

การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะออกไซด์

นางสาวพรพิมาน ศรีสัตบุษย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER FROM
SYNGAS OVER METAL OXIDE CATALYSTS

Ms. Pornpiman Srisatabusaya

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 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ
จากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

โดย

นางสาวพรพิมาน ศรีสัตบุษย์

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
ของภาควิชาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

พรพิมาน ศรีสัตบุษย์ : การสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์. (LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER FROM SYNGAS OVER METAL OXIDE CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 133 หน้า.

เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงในช่วงอุณหภูมิต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (170 องศาเซลเซียส) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ระบบสามเฟส ในกรณีของการสังเคราะห์เมทานอล ความดันที่ใช้คือ 50 บาร์ อัตราการป้อนแก๊สสารตั้งต้น ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ โดยโมล) 20 มล./นาที่ ปริมาณตัวทำละลาย 25 มล. ผลการศึกษาพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายแอสซีเตดในตัวทำละลายไอโซโพรพานอลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่มีค่าสูงถึงร้อยละ 39 ส่วนในกรณีของการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ใช้ความดัน 40 บาร์ อัตราการป้อนแก๊สสารตั้งต้น ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ โดยโมล) 40 มล./นาที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuZnO}/\text{HZSM-5}$ ปริมาณ 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มล. พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนมีค่าสูงถึงร้อยละ 29 และค่าการเลือกเกิดสูงถึงร้อยละ 67 นอกจากนั้นแล้วพบว่าการเพิ่มปริมาณ $\text{CuZnO}/\text{HZSM-5}$ ยังช่วยให้ร้อยละการเปลี่ยนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (GC) โดยผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะถูกวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ที่ซีดี (TCD) และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะถูกวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์เอฟไอดี (FID)

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา2552.....

5072377923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: METHANOL/ DIMETHYL ETHER(DME)/ LOW TEMPERATURE

PORNPIMAN SRISATABUSAYA: LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF
METHANOL AND DIMETHYL ETHER FROM SYNGAS OVER METAL OXIDE
CATALYSTS. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN,
133 pp.

The aim of this research was to develop highly active and stable catalysts for methanol and dimethyl ether (DME) synthesis at low temperature (443 K) in slurry reactor. In case of methanol synthesis, the reaction occurred at 50 bar, syngas flow rate of 20 ml/min ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ by mole) and 25 ml of solvent. It was found that the highest conversion and methanol selectivity was obtained when using Cu/ZnO (1:1) catalyst prepared by acetate precursor with 2-propanol as solvent. In case of DME synthesis, the reaction took place under the pressure of 40 bar, syngas flow rate of 40 ml/min ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 48/48/4$ by mole), 1g. of CuZnO/HZSM-5 catalyst in 40 ml of methanol as a solvent. It was found that the conversion of DME synthesis was 29% with DME selectivity of 67%. The increasing in amount of hybrid catalyst could increase the conversion of DME synthesis. Both of methanol and dimethyl ether products were analyzed by Gas Chromatograph (GC) (TCD were used to analyze gas products and FID were used to analyze liquid products).

Department.....Chemical Technology..... Student's signature.....
Field of study....Chemical Technology..... Advisor's signature.....
Academic year2009.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีรวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ประพันธ์ คูชลธारा และ อ.ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง บริษัท ปตท จำกัด (มหาชน) และภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้มอบทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำการวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	2
2 วารสารปริทัศน์.....	5
2.1 แก๊สสังเคราะห์.....	5
2.2 เมทานอล.....	5
2.3 กลไกการสังเคราะห์เมทานอล.....	6
2.4 เทคโนโลยีการสังเคราะห์เมทานอล.....	7
2.5 ไดมethylอีเทอร์.....	15
2.6 กลไกการสังเคราะห์ไดมethylอีเทอร์.....	16
2.6.1 การสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากเมทานอล.....	16
2.6.2 การสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์.....	16
2.6.3 การสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สมีเทน.....	18
2.7 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดมethylอีเทอร์.....	19
2.7.1 กระบวนการ Haldor Topsoe.....	22
2.7.2 กระบวนการ NKK และ JFE.....	22
2.7.3 กระบวนการ Air Products.....	26
2.7.4 กระบวนการ Toyo Engineering Corporation.....	28
2.7.5 กระบวนการ Electric Power Research Institute (UA-EPRI).....	29

บทที่

หน้า

2.8	บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
2.8.1	นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธภักดิ์ในอุตสาหกรรม	30
2.8.1.1	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity).....	32
2.8.1.2	การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity).....	33
2.8.1.3	ความคงตัวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst stability and catalyst deactivation).....	34
2.8.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล	35
2.8.2.1	โลหะว่องไว (Active metal site).....	35
2.8.2.2	ตัวรองรับ (Supporter).....	35
2.8.2.3	ตัวส่งเสริม (Promoter).....	36
2.8.2.4	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
2.8.2.5	การทรีตเมนต์ (Treatment).....	37
2.8.3	ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกตสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี).....	38
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	43
3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	47
3.1	สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย.....	47
3.1.1	สารเคมี.....	47
3.1.2	แก๊ส.....	48
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	48
3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	49
3.3.1	Gas Chromatograph (GC).....	49
3.3.2	Brunauer, Emmett, and Teller Surface Area (BET).....	49
3.3.3	X-ray Diffractometer (XRD).....	49
3.3.4	Temperature Reduction Program (TPR).....	50
3.4	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์	50
3.4.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	51
3.4.1.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม.....	51

บทที่	ณ หน้า
3.4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% Zr-Cu/ZnO สัดส่วนโดย โมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอน ร่วม.....	52
3.4.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% Zr-Cu/ZnO สัดส่วนโดย โมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีการทำให้ เอิบชุ่ม.....	53
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	54
3.4.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม บดผสมกับ ซีโอไลต์ในสัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 2:1.....	54
3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิล อีเทอร์.....	55
3.5.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	55
3.5.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	56
3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	57
3.6.1 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	57
3.6.1.1 ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
3.6.1.2 ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับภาวะต่างๆ ในการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
3.6.2 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	57
3.6.2.1 ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
3.6.2.2 ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับภาวะต่างๆ ในการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	59
4.1 การสังเคราะห์เมทานอล.....	59
4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.1.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	59
4.1.1.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	60
4.1.1.3 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR.....	63

บทที่	ญ หน้า
4.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
4.1.2.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ เมทานอล.....	65
4.1.2.2 ผลของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ เมทานอล.....	67
4.1.2.3 ผลของสารละลายเกลือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO.....	69
4.1.2.4 ผลของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ในการสังเคราะห์เมทานอล	71
4.1.2.5 ผลของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ต่อ การสังเคราะห์เมทานอลจากที่อุณหภูมิต่ำ.....	73
4.1.2.6 ผลของการเติมโลหะเติมแต่งลงบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์.....	75
4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	82
4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
4.2.1.1 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	82
4.2.1.2 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR.....	84
4.2.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
4.2.2.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี).....	86
4.2.2.2 ผลของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ในการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์.....	88
4.2.2.3 ผลจากชนิดและปริมาณของตัวทำละลายต่อค่าร้อยละการ เปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำ.....	90
4.2.2.4 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ เมทานอล (CuZnO) เพื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (CuZnO/HZSM5) ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำ.....	92
4.2.2.5 ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO เข้ากับซีโอไลท์ HZSM5 เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (CuZnO/HZSM5) ในการ สังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำตัวเร่งปฏิกิริยา.....	93

บทที่	หน้า
4.2.2.6 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อ ซีโอไลท์ HZSM5.....	95
4.2.2.7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสมCZ/HZSM5.....	97
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	99
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	99
5.1.1 การสังเคราะห์เมทานอล.....	99
5.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	100
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	101
รายการอ้างอิง.....	102
ภาคผนวก.....	106
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	107
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์เมทานอล.....	119
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	125
ภาคผนวก ง ผลการทดลอง.....	128
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	133

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า	
2.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม.....	9
2.2	สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	16
2.3	เปรียบเทียบภาวะและค่าการเปลี่ยนแปลงต่างๆ จากการสังเคราะห์ดีเอ็มอีแบบสอง ขั้นตอน และการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวโดยกระบวนการ JFE.....	25
2.4	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด.....	33
2.5	การจำแนกซีโอไลต์ออกเป็นชนิดต่างๆ.....	41
4.1	การทดสอบคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET.....	60
4.2	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิดกันจาก การทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	61
4.3	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมแต่งด้วยโลหะชนิดต่างๆ จาก การทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	62
4.4	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมแต่งด้วยโลหะชนิดต่างๆ จาก การทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	64
4.5	แสดงค่าความหนืดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในกระบวนการ สังเคราะห์เมทานอล.....	73
4.6	การสังเคราะห์เมทานอลภายใต้ระบบสามเฟสในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกะ.....	78
4.7	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	84
4.8	ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 จากเทคนิค XRD.....	85
4.9	การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกึ่งกะ.....	88
4.10	แสดงค่าความหนืดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในกระบวนการ สังเคราะห์ดีเอ็มอี.....	91
ก1	แก๊สสารตั้งต้น CO/CO ₂ /H ₂ /Ar = 32/5/60/3 ก่อนทำปฏิกิริยา.....	107
ก2	แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เมทานอลหลังเกิดปฏิกิริยาที่ช่วงโม่งต่างๆ.....	107
ก3	ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจากเครื่องปฏิกรณ์และส่วนที่ควบแน่นเมื่อสิ้นสุด ปฏิกิริยา.....	108
ก4	แก๊สสารตั้งต้น CO/H ₂ /Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา.....	109
ก5	แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ช่วงโม่งต่างๆ.....	109

ตาราง	หน้า
ก6 แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ.....	110
ง1 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส.....	128
ง2 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	130
ง3 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส.....	131
ง4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส.....	132

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ในการสังเคราะห์เมทานอล.....	8
2.2 เปรียบเทียบกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่ไม่มีและมีการใช้แอลลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย.....	11
2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed).....	12
2.4 เครื่องปฏิกรณ์ในระบบสามวัฏภาค (Slurry phase reactor).....	12
2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน.....	13
2.6 โครงสร้างพื้นฐานของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีระบบหล่อเย็นตลอดเวลา.....	14
2.7 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำของบริษัท ไอซีไอ...	14
2.8 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	15
2.9 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอี..	18
2.10 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการ Autothermal Reforming.....	19
2.11 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอี.....	20
2.12 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกตในการสังเคราะห์ดีเอ็มอี.....	21
2.13 การผลิตดีเอ็มอีจากกระบวนการ Haldor Topsøe.....	22
2.14 ค่าการเปลี่ยนสมดุลตามหลักสมดุลสมการ.....	23
2.15 เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase สำหรับการสังเคราะห์ดีเอ็มอี.....	24
2.16 ผลของสัดส่วนการรีไซเคิลแก๊สดังตั้งต้นเทียบกับค่าการเปลี่ยนสมดุล.....	26
2.17 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีความดันต่ำของ Air Products.....	28
2.18 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอี Toyo Engineering Corporation.....	29
2.19 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในภาวะของเหลวของ UA-EPRI.....	30
2.20 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	31
2.21 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยากรด.....	39
2.22 โครงสร้างของซีโอไลท์ชนิดต่างๆ.....	42
3.1 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
3.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล.....	55
3.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	56

ภาพประกอบ	หน้า
4.1 โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายต่างชนิดกัน ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	60
4.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมโลหะชนิดต่างๆ ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	62
4.3 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมโลหะชนิดต่างๆ.....	65
4.4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวม จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นที่ใช้ CO/CO ₂ /H ₂ /Ar = 32/5/60/3 อัตราการไหลแก๊ส 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 3 กรัม ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร.....	66
4.5 ผลของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล.....	68
4.6 ผลของสารละลายเกลือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล.....	70
4.7 โครงสร้างของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ (ก) 2-โพรพานอล (ข) เฮกซานอล (ค) เอทิลีนไกลคอล (ง) กลีเซอรอล.....	71
4.8 ผลของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล.....	72
4.9 ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณต่างกัน.....	74
4.10 ผลของการเติมเซอร์โคเนียร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล....	75

ภาพประกอบ	หน้า	
4.11	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ร้อยละ15 ในแก๊สสังเคราะห์.....	80
4.12	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ร้อยละ15 ในแก๊สสังเคราะห์.....	81
4.13	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	82
4.14	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	82
4.15	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักต่างกัน ทดสอบด้วยเทคนิค XRD.....	83
4.16	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ.....	85
4.17	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลท์ (CuZnO/HZSM5) 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร.....	88
4.18	ผลของปริมาณตัวทำละลายต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	90
4.19	ผลของการเติม CuZnO(CZ) เพื่อทำงานร่วมกับ CuZnO/HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	93
4.20	ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO เข้ากับซีโอไลท์ HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	94

ภาพประกอบ	หน้า
4.21 ลักษณะจำลองการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ซีโอไลต์ที่มีการผสมกันในสองวิธี (ก) การผสมกันเชิงกายภาพ (ข) การผสมกันแบบแยกผสม.....	95
4.22 ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO กับ HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	96
4.23 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์.....	97

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันนี้วิกฤตการณ์ทางด้านพลังงานที่ประเทศไทยกำลังเผชิญอยู่นั้น มีสาเหตุมาจากการใช้ทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด อาทิเช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล ถ่านหิน ปิโตรเลียม เป็นต้น ดังนั้น เพื่อที่จะรับมือกับปัญหาที่เกิดขึ้น จึงมีการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ๆ ซึ่งเป็นพลังงานที่ยั่งยืน คือสามารถหมุนเวียนมาใช้ใหม่ได้และไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ดังเช่น การสนับสนุนให้มีการใช้น้ำมันแก๊สโซฮอล์ ไบโอดีเซล พลังงานจากชีวมวล เซลล์เชื้อเพลิง รวมไปถึงการใช้เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่สะอาดทางเลือก

เมทานอลสามารถผลิตได้จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่อุณหภูมิและความดันสูงของแก๊สสังเคราะห์ซึ่งส่วนใหญ่ได้จากการบวนการแกซิฟิเคชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น ถ่านหินและปิโตรเลียม รวมถึงแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสิ้นเปลืองทั้งสิ้น ดังนั้นจึงได้มีการพิจารณาถึงแก๊สสังเคราะห์ที่สามารถผลิตจากแหล่งของเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่สามารถฟื้นฟูหรือสร้างขึ้นใหม่ได้ นั่นคือชีวมวลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่น่ากลับมาใช้ใหม่ อุณหภูมิสูงที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นส่งผลกระทบต่อความปลอดภัยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว รวมถึงข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้น (one pass conversion) มีค่าต่ำนำไปสู่การรีไซเคิลสารตั้งต้นกลับมาใช้ใหม่ซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูง เพื่อลดปัญหาดังกล่าวแนวทางการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำจึงได้เกิดขึ้น นอกจากนั้นการพัฒนาประสิทธิภาพของการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ยังนำไปสู่ความก้าวหน้าในการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ดีขึ้นด้วย

ไดเมทิลอีเทอร์โดยทั่วไปสามารถสังเคราะห์ได้จากเมทานอลโดยผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่อุณหภูมิและความดันสูง แต่การสังเคราะห์จากกระบวนการดังกล่าวเป็นการสังเคราะห์ทางอ้อมหรือเป็นการสังเคราะห์ในหลายขั้นตอนคือการสังเคราะห์เมทานอลในขั้นแรกแล้วจึงเกิดการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ต่อมาทำให้เกิดการสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการลงทุนค่อนข้างมาก นอกจากนั้นภาวะอุณหภูมิสูงที่ใช้ในการสังเคราะห์ยังทำให้สิ้นเปลืองพลังงานมากอีกด้วย ดังนั้นการพัฒนาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำรวมถึงการลดขั้นตอนในกระบวนการโดยเน้นการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทางตรงหรือการสังเคราะห์ในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงจึงเป็นที่น่าสนใจมากขึ้น

แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากการผ่านกระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวลนั้นมักจะมีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณที่ค่อนข้างสูง ซึ่งแตกต่างจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากแก๊สธรรมชาติและถ่านหินที่มีแก๊สองค์ประกอบหลักเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณเล็กน้อย โดยอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนที่ต่ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงทำให้แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากจากชีวมวลไม่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลโดยวิธีดั้งเดิมนัก จึงมีการศึกษาวิธีการสังเคราะห์เมทานอลแนวทางใหม่ที่เหมาะสมกับการใช้แก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่มาก นอกจากนั้นแล้วการนำแก๊สสังเคราะห์จากชีวมวลมาใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลยังถือเป็นการช่วยลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของภาวะโลกร้อนได้อีกทางหนึ่งด้วย

การศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ได้ศึกษาในเรื่องของการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ทั้งในด้านของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดตัวทำละลายต่างๆ และให้ความสนใจเรื่องการหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาร่วมด้วย ได้แก่ การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ
2. หาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมเพื่อการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ศึกษาวิธีการและวางแผนการทดลอง เพื่อเป็นแนวทางในการทำการทดลองที่มีขั้นตอนเหมาะสมและไม่เกิดอันตราย

2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ โดยตัวแปรสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์เมทานอล

- วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์
- ชนิดของสารประกอบเกลือ
- ชนิดของตัวรองรับ

และตัวแปรสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

- อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ (CuZnO/HZSM5)
- อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO/HZSM5-CuZnO) ชนิดของสารประกอบเกลือ

3. ศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

- การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที (Brunauer Emmett Teller: BET)
- การระบุชนิดของโลหะต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)
- การศึกษาความว่องไวในการรีดิวซ์โดยใช้เทคนิคการรีดักชันตามโปรแกรมของอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction: TPR)

4. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยตัวแปรสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

- ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา
- ชนิดตัวทำละลายที่ใช้ระบบ
- ร้อยละโดยโมลขององค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจน ($\text{CO/CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$) ในแก๊สสังเคราะห์

และตัวแปรสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

- ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา
- ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายที่ใช้
- ร้อยละโดยโมลขององค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจน ($\text{CO/H}_2 = 1/2$) ในแก๊สสังเคราะห์

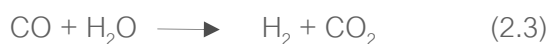
5. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง
6. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 แก๊สสังเคราะห์ [1,2,3]

แก๊สสังเคราะห์เป็นแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบหลักคือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กระบวนการที่จะทำได้มาซึ่งแก๊สสังเคราะห์นั้นคือกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลซึ่งกระบวนการดังกล่าวถือเป็นการบำบัดทางความร้อนอย่างหนึ่งที่ทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในปริมาณมากและมีสิ่งเจือปนจากการเผาไหม้จำพวกถ่านในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น ชีวมวลถือเป็นแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียนที่มีค่าเพราะองค์ประกอบในชีวมวลนั้นประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน และคาร์บอนในปริมาณมาก กระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นเริ่มจากการย่อยสลายสารประกอบลิกโนเซลลูโลสโดยใช้ความร้อนให้ออกมาเป็นถ่านชาร์และสารระเหยอื่นๆ ถัดมาจึงได้เกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของถ่านชาร์ขึ้นเพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สสังเคราะห์ตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.1 – 2.4 ดังนี้



องค์ประกอบและคุณภาพของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาเผาไหม้เป็นสำคัญ รวมไปถึงเครื่องปฏิกรณ์และภาวะต่างๆ ที่ใช้ด้วย ทั้งนี้การเลือกวัตถุดิบและภาวะต่างๆ ดังกล่าวขึ้นอยู่กับความต้องการในการจะนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้ต่อไป

2.2 เมทานอล [3,4,5]

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์เป็นของเหลวใส ไม่มีสี เป็นสารเคมีที่ระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง มีจุดเดือดที่ 64.7 องศาเซลเซียส และมีจุดหลอมเหลวต่ำเพียง -97 องศาเซลเซียส เมทานอลถือเป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีขนาดเล็กที่สุด มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ CH_3OH เมทานอลมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีจึงเป็นที่นิยมต่อการนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย แต่

ไอร่หะเหยของเมทานอลนั้นม่มีพิษแม้จะมีระดับการกัดกร่อนต่ำก็ตาม แต่ก็ก่อให้เกดการระคายเคืองต่อคนคืออาจทำให้ตาบอดหรือเสียชีวิตได้แม้จะไม่ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมมากนัก เมทานอลถูกนำมาใช้ในการผลิตสารเคมีอื่นๆ มากมาย เช่น กรดอะซิติก เมทิลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ พอร์มาลดีไฮด์ และคลอโรมีเทน เป็นต้น รวมไปถึงการนำไปผลิตเชื้อเพลิง เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ ดีเซล และไบโอดีเซล นอกจากนั้นตัวเมทานอลเองยังสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงที่สำคัญได้ทั้งทางตรงและทางอ้อมด้วย เช่น การนำเมทานอลมาเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเบนซิน ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงกับระบบเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น

2.3 กลไกการสังเคราะห์เมทานอล [6,7,8]

การสังเคราะห์เมทานอลเป็นกระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยเป็นสำคัญ โดยถือเป็นปฏิกิริยาแบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวกันในระบบหรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาวิวิธภณ์ ในทางการค้าการสังเคราะห์เมทานอลเริ่มขึ้นในประเทศเยอรมันตั้งแต่ปี ค.ศ. 1923 โดยบริษัท BSAF ซึ่งเป็นบริษัทสารเคมีที่ใหญ่ที่สุดในโลก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/Cr_2O_3 ซึ่งพัฒนาโดย M. Pier และคณะ การสังเคราะห์ในช่วงเริ่มแรกนั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่เกิดที่อุณหภูมิและความดันสูงคล้ายกับการสังเคราะห์แก๊สแอมโมเนียพัฒนาขึ้นมาในช่วงเวลาที่ใกล้เคียงกัน

เมทานอลสามารถสังเคราะห์ได้จากแก๊สสังเคราะห์ซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาที่มีมาแต่เดิมและใช้กันอยู่ในเชิงพาณิชย์โดยในช่วงต้นของการสังเคราะห์ที่มีการใช้ ZnO/Cr_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะใช้ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 30 -38 เมกะปาสคาล แต่ในช่วงหลังมานี้ได้มีการเปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และพัฒนาระบบให้อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะปาสคาล แม้จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ภาวะที่ต่ำลงแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ยังคงง่ายต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องจากซัลเฟอร์ซึ่งถือเป็นปัญหาที่ยังคงต้องแก้ไขต่อไป

ในปัจจุบันนี้พบว่ามีการบวนการต่างๆ มากมายที่ใช้เป็นกลไกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล กระบวนการแบบต่างๆ นั้นแบ่งออกได้เป็นการสังเคราะห์ผ่านไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งแสดงในสมการดังนี้



จากปฏิกิริยาทั้งสองค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) เท่ากับ -128.2 กิโลจูล/โมล และ -49.5 กิโลจูล/โมล ตามลำดับและค่าพลังงานเสรีมาตรฐาน (Gibb's Free Energy, ΔG_{298}) เท่ากับ -25.34 กิโลจูล/โมล และ 3.3 กิโลจูล/โมล ตามลำดับเช่นกัน ในทางเทอร์

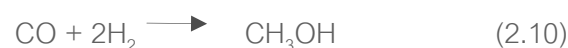
โมไดนามิกแล้วจะพบว่าค่าความร้อนของปฏิกิริยาดังกล่าวทั้งสองปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนซึ่งจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำแต่ในทางจลนศาสตร์แล้วอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจึงเป็นเหตุให้เกิดข้อจำกัดของค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (one pass conversion) ซึ่งในอุตสาหกรรมจำเป็นต้องหากระบวนการเปลี่ยนนำสารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยามาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล นอกจากนั้นแล้วเราจะพบว่าค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 2.6 นั้นน้อยกว่าในสมการที่ 2.5 ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นอาจช่วยลดปัญหาในเรื่องของข้อจำกัดทางอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ลงไปได้บ้าง อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่สำคัญซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นเสมอในการสังเคราะห์เมทานอลแบบดั้งเดิมนี้คือปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (Water Gas Shift Reaction, WGSR) ซึ่งมีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา, ΔH_{298} จะมีค่าเท่ากับ -41.2 กิโลจูล/โมล และค่าพลังงานเสรีมาตรฐาน, ΔG_{298} มีค่าเท่ากับ -28.5 กิโลจูล/โมล

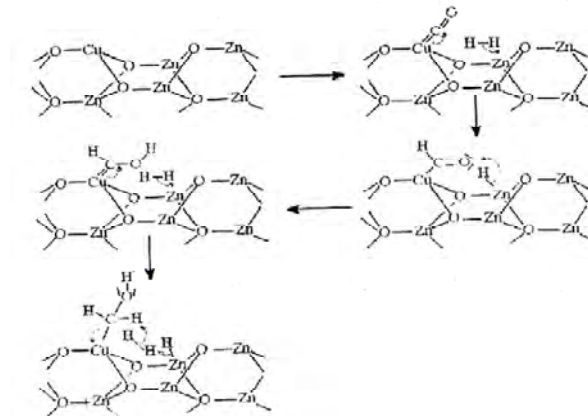
2.4 เทคโนโลยีการสังเคราะห์เมทานอล [7,8,9]

จากในอดีตที่ผ่านมาจะพบว่าเมทานอลสามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ดังนั้นก็จึงได้มีการวิจัยจากทั่วโลกทำการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการและภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่หลากหลายแตกต่างกันออกไปเพื่อหาแนวทางที่ดีที่สุด โดยกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายมีขั้นตอนสำคัญดังต่อไปนี้



ขั้นตอนแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (สมการที่ 2.8) ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ 2.9) การสังเคราะห์เมทานอลแบบนี้ มักเป็นการผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อยภายใต้อุณหภูมิสูงและความดันสูง (660 เคลวิน และ 350 บาร์) โดยมีการใช้คอปเปอร์ซิงค์

ออกไซด์ (Cu/ZnO) หรือ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ (Cu/Cr₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์มีขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 2.1 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ในการสังเคราะห์เมทานอล [10]

รูปที่ 2.1 แสดงกลไกการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ซึ่งจะเห็นได้ว่าการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะคอปเปอร์ (I) ซึ่งเราจะพบว่าการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO จะนิยมให้อยู่ในรูปของ Cu (I) และ Cu(0) ปนกันบนผลึกของ ZnO ในขณะที่เกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นก็เกิดการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนบนตัวรองรับซิงค์ออกไซด์ด้วย (ขั้นตอนที่ 1) จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนก็จะเกิดการแตกพันธะออกเป็นอะตอมของแก๊สไฮโดรเจนบนซิงค์ออกไซด์ โดยแก๊สไฮโดรเจนตัวหนึ่งไปสร้างพันธะกับคาร์บอนที่เกาะอยู่บนโลหะคอปเปอร์ (ขั้นตอนที่ 2) แก๊สไฮโดรเจนอีกตัวหนึ่งเกิดการสร้างพันธะกับแก๊สออกซิเจนขึ้น (ขั้นตอนที่ 3) จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนตัวใหม่เข้ามาสร้างพันธะกับคาร์บอนอีกครั้งเกิดเป็น Cu-CH₂OH ขึ้น (ขั้นตอนที่ 4) ซึ่งขั้นตอนนี้ถือเป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุดและถือเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยาด้วย และหลังจากนั้นเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนอีกตัวมาสร้างพันธะที่คาร์บอนอีกก็จะหลุดออกเป็นเมทานอล (CH₃OH) ในที่สุดและจะเกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ตัวใหม่เข้ามาเป็นวัฏจักรเรื่อยไป จากกลไกดังกล่าวนี้แล้วทำให้เราเห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมสองชนิดหรือสามชนิดช่วยให้เกิดการดูดซับหรือการสร้างพันธะของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ชนิดเดียว อีกส่วนหนึ่งที่น่าสนใจคือปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจนหรือแม้แต่น้ำที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์เมทานอล ซึ่งเพราะจะ

พบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อยช่วยคงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ไว้ได้สังเกตจากสีของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่หากเกิดการสูญเสียความว่องไว มักจะเปลี่ยนสีจากดำเป็นสีชมพูเนื่องจากประจุของคอปเปอร์ที่เปลี่ยนจาก Cu (I) เป็น Cu(0) ทั้งหมด โดยกระบวนการที่อุณหภูมิและความดันสูงนี้ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีส่วนในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์นั่นเอง

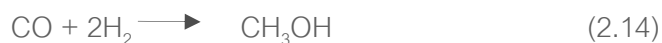
ต่อมาได้เริ่มมีการสนใจในกระบวนการผลิตเมทานอลที่ความดันต่ำในช่วงที่ต่ำกว่า 40 บาร์ และอุณหภูมิที่ใช้นิยมให้อยู่ในช่วง 500 ถึง 550 เคลวิน เพราะในช่วงความดันดังกล่าวการใช้ อุณหภูมิที่มากกว่า 570 เคลวิน จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO เสื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจาก โลหะคอปเปอร์ (I) กลายเป็นโลหะคอปเปอร์ (0) แบบไม่สามารถกลับมาเป็น คอปเปอร์ (I) ได้อีก กระบวนการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำจะช่วยให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่เป็น เมทานอลสูงขึ้น เพราะในกระบวนการผลิตที่ความดันสูงพบว่าผลิตภัณฑ์ปนเปื้อนอยู่มากกว่า ร้อยละ 3 โดยจะเป็นสารจำพวก อะซีโตน แอลดีไฮด์ อีเทอร์และแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ จึง จำเป็นต้องมีการทรีตเมนต์เพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ของเมทานอลในทางการค้าถึงร้อยละ 99.5 นอกจากนั้นแล้วในบางส่วนยังมีการผลิตเมทานอลในช่วงความดันปานกลาง คือ 100 ถึง 200 บาร์ เพื่อลดความเสี่ยงในเรื่องของอุปกรณ์การผลิตที่ไม่ต้องทนต่อภาวะการสังเคราะห์ที่ความดันสูง และช่วยในเรื่องของค่าร้อยละการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งการผลิตให้สูงขึ้นด้วย ตารางที่ 2.1 แสดงถึง สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และความดันรวมที่ใช้ในการสังเคราะห์ เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่เล็กน้อยในทาง อุตสาหกรรม ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริมเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์

ตารางที่ 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลในทางอุตสาหกรรม [11]

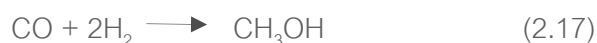
<i>Catalyst composition (weight % as oxides)</i>	<i>T/K</i>	<i>Platm.</i>	<i>Company</i>
CuO : ZnO : Al ₂ O ₃			
53 : 27 : 6	523	50	ICI
60 : 22 : 8	523	50	ICI
66 : 17 : 17	548	70	DuPont
12 : 62 : 25	503	100*	BASF
CuO : ZnO : Cr ₂ O ₃			
40 : 40 : 20	523	40-80*	ICI
40 : 10 : 50	533	100	Topsoe, HFA
60 : 30 : 10	523	100	Metall-Gesellschaft

*Some methane present also.

แต่ทั้งนี้ข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์เรื่องการใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์นั้นก็ยังคงอยู่ อุณหภูมิสูงนั้นยังคงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นที่ได้ค่อนข้างต่ำ จึงเกิดการพัฒนากการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำลงโดยการนำแอลกอฮอล์ (ROH) มาใช้เป็นตัวทำละลายและถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบด้วย จึงทำให้การสังเคราะห์เกิดขึ้นได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ (423 ถึง 443 เคลวิน) และเกิดในช่วงความดันที่ต่ำลง (ในช่วง 30 ถึง 50 บาร์) ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ด้วยมีสมการโดยทั่วไป ดังนี้



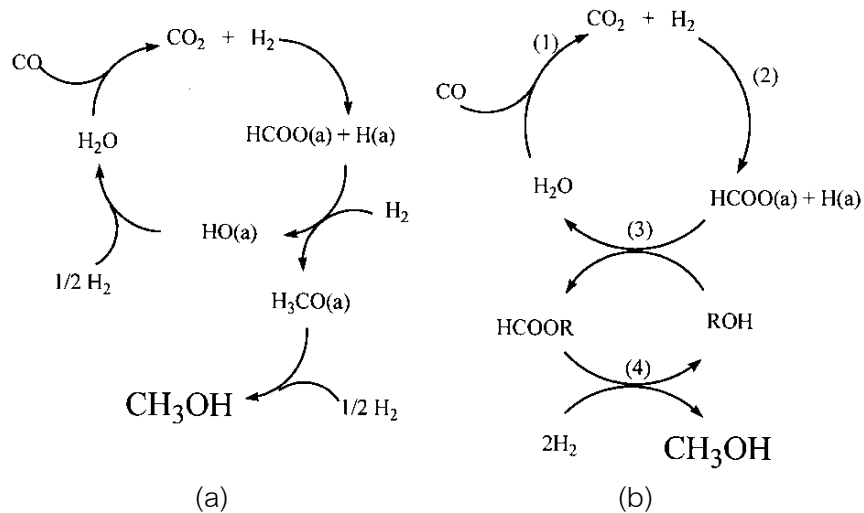
จากสมการจะพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขั้นตอนแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟท์ (สมการที่ 2.11) ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (สมการที่ 2.12) และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลกอฮอล์ฟอร์มेट (สมการที่ 2.13) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์จากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บริสุทธิ์และแก๊สไฮโดรเจนโดยเกิดแอลกอฮอล์ฟอร์มेटผ่านการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนิเลชันด้วย ดังมีสมการดังต่อไปนี้



จะพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขั้นตอนแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนิเลชัน (สมการที่ 2.15) ตามด้วยการปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลกอฮอล์ฟอร์มेट (สมการที่ 2.16) ตามลำดับ สำหรับปฏิกิริยาในสมการที่ 2.15 นั้นจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือมีการใช้อัลคาไลเมทอกไซด์ (เช่น CH_3ONa หรือ CH_3OK) หรือการใช้

อัลคาไลฟอร์เมต (เช่น HCOONa , HCOOLi หรือ HCOOK เป็นต้น) รวมด้วยเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน

จากการใช้แอลกอฮอล์เข้ามาช่วยในระบบทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปเป็นเหตุให้สามารถเกิดการสังเคราะห์เมทานอลได้ดีแม้เป็นที่อุณหภูมิต่ำก็ตาม โดยกลไกดังกล่าวมีลักษณะดังนี้



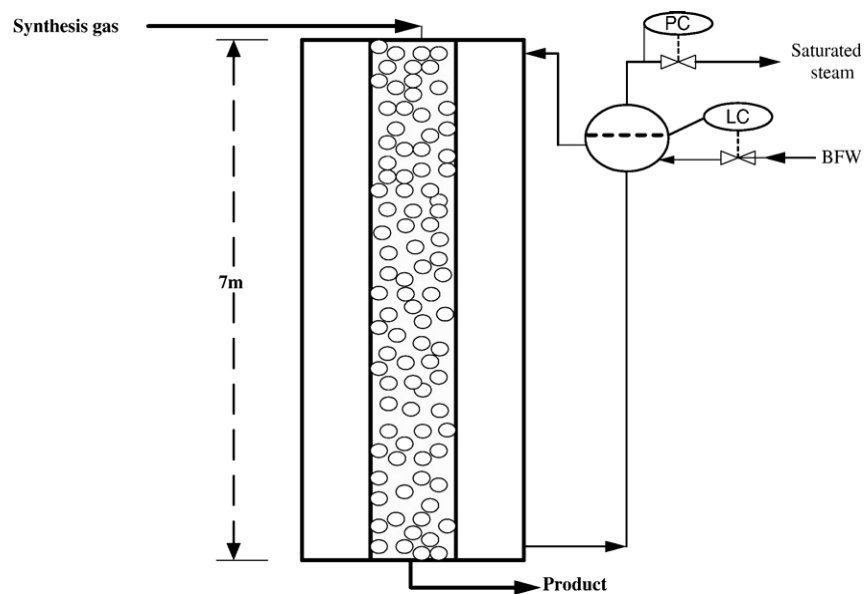
รูปที่ 2.2 เปรียบเทียบกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่ไม่มีและมีการใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย [12]

จากรูปที่ 2.2(a) เป็นการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่มีแอลกอฮอล์ในระบบซึ่งการจะสร้างพันธะระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับคาร์บอนต้องอาศัยการแตกพันธะที่อุณหภูมิสูง ส่วนในรูปที่ 2.2(b) เป็นระบบที่มีการใช้แอลกอฮอล์ซึ่งแอลกอฮอล์สามารถเข้าสร้างพันธะได้เลยโดยอาศัยการแตกตัวที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้นจึงช่วยให้การสังเคราะห์เกิดได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง

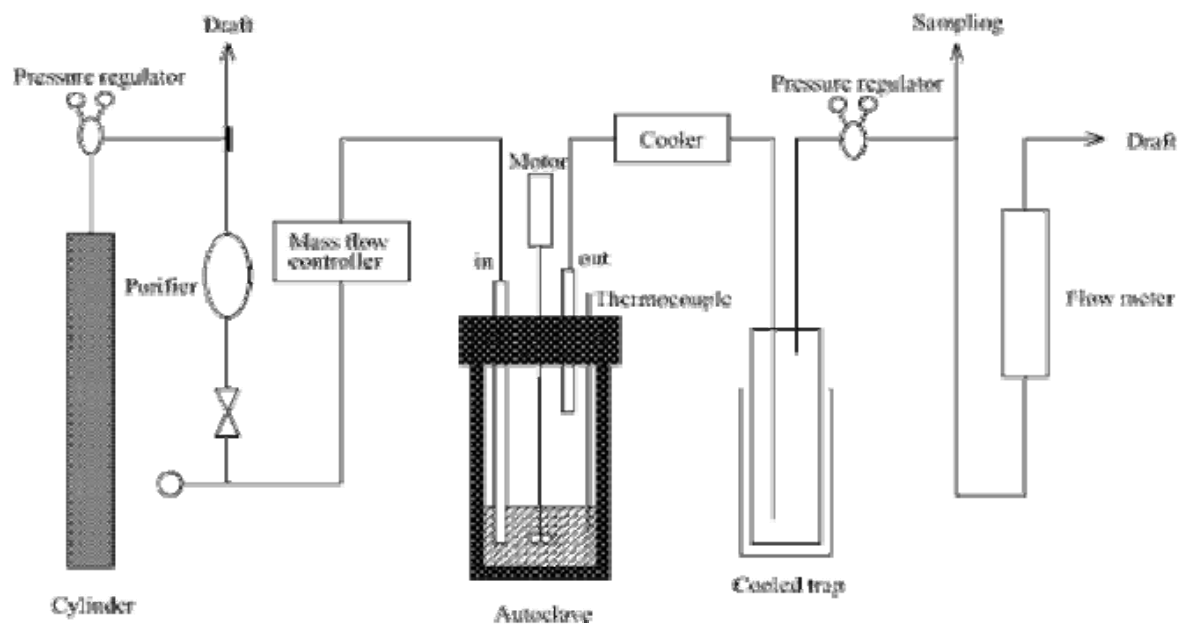
นอกจากนั้นยังมีการคิดค้นการสังเคราะห์เมทานอลในระบบสองขั้นตอนขึ้นโดยเป็นการสังเคราะห์เมทานอลจากการผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สมีเทนหรือการผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ที่นำมาซึ่งแก๊สสังเคราะห์เพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นเมทานอลต่อไป

ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลแบบต่างๆ จะพบว่าเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ที่หลากหลายทั้งนี้ขึ้นกับเป้าหมายของการสังเคราะห์ว่าเป็นการสังเคราะห์เพื่อการใด โดยเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นที่นิยมใช้ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบ

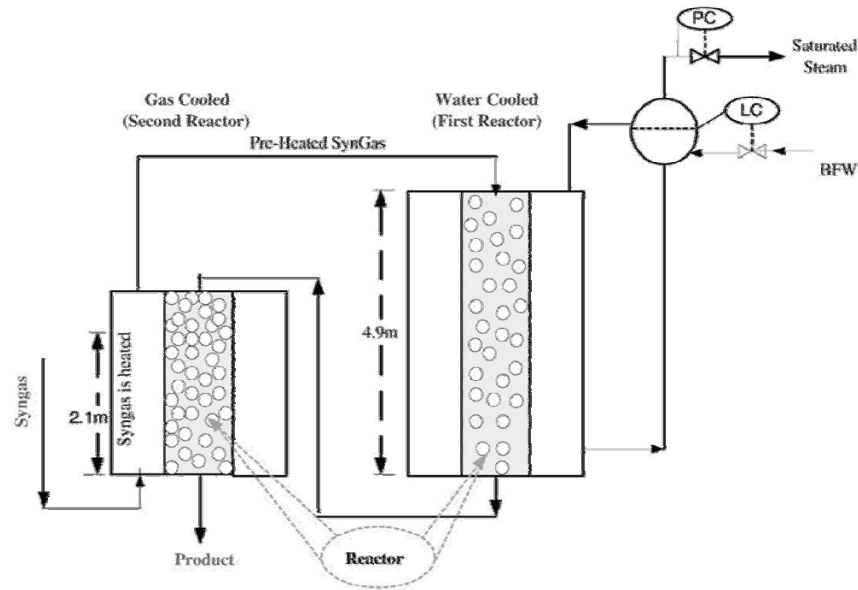
เบตนึ่งสองขั้นตอน (Two-stage catalyst Fixed Bed Reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (Semi-batch reactor) เครื่องปฏิกรณ์ในระบบสามวัฏภาค (Slurry phase reactor) เป็นต้น



รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนึ่ง (Fixed Bed) [13]

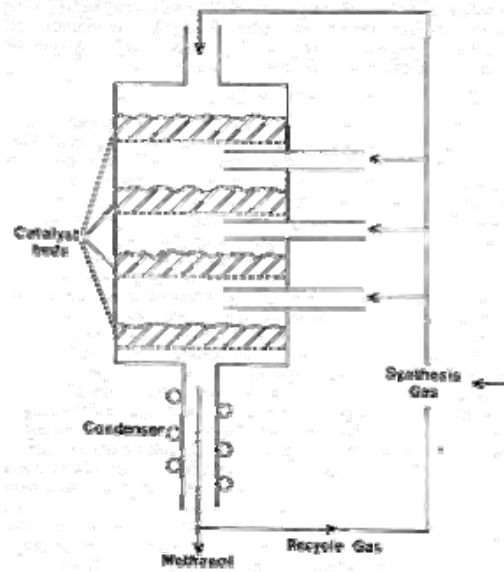


รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์ในระบบสามวัฏภาค (Slurry phase reactor) [9]

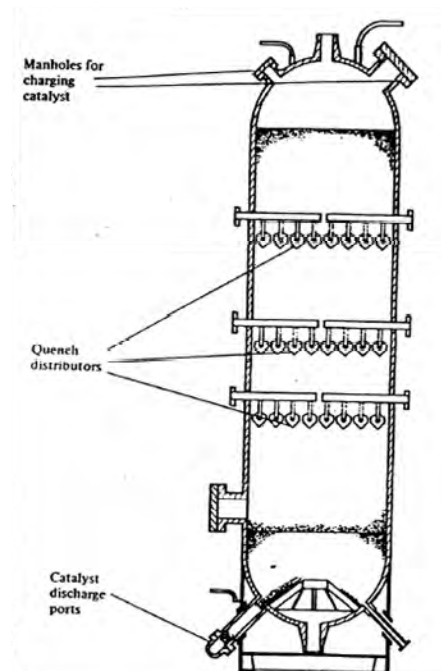


รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสองขั้นตอน [13]

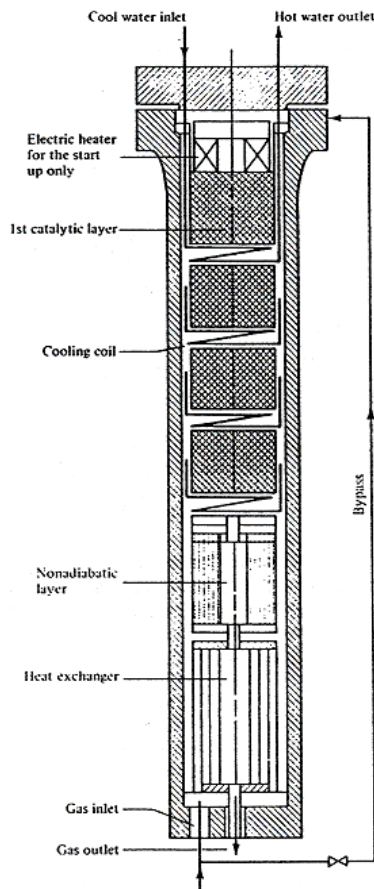
นอกจากนั้นแล้วในทางการค้าเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ยังมีอีกหลายชนิดขึ้นกับแต่ละบริษัทที่ทำการพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ขึ้นมา เช่น เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันสูง เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำของบริษัท ไอซีไอ ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการหล่อเย็นด้วยน้ำตลอดเวลารวมถึงแก๊สสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าก็เป็นแก๊สป้อนเข้าที่มีอุณหภูมิต่ำป้อนเข้าที่แต่ละของชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรูปที่ 2.7 โครงสร้างพื้นฐานของเครื่องปฏิกรณ์แบบมีระบบหล่อเย็นตลอดเวลา



รูปที่ 2.6 โครงสร้างพื้นฐานของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีระบบหล่อเย็นตลอดเวลา [8]



รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่ความดันต่ำของบริษัท ไอซีไอ [8]



รูปที่ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง [6]

2.5 ไดเมทิลอีเทอร์ [3,4,15,16]

ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอี ถือเป็นอีเทอร์ที่มีขนาดเล็กที่สุด มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ CH_3OCH_3 มีจุดเดือดที่ -24.9 องศาเซลเซียส ความดันไอ 0.6 เมกะปาสคาลที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ดีเอ็มอีมีสถานะเป็นแก๊ส (ที่อุณหภูมิห้อง) ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ ไม่กัดกร่อน สามารถอัดเป็นของเหลวได้ง่ายที่ความดันปกติ ดีเอ็มอีมีคุณสมบัติหลายอย่างที่คล้ายกับแก๊สเชื้อเพลิงเหลว (Liquid Petroleum Gas, LPG) จึงทำให้ดีเอ็มอีกลายเป็นที่นิยมในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน นอกจากนั้นแล้วดีเอ็มอีไม่มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์จึงทำให้เมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วไม่ปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งเป็นแก๊สพิษสู่สิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังเกิดการเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ทำให้ไม่มีเขม่าจากการเผาไหม้ รวมทั้งปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์และแก๊สออกไซด์ของแก๊สไนโตรเจน (NO_x) ที่ปลดปล่อยออกมาก็อยู่ในปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ทั่วไป โดยสมบัติทางกายภาพและสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเชื้อเพลิงของดีเอ็มอีและเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [4,17,22]

	มีเทน	เมทานอล	ดีเอ็มอี	เอทานอล	แก๊สโซลีน	น้ำมันดีเซล
โครงสร้างทางเคมี	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	C ₇ H ₁₆	C ₁₄ H ₃₀
ความหนาแน่น (g/cm ³)	0.00072	0.792	0.661	0.785	0.737	0.856
จุดเดือด (°C)	-162	64.7	-24.9	78	38 - 204	125 - 400
ค่าพลังงานความร้อน (kJ/g)	47.79	19.99	28.26	26.87	43.47	46.94
ปริมาณซัลเฟอร์ (ppm)	7 - 25	0	0	0	200	250

2.6 กลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

2.6.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล [8,15]

แม้ว่าเมทานอลนั้นจะสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงได้ในหลายๆ ระบบแต่ข้อเสียอย่างหนึ่งก็คือความสามารถในการจุดติดในระบบเครื่องยนต์ไม่ดีนักสำหรับการจุดติดด้วยการอัด แต่ก็ได้มีการพัฒนาในส่วนนี้ด้วยการใส่สารตัวเติมลงไปเพื่อช่วยให้การจุดติดนั้นเกิดได้ดีขึ้น แต่ก็ยังมีปัญหาตามมานั้นคือการเกิดโค้กตรงบริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายขึ้นได้ ดังนั้นจึงได้เป็นที่น่าสนใจเมื่อมีการนำเมทานอลมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชนิดอื่นอย่างเช่น ดีเอ็มอี เป็นต้น

การผลิตดีเอ็มอีจากเมทานอลโดยการผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันหรือการดึงน้ำออกนั้นมักอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดในการช่วยเกิดปฏิกิริยา เช่น แกมมาอะลูมินาหรือซีโอไลท์ชนิดต่างๆ เป็นต้น โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการที่ 2.18

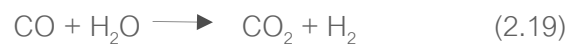


จากสมการจะเห็นว่าเมทานอลสองโมเลกุลเมื่อเกิดการดึงน้ำออก 1 โมลแล้วจะได้เป็นดีเอ็มอี 1 โมล โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) มีค่าเท่ากับ -23.4 กิโลจูล/โมล เมทานอล

2.6.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ [3,4,8,15]

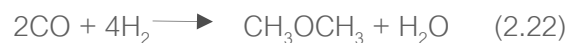
ในปัจจุบันมีการศึกษาถึงการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในขั้นตอนเดียวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดสำหรับการสังเคราะห์ดีเอ็มอี โดยการสังเคราะห์จะเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ

และความดันสูง มีแก๊สสารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์และเกิดปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว การผลิตดีเอมอีจากแก๊สสังเคราะห์นั้นถือเป็นการผลิตโดยการผ่านกระบวนการสองขั้นตอนคือต้องผลิตเป็นเมทานอลขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำเมทานอลที่ได้มาผลิตเป็นดีเอมอีต่อไป กลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในสมการที่ 2.19 – 2.21



ในระหว่างที่มีการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและดึงน้ำออกเพื่อเป็นดีเอมอีนั้น จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอยู่ด้วยนั่นคือปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ จะมีค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction, ΔH_{298}) เท่ากับ -41.2 กิโลจูล/โมลเมทานอล -91 กิโลจูล/โมลเมทานอล และ -23.4 กิโลจูล/โมลเมทานอล ตามลำดับ

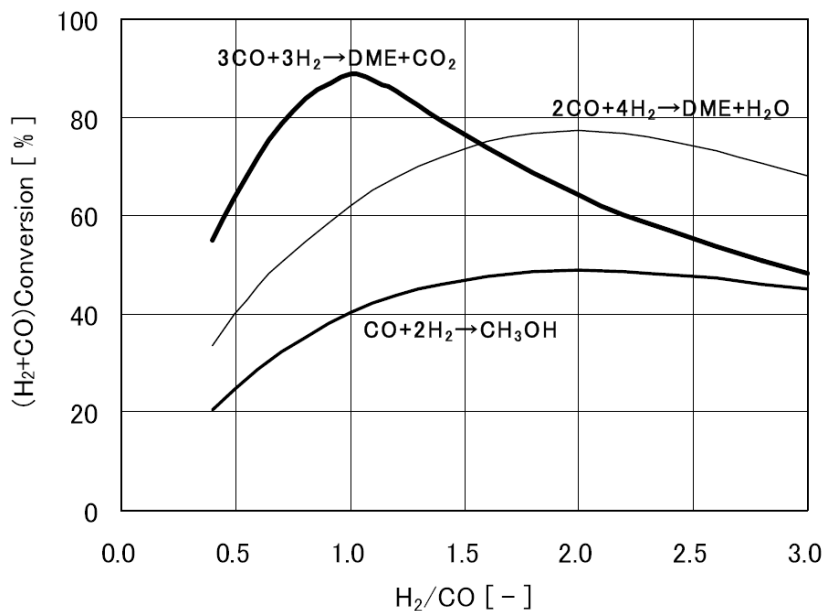
นอกจากนั้นแล้วสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ต่างกันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:2 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และน้ำแต่น้ำอาจส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้ โดยปฏิกิริยาเป็นไปตามขั้นตอนดังสมการที่ 2.22



ส่วนการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.23



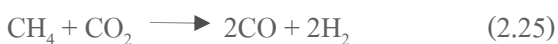
สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ในปริมาณต่างๆ ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งจะพบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงสุดนั้นจะเป็นสัดส่วนจากแก๊สที่ตรงตามหลักสมดุลโมลตามสมการการเกิดปฏิกิริยา โดยสมการ 2.22 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 2 ส่วนสมการ 2.23 สัดส่วนแก๊สที่ให้ค่าการเปลี่ยนมีค่าสูงคือ H_2/CO เท่ากับ 1 ยิ่งไปกว่านั้นสัดส่วนของแก๊ส H_2/CO ที่เท่ากับ 1 จะพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนสมดุลที่มีค่าสูงสุดอีกด้วย



รูปที่ 2.9 สัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอี [18]

2.6.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน [15,19]

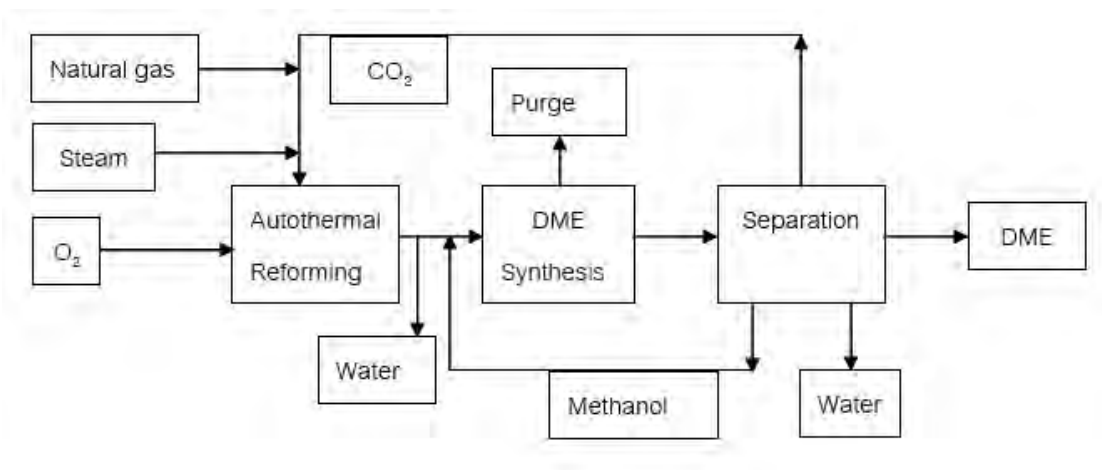
แก๊สมีเทนถือเป็นแก๊สที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนอีกชนิดหนึ่งซึ่งการนำแก๊สมีเทนมาใช้ให้เกิดประโยชน์จะช่วยลดปัญหาโลกร้อนได้ในระดับหนึ่ง การนำแก๊สมีเทนซึ่งได้มาจากการสกัดถ่านหินหรือแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตดีเอ็มอีนั้นถือเป็นประโยชน์อย่างมากเพราะมีเทนเองมีค่าพลังงานความร้อนสูงจึงเกิดการแปรรูปในบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีสัดส่วนแก๊สเท่ากับ 1 ซึ่งเหมาะสมต่อการนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตดีเอ็มอีได้เป็นอย่างดี โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.24 ถึง 2.25



สมการที่ 2.24 เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบแยกส่วน (partial oxidation) ของมีเทนเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนและน้ำซึ่งปฏิกิริยานี้ถือเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ในขณะที่อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง (carbondioxide reforming) เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (สมการ 2.25) โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเป็น -2763.6 กิโลจูล/โมลมีเทน และ 250.74 กิโลจูล/โมลมีเทน ตามลำดับ

กระบวนการผลิตดีเอ็มอีจากมีเทนหรือการผลิตจากแก๊สธรรมชาตินี้มีข้อดีตรงที่สามารถผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่โดยไม่ต้องผ่านการแยกแก๊ส

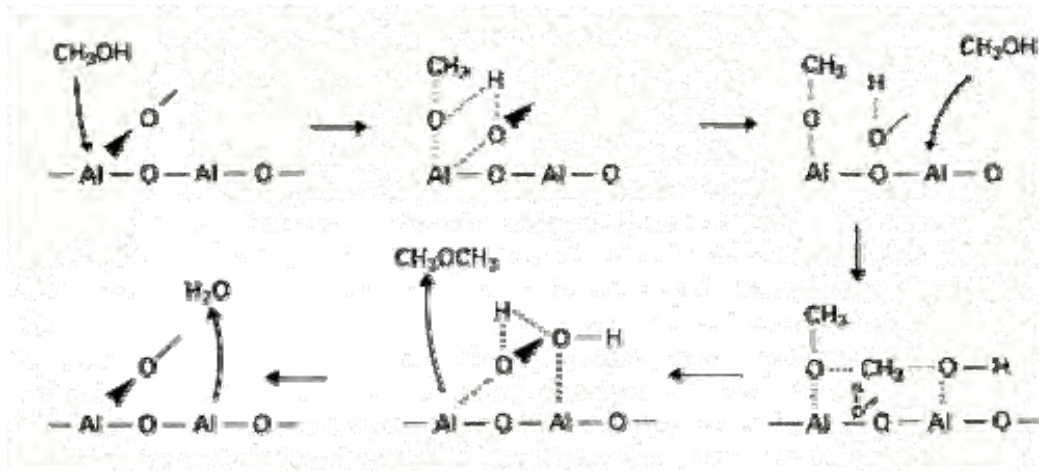
คาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อนซึ่งจะทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูง โดยกระบวนการดังกล่าวจะมีการเกิด autothermal reforming ของแก๊สธรรมชาติหรือมีเทนจากแก๊สออกซิเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นำกลับมาใช้ใหม่จากกระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอี น้ำที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะถูกแยกออกก่อนที่ผลิตภัณฑ์จะถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ดีเอ็มอีต่อไป หลังผ่านการเกิดดีเอ็มอีแล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปกลั่นแยกเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอี ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะนำกลับไปใช้ใหม่ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ในขณะที่ดีเอ็มอีจะถูกเก็บไว้เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งภาพรวมของกระบวนการแสดงไว้ดังรูป 2.10



รูปที่ 2.10 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการ Autothermal Reforming [19]

2.7 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ [8,15]

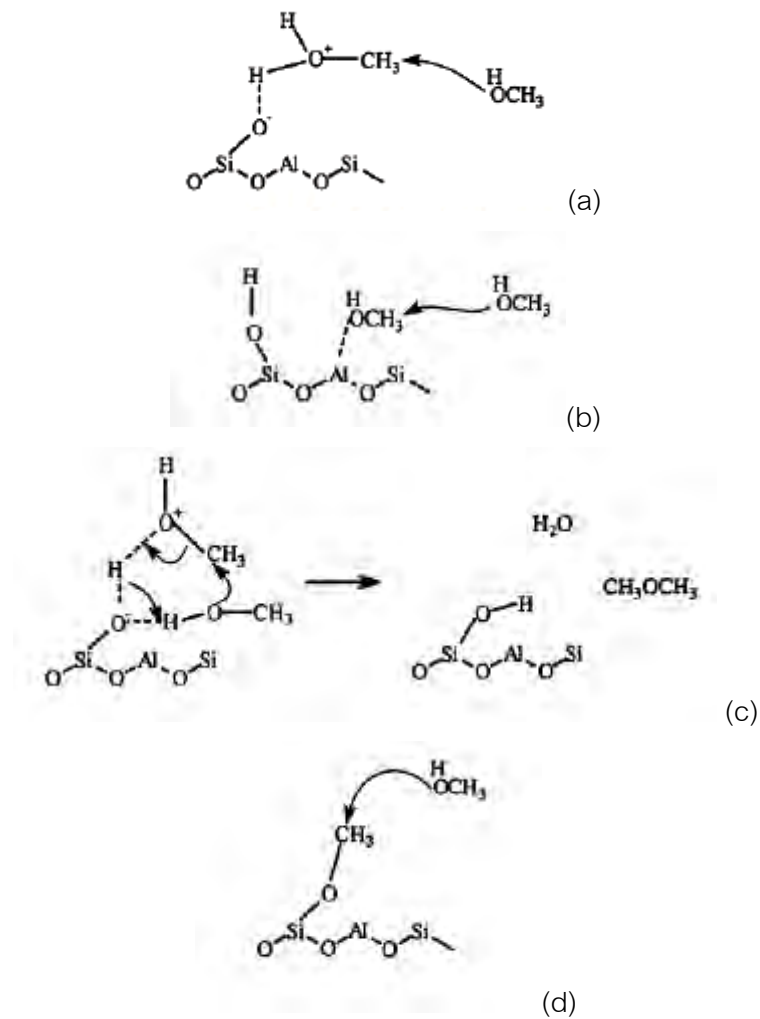
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์หรือดีเอ็มอีจากเมทานอลนั้นมีขั้นตอนที่แตกต่างไปจากการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันหรือการดึงน้ำออกทั่วไป ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 2.11 โดยเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมอย่างมากในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากเมทานอล



รูปที่ 2.11 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอี [8]

จากรูปจะพบว่าเมทานอลมีการแตกตัวออกและเกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3 ในส่วนของโลหะอะลูมิเนียมในช่วงที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาประมาณ 510 เคลวิน โดยการยึดเกาะกันนั้นใช้พันธะแก๊สไฮโดรเจนยึดเกาะแก๊สออกซิเจนอะตอมเข้ากับอะลูมิเนียมตัวหนึ่ง จากนั้นจะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังแก๊สออกซิเจนตัวที่ติดกันทำให้ได้หมู่เมทอกซี (CH_3O) เกาะติดอยู่กับโลหะอะลูมิเนียม ในขณะที่แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนตัวที่หลุดออกจากพันธะแก๊สไฮโดรเจนนั้นได้เกิดการดูดซับทางเคมีกับแก๊สออกซิเจนอีกตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (OH) เกาะติดอยู่ตั้งขั้นตอนที่ 3 เมื่อเมทานอลอีกตัวหนึ่งเกิดการแตกตัวและเกิดการสร้างพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะทำให้หมู่เมทิลเกิดการสร้างพันธะกับหมู่เมทอกซีที่เกาะติดอยู่ในส่วนของโลหะอะลูมิเนียมและหลุดออกมาเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งในขณะเดียวกันนั้นหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนอะลูมิเนียมก็ได้สร้างพันธะแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สไฮโดรเจนอะตอมที่ติดอยู่กับแก๊สออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นน้ำหลุดออกมาด้วยเช่นกัน การดูดซับจะเกิดเช่นนี้ต่อไปเรื่อยๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะหมดสภาพหรือสารตั้งต้นจะหมดไปนั่นเอง

นอกจากอะลูมิเนียมออกไซด์แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอี นั้นมักจะเป็นพวกตัวเร่งปฏิกิริยากรดหรือตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกต เช่น ซีโอไลท์ชนิดต่างๆ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอะลูมินา-ซิลิกา เป็นต้น โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.12



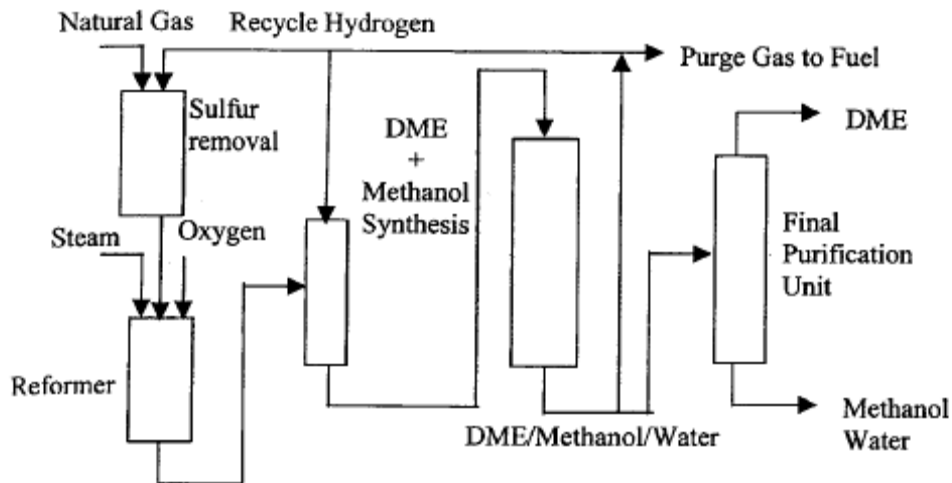
รูปที่ 2.12 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมซิลิเกตในการสังเคราะห์ดีเอ็มอี [15]

จากรูป 2.12 (a) เป็นการเกิดดีเอ็มอีโดยการให้โปรตรอนของหมู่ไฮดรอกซิล รูป 2.12 (b) เป็นการเกิดดีเอ็มอีโดยการเกิดโคออร์ดิเนตกับ lewis acid site รูป 2.12 (c) เป็นการเกิดดีเอ็มอีจากการเปลี่ยนวง (cyclic transition) และรูป 2.12 (d) เป็นการเกิดดีเอ็มอีโดยมีหมู่เมทอกซิลเป็นตัวกลาง

การสังเคราะห์ดีเอ็มอีได้ถูกนำไปใช้จริงโดยกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งมีเทคนิคที่แตกต่างกันออกไป ดังเช่น

2.7.1 กระบวนการ Haldor Topsoe [15,16,19]

กระบวนการ Haldor Topsoe ถือเป็นการผลิตดีเอ็มอีในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ผ่านเมทานอล ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จะมาจากวัตถุดิบหลากหลายชนิดตั้งแต่แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ไปจนถึงชีวมวล



รูปที่ 2.13 การผลิตดีเอ็มอีจากกระบวนการ Haldor Topsoe [20]

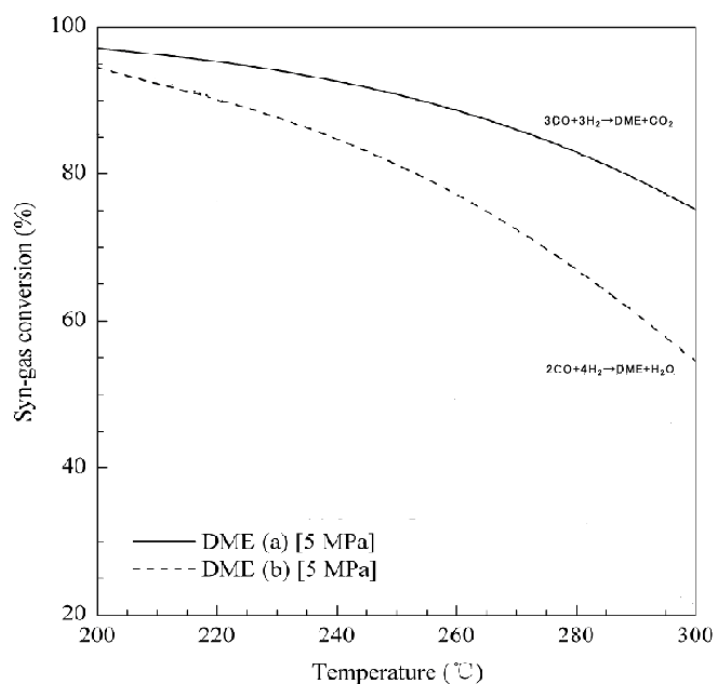
กระบวนการ Haldor Topsoe จะทำให้เราได้ดีเอ็มอีความบริสุทธิ์ในระดับวัตถุดิบ (raw grade DME) ซึ่งขั้นตอนต่างๆ แสดงในรูป 2.13 แก๊สสารตั้งต้นจากปฏิกิริยา autothermal reforming (ATR) ซึ่งมีเตาเผาเป็นเครื่องปฏิกรณ์หลักในขั้นตอนนี้จะมีการเติมแก๊สออกซิเจนแก๊สธรรมชาติที่แยกซัลเฟอร์ออกไปแล้วกับไอน้ำลงไปไนรีฟอร์มเมอร์ ผลิตภัณฑ์ที่ออกจะเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณมีเทนปนอยู่เล็กน้อย จากนั้นการสังเคราะห์เมทานอลและดีเอ็มอีจึงได้เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์สองตัวถัดมาโดยเครื่องปฏิกรณ์สำหรับเมทานอลซึ่งมีการคายความร้อนมากกว่าก็จะมีเครื่องหล่อเย็นควบคู่อยู่ด้วย ส่วนเครื่องปฏิกรณ์สำหรับดีเอ็มอีจะเป็นภาวะอะเดียบาติกแบบแบดนิ่งซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทานอล/ดีเอ็มอีไว้ภายใน ในส่วนสุดท้ายจะเป็นหอกลั่นแยกน้ำและเมทานอลออกจากดีเอ็มอีเพื่อได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

2.7.2 กระบวนการ NKK และ JFE [15,16,21]

กระบวนการ NKK เกิดจากการร่วมกันทำงานวิจัยของนักวิจัยใน NKK เพื่อพัฒนาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากถ่านหินและแก๊สธรรมชาติ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase และใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวสำหรับการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง ซึ่งกระบวนการนี้ได้คิดค้นมานานตั้งแต่ประมาณปี ค.ศ. 1989 จนเป็นที่รู้จักและประสบความสำเร็จอย่างมากในปี ค.ศ. 1999 นอกจากนั้นแล้วยังพบว่ากระบวนการนี้เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ได้ค่าการเปลี่ยนสูงมากเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นๆ

กระบวนการนี้จะเป็นการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน $H_2/CO = 1$ ตามสมการ 2.23 ซึ่งจะเห็นว่าแก๊สสารตั้งต้น 6 โมลเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพียง 2 โมล ทั้งนี้เนื่องจากความดันที่ใช้ในระบบมีค่าสูงมากนั่นเอง โดยความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วง 3 – 7 เมกะปาสคาล แต่มักนิยมใช้ที่ความดันมาตรฐานเท่ากับ 5 เมกะปาสคาลเพราะเป็นความดันที่ได้ค่าการเปลี่ยนสูงและจากรูป 2.14 จะเห็นว่าค่าการเปลี่ยนสมดุลของแก๊สสังเคราะห์จากสมการที่มีสัดส่วน $H_2/CO = 1$ มีค่าสูงกว่าสมการที่มีสัดส่วน $H_2/CO = 2$ ตลอดทุกอุณหภูมิ

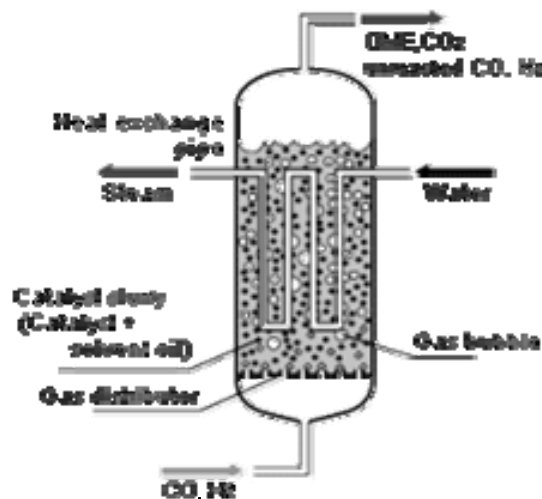


รูปที่ 2.14 ค่าการเปลี่ยนสมดุลตามหลักสมดุลสมการ [22]

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนสูงเช่นเดียวกับการสังเคราะห์เมทานอลแต่การควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยานั้นต้องระวังมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์เมทานอลมีข้อจำกัดเรื่องค่าการเปลี่ยนสมดุลที่ต่ำกว่าดังนั้น เพื่อให้ได้มาซึ่งค่าการเปลี่ยนสูงสำหรับการสังเคราะห์ดีเอ็มอี อาจทำให้เกิดการละลายในเครื่องอุณหภูมิ

ของสารตั้งต้นที่ไม่ควรให้สูงเกินไป รวมถึงจุดที่เรียกว่า hot spot ในเครื่องปฏิกรณ์อาจทำลายประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในด้วย

ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase ดังแสดงในรูปที่ 2.15 นั้นจะประกอบไปด้วยสารละลายเฉื่อยและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคเล็กละเอียด แก๊สสารตั้งต้นจะทำตัวเป็นฟองและแพร่ผ่านตัวทำละลายไปสร้างพันธะเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาจะถูกดูดมาไว้ที่ตัวทำละลายและถ่ายโอนออกจากระบบได้อย่างรวดเร็วทำให้อุณหภูมิภายในระบบค่อนข้างคงที่ ช่วยให้ค่าการเปลี่ยนดีคิงที่เป็นระยะเวลานาน หากแต่ในระบบนี้รูปร่างหรือขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงได้ง่ายไม่แน่นอนเท่าในระบบแบบคิง ในระบบ slurry phase นี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายของเหลวในระบบตลอดเวลา ดังนั้นการแพร่ของสารทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จึงยากกว่าเดิม จึงได้มีการพัฒนาต่อมาแต่ยังโชคดีที่การพัฒนาในส่วนของดีเอ็มอีซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังอยู่ในสถานะของแก๊สทั้งหมดนั้นง่ายกว่าการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปมากซึ่งผลิตภัณฑ์มีทั้งของเหลวและแก๊สรวมไปถึงของเหลวที่มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้งด้วย นิดจากนั้นแล้วผลิตภัณฑ์พลอยได้รวมทั้งแก๊สตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาก็สามารถแยกออกได้โดยง่ายอีกด้วย



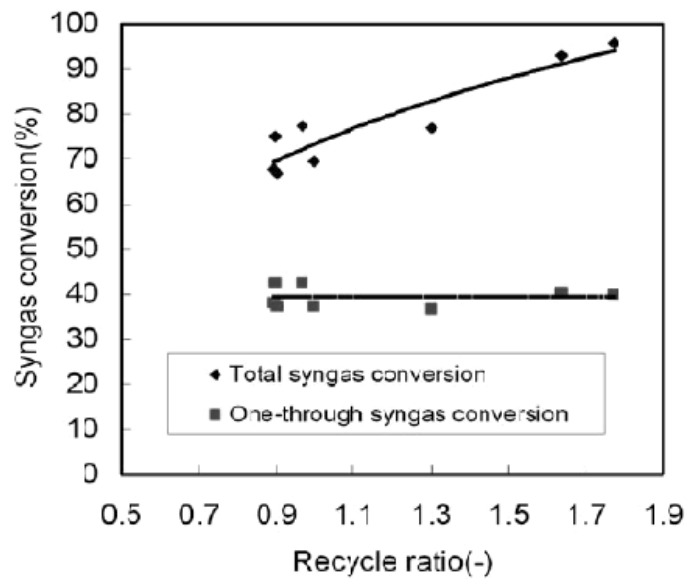
รูปที่ 2.15 เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase สำหรับการสังเคราะห์ดีเอ็มอี [23]

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบภาวะและค่าการเปลี่ยนต่างๆ จากการสังเคราะห์ดีเอ็มอีแบบสองขั้นตอน และการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวโดยกระบวนการ JFE [21]

Process	Direct (JFE)	Indirect (Two Step)	
		Methanol	Dehydration
Reaction pressure(MPa)	5	8-10	1-2
Reaction temperature(°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 แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ดีเอ็มอีแบบสองขั้นตอนนั้นมีการใช้ความดันที่ค่อนข้างสูงถึงประมาณ 8-10 เมกะปาสคาล ในขั้นตอนของการสังเคราะห์มีเมทานอลทั้งนี้เพราะการเกิดปฏิกิริยาที่ความดัน 5 เมกะปาสคาลนั้นให้ค่าการเปลี่ยนสมดุลที่ค่อนข้างต่ำ ส่วนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีเกิดที่ความดันเพียง 1-2 เมกะปาสคาล แต่อุณหภูมิที่ใช้สูงถึง 340 องศาเซลเซียส และแม้ว่าค่าการเปลี่ยนดีเอ็มอีจะสูงถึงร้อยละ 70 แต่การจะแยกเมทานอลเหลวผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เป็นน้ำหรือหมุนเวียนสารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากลับไปใช้ใหม่ได้นั้นถือเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานอย่างมาก ข้อมูลต่างๆ ดังตารางที่ 2.3 นั้นเป็นข้อมูลที่มาจากการผลิตเมทานอลจริงในโรงงานในส่วนของการสังเคราะห์มีเมทานอล ส่วนการเกิดดีไฮเดรชันเป็นดีเอ็มอีและการเกิดปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียวนั้นได้มากจากการทดสอบด้วยแบบจำลอง อย่างไรก็ตามก็สามารถประมาณได้ว่าการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวให้ผลดีกว่าการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอนในแง่ของความดันในระบบที่ต่ำกว่าจึงง่ายต่อการพิจารณาในการใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ต้องทนต่อค่าความดันสูงนั่นเอง

กระบวนการของ JFE ได้รับการพัฒนาเรื่อยมาตั้งแต่แรกเริ่มที่เป็นกระบวนการ NKK จนกระทั่งปี ค.ศ. 2001 ได้มีการจัดตั้ง บริษัท DME Development Co., Ltd. ขึ้นโดยความร่วมมือของหลายบริษัท เช่น JFE, Nippon Sanso Corporation, Toyota Tsusho Corporation, Hitachi Ltd., Idemitsu Kosan Co., Ltd, Marubeni Corporation, INPEX Corporation, LNG Japan Corporation, Total S.A. and Japex Co., Ltd. ต่อมาในปี ค.ศ. 2002 บริษัท ดังกล่าวได้ทำการผลิตดีเอ็มอีได้ถึง 100 ตัน/วัน (ในระดับของโรงงานทดลอง) โดยได้รับทุนสนับสนุนจากกระทรวงพาณิชย์ การส่งออกและอุตสาหกรรมของญี่ปุ่น



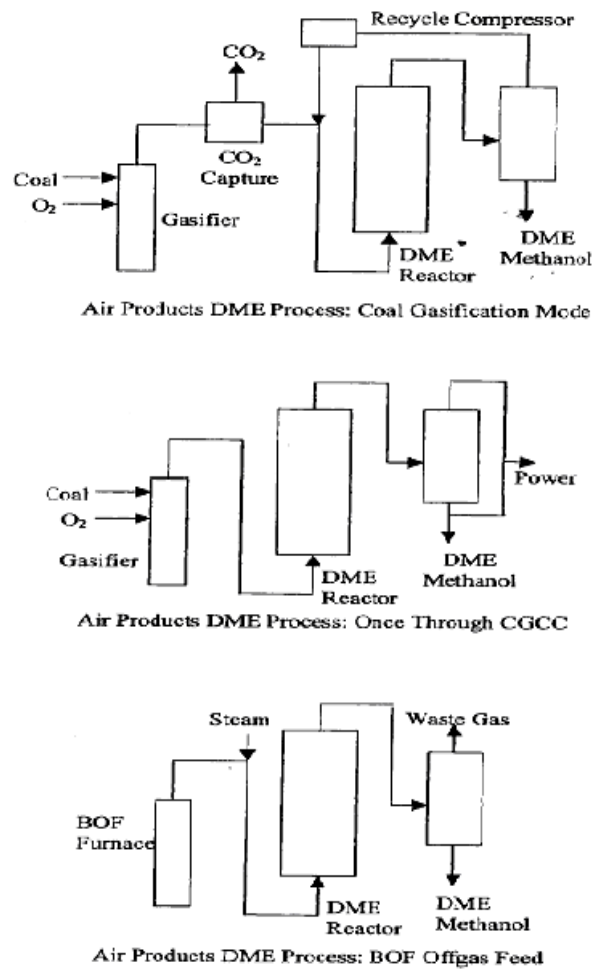
รูปที่ 2.16 ผลของสัดส่วนการรีไซเคิลแก๊สตั้งต้นเทียบกับค่าการเปลี่ยนสมดุล [21]

รูป 2.16 แสดงค่าการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งสารตั้งต้นและค่าการเปลี่ยนรวมเทียบกับสัดส่วนของการรีไซเคิล (อัตราการไหลแก๊สรีไซเคิล/อัตราการไหลแก๊สที่เติมเข้ามาใหม่) ที่ต่างกัน พบว่าค่าการเปลี่ยนรวมมีค่าเพิ่มขึ้นจากประมาณร้อยละ 70 จนสูงกว่าร้อยละ 95 เมื่อสัดส่วนของการรีไซเคิลเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ค่าการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งสารตั้งต้นมีค่าค่อนข้างคงที่ นอกจากนั้นแล้ว ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ในระบบยังพบได้ในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น สิ่งเหล่านี้เป็นการยืนยันถึงความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นดีเอ็มอีว่ามีถึงร้อยละ 99.9 โดยมีเมทานอลและน้ำในปริมาณไม่ถึง 100 ppm.

