

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา



นางสาวสุรางคณา หัตถ์ถิ

สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5074-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL OVER γ -Al₂O₃ CATALYST



Miss Surangkana Hattee

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-5074-9

| | |
|-------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา แกมมา-อะลูมินา |
| โดย | นางสาวสุรางคณา หัตถ์ |
| สาขาวิชา | เคมีเทคนิค |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ |

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมณะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบุญ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุรางคณา หัตถ์ดี : การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา.(SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL OVER γ - Al_2O_3 CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์, 102 หน้า. ISBN 974-17-5074-9

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลโดยการเกิดปฏิกิริยาดิวาเลนต์บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเพื่อนำผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้แทนเชื้อเพลิงดีเซลต่อไป โดยในการทดลองได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

จากการทดลองพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าให้ผลเป็นแนวโน้มเดียวกัน คือทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้น แต่ผลเนื่องจากความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้ามีอิทธิพลน้อยกว่า คือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอล ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ผลเนื่องจากขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตรจะให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลสูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร โดยภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง คือที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนเมทานอลที่ 0.0315 โมลต่อนาที และตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร ปริมาณ 1 กรัม ให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเป็น 88.13% องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส 44.07% และองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส 11.87%

ผลของการศึกษาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าการทดลองที่ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร ให้ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) 20.09 kcal/mol และที่ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 18.72 kcal/mol โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา คือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีส่วนขั้นตอนการแพร่ผ่านของแก๊สไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อผู้นิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4472469023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: METHANOL DEHYDRATION / DME / γ -Al₂O₃

SURANGKANA HATTEE : SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM METHANOL
OVER γ -Al₂O₃ CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. THARAPONG
VITIDSANT Ph.D., 102 pp. ISBN 974-17-5074-9

This research studied the possibility of synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol by dehydration reaction over γ -Al₂O₃ catalyst in fixed-bed reactor. The DME product can be used as diesel fuel. The effects of temperature, methanol concentration feed, particle size of catalyst and catalyst loading on methanol conversion and rate of reaction were investigated. From the result, it was found that the increasing of temperature and methanol concentration feed enhanced methanol conversion. The conversion depended on temperature more than methanol concentration feed. The particle size of catalyst between 0.15-0.25 mm achieve higher methanol conversion than 2 mm. At optimum condition [T= 330 °C, methanol feed rate = 0.0315 mol/min and catalyst loading (0.15-0.25 mm) 1 g], the result was found methanol conversion of 88.13% (DME composition = 44.07% and methanol composition = 11.87%).

From the result of kinetic study, the activation energy (Ea) of reaction with catalyst size of 2 mm was 20.09 kcal/mol and with catalyst size of 0.15-0.25 mm was 18.72 kcal/mol.

From the criteria of Weisz-Prater, it was found that internal diffusion had no effect on rate of reaction. This indicated that the chemical reaction was the controlling step of the reaction.

Department Chemical Technology
Field of study Chemical Technology
Academic year 2003

Student's signature.....
Advisor's signature.....
Co-advisor's signature.....

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

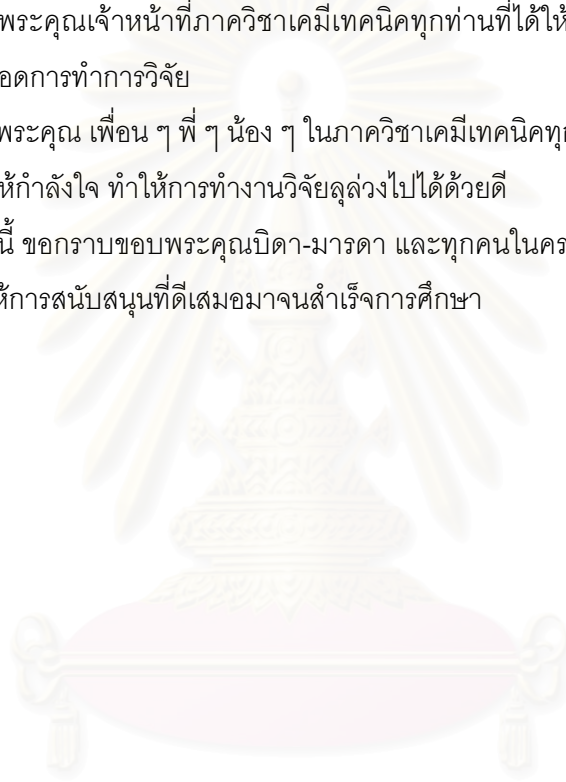
ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตตานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำการวิจัย

ขอขอบพระคุณ พี่น้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ | ช |
| สารบัญตาราง..... | ญ |
| สารบัญรูป | ฎ |
| บทที่ | |
| 1. บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 2 |
| 1.4 ขั้นตอนการวิจัย..... | 2 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| 2. วารสารปริทรรศน์..... | 4 |
| 2.1 ไดมัลติมีเดีย..... | 4 |
| 2.2 เมทานอล | 5 |
| 2.2.1 สมบัติทางกายภาพ | 5 |
| 2.2.2 สมบัติทางเคมี | 6 |
| 2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... | 9 |
| 2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์..... | 10 |
| 2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน..... | 13 |
| 2.3.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล..... | 16 |
| 2.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม | 19 |
| 2.4.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในโรงงานอุตสาหกรรม | 19 |
| 2.4.2 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ | 20 |
| 2.5 การประยุกต์ใช้ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องยนต์ดีเซล..... | 21 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี..... | 22 |
| 2.6.1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 23 |
| 2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ..... | 24 |
| 2.7 ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี..... | 27 |
| 2.7.1 กฎอัตราเร็ว | 28 |
| 2.7.2 อันดับของปฏิกิริยา..... | 29 |
| 2.7.3 ค่าคงที่อัตราเร็ว | 30 |
| 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 31 |
| 3. อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง..... | 36 |
| 3.1 อุปกรณ์การทดลอง..... | 36 |
| 3.2 สารตั้งต้น และสารเคมีที่ใช้..... | 43 |
| 3.3 วิธีการทดลอง | 43 |
| 4. การทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง..... | 46 |
| 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... | 46 |
| 4.2 ผลของความเข้มข้นเมทานอลที่ป้อนเข้าต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์..... | 54 |
| 4.3 ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์..... | 62 |
| 4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์..... | 64 |
| 4.5 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล..... | 65 |
| 4.6 การศึกษากลไก และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล โดยใช้ แบบจำลอง ของ Langmuir-Hinshelwood..... | 71 |
| 4.7 การศึกษาผลของการแพร่ผ่านต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา | 76 |
| 4.8 การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยต่างประเทศ | 77 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 5. สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ..... | 78 |
| 5.1 ข้อเสนอสรุปผลการวิจัย..... | 78 |
| 5.1.1 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์..... | 78 |
| 5.1.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... | 79 |
| 5.1.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล..... | 80 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 80 |
| รายการอ้างอิง..... | 81 |
| ภาคผนวก..... | 84 |
| ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง..... | 85 |
| ภาคผนวก ข ผลการทดลอง..... | 88 |
| ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณ..... | 96 |
| ภาคผนวก ง ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี..... | 100 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... | 102 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์ และสารเชื้อเพลิงอื่นๆ..... | 1 |
| ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล..... | 6 |
| ตารางที่ 2.3 สมการการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของ การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ | 10 |
| ตารางที่ 2.4 สมการการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยา methane reforming | 14 |
| ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ | 20 |
| ตารางที่ 2.6 ตัวรองรับชนิดต่างๆ ตามพื้นที่ผิว | 26 |
| ตารางที่ 2.7 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด-เบส..... | 27 |
| ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ที่อุณหภูมิต่างๆ | 54 |
| ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา อันดับการเกิดปฏิกิริยา และค่าพลังงาน กระตุ้นที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร | 70 |
| ตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา อันดับการเกิดปฏิกิริยา และค่าพลังงาน กระตุ้นที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร | 70 |
| ตารางที่ ก1 : ตารางแสดงข้อมูลของการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของ เมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา γ -Al ₂ O ₃ 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที | 84 |
| ตารางที่ ก2 : ตารางแสดงข้อมูลของการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของ เมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา γ -Al ₂ O ₃ 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที | 85 |
| ตารางที่ ก3 : ตารางแสดงข้อมูลของการทดลองการแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาด 2 มิลลิลิตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส..... | 86 |
| ตารางที่ ก4 : ตารางแสดงข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร..... | 86 |
| ตารางที่ ก5 : ตารางแสดงข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร | 86 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

| | |
|--|----|
| ตารางที่ ข1 : ตารางแสดงผลการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของ เมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที | 87 |
| ตารางที่ ข2 : ตารางแสดงผลการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของ เมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตรอัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที | 89 |
| ตารางที่ ข3 : ตารางแสดงผลการทดลองการแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาด 2 มิลลิลิตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที และความเข้มข้น เมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส | 91 |
| ตารางที่ ข4 : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ของเมทานอล เมื่อมีการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอล ป้อนเข้า ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร | 91 |
| ตารางที่ ข5 : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ของเมทานอล เมื่อมีการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอล ป้อนเข้า ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร | 92 |
| ตารางที่ ข6 : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่า Φ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร | 93 |
| ตารางที่ ข7 : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่า Φ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร | 94 |
| ตารางที่ ค1 : แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส | 99 |

สารบัญภาพ

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 2.1 สารตั้งต้น และการนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์..... | 9 |
| รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ 280 °C , 50 atm..... | 12 |
| รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์..... | 13 |
| รูปที่ 2.4 การเกิดปฏิกิริยา Auto-thermal reforming ของมีเทน..... | 14 |
| รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ | 15 |
| รูปที่ 2.6 ลักษณะการจุดติดของของผสมไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และน้ำ | 17 |
| รูปที่ 2.7 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล..... | 17 |
| รูปที่ 2.8 DME formation by protonation of hydroxyl group. | 18 |
| รูปที่ 2.9 DME formation by coordination with Lewis site. | 18 |
| รูปที่ 2.10 Cyclic transition state for DME formation..... | 18 |
| รูปที่ 2.11 Methoxyl species as intermediate. | 18 |
| รูปที่ 2.12 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในอุตสาหกรรม | 19 |
| รูปที่ 2.13 เปรียบเทียบการใช้เชื้อเพลิงดีเซล และไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องยนต์ ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที..... | 21 |
| รูปที่ 2.14 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยา ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา | 22 |
| รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิจิพันธุ์มาเกี่ยวข้อง..... | 24 |
| รูปที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ | 28 |
| รูปที่ 3.1 แสดงระบบการทดลอง | 37 |
| รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ | 37 |
| รูปที่ 3.3 เตาเผาให้ความร้อนแบบทอกลง | 38 |
| รูปที่ 3.4 เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ | 38 |
| รูปที่ 3.5 Peristaltic pump..... | 39 |
| รูปที่ 3.6 เครื่องแยกเมทานอล และน้ำ | 40 |
| รูปที่ 3.7 เครื่องเก็บผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์..... | 40 |
| รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี..... | 41 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

หน้า

| | | |
|-------------|---|----|
| รูปที่ 4.10 | ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ ในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที..... | 58 |
| รูปที่ 4.11 | ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของเมทานอลใน แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที | 59 |
| รูปที่ 4.12 | ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของเมทานอลใน แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที | 60 |
| รูปที่ 4.13 | ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที และอุณหภูมิในการทดลอง 350 องศาเซลเซียส | 62 |
| รูปที่ 4.14 | ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในแก๊ส ผลิตภัณฑ์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที และอุณหภูมิในการทดลอง 350 องศาเซลเซียส | 63 |
| รูปที่ 4.15 | ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าองค์ประกอบของเมทานอลในแก๊ส ผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที และอุณหภูมิในการทดลอง 350 องศาเซลเซียส | 63 |
| รูปที่ 4.16 | แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร..... | 64 |
| รูปที่ 4.17 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล ในช่วงเริ่มต้น ($\ln(-r_{\text{MeOH}})$) กับค่าความเข้มข้นของเมทานอล ($\ln[\text{MeOH}]$) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร..... | 67 |
| รูปที่ 4.18 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล ในช่วงเริ่มต้น ($\ln(-r_{\text{MeOH}})$) กับค่าความเข้มข้นของเมทานอล ($\ln[\text{MeOH}]$) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร..... | 67 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ และ $1/T$ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร..... | 69 |
| รูปที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ และ $1/T$ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร..... | 69 |
| รูปที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ และ $1/T$ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 และ 2 มิลลิเมตร..... | 71 |
| รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล และความ เข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร | 75 |
| รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล และความ เข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร | 75 |
| รูปที่ 5.1 ข้อมูลของกระบวนการที่ได้จากการทดลอง | 79 |
| รูปที่ ค1 : แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ FID..... | 100 |

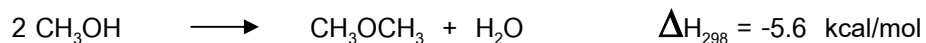
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันพลังงานนับว่ามีความสำคัญเนื่องจากมีความต้องการในการใช้สูงขึ้นทุกปี ในขณะที่มีจำนวนจำกัด ดังนั้นจึงมีการหาวิธีที่จะใช้พลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดนี้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด และรักษาสีสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไป ไดมethylอีเทอร์เป็นสารที่ไม่มีมลพิษจึงสามารถที่จะใช้เป็นทางเลือกใหม่ของการใช้เชื้อเพลิงได้ทางหนึ่ง โดยที่สามารถผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติ หรือถ่านหิน ไดมethylอีเทอร์เป็นแก๊สที่ไม่มีสี มีจุดเดือดที่ -25.1 องศาเซลเซียส และสมบัติต่างๆคล้าย LPG การนำไดมethylอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์นั้นมีหลายรูปแบบ เช่น นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสะอาดโดยใช้แทนน้ำมันดีเซลที่ใช้ในรถบรรทุก หรือรถยนต์ เนื่องจากมีค่าซีเทนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่างๆ ต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ไม่มีควัน เนื่องจากในไดมethylอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน และไม่เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า จากการที่ไดมethylอีเทอร์มีสมบัติต่างๆ เช่น จุดเดือด ความหนาแน่น คล้ายกับ LPG นี้เองจึงสามารถใช้เป็นแก๊สหุงต้มได้โดยไม่มีปัญหาของภาชนะบรรจุ เพราะสามารถใช้ร่วมกันได้

การผลิตไดมethylอีเทอร์นี้สามารถผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สสังเคราะห์ คือ แก๊สไฮโดรเจน กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่มักมาจากการผลิตโดยวิธีการทำแก๊สซิฟิเคชันจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น ถ่านหิน สารชีวมวล เป็นต้น โดยสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 1 : 1 เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดมethylอีเทอร์ นอกจากนี้ยังสามารถผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นเมทานอลโดยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ของเมทานอล ได้เป็นน้ำ และไดมethylอีเทอร์ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้ให้ร้อยละการเปลี่ยนมากกว่า 80 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น คือ



1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากสารตั้งต้นที่เป็นเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เพื่อเป็นแนวทางเลือกใหม่ของการใช้เชื้อเพลิง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- ศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่
 - อุณหภูมิ
 - ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า
 - ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
 ที่มีผลต่ออัตราการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิต
- ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยการหาค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา (k) และค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy : E_a)
- ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
- ศึกษาผลของการแพร่ผ่านต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

1.4 ขั้นตอนการวิจัย

- ค้นคว้าทฤษฎี และรวบรวมข้อมูลต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- จัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์ วัสดุดิบ และสารเคมี
- ศึกษาวิธีการใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
- ทำการปรับเทียบองค์ประกอบของแก๊สของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟด้วยแก๊สมาตรฐาน
- ทำการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ พร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- ทำการหาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- วิเคราะห์ข้อมูล สรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง
- เขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์โดยไม่ก่อให้เกิดมลพิษ
2. สามารถใช้เป็นพลังงานทดแทนสำรองไว้ใช้ในอนาคตได้ โดยเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด และสามารถใช้ประโยชน์ได้เช่นเดียวกับ LPG



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ไดมethylอีเทอร์ ^[1,2,3,4]

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นแก๊สไม่มีสี มีจุดเดือดที่ -25.1 องศาเซลเซียส มีสมบัติคล้ายโพรเพนและบิวเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของ LPG ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จากการที่ไดเมทิลอีเทอร์มีสมบัติต่างๆ เช่น จุดเดือด ความหนาแน่นคล้าย LPG และยังสามารถทำให้เป็นของเหลวได้ง่ายนี้เองจึงสามารถใช้เป็นแก๊สหุงต้มได้โดยไม่มีปัญหาในเรื่องของภาชนะบรรจุ ดังนั้นเทคโนโลยีปัจจุบันจึงเริ่มมีการนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทน LPG ค่าความร้อน (heating value) ของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเท่ากับ $6,900$ kcal / kg ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามีเทน และโพรเพน แต่สูงกว่าเมทานอล ในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะต้องไม่มีทั้งไนโตรเจน และซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไดเมทิลอีเทอร์ และสารเชื้อเพลิงอื่นๆ ^[1,2]

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

และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าซีเทน ของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าประมาณ 55 – 60 ซึ่งมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซล (มีค่าซีเทนประมาณ 38 – 53) ซึ่งค่าซีเทนนี้เป็นตัวบอกถึงคุณภาพในการจุดระเบิด ถ้าค่าซีเทนสูงแปลว่าการจุดระเบิดเร็ว หรือมีค่า ignition delay สั้นนั่นเอง ดังนั้นจึงสามารถใช้เชื้อเพลิงไดเมทิลอีเทอร์แทนน้ำมันดีเซลได้

2.2 เมทานอล^[5]

2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

เมทานอล หรือ เมทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลิแฟติกแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างอย่างง่ายที่สุด คือมีสูตรโครงสร้างเป็น CH_3OH ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการรวมกันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนภายใต้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากแก๊สมีเทนที่มาจากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งนับเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวได้ในน้ำ และสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นอ่อนๆ มีฤทธิ์กัดกร่อน รวมทั้งมีฤทธิ์ทำลายประสาท และเป็นอันตรายถ้าได้รับเข้าไปภายในร่างกาย เช่น การดื่มเครื่องดื่มที่มีเมทานอลผสมอยู่ อาจทำให้เป็นอันตรายถึงชีวิต เมทานอลมีจุดเดือดที่ประมาณ 64.6 องศาเซลเซียส มีค่า octane number สูง และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดเมื่อเกิดการเผาไหม้ ดังนั้นจึงสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่จะเห็นว่าค่าซีเทนของเมทานอลมีค่าต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 ดังแสดงในตารางที่ 2.2

โดยทั่วไปเมทานอลบริสุทธิ์มีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมากมาย โดยจะถูกใช้ไปทำเป็นสารประกอบที่มีสมบัติที่ดีขึ้น รวมทั้งในอุตสาหกรรมสีย้อม เรซิน ยา และน้ำหอม

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล^[5]

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

นอกจากนี้เมทานอลยังมีสมบัติเหนือวิกฤต (critical properties) คือมีอุณหภูมิวิกฤตที่ 512.6 เคลวิน, ความดันวิกฤตที่ 81 บาร์ และ ปริมาตรวิกฤต 0.118 m³/kmol

2.2.2 สมบัติทางเคมี

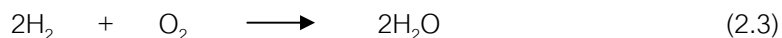
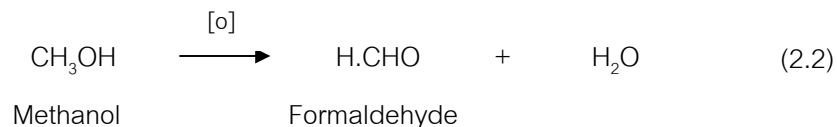
1. Combustion of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดการเผาไหม้ได้ โดยเมื่อเกิดการเผาไหม้จะฟอร์มตัวอยู่ในรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แสดงได้ดังสมการที่ 2.1

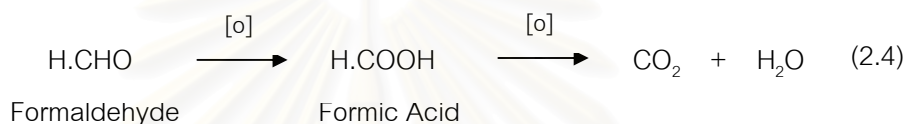


2. Oxidation of Methanol

เมทานอลสามารถเกิดการออกซิไดส์ได้ โดยการทำให้เป็นกรดโดยโพแทสเซียมไดโครเมต (K₂Cr₂O₇), โซเดียมไดโครเมต (Na₂Cr₂O₇) หรือโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) โดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของฟอร์มัลดีไฮด์ แสดงได้ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3



ถ้ามีออกซิไดซิงเอเจนต์เกินพอ ฟอर्मัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์กับออกซิไดซิงเอเจนต์ได้เป็นฟอร์มิกแอซิด และเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำต่อไป ดังแสดงในสมการ 2.4

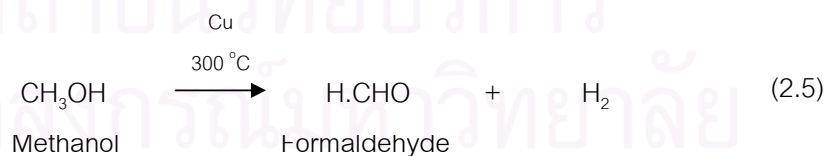


3. Catalytic Oxidation of Methanol

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สามารถทำได้ โดยการใช้เส้นลวดแพลทินัม ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ เช่น ในเครื่องยนต์ของเครื่องบิน จักรยาน โดยการใช้แทนหัวเทียนสำหรับการจุดระเบิด เนื่องจากความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาสามารถใช้แทนได้อย่างเพียงพอ

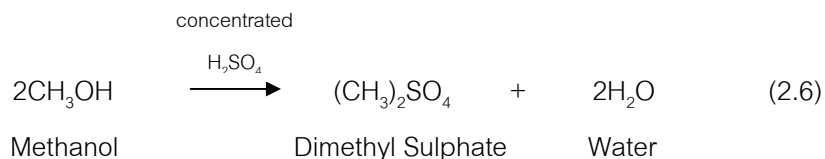
4. Dehydrogenation of Methanol

เมทานอลสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นฟอर्मัลดีไฮด์ โดยการทำให้เมทานอลกลายเป็นไอบนคอปเปอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจน 2 อะตอมจะถูกกำจัด (eliminate) กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เรียก dehydrogenation ดังสมการ 2.5



5. Dehydration of Methanol

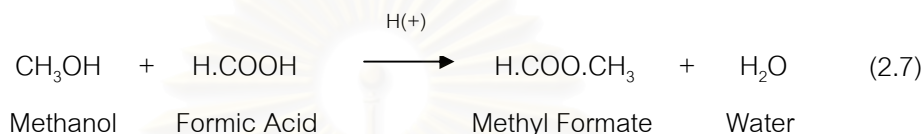
เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่าย โดยการแทนที่ด้วยกรดซัลฟูริก (sulphuric acid) ในปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมทิลซัลเฟต (dimethyl sulphate) แสดงได้ดังสมการที่ 2.6



6. Esterification of Methanol

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์เกิดเป็นสารที่อยู่ในรูปของเอสเทอร์

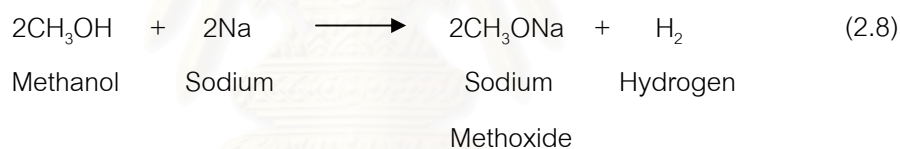
ดังสมการ 2.7



7. Substitution of Methanol with Sodium

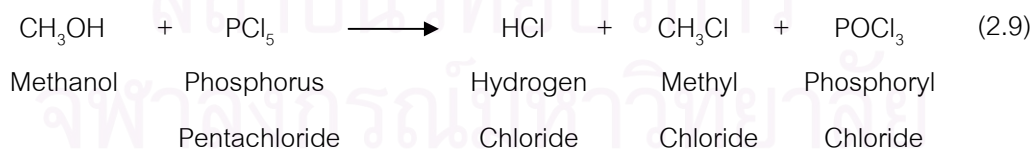
เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับโซเดียมที่อุณหภูมิห้องได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์

ดังแสดงในสมการ 2.8 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานี้คล้ายกับการเกิดปฏิกิริยาของโซเดียมกับเอทานอล



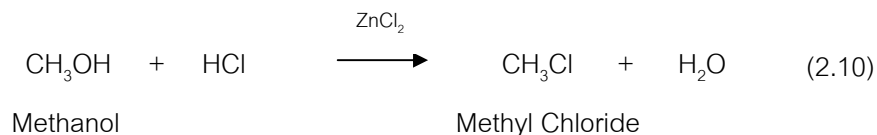
8. Substitution of Methanol with Phosphorus Pentachloride

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้องเกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์, เมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน), และฟอสฟอริลคลอไรด์ ดังสมการที่ 2.9



