงานเบื้องต้นของเครื่องแก๊สฟายเออร์แบบต่าง ๆ.....	40
2.9	ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน.....	40
ก1	ตารางแสดงข้อมูลการทดลองสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 ที่เตรียมโดยการใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ เป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนและการบดผสมทางกายภาพ.....	83
ค1	ตารางผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ภาวะต่าง ๆ.....	84

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1	8
2.2	9
2.3	11
2.4	12
2.5	12
2.6	13
2.7	13
2.8	13
2.9	14
2.10	15
2.11	16
2.12	17
2.13	17
2.14	18
2.15	19
2.16	20
2.17	23
2.18	25
2.19	27
2.20	28
2.21	31

ภาพที่	หน้า	
2.23	ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว.....	33
2.24	ช่วงของอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO ที่เป็นไปได้ในกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ ต่าง ๆ.....	38
2.25	กระบวนการแกซีฟิเคชันถ่านหินของบริษัทเชลล์.....	40
3.1	ขั้นตอนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
3.2	แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ.....	51
4.1	ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลทชนิด HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	54
4.2	ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO (1:1) ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	54
4.3	ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	55
4.4	ผลของรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์.....	57
4.5	ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	59
4.6	ลักษณะจำลองการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่มีการผสมกันในสองวิธี (ก) การผสมกันเชิงกายภาพ (ข) การผสมกันแบบปกติ.....	60
4.7	ผลของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	61
4.8	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	63
4.9	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอน อกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	64
4.10	ผลของปริมาณของตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน มอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	65
4.11	ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน มอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	67

ภาพที่	หน้า
4.12 ผลของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	68
4.13 ผลของการเติม Cu/ZnO และ HZSM5 เพื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM-5 ที่ผสมแบบปกติต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอน อกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	69

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ประเทศไทยต้องพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียมมากขึ้นเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงาน ซึ่งนับวันราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกเพิ่มสูงขึ้น นอกจากภาคอุตสาหกรรมแล้ว ความต้องการด้านพลังงานในภาคเศรษฐกิจ สังคม รวมถึงการใช้งานในชีวิตประจำวันก็เพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ทำให้เกิดแนวคิดในการลดหรือจำกัดการพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียม เพราะเหตุนี้พลังงานทดแทนจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยไดเมทิลอีเทอร์เป็นอีกแหล่งพลังงานหนึ่งที่ถูกนำมาเป็นประเด็นที่น่าสนใจ ซึ่งในปัจจุบันได้นำเอาไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมี, ใช้เป็นเสมือนตัวกระตุ้นสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ในกระป๋องสเปรย์, ใช้ทดแทนแก๊ส LPG และนอกจากนี้ด้วยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซล ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์ได้รับความคาดหวังสำหรับใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลในอนาคต และเมื่อเผาไหม้จะสามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดเขม่า ปลอดภัยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกไซด์ของไนโตรเจนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์นั้นสามารถเป็นพลังงานทดแทนที่มีความสะอาดใช้กับเครื่องยนต์ซึ่งจะช่วยแก้ปัญหาภาวะโลกร้อนในอนาคตอีกด้วย อีกทั้งการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้เองจะช่วยลดการนำเข้าพลังงานภายในประเทศ

ในอดีตไดเมทิลอีเทอร์ได้จากการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล ทำให้ราคาของไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นกับราคาของเมทานอลเป็นหลัก จึงทำให้ไดเมทิลอีเทอร์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอลมีราคาสูง ต่อมาเมื่อพัฒนากระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ซึ่งเป็นแก๊สผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่สามารถเตรียมได้จากหลากหลายวัตถุดิบ เช่น แก๊สธรรมชาติ ปิโตรเลียม ถ่านหิน หรือชีวมวล ซึ่งชีวมวลเป็นแหล่งวัตถุดิบที่สามารถสร้างทดแทนได้ในเวลาอันสั้นโดยธรรมชาติ ซึ่งการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์เกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและดีไฮเดรชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง แต่การใช้อุณหภูมิสูงอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยการใช้

แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ซึ่งแอลกอฮอล์จะทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ทำให้สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า กระบวนการดังกล่าวช่วยลดค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

จากที่กล่าวมาจะนำไปสู่การศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่ อุณหภูมิต่ำในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ ซึ่งงานวิจัยนี้จะเน้นการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เช่น อุณหภูมิการสังเคราะห์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการ ไหลของแก๊สสังเคราะห์ที่ป้อน และจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น เพื่อให้ได้ ภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ ซึ่งข้อมูลที่ได้จาก การทดลองจะถูกนำมาใช้เพื่อการพัฒนาไปใช้ประโยชน์ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่อง ปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ

1.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย วางแผนการทดลองเพื่อเป็น แนวทางในการทำการทดลองที่มีขั้นตอนเหมาะสมและไม่เกิดอันตราย
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ ที่จำเป็นที่ใช้ในงานวิจัย
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ
4. พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
5. ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้ง โต๊ะ โดยตัวแปรที่ต้องการศึกษาคือ

- ลักษณะการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น บดผสมเชิงกายภาพ และการบดผสมแบบปกติ
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น 5 10 และ 15 กรัม
- อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เช่น 80 120 และ 160 มิลลิลิตรต่ออนาที
- จำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น 1 2 และ 3 เครื่อง
- ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น 355-710 355-500 และ 500-710 ไมโครเมตร
- ปริมาณของตัวทำละลายเมทานอล เช่น 10 30 และ 50 มิลลิลิตร
- สารรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมคาร์บอเนต และ แอมโมเนียมคาร์บอเนต
- อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น 170 180 และ 190 องศาเซลเซียส

6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดมethylอีเทอร์ [1-3]

ในอดีตสารประเภทอีเทอร์จะมีความสัมพันธ์ใกล้เคียงกับการผลิตสารประเภทแอลกอฮอล์จากการหมัก (เช่น ไวน์) ซึ่งในอดีตอีเทอร์จะได้มาจากแอลกอฮอล์จะได้เป็นสารประเภทไดเมทิลอีเทอร์ โดยในปี 1275 นาย Raymond Lully ได้เสนอสูตรของการเตรียมไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นซึ่งทำให้โลกได้รู้จักสารประกอบประเภทอีเทอร์ หลังจากนั้นจึงได้เกิดสารประกอบประเภทอีเทอร์ขึ้นอีกมากมายรวมทั้งไดเมทิลอีเทอร์ด้วย ไดมethylอีเทอร์เป็นแก๊สไม่มีสี มีจุดเดือดที่ -25.1 องศาเซลเซียส และสมบัติต่างๆคล้าย แก๊สหุงต้ม (LPG) การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์นั้นมีหลายรูปแบบ เช่น นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสะอาดโดยใช้แทนน้ำมันดีเซลที่ใช้ในรถบรรทุก หรือรถยนต์ เนื่องจากมีค่าซีเทนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะ ต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ไม่มีควัน เนื่องจากในไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอน และไม่เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า ไดมethylอีเทอร์เป็นมีสมบัติคล้ายโพรเพนและบิวเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของ LPG ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และ 2.2 จากการที่ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติต่าง ๆ เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น คล้ายกับ LPG นี้เองจึงสามารถใช้เป็นแก๊สหุงต้มได้โดยไม่มีปัญหาของภาชนะบรรจุ เพราะสามารถใช้ร่วมกันได้ ดังนั้นเทคโนโลยีปัจจุบันจึงมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนLPG โดยค่าความร้อน (heating value) ของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเท่ากับ $6,900$ kcal/kg ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามีเทน และโพรเพน แต่สูงกว่าเมทานอลและนอกจากนี้ยังพบว่าค่าซีเทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซล(มีค่าประมาณ 38-53) ซึ่งค่าซีเทนเป็นตัวบ่งชี้คุณภาพในการจุดระเบิดถ้าค่าซีเทนสูงแปลว่าการจุดระเบิดเร็วหรือมีค่า ignition delay สั้นนั่นเองดังนั้นจึงสามารถใช้ ไดเมทิลอีเทอร์ แทนน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงอื่น ๆ [1]

สมบัติ	ไดเมทิลอีเทอร์	แก๊สหุงต้ม	แก๊สธรรมชาติเหลว	เมทานอล	ดีเซล
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH ₃ OCH ₃	C ₃ H ₈	CH ₄	CH ₃ OH	-
จุดเดือด	-25.1	-42.1	-161.5	64.6	180-360
ความหนาแน่น (ของเหลว, g/cm ³)	0.67	0.49	0.425	0.79	0.84-0.89
ความถ่วงจำเพาะ	1.59	1.52	0.55	-	-
ความดันไออิ่มตัว (atm)	6.1	9.3	246	-	-
Air ratio (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 ³)	14200	21800	8600	-	-
Low heating value (kcal/kg)	6890	11086	11961	4800	10150

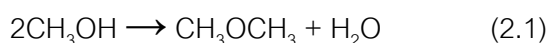
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไดเมทิลอีเทอร์และน้ำมันชนิดอื่น ๆ สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล [3]

สมบัติ	ไดเมทิลอีเทอร์	ดีเซล (No. 2)	ดีเซลที่มีกำมะถันต่ำ	ไบโอดีเซล (ปาล์ม)
ความถ่วงจำเพาะ	0.668 (20°C)	0.832 (15°C)	0.837 (15°C)	0.842 (40°C)
จุดวาบไฟ (°F)	แก๊สไวไฟ	63.5	147	112
ความหนืด (40°C, cSt)	0.225	2.482	2.5	5.150
จุดไหลเท (°F)	-	-16.6	-0.4	12.0
กำมะถัน (ppm)	0	350	13	31
ซีเทน	55-60	46.8	49.7	62

2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

2.2.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล [4]

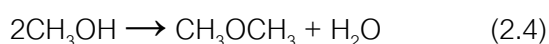
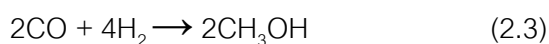
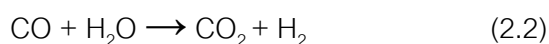
แม้ว่าเมทานอลนั้นจะสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงได้ในหลายๆ ระบบแต่ข้อเสียอย่างหนึ่งก็คือความสามารถในการจุดติดในระบบเครื่องยนต์ไม่ดีนักสำหรับการจุดติดด้วยการอัด แต่ก็ได้มีการพัฒนาในส่วนนี้ด้วยการใส่สารตัวเติมลงไปเพื่อช่วยให้การจุดติดนั้นเกิดได้ดีขึ้น แต่ก็ยังมีปัญหาตามมานั้นคือการเกิดโค้กตรงบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายขึ้นได้ ดังนั้นจึงได้เป็นที่น่าสนใจเมื่อมีการนำเมทานอลมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นอย่างเช่น ไดเมทิลอีเทอร์เป็นต้นการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลโดยการผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันหรือการดึงน้ำออกนั้นมักอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดในการช่วยเกิดปฏิกิริยา เช่น แกมมาอะลูมินาหรือซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เป็นต้น โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 2.1



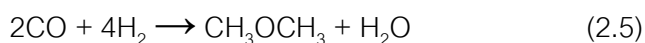
จากสมการจะเห็นว่าเมทานอลสองโมเลกุลเมื่อเกิดการดึงน้ำออก 1 โมลแล้วจะได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ 1 โมล โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) มีค่าเท่ากับ -23.4 กิโลจูลต่อโมลเมทานอล

2.2.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ [1, 5]

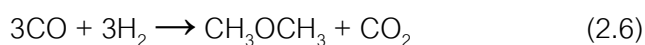
ในปัจจุบันมีการศึกษาถึงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยการสังเคราะห์จะเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง มีแก๊สสารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์และเกิดปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นถือเป็นการผลิตโดยการผ่านกระบวนการสองขั้นตอนคือต้องผลิตเป็นเมทานอลขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำเมทานอลที่ได้มาผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่อไปกลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในสมการที่ 2.2 – 2.4



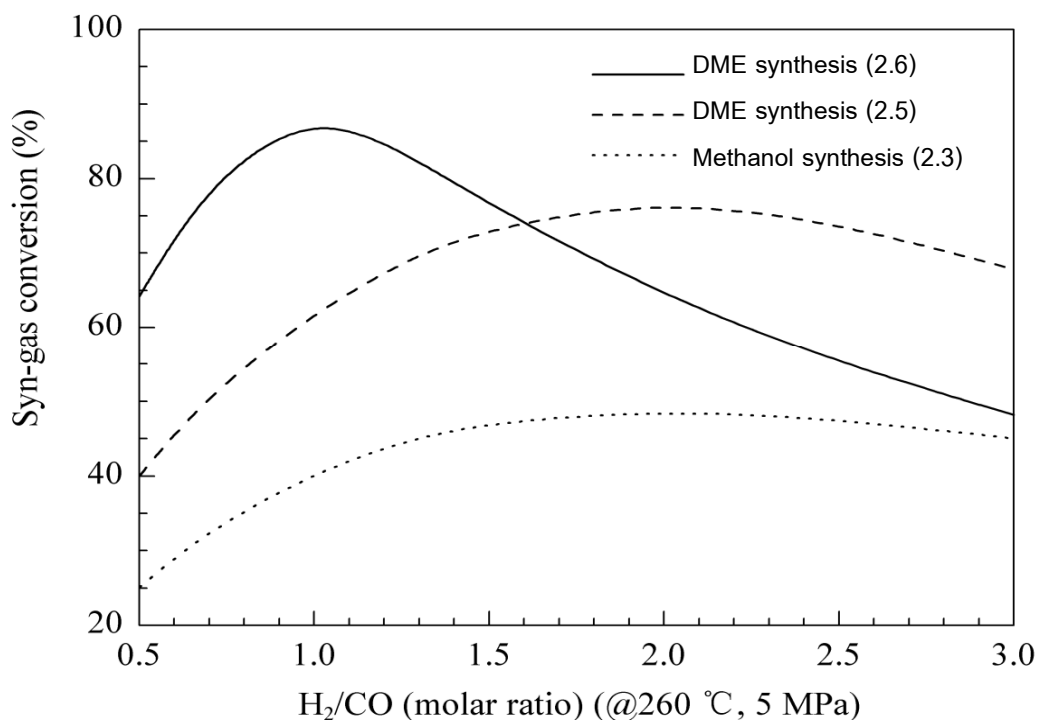
ในระหว่างที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและดึงน้ำออกเพื่อเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้น จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอยู่ด้วยนั่นคือปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ จะมีค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, H_{298}) เท่ากับ -41.2 กิโลจูล/โมลเมทานอล -91 กิโลจูล/โมลเมทานอล และ -23.4 กิโลจูล/โมลเมทานอล ตามลำดับ นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำแต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.5



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.6



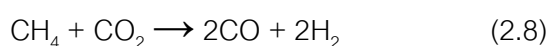
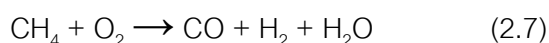
สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.22 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.23 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย



รูปที่ 2.1 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [1]

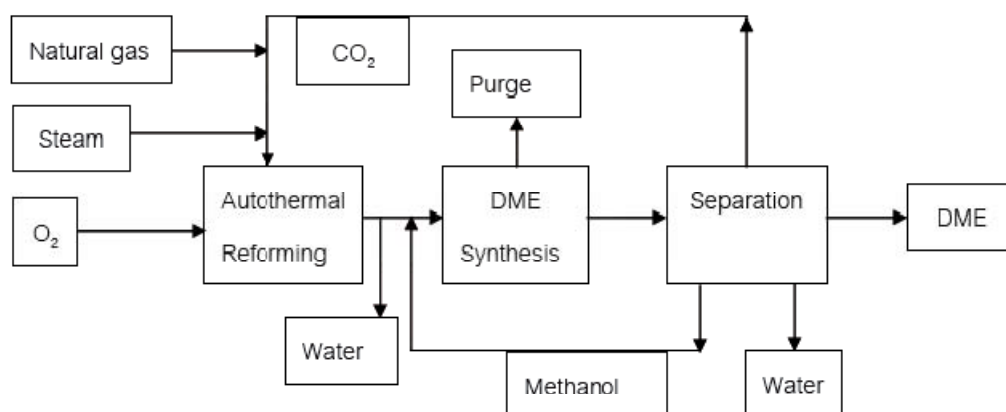
2.2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน [6]

การนำแก๊สมีเทนซึ่งได้มาจากการสกัดถ่านหินหรือแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์นั้นถือเป็นประโยชน์อย่างมากเพราะมีเทนเองมีค่าพลังงานความร้อนสูงจึงเกิดการแปรรูปในบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีสัดส่วนแก๊สเท่ากับ 1 ซึ่งเหมาะสมต่อการนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้เป็นอย่างดี โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.7 ถึง 2.8



สมการที่ 2.7 เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบแยกส่วน (partial oxidation) ของมีเทนเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนและน้ำซึ่งปฏิกิริยานี้ถือเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

ในขณะที่อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่เกิดขึ้นซึ่งคือปฏิกิริยาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง(carbon dioxide reforming) เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (สมการ 2.8) โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเป็น -2763.6 กิโลจูล/โมลมีเทน และ 250.74 กิโลจูล/โมลมีเทน ตามลำดับ กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากมีเทนหรือการผลิตจากแก๊สธรรมชาตินี้มีข้อดีตรงที่สามารถผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่โดยไม่ต้องผ่านการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อนซึ่งจะทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูง โดยกระบวนการดังกล่าวจะมีการเกิดการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) ของแก๊สธรรมชาติหรือมีเทนจากแก๊สออกซิเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นำกลับมาใช้ใหม่จากกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์น้ำที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะถูกแยกออกก่อนที่ผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป หลังผ่านการเกิดไดเมทิลอีเทอร์แล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปกลั่นแยกเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะนำกลับไปใช้ใหม่ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในขณะที่ไดเมทิลอีเทอร์จะถูกเก็บไว้เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งภาพรวมของกระบวนการแสดงไว้ดังรูป 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง [6]

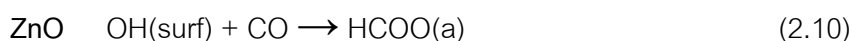
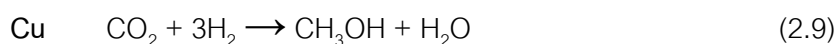
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์จะประกอบด้วยสองปฏิกิริยาดังกันนั้นก็คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Cu, ZnO, Al₂O₃) และปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่ใช้ตัวเร่งกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (HZSM-5, γ -Al₂O₃, SAPOs) ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองจะแสดงดังนี้

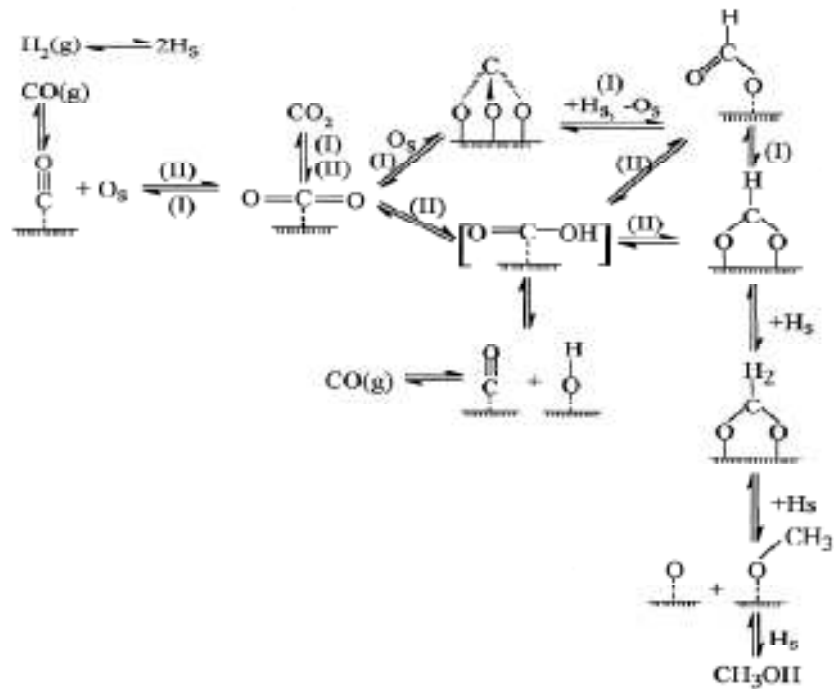
2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะใช้ Cu/ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากการปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บน Cu เป็นเมทานอลและน้ำจากนั้นจะแพร่ออกไปในสถานะแก๊ส ทำให้สารจาก ZnO มาเข้าทำปฏิกิริยาต่อบน Cu อย่างไรก็ตามกลไกเหล่านี้ยังไม่เป็นที่ชัดเจนมากนัก

Fackley และคณะ [7] เสนอกลไกที่เมทานอลทำปฏิกิริยากับเมทานอลในแอตบน ZnO แล้วได้เมทิลเมทานอลแอต จากนั้นจะถูกไฮโดรจีเนทบน Cu ดังแสดงในสมการที่ 2.9-2.12

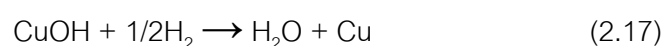
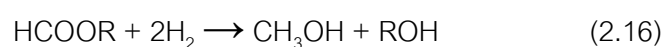


Qi Sun และคณะ [8] เสนอกลไกการเกิดเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ ซึ่งกลไกปฏิกิริยาจะเกิด b - HCOO_s เป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ดังนี้



รูปที่ 2.3 กลไกการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บน $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [8]