2.7.3 กระบวนการ Air Products [16,24,25]

กระบวนการของ Air Product เป็นการพัฒนาจากการสังเคราะห์ดีเอ็มอีแบบขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงซึ่งจะมีทั้งผลิตภัณฑ์ในแบบที่มีเมทานอลเหลวปนอยู่และไม่มี กระบวนการนี้สามารถใช้ได้กับแก๊สสังเคราะห์ที่ตั้งต้นที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากถึงร้อยละ 50 ที่ได้มาจากการแก๊สซิเคชันของถ่านหิน อีกทั้งกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์นี้ยังได้ค่าการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งสารตั้งต้นสูงกว่าการสังเคราะห์จากเมทานอลอีกด้วย ส่วนค่าการเลือกเกิดเป็นดีเอ็มอีและเมทานอลนั้นจะขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ดีเอ็มอีแบบขั้นตอนนี้เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase ที่มีใบพัดปั่นกววนถึง 6 ใบพัด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับสังเคราะห์เมทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพานิชย์ BASF S3-85 และ BASF S3-86 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BASF K3-110 สำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เหล่านี้จะละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำมันธรรมชาติชนิด Witco-70 หรือ DRAKEOL-10 กระบวนการของ Air Product จะแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีด้วยกันโดยวิธีแรก (Coal gasification mode) จะใช้แก๊สออกซิเจน ถ่านหินและแก๊สสังเคราะห์ที่มาจากคาร์ไบด์เป็นสารตั้งต้นในแก๊สไฟเออร์ ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูงถึงประมาณร้อยละ 70 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งดีเอ็มอีและเมทานอลที่มีคุณสมบัติสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้อย่างดี วิธีที่สอง (Once through CGCC) จะใช้แก๊สออกซิเจนและถ่านหินเท่านั้นเป็นสารตั้งต้นในแก๊สไฟเออร์ส่วนแก๊สสารตั้งต้นที่ไม่ได้ผ่านการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ถูกนำกลับมาใช้อีกแต่จะถูกส่งไปเทอร์ไบน์แทน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีนี้ยังคงเป็นทั้งเมทานอลและดีเอ็มอี วิธีสุดท้ายวิธีที่สาม (BOF offgas feed) จะเป็นการใช้สารตั้งต้นเพียงครั้งเดียวคล้ายกับวิธีที่สองแต่ต่างกันตรงที่จะใช้เตาเผาแก๊สออกซิเจนแบบพื้นฐาน (Basic Oxygen Furnace, BOF) แทนแก๊สไฟเออร์ สัดส่วนแก๊ส H_2/CO off-gas มีค่าเป็นศูนย์ แต่จะมีการเพิ่มไอน้ำเป็นสารตั้งต้นร่วมด้วย

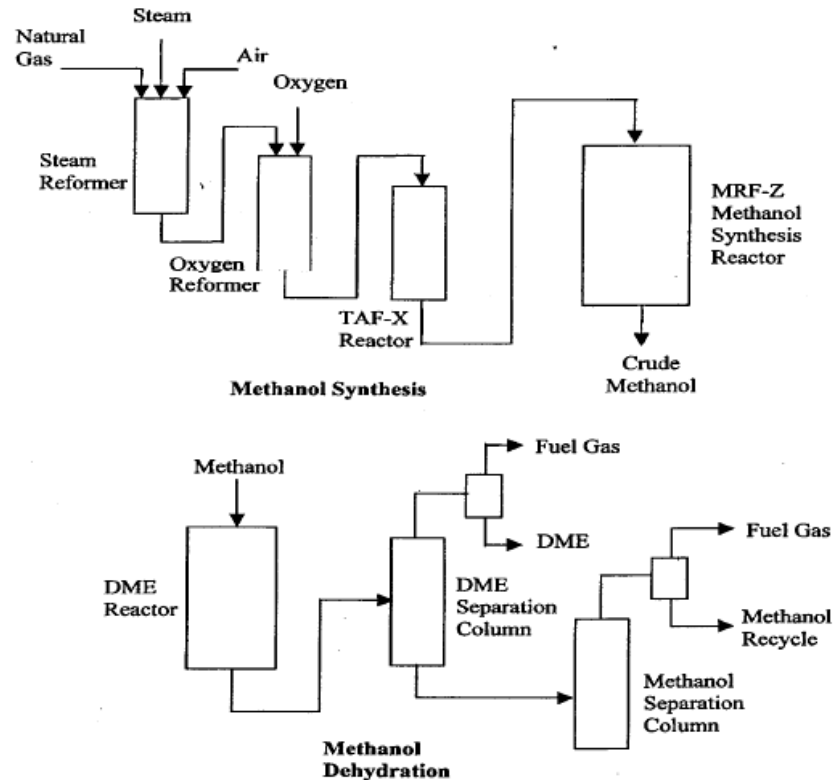


รูปที่ 2.17 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีความดันต่ำของ Air Products [24]

2.7.4 กระบวนการ Toyo Engineering Corporation [16,26]

กระบวนการของ Toyo Engineering Corporation เป็นการขยายระดับของการผลิตให้เป็นขนาดใหญ่ขึ้นโดยใช้หลักการมาจากการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สธรรมชาติ โรงงานผลิตดีเอ็มอีที่เรียกว่า 7000 MTPD นั้นมีพื้นที่มาจากการสังเคราะห์เมทานอลและการดีไฮเดรชันของเมทานอล แต่ที่น่าสนใจก็คือค่าใช้จ่ายในการลงทุนและปริมาณการใช้แก๊สออกซิเจนนั้นถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในขั้นตอนเดียวกระบวนการอื่นๆ รวมทั้งยังไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้อีกด้วย ดังรูปที่ 2.17 แสดงโครงสร้างเครื่องปฏิกรณ์ของกระบวนการผลิตแบบ Toyo Engineering Corporation ซึ่งจะมีส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์ในการรีฟอร์มไอน้ำ เครื่องปฏิกรณ์ในการรีฟอร์มแก๊สออกซิเจน (TEC's TAF-X)

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์เมทานอล (TEC's MRF-Z) และเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ดีเอ็มอี (TEC's DME)

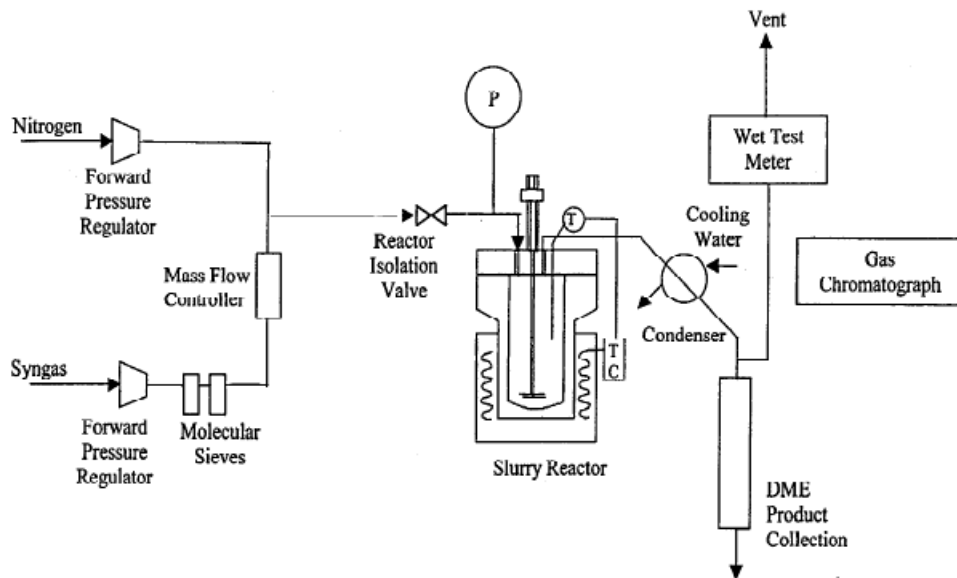


รูปที่ 2.18 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอี Toyo Engineering Corporation [26]

2.7.5 กระบวนการ Electric Power Research Institute (UA-EPRI) [16,27]

คณะนักวิจัยจากมหาวิทยาลัย Akron สถาบันวิจัย Electric Power ได้ทำการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในระบบเครื่องปฏิกรณ์ liquid phase ซึ่งทำการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มาก โดยมีปฏิกิริยาหลักการสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน H_2/CO เท่ากับ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบคือตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/ZnO/Al_2O_3$ สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและใช้แกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล โดยใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำมันเฉื่อย เช่น Witco-40, Witco-70 หรือ Freezene-100 อุณหภูมิและความดันที่ใช้เท่ากับ 250 องศาเซลเซียสและ 70 บาร์ ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการผลิตของเครื่องปฏิกรณ์แบบขั้นตอนเดียวซึ่งมีผลิตภัณฑ์เป็นเมทานอลและดีเอ็มอีนี้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นกว่าร้อยละ 60 รวมถึงค่าการเปลี่ยนต่อหนึ่งครั้งสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นกว่าร้อยละ 50 เมื่อเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลเพียงอย่างเดียว โดยประสิทธิภาพในการผลิตของเครื่องปฏิกรณ์นี้มีค่าสูงถึงประมาณร้อยละ 80 เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลที่เป็นของเหลวมีค่าสูงขึ้น ในความเป็น

จริงนั้นยังคงพบได้บ่อยครั้งว่าเครื่องปฏิกรณ์ในทางการค้าที่ทำการสังเคราะห์ในระบบ liquid phase นั้นถูกจำกัดโดยความสามารถในการแพร่ของแก๊สสารตั้งต้นผ่านตัวทำละลายที่เป็นของเหลวนั่นเอง



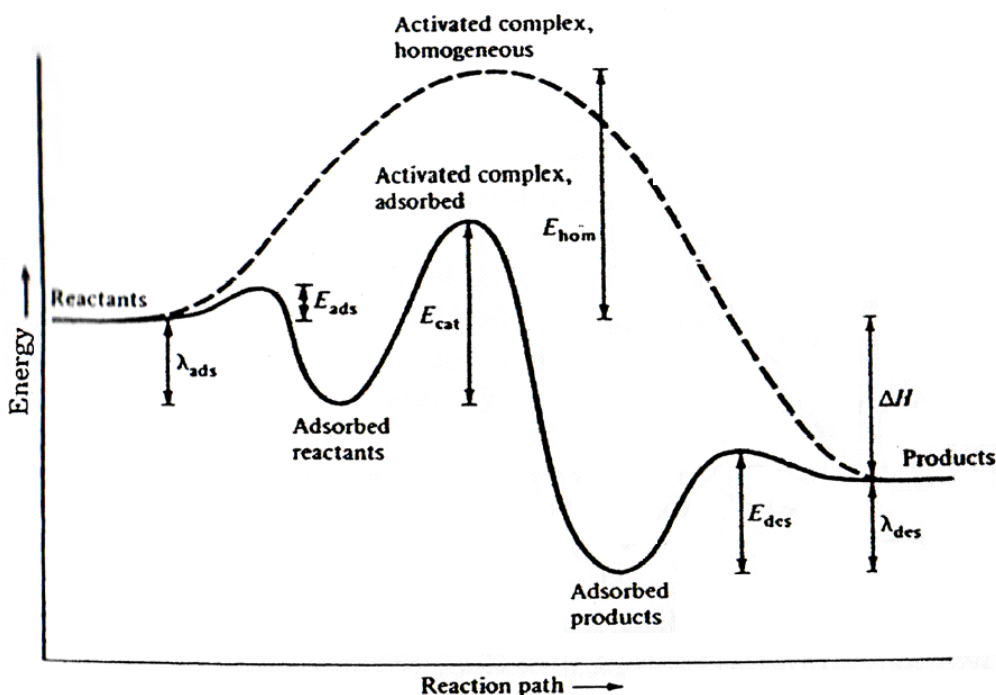
รูปที่ 2.19 กระบวนการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในภาวะของเหลวของ UA-EPRI [27]

2.8 บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.8.1 นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธภณท์ในอุตสาหกรรม [6,8]

คำว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา หากแปลตามตัวแล้วจะมีความหมายว่า ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหรือแยกออกเป็นขนาดเล็กของพลังงานหรือพันธะต่างๆ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นสารเคมีเพียงปริมาณเล็กน้อยที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ยิ่งใหญ่ ดังนั้นจึงไม่ผิดที่หลายๆ คนจะให้คำนิยามเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ว่า เป็นสารเคมีที่ช่วยเพิ่มให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเดินหน้าเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็วโดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการต่างๆ เหล่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือองค์ประกอบต่างๆ ที่จะส่งผลต่อกลไกในการเกิดปฏิกิริยาช่วยให้การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วขึ้นแต่ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมดุลในระบบที่เป็นผลทางเทอร์โมไดนามิกส์แต่อย่างใด รูปที่ 2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงในภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากรูปเราจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Homogeneous reaction (E_{hom}) นั้นมีค่ารวมเป็นขั้นตอนเดียว แต่ใน

กรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือพลังงานกระตุ้นในการดูดซับสารตั้งต้น พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพลังงานกระตุ้นในการคายซับผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.20 พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี [6]

ซึ่งในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นนั้นจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนส่วนในขั้นตอนของการคายซับผลิตภัณฑ์นั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และโดยส่วนใหญ่แล้วพลังงานที่ใช้ในขั้นตอนการคายผลิตภัณฑ์นั้นจะมีค่ามากกว่าในขั้นตอนของการดูดซับสารตั้งต้นทำให้เมื่อค่าพลังงานในทุกขั้นตอนรวมกันแล้วค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดจึงมีค่าเป็นลบซึ่งถือเป็นการคายความร้อนนั่นเอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทด้วยกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ส่วนอีกประเภทหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเนื้อผสมหรือมีสถานะต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยมากในทางอุตสาหกรรมมักนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่มีสถานะเป็นของแข็งทำงานร่วมกับสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งหรือของเหลว ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การถ่ายโอนสารตั้งต้นจากภายนอกผ่านตัวทำละลายสู่พื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา
 2. การถ่ายโอนสารตั้งต้นจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสู่ภายในรูพรุน
 3. การดูดซับสารตั้งต้น
 4. การเกิดปฏิกิริยาเคมี
 5. การคายซับผลิตภัณฑ์
 6. การถ่ายโอนผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนสู่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
 7. การถ่ายโอนผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาสู่ภายนอกผ่านตัวทำละลาย
- โดยขั้นตอนที่ 3 – 5 นั้นจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธภรณ์นั้นจึงควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเพื่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น

2.8.1.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

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

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกันได้ที่ภาวะมาตรฐาน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเดี่ยวๆ อาจบอกรายละเอียดหรือค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวม
- หลีกเลี่ยงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของความเข้มข้นหรืออุณหภูมิ หากจะเปรียบเทียบในเชิงอุณหภูมิจะต้องยึดความเข้มข้นและความดันให้คงที่
- ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นควรบอกในเชิงของความเร็วสเปส (space velocity) โดยค่าอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นคงที่ เป็นต้น

นอกจากอัตราในการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดเร็วขึ้นจะแสดงไว้ในรูปของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้น ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญไม่แพ้กันซึ่งแสดงไว้ในค่าของการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

2.8.1.2 การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity)

การเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นหมายถึงการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ การมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีค่าสูงนั้นย่อมดีหากแต่ถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมานั้นไม่ใช่ตัวที่เราต้องการ ย่อมไม่เกิดประโยชน์ ค่าการเลือกเกิดนั้นเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย เช่น อุณหภูมิ ความดัน องค์ประกอบของสารตั้งต้น รวมไปถึงความเร็วหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย การเลือกเกิดนั้นพิจารณาได้จากความสามารถในการดูดซับทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ หรือความสามารถในการคายซับที่เหมาะสม ไม่มากหรือน้อยเกินไป หากเกิดการดูดซับน้อยก็นำมาเกิดปฏิกิริยาได้น้อยและหากคายซับน้อยเมื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แล้วไม่คายก็ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่สามารถหลุดออกได้หรือหากคายมากเกินไปก็อาจไม่ทันได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ เช่น การสังเคราะห์โดยกระบวนการฟิชเชอร์โทรป หากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความสามารถในการคายซับที่มากเกินไปก็อาจทำให้เราได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินสายโซ่สั้นๆ เท่านั้นได้ ดังนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการจึงสามารถคิดจากผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นแล้วการจะควบคุมให้ได้ค่าการเลือกเกิดสูงหรือเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการสูงนั้นทำได้โดยการเพิ่มอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการในขณะที่เราจะลดอัตราการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการนั่นเอง ทั้งนี้ไม่ได้ขึ้นแต่เพียงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังขึ้นกับองค์ประกอบสารตั้งต้น ภาวะในการเกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ด้วย ตัวอย่างชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ และผลิตภัณฑ์ที่นิยมเกิด [8]

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

* Reverse of methanation.

2.8.1.3 ความคงตัวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst stability and catalyst deactivation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนั้นนอกจากจะต้องเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้ดีและเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการได้ดีแล้วนั้น เรายังต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวใช้งานได้นาน ตลอดเวลาการเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยซึ่งค่าดังกล่าวแสดงไว้ในรูปของค่าความคงตัวของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นควรที่จะมีความคงตัวทั้งทางเคมีและทางกายภาพ ในทางตรงกันข้ามปัจจัยที่จะส่งผลให้ความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเอง ทั้งในทางเคมีและทางกายภาพนั้นสิ่งที่จะก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่ด้วยกัน 4 สิ่งหลักๆ คือ ความเป็นพิษ (poisoning) ซินเทอริง (sintering) ฟอสฟอริ่ง (fouling) และการสูญเสียตัวว่องไว (loss of active species)

ความเป็นพิษ (poisoning)

ความเป็นพิษนี้จะเกิดจากสิ่งปนเปื้อนที่มากับสารตั้งต้นเข้ามาดูดซับอย่างถาวรบนส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดการดูดซับและเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นยังพบว่า การดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่ดีเกินไปอาจก่อให้เกิดการกีดขวางกันเองจึงไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้เพิ่มกรณีนี้จะเรียกได้ว่าเป็นความเป็นพิษด้วยตัวเอง (self-poisoning) ได้ด้วย แก๊สไนโตรเจนมักจะเป็นตัวที่ก่อให้เกิดความเป็นพิษสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแตกตัว ซัลเฟอร์ถือเป็นตัวปนเปื้อนที่สำคัญสำหรับแก๊สสังเคราะห์ในอุตสาหกรรมหลายประเภทเมื่อมีการใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นสารตั้งต้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการดึงซัลเฟอร์ออกก่อนเพื่อเป็นการป้องกันแต่นั่นก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ค่าใช้จ่ายในการลงทุนเพิ่มขึ้น

ซินเทอริง (sintering)

ซินเทอริงเกิดจากการที่ส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมกันเองอันเนื่องมาจากความร้อนหรืออุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาไป เพราะอัตราการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเอง ในทางการค้าจึงมักมีการเติมตัวรองรับบางชนิดลงไปเพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของตัวว่องไวซึ่งจะทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันได้ยากขึ้น

ฟอสฟอริ่ง (fouling)

ฟอสฟอริ่งหมายถึงการกีดขวางทางกายภาพหรือการอุดตันในรูพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัสต่างๆ จากฝุ่นละอองหรือการฝังตัวของคาร์บอน รวมถึงการเกิดคาร์บอนจากปฏิกิริยา(หรือโค้ก) ที่แม้ไม่ได้เกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีแต่ก็ก่อให้เกิดการอุดตันหรือกีดขวางต่อส่วนว่องไว

ของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการเผาได้ดังกล่าวเพื่อให้เกิดการสลายตัวแต่ยังคงต้องให้ความระวังในเรื่องของการเกิดซินเทอร์ริงด้วย

การสูญเสียตัวว่องไว (loss of active species)

การเปลี่ยนแปลงเฟสหรือเปลี่ยนรูปของส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาหรือค่าการเลือกเกิดลดลง อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation ของโลหะออกไซด์ เช่น เหล็ก (Fe) เมื่อเกิดปฏิกิริยา partial oxidation จะกลายเป็นเหล็กออกไซด์หรือสนิมไปเลย หรือการเปลี่ยนรูปจากรูปที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดไปเป็นรูปที่ไม่มี ความว่องไวหรืออยู่ในรูปที่เสถียรแล้วหรืออัลลอยนั่นเอง ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา amorphous อาจเกิดเป็นผลึกขึ้นมาหรือเกิดการเปลี่ยนรูปจากโครงสร้างผลึกที่ว่องไวกลายเป็นผลึกที่มีความว่องไวลดลง การเปลี่ยนรูปของตัวรองรับออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนจากนิเกิล/อะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ว่องไวเป็นนิเกิล/อะลูมินาเนตซึ่งเป็นรูปที่ความว่องไวและการเลือกเกิดลดลง

2.8.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล [6,8]

ในการสังเคราะห์เมทานอลนั้นสิ่งที่มีความสำคัญมากสิ่งหนึ่งก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (solid catalyst) ในรูปของโลหะออกไซด์ ซึ่งองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้ ดังนี้

2.8.2.1 โลหะว่องไว (Active metal site)

ส่วนของโลหะว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการช่วยดูดซับสารตั้งต้นเพื่อนำมาทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวสำคัญในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา โดยความว่องไวในการดูดซับของโลหะว่องไวดังกล่าวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะนั้นๆ ยิ่งถ้าพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้นเท่าไรยิ่งก่อให้เกิดการดูดซับได้มากเท่านั้น นอกจากนั้นแล้วสิ่งที่ต้องคำนึงถึงสำหรับโลหะว่องไวคือความเลือกเกิดกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ความคงตัวเมื่อต้องใช้ตามภาวะต่างๆ รวมถึงราคาด้วย โดยโลหะว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล คือ โลหะคอปเปอร์ (Cu) และสำหรับการเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องให้โลหะดังกล่าวอยู่ในรูปที่พร้อมสำหรับการทำปฏิกิริยาซึ่งรูปที่นิยมใช้เพื่อการสังเคราะห์ คือ Cu^0 และ Cu^+

2.8.2.2 ตัวรองรับ (Supporter)

การมีตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพื่อช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น ยิ่งพื้นที่ผิวของตัวรองรับมากขึ้นการกระจายตัวของโลหะว่องไวนั้นก็ยังมี

โอกาสเพิ่มสูงขึ้น และยิ่งการกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้นเท่าไรยิ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะวงไว้นั้นด้วย โดยแนวทางการเลือกตัวรองรับที่ดีเช่น พื้นที่ผิว (โดยปกตินิยมให้มีพื้นที่ผิวมากแต่ไม่ใช่ในทุกกรณี) สมบัติเชิงกล (ต้องมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ทนต่อการกระแทก) สมบัติทางกายภาพ (พื้นที่ผิวสัมผัสสูง รูพรุนและขนาดอนุภาคที่นิยมให้มีขนาดเล็กแต่ไม่ควรน้อยกว่า 2 นาโนเมตรเพราะจะเกิดการอุดตันได้ง่าย) ราคาถูก และที่สำคัญต้องไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการด้วย เป็นต้น ตัวรองรับที่เป็นที่นิยมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลนั้น มีอยู่หลายชนิด เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO₂) ซิลิกา (SiO₂) แมกนีเซียม (MgO) อะลูมินา (Al₂O₃) เป็นต้น

2.8.2.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมเป็นตัวที่จะช่วยปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มมากขึ้น การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น รวมถึงช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความคงตัวมากขึ้น เป็นต้น ตัวส่งเสริมที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา (Al₂O₃) ซึ่งช่วยไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของโลหะวงไว้นั้นทำให้ขนาดอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กและกระจายตัวสม่ำเสมอ รวมถึงการช่วยเร่งการดูดซับและการทำปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ การเติมโครมาเนีย (Cr) ช่วยป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์ปรับปรุงขนาดรูพรุนและความว่องไวให้ดีขึ้น ช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (วอเตอร์แก๊สชิฟท์) และยังช่วยให้การรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์เกิดได้ดีขึ้นด้วย การเติมแพลเลเดียม (Pd) ช่วยในเรื่องการป้องกันการจัดเรียงตัวใหม่ของโลหะคอปเปอร์และเพิ่มความมั่นคงของพันธะระหว่างคอปเปอร์และซิงค์ออกไซด์ให้มากขึ้น การเติมเซอร์โคเนีย (Zr) ช่วยให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นและช่วยให้การกระจายตัวดีขึ้น การเติมโลหะที่มีประจุ 3+ เช่น Al³⁺ Sc³⁺ Cr³⁺ จะช่วยรักษาความเป็น Cu⁺ ไว้ได้อย่างดีอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีโลหะอีกหลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวส่งเสริมได้ เช่น โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เป็นต้น

นอกจากนั้นแล้วขั้นตอนหรือวิธีการเตรียมก็ส่งผลต่อโครงสร้างและความคงทนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

2.8.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

การตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่เป็นที่นิยมอย่างมากทำโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับ

ตัวพริซิพิเตเตอร์ที่ต้องการในช่วงอุณหภูมิและค่าพีเอชที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ขนาดของอนุภาค ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ซึ่งพรีเคอร์เซอร์ (หรือสารละลายเกลือ) ที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารละลายไนเตรด อะซีเตด ซัลเฟต คลอไรด์ เป็นต้น ส่วนพริซิพิเตเตอร์ (หรือ สารละลายเบส) ที่นิยมเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โซเดียม-ไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) เป็นต้น

การทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation)

การเตรียมโดยวิธีนี้มักมีการเตรียมตัวรองรับก่อนแล้วจึงนำโลหะวงไวมาเติมลงไปโดยการเติมสารละลายพรีเคอร์เซอร์ของโลหะให้ชุ่ม โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้กับวิธีการเตรียมแบบนี้ เช่น ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น

การทำให้เป็นเจล (Sol-gel)

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลถือเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก จะเตรียมโดยการนำพรีเคอร์เซอร์หรือสารละลายของโลหะที่ต้องการมาละลายร่วมกันในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปตกตะกอนกับตัวพริซิพิเตเตอร์ที่ต้องการคล้ายกับวิธีตกตะกอนร่วมแต่จะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้สารละลายผสมที่ได้มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นเติมตัวตกตะกอน เช่น เฮกซานอล เพื่อให้สารละลายตกตะกอนแล้วจึงนำไปผ่านการทรีตเมนต์ต่อไป

2.8.2.5 การทรีตเมนต์ (Treatment)

การเคล้ไซน์ (calcination)

การเคล้ไซน์หรือการเผาโดยใช้อากาศนั้นเป็นการทำเพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการให้สลายตัวออกไปรวมถึงเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ต้องการ นั่นคือ อยู่ในรูปออกไซด์ เช่น การเปลี่ยนคอปเปอร์คาร์บอเนตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuCO_3 เป็น CuO) หรือคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuOH เป็น CuO) หรือซิงค์คาร์บอเนตเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnCO_3 เป็น ZnO) เป็นต้น โดยอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย คือ ยิ่งอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับความสามารถในการสลายตัวของพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิด

การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นอีกขั้นตอนที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาหรืออีกนัยหนึ่งคือทำให้โลหะมีความว่องไว นั่นคือการทำให้โลหะคอปเปอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุจาก Cu^{2+} เป็น

Cu^+ และเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Cu^0 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO จะนิยมรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Cu^+ และ Cu^0 ปนกัน โดยเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการทรีตเมนต์ตามลำดับแล้ว จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมนำไปใช้งาน

2.8.3 ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิโนซิลิเกตสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) [6,8]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกออกไซด์สามารถจำแนกออกได้เป็นสองพวกใหญ่ๆ คือ โลหะออกไซด์ที่เป็นกรดหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุบวก (แคทไอออน) ที่มีความสำคัญได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) การแตกตัว (Cracking) และปฏิกิริยาการผลิตพาราไซดีน (Disproportionation) เป็นต้น และอีกพวกหนึ่งคือโลหะออกไซด์ที่เป็นเบสหรือกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มีประจุลบ (anion) ที่มีความสำคัญได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) เป็นต้น ออกไซด์จำพวกนี้นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) การแตกตัว (Cracking) ออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นต้น

อะลูมินา (Al_2O_3) ถือเป็นโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินามีอยู่ในหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและการทรีตเมนต์ ขั้นตอนการเตรียมอะลูมินาพื้นฐานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโซเดียมอะลูมิเนตเพื่อได้เป็นไตรไฮเดรตแสดงดังสมการ

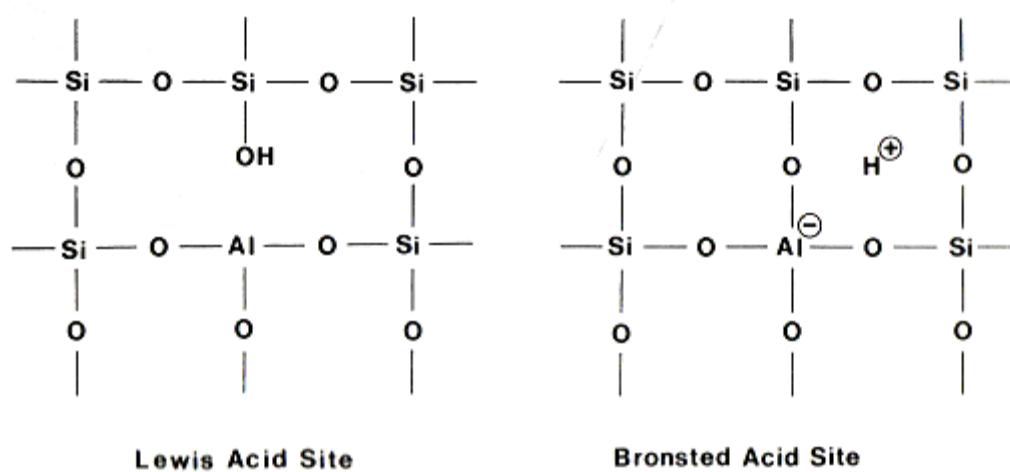


เมื่อไตรไฮเดรตผ่านการกรองแยกออกจากเฟสที่เป็นของเหลวแล้วจะถูกนำมาให้ความร้อนที่ 700 เคลวิน ปริมาณน้ำส่วนใหญ่จะสลายออกไปเหลือเพียงอะลูมินาในรูปของ “แกมมาอะลูมินา” ที่มีน้ำปนอยู่เพียงร้อยละ 0.5 แกมมาอะลูมินาถือเป็นเฟสที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับปฏิกิริยาการดึงน้ำออกหรือดีไฮเดรชัน โดยพื้นที่ผิวสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากประมาณ 300 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากอะลูมินาถูกให้ความร้อนไปถึงอุณหภูมิ 800 เคลวิน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก แกมมากลายเป็นแอลฟาอะลูมินาซึ่งเป็นรูปที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บริสุทธิ์แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายด้วย ตัวอย่างเช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ที่เป็นกรดที่สำคัญชนิดหนึ่ง ความเป็นกรดของซิลิกา-อะลูมินาจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของอะลูมินาเพิ่มขึ้นจนถึงค่ามากที่สุดคือประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักอะลูมินา ดังนั้นการประมาณค่าความเป็นกรดนั้นจึงนิยมใช้อยู่ในรูปของจำนวนอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมในตัวเอง นอกจากนั้นแล้วความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลตามกันกับค่าการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวอีกด้วย ซิลิกา-อะลูมินา สามารถเตรียมขึ้นใช้ได้จากการละลายซิลิกาและอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำให้เป็นกรดโดยค่อยๆ เติมสารละลายไฮโดรคลอริกลงไปเมื่อทิ้งไว้จะเกิดเจลขึ้นที่ช่วงพีเอชประมาณ 9 ล้าง กรอง และอบที่อุณหภูมิไม่เกิน 390 เคลวิน ก่อนที่จะให้ความร้อนจนถึง 800 เคลวิน

โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินานั้นจะอยู่ในรูปของ ซิลิกา-เตตระฮีดรอล ซึ่งอะตอมของซิลิกอนบางอะตอมจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของอะลูมิเนียม แต่อะตอมของอะลูมิเนียมในอะลูมินาจะจับกับแก๊สออกซิเจนเพียง 3 อะตอม ในขณะที่อะตอมของซิลิกอนในซิลิกาจะจับกับแก๊สออกซิเจน 4 อะตอม ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการจับกันแบบโคออร์ดิเนชันของซิลิกากับอะตอมของอะลูมิเนียม โดยโครงสร้างดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยากรด [8]

โครงสร้างของกรดแบบลิวอิส อะตอมของอะลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของเตตระฮีดรอลของซิลิกา แต่ด้วยความที่ Al มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า Si อยู่หนึ่งตัวจึงทำให้สี่แขนของ Al ไม่สามารถจับกันได้หมดจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเหลืออยู่เพียงคู่ของอิเล็กตรอนที่ต้องการดึงเข้าไปอยู่ติดกับ Si ที่ถูกจับอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลนั่นเอง ส่วนโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตท จะมีการจับตัวกันได้ครบทั้ง 4 แขนของ Al เพราะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนมายัง Al เกิดการสร้าง

พันธะระหว่าง Al กับ O ทำให้เกิดประจุบวกของโปรตรอนขึ้นในโครงสร้างดังกล่าว โดยจะพบว่าโครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตทจะมีค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าโครงสร้างของกรดแบบลิวอิสด้วย

โครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นจะมีลักษณะเป็นอะมอฟสและรูพรุนที่มีขนาดต่างๆ กันไปตามแต่สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา แต่นอกจากนั้นแล้วโครงสร้างต่างๆ ยังมีบางชนิดที่เกิดเป็นผลึกของอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ซึ่งมีพื้นฐานมาจากโครงร่างสามมิติของ AlO_4^- และ SiO_4 ที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของแก๊สออกซิเจน โครงสร้างของอะลูมิโนซิลิเกตที่สำคัญนั่นก็คือซีโอไลท์ ซีโอไลท์ถือเป็นสารประกอบพวกอะลูมิโนซิลิเกตที่มีขนาดผลึกที่เล็กมาก มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยโพรงและช่องว่างขนาดต่างๆ กันมากมาย การจัดประเภทซีโอไลท์ทำได้สองแนวทางคือการกำหนดประเภทจากจำนวนอะตอมของอะลูมินา และกำหนดจากจำนวนอะตอมของแก๊สออกซิเจนในโพรงและช่องว่างเหล่านั้น