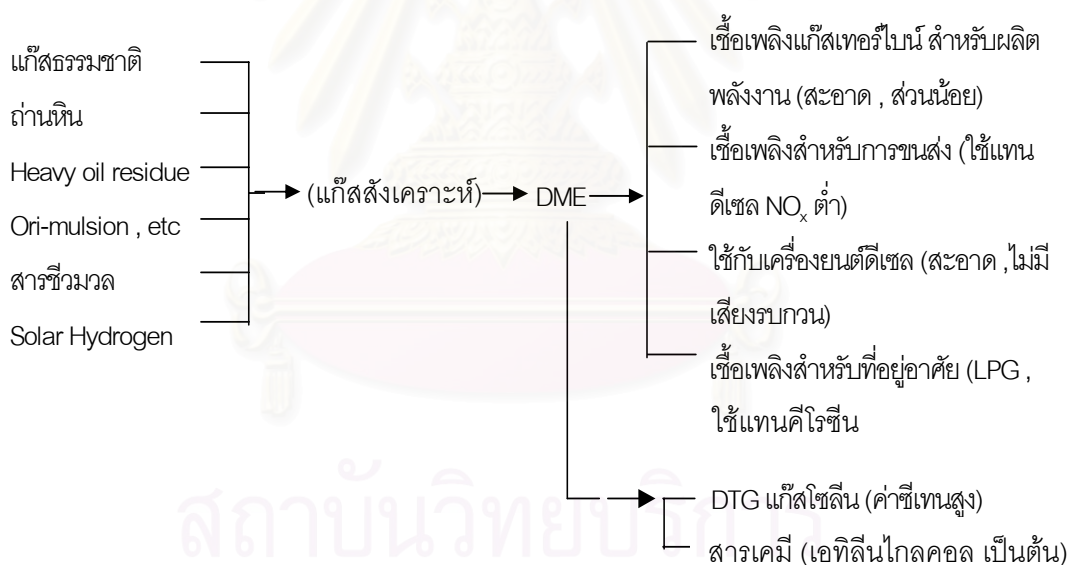
9. Substitution of Methanol with Hydrogen Chloride

เมทานอลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ เกิดเป็นเมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน) และน้ำ โดยใช้ dehydrating agent (เช่น ซิงค์คลอไรด์) ดังสมการ 2.10



2.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์^[1,3,4]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถดำเนินการโดยมีสารตั้งต้นมาจากแก๊สสังเคราะห์คือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะได้อาจมาจากถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และสารชีวมวล เป็นต้น ไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในพวก gas turbine ใช้แทนน้ำมันดีเซล ใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล ใช้แทน LPG และนอกจากนี้ยังสามารถใช้แทน gasoline ได้เนื่องจากมีค่า octane number สูง โดยที่ค่า octane number นี้เป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการต้านทานการน็อกของเครื่องยนต์



รูปที่ 2.1 สารตั้งต้น และการนำไดเมทิลอีเทอร์ไปใช้ประโยชน์^[1,3]

แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถนำมาได้จากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการ Fuel Processing ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ อาจเป็นได้ทั้งของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล เป็นต้น

ของเหลว และแก๊ส โดยมีจุดประสงค์หลัก คือเพื่อนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง และการใช้ในการพลังงานต่างๆ

โดยกระบวนการ Fuel Processing นั้นจะแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนใหญ่คือ ^[1]

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

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Hydrocarbon) เช่น มีเทน เมทานอล เป็นต้น โดยกระบวนการที่สำคัญคือ Steam Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้จากของแข็ง เช่น ถ่านหิน และ สารชีวมวล โดยการผ่านกระบวนการ Gasification กระบวนการทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ แก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas)

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.3.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ^[1,3,4]

การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมการการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์

ไดเมทิลอีเทอร์ ^[1]

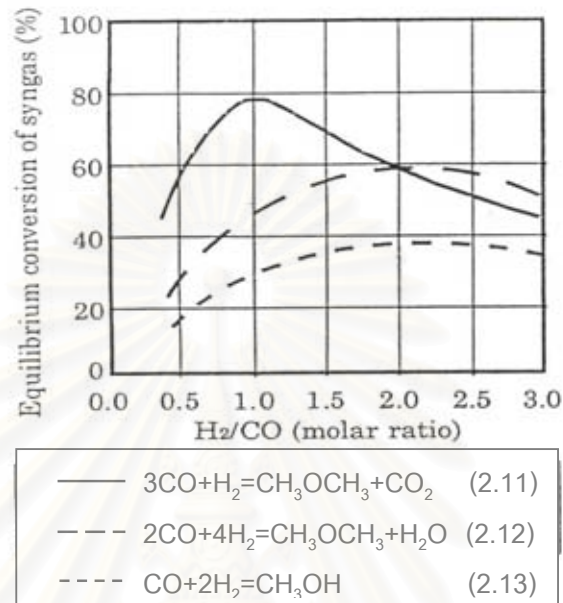
| สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา | ค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา (kcal/mol-DME) |
|--|---|
| (2.11) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ (DME)} + \text{CO}_2$ | -58.8 |
| (2.12) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ (DME)} + \text{H}_2\text{O}$ | -49.0 |
| (2.13) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} \text{ (methanol)}$ | -43.4 |
| (2.14) $2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ (DME)} + \text{H}_2\text{O}$ | -5.6 |
| (2.15) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ | -9.8 |

- (2.11), (2.12) การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ (H_2, CO)
- (2.13) ปฏิริยาการสังเคราะห์เมทานอล
- (2.14) ปฏิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล
- (2.15) Shift reaction

ปฏิริยา 2.11 และ 2.12 เป็นปฏิริยาแสดงการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยตรงจากแก๊สสังเคราะห์ โดยปฏิริยาที่ 2.11 เป็นปฏิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน โดยมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1 ส่วนปฏิริยาที่ 2.12 อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 2 แต่ในทางปฏิบัติจะมีปฏิริยาข้างเคียง คือ ปฏิริยาที่ 2.13, 2.14 และ 2.15 เกิดขึ้นในขณะเดียวกันด้วย ปฏิริยา 2.13 ซึ่งมีสารตั้งต้น คือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 เกิดปฏิริยาได้เมทานอล 2 โมเลกุล จากนั้นจะเกิดปฏิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละโมเลกุล ดังปฏิริยา 2.14 น้ำที่เกิดจากปฏิริยา 2.14 จะถูกเปลี่ยนให้เป็นไฮโดรเจนดังแสดงในปฏิริยา 2.15 แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิริยา 2.13 ซึ่งมีความสำคัญทำให้เกิดปฏิริยาการสังเคราะห์ได้อย่างสมบูรณ์ และจะเห็นว่าเมื่อรวมปฏิริยา 2.13, 2.14 และ 2.15 เข้าด้วยกัน จะได้ปฏิริยา 2.11 นั่นเอง ถ้าหากปฏิริยา 2.15 หรือ Shift reaction เกิดช้า ปฏิริยา 2.13 และ 2.14 สามารถรวมกันเป็นปฏิริยา 2.12 ได้ ดังนั้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จึงสามารถผลิตได้จากทั้งปฏิริยา 2.11 และ 2.12 ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้านั่นเอง

รูปที่ 2.2 แสดงค่าการเปลี่ยนที่สมดุล (equilibrium conversion) ของแก๊สสังเคราะห์ (CO conversion รวมกับ H_2 conversion) ที่ขึ้นกับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้น (H_2/CO) สำหรับปฏิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ทั้งสองแบบ คือ ปฏิริยาที่ 2.11 และ 2.12 และปฏิริยาการสังเคราะห์เมทานอลดังปฏิริยาที่ 2.13 พบว่าจุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุด คือที่อัตราส่วนของ H_2/CO มีค่าสอดคล้องกับ stoichiometric ของสมการการเกิดปฏิริยาเคมีนั้นๆ โดยปฏิริยาที่ 2.11 อัตราส่วนของ H_2/CO ที่ให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุดอยู่ที่ $H_2/CO = 1$ ปฏิริยาที่ 2.12 และ 2.13 อัตราส่วนของ $H_2/CO = 2$ จะให้ค่าการเปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุด และจะเห็นว่าที่อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ จะให้ค่าการ

เปลี่ยนที่สมดุลมากที่สุดมากกว่าที่ $H_2/CO = 2$ ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ H_2/CO ป้อนเข้าเท่ากับ 1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เนื่องจากให้ค่าการเปลี่ยนสูง^[1]

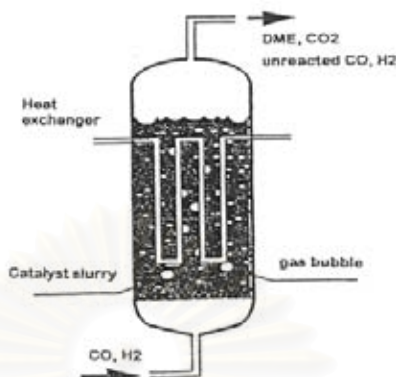


รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนที่สมดุลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ 280 °C , 50 atm^[4]

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากถ่านหินนับเป็นการใช้ถ่านหินให้เป็นประโยชน์โดยการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงซึ่งให้พลังงานมากขึ้น โดยการนำถ่านหินที่ได้มาทำแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้แก๊สสังเคราะห์ คือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมีอัตราส่วน $H_2/CO = 0.5-1$ เราสามารถปรับเปลี่ยนให้ $H_2/CO = 2$ ได้ก่อนที่จะนำมาสังเคราะห์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ แต่อุปกรณ์คอนเวอร์เตอร์ของการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในการเกิดปฏิกิริยา 2.12 มีราคาแพงกว่าในการเกิดปฏิกิริยา 2.11^[3] ดังนั้นในการเลือกผลิตไดเมทิลอีเทอร์จึงผลิตจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 1 เนื่องจากให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่มากกว่าและราคาถูกกว่า

เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่สูง ดังนั้นจึงมีความสำคัญในการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล เนื่องจากการเปลี่ยน และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่านั่นเอง โดยทั่วไปในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมักเป็นพวก gas-solid reaction มักจะเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed) แต่ในระบบปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นการยากที่จะดึง excess heat ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และยังเกิด hot spots ภายใน

เครื่องปฏิกรณ์ได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ slurry bed มากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์^[1]

จากรูปจะเห็นว่าโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นแบบง่ายๆ โดยแก๊สจะเข้าทำปฏิกิริยาในรูปของ bubble ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่อทำใน slurry โดยที่ slurry จะประกอบไปด้วยตัวทำละลายที่มี fine catalyst particle ผสมอยู่ โดยตัวทำละลายที่ใช้จะมีค่าความจุความร้อนและค่าการนำความร้อนที่สูง ทำให้ความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาถูกดูดกลืน (absorb) โดยตัวทำละลายอย่างรวดเร็วทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอ และค่อนข้างคงที่ ดังนั้นจึงเป็นการง่ายในการที่จะควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าข้อจำกัดในเรื่องรูปร่าง และความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ใน slurry reactor ยังน้อยกว่าที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอีกด้วย

2.3.2 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สมีเทน^[1,3]

สำหรับทางอุตสาหกรรมนั้นมีการนำมีเทนที่สกัดมาจากถ่านหิน หรือจากแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากมีเทนมีพลังงานความร้อนในตัวเองจึงสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปในบรรยากาศที่มีออกซิเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยเกิดปฏิกิริยาได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ กระบวนการนี้เรียกว่า Auto-thermal reforming ดังแสดงในตารางที่ 2.4 และรูปที่ 2.4

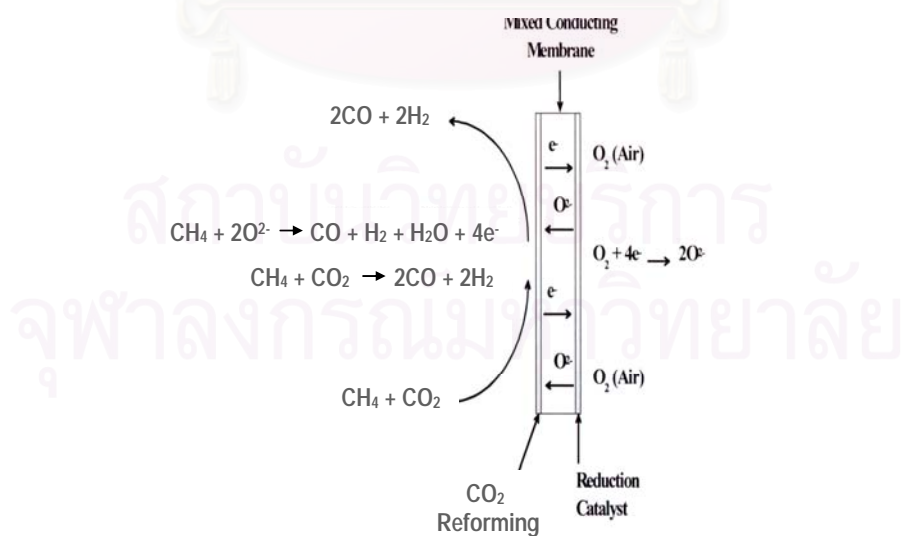
ตารางที่ 2.4 สมการการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา methane reforming ^[1]

| สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา | ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา (kcal/mol-CH ₄) |
|---|--|
| (2.16) CH ₄ + O ₂ → CO + H ₂ + H ₂ O | -65.8 |
| (2.17) CH ₄ + CO ₂ → 2CO + 2H ₂ | +59.7 |
| (2.18) 2CH ₄ + O ₂ + CO ₂ → 3CO + 3H ₂ + H ₂ O | -6.1 |

ปฏิกิริยา (2.16) เป็นปฏิกิริยา partial oxidation ของมีเทน

ปฏิกิริยา (2.17) เป็นปฏิกิริยา carbon dioxide reforming

เนื่องจากว่าปฏิกิริยา Reforming นั้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนซึ่งต้องการป้อนความร้อนเข้าสู่ระบบตลอดเวลาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่วนปฏิกิริยา Partial Oxidation นั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งต้องการนำความร้อนออกจากระบบตลอดเวลาเช่นกัน ดังนั้นจึงได้มีแนวคิดที่จะทำให้ปฏิกิริยาทั้งสองเกิดพร้อมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียวเพื่อประหยัดพลังงานที่ใช้ในระบบ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในระบบนี้เรียกว่า Auto-thermal Reactor โดยจะเกิดปฏิกิริยา Partial Oxidation ก่อนเพื่อนำความร้อนที่ได้นั้นมาใช้ในปฏิกิริยา Reforming ต่อไป

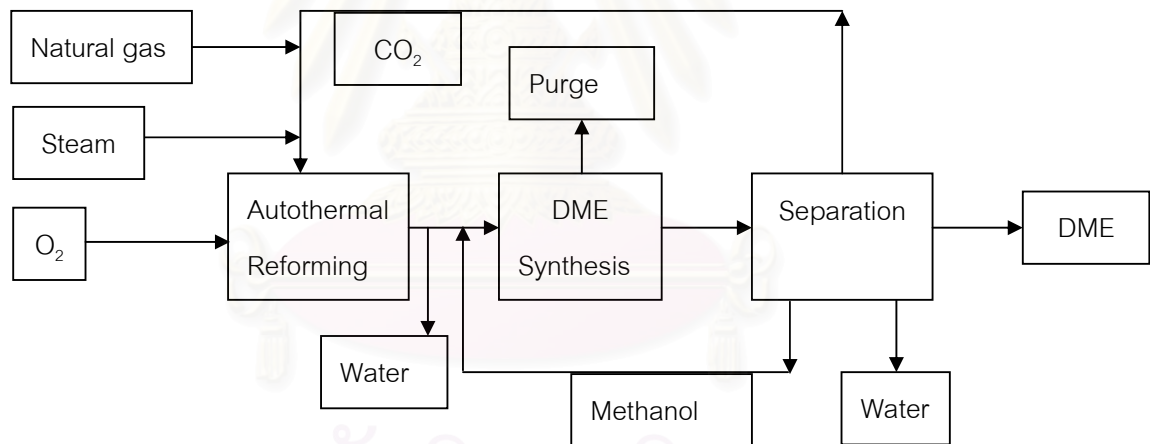


รูปที่ 2.4 การเกิดปฏิกิริยา Auto-thermal reforming ของมีเทน

ปฏิกิริยา carbon dioxide reforming จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO เท่ากับ 1:1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้จะมีความเหมาะสมต่อการสังเคราะห์สารในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch) เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดต่างๆ เพื่อใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรม และการสังเคราะห์สารออกซีจีเนต (oxygenated chemicals) ทั้งยังสามารถเป็นการแก้ปัญหาปรากฏการณ์เรือนกระจกอันเนื่องมาจากแก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศได้อีกทางหนึ่ง

โดยที่ปฏิกิริยาที่ 2.16 และ 2.17 สามารถรวมกันเป็นปฏิกิริยา 2.18 โดยจะเห็นว่าอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เท่ากับ 1 ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ต่อไปได้

กระบวนการนี้มีข้อดีคือ สามารถใช้แก๊สธรรมชาติที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ผสม (>50%) ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออก ซึ่งกระบวนการนี้มีราคาแพง รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ หรือมีเทน



รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สธรรมชาติ^[1]

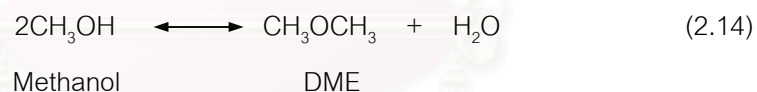
แก๊สธรรมชาติ หรือมีเทนจะเกิด autothermal reforming โดยแก๊สออกซิเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นำกลับมาใช้ใหม่จากกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยกระบวนการนี้จะให้แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำออกมาที่อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ จากนั้นจะทำการแยกน้ำออกก่อนผ่านเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมทานอล น้ำ

และไดเมทิลอีเทอร์ ผ่านเข้าสู่กระบวนการแยกโดยใช้คอลัมน์กลั่นเพื่อแยกไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักออกมา เมทานอลที่ได้จะถูกนำกลับเข้าไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อไป ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกนำกลับเข้าไปในกระบวนการ autothermal reforming

2.3.3 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล ^[2,6,7]

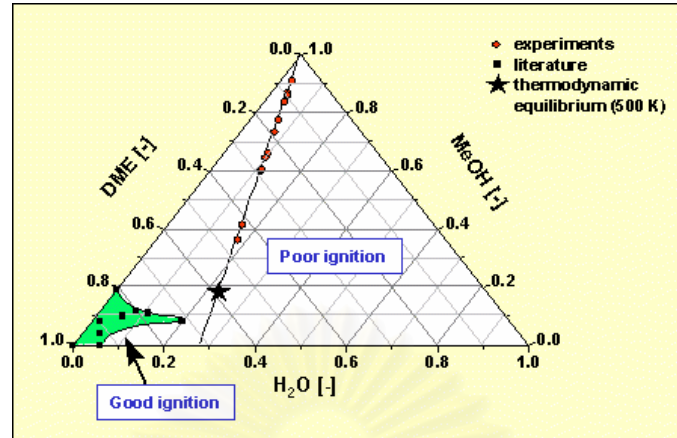
เมทานอลถูกใช้ และทดสอบเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับระบบหลายระบบ เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ และ เซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งข้อเสียอย่างหนึ่งของการใช้เมทานอลคือ มีสมบัติในการจุดติดที่ไม่ดีในระบบเครื่องยนต์ที่มีการจุดด้วยการอัด ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเพื่อปรับปรุงและแก้ไขปัญหานี้ โดยการเติม ignition source (ignition spark) หรือ สารตัวเติม (เช่น methyl-tert-butyl ether MTBE, ไดเมทิลอีเทอร์ DME) ซึ่งช่วยทำให้เกิดการจุดติดดีขึ้น แต่การประยุกต์โดยการใช้ ignition source นั้นมีปัญหา เนื่องจากเกิด coke บริเวณสายจุดระเบิดซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายได้ ^[6]

อีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ คือการนำเมทานอลมาเปลี่ยนสภาพเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งมีความสามารถในการจุดระเบิดที่ดีกว่า และสามารถนำมาผลิตในภาคอุตสาหกรรมใหญ่ๆ ได้ ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 2.14



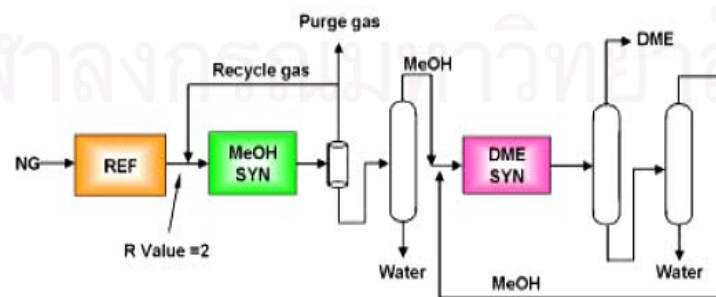
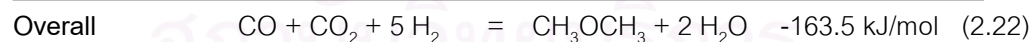
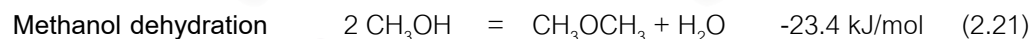
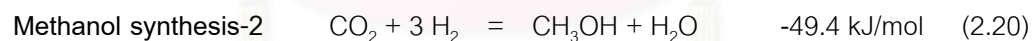
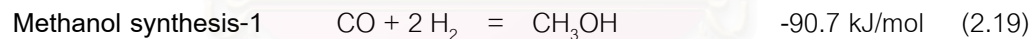
จากปฏิกิริยาที่ 2.14 จะเห็นว่าเมทานอล 2 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำอย่างละโมเลกุล ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยมีค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ -5.6 kcal / mol-DME

รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการจุดติดของของผสมไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และน้ำ โดยใน ส่วนที่เป็นสีดำจะเป็นช่วงความเข้มข้นที่มีลักษณะการจุดติดไฟได้ดีของของผสม เส้นตรงแสดงองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และน้ำ ตามค่า stoichiometric conversion และ ดอกจันแสดงค่า การเปลี่ยนที่สมดุล ที่อุณหภูมิ 500 เคลวิน



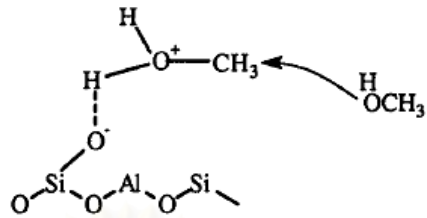
รูปที่ 2.6 ลักษณะการจุดติดของของผสมไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล และน้ำ^[6]

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชันนั้น สามารถทำได้ ดังรูปที่ 2.7 โดยจะทำการป้อนแก๊สสังเคราะห์ที่ค่า R คือ อัตราส่วนของ $(\text{H}_2-\text{CO}_2) / (\text{CO}+\text{CO}_2)$ ประมาณ 2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการป้อนเพื่อสังเคราะห์เมทานอล โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็น เมทานอล และน้ำ จากนั้นจะผ่านเข้าสู่กระบวนการกลั่นเพื่อแยกเมทานอล และน้ำออกจากกัน โดยเมทานอลที่ได้จะถูกส่งผ่านเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลดีไฮเดรชันนี้ จะมีส่วนคล้ายกับกระบวนการผลิตเมทานอล แต่ง่ายกว่า โดยสมการการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้^[2]

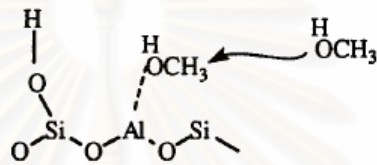


รูปที่ 2.7 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล^[2]

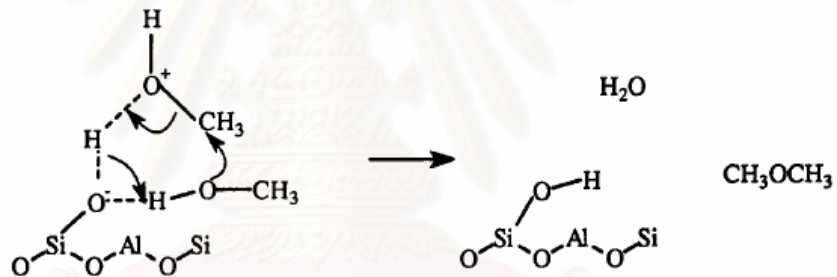
การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้ ^[7]



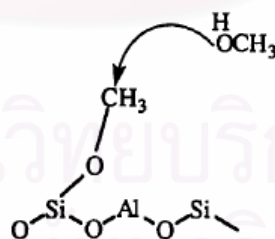
รูปที่ 2.8 DME formation by protonation of hydroxyl group.



รูปที่ 2.9 DME formation by coordination with Lewis site.



รูปที่ 2.10 Cyclic transition state for DME formation.



รูปที่ 2.11 Methoxyl species as intermediate.