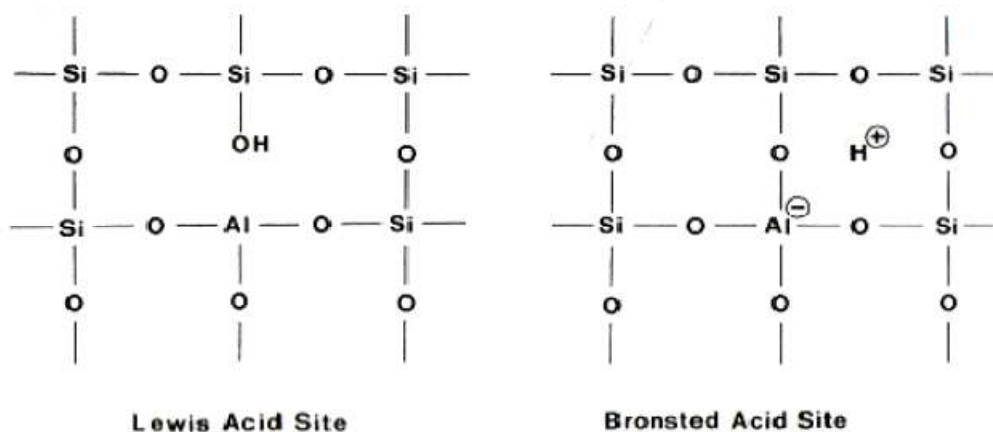
ต่อมาประเสริฐ เรียบร้อยเจริญและคณะ [5] ได้เสนอการสังเคราะห์ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำกว่าจากแก๊สสังเคราะห์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO โดยมีแอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ดังแสดงในสมการที่ 2.13-2.18 การใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันทำให้สามารถสังเคราะห์เมทานอลได้ที่อุณหภูมิต่ำ (170 องศาเซลเซียส) โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลจะขึ้นกับชนิดและโครงสร้างของแอลกอฮอล์ที่ใช้



2.3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

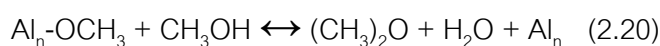
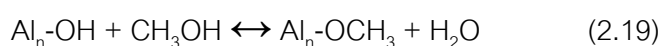
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลได้รับความสนใจน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้ในปัจจุบันมีตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็งที่ใช้ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์อยู่น้อย เช่น HZSM-5 γ - Al_2O_3 และ SAPOs จากคุณสมบัติที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำทำให้ HZSM-5 ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง

ซีโอไลต์เป็นโครงสร้างของอะลูมิโนซิลิเกตประกอบไปด้วยส่วนที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีอยู่สองส่วนนั่นก็คือ lewis acid site และ Bronsted acid site ซึ่งทั้งสองส่วนสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้และเป็นส่วนที่สามารถควบคุมค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ต้องการค่าความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มากเกินไปจนทำให้ไดเมทิลอีเทอร์เปลี่ยนไปเป็นสารโอเลฟินหรืออะโรมาติก

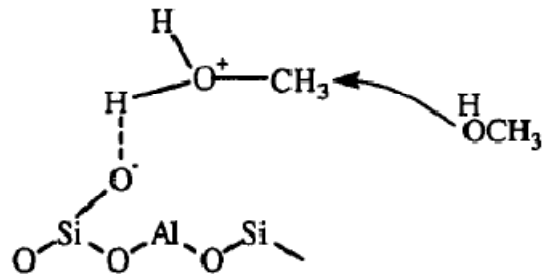


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยากรด [9]

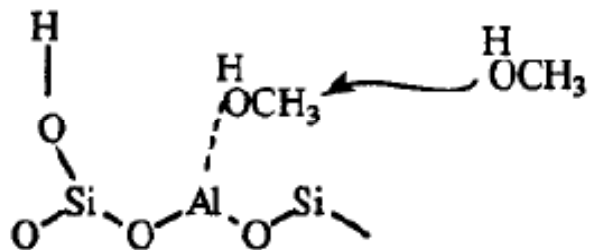
Kubelkova และคณะ [10] เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ โดยหมู่ไฮดรอกซิลบนซีโอไลต์จะให้ประจุบวกและทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของเมทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 180-300 องศาเซลเซียสและอะโรมาติกที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสดังแสดงในสมการ 2.19-2.20



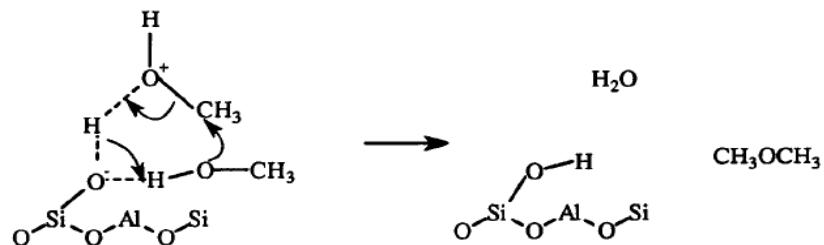
Corbin และคณะ [11] เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยากรดดังแสดงในรูปที่ 2.5-2.8



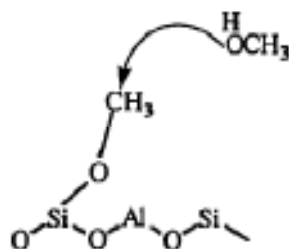
จากรูป 2.5 การเกิดไดเมทิลอีเทอร์โดยการให้โปรตรอนของหมู่ไฮดรอกซิล



รูป 2.6 การเกิดไดเมทิลอีเทอร์โดยการเกิดโคออร์ดิเนตกับ Lewis acid site



รูป 2.7 การเกิดไดเมทิลอีเทอร์จากการเปลี่ยนวง (cyclic transition)

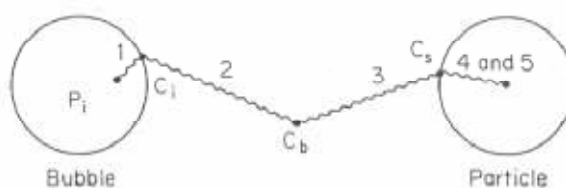


รูป 2.8 การเกิดไดเมทิลอีเทอร์โดยมีหมู่เมทอกซิลเป็นตัวกลาง

2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry phase [1,12]

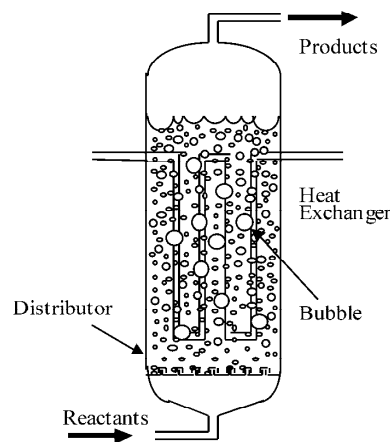
เครื่องปฏิกรณ์ Slurry ชนิดมักจะใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องหรือแบบพืชนึ่งเนื่องจากมีความยืดหยุ่นในการใช้งานสูง เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบ multiphase flow โดยฟองสารตั้งต้นจะไหลผ่านตัวทำละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งแขวนลอยอยู่ ซึ่งตัวทำละลายอาจเป็นสารตั้งต้นเช่นกรณีกระบวนการไฮโดรจีเนชันของเมทิลลิโนลีนแอต หรืออาจเป็นสารเฉื่อยเช่นกรณีปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปของมีเทน โดยขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ Slurry ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนคือ

1. การดูดซับจากเฟสแก๊สไปสู่เฟสของเหลวบริเวณพื้นผิวของฟองแก๊ส
2. สารตั้งต้นแพร่จากพื้นผิวของฟองแก๊สสู่ของเหลว
3. สารตั้งต้นแพร่จากของเหลวสู่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง
4. สารตั้งต้นแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เกิดปฏิกิริยาภายในรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ Slurry [12]

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนสูงเช่นเดียวกับการสังเคราะห์เมทานอลแต่การควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยานั้นต้องระวังมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์เมทานอลมีข้อจำกัดเรื่องค่าการเปลี่ยนสมดุลที่ต่ำกว่าดังนั้น เพื่อให้ได้มาซึ่งค่าการเปลี่ยนสูงสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ อาจทำให้เกิดการละลายในเรืองอุณหภูมิของสารตั้งต้นที่ไม่ควรให้สูงเกินไป รวมถึงจุดที่เรียกว่า Hot spot ในเครื่องปฏิกรณ์อาจทำลายประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในด้วย



รูปที่ 2.10 เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [1]

ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase ดังแสดงในรูปที่ 2.10 นั้นจะประกอบไปด้วยสารละลายเฉื่อยและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคเล็กละเอียด แก๊สสารตั้งต้นจะทำตัวเป็นฟองและแพร่ผ่านตัวทำละลายไปสร้างพันธะเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาจะถูกดูดมาไว้ที่ตัวทำละลายและถ่ายโอนออกจากระบบได้อย่างรวดเร็วทำให้อุณหภูมิภายในระบบค่อนข้างคงที่ ช่วยให้ค่าการเปลี่ยนดีคิงที่เป็นระยะเวลานาน หากแต่ในระบบนี้รูปร่างหรือขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงได้ง่ายไม่แน่นอนเท่าในระบบแบบดิ่ง ในระบบ slurry phase นี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายของเหลวในระบบตลอดเวลา ดังนั้นการแพร่ของสารทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จึงยากกว่าเดิม จึงได้มีการพัฒนาต่อมาแต่ยังโชคดีที่การพัฒนาในส่วนของไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังอยู่ในสถานะของแก๊สทั้งหมดนั้นง่ายกว่าการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปมากซึ่งผลิตภัณฑ์มีทั้งของเหลวและแก๊สรวมไปถึงของเหลวที่มีลักษณะคล้ายซีฟิ่งด้วยนิคจากนั้นแล้วผลิตภัณฑ์พลอยได้รวมทั้งแก๊สตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาก็สามารถแยกออกได้โดยง่ายอีกด้วย

2.5 เทคโนโลยีสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

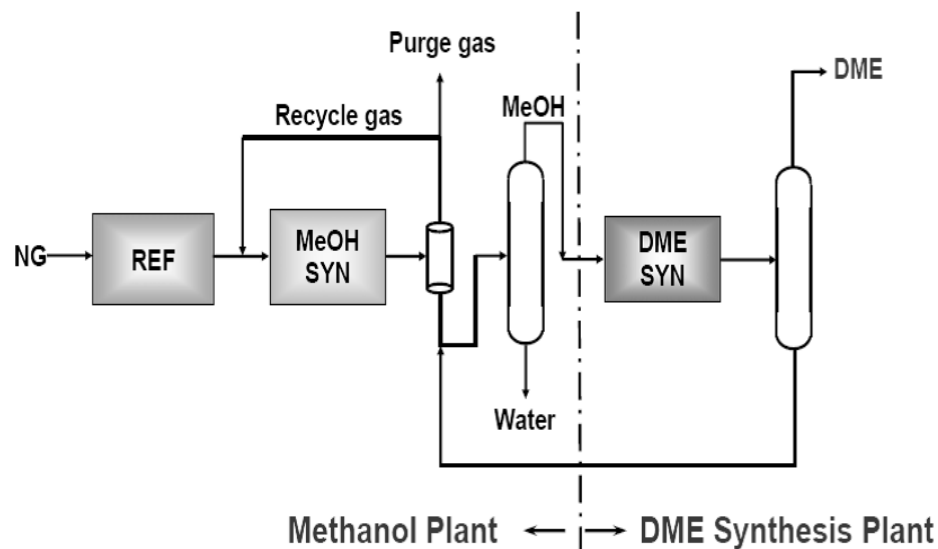
เทคโนโลยีกระบวนการหลักสำหรับการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จัดแบ่งตามการเกิดปฏิกิริยาเคมีประกอบด้วยสองเทคโนโลยี แบบแรกคือการสังเคราะห์ทางอ้อม ซึ่งต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์สองเครื่องเพราะปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ที่แยกจากกัน โดยกระบวนการนี้ถูกพัฒนาโดย

Toyo, MGC, Lurgi และ Udhe แบบที่สองคือการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งถูกพัฒนาโดย Haldor Topsoe, JFE Holdings, Korea Gas Corporation และ Air Products โดยคุณสมบัติเด่นของเทคโนโลยีต่าง ๆ จะแสดงดังนี้

2.5.1 เทคโนโลยีการสังเคราะห์สองขั้นตอน (Two Step Technology)

กระบวนการ Toyo Engineering Corporation [13]

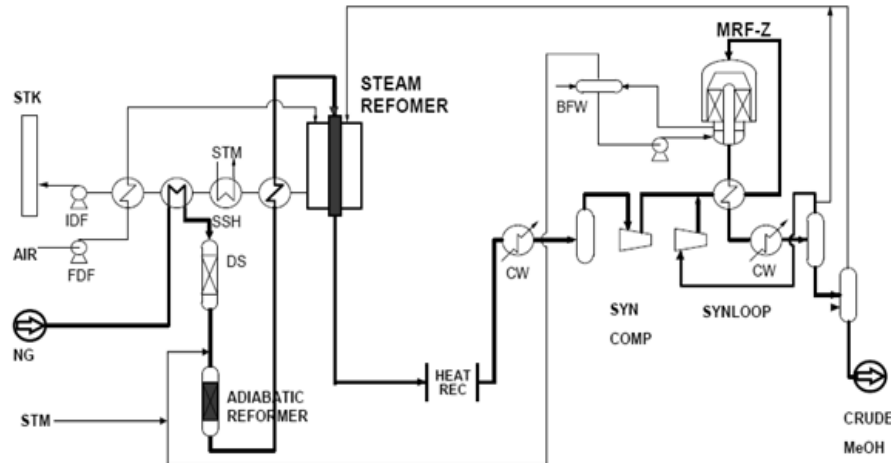
กระบวนการของ Toyo Engineering Corporation ใช้หลักการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลและการดีไฮเดรชันของเมทานอล โดยกระบวนการของ Toyo มีลักษณะเด่นอยู่ 2 ข้อคือ อย่างแรกพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา (ISOP) ที่มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการรีฟอร์มเมอร์แก๊สธรรมชาติ อย่างที่สองคือพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ (MRF-Z™) ที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และข้อดีที่น่าสนใจก็คือค่าใช้จ่ายในการลงทุนและปริมาณการใช้แก๊สออกซิเจนนั้นถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวกระบวนการอื่นๆ รวมทั้งยังไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้อีกด้วย



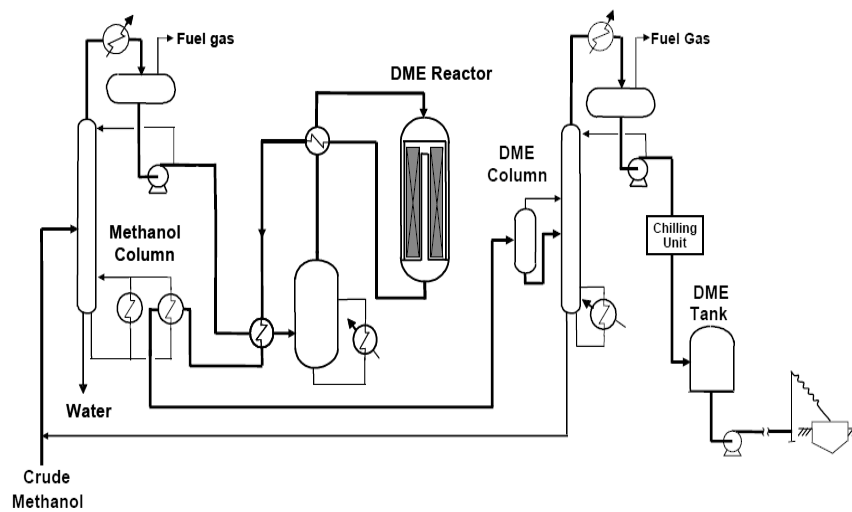
รูปที่ 2.11 กระบวนการ Toyo Engineering Corporation [13]

โครงสร้างเครื่องปฏิกรณ์ของกระบวนการผลิตแบบ Toyo Engineering Corporation ซึ่งจะมีส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์ในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เครื่องปฏิกรณ์ในการรีฟอร์มแก๊ส

ออกซิเจน (TEC's TAF-X) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์เมทานอล (TEC's MRF-Z) และเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (TEC's DME)



รูปที่ 2.12 กระบวนการสังเคราะห์เมทานอลของ Toyo Engineering Corporation [13]

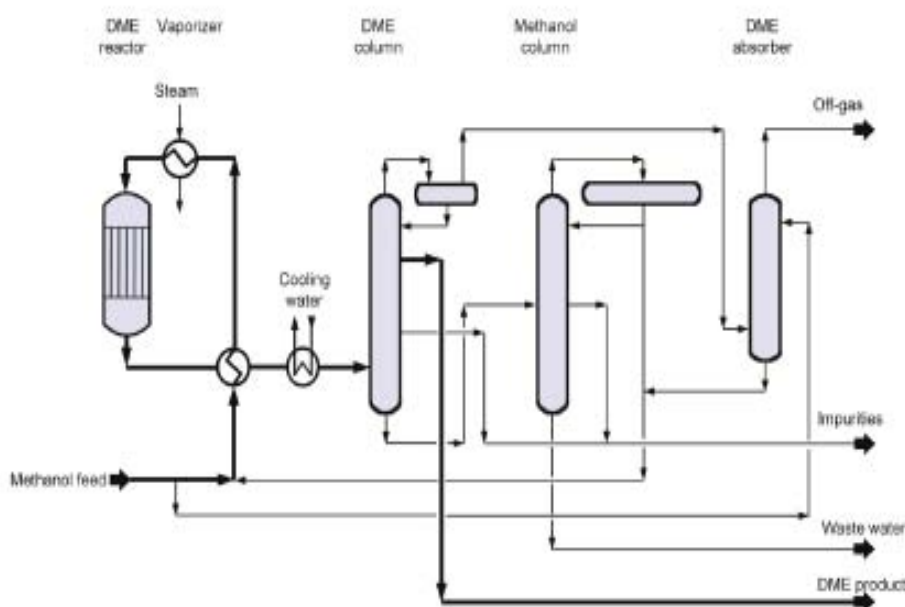


รูปที่ 2.13 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของ Toyo Engineering Corporation [13]

ในปี 2003 บริษัท TOYO ประสบความสำเร็จในการดำเนินการในการสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงในมณฑลเสฉวนประเทศจีน และในฤดูร้อนของปี 2008 โรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงแห่งที่ 5 ได้เริ่มการทำงานที่บริษัท Shanxi Lanhua Clean Energy ในมณฑลซานซีประเทศจีน

กระบวนการ Uhde [14]

เมทานอลจะถูกทำให้กลายเป็นไอแล้วเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตนิ่งเพื่อเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันกลายเป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำ อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จะอยู่ระหว่าง 270 ถึง 310 องศาเซลเซียสความดันที่ใช้อยู่ที่ 12 บาร์ โดยส่วนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกควบแน่นและผ่านคอลัมน์สกัดไดเมทิลอีเทอร์ ส่วนผสมที่ไม่เกิดการควบแน่นจะถูกกำจัดออกด้วยไอน้ำทางด้านบนแล้วจะถูกส่งไปยังเครื่องดูดซับเพื่อสกัดไดเมทิลอีเทอร์อีกครั้ง และส่วนเมทานอลที่เหลือจะถูกส่งกลับไปยังคอลัมน์สกัดเมทานอลแล้วส่งกลับไปทำปฏิกิริยาอีกครั้งในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้นั้นจะมีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99%

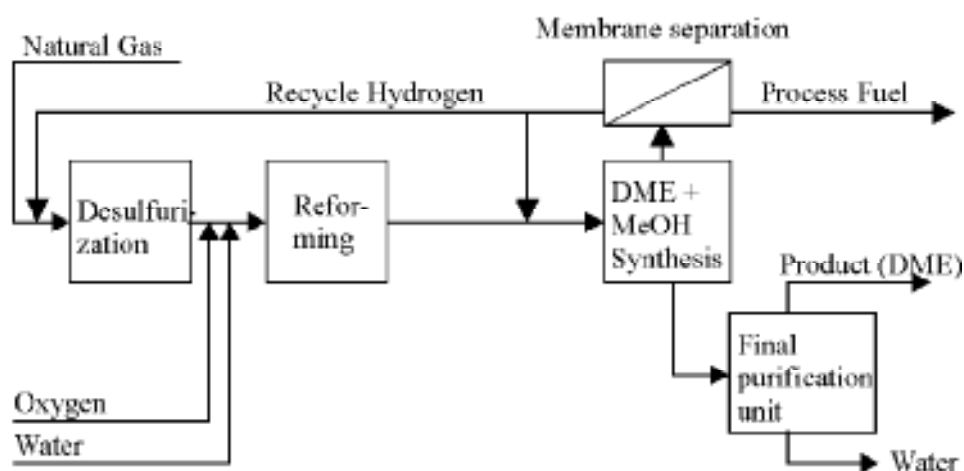


รูปที่ 2.14 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลของ Uhde [14]

2.5.2 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ขั้นตอนเดียว (One Step Technology)

กระบวนการ Haldor Topsoe [15]

กระบวนการ Haldor Topsoe ถือเป็นการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จะมาจากวัตถุดิบหลากหลายชนิดตั้งแต่แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ไปจนถึงชีวมวล



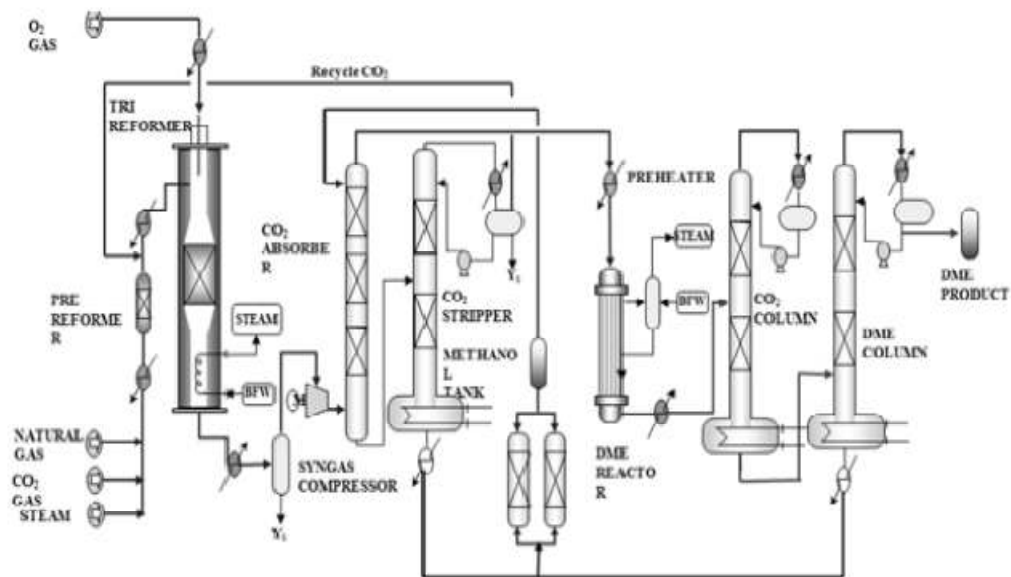
รูปที่ 2.15 การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากกระบวนการ Haldor Topsoe [15]