การกำหนดประเภทจากจำนวนอะตอมของอะลูมินาแบ่งได้ 3 ประเภท คือ

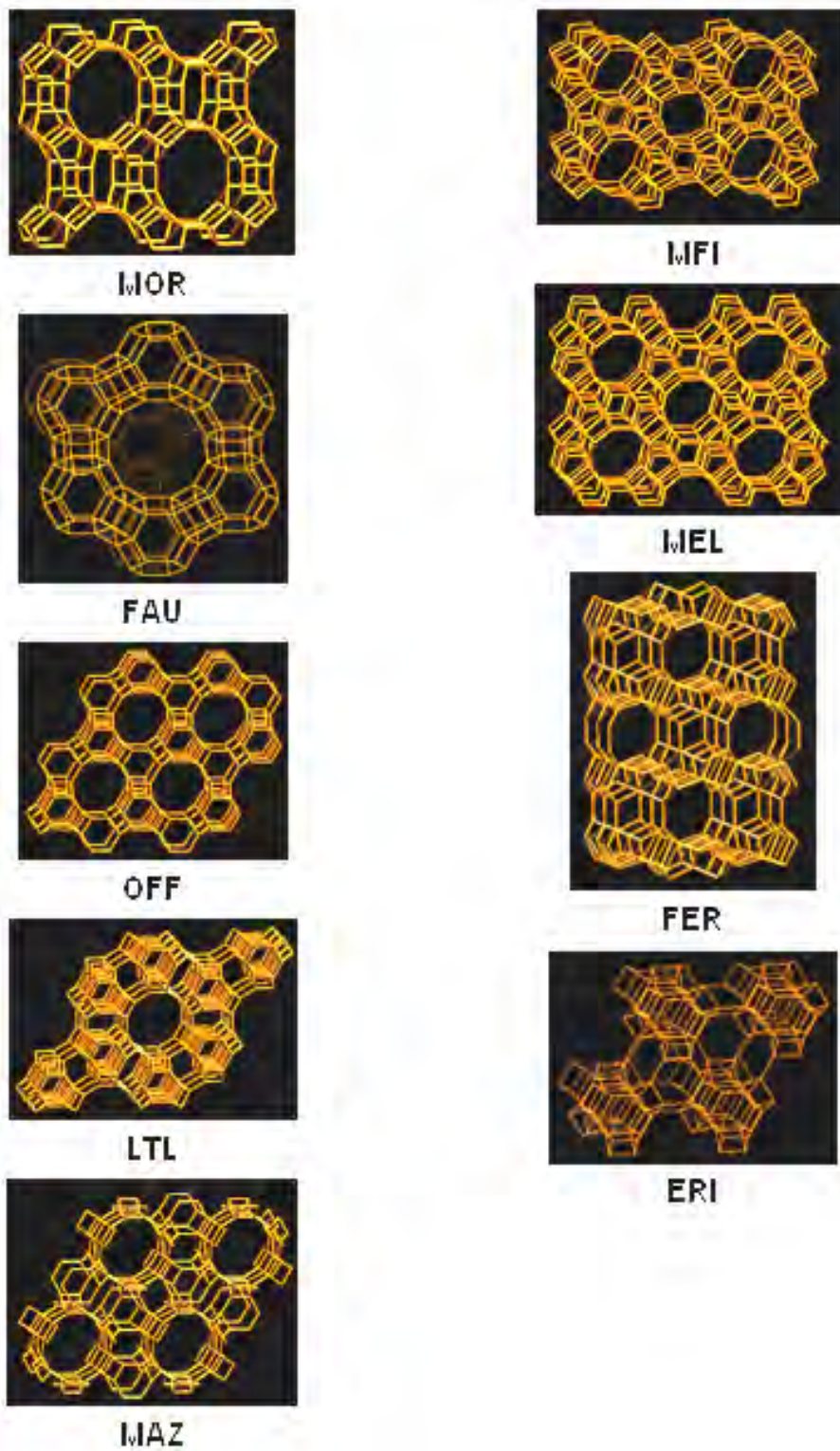
- สัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา น้อยกว่า 2 เช่น ซีโอไลท์ชนิด A (SOD), X (FAU)
- สัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา อยู่ในช่วง 2-10 เช่น ซีโอไลท์ธรรมชาติ ERI, CHA, MOR และซีไลท์สังเคราะห์ Y (FAU), L (LTL), MAZ, MOR
- สัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา มากกว่า 10 เช่น ZSM-5 (MFI), MCM-22 (MWW)

การกำหนดจากจำนวนอะตอมของแก๊สออกซิเจนในโพรงและช่องว่างแสดงดังตารางที่ 2.5 และลักษณะของโครงสร้างต่างๆ ของซีโอไลท์นั้นแสดงดังรูปที่ 2.21

จากโครงสร้างที่เฉพาะตัวของซีโอไลท์จึงทำให้ซีโอไลท์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการคัดขนาดในระดับโมเลกุลและได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามานานกว่า 30 ปี ตัวอย่างเช่น ซีโอไลท์ชนิดเอ จะมีขนาดรูพรุนประมาณ 0.5 นาโนเมตร ซึ่งจะยอมให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเส้นตรงที่ไม่มีกิ่งก้านสาขาผ่านได้จึงถูกนำมาใช้ในการแบ่งนอมัลอัลเคน ออกจากไอโซอัลเคนในกระบวนการที่เรียกว่า Isosiv ซีโอไลท์ชนิดเอกซ์หรือวาย มีขนาดรูพรุนประมาณ 0.74 นาโนเมตร ซีโอไลท์ชนิดเอกซ์หรือวายจะยอมให้สารประกอบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นผ่านได้ เช่น $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ เป็นต้น นอกจากนั้นแล้วซีโอไลท์ยังนิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยซึ่งซีโอไลท์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมักมีรูพรุนขนาดกลางไปถึงใหญ่ที่ประกอบไปด้วยวงแหวนแก๊สออกซิเจน 10 ถึง 12 อะตอมและมีสัดส่วนของ Si/Al สูง ซีโอไลท์ชนิด ZSM-5 นิยมนำมาใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์น้ำมันแก๊สโซลีนทั้งนี้เนื่องจากค่าสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงนั่นเองที่เป็นเหตุให้ ZSM-5 มีประสิทธิภาพที่ดีในกระบวนการดังกล่าว

ตาราง 2.5 การจำแนกซีโอไลต์ออกเป็นชนิดต่างๆ [6]

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



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [28]

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีปฏิกิริยาหลักคือการเกิดดีไฮเดรชันของเมทานอลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากรดเกิดดีเอ็มอีขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ ในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่นิยมนำมาใช้คือตัวอะลูมินาเป็นหลักแต่ต่อมาได้มีการนำซีโอไลต์ชนิดต่างๆ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งผลที่ได้ก็มีความน่าสนใจและควรแก่การนำไปพัฒนาได้ต่อไป

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Pengmei Lv และคณะ [1] ศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวลซึ่งอาจเป็นแนวทางที่ดีในทางเศรษฐศาสตร์ แก๊สไฟเออร์แบบพลูอิดไดซ์และแบนด์นิ่งถูกนำมาใช้ปฏิกิริยาทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ โดโลไมต์และนิเกิล ตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิและอัตราการผลิตของสารป้อน ((กรัม/ชั่วโมง)/น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)) ในแบนด์นิ่ง พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุดถึง 52.47 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และมีสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์อยู่ในช่วง 1.87 ถึง 4.45 มีค่าประมาณ 750 องศาเซลเซียส และจะได้สัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

Cheng Yang และคณะ [29] ศึกษาวิธีการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณมากบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ที่มีการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ลงไปซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และศึกษาลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค ICP-AES BET TEM XRD EXAFS H₂-TPR และไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO₂) การมี ZrO₂ ทำให้มีการกระจายตัวของคอปเปอร์สูงเมื่อเทียบกับ CuZnO ที่ไม่มี ZrO₂ ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมด้วย ZrO₂ ให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสำหรับคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจีเนชันน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO แต่สำหรับการทำปฏิกิริยาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันจะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและความเลือกเกิดจำเพาะเป็นเมทานอลสูงกว่า

Ruiqin Yang และคณะ [30] ศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลจาก CO/CO₂/H₂ เกิดขึ้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์บนอะลูมินา (Cu/ZnO/γ-Al₂O₃) โดยมี 2-บิวทานอลเป็นตัวส่งเสริม ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกเตรียมโดยวิธีการทำให้เอิบชุ่มร่วมของอะลูมินาโดยใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรตและซิงค์ไนเตรต ผลการศึกษาพบว่าทั้งค่าTOF ค่าความว่องไวของและค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลมีค่าสูงที่สุดเมื่อใช้ Cu /ZnO/γ-Al₂O₃ ที่มีสัดส่วนของคอปเปอร์

5% โดยน้ำหนักและสัดส่วนโดยโมล Cu/Zn มีค่าเท่ากับ 1 และรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 493 เคลวิน ความว่องไวของตัวเร่งที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการมีเฟสของ CuO/ZnO อยู่ด้วยและส่วนที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้มีเพียงโลหะคอปเปอร์อย่างเดียวแต่ยังมีในส่วนของคอปเปอร์-ซิงค์ร่วมกันทำงานด้วย

Jun Bao และคณะ [31] ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /ZnO ที่มีรูพรุนขนาดกลางโดยวิธี sol-gel สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยเทคนิค XRD, BET และ SEM-EDS ผลจาก XRD แสดงให้เห็นโครงสร้างของ ZnO, CuO และ Cu₂O ในตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการกระจายตัวที่ต่ำของ Cu₂O เกิดจากการที่หมู่ของสารอินทรีย์ในพรีเคอร์เซอร์สลายตัวไปในระหว่างการเคลือบและ การรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่ได้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก มีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลางคือ 2 – 10 นาโนเมตร การกระจายตัวของรูพรุนทำให้เห็นว่าซิงค์สามารถเข้าไปฝังตัวในรูพรุนของ Cu-O ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงความว่องไวและค่าการเลือกเกิดสูงสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยมี 2-บิวทานอลเป็นตัวทำละลายในระบบ

Baoshan Hu และคณะ [32] ศึกษากระบวนการที่ประกอบด้วยอัลคาไลน์ฟอร์มเมตและ Cu/MgO–Na สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยผ่านการเกิดเอทิลฟอร์มเมตในระบบวัฏภาคสามเฟส ผลการศึกษาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึงมากกว่าร้อยละ 80 ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลอยู่ที่ประมาณ ร้อยละ 90 โดยใช้ อัตราการป้อนเข้าสารตั้งต้น 1800 L(STP)/h.kg อุณหภูมิ 433 เคลวิน 5 MPa การทำงานร่วมกันระหว่างอัลคาไลน์ฟอร์มเมต (HCOOM; M = Li, Na, K, Rb, Cs) และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/MgO–Na พบว่าไฮเดียมฟอร์มเมตทำงานร่วมกับ Cu/MgO–Na ให้ผลดีที่สุด

Xufang Zhai และคณะ [33] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลในระบบเครื่องปฏิกรณ์ปั่นกวนแบบออโตคลีฟ (Stirred autoclave reactor) โดยใช้เวลาที่ไม่เท่ากัน แต่เกิดปฏิกิริยาที่ภาวะเดียวกันเพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ องค์ประกอบและโครงสร้างของตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาถูกนำมาทดสอบด้วยเครื่อง TPR, XRD, TEM, SEM-EDS, EA และเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ผลการทดลองระบุว่าองค์ประกอบของคอปเปอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงมากนักในระหว่างเกิดปฏิกิริยา โดยสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการเกิดการรวมตัวกันของโลหะคอปเปอร์เอง

WANG Dong-sheng และคณะ [34] ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์เหลวภายใต้ภาวะ 260°C และ 5.0 MPa พบว่าความไม่คงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลเป็นเหตุให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม การศึกษาอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนโลหะออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเหลวได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับแบบเบดนิ่งพบว่าน้ำเป็นตัวการสำคัญของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนโลหะออกไซด์ การทดสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค TPR, XRD และ SEM-EDS พบว่าการฝังตัวของคาร์บอนและการเพิ่มขนาดของคอปเปอร์เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่พบการหายไปของคอปเปอร์แต่อย่างใด

Arthur Mpela และคณะ [35] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO, Au/ZnO-Al₂O₃ และ Au/ZnO-zeolite-Y เพื่อการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ที่ความดันต่ำ พบว่า 5%Au/ZnO/LZ-Y52 ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นเมทานอลและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วย โดย ZnO เป็นส่วนที่ทำให้มีการเลือกเกิดเป็นเมทานอลซึ่งมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ร่วมกับทองซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลิตภัณฑ์มีค่าการเลือกเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส การใช้ Au/ZnO ร่วมกับอะลูมินาหรือซีโอไลท์ ทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยลงกว่าการใช้ Au/ZnO จึงทำให้ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นเพียงเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์โดยพบมีเทนปนอยู่เพียงเล็กน้อย

Dongsen Mao และคณะ [36] การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ที่ภาวะปกติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่เตรียมจากซีโอไลท์ชนิด HMCM-22 ซึ่งมีซิลิกาต่ออะลูมินาในสัดส่วนต่างๆ กัน ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกนำมาทดสอบลักษณะเฉพาะด้วยวิธี XRD, N₂ adsorption, pyridine-FT-IR และ NH₃-TPD ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาในซีโอไลท์ชนิด HMCM-22 ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงขึ้นและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นกรดอ่อนของซีโอไลท์ที่เตรียมได้ ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าซีโอไลท์ชนิด HMCM-22 ที่มีซิลิกาสูงช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่ภาวะปกติเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพที่ดี

Dingfeng Jin และคณะ [37] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ชนิด Y ทำการเติมแต่งด้วยโลหะหลายชนิด เช่น La, Ce, Pr, Nd, Sm และ Eu ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนและนำไป

ตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD, NH_3 -TPD และ FTIR ผลการศึกษาพบว่าโลหะที่ถูกนำไปเคลือบเป็นแคปซูลด้วยซีโอไลต์เหล่านี้ทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยในบรรดาโลหะทั้งหมดพบว่า La-, Ce-, Pr- และ Nd- ที่เติมบนซีโอไลต์ ชนิด Y ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและความคงตัวในระบบการสังเคราะห์ดีเอเอ็มเอีจากปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันเพิ่มขึ้นสูงกว่าการใช้ซีโอไลต์ชนิด HY สำหรับการสังเคราะห์ดีเอเอ็มเอีจากปฏิกิริยาแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Cu-Mn-Zn/La-Y และ Cu-Mn-Zn/Ce-Y ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงกว่าการใช้ Cu-Mn-Zn/HY โดยการใช้ Cu-Mn-Zn/La-HY ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงถึงร้อยละ 77.1 ในการสังเคราะห์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดนิ่งที่อุณหภูมิคงที่ 245 องศาเซลเซียส 2 เมกะปาสคาล H_2/CO เท่ากับ 3/2 อัตราการป้อน 1500 h^{-1}

P.S. Sai Prasad และคณะ [38] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน 4 ชนิด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลคือ Cu-ZnO- Al_2O_3 และเติมซีโอไลต์ที่ต่างกันคือ ferrierite, ZSM-5, NaY และ HY ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารละลายโลหะลงในของเหลวซีโอไลต์ และนำมาตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD และ NH_3 -TPD ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO- Al_2O_3 /ferrierite ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดที่ดีที่สุดทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการรีดิวซ์ที่ดีกว่าและความเป็นกรดที่เหมาะสม รวมถึงความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีค่าสูงด้วย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

บริษัท

1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
2. คอปเปอร์ (II) แอซีเตด ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
3. คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
4. คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
5. ซิงค์ (II) ไนเตรด ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Fluka
6. ซิงค์ (II) แอซีเตด ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
7. ซิงค์ (II) คลอไรด์ (ZnCl_2)	Ajax Finechem
8. ซิงค์ (II) ซัลเฟต ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
9. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)	Ajax Finechem
10. โครเมียม (III) ไนเตรด ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem
11. ซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 (Si/Al = 50)	
12. เซอร์โคเนียม (II) ไนเตรด ($\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr}$)	Fluka
13. แพลเลเดียม (II) ไนเตรด ($\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Fluka
14. แพลตทินัมคลอไรด์ (chloroplatinic acid, H_2PtCl_6)	Fluka
15. ไอโซโพรพานอล (2-propanol)	Ajax Finechem
16. เอทิลีนไกลคอล	Ajax Finechem
17. เฮกซานอล	Ajax Finechem
18. กลีเซอรอล	Ajax Finechem
19. เมทานอล	Fisher
20. เอทานอล	BDH
21. น้ำมันพาราฟิน	Ajax Finechem

3.1.2 แก๊ส	บริษัท
1. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen, 5% in N ₂)	Praxair
2. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, 99.9%)	Praxair
3. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, 2% in N ₂)	TIG
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbondioxide, 99.9%)	Praxair
5. แก๊สฮีเลียม (Helium)	Praxair
6. อากาศศูนย์ (air zero)	Praxair
7. แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน CO/CO ₂ /H ₂ /Ar = 32/5/60/3	TIG
8. แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน CO/H ₂ /Ar = 48/48/4	TIG
9. แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน CO/H ₂ /Ar = 32/64/4	TIG
10. แก๊สสังเคราะห์ที่มีสัดส่วน CO ₂ /H ₂ /Ar = 24/73/3	TIG

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
3. pH Meter
4. เครื่องควบคุมอัตราการไหล
5. บีมสเปกโตรเมทรีและกรวยกรอง
6. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบอัลตราโซนิก (Ultra sonic water bath)
7. ตู้อบ
8. เตาเผาสาร รุ่น AWF 12/12 ของบริษัท LENTON FURNACES
9. เครื่องอัดความดัน
10. ชุดอัดเม็ดและคัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
11. โถดูดความชื้น
12. ไมโครปิเปต
13. เครื่องเซนตริฟิวซ์
14. เครื่องแก้วอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการ
15. เครื่องรีดิคัลและอุปกรณ์รีดิคัลตัวเร่งปฏิกิริยา

16. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล
17. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ [39]

3.3.1 Gas Chromatograph (GC)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งการสังเคราะห์เมทานอลและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 เพื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สด้วยดีเทคเตอร์ชนิด thermal conductivity detector, TCD โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สของเหลวด้วยดีเทคเตอร์ชนิด flame ionized detector, FID โดยใช้คอลัมน์ชนิด polar pack Q, PQ/PQ

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

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

3.3.3 X-ray Diffractometer (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง “เอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน” หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เครื่องมือชนิดนี้อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุ หรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ จากหลักการเบื้องต้นในปี.ศ. 1912 นาย W.L.Bragg ได้นำมาทำการศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึกต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้นเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันขึ้นในปี 1948 และพัฒนามาเรื่อย จนกระทั่งมีการนำเอาคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงานและวิเคราะห์ประมวลผลเพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer โดยใช้ค่า $\text{CuK}\alpha$ ที่มุม 2theta ในช่วง 15 ถึง 85

การหาขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (3.2)

$$\text{Crystalline size (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_B} \quad (3.2)$$

- เมื่อ
- K is a unit cell geometry dependent constant
 - λ is wavelength of the x-ray
 - $\beta_{1/2}$ is the full-width-half-max of the peak
 - θ_B is the Bragg angle

3.3.4 Temperature Reduction Program (TPR)

การศึกษาความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการศึกษาจากเทคนิคการดูดซับตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงหรือ Temperature Reduction Program (TPR). ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 50 มิลลิกรัม ทำการให้ความร้อนก่อนด้วยแก๊สไนโตรเจน 20 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วปรับอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียส/นาที โดยใช้แก๊ส 5% H₂ ใน N₂ 20 มิลลิลิตร/นาที แก๊สขาออกถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊วโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 (GC-TCD) [40]

ร้อยละการรีดิวซ์คำนวณได้จากสมการ 3.3 ดังนี้

$$\text{Reduction degree (\%)} = 100 \times \frac{\text{mole of H}_2 \text{ consumption}_{\text{measured}}}{\text{mole of H}_2 \text{ consumption}_{\text{calculated}}} \quad (3.3)$$

3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็นสองส่วนคือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะใช้วิธีการตกตะกอนร่วมและการทำให้เอิบซุ่มและในส่วนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้วิธีการตกตะกอนร่วมเป็นหลัก โดยภาวะ

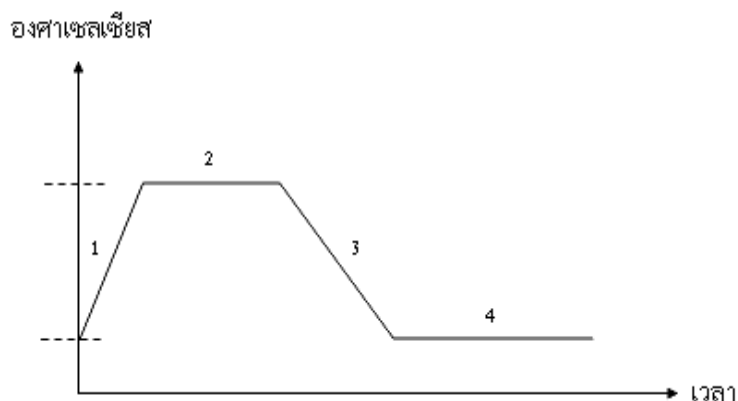
ในการตกตะกอนร่วมนั้นจะอ้างอิงจากหลายๆ งานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อสามารถนำมาเปรียบเทียบผลการสังเคราะห์ตัวเร่งได้ [9]

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

การสังเคราะห์เมทานอลจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์บนโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ของสารละลายประกอบเปอร์ไนเตรด กับสารละลายโลหะไนเตรดอื่น ๆ เช่น สารละลายซิงค์ไนเตรด สารละลายโครเมียมไนเตรด หรือกับสารละลายซิงค์ชนิดอื่นๆ เช่น ซิงค์แอสเตด สารละลายซิงค์ซัลเฟต สารละลายซิงค์คลอไรด์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมสามชนิดเพื่อเป็นการปรับปรุงคุณภาพตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียบบนประกอบเปอร์ซิงค์ออกไซด์ แพลเลเดียมบนประกอบเปอร์ซิงค์ออกไซด์ แพลทตินัมบนประกอบเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งจะใช้วิธีการการตะกอนร่วมสามชนิดหรือการทำให้เอิบซุ่ม

3.4.1.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วนโดยโมลประกอบเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม

1. เตรียมสารละลายประกอบเปอร์ไนเตรดและซิงค์ไนเตรดละลายในปิกเกอร์ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายทั้งสองปิกเกอร์มาตกตะกอนพร้อมกันหยดใส่ลงปิกเกอร์ที่บรรจุด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 8.3 - 8.5
4. พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 - 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อตัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา เหมาะสมกับการรีดิวิชั่น
7. ทำการรีดิวิชั่นตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูป 3.1



รูปที่ 3.1 โปรแกรมการรีดิวซ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

3.4.1.2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.5% โดยน้ำหนักเซอร์โคเนียมบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (0.5% Zr-Cu/ZnO) สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม

1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด ซิงค์ไนเตรด และเซอร์โคเนียมไนเตรด ละลาย
2. ในบีกเกอร์ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 600 มิลลิลิตร
4. นำสารละลายทั้งสองบีกเกอร์มาตกตะกอนพร้อมกันหยดใส่ลงบีกเกอร์ที่บรรจุด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 8.3 - 8.5
5. พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 - 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7. บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวซ์
8. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูป 3.1

3.4.1.3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักเซอร์โคเนียมบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (0.5% Zr-Cu/ZnO) สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีการทำให้เอิบซุ่ม

1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ในเตรดและซิงค์ในเตรดละลายในปิกเกอร์ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายทั้งสองปิกเกอร์มาตกตะกอนพร้อมกันหยดใส่ลงปิกเกอร์ที่บรรจุด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 8.3 - 8.5
4. พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 - 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. เตรียมสารละลายเซอร์โคเนียมในเตรดที่มีปริมาตรโดยน้ำหนักเท่ากับร้อยละ 0.5
7. ค่อยๆ หยดสารละลายเซอร์โคเนียมในเตรดลงบนตะกอนของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านการเผามาแล้วให้ทั่ว
8. นำตะกอนของเซอร์โคเนียมบนคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
9. นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
10. บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวซ์
11. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูป 3.1

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลท์ชนิดHZSM5 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) เช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลร่วมกับการบดผสมทางกายภาพ (Physical mixing) กับซีโอไลท์ในสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลท์เท่ากับ 2:1 และ 4:1 เป็นต้น

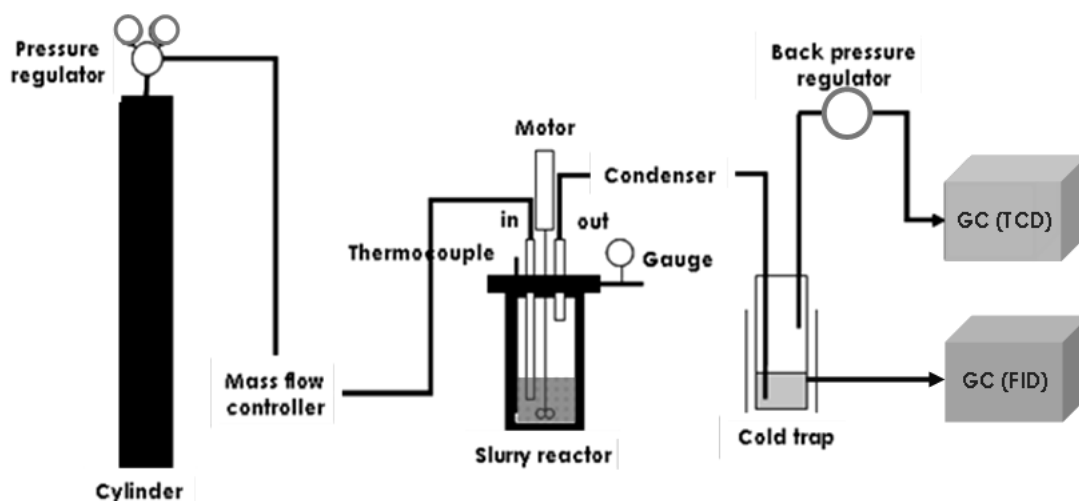
3.4.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) สัดส่วนโดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 โดยวิธีตกตะกอนร่วม บดผสมกับซีโอไลท์ในสัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 2:1

1. เตรียมสารละลายคอปเปอร์ในเตรดและซิงค์ในเตรดละลายในปิกเกอร์ ให้มีปริมาตร 600 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตปริมาตร 600 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายทั้งสองปิกเกอร์มาตกตะกอนพร้อมกันหยดใส่ลงปิกเกอร์ ที่บรรจุด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในภาชนะที่มีการกวนและรักษาค่า pH ไว้ที่ 7
4. พักตะกอนที่ได้ไว้นาน 10 - 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ล้างและนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. นำตะกอนที่อบไว้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. นำซีโอไลท์ ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อไล่สิ่งสกปรกที่ปะปนอยู่
7. นำมาบดผสมร่วมกันอย่างละเอียดให้มีปริมาณเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลท์เท่ากับ 2:1
8. บดตะกอนที่ได้แล้วนำมาอัดเม็ดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมกับการรีดิวิชั่น
9. ทำการรีดิวิชั่นตัวเร่งปฏิกิริยาตามภาวะดังแสดงในรูป 3.1

3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์

3.5.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะใช้เครื่องปฏิกรณ์กึ่งกะขนาด 80 มิลลิลิตร ที่มีใบพัดปั่นกวนตลอดเวลาต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สสารตั้งต้น ซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์/คาร์บอนไดออกไซด์/ไฮโดรเจน/อาร์กอน ในอัตราส่วนต่างๆ และต่อเข้ากับเครื่องวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโครมาโตกราฟดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยอัตราการไหลหรือความดันภายในระบบได้อ้างอิงจากงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อการเปรียบเทียบผลการทดลองในบางส่วน [9]



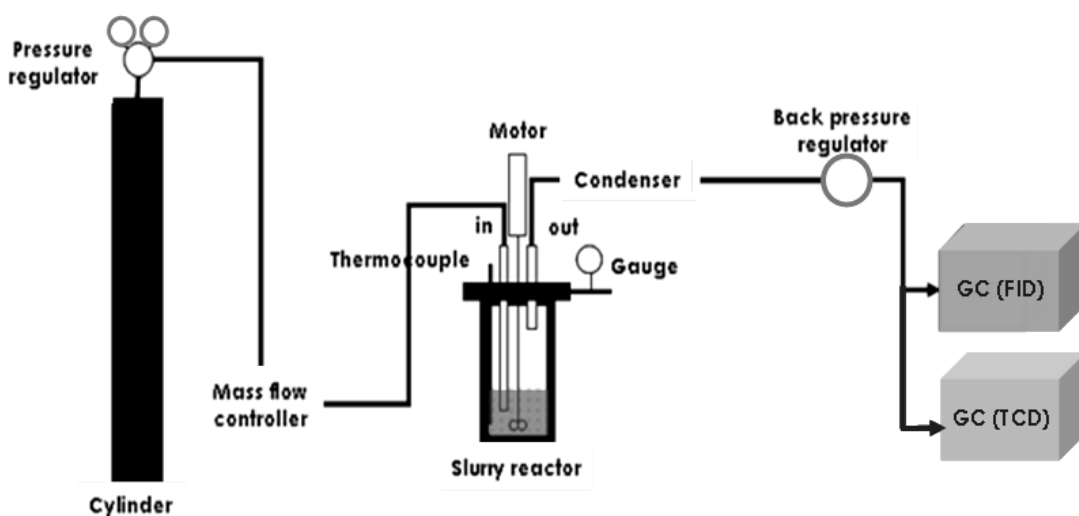
รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

โดยลำดับขั้นตอนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 3 กรัม และตัวทำละลายตามปริมาณที่กำหนดเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สตั้งต้นหลังจากนั้นปรับอัตราการไหลเป็น 20 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วทำการเพิ่มความดันให้เท่ากับ 5 เมกะปาสคาล
3. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา และดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบเวลาที่ต้องการจึงลดอุณหภูมิ และความดันลง

4. ในขณะที่นั้นแก๊สสารตั้งต้นจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสำหรับแก๊ส ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก็จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสำหรับของเหลวต่อไป

3.5.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

โดยลำดับขั้นตอนในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายตามปริมาณที่กำหนดเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สตั้งต้นหลังจากนั้นปรับอัตราการไหลเป็น 40 มิลลิลิตรต่อนาที และทำการเพิ่มความดันให้เท่ากับ 4 เมกะปาสคาล
3. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา และดำเนินปฏิกิริยาไปจนครบเวลาที่ต้องการจึงลดอุณหภูมิ และความดันลง
4. ในขณะที่นั้นแก๊สสารตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสำหรับแก๊ส ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก็จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสำหรับของเหลวเช่นกัน

3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

3.6.1 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจะแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือในส่วนของ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนของภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

3.6.1.1. ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชนิดและร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ เช่น $Zr = 0.5\%$, $Pd = 0.5\%$, $Pt = 0.5\%$ เป็นต้น
2. ชนิดของสารประกอบเกลือ เช่น สารประกอบเกลือไนเตรด คลอไรด์ และแอสไซด์ เป็นต้น
3. ชนิดของตัวรองรับ เช่น ซิงค์ออกไซด์ ไครเมียออกไซด์

3.6.1.2. ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับภาวะต่างๆ ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น $CuZnO$, $Zr-CuZnO$, $Pd-CuZnO$ และ $Pt-CuZnO$
2. ชนิดตัวทำละลายที่ใช้ระบบ ได้แก่ 2-โพรพานอล เอทิลีนไกลคอล เฮกซานอล และกลีเซอรอล เป็นต้น
3. ร้อยละโดยโมลขององค์ประกอบแก๊สสังเคราะห์

3.6.2 ตัวแปรที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือในส่วนของ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนของภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

3.6.2.1. ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. อัตราส่วนโดยน้ำหนักโมลของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ ($CuZnO/HZSM5$) เช่น 2:1, 4:1 เป็นต้น

- อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ซีโอไลท์ต่อคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO/HZSM5-CuZnO) เช่น 1:1, 1:2 เป็นต้น

3.6.2.2. ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับภาวะต่างๆ ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

- ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Cu/ZnO-HZSM5 CuZnO/HZSM5-CuZnO
- ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายที่ใช้ระบบ ได้แก่ เมทานอล (40 มล. หรือ 10 มล.) น้ำมันพาราฟิน (10 มล.) เมทานอลและน้ำมันพาราฟิน (10 มล. และ 10 มล.)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ถือเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลรวมไปถึงไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ให้ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นในส่วนของผลการศึกษาดังกล่าว จะเป็นการศึกษาเกี่ยวกับตัวแปรต่างๆ ที่จะมีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ รวมถึงค่าร้อยละของผลได้สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักด้วยกัน คือ ผลในส่วนของ การสังเคราะห์เมทานอล และผลในส่วนของ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ดังนี้

4.1 การสังเคราะห์เมทานอล

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

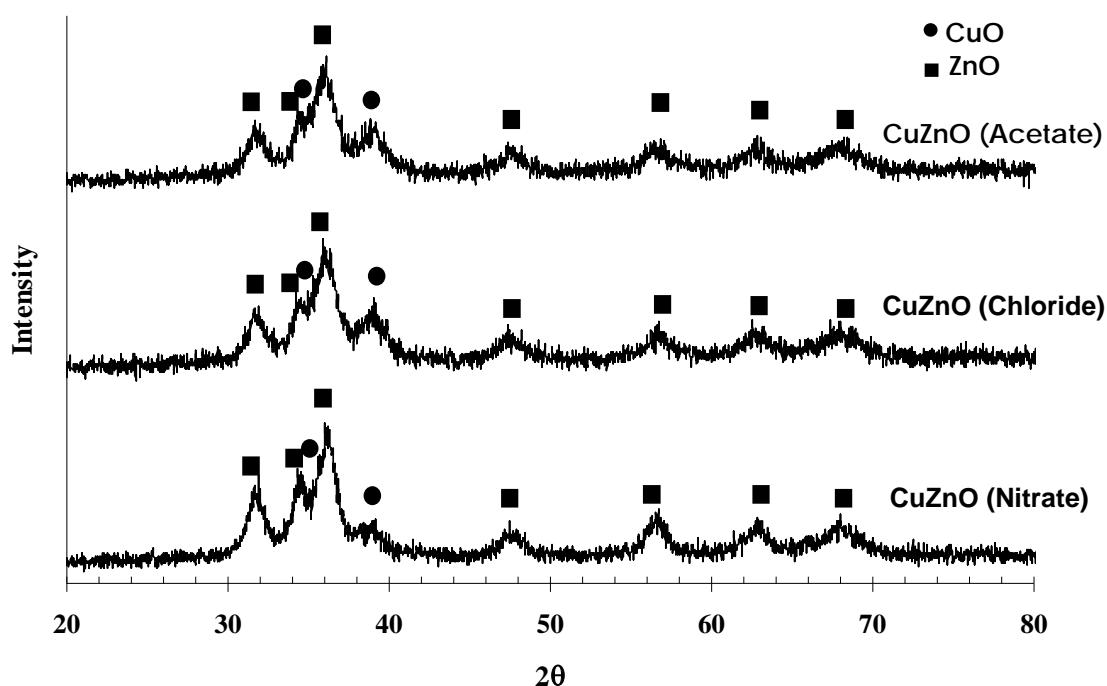
พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นปัจจัยที่สำคัญมากซึ่งจะส่งผลต่อความไวหรือความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ดังนั้นการทดสอบหาพื้นที่ผิวสัมผัสจึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญและน่าสนใจขั้นตอนหนึ่ง การศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัส BET surface area เป็นการหาพื้นที่ผิวโดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือ N_2 adsorption ซึ่งจากตารางที่ 4.1 จะพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO จากสารละลายเกลือเริ่มต้นที่ต่างชนิดกันส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันออกไป โดยผลการทดสอบ BET surface area แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายแอสซีเตทมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากที่สุดถึง 47.90 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายแอสซีเตทถือเป็นสารละลายที่มีองค์ประกอบของหมู่อินทรีย์ในโครงสร้างมากเมื่อถูกนำมาใช้เป็นสารละลายตั้งต้นเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO แล้วเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวถูกนำไปผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิสูงทำให้หมู่อินทรีย์เหล่านั้นเกิดการเผาไหม้และสลายตัวไปจึงทำให้เกิดช่องว่างหรือระยะห่างภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย [31] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายไนเตรดมีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสารละลายแอสซีเตทและสารละลายคลอไรด์ คือมีพื้นที่ผิวสัมผัส 38.07 ตรม./กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามพื้นที่

ผิวสัมผัสดังกล่าวก็ยังมีค่าใกล้เคียงกับการเตรียมโดยวิธีเดียวกันในงานวิจัยอื่นๆ [13]

ตารางที่ 4.1 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวสัมผัส (m^2/g)
Cu/ZnO(acetate)	47.90
Cu/ZnO(chloride)	42.40
Cu/ZnO(nitrate)	38.07

4.1.1.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.1 โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายต่างชนิดกัน ทดสอบด้วยเทคนิค XRD

ตัวแปรหรือปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความว่องไวหรือความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นนอกจากจะเป็นเรื่องของพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว การศึกษาโครงสร้างผลึกขององค์ประกอบต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญเช่นกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม

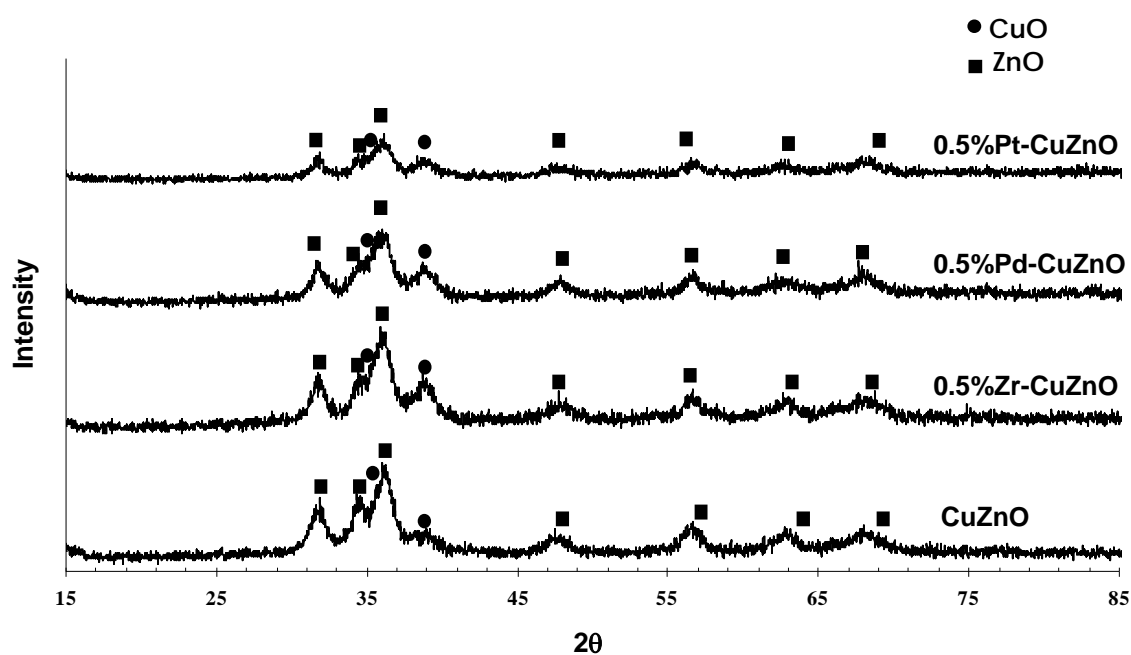
โดยสารละลายทั้ง 3 ชนิดนี้เมื่อผ่านขั้นตอนการเคลือบแล้วได้ถูกนำมาทดสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ซึ่งจากรูป 4.1 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดดังกล่าวมีองค์ประกอบหลักที่เหมือนกัน คือพบพีคของ CuO และ ZnO เท่านั้นไม่พบองค์ประกอบอื่นใดที่จะถือเป็นตัวปนเปื้อน โดยพีคที่แสดงถึง CuO จะขึ้นชัดเจนที่ค่า 2θ เท่ากับ 35 และ 39 ส่วนพีคที่แสดงถึง ZnO จะขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 32, 34, 48, 56, 63 และ 68 ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายทั้ง 3 ชนิด นอกจากนั้นแล้วเมื่อเปรียบเทียบกันในระหว่างสารละลายทั้ง 3 ชนิดนี้จะเห็นว่าพีคหลักของ CuO และ ZnO ในช่วง 2θ ประมาณ 34 – 36 ที่ได้จาก CuZnO (Acetate) นั้นไม่สามารถแยกออกจากกันได้อย่างชัดเจนคือพีคของ ZnO มองเห็นได้ค่อนข้างชัดเจน ในขณะที่พีคของ CuO มองเห็นไม่ชัดเจนมากนักแสดงถึงว่า CuO เกิดการกระจายตัวที่ดีมากบน ZnO จึงทำให้มีอนุภาคที่เล็กยากต่อการตรวจพบได้โดยรังสีเอกซ์ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายแอสซีเตตมีกระจายตัวที่ดีกว่า CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายคลอไรด์และไนเตรด