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน เพื่อเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์นั้นมักเป็นพวก solid acid catalyst ซึ่งได้แก่ γ - Al_2O_3 , H - ZSM - 5 และ Amorphous silica-alumina ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) เป็นต้น

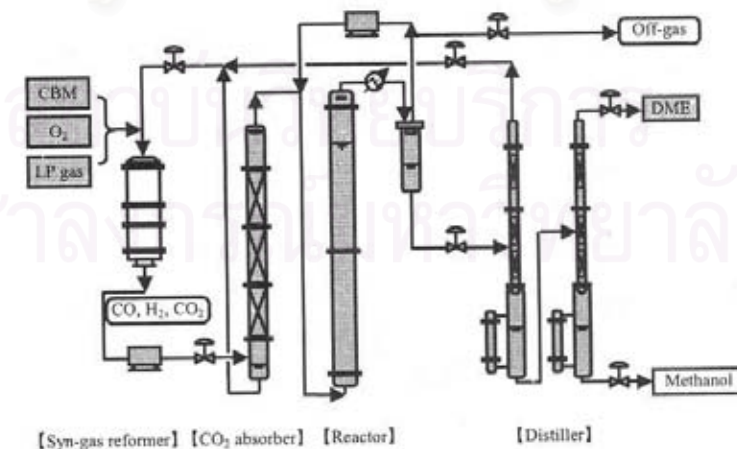
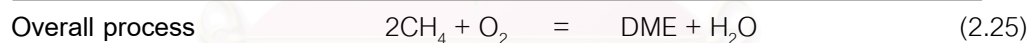
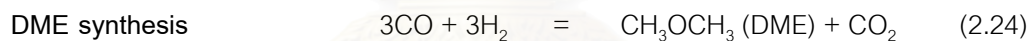
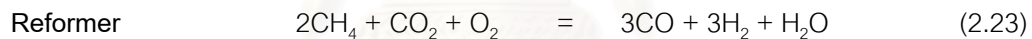
2.4 การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในระดับอุตสาหกรรม^[1,8]

2.4.1 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในโรงงานอุตสาหกรรม

ในโรงงานอุตสาหกรรมได้มีการนำ coal bed methane หรือ simulated coal gas (ที่ผลิตมาจาก LPG) ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry มีกระบวนการผลิตดังนี้^[8]

- (1) ขั้นตอนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ จากการรีฟอร์มของมีเทนจากถ่านหินเพื่อเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
- (2) ขั้นตอนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์
- (3) กระบวนการกลั่นเพื่อแยกไดเมทิลอีเทอร์ให้บริสุทธิ์ รวมทั้งการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็น by-product กลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการ
- (4) การจัดเก็บ และการนำไปใช้ประโยชน์

ดังแสดงในปฏิกิริยา



รูปที่ 2.12 กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในอุตสาหกรรม^[8]

2.4.2 เทคโนโลยีการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อหาภาวะ และกระบวนการในการผลิตเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ที่เหมาะสม ดังแสดงในตารางที่ 2.5

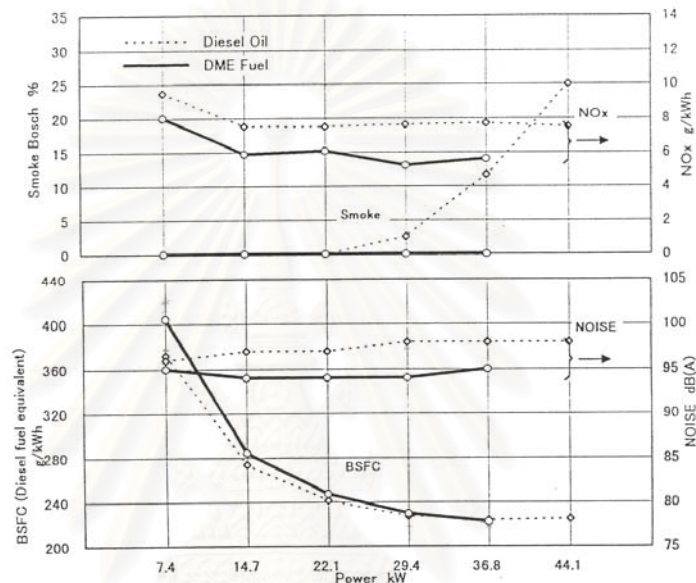
ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์^[1]

| Developer | NKK | Air Products & Chemicals Inc. | Haldor Topsoe A/S |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------|
| Synthetic gas resources | Natural gas / coal | Coal | Natural gas |
| H ₂ /CO ratio | 1.0 | 0.7 | 2 |
| Reactor type | slurry reactor | slurry reactor | fixed bed reactor |
| Synthesis conditions | | | |
| Temperature (°C) | 250 – 280 | 250 – 280 | 210 – 290 |
| Pressure (atm) | 30 – 70 | 50 – 100 | 70 – 80 |
| Reaction formula | Formula (2.11) | Formula (2.12) | Formula (2.12) |
| Conversion (one - pass) (%) | 55 – 60 | 33 | 18 |
| Products | DME : 95 – 99% | DME + Methanol (DME : 30 – 80%) | DME + Methanol (DME : 60 – 70%) |
| Project history | 1989-:1 kg/d beaker 1995-:50kg/d bench 1997-: 5 t/d pilot | 1986-: beaker 1991-: 4 t/d pilot | 1993-:50kg/d bench |

2.5 การประยุกต์ใช้ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องยนต์ดีเซล^[1,8,9]

เนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีค่าซีเทน (Cetane number) สูง ดังนั้นจึงสามารถที่จะนำไดเมทิลอีเทอร์มาใช้แทนน้ำมันดีเซล และใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้

การทดสอบการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไดเมทิลอีเทอร์ในระบบเครื่องยนต์ดีเซลแบบ 4 ลูกสูบ ขนาด 3600 cc โดยใช้รถบรรทุก ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 เปรียบเทียบการใช้เชื้อเพลิงดีเซล และไดเมทิลอีเทอร์
ในเครื่องยนต์ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที^[8]

ผลจากการทดสอบการเผาไหม้ คือ

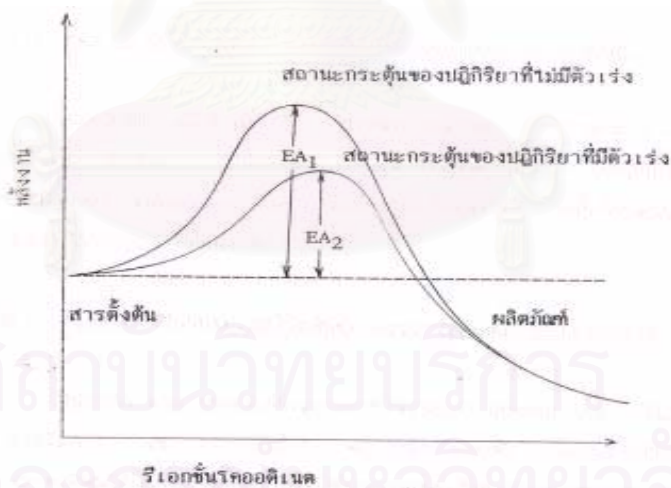
- เครื่องยนต์ที่ใช้เชื้อเพลิงไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีควันดำปล่อยออกมา เนื่องจากโครงสร้างของไดเมทิลอีเทอร์ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) ดังนั้นเมื่อเกิดการเผาไหม้จึงไม่มีควันดำปล่อยออกมา
- NO_x ที่ปล่อยออกมาน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เชื้อเพลิงดีเซล
- เกิดเสียงดังรบกวนน้อยกว่า

ส่วนความสามารถในขณะเริ่ม start การเร่งเครื่อง และการดับเครื่องให้ผลทุกอย่างเหมือนกับการใช้เชื้อเพลิงดีเซล แต่ที่ระยะการวิ่งเท่ากันปริมาตรของถังบรรจุไดเมทิลอีเทอร์จะเป็น 1.8 เท่าของถังบรรจุเชื้อเพลิงดีเซลเนื่องจากไดเมทิลอีเทอร์มีความหนาแน่นน้อยกว่า

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst) ^[10,11,12,13,14]

คำว่า “ ตัวเร่งปฏิกิริยา ” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คตะ(cata) หมายถึง เล็ก ลง (down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหรือแยกให้มีขนาดเล็กลงของแรงหรือพลังงานบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจาก ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (Transition – State – Theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ^[10]

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

2.6.1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นโดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลว

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม

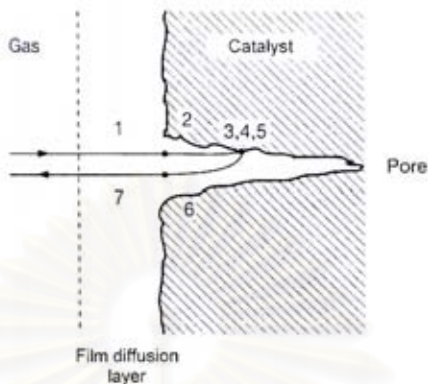
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมประเภทที่เป็นของแข็ง สามารถแบ่งออกเป็น 4 ชนิดตามชนิดของของแข็ง หรือตามความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเกิดปฏิกิริยาคะตะไลซิสนั้นปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชั้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวต้องเป็นปฏิกิริยาดูดซับเท่านั้น (adsorption)

การเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมาก โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเสื่อมสภาพลง จะต้องมีกระบวนการปรับสภาพเดิมอีกเป็นระยะ ๆ เรียกว่า activation

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (high porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ และสามารถที่จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.15

1. การถ่ายโอนมวลสารจากของไหลภายนอกไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass transfer through external boundary layer)
2. การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion into pores)
3. การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
5. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of products)
6. ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of products out of pores)

7. การถ่ายโอนมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass transfer back to bulk fluid)



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง^[11]

2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported metal catalyst)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความมีรูพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียวอาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกสารเหล่านี้ว่า ตัวรองรับ (Support)

ข้อดี หรือข้อได้เปรียบของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีตัวรองรับ ได้แก่

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการ หรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และถ้าในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำมาใช้ได้อีกโดยวิธีการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้เป็นอย่างดี โดยการกรองแบบซินเทอริง (Sintering)

สำหรับข้อดีอื่นๆ นั้นขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของระบบตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ และสารที่ใช้เป็นตัวรองรับ

สมบัติที่สำคัญของตัวรองรับมีดังนี้

ก. แข็งแรงวัสดุศาสตร์

- 1) เพื่อลดต้นทุนโดยการขยายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง

ข. แข็งกล

- 1) เพื่อให้ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength)
- 2) เพื่อปรับให้ความหนาแน่นของบัลคส์ดีขึ้น (Optimize bulk density)
- 3) เพื่อเป็นแหล่งความร้อน
- 4) เพื่อเจาะจงบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากเกินไป

ค. แข็งลักษณะทางเรขาคณิต

- 1) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนสูงขึ้น
- 3) เพื่อปรับขนาดของผลึก และอนุภาค
- 4) เพื่อให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพที่เหมาะสมที่สุดในปฏิกิริยา

ง. แข็งเคมี

- 1) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ทั้งนี้จะได้เพิ่มความว่องไวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยา และลดกระบวนการซินเทอริ่ง
- 2) เพื่อยอมรับความเป็นไปได้ทางเคมีในการเกิดปฏิกิริยาตามกลไกของการหมุน

จ. การเสื่อมสภาพ

- 1) เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพต่อการซินเทอริ่ง
- 2) เพื่อลดความเป็นพิษลง

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ต้องมีสมบัติตามข้างต้นมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับ จึงแล้วแต่ผู้ที่จะนำไปใช้ว่าจะยอมรับตัวรองรับชนิดไหนในปฏิกิริยานั้นๆ ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์

สิ่งสำคัญที่สุดของตัวรองรับที่ต้องมีอยู่ คือ ความสามารถในการต้านทานภาวะการรวมตัว อันเนื่องมาจากความร้อน อุณหภูมิที่โครงผลึก (Lattice) เริ่มเกิดการเคลื่อนที่ เรียกว่า อุณหภูมิฮัตติค (Huttig temperature) มีค่าประมาณ 0.3 ของจุดหลอมเหลวของโลหะ อุณหภูมิแทมมาน (Tamman's Temperature) เป็นอุณหภูมิที่ผลึกเริ่มเคลื่อน มีค่าประมาณ 0.5 เท่าของจุดหลอมเหลวของโลหะ

ในตารางที่ 2.6 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ 2.7 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่างๆ และยังแสดงว่าตัวรองรับเหล่านี้มีสมบัติเป็นกรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ

ตารางที่ 2.6 ตัวรองรับชนิดต่างๆ ตามพื้นที่ผิว^[12]

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

ตารางที่ 2.7 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด-เบส ^[13]

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

d = decompose

2.7 ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reaction Rate) ^[15]

การศึกษากลศาสตร์ทางเคมีนั้น มุ่งที่จะศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีว่าช้าหรือเร็วเพียงใด ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้จะช่วยให้สามารถทำนายกลไกของปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งแตกต่างจากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์กล่าวถึงการใช้พลังงานอิสระเพื่อทำนายทิศทางของปฏิกิริยาว่าจะเกิดไปในทิศทางใด และมุ่งจะศึกษาค่าคงที่สมดุลเคมีของปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์เคมี ปฏิกิริยาต่างๆ ได้ 2 ชนิด คือ

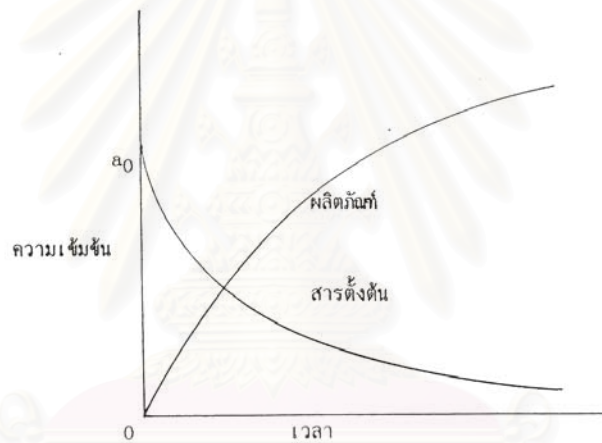
- ก.) ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารทุกตัวอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เช่นอาจเป็นแก๊สเหมือนกัน หรือไม่ก็เป็นสารละลายเหมือนกัน
- ข.) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีวัฏภาคต่างกัน อาจจะเป็นแก๊สกับสารละลาย หรือสารละลายกับของแข็ง

2.7.1 กฎอัตรา (rate law)

พิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



ในระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป สาร A และ สาร B จะทำปฏิกิริยากันเปลี่ยนไปเป็น สาร C เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของสาร A และ สาร B จะลดลงเรื่อยๆ เช่นกัน ถ้านำความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์มาเขียนกราฟที่เวลาต่างๆ จะได้กราฟดังรูปที่ 2.16 โดยที่กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเริ่มต้นเป็น a_0



รูปที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ^[15]

อัตราเร็วและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ จะทราบได้จากการวัดปริมาณสาร ณ ที่เวลานั้น ซึ่งส่วนใหญ่อัตราเร็วของปฏิกิริยามักจะบอกในเทอมของความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ ณ ที่เวลาใดเวลาหนึ่ง ในกรณีที่ต้องการบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสาร A และ สาร B ในรูปของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ C ที่เกิดขึ้นใน 1 หน่วยเวลาจะเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของสาร C ที่เปลี่ยนไป}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \\ &= \frac{dC}{dt} \end{aligned} \quad (2.27)$$

อาจเขียนในรูปการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ก็ได้ คือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} \quad (2.28)$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ เวลาใดๆสามารถหาได้จากความชันของกราฟที่เวลาใดๆ ในรูป 2.16 ได้ และอัตราเร็วของปฏิกิริยานี้หมายถึงอัตราสุทธิ (net rate) ไม่ใช่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วย และเมื่อใดที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ อัตราสุทธิจะเป็นศูนย์ หมายถึงปฏิกิริยาลิ้นสุดลง เรียกว่าภาวะสมดุล จากรูป 2.16 จะเห็นได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาตอนต้นๆมีค่าสูงแล้วค่อยๆลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่ามากอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็เร็วมาก ต่อมาความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็ลดลงด้วย เพราะฉะนั้นจะเขียนได้ว่า

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} \propto [A][B] \quad (2.29)$$

ฉะนั้นความสัมพันธ์ของสมการ (2.27), (2.28) และ (2.29) เขียนได้เป็น

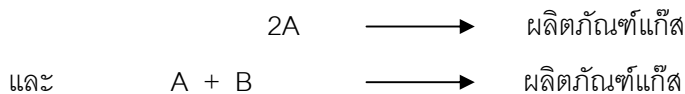
$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} \propto [A][B]$$

$$\text{จะได้} \quad -\frac{dA}{dt} = k[A][B] \quad (2.30)$$

สมการ (2.30) เรียกกฎอัตรา (rate law) หรือสมการอัตรา (rate equation) โดยที่ k เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า ค่าคงที่อัตราเฉพาะของปฏิกิริยา (specific reaction rate constant)

2.7.2 อันดับของปฏิกิริยา (order of reaction)

ในปฏิกิริยา (2.26) ถ้าศึกษาโดยการทดลองแล้ว พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A และ สาร B ตามสมการ (2.30) กรณีนี้เรียกว่าปฏิกิริยามีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ซึ่งอาจมี 2 ชนิดคือ สารตั้งต้นเหมือนกัน หรือสารตั้งต้นต่างกัน



$$\begin{aligned}
 \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= -\frac{dA}{dt} = k[A]^2 \\
 \text{หรือ} &= k[A][B]
 \end{aligned}$$

ถ้าเขียนในรูปทั่วไป



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -d[A]/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (2.31)$$

$$\text{กรณีอันดับของปฏิกิริยา} = a + b + c + \dots$$

โดยสรุปแล้ว อันดับของปฏิกิริยา หมายถึง ผลบวกของเลขยกกำลังบนเทอมของความเข้มข้นในสมการอัตรานั่นเอง และที่สำคัญจะต้องเป็นผลจากการทดลองเท่านั้น

2.7.3 ค่าคงที่อัตราเร็ว (rate constant)

ค่าคงที่อัตราเร็วมีประโยชน์มากในการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากค่าคงที่นี้จะคงที่เฉพาะปฏิกิริยาหนึ่งๆ และที่อุณหภูมิค่าเดียวเท่านั้น ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงหรือปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนไปด้วย และที่สำคัญหน่วยของค่าคงที่อัตราจะขึ้นอยู่กับอันดับของปฏิกิริยาด้วย ทำให้ทราบค่าอันดับของปฏิกิริยา ถ้าทราบค่าคงที่อัตราพิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-\frac{dA}{dt} = k[A] \quad (2.32)$$

อาจเขียนได้ว่า ความเข้มข้น / เวลา = k(ความเข้มข้น)

เพราะฉะนั้นหน่วยของ $k = (\text{เวลา})^{-1}$

นั่นคือ ถ้าหน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว = $(\text{เวลา})^{-1}$ แสดงว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับ n

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^n$$

หน่วยของค่า $k = (\text{ความเข้มข้น})^{n-1} \cdot (\text{เวลา})^{-1}$

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ohno Y., Komoto M., Adachi Y.^[1] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สารแขวนลอย หากภาวะที่เหมาะสม และดูผลของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องยนต์ดีเซล จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้สารตั้งต้นจากแก๊สสังเคราะห์คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดจะสอดคล้องกับ stoichiometric ของสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพบว่าอัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ จะให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงกว่า $H_2/CO = 2$ เมื่อเพิ่มอัตราส่วน H_2/CO ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีการลดลงอย่างช้าๆ ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดเป็นเมทานอลสูงขึ้น โดยคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดสามารถประมาณได้เท่ากับจำนวนโมลของไดเมทิลอีเทอร์ ในการทดลองนี้ทำที่อุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส ความดัน 30 และ 50 บรรยากาศ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งมากที่สุดที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากผลของสมดุลเป็นตัวจำกัด และค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ 50 บรรยากาศ มีค่ามากกว่าที่ 30 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บรรยากาศ ให้ร้อยละการเปลี่ยนมากกว่า 50 และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่า 90 ซึ่งมีค่าสูงมาก ผลของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์ในเครื่องยนต์ดีเซลพบว่าไม่มีควันดำ NO_x ที่ปล่อยออกมาน้อยกว่าเมื่อใช้น้ำมันดีเซล และเกิดเสียงรบกวนน้อยกว่า

Adachi Y., Komoto M., Watanabe I., Ohno Y., Fujimoto K.^[3] ทำการศึกษาหากภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ ในช่วงอุณหภูมิ 260–320 องศาเซลเซียส และความดัน 30, 50 บรรยากาศ โดยดูผลของอุณหภูมิ และความดันกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งแล้วค่อยๆ ลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากผลของภาวะสมดุลเป็นตัวจำกัด และเมื่อทำการเพิ่มความดันจะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง คือที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 50 บรรยากาศ ซึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 50 และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่า 90

Ohno Y., Inour N., Ogawa T., Ono M., Shikada T., Hayashi H.^[8] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ความดันระหว่าง 3-7 เมกะปาสคัล และอุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสารแขวนลอย พบว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์สามารถเตรียมจากสารตั้งต้นได้หลายแบบ เช่น จากเมทานอล แก๊สสังเคราะห์ และจาก LPG หรือมีเทน โดยการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation กับออกซิเจนได้แก๊สสังเคราะห์ $H_2/CO = 1$ ซึ่งสามารถนำไปใช้ผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ จากการทดลองพบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อสารตั้งต้นเป็นมีเทน (ที่มาจากถ่านหิน) 100% เท่ากับ 91.8 C-mol% , มีเทน 85%+ LPG 15% เท่ากับ 95.8 C-mol% และเมื่อใช้ LPG 100% สูงถึง 97.6 C-mol% ซึ่งมีค่ามากที่สุด นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของอัตราส่วนการป้อนกลับของแก๊สในช่วง 0.9 – 1.85 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการป้อนกลับของแก๊ส จะทำให้ค่าการเปลี่ยนทั้งหมดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น

Peng X.D., Wang A.W., Toseland B.A., Tijm P.J.A.^[16] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งกระบวนการแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนที่ 1 เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ของสัดส่วนองค์ประกอบของแก๊สขาเข้าต่อการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสม และขั้นตอนที่ 2 ศึกษาวิธีการผลิตแก๊สสังเคราะห์ จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์มีความไวต่ออัตราส่วน $H_2:CO$ ของแก๊สขาเข้า ซึ่งอัตราส่วนที่เหมาะสมในการป้อนเข้า คือแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 50 ส่วนขั้นตอนการผลิตแก๊สสังเคราะห์มาได้จากหลายกระบวนการ คือ CO_2-CH_4 reformer, steam-methane reformer, การเกิดปฏิกิริยา partial oxidation ของมีเทน และการทำแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน รวมทั้งการปรับอัตราส่วนของ $H_2:CO$ ที่ได้จากแก๊สธรรมชาติ เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ที่เหมาะสม, เกิดคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุด และลดการสูญหายของมวลสาร

Xu m., Lunsford J. H., Goodman D. W., Bhattacharyya A.^[17] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบ plug-flow reactor บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา solid-acid catalyst โดยทำการศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ $\gamma-Al_2O_3$, H-ZSM-5 และ Amorphous silica-alumina (SiO_2 / Al_2O_3) นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้ Amorphous silica-alumina (SiO_2 / Al_2O_3) ที่มีเปอร์เซ็นต์ซิลิการะหว่าง 0-40% โดยน้ำหนัก ซึ่งการเพิ่มค่าเปอร์เซ็นต์ซิลิกาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือที่ 140-350 องศา

เซลเซียส ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น (เปอร์เซ็นต์ซิลิกาสูง) พบว่าจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าลดลง โดยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดันย่อยของ เมทานอล เท่ากับ 116 torr บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งให้ผลดีกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

Xu m., Goodman D. W., Bhattacharya A.^[18] ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ เมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Pd / Cab-O-Sil ภายใน เครื่องปฏิกรณ์แบบ plug-flow reactor โดยทำการศึกษาถึงค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเมื่อเวลา ในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น และผลเนื่องจากการเปลี่ยนอุณหภูมิ จากการทดลองที่ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของ Pd / Cab-O-Sil อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันรวมที่ 1 บรรยากาศ (โดยความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 0.85 บรรยากาศ ความดันย่อยของเมทานอล 0.14 บรรยากาศ) พบว่าเมื่อทำการทดลองที่เวลานานขึ้น ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล และค่าการเลือก เกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนไปอยู่ในรูป carbonaceous species ซึ่งจะเกาะอยู่บนพื้นผิว Pd ทำให้ค่า activity ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่า ลดลง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ถ้ามีการเติมแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปพร้อมเมทานอลจะช่วยทำให้ activity ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่า ค่อนข้างคงที่ เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนจะช่วยทำให้พวก carbonaceous species ที่เกาะอยู่บน พื้นผิว Pd เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแทน ทำให้พื้นผิว Pd สะอาดขึ้นเป็น เหมือนการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง แต่แก๊สไฮโดรเจนที่ใส่เข้าไปจะไปยับยั้งทำให้ค่า activity ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง สังเกตได้จากเมื่อใส่แก๊สฮีเลียมเข้าไปแทนแก๊สไฮโดรเจน ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าน้อยกว่า นั่นคือแก๊สไฮโดรเจนจะช่วยทำให้ตัวเร่ง ปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น แต่จะทำให้ activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