กระบวนการ Haldor Topsoe จะทำให้เราได้ไดเมทิลอีเทอร์ความบริสุทธิ์ในระดับวัตถุดิบ (raw grade DME) ซึ่งขั้นตอนต่างๆ แสดงในรูป 2.15 แก๊สสารตั้งต้นจากปฏิกิริยา การออกซิเดชัน มีลรีฟอร์มมิง ซึ่งมีเตาเผาเป็นเครื่องปฏิกรณ์หลักในขั้นตอนนี้จะมีการเติมแก๊สออกซิเจนแก๊สธรรมชาติที่แยกซัลเฟอร์ออกไปแล้วกับไอน้ำลงไปไนรีฟอร์มเมอร์ ผลิตภัณฑ์ที่ออกจะเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณมีเทนปนอยู่เล็กน้อย จากนั้นการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จึงได้เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์สองตัวถัดมาโดยเครื่องปฏิกรณ์สำหรับเมทานอลซึ่งมีการคายความร้อนมากกว่าก็จะมีเครื่องหล่อเย็นควบคู่อยู่ด้วย ส่วนเครื่องปฏิกรณ์สำหรับไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นภาวะอะเดียบาติกแบบแบริ่งซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ไว้ภายใน ในส่วนสุดท้ายจะเป็นหอกลั่นแยกน้ำและเมทานอลออกจากไดเมทิลอีเทอร์เพื่อได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

กระบวนการ Haldor Topsoe ได้รับเลือกเป็นเทคโนโลยีในการสร้างโรงงานแห่งในประเทศจีน ทั้งสองโรงงานจะให้บริการในตลาดเชื้อเพลิงในประเทศจีนและคาดว่าจะมาในเสร็จในปี 2009 ซึ่งโรงงานแรกมีกำลังการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ 180,000 ตันต่อปีของบริษัท Guizhou Tianfu Chemical โรงงานแห่งที่สองมีกำลังการผลิต 167,000 ตันต่อปีเป็นของบริษัท Yunnan Riches Chemical Industry โดยทั้งสองโรงงานใช้เทคโนโลยีการผลิตของ Haldor Topsoe ทั้งสิ้น

Korea Gas Corporation (KOGAS) [16-17]

เกาหลีแก๊สคอร์ปอเรชัน (KOGAS) ได้พัฒนากระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากก๊าซธรรมชาติ, ถ่านหิน และแก๊สชีวภาพ ซึ่งกระบวนการของ Kogas ประกอบไปด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง, ส่วนของการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, ส่วนของการนำเมทานอลมาทำปฏิกิริยาใหม่, ส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ไดเมทิลอีเทอร์ และส่วนของการทำให้ไดเมทิลอีเทอร์บริสุทธิ์ โดย KOGAS ได้พัฒนากระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซธรรมชาติที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ 10 เปอร์เซ็นต์ต่อโมลเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ขึ้นใหม่ ในปี 2003 บริษัท KOGAS ได้สร้างโรงงานต้นแบบเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่มีกำลังการผลิต 50-100 ตันต่อวัน และในปี 2008 สร้างโรงงานต้นแบบที่มีกำลังการผลิต 10 ตันต่อวัน



รูปที่ 2.16 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่พัฒนาโดย KOGAS [16]

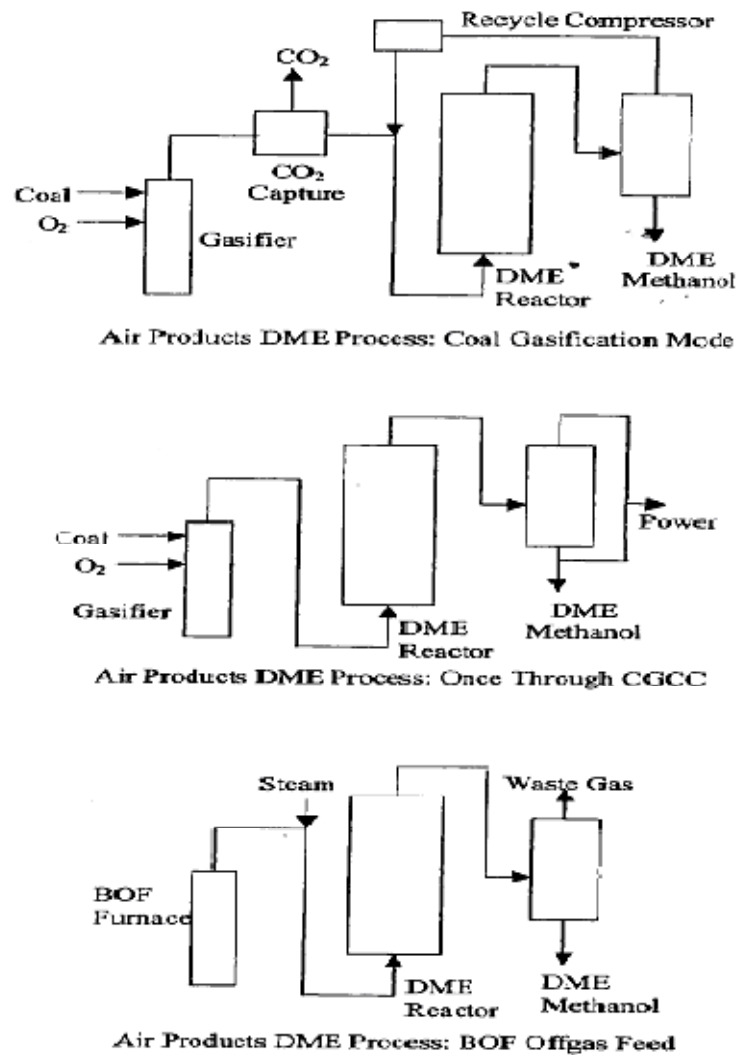
ในกระบวนการนี้แก๊สธรรมชาติและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะรวมกันกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกรีไซเคิลแล้วถูกให้ความร้อน โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกรีไซเคิลนั้นมาจากสองจุด จุดแรกคือหลังจากทำแก๊สสังเคราะห์ให้บริสุทธิ์ขึ้นและจุดที่สองคือหลังจากที่เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สธรรมชาติและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะรวมกับไอน้ำแล้วเข้าสู่เครื่องรีฟอร์มเมอร์จะได้แก๊สสังเคราะห์จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียสและความดันประมาณ 3000 กิโลปาสคาล จากนั้นแก๊สสังเคราะห์จะถูกทำให้

เย็นลงแล้วผ่านเครื่องดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ออกแบบเพื่อสกัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้เมทานอล แก๊สสังเคราะห์ที่สกัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกแล้วกับแก๊สสังเคราะห์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกให้ความร้อนและเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ภายในเครื่องปฏิกรณ์ หลังจากนั้นแก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกทำให้เย็นลงในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งไดเมทิลอีเทอร์ส่วนใหญ่จะควบแน่นรอบกับเมทานอลและน้ำออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนแก๊สที่ไม่ถูกควบแน่นส่วนใหญ่จะประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนจะถูกนำกลับมาใช้ใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนของเหลวที่ประกอบด้วย ไดเมทิลอีเทอร์, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, เมทานอล และน้ำ ถูกปรับความดันให้เหลือ 3500 กิโลปาสคาลแล้วเข้าสู่คอลัมน์แยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกกำจัดออกด้านบน ส่วนด้านล่างจะถูกลดความดันลงเหลือ 1800 กิโลปาสคาลแล้วป้อนเข้าสู่คอลัมน์แยกไดเมทิลอีเทอร์ โดยไดเมทิลอีเทอร์จะถูกแยกออกทางด้านบน คอลัมน์และถูกเก็บในถัง ส่วนด้านล่างที่ออกจากคอลัมน์แยกไดเมทิลอีเทอร์ที่มีเมทานอลและน้ำเป็นส่วนประกอบจะถูกผสมกับเมทานอลที่มาจากส่วนของการสกัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วเข้าสู่คอลัมน์ที่ทำให้เมทานอลกลับมาใช้ได้ใหม่ ซึ่งเมทานอลส่วนหนึ่งจะถูกส่งไปยังเครื่องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และที่เหลือจะถูกเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มาจากเครื่องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และกระบวนการทำให้ไดเมทิลอีเทอร์บริสุทธิ์จะถูกนำกลับมาใช้ในเครื่องรีฟอร์มเมอร์และที่เหลือจะถูกปล่อยทิ้ง

กระบวนการ Air Products [18, 19]

กระบวนการของ Air Product เป็นการพัฒนามาจากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงซึ่งจะมีทั้งผลิตภัณฑ์ในแบบที่มีเมทานอลเหลวปนอยู่และไม่มีการบวนการนี้สามารถใช้ได้กับแก๊สสังเคราะห์ตั้งต้นที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากถึงร้อยละ 50 ที่ได้มาจากการแกซิฟิเคชันของถ่านหิน อีกทั้งกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นี้ยังได้ค่าการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งสารตั้งต้นสูงกว่าการสังเคราะห์จากเมทานอลอีกด้วยส่วนค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอลนั้นจะขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวนี้

เกิดในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase ที่มีใบพัดปั่นกววนถึง 6 ใบพัด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับสังเคราะห์เมทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ BASF S3-85 และ BASF S3-86 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BASF K3-110 สำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เหล่านี้ละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำมันธรรมชาติชนิด Witco-70 หรือ DRAKEOL-10 กระบวนการของ Air Product จะแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีด้วยกันโดยวิธีแรก (Coal gasification mode) จะใช้แก๊สออกซิเจน ถ่านหินและแก๊สสังเคราะห์ที่มาจากกระบวนการรีไซเคิลเป็นสารตั้งต้นในแก๊สซิไฟเออร์ ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูงถึงประมาณร้อยละ 70 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอลที่มีคุณสมบัติสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้อย่างดี วิธีที่สอง (Once through CGCC) จะใช้แก๊สออกซิเจนและถ่านหินเท่านั้นเป็นสารตั้งต้นในแก๊สซิไฟเออร์ส่วนแก๊สสารตั้งต้นที่ไม่ได้ผ่านการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ถูกนำกลับมาใช้อีกแต่จะถูกส่งไปเทอร์ไบน์แทนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีนี้ยังคงเป็นทั้งเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ วิธีสุดท้ายวิธีที่สาม (BOF offgas feed) จะเป็นการใช้สารตั้งต้นเพียงครั้งเดียวคล้ายกับวิธีที่สองแต่ต่างกันตรงที่จะใช้เตาเผาแก๊สออกซิเจนแบบพื้นฐาน (Basic Oxygen Furnace, BOF) แทนแก๊สซิไฟเออร์ สัดส่วนแก๊ส H_2/CO off-gas มีค่าเป็นศูนย์ แต่จะมีการเพิ่มไอน้ำเป็นสารตั้งต้นร่วมด้วย



รูปที่ 2.17 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ความดันต่ำของ Air Products [19]

กระบวนการ JFE [1,20]

ในปี 1989 บริษัท JFE (อดีตคือ NKK) ได้พัฒนากระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิด bubble column slurry ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นแนวทางใหม่ทางการตลาดในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และในปี 2001 บริษัท JFE ได้ทำงานวิจัยร่วมกับบริษัท Taiheiyō Coal Mining, Sumitomo Metal Industry และ CCUJ ในการสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่มีกำลังการผลิต 5 ตันต่อวันขึ้นจนประสบความสำเร็จ

และจากความสำเร็จนี้ทำให้ในปี 2002 บริษัท DME Development ได้เริ่มโครงการสร้างโรงงานต้นแบบสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่กำลังการผลิต 100 ตันต่อวัน ที่ฮกไกโดประเทศญี่ปุ่น

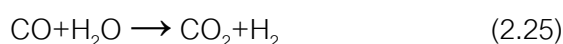
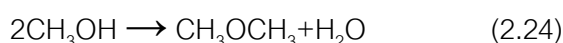
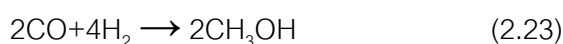
ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบภาวะและค่าการเปลี่ยนต่างๆ จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบสองขั้นตอน และการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวโดยกระบวนการ JFE [20]

Process	Direct (JFE)	Indirect (Two Step)	
		Methanol	Dehydration
Reaction pressure(MPa)	5	8-10	1-2
Reaction temperature($^{\circ}$ C)	240-280	180-270	300-340
One through conversion(%)	50	38	70
Reaction by-product	CO ₂	-	Water
(Water+MeOH)/DME (molar ratio)	0.1	-	1.9
Reactor	Slurry Phase	Fixed Bed	Fixed Bed
Cold gas efficiency(%) () – Theoretical cold gas efficiency(%)	71(83)	57(83)	
		66(84)	87(98)

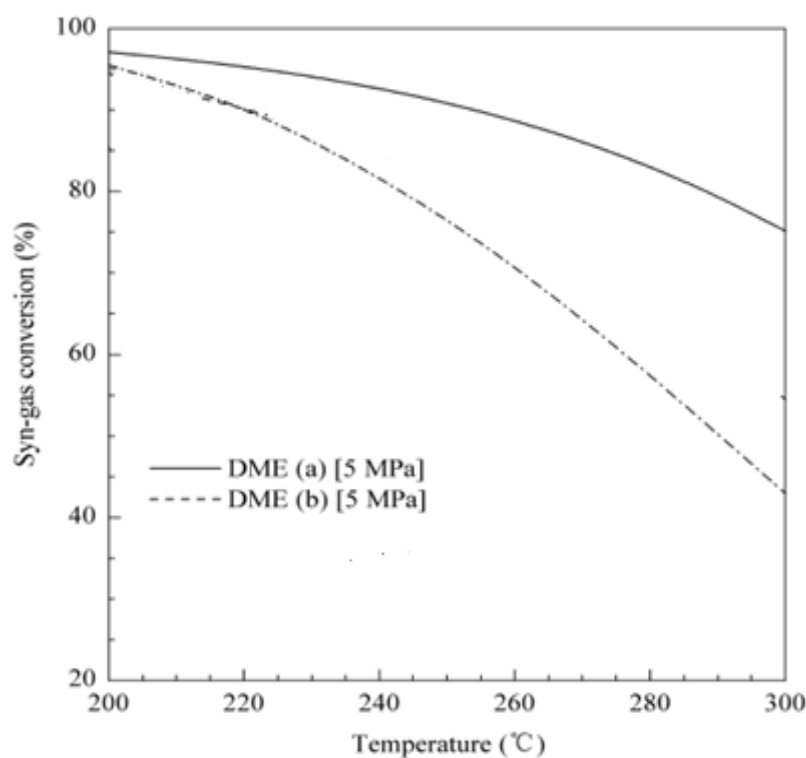
ตาราง 2.3 แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบสองขั้นตอนนั้นมีการใช้ความดันที่ค่อนข้างสูงถึงประมาณ 8-10 เมกะปาสคาลในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมทานอล ส่วนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดที่ความดันเพียง 1-2 เมกะปาสคาล แต่อุณหภูมิที่ใช้สูงถึง 340 องศาเซลเซียส และแม้ว่าค่าการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์จะสูงถึงร้อยละ 70 แต่การจะแยกเมทานอลเหลวผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เป็นน้ำหรือหมุนเวียนสารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากลับไปใช้ใหม่ได้นั้นถือเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานอย่างมาก ข้อมูลต่างๆ ดังตารางที่ 2.3 นั้นเป็นข้อมูลที่มาจากการผลิตเมทานอลจริงในโรงงานในส่วนของ การสังเคราะห์เมทานอล ส่วนการเกิดดีไฮเดรชันเป็นไดเมทิลอีเทอร์และการเกิดปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียวนั้นได้มากจากการทดสอบด้วยแบบจำลอง อย่างไรก็ตามก็สามารถประมาณได้ว่าการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวให้ผลดีว่าการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอนในแง่ของความดันในระบบที่ต่ำกว่าจึงง่ายต่อการพิจารณาในการใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ต้องทนต่อค่าความดันสูงนั่นเอง

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์มีสมการหลัก ๆ อยู่ 2 สมการ นั่นก็คือสมการที่ (2.21) ที่เกิดผ่านปฏิกิริยา (2.23), (2.24), (2.25) และสมการที่ (2.22) ที่เกิดผ่าน

ปฏิกิริยา (2.23), (2.24) ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงของ Haldor Topsoe, A/S และอื่น ๆ จะเป็นไปตามสมการที่ (2.22) แต่กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ของ JFE จะไปไปตามสมการที่ (2.21)



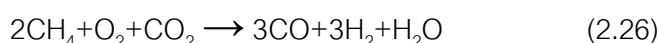
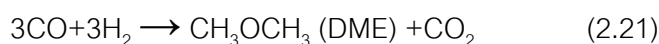
ซึ่งจะเห็นว่าทั้งสองสมการ (2.21) และ (2.22) แก๊สสารตั้งต้น 6 โมลเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพียง 2 โมล ในกระบวนการของ JFE จะใช้ความดันจะอยู่ในช่วง 3 – 7 เมกะปาสคาล แต่มักนิยมใช้ที่ความดันมาตรฐานเท่ากับ 5 เมกะปาสคาลเพราะเป็นความดันที่ได้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูง จากรูป เปรียบเทียบ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ผ่านสมการ (2.21) จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สสังเคราะห์ที่สูงกว่าการสังเคราะห์ผ่านสมการ (2.22) ในทุก ๆ อุณหภูมิ



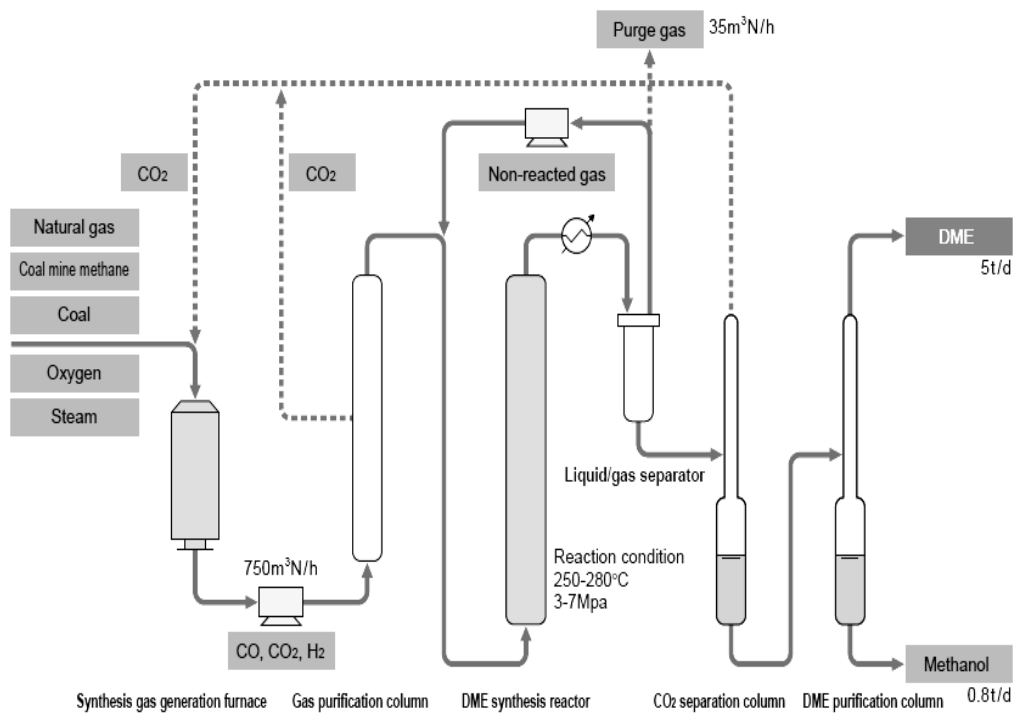
รูปที่ 2.18 ค่าการเปลี่ยนแปลงสมมูลตามหลักสมมูลสมการ [1]

จากรูป 2.18 (a) จะเป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน $H_2/CO = 1$ แต่สมการ (b) จะมีสัดส่วน $H_2/CO = 2$ จะเห็นว่าค่าการเปลี่ยนสูงสุดที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์จากสมการที่มีสัดส่วน $H_2/CO = 1$ มีค่าสูงกว่าสมการที่มีสัดส่วน $H_2/CO = 2$ และข้อดีในปฏิกิริยา (2.21) เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยา (2.22) คือในปฏิกิริยา (2.22) จะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงนั้นจะมีผลทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในปฏิกิริยาที่ (2.21) จะได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งจะสามารถหลีกเลี่ยงการเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และในขั้นตอนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไดเมทิลอีเทอร์จะมีประสิทธิภาพและใช้พลังงานน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการแยกน้ำออกจากไดเมทิลอีเทอร์ในกรณีที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา (2.22)

ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สธรรมชาติจะต้องเปลี่ยนแก๊สธรรมชาติเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน $H_2/CO = 1$ ด้วยแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยา (2.21) ในเครื่อง auto-thermal reformer (ATR) ผ่านปฏิกิริยา (2.26) ทำให้ปฏิกิริยารวมทั้งหมดในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ (มีเทน) เป็นไปตามสมการ (2.27)