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมด้วยสารละลายต่างชนิดกันจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึก CuO (nm)	ขนาดผลึก ZnO (nm)
Cu/ZnO(acetate)	5.26	6.33
Cu/ZnO(chloride)	5.03	6.38
Cu/ZnO(nitrate)	4.46	5.48

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.1 ทำให้สามารถคิดขนาดผลึก CuO และ ZnO ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ได้ค่าดังแสดงในตาราง 4.2 ซึ่งค่าดังกล่าวเป็นค่าที่คิดได้จากสมการ Scherrer โดยขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จะคิดจากพีคของ CuO ที่ชัดเจนที่สุดที่ค่า 2θ เท่ากับ 39 และขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จะคิดจากพีคของ ZnO ที่ชัดเจนที่สุดที่ค่า 2θ เท่ากับ 36 ซึ่งขนาดผลึกที่คิดได้นี้จะเป็นค่าโดยเฉลี่ยของผลึก CuO และ ZnO ในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น และจากตารางจะพบว่าขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายแอสซีเตตให้ขนาดผลึกของ CuO ที่มากที่สุดคือมีขนาด 5.26 นาโนเมตร ตามด้วยสารละลายคลอไรด์ สารละลายไนเตรด ที่มีขนาดผลึก 4.46 และ 4.24 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนขนาดผลึกของ ZnO พบว่า สารละลายคลอไรด์มีขนาดผลึกใหญ่ที่สุด คือ 6.38 นาโนเมตร ตาม

ด้วยสารละลายเอซีเตท 6.33 นาโนเมตรและสารละลายไนเตรดที่มีขนาดผลึก ZnO เล็กที่สุดเท่ากับ 5.48 นาโนเมตร นอกจากนั้นแล้วอีกสิ่งหนึ่งที่เราสังเกตได้นั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมโดยสารละลายทั้ง 3 ชนิดนั้นมีค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZnO ใหญ่กว่า CuO ทั้งหมด จึงอาจกล่าวได้ว่าการอยู่ร่วมกันของโลหะสองชนิดนี้น่าจะเป็นการกระจายตัวของโลหะ CuO บนตัวรองรับ ZnO รวมถึงยังสามารถยืนยันหน้าที่ของตัวรองรับ ZnO ที่ดีซึ่งทำให้ขนาดของโลหะวงไวคอปเปอร์มีขนาดที่ค่อนข้างเล็กได้ด้วย



รูปที่ 4.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมโลหะชนิดต่างๆ ทดสอบด้วยเทคนิค XRD

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมแต่งด้วยโลหะชนิดต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึก CuO (nm)	ขนาดผลึก ZnO (nm)
Cu/ZnO	4.24	5.36
0.5%Zr-Cu/ZnO	4.92	5.31
0.5%Pd-Cu/ZnO	4.89	5.32

การศึกษาโครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมแต่งด้วยโลหะสามชนิด ดังรูป 4.2 นั้นทำเพื่อศึกษาผลของโลหะแต่ละชนิดว่าส่งผลต่อขนาดหรือการกระจายตัวของ CuO และ ZnO หรือไม่อย่างไร ซึ่งผลแสดงให้เห็นว่าพีคหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะทั้ง เซอร์โคเนียม แพลเลเดียม และแพลตทินัมยังคงพบพีคหลัก CuO และ ZnO ที่ค่า 2θ เดิม โดย ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดนั้นพบผลึกของ CuO ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 36 และ 39 ส่วนผลึกของ ZnO จะขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 32, 34, 48, 56, 63 และ 68 แต่เราจะพบว่าความสูงของพีคหลักดังกล่าวมี แนวโน้มลดลงเมื่อมีการเติมโลหะ Zr-, Pd- และ Pt- ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ตามลำดับ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเติมแพลตทินัมลงไป การแยกกันของพีค CuO และ ZnO ของทั้ง 0.5%Pt-CuZnO, 0.5%Pd-CuZnO และ 0.5%Zr-CuZnO ก็ไม่สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนแสดง ถึงการกระจายตัวระหว่างกันที่ดีนั่นเอง นอกจากนี้การคำนวณค่าขนาดผลึกของ CuO และ ZnO ยังแสดงให้เห็นได้ดังตาราง 4.3 ซึ่งยังคงพบว่าขนาดของ ZnO มีขนาดใหญ่กว่า CuO แสดงว่า ยังคงเกิดการกระจายตัวของ CuO บน ZnO ในฐานะเป็นตัวรองรับเช่นเดิม

4.1.1.3 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR

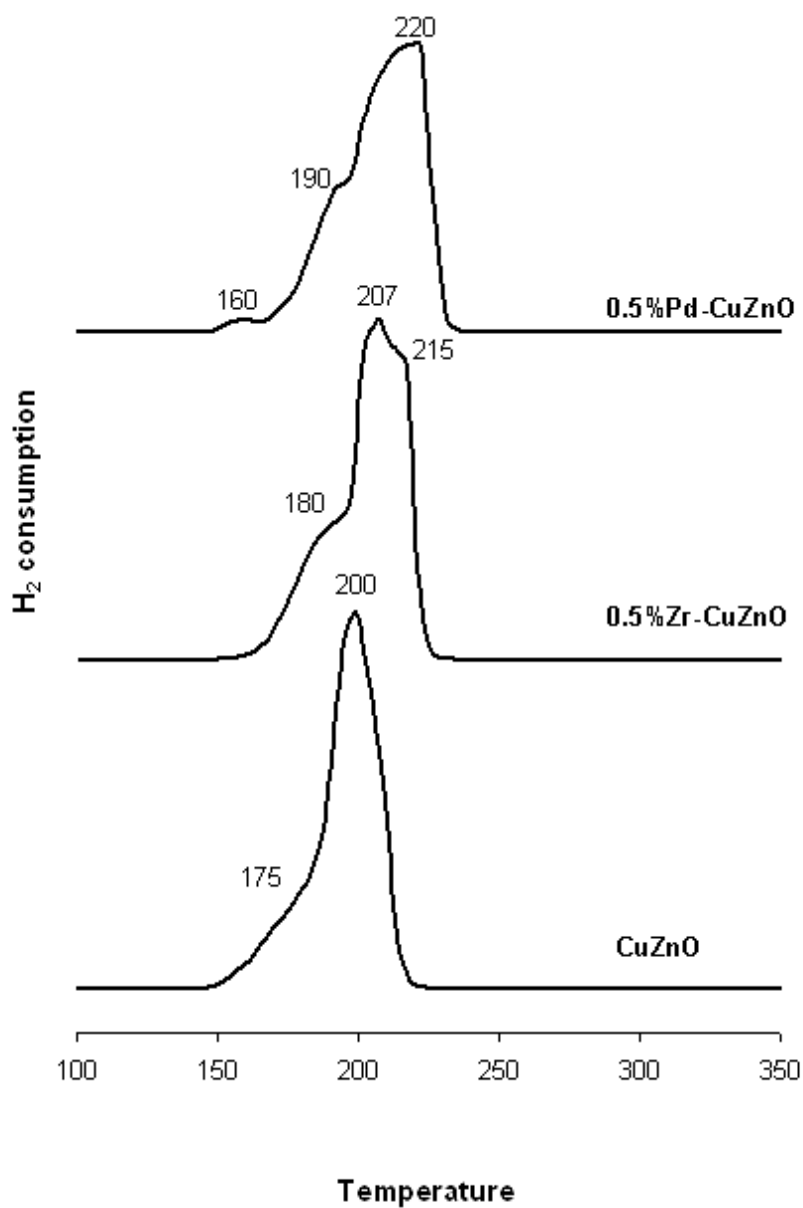
ความสามารถในการดูดซับหรือความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นอีก ปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะแต่ละชนิดที่เติมลงไป เพื่อช่วยเติมแต่งให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นนั้นก็ส่งผลที่ต่างกันไปโดย ผลในส่วนของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนทดสอบได้ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนตาม คุณสมบัติหรือเทคนิค Temperature Programmed Reduction, TPR

รูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นถึงการดูดซับหรือความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่ง เราจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีลักษณะการดูดซับเกิดขึ้นเป็นสองช่วงหลักๆ โดยช่วงแรก เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 160 - 190 องศาเซลเซียส เป็นการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของคอปเปอร์ ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กๆ กระจายตัวอยู่ตามพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเราพบได้จากพื้นที่ใต้กราฟที่ ค่อนข้างต่ำ ส่วนในช่วงที่สองมีพื้นที่ใต้กราฟที่ค่อนข้างมากกว่าซึ่งเป็นการดูดซับของคอปเปอร์ ออกไซด์ที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่ใหญ่ขึ้นโดยเกิดที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของคอปเปอร์ออกไซด์แบ่งออกเป็นสองขั้นตอนคือความสามารถในการ ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยน Cu^{2+} เป็น Cu^+ และการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยน Cu^+ เป็น Cu^0 เป็นขั้นตอนที่หนึ่งและสองตามลำดับ ซึ่งโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูป Cu^0 ถือเป็นภาวะที่ว่องไว ที่สุดและพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ จะมีการดูดซับอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง

230 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมแต่งโลหะชนิดต่างๆ ลงไปพบว่า การเติมเซอร์โคเนียม และแพลเลเดียมลงไปได้ช่วยให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนหรือความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ในช่วงอุณหภูมิสูงเพิ่มมากขึ้น สังเกตได้จากพื้นที่ใต้กราฟและผลในตารางที่ 4.4 ที่มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นของ 0.5%Pd-CuZnO และ 0.5%Zr-CuZnO เมื่อเปรียบเทียบกับ CuZnO ทั้งนี้เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะโลหะที่เติมลงไปนั้นช่วยให้อนุภาคของโลหะชนิดเดียวกันไม่สามารถมารวมตัวกันได้ได้อย่างง่ายนักเพราะมีอนุภาคของโลหะชนิดอื่นๆ มากระจายตัวขวางอยู่ แม้ว่าเราจะพบว่าพีคที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มไปทางอุณหภูมิที่สูงขึ้นเนื่องจากปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่อาจมีขนาดใหญ่หรือที่เป็นกลุ่มก้อนมีมากขึ้นก็ตาม นอกจากนี้แล้วโลหะชนิดต่างๆ ที่เติมลงไปนั้นยังมีความสามารถในการช่วยดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีอีกส่วนหนึ่งด้วย

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมแต่งด้วยโลหะชนิดต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถในการรีดิวซ์ (%)
CuZnO	75.34
0.5Zr-CuZnO	79.64
0.5Pd-CuZnO	83.25



รูปที่ 4.3 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่มีการเติมโลหะชนิดต่างๆ

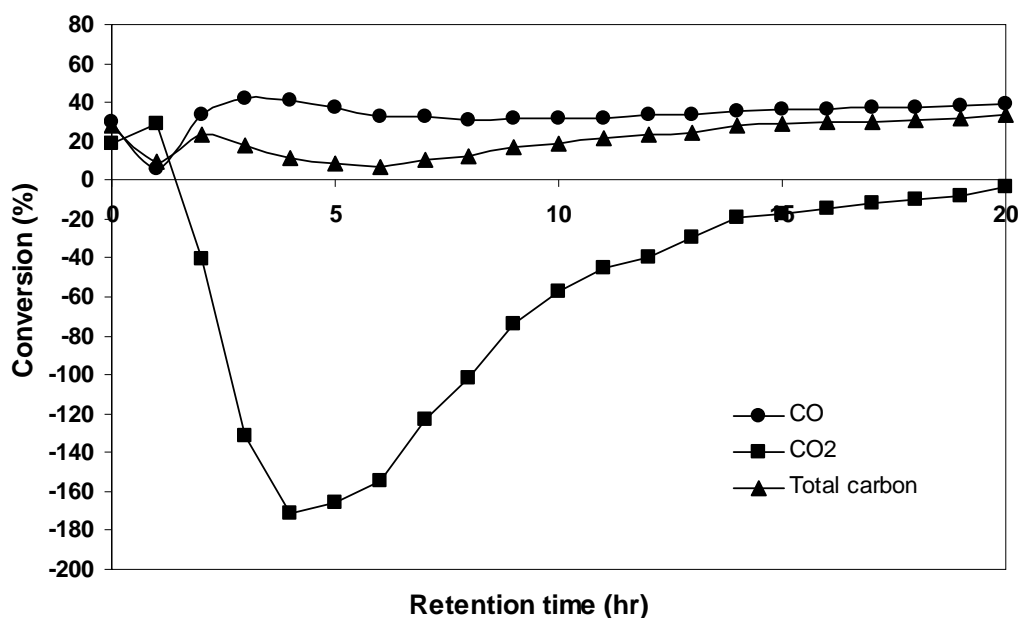
4.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.2.1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เมทานอล

การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์โดยการเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) ทำงานร่วมกับตัวทำละลายเร่งปฏิกิริยาร่วมหรือแอลกอฮอล์ มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



จากสมการดังกล่าวจะเห็นว่า การสังเคราะห์เมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิฟิเคชัน (สมการ 4.1) ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (สมการ 4.2) และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (สมการ 4.3) อยู่ตลอดเวลา โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้ในระบบช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาที่เกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำเกิดได้ง่ายขึ้น เป็นผลให้การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลโดยรวมตามกระบวนการนี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำลงตามไปด้วย การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นพบว่า จะเกิดที่ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และกรดฟอร์เมตของแอลกอฮอล์ (HCOOR) ที่เกิดขึ้นในระบบนั้นได้ถูกนำกลับไปเกิดปฏิกิริยาใหม่จึงไม่สามารถตรวจพบในส่วนของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เมทานอลได้ [9,10,13,40]



รูปที่ 4.4 ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวม จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล ตลอดเวลา 20 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นที่ใช้ $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ อัตราการไหลแก๊ส 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่ง

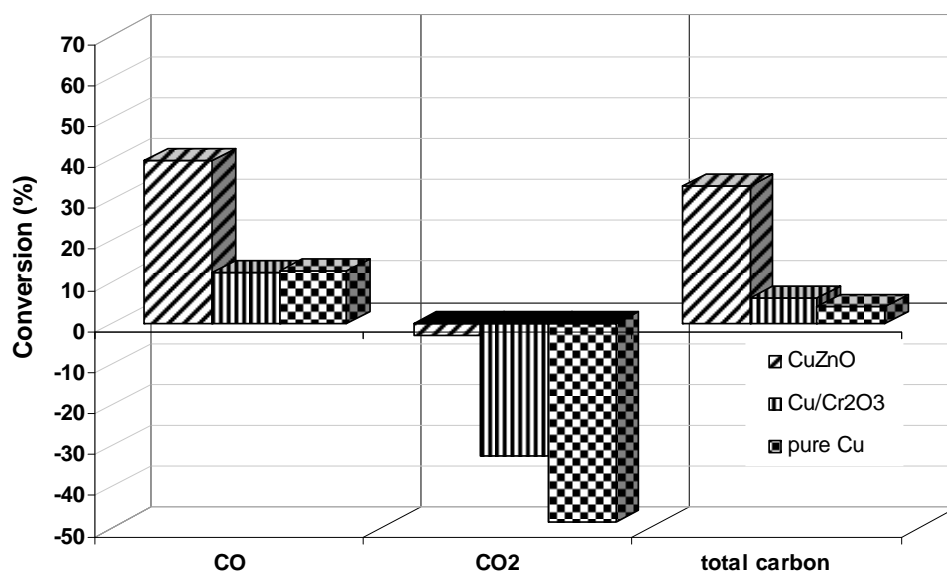
ปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 3 กรัม ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร (—●— ร้อยละ การเปลี่ยน CO, —■— ร้อยละการเปลี่ยน CO₂, —▲— ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวม)

จากรูป 4.4 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาในช่วงแรกสำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีการใช้ไปในสมการวอเตอร์แก๊สชิฟต์ดังสมการที่ 4.1 จนเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 15 ชั่วโมงจะมีค่าการเปลี่ยนค่อนข้างคงที่อยู่ที่ประมาณร้อยละ 39 แสดงถึงการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากรูปจะเห็นได้ว่าในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยานั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนมีแนวโน้มลดลงมากอย่างเห็นได้ชัดจนมีค่าติดลบถึงประมาณร้อยละ -172 ที่เวลาประมาณชั่วโมงที่ 4 ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบจากปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ แต่เมื่อเวลาผ่านไปจะพบว่าค่าร้อยละดังกล่าวมีแนวโน้มค่อยๆ เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันดังสมการที่ 4.2 ร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนและแอลกอฮอล์ และค่าการเปลี่ยนเริ่มมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลาผ่านไป ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนรวมมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุลที่ประมาณชั่วโมงที่ 15 เช่นกัน โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนจะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 33 ซึ่งน้อยกว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เล็กน้อยเนื่องจากผลของร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนั้นแล้วในตอนเริ่มของการทดสอบปฏิกิริยาพบว่าเกิดค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นตั้งแต่ชั่วโมงที่ 0 เป็นเหตุมาจากในช่วงเริ่มแรกนั้นแก๊สสารตั้งต้นเริ่มมีการสัมผัสกับตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาบ้างแล้วในบางส่วนรวมทั้งมีการให้ความร้อนจึงทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนขึ้น และจากรูป 4.4 จะสังเกตได้ว่าการเปลี่ยนแปลงในช่วงแรกนั้นส่วนใหญ่เป็นผลจากการเปลี่ยนจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และในช่วงหลังเมื่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มคงที่แล้วการเปลี่ยนแปลงเริ่มเป็นผลจากการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอลมากขึ้นดังสมการตามลำดับโดยมีปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเอสเตอริฟิเคชันดังสมการที่ 4.3 เป็นการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ในลำดับสุดท้าย

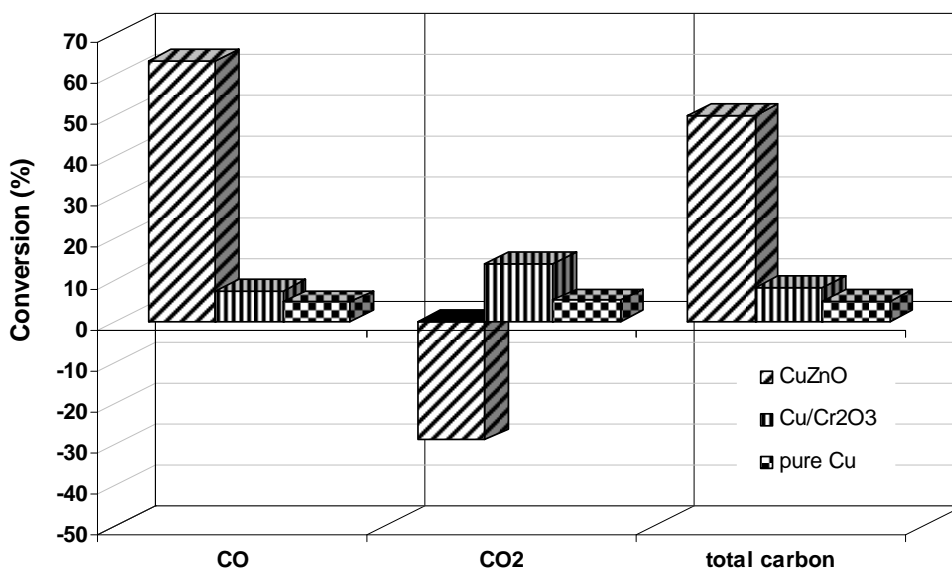
4.1.2.2 ผลของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เมทานอล

ผลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์เมทานอลดังรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าในทั้งสองช่วงของอุณหภูมิที่ทำการทดสอบนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับทั้ง ZnO

และ Cr_2O_3 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงโลหะว่องไวเพียงอย่างเดียว (pure Cu)



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.5 ผลของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นที่ใช้ $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ อัตราการ

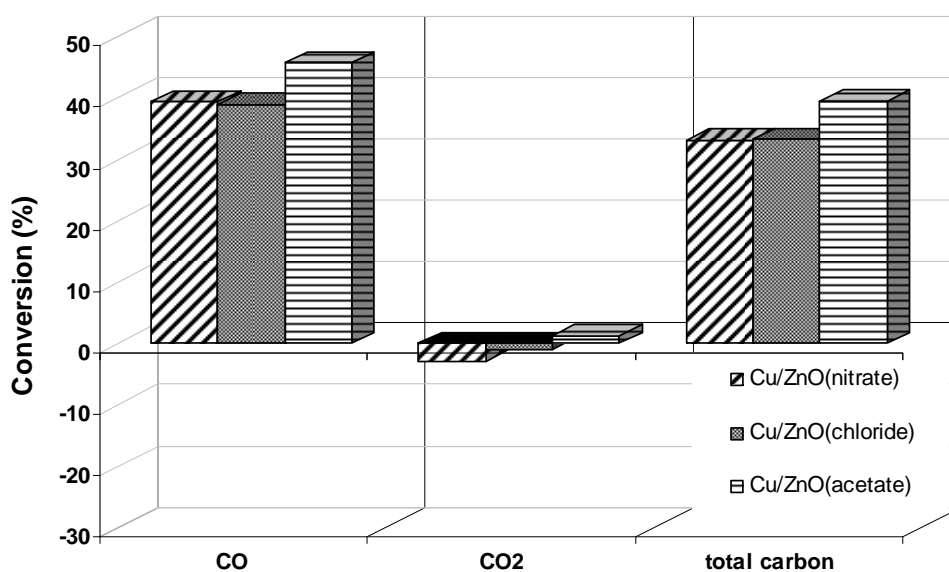
ไหล 20 มิลลิลิตร/นาที่ ความดัน 50 บาร์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัม ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์หรืออัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อโครเมียม = 1) (ก) ที่อุณหภูมิ 443 เคลวิน (ข) ที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน (\square CuZnO, \blacksquare CuCr₂O₃, \boxtimes pure Cu)




ซึ่งการสังเคราะห์เมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Cu/ZnO) มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิ 443 เคลวิน เท่ากับร้อยละ 39, -3 และ 33 ตามลำดับ ส่วนที่อุณหภูมิ 473 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมที่ภาวะสมดุลเท่ากับ 63, -29 และ 50 ตามลำดับเช่นกัน โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ถือเป็นค่าที่มากที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ (Cu/Cr₂O₃) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (Cu pure) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมที่ต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีตัวรองรับจะช่วยให้ตัวโลหะว่องไวซึ่งในที่นี้คือคอปเปอร์เกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น การรวมตัวกันเองของคอปเปอร์ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้ยากขึ้น ทำให้อนุภาคของโลหะคอปเปอร์นั้นมีขนาดเล็กอยู่ตลอดเวลาในการทดสอบปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวของโลหะมากขึ้นตามไป แต่จะเห็นว่าแม้ Cu/Cr₂O₃ และ Cu/ZnO จะมีตัวรองรับเช่นกัน แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้ยังคงต่างกันอยู่ นั้น เป็นผลมาจากชนิดของตัวรองรับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นได้ต่างกัน ตัวรองรับ ZnO เองมีความสามารถในการช่วยดูดซับแก๊สสารตั้งต้นได้อย่างดีจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนของสารตั้งต้นมาก [10] ในขณะที่ Cr₂O₃ ไม่ช่วยในเรื่องของการดูดซับ ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นมีค่าสูงมากขึ้นเมื่อใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับผลของ Cu/ZnO

4.1.2.3 ผลของสารละลายเกลือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO

การใช้สารละลายเกลือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่แตกต่างกันออกไปนั้นจะส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เมทานอลด้วย ทั้งนี้เนื่องจากชนิดของสารละลายเกลือที่ต่างกันนั่นเองที่ทำให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์มีค่าที่ต่างกััน ดังเห็นได้จากรูปที่ 4.1 ซึ่งเราจะพบว่าลักษณะพีคของ CuO ($2\theta = 34$) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมได้จากสารละลายแอสซีเตทไม่เด่นชัดมากนักเมื่อเทียบกับพีคของ ZnO ส่วนพีคของ CuO ($2\theta = 34$) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่เตรียมได้จากสารละลายคลอไรด์และไนเตรดจะมีความเด่นชัดมากกว่าแสดงให้เห็นว่าค่าการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์บน

ซึ่งค็อกไซต์นั้นมีค่ามากกว่านั่นเอง และหากสังเกตความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งจากค่าขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่ได้จากการทดสอบโดยเทคนิค BET ดังตารางที่ 4.2 จะเห็นว่ามีค่าแตกต่างกัน ซึ่งความต่างนี้เองที่จะส่งผลต่อความว่องไวและความเลือกจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูป 4.6 พบว่า การใช้สารละลายเกลือแอสีเตทให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นสูงที่สุดถึงร้อยละ 39 ในขณะที่เราพบว่าการใช้สารละลายเกลือไนเตรดและสารละลายเกลือคลอไรด์ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ใกล้เคียงกันคือประมาณร้อยละ 33 และค่าดังกล่าวยังถือเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงอีกด้วย



รูปที่ 4.6 ผลของสารละลายเกลือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ค็อกไซต์ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นที่ใช้ $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัม ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร ( CuZnO (nitrate),  CuZnO (chloride),  CuZnO (acetate))

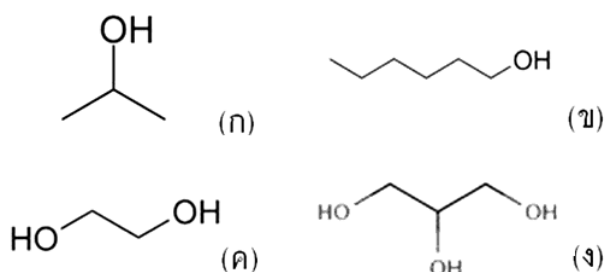
ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงของการใช้สารละลายเกลือแอสีเตทเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO นั้นอาจเกิดจากการที่สารละลายเกลือแอสีเตทมีองค์ประกอบของหมู่อินทรีย์เป็นโครงสร้างตั้งต้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปผ่านการเคลือบจึงทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่

อินทรีย์เหล่านี้นั้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายอีกสองชนิดเล็กน้อยส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นที่เพิ่มมากกว่าดังแสดง [31,40] ผลการทดสอบพื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยสารตั้งต้นที่ต่างชนิดกันดังตารางที่ 4.1 ยังคงย้ำชัดให้เห็นถึงค่าพื้นที่ผิวสัมผัสมีมากที่สุดของ CuZnO ที่เตรียมโดยสารละลายแอสซีเตท คลอไรด์ และไนเตรดตามลำดับ ซึ่งเป็นไปในแนวโน้มเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนดังแสดงในรูปที่ 4.6 นอกจากนี้แล้วผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 4.1 ยังแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีของ Cu บนตัวรองรับ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายแอสซีเตทดังที่ได้กล่าวไว้แล้ว

4.1.2.4 ผลของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ในการสังเคราะห์เมทานอล

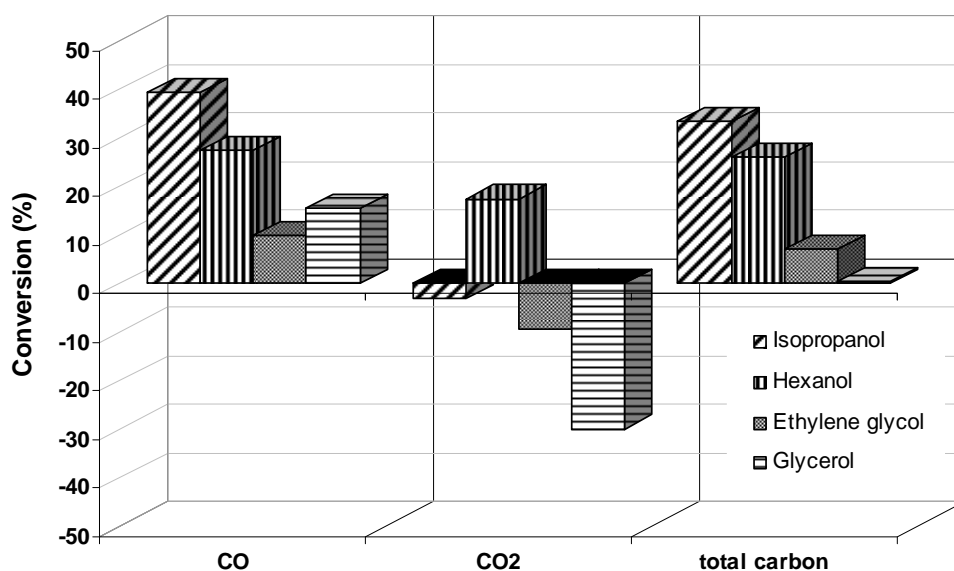
บทบาทของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ในการสังเคราะห์เมทานอลนั้นใช้เพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันดังสมการที่ 4.2 ร่วมกับการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจะสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำจึงเป็นผลให้ปฏิกิริยาการเกิดเมทานอลนั้นเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยดังที่ได้กล่าวไปแล้ว การเข้าทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์นั้นจะสังเกตเห็นได้ว่าต้องอาศัยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในการเข้าปฏิกิริยา

เราจะสังเกตได้จากรูปที่ 4.7 ว่าจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ที่เราทำการศึกษา 4 ชนิดคือ กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล เฮกซานอล และ 2-โพรพานอลมีจำนวนหมู่ (-OH) ลดลงจาก 4 ถึง 1 ตามลำดับ ซึ่งการนำแอลกอฮอล์ทั้ง 4 ชนิดมาใช้เป็นตัวทำละลายร่วมเร่งปฏิกิริยานั้นก็น่าที่จะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนลดลงตามจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลตามลำดับเช่นกัน



รูปที่ 4.7 โครงสร้างของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ (ก) 2-โพรพานอล (ข) เฮกซานอล (ค) เอทิลีนไกลคอล (ง) กลีเซอรอล

แต่จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนรวมนั้นกลับมีค่าสูงที่สุดเมื่อใช้ 2-โพรพานอลเป็นตัวทำละลายร่วมเร่งปฏิกิริยา ตามด้วยเฮกซานอล เอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรอล ตามลำดับ ทั้งนี้แสดงให้เห็นว่าการมีหมู่ไฮดรอกซิลที่มากขึ้นเพียงอย่างเดียวไม่ได้ส่งผลดีต่อการเข้าทำปฏิกิริยา แต่ตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล ขนาดหรือความเกาะกะของโครงสร้างของแอลกอฮอล์แต่ละชนิดยังส่งผลต่อความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาอีกด้วย ซึ่งจากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่า 2-โพรพานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างที่ง่ายต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเมื่อเทียบกับแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ ซึ่งมีโครงสร้างที่สลับซับซ้อนและเกาะกะมากกว่า จึงทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากขึ้นส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมของการใช้ 2-โพรพานอลมีค่าสูงที่สุด



รูปที่ 4.8 ผลของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นที่ใช้ $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 3 กรัม ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ 25 มิลลิลิตร (▨ isopropanol, ▩ hexanol, ▣ ethylene glycol, ▤ glycerol)

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าความหนืดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล [41]

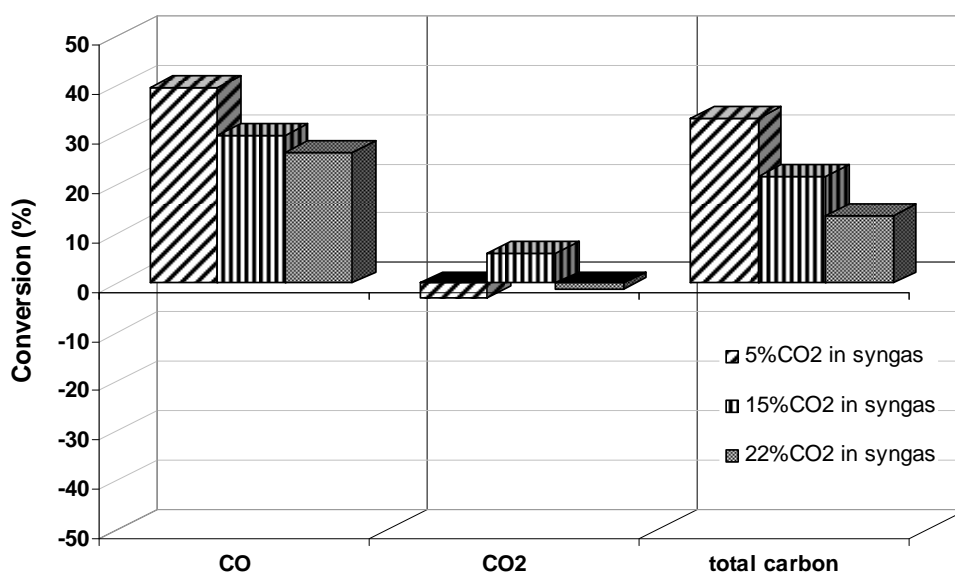
ตัวทำละลาย	ความหนืด (centipoise, cP) ที่ 25°C
ไอโซโพรพานอล	2
เฮกซานอล	< 4
เอทิลีนไกลคอล	17
กลีเซอรอล	1500

นอกจากนั้นแล้วผลในตารางที่ 4.5 ยังแสดงให้เห็นว่าค่าความหนืดของแอลกอฮอล์แต่ละชนิดที่ต่างกันนั้นส่งผลต่อความสามารถในการแพร่ผ่านของสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมอยู่ในตัวทำละลายด้วย คือตัวทำละลายดังกล่าวไปเคลือบคลุมผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนนั้นไม่สามารถสัมผัสกับแก๊สที่จะแพร่ผ่านเข้ามาทำปฏิกิริยาได้เต็มที่ ซึ่งจากตารางจะพบว่า 2-โพรพานอลมีค่าความหนืดที่ต่ำที่สุดจึงทำให้สารตั้งต้นแพร่ผ่านเข้ามาเกิดปฏิกิริยาได้โดยง่าย แต่อย่างไรก็ตามผลของความหนืดนี้ยังคงกระทบต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเทียบกับผลของโครงสร้างแอลกอฮอล์ทั้งนี้เนื่องจากในภาวะของการเกิดปฏิกิริยาระบบได้มีการปั่นกวนด้วยอัตราเร็วถึง 1260 รอบต่อนาที จึงช่วยให้ปัญหาที่เกิดจากความหนืดนั้นลดลงไปได้

4.1.2.5 ผลของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ต่อการสังเคราะห์เมทานอลจาก CuZnO ที่อุณหภูมิต่ำ

การสังเคราะห์เมทานอลจากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารตั้งต้นซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์นั้นมีองค์ประกอบหลักคือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนแต่จะพบว่าปริมาณของแก๊สอื่นปนอยู่เล็กน้อย เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังกล่าวส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนโดยรวมลดลงดังจะเห็นได้จากรูป 4.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงจากร้อยละ 39 เป็นร้อยละ 29 และร้อยละ 26 เมื่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นจากร้อยละ 5 (จากแก๊สผสม CO/CO₂/H₂/Ar = 32/5/60/3) เป็นร้อยละ 15 (สัดส่วนของ CO₂ ได้มาจากพื้นที่ได้กราฟของการวิเคราะห์ GC ของ

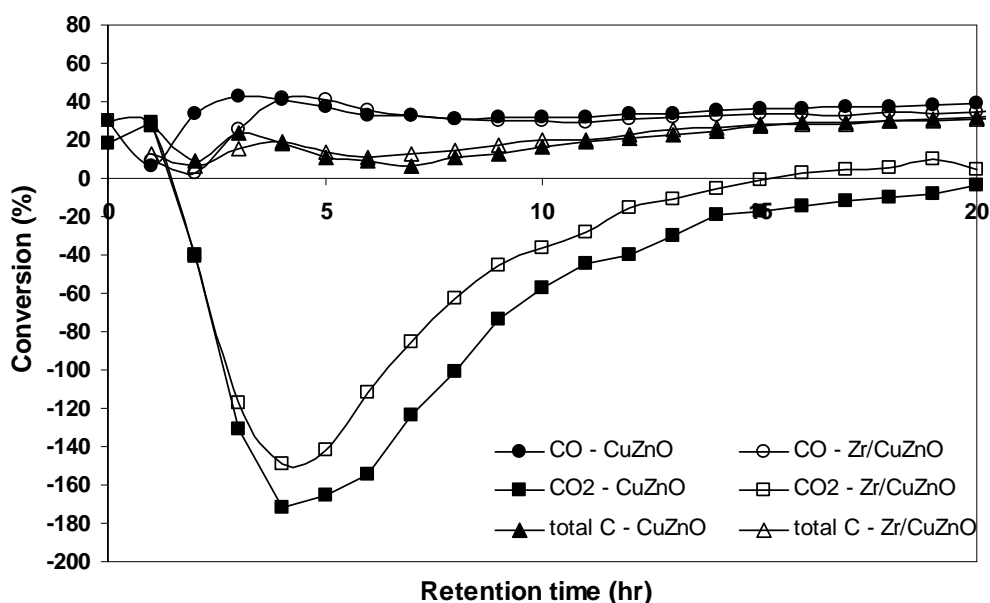
แก๊สผสม $\text{CO}_2 + \text{CO}/\text{H}_2$ ที่มีอัตราการไหลเท่ากับ 1 มล./นาที่ + 19 มล./นาที่) และเป็นร้อยละ 22 (สัดส่วนของ CO_2 ได้มาจากพื้นที่ใต้กราฟของการวิเคราะห์ GC ของแก๊สผสม $\text{CO}_2 + \text{CO}/\text{H}_2$ ที่มีอัตราการไหลเท่ากับ 3 มล./นาที่ + 17 มล./นาที่) ตามลำดับ ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ลดลงนี้เป็นผลมาจากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากเกินไปไปปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนจึงทำให้แก๊สสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้ไม่เต็มที่และหารเกิดเช่นนี้เป็นเวลานานอาจส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว และจากรูปหากเราพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมจะพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมมากกว่าจึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมมีค่าลดลงจากร้อยละ 33 เป็นร้อยละ 21 และร้อยละ 13 ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปในแนวโน้มเดียวกับการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์



รูปที่ 4.9 ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวม ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในปริมาณต่างกัน เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 ชั่วโมง อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น 20 มิลลิลิตร/นาที่ ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 3 กรัมตัวทำละลายแอลกอฮอล์ 25 มิลลิลิตร (▨ 5%CO₂ in syngas , ▩ 15%CO₂ in syngas, ▣ 22%CO₂ in syngas)

4.1.2.6 ผลของการเติมโลหะเติมแต่งลงบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์