Mizsey P., Newson E., Truong T.B., Hottinger P.^[19] ทำการศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ ของปฏิกิริยา autothermal partial oxidation ของเมทานอล ซึ่งประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน คือขั้น แรกศึกษาปฏิกิริยา methanol decomposition, DME formation, steam reforming และ water gas shift บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนอะลูมินา ภายในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบ fixed bed จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยา water gas shift เกิดช้าเมื่อเทียบกับ ปฏิกิริยาอื่นๆ และค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของแต่ละปฏิกิริยาเป็นดังนี้ methanol decomposition

76 kJ/mol, DME formation 117 kJ/mol, steam reforming 81 kJ/mol และ water gas shift 50 kJ/mol

Castilla C.M., Marin F.C., Perez C.P., Ramon M.V.L. ^[20] ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของการออกซิไดซ์ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ เมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยทำการออกซิไดซ์ถ่านกัมมันต์ด้วยสารต่างกัน ได้แก่ H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ และ HNO_3 ซึ่งจะทำให้การจัดเรียงตัวของออกซิเจนเชิงซ้อนบนพื้นผิวต่างกันด้วย คือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์หลังจากการทำการออกซิไดซ์ ซึ่งสามารถดูได้จากการทำ temperature-programme desorption, x-ray photoelectron spectroscopy, การไทเทรตด้วย HCl และ NaOH รวมทั้งค่า pH_{PZC} จากการทดลองพบว่าค่า activity ของการเกิดไดเมทิลอีเทอร์นั้นมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไฮดรอน H^+ โดยถ่านกัมมันต์ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วย $(NH_4)_2S_2O_8$ จะมีความแข็งแรงของหมู่ที่มีความเป็นกรด (acid group) มากที่สุด และทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอนุภาคคาร์บอนภายนอกพื้นผิว ทำให้มี activity ต่อการเกิดไดเมทิลอีเทอร์มากที่สุด

Hashimoto K., Hanada Y., Minami Y., and Kera Y. ^[21] ทำการศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่อยู่ภายใน montmorillonite โดยจากการทดลองพบว่า การ intercalation จะทำให้อะลูมินามีความ active มากขึ้น และมีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดปฏิกิริยา partial oxidation และดีไฮเดรชันของเมทานอล เพื่อเปลี่ยนเป็นฟอร์มัลดีไฮด์ และไดเมทิลอีเทอร์ตามลำดับ หรือคือช่วยทำให้การเปลี่ยนของเมทานอลดีขึ้นนั่นเอง

Carlson L.K., Isbester P.K., Munson E.J. ^[22] ทำการศึกษาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สโซลีนบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 zeolite โดยการใช้ NMR (Nuclear Magnetic Resonance) โดยในการเกิดปฏิกิริยาจะทำแบบกะ และแบบการไหลที่อัตราไหลคงที่ที่อุณหภูมิต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะแบบกะ เมทานอลที่ใช้เป็น ^{13}C เมื่อถูกดูดซับบน HZSM-5 zeolite ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่าจะให้ไดเมทิลอีเทอร์ออกมา โดยเมื่อทำการวัดด้วยเครื่อง NMR พบว่าที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ไดเมทิลอีเทอร์อยู่ในภาวะสมดุลกับเมทานอล สำหรับในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ที่มีการไหล อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทดลองคือที่มากกว่า 300 องศาเซลเซียส และเมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะแบบมีการไหลของเมทานอล ^{13}C บนระบบ HZSM-5 zeolite ที่อุณหภูมิมากกว่า 200 องศาเซลเซียส จะพบว่า มีไดเมทิลอีเทอร์

เพียงอย่างเดียว ในขณะที่อุณหภูมิระหว่าง 160-200 องศาเซลเซียส พบว่ามีทั้งไดเมทิลอีเทอร์และเมทานอลปรากฏ นั่นคือในการทดลองการเกิดปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่ต่างกัน คือแบบกะ และแบบการไหลจะให้สมดุลของเมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์ที่ต่างกัน โดยแบบการไหลที่อุณหภูมิสูงไม่พบสมดุลของเมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์

Li J.L., Zhang X.G., Inui T. ^[23] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล และเมทานอลดีไฮเดรชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO / ZnO / γ -Al₂O₃ เพื่อช่วยในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยตรง จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้การเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังทำการศึกษถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 วิธี โดยพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ co-precipitation impregnation และแบบ co-precipitation ของ Cu / Zn ด้วย NaAlO₂ จะให้ activity มากที่สุด คือให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 60.6% และ 63.8% ตามลำดับ ส่วนวิธีการเตรียมแบบ co-precipitation ของ Cu/Zn/Al ด้วย Na₂CO₃ จะให้ activity น้อยที่สุดคือให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 32.7% และผลเนื่องจากอุณหภูมิในการเผาให้เป็นเถ้า (calcination) จะมีผลต่อค่าพื้นที่ผิวองค์ประกอบของวัฏภาค และค่า activity ของอะลูมินาในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชันพบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้ค่าพื้นที่ผิว และค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด คือ 67.7%

Bandiera, J., Naccache, C. ^[24] ทำการศึกษาถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลดีไฮเดรชันบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา dealuminated H-mordenite โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ pack-bed flow ณ ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 473–573 เคลวิน พบว่าผลการทดลองสามารถแสดงได้ตามแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood และในส่วนของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเนื่องจากผล 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นกรด และเบสของเมทานอล นั่นคือ $[\text{CH}_3\text{-OH}_2]^+$ และ $[\text{CH}_3\text{O}]^-$ สปีชีส์ซึ่งเกิดการกลั่นตัวให้ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำ โดยที่อุณหภูมิในการทดลองต่ำๆ ไดเมทิลอีเทอร์ และน้ำจะแย่งส่วนพื้นที่ผิวในการดูดซับเมทานอล และพื้นที่ผิวที่เป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complexes) จะมีพื้นที่มาก ทำให้อันดับในการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลมีค่าน้อยกว่า 1

บทที่ 3

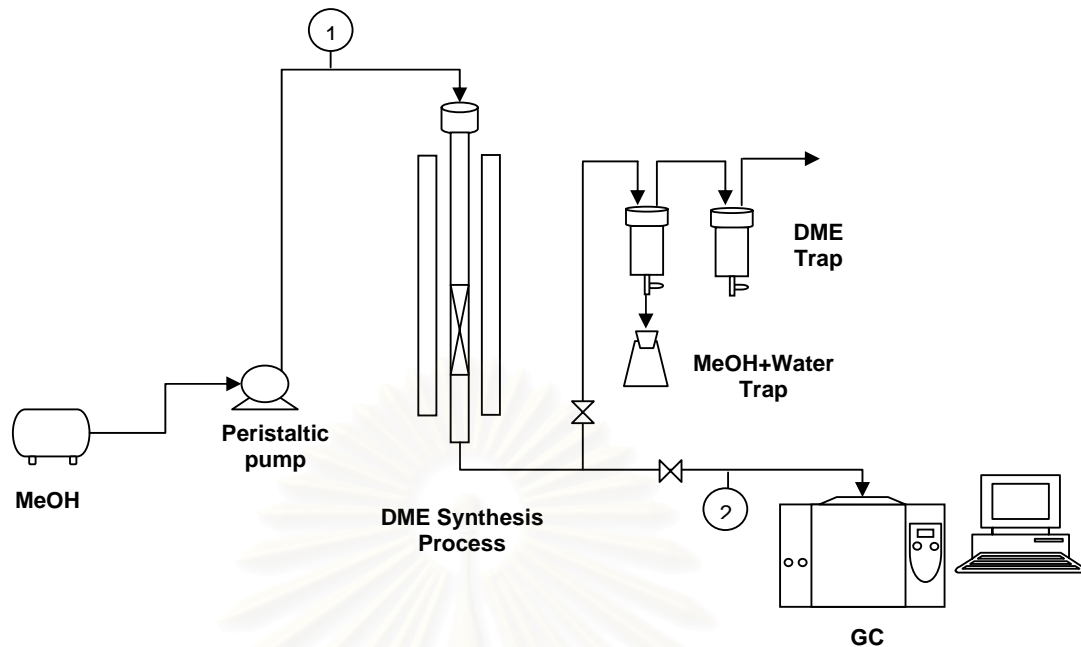
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากสารตั้งต้นเมทานอลโดยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบไปด้วย

1. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแบบเบดนิ่ง
2. ชุดควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ประกอบไปด้วย
 - เต้าเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (Tubular Furnace) ยี่ห้อ Carbolite รุ่น MTP 12/25/250
 - เทอร์โมคัปเปิลชนิด K (Thermocouple Type K) และชุดลดให้ความร้อน
 - เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิลเพื่อแสดงผล (Recorder) ยี่ห้อ Yokogawa รุ่น 4173
3. Peristaltic pump สำหรับควบคุมอัตราการป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์
4. เครื่องแยกเมทานอลออกจากผลิตภัณฑ์แก๊ส
5. เครื่องเก็บผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์
6. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph ; GC) ยี่ห้อ Thermofinnigan รุ่น KA000023

โดยลักษณะการทำงานของระบบแสดงได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงระบบการทดลอง

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบเบดนิ่ง

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์แบบเบดนิ่ง (fixed bed) สร้างขึ้นจากเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316 (Stainless Steel Type 316) โดยเครื่องปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 2 เซนติเมตร และมีความสูง 60 เซนติเมตร โดยมีการติดตั้งตระแกรงที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาไว้บริเวณส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ สูงจากด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ 16 เซนติเมตร ซึ่งสารตั้งต้นจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบนจากท่อส่ง โดยควบคุมอัตราการไหลของสารตั้งต้นที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์โดย Peristaltic pump และผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จะออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทางด้านล่าง ดังรูปที่ 3.2



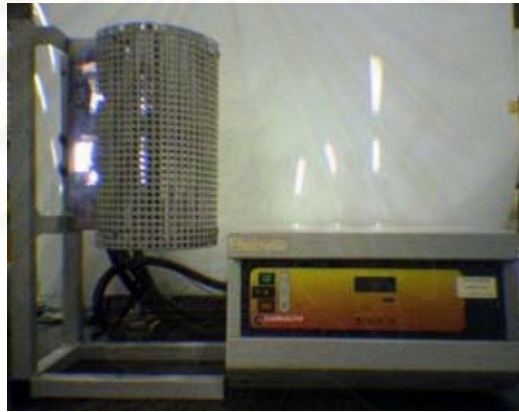
รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

3.1.2 ชุดควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

ชุดควบคุมอุณหภูมิจะทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิของเบดในเครื่องปฏิกรณ์ให้คงที่ โดยจะประกอบไปด้วยเตาเผาแบบท่อกลวง และเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิชนิด K

3.1.2.1 เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง

เตาเผาที่ใช้แสดงดังรูปที่ 3.3 โดยเตาเผาให้ความร้อนจะทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิคงที่ตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ให้ได้ตามภาวะที่ต้องการ และจะแปรค่าจากพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานความร้อนให้แก่เครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 3.3 เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง

3.1.2.2 เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ

เทอร์โมคัปเปิลที่ใช้เป็นรุ่น K แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ

เทอร์โมคัปเปิลชนิดนี้เหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 1300 องศาเซลเซียส โดยอาศัยหลักการทำงานของความต่างของค่าอุณหภูมิที่วัดได้ระหว่างขั้วทั้งสอง เมื่อความแตกต่างของอุณหภูมิมากก็จะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน สัญญาณของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ส่งมาจากเทอร์โมคัปเปิลจะเข้าเครื่องขยายสัญญาณไฟฟ้าซึ่งจะขยายสัญญาณประมาณ 40 เท่า สัญญาณที่ถูกขยายจะถูกส่งเข้าไมโครคอมพิวเตอร์จากนั้นไมโครคอมพิวเตอร์จะประมวลผลของสัญญาณไฟฟ้าที่ได้เป็นค่าของอุณหภูมิเบต ซึ่งจะปรากฏให้เห็นบนเครื่องบันทึกผล (Recorder)

3.1.3 Peristaltic pump สำหรับควบคุมอัตราการป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 3.5 Peristaltic pump

Peristaltic pump จะทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของสารตั้งต้นเมทานอล และน้ำที่เข้าทำปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้ทราบถึงจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยสามารถวัดอัตราการไหลได้จากการวัดปริมาณสารพร้อมทั้งจับเวลา

3.1.4 เครื่องแยกเมทานอลและน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แก๊ส

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับแยกเมทานอลและน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แก๊สสร้างขึ้นจากเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316 (Stainless Steel Type 316) โดยเครื่องปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 6 เซนติเมตร และมีความสูง 12 เซนติเมตร ด้านบนของเครื่องจะมีทางให้แก๊สเข้าและออก ส่วนทางด้านล่างจะมีวาล์วเปิดปิดสำหรับเก็บสารละลายที่อยู่ภายใน ซึ่งผลิตภัณฑ์แก๊สที่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์สำหรับผลิตไดเมทิลอีเทอร์จะเข้าสู่เครื่องแยกเมทานอลทางด้านบนของเครื่อง ในการแยกเมทานอลและน้ำออกมานั้นจะทำการลดอุณหภูมิผลิตภัณฑ์แก๊สที่เข้าสู่เครื่องโดยการใช้น้ำเป็นตัวหล่อเย็นทางด้านนอกเครื่อง เมทานอล

และน้ำที่มากับผลิตภัณฑ์แก๊สจะกลั่นตัวอยู่ภายในเครื่องแยก ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหลือ คือ ไดเมทิลอีเทอร์จะออกจากเครื่องแยกทางด้านบนอีกทางหนึ่ง ซึ่งจะไหลเข้าไปสู่เครื่องเก็บผลิตภัณฑ์ต่อไป



รูปที่ 3.6 เครื่องแยกเมทานอลและน้ำ

3.1.5 เครื่องเก็บผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับเก็บสารผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์สร้างขึ้นจากเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316 (Stainless Steel Type 316) โดยเครื่องปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 6 เซนติเมตร และมีความสูง 12 เซนติเมตร ด้านบนของเครื่องจะมีทางให้แก๊สเข้า ส่วนทางด้านล่างจะมีวาล์วเปิดปิดสำหรับเก็บสารละลายที่อยู่ภายใน โดยสารผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องแยกเมทานอลและน้ำจะเข้าสู่เครื่องเก็บทางด้านบน ซึ่งจะทำให้การลดอุณหภูมิโดยการใช้ น้ำแข็งแห้งทำให้สารผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์กลั่นตัวอยู่ภายในเครื่องซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ



รูปที่ 3.7 เครื่องเก็บผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์

3.1.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph ; GC) ^[25]

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary Phase และมีแก๊สพา (Carrier Gas) เป็น Mobile Phase เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็น Chromatogram โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

ในการศึกษานี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Thermofinnigan รุ่น KA000023 ดังรูปที่ 3.8 โดยแก๊สโครมาโทกราฟีมีส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

1. แก๊สพา (Carrier Gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow Controller)
3. ระบบการฉีด (Injector Port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. ดีเทคเตอร์ (Detector)
6. เครื่องบันทึก (Recorder)



รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

ก) แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอที่ Injector Port ให้เข้าสู่คอลัมน์ โดยจะต้องมีการควบคุมอัตราการไหลให้คงที่เสมอ แก๊สพาโดยทั่วไปมีสมบัติดังนี้ เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์ และง่ายต่อการซื้อหา และมีความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปแก๊สที่นิยมใช้ คือ ไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน และ ไฮโดรเจน แต่ในการทดลองนี้จะใช้ แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพา

ข) คอลัมน์

วัสดุที่ใช้ทำคอลัมน์มีหลายชนิด ในการวิเคราะห์นี้ใช้คอลัมน์บรรจุแบบอาร์ทีเอ็กซ์ - วัน (RTX-1) เป็นตัวดูดซับสารต่างๆ ไว้ระหว่างการวิเคราะห์

ค) ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์ คือ เครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์ หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และอาจจะมีหลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์ นั้นควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- มี Dynamic Range ที่กว้าง
- มีเสถียรภาพ (Stability)

ดีเทคเตอร์มี 2 ชนิดคือ เทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) และเฟลมไอออน เซชันดีเทคเตอร์ (FID)

1. ดีเทคเตอร์แบบ TCD

จะวัดสารที่ออกมาพร้อมกับแก๊สพาโดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference Gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีสมบัติในการนำความร้อน (Thermal Conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมกับแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram)

2. ดีเทคเตอร์แบบ FID

เป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟด้วยเครื่องให้ความร้อนแบบไฟฟ้า (Heater) ที่อยู่บริเวณใกล้ๆ กับ Flame Jet ส่วนอากาศที่ผ่านเข้าไปนั้นจะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ ช่วยเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน และช่วยพาแก๊สที่เผาไหม้ออกไป แก๊สพาและสารตัวอย่างที่ออกมาจากคอลัมน์จะเข้าสู่เปลวไฟ และ

ทำให้สารเหล่านั้นเกิดไอออไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยัง Flame jet ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด สัญญาณที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปยังอิเล็กโทรมิเตอร์ และบันทึกสัญญาณด้วยเครื่องบันทึกได้เป็นโครมาโทแกรม ในการทดลองนี้จะใช้ FID ในการวิเคราะห์หาปริมาณไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. เมทานอล
2. น้ำกลั่น
3. แก๊สไนโตรเจน 99.5 %
4. แก๊สไฮโดรเจน 99.999 %
5. แก๊สฮีเลียม 99.999 %
6. Air Zero
7. ตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ขนาดอนุภาค 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร

3.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน คือ

3.3.1 การปรับเทียบองค์ประกอบของแก๊สในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟด้วยแก๊สมาตรฐาน

เพื่อทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทดลองได้อย่างเที่ยงตรง โดยการฉีดแก๊สมาตรฐานเมทานอล และไดเมทิลอีเทอร์เพื่อนำมาเป็นข้อมูลในการเปรียบเทียบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ว่ามีปริมาณเท่าใด

3.3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.2.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยอุณหภูมิที่ทำการศึกษา คือที่อุณหภูมิ 270, 290, 310, 330 และ 350 องศาเซลเซียส

3.3.2.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ ที่ความเข้มข้นของเมทานอลเท่ากับ 0.0074, 0.0123, 0.0173 และ 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยให้อัตราการป้อนสารคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที สารตั้งต้นที่ป้อน คือ เมทานอล และน้ำผสมกันให้ได้ความเข้มข้นตามที่ต้องการ

3.3.2.3 ศึกษาถึงผลของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ขนาด 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร

3.3.2.4 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่อัตราการป้อนเมทานอลคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที, อุณหภูมิในการทดลองที่ 350 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1, 2.5, 5 และ 10 กรัม

3.3.2.5 ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ โดยทำการหาค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา (k) และค่าพลังงานกระตุ้น (E_a)

3.3.3 การดำเนินการทดลอง

3.3.3.1 การเตรียมภาวะก่อนทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาตามปริมาณที่กำหนดไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นปิดฝาของเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่น
2. ตั้งอุณหภูมิให้เครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ
3. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงทำการปิดแก๊สไฮโดรเจน
4. ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ และความดันเดียวกัน เพื่อไล่แก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ และท่อทางเดินแก๊สเป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงทำการปิดแก๊สไนโตรเจน

3.3.3.2 การปฏิบัติขณะเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้วลงในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณ 1 กรัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มี 2 ขนาด คือ ขนาด 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร จากนั้นจึงปิดฝาของเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่น
2. ตั้งอุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทดลอง รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เข้าสู่สถานะคงที่ (steady state) ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากเทอร์โมคัปเปิล สำหรับอุณหภูมิที่ทำการทดลอง คือที่ 270, 290, 310, 330 และ 350 องศาเซลเซียส
3. เตรียมสารละลายเมทานอล และน้ำที่มีความเข้มข้นตามที่ต้องการ คือ 0.0074, 0.0123, 0.0173 และ 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตรเพื่อให้เป็นสารตั้งต้น
4. ทำการปรับตั้งค่าของเครื่อง peristaltic pump เพื่อให้อัตราการไหลของสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งสามารถวัดอัตราการไหลของสารได้จากการวัดปริมาตร และจับเวลา
5. จากนั้นจึงทำการเปิด Peristaltic pump เพื่อป้อนสารตั้งต้นเมทานอล และน้ำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ พร้อมทั้งจับเวลาในการทดลอง โดยในการป้อนสารนี้จะทำแบบต่อเนื่อง
6. สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ส่วนหนึ่งจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์แก๊ส เพื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น พร้อมทั้งจับเวลาในการฉีดสารแต่ละครั้ง ทำเช่นนี้จนกระทั่งปริมาณไดเมทิลอีเทอร์ที่ออกมามีค่าคงที่ ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหลือจากการฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์แก๊สจะถูกส่งผ่านเข้าสู่เครื่องแยกเมทานอล และน้ำ และผ่านไปยังเครื่องเก็บไดเมทิลอีเทอร์ต่อไป
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จ 1 ชุด ต้องทำการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทุกครั้ง

บทที่ 4

การทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล โดยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของเมทานอลบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 2 ขนาด คือ ขนาด 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) เท่ากับ 323 และ 330 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed Reactor) ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือสำหรับกระบวนการการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่

1. อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา
2. ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้า
3. ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และหาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา เพื่อที่จะนำผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ที่ได้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนน้ำมันดีเซลต่อไป

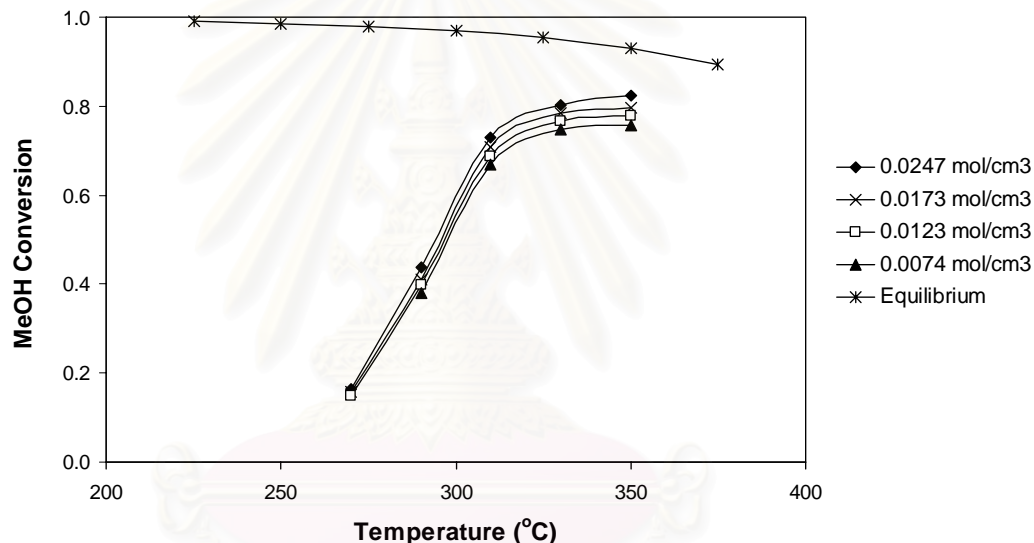
4.1 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดลองการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 270-350 องศาเซลเซียส ทำโดยให้อัตราการป้อนของสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิตรต่อนาที ซึ่งสามารถวัดอัตราการป้อนสารตั้งต้นได้จากเครื่อง peristaltic pump และความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าเป็น 0.0074, 0.0123, 0.0173 และ 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ 1 กรัม โดยขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มี 2 ขนาด คือ ขนาด 2 มิลลิเมตร และ ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร

4.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล

การศึกษาค่าการเปลี่ยนของอุณหภูมิต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล (methanol conversion) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 เมื่อเปลี่ยนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 มิลลิเมตรเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีค่าแนวโน้มเหมือนกันในทั้งสองการทดลอง โดยพบว่าที่

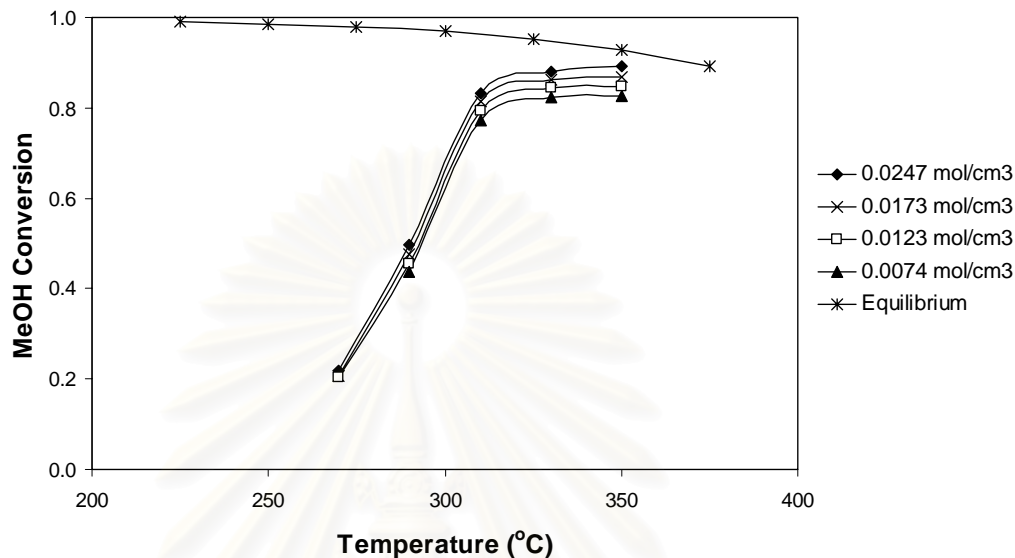
ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 270 เป็น 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้า โดยที่ความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 16.48% เป็น 82.26% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0173 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 15.83% เป็น 79.77% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0123 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 15.04% เป็น 77.91% และที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 290 เป็น 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 37.91% เป็น 75.70% ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที

ในการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 270 เป็น 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าเช่นเดียวกับที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 มิลลิเมตร โดยที่ความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 21.78% เป็น 89.16% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0173 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 20.79% เป็น 86.77% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0123 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 20.24% เป็น 84.82% และที่

ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าเป็น 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ จาก 290 เป็น 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 43.77% เป็น 82.54% ดังแสดงในรูปที่ 4.2

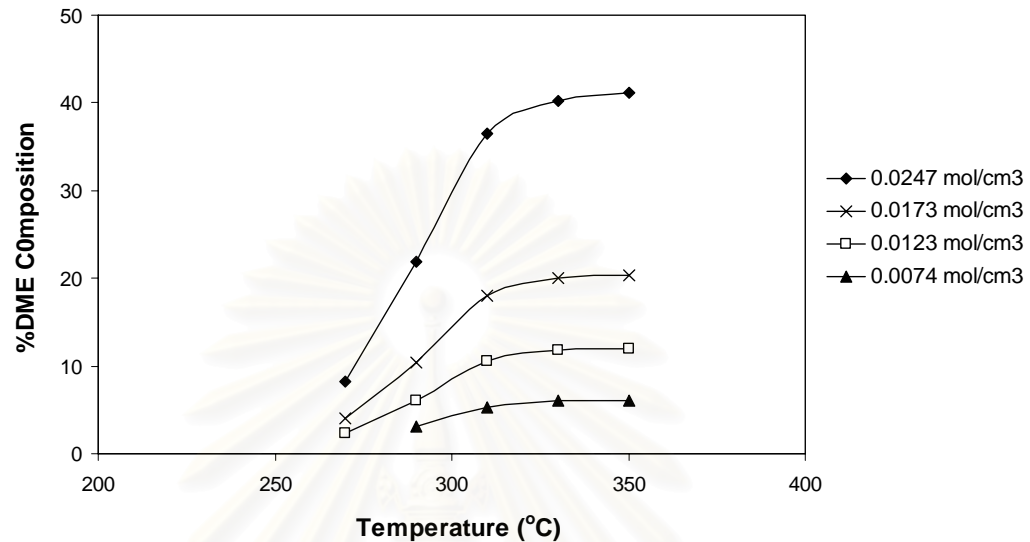


รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที

4.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

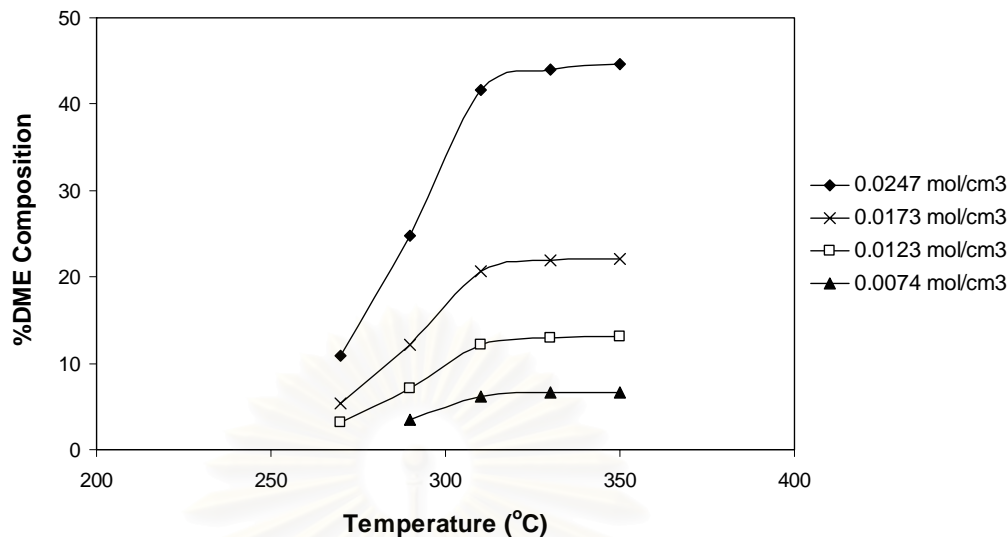
การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส (DME composition) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีค่าแนวโน้มเหมือนกัน คือ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 270 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้า โดยที่ความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 8.24% เป็น 41.13% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0173 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 4.03% เป็น 20.33% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0123 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 2.32% เป็น 12.01% และที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าเป็น 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการเพิ่ม

อุณหภูมิจาก 290 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.04% เป็น 6.07% ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที

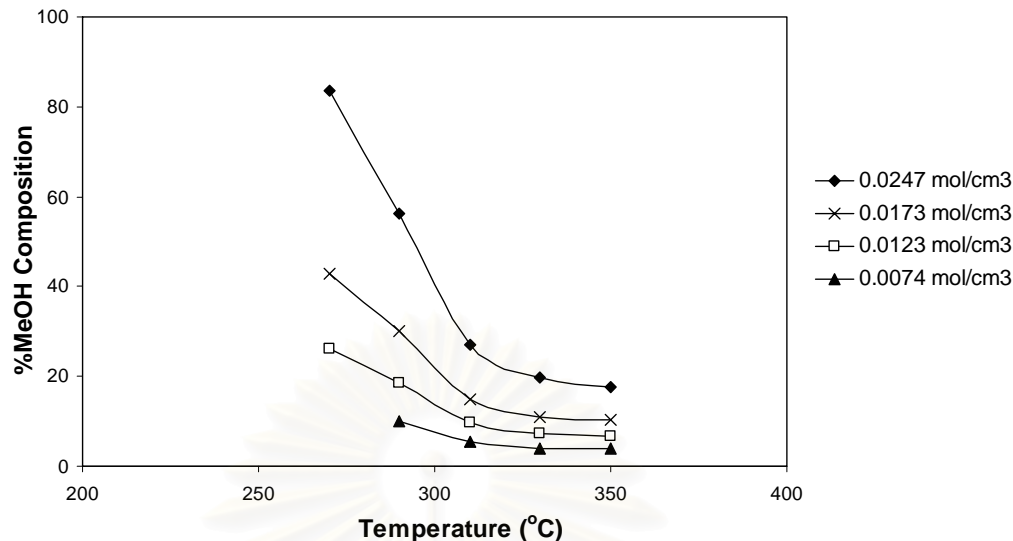
ในการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 270 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าเช่นเดียวกับที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 มิลลิเมตร โดยที่ความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 10.89% เป็น 44.58% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0173 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 5.30% เป็น 22.11% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0123 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.12% เป็น 13.07% และที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าเป็น 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 290 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.51% เป็น 6.62% ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

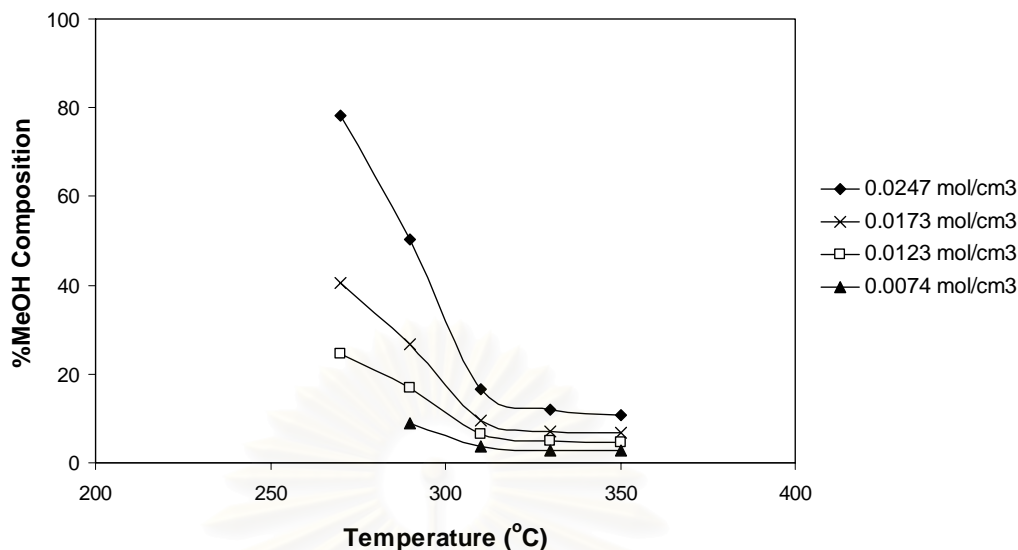
4.1.3 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์แก๊ส (Methanol composition) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 โดยทำการทดลองที่ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตรตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีค่าแนวโน้มเหมือนกัน คือ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 270 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้า โดยที่ความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงจาก 83.52% เป็น 17.74% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0173 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงจาก 42.90% เป็น 10.31% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0123 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงจาก 26.19% เป็น 6.81% และที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าเป็น 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 290 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงจาก 9.95% เป็น 3.90% ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

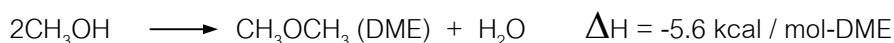
ในการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 270 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าเช่นเดียวกับที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 มิลลิเมตร โดยที่ความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงจาก 78.22% เป็น 10.84% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0173 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงจาก 40.38% เป็น 6.74% ที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0123 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงจาก 24.59% เป็น 4.68% และที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้า 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 290 เป็น 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงจาก 9.02% เป็น 2.80% ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

จากรูปที่ 4.1 - 4.6 แสดงผลการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร เมื่อพิจารณาโดยละเอียดจะพบว่าสามารถแบ่งช่วงการเปลี่ยนแปลงออกได้เป็น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิมะหว่าง 270-310 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในขณะที่องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากสารตั้งต้นต้องการพลังงานจำนวนหนึ่งในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งต้องมีค่ามากกว่า หรือเท่ากับพลังงานกระตุ้น (Activation Energy ; E_a) เพื่อให้โมเลกุลของสารตั้งต้นมีพลังงานเพียงพอ และเกิดการชนกันในทิศทางที่เหมาะสมจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบจึงเป็นเหมือนกับการเพิ่มพลังงานให้กับสารตั้งต้นนั่นเอง ทำให้เมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีขึ้น เมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจึงลดลง นั่นคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่างค่าการเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลง โดยพบว่าที่ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าสูง คือที่ 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อัตราการเพิ่มขององค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจจะมีค่ามากกว่าที่ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าต่ำ คือที่ 0.0074 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 โดยสังเกตจากความชันของกราฟที่เพิ่มมากกว่า ในขณะที่ความ

เข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าสูง องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สจะมีอัตราการลดลงที่มากกว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ซึ่งสังเกตได้จากความชันของกราฟที่ลดลงมากกว่านั่นเอง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าต่ำจะมีน้ำป้อนเข้าไปในระบบด้วย ซึ่งเมื่อพิจารณาสมการการเกิดปฏิกิริยา



จะเห็นว่าเมื่อมีน้ำเข้าไปในระบบ โมลทางด้านขวามือของสมการจะมีปริมาณมากขึ้น ซึ่งเป็นการรบกวนสมดุลของระบบ ดังนั้นระบบจึงมีการปรับตัวเพื่อเข้าสู่สมดุลใหม่โดยการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับทำให้เมทานอลเกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ลดลง ดังนั้นอัตราการเพิ่มขององค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ และอัตราการลดลงขององค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่ำ จึงน้อยกว่าที่ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าสูง

ช่วงที่สอง คือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 310-350 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนเกือบคงที่ ในขณะที่องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหลือจากการทำปฏิกิริยามีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยจนเกือบคงที่เช่นเดียวกัน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง แสดงได้ดังตาราง 4.1 และเนื่องจากการเปลี่ยนที่สมดุล (Equilibrium conversion) เป็นตัวจำกัดนี้เอง ทำให้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนเกือบคงที่

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
ที่อุณหภูมิต่างๆ^[26]

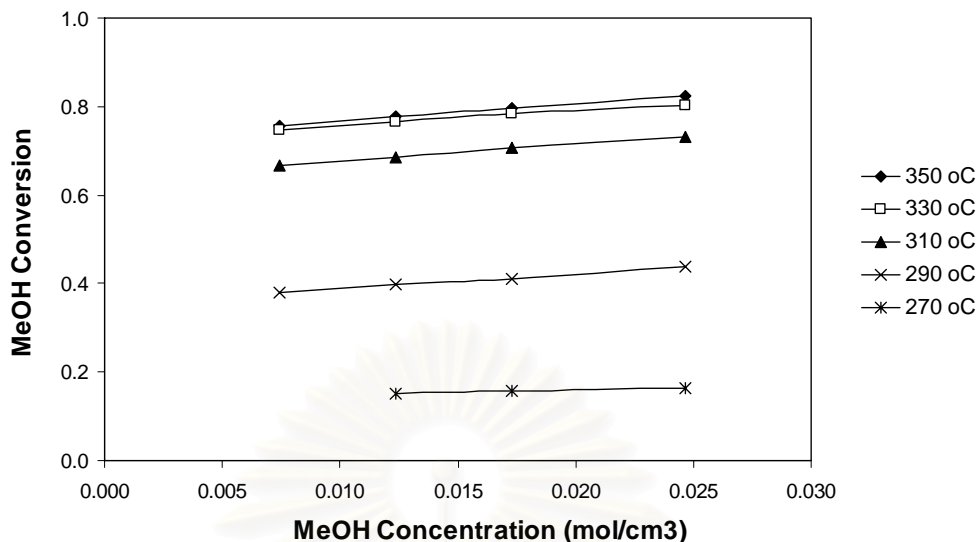
| T (°C) | T (K) | ΔH kJ / kmol | ΔS (kJ / kmol. K) | ΔG kJ / kmol | K |
|-----------|----------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|-------|
| 200 | 473 | -24,309 | -21.38 | -14,196 | 36.97 |
| 225 | 498 | -25,470 | -24.32 | -13,356 | 25.17 |
| 250 | 523 | -26,988 | -28.01 | -12,340 | 17.08 |
| 275 | 548 | -28,889 | -32.44 | -11,112 | 11.46 |
| 300 | 573 | -31,198 | -37.63 | -9,637 | 7.56 |
| 325 | 598 | -33,936 | -43.57 | -7,879 | 4.88 |
| 350 | 623 | -37,121 | -50.27 | -5,803 | 3.07 |
| 375 | 648 | -40,768 | -57.70 | -3,377 | 1.87 |
| 400 | 673 | -44,884 | -65.85 | -569 | 1.11 |

4.2 ผลของความเข้มข้นเมทานอลที่ป้อนเข้าสู่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าสู่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไดเมทิลอีเทอร์ในช่วงความเข้มข้นระหว่าง 0.0074 - 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ทำโดยให้อัตราการป้อนของสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งสามารถวัดอัตราการป้อนสารตั้งต้นได้จากเครื่อง peristaltic pump และอุณหภูมิในการทดลองที่ 270, 290, 310, 330 และ 350 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ 1 กรัม โดยขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มี 2 ขนาดคือ ขนาด 2 มิลลิเมตร และ ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร

4.2.1 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าสู่ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล

การศึกษาผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าสู่ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล (methanol conversion) เมื่อเปลี่ยนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 มิลลิเมตรเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีค่าแนวโน้มเหมือนกันในทั้งสองการทดลอง ดังแสดงได้ดังรูปที่ 4.7 และ 4.8

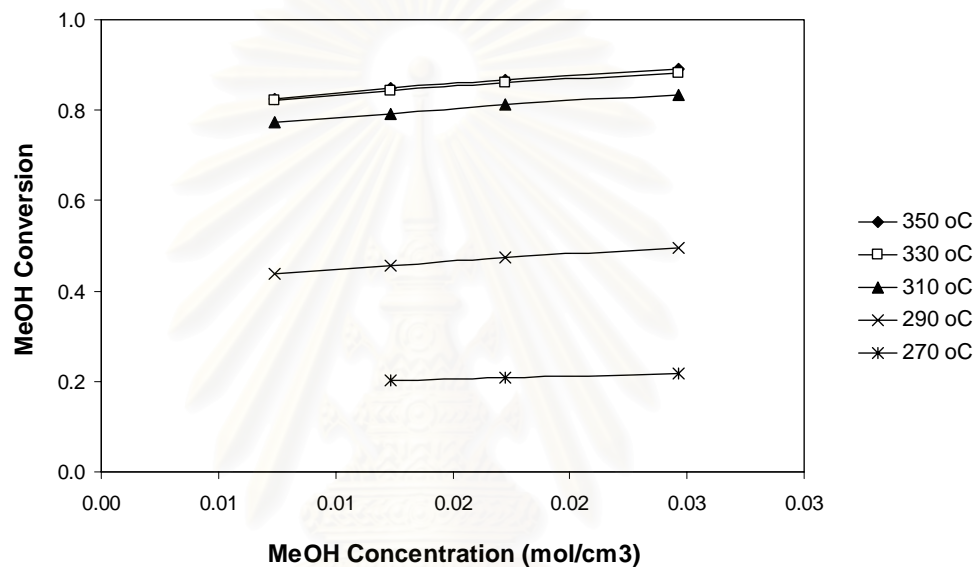


รูปที่ 4.7 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอลที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นแนวโน้มเดียวกันในทุกๆ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.7 โดยพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 75.70% เป็น 82.26% ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 74.81% เป็น 80.34% ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 66.75% เป็น 73.02% ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 37.91% เป็น 43.84% และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0123 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 15.04% เป็น 16.48%

เมื่อทำการเปลี่ยนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลจะมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร คือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของ

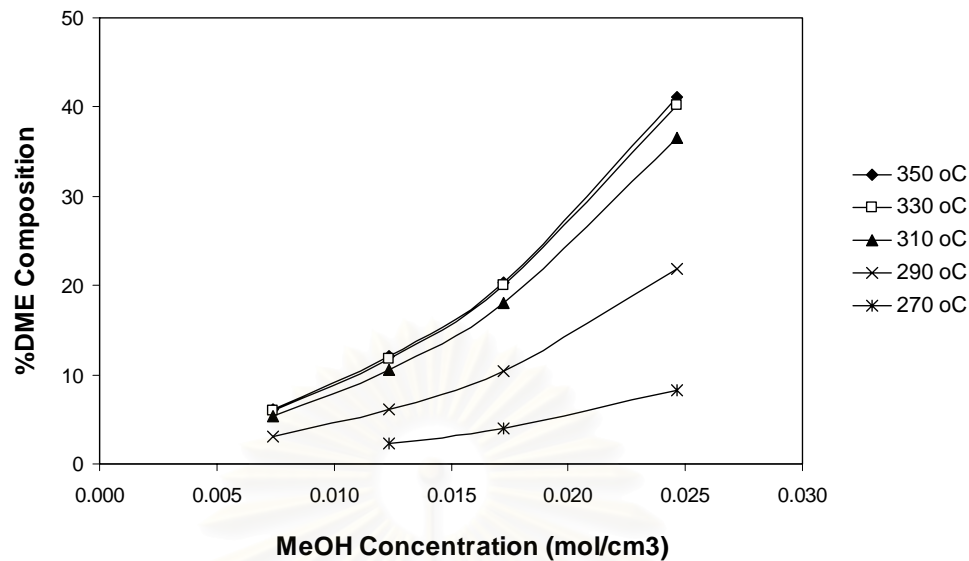
เมทานอลเพิ่มจาก 82.54% เป็น 89.54% ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 82.29% เป็น 88.13% ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 77.23% เป็น 83.33% และที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 43.77% เป็น 49.58% และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0123 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเพิ่มจาก 20.24% เป็น 21.78% ดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที

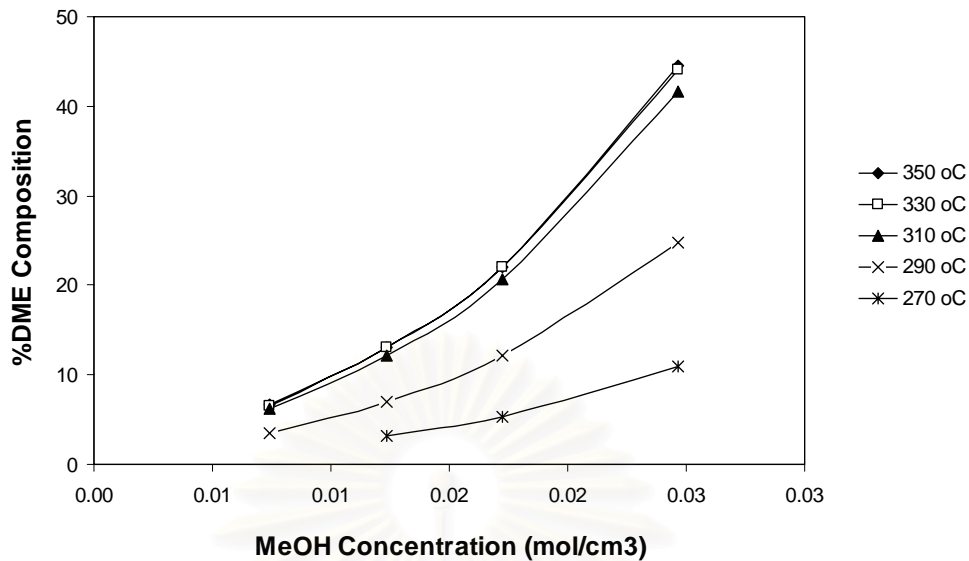
4.2.2 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

การศึกษาผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส (DME composition) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.9 และ 4.10



รูปที่ 4.9 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที

ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า จาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.9 โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 6.07% เป็น 41.13% ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 6.00% เป็น 40.17% ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 5.35% เป็น 36.51% ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.04% เป็น 21.92% และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0123 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 2.32% เป็น 8.24%

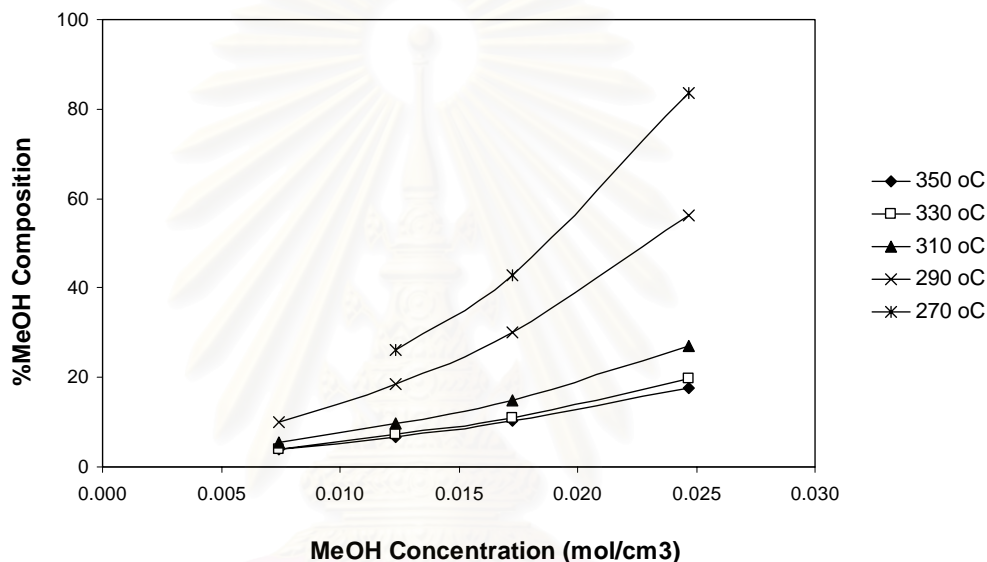


รูปที่ 4.10 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิตรต่อนาที

รูปที่ 4.10 แสดงผลการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ ความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้าเช่นเดียวกับที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 มิลลิเมตร โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 6.62% เป็น 44.58% ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 6.60% เป็น 44.07% ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 6.19% เป็น 41.67% ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.51% เป็น 24.79% และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0123 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.12% เป็น 10.89%

4.2.3 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (Methanol composition) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12 โดยทำการทดลองที่ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตรตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้มีแนวโน้มเหมือนกัน