กระบวนการจะประกอบด้วย 3 ส่วนหลัก ๆ นั่นคือ การเตรียมแก๊สสังเคราะห์ (auto-thermal reformer), สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry) และ การแยกและทำให้บริสุทธิ์ (คอลัมน์แยกเมทานอล, ไดเมทิลอีเทอร์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์) เริ่มจากแก๊สธรรมชาติจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สสังเคราะห์ด้วยแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นไดเมทิลอีเทอร์และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ จะถูกแยกออกจากแก๊สที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา โดยแก๊สที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยานั้นจะถูกนำกลับไปทำปฏิกิริยาใหม่ในเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนไดเมทิลอีเทอร์และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ จะผ่านกระบวนการกลั่นในคอลัมน์เพื่อแยกไดเมทิลอีเทอร์, เมทานอล, น้ำ โดยเมทานอลจะถูกนำกลับไปสังเคราะห์ต่อในเครื่องปฏิกรณ์ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกนำกลับไปใช้ในกระบวนการเตรียมแก๊สสังเคราะห์



รูปที่ 2.19 แผนผังกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในโรงงานตัวอย่างที่มีกำลังการผลิต 5 ตันต่อวัน [20]

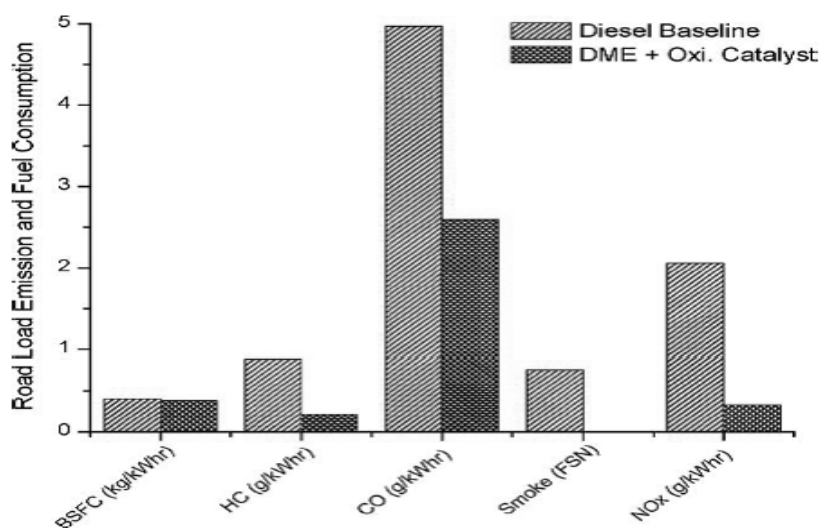
2.6 การนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์ [1, 21, 22]

2.6.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ภายในบ้าน

เนื่องจากประเทศกำลังพัฒนาหลายประเทศยังมีการใช้ถ่านและไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้มอยู่ ทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นมลภาวะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ภายหลังจึงมีการพัฒนาใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวแทน แต่ปัจจุบันมีการวิจัยถึงความเป็นไปได้ พบว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวได้ เนื่องจากการที่ไดเมทิลอีเทอร์มีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ เป็นต้น จึงทำให้มีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนแก๊สปิโตรเลียมเหลวซึ่งมีข้อดีกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวในลักษณะการทำให้เป็นของเหลวได้ง่าย จึงเป็นสาเหตุทำให้ไดเมทิลอีเทอร์มีขั้นตอนการผลิตที่ง่ายกว่า นอกจากนั้นยังสามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลวอีกด้วย

2.6.2 เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง

ไดเมทิลอีเทอร์สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้สังเกตได้จากเลขชี้เทน โดยเลขชี้เทนของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55-60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลที่มีเลขชี้เทนประมาณ 40-55 ทำให้ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเผาไหม้ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไดเมทิลอีเทอร์ยังมีขนาดโมเลกุลที่เล็กทำให้เกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์จึงไม่มีฝุ่นละอองเกิดขึ้นในขณะเผาไหม้ นอกจากนี้เลขชี้เทนที่สูงกว่าแล้วยังไม่พบปริมาณซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบในไดเมทิลอีเทอร์ ดังนั้นการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงจึงทำให้ไม่เกิดซัลเฟอร์ออกไซด์ และลดปริมาณการเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ในการเผาไหม้โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลซึ่งเกิดปริมาณของซัลเฟอร์ออกไซด์สูง เนื่องจากน้ำมันดีเซลมีปริมาณซัลเฟอร์มากถึง 250 ส่วนในล้านส่วน



รูปที่ 2.20 ข้อมูลการเปรียบเทียบการปลดปล่อยแก๊สของเครื่องยนต์ที่ใช้ดีเซลกับไดเมทิลอีเทอร์ [21]

จากรูปที่ 2.20 จะเห็นได้ว่าไดเมทิลอีเทอร์นั้นช่วยลดการเกิดฝุ่นละออง ซัลเฟอร์ออกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากประเด็นดังกล่าวนี้ได้มีการศึกษาและทดลองใช้จริงในการขนส่งของเครื่องยนต์ที่ใช้้ำมันดีเซลของบริษัท JFE ประเทศญี่ปุ่น พบว่า

- ขณะเผาไหม้ไม่มีการปล่อยควันดำออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน

- การเดินเครื่องเจียบ ไม่มีเสียงรบกวน
- ลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ รั้อยละ 20 ถึง 30
- ลดเวลาในการเผาไหม้และมีประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มขึ้น

ประเทศญี่ปุ่นได้พัฒนาเครื่องยนต์ต้นแบบสำหรับโดเมทิลอีเทอร์และสร้างสถานีเต็มโดเมทิลอีเทอร์ 4 แห่ง ซึ่งญี่ปุ่นยังได้ทดสอบใช้จริงเพื่อพิสูจน์ประสิทธิภาพที่แท้จริง มหาลัยในประเทศจีนมีแผนจะแสดงเครื่องยนต์โดเมทิลอีเทอร์ในงานแสดงนวัตกรรมในปี 2010 และหลายบริษัทในยุโรปได้พัฒนาและทดลองใช้รถบรรทุกที่ใช้โดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง สถาบันวิจัยพลังงานในประเทศเกาหลีได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตโดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง ในปัจจุบันได้ทดสอบกับรถบรรทุกขนาด 1.5 ตันและในปี 2009 จะพัฒนาเพื่อใช้กับรถบัสต่อไป

2.6.3 ไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเพื่อใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงมีทั้งหมด 4 วิธี คือ

การย่อยสลาย (Decomposition) คือ การแตกตัวหรือการสลายตัวของสารอินทรีย์เชิงซ้อนจนกลายเป็นสารอินทรีย์ธรรมดาโดยกระบวนการทางเคมีหรือชีวภาพ

การออกซิไดซ์บางส่วน (Partial oxidation) วัตถุประสงค์หลักของปฏิริยานี้ในกรณีของการออกซิไดซ์สารอินทรีย์คือต้องการออกซิไดซ์สารตั้งต้นให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนออกซิเจนในโมเลกุลสูงขึ้น หรือสัดส่วนไฮโดรเจนในโมเลกุลลดลงโดยไม่ต้องการทำลายทั้งโมเลกุลให้สลายกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เป็นกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยการป้อนไอน้ำเข้าไปทำปฏิริยากับแก๊สมีเทนได้แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นแก๊สผลิตภัณฑ์

ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) เป็นการรวมกันระหว่างปฏิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial Oxidation) และการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

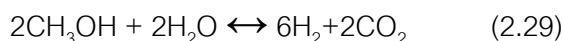
การย่อยสลายและการออกซิไดซ์บางส่วนจะให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์สูงซึ่งไม่เหมาะสำหรับการใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากให้ประสิทธิภาพต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการรีฟอร์มมิง การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะให้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์สูงและมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ แต่มีข้อบกพร่องคือการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนทำให้ใช้เวลาในเริ่มปฏิบัติการ (Start-up time) การออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) เป็นการรวมกันระหว่างปฏิกิริยาการดูดความร้อนของการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) และปฏิกิริยาการคายความร้อนของการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial Oxidation) ส่งผลทำให้สามารถลดเวลาในการเดินเครื่อง แต่จะให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่าการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดผ่านสองปฏิกิริยา ปฏิกิริยาแรกคือ ไดเมทิลอีเทอร์ไฮโดรไลซิสเป็นการเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์ให้กลายเป็นเมทานอล จากนั้นจะเป็นการรีฟอร์มมิงของเมทานอลบนคอปเปอร์หรือคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

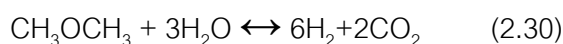
ไดเมทิลอีเทอร์ไฮโดรไลซิส



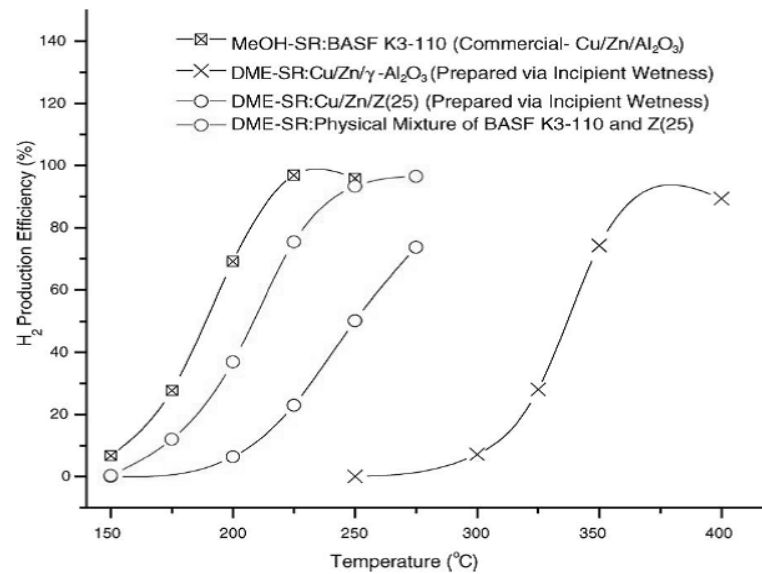
การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอล



ปฏิกิริยารวมของการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไดเมทิลอีเทอร์



การศึกษาการรีฟอร์มมิงไดเมทิลอีเทอร์ส่วนใหญ่จะใช้ลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไดเมทิลอีเทอร์ค่าความถี่ในการหมุนเวียน (TOF) มีค่าสูงถึง 4.2 โมลของไดเมทิลอีเทอร์ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อวินาที ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถเปลี่ยนไดเมทิลอีเทอร์เป็น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลกับไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ พบว่าไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอลกับไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ [21]

การออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง (Autothermal reforming) จะเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากที่สุด การสร้างแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกของกระบวนการออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่งโดยใช้เชื้อเพลิงต่างๆเพื่อหาภาวะที่ดีที่สุด (คือ T, S/ C และ O / C) สำหรับการผลิตรีฟอร์มเมตที่มีคุณภาพสูงที่สุดนั่นคือมีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนสูงและปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ ตารางที่ 2.4 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ของแก๊สมีเทน เมทานอล เอทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำมันเบนซินเมื่อทำปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง เห็นได้ว่าการรีฟอร์มมิ่งไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอลจะได้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่อุณหภูมิต่ำ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนอีกชนิดหนึ่ง หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคือ ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้กำเนิดไฟฟ้าและความร้อนที่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรงโดยไม่มีขั้นตอนของเชื้อเพลิง ทำให้ไม่เกิดไอเสียจากการเผาไหม้เกิดขึ้น การผลิตเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์นั้นมักใช้ มีเทน เมทานอล เอทานอล และน้ำมันเบนซินในการทำปฏิกิริยา แต่สารเหล่านี้จำเป็นต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าร้อยละการแปลงผันของของไฮโดรเจนที่สูง แต่สำหรับไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจน

ได้ในปริมาณมากแม้จะใช้อุณหภูมิในการผลิตต่ำโดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้เมทานอล ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่สุดของแก๊สมีเทน เมทานอล เอทานอล ไดเมทิล อีเทอร์ และน้ำมันเบนซินเมื่อทำปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง [21]

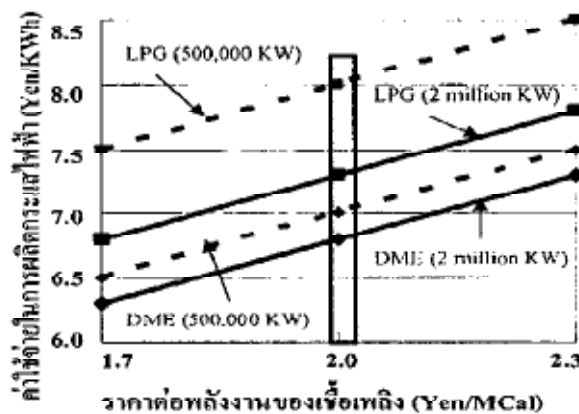
เชื้อเพลิง	อุณหภูมิ (°C)	S/C	O/C	ค่าการ เปลี่ยนแปลง (%)	สัดส่วนของ แก๊ส ไฮโดรเจน (y_{H_2})	สัดส่วนของ แก๊สคาร์บอน มอนอกไซด์ (y_{CO})	ความ แตกต่าง ($y_{H_2} - y_{CO}$)
ไดเมทิล อีเทอร์	187	1.167	0.293	99.50	0.615	0.024	0.591
เมทานอล	227	1.000	0.248	100.0	0.602	0.013	0.589
เอทานอล	307	1.167	0.211	99.50	0.532	0.041	0.492
น้ำมัน เบนซิน	527	1.270	0.569	100.0	0.430	0.125	0.306
มีเทน	727	4.000	0.410	99.80	0.327	0.044	0.283

2.6.4 เชื้อเพลิงสำหรับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า

ปัจจุบันในประเทศญี่ปุ่นมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเริ่มจากการนำแก๊สปิโตรเลียมเหลวมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากแก๊สปิโตรเลียมเหลวมีสมบัติในการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ จึงมีความต้องการพลังงานจากเชื้อเพลิงประเภทนี้มากขึ้น แต่การพัฒนาการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลวนี้นี้ต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูง จึงได้เปลี่ยนมาเป็นการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้าพลังงานความร้อนแทน แต่ก็เกิดปัญหาในการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากเกินไป และมีซัลเฟอร์ที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน

เนื่องจากสาเหตุที่กล่าวมาจึงมีการนำถ่านหินไปทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เพื่อได้แก๊สสังเคราะห์ก่อนนำไปผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป การใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงาน

เชื้อเพลิงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้มากกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว ดังแสดงในรูปที่ 2.23 แสดงการเปรียบเทียบค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว



รูปที่ 2.23 ค่าใช้จ่ายการผลิตระหว่างไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สปิโตรเลียมเหลว [21]

จากรูปที่ 2.23 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าใช้จ่ายในการผลิตและราคาเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตซึ่งใช้กำลังการผลิตเท่ากับ 500,000 กิโลวัตต์ และ 2,000,000 กิโลวัตต์ จะเห็นได้ว่ากำลังการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ จะมีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว

นอกจากค่าใช้จ่ายการผลิตของไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่ำกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว การปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีปริมาณที่ต่ำกว่าการใช้วิธีการเผาถ่านหินโดยตรงเพื่อเป็นพลังงานเชื้อเพลิงอีกด้วย

2.6.5 สารขับเคลื่อนในบรรจุภัณฑ์ฉีดพ่น

ไดเมทิลอีเทอร์ถูกใช้เป็นสารขับเคลื่อนในบรรจุภัณฑ์ฉีดพ่นแทนสารซีเอฟซี (คลอโรฟลูโอโรคาร์บอน) ที่พบว่าทำลายชั้นโอโซนในบรรยากาศ เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพิษและสลายตัวได้ง่ายในชั้นบรรยากาศ แม้ว่าประมาณร้อยละ 90 ของโรงงานบรรจุภัณฑ์ฉีดพ่นในสหรัฐอเมริกาจะยังใช้สารไฮโดรคาร์บอนเป็นสารขับเคลื่อน (ส่วนใหญ่คือ ไอโซบิวเทน และโปรเพน) แต่ไดเมทิลอีเทอร์จะเป็นสารขับเคลื่อนที่ใช้กันอย่างแพร่หลายมากขึ้นในไม่กี่ปีข้างหน้า

บรรจุภัณฑ์ฉีดพ่นใช้บรรจุและคุ้มครองผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่เช่นเดียวกับบรรจุภัณฑ์อื่นๆ นิยมใช้มากกับผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ใช้ในบ้าน ใช้ส่วนตัว ผลิตภัณฑ์อาหาร และใช้ใน

อุตสาหกรรมเช่น สารระงับกลิ่นตัว สเปรย์ฉีดพ่นสี สารเคลือบ ยาฆ่าแมลง ผลิตภัณฑ์รักษาความสะอาด ผลิตภัณฑ์ใช้ในการแต่งผม ผลิตภัณฑ์กำจัดกลิ่นในห้องน้ำ ยา น้ำหอม เป็นต้น

2.6.6 เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมี

โพลีเอทิลีนเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารเคมีที่สำคัญหลายชนิด เช่น โพลีเอทิลีนทูลิป ซึ่งใช้เป็นผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่ใช้เป็นตัวทำละลายและอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่, สารโอเลฟินส์ (Olefin), น้ำมันเบนซิน, กรดแอสติก และอื่น ๆ อีกมากมาย

2.7 ผลกระทบของโพลีเอทิลีนต่อสิ่งแวดล้อม [21]

สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ (VOCs) สามารถเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและมักจะมีสารก่อมะเร็ง โดยมีสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้หลายตัวที่ทำลายโอโซน ดังนั้นในปี 1990 จึงมีการจำกัดปล่อยแก๊สเหล่านี้ในภาคอุตสาหกรรม ถึงแม้ว่าโพลีเอทิลีนจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ชนิดหนึ่งและถูกจัดเป็นสารพิษ (Hazardous substance) แต่โพลีเอทิลีนไม่ใช่สารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง และไม่ทำให้เกิดความผิดปกติในระบบสืบพันธุ์หรือความผิดปกติของทารกในครรภ์ของผู้ที่สัมผัสโพลีเอทิลีน และค่าความสามารถของโพลีเอทิลีนและสารชนิดอื่นที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น (Global Warming) ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ค่าความสามารถของโพลีเอทิลีนและสารอื่นที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนขึ้น [21]

สาร	ค่าความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนตามจำนวนปี		
	20 ปี	100 ปี	500 ปี
โพลีเอทิลีน	1.2	0.3	0.1
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1	1
มีเทน	56	21	6.5
ไดไนโตรเจนออกไซด์	280	310	170

จากตารางที่ 2.5 โพลีเอทิลีนจะทำให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นน้อยกว่าสารพิษชนิดอื่น ๆ โดยที่ในช่วงเวลา 20 ปีแรกเท่ากับ 1.2 และลดลงเหลือ 0.1 ในช่วงเวลา 500 ปี หมายความว่า

ไดเมทิลอีเทอร์ใช้เวลาในการสลายตัวในชั้นบรรยากาศน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เป็นพิษชนิดอื่น ๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไดไนโตรเจนออกไซด์ เป็นต้น ถึงแม้ว่าเวลาจะผ่านไปนานถึง 500 ปีก็ยังไม่สามารถสลายตัวได้ อีกทั้งยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงค่าที่แสดงความสามารถของสารที่ก่อให้เกิดภาวะที่โลกร้อนด้วย หรือที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไดไนโตรเจนออกไซด์จะเท่ากับ 170 ส่วนไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าเท่ากับ 0.1 ดังนั้นไดไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องใช้เวลาในการสลายตัวนานกว่าไดเมทิลอีเทอร์มาก การที่ไดเมทิลอีเทอร์สลายตัวในชั้นบรรยากาศได้เร็วนั้นทำให้ไม่มีผลกระทบต่อปัญหาการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกและการทำลายชั้นโอโซน

2.8 อนาคตของไดเมทิลอีเทอร์ [23]

ตลาดการค้าของไดเมทิลอีเทอร์ที่ใหญ่ที่สุดคือเอเชียซึ่งกำลังการผลิตได้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและจะยังคงเติบโตไปพร้อมกับการสร้างโรงงานใหม่สำหรับเชื้อเพลิงในประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศจีนเนื่องจากการเติบโตอย่างรวดเร็วของเศรษฐกิจและมีการลงทุนในโรงงานเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์เป็นจำนวนมาก โดยในปี 2002 มีกำลังการผลิตและผลิตได้ 31.8 และ 20 ล้านตันต่อปีเท่านั้น แต่พบว่าเพิ่มขึ้นเป็น 480 และ 320 ล้านตันต่อปีในปี 2006 ซึ่งคิดเป็นการเพิ่มขึ้นประมาณ 96-97 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อไม่นานมานี้โครงการสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่มีกำลังการผลิต 3 ล้านตันต่อปีได้รับการอนุมัติจากรัฐบาลและจะสามารถผลิตได้ในปี 2010 โดยมีการลงทุนขั้นต้นเป็นจำนวนเงิน 21 ล้านดอลลาร์ ในอีกสามปีข้างหน้าประเทศจีนจะสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ขนาดใหญ่อย่างต่อเนื่อง คาดว่าในปี 2010 จะมีกำลังการผลิต 15 ล้านตันต่อปี

ในปี 2007 ประเทศญี่ปุ่นประกาศแผนการจัดตั้งบริษัทร่วมทุนในสร้างโรงงานผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่กำลังการผลิต 80,000 ตันต่อปีภายในโรงงานมิซูบิชิ โดยโรงงานมีกำหนดจะเริ่มดำเนินการในเดือนมิถุนายน 2008 ซึ่งมีกำลังการผลิตเพิ่มได้ถึง 100,000 ตันต่อปี