แก๊สสังเคราะห์ที่เราได้มาจากกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลนั้นนอกจากจะมีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเป็นหลักแล้วยังมีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่เป็นปริมาณมากด้วย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปนอยู่ในแก๊สสังเคราะห์นี้จะส่งผลกระทบต่ออัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล การเติมโลหะบางชนิดลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เพื่อหวังให้เป็นตัวส่งเสริมช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้นหรือช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความคงตัวเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย จากหลายงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาผลของโลหะแต่ละชนิดว่าโลหะชนิดใดที่จะส่งผลที่ดีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากกระบวนการแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิสูง ซึ่งโลหะที่ส่งผลที่ดีมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น เซอร์โคเนียม แพลเลเดียม แพลทินัม เป็นต้น



รูปที่ 4.10 ผลของการเติมเซอร์โคเนียมร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอล เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แก๊สสารตั้งต้นที่ใช้ $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 32/5/60/3$ อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ 3 กรัม ตัวทำละลายแอลกอฮอล์

25 มิลลิลิตร (—●— ร้อยละการเปลี่ยน CO จาก CuZnO, —■— ร้อยละการเปลี่ยน CO₂ จาก CuZnO, —▲— ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมจาก CuZnO, —○— ร้อยละการเปลี่ยน CO จาก Zr-CuZnO, —□— ร้อยละการเปลี่ยน CO₂ จาก Zr-CuZnO, —△— ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวม จาก Zr-CuZnO)

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าการเติมเซอร์โคเนียมร้อยละ 5 โดยน้ำหนักส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนรวมไม่มากนักโดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO มีค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 39 ในขณะที่การใช้ 5%Zr-Cu/ZnO ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 36 และค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO มีค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 33 ในขณะที่การใช้ 5%Zr-Cu/ZnO ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 31 ที่ภาวะสมดุล แต่หากพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วจะพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Zr-Cu/ZnO จะมีค่าสูงกว่าค่อนข้างมากตั้งแต่ประมาณชั่วโมงที่ 4 จนถึงสิ้นสุดการทดสอบปฏิกิริยา ทั้งนี้ถ้าพิจารณาจากรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นผลการทดสอบ XRD จะพบว่า ลักษณะพีคของ CuO ($2\theta = 34$) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ค่อนข้างเด่นชัดเมื่อเทียบกับพีคของ ZnO ส่วนพีคของ CuO ($2\theta = 34$) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-Cu/ZnO จะเห็นว่าไม่เด่นชัดเท่าไร นักแสดงให้เห็นว่า Zr-Cu/ZnO เกิดการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ที่ดีกว่าทั้งนี้เนื่องมาจากเซอร์โคเนียมที่เติมลงไปนั้นกระจายอยู่ทั่วไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้อนุภาคของคอปเปอร์ไม่สามารถรวมตัวกันได้ง่ายนัก ทำให้อนุภาคของคอปเปอร์จึงยังคงมีขนาดเล็กอยู่ตลอดระยะเวลาที่เกิดปฏิกิริยาส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสยังคงมากอยู่ตลอดเวลาด้วยนั่นเอง นอกจากนี้แล้วตัวเซอร์โคเนียมเองก็ยังสามารถช่วยในการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นที่จะเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้นอีกด้วยสังเกตได้จากรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นผลการทดสอบ TPR ที่จะเห็นว่าพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-Cu/ZnO มีมากกว่า Cu/ZnO และจากตาราง 4.4 ซึ่งแสดงร้อยละในการรีดิวซ์ที่มากกว่าด้วย การดูดซับไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันร่วมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแอลกอฮอล์เกิดได้มากขึ้นจึงส่งผลให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Zr-Cu/ZnO มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ในการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ

นอกจากเซอร์โคเนียมแล้วยังมีโลหะอีกบางชนิดที่มีความสามารถในการเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล เช่น แพลเลเดียมหรือแพลตตินัม

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์เมทานอลที่อุณหภูมิต่ำกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแต่งโลหะต่างๆ โดยใช้แก๊สสารตั้งต้นเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้นด้วย

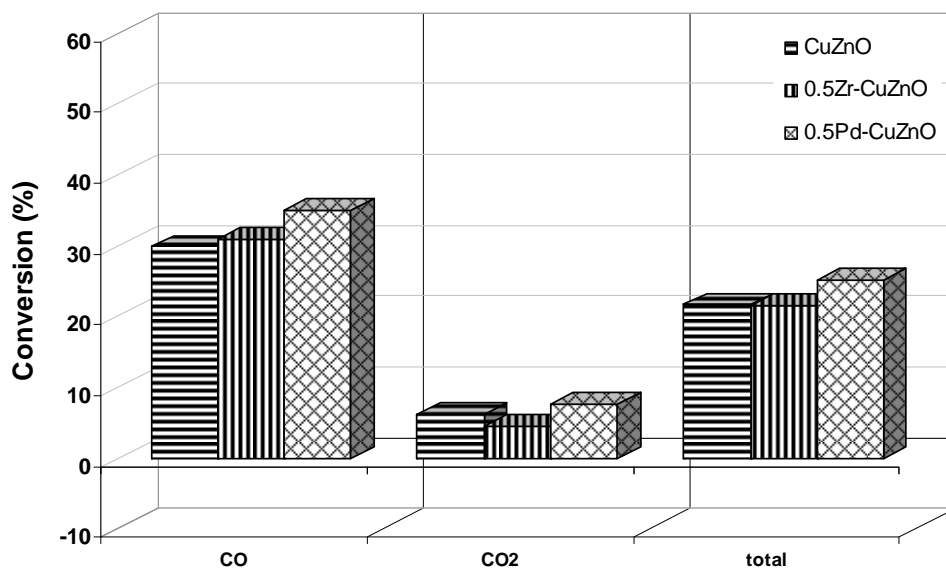
การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกะนั้นจะทดสอบโดยการเพิ่มปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้มากขึ้นโดยทำการทดสอบเป็นช่วงเวลาสั้นเพียง 2 ชั่วโมง ซึ่งภาวะต่างๆ ในการทดลองแสดงดังนี้: อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 170 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ปริมาณ 1 กรัม อัตราเร็วการปั่นกววน 1260 รอบต่อนาที ตัวทำละลาย 2-โพรพานอลปริมาณ 20 มิลลิลิตร

ตารางที่ 4.6 การสังเคราะห์เมทานอลภายใต้ระบบสามเฟสในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกะ

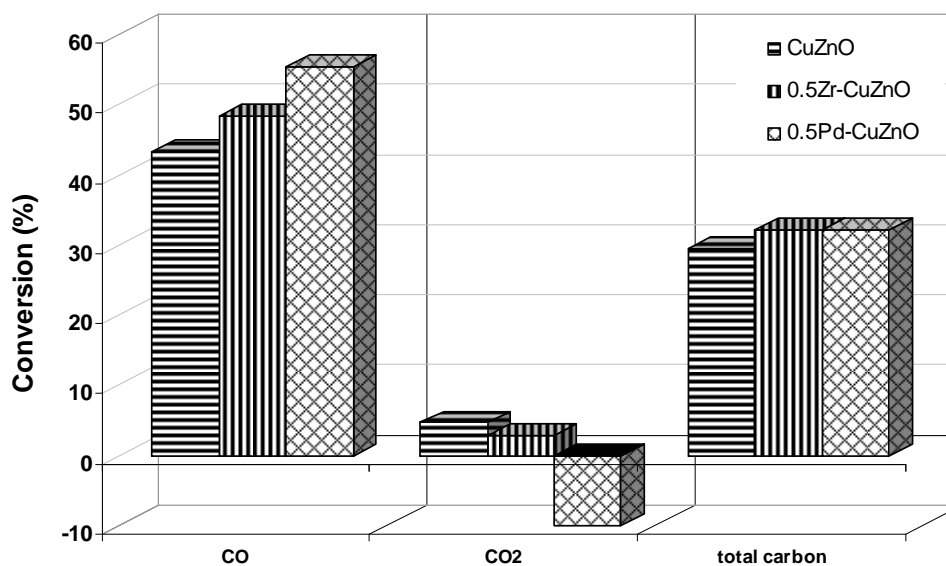
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์	ร้อยละการเปลี่ยน			ร้อยละการเลือกเกิด			ร้อยละผลได้ เป็นเมทานอล
		CO	CO ₂	คาร์บอนรวม	CH ₃ OH	HCOOCH ₃	HCOOR	
Cu/ZnO (ไนเตรด)	5	38.2	-141.7	12.8	100.0	-	-	12.8
	10	27.6	-49.9	7.6	100.0	-	-	7.6
	15	15.1	-15.5	4.2	100.0	-	-	4.3
0.5%Zr-Cu/ZnO (im.)	5	36.1	-124.6	13.5	-	-	-	-
	10	27.9	-39.5	10.5	-	-	-	-
	15	19.3	-18.8	5.7	-	-	-	-
0.5%Pd-Cu/ZnO (im.)	5	25.9	-146.4	1.6	100.0	-	-	1.6
	10	27.2	-44.0	8.9	100.0	-	-	8.9
	15	-0.4	-73.2	-26.3	100.0	-	-	-26.3
0.5%Pt-Cu/ZnO (im.)	5	-10.2	-1.1	-8.9	100.0	-	-	-8.9
	10	0.2	-45.5	-11.6	-	-	-	-
	15	1.2	-18.2	-5.7	-	-	-	-

ตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นลดลงตามลำดับ เมื่อสังเคราะห์เมทานอลจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ 0.5%Zr-Cu/ZnO แต่จะสังเกตได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Zr-Cu/ZnO จะให้ค่าที่มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO แบบดั้งเดิมทั้งร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนรวม ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่มีเซอร์โคเนียมกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับซิงค์ออกไซด์ทำให้มีส่วนช่วยในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนโดยรวมเพิ่มขึ้นตามไปด้วยดังที่ได้กล่าวไว้แล้ว แต่สำหรับในกรณีของการเติมโลหะแพลเลเดียมและโลหะแพลตินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์นั้นจะพบว่าจะไม่มีแนวโน้มที่แน่นอน ดังนั้นเราจึงได้ทำการศึกษาต่อไปในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกึ่งกะโดยจะทำการเพิ่มปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ให้มากขึ้นเพื่อให้เห็นผลที่ชัดเจนมากขึ้นด้วย

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.11 ยังคงแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติมแต่งตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ด้วยโลหะเซอร์โคเนียมแล้วทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมที่อุณหภูมิ 443 เคลวิน มีค่าไม่ต่างจากแนวโน้มเดิมมากนักคือมีค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมอยู่ที่ประมาณร้อยละ 21 แม้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่ามากกว่าการใช้ Cu/ZnO เล็กน้อยก็ตาม ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้นนั่นเอง แต่หากพิจารณาในช่วงอุณหภูมิที่ไม่ต่ำมากนัก (473 เคลวิน) จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนรวมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Zr-Cu/ZnO มีค่ามากกว่าการใช้ Cu/ZnO ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ที่มีการเติมแต่งด้วยโลหะแพลเลเดียมนั้นให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนโดยรวมที่ดีกว่าการใช้ Cu/ZnO ในทั้งสองช่วงของอุณหภูมิ

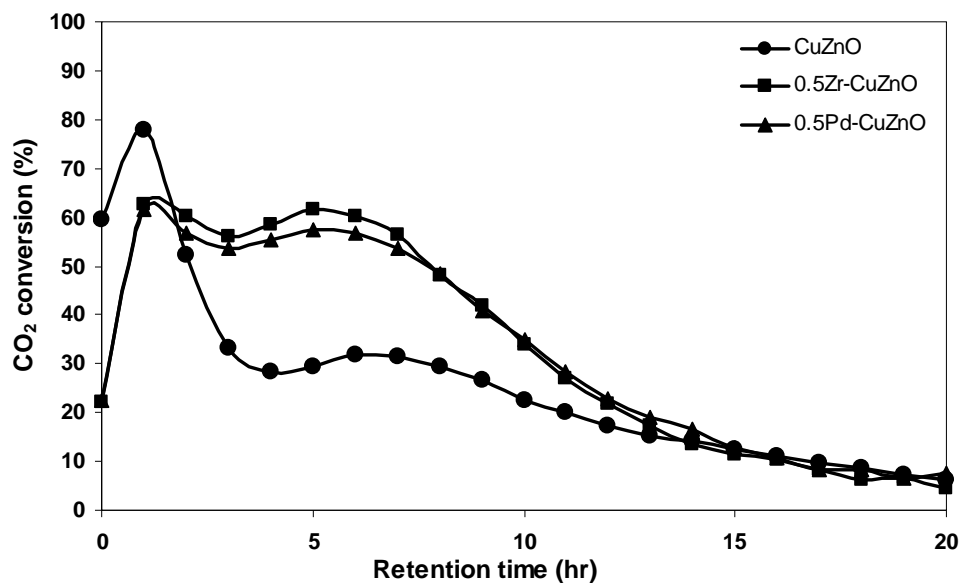


(ก)



(ข)

รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนรวมในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ร้อยละ 15 ในแก๊สสังเคราะห์ CO:H₂ เท่ากับ 1:2 เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 ชั่วโมง อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัม ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร(ก) อุณหภูมิ 443 เคลวิน (ข) อุณหภูมิ 473 เคลวิน (▨ CuZnO, ▨ 0.5Zr-CuZnO, ▨ 0.5Pd-CuZnO)



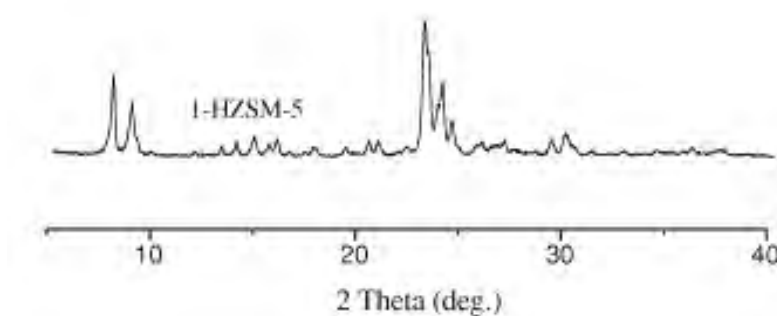
รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ร้อยละ 15 ในแก๊สสังเคราะห์ CO:H₂ เท่ากับ 1:2 ตลอดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 ชั่วโมง อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น 20 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 50 บาร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัม ตัวทำละลายไฮโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 443 เคลวิน (—●— CuZnO, —■— 0.5Zr-CuZnO, —▲— 0.5Pd-CuZnO)

นอกจากนั้นแล้วถ้าพิจารณาค่าการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตลอดระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.12 เราจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Zr-Cu/ZnO และ 0.5%Pd-Cu/ZnO นั้น มีแนวโน้มที่ดีขึ้นในช่วง 10 ชั่วโมงแรกของการทดสอบปฏิกิริยาปฏิกิริยา และมีค่าที่มากกว่าอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบการการสังเคราะห์เมทานอลจากการใช้ CuZnO ทั้งนี้เนื่องจากการมีเซอร์โคเนียมหรือแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นช่วยให้เกิดการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้นสังเกตได้จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค TPR ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟของทั้ง 0.5%Zr-Cu/ZnO และ 0.5%Pd-Cu/ZnO ที่มากกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO รวมถึงร้อยละการรีดิวซ์ที่มากกว่าดังตารางที่ 4.4 ด้วย การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่มากขึ้นส่งผลให้เกิดการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันได้มากขึ้นซึ่งถือเป็นแนวโน้มที่ดีสำหรับการนำไปใช้เพื่อการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมาก

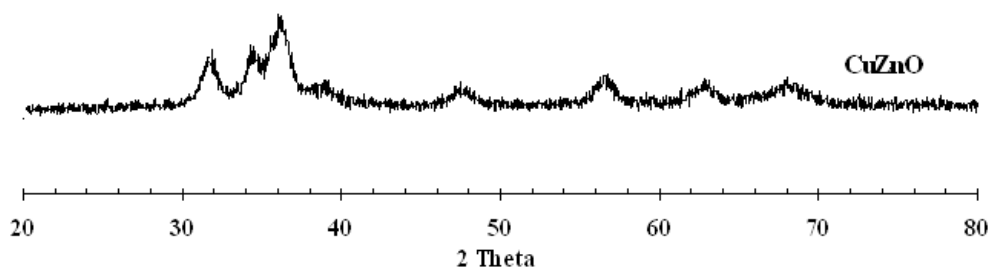
4.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1.1 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

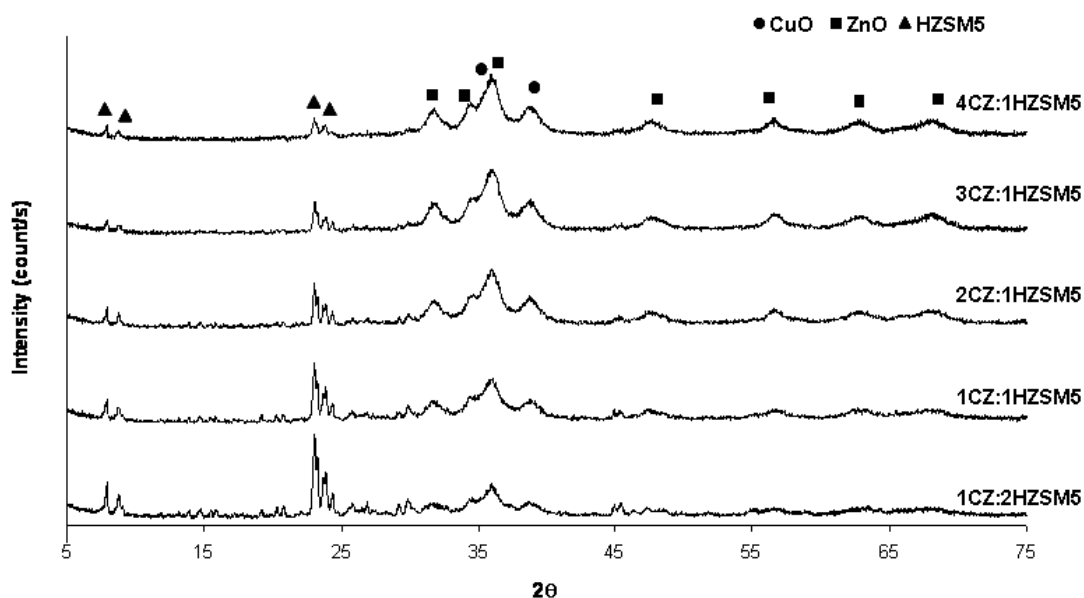


รูปที่ 4.13 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD [42]



รูปที่ 4.14 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (1:1) ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีโอไลท์ชนิด HZSM5 ที่ทดสอบด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่าพีคหลักของ H-ZSM5 ขึ้นที่ช่วง 2θ เท่ากับ 8, 9, 23, 24 และ 25 และรูปที่ 4.14 แสดงโครงสร้างของ CuZnO ที่เตรียมเพื่อใช้ผสมกับซีโอไลท์พบว่าพีคที่แสดงผลึกของ CuO จะขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 35 และ 39 ส่วนพีคที่แสดงถึง ZnO จะขึ้นที่ค่า 2θ เท่ากับ 32, 34, 48, 56, 63 และ 68



รูปที่ 4.15 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักต่างกันทดสอบด้วยเทคนิค XRD

จากรูป 4.15 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่เตรียมโดยวิธีบดผสมแบบกายภาพจะมีลักษณะกราฟหลักคือ มีพีคที่แสดงความเป็นผลึกของซีโอไลท์ชนิด HZSM5 ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 8, 9, 23 และ 24 พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ CuO ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 36 และ 39 พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ ZnO ขึ้นที่ 2θ ประมาณ 32, 34, 36, 48, 57, 63 และ 68 ซึ่งลักษณะพีคดังกล่าวนี้ขึ้นในช่วงของค่า 2θ เดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO และซีโอไลท์ชนิด HZSM5 บริสุทธิ์ในกรณีที่ยังไม่มีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกัน รวมทั้งยังพบว่าพีคดังกล่าวมีแนวโน้มที่เหมือนกันในทุกสัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO/HZSM5 ด้วย นอกจากนี้เมื่อเราพิจารณาที่สัดส่วน CuZnO/HZSM5 เพิ่มมากขึ้นหรืออีกนัยหนึ่งคือปริมาณ CuZnO เพิ่มมากขึ้น ส่วนปริมาณ HZSM5 ลดลงแล้วนั้นจะพบว่าความเข้มของพีคที่เป็นผลึกของ CuO และ ZnO เด่นชัดมากขึ้นในขณะที่พีคที่แสดงความเป็นผลึกของ HZSM5 มีความเข้มชั้นลดลง ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นผลึกหรือความเป็นอะมอร์ฟัสของ HZSM5 นั้นยังคงเหมือนเดิมไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านโครงสร้างแต่อย่างใดเพียง แต่ปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นอาจส่งผลให้โอกาสที่การกระจายของแสงที่ตกกระทบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้พีคแสดงค่าความเข้มที่สูงขึ้น ในทำนองเดียวกันกับปริมาณ CuZnO ที่เพิ่มมากขึ้นก็มีโอกาสให้เกิดการตกกระทบของแสงที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้มากขึ้นเช่นกัน

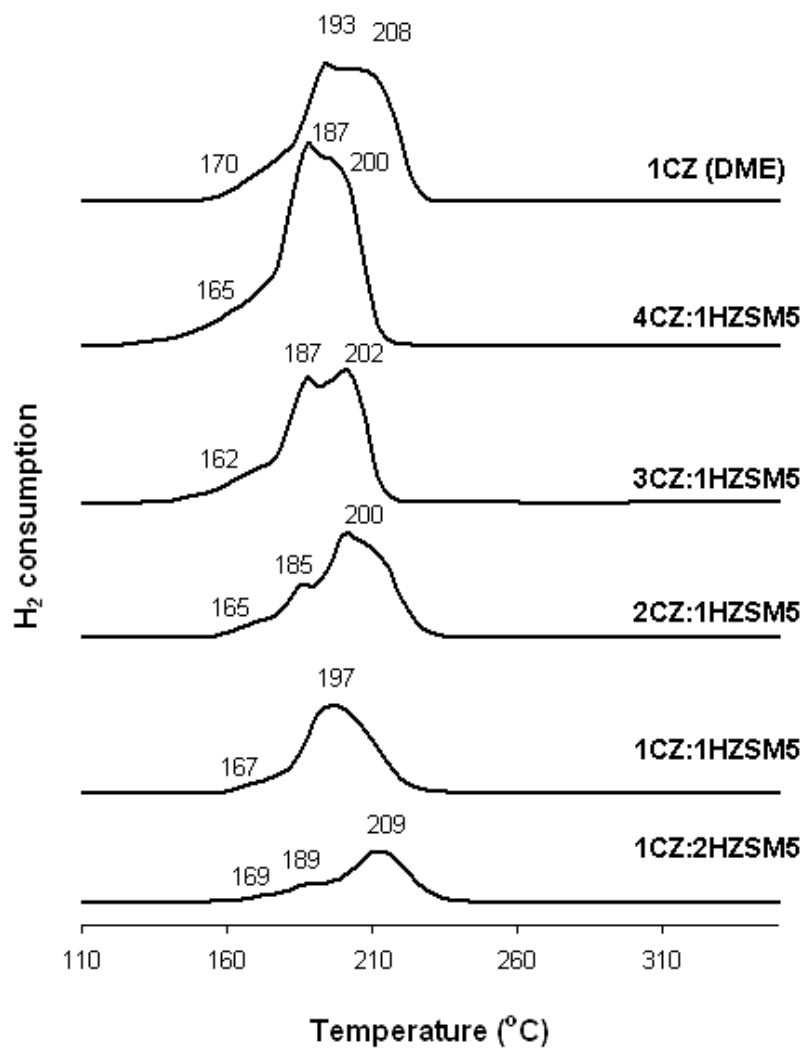
ตารางที่ 4.7 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD

สัดส่วน CZ:HZSM5	ขนาดผลึก CuO (nm)
4:1	7.925
3:1	7.656
2:1	7.530
1:1	7.044
1:2	7.016

นอกจากนั้นแล้วเรายังพบว่าค่าขนาดผลึกของ CuO ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD นั้นมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO/HZSM5 เพิ่มขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามเราพบว่าค่าที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นไม่ได้มีความแตกต่างกันมากเท่าไรนัก

4.2.1.2 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR

การทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์หรือความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO/HZSM5 ยังคงได้รับการทดสอบด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction, TPR ซึ่งจากรูป 4.16 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO มีพีคของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนใน 3 ช่วงคือที่อุณหภูมิ 170, 193 และ 208 องศาเซลเซียส ซึ่งการดูดซับในช่วงอุณหภูมิ 170 - 190 องศาเซลเซียสนั้นเกิดจากการดูดซับของ CuO ที่มีอนุภาคเล็กและกระจายตัวดี ส่วนการดูดซับที่อุณหภูมิสูงขี้นกว่านั้นอาจเกิดจากการดูดซับของผลึก CuO ที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนนั่นเอง ซึ่งเมื่อพิจารณาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO/HZSM5 ที่ร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆ กันจะพบว่า การดูดซับยังมีพีคหลักที่เหมือนกับการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO แต่การผสมซีโอไลท์ HZSM5 ลงไปช่วยให้การรีดิวซ์เกิดที่อุณหภูมิต่ำลงในช่วงแรกซึ่งอาจหมายความว่าขนาดอนุภาคของ CuO มีขนาดเล็กลงรวมถึงมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นเล็กน้อยด้วย นอกจากนี้ร้อยละการรีดิวซ์ของ CuZnO/HZSM5 ในแต่ละสัดส่วนดังตารางที่ 4.8 แสดงค่าที่ใกล้เคียงกันแม้จะเป็นแนวโน้มที่ลดลงตามลำดับแต่การลดลงนั้นไม่มีนัยสำคัญเท่าไรนัก



รูปที่ 4.16 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ

ตารางที่ 4.8 ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 จากเทคนิค XRD

CZ:HZSM5	ความสามารถในการรีดิวซ์ (%)
1:0	69.54
4:1	65.31
3:1	65.13
2:1	64.87
1:1	62.76
1:2	62.20

4.2.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.2.1 คำอธิบายการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี)

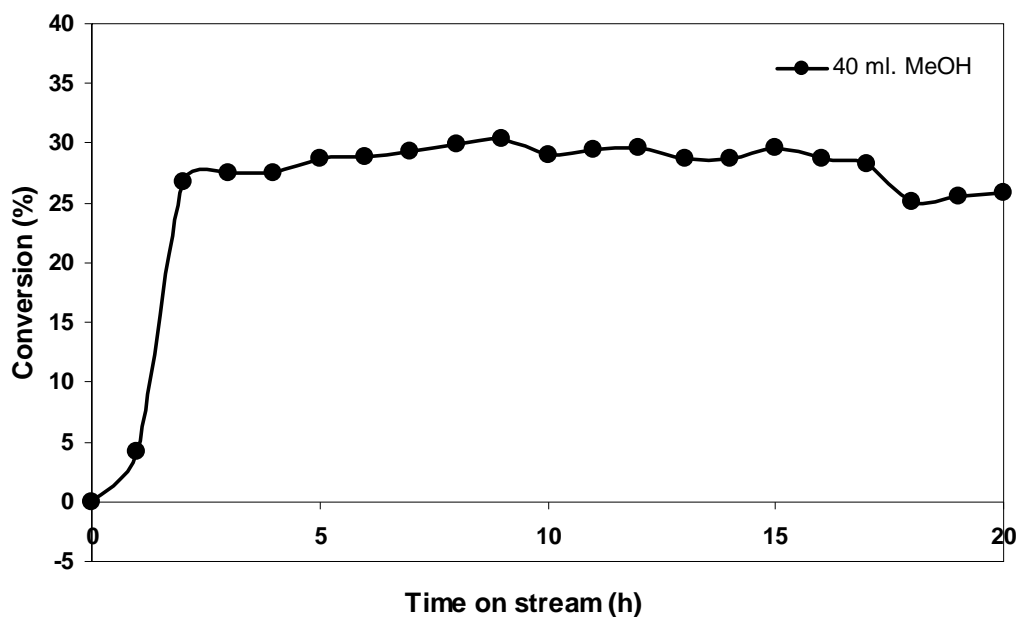
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยปกติสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งจากที่กล่าวไว้แล้วในส่วนของ การสังเคราะห์เมทานอลว่า การสังเคราะห์ที่ภาวะดังกล่าวเสี่ยงต่อการเกิดอันตรายได้โดยง่ายสำหรับการสังเคราะห์ดีเอ็มอีก็เช่นเดียวกัน ดังนั้นเราจึงได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำลงและนอกจากนั้นแล้วยังได้เน้นไปที่การสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงซึ่งถือเป็นการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในขั้นตอนเดียวอีกด้วย การสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลต์ชนิด HZSM5 ทำงานร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลซึ่งเป็นบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นดีเอ็มอีซึ่งเป็นบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และซีโอไลต์ชนิด HZSM5 และในระบบของการสังเคราะห์นี้ยังมีการใช้ตัวทำละลายร่วมเร่งปฏิกิริยาหรือแอลกอฮอล์เพื่อช่วยในเรื่องอุณหภูมิของปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการสังเคราะห์เมทานอล โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการ



การสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงนั้นอย่างทีกล่าวไว้แล้วว่าจะมีปฏิกิริยาหลักแบ่งได้เป็น 2 ส่วนแบ่งตามหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดที่ผสมกันอยู่ โดยในส่วนแรกเป็นส่วนของการผลิตเมทานอล (สมการที่ 4.5 – 4.7) และในส่วนหลังเป็นการใช้เมทานอลในการเกิดปฏิกิริยาเป็นดีเอ็มอี (สมการที่ 4.8) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในทั้ง 2 ส่วนนั้นจะพบว่าปฏิกิริยา

ในส่วนของการเกิดเป็นเมทานอลนั้นมีหลายขั้นตอนจึงเกิดความยุ่งยากและทำให้อัตราการผลิตนั้นเกิดขึ้นได้ช้ากว่าปฏิกิริยาในส่วนของการดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นเกิดดีเอ็มอีซึ่งจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าเพราะเป็นปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียว ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาในส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลนั้นถือเป็นขั้นควบคุมปฏิกิริยาโดยรวม จากสมการต่างๆ จะพบว่า สมการ 4.6 เป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเอสเทอร์ เอสเตอร์ดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกลายเป็นเมทานอลดังสมการ 4.7 และเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกของเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ดังสมการ 4.8 ในที่สุด โดยตลอดเวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ นั้นจะมีปฏิกิริยาอวตอร์แก๊สซิฟิเคชันสมการ 4.5 เกิดร่วมอยู่ด้วย เช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์เมทานอลแอลกอฮอล์ที่ใช้ในระบบนั้นเพื่อเป็นตัวทำละลายสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งและจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยคือช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันได้โดยง่ายซึ่งปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันนั้นมักเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำและปฏิกิริยานี้เองที่ส่งผลให้การสังเคราะห์ดีเอ็มอีเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำลงด้วย โดยชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีนี้ได้เลือกโดยเน้นเพื่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย ทั้งนี้เนื่องจากหากนำไปใช้ในโรงงานจริงกระบวนการแยกผลิตภัณฑ์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์นั้นมีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูงนั่นเอง

จากรูปที่ 4.17 เป็นการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์ CO:H_2 เท่ากับ 1:1 ในระบบที่มีการเติมเมทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 40 มล. ผลการศึกษาพบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สสารตั้งต้นนั้นมีค่าสูงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 และมีแนวโน้มคงที่เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณร้อยละ 29 เป็นระยะเวลาประมาณ 17 ชั่วโมงและเริ่มตกลงเล็กน้อยเมื่อปลายชั่วโมงที่ 17 ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่มีแนวโน้มคงที่เป็นเวลานานนี้แสดงถึงการเข้าสู่สมดุลและความคงตัวของระบบที่ดี



รูปที่ 4.17 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลท์ (2CuZnO/1HZSM5) 1 กรัม ตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

4.2.2.2 ผลของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ดีเอ็มอีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลท์ (CuZnO/HZSM5) ทำงานร่วมกับตัวทำละลายร่วมเร่งปฏิกิริยานั้น ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ก็มีความสำคัญต่อกระบวนการสังเคราะห์ไม่น้อย ทั้งผลในเรื่องของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาหรือผลในเรื่องของความเร็วของผลิตภัณฑ์ที่เป็นดีเอ็มอี

ตารางที่ 4.9 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกึ่งกะ

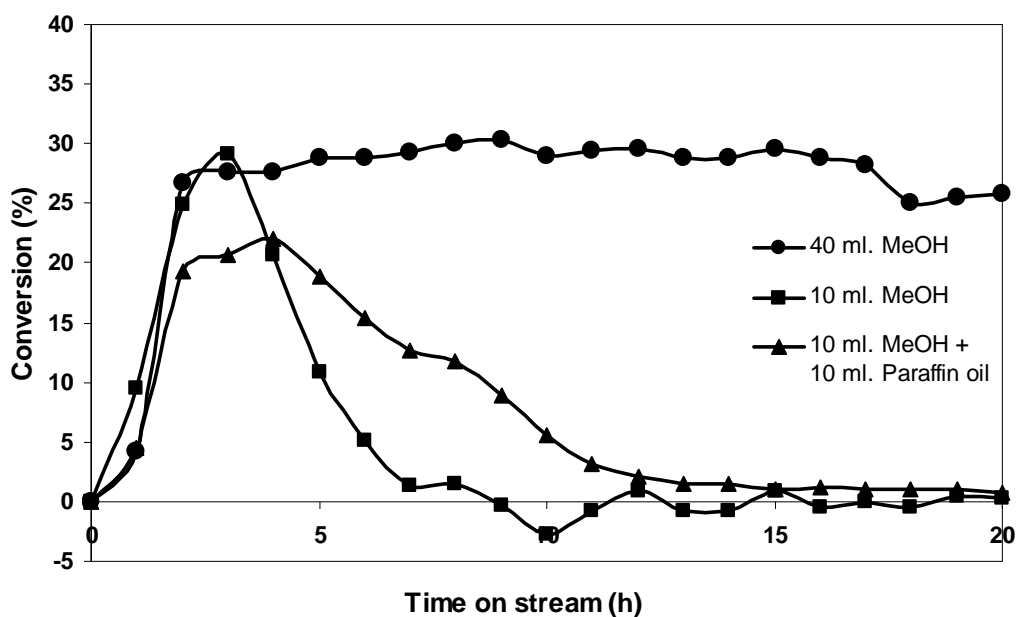
ตัวทำละลาย	ร้อยละการเปลี่ยน CO	ร้อยละการเลือกเกิด		ร้อยละผลได้
		DME	CO ₂	DME
น้ำมันพาราฟิน	1.0	67.0	33.0	0.7
เมทานอล	29.0	69.0	31.0	20.0

จากตาราง 4.9 ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์ CO:H₂ สัดส่วนโดยโมล 1:1 2CuZnO/1HZSM5 ปริมาณ 1 กรัม ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ปริมาณตัวทำละลาย 40 มล. และใช้เวลาในการทดสอบ 20 ชั่วโมง จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้จากการใช้เมทานอลมีค่าสูงถึงประมาณร้อยละ 29 ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนที่ได้จากการใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำมันพาราฟินนั้นมีค่าต่ำมากเพียงร้อยละ 1 เท่านั้น แม้ว่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการหรือดีเอ็มอีอื่นนั้นจะมีค่าใกล้เคียงกันคือมีค่าร้อยละการเลือกเกิดจากการใช้เมทานอลและน้ำมันพาราฟินเท่ากับร้อยละ 69 และ 67 ตามลำดับ แต่ค่าร้อยละผลได้นั้นก็ยังคงมีค่าที่ต่ำมากเพียงร้อยละ 0.7 จากการใช้น้ำมันพาราฟิน ส่วนการใช้เมทานอลได้ร้อยละผลได้มีค่าถึงร้อยละ 20 ค่าร้อยละการเปลี่ยนและค่าร้อยละผลได้ที่ต่ำนั้นไม่ได้เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด เพราะในระบบทั้งสองเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันและปริมาณเท่ากัน จะต่างกันก็แต่เพียงชนิดของตัวทำละลายเท่านั้น ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นและร้อยละผลได้ที่ต่ำจึงเป็นผลมาจากชนิดของตัวทำละลายเท่านั้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากในระบบการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำนี้ต้องการแอลกอฮอล์ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันร่วมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน เมทานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์จึงให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ดี แต่น้ำมันพาราฟินนั้นไม่ได้เป็นแอลกอฮอล์จึงไม่สามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันได้ ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนมีค่าต่ำ แต่ทั้งนี้การใช้ น้ำมันพาราฟินเป็นตัวทำละลายอาจเกิดการสังเคราะห์ดีเอ็มอีในกระบวนการแบบดั้งเดิมที่ไม่ต้องอาศัยแอลกอฮอล์ในการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 4.10 – 4.11 แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ในกระบวนการแบบดั้งเดิมนี้นี้ต้องอาศัยอุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งในภาวะที่เราทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานี้ใช้ อุณหภูมิต่ำเพียง 443 เคลวิน จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้จากการใช้น้ำมันพาราฟินมีค่าต่ำดังผลในตารางที่ 4.9



4.2.2.3 ผลจากปริมาณของตัวทำละลายต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำ

จากรูป 4.18 แสดงให้เห็นว่าการใช้เมทานอลปริมาณ 40 มล. ทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงตั้งแต่ชั่วโมงที่ 2 และมีค่าค่อนข้างคงที่อยู่ที่ร้อยละ 29 โดยประมาณ แต่เมื่อลดปริมาณของตัวทำละลายเมทานอลในระบบลงเหลือ 10 มล. จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนนั้นสูงที่สุดยังคงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 30 ในชั่วโมงที่ 3 แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนนั้นได้กลับลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไปและมีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 9 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลในครั้งแรก (สมการ 4.5 – 4.7) ซึ่งเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์นั้นเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลไปเป็นดีเอ็มอี (สมการ 4.8) ซึ่งเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM5 ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ทำให้ปริมาณของเมทานอลที่ผลิตได้ในสมการ 4.7 นั้นอาจไม่เพียงพอหรือผลิตได้ไม่ทันที่จะนำไปเกิดปฏิกิริยาดีเอ็นเอได้ออกได้ จึงทำให้มีเมทานอลบางส่วนที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในระบบถูกใช้ไปในการเกิดดีไฮเดรชันแทนซึ่งสังเกตได้จากปริมาณของเมทานอลที่หายไปเกือบหมดจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีเมื่อสิ้นสุดการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณตัวทำละลายต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลท์ (2CuZnO/1HZSM5) 1 กรัม (—●— 40 มล. เมทานอล, —■— 10 มล. เมทานอล, —▲— 10 มล. เมทานอล + 10 มล. น้ำมันพาราฟิน)