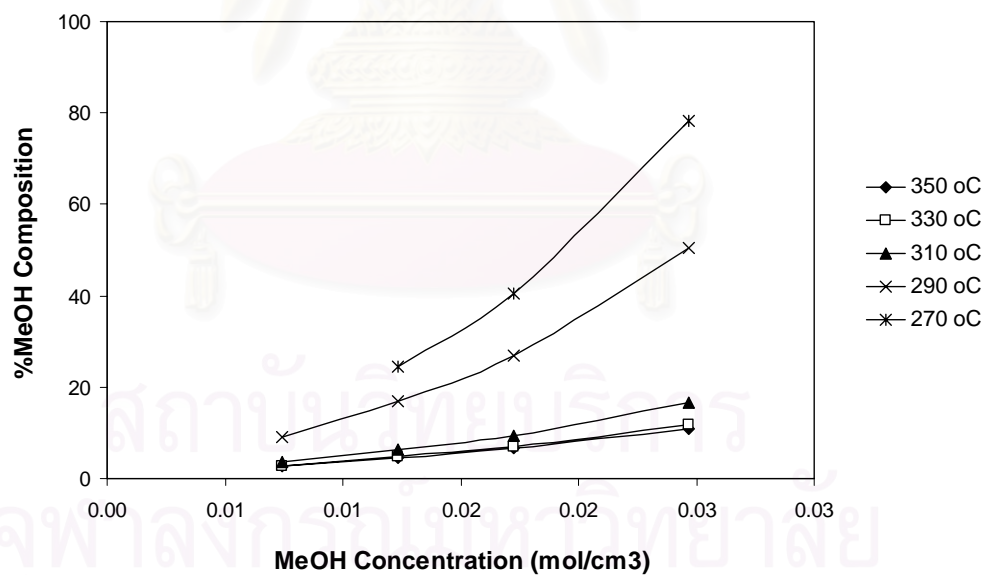


รูปที่ 4.11 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

รูปที่ 4.11 เป็นการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ อุณหภูมิของการทดลอง โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.90% เป็น 17.74% ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 4.04% เป็น 19.66% ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 5.33% เป็น 26.98% ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลใน

ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 9.95% เป็น 56.17% และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0123 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 26.19% เป็น 83.52%

เมื่อทำการเปลี่ยนขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าให้ผลการทดลอง ดังรูปที่ 4.12 คือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0074 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตรที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 2.80% เป็น 10.84% ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 2.84% เป็น 11.87% ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.65% เป็น 16.67% ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 9.02% เป็น 50.42% และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจาก 0.0123 เป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 24.59% เป็น 78.22%



รูปที่ 4.12 ผลของความเข้มข้นเมทานอลป้อนเข้าต่อองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที

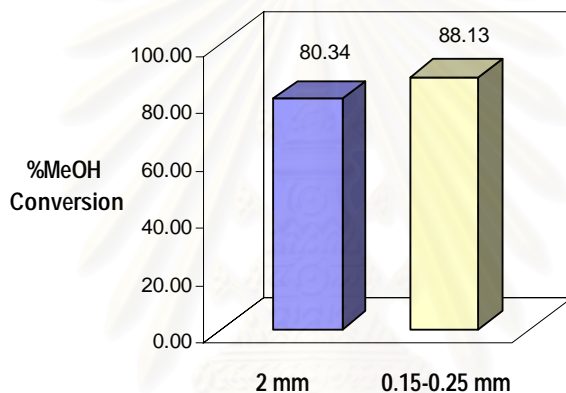
จากรูปที่ 4.7 - 4.12 แสดงผลการทดลองที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร พบว่าให้ผลการทดลองที่มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเป็นไปตามหลักของเลอ ชาเตอริแยร์ (Le Chatelier' s Principle) ที่ว่า ที่สภาวะหนึ่ง (ตามปริมาณมวลสารสัมพันธ์) จะมีค่าคงที่สมดุลค่าหนึ่ง เมื่อระบบถูกรบกวนโดยการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้น ระบบจะพยายามปรับสมดุลโดยการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น เพื่อเข้าสู่สมดุลใหม่ ดังนั้น การเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า หรือการเพิ่มสารตั้งต้นจึงทำให้ค่าเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับการเพิ่มขึ้นขององค์ประกอบเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้านั้น เนื่องจากที่ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าสูง จะมีปริมาณเมทานอลที่เข้าทำปฏิกิริยามาก และจากรูปที่ 4.7 และ 4.8 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นไม่มากนัก ดังนั้นองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่การป้อนเมทานอลความเข้มข้นสูง จึงมีค่ามากกว่าการป้อนเมทานอลที่ความเข้มข้นต่ำ

และพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าที่อุณหภูมิในการทดลองสูง คือที่ 350 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มขององค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สจะมีค่ามากกว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นที่อุณหภูมิในการทดลองต่ำ คือที่ 270 องศาเซลเซียส โดยดูจากความชันของกราฟที่มากกว่า ดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 ในทางตรงกันข้ามพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าที่อุณหภูมิในการทดลองสูงอัตราเพิ่มขององค์ประกอบเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิต่ำ ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12 ซึ่งสามารถดูได้จากความชันของกราฟที่น้อยกว่า ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงเมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ดีกว่า จึงทำให้มีองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมาก และมีเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์แก๊สน้อย ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าที่อุณหภูมิสูง อัตราการเพิ่มของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สจึงมาก ส่วนอัตราการเพิ่มของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สจะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิในการทดลองต่ำกว่า

4.3 ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การศึกษาผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา γ - Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากสารตั้งต้นเมทานอล ทำโดยการเปลี่ยนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 มิลลิเมตรเป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าเป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้นที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที และอุณหภูมิในการทดลองที่ 330 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง

พบว่าเมื่อเปลี่ยนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 มิลลิเมตร เป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 80.34% เป็น 88.13% ดังแสดงในรูปที่ 4.13

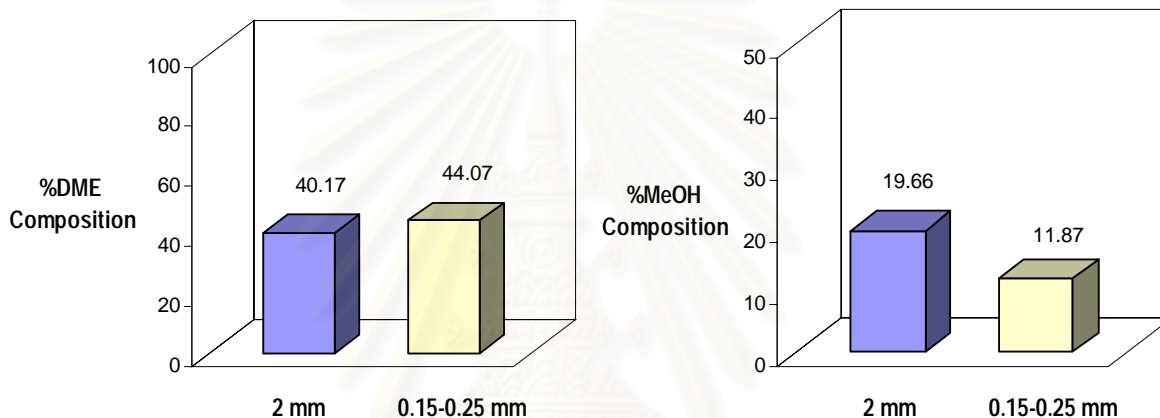


รูปที่ 4.13 ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่ออนาที และอุณหภูมิในการทดลอง 330 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กกว่า คือที่ 0.15-0.25 มิลลิเมตร ให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ คือที่ 2 มิลลิเมตร ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กเมื่อใส่ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์จะทำให้มีความหนาแน่นมาก หรือมีช่องว่าง (void) น้อย ดังนั้นในการเกิดปฏิกิริยาสารตั้งต้นจะผ่านไปได้ช้า หรือมีเวลาสัมผัส (contact time) มากจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่จะมีช่องว่างมากกว่า ดังนั้นสารตั้งต้นจึงสามารถที่จะผ่านไปได้ง่ายกว่า เวลาสัมผัสน้อย ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลจึงมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ โดยจากการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET surface area) ขนาด 2 และขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตรเท่ากับ 323 และ 330 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งมีค่า

ใกล้เคียงกัน ดังนั้นค่าการเปลี่ยนของเมทานอลที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กลง จึงเป็นผลเนื่องจาก contact time และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง

รูปที่ 4.14 และ 4.15 แสดงผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ และเมทานอลตามลำดับ โดยจากการทดลองพบว่า เมื่อเปลี่ยนขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2 มิลลิเมตร เป็น 0.15-0.25 มิลลิเมตร องค์ประกอบของการเกิด ไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 40.17% เป็น 44.07% ในขณะที่องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงจาก 19.66% เป็น 11.87%



รูปที่ 4.14 ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิในการทดลอง 330 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.15 ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม อัตราการป้อนสารตั้งต้นคงที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิในการทดลอง 330 องศาเซลเซียส

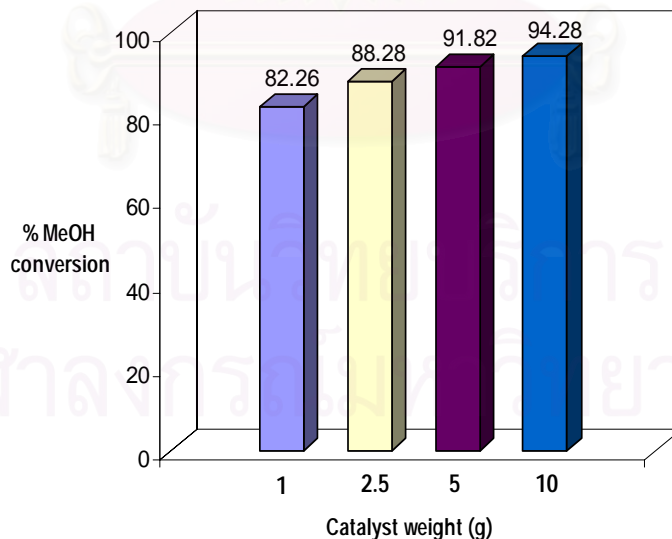
ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเหตุผลเดียวกับค่าการเปลี่ยนของเมทานอล คือตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กจะมีความหนาแน่นมาก หรือมีช่องว่างน้อยกว่า ทำให้สารตั้งต้นผ่านไปได้ยาก เมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี เนื่องจากมีเวลาสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยามาก ทำให้องค์ประกอบของเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์แก๊สลดลง และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น

จากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ สามารถสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ คือ ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความเข้มข้น

เมทานอลป้อนเข้า 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตร ต่อนาที (หรืออัตราการป้อนเมทานอลที่ 0.0351 โมลต่อนาที) ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร ปริมาณ 1 กรัม โดยให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเป็น 88.13% ขององค์ประกอบ ของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส 44.07% และองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส 11.87% โดยพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนผลเนื่องจากความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า พบว่าให้ผลเช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิแต่มีอิทธิพลน้อยกว่า คือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอล ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล จะมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย และผลเนื่องจากขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็ก คือขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร จะให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมากกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ คือ ขนาด 2 มิลลิเมตร

4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากสารตั้งต้นเมทานอล ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร ปริมาณ 1, 2.5, 5 และ 10 กรัม ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าเป็น 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้นที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิในการทดลองที่ 350 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.16 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร

จากรูปที่ 4.16 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1, 2.5, 5 และ 10 กรัม ให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเป็น 82.26, 88.28, 91.82 และ 94.28 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง

4.5 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล

กำหนดให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล มีความสัมพันธ์กับอันดับของความเข้มข้นของเมทานอล โดยสามารถเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_{\text{MeOH}} = k[\text{MeOH}]^n \quad (4.1)$$

โดยที่

$-r_{\text{MeOH}}$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล ซึ่งนิยามโดยจำนวนโมลของเมทานอลที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา

$[\text{MeOH}]$ = ความเข้มข้นของเมทานอล (mol/min)

k = ค่าคงที่อัตราเร็ว (mol/cm³.min)

n = อันดับของปฏิกิริยา

ค่าที่วัดจากการทดลอง จะทำการวัดค่าการเปลี่ยนของเมทานอล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นของเมทานอลที่ป้อนเข้า โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2

$$-r_{\text{MeOH}} = \Delta X_{\text{MeOH}} / (W/F_{\text{MeOH}}) \quad (4.2)$$

โดยที่

$$\begin{aligned}\Delta X_{\text{MeOH}} &= \text{ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล (methanol conversion)} \\ W &= \text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)} \\ F_{\text{MeOH}} &= \text{อัตราการป้อนเมทานอล (mol/min)}\end{aligned}$$

การทดลองนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาถึง อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลในช่วงเริ่มต้น (Initial Rate) ซึ่งจะทำการทดลองโดยการแปรค่าอุณหภูมิ และอัตราการป้อนของเมทานอลที่ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร ที่ความดันบรรยากาศ โดยอุณหภูมิที่ทำการทดลอง คือที่ 270, 290, 310, 330 และ 350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

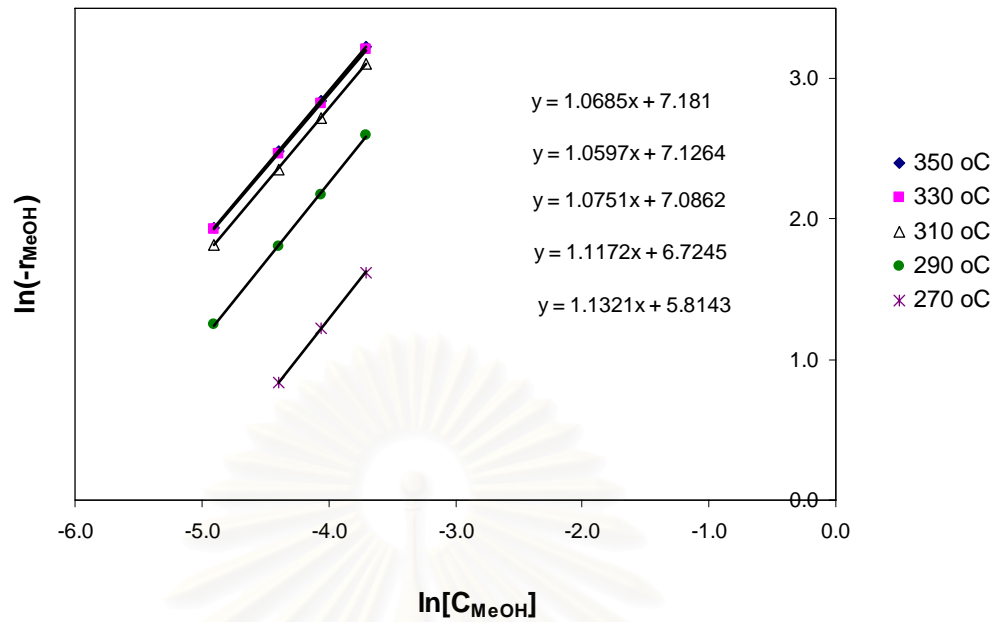
จากสมการที่ 4.1 เมื่อคูณด้วย \ln ทั้งสองข้าง จะได้ดังสมการที่ 4.3

$$\ln(-r_{\text{MeOH}}) = \ln k + n \ln[\text{MeOH}] \quad (4.3)$$

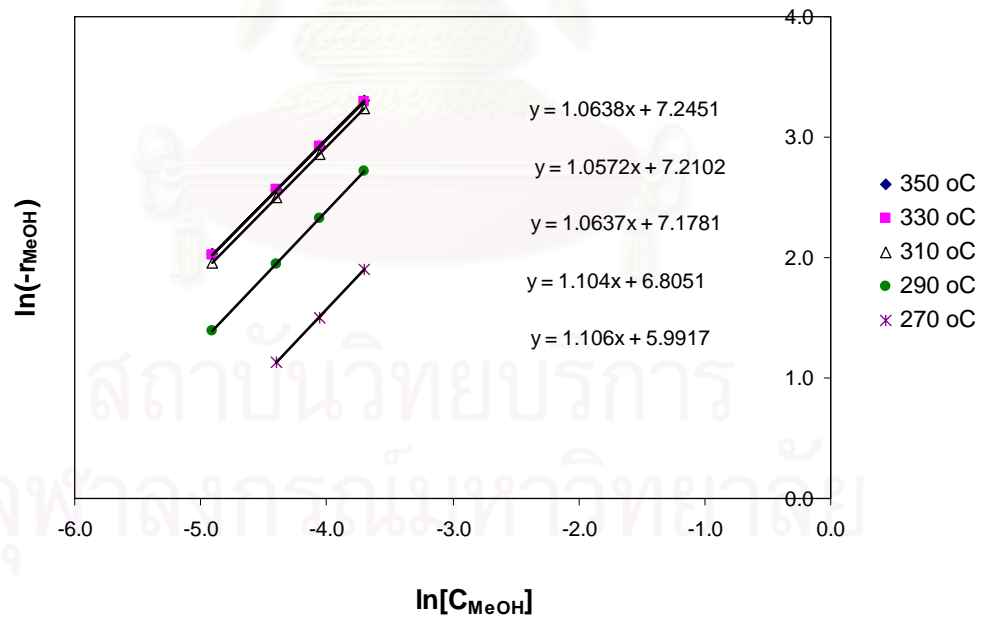
จากสมการที่ 4.3 พบว่าค่าคงที่อัตราเร็ว (k) และค่า อันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) สามารถหาได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(-r_{\text{MeOH}})$ และ ค่า $\ln[\text{MeOH}]$ โดยที่ค่าจุดตัดแกน y เป็นค่า $\ln k$ และความชันที่ได้ คือ อันดับการเกิดปฏิกิริยา

โดยเมื่อนำค่าที่ได้จากการทดลอง มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(-r_{\text{MeOH}})$ และค่า $\ln[\text{MeOH}]$ จะได้ผลดังรูปที่ 4.17 และ 4.18

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลในช่วงเริ่มต้น ($\ln(-r_{\text{MeOH}})$) กับค่าความเข้มข้นของเมทานอล ($\ln[\text{MeOH}]$) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลในช่วงเริ่มต้น ($\ln(-r_{\text{MeOH}})$) กับค่าความเข้มข้นของเมทานอล ($\ln[\text{MeOH}]$) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร

จากรูปที่ 4.17 และ 4.18 จะสามารถหาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละอุณหภูมิได้จากนั้นจึงนำค่าต่างๆ ที่ได้ มาพิจารณาหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) ตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส คือ

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (4.4)$$

โดยที่

k_0 = แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

E_a = ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส

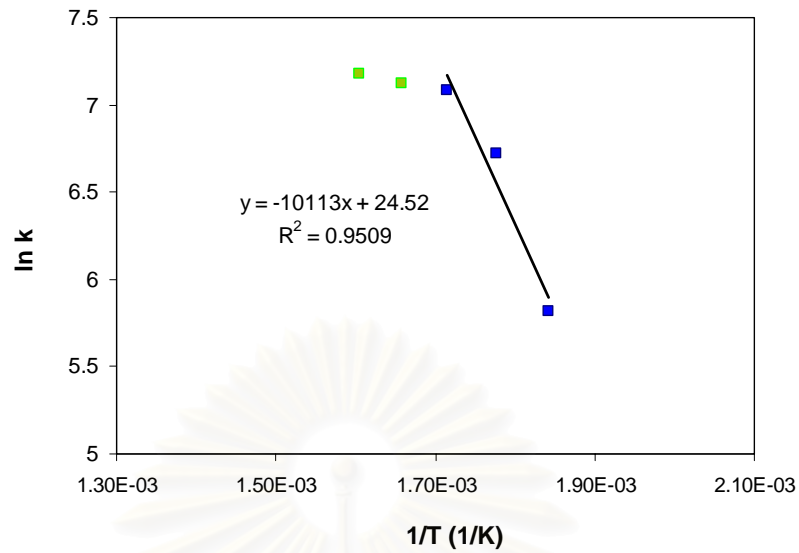
T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการที่ 4.4 เมื่อคูณด้วย \ln ทั้งสองข้าง จะได้สมการที่ 4.5

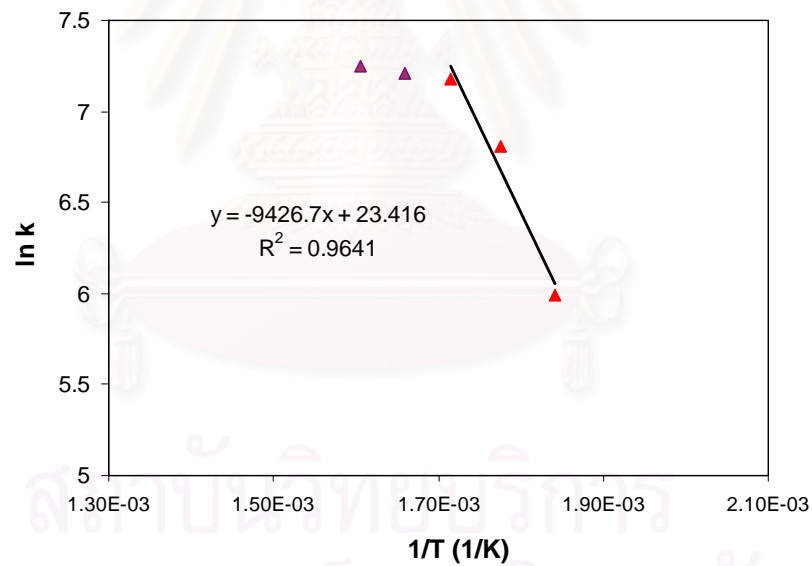
$$\ln k = \ln k_0 + (-E_a/R)(1/T) \quad (4.5)$$

จากสมการที่ 4.5 พบว่าแฟกเตอร์ความถี่ (k_0) และค่าพลังงานกระตุ้น สามารถที่หาได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(k)$ และ ค่า $1/T$ โดยที่ค่าจุดตัดแกน y เป็นค่า $\ln k_0$ และความชันที่ได้ คือ $(-E_a/R)$

โดยเมื่อนำค่าที่ได้จากการทดลอง มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(k)$ และ ค่า $1/T$ จะได้ผลดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 ซึ่งในการหาแนวโน้มจะใช้เพียง 3 จุด คือ ช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (initial rate) ที่อุณหภูมิในการทดลองเป็น 270, 290 และ 310 องศาเซลเซียส เนื่องจากในการทดลองต้องการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นที่การเปลี่ยนของเมทานอลมีค่ามาก สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่่านี้การเกิดปฏิกิริยาเริ่มคงที่ ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าน้อยจึงไม่นำมาคิด



รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ และ $1/T$ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม
ขนาด 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ และ $1/T$ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม
ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร

จากการพิจารณากราฟรูปที่ 4.17-4.20 และผลการคำนวณ สามารถสรุปค่าตัวแปรต่างๆ
ได้ดังตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา อันดับการเกิดปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้น ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร

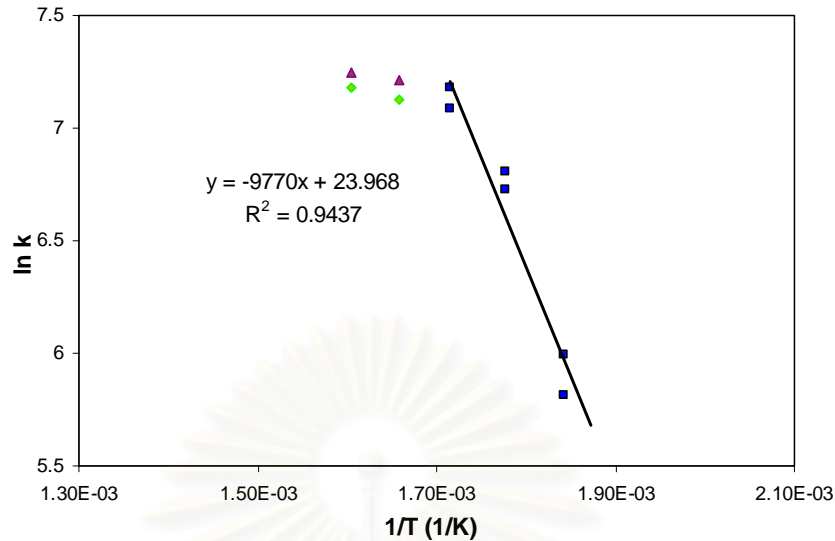
| Reaction Temperature (°C) | 1/T (1/K) | ln k | k (mol/cm ³ .min) | MeOH Order (n) | ln ko | ko | -Ea/R | Ea (kcal/mol) |
|---------------------------|-----------|--------|------------------------------|----------------|-------|----------|---------|---------------|
| 350 | 1.84E-03 | 7.181 | 1314 | 1 | | | | |
| 330 | 1.91E-03 | 7.1264 | 1244 | 1 | | | | |
| 310 | 1.99E-03 | 7.0862 | 1195 | 1 | 24.52 | 4.46E+10 | -10,113 | 20.1±0.5 |
| 290 | 2.05E-03 | 6.7245 | 832 | 1 | | | | |
| 270 | 2.11E-03 | 5.8143 | 335 | 1 | | | | |

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา อันดับการเกิดปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้น ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร

| Reaction Temperature (°C) | 1/T (1/K) | ln k | k (mol/cm ³ .min) | MeOH Order (n) | ln ko | ko | -Ea/R | Ea (kcal/mol) |
|---------------------------|-----------|--------|------------------------------|----------------|-------|----------|--------|---------------|
| 350 | 1.84E-03 | 7.2451 | 1401 | 1 | | | | |
| 330 | 1.91E-03 | 7.2102 | 1353 | 1 | | | | |
| 310 | 1.99E-03 | 7.1781 | 1310 | 1 | 23.42 | 1.48E+10 | -9,427 | 18.7±0.37 |
| 290 | 2.05E-03 | 6.8051 | 902 | 1 | | | | |
| 270 | 2.11E-03 | 5.9917 | 270 | 1 | | | | |

โดยจากการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 (1st order) และขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถสรุปได้ว่า external diffusion ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยานั้นเอง