ค่าจากการคาดการณ์สำหรับการนำไดเมทิลอีเทอร์ทดแทนก๊าซหุงต้มในเอเชียคาดว่าจะเติบโตจาก 18 ล้านล้านตันต่อปีในปี 2012 จะเป็น 27 ล้าน ๆ ตันต่อปีในปี 2030 ซึ่งจำนวนดังกล่าวสูงกว่ากำลังการผลิตที่วางแผนไว้ในเกาหลี, จีน, ญี่ปุ่น และอินเดีย ที่คาดว่าจะเป็นการค้าไดเมทิลอีเทอร์ที่ใหญ่ที่สุด

	China	Japan	Taiwan	Korea	India	Indonesia	Vietnam	Philippines	Total
2012	7.0	4.7	0.5	1.5	3.7	0.0	0.3	0.3	18.1
2020	7.6	4.7	0.5	1.6	5.3	1.7	0.1	0.4	21.9
2030	8.3	4.7	0.5	1.6	7.6	2.8	0.8	0.5	26.8

ตารางที่ 2.6 การนำเข้าไดเมทิลอีเทอร์ของประเทศต่าง ๆ ในหน่วยล้านตันต่อปี [23]

Company	Location	Capacity	Start Up Date	Use
Zagros Petrochemical	Assaluyeh	800,000 MTPA	Will come on stream in 2008	Domestic Fuel
Japan DME ¹	Niigata	80,000 MTPA	Onstream June 2008	Aerosol, Domestic Fuel
Japan DME ¹	Papua New Guinea	1,000,000 MTPA	Feasibility Study announced March 1, 2007. If commercialized, projected onstream in 2011	Domestic Fuel
KOGAS	SEA	1,000,000 MTPA	Preliminary Feasibility Study finished April 2008. If commercialized, projected onstream in 2013	Domestic Fuel

ตารางที่ 2.7 แผนการสำหรับการก่อสร้างโรงงานใหม่ในประเทศญี่ปุ่น, อิหร่าน, นิวกินี และเกาหลีที่อยู่ระหว่างขั้นตอนการพิจารณา [23]

2.9 แก๊สสังเคราะห์ [24]

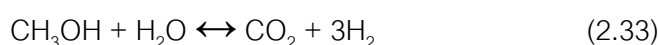
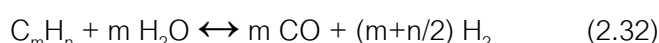
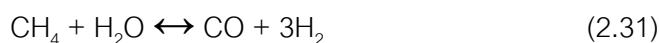
แก๊สสังเคราะห์ประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ผลิตได้จากกระบวนการเคมีความร้อน (Thermochemical processes) ซึ่งเป็นกระบวนการรูปแบบหนึ่งที่อาศัยความร้อนและปฏิกิริยาเคมีในการแปรรูปพลังงานเคมีให้อยู่ในรูปที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ กระบวนการเคมีความร้อนสามารถแปรรูปเชื้อเพลิงต่างๆ ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะที่เป็น ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอยู่กับรูปแบบกระบวนการที่ใช้ผลิต

2.9.1 กระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ [22, 24, 25, 26]

กระบวนการที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากสารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแก๊สหรือของเหลวมีอยู่มากมายอย่างเช่น การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming), การสันดาปบางส่วน (Partial Oxidation) และออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง (Autothermal reforming) ส่วนของแข็งเช่น ถ่านหิน, ถ่านโค้ก และชีวมวล นั้นจะใช้กระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification)

2.9.1.1 การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

เป็นกระบวนการที่นำเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น แก๊สธรรมชาติ มาทำปฏิกิริยากับไอน้ำภายใต้อุณหภูมิสูงดังแสดงในสมการที่ (2.31), (2.32) และ (2.33) ปัจจุบันการวิจัยและพัฒนามักจะเกี่ยวข้องกับการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลหรือก๊าซธรรมชาติ แต่เชื้อเพลิงอื่น ๆ นอกจากนี้ยังมีการเช่น โพรเพน, เบนซีน, เชื้อเพลิงดีเซล และ เอทานอล ก็ได้รับความสนใจเช่นกัน



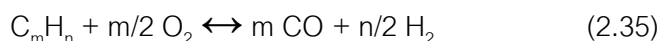
กระบวนการที่รู้จักใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ (Steam methane reforming, SMR) ซึ่งเมื่อมีเทนทำปฏิกิริยากับไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) ภายใต้อุณหภูมิสูง (700 – 1100 องศาเซลเซียส) จะทำให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์โดยประสิทธิภาพของกระบวนการนี้จะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 65 ถึง 75

2.9.1.2 การออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)

การออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) เป็นปฏิกิริยาเคมีชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นในภาวะที่ปริมาณสัมพัทธ์ระหว่างอากาศ-เชื้อเพลิงมีความเหมาะสม (Substoichiometric) ในการเกิดการสันดาปเบื้องต้น ซึ่งกระบวนการนี้จะทำให้ได้แก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนอยู่สูง โดยจะสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ thermal partial oxidation (TPOX) และ catalytic partial oxidation (CPOX) โดยกระบวนการ TPOX จะใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียสแต่ CPOX จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยทำให้ใช้อุณหภูมิต่ำลงอยู่ที่ประมาณ 800 – 900 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนการเลือกเทคนิคในการทำปฏิกิริยาดังกล่าวขึ้นอยู่กับปริมาณของซัลเฟอร์ใน

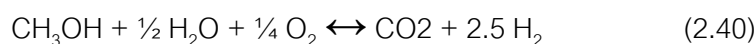
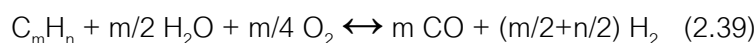
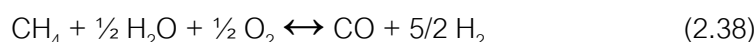
วัตถุดิบที่นำมาเป็นสารตั้งต้นด้วย เนื่องจากซัลเฟอร์เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลทำให้กระบวนการ CPOX จะทำได้เมื่อมีปริมาณของซัลเฟอร์ที่ต่ำกว่า 400 ppm เท่านั้นหากมากกว่านี้ต้องสังเคราะห์ด้วยวิธี TPOX ในการทำสังเคราะห์แทน

การสันดาปบางส่วนเป็นเทคนิคเก่าแก่ที่นำแก๊สธรรมชาติหรือสารไฮโดรคาร์บอนมาทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ซึ่งจะได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ดังสมการที่

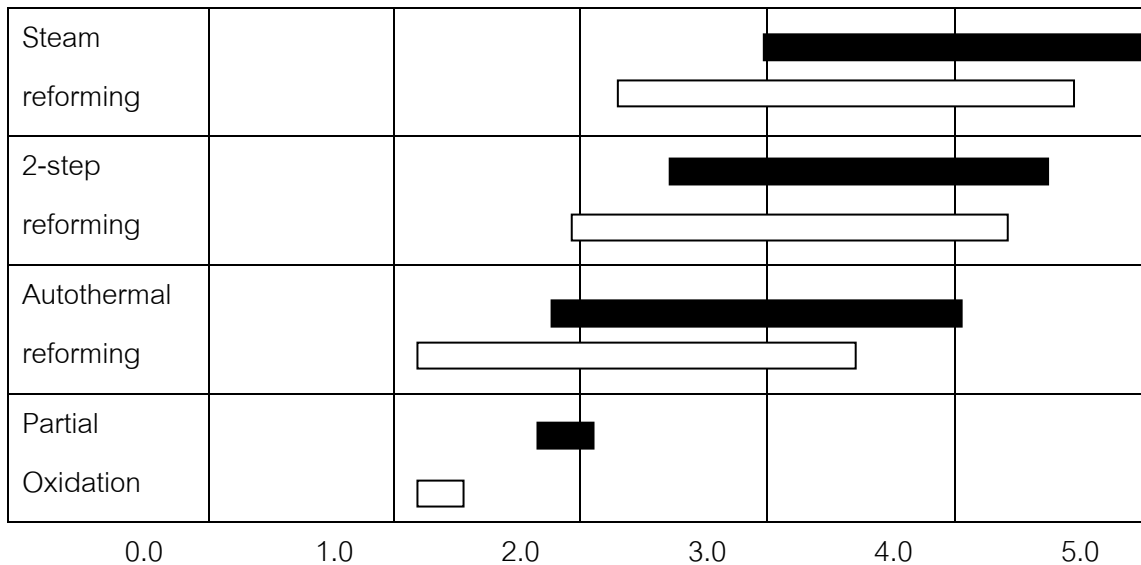


2.9.1.3 ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming)

ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่ใช้แก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำในการทำปฏิกิริยากับสารที่เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งเมื่อออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนจะได้อัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 1/1 แต่เมื่อใช้น้ำกับออกซิเจนจะได้อัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 2.5/1 ดังแสดงในสมการที่ โดยจะได้ของแก๊สสังเคราะห์ที่มีอุณหภูมิระหว่าง 950-1100 องศาเซลเซียส และมีความดัน 100 บาร์



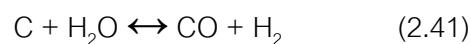
ข้อแตกต่างระหว่างการรีฟอร์มมิงด้วยน้ำกับออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง คือการรีฟอร์มมิงด้วยน้ำนั้นจะไม่ใช้ออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา ซึ่งข้อดีของออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงนั่นก็คือจะได้อัตราส่วนของ H_2/CO ที่หลากหลายกว่าวิธีอื่น ๆ ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าวมีความสำคัญในการผลิตเชื้อเพลิงในขั้นต่อไป เช่น กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ต้องการอัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 1:1 เป็นต้น



รูปที่ 2.24 ช่วงของอัตราส่วนระหว่าง H₂/CO ที่เป็นไปได้ในกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ต่าง ๆ [22]

2.9.1.4 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification processes)

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งเป็นแก๊สเชื้อเพลิง อาศัยกระบวนการเคมีความร้อนในภาวะที่มีความดันสูง อุณหภูมิสูง และอากาศจำกัด ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์และกำมะถันจะถูกกำจัดออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่ากระบวนการเผาไหม้ซึ่งมีปริมาณอากาศมากเกินไป กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับอากาศ ออกซิเจนหรือไอน้ำ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ดังแสดงในสมการที่แก๊สผลิตภัณฑ์หรือแก๊สสังเคราะห์ที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ความร้อน หรือเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ เชื้อเพลิงเหลว รวมทั้งแก๊สเชื้อเพลิง กระบวนการนี้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงแข็งได้หลากหลายชนิด เช่น ถ่านหิน (coal) และชีวมวลชนิดต่างๆ



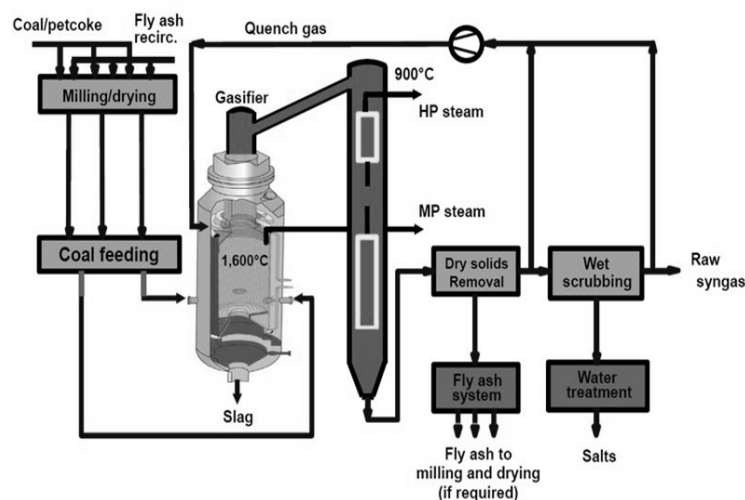
เครื่องที่ใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชันเรียกว่า เครื่องแกซิฟายเออร์ (gasifier) โดยทั่วไปแบ่งตามลักษณะของการไหลของสารป้อนและสารร่วมทำปฏิกิริยาหรือแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์ได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed bed) หรือเบตเคลื่อนที่ (moving bed) เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบต (fluidized bed) และเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่าน (entrained flow) ภาวะที่ใช้ในการทำงานเบื้องต้นของเครื่องแกซิฟายเออร์ทั้ง 3 แบบในส่วนของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาคเชื้อเพลิง (ถ่านหิน) และลักษณะของเถ้าที่ได้ แสดงดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ภาวะที่ใช้ในการทำงานเบื้องต้นของเครื่องแกซิฟายเออร์แบบต่างๆ [24]

	Entrained flow	Fluidized bed	Moving bed
Exit gas temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1200	920-1050	420-650
Coal feed size	<100 MESH	< 6 mm	< 50 mm
Ash conditions	Slagging	Dry/Agglomerating	Dry/Slagging

ตารางที่ 2.9 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแกซิฟิเคชัน [22]

ข้อดี	ข้อเสีย
<ul style="list-style-type: none"> ➢ สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่มีความหลากหลาย ➢ ปลดปล่อยแก๊สเสียน้อยมาก ➢ มีประสิทธิภาพค่อนข้างสูง 	<ul style="list-style-type: none"> ➢ กระบวนการมีหลายขั้นตอน ➢ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้ต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ➢ ค่าใช้จ่ายสูง



รูปที่ 2.25 กระบวนการแกซิฟิเคชันถ่านหินของบริษัทเชลล์ [22]

ปัจจุบันมีการพัฒนาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากเชื้อเพลิงแข็งจำพวกชีวมวล หรือขยะมูลฝอย เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลอื่นๆ เช่น ถ่านหิน หรือแก๊สธรรมชาติ เนื่องจากชีวมวลถือเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) ที่สามารถผลิตกลับมาใช้ได้ในระยะเวลายั่งยืน อีกทั้งยังมีไฮโดรเจน ออกซิเจนและคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yuping Li และคณะ [27] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากชีวมวลในโรงงานต้นแบบ พบว่า ในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ที่ภาวะในการดำเนินการที่มีการป้อนซึ่งข้าวโพดแห้งด้วยอัตราการป้อน 45–50 กิโลกรัมต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสและ ความดัน 4.3 เมกะปาสคาล ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสและแก๊สซิฟิเคชันจะสามารถผลิตแก๊สสังเคราะห์ได้ 40–45 Nm³/h ซึ่งจะถูกนำไปผ่านการปรับปรุงคุณภาพ โดยการกำจัด O₂, S, Cl, CO₂ เนื่องจากเป็นสารพิษที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการควบคุมให้ได้แก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 จากนั้นถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มี Cu/Zn/Al/HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าการสังเคราะห์นั้นมีการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ space-time yield ของไดเมทิลอีเทอร์เท่ากับ 67.7 % และ 281.2 kg/m³cat/h ตามลำดับ

Abbas Khalee และคณะ [28] ศึกษาการสังเคราะห์อะลูมินาที่มีรูพรุนสูงและการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ จากการศึกษาพบว่าการสังเคราะห์อะลูมินาด้วยเทคนิค Template-free sol-gel ทำให้ได้ meso- γ -Al₂O₃ ที่มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 400–460 m²/g และมีความเป็นรูพรุนสูงประมาณ 1.4–1.9 cm³/g ซึ่งเมื่อนำไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของ meso- γ -Al₂O₃ ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับ γ -alumina ที่ใช้ทางพบว่า meso- γ -Al₂O₃ ที่เตรียมได้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางการค้า โดยมีการเปลี่ยนประมาณ 86% และค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ประมาณ 99% และเมื่อศึกษาผลของอัตราการไหลของเมทา

นอลที่มีต่อการสังเคราะห์ พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของเมทานอลทำให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ตัวอื่น ๆ เช่น CO_2 และ CH_4 อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราการไหลลดลง CO_2 จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นและค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ลดลง

Yun-Jo Lee และคณะ [29] ศึกษาอิทธิพลของฟอสฟอรัสที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ ZSM-5 ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ ZSM-5 ในปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ จากการศึกษาพบว่า ZSM-5 ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติด้วยฟอสฟอรัส (P/ZSM-5) จะมีค่าความเป็นกรดที่ลดลง และมีเสถียรภาพทางความร้อนดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อนำไปทดสอบในปฏิกิริยาการดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ พบว่าค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ ZSM-5 ที่ไม่ได้ปรับปรุงด้วยฟอสฟอรัส โดยมีสาเหตุมาจากการที่ฟอสฟอรัสเข้าไปทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของ ZSM-5 ทำให้ความแรงของ acid sites ลดลง พร้อมกับเป็นการสร้าง acid sites ที่มีความอ่อนกว่าเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาผลของปริมาณของฟอสฟอรัสต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของ P/Al เท่ากับ 1.05 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมและให้ผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยาที่สุด

Jong Wook Bae และคณะ [30] ศึกษาการผลของการใช้สารตกตะกอนที่แตกต่างกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{Zr-ferrierite}$ และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาจากชีวมวล โดยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมด้วยเทคนิค co-precipitation-impregnation โดยใช้ Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ในการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ เป็นสารตกตะกอนจะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ที่สูงที่สุด โดยมีสาเหตุจาก $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ช่วยเพิ่มจำนวน mild acid sites และไม่มีไอออนของสารตกตะกอนตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Na_2CO_3 และ K_2CO_3 เป็นสารตกตะกอนจะพบพบไอออนของ K^+ และ Na^+ ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำลง

Tian-Sheng Zhao และคณะ [31] ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่มีต่อการสังเคราะห์เมทานอลจาก $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ ที่อุณหภูมิต่ำในภาวะที่มีแอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมจากการศึกษาพบว่าการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมฟอสเฟต ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะช่วยเพิ่มค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ได้ โดยให้ค่าการเลือกเกิดของเมทานอลสูงถึง 99% ในภาวะอุณหภูมิ 423-443 เคลวิน และความดัน 3-5 เมกะปาสคาล ซึ่งถือว่าเป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษาในครั้งนี้

Nahid Khandan และคณะ [32] ศึกษากระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ ZSM-5 Y Mordenite Ferrierite และ Beta ผลการทดลองพบว่าซีโอไลต์ชนิด Mordenite มีความสามารถในการสามารถแลกเปลี่ยนโปรตอน (H^+) สูงทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) ดีไฮเดรชันของเมทานอลสูงที่สุด หลังจากที่ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีความว่องไวที่สุดแล้ว Mordenite จะถูกดัดแปลงด้วย Cu, Zn, Ni, Al, Zr, Mg หรือ Na ด้วยวิธีอิมแพกเนตเพื่อปรับปรุงความเลือกสรรในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Selectivity) จากนั้นจะพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค AAS, XRD, NH_3 -TPD, NH_3 -FT-IR และ BET ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่าโลหะต่าง ๆ มีผลต่อค่าความเป็นกรดของ mordenite ซึ่งทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงและ Mordenite ที่ถูกดัดแปลงด้วย Al จะมีความว่องไวและความเลือกสรรการเกิดสูงสุด นอกจากนี้ยังมีความเสถียรต่อกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์อีกด้วย

Fan Jinchuan และคณะ [33] ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ด้วยวิธี sol-emulsion-gel โดยใช้เติมสารลดความตึงผิวต่าง ๆ (Tween80 PEG600 และ PVP) เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry จากผลการทดลองพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Tween80 หรือ PEG600 มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ PVP และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยา จากผลของ XRD พบว่ามี Cu และ Cu_2O ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al ที่ผ่านการรีดิวซ์แต่ไม่พบ ZnO ผลการศึกษาการดูดซับไนโตรเจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการใช้ PEG600 หรือ Tween80 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการใช้ PVP จากผลของ XPS พบว่าอัตราส่วนของ Cu/Zn ของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะเพิ่มขึ้น

หลังจากเกิดปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่าลักษณะโครงสร้างและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al สามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการเติมสารลดความตึงผิว

Dongsen Mao และคณะ [34] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HZSM-5 ที่ถูกดัดแปลงด้วย antimony oxide ปริมาณต่าง ๆ (ร้อยละ 0-30 โดยน้ำหนัก) ซึ่งซีโอไลต์ที่เตรียมได้จะถูกผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-Al₂O₃ ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล จากนั้นจะนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง ผลการศึกษาพบว่า การดัดแปลง HZSM-5 ด้วยปริมาณ antimony oxide ที่เหมาะสมจะลดค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น ไฮโดรคาร์บอน และคาร์บอนไดออกไซด์จาก 9.3% และ 32.4% ไปเป็นน้อยกว่า 1% และ 28% ตามลำดับ ซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 55% เป็น 69% ภายใต้ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 4 เมกะปาสคาล และ GHSV (Gas hourly space velocity) เท่ากับ 1500 mL/h/g cat ซึ่งการลดลงของสารไฮโดรคาร์บอนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมาจากการลดลงของปริมาณ strong acid sites ใน HZSM-5 ที่ดัดแปลงด้วย antimony oxide นอกจากนี้ยังทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิและ GHSV สูงมากจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ต่ำ ดังนั้นไม่ควรทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียสและ GHSV สูงกว่า 3000 mL/h/g cat

Kye Sang Yoo และคณะ [35] ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยากรด SAPO ที่ต่างกันที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จากการศึกษาพบว่าในกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอลนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา SAPO-34 และ SAPO-18 ที่มีความเป็นกรดสูงจะให้ความสามารถในการเร่งในช่วงเริ่มต้นสูงแต่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพรวดเร็วมากเนื่องมาจากการก่อตัวของโค้ก (coke) ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วน SAPO-5 และ SAPO-11 จะให้ความสามารถในการเร่งต่ำในช่วงเริ่มต้นแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเสถียรมากกว่า เนื่องจากมีความเป็นกรดที่เป็นกลางและขนาดรูพรุนที่เหมาะสม สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ ผสมกับ SAPO ถึงแม้ว่าตัวเร่งต่าง ๆ จะให้ความสามารถที่แตกต่างกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา SAPO-5 และ SAPO-11 จะให้ความ