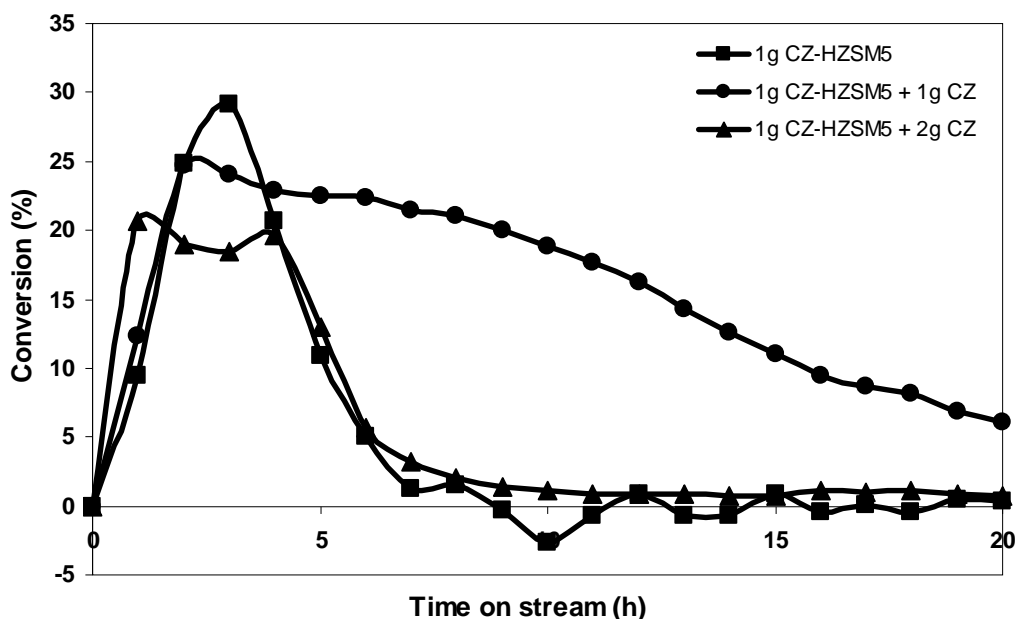
ปริมาณของเมทานอลที่ลดต่ำลงต่ำกว่าระดับของไบพัตในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ไม่สามารถเกิดการปั่นกวน์ให้ส่วนของของแข็งซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ของเหลวซึ่งคือตัวทำละลายและแก๊สซึ่งคือสารตั้งต้นเกิดการสัมผัสกันได้อย่างดีเพียงพอจึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงลดลงดังแสดง ซึ่งการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนที่เกิดขึ้นนี้ย่อมไม่ได้เป็นผลมาจากชนิดของตัวทำละลายอย่างในหัวข้อที่ผ่านมาเพราะเป็นการพิจารณาเฉพาะตัวทำละลายเมทานอลเท่านั้นต่างกันแต่ปริมาณที่น้อยลงจาก 40 มล. เหลือเพียง 10 มล. เมื่อเป็นปัญหาที่ระดับหรือปริมาณของตัวทำละลาย ดังนั้นการทดสอบโดยการเติมน้ำมันพาราฟินลงไปเพื่อรักษาระดับของตัวทำละลายในระบบให้สูงกว่าระดับของไบพัตจึงเกิดขึ้น การเติมน้ำมันพาราฟินเป็นตัวทำละลายที่เติมลงไปนั้นด้วยเหตุว่าน้ำมันพาราฟินไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าร้อยละในระบบจึงไม่เกี่ยวข้องในส่วนของปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองพบว่าระบบมีความคงตัวเพิ่มขึ้นสังเกตได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนที่มีแนวโน้มลดลงที่ช้ากว่าคือค่อยๆ ลดลงจากร้อยละ 22 เหลือประมาณร้อยละ 2 ในเวลา 9 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับการใช้เมทานอล 10 มล. เป็นตัวทำละลายซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนจะลดลงจากร้อยละ 29 จนเข้าใกล้ศูนย์ในเวลาเพียง 6 ชั่วโมง ความคงตัวของระบบที่มากขึ้นนี้เนื่องมาจากปริมาณของตัวทำละลายในระบบที่ยังคงรักษาให้สูงกว่าระดับไบพัตไว้ได้ แต่จากรูปจะเห็นได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนในช่วงแรกนั้นมีค่าลดลงกว่าเดิมถึงร้อยละ 10 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากน้ำมันพาราฟินที่เติมลงไปมีค่าความหนืดค่อนข้างสูงดังแสดงค่าในตารางที่ 4.10 จึงอาจเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์นั้นบางส่วนถูกเคลือบด้วยน้ำมันพาราฟินแก๊สสารตั้งต้นจึงไม่สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเต็มที่

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าความหนืดของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์ดีเอ็มอี [43]

ตัวทำละลาย	ความหนืด (centipoise, cP) ที่ 20°C
น้ำมันพาราฟิน	2.4
เมทานอล	0.745

4.2.2.4 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล (CuZnO) เพื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (CuZnO/HZSM5) ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำ

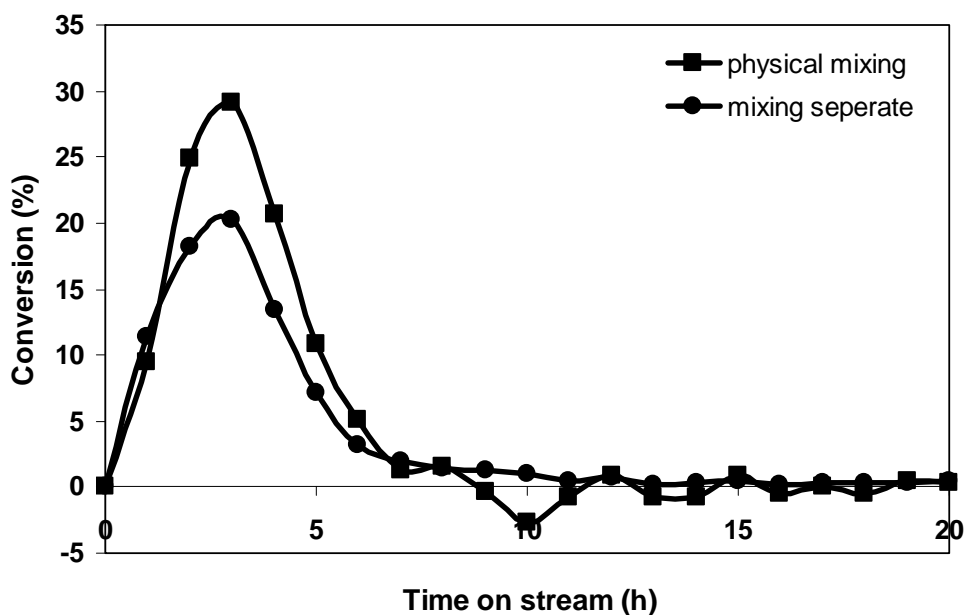
จากที่ได้กล่าวไว้แล้วเรื่องอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 ส่วนของการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงว่าการสังเคราะห์ในส่วนของเมทานอลจะเกิดได้ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นดีเอ็มอี ดังนั้นการจะทำให้ปริมาณเมทานอลในระบบที่ผลิตได้นั้นเพียงพอหรือทันต่อการนำไปเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ดีเอ็มอีนั้นก็คือการทำให้เกิดการสังเคราะห์เมทานอลเกิดได้เร็วขึ้นแนวคิดหนึ่งที่ว่า การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์สำหรับสังเคราะห์เมทานอลเพิ่มลงไปนั้น เพื่อหวังให้เกิดการสังเคราะห์เมทานอลได้มากขึ้นและเพียงพอจึงเกิดขึ้น ผลที่แสดงในรูปที่ 4.19 แสดงให้เห็นว่าการทำงานร่วมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เติมลงไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO/HZSM5 นั้นทำให้ค่าความคงตัวในระบบเพิ่มสูงขึ้นได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ลดลงอย่างช้าๆ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่ได้จะมีค่าอยู่ที่ประมาณร้อยละ 24 ในช่วงเวลาที่ 2 และค่อยๆ ตกลงอย่างช้าๆ จนมีค่าอยู่ที่ประมาณร้อยละ 6 ในช่วงเวลาที่ท้ายของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งถือว่าเป็นแนวโน้มที่ดีขึ้นเมื่อเทียบจากการใช้ CuZnO/HZSM5 ที่ไม่ได้เติม CuZnO ผสมลงไปซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนลดลงจนมีค่าเป็นศูนย์ แต่หากพิจารณาถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เติมลงไปจะพบว่า การเติม CuZnO ลงไปถึง 2 กรัม ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนมีแนวโน้มการลดลงเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับการที่ไม่ได้เติมอะไรลงไปเลยคือ ค่าร้อยละที่ได้มีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 20 ที่ช่วงเวลาที่ 4 ของการเกิดปฏิกิริยาและค่าก็ตกลงจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเวลาผ่านไป 10 ชั่วโมง ปริมาณที่มากเกินไปของ CuZnO ที่เติมลงไปนั้นจะทำให้เกิดความพอดีกับปริมาณของตัวทำละลายเมทานอล 10 มล. ที่มีอยู่ในระบบทำให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นโคลนมากกว่าที่จะเป็น slurry จึงทำให้การปั่นกววนของระบบเกิดได้ไม่สมบูรณ์ แก๊สสารตั้งต้นไม่สามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีเท่าที่ควรจึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นมีค่าต่ำลง



รูปที่ 4.19 ผลของการเติม CuZnO(CZ) เพื่อทำงานร่วมกับ CuZnO/HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวทำละลายเมทานอล 10 มล. (—■— 1g. 2CZ/1HZSM5, —●— 1g. 2CZ/1HZSM5 + 1g. CZ, —▲— 1g. 2CZ/1HZSM5 + 2g. CZ)

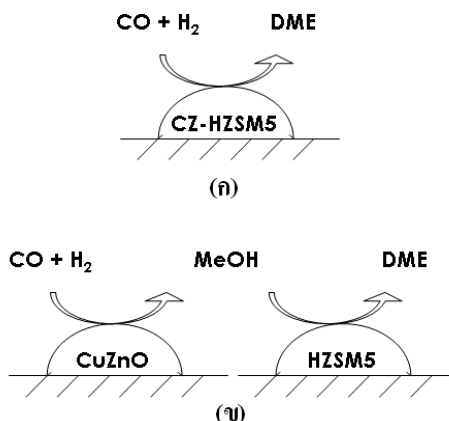
4.2.2.5 ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO กับซีโอไลท์ HZSM5 เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (CuZnO/HZSM5) ในการสังเคราะห์ดีเอ็มอีที่อุณหภูมิต่ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลท์ (CuZnO/HZSM5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูงกว่าการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาปกติ (CuZnO + HZSM5) อีกนัยหนึ่งคือการผสม (CuZnO/HZSM5) จะใช้วิธีการบดผสมเชิงกายภาพซึ่งจะทำการบดผสม CuZnO และ HZSM5 ในสัดส่วนที่ต้องการอย่างละเอียดก่อนจะนำไปคัดขนาดเพื่อทำการรีดิวซ์ร่วมกัน การผสมโดยวิธีนี้จะช่วยให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองอยู่ใกล้ชิดกันมากจนเกือบจะกลายเป็นเนื้อเดียวกัน



รูปที่ 4.20 ผลของวิธีการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO เข้ากับซีโอไลต์ HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวทำละลายเมทานอล 10 มล. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลต์ (2CuZnO/1HZSM5) 1 กรัม (—■— physical mixing, —●— mixing separate)

รูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมแบบกายภาพให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงถึงประมาณร้อยละ 29 ในชั่วโมงที่ 2 ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมแบบธรรมดาจะให้ค่าร้อยละที่ต่ำกว่าคือมีร้อยละการเปลี่ยนอยู่ที่ประมาณร้อยละ 20 เท่านั้น ในชั่วโมงที่ 2 ของการเกิดปฏิกิริยา ก่อนที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนของทั้งคู่จะตกลงจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 10 ชั่วโมง จากผลของปริมาณตัวทำละลายเมทานอลต่ำเพียง 10 มล. การที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนของการใช้ CuZnO/HZSM5 ซึ่งผสมกันโดยวิธีทางกายภาพให้ค่าการเปลี่ยนสูงนั้นเนื่องจากอนุภาคที่ใกล้ชิดกันมากของ CuZnO กับ HZSM5



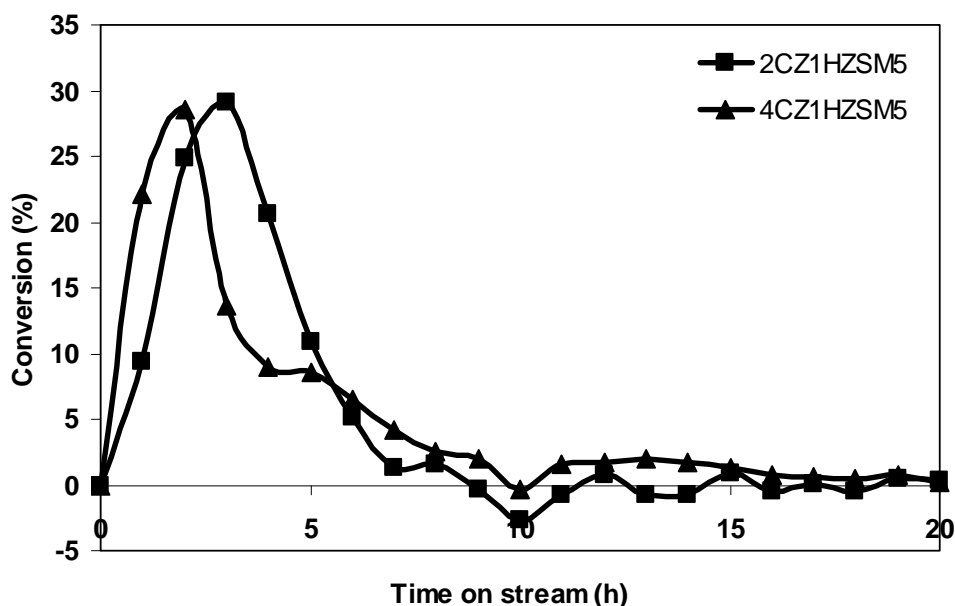
รูปที่ 4.21 ลักษณะจำลองการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ที่มีการผสมกันในสองวิธี (ก) การผสมกันเชิงกายภาพ (ข) การผสมกันแบบแยกผสม

รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและลักษณะการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน พบว่ารูป 4.21 (ก) ซึ่งเป็นการผสมแบบกายภาพนั้นอนุภาคของ CuZnO และ HZSM5 จะอยู่ใกล้กันมากจนเหมือนเป็นอนุภาคเดียวกัน เมื่อเกิดการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นเพื่อมาเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์เป็นเมทานอลบน CuZnO แล้วก็สามารถเกิดการดีไฮเดรชันได้โดยง่ายบนอนุภาคของ HZSM5 ที่อยู่ใกล้ชิดกันนั่นเอง ส่วนการผสมปกติในรูปที่ 4.21 (ข) คือการนำ CuZnO และ HZSM5 ในสัดส่วนที่ต้องการเช่นกันมาผสมกันคร่าวๆ ก่อนใส่ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีหลังจากที่ CuZnO ผ่านการรีดิวซ์มาแล้วเท่านั้นจะพบว่า การผสมแยกกันนี้ทำให้อนุภาคของทั้งสองอยู่ห่างกันมากกว่าการผสมเชิงกายภาพ เมื่อเกิดการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นบน CuZnO เกิดเป็นเมทานอลแล้วจะต้องใช้เวลาอีกเล็กน้อยในการแพร่ของเมทานอลนั้นเพื่อไปเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันบนอนุภาคของ HZSM5 ที่อยู่ห่างไป ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมกันในเชิงกายภาพนั้นมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสารตั้งต้นที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการผสมแบบธรรมดา

4.2.2.6 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ HZSM5

การหาแนวทางในการเพิ่มอัตราการเกิดเป็นเมทานอลในส่วนแรกของปฏิกิริยารวม เพื่อให้ปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้เพียงพอและทันต่อการนำไปใช้ในการเกิดเป็นดีเอ็มอีนั้นยังคงดำเนินต่อไป โดยเรามีแนวคิดที่ทำการปรับสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO กับซีโอไลต์ชนิด

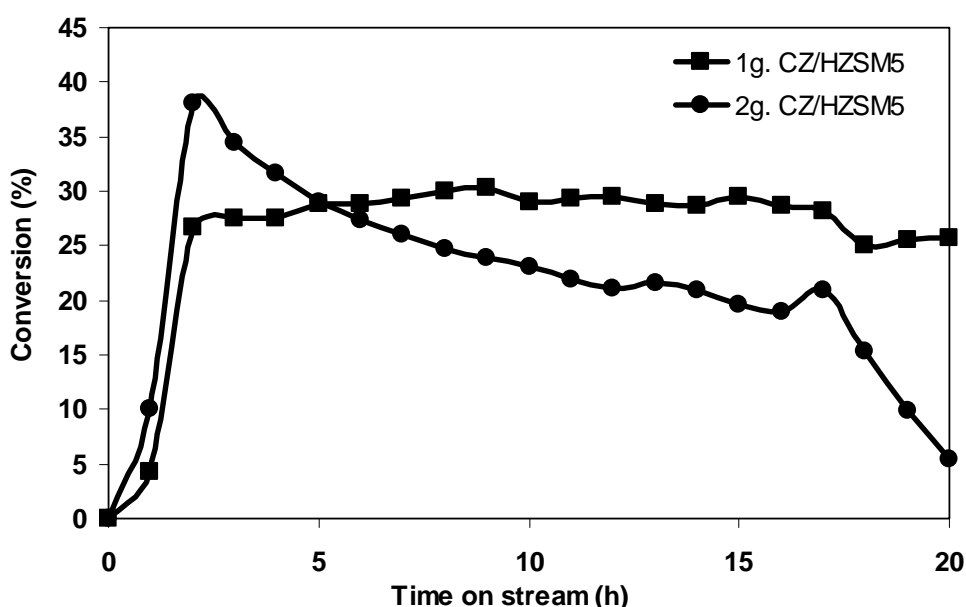
HZSM5 โดยทำการเพิ่มสัดส่วนของ CuZnO และลดสัดส่วนของ HZSM5 จากสัดส่วนของ CuZnO/HZSM5 เท่ากับ 2:1 เปลี่ยนเป็น CuZnO/HZSM5 เท่ากับ 4:1 ผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนแสดงดังรูปที่ 4.22 จากรูปได้แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ต่อซีโอไลต์ที่ต่างกันนั้นมีผลเพียงเล็กน้อยหรือแทบไม่มีผลเลยต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นเมื่อทำการสังเคราะห์ดีเอ็มอี ในภาวะที่ปริมาณของตัวทำละลายในระบบน้อยเพียง 10 มล. สังเกตได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมงมีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกันมาก โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ทั้งสองสัดส่วนมีค่าอยู่ที่ประมาณร้อยละ 29 ใกล้เคียงกัน และแนวโน้มการตกลงของค่าร้อยละดังกล่าวก็ลดลงอย่างรวดเร็วจนเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 10 ชั่วโมงเช่นเดียวกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคของ CuZnO และ HZSM5 ยังคงใกล้เคียงกันอยู่มากเนื่องจากการบดผสมแบบกายภาพนั่นเอง



รูปที่ 4.22 ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO กับ HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดีเอ็มอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวทำละลายเมทานอล 10 มล. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์-ซีโอไลต์ 1 กรัม (■ 2CZ:1HZSM5, ▲ 4CZ:1HZSM5)

นอกจากนั้นแล้วจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.15 เราจะเห็นว่าลักษณะพีคและขนาดพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 สัดส่วนมีลักษณะที่คล้ายกันรวมถึงขนาดผลึกของอนุภาค CuO ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.7 ก็มีค่าใกล้เคียงกันมาก รวมถึงการทดสอบการรีดิวซ์ด้วยเทคนิค TPR ดังรูปที่ 4.16 และการแสดงร้อยละการรีดิวซ์ในตารางที่ 4.8 ซึ่งจะเห็นว่ามึลักษณะการดูดซับที่เหมือนกันและมีค่าร้อยละการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกันมาก จึงส่งผลให้ความแตกต่างกันต่อผลการสังเคราะห์ดีเอ็มอีนั้นเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือแทบไม่เกิดขึ้นเลย

4.2.2.7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM5



รูปที่ 4.23 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CZ/HZSM5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ตลอดระยะเวลา 20 ชั่วโมง จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรงที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 อัตราการไหลแก๊ส 40 มิลลิลิตร/นาที ความดัน 40 บาร์ อุณหภูมิ 443 เคลวิน ตัวทำละลายเมทานอล 40 มล. (—■— 1g. CZ2HZSM5, —●— 2g. CZ2HZSM5)

ผลของการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของการสังเคราะห์ดีเอ็มอีจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ปริมาณ 2 กรัมให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนในช่วงเริ่มต้นที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับร้อยละการเปลี่ยนของการสังเคราะห์

ดีเอ็มอีจากตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ปริมาณ 1 กรัม คือมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงถึงร้อยละ 39 ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณของ CuZnO ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนั้นเพิ่มขึ้นเกือบเท่าตัวจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปในการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์มากขึ้น แต่จากรูปยังพบว่าปริมาณของ HZSM5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเดียวกันที่เพิ่มขึ้นเป็นเท่าตัวก็ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่รวดเร็วมากยิ่งขึ้นเช่นกัน จึงทำให้เมื่อเวลาผ่านไปค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กลับมีแนวโน้มลดลงด้วย แต่อย่างไรก็ตามการลดลงนั้นเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยซึ่งหากมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นความคงตัวในระบบการสังเคราะห์ดีเอ็มอีน่าจะมีแนวโน้มที่ดีขึ้นตามมา

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้แยกการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ซึ่งในส่วนแรกคือส่วนของการศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์เมทานอลและในส่วนที่สองจะเป็นการศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมและภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) ซึ่งจากงานวิจัยสามารถกล่าวโดยสรุปได้ดังนี้

5.1.1 การสังเคราะห์เมทานอล

การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ร้อยละ 5 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase ในระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิต่ำ พบว่าทั้งที่อุณหภูมิ 170 และ 200 องศาเซลเซียส การสังเคราะห์เมทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับนั้นให้ผลที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ ทั้งนี้เนื่องจากการมีตัวรองรับช่วยเกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้นของโลหะว่องไวทำให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสที่ใช้ในการดูดซับแก๊สสารตั้งต้นนั้นมีค่าสูงตามไปด้วย โดยจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO (สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 1) นั้นให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ดีที่สุด และเมื่อทำการเปรียบเทียบกันเองระหว่างชนิดของสารละลายเกลือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO โดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะพบว่าชนิดของสารละลายที่แตกต่างกันนั้นส่งผลต่อขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิวสัมผัสที่แตกต่างกันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายเกลือแอสิตเดอให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงที่สุดซึ่งการทดสอบพื้นที่ผิวสัมผัส BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีพื้นที่ผิวที่มากที่สุดด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO มาเป็นพื้นฐานเพื่อการพัฒนาในด้านอื่นๆ ให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีขึ้น แต่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ที่เตรียมจากสารละลายเกลือไนเตรดมาใช้แม้สารละลายเกลือไนเตรดจะไม่ได้ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงที่สุดในบรรดาสารละลายเกลือด้วยกัน แต่ก็ได้ค่าการเปลี่ยนที่มีค่าสูงพอควรและมีราคาที่เหมาะสมในการทดลอง

การสังเคราะห์เมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase นั้นพบว่าชนิดของสารละลายแอลกอฮอล์ส่งผลอย่างมากกับความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายที่ส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ทำปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ทั้งนี้

เนื่องจากค่าความหนืดที่ต่ำของแอลกอฮอล์ที่ไม่ขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับ แก๊สสารตั้งต้น 5% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ นอกจากนี้แล้วการสังเคราะห์

เมทานอลในระบบกะยังพบว่าการเติม ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวมเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 15 ยิ่งไปกว่านั้นการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นถึงร้อยละ 22 ในระบบกึ่งกะยังพบว่าไม่เพียงแต่เซอร์โคเนียที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO แล้วทำให้ค่าการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น แพลเลเดียมเองก็ช่วยให้การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน

5.1.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี) ในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์นั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CuZnO/HZSM5 (สัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 2) ที่เตรียมโดยวิธีบดผสมทางกายภาพเป็นหลัก เนื่องจากเป็นการทำงานร่วมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเป็นดีเอ็มอี การสังเคราะห์จะเป็นระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิต่ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry phase โดยเราพบว่า ชนิดของตัวทำละลายในระบบนอกจากจะมีความสำคัญกับความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีความสำคัญต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย การใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายในระบบได้ค่าการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นที่สูงถึงร้อยละ 29 และยังส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเพียงดีเอ็มอีเป็นผลิตภัณฑ์หลักไม่มีผลิตภัณฑ์ปนเปื้อนอื่นใดที่มาจาก การเปลี่ยนแปลงของตัวทำละลาย นอกจากนี้ปริมาณที่ลดลงจาก 40 มล. เป็น 10 มล. ของตัวทำละลายดังกล่าวยังส่งผลให้ความคงตัวในระบบลดลงอย่างเห็นได้ชัด การพยายามเพิ่มตัวทำละลายชนิดอื่นที่เป็นตัวทำละลายเฉื่อย เช่น น้ำมันพาราฟินลงไปในระบบเพื่อเพิ่มปริมาณของตัวทำละลายนั้นส่งผลต่อความคงตัวในระบบที่ดีขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ความคงตัวในระบบที่ลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาในส่วนของการสังเคราะห์เมทานอลนั้นเกิดได้ช้ากว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจึงอาจทำให้มีการนำเมทานอลในส่วนของตัวทำละลายในระบบมาใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันป็นดีเอ็มอีจึงทำให้ปริมาณตัวทำละลายในระบบลดลงการเข้าสัมผัสกันของแก๊สสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดได้ยากขึ้น การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล 1 กรัม เข้าไปโดยตรงพบว่าช่วยให้ความคงตัวในระบบที่มีการใช้ตัวทำละลาย 10 มล. ดีขึ้น นอกจากนี้ผลของการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

CuZnO/HZSM5 เป็น 2 กรัม ช่วยให้ค่าการเปลี่ยนแก๊สสารตั้งต้นเพิ่มสูงขึ้นในช่วงแรกแต่ลดลงในช่วงหลังทั้งนี้อาจเกิดจากผลของการสังเคราะห์เมทานอลไม่ทันต่อการเกิดเป็นดีเอ็มอี

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในส่วนของ การสังเคราะห์เมทานอลนั้นควรมีการพัฒนาโดยเน้นที่ชนิดของโลหะเติมแต่งซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีขึ้น เช่น ทอง (Au) แกลเลียม (Ga) อินเดียม (In) เป็นต้น เพื่อเหมาะสมกับการใช้เพื่อสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่สูงซึ่งมักมาจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลซึ่งถือเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่ดีอย่างหนึ่ง ส่วนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในขั้นตอนเดียวจากแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำควรมีการพัฒนาในส่วนของความคงตัวในระบบและค่าการเปลี่ยนที่อาจเพิ่มสูงขึ้นได้จากชนิดของซีโอไลต์อื่นๆ รวมถึงการหาแนวทางในการกำจัดน้ำซึ่งเป็นตัวการที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาอวเตอ์แกซิฟิเพื่อลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกินพอซึ่งจะเกิดจากปฏิกิริยาดังกล่าว อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ทั้งเมทานอลและไดเมทิลอีเทอร์นั้นควรได้รับการพัฒนาไปพร้อมกันเพราะถือเป็นการสนับสนุนให้มีการใช้พลังงานทดแทนที่ดี อีกทั้งยังควรมองไปในแนวทางของการนำไปใช้ได้จริงในเชิงพาณิชย์เพื่อการพัฒนาที่ยั่งยืนต่อไป

รายการอ้างอิง

- [1.] Pengmei, L., Zhenhong, Y., Chuangzhi, W., Longlong, M., Yong, C., and Noritatsu, T. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. Energy Conversion and Management 48 (2007): 1132–1139.
- [2.] Maschio, G., Lucchesi, A., and Stoppato, G. Production of syngas from biomass. Bioresource technology 48 (1994): 119 – 126.
- [3.] <http://www.vcharkarn.com/varticle/37774>.
- [4.] <http://www.vcharkarn.com/varticle/37452>.
- [5.] http://www.vrclassiccar.com/content/sub_energy.php.
- [6.] Satterfield, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 2nd ed. USA: McGraw-Hill, 1991.
- [7.] Probst, Ronald F. and Hick Edwin R. Synthetic fuels. 1st ed. McGraw-Hill, 1982.
- [8.] Campbell, Ian M. Biomass, Catalyst and liquid fuels. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1983.
- [9.] Reubroycharoen, P., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. Development of a new low-temperature methanol synthesis process. Catalysis Today 89 (2004): 447–454.
- [10.] Liu, X.M., Lu, G.Q., Yan, Z.F., and Beltramini, J. Recent Advance in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003): 6518-6530.
- [11.] Shiraz petrochemical complex, Operating and technical data of methanol plant, Shiraz, Iran, 2004.
- [12.] Herman, R.G., Klier, K., Simmons, G.W., Finn, B.P., Bulko, J.B., and Kobylinski, T.P. Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. Journal of catalysis 56 (1979): 408.
- [13.] Tsubaki, N., Ito, M.i, and Fujimoto, K. A New Method of Low-Temperature Methanol Synthesis. Journal of Catalysis 197 (2001): 224 – 227.

- [14.] Rahimpour, M.R. A two-stage catalyst bed concept for conversion of carbon dioxide into methanol. Fuel Processing Industry 89 (2008): 556 – 566.
- [15.] สุรางคนา หัตถ์. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [16.] มนตรี ทองคำ. การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์และไอโซพาราฟินจากแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแคปซูล. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [17.] Fleisch, T. Move on dimethyl ether case is building for DME as clean diesel fuel. Diesel Prog. Engines Drives. 1 (1995): 42-45.
- [18.] Ohno, Y. Recent situation and future development of DME direct synthesis technology. Japan, NKK Corporation.
- [19.] Ohno, Y., Komoto, M., and Adachi, Y. New –Alternative Fuel Technology for Clean Environment and Sustainable Development. International Development Engineering Society Japan, 1998.
- [20.] Wilson, R. DME shows promise as drop-in replacement for diesel fuel. Diesel Prog. Engines Drives 1 (1995): 108-109.
- [21.] Ohno, Y., Inoue, N., Ogawa, T., Ono, M., Shikada, T., Hayashi, H. Slurry phase synthesis and utilization of dimethyl ether. NKK Tech. Rev (2001): 85.
- [22.] Mii, T., and Hirotsu, K. Economic evaluation of a jumbo DME plant. Toyo Engineering Cooperation (TEC) chiba, Japan.
- [23.] http://www_vcharkarn_com-uploads-101-102046_jpg.
- [24.] Brown, D.M.; Bhatt, B.L.; Hsuing, T.H.; Lewnard, J.J.; Waller, F.J. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas. Catalysis Today 8 (1991): 279-304.
- [25.] Lewnard, J.; Hsuing, T.; White, J.; Brown, D. Single-step synthesis of dimethyl ether in slurry reactor. Chem. Eng. Sci 45 (1990): ISCRE 11.
- [26.] Bell, W., Chang, C., Shinnar, R. Method for Generating Power upon Demand. U.S. Patent 4, 341, 069, 1982.

- [27.] Lee, S. Dimethyl ether synthesis process, Final Report, Project 317-6, EPRI TR-100246, Electric Power Research Institute: Palo Alto, CA, Feb 1992.
- [28.] <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/StdAtlas.htm>.
- [29.] Yang, C., Ma, Z., Zhao, N., Wei, W., Hu, T., and Sun, Y. Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. Catalysis Today 115 (2006): 222-227.
- [30.] Yang, R., Yu, X., Zhang, Yi., Li, W., Tsubaki, N. A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂. Fuel 87 (2008): 443-450.
- [31.] Bao, J., Liu, Z., Zhang, Y., and Tsubaki, N. Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis. Catalysis Communications 9 (2008): 913-918.
- [32.] Hu, B., and Fujimoto, K. High-performance Cu/MgO-Na catalyst for methanol synthesis via ethyl formate. Applied Catalysis A: General 346 (2008): 174-178.
- [33.] Zhai, X., Shamoto, J., Xie, H., Tan, Y., Han, Y., and Tsubaki, N. Study on the deactivation phenomena of Cu-based catalyst for methanol synthesis in slurry phase. Fuel 87 (2008): 430-434.
- [34.] Wang, D., Han, Y., Tan, Y., and Tsubaki, N. Effect of H₂O on Cu-based catalyst in one-step slurry phase dimethyl ether synthesis. Fuel Processing Technology 90 (2009): 446-451.
- [35.] Mpela, A., Hildebrandt, D., Glasser, D., Scurrill, M.S., Hutchings, G.J. Low-pressure Methanol/Dimethylether Synthesis from Syngas on Gold-based Catalysts. Gold Bulletin 40/3 (2007): 219-224.
- [36.] Mao, D., Xia, J., Chen, Q., and Lu G. Highly effective conversion of syngas to dimethyl ether over the hybrid catalysts containing high-silica HMCM-22 zeolites. Catalysis Communications 10 (2009): 620-624.
- [37.] Jin, D., Zhu, B., Hou, Z., Fei, J., Lou, H., and Zheng, X. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts. Fuel 86 (2007): 2707-2713.

- [38.] Sai Prasad, P.S., Bae, J.W., Kang, S.H., Lee, Y.J., Jun, K.W. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-A₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites. Fuel Processing Technology 89 (2008): 1281–1286.
- [39.] แม้น อมรสิทธิ์และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
- [40.] ชนากานต์ ภูวพิทยานนท์. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มาก. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [41.] Robert H. P. and Don W. G. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7st ed. McGraw-Hill, 1999.
- [42.] Li, X. Q., Chen, L. T., Jie, Y. Y. Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether. Journal of Fuel Chemistry and Technology 36 (2008): 176-180.
- [43.] http://www.engineersedge.com/fluid_flow/fluid_data.htm.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์

ภาวะการทดลอง สัดส่วนแก๊สสังเคราะห์ CO/CO₂/H₂/Ar = 32/5/60/3
 อัตราการไหลสารตั้งต้น 20 มล./นาที่
 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Zr-CuZnO ปริมาณ 3 กรัม
 ปริมาณตัวทำละลายไอโซโพรพานอล 25 มิลลิลิตร
 อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส
 ความดัน 5 เมกกะปาสคาล

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCD

ตารางที่ ก1 แก๊สสารตั้งต้น CO/CO₂/H₂/Ar = 32/5/60/3 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส	
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
1	2179.1	5793.4	55971.9	9925.0	9.66	1.71
2	2160.0	5829.4	56110.8	10013.6	9.63	1.72
3	2187.6	5923.3	56155.6	9834.2	9.48	1.66
AVG					9.59	1.70

ตารางที่ ก2 แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เมทานอลหลังเกิดปฏิกิริยาที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส	
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
0	1844.9	5912.6	55399.3	7201.7	9.37	1.22
1	1973.5	6054.7	54803.5	7252.1	9.05	1.20
2	2060.8	5866.4	48042.0	10995.5	8.19	1.87
3	2083.2	5789.8	40638.0	16692.4	7.02	2.88
4	2210.8	5901.0	38131.5	20497.3	6.46	3.47
5	2132.7	6173.6	38882.4	23320.1	6.30	3.78

ตารางที่ ก2 แก๊สผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เมทานอลหลังเกิดปฏิกิริยาที่ชั่วโมงต่างๆ (ต่อ)

ชั่วโมง	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส	
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar	CO ₂ /Ar
6	2124.6	6677.4	41498.6	22774.9	6.21	3.41
7	2167.4	6955.4	43546.3	22568.9	6.26	3.24
8	2157.8	7286.5	45657.7	21649.5	6.27	2.97
9	2130.0	7650.1	47421.1	20878.1	6.20	2.73
10	2077.3	7894.0	48349.0	20123.9	6.12	2.55
11	2143.9	8154.2	49327.9	20078.6	6.05	2.46
12	2170.5	8406.2	49871.3	19244.5	5.93	2.29
13	2127.3	8431.9	50065.5	19009.1	5.94	2.25
14	2077.0	8864.1	50892.9	18152.3	5.74	2.05
15	2121.1	8835.4	50452.9	18767.6	5.71	2.12
16	2104.9	9041.6	50649.8	18365.4	5.60	2.03
17	2145.1	9195.8	50865.3	17891.2	5.53	1.95
18	2101.6	9452.7	51108.9	17622.4	5.41	1.86
19	2090.6	9428.1	50898.1	18081.7	5.40	1.92
20	2132.6	9479.4	50843.8	18796.4	5.36	1.98

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ FID

ตารางที่ ก3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจากเครื่องปฏิกรณ์และส่วนที่ควบแน่นเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์	พื้นที่	
	Reactor	ColdTrap
C ₂ H ₅ OH	842834.8	15447857.6
CH ₃ OH	44532249.8	1983296.0
HCOOC ₃ H ₇	695752.9	41988.8

2. ข้อมูลการทดลองการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์

ภาวะการทดลอง

สัดส่วนแก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4

อัตราการไหลสารตั้งต้น 40 มล./นาที่

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnO/HZSM5 ปริมาณ 1 กรัม

ปริมาณตัวทำละลายเมทานอล 40 มิลลิลิตร

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ความดัน 4 เมกกะปาสคาล

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ TCD

ตารางที่ ก4 แก๊สสารตั้งต้น CO/H₂/Ar = 48/48/4 ก่อนทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	พื้นที่			สัดส่วนแก๊ส
	H ₂	Ar	CO	CO/Ar
1	1205	7015	78678	11.22
2	1183	7010	78653	11.22
3	1202	6970	78667	11.29
AVG				11.24

ตารางที่ ก5 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar
1	1196.8	6711.5	72242.1	2470.6	10.76
2	1182.1	5930.2	48838.0	19595.7	8.24
3	1254.0	5654.2	46048.2	20941.3	8.14
4	1202.0	5446.0	44348.3	21052.4	8.14
5	1207.0	5378.4	43056.5	21763.6	8.01
6	1224.3	5265.9	42131.9	22138.0	8.00
7	1222.1	5226.9	41514.9	22241.4	7.94
8	1203.6	5218.6	41087.0	21962.4	7.87
9	1263.6	5232.5	40949.4	22465.0	7.83
10	1227.8	5128.0	40913.9	22432.3	7.98

ตารางที่ ก5 แก๊สผลิตภัณฑ์ TCD จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ (ต่อ)

ชั่วโมง	พื้นที่				สัดส่วนแก๊ส
	H ₂	Ar	CO	CO ₂	CO/Ar
11	1219.1	5168.5	41010.5	22265.0	7.93
12	1222.2	5198.5	41153.8	22160.0	7.92
13	1198.3	5176.4	41446.7	22240.2	8.01
14	1204.9	5227.4	41858.8	22167.8	8.01
15	1133.7	5265.3	41690.3	22083.9	7.92
16	1241.1	5240.4	41966.8	21976.6	8.01
17	1256.1	5197.1	41914.4	21959.3	8.06
18	1228.9	5274.1	44430.4	21454.7	8.42
19	1242.4	5289.6	44254.8	20731.3	8.37
20	1173.8	5253.7	43825.9	20420.8	8.34