เมื่อทำรูปที่ 4.19 และ 4.20 มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ใหม่ ได้ดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ และ $1/T$ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 และ 2 มิลลิเมตร

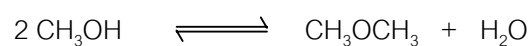
จากข้อมูลตารางที่ 4.21 เมื่อนำมาเขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 และ 2 มิลลิเมตร ที่ความดันบรรยากาศจะได้

$$-r_{\text{MeOH}} = k[\text{MeOH}]$$

โดยที่ $k = k_0 \exp(-E_a/RT) = 2.57 \times 10^{10} \exp(-19,450 / RT)$

4.6 การศึกษากลไก และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล โดยใช้แบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood

ในส่วนนี้จะทำการศึกษาถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้แบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood เป็นพื้นฐาน ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล หรือปฏิกิริยาเมทานอลดีไฮเดรชัน เป็นดังนี้



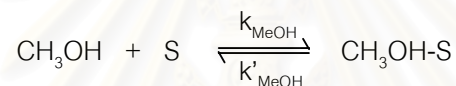
Langmuir Isotherm

ข้อสมมุติฐาน

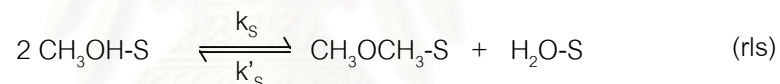
1. พื้นผิวเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous surface)
2. การดูดซับบนพื้นผิวจะเกิดเพียงชั้นเดียว (chemisorption of monolayer)
3. เมื่อเกิดการเกาะบนพื้นผิวจะไม่มีการเลื่อนไหล (adsorption is localized)
4. แต่ละสปีซีจะมีการเกาะต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่านั้น (only one adsorbed species per surface site)
5. ΔH_{ads} มีค่าคง
6. equilibrium between surface species and gas phase

กลไกการเกิดเมทานอลดีไฮเดรชัน สามารถเขียนในขั้นพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยา (elementary step) ได้ดังนี้

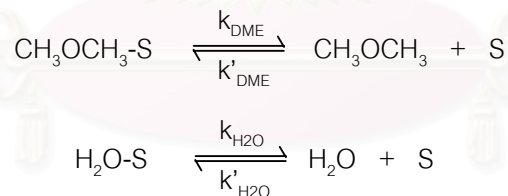
1. ขั้นการดูดซับสารบนพื้นผิวดิวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption)



2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว (Surface reaction)



3. ขั้นการปล่อยผลิตภัณฑ์หลุดออกจากพื้นผิวดิวเร่งปฏิกิริยา (Desorption)

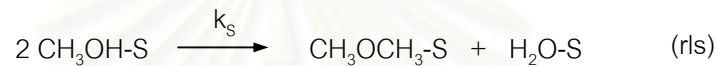


โดยที่

| | | |
|--|-----|--|
| S | คือ | ตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา |
| rls | คือ | ขั้นกำหนดปฏิกิริยา (Rate limiting step or rate determining step) |
| $\text{CH}_3\text{OH-S}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{-S}$ และ $\text{H}_2\text{O-S}$ | คือ | การเกิดการดูดซับทางเคมีของ CH_3OH , CH_3OCH_3 และ H_2O ตามลำดับ |
| k_{MeOH} , k_{DME} และ $k_{\text{H}_2\text{O}}$ | คือ | ค่าคงที่การดูดซับ (Adsorption constant) ของ CH_3OH , CH_3OCH_3 และ H_2O ตามลำดับ |

- k'_{MeOH} , k'_{DME} และ $k'_{\text{H}_2\text{O}}$ คือ ค่าคงที่การคาย (Desorption constant) ของ CH_3OH , CH_3OCH_3 และ H_2O ตามลำดับ
- k_s คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- k'_s คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ ปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิวไม่อยู่ในภาวะสมดุล แต่ในปฏิกิริยาผันกลับขั้นตอนอื่นๆ ให้สมมติว่าอยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้นปฏิกิริยาบนพื้นผิวจึงเป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ และถือเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา ดังนี้



ขั้นที่ 1 (ขั้นการดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา) : ที่ภาวะสมดุลจะได้ว่า

$$\begin{aligned} r_{\text{ads MeOH}} &= r_{\text{des MeOH}} \\ k_{\text{MeOH}} P_{\text{MeOH}} \theta_V &= k'_{\text{MeOH}} \theta_{\text{MeOH}} \\ \theta_{\text{MeOH}} &= (K_{\text{MeOH}} P_{\text{MeOH}})^{1/2} \theta_V \quad (\text{โดยที่ } K_{\text{MeOH}} = k_{\text{MeOH}} / k'_{\text{MeOH}}) \end{aligned}$$

ขั้นที่ 2 (ขั้นการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว)

$$r_{\text{r}_s} = k_s (\theta_{\text{MeOH}})^2$$

ขั้นที่ 3 (ขั้นการปล่อยผลิตภัณฑ์ออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา) : ที่ภาวะสมดุลจะได้ว่า

$$\begin{aligned} r_{\text{ads DME}} &= r_{\text{des DME}} \\ k_{\text{DME}} P_{\text{DME}} \theta_V &= k'_{\text{DME}} \theta_{\text{DME}} \\ \theta_{\text{DME}} &= K_{\text{DME}} P_{\text{DME}} \theta_V \quad (\text{โดยที่ } K_{\text{DME}} = k_{\text{DME}} / k'_{\text{DME}}) \end{aligned}$$

และ

$$\begin{aligned} r_{\text{ads H}_2\text{O}} &= r_{\text{des H}_2\text{O}} \\ k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_V &= k'_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \\ \theta_{\text{H}_2\text{O}} &= K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_V \quad (\text{โดยที่ } K_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}} / k'_{\text{H}_2\text{O}}) \end{aligned}$$

โดยที่

θ_V คือ สัดส่วนของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ถูกปกคลุม (void fraction)

θ_{MeOH} , θ_{DME} และ θ_{H_2O} คือ สัดส่วนของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปกคลุมด้วย MeOH, DME และ H₂O ตามลำดับ

K_{MeOH} , K_{DME} และ K_{H_2O} คือ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของ MeOH, DME และ H₂O ตามลำดับ

เมื่อนำค่า θ_{MeOH} , θ_{DME} และ θ_{H_2O} มารวมกันจะได้เป็น

$$\theta_{MeOH} + \theta_{DME} + \theta_{H_2O} = \theta_V (K_{MeOH} P_{MeOH} + K_{DME} P_{DME} + K_{H_2O} P_{H_2O})$$

เนื่องจาก

$$\theta_{MeOH} + \theta_{DME} + \theta_{H_2O} + \theta_V = 1$$

ดังนั้น

$$1 - \theta_V = \theta_V (K_{MeOH} P_{MeOH} + K_{DME} P_{DME} + K_{H_2O} P_{H_2O})$$

$$\theta_V = 1 / (1 + K_{MeOH} P_{MeOH} + K_{DME} P_{DME} + K_{H_2O} P_{H_2O})$$

และ

$$\theta_{MeOH} = \frac{K_{MeOH} P_{MeOH}}{1 + K_{MeOH} P_{MeOH} + K_{DME} P_{DME} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

จะได้ว่า

$$-r_{MeOH} = r_{rls} = k_S \theta_{MeOH}^2 = \frac{k_S (K_{MeOH} P_{MeOH})^2}{(1 + K_{MeOH} P_{MeOH} + K_{DME} P_{DME} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2} \quad (4.6)$$

$$= \frac{K P_{MeOH}^2}{(1 + K_{MeOH} P_{MeOH} + K_{DME} P_{DME} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2} \quad (4.7)$$

เมื่อ

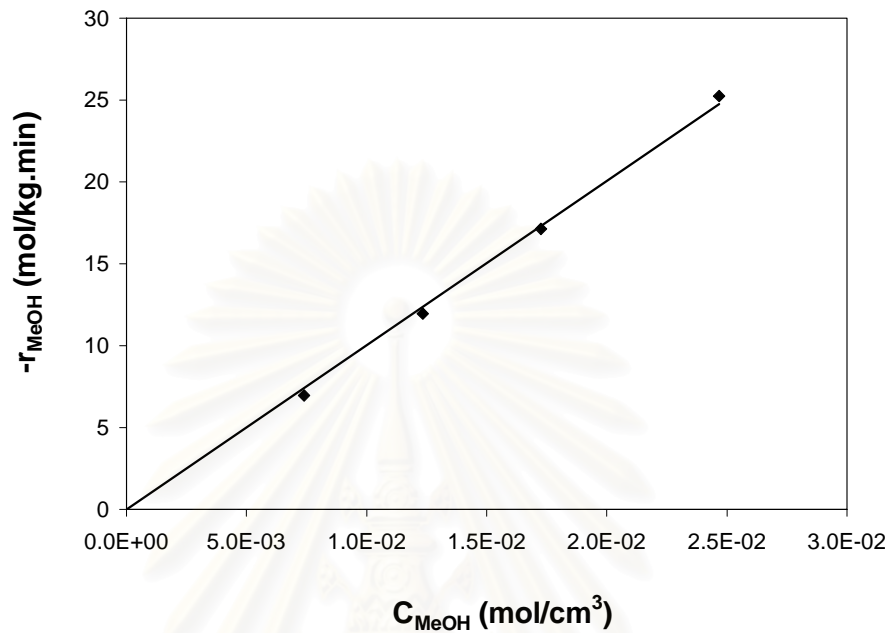
$$K = k_S K_{MeOH}^2$$

เนื่องจากค่า K_{DME} , และ K_{H_2O} มีค่าน้อยมากจึงสามารถตัดทิ้งได้ ดังนั้นสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

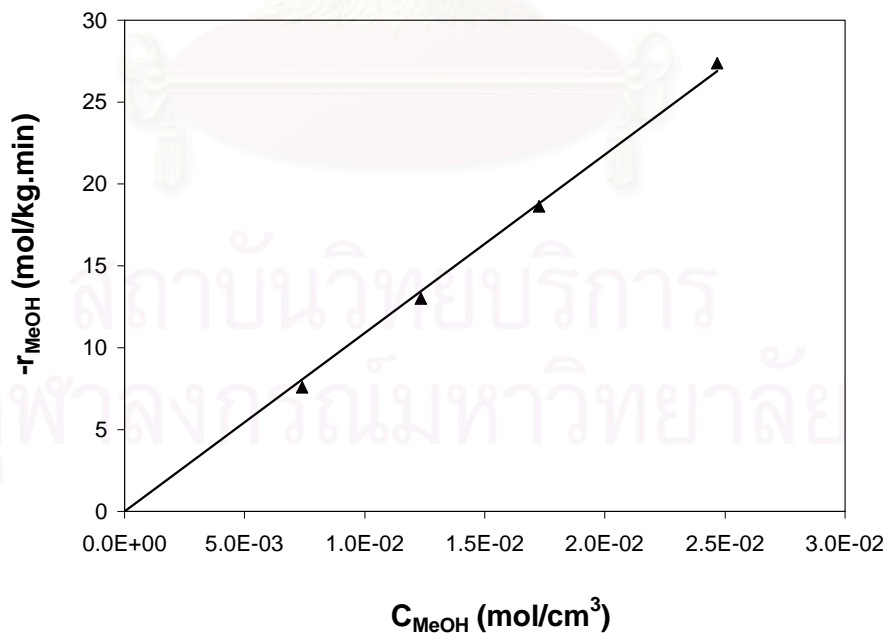
$$-r_{MeOH} = r_{rls} = K P_{MeOH}$$

ในการทดลองที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าอยู่ระหว่าง 0.0074-0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิเมตร และ

0.15-0.25 มิลลิเมตร เมื่อนำค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($-r_{\text{MeOH}}$) และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า (C_{MeOH}) มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ พบว่ามีค่าสอดคล้องกับแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 4.21 และ 4.22 ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร

4.7 การศึกษาผลของการแพร่ผ่านต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

วัตถุประสงค์ของการทดลองในส่วนนี้เพื่อศึกษาว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่ผ่านของแก๊ส หรือขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยใช้สมการของ Weisz and Prater เป็นเกณฑ์

$$\Phi = \frac{(r_a \rho_s)_{\text{obs}} L^2}{D_{\text{eff}} C_{\text{as}}^s} \quad (4.8)$$

จากสมการที่ (4.8) ถ้าค่า Φ มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่าการกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ผ่านของแก๊ส แต่ถ้าค่า Φ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าขั้นตอนการแพร่ผ่านของแก๊สไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำให้สรุปได้ว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่า ค่า Φ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตรมีค่าอยู่ระหว่าง 2.59×10^{-14} และ 1.42×10^{-13} และที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตรมีค่าอยู่ระหว่าง 3.41×10^{-14} และ 1.50×10^{-13} ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 ดังแสดงในตาราง ข6 และ ข7 ของภาคผนวก ข. ทำให้สามารถสรุปได้ว่าขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี ส่วนขั้นตอนการแพร่ผ่านของแก๊สไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา นั่นคือจะเกิดปฏิกิริยาเกิดเฉพาะบนพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.8 การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยต่างประเทศ

| | อุณหภูมิ (°C) | ตัวเร่งปฏิกิริยา | MeOH conversion (%) | พลังงานกระตุ้น E_a (kcal/mol) |
|----------------------------|------------------|--|---------------------------|---------------------------------------|
| Xu M. ^[17] | 250 | γ -Al ₂ O ₃ | 93 | 25 |
| Xu M. ^[18] | 300 | Pd / Cab-O-Sil - เมื่อใช้ He เป็นตัวพา - เมื่อใช้ H ₂ เป็นตัวพา | 32 | 16 27 |
| Mizsey P. ^[19] | 220-300 | Copper on alumina | | 27.9 |
| Sapre A.V. ^[27] | 293-371 | ZSM-5 | 75 | 34.8 |
| [28] | 250-368 | Amorphous Si / Al ₂ O ₃ | 80 | 19.2 |
| Ess I.R. ^[29] | | | | 34.3 |
| งานวิจัยนี้ | 270-350 | γ -Al ₂ O ₃ - ขนาด 2 mm - ขนาด 0.15-0.25 mm | 80.34 88.13 | 20.16 18.75 |

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 ข้อสรุปผลการวิจัย

จากการวิจัยเรื่องการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล โดยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันบนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยทำการศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ คือ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ พร้อมทั้งหาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

1. ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ดีขึ้น คือ การเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่องค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลง โดยสามารถแบ่งอุณหภูมิได้ออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมিরะหว่าง 270-310 องศาเซลเซียส ค่าการเพิ่มของการเปลี่ยนเมทานอลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และช่วงที่สองคือ 310-350 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนเกือบคงที่

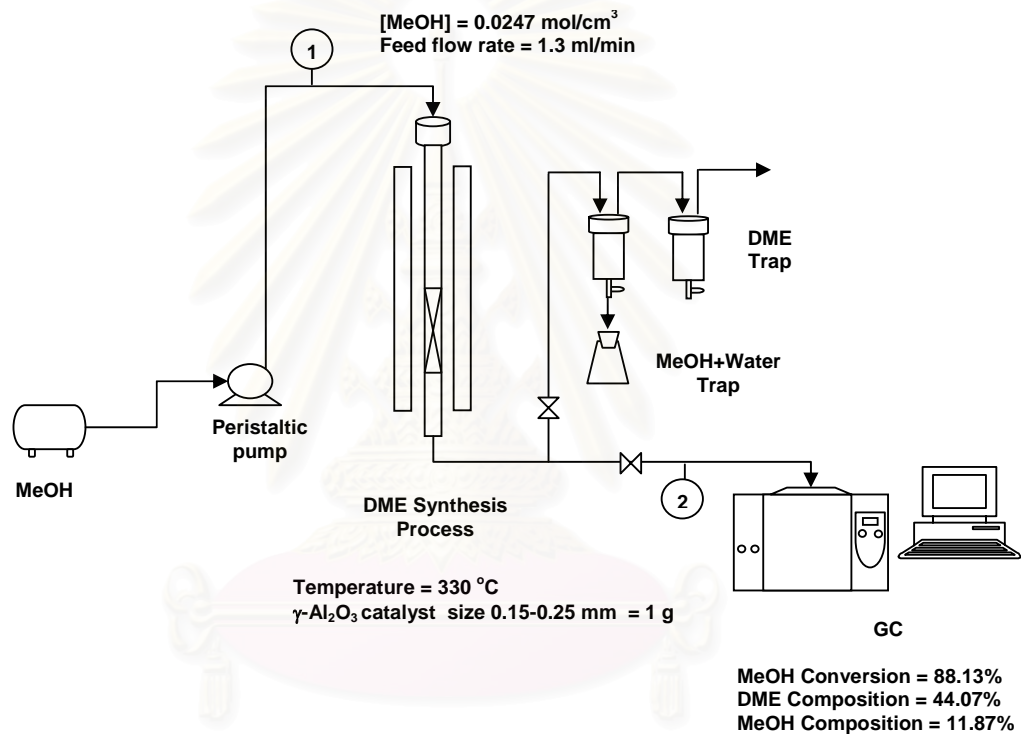
2. ผลของความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า พบว่าให้ผลเช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิแต่มีอิทธิพลน้อยกว่า คือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าจะทำให้การเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

3. ผลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่ามากขึ้น คือ ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล และองค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลง

4. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จะทำให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น หรือเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

5. สภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง คือที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นเมทานอลที่ป้อนเข้า 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร ปริมาณ 1 กรัม โดยให้ค่าการเปลี่ยนของเมทานอลเป็น 88.13% องค์ประกอบของไดเมทิลอีเทอร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส 44.07% และองค์ประกอบของเมทานอลในผลิตภัณฑ์แก๊ส 11.87%

โดยผลการทดลองสามารถเขียนสรุปเป็นแผนภาพได้ดังรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 ข้อมูลของกระบวนการที่ได้จากการทดลอง

5.1.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์

จากการทดลองพบว่า สมการการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม ขนาด 2 และ 0.15-0.25 มิลลิเมตร ที่ความดันบรรยากาศจะได้

$$-r_{\text{MeOH}} = k[\text{MeOH}]$$

โดยที่ $k = k_0 \exp(-E_a/RT) = 2.57 \times 10^{10} \exp(-19,450 / RT)$

5.1.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล

จากการทดลอง พบว่า ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลนี้มีค่าสอดคล้องกับแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (1st order) ตามแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood

และการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล โดยพิจารณาจากหลักการของ Weisz-Prater ซึ่งเสนอความสัมพันธ์ไว้ดังนี้

$$\Phi = \frac{(r_a \rho_s)_{\text{obs}} L^2}{D_{\text{eff}} C_{\text{as}}^s} \ll 1$$

ดังนั้นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์นี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี ส่วนขั้นตอนการแพร่ผ่านของแก๊สไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น หรือเปลี่ยนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น จากแก๊สสังเคราะห์ คือแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยอาจนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันมาศึกษาเพื่อเปรียบเทียบกับการใช้งานจริง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Ohno, Y., Komoto, M., and Adachi, Y., "New –Alternative Fuel Technology for Clean Environment and Sustainable Development", *International Development Engineering Society*, Japan, 1998.
2. Mii, T., and Hirotoni, K., "Economic evaluation of a jumbo DME plant", *Toyo Engineering Cooperation (TEC)*, chiba, Japan.
3. Adachi, Y., Komoto, M., Watanabe, I., Ohno, Y., and Fujimoto, K., "Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis", *Fuel*, 79(2000): 229-234.
4. Ohno, Y., "Recent situation and future development of DME direct synthesis technology", Japan, *NKK Corporation*.
5. Cheng, W.H., and Kung, H.H., "Methanol production and use", New York, 1994.
6. http://lem.web.psi.ch/old/c_dme1.htm
7. Corbin, D.R., Schwarz, S., and Sonnichsen, G.C., "Methylamines synthesis", *Catalysis Today*, 37(1997): 71-102.
8. Ohno, Y., Inour, N., Ogawa, T., Ono, M., Shikada, T., and Hayashi, H., "Slurry Phase Synthesis and Utilization of Dimethyl Ether", *NKK Technical Review*, 85(2001): 23-27.
9. Jiang, T., Chang, J.L., Ming, F.R., Chun, D.Y., and Guo, L.F., "A novel synthesis of diesel fuel additives from dimethyl ether using dielectric barrier discharges", *Fuel Processing Technology*, 73(2001): 143-152.
10. Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", USA: McGraw-Hill, 1980.
11. Jens Hagen., "Industrial Catalyst" 1st edition, New York : Wiley-VCH, 2000.
12. วลี น กาญจนภู, "การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จากแก๊สสังเคราะห์โดยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และ ตัวดูดซับทางเคมี", วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
13. Trim, D.L., "Design of Industrial Catalyst.", Amsterdam: Elsevier Science, 1980.
14. วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. คະຕະໂລສ໌ໄສແບບເສທໂທໂຣຈີເນຍສ໌. ກຸງເທພະ : ຮອງພິມພິຈຸຳລາງກຣນ໌ ມຫາວິທຍາລັຍ, 2534.

15. นภาพร ภมรศิริตระกูล และสุวดี ก้องพาราภูล, “การรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำเป็นแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาสารละลายของแข็งนิกเกิลแมกนีเซียมออกไซด์”, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
16. Peng, X.D., Wang, A.W., Toseland, B.A., and Tijm, P.J.A., “Single-Step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emission and Natural Gas-Derived Syngas”, *Ind. Eng. Chem. Res*, 38(1999): 4381-4388.
17. Xu, M., Lunsford, J.H., Goodman, D.W., and Bhattacharyya, A., “Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysis”, *Applied Catalysis A:General*, 149(1997): 289-301.
18. Xu, M., Goodman, D.W., and Bhattacharyya, A., “Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Pd/Cab-O-sil catalysts”, *Applied Catalysis A:General*, 149(1997): 303-309.
19. Mizsey, P., Newson, E., Truong, T.B., and Hottinger, P., “The kinetics of methanol decomposition: a part of autothermal partial oxidation to produce hydrogen for fuel cells”, *Applied Catalysis*, 213(2001): 233-237.
20. Castilla, C.M., Marin, F.C., Perez, C.P., and Ramon, M.V.L., “Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character”, *Carbon*, 39(2001): 869-875.
21. Hashimoto, K., Hanada, Y., Minami, Y., and Kera, Y., “Conversion of methanol to dimethyl ether and formaldehyde over alumina intercalated in a montmorillonite”, *Applied Catalysis A:General*, 141(1996): 57-69.
22. Carlson, L.K., Isbester, P.K., and Munson, E.J., “Study of the conversion of methanol to dimethyl ether on zeolite HZSM-5 using in situ flow MAS NMR”, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 16(2000): 93-102.
23. Li, J.L., Zhang, X.G., and Inui, T., “Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in hybrid catalysts”, *Applied Catalysis A:General*, 147(1996): 23-33.