เสถียรที่สูงกว่าตัวอื่น ๆ ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดังกล่าว

Lili Wang และคณะ [36] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ ZSM-5 ด้วยสารประกอบฟอสฟอรัส พบว่าตัวอย่างของ HZSM-5 ที่ถูกดัดแปลงคุณสมบัติด้วยฟอสฟอรัส (P/ZSM-5) จะแสดงความเป็นกรดที่ลดลง ความเสถียรทางความร้อนดีขึ้น และค่าการเลือกเกิดของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ ZSM-5 ที่ไม่ได้ถูกดัดแปลงด้วยฟอสฟอรัส เนื่องจากฟอสฟอรัสจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของ ZSM-5 โดยปฏิกิริยาเกิดจากการลด strong acid sites และสร้าง acid sites ใหม่ขึ้นมาใน P/ZSM-5 และยังคงศึกษาผลของฟอสฟอรัสต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณฟอสฟอรัสที่จะให้ผลดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาคือ P/AI เท่ากับ 1.05

M. Mollavali และคณะ [37] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา γ -alumina บริสุทธิ์และ γ -alumina ที่ถูกดัดแปลงให้มีปริมาณซิลิกาต่างกัน ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบดนิ่งที่ภาวะเดียวกัน (อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 16 บาร์ และ $WHSV = 26.07 \text{ h}^{-1}$) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมและทำการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วย XRD, TGA, NH_3 -TPD และเทคนิค BET ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า γ -alumina ที่ถูกดัดแปลงด้วยซิลิกาสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า γ -alumina ที่ไม่ได้ถูกดัดแปลง โดยตัวอย่างที่มีซิลิกาอยู่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนของกรดอ่อนและกรดปานกลางอยู่มากขึ้นจึงทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและมีความเสถียรสูงขึ้น

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 (Na_2CO_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. แก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO} / \text{H}_2 / \text{Ar} = 48/48/4$) | TIG |

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
3. มอเตอร์และใบกวน
4. pH มิเตอร์

5. Peristaltic Pump
6. บั้มสุญญากาศ
7. กรวยกรอง
8. กระดาษกรอง
9. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath)
10. ตู้อบ
11. เตาเผาสารรุ่น AFW 12/12 บริษัท LENTON FURNACES
12. เครื่องอัดความดัน
13. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
14. โถดูดความชื้น
15. เครื่องแก้วอื่นๆในห้องปฏิบัติการ
16. เครื่องรีดิวซ์และอุปกรณ์รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา
17. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ขนาดตั้งโต๊ะ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ [38]

3.3.1 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคที่อาศัยการแยกสารผสมที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ และมีความเสถียรเมื่อถูกความร้อน โดยไอของสารผสมจะถูกพาเข้าไปโดยมีแก๊สพา (Carrier Gas) เป็นวัฏภาคที่ขับเคลื่อนไปตามคอลัมน์ ซึ่งภายในคอลัมน์ที่บรรจุสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับ เรียกว่า Stationary Phase และเข้าสู่ดีเทคเตอร์ สัญญาณที่ได้รับจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบการสังเคราะห์การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 เพื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สของเหลวด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Flame ionized detectors (FID) โดยใช้คอลัมน์ชนิด Polar pack Q, PQ/PQ

3.3.2 X-ray Diffractometer (XRD)

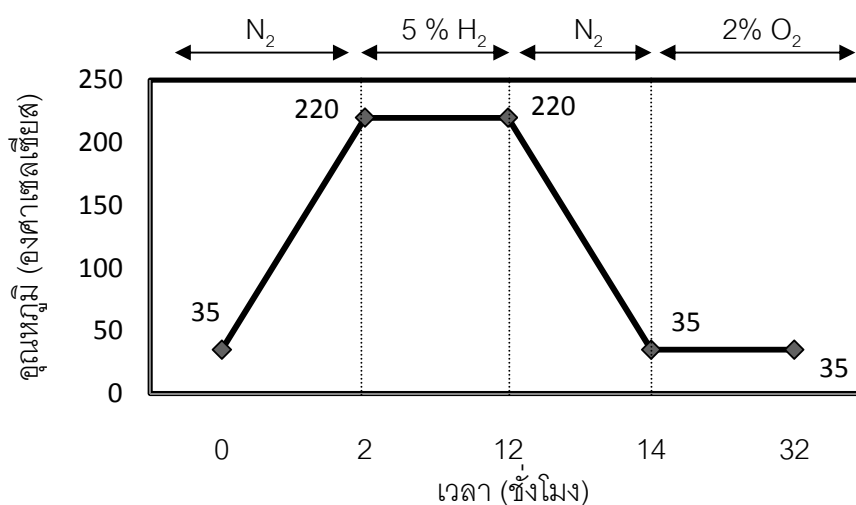
X-Ray diffraction เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสี X ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมีตัว Detector เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกทดสอบโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า $\text{Cu K}\alpha$ ที่มุม 2θ ในช่วง 5 ถึง 75

3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.4.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งร่วมปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลท์ (HZSM-5) โดยวิธีบดผสมทางกายภาพสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. ผสมระหว่างคอปเปอร์ไนเตรดกับซิงค์ไนเตรดในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอล จากนั้นนำมาละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
2. เตรียมปริมาณของโซเดียมคาร์บอเนต (หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต) ในปริมาณที่พอดีในการทำปฏิกิริยากับจำนวนโมลของคอปเปอร์ไนเตรดและซิงค์ไนเตรด พร้อมกับละลายในน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายไนเตรดและโซเดียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ทั้งสองมาหยดลงในปิกเกอร์ขนาด 2000 มิลลิลิตรที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่มีการกวนอย่างต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในระหว่างการหยดสารละลายควรรักษาค่าความเป็นกรดต่างไว้ที่ 7 โดยควบคุมจากการปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสอง
4. ปล่อยให้สารละลายที่ได้เพื่อให้สารละลายเกิดการตกตะกอนไว้นาน 10 – 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองตะกอนที่ได้แล้วตามด้วยการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

6. นำตะกอนที่ผ่านการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
7. นำซีโอไลท์ (HZSM-5) ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็น เวลา 4 ชั่วโมงเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
8. นำตะกอนของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลท์ (HZSM-5) ที่ผ่านการเผาแล้ว ปริมาณสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลท์เท่ากับ 2:1 มาบด ผสมรวมกันอย่างละเอียดจนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเสมือนเป็นเนื้อเดียวกัน
8. นำตัวเร่งที่ผ่านการบดผสมมาอัดเม็ดและคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวซ์
9. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

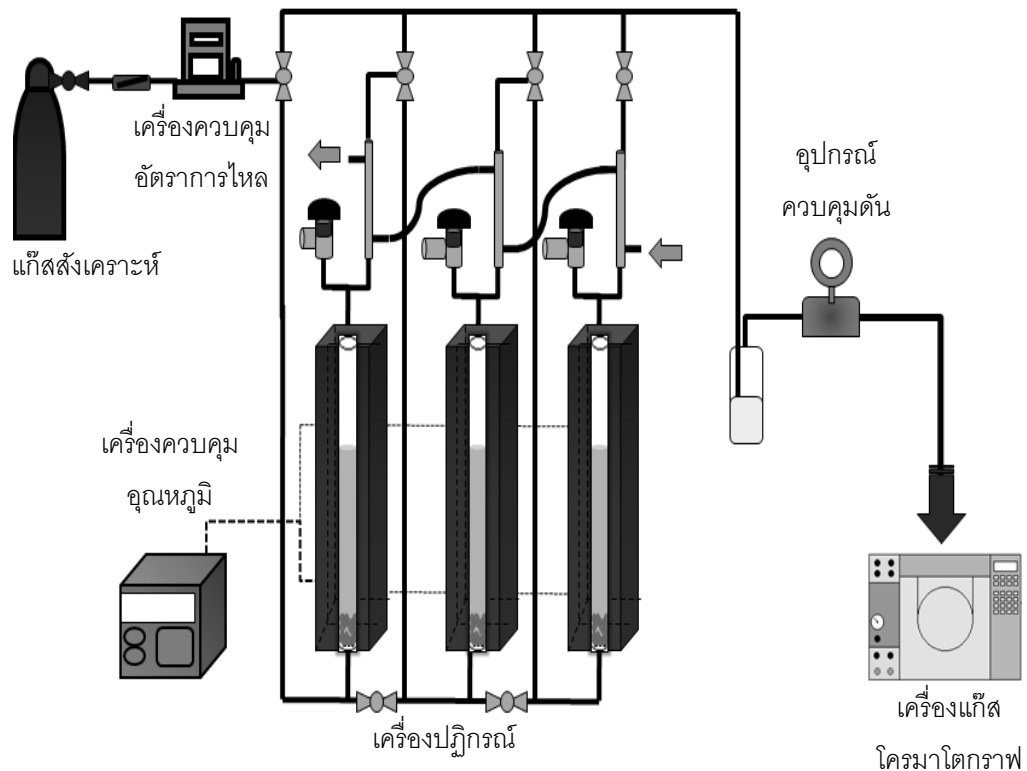
- ขั้นตอนที่ 1 แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- ขั้นตอนที่ 2 แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- ขั้นตอนที่ 3 แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- ขั้นตอนที่ 4 แก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.4.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลท์ (HZSM-5) โดยวิธีผสมแบบปกติสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. ผสมระหว่างคอปเปอร์ไนเตรดกับซิงค์ไนเตรดในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอล จากนั้นนำมาละลายน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต) ละลายน้ำปราศจากไอออนให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายไนเตรดและโซเดียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ทั้งสองมาหยดลงในปิกเกอร์ขนาด 2000 มิลลิลิตรที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่มีการกวนอย่างต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ในระหว่างการหยดสารละลายควรรักษาค่าความเป็นกรดต่างไว้ที่ 7 โดยควบคุมจากการปรับอัตราการหยดของสารละลายทั้งสอง
4. ปล่อยให้สารละลายที่ได้เพื่อให้สารละลายเกิดการตกตะกอนไว้นาน 10 – 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองตะกอนที่ได้แล้วตามด้วยการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำตะกอนที่ผ่านการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
7. นำตะกอนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์มาอัดเม็ดและคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวิชั่น
8. ทำการรีดิวิชั่นตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูปที่ 3.1
9. นำซีโอไลท์ (HZSM-5) ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
10. เมื่อต้องการนำตัวเร่งไปใช้ทำปฏิกิริยาจะชั่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการรีดิวิชั่นและซีโอไลท์ (HZSM-5) ที่ผ่านการเผา ให้มีปริมาณสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลท์เท่ากับ 2:1 โดยไม่มีการบดผสมรวมกันแต่อย่างใด

3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ

1. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลท์ (HZSM-5) ที่เตรียมโดยวิธีผสมโดยวิธีบดผสมทางกายภาพ (3.4.1) หรือเตรียมโดยวิธีผสมแบบปกติ (3.4.2) และตัวทำละลายเมทานอลตามปริมาณที่กำหนด (5, 10 และ 15 ml) ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ปิดเครื่องปฏิกรณ์พร้อมทั้งตรวจสอบการรั่วไหลของระบบโดยใช้ Snoop ตรวจสอบเช็คบริเวณข้อต่อของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อความปลอดภัย
3. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที
4. ป้อนแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์/ไฮโดรเจน/อาร์กอน ในอัตราส่วนโมลต่อลิตรเท่ากับ 48/48/4 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยควบคุมอัตราการไหลที่ต้องการ (80, 120 และ 160 ml/นาที) และรักษาความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 4 เมกะปาสคาล
5. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ตามที่กำหนด (170, 180 และ 190 องศาเซลเซียส)
6. ในขณะที่ทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกเก็บไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีทุกชั่วโมง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



รูปที่ 3.2 แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ระบบการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 2.54 เซนติเมตรและมีความยาว 1 เมตรจำนวนสามเครื่อง โดยแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์/ไฮโดรเจน/อาร์กอน ในอัตราส่วนโมลต่ออัตรเท่ากับ 48/48/4 ถูกกำหนดอัตราการไหลโดยเครื่องควบคุมอัตราการไหล แล้วป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านล่าง จากนั้นฟองของแก๊สสังเคราะห์จะแพร่ผ่านตัวทำละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนลอยอยู่เพื่อทำปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาจะถูกกำหนดโดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิและอุปกรณ์ควบคุมความดันตามลำดับ โดยแก๊สผลิตภัณฑ์จะออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบน ในกรณีการสังเคราะห์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์จำนวนสองเครื่อง ทำโดยการปรับวาล์วบนเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งทำให้แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะเข้าสู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์เครื่องถัดไป และเป็นเช่นเดียวกันในกรณีใช้เครื่องปฏิกรณ์สามเครื่อง จากนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แขวนลอยจะเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟีเพื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น

3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปรที่ทำการศึกษาในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะมีดังนี้

- ลักษณะการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น บดผสมเชิงกายภาพ และการบดผสมแบบปกติ
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น 5, 10 และ 15 กรัม
- อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ เช่น 80, 120 และ 160 มิลลิลิตรต่อ นาที
- จำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น 1, 2 และ 3 เครื่อง
- ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น 355-710, 355-500 และ 500-710 ไมโครเมตร
- ปริมาณของตัวทำละลายเมทานอล เช่น 10, 30 และ 50 มิลลิลิตร
- สารรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนในขั้นตอนการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เช่น โซเดียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมคาร์บอเนต
- อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น 170, 180, 190 องศาเซลเซียส

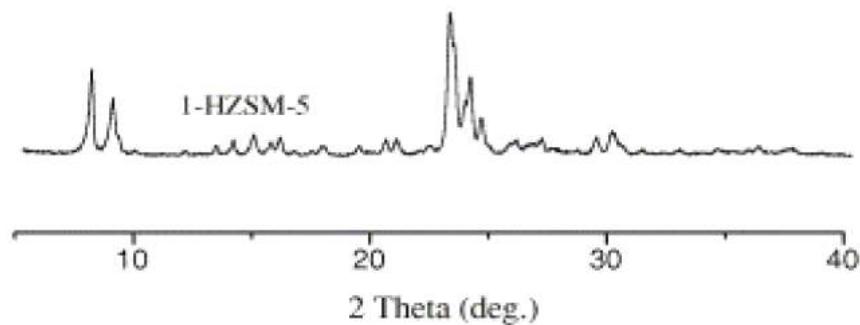
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

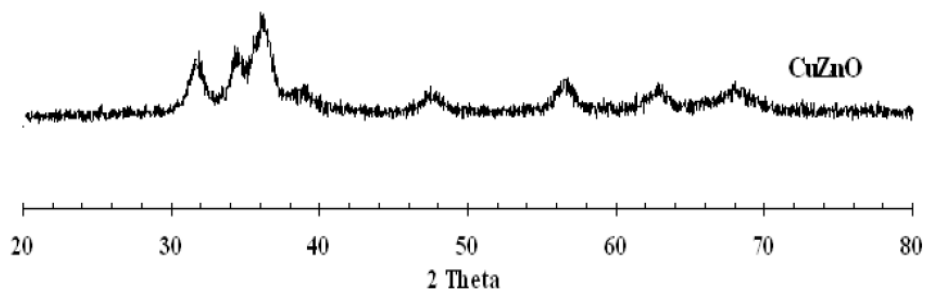
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายในเครื่องปฏิกรณ์แบบสารแขวนลอยขนาดตั้งโต๊ะ ส่วนของการศึกษาจะเป็นการศึกษาเกี่ยวกับตัวแปรต่างที่จะมีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะ

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

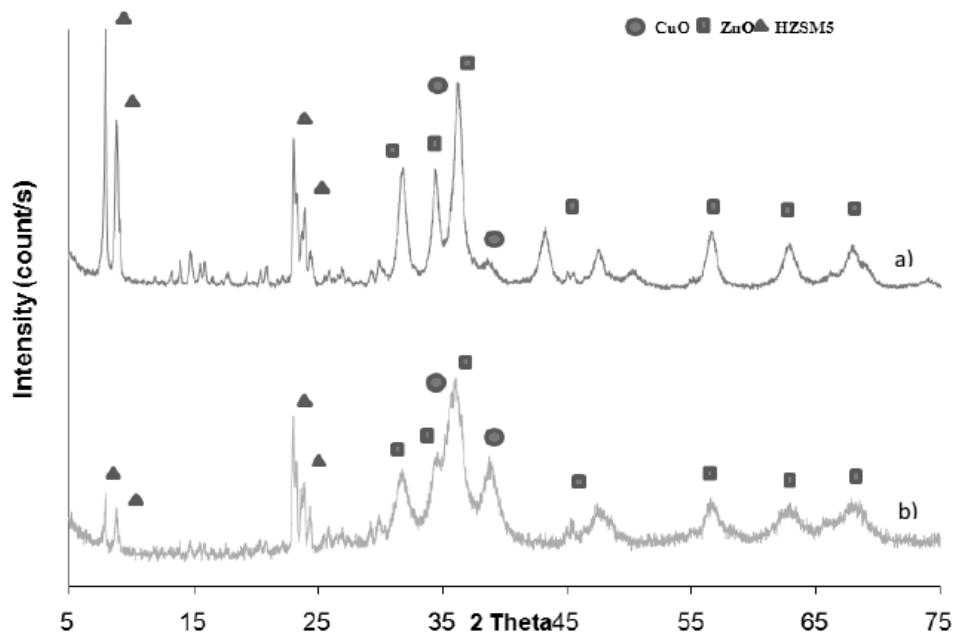


รูปที่ 4.1 ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลท์ชนิด HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD [39]



รูปที่ 4.2 ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO (1:1) ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD

การศึกษาโครงสร้างของซีโอไลท์ชนิด HZSM5 และโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO (1:1) ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ พบว่า พีคหลักของ HZSM5 ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 8, 9, 23, 24 และ 25 ดังรูปที่ 4.1 พีคที่แสดงผลของ CuO ขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 35 และ 39 ส่วนพีคที่แสดงถึง ZnO ขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 32, 34, 48, 56, 63 และ 68 ดังรูปที่ 4.2 [39, 40]

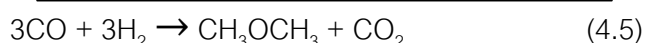
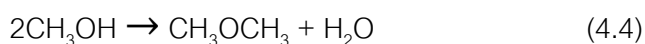
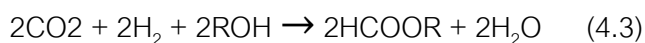
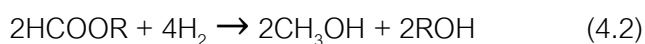
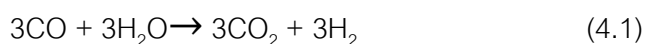


รูปที่ 4.3 ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน

การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่เตรียมโดยการผสมแบบกายภาพด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.3 พบว่ามีพีคที่แสดงความเป็นผลึกของซีโอไลท์ชนิด HZSM5 ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 8, 9, 23 และ 24 พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ CuO ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 36 และ 39 และพีคที่แสดงความเป็นผลึกของ ZnO ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 32, 34, 36, 48, 57, 63 และ 68 ซึ่งลักษณะพีคดังกล่าวเกิดขึ้นในช่วงของค่า 2θ เดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ HZSM5 ที่ยังไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ HZSM5 เข้าด้วยกัน ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วมโดยใช้รีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนทั้งสองชนิดนั้นมีทั้งผลึกของ Cu/ZnO และ HZSM5 อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา

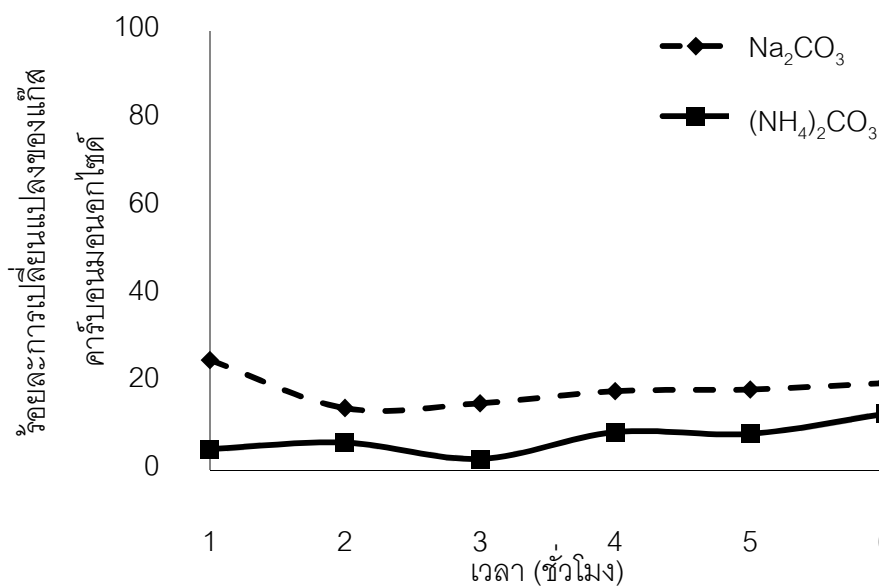
4.2 การวิเคราะห์ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (DME) ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง เป็นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) และซีโอไลต์ (HZSM5) ทำงานร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (HZSM5) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ นอกจากนี้ในระบบมีการใช้ตัวทำละลายที่เป็นแอลกอฮอล์ด้วย ซึ่งแอลกอฮอล์ (เมทานอล) ที่ใช้ในระบอบนอกจากทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งช่วยในการถ่ายเทความร้อนของปฏิกิริยาแล้ว ยังมีหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ช่วยให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในอุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ใช้อุณหภูมิต่ำลง ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายแสดงดังสมการ (4.1-4.5)



4.2.1 ผลของรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO

การเลือกใช้รีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนมีความสำคัญอย่างมากในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เนื่องจากการเลือกสารที่เหมาะสมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่ได้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ซึ่งในการทดลองเลือกใช้สารโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) เป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน



รูปที่ 4.4 ผลของรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัม เมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตรต่อเครื่อง ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

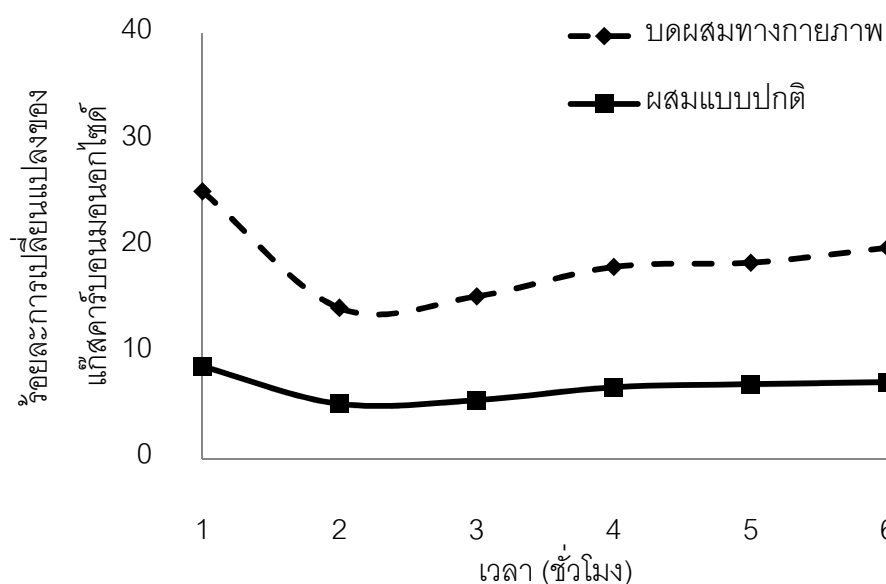
การศึกษาผลของโซเดียมคาร์บอเนตและแอมโมเนียมคาร์บอเนตที่ใช้เพื่อเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตมีค่าสูงกว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนตตลอดทุกช่วงการทดลอง โดยการใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเชิงเร่งที่ดีกว่าคิดเป็นค่าร้อยละเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือร้อยละ 25.23 ในขณะที่การใช้โซเดียมคาร์บอเนตให้ค่าร้อยละเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 13.44 ดังนั้นเมื่อพิจารณาค่าร้อยละเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองพบว่า การใช้โซเดียมคาร์บอเนตได้ค่าร้อยละเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยคือร้อยละ 7.47 ในขณะที่การใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตให้ค่าร้อยละเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึงร้อยละ 18.44 ทั้งนี้

เนื่องจากการใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนจะทำการล้างทำความสะอาดตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากกว่าการใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต โดยปกติในการล้างทำความสะอาดต้องกำจัดไอออนที่หลงเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกให้หมด เพราะไอออนที่ตกค้างจะบดบังพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าความว่องไวที่ต่ำลง ทำให้ตะกอนของ Cu/ZnO ที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนอาจมีไอออนของโซเดียมหลงเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจากขั้นตอนการล้างตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมาจากโซเดียมคาร์บอเนต แต่ในกรณีที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตจะไม่มีไอออนหลงเหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะแอมโมเนียซึ่งเป็นส่วนที่หลงเหลืออยู่บนตัวเร่งจะถูกกำจัดไปภายใต้อุณหภูมิในกระบวนการเผาจนหมด ดังนั้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Cu/ZnO และ HZSM5 ที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนจึงมีค่ามากกว่าใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน ดังรูปที่ 4.4 และผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jong Wook Bae และคณะ [30] ที่ทำศึกษาการผลของการใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมคาร์บอเนตและโซเดียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-ferrierite ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

จากการวิเคราะห์ค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ FID เพื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พบว่ามีค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ร้อยละ 67 และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 33

4.2.2 ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5

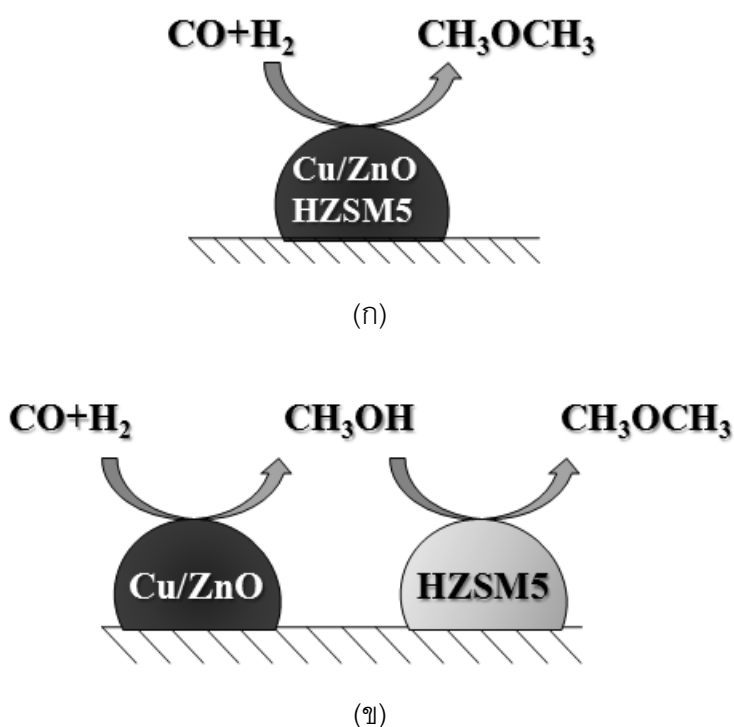
การศึกษาค่าผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง โดยมีการผสม 2 วิธีดังนี้ วิธีแรกคือการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5 แบบบดผสมทางกายภาพทำโดยการบดผสม Cu/ZnO และ HZSM5 ในสัดส่วนที่ต้องการก่อนจะนำไปคัดขนาดเพื่อทำการรีดิวซ์ร่วมกัน ส่วนอีกวิธีคือการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5 แบบปกติทำโดยนำ Cu/ZnO ไปคัดขนาดเพื่อการรีดิวซ์แล้วจึงนำมาผสมกับ HZSM5 ตามสัดส่วนที่ต้องการ



รูปที่ 4.5 ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO กับ HZSM5 (2:1) จำนวน 5 กรัมต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตร ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

จากรูปที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเตรียมด้วยการบดผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองที่ประมาณร้อยละ 20 ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการผสมแบบปกติ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นต่ำกว่าการบดผสมทางกายภาพ คือมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองเพียงประมาณร้อยละ 8 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการบดผสมทางกายภาพ ทำให้อุณหภูมิของ Cu/ZnO และ HZSM5 อยู่ใกล้กันจนเสมือนเป็นอนุภาคเดียวกัน เมื่อเกิดการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นเพื่อมาเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์เป็นเมทานอลบนอนุภาค Cu/ZnO แล้วสามารถเกิดการปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้บนอนุภาคของ HZSM5 ที่อยู่ใกล้ชิดกัน ส่วนการผสม Cu/ZnO กับ HZSM5 แบบปกติทำให้อุณหภูมิของทั้งสองอยู่ห่างกันมากกว่าการบดผสมทางกายภาพ เมื่อเกิดการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นและเกิดปฏิกิริยาบนอนุภาค Cu/ZnO กลายเป็นเมทานอลแล้ว เมทานอลที่เกิดขึ้นต้องแพร่เพื่อไปทำปฏิกิริยาดีไฮ

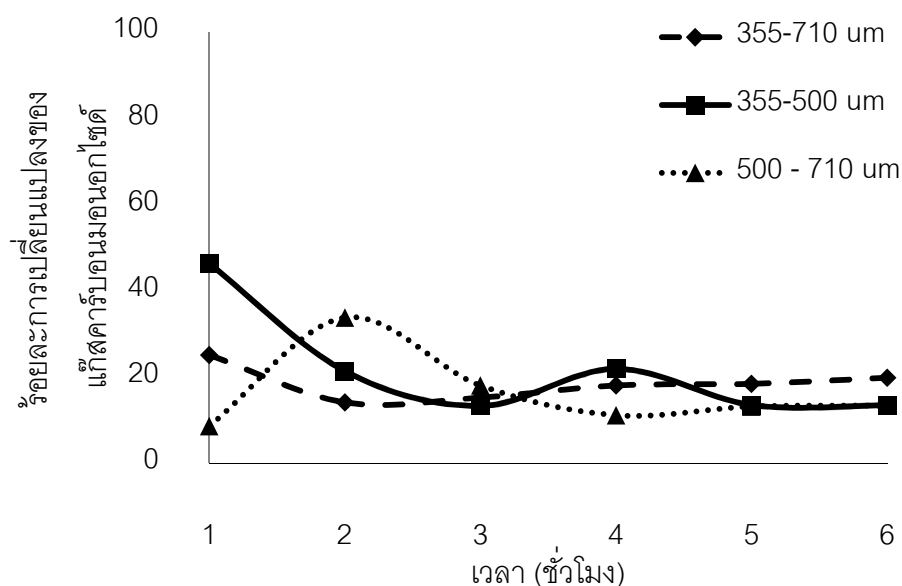
เดรชันบนอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ที่อยู่ห่างออกไป จึงเป็นเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่มีการบดผสมกันในเชิงกายภาพนั้นมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสารตั้งต้นที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการบดผสมแบบธรรมดา ซึ่งลักษณะที่จำลองการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่มีการผสมกันทั้งวิธีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ลักษณะจำลองการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่มีการผสมกันในสองวิธี (ก) การผสมทางกายภาพ (ข) การผสมแบบปกติ [41]

4.2.3 ผลของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5

การศึกษาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่มีขนาดแตกต่างกัน กล่าวคือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 355-500 500-710 และ 355-710 ไมโครเมตร ที่โดยเตรียมโดยการใส่แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนแสดงดังรูปที่ 4.7



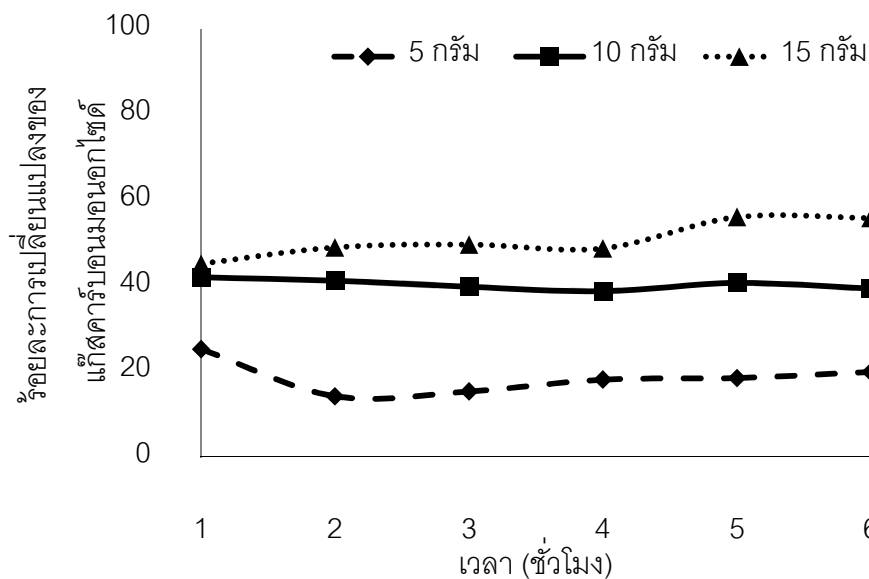
รูปที่ 4.7 ผลของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัม เมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตรต่อเครื่อง ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ขนาด 355 – 500 ไมโครเมตรทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นมีค่าสูงมากในชั่วโมงแรก จากนั้นค่าการเปลี่ยนแปลงจะลดลง โดยหลังจากชั่วโมงที่ 5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เริ่มมีค่าคงที่ประมาณร้อยละ 13 และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองประมาณร้อยละ 16.34 ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่มีขนาด 500-710 ไมโครเมตร ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในชั่วโมงแรกค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 ร้อยละมีค่าเพิ่มขึ้น จนคงที่ประมาณร้อยละ 13 และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณร้อยละ 16.32 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ขนาด 355 – 710 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นช่วงขนาดอนุภาคที่มีขนาดหลากหลาย พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองมีค่า 18.44 ซึ่งเห็นได้ว่าค่าร้อยละการ

เปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าต่างกันไม่มาก เนื่องจากช่วงของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นใกล้เคียงกันด้วย จึงไม่สามารถเห็นผลของความแตกต่างของอนุภาคได้อย่างชัดเจน

4.2.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5

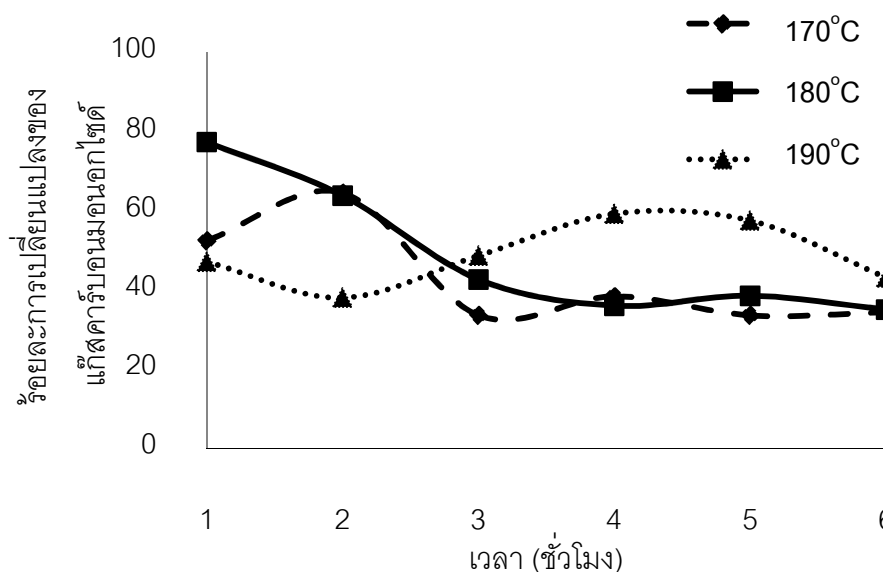
การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ปริมาณ 5 10 และ 15 กรัม ซึ่งปริมาณของเมทานอลจะเพิ่มตามจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 50 100 และ 150 มิลลิลิตรตามลำดับ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ปริมาณ 5 กรัมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ประมาณร้อยละ 20 และเมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ในปริมาณ 10 และ 15 กรัม จะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 40 และ 51 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนั้นมีปริมาณของ Cu/ZnO เพิ่มขึ้น และยังทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสัมผัสกับแก๊สสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุดังกล่าวส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์เพิ่มขึ้น ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงสูงขึ้นตามไปด้วย และการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 นั้นยังทำให้ปริมาณของ HZSM5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเพิ่มขึ้นเช่นกัน ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่รวดเร็วมากยิ่งขึ้นด้วย ซึ่งแนวโน้มในการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

4.2.5 ผลของอุณหภูมิ

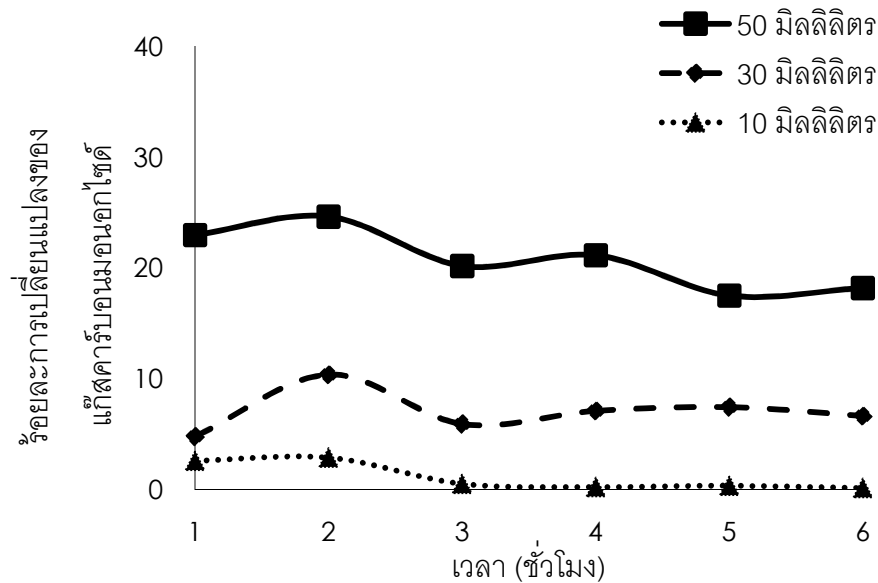
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ดังรูปที่ 4.9 พบว่าค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างใกล้เคียงกันแม้อุณหภูมิการดำเนินการเพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์นั้นมีค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) มีค่าเท่ากับ -246.0 กิโลจูลต่อโมลเมทานอล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์จึงไม่ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อทำการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 170 180 และ 190 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงมีค่าใกล้เคียงกัน และการใช้อุณหภูมิสูง เช่น 180 และ 190 องศาเซลเซียสนั้นอาจทำให้เมทานอลที่เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยาระเหยจนระบบมีปริมาณตัวทำละลายลดลง ส่งผลทำให้ภาวะแขวนลอยภายในระบบไม่สมบูรณ์ ซึ่งจะมีผลกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตร ต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัม ปริมาณเมทานอล 50 มิลลิลิตร ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

4.2.6 ผลจากปริมาณของตัวทำละลายเมทานอล

การศึกษาผลจากปริมาณของตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง โดยเมทานอลที่ใช้ในระบบจะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเพื่อช่วยให้ปฏิกิริยามาสังเคราะห์เมทานอลเกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลง



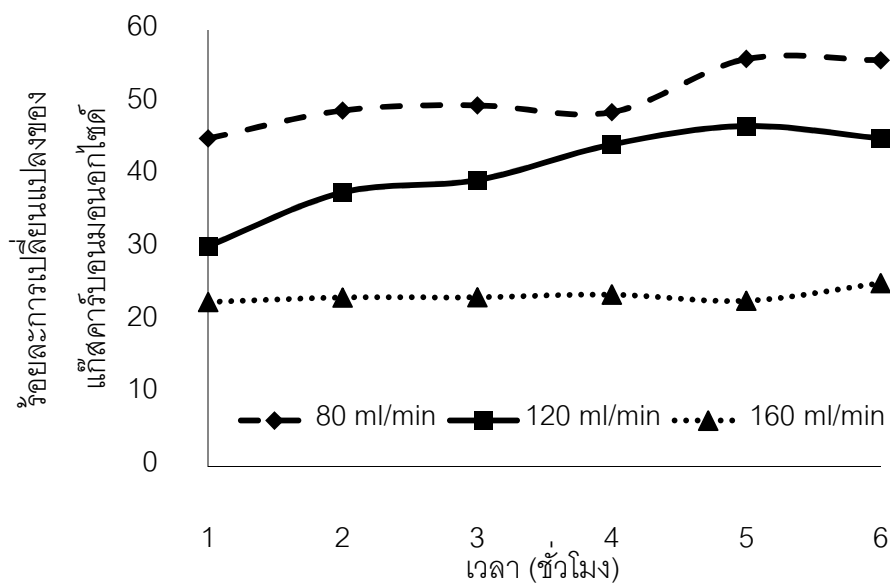
รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณของตัวทำละลายเมทานอลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัม ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

รูปที่ 4.10 พบว่าการใช้ตัวทำละลายเมทานอลปริมาณ 10 มิลลิลิตรทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุดคือประมาณร้อยละ 0.1 และมีค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวทำละลายเมทานอลเป็น 30 และ 50 มิลลิลิตรตามลำดับ โดยตัวทำละลายเมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตรเป็นปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงโดยเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณร้อยละ 20 ส่วนในกรณีการใช้ปริมาณเมทานอลน้อยกว่า 50 มิลลิลิตร ปริมาณตัวทำละลายเมทานอลที่เติมลงไปมีปริมาณน้อยเกินไป ทำให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดภาวะแขวนลอยที่ไม่สมบูรณ์ แก๊สสังเคราะห์จึงไม่สามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ส่งผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าต่ำลง หรืออาจเนื่องจากปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO เกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ทำให้ปริมาณของเมทานอลที่ผลิตได้นั้นอาจผลิตได้ไม่เพียงพอที่จะนำไปเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อ จึงทำให้มีเมทานอลบางส่วนที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในระบบ ถูกใช้

ไปในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งสังเกตได้จากการใช้ตัวทำละลายเมทานอลปริมาณ 10 มิลลิลิตรในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ปริมาณของตัวทำละลายเมทานอลหายไปเกือบหมดจากเครื่องปฏิกรณ์เมื่อสิ้นสุดการทดสอบ

4.2.7 ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์

การศึกษาผลของอัตราการไหลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เนื่องจากอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ต่างกันจะทำให้เวลาสัมผัสกันของแก๊สดั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน ดังนั้นหากใช้อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์สูง แก๊สสังเคราะห์จะไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว ทำให้เวลาสัมผัสกันระหว่างแก๊สดั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ต่ำ ในการศึกษาอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ที่ 80 มิลลิลิตรต่อนาที, 120 มิลลิลิตรต่อนาที และ 160 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าอัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาทีให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงที่สุดที่ประมาณร้อยละ 54.19 และเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ให้สูงขึ้นเป็น 120 และ 160 มิลลิลิตรต่อนาที ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเหลือร้อยละ 40.16 และ 23.46 ตามลำดับ เนื่องจากที่อัตราการไหลต่ำ แก๊สสังเคราะห์ซึ่งเป็นแก๊สดั้งต้นในการทำปฏิกิริยาจะใช้เวลานานในการไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้แก๊สสังเคราะห์มีเวลาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์มากกว่าในกรณีที่ใช้อัตราการไหลสูง ส่งผลให้แก๊สสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง โดยจะเห็นได้ว่าแนวโน้มในการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงดังรูปที่ 4.11 ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Javier Erena และคณะ [42] ที่ทำการศึกษาผลของภาวะในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$

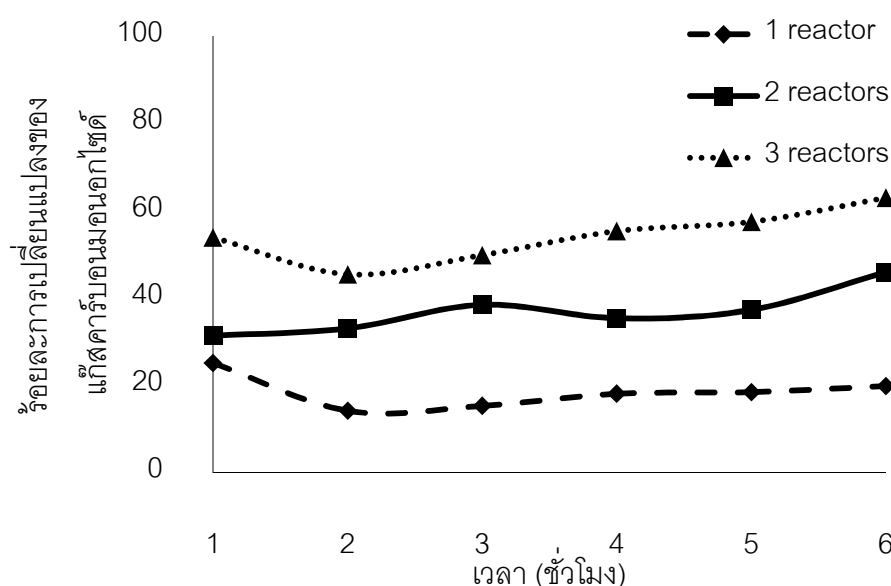


รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัม เมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตรต่อเครื่อง ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

4.2.8 ผลของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

การศึกษาผลของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง โดยทำการสังเคราะห์ผ่านเครื่องปฏิกรณ์เดียว เครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรมกันสองเครื่อง และเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรมกันสามเครื่อง ซึ่งแต่ละเครื่องใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 5 กรัมและเมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตรเท่ากัน โดยที่ภาวะอื่นคงที่ พบว่าจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ต่างกันจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่างกันดังรูปที่ 4.12 โดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรมกันสามเครื่องให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือร้อยละ 54 รองลงมาคือการใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรมกันสองเครื่องและเครื่องเดียว โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ร้อยละ 36 และ 16 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์ที่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์เพียงตัวเดียวมีเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์น้อย ทำให้แก๊สสังเคราะห์เกิดปฏิกิริยาแล้วเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้น้อย ส่วนในกรณีที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อ

อนุกรมกันสองเครื่อง แก๊สสังเคราะห์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แรกจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อในเครื่องปฏิกรณ์ถัดไป ทำให้แก๊สสังเคราะห์มีเวลาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น และกระบวนการจะดำเนินไปในลักษณะเดียวกันในกรณีที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรมกันสามเครื่อง นั่นคือเมื่อเพิ่มจำนวนเครื่องปฏิกรณ์จะทำให้เวลาในการสัมผัสกันของแก๊สสังเคราะห์กับตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์มากขึ้น จึงเป็นเหตุให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากขึ้นตามจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่มากขึ้น

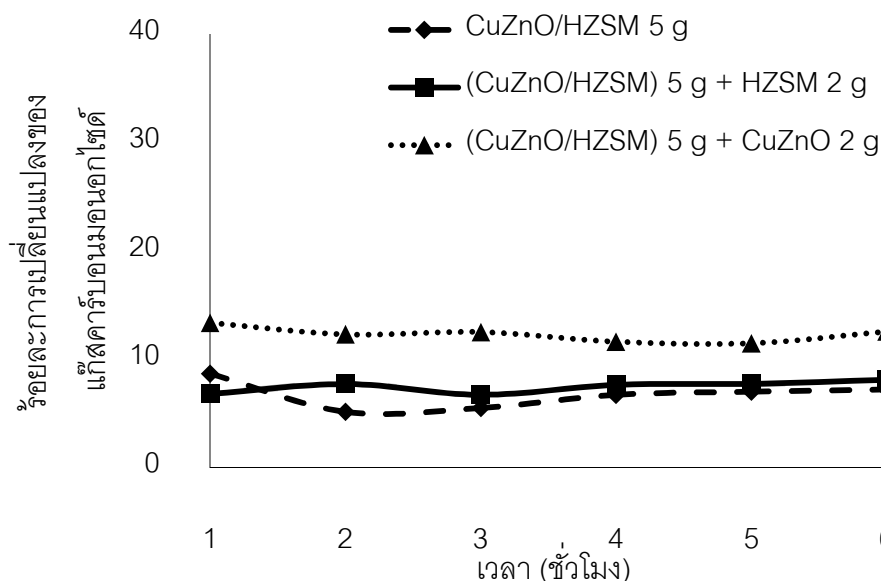


รูปที่ 4.12 ผลของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัมต่อเครื่องปฏิกรณ์ เมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตรต่อเครื่อง

4.2.9 ผลของปริมาณ Cu/ZnO และ HZSM5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่ผสมแบบปกติ

การศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ HZSM5 เพื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่ผสมแบบปกติต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าการเพิ่ม

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เฉลี่ยตลอดช่วงการทดลองมีค่าประมาณร้อยละ 12 ซึ่งมีความมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 ที่ผสมแบบปกติที่ไม่ได้เติม Cu/ZnO ที่มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ประมาณร้อยละ 7 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่สัมผัสกับแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์มากขึ้น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารตั้งต้น ด้วยเหตุดังกล่าวร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงมีค่ามากขึ้น ส่วนการเพิ่มปริมาณของ HZSM5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเร็วขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ จึงไม่ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO-HZSM5 ผสมแบบปกติที่ไม่ได้เติม HZSM5 ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ผลของการเติม Cu/ZnO และ HZSM5 เพื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO-HZSM5 (2:1) 5 กรัมที่ผสมแบบปกติต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ตลอดระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 4 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เมทานอลปริมาณ 50 มิลลิลิตร ทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดตั้งโต๊ะเครื่องเดียว

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ในระบบสามวัฏภาคขนาดตั้งโต๊ะเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอนและการบดผสมทางกายภาพเป็นหลัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานร่วมกันได้ดีและให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง ส่วนภาวะในการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ และลดอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ จะให้ช่วยค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้น เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์มีเวลาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์มาก นอกจากนี้ปริมาณของตัวทำละลายเมทานอลที่ใช้ในระบบจะมีความสำคัญในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้ปริมาณเมทานอล 50 มิลลิลิตรได้ค่าการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 20 แต่เมื่อลดปริมาณเมทานอลจาก 50 มิลลิลิตรเป็น 10 มิลลิลิตรส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงทั้งนี้เนื่องจากการเข้าสัมผัสกันของแก๊สสังเคราะห์กับตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดได้ยากขึ้น และเมทานอลบางส่วนถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทดลองคือการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมที่ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน และการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบดผสมทางกายภาพปริมาณ 5 กรัมต่อเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ 80 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 50 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ 3 เครื่องต่ออนุกรมกัน จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 60

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผสมอยู่ ซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลที่เป็นพลังงานหมุนเวียนที่มีเป็นจำนวนมาก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและความยืดหยุ่นในการสังเคราะห์
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO เช่น วิธีโซลเจล หรือวิธีตกตะกอนเนื้อเดียว เพื่อเพิ่มความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น
3. ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ภาวะเหนือวิกฤติ เนื่องจากระบบมีเฟสเดียวจึงไม่มีข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวล

รายการอ้างอิง

- [1] Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., and Ohno, Y. Direct Dimethyl Ether Synthesis. Journal of Natural Gas Chemistry 12 (2003): 219-227
- [2] มนตรี ทองคำ. ไดเมทิลอีเทอร์และไอโซพาราฟินจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแคปซูล. วิทยานิพนธ์ปริญญาดุษฎีบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [3] Fleisch, T. Move on dimethyl ether case is building for DME as clean diesel fuel. Diesel Prog Engines Drives 1 (1995): 42-45.
- [4] สุรางคนา หัตถิ. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [5] Reubroycharoen, P., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., and Tsubaki, N. Development of a new low-temperature methanol synthesis process. Catalysis Today 89 (2004): 447–454.
- [6] Ohno, Y., Komoto, M., and Adachi, Y. New-Alternative Fuel Technology for Clean Environment and Sustainable Development. International development engineering society japan, 1998.
- [7] Saussey, J., and Lavalley, J. C. An in situ FT-IR study of adsorbed species on a Cu-ZnAl₂O₄ methanol catalyst under 1 Mpa pressure and 525 K: effect of the H₂/CO/CO₂ feed stream composition. Journal of Molecular Catalysis A 50 (1989): 343.
- [8] Suna, Q., Liub, C., Panb, W., Zhub, Q., and Denga, J. In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. Applied Catalysis A: General 171 (1998): 301-308.
- [9] Campbell, and Ian M. Biomass, Catalyst and liquid fuels. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1983.
- [10] Kubelkova, L, and Novakova, J. Reactivity of surface species on zeolite in methanol conversion. Journal of catalysis 124 (1990): 441-450.

- [11] Corbin, D.R., and Schwarz, S. Methylamines synthesis. Catalysis Today 37 (1997): 71-102.
- [12] Chaudhari, R.V., and Ramachandran, P.A. Three phase slurry reactors. AIChE Journal 26 (1980): 177–201.
- [13] Mii, T., and Hirotsu, K. Economic evaluation of a jumbo DME plant. Chiba: Toyo Engineering Cooperation, 2005.
- [14] Uhde. Technology Profile Dimethyl Ether[online]. 2005. Available from: www.uhde.eu/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/technologies/TP_DME_2005.pdf [1 august 2011].
- [15] Dybkjra, I., and Hansena, J.B. Large-scale production of alternative synthetic fuels from Natural gas. Studies in Surface Science and Catalysis 107 (1997): 99-116
- [16] Kim, I.H., Kim, S., Cho, W., and Yoon, E.S. Simulation of commercial dimethyl ether production plant. Computer Aided Chemical Engineering 28 (2010): 799-804.
- [17] Lu, Y., Wang, T., Wu, C., Ma, L., and Zhou, Y. Scale study of direct synthesis of dimethyl ether from biomass synthesis gas. Biotechnology Advances 27 (2009): 551-554
- [18] พรพิมาน ศรีสัตบุษย์. การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [19] Brown, D.M., Bhatt, B.L., Hsuing, T.H., Lewnard, J.J., and Waller, F.J. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas. Catalysis Today 8 (1991): 279- 304.
- [20] Ohno, Y., Yagi, H., Inoue, N., Okuyama, K., and Aoki, S. Slurry phase DME direct synthesis Technology -100 tons/day demonstration plant operation and scale up study. Studies in Surface Science and Catalysis 167 (2007): 403-408
- [21] Semelsberger, T. A., Borup, R.L., and Greene, H.L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. Journal of Power Sources 156 (2006): 497–511.
- [22] Liu, K., Song, C., and Subramani, V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

- [23] Lee, S., Cho, W., Song, T., and Ra, Y. R & D Division. Scale up study of dme direct Synthesis technology. Inch eon: Korea Gas Corporation, 2009.
- [24] ประพันธ์ คุชฌาธา. เชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการเคมีความร้อน [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: <http://www.vchakarn.com/vaticle/37774> [1 สิงหาคม 2554].
- [25] Pengmei, L., Yuana, Z., Wua, C., Maa, L., Chena, Y., and Tsubakib, N. Bio-syngas Production from biomass catalytic gasification. Energy Conversion and Management 48 (2007): 1132–1139.
- [26.] Maschio, G., Lucchesi, A., and Stoppato, G. Production of syngas from biomass. Bioresource technology 48 (1994): 119 – 126.
- [27] Li, Y., Wang, T., Yin, X., Wu, C., Ma, L., Li, H., and Sun, L. 100 t/a-Scale demonstration of Direct dimethyl ether synthesis from corncob-derived syngas. Renewable Energy 35 (2010): 583-587.
- [28] Khaleel, A. Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xerogel alumina catalyst: Flow rate effect. Fuel Processing Technology 91 (2010): 1505-1509.
- [29] Lee, Y., Kim, J., Bae, J., Shin, C., and Jun, K. Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion. Fuel 88 (2009): 1915–1921.
- [30] Bae, J., Kang, S., Lee, Y., and Jun, K. Effect of precipitants during the preparation of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-ferrierite catalyst on the DME synthesis from syngas. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009): 566–572.
- [31] Zhao, T., Zhang, K., Chen, X., Ma, Q., and Tsubaki, N. A novel low-temperature methanol synthesis method from CO/H₂/CO₂ based on the synergistic effect between solid catalyst and homogeneous catalyst. Catalysis Today 149 (2010): 98–104.
- [32] Khandan, N., Kazemeini, M., and Aghaziarati, M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. Applied Catalysis A: General 349 (2008): 6–12.

- [33] Jinchuan, F., Chaoqiu, C., Jie, Z., Wei, H., and Kechang, X. Effect of surfactant on structure and performance of catalysts for DME synthesis in slurry bed. Fuel Processing Technology 91 (2010): 414–418.
- [34] Mao, D., Xia, J., Zhang, B., and Lu, G. Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO–ZnO–Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite. Energy Conversion and Management 51(2010): 1134-1139.
- [35] Yoo, K., Kim, J., Park, M., Kim, S., Joo, O., and Jung, K. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts. Applied Catalysis A: General 330 (2007): 57–62.
- [36] Wang, L., Yang, L., Zhang, Y., Ding, W., Chen, S., and Fang, W. Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas. Fuel Processing Technology 91 (2010): 723-728.
- [37] Mollavali, M., Yaripour, F., Mohammadi-Jam, Sh., and Atashi, H. Relationship between surface acidity and activity of solid-acid catalysts in vapour phase dehydration of methanol. Fuel Processing Technology 90 (2009): 1093–1098.
- [38] แม้น อมรสิทธิ์และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
- [39] Li, X. Q., Chen, L. T., Jie, Y. Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether. Journal of Fuel Chemistry and Technology 36 (2008): 176-180.
- [40] Jun, B., Zhenlin, L., Yi, Z., and Noritatsu, T. Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis. Catalysis Communications 9 (2008): 913–918.
- [41] Kanai, Y., Watanabe, T., Fujitani, T., Uchijima, T., and Nakamura, J. The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. Catalysis Letters 38 (1996): 157-163.

- [42] Erena, J., Garona, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., and Bilbao, J. Effect of operating Conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO- Al_2O_3 /NaHZSM-5 bifunctional catalyst. Catalysis Today 107–108 (2005): 467–473.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก1 : ตารางแสดงข้อมูลการทดลองสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม Cu/ZnO และ HZSM5 ที่เตรียมโดยการใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ เป็นรีเอเจนต์ในการตกตะกอนและการบดผสมทางกายภาพ

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ความดัน 40 บาร์

อัตราการไหลแก๊สสังเคราะห์ 80 มิลลิลิตรต่อนาที

เครื่องปฏิกรณ์เดี่ยว

ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา 355-710 ไมครอน

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCD

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

ครั้งที่	Area			
	H ₂	Ar	CO	CO/Ar
1	1172	6907	77000	11.15
2	1140	6854	77082	11.25
3	1167	6841	76980	11.25
			เฉลี่ย	11.22

แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์หลังเกิดปฏิกิริยาที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมงที่	Product Gas			CO/Ar	% CO conversion
	H ₂	Ar	CO		
1	846.1	7419.2	62282.0	8.39	25.15
2	817.9	7643.4	73574.4	9.63	14.18
3	907.2	7657.0	72760.9	9.50	15.28
4	987.1	7913.7	72737.0	9.19	18.05
5	1065.8	7919.8	72440.6	9.15	18.45
6	1139.8	7942.5	71393.7	8.99	19.86
				เฉลี่ย	18.49

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณของคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตโดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ CuO:ZnO เท่ากับ 1:1

$$\text{มวลโมเลกุลของ CuO} = 79.55$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ ZnO} = 81.39$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241.60$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 297.48$$

เมื่อ X คือ น้ำหนักของ CuO

เมื่อ Y คือ น้ำหนักของ ZnO

คอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O)

$$\frac{X}{20} = \frac{79.55}{79.55+81.39}$$

$$X = 9.8857 \text{ g}$$

$$X = 9.8857/79.55 = 0.1243 \text{ mole}$$

ดังนั้นต้องใช้สาร (Cu(NO₃)₂·3H₂O) = 0.1243 x 241.60 = 30.0309 g

ซิงค์ไนเตรต (Zn(NO₃)₂·3H₂O)

$$\frac{Y}{20} = \frac{81.39}{79.55+81.39}$$

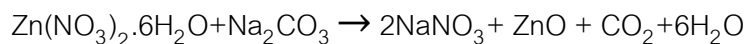
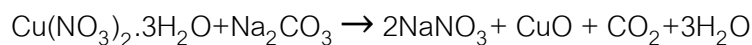
$$Y = 10.1143 \text{ g}$$

$$Y = 10.1143/81.39 = 0.1243 \text{ mole}$$

ดังนั้นต้องใช้สาร Zn(NO₃)₂·3H₂O = 0.1243 x 297.48 = 36.9768 g

2. การคำนวณปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)

จากสมการ



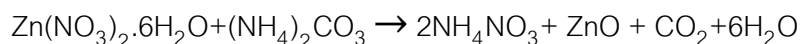
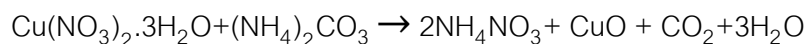
จำนวนโมลของโซเดียมคาร์บอเนต เท่ากับจำนวนโมลของคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตที่ทำปฏิกิริยา โดยในการทดลองจะเตรียมโซเดียมคาร์บอเนตในปริมาณที่พอดีในการทำปฏิกิริยาในน้ำ 1,000 ml.

$$\text{ดังนั้นต้องใช้ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.1243 + 0.1243 = 0.2486 \text{ mole}$$

$$\text{ซึ่งสาร } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.2386 \times 105.9886 = 25.2888 \text{ g}$$

3. การคำนวณปริมาณแอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)

จากสมการ



จำนวนโมลของแอมโมเนียมคาร์บอเนต เท่ากับจำนวนโมลของคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรตที่ทำปฏิกิริยา โดยในการทดลองจะเตรียมแอมโมเนียมคาร์บอเนตในปริมาณที่พอดีในการทำปฏิกิริยาในน้ำ 1,000 ml.

$$\text{ดังนั้นต้องใช้ } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 0.1243 + 0.1243 = 0.2486 \text{ mole}$$

$$\text{ซึ่งสาร } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 0.2486 \times 96.09 = 23.8880 \text{ g}$$

4. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO_{\text{conversion}} = \frac{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{\text{before}} - \left(\frac{CO}{Ar}\right)_{\text{after}}}{\left(\frac{CO}{Ar}\right)_{\text{before}}} \times 100$$

ตัวอย่าง พิจารณาตาราง ก1 ชั่วโมงที่ 1 ครั้งที่ 1

$$\%CO_{\text{conversion}} = \frac{(11.22) - (8.39)}{(11.22)} \times 100$$

$$\%CO_{\text{conversion}} = 25.15 \%$$

ภาคผนวก ค

ผลการทดลอง

ตารางที่ ค1: ตารางผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ภาวะต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา(กรัม)	จำนวนเครื่องปฏิกรณ์	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการไหล (ml/min)	ขนาดอนุภาค (μm)	ปริมาณเมทานอล(ml)	% CO conversion
Cu/ZnO-HZSM-5*	5	1	170	80	355-710	150	7.47
Cu/ZnO-HZSM-5	5	1	170	80	355-710	150	18.49
Cu/ZnO-HZSM-5	10	1	170	80	355-710	150	40.29
Cu/ZnO-HZSM-5	15	1	170	80	355-710	150	50.74
Cu/ZnO-HZSM-5	5	1	170	80	355-500	150	16.34
Cu/ZnO-HZSM-5	5	1	170	80	500-710	150	16.32
Cu/ZnO-HZSM-5	10	2	170	80	355-710	150	36.95
Cu/ZnO-HZSM-5	15	3	170	80	355-710	150	54.19
Cu/ZnO-HZSM-5	15	3	170	120	355-710	150	40.61

ตารางที่ ค1: ตารางผลการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ภาวะต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา(กรัม)	จำนวนเครื่องปฏิกรณ์	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการไหล (ml/min)	ขนาดอนุภาค (μm)	ปริมาณเมทานอล(ml)	% CO conversion
Cu/ZnO-HZSM-5	15	3	170	160	355-710	150	23.46
Cu/ZnO-HZSM-5	10	1	180	80	355-710	150	43.29
Cu/ZnO-HZSM-5	10	1	190	80	355-710	150	49.04
Cu/ZnO + HZSM-5	5	1	170	80	355-710	150	6.71
Cu/ZnO + HZSM-5	5 + HZSM-5 2 กรัม	1	170	80	355-710	150	7.45
Cu/ZnO + HZSM-5	5 + CuZnO 2 กรัม	1	170	80	355-710	150	12.31
Cu/ZnO/HZSM-5	5	1	170	80	355-710	50	19.28
Cu/ZnO/HZSM-5	5	1	170	80	355-710	30	7.07
Cu/ZnO/HZSM-5	5	1	170	80	355-710	10	1.14

- ความดัน 40 บาร์, เวลาที่ใช้ 6 ชม.
- Cu/ZnO-HZSM-5 คือ การผสมแบบบดผสมทางกายภาพ, CuZnO+HZSM-5 คือ การผสมแบบธรรมชาติ
- CuZnO/HZSM-5* ใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็น Precipitating agent

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายนิติ ยู่นประสิทธิ์ เกิดเมื่อวันที่ 1 สิงหาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดตรัง สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2554