ข้อมูลจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ FID

ตารางที่ ก6 แก๊สผลิตภัณฑ์ FID จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆ

ชั่วโมง	พื้นที่		
	CO ₂	DME	MeOH
1	12107905.1	82659331.2	37563384.2
2	119851405.6	76828474.5	54641873.3
3	125765493.8	189041195.7	45742252.9
4	128686310.7	246637260.6	39157796.9
5	134319505.9	284522814.3	36408692.0
6	135073406.2	325153189.6	32475148.6
7	135541590.4	355325448.2	29295150.3
8	135690772.9	376865137.7	26745652.1
9	135014183.7	383715727.3	24692993.3
10	134576602.3	390605137.7	23391945.9
11	133923906.0	391486991.7	20301868.4

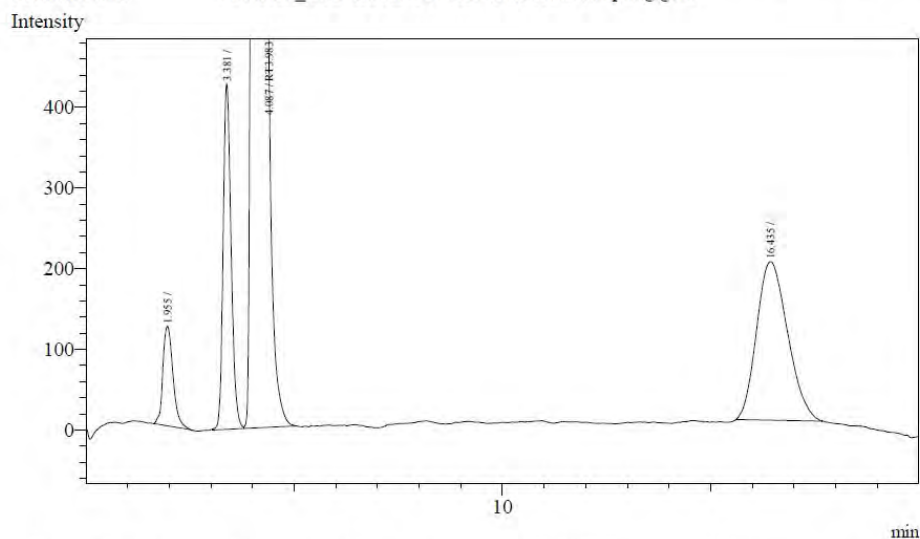
ชั่วโมง	พื้นที่		
	CO ₂	DME	MeOH
12	132651534.5	394886414.8	20338078.3
13	132768607.6	394041485.1	15014250.6
14	132069219.9	396094336.6	12919191.3
15	131679643.9	405222817.1	12162601.6
16	132050498.8	405408328.5	9563896.9
17	132573120.8	409416051.9	5548721.2
18	123426630.4	394320966.8	1314226.2
19	123462456.1	399043911.7	1934182.1
20	123653375.3	436782099.3	3542406.0

3. โครมาโตแกรมจากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

แก๊สสังเคราะห์ CO/CO₂/H₂/Ar = 32/5/60/3

Analysis Date & Time : 20/5/2551 16:52:56
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\thesis\Data_GCsolution\MeOH_TCD\2008May\L20May08-1Cu_5%200_isoPrOH\5-CC
 Method Name : D:\Tam_TCD\H2 Ar CO CH4 CO2 Auto sampling.gcm



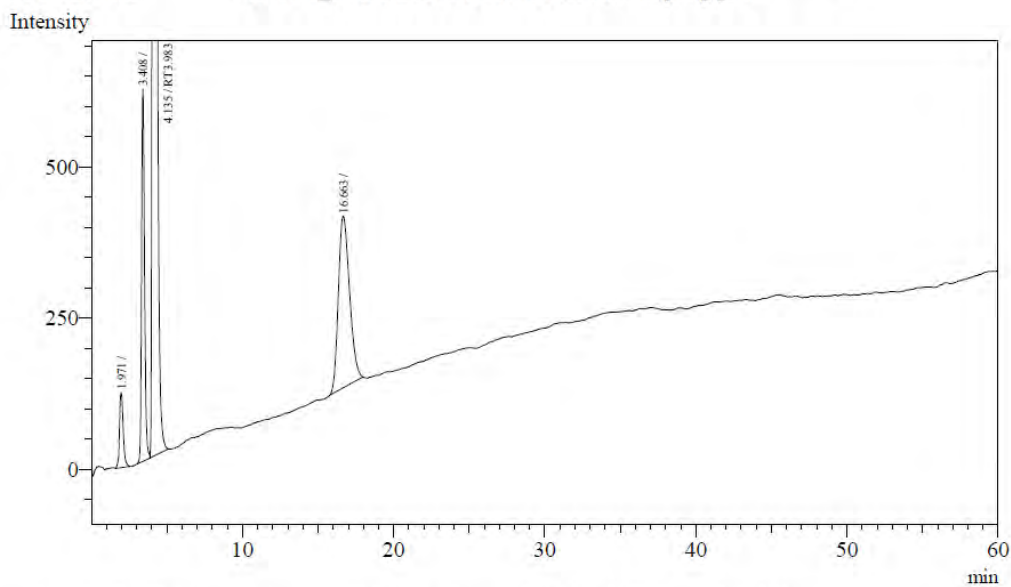
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.955	2092	123	0.000				
2	3.381	5653	425	0.000				
3	4.087	56586	3163	0.000	%	V	2	RT3.983
4	16.435	10093	196	0.000				
Total		74424	3907					

เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
1.955	2092	H ₂
3.381	5653	Ar
4.087	56686	CO
16.435	10093	CO ₂

ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการสังเคราะห์เมทานอล

Analysis Date & Time : 22/12/2550 11:58:50
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\Documents and Settings\SOM\Desktop\L21Dec07\syngas021.gcd
 Method Name : D:\Tam_TCD\H2 Ar CO CH4 CO2 Auto sampling.gcm

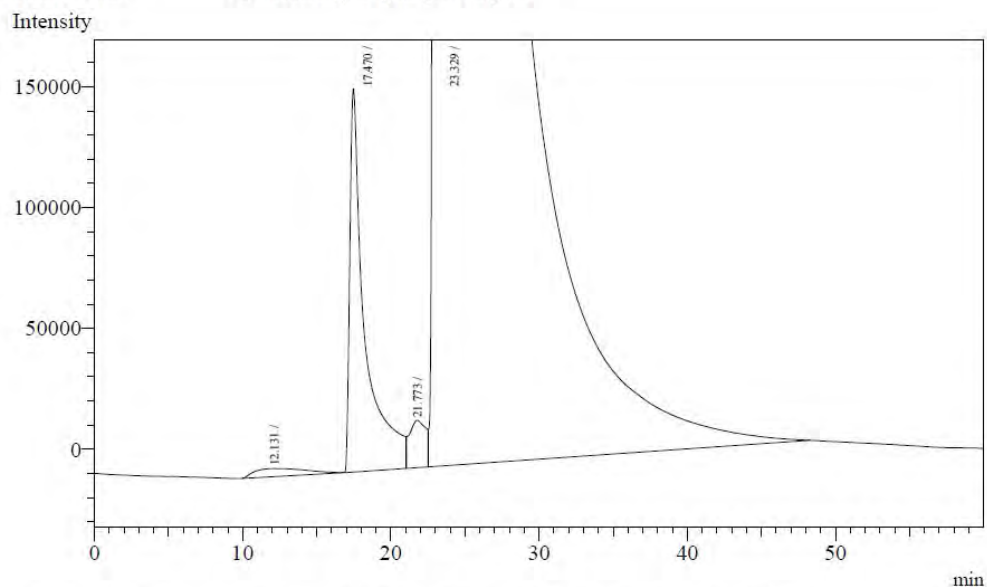


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	1.971	2103	123	0.000			
2	3.408	8342	606	0.000			
3	4.135	51617	2884	0.000 %	V	2 RT3.983	
4	16.663	14511	283	0.000			
Total		76573	3896				

เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
1.971	2103	H ₂
3.408	8342	Ar
4.135	51617	CO
16.663	14511	CO ₂

ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์เมทานอล (cold trap)

Analysis Date & Time : 20/2/2551 13:52:11
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name : 21Dec07C170-0.05Zr-co
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume :
 ISTD Amount :
 Data Name : D:\Tarn\21Dec07C170-0.05Zr-co.gcd
 Method Name : D:\Tarn\PQ+PQ single run.gcm



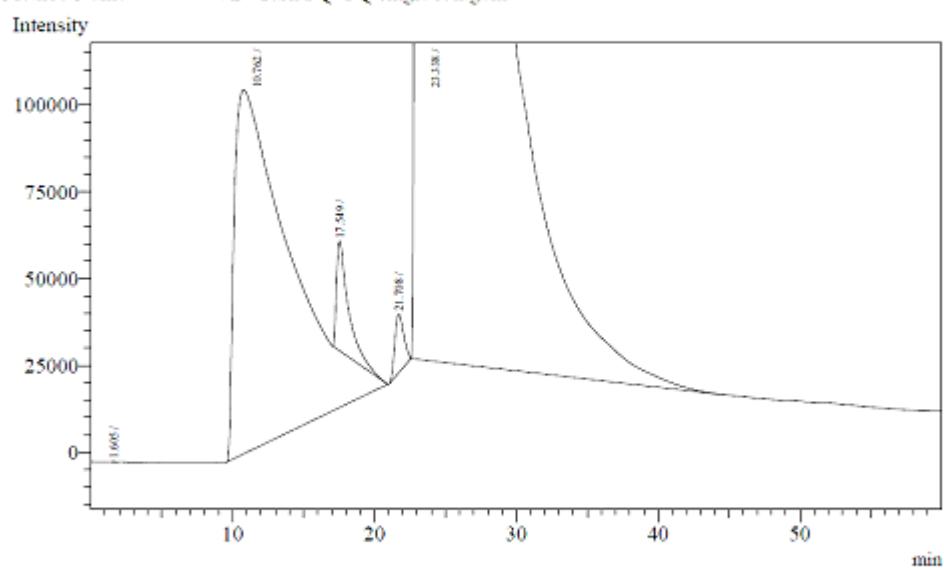
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	12.131	796766	3346	0.157			
2	17.470	11280824	158517	2.225			
3	21.773	1481139	19583	0.292	V		
4	23.329	493546562	4055882	97.326	SV		
Total		507105291	4237328				

เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
12.131	796766	CH ₃ OH
17.470	11280824	C ₂ H ₅ OH
21.773	1481139	CH ₃ COCH ₃
23.329	493536562	HCOOC ₃ H ₇

ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์เมทานอล (reactor)

Analysis Date & Time : 20/2/2551 12:45:12
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name : 21Dec07R170-0.05Zr-co
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume :
 ISTD Amount :

Data Name : D:\Tara\21Dec07R170-0.05Zr-co.gcd
 Method Name : D:\Tara\PQ+PQ single run.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	10.762	28203336	104811	6.045		S		
2	17.549	1866660	31653	0.400		T		
3	21.708	729642	16942	0.156				
4	23.338	435746392	4019550	93.398				
Total		466547250	4173108					

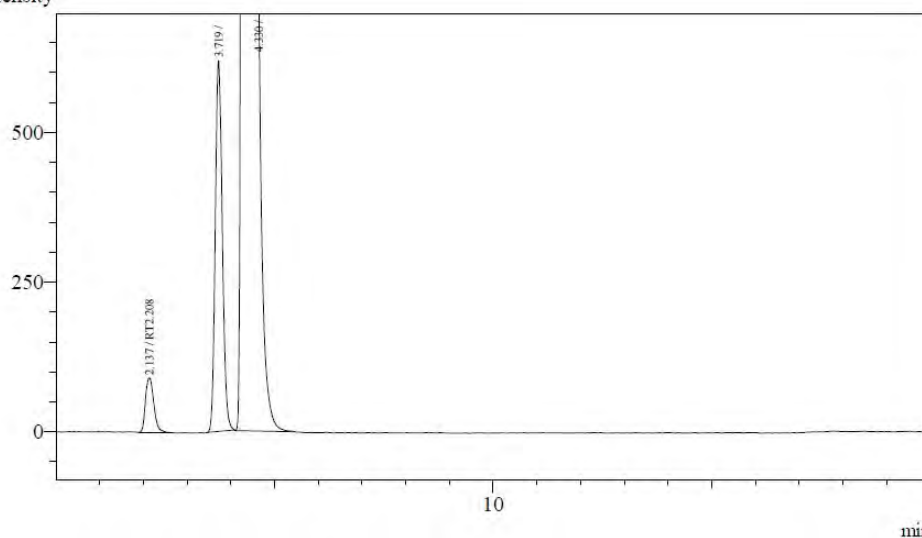
เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
10.762	28203336	CH ₃ OH
17.549	1866660	C ₂ H ₅ OH
21.708	729642	CH ₃ COCH ₃
23.338	435746392	HCOOC ₃ H ₇

แก๊สสังเคราะห์ CO/H₂/Ar = 48/48/4

Analysis Date & Time : 17/11/2551 15:39:19
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\thesis\Data_GCsolution\DME_TCD\Nov08\17Nov081C1ZH21_m40_170_40\syngas03.
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Tui\Nov08\17Nov081C1ZH21_m40_17040\Syngas.gcm

Intensity



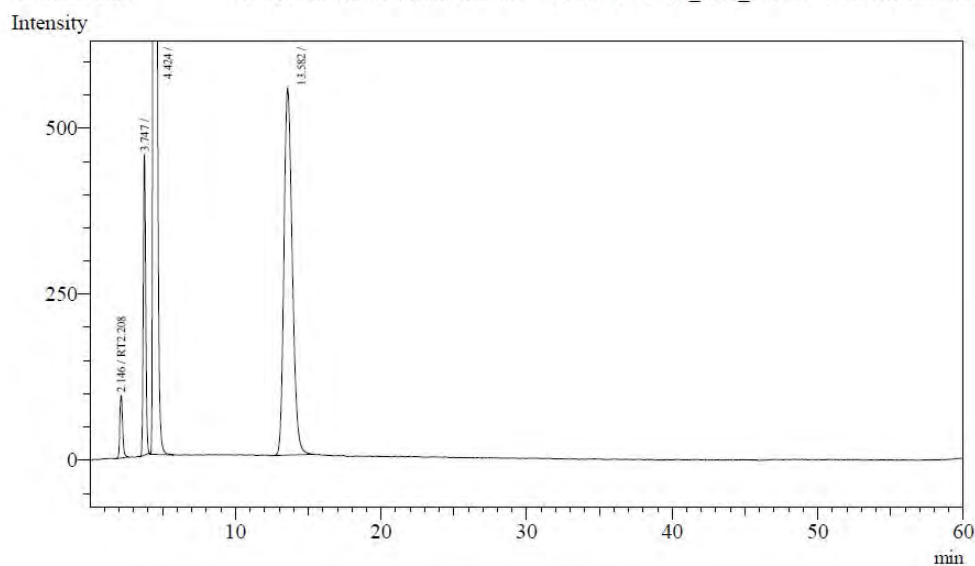
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.137	1202	91	0.000	%	1	RT2.208
2	3.719	6970	615	0.000			
3	4.330	78667	4801	0.000			
Total		86839	5507				

เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
2.137	1202	H ₂
3.719	6970	Ar
4.330	78667	CO

ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (TCD)

Analysis Date & Time : 18/11/2551 9:47:33
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\thesis\Data_GCsolution\DME_TCD\Nov08\17Nov081C1ZH21_m40_170_40\1C1Z2HZ
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Tui\Nov08\17Nov081C1ZH21_m40_17040\H2 Ar CO CH4 CO2.gcm



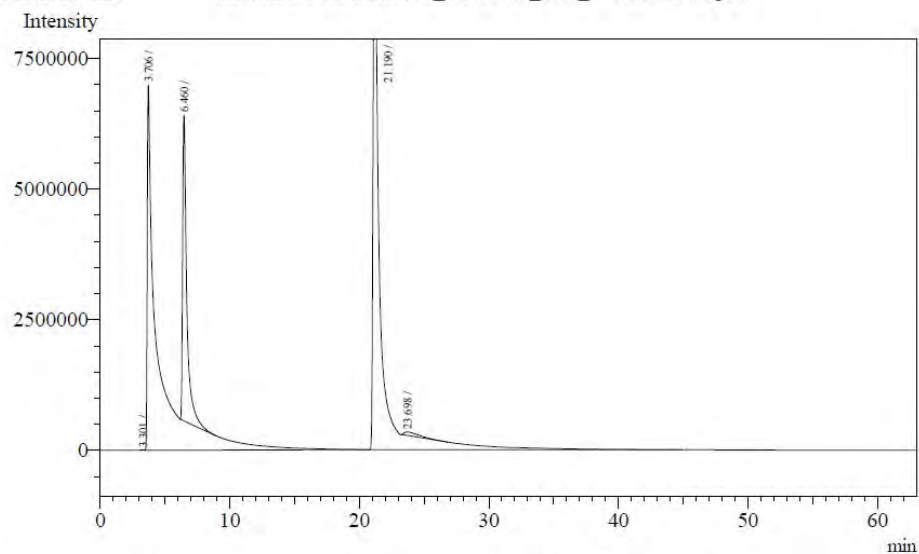
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	2.146	1256	93	0.000	%		1	RT2.208
2	3.747	5197	445	0.000				
3	4.424	41914	2832	0.000				
4	13.582	21959	552	0.000				
Total		70326	3922					

เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
2.146	1256	H ₂
3.747	5197	Ar
4.424	41914	CO
13.582	21959	CO ₂

ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (FID)

Analysis Date & Time : 18/11/2551 10:35:13
 User Name : Admin
 Vial# : 0
 Sample Name :
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :

Data Name : D:\thesis\Data_GCsolution\DME_FID\NoV08\17Nov08_1C1ZH21_m40_170\1C1Z2HZ1_
 Method Name : D:\Tui\Nov08\17Nov08_1C1ZH12_m40_170\DME rxn.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name
1	3.301	2753	307	0.000			
2	3.706	412473381	6998746	42.965	S		
3	6.460	132573121	5853918	13.809	T		
4	21.190	409416052	10111400	42.647	S		
5	23.698	5548721	65453	0.578	T		
Total		960014028	23029824				

เวลา (min)	พื้นที่ (mmole/min)	สารเคมี
3.301	2753	H ₂
3.706	412473381	CO
6.460	132573121	CO ₂
21.190	409416052	CH ₃ OCH ₃
23.698	5548721	CH ₃ OH

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์เมทานอล

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

<u>ข้อมูล</u>	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	เท่ากับ 79.55
	มวลโมเลกุลซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	เท่ากับ 81.39
	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O, 99%)	เท่ากับ 232.59
	มวลโมเลกุลซิงค์ไนเตรตไนเตรต (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 98%)	เท่ากับ 297.47
	มวลโมเลกุลโซเดียมคาร์บอเนต (Na ₂ CO ₃ , 100%)	เท่ากับ 105.99
<u>กำหนดให้</u>	ตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยโมลของ CuO:ZnO เท่ากับ 1:1	
	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม (CuO/ZnO)	

สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรต ซิงค์ไนเตรต และ โซเดียมคาร์บอเนตดังสมการ ก1



คอปเปอร์ 1 โมล : ซิงค์ 1 โมล เท่ากับ คอปเปอร์ออกไซด์ 1 โมล : ซิงค์ออกไซด์ 1 โมล

ดังนั้น น้ำหนักรวม คือ $79.55 + 81.39 = 160.94$ กรัม

$$\text{สัดส่วนมวล CuO} = 79.55/160.94 = 0.4943$$

$$\text{สัดส่วนมวล ZnO} = 81.39/160.94 = 0.5057$$

จากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม ต้องใช้

$$\text{CuO } 4.943 \text{ กรัมต่อ ZnO } 5.057 \text{ กรัม}$$

$$\text{คิดเป็น CuO } 0.0621 \text{ โมลต่อ ZnO } 0.0621 \text{ โมล}$$

$$(\text{จาก น้ำหนักกรัม/มวลโมเลกุล} = \text{น้ำหนักโมล})$$

- เตรียม CuO 0.0621 โมล จาก Cu(NO₃)₂·2.5H₂O ปริมาณ 14.5979 กรัม

$$(\text{จากน้ำหนักโมล CuO} * \text{มวลโมเลกุล Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} / \text{ร้อยละความบริสุทธิ์} = 0.0621 * 232.59 / 0.99)$$

- เตรียม ZnO 0.0621 โมล จาก Zn(NO₃)₂·6H₂O ปริมาณ 18.8605 กรัม

$$\text{(จากน้ำหนักโมล ZnO * มวลโมเลกุล Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O / ร้อยละความบริสุทธิ์} = 0.0621 * 297.47 / 0.98)$$

สำหรับปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตดังสมการ (1ข) จะใช้ 2 โมล ต่อ 1 โมล คอปเปอร์และ 1 โมล ซิงค์ที่ใช้ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.1243 โมล ดังนั้น

- เตรียม Na_2CO_3 0.1243 โมล จาก Na_2CO_3 ปริมาณ 13.1714 กรัม

$$\text{(จากน้ำหนักโมล Na}_2\text{CO}_3 * \text{มวลโมเลกุล Na}_2\text{CO}_3 / \text{ร้อยละความบริสุทธิ์} = 0.1243 * 105.99 / 1)$$

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียบนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (Zr-CuZnO) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

<u>ข้อมูล</u>	มวลโมเลกุลเซอร์โคเนียม (Zr)	เท่ากับ 91.22
	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ (CuOZnO)	เท่ากับ 160.94
	มวลโมเลกุลคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ (CuZnO)	เท่ากับ 144.94
	มวลโมเลกุลเซอร์โคเนียมไนเตรด ($\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr}$)	เท่ากับ 231.23
<u>กำหนดให้</u>	ตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยโมล CuO:ZnO เท่ากับ 1:1	
	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม (CuO/ZnO)	
	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ Zr เท่ากับ ร้อยละ 0.5	

ปริมาณ CuOZnO 10 กรัม คิดเป็น CuZnO 9.0058 กรัม

$$\text{(จากน้ำหนัก CuOZnO * มวลโมเลกุล CuZnO / มวลโมเลกุล CuOZnO} = 10 * 144.94 / 160.94)$$

$$\text{สัดส่วนมวล Zr} = 0.5 / (100 - 0.5) = 0.005025$$

ดังนั้น โมลเซอร์โคเนียมที่ใช้ เท่ากับ 0.000496 โมล มีค่าเท่ากับ โมล $\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr}$

$$\text{(จากสัดส่วนมวล Zr / มวลโมเลกุล Zr * จากน้ำหนัก CuZnO} = 0.005025 * 91.22 / 9.0058)$$

- เตรียม Zr 0.000496 โมล จาก $\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr}$ ปริมาณ 0.1147 กรัม

$$\text{(จากน้ำหนักโมล Zr * มวลโมเลกุล N}_2\text{O}_7\text{Zr} = 0.000496 * 231.23)$$

3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้น

- ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์

$$\%CO = \frac{(CO/Ar)_{in} - (CO/Ar)_{out}}{(CO/Ar)_{in}} \times 100$$

$$\%CO = \frac{(9.59)_{in} - (5.36)_{out}}{(9.59)_{in}} \times 100 \quad \text{ที่เวลา 20 ชั่วโมง}$$

$$\%CO = 44.07\%$$

- ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$\%CO_2 = \frac{(CO_2/Ar)_{in} - (CO_2/Ar)_{out}}{(CO_2/Ar)_{in}} \times 100$$

$$\%CO_2 = \frac{(1.70)_{in} - (1.98)_{out}}{(1.70)} \times 100$$

$$\%CO_2 = -16.84\%$$

- ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนรวม

$$\%TotalCarbon = \frac{[(\%CO)_{conv.} \times (\%CO)_{syngas}] + [(\%CO_2)_{conv.} \times (\%CO_2)_{syngas}]}{[(\%CO) + (\%CO_2)_{syngas}]}$$

$$\%TotalCarbon = \frac{[(44.07) \times (30.5)] + [(-16.84) \times (5)]}{[(30.5) + (5)]}$$

$$\%TotalCarbon = 35.49\%$$

4. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เมทานอล

$$\% \text{Selectivity} = \frac{(\text{Cmmole} - \text{of} - \text{wanted} - \text{product})}{(\text{Cmmole} - \text{of} - \text{all} - \text{products})} \times 100$$

$$\text{Cmmole} - \text{of} - \text{product} = \frac{(\text{FIDarea})_{\text{product}}}{(\text{FIDarea})_{\text{std}}} \times \text{number} - \text{of} - \text{C} - \text{in} - \text{product} \times (\text{Cmmole})_{\text{std}}$$

สารมาตรฐาน (internal standard, std) คือ เอทานอล (C₂H₅OH) ปริมาณ 0.2 ไมโครลิตร คิดเป็นโมลคาร์บอนเท่ากับ

$$(\text{Cmmole})_{\text{std}} = \frac{\left[\frac{(\text{volume})_{\text{std}}}{(\text{Density})_{\text{std}}} \right]}{(\text{MW})_{\text{std}}} \times \text{number} - \text{of} - \text{C} - \text{in} - \text{std} \times 1000$$

$$(\text{Cmmole})_{\text{std}} = \frac{\left[\frac{(0.2 \times 0.001) \text{ml}}{(790) \text{ml} / \text{min}} \right]}{(46.07) \text{mol} / \text{g}} \times 2 \times 1000 = 6.86 \text{Cmmol}$$

- Cmmole ของ CH₃OH

จากเครื่องปฏิกรณ์

$$\text{Cmmole} - \text{of} - \text{CH}_3\text{OH} = \frac{(\text{FIDarea})_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(\text{FIDarea})_{\text{std}}} \times \text{number} - \text{of} - \text{C} - \text{in} - \text{CH}_3\text{OH} \times (\text{Cmmole})_{\text{std}}$$

$$\text{Cmmole} - \text{of} - \text{CH}_3\text{OH} = \frac{44532249.8}{842834.8} \times 1 \times 6.86$$

$$\text{Cmmole} - \text{of} - \text{CH}_3\text{OH} = 362.41 \text{Cmmole}$$

จากส่วนควบแน่น

$$\text{Cmmole} - \text{of} - \text{CH}_3\text{OH} = \frac{(\text{FIDarea})_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(\text{FIDarea})_{\text{std}}} \times \text{number} - \text{of} - \text{C} - \text{in} - \text{CH}_3\text{OH} \times (\text{Cmmole})_{\text{std}}$$

$$Cmmole - of - CH_3OH = \frac{1983296.0}{15447857.6} \times 1 \times 6.86$$

$$Cmmole - of - CH_3OH = 0.88 Cmmole$$

- Cmmole ของ $HCOOC_3H_7$

จากเครื่องปฏิกรณ์

$$Cmmole - of - HCOOC_3H_7 = \frac{(FIDarea)_{HCOOC_3H_7}}{(FIDarea)_{std}} \times number - of - C - in - HCOOC_3H_7 \times (Cmmole)_{std}$$

$$Cmmole - of - HCOOC_3H_7 = \frac{695752.9}{842834.8} \times 1 \times 6.86$$

$$Cmmole - of - HCOOC_3H_7 = 5.66$$

จากส่วนควบแน่น

$$Cmmole - of - HCOOC_3H_7 = \frac{(FIDarea)_{HCOOC_3H_7}}{(FIDarea)_{std}} \times number - of - C - in - HCOOC_3H_7 \times (Cmmole)_{std}$$

$$Cmmole - of - HCOOC_3H_7 = \frac{41988.8}{15447857.6} \times 1 \times 6.86$$

$$Cmmole - of - HCOOC_3H_7 = 0.02$$

ดังนั้น $\% Selectivity = \frac{(Cmmole - of - wanted - product)}{(Cmmole - of - all - products)} \times 100$

- %Selectivity ของ CH_3OH

$$\% Selectivity - of - CH_3OH = \frac{(Cmmole - of - CH_3OH)}{(Cmmole - of - all - products)} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity - of - } CH_3OH = \frac{(362.41 + 0.88)}{[(362.41 + 0.88) + (5.66 + 0.02)]} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity - of - } CH_3OH = 98.46\%$$

- %Selectivity ของ $HCOOC_3H_7$

$$\% \text{ Selectivity - of - } HCOOC_3H_7 = \frac{(\text{Cmmole - of - } HCOOC_3H_7)}{(\text{Cmmole - of - all - products})} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity - of - } HCOOC_3H_7 = \frac{(5.66 + 0.02)}{[(362.41 + 0.88) + (5.66 + 0.02)]} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity - of - } HCOOC_3H_7 = 1.54\%$$

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์/HZSM-5 (CuZnO/HZSM5) สำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (ดีเอ็มอี)

กำหนดให้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนโดยโมล CuO:ZnO เท่ากับ 1:1

สัดส่วนโดยน้ำหนักของ CuZnO:HZSM5 เท่ากับ 2:1

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม (CuZnO/HZSM5)

จาก น้ำหนักรวม คือ CuOZnO 1 กรัม + HZSM5 1 กรัม = 3 กรัม

สัดส่วนมวล CuOZnO = $2/3 = 0.6667$

สัดส่วนมวล HZSM5 = $1/3 = 0.3333$

ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 กรัม (CuZnO/HZSM5) ต้องใช้

CuOZnO 6.667 กรัมต่อ HZSM5 3.333 กรัม

2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สสารตั้งต้น

- ร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO = \frac{(CO/Ar)_{in} - (CO/Ar)_{out}}{(CO/Ar)_{in}} \times 100$$

$$\%CO = \frac{(11.24)_{in} - (8.34)_{out}}{(11.24)_{in}} \times 100$$

ที่เวลา 20 ชั่วโมง

$$\%CO = 25.79\%$$

3. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์

$$\%Selectivity = \frac{(area - of - wanted - product)}{(area - of - all - products)} \times 100$$

$$\text{Area-of-product} = \frac{(FIDarea)_{product}}{(FIDarea)_{std} \times \text{number-of-C-in-product}} \times \%CH_4\text{-in-syngas}$$

สารมาตรฐาน (standard gas, std) คือ มีเทน (CH₄) ปริมาณ 10% ในแก๊สสังเคราะห์

- พื้นที่ของ CO₂

$$\text{Area-of-CO}_2 = \frac{(FIDarea)_{CO_2}}{(FIDarea)_{std} \times \text{number-of-C-in-CO}_2} \times 10$$

$$\text{Area-of-CO}_2 = \frac{123653375.3}{292819910.82 \times 1} \times 10$$

$$\text{Area-of-CO}_2 = 4.222$$

- พื้นที่ของ CH₃OH

$$\text{Area-of-CH}_3\text{OH} = \frac{(FIDarea)_{CH_3OH}}{(FIDarea)_{std} \times \text{number-of-C-in-CH}_3\text{OH}} \times 10$$

$$\text{Area-of-CH}_3\text{OH} = \frac{3542406.0}{292819910.82 \times 1} \times 10$$

$$\text{Area-of-CH}_3\text{OH} = 0.121$$

- พื้นที่ของ CH₃OCH₃

$$\text{Area-of-CH}_3\text{OCH}_3 = \frac{(FIDarea)_{CH_3OCH_3}}{(FIDarea)_{std} \times \text{number-of-C-in-CH}_3\text{OCH}_3} \times 10$$

$$\text{Area-of-CH}_3\text{OCH}_3 = \frac{436782099.3}{292819910.82 \times 2} \times 10$$

$$\text{Area-of-CH}_3\text{OCH}_3 = 7.458$$

ดังนั้น
$$\% \text{Selectivity} = \frac{(\text{area of wanted product})}{(\text{area of all products})} \times 100$$

- %Selectivity ของ CO_2

$$\% \text{Selectivity of } \text{CO}_2 = \frac{(\text{area of } \text{CO}_2)}{(\text{area of all products})} \times 100$$

$$\% \text{Selectivity of } \text{CO}_2 = \frac{(4.222)}{(4.222 + 0.121 + 7.458)} \times 100$$

$$\% \text{Selectivity of } \text{CO}_2 = 35.8$$

- %Selectivity ของ CH_3OH

$$\% \text{Selectivity of } \text{CH}_3\text{OH} = \frac{(\text{area of } \text{CH}_3\text{OH})}{(\text{area of all products})} \times 100$$

$$\% \text{Selectivity of } \text{CH}_3\text{OH} = \frac{(0.121)}{(4.222 + 0.121 + 7.458)} \times 100$$

$$\% \text{Selectivity of } \text{CH}_3\text{OH} = 1.0$$

- %Selectivity ของ CH_3OCH_3

$$\% \text{Selectivity of } \text{CH}_3\text{OCH}_3 = \frac{(\text{area of } \text{CH}_3\text{OCH}_3)}{(\text{area of all products})} \times 100$$

$$\% \text{Selectivity of } \text{CH}_3\text{OCH}_3 = \frac{(7.458)}{(4.222 + 0.121 + 7.458)} \times 100$$

$$\% \text{Selectivity of } \text{CH}_3\text{OCH}_3 = 63.2$$

ภาคผนวก ง

ผลการทดลอง

ตาราง ง1 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายตั้งต้น	ตัวทำละลาย	แก๊สสารตั้งต้น	ร้อยละการเปลี่ยน		
				CO	CO ₂	คาร์บอนรวม
Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	39.19	-3.26	33.22
Cu/Cr ₂ O ₃	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	12.36	-32.57	6.03
pure Cu	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	12.8	-48.7	4.1
Cu/ZnO	คลอไรด์	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	38.97	-1.01	33.34
Cu/ZnO	แอสซีเตท	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	45.80	1.28	39.53
Cu/ZnO	ไนเตรด	เฮกซานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	27.37	17.37	25.97
Cu/ZnO	ไนเตรด	เอทีลินไกลคอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	9.68	-9.42	6.99
Cu/ZnO	ไนเตรด	กลีเซอรอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	15.54	-30.01	0.45
0.5%Zr-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	39.98	-2.44	34.01
5%Zr-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	36.35	4.63	31.88

ตาราง ง1 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบบึงกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายตั้งต้น	ตัวทำละลาย	แก๊สสารตั้งต้น	ร้อยละการเปลี่ยน		
				CO	CO ₂	คาร์บอนรวม
Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	15%CO ₂ in CO/H ₂	29.82	6.14	21.64
0.5%Zr-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	15%CO ₂ in CO/H ₂	30.88	4.56	21.53
0.5%Pd-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	15%CO ₂ in CO/H ₂	34.89	7.62	25.20
Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	22%CO ₂ in CO/H ₂	26.59	-1.27	13.54

เวลาที่ใช้ = 20 ชม.; ความดัน = 50 บาร์; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 3 กรัม; ปริมาณตัวทำละลาย = 25 มล.; อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น = 20 มล./นาที่

ตาราง ง2 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบบึงกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายตั้งต้น	ตัวทำละลาย	แก๊สสารตั้งต้น	ร้อยละการเปลี่ยน		
				CO	CO ₂	คาร์บอนรวม
Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	-28.99	50.19	63.17
Cu/Cr ₂ O ₃	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	7.34	13.78	8.25
pure Cu	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	4.59	5.00	4.65
Cu/ZnO	คลอไรด์	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	60.99	-14.93	50.30
Cu/ZnO	แอสซีเตท	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	53.56	-23.07	42.76
0.5%Zr-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	59.59	-45.35	44.81
5%Zr-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	5%CO ₂ in CO/H ₂	52.60	-32.09	40.67
Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	15%CO ₂ in CO/H ₂	43.24	4.64	29.52
0.5%Zr-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	15%CO ₂ in CO/H ₂	48.41	2.78	32.19
0.5%Pd-Cu/ZnO	ไนเตรด	ไอโซโพรพานอล	15%CO ₂ in CO/H ₂	55.52	-9.96	32.25

เวลาที่ใช้ = 20 ชม.; ความดัน = 50 บาร์; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 3 กรัม; ปริมาณตัวทำละลาย = 25 มล.; อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น = 20 มล./นาที

ตาราง ง3 การสังเคราะห์เมทานอลในระบบกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	แก๊สสารตั้งต้น	ร้อยละการเปลี่ยน		
		CO	CO ₂	คาร์บอนรวม
Cu/ZnO (ไนเตรด)	5%CO ₂ in CO/H ₂	38.2	-141.7	12.8
0.5%Zr-Cu/ZnO (im.)	5%CO ₂ in CO/H ₂	36.1	-124.6	13.5
0.5%Pd-Cu/ZnO (im.)	5%CO ₂ in CO/H ₂	25.9	-146.4	1.6
0.5%Pt-Cu/ZnO (im.)	5%CO ₂ in CO/H ₂	-10.2	-1.1	-8.9
Cu/ZnO (ไนเตรด)	10%CO ₂ in CO/H ₂	27.6	-49.9	7.6
0.5%Zr-Cu/ZnO (im.)	10%CO ₂ in CO/H ₂	27.9	-39.5	10.5
0.5%Pd-Cu/ZnO (im.)	10%CO ₂ in CO/H ₂	27.2	-44.0	8.9
0.5%Pt-Cu/ZnO (im.)	10%CO ₂ in CO/H ₂	0.2	-45.5	-11.6
Cu/ZnO (ไนเตรด)	15%CO ₂ in CO/H ₂	15.1	-15.5	4.2
0.5%Zr-Cu/ZnO (im.)	15%CO ₂ in CO/H ₂	19.3	-18.8	5.7
0.5%Pd-Cu/ZnO (im.)	15%CO ₂ in CO/H ₂	-0.4	-73.2	-26.3
0.5%Pt-Cu/ZnO (im.)	15%CO ₂ in CO/H ₂	1.2	-18.2	-5.7

เวลาที่ใช้ = 2 ชม.; ความดัน = 30 บาร์; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 กรัม; ปริมาณตัวทำละลาย = 20 มล.

ตาราง ง4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา		ปริมาณตัวทำละลาย		ร้อยละการเปลี่ยน CO
	ตัวเร่งปฏิกิริยา	(กรัม)	ตัวทำละลาย	(มล.)	
2CuZnO/1HZSM5		1	เมทานอล	40	29.0
2CuZnO/1HZSM5		1	น้ำมันพาราฟิน	40	1.00
2CuZnO/1HZSM5		1	เมทานอล + น้ำมันพาราฟิน	10 + 10	0.77
2CuZnO/1HZSM5		1	เมทานอล	10	0.31
2CuZnO/1HZSM5 ¹		1	เมทานอล	10	0.40
4CuZnO/1HZSM5		1	เมทานอล	10	0.26
2CuZnO/1HZSM5 + CuZnO ²		1 + 1	เมทานอล	10	6.09
2CuZnO/1HZSM5 + CuZnO ²		1 + 2	เมทานอล	10	0.72
2CuZnO/1HZSM5		2	เมทานอล	40	5.52

เวลาที่ใช้ = 20 ชม.; ความดัน = 40 บาร์; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; อัตราการไหลแก๊สสารตั้งต้น = 40 มล./นาที่; ผสม CZ/HZSM5 ด้วยวิธีทางกายภาพ

¹ผสม CZ/HZSM5 ด้วยวิธีบดผสมแยก

²CuZnO สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพรพิมาน ศรีสัตบุษย์ เกิดเมื่อวันที่ 12 ตุลาคม พ.ศ. 2527 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2552