24. Bandiera, J., and Naccache, C., "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres", *Applied Catalysis*, 69(1991): 139-148.
25. แม้น อมรสิทธิ์และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
26. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี. ครั้งที่1. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
27. Sapre, A.V., "Catalyst deactivation kinetics from variable space-velocity experiment", *Chemical Engineering Science*, 52(1997): 4615-4623.
28. www.che.cerm.wvu.edu/publications/projects/large_proj/dimethyl_ether.PDF
29. Ess, I.R., and team, "DME project", *Whatcom Specialty Chemicals*, Bellingham, Washington.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก1 : ตารางแสดงข้อมูลของการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

| Reaction Temperature (°C) | Catalyst (g) | MeOH Concentration (mol / cm ³) | Feed Flow rate (ml / min) | Product Composition (% mol) | |
|------------------------------|-----------------|--|------------------------------|--------------------------------|-------|
| | | | | DME | MeOH |
| 350 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 41.13 | 17.74 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 20.33 | 10.31 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 12.01 | 6.81 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 6.07 | 3.90 |
| 330 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 40.17 | 19.66 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 20.00 | 10.96 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 11.81 | 7.21 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 6.00 | 4.04 |
| 310 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 36.51 | 26.98 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 18.03 | 14.90 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 10.57 | 9.69 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 5.35 | 5.33 |
| 290 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 21.92 | 56.17 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 10.46 | 30.00 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 6.13 | 18.56 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 3.04 | 9.95 |
| 270 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 8.24 | 83.52 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 4.03 | 42.90 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 2.32 | 26.19 |

ตารางที่ ก2 : ตารางแสดงข้อมูลของการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

| Reaction Temperature (°C) | Catalyst (g) | MeOH Concentration (mol / cm ³) | Feed Flow rate (ml / min) | Product Composition (% mol) | |
|------------------------------|-----------------|--|------------------------------|--------------------------------|-------|
| | | | | DME | MeOH |
| 350 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 44.58 | 10.84 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 22.11 | 6.74 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 13.07 | 4.68 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 6.62 | 2.80 |
| 330 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 44.07 | 11.87 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 21.98 | 7.02 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 13.00 | 4.81 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 6.60 | 2.84 |
| 310 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 41.67 | 16.67 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 20.73 | 9.51 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 12.22 | 6.39 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 6.19 | 3.65 |
| 290 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 24.79 | 50.42 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 12.10 | 26.77 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 7.02 | 16.77 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 3.51 | 9.02 |
| 270 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 10.89 | 78.22 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 5.30 | 40.38 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 3.12 | 24.59 |

ตารางที่ ก3 : ตารางแสดงข้อมูลของการทดลองการแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาด 2 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิเมตรต่อนาที และความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

| Catalyst Weight (g) | Product Composition (%mol) | |
|------------------------|-------------------------------|-------|
| | DME | MeOH |
| 10 | 47.14 | 5.72 |
| 5 | 45.91 | 8.18 |
| 2.5 | 44.14 | 11.72 |
| 1 | 41.13 | 17.74 |

ตารางที่ ก4 : ตารางแสดงข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2 มิลลิเมตร

| | |
|---|--|
| ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา (ρ_s) | 6.27×10^3 กิโลกรัม / ลูกบาศก์เมตร |
| ความกว้างของรูพรุน (L) | 1.97×10^{-9} เมตร |
| สัมประสิทธิ์การแพร่ (D_{eff}) | 2.93×10^{-6} ตารางเมตร / นาที |
| BET surface area | 323 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม |

ตารางที่ ก5 : ตารางแสดงข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร

| | |
|---|--|
| ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา (ρ_s) | 6.14×10^3 กิโลกรัม / ลูกบาศก์เมตร |
| ความกว้างของรูพรุน (L) | 1.97×10^{-9} เมตร |
| สัมประสิทธิ์การแพร่ (D_{eff}) | 2.93×10^{-6} ตารางเมตร / นาที |
| BET surface area | 330 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม |

ภาคผนวก ข

ผลการทดลอง

ตารางที่ ข1 : ตารางแสดงผลการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

| Reaction Temperature (°C) | Catalyst (g) | [MeOH] (mol / cm ³) | Feed Flow rate (ml / min) | MeOH Flow rate mol / min | Product Composition (% mol) | | Catalyst Weight Flow rate of MeOH (W / F , kg min / mol) | MeOH Conversion (ΔX_{MeOH}) | $r_{\text{MeOH}} = \frac{\Delta X_{\text{MeOH}}}{(W / F)}$ (mol / kg min) | ln (-r _{MeOH}) | ln [C _{MeOH}] |
|------------------------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--|--|--|--------------------------|-------------------------|
| | | | | | DME | MeOH | | | | | |
| 350 | 1.0 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 41.13 | 17.74 | 0.0326 | 0.8226 | 25.25 | 3.229 | -3.702 |
| | 1.0 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 20.33 | 10.31 | 0.0465 | 0.7977 | 17.14 | 2.841 | -4.059 |
| | 1.0 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 12.01 | 6.81 | 0.0652 | 0.7791 | 11.95 | 2.481 | -4.395 |
| | 1.0 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 6.07 | 3.90 | 0.1086 | 0.7570 | 6.97 | 1.942 | -4.906 |
| 330 | 1.0 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 40.17 | 19.66 | 0.0326 | 0.8034 | 24.66 | 3.205 | -3.702 |
| | 1.0 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 20.00 | 10.96 | 0.0465 | 0.7849 | 16.86 | 2.825 | -4.059 |
| | 1.0 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 11.81 | 7.21 | 0.0652 | 0.7661 | 11.76 | 2.464 | -4.395 |
| | 1.0 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 6.00 | 4.04 | 0.1086 | 0.7481 | 6.89 | 1.930 | -4.906 |
| 310 | 1.0 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 36.51 | 26.98 | 0.0326 | 0.7302 | 22.41 | 3.109 | -3.702 |
| | 1.0 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 18.03 | 14.90 | 0.0465 | 0.7076 | 15.20 | 2.721 | -4.059 |
| | 1.0 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 10.57 | 9.69 | 0.0652 | 0.6857 | 10.52 | 2.353 | -4.395 |
| | 1.0 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 5.35 | 5.33 | 0.1086 | 0.6675 | 6.15 | 1.816 | -4.906 |

ตาราง ข1 (ต่อ)

| Reaction Temperature (°C) | Catalyst (g) | [MeOH] (mol / cm ³) | Feed Flow rate (ml / min) | MeOH Flow rate (mol / min) | Product Composition (% mol) | | Catalyst Weight Flow rate of MeOH (W / F , kg min / mol) | MeOH Conversion (ΔX_{MeOH}) | $r_{MeOH} = \frac{\Delta X_{MeOH}}{(W / F)}$ (mol / kg min) | ln (-r _{MeOH}) | ln [C _{MeOH}] |
|------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|--|--|--|--------------------------|-------------------------|
| | | | | | DME | MeOH | | | | | |
| 290 | 1.0 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 21.92 | 56.17 | 0.0326 | 0.4384 | 13.45 | 2.599 | -3.702 |
| | 1.0 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 10.46 | 30.00 | 0.0465 | 0.4108 | 8.83 | 2.178 | -4.059 |
| | 1.0 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 6.13 | 18.56 | 0.0652 | 0.3978 | 6.10 | 1.809 | -4.395 |
| | 1.0 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 3.04 | 9.95 | 0.1086 | 0.3791 | 3.49 | 1.250 | -4.906 |
| 270 | 1.0 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 8.24 | 83.52 | 0.0326 | 0.1648 | 5.06 | 1.621 | -3.702 |
| | 1.0 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 4.03 | 42.90 | 0.0465 | 0.1583 | 3.40 | 1.224 | -4.059 |
| | 1.0 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 2.32 | 26.19 | 0.0652 | 0.1504 | 2.31 | 0.836 | -4.395 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ๒: ตารางแสดงผลการทดลองการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า บนระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที

| Reaction Temperature (°C) | Catalyst (g) | [MeOH] (mol / cm ³) | Feed Floe rate (ml / min) | MeOH Flow rate mol / min | Product Composition (% mol) | | Catalyst Weight Flow rate of MeOH (W / F , kg min / mol) | MeOH Conversion (ΔX_{MeOH}) | $r_{\text{MeOH}} = \frac{\Delta X_{\text{MeOH}}}{(W / F)}$ (mol / kg min) | ln (-r _{MeOH}) | ln [C _{MeOH}] |
|------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------|--|---|--|--------------------------|-------------------------|
| | | | | | DME | MeOH | | | | | |
| 350 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 44.58 | 10.84 | 0.0326 | 0.8916 | 27.36 | 3.309 | -3.702 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 22.11 | 6.74 | 0.0465 | 0.8677 | 18.64 | 2.925 | -4.059 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 13.07 | 4.68 | 0.0652 | 0.8482 | 13.01 | 2.566 | -4.395 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 6.62 | 2.80 | 0.1086 | 0.8254 | 7.60 | 2.028 | -4.906 |
| 330 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 44.07 | 11.87 | 0.0326 | 0.8813 | 27.05 | 3.298 | -3.702 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 21.98 | 7.02 | 0.0465 | 0.8623 | 18.52 | 2.919 | -4.059 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 13.00 | 4.81 | 0.0652 | 0.8439 | 12.95 | 2.561 | -4.395 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 6.60 | 2.84 | 0.1086 | 0.8229 | 7.58 | 2.025 | -4.906 |
| 310 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 41.67 | 16.67 | 0.0326 | 0.8333 | 25.57 | 3.242 | -3.702 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 20.73 | 9.51 | 0.0465 | 0.8134 | 17.47 | 2.861 | -4.059 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 12.22 | 6.39 | 0.0652 | 0.7927 | 12.16 | 2.499 | -4.395 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 6.19 | 3.65 | 0.1086 | 0.7723 | 7.11 | 1.962 | -4.906 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ข2 (ต่อ)

| Reaction Temperature (°C) | Catalyst (g) | [MeOH] (mol / cm ³) | Feed Flow rate (ml / min) | MeOH Flow rate mol / min | Product Composition (% mol) | | Catalyst Weight Flow rate of MeOH (W / F , kg min / mol) | MeOH Conversion (ΔX_{MeOH}) | $r_{MeOH} = \frac{\Delta X_{MeOH}}{(W / F)}$ (mol / kg min) | ln (-r _{MeOH}) | ln [C _{MeOH}] |
|------------------------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--|---|--|--------------------------|-------------------------|
| | | | | | DME | MeOH | | | | | |
| | | | | | 290 | 1 | | | | | |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 12.1 | 26.77 | 0.0465 | 0.4748 | 10.20 | 2.322 | -4.059 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 7.02 | 16.77 | 0.0652 | 0.4557 | 6.99 | 1.945 | -4.395 |
| | 1 | 0.0074 | 1.3 | 0.0095 | 3.51 | 9.02 | 0.1086 | 0.4377 | 4.03 | 1.394 | -4.906 |
| 270 | 1 | 0.0247 | 1.3 | 0.0315 | 10.89 | 78.22 | 0.0326 | 0.2178 | 6.68 | 1.900 | -3.702 |
| | 1 | 0.0173 | 1.3 | 0.0221 | 5.3 | 40.38 | 0.0465 | 0.2079 | 4.47 | 1.497 | -4.059 |
| | 1 | 0.0123 | 1.3 | 0.0158 | 3.12 | 24.59 | 0.0652 | 0.2024 | 3.11 | 1.133 | -4.395 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ๓3 : ตารางแสดงผลการทดลองการแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาด 2 มิลลิเมตร อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.3 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นเมทานอล 0.0247 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

| Catalyst Weight (g) | Product Composition (%mol) | | MeOH Conversion (%) |
|------------------------|-------------------------------|-------|---------------------------|
| | DME | MeOH | |
| 10 | 47.14 | 5.72 | 94.28 |
| 5 | 45.91 | 8.18 | 91.82 |
| 2.5 | 44.14 | 11.72 | 88.28 |
| 1 | 41.13 | 17.74 | 82.26 |

ตารางที่ ๓4 : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล เมื่อมีการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร

| Reaction Temperature (°C) | 1/T | ln k | k (mol/cm ³ min) | MeOH Order | ln k _o | k _o | -Ea/R | Ea (cal/mol) |
|---------------------------------|----------|--------|--------------------------------|---------------|-------------------|----------------|---------|-----------------|
| 350 | 1.38E-03 | 7.181 | 1314 | 1.0685 | | | | |
| 330 | 1.49E-03 | 7.1264 | 1244 | 1.0597 | | | | |
| 310 | 1.54E-03 | 7.0862 | 1195 | 1.0751 | 24.52 | 4.46E+10 | -10,113 | 20,086 |
| 290 | 1.61E-03 | 6.7245 | 832 | 1.1172 | | | | |
| 270 | 1.67E-03 | 5.8143 | 335 | 1.1321 | | | | |

ตารางที่ ข5 : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล เมื่อมีการแปรค่าอุณหภูมิ และความเข้มข้นของเมทานอลป้อนเข้า ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 0.15-0.25 มิลลิเมตร

| Reaction Temperature (°C) | 1/T | ln k | k (mol/cm ³ min) | MeOH Order | ln k _o | k _o | -Ea/R | Ea (cal/mol) |
|---------------------------|----------|--------|-----------------------------|------------|-------------------|----------------|--------|--------------|
| 350 | 1.38E-03 | 7.2451 | 1401 | 1.0638 | | | | |
| 330 | 1.49E-03 | 7.2102 | 1353 | 1.0572 | | | | |
| 310 | 1.54E-03 | 7.1781 | 1310 | 1.0637 | 23.42 | 1.48E+10 | -9,427 | 18,723 |
| 290 | 1.61E-03 | 6.8051 | 902 | 1.104 | | | | |
| 270 | 1.67E-03 | 5.9917 | 400 | 1.106 | | | | |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ๖ : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่า Φ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร

| Temperature (°C) | Observed reaction rate ($r_{a\text{ obs}}$), mol/kg sec | Observed solid density ($\rho_{s\text{ obs}}$), kg/m ³ | Pore length (L), m | Diffusion efficiency (D_{eff}), m ² /sec | Surface concentration of substance (C_{as}^s), mol/m ³ | $\Phi = \eta\phi^2 = \frac{(r_a \rho_s)_{\text{obs}} L^2}{D_{\text{eff}} C_{as}^s}$ |
|---------------------|---|---|--------------------------|--|--|---|
| 350 | 4.21E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 1.42E-13 |
| | 2.86E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 1.37E-13 |
| | 1.99E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 1.34E-13 |
| | 1.16E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 1.30E-13 |
| 330 | 4.11E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 1.38E-13 |
| | 2.81E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 1.35E-13 |
| | 1.96E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 1.32E-13 |
| | 1.15E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 1.29E-13 |
| 310 | 3.73E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 1.26E-13 |
| | 2.53E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 1.22E-13 |
| | 1.75E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 1.18E-13 |
| | 1.02E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 1.15E-13 |
| 290 | 2.24E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 7.55E-14 |
| | 1.47E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 7.08E-14 |
| | 1.02E-01 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 6.85E-14 |
| | 5.82E-02 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 6.53E-14 |
| 270 | 8.43E-02 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 2.84E-14 |
| | 5.67E-02 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 2.73E-14 |
| | 3.85E-02 | 6.27E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 2.59E-14 |

ตารางที่ ๗ : ตารางแสดงผลการทดลองการคำนวณหาค่า Φ ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15-0.25 มิลลิเมตร

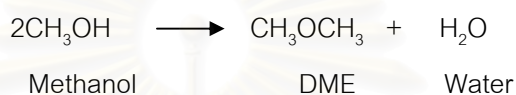
| Temperature (°C) | Observed reaction rate ($r_{a\text{ obs}}$), mol/kg sec | Observed solid density ($\rho_{s\text{ obs}}$), kg/m ³ | Pore length (L), m | Diffusion efficiency (D_{eff}), m ² /sec | Surface concentration of substance (C_{as}^s), mol/m ³ | $\Phi = \eta\phi^2 = \frac{(r_a \rho_s)_{\text{obs}} L^2}{D_{\text{eff}} C_{\text{as}}^s}$ |
|---------------------|---|---|--------------------------|--|---|--|
| 350 | 4.56E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 1.50E-13 |
| | 3.11E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 1.46E-13 |
| | 2.17E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 1.43E-13 |
| | 1.27E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 1.39E-13 |
| 330 | 4.51E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 1.49E-13 |
| | 3.09E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 1.45E-13 |
| | 2.16E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 1.42E-13 |
| | 1.26E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 1.39E-13 |
| 310 | 4.26E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 1.41E-13 |
| | 2.91E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 1.37E-13 |
| | 2.03E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 1.34E-13 |
| | 1.19E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 1.30E-13 |
| 290 | 2.54E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 8.36E-14 |
| | 1.70E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 8.01E-14 |
| | 1.17E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 7.69E-14 |
| | 6.72E-02 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 7.40E+03 | 7.38E-14 |
| 270 | 1.11E-01 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 2.47E+04 | 3.67E-14 |
| | 7.44E-02 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.73E+04 | 3.51E-14 |
| | 5.18E-02 | 6.14E+03 | 1.97E-09 | 2.93E-06 | 1.23E+04 | 3.41E-14 |

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณค่าการเปลี่ยนของเมทานอล (ΔX_{MeOH})

จากสมการการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์



การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนของเมทานอลสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\begin{aligned} \Delta X_{\text{MeOH}} &= \frac{\text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนทั้งหมดในองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \\ &= \frac{n_{\text{C-DME}}}{n_{\text{C-DME}} + n_{\text{C-MeOH}}} \end{aligned}$$

โดยที่

$$\begin{aligned} \Delta X_{\text{MeOH}} &= \text{ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล} \\ n_{\text{C-DME}} &= \text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์ขาออก} \\ n_{\text{C-MeOH}} &= \text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในเมทานอลขาออก} \end{aligned}$$

และจะเห็นว่า

$$\text{ปริมาณคาร์บอนในองค์ประกอบของ DME} = 2 \text{ โมล C} / 1 \text{ โมล DME}$$

องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC ของข้อมูลจากภาคผนวก ก1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนสารตั้งต้น 1.278 มิลลิลิตรต่อนาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ขนาด 2 มิลลิเมตร

| Methanol Concentration (mol/cm ³) | Product Composition (%mol) | |
|---|-------------------------------|-------|
| | DME | MeOH |
| 0.0247 | 41.13 | 17.74 |

แทนค่าในสูตรเพื่อหาค่าการเปลี่ยนของเมทานอล

$$\begin{aligned} \text{ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล } (\Delta X_{\text{MeOH}}) &= \frac{(2 \times 41.13)}{(2 \times 41.13) + 17.74} \\ &= 0.8226 \end{aligned}$$

2. การคำนวณหาสมดุลมวลสารของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ (สมดุลคาร์บอน)

$$\begin{aligned} \text{อัตราการป้อนเมทานอล} &= (0.0247 \text{ โมล / ลบ. ซม. }) (1.278 \text{ มิลลิลิตร / นาที}) \\ &= 0.0315 \text{ โมล MeOH / นาที} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{อัตราการไหลของคาร์บอนที่ป้อนเข้า} &= (0.0315 \text{ โมล MeOH / นาที}) (1 \text{ โมล C / 1 โมล MeOH}) \\ &= 0.0315 \text{ โมล C / นาที} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา} &= \text{โมล MeOH ขาเข้า} - X_{\text{MeOH}} (\text{โมล MeOH ขาเข้า}) \\ &= 0.0315 - (0.8226)(0.0315) \\ &= 5.59 \times 10^{-3} \text{ โมล / นาที} \end{aligned}$$

$$\text{ซึ่งคิดเทียบเป็นร้อยละของเมทานอลในแก๊สขาออก} = 17.74\%$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ DME ขาออก} &= (5.59 \times 10^{-3}) \times 41.13 / 17.74 \\ &= 1.296 \times 10^{-2} \text{ โมล / นาที} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ C ใน DME ขาออก} &= (1.296 \times 10^{-2} \text{ โมล DME / นาที}) (2 \text{ โมล C / 1 โมล DME}) \\ &= 2.591 \times 10^{-2} \text{ โมล C / นาที} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ C MeOH ขาออก} &= (5.59 \times 10^{-3} \text{ โมล MeOH/นาที่})(1 \text{ โมล C}/1 \text{ โมล MeOH}) \\ &= 5.59 \times 10^{-3} \text{ โมล C / นาที่} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ปริมาณคาร์บอนขาออกทั้งหมด} &= 2.591 \times 10^{-2} + 5.59 \times 10^{-3} \\ &= 0.0315 \text{ โมล C / นาที่} \end{aligned}$$

3. การคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล ($-r_{\text{MeOH}}$)

$$-r_{\text{MeOH}} = \frac{\Delta X_{\text{MeOH}}}{(W/F_{\text{MeOH}})}$$

โดยที่

$$\begin{aligned} -r_{\text{MeOH}} &= \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล} \\ \Delta X_{\text{MeOH}} &= \text{ค่าการเปลี่ยนของเมทานอล (methanol conversion)} \\ W &= \text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)} \\ F_{\text{MeOH}} &= \text{อัตราการป้อนเมทานอล (mol/min)} \end{aligned}$$

กรณีนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ที่อัตราการป้อนเมทานอล 0.0315 โมล MeOH / นาที่

$$\begin{aligned} W/F_{\text{MeOH}} &= (1 \times 10^{-3} \text{ กิโลกรัม}) / (0.0315 \text{ โมล MeOH / นาที่}) \\ &= 0.0326 \text{ (กิโลกรัม .นาที่) / โมล MeOH} \end{aligned}$$

$$\text{จากการคำนวณในข้อที่ 1 } \Delta X_{\text{MeOH}} = 0.8226$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } -r_{\text{MeOH}} &= 0.8226 / 0.0326 \\ &= 25.25 \text{ โมล MeOH / (กิโลกรัม .นาที่)} \end{aligned}$$

4. การคำนวณค่า Φ

จากหลักการของ Weisz-Prater :

$$\Phi = \eta\phi^2 = \frac{(r_a \rho_s)_{\text{obs}} L^2}{D_{\text{eff}} C_{\text{as}}^s}$$

พิจารณาข้อมูลจากตารางที่ ก1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิเมตร และข้อมูลจากตารางที่ ก4 ในภาคผนวก ก

$$\begin{aligned} -r_{\text{MeOH}} &= 25.25 \text{ โมล / (กิโลกรัม . นาที)} \\ &= 25.25 / 60 \\ &= 4.21 \times 10^{-1} \text{ โมล / (กิโลกรัม. วินาที)} \end{aligned}$$

$$\text{ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา } (\rho_s) = 6.27 \times 10^3 \text{ กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร}$$

$$\text{ความกว้างของรูพรุน (L)} = 1.97 \times 10^{-9} \text{ เมตร}$$

$$\text{สัมประสิทธิ์การแพร่ (D}_{\text{eff}}) = 2.93 \times 10^{-6} \text{ ตารางเมตรต่อวินาที}$$

$$\text{ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (C}_{\text{as}}^s) = 0.0247 \text{ โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}$$

$$= 0.0247 \times 10^6$$

$$= 2.47 \times 10^4 \text{ โมลต่อลูกบาศก์เมตร}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } \Phi &= \frac{(4.21 \times 10^{-1})(6.27 \times 10^3)(1.97 \times 10^{-9})^2}{(2.93 \times 10^{-6})(2.47 \times 10^4)} \end{aligned}$$

$$= 1.42 \times 10^{-13}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ ค1

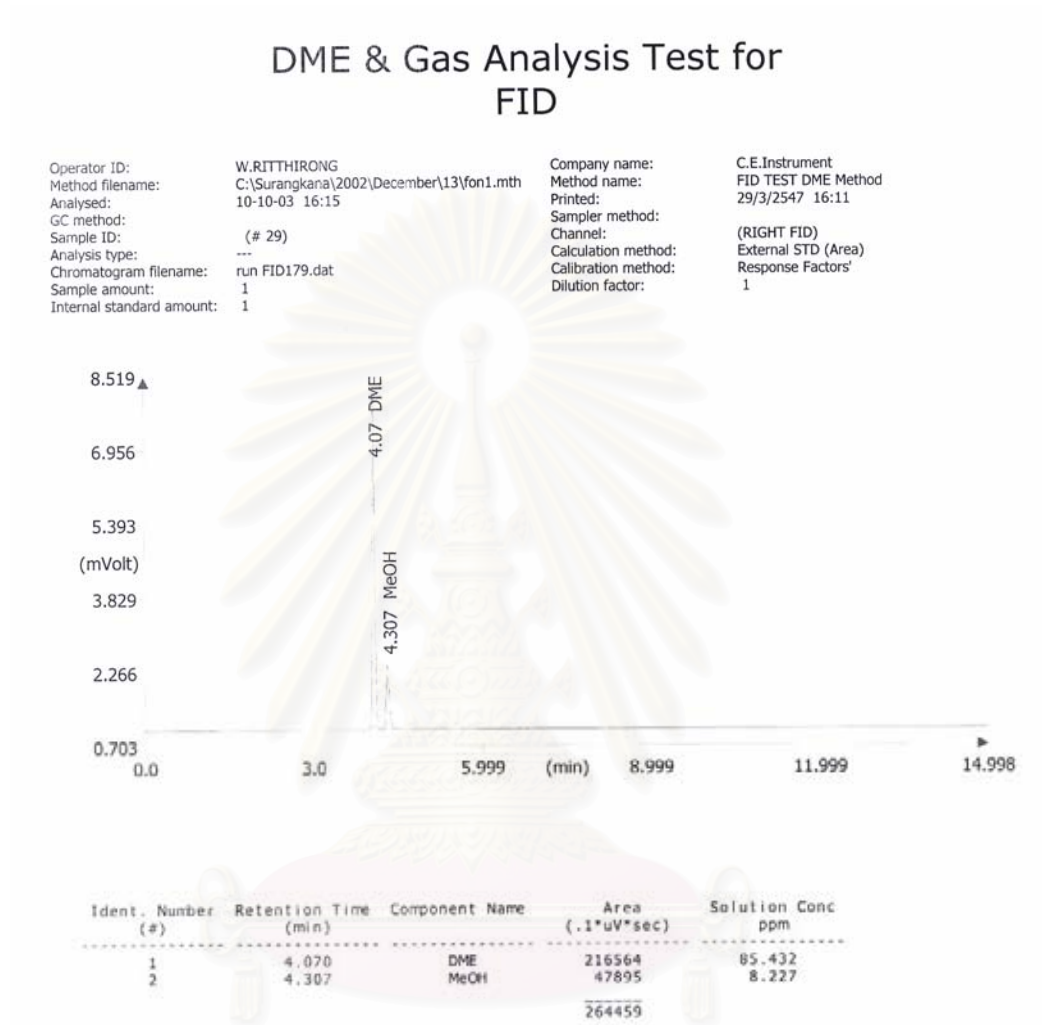
ตาราง ค1 : แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| แก๊สพา | ฮีเลียม 99.999% |
| อุณหภูมิอินเจคเตอร์ | 120 องศาเซลเซียส |
| อุณหภูมิคอลัมน์ | 40 องศาเซลเซียส |
| อุณหภูมิดีเทคเตอร์ - FID | 120 องศาเซลเซียส |
| คอลัมน์ | RTX-1 |
| อัตราการไหลของแก๊สพา | 20 มิลลิลิตรต่อนาที |

โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่สามารถที่จะคำนวณหาปริมาณสารว่ามีความเข้มข้นเท่าไรได้
โดยผลการคำนวณสามารถแสดงได้ดังรูปที่ ค1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ ค1 : แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ FID



สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียน

นางสาวสุรางคณา หัตถ์ถิ เกิดเมื่อวันที่ 31 พฤษภาคม พุทธศักราช 2523 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2543 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2544 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2546



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย